

基于 HPLC 多指标定量联合化学计量学及加权 TOPSIS 法的不同产地白蔹药材质量评价

游国叶¹, 熊大维², 黄 帅^{2*}, 侯山岭³, 史 琼¹

1. 信阳职业技术学院 药学院, 河南 信阳 464000

2. 武汉生物工程学院 医药学院, 湖北 武汉 431400

3. 河南中医药大学第一附属医院 药学部, 河南 郑州 450003

摘 要: **目的** 建立同时测定白蔹中没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白蔹素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、 β -谷甾醇含量的方法, 结合化学计量学、加权 TOPSIS 模型, 评价不同产地白蔹的质量。**方法** 采用 HPLC 法, 应用 Prism RP C₁₈ 色谱柱, 乙腈-0.2%磷酸为流动相, 梯度洗脱, 采用 280、254 和 210 nm 三波长测定 18 批白蔹中上述 13 个成分含量, 同时检测醇溶性浸出物 (ESE)、总灰分和酸不溶性灰分。结合化学计量学、加权 TOPSIS 法综合评价白蔹的整体质量。**结果** 13 个成分在 65 min 内完全分离, 在一定质量浓度范围内的线性关系良好, 平均加标回收率为 96.94%~100.10%, RSD 均 $\leq$ 2.0%; 18 批白蔹中 13 个成分含量分别为 (0.509 $\pm$ 0.110)、(0.672 $\pm$ 0.086)、(1.498 $\pm$ 0.255)、(3.597 $\pm$ 0.601)、(0.246 $\pm$ 0.080)、(0.248 $\pm$ 0.051)、(0.141 $\pm$ 0.029)、(0.183 $\pm$ 0.044)、(0.113 $\pm$ 0.040)、(0.387 $\pm$ 0.085)、(0.052 $\pm$ 0.025)、(0.069 $\pm$ 0.014)、(0.343 $\pm$ 0.076) mg·g⁻¹, ESE、总灰分和酸不溶性灰分含量分别为 (20.0 $\pm$ 2.0)%、(9.0 $\pm$ 2.4)%和 (2.2 $\pm$ 0.8)%, 16 个指标含量差异均较大。化学计量学分析结果显示 18 批白蔹聚为 3 类, 以 VIP 值 >1 为阈值, 筛选出儿茶素、槲皮素、羽扇豆醇、原儿茶酸和 β -谷甾醇为区分 18 个不同产地白蔹的差异性标志物。因子分析 (FA) 和加权 TOPSIS 法均显示安徽、河南、湖北产地的白蔹质量较优。**结论** 基于 HPLC 法同时测定白蔹中 13 个成分含量方法, 该方法准确可靠, 化学计量学与加权 TOPSIS 法科学直观, 可用于评价白蔹的整体质量。

关键词: 白蔹; 高效液相色谱法; 化学计量学; 加权 TOPSIS 法; 综合评价; 没食子酸; 原儿茶酸; 槲皮素; 儿茶素; 白蔹素; 白藜芦醇; 大黄素; 大黄素甲醚; 齐墩果酸; 羽扇豆醇; 豆甾醇; 胡萝卜苷; β -谷甾醇

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376(2025)05-1236-09

DOI: 10.7501/j.issn.1674-6376.2025.05.015

Quality evaluation of *Ampelopsis radix* in different producing areas based on HPLC multi-index quantitative combined chemometrics and weighted TOPSIS model

YOU Guoye¹, XIONG Dawei², HUANG Shuai², HOU Shanling³, SHI Qiong¹

1. School of Pharmacy, Xinyang Vocational and Technical College, Xinyang 464000, China

2. College of Medicine and Pharmacy, Wuhan University of Bioengineering, Wuhan 431400, China

3. Department of Pharmacy, The First Affiliated Hospital of Henan university of TCM, Zhengzhou 450003, China

Abstract: Objective To establish a method for simultaneous determination of gallic acid, protocatechuic acid, quercetin, catechin, trichosanthin, resveratrol, emodin, physcion, oleanolic acid, lupeol, stigmasterol, daucosterol and β -sitosterol in *Ampelopsis radix*. and to evaluate the quality of *A. radix* from different origins by chemometrics and weighted TOPSIS model. **Methods** HPLC was used with a Prism RP C₁₈ column and a mobile phase of acetonitrile-0.2% phosphoric acid with gradient elution. The contents of the 13 components were determined at 280, 254 and 210 nm. The ethanol-soluble extractives (ESE), total ash and acid-insoluble ash were

投稿日期: 2025-01-10

基金项目: 河南省医学教育研究项目 (WJLX2024254); 河南省医学教育研究项目 (WJLX2020326); 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目 (T2023039)

作者简介: 游国叶 (1984—), 硕士研究生, 副教授, 研究方向: 中药成分提取及应用、药物检测及制剂新剂型新技术开发。

E-mail: pzvg91@163.com

*通信作者: 黄 帅 (1984—), 博士研究生, 副教授, 研究方向: 中药质量控制。E-mail: hpknzb@163.com

also determined. The overall quality of *A. radix* was comprehensively evaluated by chemometrics and weighted TOPSIS method.

Results The 13 components were completely separated within 65 min. Good linear relationships were obtained within the tested concentration ranges. The average recovery rates were 96.94% to 100.10% with RSD all less than 2.0%. The contents of the 13 components in 18 batches of *A. radix* were (0.509 ± 0.110) , (0.672 ± 0.086) , (1.498 ± 0.255) , (3.597 ± 0.601) , (0.246 ± 0.080) , (0.248 ± 0.051) , (0.141 ± 0.029) , (0.183 ± 0.044) , (0.113 ± 0.040) , (0.387 ± 0.085) , (0.052 ± 0.025) , (0.069 ± 0.014) , (0.343 ± 0.076) $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The contents of ethanol-soluble extractives (ESE), total ash and acid-insoluble ash were $(20.0 \pm 2.0)\%$, $(9.0 \pm 2.4)\%$ and $(2.2 \pm 0.8)\%$, respectively. The contents of the 16 indicators varied greatly. Chemometrics analysis showed that the 18 batches of *A. radix* were clustered into 3 categories. With VIP value > 1 as the threshold, catechin, quercetin, lupeol, protocatechuic acid and β -sitosterol were selected as the differential markers for distinguishing *A. radix* from different origins. Both factor analysis and weighted TOPSIS method indicated that the quality of *A. radix* from Anhui, Henan and Hubei was relatively superior. **Conclusion** The HPLC method for simultaneous determination of 13 components in *A. radix* is accurate and reliable. Chemometrics and weighted TOPSIS method are scientific and intuitive, and can be used to evaluate the overall quality of *A. radix*.

Key words: *Ampelopsis radix*; HPLC; chemometrics; weighted TOPSIS; comprehensive evaluation; gallic acid; protocatechuic acid; quercetin; catechin; ampelopsin; resveratrol; emodin; emodin-3-methyl ether; oleanolic acid; lupeol; stigmasterol; daucosterol; β -sitosterol.

白藜为葡萄科植物白藜 *Ampelopsis japonica* (Thunb.) Makino 的干燥块根^[1], 主产于河南、湖北、安徽和江西, 浙江、江苏、湖南、广西、四川、贵州、辽宁、吉林等地亦产^[2], 具有清热解毒、消痈散结、敛疮生肌的功效。临床用于治疗痈疽发背、疔疮、瘰癧、烧烫伤等^[3-4]。现代研究表明其还具有抗菌、抗肿瘤、免疫调节、促进伤口愈合、保护多巴胺神经元等作用^[5-7]。目前白藜的质量评价标准不太完善,《中国药典》2020 年版一部^[8]仅对性状、鉴别、杂质、水分、总灰分、酸不溶性灰分及醇溶性浸出物(ESE)作了规定,未涉及含量检测项。白藜所含主要化学成分有多酚类、甾醇类、三萜类、蒽醌类、黄酮类、木脂素类、挥发油类和多糖等化学成分^[9-11], 文献报道目前主要有蒽醌类(大黄素)、有机酸类(没食子酸)、多酚类(原儿茶醛和白藜芦醇)、黄酮类(儿茶素)、总酚酸等含量测定方法^[7], 均不能反映药材的整体特征。

化学计量学采用统计学方法通过对化学体系的测量值进行分析, 建立测量值与状态的联系, 越来越多地用于评价中药质量^[12]。加权 TOPSIS 法以距离理想化目标的程度为基准综合评价多指标的测量值, 直观性, 准确性和科学性良好^[13-14]。

为更好地了解白藜药材资源分布及质量情况, 本研究利用 HPLC 法对全国 8 个省 18 个批次的白藜样品中没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白藜素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、 β -谷甾醇含量进行测定, 同时检测 ESE、总灰分和酸不溶性灰分, 根据检测数据, 结合化学计量学及加

权 TOPSIS 法对不同产地的白藜质量进行评价, 旨在丰富白藜的质量标准内容及完善其质量评价体系提供依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Mettler AE240 型分析天平, 瑞士梅特勒-托利多公司; Thermo Vanquish 型高效液相色谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

1.2 材料

对照品白藜芦醇(批号 111535-201703, 质量分数 99.4%)、大黄素甲醚(批号 110758-202218, 质量分数 98.9%)、槲皮素(批号 100081-202411, 质量分数 98.7%)、大黄素(批号 110756-202414, 质量分数 98.5%)、原儿茶酸(批号 110809-202207, 质量分数 97.5%)、儿茶素(批号 110877-202306, 质量分数 96.6%)、齐墩果酸(批号 110709-202109, 质量分数 95.8%)、没食子酸(批号 110831-202407, 质量分数 90.8%)和 β -谷甾醇(批号 110851-201909, 质量分数 92.7%)均购自中国食品药品检定研究院; 白藜素(批号 PRF9090746, 质量分数 99.2%)、羽扇豆醇(批号 PRF7101343, 质量分数 98.2%)、胡萝卜苷(批号 PRF23061901, 质量分数 96.1%)和豆甾醇(批号 PRF10032922, 质量分数 95.3%)均购自成都普瑞法科技开发有限公司; 色谱级乙腈和磷酸均购自广东光华科技股份有限公司, 甲醇为分析纯。白藜药材经武汉生物工程学院医药学院黄帅副教授按《中国药典》2020 年版一部鉴定, 为葡萄科植物白藜 *A. japonica* (Thunb.) Makino 的干燥块根, 系正品, 采集地信息见表 1。

表 1 样品信息
Table 1 Samples information

编号	采集地	编号	采集地
S1	浙江天台县	S10	广西临桂县
S2	浙江泰顺县	S11	贵州大方县
S3	江西南丰县	S12	贵州江口县
S4	江西吉安市	S13	安徽霍山县
S5	江西永修县	S14	安徽金寨县
S6	湖南衡山县	S15	河南卢氏县
S7	湖南东安县	S16	河南罗山县
S8	广西鹿寨县	S17	湖北京山县
S9	广西隆安县	S18	湖北兴山县

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备

将白藜样品粉碎，过 60 目筛，精密称定 0.5 g，置锥形瓶中，精密加入 75% 甲醇 25 mL，称质量，加热回流 45 min，放冷，用 75% 甲醇补足减失的质量，摇匀，滤过，取续滤液，经 0.22 μm 滤膜，即得供试品溶液。

2.2 对照品溶液的制备

精密称取没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白藜素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、β-谷甾醇对照品适量，用 75% 甲醇溶解，制成每 1 毫升含没食子酸 0.212 mg、原儿茶酸 0.306 mg、槲皮素 0.644 mg、儿茶素 1.190 mg、白藜素 0.136 mg、白藜芦醇 0.120 mg、大黄素 0.062 mg、大黄素甲醚 0.074 mg、齐墩果酸 0.048 mg、羽扇豆醇 0.190 mg、豆甾醇 0.026 mg、胡萝卜苷 0.034 mg、β-谷甾醇 0.158 mg 的混合对照品贮备液。精密吸取贮备液，用 75% 甲醇将以上 13 个对照品稀释成质量浓度分别为 10.6、15.3、32.2、59.5、6.8、6.0、3.1、3.7、2.4、9.5、1.3、1.7、7.9 μg·mL⁻¹ 的混合对照品溶液。

2.3 色谱条件

色谱柱：Prism RP C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)；流动相为乙腈 (A)-0.2% 磷酸 (B)；梯度洗脱：0~10 min, 16.0% A；10~33 min, 16.0%→35.0% A；33~42 min, 35%→40.0% A；42~60 min, 40.0%→72.0% A；60~65 min, 72.0%→16.0% A；柱温 30 ℃；三波长切换法：0~33 min 在 280 nm 波长下检测没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白藜素和白藜芦醇，33~42 min 在 254 nm 波长下检测大黄素和大黄素甲醚，42~65 min 在 210 nm 波长下检测齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷和 β-谷甾醇；进样体积 10 μL，体积流量 1.0 mL·min⁻¹。

醇；进样体积 10 μL，体积流量 1.0 mL·min⁻¹。

2.4 方法学考察

2.4.1 专属性考察 精密吸取“2.2”项下的混合对照品溶液和按照“2.1”项下方法制备的供试品 (S1) 溶液，按照“2.3”项下方法进样分析，结果表明没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白藜素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、β-谷甾醇色谱峰与相邻成分间能完全分离，供试品与对照品中 13 个成分的出峰顺序和时间基本一致，理论板数按各成分计均>3 000，分离度良好；空白溶剂在各对照品的出峰位置上无吸收，溶剂对色谱峰无影响，证明该方法专属性良好 (图 1)。

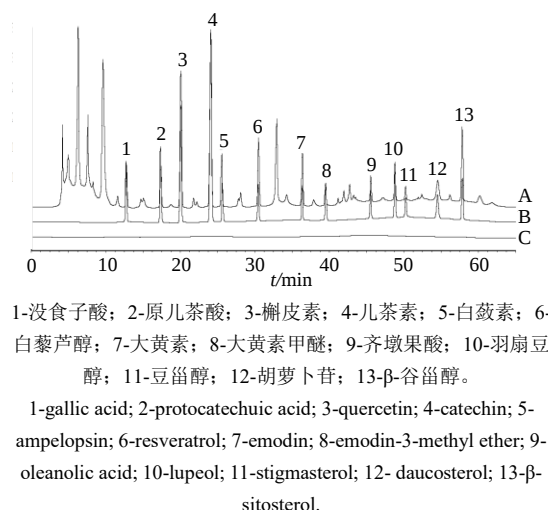


图 1 S1 样品 (A)、混合对照品 (B)、和空白溶剂 (C) 的 HPLC 图

Fig. 1 HPLC chromatograms of sample S1 (A), mixed reference (B), and blank solvent (C)

2.4.2 线性关系考察 分别吸取“2.2”项下混合对照品贮备液 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mL，加 75% 甲醇稀释至 20 mL，摇匀，按照“2.3”项下方法进样分析，以对照品溶液的质量浓度为横坐标 (X)，峰面积为纵坐标 (Y)，分别建立 13 个成分的标准曲线，结果见表 2。

2.4.3 精密度考察 取白藜 (S1) 供试品溶液 1 份，连续进样 6 次，结果没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白藜素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、β-谷甾醇峰面积的 RSD 依次为 1.24%、1.15%、1.02%、0.89%、1.37%、1.46%、1.59%、1.51%、1.66%、1.29%、1.73%、1.68%、1.28%，表明仪器精密度良好。

2.4.4 重复性考察 精密称取白藜 (S1) 6 份，按

表 2 13 种成分的线性关系
Table 2 Linear relationship of 13 components

对照品	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	回归方程	<i>r</i>
没食子酸	1.06~53.00	$Y=2.785\ 4\times 10^6 X-1\ 539.1$	0.999 5
原儿茶酸	1.53~76.50	$Y=2.490\ 2\times 10^6 X+851.2$	0.999 7
槲皮素	3.22~161.00	$Y=2.603\ 1\times 10^6 X+423.9$	0.999 4
儿茶素	5.95~297.50	$Y=1.998\ 4\times 10^6 X-750.3$	0.999 9
白藜素	0.68~34.00	$Y=1.362\ 8\times 10^6 X-1\ 152.8$	0.999 2
白藜芦醇	0.60~30.00	$Y=1.096\ 9\times 10^6 X+684.6$	0.999 1
大黄素	0.31~15.50	$Y=1.235\ 7\times 10^6 X+957.1$	0.999 5
大黄素甲醚	0.37~18.50	$Y=1.513\ 2\times 10^6 X+632.8$	0.999 8
齐墩果酸	0.24~12.00	$Y=9.958\ 1\times 10^5 X+449.5$	0.999 7
羽扇豆醇	0.95~47.50	$Y=2.106\ 3\times 10^6 X-1\ 057.9$	0.999 1
豆甾醇	0.13~6.50	$Y=5.364\ 8\times 10^5 X+883.2$	0.999 3
胡萝卜苷	0.17~8.50	$Y=8.025\ 9\times 10^5 X+327.4$	0.999 6
β -谷甾醇	0.79~39.50	$Y=1.725\ 2\times 10^6 X+496.7$	0.999 2

“2.1”项下方法制备供试品溶液，按照“2.3”项下方法进样，记录峰面积并计算各成分质量浓度，结果 13 个成分质量浓度的 RSD 依次 1.64%、1.52%、1.51%、1.46%、1.76%、1.82%、1.87%、1.88%、1.92%、1.63%、1.96%、1.95%、1.77%，表明该方法重复性良好。

2.4.5 稳定性考察 取同一白藜（S1）供试品溶液，于制备后 0、4、8、12、16、20、24 h，按照“2.3”项下方法进样，13 个成分峰面积的 RSD 依次为 1.47%、1.41%、1.30%、1.29%、1.61%、1.62%、1.76%、1.74%、1.81%、1.54%、1.82%、1.85%、1.58%。结果表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

2.4.6 加样回收率考察 取没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白藜素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、 β -谷甾醇质量分数分别为 0.437、0.689、1.294、3.485、0.273、0.239、0.126、0.154、0.091、0.396、0.049、0.074、0.352 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 的白藜（S1）9 份，每份约 0.25 g，精密称定，分别加入混合对照品溶液（含没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白藜素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、 β -谷甾醇质量浓度分别为 0.107、0.174、0.326、0.869、0.067、0.059、0.033、0.041、0.022、0.097、0.013、0.019、0.086 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ）0.8、1.0、1.2 mL，再按“2.1”项方法平行制备供试品溶液，按照“2.3”项下方法进样分析。结果显示，13 个成分的平均加样回收率分别为 98.46%、99.17%、

100.10%、100.08%、96.94%、97.43%、97.03%、99.03%、98.35%、98.88%、98.11%、97.44%、99.41%，RSD 分别为 1.41%、1.02%、0.93%、0.73%、1.30%、1.34%、1.11%、0.99%、1.56%、1.45%、1.60%、1.42%、1.60%，表明所建立的含量测定方法准确性良好。

2.5 含量测定

将 18 批白藜样品按照“2.1”项方法制备供试品溶液，按照“2.3”项下方法进样分析，计算没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白藜素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、 β -谷甾醇的质量分数，结果见表 3。结果显示 18 批白藜中各成分质量分数的最大值与最小值间差异均超过 1.5 倍，其中豆甾醇质量分数的最大值是最小值的 5.5 倍，这可能与白藜样品采集时间、产地的气候、生长环境有关。

2.6 ESE、总灰分和酸不溶性灰分检测

取 18 批白藜样品粉末，按《中国药典》2020 年版质量标准检测 ESE、总灰分和酸不溶性灰分。检测结果见表 4。结果显示，不同产地 18 批白藜样品中 ESE、总灰分和酸不溶性灰分含量差异较大，且各指标均出现个别批次超出质量标准规定（ESE 不得少于 18.0%，总灰分不得过 12.0%，酸不溶性灰分不得过 3.0%），可能与白藜样品的生长环境相关。

2.7 化学计量学质量评价体系的建立

2.7.1 主成分分析（PCA） PCA 可以将繁多的目标简化成少数几个综合新变量，同时尽可能多地保留原变量的信息。考虑到总灰分和酸不溶性灰分含

表 3 18 批白苣 13 个成分含量测定结果

Table 3 Content determination results of 13 components in 18 batches of *A. radix*

批次	质量分数(mg·g ⁻¹)												
	没食子酸	原儿茶酸	槲皮素	儿茶素	白苣素	白藜芦醇	大黄素	大黄素甲醚	齐墩果酸	羽扇豆醇	豆甾醇	胡萝卜苷	β-谷甾醇
S1	0.437	0.689	1.294	3.485	0.273	0.239	0.126	0.154	0.091	0.396	0.049	0.074	0.352
S2	0.474	0.826	1.396	3.208	0.258	0.217	0.135	0.178	0.097	0.508	0.057	0.093	0.406
S3	0.428	0.814	1.561	3.604	0.157	0.226	0.109	0.178	0.081	0.534	0.018	0.061	0.423
S4	0.521	0.685	1.486	3.560	0.213	0.228	0.143	0.171	0.121	0.456	0.046	0.084	0.400
S5	0.485	0.758	1.441	3.439	0.243	0.234	0.147	0.185	0.108	0.488	0.054	0.088	0.433
S6	0.482	0.783	1.554	3.790	0.187	0.226	0.133	0.174	0.096	0.456	0.025	0.059	0.423
S7	0.557	0.717	1.491	3.542	0.189	0.216	0.135	0.158	0.124	0.412	0.040	0.074	0.382
S8	0.326	0.635	1.225	3.008	0.205	0.194	0.155	0.139	0.077	0.380	0.048	0.064	0.289
S9	0.398	0.722	1.206	2.864	0.156	0.203	0.179	0.132	0.071	0.322	0.026	0.098	0.252
S10	0.446	0.521	1.255	2.996	0.179	0.208	0.174	0.136	0.073	0.349	0.028	0.072	0.247
S11	0.410	0.671	1.163	2.774	0.143	0.196	0.189	0.128	0.058	0.248	0.026	0.068	0.272
S12	0.381	0.656	1.118	2.717	0.164	0.188	0.183	0.133	0.064	0.227	0.023	0.065	0.207
S13	0.560	0.641	1.800	4.196	0.308	0.302	0.107	0.245	0.157	0.365	0.075	0.061	0.386
S14	0.697	0.626	1.757	4.382	0.323	0.315	0.113	0.227	0.163	0.442	0.073	0.058	0.296
S15	0.591	0.604	1.919	4.467	0.338	0.296	0.104	0.216	0.151	0.309	0.070	0.055	0.412
S16	0.675	0.582	1.858	4.555	0.384	0.323	0.097	0.253	0.169	0.382	0.079	0.050	0.341
S17	0.646	0.579	1.685	4.307	0.372	0.328	0.138	0.237	0.165	0.317	0.091	0.067	0.245
S18	0.651	0.586	1.755	3.853	0.333	0.330	0.165	0.251	0.172	0.378	0.099	0.046	0.416

表 4 18 批白苣中 ESE、总灰分和酸不溶性灰分结果

Table 4 Results of ethanol-soluble extract, total ash and acid-insoluble ash in 18 batches of *A. radix*

批次	ESE/%	总灰分/%	酸不溶性灰分/%	批次	ESE/%	总灰分/%	酸不溶性灰分/%
S1	18.9	10.1	1.8	S10	18.3	11.9	2.9
S2	19.1	8.9	1.3	S11	17.1	10.4	2.3
S3	20.4	7.3	2.6	S12	18.4	12.6	3.4
S4	20.8	8.7	2.5	S13	20.7	5.9	1.1
S5	19.7	11.2	2.1	S14	21.3	6.3	0.9
S6	20.3	9.6	2.3	S15	22.6	6.4	1.5
S7	19.6	10.3	2.9	S16	20.9	4.8	1.2
S8	17.5	12.3	3.1	S17	23.4	6.7	1.5
S9	17.2	11.2	3.5	S18	24.1	7.1	2.1

量与药材本身质量关系不大,以没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白苣素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、β-谷甾醇、ESE 为变量,将测定的 14 个变量数据导入 SPSS 26.0 统计软件,进行 PCA,当特征值>1 时,得到 2 个主成分,特征值分别为 9.093 和 2.594,累积方差贡献率为 83.476%,相关信息见表 5。主成分矩阵表(表 6)显示其中没食子酸、槲皮素、儿茶素、白苣素、白藜芦醇、大黄素、大黄素

甲醚、齐墩果酸、豆甾醇、胡萝卜苷、ESE 在主成分 1 上具有较高的载荷值,原儿茶酸、羽扇豆醇和 β-谷甾醇在主成分 2 上具有较高的载荷值,说明影响样品质量是多个成分共同作用的。

2.7.2 因子分析(FA) 在 PCA 基础上进一步对因子载荷值进行计算。因 14 个变量量纲不统一,需进行标准化处理,处理公式为:

$$Y_{ij} = (X_{ij} - \bar{X}_j) / SD_j$$

X_{ij} 为原数据, $\bar{X}_j$ 为原数据的平均含量, SD_j 为标准差

表 5 白藜中 14 个变量的主成分方差分析
Table 5 Principal component analysis of variance of 14 variables in *A. radix*

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	9.093	64.947	64.947
2	2.594	18.529	83.476
3	0.790	5.645	89.121
4	0.499	3.566	92.687
5	0.279	1.995	94.682
6	0.261	1.862	96.544
7	0.201	1.436	97.980
8	0.123	0.879	98.859
9	0.069	0.492	99.350
10	0.042	0.298	99.648
11	0.020	0.140	99.789
12	0.016	0.114	99.902
13	0.011	0.078	99.981
14	0.003	0.019	100.000

表 6 14 个变量的成分矩阵表
Table 6 Composition matrix table of 14 variables

变量	因子载荷		成分得分系数	
	主成分 1	主成分 2	主成分 1	主成分 2
没食子酸	0.924	-0.070	0.102	-0.027
原儿茶酸	-0.387	0.833	-0.043	0.321
槲皮素	0.957	0.155	0.105	0.060
儿茶素	0.956	0.104	0.105	0.040
白藜素	0.919	-0.155	0.101	-0.060
白藜芦醇	0.969	-0.158	0.107	-0.061
大黄素	-0.703	-0.475	-0.077	-0.183
大黄素甲醚	0.972	0.026	0.107	0.010
齐墩果酸	0.973	-0.049	0.107	-0.019
羽扇豆醇	0.156	0.894	0.017	0.344
豆甾醇	0.877	-0.197	0.096	-0.076
胡萝卜苷	-0.591	0.297	-0.065	0.115
β -谷甾醇	0.376	0.810	0.041	0.312
ESE	0.897	0.032	0.099	0.012

将表 6 中各指标得分系数 (Z_{ij}) 分别代入公式 $F_{il} = Y_{il} \times Z_{i1} + Y_{i2} \times Z_{i2} + \dots + Y_{i14} \times Z_{i14}$ 计算 18 批白藜第一、第二主成分得分。依据表 5 中方差贡献率及累积方差贡献率,按相对权重计算公式(其中 C_t 为第 t 个主成分方差贡献率, C_z 为前 2 个主成分累积方差贡献率)分别计算前 2 个主成分相对权重,结果 2 个主成分的相对权重分别为 0.778 和 0.222。再利用公式: $F_i = F_{i1} \times 0.778 + F_{i2} \times 0.222$ 计算白藜各批次主成分综合得分^[15](表 7)。综合得分越高,

表 7 FA 中 18 批白藜质量排序
Table 7 Quality sorting of 18 batches of *A. radix* in factor analysis

编号	F_{i1}	F_{i2}	F_i	排序
S1	-0.336	0.232	-0.210	13
S2	-0.387	1.531	0.039	11
S3	-0.293	1.837	0.180	7
S4	-0.113	0.729	0.074	10
S5	-0.202	1.213	0.112	9
S6	-0.177	1.184	0.125	8
S7	-0.209	0.595	-0.031	12
S8	-0.918	-0.476	-0.820	14
S9	-1.356	-0.350	-1.133	16
S10	-0.915	-1.208	-0.980	15
S11	-1.325	-1.063	-1.267	17
S12	-1.292	-1.456	-1.328	18
S13	1.020	0.035	0.801	5
S14	1.174	-0.196	0.870	4
S15	1.215	-0.207	0.899	3
S16	1.516	-0.416	1.087	1
S17	1.238	-1.274	0.680	6
S18	1.391	-0.650	0.938	2

产品质量相对越优。结果 18 批白藜的综合得分为 $-1.328 \sim 1.087$, 其中 S13~S18 的综合得分较高,其质量较优。

2.7.3 正交偏最小二乘法-判别分析 (OPLS-DA)
利用 SIMCA 14.1 软件进一步对 14 个变量数据进行 OPLS-DA,以查找引起 18 批白藜样品质量差异的主要化学成分。结果见图 2,8 个省 18 个批次白藜聚为 3 类, S1~S7 聚为一类, S8~S12 聚为一类, S13~S18 聚为一类。 $R^2_X = 0.912$, $R^2_Y = 0.861$, $Q^2 = 0.817$, 均 > 0.5 , 表明此模型为优质模型^[16], 18 批白藜中 14 个变量检测数据均落在 95%置信区间内。

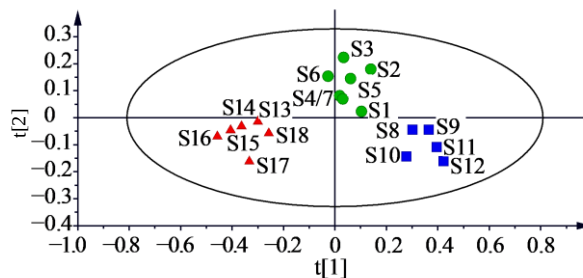


图 2 OPLS-DA 得分图
Fig. 2 Score plot of OPLS-DA

为检验参与建模的 14 个变量数据是否有过拟合现象,对 OPLS-DA 模型置换检验 200 次,结果 Q^2 在回归线的截距<0,表明未过度拟合^[17](图 3)。

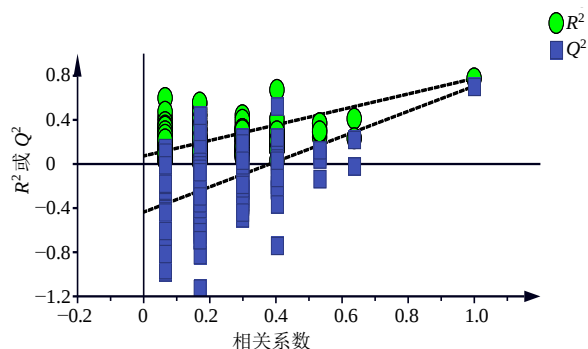


图 3 OPLS-DA 置换检测图

Fig. 3 OPLS-DA permutation test diagram

变量重要性投影(VIP)值的大小反映了该指标对产品质量影响的大小。以 VIP>1 为筛选标准,结果儿茶素、槲皮素、羽扇豆醇、原儿茶酸和 β-谷甾醇符合要求(图 4),其 VIP 值分别为 2.206 2、1.432 7、1.205 2、1.199 6 和 1.062 1,这 5 个成分是不同的产地白茺之间质量差异的主要标志物。

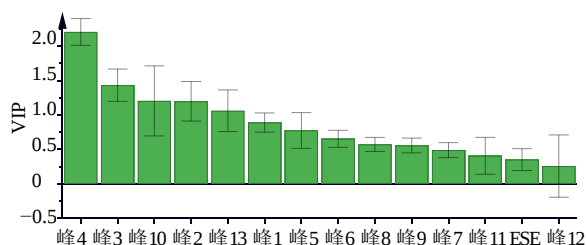


图 4 VIP 图

Fig. 4 VIP plot

2.7.4 加权 TOPSIS 分析 18 批白茺中 14 个变量含量差异较大,且量纲不统一,使用公式对原数据进行归一化处理^[18],再以 OPLS-DA 分析中 14 个指标的 VIP 值为权重,与处理后的数据逐一相乘,利用 Excel 表格对数据进行处理,得加权决策矩阵,再按照公式(1)、(2)、(3)计算各评价指标与正理想解的距离(D_i^+)、与负理想解的距离(D_i^-)、各评价指标与最优解的贴近度(C_i)。

排名前 6 位白茺为河南、安徽和湖北产地,表明河南、安徽和湖北产地的白茺整体质量较好^[18],其次为江西、浙江和湖南产白茺,广西和贵州产白茺位于排名后 5 位(表 8)。

$$D_i^+ = [\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^+)^2]^{1/2} \quad (1)$$

$$D_i^- = [\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^-)^2]^{1/2} \quad (2)$$

Z_{ij} 为第 i 批样品第 j 个成分加权后数据, Z_j^+ 为 18 批样品第 j 个成分加权后数据的最大值, Z_j^- 为 18 批样品中第 j 个成分加权后数据的最小值

$$C_i = D_i^- / (D_i^+ + D_i^-) \quad (3)$$

表 8 加权 TOPSIS 分析结果

Table 8 Analysis results of weighted TOPSIS method

编号	D_i^+	D_i^-	C_i	排序
S1	2.223 3	1.645 4	0.425 3	13
S2	2.163 9	2.154 0	0.498 9	12
S3	1.905 5	2.401 7	0.557 6	8
S4	1.876 3	2.023 1	0.518 8	10
S5	1.907 5	2.172 3	0.532 5	9
S6	1.692 2	2.346 5	0.581 0	7
S7	1.949 0	1.944 8	0.499 5	11
S8	2.936 3	1.023 5	0.258 5	15
S9	3.088 0	1.079 5	0.259 0	14
S10	3.084 7	0.860 3	0.218 1	16
S11	3.313 9	0.869 4	0.207 8	17
S12	3.505 9	0.727 7	0.171 9	18
S13	1.307 7	2.717 1	0.675 1	4
S14	1.261 4	2.903 8	0.697 2	2
S15	1.411 6	3.027 8	0.682 0	3
S16	1.346 8	3.144 6	0.700 1	1
S17	1.684 5	2.692 2	0.615 1	6
S18	1.480 2	2.646 0	0.641 3	5

3 讨论

随着中药行业绿色消费的热潮,其发展速度和效益水平超过了其他行业,药材需求量也逐年攀升。中药材质量标准缺乏,质量评价体系不完整均导致药材质量和产量难以保证。中药材道地性是判断其品质的重要准则,药效成分含量则可以直观反映产地对其品质的影响情况。本研究在确定检测指标成分时,参考相关文献,在提取供试品时,考察加热回流方式、提取溶剂(50%、75%和 100%甲醇)、时间(30、45、60 min),以没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白茺素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、β-谷甾醇的提取率为标准,发现 75%甲醇加热回流 45 min 时,13 个成分提取率最高。实验通过对对照品溶液的紫外图谱分析,参考相关文献报道^[19-20],采用波长切换法:在 280 nm 波长处检测没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白茺素和白藜芦醇,

254 nm 波长处检测大黄素和大黄素甲醚, 210 nm 波长处检测齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷和 β -谷甾醇。还考察了不同流动相系统(乙腈-水溶液、乙腈-0.1%磷酸溶液、乙腈-0.2%磷酸溶液)对供试品溶液色谱图的影响。结果乙腈-0.2%磷酸溶液运行时, 所得色谱图 13 个成分色谱峰响应值大、基线较平整。

本实验对 8 个省 18 个批次白藜中没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白藜素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、 β -谷甾醇、ESE、总灰分和酸不溶性灰分进行测定, 13 个成分含量测定结果显示 18 批样品批次间差异较大, 其中豆甾醇质量分数最大值与最小值相差 5.5 倍。ESE、总灰分和酸不溶性灰分检测结果显示个别批次出现不符合质量标准规定的情况。

基于检测结果, 利用化学计量学对 18 批样品进行分类, 结果 18 批白藜样品分类显著, 产地相近的样品聚为一类, 共分为 3 类, 这体现了不同产地的白藜有一定的区域性差异, 但是同一个产区的白藜在含量上具有一定的相似性。OPLS-DA 筛选出为儿茶素、槲皮素、羽扇豆醇、原儿茶酸和 β -谷甾醇的 VIP 值 >1 , 对区分不同产地白藜产品贡献较大。建议将这 5 个成分纳入质量控制范围, 丰富白藜质量标准, 根据含量检测结果, 分别取这 5 个成分含量平均值的 80% 为标准, 即白藜药材中含儿茶素不得少于 $2.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、含槲皮素不得少于 $1.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、含羽扇豆醇不得少于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、含原儿茶酸不得少于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、含 β -谷甾醇不得少于 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。不同产地白藜样品中 16 个指标含量存在一定差异, 但不能直接评价不同产地白藜品质的优劣, 考虑到总灰分和酸不溶性灰分含量与药材本身质量关系不大, 因此采用 FA 和加权 TOPSIS 对其他 14 个指标数据进行综合分析, 结果 FA 和加权 TOPSIS 对 18 批样品的质量排序一致, 均显示 S13~S18 排名靠前, 表明河南、安徽和湖北产地的白藜整体质量较好, 可以进一步收集更多批次的白藜药材加以印证, 为白藜药材道地性研究指明了方向。

本实验采用 HPLC 法结合化学计量学及加权 TOPSIS 同时检测和评价了 18 批白藜中没食子酸、原儿茶酸、槲皮素、儿茶素、白藜素、白藜芦醇、大黄素、大黄素甲醚、齐墩果酸、羽扇豆醇、豆甾醇、胡萝卜苷、 β -谷甾醇、ESE、总灰分和酸不溶性

灰分含量, 建立的方法简单、易推广, 可用于白藜的内在质量评价, 也为白藜适宜产地的优选指明了方向。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 张宇智, 赵焕君, 李娜, 等. 白藜的本草考证 [J]. 中国民族民间医药, 2024, 33(16): 26-30.
Zhang Y Z, Zhao H J, Li N, et al. The textual research of Bai Lian [J]. Chin J Ethnomed Ethnophar, 2024, 33(16): 26-30.
- [2] 郑梦迪, 文和, 汪兴军, 等. 白藜炮制前后指纹图谱的建立和比较研究 [J]. 中药新药与临床药理, 2018, 29(1): 54-60.
Zheng M D, Wen H, Wang X J, et al. Fingerprint establishment and comparative study of *Ampelopsis Radix* before and after processing [J]. Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol, 2018, 29(1): 54-60.
- [3] 陈爱军. 白藜的化学成分和药理研究 [J]. 经济师, 2020(12): 228-229.
Chen A J. Studies on chemical constituents and pharmacology of *Ampelopsis* [J]. China Econ, 2020(12): 228-229.
- [4] 李鉴滨, 张增峰, 谭绮雯, 等. 基于高通量解析和可培养技术的白藜内生真菌类群分析及分离菌株的抗痤疮致病菌活性 [J]. 微生物学通报, 2023, 50(5): 1902-1916.
Li J B, Zhang Z F, Tan Q W, et al. Taxonomic analysis of fungal endophytes from *Ampelopsis japonica* by high-throughput sequencing and culture-dependent methods and the activity of the isolated strains against acne-associated pathogens [J]. Microbiol China, 2023, 50(5): 1902-1916.
- [5] 韩思婕, 潘翔, 张梦美, 等. 白藜乙酸乙酯部位体内抗肿瘤的药效作用机制及其成分分析研究 [J]. 中药新药与临床药理, 2022, 33(12): 1623-1631.
Han S J, Pan X, Zhang M M, et al. Study on the mechanism of antitumor effect of ethyl acetate extract of *Ampelopsis radix in vivo* and its composition analysis [J]. Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol, 2022, 33(12): 1623-1631.
- [6] 张海天, 马重阳, 叶倩伶, 等. 基于网络药理学和细胞验证探讨郁金-水红花子抗肝癌机制 [J]. 环球中医药, 2024, 17(8): 1545-1551.
Zhang H T, Ma C Y, Ye Q L, et al. Mechanism of *Radix Curcumae* and *Fructus Polygoni Orientalis* against liver cancer based on network pharmacology and cell verification [J]. Glob Tradit Chin Med, 2024, 17(8): 1545-

- 1551.
- [7] 李媛媛, 宫小勇, 晁旭, 等. 白藜的化学成分、质量控制及药理作用研究进展 [J]. 沈阳药科大学学报, 2020, 37(10): 956-960.
Li Y Y, Gong X Y, Chao X, et al. Research progress of the isolations, quality control, pharmacological effect of *Ampelopsis japonica* (Thunb.) Makino [J]. J Shenyang Pharm Univ, 2020, 37(10): 956-960.
- [8] 中国药典 [S]. 一部. 2020.
Pharmacopoeia of the People's Republic of China [S]. Volume I. 2020
- [9] 周意, 卢金清, 孟佳敏, 等. 白藜生品及其炮炙品挥发性成分对比研究 [J]. 中国现代中药, 2018, 20(4): 469-472.
Zhou Y, Lu J Q, Meng J M, et al. Analysis of similarities and differences of volatile components in raw and processed products of *Ampelopsis japonica* [J]. Mod Chin Med, 2018, 20(4): 469-472.
- [10] 白学莉, 单文静. 白藜的化学成分研究 [J]. 中国药业, 2017, 26(1): 16-18.
Bai X L, Shan W J. Study on the constituents of *Ampelopsis japonica* (thunb.) makino [J]. China Pharm, 2017, 26(1): 16-18.
- [11] 张倩. 白藜多糖的提取及分离纯化工艺研究 [J]. 广东化工, 2021, 48(12): 294-296.
Zhang Q. Study on extraction and purification of polysaccharides from *Ampelopsis japonica* [J]. Guangdong Chem Ind, 2021, 48(12): 294-296.
- [12] 久欣, 张慧文, 刘宏, 等. 化学计量学方法在中药质量标志物中的应用 [J]. 中成药, 2021, 43(12): 3416-3421.
Jiu X, Zhang H W, Liu H, et al. Application of chemometrics in quality markers of traditional Chinese medicine [J]. Chin Tradit Pat Med, 2021, 43(12): 3416-3421.
- [13] 徐齐利. TOPSIS 综合评价系统设计与实现 [J]. 信息与管理研究, 2020, 5(S1): 70-81.
Xu Q L. Design and implementation of TOPSIS comprehensive evaluation system [J]. J Inf Manag, 2020, 5(S1): 70-81.
- [14] 严玉晶, 崔婷, 丁青, 等. 熵权 TOPSIS 法结合多指标成分综合评价金钱草药材的质量 [J]. 中国药房, 2020, 31(23): 2870-2876.
Yan Y J, Cui T, Ding Q, et al. Comprehensive quality evaluation of *Lysimachia christinae* based on the entropy weight TOPSIS method combined with multiple indicator components [J]. China Pharm, 2020, 31(23): 2870-2876.
- [15] 梁军, 刘彩凤, 刘冬涵, 等. 藏药白脉软膏多成分定量、指纹图谱结合多元统计分析的质量控制研究 [J]. 中草药, 2020, 51(2): 356-363.
Liang J, Liu C F, Liu D H, et al. Quality control of Tibetan medicine Baimai Ointment based on multi-component determination, fingerprint and multivariate statistical analysis [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2020, 51(2): 356-363.
- [16] 王寿富, 田甜, 谢明晏, 等. 基于色泽量化与 UPLC 指纹图谱的不同产地荆芥药材质量评价 [J]. 中国现代中药, 2022, 24(5): 812-820.
Wang S F, Tian T, Xie M Y, et al. Quality evaluation of *Schizonepeta tenuifolia* from different producing areas based on color quantification and UPLC fingerprints [J]. Mod Chin Med, 2022, 24(5): 812-820.
- [17] 钟民勇, 乔日发, 罗涛, 等. 基于指纹图谱定性、多指标成分定量与化学计量学的枳壳质量评价 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2022, 28(4): 138-145.
Zhong M Y, Qiao R F, Luo T, et al. Quality evaluation of *aurantii fructus* based on fingerprint qualitative analysis, multi-component quantitative analysis and chemometrics [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2022, 28(4): 138-145.
- [18] 曾昭君, 余欣彤, 邓程程, 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.
- [19] 孟飞, 宋学立. 白藜药材中大黄素含量的反相高效液相色谱法测定 [J]. 药学实践杂志, 2020, 38(3): 264-267.
Meng F, Song X L. Emodin assay in *Ampelopsis radix* by RP-HPLC [J]. J Pharm Pract, 2020, 38(3): 264-267.
- [20] 张寒, 柯云, 郑梦迪, 等. 基于一测多评法评价白藜及其质量控制的 HPLC 方法研究 [J]. 国际药学研究杂志, 2019, 46(2): 137-142.
Zhang H, Ke Y, Zheng M D, et al. Establishment of an HPLC method for the quality control of *Radix Ampelopsis* based on the simultaneous determination of multi-components [J]. J Int Pharm Res, 2019, 46(2): 137-142.

[责任编辑 孙英杰]