

多指标成分定量联合化学计量学评价不同产地独脚金质量

曹 勇^{1,2}, 陆以云³, 杨 波^{1,2}

1. 首都医科大学附属北京友谊医院 药剂科, 北京 100050

2. 首都医科大学 第二临床医学院, 北京 100050

3. 中国食品药品检定研究院 中药民族药检定所, 北京 100050

摘 要: **目的** 采用化学计量学、加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型评价不同产地独脚金的质量差异。**方法** 采用 HPLC 法测定独脚金中木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚苷、 β -谷甾醇, 同时检测水溶性浸出物、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分, 对结果进行 PCA 和 OPLS-DA 分析, 挖掘影响产品质量的差异性标志物。建立加权 TOPSIS 与 GRA 融合模型, 对不同产地独脚金质量进行综合评价。**结果** 18 批独脚金批次间差异较大, PCA 结果显示 18 批独脚金聚为 3 类, OPLS-DA 分析从 13 个变量中筛选出 4 个差异性标志物。加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型显示 18 批样品的综合相对贴度在 0.293 1~0.665 8, 以 S14 综合相对贴度最高。**结论** 所建方法分析用时短, 结果准确, 可用于独脚金多指标成分定量控制和质量评价。

关键词: 独脚金; 木犀草素; 芹菜素; 高效液相色谱; PCA; OPLS-DA; 加权 TOPSIS; 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)02-0341-08

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2025.02.010

Quality evaluation of *Striga asiatica* from different producing areas by multi-index component quantification combined with chemometrics

CAO Yong^{1,2}, LU Yiyun³, YANG Bo^{1,2}

1. Department of Pharmacy, Beijing Friendship Hospital, Capital Medical University, Beijing 100050, China

2. The Second Clinical Medical College of Capital Medical University, Beijing 100050, China

3. Institute of Traditional Chinese Medicine National Drug Testing, National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China

Abstract: **Objective** To evaluate the quality difference of *Striga asiatica* from different producing areas by chemometrics, weighted TOPSIS, and grey correlation degree fusion model. **Methods** The contents of luteolin, apigenin, chrysoeriol, diosmetin, acacetin, verbascoside, isoacteoside, aucubin and β -sitosterol in *S. asiatica* were simultaneously determined by HPLC. At the same time, the water-soluble extract, alcohol-soluble extract, total ash, and acid-insoluble ash were detected. PCA and OPLS-DA were used to analyze the quantitative detection results, and the differential markers affecting product quality were excavated. A weighted TOPSIS and GRA fusion model was established to comprehensively evaluate the quality of *S. asiatica* from different producing areas. **Results** There was a large difference among 18 batches of *S. asiatica*. PCA results showed that *S. asiatica* were clustered into 3 categories. OPLS-DA analysis screened 4 differential markers from 13 variables. The fusion model of weighted TOPSIS and grey correlation degree showed that the comprehensive relative closeness of 18 batches of samples was between 0.293 1 and 0.665 8, and the comprehensive relative closeness of S14 was the highest. **Conclusion** The established method is convenient and accurate, and can be used for quantitative control and quality evaluation for *S. asiatica*.

Key words: *Striga asiatica*; luteolin; apigenin; HPLC; PCA; OPLS-DA; weighted TOPSIS; GRA

独脚金是玄参科植物独脚金 *Striga asiatica* (L.) O. Ktze. 的干燥全草, 主要分布于我国广东、广西、云南、福建、贵州、江西、湖南、台湾等地, 亚洲热带和非洲热带广布^[1-2], 可健脾消积、清热杀

收稿日期: 2024-08-28

基金项目: 国家中医药管理局全国中药特色技术传承人才培养项目[国中医药人教函(2023)96号]

作者简介: 曹 勇(1980—), 男, 主管中药师, 本科, 研究方向为儿童用药。E-mail: jtvbgt@163.com

虫，主要含黄酮类、糖苷类和甾醇类等成分^[3-4]，主治小儿伤食、疳积黄肿、夜盲、夏季热、泄泻、黄疸肝炎、喉痒、咳嗽^[5-6]。现代医学研究表明，独脚金具有抗炎镇痛、抗氧化作用^[7-9]。独脚金收录于地方标准^[10-11]，因此建立一种多种指标成分定量，对其质量控制和评价具有指导意义。化学计量学分析方法通过对复杂数据进行降维处理，预测精度高^[12-13]。加权 TOPSIS 法统筹考虑每个变量的重要性，将多维转化为一维，对各个变量合理赋权，避免了主观确定权重的随意性，使其与实际情况的符合程度更高^[14]。灰色关联度分析（GRA）法是分析各变量间相互关系的一种方法^[15]，根据灰色关联度的大小评价质量优劣，结果科学直观^[16-17]。本研究采用 HPLC 法对独脚金样品中木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚苷、β-谷甾醇进行测定，并同时检测水溶性浸出物、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分，以检测数据为变量，利用于化学计量学、加权 TOPSIS 和 GRA 融合技术进行 18 批独脚金样品质量差异性和优劣性评价，为独脚金的质量控制和道地性研究提供参考。

1 仪器与材料

BSA224S-CW 电子分析天平（北京赛多利斯公司）；H-Class 高效液相色谱仪（美国 Waters 公司）；SCQ-250 型超声波提取仪（上海申波超声公司）。

芹菜素、桃叶珊瑚苷、毛蕊花糖苷、香叶木素、木犀草素和 β-谷甾醇对照品购自中国食品药品检定研究院，批号分别为 111901-202205、111761-202102、111530-202315、111788-202102、111520-202107、110851-201909，质量分数依次为 98.4%、98.4%、97.6%、96.4%、96.3%和 92.7%；金圣草素、金合欢素、异毛蕊花糖苷对照品购自武汉天植生物技术有限公司，批号为 CFS201501、CFS201501、CFS201402，质量分数分别为 98.3%、98.0%、98.0%；乙腈、磷酸为德国 Merck 公司 HPLC 试剂，其余试剂为分析纯。

独脚金药材经中国食品药品检定研究院杨波药师鉴定为正品，其信息见表 1。

2 方法与结果

2.1 指标成分的 HPLC 法测定

2.1.1 对照品溶液的制备 精密称取各对照品适量，用 75%甲醇超声溶解，制成含木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、

表 1 独脚金药材信息

Table 1 Information of *Striga asiatica*

编号	采集地	采集时间	编号	采集地	采集时间
S1	福建顺昌县	202310	S10	江西南城县	202307
S2	福建上杭县	202308	S11	江西定南县	202309
S3	贵州榕江县	202306	S12	江西吉水县	202309
S4	贵州贞丰县	202307	S13	广西永福县	202308
S5	云南泸水市	202307	S14	广西柳城县	202306
S6	云南景谷县	202309	S15	广西田东县	202307
S7	云南砚山县	202309	S16	广东和平县	202308
S8	湖南衡南县	202310	S17	广东新兴县	202309
S9	湖南蓝山县	202308	S18	广东怀集县	202308

异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚苷和 β-谷甾醇 0.174、2.130、0.112 g、0.236、0.068、0.370、0.192、0.430、0.036 mg/mL 的混合对照品贮备液。精密吸取混合对照品贮备液 2.5 mL，置 50 mL 量瓶中，用 75%甲醇稀释至刻度，摇匀，即得。

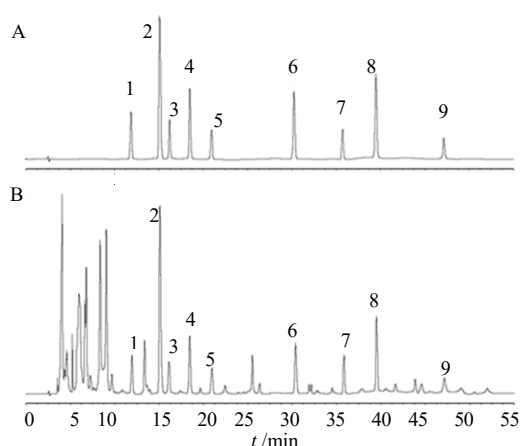
2.1.2 供试品溶液的制备 取独脚金粉末约 0.5 g，精密称定，置锥形瓶中，精密加 75%甲醇 25 mL，称定质量，超声提取 20 min，冷却，补足质量，滤过，即得。

2.1.3 色谱条件 J'Sphere H80 色谱柱（250 mm×4.6 mm，5 μm），流动相为乙腈（A）- 0.2%磷酸，梯度洗脱（0~10 min，16.0% A；10~24 min，16.0%→22.0% A；24~43 min，22.0%→35.0% A；43~49 min，35.0%→52.0% A；49~55 min，52.0%→16.0% A）；检测波长 210 nm；柱温 30 ℃；进样体积 10 μL，流量 1.0 mL/min。

2.1.4 专属性试验 取混合对照品溶液和独脚金供试品溶液进样测定，见图 1，结果显示供试品溶液与混合对照品溶液色谱图中各成分出峰顺序与保留时间相同，分离度良好。

2.1.5 绘制标准曲线 取混合对照品贮备液，分别用 75%甲醇稀释 200、100、40、20、10、8 倍，取 10 μL 进样，以峰面积为纵坐标，质量浓度为横坐标，绘制标准曲线，结果见表 2。

2.1.6 精密度试验 取独脚金（编号 S1）样品，制备供试品溶液，连续进样 6 次，结果木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚苷和 β-谷甾醇峰面积的 RSD 值依次为 1.52%、0.64%、1.59%、1.37%、1.63%、1.26%、1.43%、1.18%、1.71%。



1-木犀草素, 2-芹菜素, 3-金圣草素, 4-香叶木素, 5-金合欢素, 6-毛蕊花糖苷, 7-异毛蕊花糖苷, 8-桃叶珊瑚苷, 9-β-谷甾醇。

1-luteolin, 2-apigenin, 3-chrysoeriol, 4-diosmetin, 5-acacetin, 6-verbascoside, 7-isoacteoside, 8-aucubin, 9-β-sitosterol.

图 1 混合对照品 (A) 和独脚金 (B) 的 HPLC 图谱

Fig. 1 HPLC chromatograms mixed reference substances (A) and *Striga asiatica* sample (B)

2.1.7 稳定性试验 取独脚金 (编号 S1) 样品, 制备供试品溶液, 然后于制备后 0、4、8、12、16、20、24 h 进样测定, 结果木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚苷和 β-谷甾醇峰面积的 RSD 值依次为 1.74%、1.22%、1.78%、1.58%、1.83%、1.54%、1.62%、1.43%、1.82%, 结果表明独脚金供试品溶液 24 h 内稳定。

2.1.8 重复性试验 取独脚金 (编号 S1) 样品 6 份, 分别制成供试品溶液, 进样, 测定峰面积值, 结果木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚苷和 β-谷甾醇质量分数的 RSD 值依次为 1.82%、1.31%、1.86%、1.65%、1.93%、1.53%、1.71%、1.59%、1.94%。

2.1.9 回收率试验 取独脚金 (编号 S1) 样品粉末约 0.25 g, 精密称定, 分别精密加入混合对照品溶液 (含木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚

表 2 9 种成分的回归方程、线性范围

Table 2 Regression equations and linear ranges of 9 components

成分	回归方程	<i>r</i>	线性范围/(μg·mL ⁻¹)
木犀草素	$Y=1.209\ 5\times 10^6\ X+861.2$	0.999 7	0.87~21.75
芹菜素	$Y=1.127\ 2\times 10^6\ X-623.7$	0.999 1	10.65~266.25
金圣草素	$Y=9.586\ 3\times 10^5\ X+1\ 241.5$	0.999 5	0.56~14.00
香叶木素	$Y=1.721\ 6\times 10^6\ X+964.3$	0.999 6	1.18~29.50
金合欢素	$Y=8.167\ 2\times 10^5\ X+427.8$	0.999 3	0.34~8.50
毛蕊花糖苷	$Y=1.283\ 6\times 10^6\ X-611.2$	0.999 9	1.85~46.25
异毛蕊花糖苷	$Y=1.485\ 7\times 10^6\ X-1\ 025.5$	0.999 3	0.96~24.00
桃叶珊瑚苷	$Y=1.584\ 3\times 10^6\ X+748.9$	0.999 1	2.15~53.75
β-谷甾醇	$Y=3.641\ 9\times 10^5\ X-520.4$	0.999 6	0.18~4.50

苷、β-谷甾醇 0.097、1.625、0.056、0.142、0.037、0.192、0.103、0.247、0.018 mg/mL) 0.8、1.0、1.2 mL, 制备供试品溶液, 进样测定峰面积值, 计算得木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚苷、β-谷甾醇的平均回收率分别为 97.91%、100.19%、98.14%、99.98%、97.18%、99.77%、96.95%、100.02%、97.63%, RSD 值分别为 1.56%、0.84%、1.64%、0.93%、0.99%、0.88%、1.37%、0.95%、1.59%。

2.1.10 样品测定 对编号 S1~S18 的独脚金样品

制备供试品溶液, 进样, 记录峰面积, 采用外标法计算木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚苷、β-谷甾醇的质量分数, 结果见表 3。结果显示批次间差异较大, 特别是桃叶珊瑚苷, 相差近 3.6 倍, 这可能与产地的气候、环境、采收时间相关。

2.2 水溶性浸出物、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测

水溶性浸出物和醇溶性浸出物参照《中国药典》2020 年版四部 2201 浸出物测定法检测, 总灰

分和酸不溶性灰分参照《中国药典》2020 年版四部 2302 灰分测定法测定^[18], 结果见表 4。不同产地独脚金中水溶性浸出物、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分均存在一定的差异。

表 3 独脚金中指标成分的测定结果 (n=3)
Table 3 Determination results of components in *S. asiatica* (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	0.385	0.493	0.538	0.444	0.475	0.462	0.401	0.370	0.313	0.339	0.241	0.221	0.355	0.430	0.300	0.371	0.289	0.327
2	6.712	6.179	6.977	6.857	6.623	7.336	6.823	5.793	5.516	5.770	5.343	5.233	8.081	8.440	8.604	8.774	8.258	7.340
3	0.234	0.271	0.300	0.259	0.281	0.293	0.240	0.212	0.201	0.207	0.195	0.202	0.372	0.345	0.358	0.385	0.331	0.317
4	0.562	0.511	0.576	0.537	0.550	0.577	0.507	0.456	0.477	0.488	0.461	0.443	0.710	0.742	0.696	0.761	0.726	0.677
5	0.139	0.149	0.141	0.158	0.163	0.168	0.149	0.170	0.197	0.192	0.208	0.202	0.119	0.125	0.115	0.107	0.131	0.135
6	0.756	0.906	0.814	0.752	0.779	0.780	0.786	0.697	0.792	0.572	0.737	0.720	0.703	0.687	0.662	0.638	0.614	0.797
7	0.438	0.413	0.283	0.342	0.390	0.331	0.303	0.328	0.250	0.287	0.230	0.263	0.494	0.518	0.542	0.616	0.567	0.467
8	0.981	1.141	0.738	0.930	1.087	0.876	0.794	0.952	0.530	0.567	0.511	0.455	1.500	1.462	1.396	1.582	1.634	1.336
9	0.068	0.072	0.075	0.090	0.081	0.086	0.093	0.058	0.053	0.055	0.043	0.048	0.117	0.122	0.113	0.127	0.109	0.097

1-木犀草素, 2-芹菜素, 3-金圣草素, 4-香叶木素, 5-金合欢素, 6-毛蕊花糖苷, 7-异毛蕊花糖苷, 8-桃叶珊瑚苷, 9-β-谷甾醇。
1-luteolin, 2-apigenin, 3-chrysoeriol, 4-diosmetin, 5-acacetin, 6-verbascoside, 7-isoacteoside, 8-aucubin, 9-β-sitosterol.

表 4 独脚金中水溶性浸出物、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测结果 (n=2)

Table 4 Results of water soluble extract, alcohol-soluble extract, total ash, and acid-insoluble ash in *Striga asiatica* (n=2)

编号	浸出物/%		总灰分/%	酸不溶性灰分/%
	水溶性	醇溶性		
S1	20.6	11.8	17.3	9.3
S2	23.4	12.3	18.9	8.7
S3	22.1	10.9	16.4	8.9
S4	20.5	12.1	15.1	9.1
S5	23.7	13.5	18.2	9.1
S6	21.2	11.4	15.7	8.3
S7	22.9	12.7	17.5	9.4
S8	19.1	10.6	21.2	10.2
S9	18.5	9.8	19.6	10.5
S10	18.3	10.3	19.4	9.7
S11	19.2	11.5	20.1	10.9
S12	19.8	11.2	19.3	9.2
S13	24.6	13.4	13.5	8.7
S14	25.3	12.6	14.9	9.1
S15	23.7	14.1	13.2	8.2
S16	24.2	13.2	15.7	8.6
S17	26.8	14.5	15.6	9.0
S18	27.1	14.9	16.1	9.4

2.3 正交偏最小二乘方判别分析 (OPLS-DA)

以 18 批独脚金中木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚苷、β-谷甾醇质量分数以及水溶性浸出物、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测结果数据为变量,借助 SIMCA 14.1 软件对 18×13 矩阵数据进行 PCA 分析, 结果 18 批独脚金样品大致分成 3 组, 产区相邻的聚在一起, 同时所有数据点均在 95%置信区间内 (图 2)。

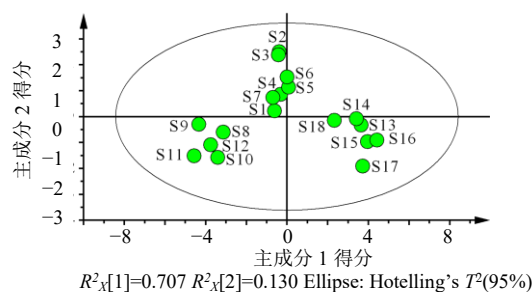


图 2 独脚金的 PCA 得分图
Fig. 2 PCA score plot of *S. asiatica*

继续采用 OPLS-DA 进行自动建模, 得到 18 批独脚金样品分析判别模型, 结果模型参数均大于 0.5^[19] ($R^2_X=0.929$ 、 $R^2_Y=0.831$ 、 $Q^2=0.768$), 提示建模成功, 所建模型稳定且预测能力好, 分析判别模型见图 3。

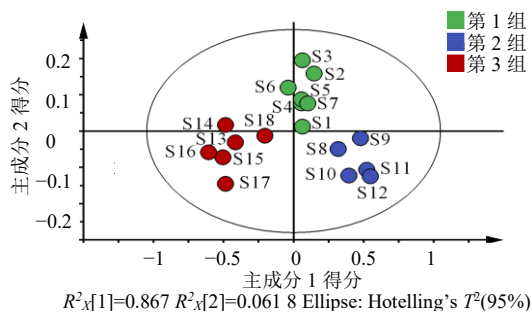


图 3 独脚金的 OPLS-DA 得分图

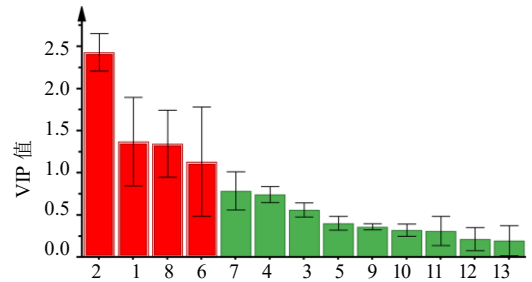
Fig. 3 OPLS-DA score diagram of *S. asiatica*

变量重要性投影值 (VIP) 代表每一个变量的重要性程度, 根据 VIP 数据分析^[20], VIP>1 的成分有成分 2 (芹菜素, VIP=2.432 9)、成分 1 (木犀草素, VIP=1.374 3)、成分 8 (桃叶珊瑚苷, VIP=1.348 2) 和成分 6 (毛蕊花糖苷, VIP=1.135 4), 表明上述 4 个组分可作为不同产地独脚金的质量差异因子 (图 4), 建议将化学识别模式筛选出的 4 个成分质量差异作为重点质量监控指标。

2.4 加权 TOPSIS 模型的建立

18 批独脚金中 9 个成分、水溶性浸出物、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测结果差异较

大, 且量纲不统一, 9 个成分、水溶性浸出物和醇溶性浸出物为越大越优型指标, 总灰分和酸不溶性灰分为越小越优型指标, 分别使用公式 $Y_{ij} = [X_{ij} - \min(x_j)] / [\max(x_j) - \min(x_j)]$ 、 $Y_{ij} = [\max(x_j) - X_{ij}] / [\max(x_j) - \min(x_j)]$ 对原始数据进行标准化处理^[20], 结果见表 5。



1-木犀草素, 2-芹菜素, 3-金圣草素, 4-香叶木素, 5-金合欢素, 6-毛蕊花糖苷, 7-异毛蕊花糖苷, 8-桃叶珊瑚苷, 9-β-谷甾醇, 10-水溶性浸出物, 11-总灰分, 12-醇溶性浸出物, 13-酸不溶性灰分。
1-luteolin, 2-apigenin, 3-chrysoeriol, 4-diosmetin, 5-acacetin, 6-verbascoside, 7-isoacteoside, 8-aucubin, 9-β-sitosterol, 10-water-soluble extract, 11-total ash, 12-ethanol-soluble extract, 13-acid-insoluble ash.

图 4 差异标志物的 VIP 值

Fig. 4 VIP value of differential markers

表 5 独脚金中变量数据归一化处理结果

Table 5 Normalized processing results of variable data in *S. asiatica*

编号	木犀草素	芹菜素	金圣草素	香叶木素	金合欢素	毛蕊花糖苷	异毛蕊花糖苷	桃叶珊瑚苷	β-谷甾醇	水溶性浸出物	醇溶性浸出物	总灰分	酸不溶性灰分
S1	0.517 4	0.417 7	0.205 3	0.374 2	0.316 8	0.550 9	0.538 9	0.446 1	0.297 6	0.261 4	0.392 2	0.487 5	0.592 6
S2	0.858 0	0.267 2	0.400 0	0.213 8	0.415 8	1.000 0	0.474 1	0.581 8	0.345 2	0.579 5	0.490 2	0.287 5	0.814 8
S3	1.000 0	0.492 5	0.552 6	0.418 2	0.336 6	0.724 6	0.137 3	0.240 0	0.381 0	0.431 8	0.215 7	0.600 0	0.740 7
S4	0.703 5	0.458 6	0.336 8	0.295 6	0.505 0	0.538 9	0.290 2	0.402 9	0.559 5	0.250 0	0.451 0	0.762 5	0.666 7
S5	0.801 3	0.392 5	0.452 6	0.336 5	0.554 5	0.619 8	0.414 5	0.536 0	0.4524	0.613 6	0.725 5	0.375 0	0.666 7
S6	0.760 3	0.593 9	0.515 8	0.421 4	0.604 0	0.622 8	0.261 7	0.357 1	0.511 9	0.329 5	0.313 7	0.687 5	0.963 0
S7	0.567 8	0.449 0	0.236 8	0.201 3	0.415 8	0.640 7	0.189 1	0.287 5	0.595 2	0.522 7	0.568 6	0.462 5	0.555 6
S8	0.470 0	0.158 1	0.089 5	0.040 9	0.623 8	0.374 3	0.253 9	0.421 5	0.178 6	0.090 9	0.156 9	0.000 0	0.259 3
S9	0.290 2	0.079 9	0.031 6	0.106 9	0.891 1	0.658 7	0.051 8	0.063 6	0.119 0	0.022 7	0.000 0	0.200 0	0.148 1
S10	0.372 2	0.151 7	0.063 2	0.141 5	0.841 6	0.000 0	0.147 7	0.095 0	0.142 9	0.000 0	0.098 0	0.225 0	0.444 4
S11	0.063 1	0.031 1	0.000 0	0.056 6	1.000 0	0.494 0	0.000 0	0.047 5	0.000 0	0.102 3	0.333 3	0.137 5	0.000 0
S12	0.000 0	0.000 0	0.036 8	0.000 0	0.940 6	0.443 1	0.085 5	0.000 0	0.059 5	0.170 5	0.274 5	0.237 5	0.629 6
S13	0.422 7	0.804 3	0.931 6	0.839 6	0.118 8	0.392 2	0.683 9	0.886 3	0.881 0	0.715 9	0.705 9	0.962 5	0.814 8
S14	0.659 3	0.905 7	0.789 5	0.940 3	0.178 2	0.344 3	0.746 1	0.854 1	0.940 5	0.795 5	0.549 0	0.787 5	0.666 7
S15	0.249 2	0.952 0	0.857 9	0.795 6	0.079 2	0.269 5	0.808 3	0.798 1	0.833 3	0.613 6	0.843 1	1.000 0	1.000 0
S16	0.473 2	1.000 0	1.000 0	1.000 0	0.000 0	0.197 6	1.000 0	0.955 9	1.000 0	0.670 5	0.666 7	0.687 5	0.851 9
S17	0.214 5	0.854 3	0.715 8	0.889 9	0.237 6	0.125 7	0.873 1	1.000 0	0.785 7	0.965 9	0.921 6	0.700 0	0.703 7
S18	0.334 4	0.595 0	0.642 1	0.735 8	0.277 2	0.673 7	0.614 0	0.747 2	0.642 9	1.000 0	1.000 0	0.637 5	0.555 6

以各变量的 VIP 值为权重^[20],与标准化处理后数据相乘得加权决策矩阵(表 6),以矩阵中变量最大值为最优向量,最小值为最劣向量,计算各变量到最优向量的距离(D_i^+)、到最劣向量的距离(D_i^-)。

表 6 加权矩阵
Table 6 Weighting matrix

编号	木犀草素	芹菜素	金圣草素	香叶木素	金合欢素	毛蕊花糖苷	异毛蕊花糖苷	桃叶珊瑚苷	β -谷甾醇	水溶性浸出物	醇溶性浸出物	总灰分	酸不溶性灰分
S1	0.711 1	1.016 2	0.115 7	0.279 2	0.128 7	0.625 5	0.425 5	0.601 4	0.108 5	0.084 6	0.085 7	0.153 0	0.117 3
S2	1.179 1	0.650 1	0.225 5	0.159 5	0.168 9	1.135 4	0.374 3	0.784 4	0.125 9	0.187 6	0.107 1	0.090 2	0.161 2
S3	1.374 3	1.198 2	0.311 5	0.312 0	0.136 7	0.822 7	0.108 4	0.323 6	0.138 9	0.139 8	0.047 1	0.188 3	0.146 6
S4	0.966 8	1.115 7	0.189 9	0.220 5	0.205 1	0.611 9	0.229 1	0.543 2	0.204 0	0.081 0	0.098 5	0.239 3	0.131 9
S5	1.101 2	0.954 9	0.255 1	0.251 1	0.225 2	0.703 7	0.327 2	0.722 6	0.164 9	0.198 7	0.158 4	0.117 7	0.131 9
S6	1.044 9	1.444 9	0.290 8	0.314 4	0.245 3	0.707 1	0.206 6	0.481 4	0.186 6	0.106 7	0.068 5	0.215 8	0.190 6
S7	0.780 3	1.092 4	0.133 5	0.150 2	0.168 9	0.727 5	0.149 3	0.387 6	0.217 0	0.169 3	0.124 2	0.145 2	0.110 0
S8	0.645 9	0.384 6	0.050 5	0.030 5	0.253 3	0.425 0	0.200 5	0.568 3	0.065 1	0.029 4	0.034 3	0.000 0	0.051 3
S9	0.398 8	0.194 4	0.017 8	0.079 8	0.361 9	0.747 9	0.040 9	0.085 7	0.043 4	0.007 4	0.000 0	0.062 8	0.029 3
S10	0.511 5	0.369 1	0.035 6	0.105 6	0.341 8	0.000 0	0.116 6	0.128 1	0.052 1	0.000 0	0.021 4	0.070 6	0.087 9
S11	0.086 7	0.075 7	0.000 0	0.042 2	0.406 1	0.560 9	0.000 0	0.064 0	0.000 0	0.033 1	0.072 8	0.043 2	0.000 0
S12	0.000 0	0.000 0	0.020 7	0.000 0	0.382 0	0.503 1	0.067 5	0.000 0	0.021 7	0.055 2	0.060 0	0.074 6	0.124 6
S13	0.580 9	1.956 8	0.525 1	0.626 4	0.048 2	0.445 3	0.539 9	1.194 9	0.321 2	0.231 8	0.154 2	0.302 1	0.161 2
S14	0.906 1	2.203 5	0.445 0	0.701 6	0.072 4	0.390 9	0.589 0	1.151 5	0.342 9	0.257 6	0.119 9	0.247 2	0.131 9
S15	0.342 5	2.316 1	0.483 6	0.593 6	0.032 2	0.306 0	0.638 2	1.076 0	0.303 8	0.198 7	0.184 1	0.313 9	0.197 9
S16	0.650 3	2.432 9	0.563 7	0.746 1	0.000 0	0.224 4	0.789 5	1.288 7	0.364 6	0.217 1	0.145 6	0.215 8	0.168 6
S17	0.294 8	2.078 4	0.403 5	0.664 0	0.096 5	0.142 7	0.689 3	1.348 2	0.286 5	0.312 8	0.201 3	0.219 7	0.139 3
S18	0.459 6	1.447 6	0.362 0	0.549 0	0.112 6	0.764 9	0.484 8	1.007 4	0.234 4	0.323 8	0.218 4	0.200 1	0.110 0

2.5 GRA 分析

由于 9 个成分、水溶性浸出物、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分数据不是统一的量纲,需按照相关公式对数据进行标准化处理^[19-20]。最优序列为标准化处理后每个变量的最大值,最差序列为最小值。再将分辨系数赋值 0.5,计算各变量相对于最优、最差序列关联系数,根据关联系数再计算各变量相对于最优、最差序列的关联度,结果见表 7。

2.6 灰色关联度与 TOPSIS 融合模型

为综合评价 18 批独脚金样品的质量,将灰色关联度与 TOPSIS 法进行融合,首先对样品的最优、最差向量的距离、最优、最差序列的关联度进行无量纲化处理,再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})。利用公式 $E_i^+=\alpha d_i^++\beta r_{ib}$, $E_i^-=\alpha d_i^-+\beta r_{is}$ 计算融合无量纲化后的欧氏距离和灰色关联度 E_i^+ 、 E_i^- ,本实验取 $\alpha=\beta=0.5$ ^[21]。再按照公式 $\gamma_i=E_i^+/(E_i^++E_i^-)$ 计算相对贴近度(γ_i),

并根据 γ_i 值大小对样品质量进行排序。 γ_i 值越大,质量越好。见表 8。

表 7 独脚金样品的最优、最差参考序列关联度
Table 7 Optimal reference sequence and the worst reference sequence correlation degree of *S. asiatica*

编号	r_{ib}	r_{is}	编号	r_{ib}	r_{is}
S1	0.460 0	0.561 8	S10	0.432 8	0.728 6
S2	0.539 1	0.525 5	S11	0.495 9	0.739 1
S3	0.498 9	0.564 6	S12	0.434 4	0.762 9
S4	0.467 5	0.559 3	S13	0.604 4	0.511 3
S5	0.525 9	0.495 7	S14	0.632 9	0.471 8
S6	0.483 6	0.560 3	S15	0.595 1	0.557 1
S7	0.478 8	0.550 4	S16	0.701 3	0.498 7
S8	0.476 8	0.642 4	S17	0.654 7	0.488 4
S9	0.468 7	0.720 2	S18	0.612 1	0.463 9

表 8 独脚金样品的 d_i^+ 、 d_i^- 、 r_{ib} 、 r_{is} 、 E_i^+ 、 E_i^- 、 γ_i Table 8 Result of d_i^+ , d_i^- , r_{ib} , r_{is} , E_i^+ , E_i^- , and γ_i of *S. asiatica*

编号	d_i^+	d_i^-	r_{ib}	r_{is}	E_i^+	E_i^-	γ_i	排序
S1	0.590 1	0.518 7	0.655 9	0.736 4	0.587 3	0.663 3	0.469 6	13
S2	0.611 1	0.642 7	0.768 7	0.688 8	0.705 7	0.650 0	0.520 5	9
S3	0.554 8	0.671 3	0.711 4	0.740 1	0.691 4	0.647 5	0.516 4	10
S4	0.563 1	0.567 1	0.666 6	0.733 1	0.616 9	0.648 1	0.487 7	11
S5	0.549 5	0.601 1	0.749 9	0.649 8	0.675 5	0.599 7	0.529 7	7
S6	0.485 9	0.663 9	0.689 6	0.734 4	0.676 8	0.610 2	0.525 9	8
S7	0.609 4	0.523 9	0.682 7	0.721 5	0.603 3	0.665 5	0.475 5	12
S8	0.791 5	0.347 3	0.679 9	0.842 1	0.513 6	0.816 8	0.386 0	14
S9	0.895 0	0.304 2	0.668 3	0.944 0	0.486 3	0.919 5	0.345 9	15
S10	0.889 6	0.241 5	0.617 1	0.955 0	0.429 3	0.922 3	0.317 6	17
S11	0.969 8	0.227 1	0.707 1	0.968 8	0.467 1	0.969 3	0.325 2	16
S12	1.000 0	0.209 7	0.619 4	1.000 0	0.414 6	1.000 0	0.293 1	18
S13	0.367 6	0.847 1	0.861 8	0.670 2	0.854 5	0.518 9	0.622 2	4
S14	0.300 7	0.928 6	0.902 5	0.618 4	0.915 6	0.459 6	0.665 8	1
S15	0.419 3	0.904 0	0.848 6	0.730 2	0.876 3	0.574 8	0.603 9	5
S16	0.364 3	1.000 0	1.000 0	0.653 7	1.000 0	0.509 0	0.662 7	2
S17	0.456 5	0.880 6	0.933 6	0.640 2	0.907 1	0.548 4	0.623 2	3
S18	0.449 3	0.702 3	0.872 8	0.608 1	0.787 6	0.528 7	0.598 3	6

结果显示 18 批独脚金样品的质量存在显著差异, γ_i 值在 0.293 1~0.665 8, 其中样品 S13~S18 的 γ_i 值均接近并超过 0.6, 排名居于前 6 位, S13~S18 样品源于广西和广东, 表明这两个产地的独脚金质量较优。

3 讨论

在供试品溶液的制备过程中, 分析可能影响样品提取完全的多种因素, 分别考察了加热回流和超声的提取方法、不同体积分数甲醇溶液(60%、75%和 90%)为提取溶剂和提取时间(10、20、30 min), 结果 75%甲醇超声 20 min 时, 木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚苷、 β -谷甾醇的峰信号响应最大, 杂质干扰少, 可作为独脚金供试品溶液的制备方法。色谱条件选择试验中, 既要保证 9 个指标成分与相邻色谱间的分离度, 又要缩短检测时间, 对乙腈为有机相、不同质量浓度磷酸溶液(0.05%、0.1%、0.2%)为水相的流动相系统进行了考察, 结果采用乙腈-0.2%磷酸溶液时, 独脚金供试品溶液色谱图能反映 9 个目标成分的色谱峰丰度, 且分离度良好。

本实验选取的木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素、金合欢素、毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷、桃叶珊瑚苷、 β -谷甾醇 9 个活性成分中, 木犀草素、芹菜素、金圣草素、香叶木素和金合欢素为黄酮类成分, 在独脚金中含量较多^[3], 具有很强的抗炎活性^[23]; 毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷和桃叶珊瑚苷为糖苷类的成分, 有很好的体外抗氧化作用^[8]; β -谷甾醇为甾醇类化合物, 具有抗炎、抗氧化、抗肿瘤、抗菌、抗抑郁、抗脱发活性^[24]。故本实验选取以上 9 个成分作为检验指标进行定量分析。

本研究采用 HPLC 法同时检测了独脚金中 9 个成分, 所建方法检验用时短、准确度高, 可以为独脚金质量标准的完善提供参考。建立的 18 批不同产地独脚金的化学计量学、加权 TOPSIS 和 GRA 融合法质量评价模型, 评价结果科学、直观, 为独脚金优质种源的筛选和道地性选择提供借鉴。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 冼建春. 青草药识别应用图谱 [M]. 福州: 福建科学技术出版社, 2020: 589.
- [2] 唐思琪, 索宗武, 赖政松, 等. 濒危药用植物独脚金群

- 落结构特征及物种多样性 [J]. 中药材, 2023, 46(12): 2958-2963.
- [3] 张龙, 蔡时可, 孙金锴, 等. 独脚金转录组特征分析 [J]. 广州中医药大学学报, 2023, 40(8): 2042-2048.
- [4] 钟凤娥, 李胜华, 江贤方, 等. 独脚金的化学成分研究 [J]. 湖南林业科技, 2018, 45(5): 63-67.
- [5] 朱华, 戴忠华. 中国壮药图鉴(下) [M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2020: 266.
- [6] 广西中药资源普查专家委员会. 广西中药资源大典 田林卷 [M]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2022: 255.
- [7] 林汝秀, 林莹波. 独脚金提取物的抗炎镇痛作用及机制研究 [J]. 中医药导报, 2017, 23(20): 59-61.
- [8] 刘杰, 阿西娜, 包瑛, 等. 独脚金水溶性多糖的提取工艺优化及抗氧化活性研究 [J]. 中央民族大学学报: 自然科学版, 2015, 24(1): 88-92.
- [9] 王坤, 阿西娜, 李默, 等. 独脚金水溶性多糖的结构表征及其清除自由基活性 [J]. 高分子通报, 2018(11): 52-59.
- [10] 广东省食品药品监督管理局. 广东省中药材标准 [M]. 第一册. 广州: 广东科技出版社, 2004: 152-153.
- [11] 广西壮族自治区卫生厅. 广西中药材标准 [M]. 南宁: 广西科技出版社, 1990: 76.
- [12] 李振雨, 梁月仪, 卢晓莹, 等. 川木香标准汤剂 UPLC 指纹图谱的建立及多指标成分定量分析 [J]. 中国现代中药, 2024, 26(5): 862-868.
- [13] 张鑫, 陈衍斌, 许刚, 等. 龙生蛭胶囊的 HPLC 指纹图谱及其化学模式识别研究 [J]. 现代药物与临床, 2023, 38(3): 553-558.
- [14] 李珍, 乔向东, 杨洋, 等. 熵权法结合灰色关联度法评价白芷饮片质量 [J]. 中国现代应用药学, 2022, 39(1): 61-67.
- [15] 林倩倩. 基于灰色关联度分析的萆薢药材质量评价 [J]. 中国药业, 2023, 32(17): 71-75.
- [16] 李力, 潘倩雯, 刘宏. 灰色关联度分析法在中药谱效学研究中的应用 [J]. 中国药房, 2018, 29(11): 1581-1584.
- [17] 王换, 刘惠, 王志坚, 等. 基于一测多评, 加权 TOPSIS 与 GRA 融合模型的松龄血脉康胶囊质量评价 [J]. 中药新药与临床药理, 2024, 35(9): 1413-1419.
- [18] 中国药典 [S]. 四部. 2020: 232, 234.
- [19] 燕霞, 朱韬, 何颂华, 等. 基于多指标含量测定及 HPLC 特征图谱结合化学计量学的解郁安神颗粒质量综合评价 [J]. 药物分析杂志, 2024, 44(9): 1567-1577.
- [20] 万雄飞, 梁美锋, 廖念, 等. 多成分定量分析结合化学计量学和熵权 TOPSIS 法综合评价益肺清化膏质量 [J]. 中国药房, 2024, 35(15): 1837-1843.
- [21] 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.
- [22] 李海燕, 王慧然, 那丽莎, 等. 基于主成分分析, 正交偏最小二乘判别分析及加权逼近理想解排序-灰色关联度融合模型评价不同产地珠子参质量 [J]. 中草药, 2024, 55(9): 3116-3126.
- [23] 黄松, 陈吉航, 龚明, 等. 独脚金黄酮类化学成分研究 [J]. 中药材, 2010, 33(7): 1089-1091.
- [24] 陈元堃, 曾奥, 罗振辉, 等. β -谷甾醇药理作用研究进展 [J]. 广东药科大学学报, 2021, 37(1): 148-153.

【责任编辑 解学星】