

多指标成分定量联合化学计量学评价猫爪草质量

杨金方¹, 侯毅¹, 周建行¹, 王海燕²

1. 郑州市第七人民医院 药学部, 河南 郑州 450000

2. 河南中医药大学 药学院, 河南 郑州 450046

摘要: **目的** 建立猫爪草中成分的 HPLC 法, 利用化学计量学、加权优劣解距离法、灰色关联度融合模型评价不同产地猫爪草质量。 **方法** 建立 HPLC 外标法测定猫爪草中没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-*O*-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、 β -谷甾醇, 并检测浸出物、总灰分和酸不溶性灰分, 结合化学计量学、加权优劣解距离法与灰色关联度融合模型对猫爪草质量进行综合评价。 **结果** 猫爪草中活性成分批次间质量分数差异较大。18 批猫爪草样品被分为 3 个类群, 对猫爪草分类和质量贡献较大的成分有小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、没食子酸、咖啡酸和 β -谷甾醇。不同产地猫爪草样品质量存在显著差异, 河南、安徽和江苏省产猫爪草的质量较优。 **结论** 所建方法简单、科学, 为猫爪草的质量控制提供参考。

关键词: 猫爪草; 小毛茛内酯; 穗花杉双黄酮; 没食子酸; 咖啡酸; 鞣花酸; 高效液相色谱; 化学计量学; 加权优劣解距离法; 灰色关联度分析法

中图分类号: R286.02

文献标志码: A

文章编号: 1674-5515(2025)01-0079-07

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2025.01.011

Quality of *Ranunculi Ternati Radix* by multi-index component quantification combined with chemometrics

YANG Jinfang¹, HOU Yi¹, ZHOU Jianhang¹, WANG Haiyan²

1. Department of Pharmacy, The 7th People's Hospital of Zhengzhou, Zhengzhou 450000, China

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

Abstract: Objective To establish an HPLC method for components in *Ranunculi Ternati Radix*, and to evaluate the quality of *Ranunculi Ternati Radix* from different origins by using the chemometrics, weighted TOPSIS, and grey correlation degree fusion model. **Method** The contents of gallic acid, caffeic acid, ellagic acid, 3,4-dimethoxybenzoic acid, protoanemonin, ternatolide, amentoflavone, 7-*O*-methylester, anemonine, stigmasterol, and β -sitosterol were determined by HPLC - external standard method. The extract, total ash, and acid-insoluble ash were detected. The quality of *Ranunculi Ternati Radix* was analyzed by chemometrics, weighted TOPSIS, and grey correlation degree fusion model. **Results** There were significant differences of active ingredients contents in *Ranunculi Ternati Radix* between different batches. The 18 batches of *Ranunculi Ternati Radix* samples were divided into three groups, and the components that contributed significantly to the classification and quality of *Ranunculi Ternati Radix* included ternatolide, 7-amentoflavone, gallic acid, caffeic acid, and β -sitosterol. There were significant differences in the quality of *Ranunculi Ternati Radix* samples from different origins, with Henan, Anhui, and Jiangsu Provinces producing better quality *Ranunculi Ternati Radix*. **Conclusion** The established method is simple and scientific, providing reference for the quality control of *Ranunculi Ternati Radix*.

Key words: *Ranunculi Ternati Radix*; ternatolide; 7-amentoflavone; gallic acid; caffeic acid; ellagic acid; HPLC; chemometrics; weighted TOPSIS; GRA

猫爪草是毛茛科小毛茛 *Ranunculus ternatus* Thunb. 的干燥块根, 为华南地区常用药材^[1], 主要分布于河南、安徽、广西、江苏、湖南、四川、云南、

贵州等省区, 主产于河南信阳、驻马店地区^[2-3], 具有化痰散结、解毒消肿的功效, 临床用于瘰癧痰核、疔疮肿毒、蛇虫咬伤的治疗^[4-6]。现代研究表明, 猫

收稿日期: 2024-09-11

基金项目: 河南省高等学校重点科研指导计划项目 (20B460010)

作者简介: 杨金方 (1991—), 男, 药师, 硕士, 研究方向为药物质量评价、临床药学。E-mail: uumo83@163.com

爪草具有抗肿瘤、护肝、治疗肺结核、抗炎、抑菌、提高免疫力、抗氧化等多种药理作用^[7-10]。猫爪草中所含化学成分复杂，主要含有黄酮、内酯、甾醇、有机酸等多种化学成分^[11-13]，其中没食子酸、咖啡酸、鞣花酸和 3,4-二甲氧基苯甲酸为有机酸类活性成分，可抑制多种肿瘤细胞；白头翁素、原白头翁素和小毛茛内酯为主要内酯类成分，抗菌作用较强，还可抑制肿瘤的发生、发展；穗花杉双黄酮和 7-*O*-甲基圣草酚为黄酮类成分，具有镇咳、祛痰、消炎作用；豆甾醇和 β -谷甾醇为甾醇类活性成分，可改善机体免疫功能，杀伤肿瘤细胞，抵抗肿瘤细胞增殖^[14]。猫爪草收载于《中国药典》2020 年版一部，该标准对性状、显微鉴别、理化鉴别、水分、总灰分、酸不溶性灰分和浸出物等理化项目制定了相应标准，但未对其药效成分进行定量研究。黄华靖等^[15]采用指纹图谱结合化学计量学评价猫爪草质量，以 4-[甲酰基-5-(羟甲基)-1*H*-吡咯-1-基]丁酸为定量指标，指标成分的药理作用不明确，对照品不易获得，方法的普及应用存在一定不足。杨鑫嵎等^[16]采用熵权-灰色关联分析法对猫爪草中酸不溶性灰分、水分、浸出物、总苷、多糖检测结果进行了分析，但未对其药效成分进行定量研究，难以全面体现该药材的整体质量。本研究选取猫爪草中没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-*O*-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、 β -谷甾醇作为定量指标，同时检测其浸出物、总灰分和酸不溶性灰分，并以化学计量学和加权优劣解距离法（TOPSIS）、灰色关联分析法（GRA）融合手段进行全面分析，评价猫爪草质量的区域差异性，以期猫爪草的质量控制提供依据。

1 材料

UltiMate 3000 型高效液相色谱仪，美国赛默飞世尔科技公司；BP211D 型分析天平，德国 Sartorius 公司。咖啡酸（批号 110885-201703，质量分数 99.7%）、穗花杉双黄酮（批号 111902-202304，质量分数 98.2%）、 β -谷甾醇（批号 110851-201909，质量分数 92.7%）、没食子酸（批号 110831-202407，质量分数 90.8%）和鞣花酸（批号 111959-201903，质量分数 88.8%）对照品购自中国食品药品检定研究院；白头翁素（批号 CFS202001，质量分数 98.9%）、豆甾醇（批号 CFS202301，质量分数 98.4%）对照品购自武汉天植生物技术有限公司；小毛茛内

酯对照品（批号 Bc4821，质量分数 99.2%）购自美国 Sigma 公司；7-*O*-甲基圣草酚（批号 TN3243-162481，质量分数 99.4%）、3,4-二甲氧基苯甲酸（批号 T3744-116859，质量分数 100.0%）、原白头翁素（批号 TN1158-33453，质量分数 98.6%）对照品购自上海陶术生物科技有限公司；乙腈、磷酸为 HPLC 试剂，其余试剂均为 AR 级；猫爪草药材经河南中医药大学药学院王海燕副教授鉴定为毛茛科植物小毛茛 *Ranunculus ternatus* Thunb. 的干燥块根，样品信息见表 1。

表 1 猫爪草药材来源信息

Table 1 Information on source of *Ranunculi Ternati Radix*

编号	采集地	采集时间	编号	采集地	采集时间
S1	贵州正安县	2023-03	S10	云南会泽县	2023-03
S2	贵州习水县	2023-03	S11	云南鹤庆县	2023-04
S3	贵州普定县	2023-04	S12	云南德钦县	2023-03
S4	湖南湘潭县	2023-03	S13	河南确山县	2023-04
S5	湖南桃江县	2023-03	S14	河南淮滨县	2023-05
S6	广西南丹县	2023-03	S15	安徽来安县	2023-04
S7	广西龙胜县	2023-03	S16	安徽金寨县	2023-04
S8	四川马边县	2023-05	S17	江苏金湖县	2023-04
S9	四川蓬溪县	2023-05	S18	江苏建湖县	2023-03

2 方法与结果

2.1 溶液的制备

2.1.1 供试品溶液的制备 取猫爪草粉末约 1.0 g，精密称定，加 70%甲醇 25 mL，称重，加热回流提取 45 min，冷却，补足加热回流过程中损失的质量，滤过，取续滤液，即得。

2.1.2 混合对照品溶液的制备 精密称取没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-*O*-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、 β -谷甾醇对照品，用 70%甲醇混匀，并制成各对照品质量浓度分别为 0.676、0.910、0.484、0.232、0.028、6.710、0.346、0.140、0.052、0.084、0.118 mg/mL 的混合对照品贮备液。精密吸取贮备液 1 mL，用 70%甲醇稀释 20 倍，混匀，即得。

2.2 色谱条件

Capcell Pak C₁₈ UG120 色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μ m）；流动相为乙腈（A）-0.2%磷酸，梯度洗脱（0~11 min，16.0% A；11~24 min，16.0%→35.0% A；24~41 min，35.0%→72.0% A；41~56

min, 72.0%→81.0% A; 56~65 min, 81.0%→16.0% A); 检测波长: 260 nm (0~41 min 检测没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮和 7-*O*-甲基圣草酚)、210 nm (41~65 min 检测白头翁素、豆甾醇和 β-谷甾醇); 体积流量 1.0 mL/min; 柱温 30 °C; 进样量 10 μL。

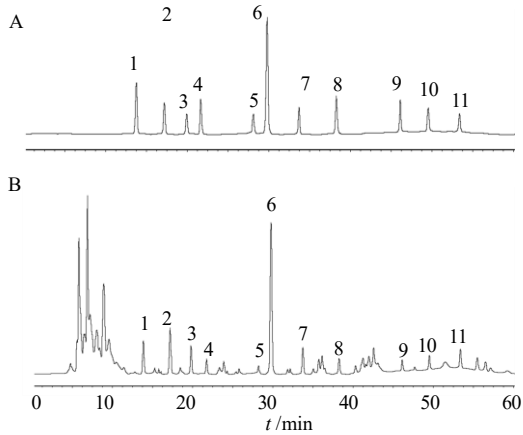
2.3 系统适用性试验

精密吸取混合对照品溶液和供试品溶液, 进样分析, 见图 1。混合对照品溶液、供试品溶液中指标成分的出峰顺序和保留时间基本相同, 各色谱峰分离度良好 (分离度>1.5)。

2.4 绘制标准曲线

精密吸取混合对照品贮备液, 稀释 4、10、20、40、100、200 倍, 得到没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-*O*-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、β-谷甾醇系列混合对照品溶液, 进样测定峰面积值。取质量浓度与相应的峰面积进行强制过原点绘制标准曲线, 得到 11 个成分的线性回归方程, 结果

11 个成分在各检测质量浓度范围内均呈良好的线性关系, 见表 2。



1-没食子酸, 2-咖啡酸, 3-鞣花酸, 4-3,4-二甲氧基苯甲酸, 5-原白头翁素, 6-小毛茛内酯, 7-穗花杉双黄酮, 8-7-*O*-甲基圣草酚, 9-白头翁素, 10-豆甾醇, 11-β-谷甾醇。

1-gallic acid, 2-caffeic acid, 3-ellagic acid, 4-3,4-dimethoxybenzoic acid, 5-protoanemonin, 6-ternatolide, 7-amentoflavone, 8-7-*O*-methyleiriodictyol, 9-anemonine, 10-stigmasterol, 11-sitosterol.

图 1 混合对照品 (A) 和猫爪草 (B) 的 HPLC 图谱
Fig. 1 HPLC chromatograms of mixed reference substances (A) and *Ranunculi Ternati Radix* (B)

表 2 11 种成分的线性关系

Table 2 Linear relationship of 11 components

成分	回归方程	R^2	线性范围/(μg·mL ⁻¹)
没食子酸	$Y=1.538\ 9\times10^6\ X-613.5$	0.999 4	3.38~169.00
咖啡酸	$Y=1.902\ 3\times10^6\ X+953.7$	0.999 1	4.55~227.50
鞣花酸	$Y=1.707\ 1\times10^6\ X+526.2$	0.999 7	2.42~121.00
3,4-二甲氧基苯甲酸	$Y=9.604\ 3\times10^5\ X-1\ 209.4$	0.999 8	1.16~58.00
原白头翁素	$Y=3.594\ 1\times10^5\ X+326.1$	0.999 2	0.14~7.00
小毛茛内酯	$Y=1.833\ 6\times10^6\ X-792.5$	0.999 3	33.55~1 677.50
穗花杉双黄酮	$Y=1.485\ 4\times10^6\ X+1\ 132.8$	0.999 9	1.73~86.50
7- <i>O</i> -甲基圣草酚	$Y=1.255\ 8\times10^6\ X+916.2$	0.999 3	0.70~35.00
白头翁素	$Y=8.579\ 2\times10^5\ X+525.9$	0.999 7	0.26~13.00
豆甾醇	$Y=7.981\ 6\times10^5\ X+1\ 034.6$	0.999 5	0.42~21.00
β-谷甾醇	$Y=1.036\ 7\times10^6\ X-597.2$	0.999 1	0.59~29.50

2.5 精密度试验

取混合对照品溶液, 连续进样 6 次, 结果没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-*O*-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、β-谷甾醇峰面积的 RSD 值分别为 1.04%、0.91%、1.13%、1.32%、1.51%、0.55%、1.26%、1.39%、1.56%、1.39%、1.27%。

2.6 稳定性试验

取猫爪草 (S1) 供试品溶液, 室温放置, 于制备后 0、2、4、8、12、18、24 h 进样, 结果没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-*O*-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、β-谷甾醇峰面积的 RSD 值分别为 1.21%、0.98%、1.36%、1.49%、1.81%、1.09%、

1.47%、1.55%、1.72%、1.68%、1.60%，表明猫爪草供试品溶液在 24 h 内稳定。

2.7 重复性试验

取猫爪草 (S1) 适量，平行称定 6 份，制备供试品溶液，进样，利用外标法计算质量分数，结果没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-*O*-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、 β -谷甾醇质量分数的 RSD 值分别为 1.59%、1.51%、1.66%、1.72%、1.97%、1.44%、1.65%、1.83%、1.96%、1.89%、1.82%。

2.8 回收率试验

取猫爪草 (S1) 粉末 9 份，每份约 0.5 g，精密称定，加入混合对照品溶液 (含没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-*O*-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、 β -谷甾醇 0.371、0.484、0.273、0.135、0.016、4.852、0.176、0.082、0.029、0.046、0.059 mg/mL) 0.8、1.0、1.2 mL，制备供试品溶液，进样测定峰面积值，计算得平均回收率分别为 99.86%、100.01%、98.93%、98.34%、97.29%、100.10%、97.92%、97.67%、96.91%、96.96%、97.49%，RSD 值分别为 0.78%、0.84%、1.20%、1.53%、0.99%、0.67%、1.22%、

1.39%、1.17%、1.10%、1.09%。

2.9 含量测定

取 18 批猫爪草 (S1~S18) 样品，分别制成供试品溶液，进样测定，采用外标法计算样品中没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-*O*-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、 β -谷甾醇的质量分数，结果分别为 0.470~1.376、0.752~1.458、0.422~0.707、0.224~0.443、0.016~0.044、7.111~12.262、0.269~0.431、0.121~0.258、0.030~0.080、0.070~0.120、0.071~0.173 mg/g，活性成分批次间质量分数差异较大。见表 3。

2.10 浸出物、总灰分和酸不溶性灰分测定

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、2302 进行测定，结果见表 4。

2.11 化学计量学分析

采用 SIMCA 14.1 软件，以 11 个成分、浸出物、总灰分和酸不溶性灰分测定结果为变量，对 18 批猫爪草样品进行主成分分析，结果提取出 2 个主成分，自变量拟合指数 (R^2_X) 为 0.866，以主成分 1 得分为横坐标，主成分 2 得分为纵坐标，构建 PCA

表 3 猫爪草中没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-*O*-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、 β -谷甾醇的测定结果 ($n=3$)

Table 3 Determination of gallic acid, caffeic acid, ellagic acid, 3,4-dimethoxybenzoic acid, protoanemonin, ternatolide, amentoflavone, 7-*O*-methylesteriodictyol, anemonine, stigmaterol, and β -sitosterol in *Ranunculi Ternati Herba* ($n=3$)

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	S17	S18
1	0.739	0.786	0.815	0.979	0.877	0.932	1.007	0.628	0.573	0.595	0.470	0.519	1.277	1.324	1.230	1.376	1.182	1.056
2	0.974	1.044	0.988	1.106	1.139	1.175	1.044	1.195	1.384	1.346	1.458	1.415	0.831	0.876	0.805	0.752	0.917	0.948
3	0.541	0.498	0.562	0.553	0.534	0.591	0.550	0.467	0.445	0.465	0.431	0.422	0.651	0.680	0.693	0.707	0.666	0.592
4	0.268	0.302	0.390	0.361	0.342	0.371	0.393	0.273	0.435	0.370	0.443	0.388	0.297	0.224	0.323	0.243	0.258	0.355
5	0.031	0.029	0.020	0.024	0.028	0.023	0.021	0.023	0.018	0.020	0.016	0.019	0.035	0.037	0.038	0.044	0.040	0.033
6	9.763	8.487	9.649	9.474	9.134	9.271	9.424	7.926	7.523	7.893	7.272	7.111	11.254	11.776	12.015	12.262	11.512	11.177
7	0.356	0.427	0.431	0.354	0.392	0.415	0.370	0.328	0.373	0.269	0.347	0.339	0.331	0.323	0.312	0.301	0.289	0.281
8	0.162	0.176	0.166	0.193	0.180	0.186	0.207	0.121	0.147	0.165	0.152	0.141	0.208	0.258	0.219	0.250	0.232	0.226
9	0.057	0.054	0.037	0.044	0.051	0.043	0.039	0.043	0.033	0.037	0.030	0.034	0.064	0.067	0.071	0.080	0.074	0.061
10	0.089	0.081	0.091	0.085	0.087	0.091	0.080	0.072	0.076	0.077	0.073	0.070	0.112	0.117	0.110	0.120	0.115	0.107
11	0.124	0.159	0.173	0.143	0.153	0.149	0.129	0.119	0.101	0.109	0.078	0.071	0.114	0.138	0.097	0.119	0.093	0.105

1-没食子酸，2-咖啡酸，3-鞣花酸，4-3,4-二甲氧基苯甲酸，5-原白头翁素，6-小毛茛内酯，7-穗花杉双黄酮，8-7-*O*-甲基圣草酚，9-白头翁素，10-豆甾醇，11- β -谷甾醇。

1-gallic acid, 2-caffeic acid, 3-ellagic acid, 4-3,4-dimethoxybenzoic acid, 5-protoanemonin, 6-ternatolide, 7-amentoflavone, 8-7-*O*-methylesteriodictyol, 9-anemonine, 10-stigmaterol, 11- β -sitosterol.

表 4 猫爪草中浸出物、总灰分和酸不溶性灰分的测定结果 (n=2)

Table 4 Results of extract, total ash, and acid-insoluble ash in *Ranunculi Ternati Radix* (n=2)

编号	浸出物/%	总灰分/%	酸不溶性灰分/%
S1	37.2	6.2	2.7
S2	37.9	6.8	1.8
S3	34.8	7.1	3.2
S4	35.1	6.4	2.1
S5	35.4	5.8	1.9
S6	30.9	5.3	2.7
S7	32.5	5.9	2.2
S8	29.1	8.1	4.5
S9	30.2	7.4	4.4
S10	28.5	8.9	3.9
S11	29.7	8.2	3.1
S12	28.3	7.6	3.5
S13	45.2	4.5	1.9
S14	46.7	5.2	1.7
S15	48.1	4.8	1.5
S16	45.9	5.1	1.6
S17	46.2	4.3	1.8
S18	47.8	6.2	2.4

得分图(图 2),结果所有数据点均在 95%置信区内,所有检测数据无异常。18 批猫爪草样品被分为 3 个类群,相邻产地呈现一定聚集性,可能与猫爪草产地的海拔、气候、土壤等生长环境有关。进一步运行 OPLS-DA 程序,结果模型参数 $R^2_X=0.959$ 、 $R^2_Y=0.841$ 、 $Q^2=0.804$,表明所建模型的预测程度和区分程度均较好(图 3)。OPLS-DA 分析后,通过变量投影重要性指标(VIP)筛选质量差异标记物,以 $VIP>1$ 为标准,筛选出对猫爪草分类和质量贡献较大的成分有 5 个,从大到小依次为小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、没食子酸、咖啡酸和 β -谷甾醇,见图 4。

2.12 构建检测数据的加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型

运用 Excel 2016 软件对 18 批猫爪草中 11 个成分、浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测结果进行数据处理。

2.12.1 加权 TOPSIS 分析模型 18 批猫爪草中的没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、

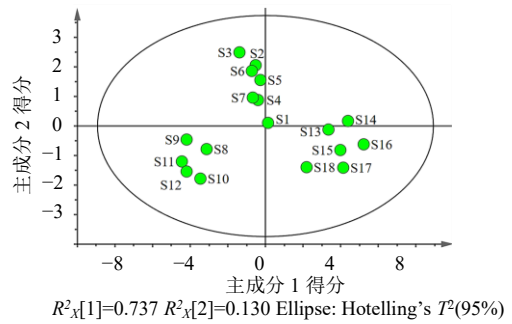


图 2 猫爪草的 PCA 得分图
Fig. 2 PCA score chart of *Ranunculi Ternati Radix*

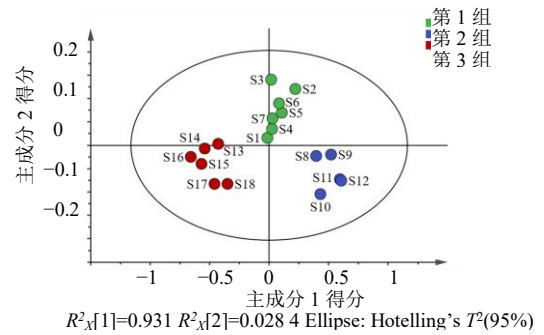
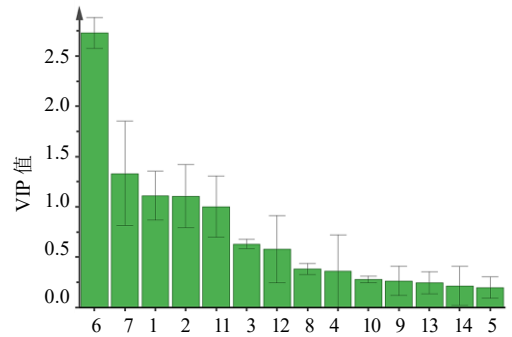


图 3 猫爪草的 OPLS-DA 得分图
Fig. 3 OPLS-DA score plot of *Ranunculi Ternati Radix*



6-小毛茛内酯, 7-穗花杉双黄酮, 1-没食子酸, 2-咖啡酸, 11- β -谷甾醇, 3-鞣花酸, 12-浸出物, 8-7-O-甲基圣草酚, 4-3,4-二甲氧基苯甲酸, 10-豆甾醇, 9-白头翁素, 13-总灰分, 14-酸不溶性灰分, 5-原白头翁素。
1-gallic acid, 2-caffeic acid, 3-ellagic acid, 4-3,4-dimethoxybenzoic acid, 5-protoanemonin, 6-ternatolide, 7-amentoflavone, 8-7-O-methylerythroidictyol, 9-anemonine, 10-stigmasterol, 11- β -sitosterol, 12-extract, 13-total ash, 14-acid-insoluble ash.

图 4 各指标的 VIP 值

Fig. 4 VIP value of each index

原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-O-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、 β -谷甾醇和浸出物为正向指标,总灰分和酸不溶性灰分负向指标,且各指标量纲不统一,需对原始数据进行同向化处

理,同向化公式分别为 $Y_{ij}=[X_{ij}-\min(x_j)]/[\max(x_j)-\min(x_j)]$ (正向指标)、 $Y_{ij}=[\max(x_j)-X_{ij}]/[\max(x_j)-\min(x_j)]$ (负向指标)。同向化后数据与化学计量学分析中各指标的 VIP 值 (1.110 9、1.107 1、0.632 7、0.363 6、0.196 1、2.729 5、1.333 8、0.383 3、0.264 2、0.278 3、1.002 3、0.579 1、0.245 8、0.213 4) 相乘得加权矩阵,以矩阵中每一指标的最大值为最优方案,最小值为最劣方案,根据正理想解距离 (D_b^+)、负理想解距离 (D_b^-)、相对贴近度 (J_b) 计算公式 $D_b^+=\sqrt{\sum_{c=1}^{14}(Z_{bc}-Z_c^+)^2}$ 、 $D_b^-=\sqrt{\sum_{c=1}^{14}(Z_{bc}-Z_c^-)^2}$ 、 $J_b=\frac{D_b^-}{D_b^++D_b^-}$ 分别计算 D_b^+ 、 D_b^- 和 J_b 值。

2.12.2 GRA 分析模型 因 18 批猫爪草中各指标量纲不统一,需按照公式 $Y_{ij}=Z_{ij}/Z_{vj}$ 对矩阵数据进行无量纲化处理。以处理后各指标的最大值为最优参

考序列,最小值为最差参考序列,按照相关公式

$$C_{jb}^i = \frac{\Delta_{\min} + \rho \Delta_{\max}}{|Y_{ij} - Y_{ij}| + \rho \Delta_{\max}}, \quad C_{js}^i = \frac{\Delta_{\min} + \rho \Delta_{\max}}{|Y_{ij} - Y_{ij}| + \rho \Delta_{\max}}, \quad R_{ib} = \frac{1}{14} \sum_{j=1}^{14} C_{jb}^i, \quad R_{is} = \frac{1}{14} \sum_{j=1}^{14} C_{js}^i$$

计算各评价单元相对于最优、最差参考序列关联系数 C_{jb}^i 和 C_{js}^i 、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})。

2.12.3 加权 TOPSIS 法与灰色关联度融合 对样品的参考序列欧氏距离和关联度进行无量纲化处理,并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})。由公式 $E_i^+ = \alpha d_i^- + \beta R_{ib}$ 、 $E_i^- = \alpha d_i^+ + \beta R_{is}$ 得到融合无量纲化后的欧氏距离和灰色关联度 E_i^+ 、 E_i^- ,其中取 $\alpha = \beta = 0.5$ 。再按照公式 $\gamma_i = E_i^+ / (E_i^+ + E_i^-)$ 计算综合相对贴近度 (γ_i),并根据 γ_i 对样品质量进行排序。结果见表 5。

表 5 18 批猫爪草样品的 d_i^+ 、 d_i^- 、 R_{ib} 、 R_{is} 、 E_i^+ 、 E_i^- 和 γ_i

Table 5 Results of d_i^+ 、 d_i^- 、 R_{ib} 、 R_{is} 、 E_i^+ 、 E_i^- and γ_i of 18 batches of *Ranunculi Ternati Radix*

编号	d_i^+	d_i^-	R_{ib}	R_{is}	E_i^+	E_i^-	γ_i	排序
S1	0.598 7	0.566 7	0.652 2	0.739 3	0.609 5	0.669 0	0.476 7	12
S2	0.698 9	0.595 1	0.708 0	0.746 5	0.651 6	0.722 7	0.474 1	13
S3	0.551 2	0.717 3	0.770 1	0.712 3	0.743 7	0.631 8	0.540 7	7
S4	0.569 5	0.593 3	0.676 5	0.722 8	0.634 9	0.646 2	0.495 6	10
S5	0.593 8	0.607 2	0.688 4	0.722 6	0.647 8	0.658 2	0.496 0	9
S6	0.562 7	0.663 2	0.716 4	0.720 6	0.689 8	0.641 7	0.518 1	8
S7	0.583 6	0.586 4	0.669 8	0.759 9	0.628 1	0.671 8	0.483 2	11
S8	0.862 1	0.344 4	0.658 5	0.894 1	0.501 5	0.878 1	0.363 5	17
S9	0.893 7	0.447 2	0.717 0	0.878 4	0.582 1	0.886 1	0.396 5	14
S10	0.916 3	0.358 5	0.683 1	0.890 8	0.520 8	0.903 6	0.365 6	15
S11	0.970 8	0.423 8	0.690 4	0.977 4	0.557 1	0.974 1	0.363 8	16
S12	1.000 0	0.387 1	0.636 5	1.000 0	0.511 8	1.000 0	0.338 5	18
S13	0.462 3	0.836 3	0.800 4	0.705 1	0.818 4	0.583 7	0.583 7	4
S14	0.418 2	0.938 6	0.914 8	0.692 8	0.926 7	0.555 5	0.625 2	1
S15	0.488 6	0.937 8	0.870 3	0.714 4	0.904 1	0.601 5	0.600 5	3
S16	0.497 1	1.000 0	1.000 0	0.712 4	1.000 0	0.604 8	0.623 1	2
S17	0.520 2	0.849 8	0.845 2	0.737 2	0.847 5	0.628 7	0.574 1	5
S18	0.536 5	0.779 6	0.791 0	0.672 8	0.785 3	0.604 7	0.565 0	6

表 5 显示 18 批猫爪草样品综合相对贴近度为 0.338 5~0.625 2,印证了不同产地猫爪草样品质量存在显著差异。加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型样品聚类结果与 PCA 结果一致,其中 S13~S18 的排序靠前,表明河南、安徽和江苏省产猫爪草的质量较优。

3 讨论

3.1 提取条件的选择

选择没食子酸、咖啡酸、鞣花酸、3,4-二甲氧基苯甲酸、原白头翁素、小毛茛内酯、穗花杉双黄酮、7-O-甲基圣草酚、白头翁素、豆甾醇、 β -谷甾醇的提取率为指标,考察了超声提取和加热回流、不同体

积分数甲醇溶液（30%甲醇、50%甲醇、70%甲醇和100%甲醇）和时间（30、45、60 min），结果70%甲醇加热回流45 min得到的供试品溶液，杂质少，色谱图基线较平，11个指标成分提取率最大。

3.2 流动相的选择

实验考察了4种流动相系统乙腈-水、乙腈-0.05%磷酸溶液、乙腈-0.1%磷酸溶液、乙腈-0.2%磷酸溶液，结果乙腈-0.2%磷酸溶液系统运行时，11个成分分离效果最好，基线较平稳。

本实验利用化学计量学、加权 TOPSIS 法与 GRA 融合模型对18批猫爪草中11个成分、浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测结果进行评价分析，其中11个成分涉及到有机酸类、内酯类、黄酮类和甾醇类化合物，较以往文献更能全面体现猫爪草的内在质量。结果显示河南、安徽产猫爪草的质量较优，为猫爪草道地性研究指明了方向。本实验采用多指标定量法结合化学计量学、加权 TOPSIS 和 GRA 融合技术评价了不同产地猫爪草的质量，所建方法简单、科学，为猫爪草的质控提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 333.

[2] 谢艳萍, 杨刚刚, 张兴旺. 基于 MaxEnt 模型对重要药用植物猫爪草潜在适生区的预测 [J]. 安徽农业科学, 2022, 50(1): 183-186.

[3] 黄华靖. 中药猫爪草的药学研究 [D]. 广州: 广州中医药大学, 2022.

[4] 刘莉, 王风云, 韩亮. 中药猫爪草的研究进展 [J]. 广东药科大学学报, 2020, 36(1): 140-144.

[5] 花娇娇, 耿晓桐, 刘琦. 猫爪草化学成分及药理作用研究进展综述 [J]. 品牌与标准化, 2023(3): 112-114.

[6] 罗伟, 杨立军, 班佳雯, 等. 猫爪草的成分、药理及栽培技术研究进展 [J]. 广州化工, 2022, 50(21): 24-26.

[7] 黄重铭, 彭慧婷, 林晓彤, 等. 基于网络药理学探讨猫爪草治疗肺癌的作用机制 [J]. 广东药科大学学报, 2021, 37(2): 90-97.

[8] 刘媛, 陈洁, 孙辉, 等. 基于网络药理学的猫爪草治疗结核病作用机制研究 [J]. 山东科学, 2021, 34(6): 51-61.

[9] 闫浩利, 王雯丽, 罗峰, 等. 猫爪草的提取工艺、药理作用及临床研究进展 [J]. 中医研究, 2020, 33(11): 78-80.

[10] 黄华靖, 江洁怡, 肖观林, 等. 猫爪草的化学成分、药理作用研究进展及其质量标志物的预测分析 [J]. 中药材, 2022, 45(3): 752-759.

[11] 黄华靖, 江洁怡, 肖观林, 等. UPLC-Q-TOF-MS 法分析猫爪草化学成分 [J]. 中成药, 2022, 44(7): 2405-2409.

[12] 江洁怡, 黄华靖, 肖观林, 等. 中药猫爪草的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2023, 58(20): 1864-1868.

[13] 花娇娇, 杨立军, 姬永庆, 等. 猫爪草化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中南农业科技, 2024, 45(6): 243-253.

[14] 刘冬, 杨静, 江前前. 基于网络药理学和分子对接研究猫爪草治疗乳腺癌的作用机制 [J]. 医学信息, 2023, 36(24): 20-25.

[15] 黄华靖, 毕晓黎, 江洁怡, 等. 基于 UPLC 指纹图谱和化学计量法的猫爪草质量评价研究 [J]. 中药材, 2023, 46(7): 1720-1724.

[16] 杨鑫嵎, 刘宁, 吴金伟, 等. 基于熵权-灰色关联分析法对不同产地猫爪草的质量评价 [J]. 中南农业科技, 2024, 45(7): 91-93.

【责任编辑 解学星】