

重楼多指标 UPLC 定量分析及其化学品质综合评价

赵飞亚^{1,2,3}, 陶爱恩^{1,2,3*}, 管鑫^{2,3}, 钱金枬¹, 夏从龙^{2,3*}

1. 云南大学旅游文化学院, 云南 丽江 674199

2. 大理大学药学与化学学院, 云南 大理 671000

3. 云南省高校滇西道地药材资源开发重点实验室, 云南 大理 671000

摘要:目的 探讨 10 种重楼药材中 7 种有效成分含量, 并进行化学成分整合评控, 为其资源评价提供了科学依据。方法 收集不同产地 55 批重楼药材, 采用 UPLC 法测定重楼皂苷 I、重楼皂苷 II、重楼皂苷 VI、重楼皂苷 VII、薯蓣皂苷、重楼皂苷 H、纤细薯蓣皂苷的含量, 进一步采用 TOPSIS 数学模型对含量结果进行归一化与多指标数据集成化, 获得重楼中 7 种指标的化学品质综合指数。结果 10 种重楼药材的综合评价排名由高到低依次为长柱重楼 ($C_i=0.275\ 5$) > 多叶重楼 ($C_i=0.273\ 2$) > 大理重楼 ($C_i=0.269\ 8$) > 滇重楼 ($C_i=0.244\ 5$) > 南重楼 ($C_i=0.234\ 5$) > 狭叶重楼 ($C_i=0.159\ 1$) > 黑籽重楼 ($C_i=0.141\ 6$) > 矮重楼 ($C_i=0.117\ 8$) > 七叶一枝花 ($C_i=0.115\ 1$) > 毛重楼 ($C_i=0.114\ 9$), 表明不同种重楼化学综合质量差异较大, 其长柱重楼、多叶重楼和大理重楼的化学综合质量优于滇重楼, 南重楼与滇重楼的结果较为接近, 可作为滇重楼资源扩充的优势品种。结论 通过 TOPSIS 整合评控对重楼类中药材的质量评价有一定的参考依据。

关键词: 民族药; 重楼; 重楼皂苷 I; 重楼皂苷 II; 重楼皂苷 VI; 重楼皂苷 VII; 薯蓣皂苷; 重楼皂苷 H; 纤细薯蓣皂苷; 化学品质综合指数; 质量评价

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2020)18-4763-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2020.18.021

UPLC quantitative analysis of *Paridis Rhizoma* and its comprehensive evaluation of chemical quality

ZHAO Fei-ya^{1,2,3}, TAO Ai-en^{1,2,3}, GUAN Xin^{2,3}, QIAN Jin-fu¹, XIA Cong-long^{2,3}

1. College of Tourism and Culture, Yunnan University, Lijiang 674199, China

2. College of Pharmacy and Chemistry, Dali University, Dali 671000, China

3. Key Laboratory of Development of Western Medicine Resources in Yunnan Province, Dali 671000, China

Abstract: Objective To explore the content of seven active compounds in 10 kinds of medicinal herbs of *Paridis Rhizoma*, and to carry out chemical composition integration evaluation, which provides a scientific basis for its resource utilization. **Methods** A total of 55 batches of medicinal herbs were collected from different areas, and their saponins I, saponins II, saponins VI, saponins VII, diosgenin, saponins H, and saponins were determined by ultra performance liquid chromatography. Then, TOPSIS model was used to normalize the content results and integrate the multi-indicator data to obtain a comprehensive index of content of seven active compounds. **Results** The 10 kinds of medicinal herbs of *Paridis Rhizoma* were ranked from long to low was *Paris forrestii* ($C_i = 0.275\ 5$) > *Paris polyphylla* ($C_i = 0.273\ 2$) > *Paris daliensis* ($C_i = 0.269\ 8$) > *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* ($C_i = 0.244\ 5$) > *Paris vietnamensis* ($C_i = 0.234\ 5$) > *Paris polyphylla* var. *stenophylla* ($C_i = 0.159\ 1$) > *Paris thibetica* ($C_i = 0.141\ 6$) > *Paris polyphylla* var. *nana* ($C_i = 0.117\ 8$) > *P. vietnamensis* ($C_i = 0.115\ 1$) > *Paris mairei* ($C_i = 0.114\ 9$), indicating that comprehensive quality of 10 kinds of medicinal herbs of *Paridis Rhizoma* had a large gap. The overall quality of *P. forrestii*, *P. polyphylla* and *P. daliensis* are better than that of *P. polyphylla* var. *yunnanensis*, and the comprehensive evaluation results of *P. vietnamensis* and *P. polyphylla* var. *yunnanensis* are

收稿日期: 2020-02-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (31860080); 云南省地方本科高校 (部分) 基础研究联合专项 (2017FH-001-097); 大理州重点科技支撑专项计划 (D2018SA01); 大理大学中药资源与民族药创新团队 (ZKLX2019318)

作者简介: 赵飞亚 (1991—), 女, 助教, 研究方向为中药资源与品质评价。E-mail: 1305531253@qq.com

***通信作者** 陶爱恩, 男, 助教, 从事民族药资源与开发利用研究。E-mail: 2515073996@qq.com;

夏从龙 (1974—), 男, 教授, 研究方向为药用植物种植资源与品质评价。Tel: (0872)2257401 E-mail: long7484@126.com

closer that can be used as an alternative species for resource mining. **Conclusion** The comprehensive evaluation of chemical quality has certain reference value for the quality evaluation of *Paridis Rhizoma*

Key words: Ethnic medicine; *Paridis Rhizoma*; saponins I; saponins II; saponins VI; saponins VII; diosgenin; saponins H; saponins; comprehensive evaluation of chemical quality; quality evaluation

民族药是中医药的重要组成部分,是少数民族与自然和疾病抗争过程中的实践经验总结和集体智慧结晶,具有鲜明的特色^[1]。重楼属隶属于百合科,历版《中国药典》记载了滇重楼 *Paris polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand. -Mazz. 和七叶一枝花 *Paris polyphylla* Smith var. *chinensis* (Franch.) Hara 的干燥根茎作为药用^[2], 目前为我国云南白药、宫血宁胶囊等 80 余种中成药的重要原料。由于长期掠夺式采挖,其野生资源遭到了毁灭性破坏,正品重楼的资源扩充已成为当前极为迫切的问题^[3]。前期研究表明^[4],我国共有 28 个少数民族使用重楼属植物,涉及 11 个物种。如南重楼在瑶药中用于用于治疗溃疡、外伤、痔疮、胃炎等^[5];黑籽重楼在怒族中用其治疗胃腹痛、白带等^[5];狭叶重楼在彝族中用其治疗妇科癌症、消皮肤疮疹癰疽、止外伤瘀肿流血等^[5];毛重楼在怒族中用其治疗疔疮癰疽、咽喉肿痛、蛇虫咬伤^[5];长柱重楼在怒族中用其治疗无名肿痛、蛇虫咬伤等^[5]。因此,从民族药中寻找新资源是解决正品重楼资源短缺的有效途径。该属植物化学成分主要以甾体皂苷为主,具有镇痛、止血、抗肿瘤等活性^[6]。历版药典仅以重楼皂苷 I、II、VI、VII 作为质量控制指标,然而已有研究表明薯蓣皂苷具有较强的免疫调节作用^[7],重楼皂苷 H 具有止血作用^[8],纤细薯蓣皂苷具有抗肿瘤作用^[9]。已有学者采用 HPLC^[10]、UPLC^[11]等方法对该属部分植物主要指标成分进行分析,但尚未见从民族医药的角度寻找新资源和多指标整合评价研究。逼近理想解排序法 (Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution, TOPSIS) 是根据评价对象与理想化目标的接近程度进行顺序优选的一种多指标决策分析方法,通过将多指标计算为一个综合指标,把多维问题转化为一维问题,大大降低了分析过程中不同类型指标对决策的干扰,明显提高了多目标决策分析的科学性和准确性,已广泛应用于中药的质量综合评价^[12-13]。鉴于此,本研究主要通过 UPLC 多指标含量测定结合 TOPSIS 模型建立化学综合模型评价 10 种重楼药材品质,以期对正品重楼药材资源扩充提供科学依据。

1 仪器、试剂与试药

1.1 仪器

Agilent 1290 高效液相色谱仪 (G4204A 四元梯度泵、G4226A 进样器、G1316C 柱温箱、G4212B DAD 检测器、美国 Agilent 公司); EL204 十万分之一电子天秤 (梅特勒—托利多有限公司); SB25-120 超声波清洗仪 (宁波新芝生物科技股份有限公司); 艾柯 DZG-303A 超纯水机 (成都康宁实验专用纯水设备厂)。

1.2 试剂与试药

对照品重楼皂苷 I (批号 111590-201604, 质量分数 $\geq 93.6\%$)、重楼皂苷 II (批号 111591-201604, 质量分数 $\geq 91.4\%$)、重楼皂苷 VI (批号 111592-201604, 质量分数 $\geq 97.0\%$)、重楼皂苷 VII (批号 111593-201604, 质量分数 $\geq 94.0\%$)、薯蓣皂苷 (批号 111707-201703, 质量分数 $\geq 96.1\%$) 均购自中国食品药品检定研究院,重楼皂苷 H (批号 81917-50-2, 质量分数均 $\geq 98\%$)、纤细薯蓣皂苷 (批号 19083-00-2, 质量分数 $\geq 98\%$) 购自北京融诚鑫德科技发展有限公司流动相用。甲醇、乙腈均为色谱纯,水为超纯水,其余试剂均为分析纯。

样品采集于云南省曲靖、大理、丽江、文山州等地,经大理大学药学院夏从龙教授鉴定为矮重楼 *Paris polyphylla* Smith var. *nana* Franch., 七叶一枝花 *P. polyphylla* Smith var. *chinensis* (Franch.) Hara, 滇重楼 *P. polyphylla* Smith var. *yunnanensis* (Franch.) Hand.-Mazz., 大理重楼 *P. daliensis* H. Li et V. G. Soukup, 毛重楼 *P. mairei* Levl., 南重楼 *P. vietnamensis* (Takht.) H. Li, 长柱重楼 *P. forrestii* (Takht.) H. Li, 黑籽重楼 *P. thibetica* Franch, 狭叶重楼 *P. polyphylla* Smith var. *stenophylla* Franch, 多叶重楼 *P. polyphylla* Smith, 样品见表 1。

2 方法

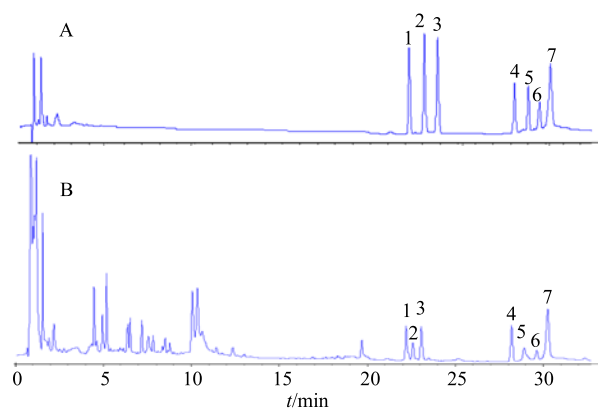
2.1 色谱条件

Luna Omega Polar C₁₈ 色谱柱 (100 mm $\times$ 2.1 mm, 1.6 μ m), 流动相为乙腈 (A) -水 (B) 梯度洗脱, 0~5 min, 20%~25% A; 5~15 min, 30%~50% A; 15~35 min, 50% A; 进样量 1 μ L, 体积流量 0.2 mL/min, 柱温 25 $^{\circ}$ C, 检测波长 203 nm。样品取滇重楼作为代表, 色谱图见图 1。

表 1 样品信息

Table 1 Sample information

编号	名称	产地	采集时间
S1	滇重楼	云南巍山	2017-09
S2~S4	滇重楼	云南洱源	2017-09
S5~S9	滇重楼	云南文山	2017-09
S10~S12	滇重楼	云南曲靖	2017-08
S13	多叶重楼	云南洱源	2017-08
S14~S17	多叶重楼	云南云龙	2017-08
S18~S20	南重楼	云南文山	2017-08
S21	南重楼	云南云龙	2017-08
S22	南重楼	云南丽江	2017-07
S23~27	大理重楼	云南云龙	2017-08
S28~S31	黑籽重楼	云南云龙	2017-08
S32	长柱重楼	云南怒江	2017-08
S33~S36	长柱重楼	云南云龙	2017-08
S37~39	狭叶重楼	云南丽江	2017-07
S40	狭叶重楼	云南云龙	2017-08
S41~S45	矮重楼	云南丽江	2017-07
S46	毛重楼	云南云龙	2017-09
S47	毛重楼	云南漾濞	2017-09
S48	毛重楼	云南云龙	2017-09
S49	毛重楼	云南洱源	2017-09
S50	毛重楼	云南大理	2017-09
S51	七叶一枝花	云南丽江	2017-08
S52	七叶一枝花	云南云龙	2017-08
S53~S55	七叶一枝花	云南彝良	2017-08



1-重楼皂苷 VII 2-重楼皂苷 H 3-重楼皂苷 VI 4-重楼皂苷 II
5-薯蓣皂苷 6-纤细薯蓣皂苷 7-重楼皂苷 I
1-polyphyllin VII 2-polyphyllin H 3-polyphyllin VI
4-polyphyllin II 5-dioscin 6-gracillin 7-polyphyllin I

图 1 混合对照品溶液 (A) 和滇重楼 (B) UPLC 色谱图

Fig. 1 Mixed reference solution (A) and *Paris polyphylla* var. *yunnanensis* (B) UPLC chromatogram

2.2 对照品溶液的制备

分别取重楼皂苷 I、II、VI、VII、H、薯蓣皂苷、纤细薯蓣皂苷对照品适量，加入甲醇配制成质量浓度分别为 1.940、2.010、1.640、1.74、1.940、1.990、1.660 mg/mL 的溶液，即得各对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备

精密称取重楼干燥后的粉末 0.5 g 置于 10 mL 的具塞试管，加入甲醇 3 mL，浸泡过夜，在初始温度为 60 °C 下超声 (500 W, 40 kHz) 提取 30 min，滤过，取滤液。按上述方法重复 3 次，合并滤液，加入甲醇定容至 10 mL，备用。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系考察 取“2.2”项下薯蓣皂苷、纤细薯蓣皂苷各 0.3 mL，重楼皂苷 I、II、VI、VII、H 各 0.5 mL 定容至 5 mL 量瓶中，即得到混合对照品溶液 1，并逐级稀释 2 倍，配成 7 个质量浓度 (依次为混合对照品溶液 1~7)。每个质量浓度混合对照品进样 1 μL。按“2.1”项色谱条件，以各对照品质量浓度为横坐标 (X)，峰面积作为纵坐标 (Y) 来绘制标准曲线，计算回归方程和相关系数，结果见表 2。

表 2 对照品的线性关系及范围

Table 2 Linear relationship and range of reference materials

化合物	回归方程	<i>r</i>	线性范围/μg
重楼皂苷 I	$Y=2.1556X+5.9085$	0.999	0.1011~15.165
重楼皂苷 II	$Y=1.5737X+6.2537$	0.999	0.0131~3.930
重楼皂苷 VI	$Y=1.8847X+1.691$	0.999	0.0149~2.235
重楼皂苷 VII	$Y=1.4363X+2.8144$	0.999	0.0146~2.190
重楼皂苷 H	$Y=1.5677X+3.3264$	1.000	0.0068~0.408
薯蓣皂苷	$Y=2.2751X+4.3368$	0.999	0.0072~0.432
纤细薯蓣皂苷	$Y=2.1516X+16.94$	0.999	0.0445~13.350

2.4.2 精密度试验 精密吸取“2.4.1”项下制备的混合对照品溶液，按“2.1”项方法连续进样 6 次，记录各对照品色谱峰峰面积，计算重楼皂苷 I、II、VI、VII、H、薯蓣皂苷、纤细薯蓣皂苷峰面积的 RSD 分别为 1.14%、1.40%、0.45%、1.36%、1.96%、1.35%、1.27%，表明仪器精密度良好。

2.4.3 重复性试验 取同一批滇重楼粉末 (S1) 6 份，制备供试品溶液，按“2.1”项色谱条件进样 1 μL，分别记录峰面积，计算重楼皂苷 I、II、VI、VII、H、薯蓣皂苷、纤细薯蓣皂苷峰面积的 RSD 分别为 1.86%、1.39%、1.75%、1.26%、2.59%、1.87%、2.09%。

2.4.4 加样回收率试验 取已测定的同一份 (S1)

样品细粉 9 份, 置具塞试管中, 分别加入重楼皂苷 I、II、VI、VII、H、薯蓣皂苷、纤细薯蓣皂苷对照品适量, 混匀, 按供试品制备方法处理, 进样测定, 分别计算重楼皂苷 I、II、VI、VII、H、薯蓣皂苷、纤细薯蓣皂苷的平均加样回收率。平均加样回收率分别为 101.04%、101.73%、98.69%、101.17%、98.72%、99.61%、101.23%; RSD 分别为 1.33%、2.34%、1.64%、2.17%、1.34%、2.05%、1.78%。

2.4.5 样品含量测定 吸取供试品溶液和 3 号混合对照品溶液, 按“2.1”项色谱条件测定各色谱峰的峰面积, 利用标准曲线法计算重楼皂苷 I、II、VI、VII、H、薯蓣皂苷、纤细薯蓣皂苷的含量, 含量测定结果见表 3。

2.5 TOPSIS 综合评价

2.5.1 初始决策矩阵的建立 假定实验有 m 个样本, 分别为 $A_1, \dots, A_m$, 而每个实验目标具有 n 个决策属性, 分别为 $B_1, B_2, \dots, B_n$ 。实验样本 A_i ($i=1, 2, \dots, m$) 在实验指标 B_j ($j=1, 2, \dots, n$) 中的测量值为 X_{ij} , 初始判断矩阵 V 公式如下。

$$V = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{i1} & X_{i2} & X_{ij} & X_{in} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ X_{m1} & X_{m2} & \dots & X_{mn} \end{bmatrix} \quad (1)$$

2.5.2 标准化决策矩阵的建立 中药物质基础多为一个复杂的体系, 在质量评价中一般采用多个指标来评价, 但在多个指标评价中由于量纲不同给综合评价体系的建立带来了困难。因此本研究需要对原始决策矩阵中的数据进行同向化处理来脱除量纲, 建立样本的标准化决策矩阵(R), 其中 $\max/\min(X_{1j}, X_{2j}, \dots, X_{mj})$ 为所有实验样本在相应指标 B_j ($j=1, 2, \dots, n$) 中对应的最大或最小值, 公式如下: 高优指标同向化处理:

$$R_{ij} = \left[\frac{X_{ij} - \min(X_{1j}, X_{2j}, \dots, X_{mj})}{\max(X_{1j}, X_{2j}, \dots, X_{mj}) - \min(X_{1j}, X_{2j}, \dots, X_{mj})} \right] \quad (2)$$

低优指标同向化处理:

$$R_{ij} = \left[\frac{\max(X_{1j}, X_{2j}, \dots, X_{mj}) - X_{ij}}{\max(X_{1j}, X_{2j}, \dots, X_{mj}) - \min(X_{1j}, X_{2j}, \dots, X_{mj})} \right] \quad (3)$$

2.5.3 各指标评价权重的确定 采用熵值法来计算样本中各指标的评价权重能够有效地排除实验中主观因素的干扰, 促使实验结果会更加客观, 确定第 j 项指标熵值(E_j)和第 j 项指标权重(W_j), 公式如下:

$$E_j = -k \sum_{i=1}^m R_{ij} \ln R_{ij} \quad (4)$$

$$W_j = \frac{1 - E_j}{\sum_{j=1}^n (1 - E_j)} \quad (\sum_{j=1}^n W_j = 1) \quad (5)$$

2.5.4 加权决策矩阵的建立 将多指标实验结果进行标准化决策矩阵和确定权重后, 进一步将标准化决策矩阵乘以各指标权重, 即为加权决策矩阵 Z , 计算公式如下:

$$Z = (R_{ij} \times W_j)_{m \times n} \quad (6)$$

2.5.5 最优向量 Z^+ 和最劣向量 Z^- 的确定 计算公式如下:

$$Z^+ = (Z_{1+}, Z_{2+}, \dots, Z_{n+}) \quad (7)$$

$$Z^- = (Z_{1-}, Z_{2-}, \dots, Z_{n-}) \quad (8)$$

2.5.6 距离 (D) 的计算 计算每一个评价指标与最优向量 Z^+ 和最劣向量 Z^- 的 D , 计算公式如下:

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

2.5.7 评价对象排序 计算每一个评价指标与最优方案的接近程度 C_i , 并根据 C_i 对评价对象进行排序, 计算公式如下:

$$C_i = \frac{D_i^-}{D_i^+ + D_i^-}$$

3 结果与分析

3.1 皂苷定量测定结果

按上述含量测定方法对 10 种重楼药材 55 批样品中 7 种活性成分进行检测, 结果见表 3。重楼皂苷 I、II、VI、VII 的总含量范围为滇重楼 (0.487%~1.414%)、多叶重楼 (0.473%~2.095%)、南重楼 (0.607%~0.941%)、大理重楼 (0.605%~1.313%)、黑籽重楼 (0.206%~0.997%)、长柱重楼 (0.903%~2.599%)、狭叶重楼 (0.041%~0.602%)、矮重楼 (0.042%~0.106%)、毛重楼 (0.006%~0.224%)、七叶一枝花 (0~0.208%), 从重楼皂苷 I、II、VI、VII 总含量中可以看出长柱重楼、多叶重楼、南重楼、大理重楼大部分符合《中国药典》2015 年版标准, 可以作为药用重楼资源扩充的优势物种。

3.2 10 种重楼中 7 种甾体皂苷的波动情况分析

10 种重楼 7 种甾体皂苷含量波动见图 3, 从图中可以看出, 重楼皂苷 II、重楼皂苷 H、纤细薯蓣

表 3 样品测定结果

Table 3 Sample content determination results

编号	名称	药典指标/%				重楼皂苷(I+II+VI+VII)/%	其他指标/%		
		重楼皂苷 I	重楼皂苷 II	重楼皂苷 VI	重楼皂苷 VII		重楼皂苷 H	薯蓣皂苷	纤细薯蓣皂苷
S1	滇重楼	0.387	0.208	0.014	0.004	0.612	0.013	0.071	0.121
S2	滇重楼	0.213	0.015	0.432	0.016	0.676	7.716	0.019	0.000
S3	滇重楼	0.362	0.141	0.047	0.017	0.567	0.064	0.103	0.019
S4	滇重楼	0.116	0.323	0.013	0.034	0.487	0.250	0.033	0.032
S5	滇重楼	0.535	0.542	0.026	0.018	1.120	0.052	0.059	0.026
S6	滇重楼	0.266	0.160	0.062	0.015	0.502	0.087	0.029	0.062
S7	滇重楼	0.468	0.384	0.326	0.010	1.188	5.853	0.017	0.015
S8	滇重楼	0.168	0.900	0.139	0.066	1.273	0.192	0.574	0.019
S9	滇重楼	0.784	0.314	0.009	0.015	1.122	0.102	0.038	0.029
S10	滇重楼	0.603	0.268	0.015	0.017	0.903	0.151	0.048	0.000
S11	滇重楼	0.730	0.349	0.019	0.004	1.101	0.041	0.080	0.027
S12	滇重楼	0.292	1.112	0.000	0.011	1.414	0.156	0.030	0.053
S13	多叶重楼	0.456	0.391	0.095	0.020	0.962	0.171	0.312	0.010
S14	多叶重楼	0.381	0.316	0.013	0.002	0.712	0.031	0.020	0.087
S15	多叶重楼	1.589	0.474	0.024	0.007	2.095	0.078	0.056	0.076
S16	多叶重楼	0.409	0.016	0.023	0.024	0.473	0.068	1.197	0.081
S17	多叶重楼	0.312	0.446	0.007	0.055	0.821	0.311	0.050	0.022
S18	南重楼	0.402	0.164	0.009	0.031	0.607	0.251	0.030	0.000
S19	南重楼	0.565	0.319	0.011	0.047	0.941	0.267	0.054	0.000
S20	南重楼	0.509	0.294	0.009	0.033	0.846	0.206	0.047	0.036
S21	南重楼	0.258	0.296	0.085	0.002	0.640	0.005	0.046	3.955
S22	南重楼	0.646	0.092	0.024	0.046	0.808	0.668	0.724	0.612
S23	大理重楼	0.000	0.044	0.525	0.036	0.605	6.246	0.000	0.000
S24	大理重楼	0.227	0.065	0.514	0.506	1.313	4.364	0.000	0.000
S25	大理重楼	0.134	0.043	0.830	0.059	1.066	3.511	0.000	0.000
S26	大理重楼	0.156	0.040	0.674	0.084	0.954	6.019	0.000	0.000
S27	大理重楼	0.074	0.025	0.993	0.059	1.151	2.240	0.000	0.000
S28	黑籽重楼	0.127	0.217	0.599	0.054	0.997	4.050	0.071	0.063
S29	黑籽重楼	0.056	0.037	0.082	0.014	0.189	0.533	0.000	0.000
S30	黑籽重楼	0.024	0.032	0.141	0.009	0.206	0.304	0.000	0.000
S31	黑籽重楼	0.076	0.027	0.171	0.011	0.284	0.440	0.015	0.004
S32	长柱重楼	0.000	0.852	0.000	0.245	1.097	0.608	1.581	0.524
S33	长柱重楼	0.000	1.293	0.000	0.075	1.368	0.604	1.139	1.226
S34	长柱重楼	0.000	1.372	0.000	0.053	1.425	0.563	1.244	1.375
S35	长柱重楼	0.000	2.572	0.000	0.028	2.599	0.370	1.468	1.011
S36	长柱重楼	0.694	0.208	0.000	0.000	0.903	0.000	0.608	3.034
S37	狭叶重楼	0.013	0.037	0.000	0.010	0.060	0.000	0.007	0.000
S38	狭叶重楼	0.000	0.034	0.000	0.568	0.602	0.000	0.000	0.000
S39	狭叶重楼	0.000	0.030	0.000	0.002	0.032	0.000	0.000	0.000
S40	狭叶重楼	0.000	0.030	0.000	0.012	0.041	0.017	0.000	0.000
S41	矮重楼	0.000	0.000	0.000	0.043	0.043	0.403	0.012	0.018
S42	矮重楼	0.000	0.000	0.000	0.054	0.054	0.622	0.046	0.000
S43	矮重楼	0.000	0.000	0.000	0.042	0.042	0.505	0.015	0.016
S44	矮重楼	0.061	0.000	0.000	0.046	0.106	0.714	0.013	0.049
S45	矮重楼	0.064	0.000	0.000	0.031	0.096	0.445	0.010	0.054
S46	毛重楼	0.004	0.000	0.034	0.000	0.037	0.013	0.025	0.000
S47	毛重楼	0.077	0.000	0.147	0.000	0.224	0.083	0.005	0.000
S48	毛重楼	0.003	0.000	0.003	0.000	0.006	0.000	0.026	0.000
S49	毛重楼	0.016	0.000	0.004	0.000	0.020	0.012	0.054	0.000
S50	毛重楼	0.000	0.120	0.005	0.000	0.124	0.000	0.020	0.000
S51	七叶一枝花	0.000	0.000	0.000	0.041	0.041	0.187	0.030	0.020
S52	七叶一枝花	0.000	0.000	0.054	0.008	0.063	0.136	0.025	0.015
S53	七叶一枝花	0.000	0.000	0.194	0.015	0.208	0.415	0.025	0.014
S54	七叶一枝花	0.000	0.000	0.083	0.012	0.094	0.131	0.025	0.015
S55	七叶一枝花	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.064	0.035	0.025

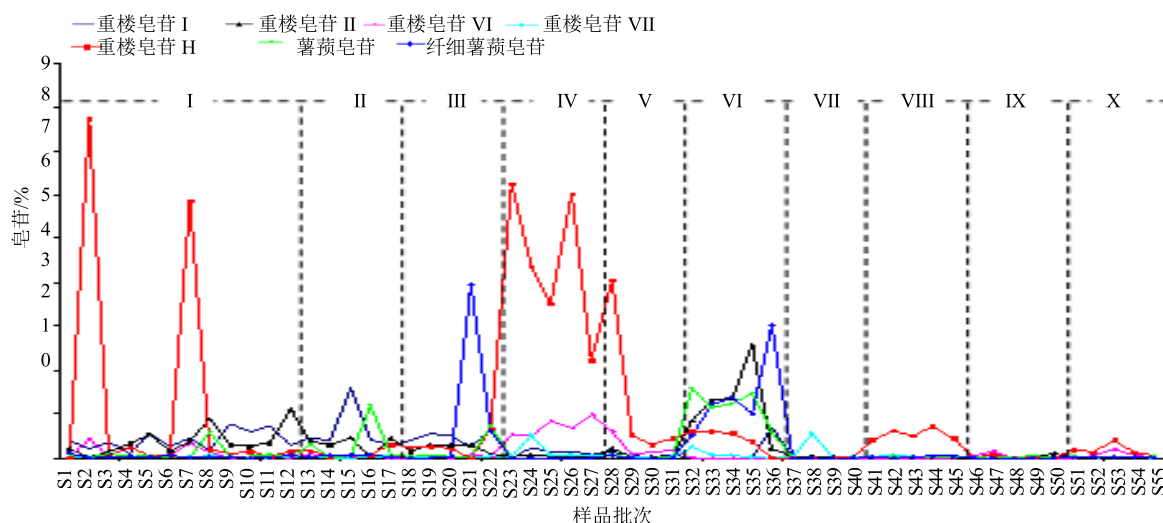


图 3 10 种重楼中 7 种甾体皂苷的波动情况分析

Fig. 3 Analysis of fluctuations of seven steroidal saponins in 10 kinds of *Paridis Rhizoma*

皂苷、薯蓣皂苷、重楼皂苷 VI 波动较大,不同物种间含量波动差异明显。大理重楼与其他重楼比较,重楼皂苷 VI 和重楼皂苷 H 的含量相对较高;长柱重楼与其他重楼比较,重楼皂苷 II、纤细薯蓣皂苷、重楼皂苷 H、薯蓣皂苷的研究含量相对较高,波动幅度较小,大理重楼可作为筛选重楼皂苷 VI 的优势品种。

3.3 10 种重楼中 7 种甾体皂苷多指标整合评价

本研究所采用的重楼实验数据属于高优指标,首先采用公式(2)建立了标准化决策矩阵 R ,按公式(4)、(5)来计算各指标的权重得到 w_j ,按照公式(6)建立各指标的加权决策矩阵 Z ,再按照公式(7)和(8)计算最优向量 Z^+ 与最劣向量 Z^- ,最后按公式(9)和(10)分别计算每个样本与最优向量 Z^+ 和最劣向量 Z^- 的距离 D 和与最优方案的接近程度 C_i ,重楼各样本的综合评价结果见表 4。10 种重楼的化学综合评价指数 C_i 均在 $[0, 1]$ 的范围内, C_i 值越接近 1 表明该种重楼的质量越好, C_i 值越接近 0 表明该种重楼质量越差。从表 4 中可以看出,滇重楼 C_i 在 0.178 7~0.327 1,多叶重楼 C_i 在 0.194 6~0.519 2,南重楼 C_i 在 0.127 1~0.337 4,大理重楼 C_i 在 0.213 1~0.346 3,黑籽重楼 C_i 在 0.119 2~0.198 9,长柱重楼 C_i 在 0.128 1~0.363 5,狭叶重楼 C_i 在 0.112 0~0.297 7,矮重楼 C_i 在 0.116 8~0.119 7,毛重楼 C_i 在 0.112 4~0.123 5,七叶一枝花 C_i 在 0.111 0~0.114 6。10 种重楼综合平均值由高到低依次为长柱重楼 ($C_i=0.275 5$)>多叶重楼 ($C_i=0.273 2$)>

大理重楼 ($C_i=0.269 8$)>滇重楼 ($C_i=0.244 5$)>南重楼 ($C_i=0.234 5$)>狭叶重楼 ($C_i=0.159 1$)>黑籽重楼 ($C_i=0.141 6$)>矮重楼 ($C_i=0.117 8$)>七叶一枝花 ($C_i=0.115 1$)>毛重楼 ($C_i=0.114 9$)。上述结果表明不同重楼化学综合质量差异较大,其中长柱重楼、多叶重楼、大理重楼的化学综合指数优于滇重楼,南重楼与滇重楼比较接近,而矮重楼、狭叶重楼、毛重楼、黑籽重楼、七叶一枝花比滇重楼差。

4 讨论

本研究通过 UPLC 对 10 种民族药用重楼多指标的测定分析结果表明,10 种重楼中重楼皂苷 I、II、VI、VII 的百分含量中可以看出长柱重楼、多叶重楼、南重楼、大理重楼的总百分含量大部分达到《中国药典》2015 年版标准。从 7 种皂苷含量的波动情况分析,重楼属大部分植物中重楼皂苷 VI 含量较低或检测不到,可能会导致以重楼皂苷 VI 为原料的成药减产。本研究发现,大理重楼与其他物种比较,重楼皂苷 VI 的含量相对较高,而且稳定,可作为筛选重楼皂苷 VI 的最佳品种。TOPSIS 综合评价结果表明 10 种重楼的质量差异较大,其中长柱重楼、多叶重楼、大理重楼的化学品质综合质量优于滇重楼,南重楼与滇重楼的比较接近,表明长柱重楼、多叶重楼、大理重楼、南重楼可作为滇重楼资源扩充的优势物种,结果与文献报道一致^[10,14-17]。本研究通过多指标化学整合评价研究重楼的质量,为药用重楼资源资源的挖掘与扩充提供新思路和方法。

表 4 10 种重楼化学品质综合指数

Table 4 Comprehensive composite index of 10 kinds of *Paridis Rhizoma*

编号	名称	D^+	D^-	C_i	排名	平均值	排名
S1	滇重楼	0.387 3	0.166 1	0.300 2	7	0.244 5	4
S2	滇重楼	0.426 0	0.092 7	0.178 7	32		
S3	滇重楼	0.411 2	0.096 4	0.189 9	31		
S4	滇重楼	0.437 1	0.070 2	0.138 4	33		
S5	滇重楼	0.374 2	0.133 8	0.263 3	13		
S6	滇重楼	0.403 8	0.129 7	0.243 0	19		
S7	滇重楼	0.378 7	0.125 3	0.248 6	15		
S8	滇重楼	0.401 0	0.110 6	0.216 1	25		
S9	滇重楼	0.358 3	0.174 2	0.327 1	5		
S10	滇重楼	0.379 3	0.139 7	0.269 3	12		
S11	滇重楼	0.363 1	0.164 4	0.311 7	6		
S12	滇重楼	0.387 9	0.128 2	0.248 3	16		
S13	多叶重楼	0.387 6	0.117 7	0.233 0	22	0.273 2	2
S14	多叶重楼	0.405 4	0.101 4	0.200 0	28		
S15	多叶重楼	0.310 3	0.335 1	0.519 2	1		
S16	多叶重楼	0.414 0	0.116 1	0.219 1	24		
S17	多叶重楼	0.401 6	0.097 1	0.194 6	30		
S18	南重楼	0.404 8	0.103 4	0.203 4	27	0.234 5	5
S19	南重楼	0.376 4	0.134 4	0.263 1	14		
S20	南重楼	0.387 2	0.123 3	0.241 6	20		
S21	南重楼	0.420 7	0.061 2	0.127 1	35		
S22	南重楼	0.357 3	0.181 9	0.337 4	4		
S23	大理重楼	0.435 4	0.117 9	0.213 1	26	0.269 8	3
S24	大理重楼	0.368 6	0.195 3	0.346 3	3		
S25	大理重楼	0.405 3	0.164 0	0.288 0	9		
S26	大理重楼	0.410 6	0.119 7	0.225 7	23		
S27	大理重楼	0.418 6	0.159 6	0.276 0	11		
S28	黑籽重楼	0.419 2	0.104 1	0.198 9	29	0.141 6	7
S29	黑籽重楼	0.455 9	0.061 7	0.119 2	40		
S30	黑籽重楼	0.458 7	0.062 7	0.120 3	38		
S31	黑籽重楼	0.449 5	0.066 0	0.128 1	34		
S32	长柱重楼	0.419 4	0.138 0	0.247 7	17	0.275 5	1
S33	长柱重楼	0.420 9	0.132 7	0.239 8	21		
S34	长柱重楼	0.423 3	0.138 7	0.246 7	18		
S35	长柱重楼	0.416 4	0.237 8	0.363 5	2		
S36	长柱重楼	0.379 3	0.147 4	0.279 9	10		
S37	狭叶重楼	0.466 8	0.059 4	0.112 9	50	0.159 1	6
S38	狭叶重楼	0.436 1	0.184 9	0.297 7	8		
S39	狭叶重楼	0.469 8	0.059 3	0.112 0	53		
S40	狭叶重楼	0.466 8	0.059 8	0.113 5	49		
S41	矮重楼	0.463 7	0.061 4	0.116 9	43	0.117 8	8
S42	矮重楼	0.463 0	0.062 1	0.118 3	41		
S43	矮重楼	0.463 3	0.061 6	0.117 4	42		
S44	矮重楼	0.455 4	0.061 9	0.119 7	39		
S45	矮重楼	0.458 7	0.060 6	0.116 8	44		
S46	毛重楼	0.469 2	0.059 4	0.112 4	51	0.114 9	10
S47	毛重楼	0.455 5	0.064 2	0.123 5	36		
S48	毛重楼	0.470 7	0.059 2	0.111 7	54		
S49	毛重楼	0.468 9	0.059 4	0.112 4	52		
S50	毛重楼	0.465 4	0.060 2	0.114 6	45		
S51	七叶一枝花	0.466 1	0.060 3	0.114 6	46	0.115 1	9
S52	七叶一枝花	0.466 6	0.059 9	0.113 7	48		
S53	七叶一枝花	0.462 8	0.064 3	0.122 1	37		
S54	七叶一枝花	0.466 8	0.060 1	0.114 0	47		
S55	七叶一枝花	0.471 3	0.058 9	0.111 0	55		

参考文献

- [1] 段宝忠, 徐江, 李海涛, 等. 傣药资源的研究现状与开发利用 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(1): 18-23.
- [2] 赵飞亚, 陶爱恩, 黎氏文梅, 等. 基于形态和红外光谱分析的云南重楼及近似种的快速鉴别 [J]. 中草药, 2019, 50(3): 702-709.
- [3] 赵飞亚, 陶爱恩, 夏从龙. 基于国内专利结合资源、应用与开发现状的重楼发展策略探讨 [J]. 中国中药杂志, 2018, 43(2): 404-409.
- [4] 刘玉雨, 徐福荣, 范敏, 等. 重楼属植物在少数民族医药中的应用 [J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2019, 21(3): 449-456.
- [5] 王跃虎, 牛红梅, 张兆云, 等. 重楼属植物的药用价值及其化学物质基础 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(5): 833-839.
- [6] 黄贤校, 高文远, 满淑丽, 等. 重楼属药用植物皂苷类化学成分及其生源途径的研究进展 [J]. 中草药, 2009, 40(3): 483-489.
- [7] 何俊, 张舒, 王红, 等. 云南重楼植物的研究进展 [J]. 植物分类与资源学报, 2006, 28(3): 51-56.
- [8] 管鑫, 李若诗, 段宝忠, 等. 重楼属植物化学成分、药理作用研究进展及质量标志物预测分析 [J]. 中草药, 2019, 50(19): 4838-4852.
- [9] 毕葳, 沈施, 王鹏龙, 等. 重楼中几个甾体皂苷类成分对鸡胚绒毛尿囊膜血管生成的影响 [J]. 中成药, 2012, 34(8): 1536-1541.
- [10] 黄圆圆, 刘大会, 彭华胜, 等. 15 种重楼属植物中 8 种甾体皂苷的含量测定 [J]. 中国中药杂志, 2017, 42(18): 3443-3451.
- [11] 咎珂, 高宇明, 崔淦, 等. UPLC 法同时测定云南重楼栽培品中 11 种皂苷的含量 [J]. 药物分析杂志, 2017, 37(9): 1572-1577.
- [12] 李运, 张霁, 徐福荣, 等. 多指标决策分析 TOPSIS 对三七的质量评价研究 [J]. 中草药, 2017, 48(22): 4764-4771.
- [13] 顾志荣, 王亚丽, 孙宇靖, 等. 熵权 TOPSIS 模型在甘肃产当归药材综合质量评价中的应用 [J]. 中药材, 2014, 37(9): 1549-1553.
- [14] 张海珠, 赵飞亚, 陶爱恩, 等. 基于成分-活性整体相似性的重楼替代资源筛选 [J]. 中草药, 2018, 49(18): 4366-4373.
- [15] 李洪梅, 孙建辉, 康利平, 等. 重楼同属植物南重楼的药理研究 [J]. 中国中药杂志, 2017, 42(18): 3465-3468.
- [16] 李洪梅, 孙建辉, 康利平, 等. 重楼同属植物长柱重楼与药用重楼的药效学对比研究 [J]. 中国中药杂志, 2017, 42(18): 3461-3464.
- [17] 黄圆圆, 康利平, 彭华胜, 等. 长柱重楼中主要甾体皂苷类成分的定性定量分析 [J]. 中国中药杂志, 2017, 42(18): 3452-3460.