

多指标成分定量联合化学计量学评价不同产地北葶苈子

袁其云¹, 王文静¹, 陈永祥¹, 王晓波², 孙玉锋^{1*}

1. 河南中医药大学第三附属医院 药学部, 河南 郑州 450008

2. 河南中医药大学 药学院, 河南 郑州 450046

摘要: **目的** 建立 HPLC 法测定北葶苈子中多指标成分含量, 采用化学计量学、熵权优劣解距离法 (TOPSIS) 模型评价不同产地北葶苈子的质量。 **方法** 采用 HPLC 法测定 16 批不同产地北葶苈子中芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇、胡萝卜苷, 并检测总灰分和酸不溶性灰分。采用化学计量学对北葶苈子进行分类, 并筛选质量差异因子; 采用熵权法计算各指标的权重, 建立 TOPSIS 模型评价 16 批北葶苈子质量。 **结果** 不同产地北葶苈子中各指标差异较大; 16 批北葶苈子样品聚为 3 类, 对质量差异影响程度依次为白芥子硫苷、紫云英苷、黑芥子苷、槲皮素、 β -谷甾醇和芥子酸。辽宁、河北省产北葶苈子的样品位于排名前 5 位, 质量最优。 **结论** 建立的方法客观科学, 为北葶苈子的全面质量控制和评价提供参考。 **关键词:** 北葶苈子; 芥子酸; 1,2-二芥子酰龙胆二糖苷; 紫云英苷; 高效液相色谱; 化学计量学; 熵权 TOPSIS 模型

中图分类号: R286.02 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2026)01-0083-09

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2026.01.011

Quality evaluation of *Lepidii Semen* from different producing areas by multi-index quantitative analysis combined with chemometrics

YUAN Qiyun¹, WANG Wenjing¹, CHEN Yongxiang¹, WANG Xiaobo², SUN Yufeng¹

1. Department of Pharmacy, Third Affiliated Hospital of Henan University of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China

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

Abstract: Objective To establish an HPLC method for multi-index component content in *Lepidii Semen*, and evaluate the quality of *Lepidii Semen* from different producing areas using chemometrics analysis and the entropy-weighted TOPSIS model. **Methods** HPLC method was used to detect sinapic acid, 1,2-disinapoylgentiobiose, astragaloside, quercetin-3-*O*- β -D-glucoside, isorhamnetin-3-*O*- β -D-glucoside, quercetin, kaempferol, isorhamnetin, allylglucosinolate, allylsinigrin, β -sitosterol, and carotene glucoside in 16 batches of different origins of *Lepidii Semen*. The total ash content and acid insoluble ash content were also detected. Samples were classified using chemometrics, quality difference factors were screened, entropy weight method was used to calculate the weight of each index, and TOPSIS model was established to evaluate the quality of 16 batches of samples. **Results** There were significant differences in various indicators among *Lepidii Semen* from different producing areas. The 16 batches of *Lepidii Semen* samples were divided into three categories, and the degree of influence on quality differences was in the following order: allylsinigrin, astragaloside, allylglucosinolate, quercetin, β -sitosterol, and sinapic acid. *Lepidii Semen* samples from Liaoning Province and Hebei Province were ranked in the top 5, with the best quality. **Conclusion** The established method is objective and scientific, providing a reference for the comprehensive quality control and evaluation of *Lepidii Semen*.

Key words: *Lepidii Semen*; sinapic acid; 1,2-disinapoylgentiobiose; astragaloside; HPLC; chemometrics; entropy weight TOPSIS model

北葶苈子为十字花科植物独行菜 *Lepidium apetalum* Willd. 的干燥成熟种子^[1], 泻肺平喘、行水消肿, 用于痰涎壅肺、喘咳痰多、胸肋胀满、不得平卧、胸腹水肿、小便不利等^[2-3]。黑龙江南部、吉

收稿日期: 2025-09-28

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]; 河南省医学科技攻关计划联合共建项目(2025LHZX3050)

作者简介: 袁其云(1987—), 男, 主管中药师, 本科, 研究方向为中药学。E-mail: vjum79@163.com

*通信作者: 孙玉锋(1980—), 男, 副主任药师, 本科, 研究方向为中药鉴定与临床应用。E-mail: btzb47@163.com

林、辽宁、北京、天津、河北北部、山东、山西、河南、宁夏、陕西、甘肃南部、贵州西部、云南北部、四川西部、江苏北部为北葶苈子适宜区^[4-5]。北葶苈子中含有黄酮类、苯丙素类、硫苷、异硫氰酸类、甾醇类等成分^[6-8]，可改善心血管、急性肺损伤、代谢功能紊乱，还具有抗肿瘤、止咳、祛痰、平喘、利尿作用^[9-10]。《中国药典》2025 年版一部葶苈子质量标准中未对北葶苈子制定含量测定项^[2]。本研究建立了北葶苈子中芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇、胡萝卜苷、总灰分和酸不溶性灰分测定方法，采用化学计量学比较不同产地北葶苈子质量，筛选影响北葶苈子质量的主要标志性成分，通过熵权法计算 14 个指标权重，与优劣解距离法（TOPSIS）融合构建北葶苈子的多指标质量差异评估模型，对比不同产地的北葶苈子质量，为北葶苈子的质量评价提供新思路。

1 仪器与试药

PR223ZH 型分析天平（上海众渊实业有限公司）；Waters 2695 高效液相色谱仪（美国 Waters 公司）。

槲皮素（批号 100081-202411，质量分数 98.7%）、异鼠李素（批号 110860-202513，质量分数 98.0%）、山柰酚（批号 110861-202214，质量分数 97.4%）、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷（批号 111809-202205，质量分数 96.3%）和 β -谷甾醇（批号 110851-201909，质量分数 92.7%）对照品购于中国食品药品检定研究院；芥子酸（批号 PRF8031442，质量分数 99.9%）、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷（批号 PRF9051424，质量分数 99.4%）、紫云英苷（批号 PRF9072622，质量分数 99.0%）、胡萝卜苷（批号 PRF8021422，质量分数 99.3%）、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷（批号 PRF24041531，质量分数 98.5%）、黑芥子苷（批号 PRF25051903，质量分数 98.3%）、白芥子硫苷（批号 PRF24081421，质量分数 98.6%）对照品购于成都普瑞法科技开发有限公司；乙腈和磷酸（色谱级，购于美国 Tedia 公司），甲醇为分析纯。

采集的北葶苈子样品经河南中医药大学第三附属医院孙玉锋副主任药师根据《中国药典》2025 年版一部中葶苈子的质量标准鉴定，为十字花科植物独行菜 *Lepidium apetalum* Willd. 的干燥成熟种子，样品信息见表 1。

表 1 北葶苈子产地信息

Table 1 Producing area information of <i>Lepidii Semen</i>		
编号	采集地	采集时间
S1	陕西西安市蓝田县	2024-08
S2	陕西商洛市镇安县	2024-08
S3	甘肃兰州市榆中县	2024-07
S4	甘肃白银市景泰县	2024-07
S5	宁夏银川市永宁县	2024-08
S6	宁夏固原市隆德县	2024-08
S7	河北保定市易县	2024-08
S8	河北沧州市沧县	2024-07
S9	辽宁沈阳市新民市	2024-08
S10	辽宁朝阳市建平县	2024-08
S11	辽宁阜新市彰武县	2024-07
S12	河南开封市尉氏县	2024-08
S13	河南南阳市西峡县	2024-08
S14	河南三门峡市灵宝县	2024-07
S15	山东临沂市沂南县	2024-07
S16	山东泰安市新泰市	2024-07

2 方法与结果

2.1 对照品溶液的制备

取芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇和胡萝卜苷对照品适量，精密称定，用 60% 甲醇超声溶解，制成 0.454、0.218、0.276、0.390、0.152、0.530、0.074、0.312、0.698、2.150、0.136、0.052 mg/mL 的混合对照品母液。取该母液，用 60% 甲醇稀释 20 倍，即得。

2.2 供试品溶液的制备

取北葶苈子粉末（过四号筛）约 0.5 g，精密称定，精密加 60% 甲醇 25 mL，称定质量，加热回流 45 min，放冷，补充质量，摇匀，滤过，即得。

2.3 色谱条件

采用 Zorbax Eclipse XDB 色谱柱（250 mm $\times$ 4.6 mm，5 μ m），流动相为乙腈（A）-0.4% 磷酸，梯度洗脱（0~12 min，18.0% A；12~36 min，18.0% $\rightarrow$ 48.0% A；36~47 min，48.0% $\rightarrow$ 76.0% A；47~59 min，76.0% $\rightarrow$ 85.0% A；59~65 min，85.0% $\rightarrow$ 18.0% A），波长切换（0~36 min，265 nm；36~47 min，226 nm；47~65 min，205 nm），体积流量 1.0 mL/min，柱温 30 $^{\circ}$ C，进样量 10 μ L。在此条件下，

供试品溶液中 12 个待测成分色谱峰与周围色谱峰
的分离情况良好, 见图 1。

2.4 线性关系考察

精密量取混合对照品母液 0.1、0.2、0.5、1.0、

2.0、5.0 mL, 分别用 60% 甲醇定容至 20 mL 量瓶,
制得线性工作溶液, 进样测定, 以 12 个待测成分质
量浓度为横轴, 峰面积为纵轴进行线性回归, 结果
见表 2。

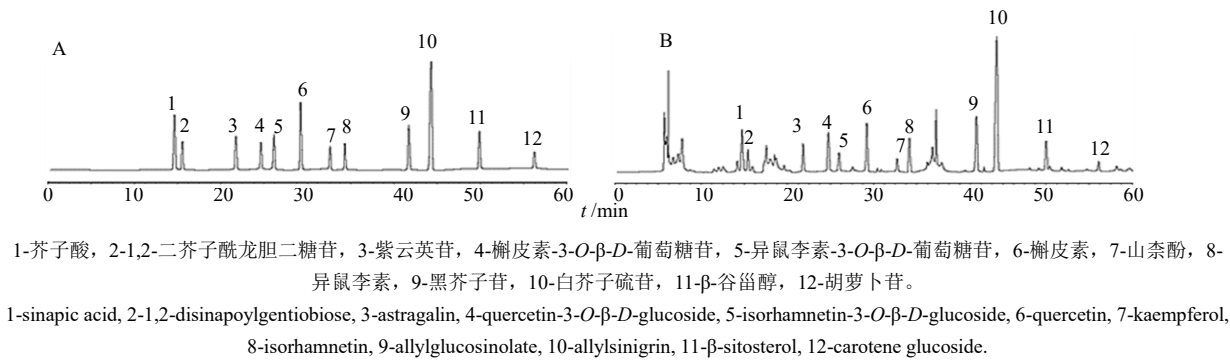


图 1 对照品 (A)、北葶苈子样品 (B) 的 HPLC 图谱
Fig. 1 HPLC chromatograms of reference substances (A) and *Lepidii Semen* samples (B)

表 2 线性关系考察结果
Table 2 Results of linear relationship investigation

成分	回归方程	<i>r</i>	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
芥子酸	$Y=3.482\ 6\times 10^6 X+645.2$	0.999 6	2.27~113.50
1,2-二芥子酰龙胆二糖苷	$Y=1.499\ 3\times 10^6 X-943.1$	0.999 3	1.09~54.50
紫云英苷	$Y=2.136\ 5\times 10^6 X-495.7$	0.999 1	1.38~69.00
槲皮素-3- <i>O</i> - β -D-葡萄糖苷	$Y=2.753\ 1\times 10^6 X-1\ 143.8$	0.999 2	1.95~97.50
异鼠李素-3- <i>O</i> - β -D-葡萄糖苷	$Y=1.580\ 7\times 10^6 X+649.2$	0.999 7	0.76~38.00
槲皮素	$Y=3.553\ 1\times 10^6 X+811.5$	0.999 4	2.65~132.50
山柰酚	$Y=8.365\ 2\times 10^5 X+1\ 029.1$	0.999 8	0.37~18.50
异鼠李素	$Y=2.495\ 9\times 10^6 X+485.3$	0.999 3	1.56~78.00
黑芥子苷	$Y=2.935\ 4\times 10^6 X+670.9$	0.999 9	3.49~174.50
白芥子硫苷	$Y=3.213\ 9\times 10^6 X+816.2$	0.999 6	10.75~537.50
β -谷甾醇	$Y=1.106\ 4\times 10^6 X+584.6$	0.999 5	0.68~34.00
胡萝卜苷	$Y=5.679\ 1\times 10^5 X+1\ 251.8$	0.999 7	0.26~13.00

2.5 精密度试验

取混合对照品母液, 重复进样 6 次, 计算芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇、胡萝卜苷色谱峰峰面积的 RSD 值分别为 1.04%、1.31%、1.22%、1.13%、1.28%、0.96%、1.46%、1.19%、0.91%、0.75%、1.37%、1.52%。

2.6 稳定性试验

取编号 S1 北葶苈子样品制备供试品溶液, 于 0、2、4、8、12、24 h 进样检测, 计算芥子酸、1,2-

二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇、胡萝卜苷色谱峰峰面积的 RSD 值分别为 1.17%、1.45%、1.38%、1.21%、1.43%、1.11%、1.69%、1.29%、1.13%、1.02%、1.61%、1.72% ($n=6$)。

2.7 重复性试验

精密称取编号 S1 北葶苈子样品粉末 6 份, 制备供试品溶液, 分别进样检测峰面积, 计算芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮

素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇、胡萝卜苷的质量分数，其 RSD 值分别为 1.28%、1.58%、1.54%、1.32%、1.63%、1.20%、1.81%、1.47%、1.15%、1.14%、1.72%、1.79% ($n=6$)。

2.8 回收率试验

取 9 份编号 S1 北葶苈子样品 0.25 g，精密称定，分别加入 0.8、1.0、1.2 mL 混合对照品溶液（含芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇和胡萝卜苷的质量浓度分别为 0.227、0.106、0.141、0.197、0.078、0.274、0.041、0.163、0.472、1.528、0.067、0.028 mg/mL），制备供试品溶液，进样，计算得 12 个成分的平均回收率

分别为 100.01%、98.16%、99.05%、97.91%、96.94%、99.20%、96.96%、98.46%、100.16%、99.40%、97.85%、98.04%，RSD 值分别为 0.85%、1.33%、1.52%、1.25%、1.04%、1.43%、1.22%、0.92%、0.80%、0.70%、1.79%、1.56%。

2.9 样品测定

取 16 批北葶苈子样品制备供试品溶液，进样分析，外标法计算芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇和胡萝卜苷的质量分数，结果见表 3。可见不同产地样品间具有一定的差异性，造成的原因可能涉及到产地的气候、降雨、采集时间、生长年限等。

表 3 北葶苈子中芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇和胡萝卜苷的测定结果 ($n=3$)

Table 3 Determination of sinapic acid, 1,2-disinapoylgentiobiose, astragalgin, quercetin-3-*O*- β -D-glucoside, isorhamnetin-3-*O*- β -D-glucoside, quercetin, kaempferol, isorhamnetin, allylglucosinolate, allylsinigrin, β -sitosterol, and carotene glucoside in *Lepidii Semen* ($n=3$)

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
芥子酸	0.917	0.865	0.593	0.715	0.694	0.635	1.033	1.086	1.134	1.289	1.187	0.687	0.524	0.600	0.481	0.550
1,2-二芥子酰龙胆二糖苷	0.432	0.500	0.554	0.478	0.541	0.443	0.686	0.636	0.662	0.710	0.610	0.391	0.371	0.382	0.360	0.373
紫云英苷	0.563	0.675	0.681	0.560	0.656	0.586	0.524	0.511	0.493	0.475	0.457	0.519	0.490	0.426	0.548	0.536
槲皮素-3- <i>O</i> - β -D-葡萄糖苷	0.798	0.898	1.220	1.076	1.126	1.169	0.781	0.668	0.963	0.723	0.650	0.814	1.295	1.103	1.320	1.157
异鼠李素-3- <i>O</i> - β -D-葡萄糖苷	0.315	0.338	0.319	0.358	0.380	0.338	0.269	0.283	0.260	0.243	0.297	0.386	0.448	0.435	0.472	0.458
槲皮素	1.104	1.041	0.713	0.861	0.835	0.764	1.244	1.307	1.366	1.552	1.428	0.827	0.631	0.723	0.579	0.662
山柰酚	0.162	0.172	0.179	0.215	0.204	0.221	0.280	0.290	0.270	0.302	0.259	0.138	0.126	0.130	0.103	0.114
异鼠李素	0.646	0.701	0.661	0.770	0.740	0.824	0.828	1.030	0.873	0.998	0.927	0.482	0.588	0.660	0.606	0.563
黑芥子苷	1.879	2.028	2.295	2.158	2.283	2.165	1.778	1.752	1.823	1.689	1.624	2.614	2.551	2.787	2.698	2.419
白芥子硫苷	6.121	5.634	6.363	6.253	6.690	6.222	7.369	7.696	7.846	8.001	7.531	5.283	5.030	5.262	4.873	4.772
β -谷甾醇	0.271	0.347	0.379	0.312	0.325	0.282	0.250	0.302	0.211	0.261	0.204	0.260	0.220	0.239	0.170	0.155
胡萝卜苷	0.116	0.146	0.126	0.132	0.123	0.116	0.096	0.091	0.086	0.079	0.075	0.101	0.154	0.113	0.106	0.102

2.10 总灰分和酸不溶性灰分的测定

取 16 批北葶苈子样品，测定总灰分和酸不溶性灰分^[11]，结果见表 4。16 批北葶苈子中总灰分和酸不溶性灰分质量分数均出现不符合质量标准的批次，可能是受该产地的土壤、气候、降雨等影响，有待后期在该产区采集更多样品进行考证。

2.11 基于化学计量学的北葶苈子质量评价^[12-14]

2.11.1 聚类分析 使用 SPSS 26.0 软件对 16 批北

葶苈子中芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇和胡萝卜苷的质量分数、总灰分和酸不溶性灰分的数据进行聚类分析，当欧氏距离为 10 时，16 批北葶苈子样品聚为 3 类，S1~S6 为一类，S12~S16 为一类，S7~S11 为一类，见图 2。

表 4 北葶苈子中总灰分和酸不溶性灰分的测定结果 ($n=3$)

编号	总灰分/%	酸不溶性灰分/%	编号	总灰分/%	酸不溶性灰分/%
S1	6.1	2.1	S9	4.8	0.8
S2	5.8	1.8	S10	4.6	0.6
S3	7.1	1.6	S11	5.3	1.2
S4	6.9	2.3	S12	8.1	2.9
S5	5.3	2.7	S13	7.4	2.6
S6	5.2	2.2	S14	8.9	3.7
S7	4.7	0.6	S15	8.2	3.1
S8	5.2	0.9	S16	7.6	3.5

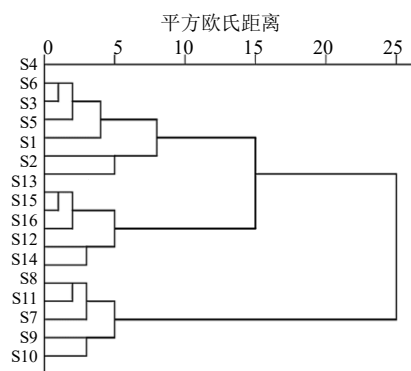


图 2 聚类分析图

Fig. 2 Cluster analysis diagram

2.11.2 主成分分析 使用 SPSS 26.0 软件对 16 批北葶苈子中芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇和胡萝卜苷的质量分数、总灰分和酸不溶性灰分数据进行主成分分析, 当累积方差贡献率 $>85.0\%$ 时, 有 2 个主成分 (PC1、PC2) 的特征值 >1 , 其中 PC1 的特征值为 9.864, 方差贡献率为 70.459%, 体现了芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、总灰分和酸不溶性灰分的信息; PC2 的特征值为 2.241, 方差贡献率为 16.006%, 体现了紫云英苷、 β -谷甾醇和胡萝卜苷的信息, 2 个主成分可代表 14 个指标 86.464% 的原始数据信息。利用 SIMCA 14.1 软件对以上数据进行主成分分析, 以验证聚类分析的可靠性, 见图 3, 结果 16 批样品的分类趋势与聚类分析一致。

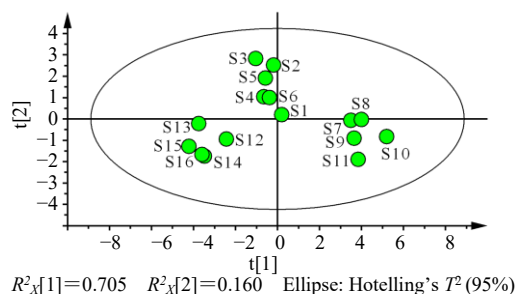


图 3 PCA 得分图

Fig. 3 PCA score chart

2.11.3 多元统计分析 在主成分分析基础上, 对 16 批北葶苈子中芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇和胡萝卜苷的质量分数、总灰分和酸不溶性灰分数据运行 SIMCA 14.1 软件中 OPLS-DA 程序, 得到 OPLS-DA 模型, 模型参数均高于 0.5, 见图 4, 表明建立的模型解释能力和预测能力良好。继续分析 14 个指标的变量重要性投影 (VIP) 值, 当以 VIP 值 >1 时, 认为该指标对质量差异贡献较大, 见图 5, 可知对质量差异影响程度依次为白芥子硫苷、紫云英苷、黑芥子苷、槲皮素、 β -谷甾醇和芥子酸。

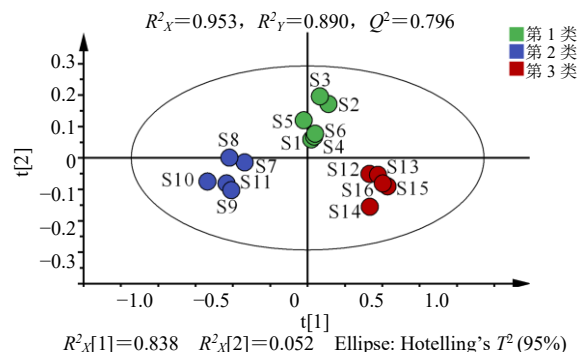
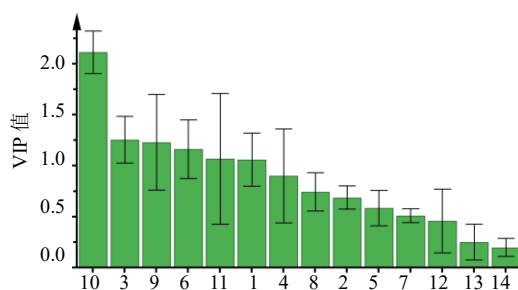


图 4 北葶苈子样品的 OPLS-DA 得分图

Fig. 4 Score chart of OPLS-DA for *Lepidii Semen*

2.12 熵权 TOPSIS 分析模块的建立^[15-16]

2.12.1 原始数据标准化处理 北葶苈子中的芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇、胡萝卜苷质量分数为正向指标, 总灰分和酸不溶性灰分为逆向指标, 分别使用公式 $Y_{ij} = [X_{ij} - \min(x_j)] / [\max(x_j) - \min(x_j)]$ (正向指标)、 $Y_{ij} = [\max(x_j) - X_{ij}] / [\max(x_j) - \min(x_j)]$ (逆向指标) 对原始



1-芥子酸, 2-1,2-二芥子酰龙胆二糖苷, 3-紫云英苷, 4-槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷, 5-异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷, 6-槲皮素, 7-山柰酚, 8-异鼠李素, 9-黑芥子苷, 10-白芥子硫苷, 11-β-谷甾醇, 12-胡萝卜苷, 13-总灰分, 14-酸不溶性灰分。
1-sinapic acid, 2-1,2-disinapoylgentiobiose, 3-astragalol, 4-quercetin-3-O-β-D-glucoside, 5-isorhamnetin-3-O-β-D-glucoside, 6-quercetin, 7-kaempferol, 8-isorhamnetin, 9-allylglucosinolate, 10-allylsinigrin, 11-β-sitosterol, 12-carotene glucoside, 13-total ash, 14-acid-insoluble ash.

图 5 OPLS-DA 中各指标的 VIP 值

Fig. 5 VIP value of each index in the OPLS-DA

数据进行归一化处理, 结果见表 5。

2.12.2 熵权 TOPSIS 模型 利用 Excel 软件和相

关公式^[17]计算芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、β-谷甾醇、胡萝卜苷、总灰分和酸不溶性灰分信息熵为 0.884 5、0.866 0、0.924 9、0.905 1、0.908 8、0.884 4、0.901 2、0.928 6、0.900 2、0.894 7、0.931 0、0.918 2、0.935 4、0.923 2, 权重分别为 0.089 3、0.103 6、0.058 0、0.073 3、0.070 5、0.089 3、0.076 4、0.055 2、0.077 1、0.081 4、0.053 3、0.063 2、0.049 9、0.059 4。将各指标权重与归一化处理后数据对应相乘得加权决策矩阵, 见表 6, 确定正理想解 (Z_j^+)、负理想解 (Z_j^-), 利用公式 $D_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^+)^2}$, $D_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^-)^2}$, $C_i = \frac{D_i^-}{D_i^+ + D_i^-}$ 计算到最理想解的距离 (D_i^+)、负理想解的距离 (D_i^-) 和综合评分 (C_i), 根据 C_i 值对不同产地北葶苈子的质量进行排序, 结果见表 7。可以看出, 辽宁省和河北省产北葶苈子的样品位于排名前 5 位, 质量最优。

表 5 北葶苈子中指标原始数据归一化处理结果

Table 5 Normalized processing results of the original data of indexes in *Lepidii Semen*

编号	归一化处理结果													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
S1	0.539 6	0.205 7	0.537 3	0.220 9	0.314 4	0.539 6	0.296 5	0.299 3	0.219 3	0.417 8	0.517 9	0.519 0	0.651 2	0.516 1
S2	0.475 2	0.400 0	0.976 5	0.370 1	0.414 8	0.474 8	0.346 7	0.399 6	0.347 4	0.267 0	0.857 1	0.898 7	0.720 9	0.612 9
S3	0.138 6	0.554 3	1.000 0	0.850 7	0.331 9	0.137 7	0.381 9	0.326 6	0.577 0	0.492 7	1.000 0	0.645 6	0.418 6	0.677 4
S4	0.289 6	0.337 1	0.525 5	0.635 8	0.502 2	0.289 8	0.562 8	0.525 5	0.459 2	0.458 7	0.700 9	0.721 5	0.465 1	0.451 6
S5	0.263 6	0.517 1	0.902 0	0.710 4	0.598 3	0.263 1	0.507 5	0.470 8	0.566 6	0.594 0	0.758 9	0.607 6	0.837 2	0.322 6
S6	0.190 6	0.237 1	0.627 5	0.774 6	0.414 8	0.190 1	0.593 0	0.624 1	0.465 2	0.449 1	0.567 0	0.519 0	0.860 5	0.483 9
S7	0.683 2	0.931 4	0.384 3	0.195 5	0.113 5	0.683 5	0.889 4	0.631 4	0.132 4	0.804 3	0.424 1	0.265 8	0.976 7	1.000 0
S8	0.748 8	0.788 6	0.333 3	0.026 9	0.174 7	0.748 2	0.939 7	1.000 0	0.110 1	0.905 5	0.656 3	0.202 5	0.860 5	0.903 2
S9	0.808 2	0.862 9	0.262 7	0.467 2	0.074 2	0.808 8	0.839 2	0.713 5	0.171 1	0.952 0	0.250 0	0.139 2	0.953 5	0.935 5
S10	1.000 0	1.000 0	0.192 2	0.109 0	0.000 0	1.000 0	1.000 0	0.941 6	0.055 9	1.000 0	0.473 2	0.050 6	1.000 0	1.000 0
S11	0.873 8	0.714 3	0.121 6	0.000 0	0.235 8	0.872 6	0.783 9	0.812 0	0.000 0	0.854 4	0.218 8	0.000 0	0.837 2	0.806 5
S12	0.255 0	0.088 6	0.364 7	0.244 8	0.624 5	0.254 9	0.175 9	0.000 0	0.851 2	0.158 3	0.468 8	0.329 1	0.186 0	0.258 1
S13	0.053 2	0.031 4	0.251 0	0.962 7	0.895 2	0.053 4	0.115 6	0.193 4	0.797 1	0.079 9	0.290 2	1.000 0	0.348 8	0.354 8
S14	0.147 3	0.062 9	0.000 0	0.676 1	0.838 4	0.148 0	0.135 7	0.324 8	1.000 0	0.151 7	0.375 0	0.481 0	0.000 0	0.000 0
S15	0.000 0	0.000 0	0.478 4	1.000 0	1.000 0	0.000 0	0.000 0	0.226 3	0.923 5	0.031 3	0.067 0	0.392 4	0.162 8	0.193 5
S16	0.085 4	0.037 1	0.431 4	0.756 7	0.938 9	0.085 3	0.055 3	0.147 8	0.683 6	0.000 0	0.000 0	0.341 8	0.302 3	0.064 5

1-芥子酸, 2-1,2-二芥子酰龙胆二糖苷, 3-紫云英苷, 4-槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷, 5-异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷, 6-槲皮素, 7-山柰酚, 8-异鼠李素, 9-黑芥子苷, 10-白芥子硫苷, 11-β-谷甾醇, 12-胡萝卜苷, 13-总灰分, 14-酸不溶性灰分。
1-sinapic acid, 2-1,2-disinapoylgentiobiose, 3-astragalol, 4-quercetin-3-O-β-D-glucoside, 5-isorhamnetin-3-O-β-D-glucoside, 6-quercetin, 7-kaempferol, 8-isorhamnetin, 9-allylglucosinolate, 10-allylsinigrin, 11-β-sitosterol, 12-carotene glucoside, 13-total ash, 14-acid-insoluble ash.

表 6 加权决策矩阵
Table 6 Weighted decision matrix

编号	加权决策矩阵结果													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
S1	0.048 2	0.021 3	0.031 2	0.016 2	0.022 2	0.048 2	0.022 7	0.016 5	0.016 9	0.034 0	0.027 6	0.032 8	0.032 5	0.030 7
S2	0.042 4	0.041 4	0.056 6	0.027 1	0.029 2	0.042 4	0.026 5	0.022 1	0.026 8	0.021 7	0.045 7	0.056 8	0.036 0	0.036 4
S3	0.012 4	0.057 4	0.058 0	0.062 4	0.023 4	0.012 3	0.029 2	0.018 0	0.044 5	0.040 1	0.053 3	0.040 8	0.020 9	0.040 2
S4	0.025 9	0.034 9	0.030 5	0.046 6	0.035 4	0.025 9	0.043 0	0.029 0	0.035 4	0.037 3	0.037 4	0.045 6	0.023 2	0.026 8
S5	0.023 5	0.053 6	0.052 3	0.052 1	0.042 2	0.023 5	0.038 8	0.026 0	0.043 7	0.048 4	0.040 4	0.038 4	0.041 8	0.019 2
S6	0.017 0	0.024 6	0.036 4	0.056 8	0.029 2	0.017 0	0.045 3	0.034 5	0.035 9	0.036 6	0.030 2	0.032 8	0.042 9	0.028 7
S7	0.061 0	0.096 5	0.022 3	0.014 3	0.008 0	0.061 0	0.068 0	0.034 9	0.010 2	0.065 5	0.022 6	0.016 8	0.048 7	0.059 4
S8	0.066 9	0.081 7	0.019 3	0.002 0	0.012 3	0.066 8	0.071 8	0.055 2	0.008 5	0.073 7	0.035 0	0.012 8	0.042 9	0.053 7
S9	0.072 2	0.089 4	0.015 2	0.034 2	0.005 2	0.072 2	0.064 1	0.039 4	0.013 2	0.077 5	0.013 3	0.008 8	0.047 6	0.055 6
S10	0.089 3	0.103 6	0.011 1	0.008 0	0.000 0	0.089 3	0.076 4	0.052 0	0.004 3	0.081 4	0.025 2	0.003 2	0.049 9	0.059 4
S11	0.078 0	0.074 0	0.007 1	0.000 0	0.016 6	0.077 9	0.059 9	0.044 8	0.000 0	0.069 5	0.011 7	0.000 0	0.041 8	0.047 9
S12	0.022 8	0.009 2	0.021 2	0.017 9	0.044 0	0.022 8	0.013 4	0.000 0	0.065 6	0.012 9	0.025 0	0.020 8	0.009 3	0.015 3
S13	0.004 8	0.003 3	0.014 6	0.070 6	0.063 1	0.004 8	0.008 8	0.010 7	0.061 5	0.006 5	0.015 5	0.063 2	0.017 4	0.021 1
S14	0.013 2	0.006 5	0.000 0	0.049 6	0.059 1	0.013 2	0.010 4	0.017 9	0.077 1	0.012 3	0.020 0	0.030 4	0.000 0	0.000 0
S15	0.000 0	0.000 0	0.027 7	0.073 3	0.070 5	0.000 0	0.000 0	0.012 5	0.071 2	0.002 5	0.003 6	0.024 8	0.008 1	0.011 5
S16	0.007 6	0.003 8	0.025 0	0.055 5	0.066 2	0.007 6	0.004 2	0.008 2	0.052 7	0.000 0	0.000 0	0.021 6	0.015 1	0.003 8

1-芥子酸, 2-1,2-二芥子酰龙胆二糖苷, 3-紫云英苷, 4-槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷, 5-异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷, 6-槲皮素, 7-山柰酚, 8-异鼠李素, 9-黑芥子苷, 10-白芥子硫苷, 11-β-谷甾醇, 12-胡萝卜苷, 13-总灰分, 14-酸不溶性灰分。
1-sinapic acid, 2-1,2-disinapoylgentiobiose, 3-astragalol, 4-quercetin-3-O-β-D-glucoside, 5-isorhamnetin-3-O-β-D-glucoside, 6-quercetin, 7-kaempferol, 8-isorhamnetin, 9-allylglucosinolate, 10-allylsinigrin, 11-β-sitosterol, 12-carotene glucoside, 13-total ash, 14-acid-insoluble ash.

表 7 北葶苈子品质排序
Table 7 Ranking of quality of *Lepidii Semen*

编号	D_i^+	D_i^-	C_i	排序
S1	0.171 5	0.113 6	0.398 5	11
S2	0.150 4	0.142 9	0.487 2	8
S3	0.156 2	0.150 8	0.491 2	7
S4	0.152 6	0.130 3	0.460 6	9
S5	0.139 2	0.151 2	0.520 7	6
S6	0.163 4	0.130 8	0.444 6	10
S7	0.136 5	0.185 6	0.576 2	4
S8	0.138 6	0.189 6	0.577 7	3
S9	0.132 2	0.193 1	0.593 6	2
S10	0.145 4	0.220 7	0.602 8	1
S11	0.156 2	0.180 4	0.535 9	5
S12	0.202 3	0.099 3	0.329 2	16
S13	0.206 5	0.135 0	0.395 3	12
S14	0.209 3	0.119 1	0.362 7	14
S15	0.222 5	0.131 0	0.370 6	13
S16	0.219 7	0.108 6	0.330 8	15

3 讨论

北葶苈子中所含化学成分较复杂, 其中苯丙素类代表性成分芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷具有很好的止咳效果^[18]。史佩玉等^[19]研究发现葶苈子中槲皮素、山柰酚、β-谷甾醇等化合物可能通过 PI3K/Akt、TNF-α 等信号通路作用于 PTGS2、JUN、MAPK1 等靶标蛋白而发挥宣肺平喘、利水消肿的功效; 黄酮类化合物具有抗炎、抗过敏、抗氧化、免疫调节等药理活性^[20-21], 代表性成分有紫云英苷、槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖苷、异鼠李素-3-O-β-D-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素等; 硫苷类为葶苈子中特有成分, 代表成分有黑芥子苷、白芥子硫苷等, 其在抗炎、抗菌、抗肿瘤中发挥重要作用^[22]; 甾醇类代表成分 β-谷甾醇可通过 PI3K/Akt 信号通路诱导细胞凋亡, 进而治疗肺部疾病等^[23]; β-谷甾醇、胡萝卜苷具有良好的抗肿瘤、抗氧化、保护神经等药理作用^[24]。《中国药典》2025 年版一部中葶苈子药材的检查项对总灰分和酸不溶性灰分有明确规定, 南葶苈子对槲皮素-3-O-β-D-葡萄糖-7-

O- β -*D*-龙胆双糖苷的质量分数作了规定,但未涉及北葶苈子中所含化学成分的测定,本研究也尝试检测北葶苈子样品中槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖-7-*O*- β -*D*-龙胆双糖苷的质量分数,检测结果与文献报道^[25]基本一致。故本研究以芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇、胡萝卜苷、总灰分和酸不溶性灰分为指标,对不同产地北葶苈子的质量进行了评价。

在供试品溶液的制备条件探索中,比较了超声提取法、加热回流法对 12 个成分的影响,结果超声提取时杂质较多,干扰待测成分检测,故选取加热回流法。进而优化了提取时间(30~60 min)和提取溶剂(50%甲醇、60%甲醇和 100%甲醇溶液),最终确定 60%甲醇加热回流 45 min 为北葶苈子供试品溶液的制备方法。试验综合分析各对照品溶液的紫外扫描图,确定 12 个化学成分芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇和胡萝卜苷的检测波长:取芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇和胡萝卜苷对照品溶液,利用二极管阵列检测器在 190~400 nm 波长进行扫描,发现芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚和异鼠李素在 265 nm 波长处的吸收均较强;黑芥子苷和白芥子硫苷在 226 nm 波长处均有明显吸收; β -谷甾醇和胡萝卜苷有末端吸收,综合考虑后选择波长切换法分别在 265、226、205 nm 波长处检测以上 12 种成分。

本实验经过对 16 批不同产地北葶苈子药材中 14 个指标的综合质量评价,发现不同产地北葶苈子质量差异较大,16 批样品根据产地分为 3 类,筛选出质量差异标志物为白芥子硫苷、紫云英苷、黑芥子苷、槲皮素、 β -谷甾醇和芥子酸。为保证药材质量,建议将这 6 个成分纳为重点质量监控对象,写入质量标准。熵权 TOPSIS 法中相对接近度最大值为 0.602 8、最小值为 0.329 2,印证了样品间的质量存在差异,辽宁省和河北省产北葶苈子样品整体质

量较好。

本实验以北葶苈子中芥子酸、1,2-二芥子酰龙胆二糖苷、紫云英苷、槲皮素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、异鼠李素-3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚、异鼠李素、黑芥子苷、白芥子硫苷、 β -谷甾醇、胡萝卜苷质量分数、总灰分和酸不溶性灰分为指标,采用化学计量学和熵权 TOPSIS 模型对不同产地的北葶苈子样品质量差异进行评价,所建方法客观科学,为北葶苈子全面质量控制和评价提供参考。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 马梅芳,李芳.葶苈子本草与文献学考证[J].中医通报,2022,21(7):31-36.
- [2] 中国药典[S].一部.2025:358.
- [3] 郭明真,袁智宇,孙天福,等.葶苈子及其药对的研究进展[J].中华中医药学刊,2024,42(12):91-94.
- [4] 吕娇娇,高国香,王艳.葶苈子药材生态适宜性区划研究[J].中兽医医药杂志,2021,40(1):12-17.
- [5] 周喜丹,唐力英,周国洪,等.南北葶苈子的最新研究进展[J].中国中药杂志,2014,39(24):4699-4708.
- [6] 周德勇,宋京美,王夏,等.UPLC-MS/MS 鉴定北葶苈子的化学成分[J].华西药学杂志,2024,39(6):697-704.
- [7] 田晓,窦阳,罗群,等.UPLC-Orbitrap-MS/MS 研究葶苈子化学成分及其质谱裂解规律[J].质谱学报,2024,45(6):773-784.
- [8] 李孟,曾梦楠,张志广,等.北葶苈子化学成分的研究[J].中成药,2019,41(1):105-110.
- [9] 林雪竹,李蔚群,关永霞,等.葶苈子化学成分及药理作用研究进展[J].中国现代中药,2022,24(3):550-558.
- [10] 徐明,张静,邱建平,等.葶苈子的炮制历史沿革及其药理作用研究进展[J].中医药导报,2021,27(10):132-137.
- [11] 中国药典[S].四部.2025:307,309.
- [12] 王娟娟,翟英英,王海燕.金樱子 HPLC 多组分定量控制及化学计量学综合质量评价[J].药物评价研究,2024,47(2):369-376.
- [13] 刘仟禧,刘梦云,曹素芹,等.基于指纹图谱,化学计量学及熵权 TOPSIS-GRA 融合模型法评价不同产地大青叶的质量[J].中草药,2025,56(6):2148-2157.
- [14] 巴小翠,孙俊英,陈玉洁,等.基于 HPLC 多指标成分定量联合 OPLS-DA、EW-TOPSIS 法的天丹通络胶囊质量评价研究[J].现代药物与临床,2023,38(5):1094-1101.
- [15] 李雅静,王胜超,朱建光,等.基于熵权 TOPSIS 法和灰色关联度分析的曼地亚红豆杉质量评价[J].中药

- 材, 2024, 47(11): 2783-2791.
- [16] 吴红伟, 李东辉, 张育贵, 等. 基于熵权 TOPSIS 模型对不同加工方式黄芪药材质量的综合评价 [J]. 中国药理学杂志, 2021, 56(16): 1325-1331.
- [17] 张立群, 马诗瑜, 冯恺, 等. 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 [J]. 现代药物与临床, 2024, 39(5): 1176-1183.
- [18] 闫微. 朝药北葶苈子抗炎活性成分及其脂溶性成分的研究 [D]. 延边: 延边大学, 2006.
- [19] 史佩玉, 林檎, 陈国铭, 等. 基于网络药理学的葶苈子潜在作用机制研究 [J]. 中国药房, 2019, 30(20): 2823-2828.
- [20] Chen S, Jiang H M, Wu X S, *et al.* Therapeutic effects of quercetin on inflammation, obesity, and type 2 diabetes [J]. *Mediators Inflamm*, 2016, 25(6): 1-5.
- [21] Mlcek J, Jurikova T, Skrovankova S, *et al.* Quercetin and its anti-allergic immune response [J]. *Molecules*, 2016, 21(5): 623-637.
- [22] 李鲜, 陈昆松, 张明方, 等. 十字花科植物中硫代葡萄糖苷的研究进展 [J]. 园艺学报, 2006, 33(3): 675-679.
- [23] 周玲玉, 徐彩, 王乐琴, 等. β -谷甾醇对人肺癌 A549 细胞增殖及凋亡的影响 [J]. 国际检验医学杂志, 2016, 37(7): 865-867.
- [24] 王翔鹏, 武璐璐, 李丽丽, 等. 胡萝卜苷药理作用研究现状 [J]. 中国临床药理学杂志, 2019, 35(7): 722-724.
- [25] 周海琴, 钱润, 李松, 等. 基于 UPLC 特征图谱的南北葶苈子及其混伪品的鉴别研究 [J]. 中国现代中药, 2023, 25(9): 1911-1977.

【责任编辑 解学星】