

HPLC 多指标成分定量结合化学计量学、加权 TOPSIS 模型评价不同产地肺形草质量

张立群¹, 马诗瑜¹, 冯恺², 徐虹^{1*}

1. 上海交通大学医学院附属瑞金医院 药剂科, 上海 200025

2. 上海中医药大学, 上海 200032

摘要: 目的 评价不同产地肺形草的质量差异。方法 采用 HPLC 法测定肺形草中马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷、龙胆苦苷、芒果苷、异荛草苷、异牡荆素、去甲基雏菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸, 对多指标成分测定结果进行主成分分析、正交偏最小二乘法-判别分析, 建立加权优劣解距离模型评估。结果 16 批肺形草明显聚集为 3 类; 马钱苷酸、莫诺苷、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、熊果酸、当药黄素和芒果苷是影响肺形草质量的主要潜在标志物; 浙江和江苏产肺形草整体质量较好。结论 建立的方法控制模式简单、评价模型科学合理, 可用于肺形草质量评价。**关键词:** 肺形草; 钱苷酸; 莫诺苷; 獐牙菜苦苷; 龙胆苦苷; 芒果苷; 异荛草苷; 异牡荆素; 去甲基雏菊叶龙胆酮; 当药黄素; 3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮; 山楂酸; 熊果酸; 高效液相色谱; 主成分分析; 正交偏最小二乘法-判别分析; 加权优劣解距离模型

中图分类号: R286.02 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2024)05-1176-08

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2024.05.012

Evaluation of *Tripterospermum chinense* from different origins by HPLC multi index component combined with chemometrics and weighted TOPSIS model

ZHANG Liquan¹, MA Shiyu¹, FENG Kai², XU Hong¹

1. Department of Pharmacy, Ruijin Hospital Affiliated to Shanghai Jiao Tong University School of Medicine, Shanghai 200025, China

2. Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 200032, China

Abstract: Objective To evaluate the quality difference of *Tripterospermum chinense* from different origins. **Methods** Contents of loganic acid, morroniside, swertiamain, gentiopicrin, mangiferin, isoorientin, isovitexin, demethylbellidifolin, swertisin, 3,6,8-trihydroxy-1-methyl-xanthen-9-one, maslinic acid and ursolic acid in *T. chinense* were determined by HPLC method. PCA and OPLS-DA were used to analyze the contents of multi-component components, and the weighted-TOPSIS model was established to evaluate the quality. **Results** 16 Batches of *T. chinense* were clustered into three categories, and loganic acid, morroniside, 3,6,8-trihydroxy-1-methyl-xanthen-9-one, ursolic acid, swertisin, and mangiferin were the main potential markers affecting the quality of *T. chinense*. The overall quality of *T. chinense* from Zhejiang and Jiangsu Provinces is good. **Conclusion** The established method has a simple control mode and a scientifically reasonable evaluation model, which can be used for the quality evaluation of *T. chinense*.

Key words: *Tripterospermum chinense* (Migo) H. Smith; loganic acid; morroniside; swertiamain; gentiopicrin; mangiferin; isoorientin; isovitexin; demethylbellidifolin; swertisin; 3,6,8-trihydroxy-1-methyl-xanthen-9-one; maslinic acid; ursolic acid; HPLC; PCA; OPLS-DA; weighted- TOPSIS model

肺形草为龙胆科双蝴蝶属植物双蝴蝶 *Tripterospermum chinense* (Migo) H. Smith 的干燥全草^[1],《中国植物志》和《植物名实图考》中以“双蝴蝶”收载,主产于浙江、江苏等地,生于山坡林

下、林缘、灌木丛或草丛中,具有清热解毒、止咳止血的功效,用于支气管炎、肺癆咯血、肺炎、肺脓肿、肾炎、淋证,也可外用于疗疮疖肿、乳腺炎、外伤出血等症^[2-3]。现代药理学研究证明肺形草具有

收稿日期: 2024-03-14

基金项目: 上海市“医苑新星”青年医学人才培养资助计划项目(沪卫人事[2022]65号)

作者简介: 张立群(1982—),男,主管药师,硕士,研究方向为药物质量评价、临床药学和信息药学。E-mail: sbhcvd@163.com

*通信作者: 徐虹(1984—),女,主管药师,本科,研究方向为临床药学。

抗炎、抗氧化、抗高血压、抗禽流感病毒、抑菌作用^[4-5]。肺形草中含有环烯醚萜类、黄酮类、三萜类、咕吨酮类等化合物^[5-7]。单一成分难以体现药材的整体质量，而化学识别可以更系统、更全面地评价药材，其通过降维方式对大量数据进行系统分析整合，根据样品间质量差异对样品分组，查找对分组起决定性作用的主要因子，具有大而精准、预测精度高的特点，越来越多地用于评价中药质量^[8-10]。加权-TOPSIS 法可以充分利用原始数据的信息，通过对大量数据进行合理赋权，以距离理想化目标的程度为基准进行综合评价，精准反映各指标间的差距，成功避免了主观因素对品质差异评价的影响，具有较好的准确性和科学性^[11-13]。本研究采用 HPLC 法对不同产地肺形草中马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷、龙胆苦苷、芒果苷、异荭草苷、异牡荆素、去甲基维菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸进行测定，结合化学计量学的变量重要性投影值作为加权-TOPSIS 法中的权重，两种评价方法相结合对测定的数据进行分析挖掘，对不同产地的肺形草质量进行排序，使评价结果更科学合理，以期为肺形草的道地性开发和内在质量的全面控制提供依据。

1 仪器与试药

AUW220D 型分析天平（日本岛津公司）；UltiMate 3000 型高效液相色谱仪（美国赛默飞世尔科技公司）；FQ-1024 型数控超声波清洗器（杭州法兰特超声波科技有限公司）。

马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷、龙胆苦苷、芒果苷、异荭草苷和熊果酸对照品（中国食品药品检定研究院提供，批号分别为 111865-202005、111998-202205、110785-202205、110770-202219、111607-202305、111974-201401、110742-201823，质量分数分别为 97.5%、98.4%、97.2%、98.1%、98.3%、94.0%、99.9%）；异牡荆素、去甲基维菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮和山楂酸对照品（成都普瑞法生物科技开发有限公司提供，批号分别为 PRF7052323、PRF21072021、PRFM71229-10、PRF9031425、PRF9082922，质量分数分别为 98.1%、98.0%、99.8%、98.2%、99.8%）；色谱纯乙腈源购自德国 Merck 公司，色谱纯磷酸购自美国 Tedia 公司，其余试剂均为分析级。肺形草样品经上海交通大学医学院附属瑞金医院药剂科马诗瑜副主任药师按《上海市中药饮片炮制规范》^[14]鉴定为

龙胆科双蝴蝶属植物双蝴蝶 *Tripterospermum chinense* (Migo) H. Smith 的干燥全草，产地信息见表 1。

表 1 肺形草药材的信息
Table 1 Information of *Tripterospermum chinense*

编号	产地	批号	编号	产地	批号
S1	湖南花垣县	230701	S9	四川米易县	220803
S2	湖南泸溪县	220803	S10	江苏睢宁县	220801
S3	云南寻甸县	220902	S11	江苏金湖县	220602
S4	云南河口县	231006	S12	湖北建始县	220801
S5	陕西汉阴县	220901	S13	湖北竹山县	230803
S6	陕西太白县	220602	S14	浙江永嘉县	220701
S7	四川石棉县	220901	S15	浙江龙游县	220802
S8	四川壤塘县	221001	S16	浙江松阳县	230905

2 方法与结果

2.1 对照品溶液的制备

精密称取对照品马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷、龙胆苦苷、芒果苷、异荭草苷、异牡荆素、去甲基维菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸对照品适量，用 70%甲醇溶解，制成含各成分质量浓度分别为 1.190、0.858、0.056、0.034、0.520、0.078、0.042、0.370、0.196、0.510、0.028、0.732 mg/mL 的混合贮备液。精密吸取贮备液，用 70%甲醇稀释成含各成分质量浓度分别为 59.50、42.90、2.80、1.70、26.00、3.90、2.10、18.50、9.80、25.50、1.40、36.60 μg/mL 的混合对照品溶液。

2.2 供试品溶液的制备

取粉碎的肺形草粉末约 0.5 g，精密称定，用 70%甲醇约 20 mL 超声提取 45 min，滤过，70%甲醇稀释至 25 mL，摇匀，经 0.45 μm 有机滤膜滤过，取续滤液，即得。

2.3 色谱条件

Venusil ASB C₁₈ 色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）；流动相为乙腈-0.2%磷酸，梯度洗脱（0~10 min，6.0%乙腈；10~22 min，6.0%→15.0%乙腈；22~42 min，15.0%→40.0%乙腈；42~49 min，40.0%→70.0%乙腈；49~55 min，70.0%→6.0%乙腈）；波长切换法：0~42 min 在 260 nm 波长处检测马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷、龙胆苦苷、芒果苷、异荭草苷、异牡荆素、去甲基维菊叶龙胆酮、当药黄素和 3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮，42~55 min

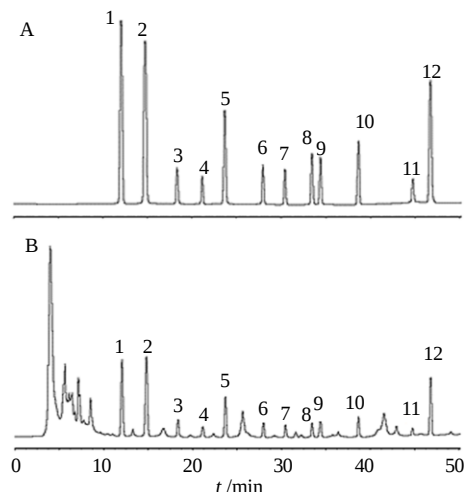
在 210 nm 波长处检测山楂酸和熊果酸；进样体积 10 μ L，柱温 30 $^{\circ}$ C，体积流量 1.0 mL/min，室温下进行检测。混合对照品溶液及供试品溶液色谱图显示指标成分与相邻成分能够有效分离，供试品中马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷、龙胆苦苷、芒果苷、异荛草苷、异牡荆素、去甲基维菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸与 12 个对照品的保留时间基本一致，各色谱峰峰形较好，理论板数按各成分计均大于 5 500（图 1）。

2.4 标准曲线绘制

精密量取混合贮备液适量，分别用 70% 甲醇稀释 4、10、20、40、100、200 倍，摇匀，即得 6 个质量浓度从高到低的混合对照品溶液。取混合对照品溶液各 10 μ L，分别进样测定各成分的峰面积。以各成分的质量浓度与峰面积绘制标准曲线，经线性回归得各成分的回归方程。将对照品溶液逐级稀释，以信噪比 10:1 对应的质量浓度作为定量限，以信噪比 3:1 对应的质量浓度作为检测限。结果见表 2。

2.5 精密度试验

取肺形草（批号 230701）制备供试品溶液，连



1-马钱苷酸，2-莫诺苷，3-獐牙菜苦苷，4-龙胆苦苷，5-芒果苷，6-异荛草苷，7-异牡荆素，8-去甲基维菊叶龙胆酮，9-当药黄素，10-3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮，11-山楂酸，12-熊果酸。
1-loganic acid, 2-morroniside, 3-swertiamain, 4-gentiopicroin, 5-mangiferin, 6-isoorientin, 7-isovitexin, 8-demethylbellidifolin, 9-swertisin, 10-3,6,8-trihydroxy-1-methyl-xanthen-9-one, 11-maslinic acid, 12-ursolic acid.

图 1 对照品（A）和肺形草（B）的 HPLC 图谱
Fig. 1 HPLC chromatograms of reference substances (A) and *T. chinense* (B)

表 2 12 种成分线性关系
Table 2 Linear relationships of 12 components

成分	回归方程	<i>r</i>	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	检测限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	定量限/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
马钱苷酸	$Y=7.2059\times10^6X+1043.8$	0.9996	5.95~297.50	0.036	0.121
莫诺苷	$Y=6.7018\times10^6X+599.1$	0.9999	4.29~214.50	0.019	0.062
獐牙菜苦苷	$Y=5.2835\times10^6X+973.6$	0.9997	0.28~14.00	0.011	0.033
龙胆苦苷	$Y=3.8769\times10^6X-836.2$	0.9995	0.17~8.50	0.008	0.025
芒果苷	$Y=6.2351\times10^6X+1061.4$	0.9999	2.60~130.00	0.023	0.076
异荛草苷	$Y=5.9014\times10^6X+796.3$	0.9999	0.39~19.50	0.045	0.151
异牡荆素	$Y=4.3957\times10^6X+873.1$	0.9997	0.21~10.50	0.016	0.052
去甲基维菊叶龙胆酮	$Y=3.2428\times10^6X-567.2$	0.9994	1.85~92.50	0.057	0.190
当药黄素	$Y=4.5216\times10^5X+694.0$	0.9998	0.98~49.00	0.028	0.095
3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮	$Y=4.0143\times10^6X+1053.3$	0.9998	2.55~127.50	0.068	0.227
山楂酸	$Y=2.9351\times10^6X+476.8$	0.9999	0.14~7.00	0.007	0.022
熊果酸	$Y=5.6804\times10^5X-1146.9$	0.9997	3.66~183.00	0.033	0.109

续进样 6 次，测定峰面积，结果马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷、龙胆苦苷、芒果苷、异荛草苷、异牡荆素、去甲基维菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸峰面积的 RSD 值分别为 0.72%、0.99%、1.30%、1.51%、1.09%、1.43%、

1.48%、1.12%、1.24%、1.06%、1.53%、0.47%。

2.6 稳定性试验

取肺形草（批号 230701）供试品溶液，于制备后在 0、2、6、12、18、24、36 h 进样测定，结果马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷、龙胆苦苷、芒果

昔、异荭草昔、异牡荆素、去甲基雏菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸峰面积的 RSD 值分别为 0.79%、1.06%、1.34%、1.58%、1.13%、1.54%、1.59%、1.16%、1.27%、1.08%、1.58%、0.60%，提示供试品溶液在 36 h 内稳定。

2.7 重复性试验

取肺形草（批号 230701）6 份，分别制成供试品溶液，进样，测定各成分的峰面积，计算得马钱苷酸、莫诺昔、獐牙菜苦昔、龙胆苦昔、芒果昔、异荭草昔、异牡荆素、去甲基雏菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸的平均质量分数分别为 3.161、2.445、0.116、0.073、1.168、0.166、0.096、0.745、0.446、0.997、0.055、1.953 mg/g，RSD 值分别为 1.44%、1.58%、1.86%、1.91%、1.66%、1.83%、1.97%、1.68%、1.83%、1.74%、1.96%、1.52%。

2.8 回收率试验

取肺形草（批号 230701）样品共 9 份，每份约 0.25 g，精密称定，平均分为 3 组，分别加入含马钱苷酸、莫诺昔、獐牙菜苦昔、龙胆苦昔、芒果昔、异荭草昔、异牡荆素、去甲基雏菊叶龙胆酮、当药

黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸 0.782、0.611、0.029、0.016、0.298、0.041、0.023、0.187、0.112、0.247、0.013、0.489 mg/mL 混合对照品溶液 0.8、1.0、1.2 mL 各 3 份，制成供试品溶液，进样测定，计算得马钱苷酸、莫诺昔、獐牙菜苦昔、龙胆苦昔、芒果昔、异荭草昔、异牡荆素、去甲基雏菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸的平均加样回收率分别为 100.22%、99.23%、96.95%、97.36%、99.20%、97.89%、98.22%、98.51%、97.68%、99.23%、97.25%、100.03%，RSD 值分别为 0.57%、1.07%、1.08%、1.14%、1.39%、0.96%、1.44%、1.54%、1.47%、1.35%、1.49%、1.18%。

2.9 样品测定

取采集的 16 批肺形草粉末，制成供试品溶液，进样分析，利用建立的标准曲线回归方程计算马钱苷酸、莫诺昔、獐牙菜苦昔、龙胆苦昔、芒果昔、异荭草昔、异牡荆素、去甲基雏菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸的质量分数，结果见表 3。数据显示不同肺形草批次间各成分的质量分数差异较大。

表 3 不同产地肺形草中活性成分的测定结果 (n=3)
Table 3 Determination of active components in *T. chinense* from different origins (n=3)

成分	质量分数/(mg g ⁻¹)															
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16
马钱苷酸	3.154	3.206	2.722	2.711	3.447	3.112	2.592	2.511	2.459	4.049	3.966	3.222	2.903	4.043	4.123	3.797
莫诺昔	2.427	2.796	2.297	2.354	2.149	2.702	2.263	2.181	2.097	3.213	3.295	2.788	2.619	3.600	3.485	3.376
獐牙菜苦昔	0.113	0.121	0.139	0.156	0.136	0.132	0.161	0.169	0.164	0.110	0.102	0.128	0.121	0.093	0.087	0.096
龙胆苦昔	0.072	0.098	0.061	0.058	0.091	0.085	0.056	0.046	0.051	0.103	0.129	0.095	0.077	0.120	0.134	0.124
芒果昔	1.187	1.739	1.210	1.641	1.674	1.516	1.926	1.963	1.720	1.260	0.993	1.601	1.336	1.433	1.076	1.161
异荭草昔	0.169	0.173	0.153	0.149	0.212	0.203	0.145	0.141	0.146	0.229	0.249	0.187	0.196	0.259	0.278	0.268
异牡荆素	0.094	0.094	0.082	0.091	0.100	0.112	0.125	0.086	0.082	0.057	0.074	0.107	0.118	0.069	0.064	0.078
去甲基雏菊叶龙胆酮	0.738	0.941	0.551	0.754	0.846	0.819	0.672	0.693	0.644	1.028	1.177	0.879	0.800	0.998	1.140	0.946
当药黄素	0.452	0.491	0.371	0.318	0.568	0.556	0.323	0.349	0.266	0.480	0.380	0.514	0.521	0.530	0.438	0.495
3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮	0.981	1.020	0.904	0.742	1.142	1.079	1.028	0.956	0.934	0.775	0.891	0.976	1.176	0.860	0.828	0.913
山楂酸	0.056	0.045	0.054	0.032	0.050	0.062	0.030	0.029	0.026	0.076	0.083	0.053	0.065	0.080	0.090	0.086
熊果酸	1.971	1.721	1.905	1.721	1.850	2.016	1.676	1.565	1.626	2.468	2.678	1.908	2.182	2.415	2.625	2.525

2.10 化学识别评价

采用 SPSS 26.0 软件，以测定的 16 批肺形草中马钱苷酸、莫诺昔、獐牙菜苦昔、龙胆苦昔、芒果

昔、异荭草昔、异牡荆素、去甲基雏菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸质量分数为输入变量进行主成分分析（PCA）。

由表 4、5 结果可知, 前 2 个主成分的特征值大于 1, 累积方差贡献率达 87.253%, 其中第 1 主成分方差贡献率为 71.501%, 体现了马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷、龙胆苦苷、芒果苷、异荭草苷、去甲基维菊叶龙胆酮、山楂酸和熊果酸的信息, 第 2 主成分的方差贡献率为 15.751%, 整合了异牡荆素、当药黄素和 3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮的信息^[15]。

表 4 肺形草中主成分方差分析

Table 4 Analysis of variance of principal components in *T. chinense*

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	8.580	71.501	71.501
2	1.890	15.751	87.253
3	0.651	5.425	92.678
4	0.340	2.836	95.514
5	0.203	1.694	97.208
6	0.133	1.105	98.313
7	0.094	0.783	99.096
8	0.057	0.472	99.568
9	0.032	0.263	99.831
10	0.016	0.129	99.960
11	0.004	0.031	99.991
12	0.001	0.009	100.000

表 5 肺形草中 12 种成分的载荷矩阵

Table 5 Composition matrix of 12 components in *T. chinense*

成分	主成分 1	主成分 2
马钱苷酸	0.969	0.023
莫诺苷	0.943	-0.059
獐牙菜苦苷	-0.955	-0.142
龙胆苦苷	0.959	0.127
芒果苷	-0.782	0.116
异荭草苷	0.959	0.121
异牡荆素	-0.615	0.672
去甲基维菊叶龙胆酮	0.891	0.025
当药黄素	0.498	0.757
3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮	-0.339	0.885
山楂酸	0.967	0.108
熊果酸	0.958	-0.041

使用 SIMCA 14.1 软件对 16 批肺形草中 12 个成分质量分数数据构建 PCA、正交偏最小二乘法-判别分析 (OPLS-DA) 模型 (图 2、3), 每个点代表 1 批样品, 结果发现 16 批肺形草样品明显聚集

为 3 类, S1、S2、S5、S6、S12、S13 聚为 1 组, S3、S4、S7、S8、S9 聚为 1 组, S10、S11、S14、S15、S16 聚为 1 组, 聚在一起的药材产地相近, 产地气候相近, 但组间、组内均存在一定差异, 可能与药材产地土壤、海拔等因素有关。

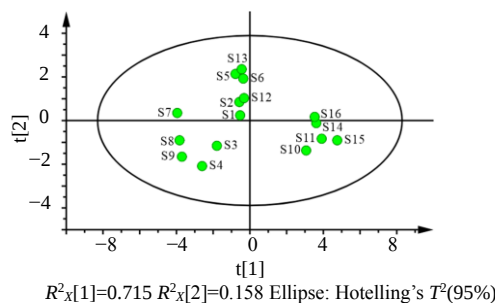


图 2 肺形草的 PCA 得分图

Fig. 2 PCA scores plots for *T. chinense*

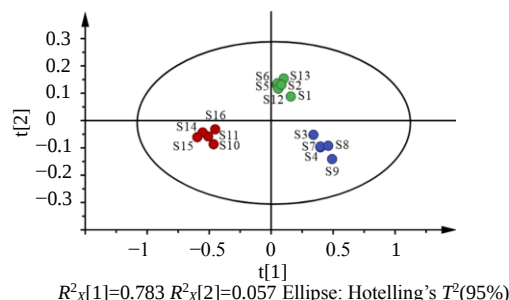


图 3 肺形草的 OPLS-DA 模型得分图

Fig. 3 Score chart of OPLS-DA model for *T. chinense*

当变量重要性投影 (VIP) > 1 时, 认为该成分为差异性成分, 结果马钱苷酸、莫诺苷、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、熊果酸、当药黄素和芒果苷 VIP 值为 1.580 5、1.445 2、1.328 6、1.267 4、1.250 7、1.020 5 (图 4), 是影响肺形草产品质量的主要潜在标志物, 可作为引起不同产地肺形草之间质量差异的主要变量^[16]。对 OPLS-DA 模型进行 200 次置换检验, 得置换检验图 (图 5), 结果 Q^2 在回归线的截距为负值, OPLS-DA 拟合度良好, 提示模型有效可靠^[15,17]。

2.11 加权优劣解距离 (TOPSIS) 模型评估

16 批肺形草中 12 个成分质量分数的差异较大, 且均为药效成分, 故使用公式 $Y_{ij} = \frac{X_{ij} - \min(x_j)}{\max(x_j) - \min(x_j)}$ 对质

量分数的原始数据进行归一化处理^[18], 归一后数值与对应的 OPLS-DA 分析中 12 个指标的 VIP 值相乘得加权决策矩阵, 数据见表 6。以表 6 中每列的最大值为最优方案 (Z^+), 最小值为最劣方案 (Z^-),

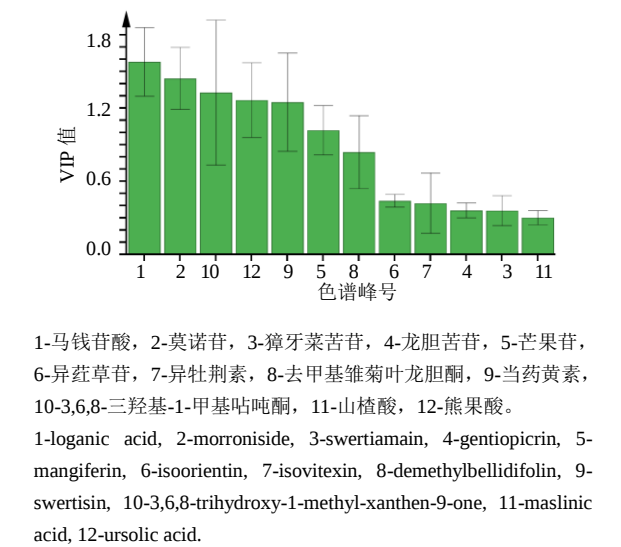
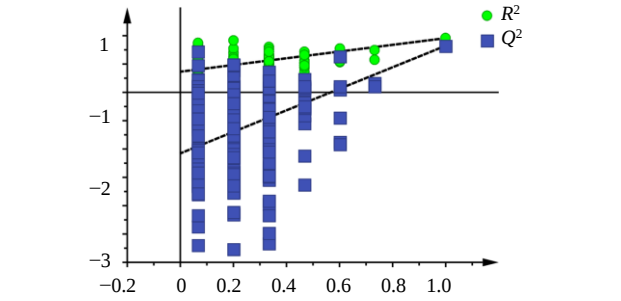


图 4 OPLS-DA 分析中各成分 VIP 图
Fig. 4 VIP plots of each component in OPLS-DA analysis
按照公式 $D_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^+)^2}$, $D_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^-)^2}$ 计算各评价指标得最优方案的距离 (D_i^+) 和到最劣方案的距离 (D_i^-), 然后根据公式 $C_i = \frac{D_i^-}{D_i^+ + D_i^-}$ 计算各评价指标的最优解的欧氏贴近度 (C_i) [13], 计算结



果、排名见表 7。 $0 \leq C_i \leq 1$, 根据 C_i 值越大, 被评价样品品质越优的原则[19], 排名前 5 位肺形草为浙江和江苏产地, C_i 的均值为 0.630 7, 表明浙江和江苏产肺形草整体质量较好, 其次为陕西、湖北和湖南产肺形草, 四川和云南产的位于排名后 5 位, C_i 在 0.247 6~0.354 7, 表明四川和云南产肺形草质量相对较差。

3 讨论
肺形草中马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷和龙胆苦苷等为其环烯醚萜类主要成分, 芒果苷、异荭草苷、异牡荆素、去甲基维菊叶龙胆酮、当药黄素

表 6 加权矩阵 Table 6 Weighting matrix												
编号	马钱苷酸	莫诺苷	獐牙菜苦苷	龙胆苦苷	芒果苷	异荭草苷	异牡荆素	去甲基维菊叶龙胆酮	当药黄素	3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮	山楂酸	熊果酸
S1	0.660 2	0.317 4	0.114 7	0.107 4	0.204 1	0.090 5	0.229 8	0.251 1	0.770 3	0.731 7	0.142 3	0.462 3
S2	0.709 5	0.672 2	0.149 9	0.214 8	0.784 9	0.103 4	0.229 8	0.523 8	0.931 8	0.851 1	0.090 1	0.177 7
S3	0.249 9	0.192 4	0.229 3	0.062 0	0.228 3	0.038 8	0.155 3	0.000 0	0.434 9	0.496 0	0.132 8	0.387 2
S4	0.239 3	0.247 1	0.304 3	0.049 6	0.681 7	0.025 8	0.211 2	0.272 6	0.215 4	0.000 0	0.028 5	0.177 7
S5	0.938 5	0.050 0	0.216 1	0.185 9	0.716 5	0.229 4	0.267 1	0.396 1	1.250 7	1.224 6	0.113 9	0.324 6
S6	0.620 2	0.581 7	0.198 4	0.161 1	0.550 3	0.200 3	0.341 6	0.359 9	1.201 0	1.031 7	0.170 8	0.513 6
S7	0.126 3	0.159 6	0.326 3	0.041 3	0.981 6	0.012 9	0.422 4	0.162 5	0.236 0	0.875 5	0.019 0	0.126 4
S8	0.049 5	0.080 8	0.361 6	0.000 0	1.020 5	0.000 0	0.180 2	0.190 7	0.343 7	0.655 1	0.014 2	0.000 0
S9	0.000 0	0.000 0	0.339 5	0.020 6	0.764 9	0.016 2	0.155 3	0.124 9	0.000 0	0.587 8	0.000 0	0.069 5
S10	1.510 2	1.073 1	0.101 4	0.235 4	0.280 9	0.284 3	0.000 0	0.640 6	0.886 2	0.101 0	0.237 2	1.028 2
S11	1.431 3	1.152 0	0.066 1	0.342 9	0.000 0	0.348 9	0.105 6	0.840 7	0.4721	0.456 1	0.270 4	1.267 4
S12	0.724 7	0.664 4	0.180 8	0.202 4	0.639 6	0.148 6	0.310 6	0.440 5	1.027 1	0.716 4	0.128 1	0.390 6
S13	0.421 7	0.501 9	0.149 9	0.128 1	0.360 8	0.177 7	0.378 9	0.334 4	1.056 1	1.328 6	0.185 0	0.702 6
S14	1.504 5	1.445 2	0.026 5	0.305 7	0.462 9	0.381 2	0.074 6	0.600 3	1.093 4	0.361 2	0.256 2	0.967 9
S15	1.580 5	1.334 6	0.000 0	0.363 5	0.087 4	0.442 6	0.043 5	0.791 0	0.712 3	0.263 3	0.303 6	1.207 1
S16	1.270 9	1.229 9	0.039 7	0.322 2	0.176 8	0.410 3	0.130 4	0.530 5	0.948 4	0.523 5	0.284 6	1.093 1

表 7 肺形草品质排序
Table 7 Ranking of quality score of *T. chinense*

编号	D_i^+	D_i^-	C_i	品质排序
S1	2.163 8	1.445 6	0.400 5	11
S2	1.814 9	1.900 0	0.511 5	10
S3	2.679 5	0.914 5	0.254 5	15
S4	2.844 7	0.936 2	0.247 6	16
S5	1.925 3	2.222 8	0.535 9	7
S6	1.711 5	2.043 8	0.544 2	6
S7	2.671 4	1.468 6	0.354 7	12
S8	2.825 1	1.340 7	0.321 8	13
S9	3.029 1	1.044 5	0.256 4	14
S10	1.649 1	2.444 8	0.597 2	5
S11	1.647 8	2.539 2	0.606 4	4
S12	1.740 5	1.870 6	0.518 0	9
S13	1.862 1	2.072 2	0.526 7	8
S14	1.291 3	2.738 7	0.679 6	1
S15	1.608 7	2.714 5	0.627 9	3
S16	1.382 8	2.486 1	0.642 6	2

和 3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮等为其黄酮类代表性成分,山楂酸和熊果酸为其三萜类主要成分。因此本研究综合分析,选取马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷、龙胆苦苷、芒果苷、异荭草苷、异牡荆素、去甲基雏菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸和熊果酸作为指标成分,采用 HPLC 法同时测定以上 12 个成分,并对测定结果进行评价。

在制备供试品溶液时分别考察了超声提取溶剂(50%甲醇、70%甲醇和甲醇),时间考察了 30、45、60 min,综合提取的色谱信息全面性、色谱峰丰度、杂质干扰等,发现 70%甲醇超声 45 min 为肺形草供试品溶液制备的最佳提取方法。在考察色谱体系时,对不同的流动相系统(甲醇-水、乙腈-水、甲醇-0.1%磷酸溶液、乙腈-0.1%磷酸溶液、甲醇-0.2%磷酸溶液、乙腈-0.2%磷酸溶液)运行时观察供试品溶液的色谱图,结果显示乙腈-0.2%磷酸溶液运行时,所得色谱图中基线平稳、色谱峰数量较多,且峰形好。

本实验采用 HPLC 法对产自 7 个省 16 批次肺形草中马钱苷酸、莫诺苷、獐牙菜苦苷、龙胆苦苷、芒果苷、异荭草苷、异牡荆素、去甲基雏菊叶龙胆酮、当药黄素、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、山楂酸

和熊果酸进行定量测定,结果显示各产品批次间质量差异较大。为查找引起质量差异的主要因子,采用化学识别方式对质量分数数据进行 PCA 和 OPLS-DA 分析,结果 16 批不同产地的肺形草呈明显的分类趋势,清晰地聚为 3 组,其中陕西、湖北和湖南的在 1 组,四川和云南的在 1 组,浙江和江苏在 1 组,呈现一定的产区差异。OPLS-DA 结果提示引起肺形草的产品质量差异主要因子为马钱苷酸、莫诺苷、3,6,8-三羟基-1-甲基咕吨酮、熊果酸、当药黄素和芒果苷。加权 TOPSIS 结果显示,浙江和江苏产样品整体质量较好,其次为陕西、湖北和湖南产样品,四川和云南产样品排名靠后。

本实验利用 HPLC 法结合化学识别方式、加权 TOPSIS 模型对 16 批不同产地的肺形草质量进行评价,建立的多组分定量控制模式简单、易推广,评价模型科学合理,避免了主观性,可用于肺形草的质量评价,也为肺形草适宜产地的优选提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 王锦绣,汤彦承,吴征镒.《植物名实图考》新释(上)[M].上海:上海科学技术出版社,2021: 893-864.
- [2] 浙江省革命委员会生产指挥组卫生办公室.浙江民间常用草药(第一集)[M].杭州:浙江人民出版社,1969: 116-117.
- [3] 王国强.全国中草药汇编(卷二)[M].第3版.北京:人民卫生出版社,2014: 661.
- [4] 韩海燕.双蝴蝶的化学成分及抗炎作用研究[D].武汉:中南民族大学,2019.
- [5] 石文康.肺形草化学成分研究[D].南昌:江西中医药大学,2023.
- [6] 张忠立,石文康,左月明,等.基于 UPLC-Q-TOF-MS 技术的不同产地肺形草化学成分的研究[J].中南药学,2023,21(2): 312-319.
- [7] 刘新桥,韩海燕,覃彬华,等.肺形草的化学成分研究[J].中南民族大学学报:自然科学版,2019,38(2): 215-218.
- [8] 冉清连,伍庆.HPLC 指纹图谱和多成分定量结合化学模式识别法评价不同产地抹茶质量[J].中草药,2024,55(5): 1699-1708.
- [9] 何佳,黄文康,马相锋,等.基于主成分分析与 OPLS-DA 分析研究浙麦冬道地性与等级评价标准[J].中国药杂志,2021,56(4): 285-292.
- [10] 阿迪拉 阿布都热西提,戴乐,古丽巴哈尔 达吾提,等.HPLC 指纹图谱及化学模式识别鉴别菟丝草药材[J].

- 南开大学学报: 自然科学版, 2020, 53(5): 7-14.
- [11] 徐齐利. TOPSIS 综合评价系统设计与实现 [J]. 信息与管理研究, 2020, 5(2-3): 70-81.
- [12] 严玉晶, 崔婷, 丁青, 等. 熵权 TOPSIS 法结合多指标成分综合评价金钱草药材的质量 [J]. 中国药房, 2020, 31(23): 2870-2876.
- [13] 冯晓川, 王培, 徐延昭, 等. 基于 HPLC 多指标成分, 化学计量学和熵权优劣解距离法的苏木质量评价研究 [J]. 现代药物与临床, 2023, 38(1): 77-84.
- [14] 上海市药品监督管理局. 上海市中药饮片炮制规范 [M]. 上海: 上海市药品监督管理局, 2019: 355.
- [15] 张蕊, 徐延昭, 张静, 等. 参乌益肾片中 8 种成分的 HPLC 法测定及其化学计量学综合评价 [J]. 现代药物与临床, 2022, 37(5): 976-982.
- [16] 王寿富, 田甜, 谢明晏, 等. 基于色泽量化与 UPLC 指纹图谱的不同产地荆芥药材质量评价 [J]. 中国现代中药, 2022, 24(5): 812-820.
- [17] 钟民勇, 乔日发, 罗涛, 等. 基于指纹图谱定性, 多指标成分定量与化学计量学的枳壳质量评价 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(4): 138-145.
- [18] 马天翔, 顾志荣, 许爱霞, 等. 基于 OPLS 结合熵权 TOPSIS 法对不同产地锁阳的鉴别与综合质量评价 [J]. 中草药, 2020, 51(12): 3284-3291.
- [19] 马灵珍, 纪东汉, 鞠康, 等. 基于多指标成分结合 EW-TOPSIS 法的盐车前子综合质量评价 [J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(8): 1361-1373.

【责任编辑 解学星】