

## 多指标成分定量联合化学计量学评价不同产地仙茅质量

冯鹏飞<sup>1</sup>, 徐聪慧<sup>2</sup>, 叶晓娅<sup>1\*</sup>

1. 平顶山市产品质量检验检测中心, 河南 平顶山 467000

2. 河南中医药大学 药学院, 河南 郑州 450046

**摘要:** **目的** 建立仙茅 HPLC 多指标成分定量-一测多评法, 采用化学计量学、加权 TOPSIS 和灰色关联度 (GRA) 融合模型评价不同产地仙茅质量。**方法** 采用 HPLC-一测多评法测定不同产地仙茅中仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇, 并检测浸出物、总灰分和酸不溶性灰分, 采用化学计量学分析数据, 建立加权 TOPSIS 和 GRA 融合模型评价仙茅药材质量。**结果** 不同产地仙茅中各成分含量稍有波动; 仙茅样品大致分为 3 类; 苔黑酚葡萄糖苷、仙茅苷、仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、仙茅木酚素和  $\beta$ -谷甾醇可作为不同产地仙茅的质量差异因子。不同产地仙茅质量存在显著差异, 其中编号 S14 的仙茅样品的质量最优。**结论** 建立的方法简单、检测周期短, 利于推广, 能较全面地评价仙茅的质量。

**关键词:** 仙茅; 仙茅苷; 仙茅苷乙; 苔黑酚龙胆二糖苷; 仙茅木酚素; 高效液相色谱-一测多评法; 化学计量学; 加权 TOPSIS; 灰色关联度分析

中图分类号: R286.02 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2024)10-2527-10

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2024.10.010

## Quality evaluation of *Curculiginis Rhizoma* from different regions by multi-index component analysis combined with chemometrics

FENG Pengfei<sup>1</sup>, XU Conghui<sup>2</sup>, YE Xiaoya<sup>1</sup>

1. Pingdingshan Product Quality Inspection and Testing Center, Pingdingshan 467000, China

2. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

**Abstract: Objective** To establish an HPLC multi-index component analysis - QAMS method, and to evaluate the quality of *Curculiginis Rhizoma* from different regions by chemometrics, weighted TOPSIS, and GRA fusion model. **Methods** The contents of curculigoside B, orcinol gentiobioside, orcinol glucoside, orcinol, 2,6-dimethoxybenzoic acid, curculigoside, curlignan, stigmasterol, daucosterol, and  $\beta$ -sitosterol in *Curculiginis Rhizoma* were determined by HPLC - QAMS method, and the extract, total ash, and acid-insoluble ash were also detected. Data were analyzed by chemometrics and the weighted TOPSIS and GRA fusion model was established to evaluate the quality of *Curculiginis Rhizoma*. **Results** The content of various components in *Curculiginis Rhizoma* from different origins fluctuated slightly. *Curculiginis Rhizoma* were divided into 3 groups. Orcinol glucoside, curculigoside, curculigoside B, orcinol gentiobioside, curlignan and  $\beta$ -sitosterol could be used as quality differential factors for different origins of *Curculiginis Rhizoma*. There were significant differences in the quality of *Curculiginis Rhizoma* from different regions, among which sample S14 had the best quality. **Conclusion** The established method is simple with short measurement time, which is conducive to promotion and can comprehensively evaluate the quality of *Curculiginis Rhizoma*.

**Key words:** *Curculiginis Rhizoma*; curculigoside; curculigoside B; orcinol gentiobioside; curlignan; HPLC-QAMS; chemometrics; weighted TOPSIS; GRA

仙茅为石蒜科植物仙茅 *Curculigo orchioides* Gaertn. 的干燥根茎, 主要分布在我国西南、华南地

区, 其中云南、四川、贵州和广西等省区为其主要产区<sup>[1-2]</sup>。仙茅补肾阳、强筋骨、祛寒湿, 临床用于

收稿日期: 2024-07-20

基金项目: 河南省高等学校重点科研资助计划项目 (20A110024)

作者简介: 冯鹏飞 (1981—), 男, 河南襄城人, 主管中药师, 本科, 研究方向为中药质量分析。

\*通信作者: 叶晓娅 (1982—), 女, 河南宝丰人, 副主任药师, 本科, 研究方向为中药质量分析。E-mail: tgucun@163.com

阳痿精冷、筋骨痿软、腰膝冷痛、阳虚冷泻等证<sup>[3]</sup>。仙茅收载于《中国药典》2020 年版一部，仅对仙茅苷进行了测定<sup>[3]</sup>，并且现有文献报道主要集中在仙茅苷、仙茅苷乙等酚苷类化合物定量研究。现代研究表明仙茅具有抗癌、抗炎、抗氧化、免疫调节、抗骨质疏松、保肝、神经保护等药理作用<sup>[4]</sup>，主要含有酚苷、皂苷、黄酮、木脂素类等多种成分<sup>[5]</sup>，其中仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷等酚、酚苷类成分是仙茅中主要活性成分。仙茅木酚素为木脂素类主要成分，具有抗氧化活性；豆甾醇、胡萝卜苷和 β-谷甾醇等成分具有抗癌、抗炎和免疫调节作用。中药材中所含化学成分繁杂，因此采用多指标成分定量控制能够更全面地表征药材的整体质量。化学计量学通过降维方式从多指标变量中提取主要信息，进行系统分析，预测能力强，直观科学，越来越多地用于评价中药质量<sup>[6]</sup>。加权 TOPSIS 法通过合理赋权多指标变量，以相对贴近度为基准评价对各个变量进行排序，准确性和直观性良好<sup>[7]</sup>。灰色关联度分析（GRA）法可根据变量间相互关联度的大小比较来确定主导因素，同样具有科学性和直观性<sup>[8]</sup>。本研究选取 7 个省区 18 批仙茅样品，采用 HPLC-一测多评法建立其中仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、β-谷甾醇 10 种成分的定量检测模式，结合《中国药典》2020 年版附录检测浸出物、总灰分和酸不溶性灰分，通过化学计量学对测定数据进行系统分析，旨在为仙茅资源高效利用和内在质量的全面控制提供借鉴。

## 1 材料

1260 Infinity 型高效液相色谱仪（Agilent 公司）；Waters Arc 型高效液相色谱仪（Waters 公司）；Quintix65-1CN 型分析天平（德国赛多利斯）。

仙茅苷（批号 110771-201908，质量分数 95.8%）、β-谷甾醇（批号 110851-201909，质量分数 92.7%）对照品购自中国食品药品检定研究院；苔黑酚龙胆二糖苷（批号 PRF8030130，质量分数 99.0%）、苔黑酚葡萄糖苷（批号 PRF15101521，质量分数 98.8%）、豆甾醇（批号 PRF8071843，质量分数 98.7%）、胡萝卜苷（批号 PRF23060902，质量分数 98.1%）、苔黑素（批号 SBP01205-M2203310129，质量分数 98.3%）、仙茅木酚素（批

号 PRF22041323，质量分数 98.5%）、2,6-二甲氧基苯甲酸（批号 PRF200107-01，质量分数 98.0%）、仙茅苷乙（批号 PRF22041323，质量分数 98.2%）对照品购自成都普瑞法科技发展有限公司；色谱纯磷酸购自天津市光复科技发展有限公司，色谱纯乙腈购自 Honeywell 公司，其余试剂为 AR 纯；仙茅由平顶山市产品质量检验检测中心冯鹏飞、叶晓娅采集，经叶晓娅副主任药师按照中国药典标准鉴定为石蒜科植物仙茅 *Curculigo orchoides* Gaertn. 的干燥根茎，系正品，来源信息见表 1。

表 1 仙茅来源信息

Table 1 Information of *Curculiginis Rhizoma*

编号	采集地	采集时间	编号	采集地	采集时间
S1	广东翁源县	2023-12	S10	浙江新昌县	2023-10
S2	广东阳山县	2023-12	S11	福建华安县	2023-11
S3	贵州龙里县	2023-10	S12	福建泰宁县	2023-11
S4	贵州安龙县	2023-10	S13	四川屏山县	2023-10
S5	贵州雷山县	2023-10	S14	四川芦山县	2023-10
S6	广西平果县	2023-11	S15	四川三台县	2023-10
S7	广西兴业县	2023-11	S16	云南砚山县	2023-12
S8	浙江安吉县	2023-10	S17	云南鲁甸县	2023-12
S9	浙江永嘉县	2023-10	S18	云南双江县	2023-12

## 2 方法与结果

### 2.1 HPLC 多指标成分定量

**2.1.1 色谱条件** Jupiter 300 C<sub>18</sub> 色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）；乙腈-0.2%磷酸为流动相，梯度洗脱（0~12 min，8.0%乙腈；12~36 min，8.0%→25.0%乙腈；36~41 min，25.0%→50.0%乙腈；41~54 min，50.0%→75.0%乙腈；54~60 min，75.0%→8.0%乙腈）；检测波长 285 nm（0~41 min 检测仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷和仙茅木酚素）<sup>[9-10]</sup>、205 nm（41~60 min 检测豆甾醇、胡萝卜苷和 β-谷甾醇）<sup>[11]</sup>；柱温 30 °C；进样体积 10 μL；体积流量 1.0 mL/min。

**2.1.2 对照品溶液的制备** 精密称取各对照品，用 50%甲醇超声溶解，制成含仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、β-谷甾醇 0.532、0.876、2.910、0.184、0.340、0.592、0.110、0.046、0.058、0.072 mg/mL 的对照品混合贮备液。精密吸取混合贮备液，用 50%甲醇定量稀释

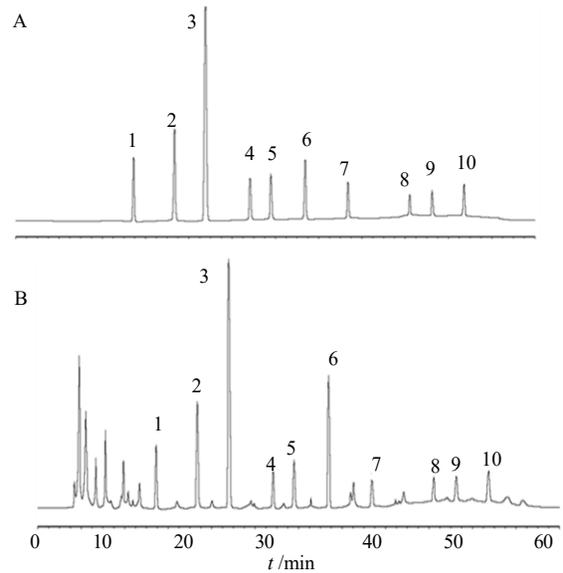
20 倍, 摇匀, 即得各成分的质量浓度分别为 26.60、43.80、145.50、9.20、17.00、29.60、5.50、2.30、2.90、3.60  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的对照品溶液。

**2.1.3 供试品溶液的制备** 取粉碎的仙茅粉末约 0.6 g, 精密称定, 置锥形瓶中, 用 50% 甲醇约 20 mL 加热回流 60 min, 冷却, 滤过, 用提取溶剂定容至 25 mL, 摇匀, 滤过, 即得。

**2.1.4 系统适用性试验** 取对照品、供试品溶液在以上条件下进行系统适用性试验, 结果指标成分与基线完全分离, 理论板数按各成分计均大于 3 500。对照品和供试品的吸收峰位置基本相同 (图 1)。

**2.1.5 线性关系考察** 精密量取对照品混合贮备液 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mL, 分别用提取溶剂定容至 20 mL, 摇匀, 分别取混合液各 10  $\mu\text{L}$  进样。以仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇的质量浓度与相应的色谱图峰面积作图, 得标准曲线, 经回归, 得回归方程<sup>[12]</sup>, 结果各对照品在相应范围内线性关系良好, 见表 2。

**2.1.6 精密度试验** 取仙茅 (编号 S1) 约 0.6 g, 制成供试品溶液, 重复进样 6 次, 结果仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二



1-仙茅苷乙, 2-苔黑酚龙胆二糖苷, 3-苔黑酚葡萄糖苷, 4-苔黑素, 5-2,6-二甲氧基苯甲酸, 6-仙茅苷, 7-仙茅木酚素, 8-豆甾醇, 9-胡萝卜苷, 10- $\beta$ -谷甾醇。  
1-curculigoside B, 2-orcinol gentiobioside, 3-orcinol glucoside, 4-orcinol, 5-2,6-dimethoxybenzoic acid, 6-curculigoside, 7-curlignan, 8-stigmasterol, 9-daucosterol, 10- $\beta$ -sitosterol.

图 1 对照品 (A) 和仙茅供试品 (B) 的高效液相色谱图  
Fig. 1 HPLC chromatograms of reference substances (A) and *Curculiginis Rhizoma* (B)

表 2 10 种成分的线性方程

Table 2 Regression equations and linear ranges of 10 components

成分	回归方程	$R^2$	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$
仙茅苷乙	$Y=9.973\ 0\times 10^5 X-761.0$	0.999 7	2.66~133.00
苔黑酚龙胆二糖苷	$Y=1.073\ 8\times 10^6 X-1\ 497.2$	0.999 6	4.38~219.00
苔黑酚葡萄糖苷	$Y=1.202\ 3\times 10^6 X-979.2$	0.999 5	14.55~727.50
苔黑素	$Y=9.137\ 6\times 10^5 X+1\ 112.6$	0.999 7	0.92~46.00
2,6-二甲氧基苯甲酸	$Y=6.383\ 5\times 10^5 X-831.7$	0.999 4	1.70~85.00
仙茅苷	$Y=6.950\ 8\times 10^5 X+1\ 551.8$	0.999 7	2.96~148.00
仙茅木酚素	$Y=8.215\ 1\times 10^5 X+2\ 124.4$	0.999 7	0.55~27.50
豆甾醇	$Y=4.242\ 1\times 10^5 X-612.8$	0.999 5	0.23~11.50
胡萝卜苷	$Y=5.725\ 9\times 10^5 X+861.7$	0.999 5	0.29~14.50
$\beta$ -谷甾醇	$Y=7.692\ 8\times 10^5 X+1\ 329.6$	0.999 6	0.36~18.00

甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇的峰面积的 RSD 依次为 0.96%、0.72%、0.45%、1.29%、1.15%、0.93%、1.27%、1.53%、1.49%、1.36%。

**2.1.7 稳定性试验** 取仙茅 (编号 S1) 约 0.6 g, 制成供试品溶液, 于 0、2、6、10、16、20、24 h 进

样, 结果仙茅供试品溶液具有 24 h 稳定性: 仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇的峰面积的 RSD 依次为 1.09%、1.01%、0.77%、1.38%、1.34%、1.18%、1.57%、1.82%、1.63%、1.65%。

**2.1.8 重复性试验** 取仙茅(编号 S1) 6 份, 每份约 0.6 g, 分别制成供试品溶液, 进样并计算仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇的质量分数, 结果各成分质量分数的 RSD 值依次为 1.51%、1.32%、1.25%、1.62%、1.58%、1.43%、1.76%、1.93%、1.89%、1.81%。

**2.1.9 回收率试验** 取仙茅(编号 S1) 9 份, 粉碎, 每份约 0.3 g, 精密称定, 分别加入混合对照品溶液(含仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇 0.374、0.698、2.281、0.097、0.234、0.498、0.057、0.022、0.028、0.043 mg/mL) 0.8、1.0、1.2 mL, 按供试品溶液的制备项下方法处理, 进样, 计算得各成分的平均加样回收率分别为 99.91%、98.76%、100.15%、97.80%、98.83%、98.54%、97.71%、96.86%、96.96%、98.22%, RSD 值分别为 1.25%、0.85%、0.63%、1.37%、1.26%、1.49%、1.46%、1.09%、1.35%、1.61%。

## 2.2 相对校正因子( $f$ )计算

在多指标成分定量分析时, 为降低检验成本, 以药材中某一成分(对照品易得、价廉、质稳)为内参物, 建立该成分与其他成分之间的  $f$  值, 通过  $f$  值计算其他成分的质量分数<sup>[13]</sup>。因此以仙茅苷为内参物, 测定仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇的  $f$  值。自动进样系统进样混合对照品溶液各 10  $\mu$ L, 按照公式  $f = (W_s \times A_i) / (W_i \times A_s)$  计算  $f$  值(式中  $W$ 、 $A$  依次代表质量浓度和峰面积,  $s$ 、 $i$  代表内参物和其他待测成分), 采用多点校正法计算其他成分相对于内参物的  $f$  值, 取其平均值作为定量的  $f$  值。各成分平均  $f$  值分别为 0.694 1、0.645 3、0.574 5、0.759 1、1.081 7、0.839 1、1.653 0、1.196 5、0.895 8, RSD 值依次为 0.97%、0.85%、1.46%、1.23%、1.78%、1.79%、0.76%、1.76%、1.47%。

## 2.3 $f$ 的耐用性试验

**2.3.1 不同色谱柱在不同 HPLC 色谱仪上测得  $f$  值的比较** 采用 1260 Infinity、Waters Arc 型 HPLC 色谱仪和 Jupiter 300 C<sub>18</sub>、Ultracarb C<sub>18</sub>、Hypurity C<sub>18</sub> 色谱柱, 分别计算仙茅苷与其他成分的  $f$  值, 自动进样系统进样混合对照品溶液 10  $\mu$ L, 结果各成分

平均  $f$  值分别为 0.693 2、0.647 2、0.576 9、0.761 3、1.090 3、0.838 8、1.654 6、1.198 2、0.893 6, RSD 值均小于 2.0%, 表明仙茅中 10 个成分在不同 HPLC 色谱仪和不同色谱柱条件下  $f$  耐用性良好。

**2.3.2 不同体积流量和不同柱温对  $f$  值的影响** 采用 1260 Infinity 型 HPLC 仪、Jupiter 300 C<sub>18</sub> 色谱柱, 考察体积流量(0.8、1.0、1.2 mL/min)、柱温(25、30、35  $^{\circ}$ C)时各成分  $f$  值的变化情况, 结果不同体积流量时各成分平均  $f$  值分别为 0.693 5、0.646 6、0.576 2、0.764 1、1.080 3、0.835 7、1.653 8、1.193 5、0.890 9, RSD 值均小于 2.0%; 不同柱温时各成分平均  $f$  值分别为 0.693 4、0.646 3、0.578 4、0.760 8、1.084 1、0.834 7、1.653 3、1.194 4、0.894 9, RSD 值均小于 2.0%。提示体积流量和柱温对  $f$  值无显著影响。

## 2.4 相对保留时间( $t$ )值计算

记录 2.3 项下仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇的保留时间, 采用  $t$  值法定位各个待测成分的色谱峰, 考察不同 HPLC 仪和色谱柱对  $t$  值的影响, 结果见表 3。结果显示采用  $t$  值法来定位仙茅中 10 个成分色谱峰具有可行性<sup>[14]</sup>。

## 2.5 仙茅中各成分测定结果

取不同批号仙茅样品(编号 S1~S18)制备供试品溶液, 每批制备 3 份, 自动进样系统各进样 10  $\mu$ L, 采用外标法(ESM)计算样品中仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇的质量分数, 再利用一测多评(QAMS)法借助 2.2 项中  $f$  的均值, 以仙茅苷为参照物, 计算仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇的质量分数, 再运用 SPSS 26.0 统计软件中独立样本  $t$  检验方法对各组分两种方法所得数据进行分析, 结果显示两种方法所得质量分数未见明显差异, 但批次间各成分的质量分数差异较大, 见表 4。

## 2.6 浸出物、总灰分和酸不溶性灰分的检测

浸出物、总灰分和酸不溶性灰分分别参照《中国药典》2020 年版四部通则 2201 浸出物测定法、2302 灰分测定法进行测定<sup>[15]</sup>。结果见表 5。

表 3  $t$  值计算结果Table 3 Results of  $t$  values

仪器	色谱柱	$t$ 值								
		仙茅苷乙	苔黑酚龙胆二糖苷	苔黑酚葡萄糖苷	苔黑素	2,6-二甲氧基苯甲酸	仙茅木酚素	豆甾醇	胡萝卜苷	$\beta$ -谷甾醇
1260	Jupiter 300 C <sub>18</sub>	0.407 5	0.548 0	0.656 6	0.809 6	0.880 8	1.147 7	1.361 2	1.437 7	1.548 0
Infinity	Ultracarb C <sub>18</sub>	0.415 9	0.556 2	0.659 3	0.816 5	0.893 4	1.156 1	1.369 3	1.449 3	1.549 6
	Hypurity C <sub>18</sub>	0.420 7	0.562 9	0.667 2	0.827 1	0.901 3	1.169 2	1.383 9	1.454 6	1.570 3
Waters Arc	Jupiter 300 C <sub>18</sub>	0.401 3	0.538 5	0.647 9	0.799 4	0.872 6	1.135 9	1.346 1	1.423 9	1.532 5
	Ultracarb C <sub>18</sub>	0.406 1	0.542 7	0.651 3	0.803 9	0.885 1	1.147 5	1.350 7	1.431 1	1.536 1
	Hypurity C <sub>18</sub>	0.418 4	0.561 4	0.663 6	0.825 7	0.897 4	1.158 3	1.382 2	1.452 7	1.567 9
	平均值	0.411 7	0.551 6	0.657 7	0.813 7	0.888 4	1.152 5	1.365 6	1.441 6	1.550 7
	RSD/%	1.88	1.83	1.11	1.40	1.22	0.99	1.16	0.87	1.01

表 4 外标法和一测多评法测定仙茅中 10 个成分的测定结果 ( $n=3$ )Table 4 Content of 10 components in *Curculiginis Rhizoma* by ESM and QAMS method ( $n=3$ )

成分	方法	质量分数/(mg·g <sup>-1</sup> )																	
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18
仙茅苷	ESM	1.649	1.768	1.672	1.873	1.928	1.989	1.768	2.022	2.343	2.279	2.469	2.396	1.406	1.483	1.363	1.273	1.553	1.604
仙茅	ESM	1.257	1.335	1.388	1.639	1.426	1.587	1.692	1.068	0.965	0.958	0.792	0.883	2.146	2.251	2.069	2.317	1.912	1.765
苷乙	QAMS	1.223	1.300	1.349	1.620	1.452	1.543	1.666	1.039	0.948	0.985	0.778	0.860	2.113	2.192	2.035	2.278	1.956	1.748
苔黑酚	ESM	2.325	2.141	2.396	2.359	2.196	2.429	2.363	1.995	1.892	1.997	1.852	1.807	2.683	2.801	2.964	2.996	2.823	2.537
龙胆二糖苷	QAMS	2.261	2.081	2.350	2.310	2.231	2.471	2.298	1.951	1.858	1.944	1.800	1.763	2.722	2.843	2.898	2.955	2.782	2.473
苔黑酚	ESM	7.621	6.956	7.925	7.413	7.439	7.524	7.682	6.516	6.162	6.235	5.763	5.890	9.138	9.482	9.264	9.831	9.308	8.479
葡萄糖苷	QAMS	7.409	6.820	7.702	7.569	7.311	7.398	7.531	6.394	6.089	6.369	5.898	5.776	8.920	9.316	9.497	9.685	9.116	8.603
苔黑素	ESM	0.324	0.334	0.331	0.386	0.357	0.370	0.413	0.229	0.291	0.328	0.291	0.268	0.415	0.516	0.419	0.496	0.463	0.447
	QAMS	0.315	0.342	0.322	0.375	0.349	0.361	0.402	0.235	0.287	0.322	0.296	0.275	0.404	0.502	0.426	0.487	0.452	0.439
2,6-二甲氧基苯甲酸	ESM	0.776	0.812	0.812	0.751	0.789	0.726	0.673	0.748	0.624	0.673	0.615	0.637	0.973	1.039	0.901	1.025	0.998	0.963
	QAMS	0.754	0.835	0.791	0.730	0.771	0.708	0.658	0.729	0.641	0.658	0.599	0.622	0.966	1.025	0.924	1.004	0.982	0.944
仙茅木酚素	ESM	0.187	0.227	0.248	0.213	0.242	0.247	0.214	0.154	0.140	0.138	0.152	0.116	0.216	0.158	0.229	0.181	0.126	0.208
	QAMS	0.192	0.221	0.241	0.218	0.236	0.241	0.208	0.158	0.137	0.135	0.148	0.113	0.210	0.162	0.225	0.186	0.123	0.204
豆甾醇	ESM	0.072	0.084	0.089	0.081	0.087	0.091	0.071	0.065	0.062	0.064	0.060	0.062	0.116	0.102	0.112	0.119	0.102	0.094
	QAMS	0.071	0.082	0.091	0.079	0.085	0.089	0.073	0.064	0.061	0.063	0.059	0.061	0.113	0.105	0.109	0.117	0.100	0.096
胡萝卜苷	ESM	0.094	0.089	0.058	0.070	0.084	0.068	0.065	0.068	0.054	0.061	0.049	0.056	0.107	0.112	0.111	0.132	0.122	0.096
	QAMS	0.092	0.087	0.059	0.072	0.082	0.070	0.064	0.069	0.053	0.060	0.048	0.055	0.104	0.109	0.114	0.129	0.119	0.098
$\beta$ -谷甾醇	ESM	0.139	0.188	0.205	0.169	0.172	0.168	0.153	0.141	0.119	0.123	0.091	0.084	0.135	0.164	0.114	0.135	0.109	0.124
	QAMS	0.143	0.183	0.200	0.165	0.176	0.172	0.149	0.137	0.116	0.126	0.089	0.082	0.132	0.160	0.111	0.138	0.107	0.121

表 5 仙茅中浸出物、总灰分和酸不溶性灰分 (n=2)  
Table 5 Extraction, total ash. and acid insoluble ash in *Curculiginis Rhizoma* (n=2)

编号	浸出物/%	总灰分/%	酸不溶性灰分/%
S1	7.8	7.0	1.7
S2	8.1	6.5	2.1
S3	7.8	7.1	1.8
S4	7.8	6.6	1.3
S5	8.0	7.0	1.2
S6	8.0	6.9	1.9
S7	7.6	7.6	1.5
S8	7.2	10.2	2.2
S9	7.4	9.0	1.8
S10	7.1	11.0	1.7
S11	6.9	8.8	3.2
S12	7.0	9.3	3.9
S13	7.9	4.5	1.0
S14	8.0	5.6	1.6
S15	8.8	5.8	1.2
S16	8.3	4.0	0.8
S17	9.0	6.8	0.8
S18	8.2	5.4	1.0

2.7 化学计量学分析模式建立

以 18 批仙茅中 10 个成分 QAMS 计算的质量分数、浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测结果为变量, 利用 SIMCA 14.1 软件对 18×13 矩阵数据进行化学计量学分析, 结果 18 批仙茅样品大致分成 3 类, 同时所有检测数据无异常 (所有数据点均在 95% 置信区间内) (图 2)。进一步运行 OPLS-DA 分析程序, 结果模型参数  $R^2_X=0.961$ 、 $R^2_Y=0.860$ 、 $Q^2=0.787$ , 均大于 0.5<sup>[12]</sup>, 表明建立的模型稳定可靠、预测能力好 (图 3、4)。继续对变时重要性投影 (VIP) 进行分析, 结果各变量的 VIP 值依次为 1.292 8、1.173 2、2.180 8、0.541 5、0.726 6、1.327 0、1.150 3、0.256 2、0.320 7、0.998 2、0.124 6、0.289 3、0.163 8, VIP 值越大对样品质量影响越大, 以 1 为其阈值筛选质量差异因子, 结果苔黑酚葡萄糖苷、仙茅苷、仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、仙茅木酚素和  $\beta$ -谷甾醇可作为不同产地仙茅的质量差异因子。为验证模型的可靠性, 对建立的模型置换检验 200 次, 结果最右侧  $R^2$ 、 $Q^2$  值均高于左侧, 表明建立的模型可靠 (图 5)。

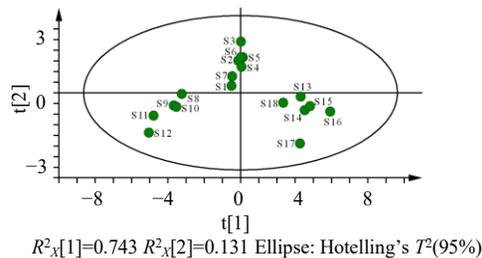


图 2 仙茅的 PCA 得分图

Fig. 2 PCA score chart for *Curculiginis Rhizoma*

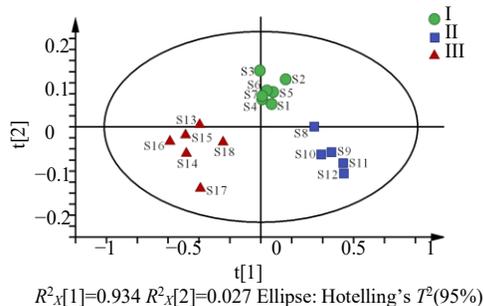
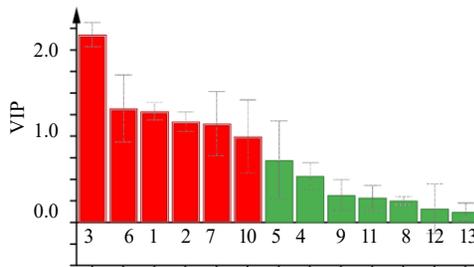


图 3 仙茅 OPLS-DA 模型得分图

Fig. 3 Score chart of OPLS-DA model for *Curculiginis Rhizoma*



1-仙茅苷乙, 2-苔黑酚龙胆二糖苷, 3-苔黑酚葡萄糖苷, 4-苔黑素, 5-2,6-二甲氧基苯甲酸, 6-仙茅苷, 7-仙茅木酚素, 8-豆甾醇, 9-胡萝卜苷, 10- $\beta$ -谷甾醇, 11-总灰分, 12-酸不溶性灰分, 13-浸出物。  
1-curculigoside B, 2-orcinol gentiobioside, 3-orcinol glucoside, 4-orcinol, 5-2,6-dimethoxybenzoic acid, 6-curculigoside, 7-curliignan, 8-stigmasterol, 9-daucosterol, 10- $\beta$ - sitosterol, 11- total ash content, 12- acid insoluble ash content, 13-leachate.

图 4 仙茅 VIP 图

Fig. 4 VIP images of *Curculiginis Rhizoma*

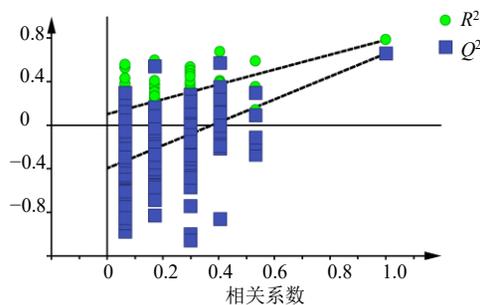


图 5 OPLS-DA 置换检测结果图

Fig. 5 Figures of OPLS-DA replacement detection results

## 2.8 加权 TOPSIS、灰色关联度融合模型建立

加权 TOPSIS 法利用相对贴近度的大小对样品质量进行排序, 灰色关联度分析 (GRA) 利用相对关联度的大小对样品质量进行排序。因本研究分析的变量量纲不统一, 均需将变量处理至 1 个新的统一的量纲。利用加权 TOPSIS 法与灰色关联度融合模型进行 18 批不同产地仙茅质量评价。

18 批仙茅中的仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇、浸出物为正向指标, 使用公式  $Y_{ij} = \frac{X_{ij} - \min(x_j)}{\max(x_j) - \min(x_j)}$

进行数据处理; 总灰分和酸不溶性灰分为负向指标, 故使用公式  $Y_{ij} = \frac{\max(x_j) - X_{ij}}{\max(x_j) - \min(x_j)}$  进行数据处理,

处理后数值见表 6。以 OPLS-DA 分析中 10 个成分、浸出物、总灰分和酸不溶性灰分的 VIP 值作为各指标权重, 按照相关公式得到加权决策矩阵<sup>[16]</sup>, 以矩阵中每一个变量的最大值为正理想样本, 最小值为

负理想样本, 按照相关公式<sup>[16]</sup>计算各变量到正理想样本的距离 ( $D_i^+$ ) 和到负理想样本的距离 ( $D_i^-$ )。

先按照相关公式<sup>[17]</sup>对 18 批仙茅中 10 种成分质量分数数据、浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测结果进行标准化处理, 结果见表 7。再以处理后每一个变量的最大值为最优参考序列, 最小值为最差参考序列, 按相关公式<sup>[17]</sup>计算各评价单元相对于最优、最差参考序列关联系数、被评价对象相对于最优参考序列的关联度 ( $R_{ib}$ )、被评价对象相对于最差参考序列的关联度 ( $R_{is}$ )。

对上述得到的  $D_i^+$ 、 $D_i^-$ 、 $R_{ib}$  和  $R_{is}$  再度进行无量纲化处理, 计算融合无量纲化后的欧氏贴近度 ( $d_i^+$ 、 $d_i^-$ ) 和灰色关联度 ( $r_{ib}$ 、 $r_{is}$ ); 再根据公式  $E_i^+ = \alpha d_i^- + \beta r_{ib}$ ,  $E_i^- = \alpha d_i^+ + \beta r_{is}$  ( $\alpha = \beta = 0.5$ ) 计算融合无量纲化后的欧氏距离和灰色关联度  $E_i^+$ 、 $E_i^-$ ; 最后按照公式  $\gamma_i = E_i^+ / (E_i^+ + E_i^-)$  计算相对贴近度 ( $\gamma_i$ ), 并根据相对贴近度对样品质量进行排序。 $\gamma_i$  越大, 仙茅样品质量越好。结果见表 8。

表 6 仙茅中各变量数据统一结果

Table 6 Unified results of each variable data in *Curculiginis Rhizoma*

编号	仙茅苷乙	苔黑酚龙胆二糖苷	苔黑酚葡萄糖苷	苔黑素	2,6-二甲氧基苯甲酸	仙茅苷	仙茅木酚素	豆甾醇	胡萝卜苷	$\beta$ -谷甾醇	浸出物	总灰分	酸不溶性灰分
S1	0.296 7	0.417 8	0.417 8	0.299 6	0.363 8	0.314 4	0.617 2	0.206 9	0.543 2	0.516 9	0.428 6	0.566 3	0.713 8
S2	0.348 0	0.266 8	0.267 1	0.400 7	0.554 0	0.413 9	0.843 8	0.396 6	0.481 5	0.855 9	0.571 4	0.648 4	0.578 8
S3	0.380 7	0.492 4	0.492 7	0.325 8	0.450 7	0.333 6	1.000 0	0.551 7	0.135 8	1.000 0	0.428 6	0.554 8	0.678 5
S4	0.561 3	0.458 9	0.458 7	0.524 3	0.307 5	0.501 7	0.820 3	0.344 8	0.296 3	0.703 4	0.428 6	0.632 6	0.823 2
S5	0.449 3	0.392 6	0.392 7	0.427 0	0.403 8	0.547 7	0.960 9	0.448 3	0.419 8	0.796 6	0.523 8	0.577 8	0.871 4
S6	0.510 0	0.594 0	0.414 9	0.471 9	0.255 9	0.598 7	1.000 0	0.517 2	0.271 6	0.762 7	0.523 8	0.585 0	0.655 9
S7	0.592 0	0.448 8	0.449 0	0.625 5	0.138 5	0.413 9	0.742 2	0.241 4	0.197 5	0.567 8	0.333 3	0.488 5	0.765 3
S8	0.174 0	0.157 7	0.158 1	0.000 0	0.305 2	0.626 3	0.351 6	0.086 2	0.259 3	0.466 1	0.142 9	0.103 7	0.546 6
S9	0.113 3	0.079 7	0.080 1	0.194 8	0.098 6	0.894 6	0.187 5	0.034 5	0.061 7	0.288 1	0.238 1	0.279 5	0.665 6
S10	0.138 0	0.151 8	0.151 7	0.325 8	0.138 5	0.841 1	0.171 9	0.069 0	0.148 1	0.372 9	0.095 2	0.000 0	0.710 6
S11	0.000 0	0.031 0	0.031 2	0.228 5	0.000 0	1.000 0	0.273 4	0.000 0	0.000 0	0.059 3	0.000 0	0.309 8	0.234 7
S12	0.054 7	0.000 0	0.000 0	0.149 8	0.054 0	0.939 0	0.000 0	0.034 5	0.086 4	0.000 0	0.047 6	0.239 2	0.000 0
S13	0.890 0	0.804 5	0.804 3	0.633 0	0.861 5	0.111 2	0.757 8	0.931 0	0.691 4	0.423 7	0.476 2	0.933 7	0.938 9
S14	0.942 7	0.906 0	0.905 6	1.000 0	1.000 0	0.175 6	0.382 8	0.793 1	0.753 1	0.661 0	0.523 8	0.768 0	0.736 3
S15	0.838 0	0.952 2	0.951 9	0.715 4	0.762 9	0.075 3	0.875 0	0.862 1	0.814 8	0.245 8	0.904 8	0.747 8	0.868 2
S16	1.000 0	1.000 0	1.000 0	0.943 8	0.950 7	0.000 0	0.570 3	1.000 0	1.000 0	0.474 6	0.666 7	1.000 0	1.000 0
S17	0.785 3	0.854 9	0.854 4	0.812 7	0.899 1	0.234 1	0.078 1	0.706 9	0.876 5	0.211 9	1.000 0	0.598 0	0.990 4
S18	0.646 7	0.595 6	0.723 2	0.764 0	0.809 9	0.276 8	0.710 9	0.637 9	0.617 3	0.330 5	0.619 0	0.806 9	0.935 7

表 7 规格化处理结果

Table 7 Results of raw data normalization

编号	仙茅 苷乙	苔黑酚龙 胆二糖苷	苔黑酚葡 萄糖苷	苔黑素	2,6-二甲氧 基苯甲酸	仙茅苷	仙茅木 酚素	豆甾醇	胡萝 卜苷	$\beta$ -谷 甾醇	浸出物	总灰分	酸不溶 性灰分
S1	0.812 8	0.969 2	0.970 6	0.860 2	0.946 4	0.903 9	1.028 9	0.842 2	1.116 5	1.026 6	0.996 2	0.980 5	0.988 2
S2	0.864 0	0.892 1	0.893 4	0.933 9	1.048 1	0.969 1	1.184 4	0.972 7	1.055 8	1.313 7	1.034 5	0.901 1	1.235 3
S3	0.896 5	1.007 4	1.009 0	0.879 3	0.992 8	0.916 5	1.291 5	1.079 5	0.716 0	1.435 8	0.996 2	0.991 6	1.052 9
S4	1.076 6	0.990 2	0.991 6	1.024 0	0.916 3	1.026 7	1.168 3	0.937 1	0.873 8	1.184 5	0.996 2	0.916 4	0.788 2
S5	0.965 0	0.956 4	0.957 8	0.953 0	0.967 7	1.056 8	1.264 7	1.008 3	0.995 1	1.263 5	1.021 7	0.969 4	0.700 0
S6	1.025 5	1.059 2	0.969 1	0.985 8	0.888 7	1.090 3	1.291 5	1.055 8	0.849 5	1.234 7	1.021 7	0.962 4	1.094 1
S7	1.107 2	0.985 1	0.986 6	1.097 8	0.825 9	0.969 1	1.114 7	0.866 0	0.776 7	1.069 6	0.970 6	1.055 7	0.894 1
S8	0.690 5	0.836 3	0.837 6	0.641 7	0.915 0	1.108 4	0.846 7	0.759 2	0.837 4	0.983 5	0.919 5	1.427 6	1.294 1
S9	0.630 0	0.796 5	0.797 7	0.783 7	0.804 6	1.284 3	0.734 2	0.723 6	0.643 2	0.832 7	0.945 1	1.257 7	1.076 5
S10	0.654 6	0.833 3	0.834 3	0.879 3	0.825 9	1.249 2	0.723 5	0.747 3	0.728 2	0.904 5	0.906 8	1.527 9	0.994 1
S11	0.517 0	0.771 6	0.772 6	0.808 3	0.751 9	1.353 4	0.793 1	0.699 9	0.582 5	0.638 9	0.881 2	1.228 4	1.864 7
S12	0.571 5	0.755 7	0.756 7	0.751 0	0.780 7	1.313 4	0.605 6	0.723 6	0.667 5	0.588 7	0.894 0	1.296 7	2.294 1
S13	1.404 3	1.166 8	1.168 5	1.103 2	1.212 5	0.770 7	1.125 4	1.340 5	1.262 1	0.947 6	1.008 9	0.625 3	0.576 5
S14	1.456 8	1.218 7	1.220 4	1.370 8	1.286 6	0.812 9	0.868 2	1.245 6	1.322 8	1.148 6	1.021 7	0.785 5	0.947 1
S15	1.352 4	1.242 3	1.244 1	1.163 3	1.159 8	0.747 1	1.205 8	1.293 0	1.383 5	0.796 8	1.123 9	0.805 0	0.705 9
S16	1.513 9	1.266 7	1.268 7	1.329 9	1.260 2	0.697 8	0.996 8	1.387 9	1.565 5	0.990 7	1.060 0	0.561 3	0.464 7
S17	1.299 9	1.192 6	1.194 2	1.234 3	1.232 6	0.851 3	0.659 2	1.186 2	1.444 2	0.768 1	1.149 4	0.949 9	0.482 4
S18	1.161 7	1.060 1	1.127 0	1.198 8	1.184 9	0.879 2	1.093 2	1.138 8	1.189 3	0.868 6	1.047 3	0.747 9	0.582 4

表 8 仙茅的相对贴适度

Table 8 Relative closeness of *Curculiginis Rhizoma*

编号	$d_i^+$	$d_i^-$	$r_{ib}$	$r_{is}$	$E_i^+$	$E_i^-$	$\gamma_i$	排序
S1	0.650 6	0.496 2	0.630 7	0.712 0	0.563 5	0.681 3	0.452 7	13
S2	0.674 2	0.553 6	0.700 4	0.664 1	0.627 0	0.669 2	0.483 7	12
S3	0.559 9	0.684 8	0.745 1	0.667 6	0.715 0	0.613 8	0.538 1	8
S4	0.534 1	0.636 8	0.680 9	0.675 0	0.658 9	0.604 6	0.521 5	10
S5	0.569 8	0.640 4	0.714 8	0.660 9	0.677 6	0.615 4	0.524 1	9
S6	0.530 6	0.684 5	0.737 8	0.640 1	0.711 2	0.585 4	0.548 5	7
S7	0.574 3	0.593 8	0.658 1	0.707 4	0.626 0	0.640 9	0.494 1	11
S8	0.820 4	0.375 9	0.614 4	0.831 1	0.495 2	0.825 8	0.374 9	15
S9	0.896 0	0.415 3	0.591 4	0.900 9	0.503 4	0.898 5	0.359 1	16
S10	0.844 5	0.417 6	0.632 8	0.855 2	0.525 2	0.849 9	0.381 9	14
S11	0.956 6	0.446 9	0.614 0	0.991 0	0.530 5	0.973 8	0.352 7	17
S12	1.000 0	0.407 1	0.636 2	1.000 0	0.521 7	1.000 0	0.342 8	18
S13	0.441 5	0.857 1	0.826 5	0.651 8	0.841 8	0.546 7	0.606 3	4
S14	0.417 4	0.929 2	0.921 0	0.586 7	0.925 1	0.502 1	0.648 2	1
S15	0.451 4	0.945 0	0.908 0	0.611 7	0.926 5	0.531 6	0.635 4	3
S16	0.458 4	1.000 0	1.000 0	0.653 6	1.000 0	0.556 0	0.642 7	2
S17	0.527 0	0.825 5	0.865 6	0.653 0	0.845 6	0.590 0	0.589 0	5
S18	0.464 0	0.744 4	0.752 7	0.645 1	0.748 6	0.554 6	0.574 4	6

可见 18 批仙茅样品的相对贴附度在 0.342 8~0.648 2, 不同产地仙茅样品质量存在显著差异, 其中编号 S14 的仙茅样品的质量最优。

### 3 讨论

#### 3.1 色谱条件的筛选优化

预试验时, 首先对 HPLC 法检测波长进行了确定: 检测指标的仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷和  $\beta$ -谷甾醇分属酚酸类、木脂素类、三萜类、甾醇类, 所含化学基团不同, 最大吸收波长不尽相同。对 10 个成分在 200~400 nm 进行光谱扫描, 结果显示仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷和仙茅木酚素在 285 nm 附近有较大的紫外吸收, 豆甾醇、胡萝卜苷和  $\beta$ -谷甾醇则在 205 nm 处有较大的吸收, 故选择 285、205 nm 作为检测波长。对 HPLC 系统进行考察: 以乙腈为有机相, 水相选择不同浓度的磷酸溶液 (0.05%、0.1%、0.15%、0.2%) 和水, 结果乙腈-0.2%磷酸溶液运行时, 所得 10 个指标色谱峰峰形和分离度均较好, 故选择此为流动相。

#### 3.2 试样处理方法的确定

预试验对供试品溶液处理方法进行了优化: 首先对比了超声和加热回流, 结果发现加热回流提取时 10 个指标成分提取率更高。在此基础上筛选和提取溶剂、提取时间, 发现 50%甲醇加热回流 60 min 得到的供试品色谱图, 峰容量大, 基线噪音小, 故选择该提取条件作为处理方法。

#### 3.3 结果分析

本实验建立了 7 个省区 18 批仙茅中 10 个成分定量分析方法, 批间仙茅中各成分的质量分数稍有波动, 其中仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇的质量分数依次在 0.778~2.317、1.763~2.996、5.763~9.831、0.229~0.516、0.599~1.039、1.273~2.469、0.113~0.249、0.059~0.119、0.048~0.132、0.082~0.205 mg/g, 其中仙茅苷乙和胡萝卜苷的质量分数波动较大, 但仙茅苷的质量分数均符合《中国药典》2020 年版一部仙茅项下规定 (仙茅苷不得少于 0.10%)。浸出物、总灰分和酸不溶性灰分对药材质量影响较大, 本实验结合《中国药典》2020 年版附录对 18 批仙茅的浸出物、总灰分和酸不溶性灰分

进行了检测, 结果除个别批次外, 大部分批次均符合规定 (浸出物 $\geq$ 7.0%, 总灰分 $\leq$ 10.0%, 酸不性灰分 $\leq$ 2.0%), 个别批次出现不符合规定, 可能与其产地土壤、气候、生长年限等有关。本实验以 HPLC-QAMS 法检测了仙茅苷乙、苔黑酚龙胆二糖苷、苔黑酚葡萄糖苷、苔黑素、2,6-二甲氧基苯甲酸、仙茅苷、仙茅木酚素、豆甾醇、胡萝卜苷、 $\beta$ -谷甾醇, 涉及到酚苷类、木脂素类和三萜类甾醇类, 更能体现仙茅的整体质量。检测数据较多, 为更直观地评价样品质量, 利用化学计量学及加权 TOPSIS 和 GRA 融合技术对检测数据进行了分析, 结果以编号 S14 的仙茅样品的相对贴附度最大, 表明该批仙茅样品的质量最优。

综上, 本实验采用 HPLC-QAMS 法结合化学计量学评价了 18 批不同产地仙茅的质量, 所建方法简单、检测周期短, 利于推广, 能较全面地评价仙茅的质量。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

#### 参考文献

- [1] 罗进芳, 黄瑶瑶, 周涛, 等. 经典名方中仙茅的本草考证 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, 30(14): 199-208.
- [2] 朱新焰, 左应梅, 冯人和, 等. 基于重金属及有害元素对不同产地仙茅的质量评价 [J]. 中华中医药学刊, 2024, 42(6): 65-68.
- [3] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 105.
- [4] 陈娟, 郭小红, 张小琼, 等. 仙茅化学成分、药理与毒理作用研究进展 [J]. 中华中医药杂志, 2021, 36(7): 4151-4158.
- [5] 周芳, 姚萌, 吴倩, 等. 仙茅的化学成分和药理活性研究进展 [J]. 中草药, 2020, 51(8): 2238-2247.
- [6] 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]. 中国药理学杂志, 2021, 56(4): 285-292.
- [7] 张圣苗, 杨华俊, 谢姣, 等. 一测多评、化学模式识别及加权 TOPSIS 模型相结合的润燥止痒胶囊质量差异性评价 [J]. 中草药, 2024, 55(14): 4711-4721.
- [8] Pandey R K, Panda S S. Optimization of multiple quality characteristics in bone drilling using grey relational analysis [J]. *J Orthop*, 2014, 12(1): 39-45.
- [9] 邓雪莉. 仙茅化学成分及质量标准提升研究 [D]. 上海: 上海中医药大学, 2019.
- [10] 王树生, 杨军文, 邓重梨, 等. 仙茅有效成分含量与土壤因子相关性研究 [J]. 中国野生植物资源, 2023, 42(9): 53-60.
- [11] 朱子冬, 李仁爱, 鲁泽立, 等. 西康扁桃仁中  $\beta$ -谷甾醇

- 检测方法的建立 [J]. 北京城市学院学报, 2024(2): 102-107.
- [12] 史丛晶, 白浩东, 李雨昕, 等. 基于熵权法结合灰色关联法和 TOPSIS 法的不同产地知母及盐知母质量评价研究 [J]. 中国现代应用药学, 2023, 40(7): 873-880.
- [13] 闫艳, 杜晨晖. 一测多评法在中药质量控制中的应用及研究进展 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2022, 24(6): 2378-2387.
- [14] 郑云枫, 李洋, 段伟萍, 等. 一测多评法测定黄芪中异黄酮及苷类成分 [J]. 中草药, 2021, 52(10): 3104-3111.
- [15] 中国药典 [S]. 四部. 2020: 232, 234.
- [16] 肖会敏, 杨旭, 黄新文, 等. 基于 HPLC 指纹图谱及多成分含量的化学模式识别法评价小血藤质量 [J]. 西北药学, 2022, 37(5): 1-7.
- [17] 张娜, 翁伟锋, 魏坤盛, 等. 基于灰色关联度与 TOPSIS 融合模型对不同产地广西郁金的质量评价 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(3): 137-145.

**[责任编辑 解学星]**