

金樱子 HPLC 多组分定量控制及化学计量学综合质量评价

王娟娟¹, 翟英英^{1*}, 王海燕²

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 对不同产地金樱子进行综合质量评价, 为其道地研究提供依据。方法 收集8省16批次金樱子样品, 采用高效液相色谱法同时检测金樱子中蔷薇酸、委陵菜酸、熊果酸、没食子酸、儿茶素、橙皮苷、芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素和鞣花酸含量, 建立金樱子多组分定量控制模式; 采用主成分分析 (PCA)、正交偏最小二乘法-判别分析 (OPLS-DA) 和熵权优劣解距离法 (EW-TOPSIS) 建立金樱子质量优劣评价模型, 对其整体质量进行综合评价。结果 12个成分在各自范围内线性关系良好, 平均加样回收率 96.94%~100.05%, RSD 为 0.72%~1.56%; 16批样品聚为3类; 鞣花酸、儿茶素、槲皮素和没食子酸可能是影响金樱子产品质量主要潜在标志物; EW-TOPSIS 结果显示 16批金樱子相对贴适度(J_0)为 0.146 2~0.756 2, 不同产地的金樱子品质差异较大。结论 所建立的方法操作便捷, 结果准确, 可作为金樱子多组分定量控制方法; 化学计量学及 EW-TOPSIS 法客观全面, 可用于金樱子的整体质量评价。

关键词: 金樱子; 高效液相色谱法; 正交偏最小二乘判别分析法; 主成分分析; 熵权优劣解距离法; 质量评价; 鞣花酸; 儿茶素; 槲皮素; 没食子酸

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-6376 (2024) 02-0369-08

DOI: 10.7501/j.issn.1674-6376.2024.02.018

Quantitative control of multi-component HPLC and comprehensive quality evaluation of chemometrics in *Rosae Laevigatae Fructus*

WANG Juanjuan¹, ZHAI Yingying¹, WANG Haiyan²

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

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

Abstract: Objective To comprehensive quality evaluation of *Rosae Laevigatae Fructus* (RLF) from different producing areas, and to provide basis for studying the geoherbism of RLF. **Methods** The 16 batches of RLF samples from eight provinces were collected. The high performance liquid chromatography (HPLC) method was used to simultaneous determine contents of euscaphic acid, tormentic acid, ursolic acid, gallic acid, catechin, hesperidin, rutoside, quercetin, luteolin, kaempferol, apigenin and ellagic acid, and the multi-components quantitative control mode of RLF was established. The principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) were used to screen potential markers affecting the quality of RLF. The quality evaluation model of RLF was established by using entropy weight-technique for order preference by similarity to an ideal solution (EW-TOPSIS) method, and the overall quality was evaluated comprehensively. **Results** The 12 components showed good linear relationships in their own ranges. The average recovery were 96.94%—100.05% with the RSDs of 0.72%—1.56%. Ellagic acid, catechin, quercetin and gallic acid, may be the main potential markers affecting the quality of RLF. The results of EW-TOPSIS analysis showed that the quality evaluation closeness (J_0) of 16 batches of RLF were 0.146 2—0.756 2, The quality of RLF from different producing areas was very different. **Conclusion** The established HPLC method is convenient in operation and accurate in results, and can be used as a quantitative control method for multi-components of RLF. Chemometrics and EW-TOPSIS method are objective and comprehensive, and can be used for the overall quality evaluation of RLF.

Key words: *Rosae Laevigatae Fructus*; HPLC; OPLS-DA; PCA; EW-TOPSIS; quality evaluation; ellagic acid; catechin; quercetin; gallic acid

收稿日期: 2023-09-11

基金项目: 河南省高等学校重点科研指导计划项目(编号 20B460010)

第一作者: 王娟娟(1990—), 女, 硕士, 主管中药师, 研究方向为中药学。E-mail: hwijai@163.com

*通信作者: 翟英英(1987—), 女, 硕士, 副主任药师, 研究方向为中药药效物质基础。E-mail: hwijai@163.com

金樱子为蔷薇科植物金樱子 *Rosa laevigata* Michx. 的干燥成熟果实,具有涩肠止泻、固崩止带和固精缩尿的作用,临床主要用于遗尿尿频、遗精滑精、久泻久痢和崩漏带下^[1]。现代研究表明,金樱子具有保肾、抗菌抗炎、调节免疫、心血管保护等作用^[2-3]。金樱子主要成分包括黄酮类、三萜类、鞣质类、苯丙素类、甾体类和多糖类等^[2,4]。其收载于《中国药典》2020年版,仅对金樱子多糖进行了定量控制^[1],对其整体质量评价存在一定的不足。金樱子为葆宫止血颗粒中主要药味之一,本研究收集广西、贵州、广东、安徽、江苏、江西、湖南和湖北等8省16批金樱子药材,采用HPLC法同时测定蔷薇酸、委陵菜酸、熊果酸、没食子酸、儿茶素、橙皮苷、芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素和鞣花酸含量,建立金樱子多组分定量控制模式,采用主成分分析(PCA)和正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA)等化学计量学方法筛选影响金樱子产品质量的主要潜在标志物,利用熵权优劣解距离法(EW-TOPSIS)建立金樱子质量优劣评价模型,以期为金樱子整体质量控制提供科学的实验依据,同时为金樱子道地研究提供数据支撑。

1 材料

1.1 试药

对照品熊果酸(批号 110742-201823,质量分数 99.9%)、槲皮素(批号 100081-201610,质量分数 99.1%)、芹菜素(批号 111901-202205,质量分数 98.4%)、山柰酚(批号 110861-202214,质量分数 97.4%)、橙皮苷(批号 110721-202220,质量分数 97.2%)、儿茶素(批号 110877-202306,质量分数 96.6%)、木犀草素(批号 111520-202107,质量分数 96.3%)、芦丁(批号 100080-202012,质量分数 92.2%)、没食子酸(批号 110831-201906,质量分数 91.5%)、鞣花酸(批号 111959-201903,质量分数 88.8%)均由中国食品药品检定研究院提供;蔷薇酸(批号 PRF22061404,质量分数 95.6%)、委陵菜酸(批号 PRF22021441,质量分数 97.4%)由成都普瑞法科技开发有限公司提供;金樱子药材采集地信息见表1,经翟英英副主任药师鉴定为蔷薇科植物金樱子 *Rosa laevigata* Michx. 的干燥成熟果实;乙腈和磷酸为色谱纯,其他试剂为分析纯。

1.2 仪器

UltiMate 3000 型 HPLC 仪(美国赛默飞世尔科技公司);BP211D 型电子分析天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]。

表1 16批样品采集地信息

Table 1 Information of collection locations of 16 batches of samples

编号	来源	批号	编号	来源	批号
S1	广西兴安县	211003	S9	江苏沭阳县	211102
S2	广西南丹县	221101	S10	江苏东海县	211106
S3	贵州独山县	211005	S11	湖北来凤县	221101
S4	贵州普安县	211001	S12	湖北宣恩县	221003
S5	广东德庆县	221001	S13	江西泰和县	221105
S6	广东阳春县	221003	S14	江西樟树市	221001
S7	安徽霍山县	221102	S15	湖南沅陵县	211002
S8	安徽怀宁县	221005	S16	湖南邵阳县	211006

2 方法与结果

2.1 混合对照品溶液的制备

精密称取蔷薇酸、委陵菜酸、熊果酸、橙皮苷、槲皮素、木犀草素、山柰酚和芹菜素对照品适量,用75%甲醇制成质量浓度分别为0.042、0.026、0.058、0.102、0.076、0.038、0.054、0.032 mg·mL⁻¹的混合贮备液;精密称取没食子酸和芦丁适量,用75%甲醇制成质量浓度分别为0.432、0.170 mg·mL⁻¹的混合储备液;精密称取儿茶素和鞣花酸对照品适量,用75%甲醇制成质量浓度分别为0.830、1.160 mg·mL⁻¹的混合储备液。依次精密吸取上述3个贮备液0.5、1.0、2.0 mL,置于同一20 mL量瓶中,用75%甲醇稀释至刻度,制成蔷薇酸、委陵菜酸、熊果酸、没食子酸、儿茶素、橙皮苷、芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素和鞣花酸质量浓度分别为1.05、0.65、1.45、21.60、83.00、2.55、8.50、1.90、0.95、1.35、0.80、116.00 μg·mL⁻¹的混合对照品溶液,0.22 μm微孔滤膜滤过,备用。

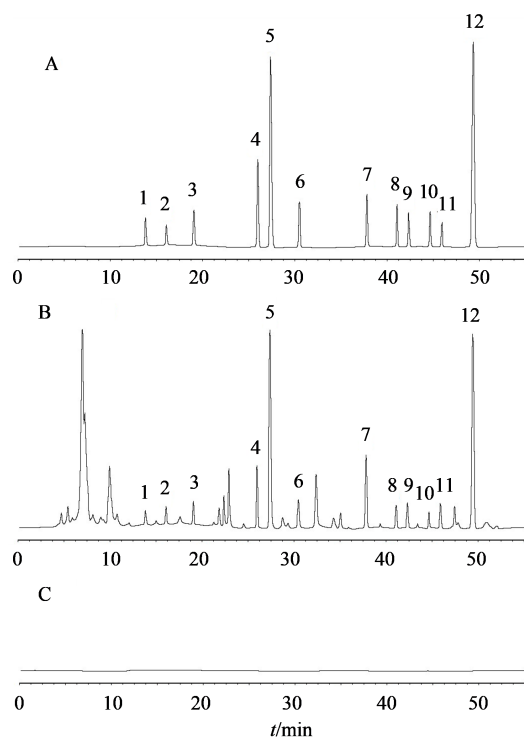
2.2 供试品溶液的制备

取金樱子粉末约1.0 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精确加入75%甲醇25 mL,称定质量,置水浴中回流提取60 min,冷却,补足质量,摇匀,静置,0.22 μm微孔滤膜滤过,备用。

2.3 色谱条件

Global Chromatography C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);检测波长:0~21 min 210 nm 检测蔷薇酸、委陵菜酸和熊果酸,21~33 min 280 nm 检测没食子酸、儿茶素和橙皮苷,33~55 min 350 nm 检测芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素和鞣花酸;流动相为0.1%磷酸(A)-乙腈(B),体积流量1.0 mL·min⁻¹,梯度洗脱条件:0~12 min,25.0% B;12~21 min,25.0%→32.0% B;21~33 min,32.0%→50.0% B;33~

48 min, 50.0%→62.0% B; 48~52 min, 62.0%→70.0% B; 52~55 min, 70.0%→25.0% B; 进样量 10 μ L, 柱温 30 $^{\circ}$ C。供试品溶液与对照品吸收峰位置相同, 12 种成分色谱峰对称度良好, 与相邻色谱峰分离符合《中国药典》要求。色谱图见图 1。



1-蔷薇酸; 2-委陵菜酸; 3-熊果酸; 4-没食子酸; 5-儿茶素; 6-橙皮苷; 7-芦丁; 8-槲皮素; 9-木犀草素; 10-山柰酚; 11-芹菜素; 12-鞣花酸
1-euscaphic acid; 2-tormentic acid; 3-ursolic acid; 4-gallic acid; 5-catechin; 6-hesperidin; 7-rutoside; 8-quercetin; 9-luteolin; 10-kaempferol; 11-apigenin; 12-ellagic acid

图 1 对照品(A)、供试品(B)、空白溶剂(C)高效液相色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of reference substance (A), test substance (B), and blank solvent (C)

2.4 方法学验证

2.4.1 线性关系考察 依次精密吸取“2.1”项 3 个混合贮备液各 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mL, 分别置于 6 个 20 mL 量瓶中, 用 75% 甲醇稀释至刻度, 制成 6 个混合对照品溶液。各精密吸取 10 μ L 进样, 记录峰面积。以质量浓度对峰面积进行线性回归分析, 结果见表 2。结果表明线性关系良好, 标准曲线适合用于含量测定。

2.4.2 方法学考察

精密度试验:精密吸取经微孔滤膜滤过的金樱子(S1)供试品溶液 10 μ L, 重复进样 6 次, 检测峰面积, 蔷薇酸、委陵菜酸、熊果酸、没食子酸、儿茶素、橙皮苷、芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素和

表 2 金樱子中 12 个成分的线性关系

Table 2 Linear relationship of 12 constituents in RLF

成分	回归方程	线性范围/ (μ g·mL $^{-1}$)	<i>r</i>
蔷薇酸	$Y=3.2462 \times 10^6 X + 516.20$	0.21~10.50	0.999 2
委陵菜酸	$Y=1.7194 \times 10^6 X + 618.90$	0.13~6.50	0.999 9
熊果酸	$Y=6.5175 \times 10^6 X - 375.00$	0.29~14.50	0.999 5
没食子酸	$Y=4.0952 \times 10^6 X + 1026.7$	2.16~108.00	0.999 8
儿茶素	$Y=2.4036 \times 10^6 X + 461.50$	4.15~207.50	0.999 3
橙皮苷	$Y=8.3043 \times 10^6 X + 1545.8$	0.51~25.50	0.999 7
芦丁	$Y=3.7185 \times 10^6 X + 294.90$	0.85~42.50	0.999 6
槲皮素	$Y=7.8596 \times 10^6 X - 1635.4$	0.38~19.00	0.999 2
木犀草素	$Y=4.6028 \times 10^6 X - 694.70$	0.19~9.50	0.999 9
山柰酚	$Y=5.3816 \times 10^6 X + 928.50$	0.27~13.50	0.999 8
芹菜素	$Y=2.9367 \times 10^6 X + 572.10$	0.16~8.00	0.999 4
鞣花酸	$Y=1.9251 \times 10^6 X + 479.40$	5.80~290.00	0.999 6

鞣花酸峰面积的 RSD 值均小于 2.0%。

稳定性试验:取 1 份金樱子(S1)供试品溶液, 制备后经微孔滤膜滤过, 每隔 2 h 进样 1 次, 持续检测至 24 h, 检测峰面积, 蔷薇酸、委陵菜酸、熊果酸、没食子酸、儿茶素、橙皮苷、芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素、鞣花酸峰面积的 RSD 值均小于 2.0%。

重复性试验:取金樱子(S1)样品 6 份, 分别按供试品制备流程制成供试品溶液, 各精密吸取 10 μ L, 检测峰面积, 以峰面积外标法计算含量, 蔷薇酸、委陵菜酸、熊果酸、没食子酸、儿茶素、橙皮苷、芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素、鞣花酸含量的 RSD 值均小于 2.0%。

加样回收率试验:取 9 份已知 12 种成分含量的金樱子(S1)干燥细粉各 0.5 g, 精密称定, 按已知各成分含量的 80%、100%、120% 加入混合对照品溶液, 再按供试品制备流程制成加样供试品溶液, 每个浓度 3 份, 各精密吸取 10 μ L 进样测定, 按《药典》四部(9101)的方法计算平均加样回收率(RSD)分别为 蔷薇酸 96.97%(1.33%)、委陵菜酸 97.46%(1.52%)、熊果酸 97.62%(1.38%)、没食子酸 97.85%(1.56%)、儿茶素 100.05%(0.72%)、橙皮苷 97.89%(1.55%)、芦丁 98.23%(1.16%)、槲皮素 97.99%(1.26%)、木犀草素 97.63%(1.17%)、山柰酚 96.94%(1.05%)、芹菜素 97.82%(1.15%)和鞣花酸 100.03%(1.12%)。结果均符合《中国药典》要求, 表明建立的方法准确度高。

2.5 含量测定

取16批金樱子样品(S1~S16),按供试品溶液制备流程制成供试品溶液(每批平行3份),精密吸取10 μ L检测,记录峰面积,加载“2.4.1”项的标准曲线,按峰面积外标法计算样品含量,结果见表3。

2.6 化学计量学评价模式的建立

PCA将原有变量通过线性组合方式综合成少

数几个综合指标(主成分),用主成分代替原有变量参与数据建模,降低了数据分析工作量,同时保留原有变量绝大部分信息。以16批金樱子中蔷薇酸、委陵菜酸、熊果酸、没食子酸、儿茶素、橙皮苷、芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素和鞣花酸12个成分含量数据为变量,应用软件SIMCA 14.1对变量组成的 16×12 矩阵数据构建PCA模型,结果提取

表3 金樱子中12个成分含量($n=3$)

Table 3 Determination of 12 components in RLF ($n=3$)

成分	质量分数/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)											
	蔷薇酸	委陵菜酸	熊果酸	没食子酸	儿茶素	橙皮苷	芦丁	槲皮素	木犀草素	山柰酚	芹菜素	鞣花酸
S1	0.019	0.012	0.031	0.451	2.324	0.047	0.182	0.035	0.021	0.027	0.015	3.351
S2	0.020	0.015	0.040	0.499	2.508	0.043	0.205	0.040	0.024	0.025	—	3.085
S3	0.025	—	0.036	0.437	2.669	0.045	0.245	0.040	0.023	0.021	0.017	3.423
S4	0.023	0.014	0.038	0.461	2.587	0.046	0.232	0.043	0.025	0.024	0.018	3.307
S5	0.024	—	0.035	0.423	2.824	0.048	0.257	0.044	0.026	0.020	0.018	3.663
S6	0.026	0.012	0.033	0.407	2.747	0.044	0.272	0.039	0.022	0.020	—	3.507
S7	0.015	0.016	0.025	0.384	2.167	0.040	0.295	0.025	0.018	0.015	0.021	2.754
S8	—	—	0.018	0.372	2.008	0.037	0.264	—	—	—	0.022	2.612
S9	0.015	0.012	0.027	0.394	2.254	0.041	0.252	0.025	0.019	0.018	0.021	2.881
S10	—	—	0.019	0.358	2.089	0.039	0.301	0.027	—	—	0.022	2.668
S11	0.033	0.010	0.029	0.578	3.233	0.059	0.178	0.038	0.033	0.030	0.013	4.034
S12	0.034	0.009	0.035	0.613	3.155	0.062	0.152	0.029	0.031	0.032	0.013	4.214
S13	0.032	0.009	0.024	0.553	3.447	0.058	0.220	0.041	0.032	0.033	0.012	4.296
S14	0.035	0.008	0.030	0.601	3.337	0.064	0.165	0.034	0.035	0.038	0.015	4.380
S15	0.030	0.008	0.043	0.588	2.992	0.061	0.148	0.022	0.030	0.035	0.014	4.123
S16	0.027	0.011	0.026	0.565	3.077	0.057	0.193	0.037	0.028	0.029	0.015	3.665

—未检出。

— indicates undetected.

出2个主成分,16批金樱子样品大致分成3区,S1~S6聚焦1个区,S7~S10聚焦1个区,S11~S16聚焦1个区,所有数据点均在95%置信区间内(图2),表明所有检测数据未见异常。为筛选影响品质的主要因子,继续进行有监督模式的OPLS-DA,结果各区散点更集中,分类更明显,其中模型参数 $R^2_X=0.993$ 、 $R^2_Y=0.927$ 、 $Q^2=0.793$,表明OPLS-DA模型预测能力好^[5](图3、4)。图4显示VIP>1的组分分别为鞣花酸、儿茶素、槲皮素和没食子酸,VIP值依次为2.097 6、1.849 3、1.046 5、1.010 1,表明上述4个组分对金樱子品质分组起决定性作用,是影响品质的主要因子^[6]。

2.7 EW-TOPSIS分析

中药材及中药饮片质量是当前中药质量评价领域重点关注的问题。EW-TOPSIS模型非常适合

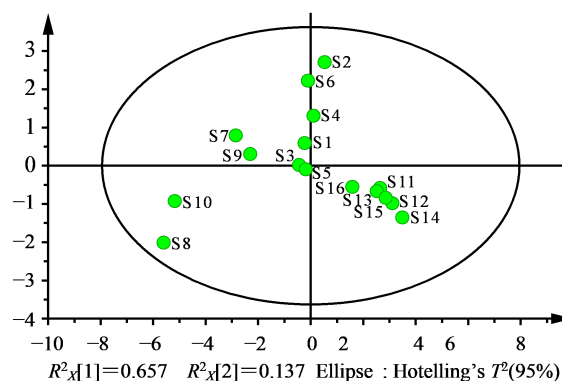


图2 PCA得分图

Fig. 2 PCA score chart

于化学成分复杂中药材的质量评价和分级,具有数据量大、科学、直观、精准等优点,越来越多地被用于中药材的质量评价中^[7-10]。以16批金樱子样品中蔷薇酸、委陵菜酸、熊果酸、没食子酸、儿茶素、橙皮

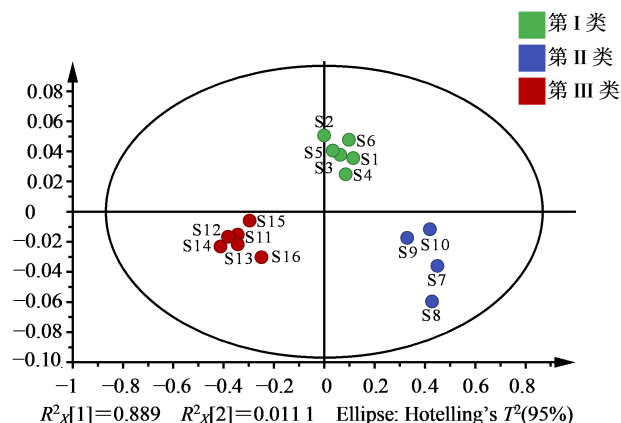
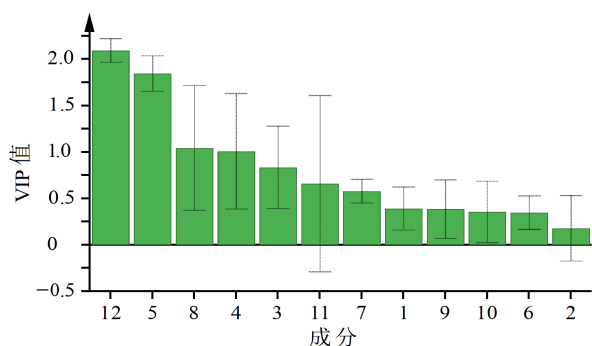


图3 16批金樱子OPLS-DA得分图

Fig. 3 Score chart of OPLS-DA model for 16 batches of RLF samples



1-蔷薇酸;2-委陵菜酸;3-熊果酸;4-没食子酸;5-儿茶素;6-橙皮苷;
7-芦丁;8-槲皮素;9-木犀草素;10-山柰酚;11-芹菜素;12-鞣花酸。
1-euscaphic acid; 2-tormenteric acid; 3-ursolic acid; 4-gallic acid; 5-cate-
chin; 6-hesperidin; 7-rutoside; 8-quercetin; 9-luteolin; 10-kaempferol;
11-apigenin; 12-ellagic acid.

图4 16批金樱子VIP图

Fig. 4 VIP images of 16 batches of RLF

苷、芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素、鞣花酸12个组分的含量值为 X_{bc} ($b=1,2,3,\dots,16$; $c=1,2,3,\dots,12$), 组成多指标决策矩阵。因12个指标成分均为药效成分, 属于越大越优型指标, 根据正向指标公式: $X_{bc} = \frac{X_{bc} - \min(X_c)}{\max(X_c) - \min(X_c)}$ 对决策矩阵进行归一化^[7]。再将“2.6”项中12个组分的VIP值作为权重, 将归一化后的数据与各组分权重相乘, 得加权决策矩阵, 矩阵结果见表4。以表4中每一组分的最大值为最优方案 Z^+ , 最小值为最劣方案 Z^- , 则12个指标的 Z^+ 依次为0.247 1、0.189 2、1.038 0、1.061 0、1.841 8、0.382 4、0.577 3、1.118 3、0.211 3、0.244 0、0.176 3和2.107 7, Z^- 均为0。再按最优向量欧氏距离(D_b^+)计算公式 $D_b^+ = \sqrt{\sum_{c=1}^{12} (Z_{bc} - Z_c^+)^2}$ 和最差向量欧氏距离(D_b^-)计算公式 $D_b^- =$

$\sqrt{\sum_{c=1}^{12} (Z_{bc} - Z_c^-)^2}$ 分别计算 D_b^+ 和 D_b^- 值, 最后根据公式 $J_b = \frac{D_b^-}{D_b^+ + D_b^-}$ 计算相对贴近度(J_b), 并根据 J_b 大小对样品质量进行排序(表5)。结果显示S11~S16位于排名前6位, S1~S6位于排名中间6位, S7~S10位于排名后4位, 排名越靠前, 产品质量越优。

3 讨论

3.1 供试品提取方式的确定

本研究首先考察了一定梯度浓度的甲醇液: 50%甲醇、75%甲醇、甲醇, 结果发现75%甲醇提取时, 所测12种成分的响应值最高。进而以75%甲醇为溶剂, 采用超声和水浴回流, 对比10、30、45、60 min的提取效果, 发现75%甲醇水浴回流提取60 min时, 12种成分的提取率最高。

3.2 检测波长的选择

金樱子中待检测组分蔷薇酸、委陵菜酸、熊果酸、没食子酸、儿茶素、橙皮苷、芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素、鞣花酸检测波长主要集中在200~400 nm。综合色谱峰丰度、基线平稳情况、色谱峰数量等情况, 最终选择波长210 nm检测蔷薇酸、委陵菜酸和熊果酸^[11-14]; 280 nm检测没食子酸、儿茶素和橙皮苷^[15-17]; 350 nm检测芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素和鞣花酸^[18-21]。

3.3 指标成分的选择

金樱子主要成分包括黄酮类、三萜类、鞣质类、苯丙素类、甾体类和多糖类等, 其主要作用为抗氧化和调节免疫, 降糖调脂、保护肝肾及心血管等多种药理作用都与其有关, 还具有抑菌消炎、抗肿瘤等作用^[22-23]。研究表明, 蔷薇酸、委陵菜酸和熊果酸属于三萜类化合物, 具有抗炎、抗肿瘤、抗菌、抗病毒、溶血及杀软体动物等活性, 同时还具有降低胆固醇及抗高血脂、抗心肌缺血、提高记忆、抗生育等作用^[24]; 没食子酸又名五倍子酸, 属于多酚类化合物, 具有抗菌消炎、抗氧化、保护心血管系统、保护神经系统、抗糖尿病、抗肝纤维化、抗肿瘤等作用^[25-26]; 儿茶素、橙皮苷、芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚和芹菜素属于黄酮类化合物, 总黄酮可改善高脂血症大鼠脂代谢紊乱, 能降低大鼠全血黏度, 有一定的抑制血小板聚集作用^[27]; 鞣花酸为鞣质类物质, 是金樱子发挥收敛止血、抗氧化、抗病毒等作用的主要有效成分之一^[2,28]。故选取以上12个成分作为指标成分进行定量分析。

本研究以8个省不同产地的16批金樱子为检

表4 金樱子12个组分加权决策矩阵结果
Table 4 Weighted decision matrix result of 12 components in RLF

编号	蔷薇酸	委陵菜酸	熊果酸	没食子酸	儿茶素	橙皮苷	芦丁	槲皮素	木犀草素	山柰酚	芹菜素	鞣花酸
S1	0.213 3	0.136 0	0.435 3	0.368 4	0.406 1	0.129 6	0.129 2	0.832 5	0.232 4	0.253 8	0.451 4	0.876 8
S2	0.224 4	0.170 0	0.736 6	0.558 5	0.642 6	0.077 7	0.216 5	0.951 4	0.265 6	0.235 0	0.000 0	0.561 1
S3	0.280 6	0.000 0	0.602 7	0.312 9	0.849 4	0.103 7	0.368 5	0.951 4	0.254 6	0.197 4	0.511 6	0.962 2
S4	0.258 1	0.158 6	0.669 7	0.408 0	0.744 2	0.116 6	0.319 1	1.022 7	0.276 7	0.225 6	0.541 7	0.824 6
S5	0.269 3	0.000 0	0.569 2	0.257 5	1.048 7	0.142 5	0.414 1	1.046 5	0.287 8	0.188 0	0.541 7	1.247 0
S6	0.291 8	0.136 0	0.502 3	0.194 1	0.949 8	0.090 7	0.471 1	0.927 6	0.243 5	0.188 0	0.000 0	1.061 8
S7	0.168 4	0.181 3	0.234 4	0.103 0	0.204 3	0.038 9	0.558 5	0.594 6	0.199 2	0.141 0	0.632 0	0.168 4
S8	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.055 5	0.000 0	0.000 0	0.440 7	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.662 1	0.000 0
S9	0.168 4	0.136 0	0.301 4	0.142 6	0.316 2	0.051 8	0.395 1	0.594 6	0.210 3	0.169 2	0.632 0	0.319 0
S10	0.000 0	0.000 0	0.033 5	0.000 0	0.104 1	0.025 9	0.581 3	0.642 1	0.000 0	0.000 0	0.662 1	0.066 5
S11	0.370 4	0.113 3	0.368 3	0.871 4	1.574 3	0.285 1	0.114 0	0.903 8	0.365 3	0.282 0	0.391 2	1.687 1
S12	0.381 6	0.102 0	0.569 2	1.010 1	1.474 1	0.324 0	0.015 2	0.689 7	0.343 1	0.300 8	0.391 2	1.900 6
S13	0.359 1	0.102 0	0.200 9	0.772 4	1.849 3	0.272 2	0.273 6	0.975 1	0.354 2	0.310 2	0.361 2	1.998 0
S14	0.392 8	0.090 7	0.401 8	0.962 5	1.708 0	0.349 9	0.064 6	0.808 6	0.387 4	0.357 2	0.451 4	2.097 6
S15	0.336 7	0.090 7	0.837 1	0.911 1	1.264 6	0.311 0	0.000 0	0.523 3	0.332 0	0.329 0	0.421 4	1.792 6
S16	0.303 0	0.124 6	0.267 9	0.820 0	1.373 8	0.259 2	0.171 0	0.880 0	0.309 9	0.272 6	0.451 4	1.249 3

表5 金樱子药材质量评价结果
Table 5 Quality evaluation result of RLF

编号	D_b^+	D_b^-	J_b	排序
S1	1.738 9	1.182 8	0.404 8	12
S2	1.394 5	1.559 0	0.527 8	11
S3	1.320 8	1.554 6	0.540 7	10
S4	1.335 6	1.596 7	0.544 5	8
S5	1.198 7	1.722 7	0.589 7	7
S6	1.319 9	1.575 1	0.544 1	9
S7	2.079 9	0.946 1	0.312 7	14
S8	2.595 0	0.444 2	0.146 2	16
S9	1.958 8	0.918 3	0.319 2	13
S10	2.333 5	0.873 4	0.272 4	15
S11	0.754 2	2.155 8	0.740 8	3
S12	0.820 1	2.112 4	0.720 3	4
S13	0.760 1	2.349 0	0.755 5	2
S14	0.737 2	2.286 0	0.756 2	1
S15	0.990 0	1.959 8	0.664 4	6
S16	0.902 8	1.944 2	0.682 9	5

测样品,采用ESM法对金樱子所含的蔷薇酸、委陵菜酸、熊果酸、没食子酸、儿茶素、橙皮苷、芦丁、槲皮素、木犀草素、山柰酚、芹菜素和鞣花酸等成分进行定量分析,含量测定结果表明,不同产地的金樱子各成分含量存在差异,难以直观评价,因此需要适宜的分析方法对其多元活性成分进行综合评价。

进而结合化学计量学对检测结果进行分析,结果显示同一产地的金樱子质量相对稳定,不同产地金樱子中12个组分含量差异较大。本研究建立了金樱子12种指标成分定量质控模式,所建立的方法简便可行、准确性好,为其质量标准提升提供研究基础,化学模式识别联合EW-TOPSIS法客观全面,可用于金樱子的整体质量评价,为其道地性研究提供数据支撑。

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.
Pharmacopoeia of the People's Republic of China [S]. Volume I. 2020.

[2] 武建发,蒋汤轩,李蕾,等.金樱子植物化学成分、药理作用及临床应用的研究进展[J].中国野生植物资源,2022,41(6): 54-63.
Wu J F, Jiang T X, Li L, et al. Research progress on plant chemical constituents, pharmacological effects and clinical application of *Rosa laevigata* Michx [J]. Chin Wild Plant Resour, 2022, 41(6): 54-63.

[3] 陈雨露,宋邱彬,郝思铭,等.基于网络药理学与分子对接技术探究金樱子治疗高血压的作用机制[J].郑州大学学报:医学版,2023,58(4): 469-475.
Chen Y L, Song Q B, Hao S M, et al. Exploring the mechanism of *Rosa laevigata* Michx. treating

- hypertension based on network pharmacology and molecular docking [J]. J Zhengzhou Univ Med Sci, 2023, 58(4): 469-475.
- [4] 胡莹, 吴啟南, 郑啸, 等. LC-MS/MS法同时测定金樱子中7种主要成分的含量 [J]. 中药材, 2016, 39(12): 2798-2800.
- Hu Y, Wu Q N, Zheng X, et al. Simultaneous determination of seven main components in *Rosa laevigata* by LC-MS/MS [J]. J Chin Med Mater, 2016, 39(12): 2798-2800.
- [5] 张伟, 吴瑞, 常相伟, 等. 基于HPLC特征图谱结合化学计量学的菊花特征标志物的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(8): 1289-1300.
- Zhang W, Wu R, Chang X W, et al. Study on the feature markers of *Chrysanthemi Flos* based on HPLC fingerprint combined with chemometrics [J]. Nat Prod Res Dev, 2022, 34(8): 1289-1300.
- [6] 王博, 孟啸龙, 徐宁, 等. 基于HPLC指纹图谱技术的不同厂家怀牛膝饮片质量评价 [J]. 时珍国医国药, 2020, 31(6): 1364-1367.
- Wang B, Meng X L, Xu N, et al. Quality evaluation of *Achyranthes bidentata* pieces from different manufacturers based on HPLC fingerprint technology [J]. Lishizhen Med Mater Med Res, 2020, 31(6): 1364-1367.
- [7] 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.
- Shi C J, Bai H D, Li Y X, et al. Study on quality evaluation of *Anemarrhenae Rhizoma* and salt *Anemarrhenae Rhizoma* from different producing areas by gray correlation method and TOPSIS method based on entropy weight method [J]. Chin J Mod Appl Pharm, 2023, 40(7): 873-880.
- [8] 曾昭君, 余欣彤, 邓成程, 等. 基于化学模式识别和熵权TOPSIS法分析木棉花不同部位的差异 [J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(9): 1557-1564, 1581.
- Zeng Z J, Yu X T, Deng C C, et al. Study on the differences in different parts of *Gossampim Flos* based on chemical pattern recognition and entropy TOPSIS method [J]. Nat Prod Res Dev, 2022, 34(9): 1557-1564, 1581.
- [9] 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.
- Ma T X, Gu Z R, Xu A X, et al. Identification and comprehensive quality evaluation of *Cynomorium songaricum* in different producing areas based on OPLS combined with entropy weight TOPSIS method [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2020, 51(12): 3284-3291.
- [10] 崔婷, 李煜仪, 文珊, 等. 基于OPLS-DA结合熵权TOPSIS的不同产地益智仁综合质量评价 [J]. 中国现代中药, 2022, 24(8): 1561-1567.
- Cui T, Li W Y, Wen S, et al. Comprehensive quality evaluation of *Alpiniae Oxyphyllae Fructus* from different producing areas based on OPLS-DA combined with entropy weight TOPSIS method [J]. Mod Chin Med, 2022, 24(8): 1561-1567.
- [11] 任旻琼, 张茂美, 刘宏伟, 等. HPLC法测定不同产地金樱子中儿茶素的含量 [J]. 广州化工, 2019, 47(15): 110-111, 114.
- Ren M Q, Zhang M M, Liu H W, et al. Determination of catechin in *Rosae Laevigatae Fructus* from different origins by HPLC [J]. Guangzhou Chem Ind, 2019, 47(15): 110-111, 114.
- [12] 高品一, 司星星, 张文超, 等. HPLC法同时检测金樱子果实中两种三萜化合物的含量 [J]. 沈阳化工大学学报, 2021, 35(3): 218-222.
- Gao P Y, Si X X, Zhang W C, et al. The contents of two triterpenes in *Rosa laevigata* Michx. were determined by HPLC [J]. J Shenyang Univ Chem Technol, 2021, 35(3): 218-222.
- [13] 哈及尼沙. 高效液相色谱法同时测定榉榔籽中蔷薇酸和委陵菜酸的含量 [J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(5): 1812-1816.
- Ha J. Simultaneous determination of euscaphic acid and tormentic acid in *Cydonia oblonga* seeds by high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(5): 1812-1816.
- [14] 于有强, 李崇阳, 王兴国, 等. HPLC检测白桦脂酸、齐墩果酸和熊果酸方法的建立 [J]. 中国食品添加剂, 2018(3): 176-181.
- Yu Y Q, Li C Y, Wang X G, et al. Establishment of HPLC method for the determination of betulinic acid, oleanolic acid and ursolic acid [J]. China Food Addit, 2018(3): 176-181.
- [15] 李敏, 吾斯曼·牙生, 游敏, 等. HPLC法同时测定复方溃益克烧烫伤膏中没食子酸、芦荟大黄素和大黄酚3种成分的含量 [J]. 新疆中医药, 2023, 41(1): 32-35.
- Li M, WuSiMan·Y S, You M, et al. Simultaneous determination of gallic acid, aloe-emodin and chrysophanol in compound KuiYiKe burn cream by HPLC [J]. Xinjiang J Tradit Chin Med, 2023, 41(1): 32-35.
- [16] 王琳, 李宜泽, 房明建, 等. HPLC法测定蒲公英根、叶和花中绿原酸及没食子酸含量研究 [J]. 粮食与食品工业, 2023, 30(1): 64-68, 72.
- Wang L, Li Y Z, Fang M J, et al. Determination of chlorogenic acid and gallic acid in dandelion root, leaf

- and flower by HPLC [J]. Cereal Food Ind, 2023, 30(1): 64-68, 72.
- [17] 古炳明, 郭伟魁, 刘佳. 宫炎平片中没食子酸、氯化两面针碱、阿魏酸含量测定 [J]. 亚太传统医药, 2022, 18(12): 68-71.
- Gu B M, Wu W K, Liu J. Determination of Gallic acid, anaphylline chloride and ferulic acid in Gongyanping Tablets [J]. Asia Pac Tradit Med, 2022, 18(12): 68-71.
- [18] 林伟雄, 邓李红, 钟志奎, 等. 不同干燥方法对桑叶主要成分和芦丁含量的影响 [J]. 中南药学, 2023, 21(5): 1270-1276.
- Lin W X, Deng L H, Zhong Z K, et al. Effect of drying methods on the main compositions and rutin content in mulberry leaves [J]. Cent South Pharm, 2023, 21(5): 1270-1276.
- [19] 齐红, 于姗姗, 李敏, 等. 高效液相色谱法同时测定白花蛇舌草中对香豆酸和芦丁 [J]. 化学分析计量, 2021, 30(6): 57-61.
- Qi H, Yu S S, Li M, et al. Simultaneous determination of p-coumaric acid and Rutin in *Oldenlandia diffusa*(Willd.) Roxb. by high performance liquid chromatography [J]. Chem Anal Meterage, 2021, 30(6): 57-61.
- [20] 张欣华, 塔娜, 周雪梅, 等. 反向高效液相色谱法测定蒙药材蓝盆花中木犀草素含量 [J]. 中国民族医药杂志, 2022, 28(7): 28-29, 63.
- Zhang X H, Ta N, Zhou X M, et al. Determination of luteolin in Mongolian medicinal herb *Flos Scabiosae* by reverse high performance liquid chromatography [J]. J Med Pharm Chin Minor, 2022, 28(7): 28-29, 63.
- [21] 王春红, 杨璐, 胡敏, 等. 乌拉草提取液中木犀草素含量的测定及其抗菌性能 [J]. 纺织学报, 2021, 42(4): 114-120.
- Wang C H, Yang L, Hu M, et al. Determination of luteolin content in *Carex meyeriana* extract and its antibacterial properties [J]. J Text Res, 2021, 42(4): 114-120.
- [22] 樊小瑞, 李婉婉, 林丽美, 等. 金樱子药材研究进展 [J]. 中国药理学杂志, 2018, 53(16): 1333-1341.
- Fan X R, Li R R, Lin L M, et al. Research progress in medicinal parts of *Rosa laevigata* Michx [J]. Chin Pharm J, 2018, 53(16): 1333-1341.
- [23] 李虹, 黄夕洋, 蒋水元, 等. 干旱胁迫对金樱子幼苗叶片生理指标及生物量的影响 [J]. 中草药, 2019, 50(18): 4455-4460.
- Li H, Huang X y, Jiang S y, et al. Effects of drought stress on physiological indicators and biomass of *Rosa laevigata* seedlings [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2019, 50(18): 4455-4460.
- [24] 代华年, 马国需, 邹节明, 等. 中药金樱子根中三萜类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(12): 2267-2272.
- Dai H N, Ma G X, Zou J M, et al. Triterpenoids from roots of *Rosa laevigata* [J]. China J Chin Mater Med, 2016, 41(12): 2267-2272.
- [25] 陈婷, 郑开敏, 黄斌, 等. 五倍子的现代研究进展 [J]. 山东化工, 2022, 51(16): 115-117.
- Chen T, Zheng K M, Huang B, et al. Research status of *Rhus chinensis* mill [J]. Shandong Chem Ind, 2022, 51(16): 115-117.
- [26] 郑雪花, 杨君, 杨跃辉. 没食子酸药理作用的研究进展 [J]. 中国医院药学杂志, 2017, 37(1): 94-98, 102.
- Zheng X H, Yang J, Yang Y H. Research progress on pharmacological effects of gallic acid [J]. Chin J Hosp Pharm, 2017, 37(1): 94-98, 102.
- [27] 张洪涛. 盐金樱子炮制规范及其治疗慢性肾病潜在的物质基础预测研究 [D]. 长春: 长春中医药大学, 2022.
- Zhang H T. Study on the processing standard of *Rosa laevigata* and its potential material basis prediction in the treatment of chronic kidney disease [D]. Changchun: Changchun University of Chinese Medicine, 2022.
- [28] 朱萱萱. 金樱根活性成分及质量评价研究 [D]. 北京: 中国中医科学院, 2021.
- Zhu X X. Study on active components and quality evaluation of *Rosa laevigata* root [D]. Beijing: China Academy of Chinese Medical Sciences, 2021.

[责任编辑 兰新新]