

基于 HPLC 多成分定量分析不同产地太子参药材的质量

李 平¹, 孙越鹏^{2#}, 郇会贤¹, 程候莲¹, 韩晓静¹, 冀小君¹, 杨 红^{1*}

1. 山西药科职业学院, 山西 太原 030031

2. 天津生物工程职业技术学院, 天津 300301

摘要: 目的 建立太子参 *Pseudostellaria heterophylla* HPLC 多成分定量检测方法, 结合化学计量学和加权逼近理想解排序 (TOPSIS) 法对不同产地太子参药材质量进行评价。方法 以 Agilent Zorbax ODS C₁₈ 柱为色谱柱, 乙腈-0.2% 磷酸水溶液为流动相, 梯度洗脱, 检测波长分别为 254、285、203 nm, 采用 HPLC 法同时检测尿苷、肌苷、鸟苷、川陈皮素、染料木苷、木犀草素、金合欢素、白杨素、水杨酸、阿魏酸、肉桂酸、太子参环肽 B、太子参环肽 A、乌苏酸和 β-谷甾醇的含量。利用 SIMCA 14.1 和 SPSS 26.0 软件对上述 15 种成分含量检测结果进行主成分分析 (principal component analysis, PCA) 和正交偏最小二乘法-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA), 挖掘影响太子参产品质量的差异性标志物。运用加权 TOPSIS 法进行 7 省 17 批次太子参药材综合质量评价。结果 HPLC 多成分定量分析方法学考察符合《中国药典》规定要求。PCA 结果显示前 2 个主成分特征值均大于 1, 累积方差贡献率为 87.843%, 17 批次太子参样品分为 3 类。OPLS-DA 筛选出尿苷、金合欢素、肌苷、太子参环肽 A、太子参环肽 B、β-谷甾醇和阿魏酸为影响太子参产品质量的差异标志物。EW-TOPSIS 欧氏贴近度在 0.258 5~0.642 5, 表明不同产地太子参质量差异较大, 其中江苏、安徽地区太子参排名靠前, 其次为福建、江西和湖南地区, 云南、四川地区太子参排名靠后。结论 建立的太子参 HPLC 多成分定量检测方法操作便捷、结果准确可靠, PCA、OPLS-DA 联合加权 TOPSIS 法可用于不同产地太子参药材的质量评价。

关键词: 太子参; 高效液相色谱法; 主成分分析; 正交偏最小二乘法-判别分析; 逼近理想解排序法; 尿苷; 肌苷; 鸟苷; 川陈皮素; 染料木苷; 木犀草素; 金合欢素; 白杨素; 水杨酸; 阿魏酸; 肉桂酸; 太子参环肽 B; 太子参环肽 A; 乌苏酸; β-谷甾醇; 差异标志物; 质量评价

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)17-5734-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.17.026

Quality evaluation of *Pseudostellariae Radix* from different habitats by HPLC

LI Ping¹, SUN Yue-peng², ZHEN Hui-xian¹, CHENG Hou-lian¹, HAN Xiao-jing¹, JI Xiao-jun¹, YANG Hong¹

1. Shanxi Pharmaceutical Vocational College, Taiyuan 030031, China

2. Tianjin Vocational College of Bioengineering, Tianjin 300301, China

Abstract: Objective To establish a HPLC multi-component quantitative detection method for Taizishen (*Pseudostellariae Radix*), and evaluate the quality of *Pseudostellariae Radix* from different producing areas by combining chemometrics and weighted TOPSIS method. **Methods** The separation was carried out on an Agilent Zorbax ODS C₁₈ column using acetonitrile-0.2% phosphoric acid as the mobile phase. The detection wavelengths were set at 254, 285 and 203 nm. The contents of uridine, inosine, guanosine, nobiletin, genistin, luteolin, acacetin, chrysins, salicylic acid, ferulic acid, cinnamic acid, heterophyllin B, heterophyllin A, ursolic acid and β-sitosterol in 17 batches of *Pseudostellariae Radix* were determined by HPLC. Using SIMCA 14.1 and SPSS 26.0 software, principal component analysis (PCA) and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) were performed on the detection results of the above 15 components, and the differential markers affecting the quality of *Pseudostellariae Radix* were excavated. The weighted TOPSIS method was used to evaluate the comprehensive quality of 17 batches of *Pseudostellariae Radix*.

收稿日期: 2023-01-31

基金项目: 山西省教育科学“十四五”规划 2021 年度课题项目 (GH-21421)

作者简介: 李 平 (1976—), 女, 副教授, 研究方向为药物检测分析及分离纯化。Tel: 13934159686

*通信作者: 杨 红 (1966—), 女, 教授, 研究方向为中药学。Tel: 13503514848 E-mail: lkb878@163.com

#共同第一作者: 孙越鹏 (1984—), 男, 副教授, 研究方向为分子生物学和细胞生物学。Tel: 18322236567

from seven provinces. **Results** The methodological investigation of HPLC multi-component quantitative analysis met the requirements of Chinese Pharmacopoeia. PCA results showed that the eigenvalues of the first two principal components were greater than 1, and the cumulative variance contribution rate was 87.843 %, and the 17 batches of *Pseudostellariae Radix* could be clustered into three categories. Orthogonal OPLS-DA showed that the main components that distinguish the quality of *Pseudostellariae Radix* were uridine, acacetin, inosine, heterophyllin A, heterophyllin B, β -sitosterol and ferulic acid. The results of EW-TOPSIS analysis showed that the average values were between 0.2585 and 0.6425, indicating that the quality of *Pseudostellariae Radix* from different producing areas were quite different. *Pseudostellariae Radix* in Jiangsu and Anhui ranked the top, followed by Fujian, Jiangxi and Hunan, and Yunnan and Sichuan ranked the bottom. **Conclusion** The established HPLC multi-component quantitative detection method of *Pseudostellariae Radix* is convenient, accurate and reliable. PCA, OPLS-DA combined with weighted TOPSIS method can be used to evaluate the quality of *Pseudostellariae Radix* from different habitats.

Key words: *Pseudostellaria heterophylla* (Miq.) Pax ex Pax et Hoffm.; HPLC; PCA; OPLS-DA; EW-TOPSIS; uridine; inosine; guanosine; nobiletin; genistin; luteolin; acacetin; chrysin; salicylic acid; ferulic acid; cinnamic acid; heterophyllin B; heterophyllin A; ursolic acid; β -sitosterol; differential marker; quality evaluation

太子参为石竹科植物孩儿参 *Pseudostellaria heterophylla* (Miq.) Pax ex Pax et Hoffm. 的干燥块根，益气健脾、生津润肺，多用于脾虚体倦、食欲不振、病后虚弱、气阴不足、自汗口渴、肺燥干咳等病症的治疗，临床应用广泛^[1]。太子参资源分布广泛，喜欢生长在温凉湿润的气候环境中，适应性较强，主产自于江苏、安徽、福建、江西、湖南等地，主要含有核苷类、黄酮类、环肽类、有机酸类、皂苷及其苷元等化学成分^[2-3]，具有心肌保护、免疫调节、抗氧化、降血糖、抗应激、抗疲劳、抗肿瘤、镇咳等药理作用。现代研究表明腺苷、肌苷、尿苷、鸟苷等核苷类具有增强免疫、预防心血管疾病等药理作用，川陈皮素、染料木苷、木犀草素、金合欢素和白杨素等黄酮类具有抗炎、抗菌、抗氧化等活性，水杨酸、阿魏酸和肉桂酸等有机酸类具有抗菌、消炎、抗血小板聚集等药理作用，太子参环肽 B 和太子参环肽 A 等环肽类成分具有抑菌、促血管生成等作用，乌苏酸和 β -谷甾醇皂苷元类成分具有抗炎、抗氧化、抗肿瘤等作用。太子参现行标准《中国药典》2020 年版一部中暂未对其所含成分进行定量控制，已有的文献报道也仅局限于对其所含同类成分定量研究^[4-8]，中药所含成分复杂，多种成分相互协同、相互制约，为更加全面地评价不同产地来源太子参的综合质量，本研究采用 HPLC 法对江苏、安徽、福建、江西、湖南、云南和四川 7 个省 17 批太子参样品中核苷类成分尿苷、肌苷和鸟苷，黄酮类成分川陈皮素、染料木苷、木犀草素、金合欢素和白杨素，有机酸类水杨酸、阿魏酸和肉桂酸，环肽类成分太子参环肽 B 和太子参环肽 A 及皂苷元类成分乌苏酸和 β -谷甾醇进行

含量测定，并采用化学计量学^[9-10]结合加权 TOPSIS^[11-12]法对所测含量数据进行分析挖掘，综合评价不同产地的太子参药材质量，旨为太子参整体质量的全面控制提供实验基础。

1 材料

1.1 试药

对照品尿苷、肌苷、川陈皮素、染料木苷、白杨素、水杨酸、阿魏酸、肉桂酸、鸟苷、木犀草素和 β -谷甾醇批号分别为 110887-202305、140669-202007、112055-202102、111709-202303、111701-202102、100106-202106、110773-201915、110786-202305、111977-202202、111520-202107 和 110851-201909，质量分数依次为 99.6%、99.2%、99.7%、99.6%、99.6%、99.8%、99.4%、99.8%、88.6%、96.3% 和 92.7%，均购自中国食品药品检定研究院；对照品金合欢素、太子参环肽 B、太子参环肽 A 和乌苏酸批号分别为 PRF8041842、PRF16012101、PRF21051821 和 PRF8101222，质量分数分别为 98.6%、99.9%、98.0% 和 98.5%，均购自成都普瑞法科技开发有限公司；乙腈（瑞典欧普森公司，色谱纯），磷酸（美国 Fisher 公司，色谱纯），甲醇（天津市大茂化学试剂厂，分析纯），水为超纯水；太子参药材采集地信息见表 1，所用药材经山西药科职业学院杨红教授鉴定为孩儿参 *P. heterophylla* (Miq.) Pax ex Pax et Hoffm.，符合《中国药典》2020 年版一部规定。

1.2 仪器

Agilent 1200 型 HPLC 仪（美国安捷伦科技公司）；DS-2510DTH 型超声波清洗器（上海生析超声仪器公司）；AB135-S 型电子天平（精度 0.01 mg，梅特勒-托利多公司）。

表1 太子参药材信息

Table 1 Medicinal information of *Pseudostellariae Radix*

编号	采集地	批号	编号	采集地	批号
S1	湖南新邵县	210615	S10	四川威远县	210703
S2	湖南衡南县	210603	S11	四川中江县	210604
S3	江西永丰县	210707	S12	安徽怀宁县	210709
S4	江西于都县	210602	S13	安徽绩溪县	210608
S5	福建福鼎市	210701	S14	安徽涡阳县	210706
S6	福建柘荣县	210706	S15	江苏丹阳市	210701
S7	福建霞浦县	210606	S16	江苏句容市	210807
S8	云南新平县	210705	S17	江苏溧阳市	210709
S9	云南双江县	210811			

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备

取太子参粉末约1.0g，精密称定，加70%甲醇20mL，超声处理60min，放冷，70%甲醇定容至25mL，振摇，滤过，取续滤液，备用。

2.2 混合对照品溶液的制备

取各对照品适量，精密称定，用70%甲醇制成折干折纯后每mL含尿苷0.390mg、肌苷0.186mg、鸟苷0.114mg、川陈皮素0.018mg、染料木苷0.062mg、木犀草素0.046mg、金合欢素0.090mg、白杨素0.028mg、水杨酸0.036mg、阿魏酸0.098mg、肉桂酸0.024mg、太子参环肽B0.106mg、太子参环肽A0.178mg、乌苏酸0.052mg和β-谷甾醇0.058mg的混合贮备液，精密吸取贮备液适量，经70%甲醇稀释20倍，摇匀，即得含尿苷19.50μg/mL、肌苷9.30μg/mL、鸟苷5.70μg/mL、川陈皮素0.90μg/mL、染料木苷3.10μg/mL、木犀草素2.30μg/mL、金合欢素4.50μg/mL、白杨素1.40μg/mL、水杨酸1.80μg/mL、阿魏酸4.90μg/mL、肉桂酸1.20μg/mL、

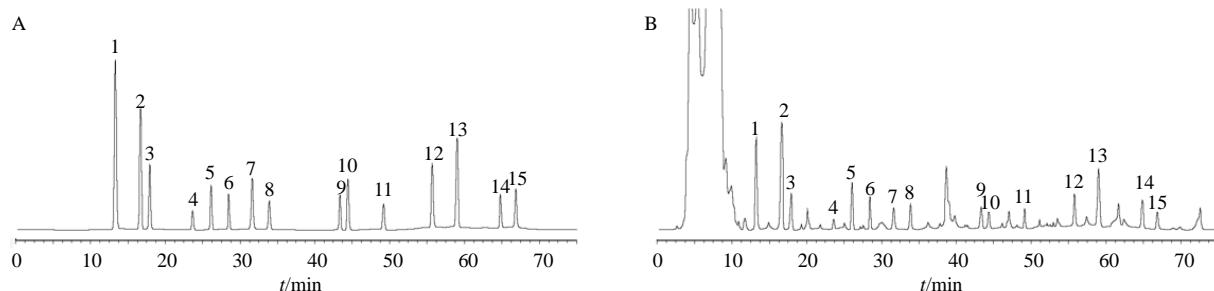
太子参环肽B5.30μg/mL、太子参环肽A8.90μg/mL、乌苏酸2.60μg/mL和β-谷甾醇2.90μg/mL的混合对照品溶液。

2.3 色谱条件

色谱柱为Agilent Zorbax ODS C₁₈柱(250mm×4.6mm, 5μm)，柱温30℃；检测波长分别为254 nm(0~35 min检测尿苷、肌苷、鸟苷、川陈皮素、染料木苷、木犀草素、金合欢素和白杨素)^[13-18]、285 nm(35~50 min检测水杨酸、阿魏酸和肉桂酸)^[19-21]、203 nm(50~75 min检测太子参环肽B、太子参环肽A、乌苏酸和β-谷甾醇)^[22-24]；流动相为乙腈(A)-0.2%磷酸，梯度洗脱：0~11 min, 5.0% A；11~20 min, 5.0%~8.0% A；20~36 min, 8.0%~35.0% A；36~51 min, 35.0%~45.0% A；51~61 min, 45.0%~48.0% A；61~69 min, 48.0%~80.0% A；69~75 min, 80.0%~5.0% A，体积流量1.0 mL/min，进样量10 μL。在以上色谱条件下，进样混合对照品溶液及供试品溶液各10 μL，运行时间75 min，记录色谱图(图1)。图谱显示太子参供试品溶液中15种成分色谱峰峰尖锐，对称度良好，且与对照品溶液色谱图保留时间一致。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性回归 分别精密吸取“2.2”项下混合对照品贮备液0.1、0.2、0.5、1.0、2.0和5.0 mL，用70%甲醇定容至20mL，混匀，制得一系列混合对照品溶液，按“2.3”项色谱条件分别进样检测，记录尿苷等15个对照品峰面积，以对照品质量浓度为横轴(X)，峰面积为纵轴(Y)进行线性回归，15种活性成分的回归方程、线性范围、相关系数(r)如表2所示，



1-尿苷 2-肌苷 3-鸟苷 4-川陈皮素 5-染料木苷 6-木犀草素 7-金合欢素 8-白杨素 9-水杨酸 10-阿魏酸 11-肉桂酸 12-太子参环肽

B 13-太子参环肽A 14-乌苏酸 15-β-谷甾醇，图5同

1-uridine 2-inosine 3-guanosine 4-nobiletin 5-genistin 6-luteolin 7-acacetin 8-chrysin 9-salicylic acid 10-ferulic acid 11-cinnamic acid
12-heterophyllin B 13-heterophyllin A 14-ursolic acid 15-β-sitosterol, same as fig.5

图1 混合对照品(A)和太子参样品(B)色谱图

Fig. 1 Chromatograms of mixed reference substance (A) and *Pseudostellariae Radix* (B)

表2 线性关系考察结果

Table 2 Investigation results of linear relationship

成分	回归方程	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	r
尿苷	$Y=8.6943 \times 10^6 X - 458.5$	1.95~97.50	0.999 2
肌苷	$Y=7.4051 \times 10^6 X + 1032.1$	0.93~46.50	0.999 8
鸟苷	$Y=6.9165 \times 10^6 X + 261.6$	0.57~28.50	0.999 5
川陈皮素	$Y=1.3094 \times 10^6 X - 645.7$	0.09~4.50	0.999 3
染料木苷	$Y=4.9026 \times 10^6 X + 1315.2$	0.31~15.50	0.999 8
木犀草素	$Y=2.8328 \times 10^6 X + 856.7$	0.23~11.50	0.999 1
金合欢素	$Y=5.3894 \times 10^6 X + 953.8$	0.45~22.50	0.999 6
白杨素	$Y=1.9356 \times 10^6 X - 643.2$	0.14~7.00	0.999 5
水杨酸	$Y=2.1907 \times 10^6 X - 294.1$	0.18~9.00	0.999 7
阿魏酸	$Y=6.2013 \times 10^6 X + 784.5$	0.49~24.50	0.999 7
肉桂酸	$Y=1.5832 \times 10^6 X + 1085.3$	0.12~6.00	0.999 9
太子参环肽B	$Y=7.1295 \times 10^6 X + 518.2$	0.53~26.50	0.999 3
太子参环肽A	$Y=5.7308 \times 10^6 X + 476.6$	0.89~44.50	0.999 2
乌苏酸	$Y=3.5792 \times 10^6 X - 1104.7$	0.26~13.00	0.999 5
β -谷甾醇	$Y=4.3859 \times 10^6 X + 628.4$	0.29~14.50	0.999 8

各成分在相应范围内呈良好的线性关系。

2.4.2 重复性试验 取太子参(S1)6份,各自按“2.1”项方法制成供试品溶液,依法进样,记录峰面积,代入“2.5.1”项回归方程,计算15个成分含量,各成分质量分数的RSD值均<2.0%。

2.4.3 稳定性试验 取一份太子参(S1)供试品溶液,于制备后0、2、4、7、12、18、24和36 h进样,记录峰面积,各成分峰面积的RSD值均<2.0%,太子参供试品溶液36 h内是稳定的。

2.4.4 精密度试验 取一份太子参(S1)供试品溶液,依法重复进样6次,记录峰面积,各成分峰面积的RSD值均<2.0%,说明精密度良好。

2.4.5 加样回收率试验 取太子参(S1)9份,每份约0.5 g,精密称定,分别加入按太子参各成分已知含量配制的加样混合对照品溶液(折干折纯后含尿苷0.219 mg/mL、肌苷0.135 mg/mL、鸟苷0.064 mg/mL、川陈皮素0.010 mg/mL、染料木苷0.037 mg/mL、木犀草素0.027 mg/mL、金合欢素0.041 mg/mL、白杨素0.017 mg/mL、水杨酸0.022 mg/mL、阿魏酸0.047 mg/mL、肉桂酸0.014 mg/mL、太子参环肽B 0.059 mg/mL、太子参环肽A 0.126 mg/mL、乌苏酸0.029 mg/mL和 β -谷甾醇0.035 mg/mL)0.8、1.0和1.2 mL,每个水平各平行3份,使得对照品加入量约为原供试品含有量的80%、100%和120%,再按照2.1项方法制成加样供试品溶液,分别依法进样,计算加标回收率,结果低、中、高3个质量浓度水平的平均加样回收率及RSD分别为尿苷100.07% (1.26%)、肌苷97.55% (1.03%)、鸟苷97.61% (1.25%)、川陈皮素96.93% (1.29%)、染料木苷97.59% (1.43%)、木犀草素97.45% (1.33%)、金合欢素97.81% (1.63%)、白杨素96.84% (1.42%)、水杨酸98.11% (1.46%)、阿魏酸97.99% (1.41%)、肉桂酸96.99% (1.43%)、太子参环肽B 97.70% (1.48%)、太子参环肽A 98.16% (1.53%)、乌苏酸96.82% (1.38%)、 β -谷甾醇97.56% (1.15%)。

2.4.6 含量测定 取17批不同产地的太子参(S1~S17)样品,按照“2.1”项步骤平行制成供试品溶液(每批平行3份),依法进样,记录峰面积,代入“2.4.1”项回归方程,计算15种成分的含量,结果见表3。结

表3 17批太子参中15种成分含量测定结果(n=3)

Table 3 Results of determination of 15 components in 17 batches of *Pseudostellariae Radix* (n=3)

样品编号	质量分数/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)														
	尿苷	肌苷	鸟苷	川陈皮素	染料木苷	木犀草素	金合欢素	白杨素	水杨酸	阿魏酸	肉桂酸	太子参环肽B	太子参环肽A	乌苏酸	β -谷甾醇
S1	0.443	0.269	0.127	0.019	0.073	0.051	0.089	0.032	0.043	0.092	0.027	0.117	0.249	0.057	0.064
S2	0.408	0.298	0.143	0.022	0.078	0.059	0.114	0.040	0.041	0.110	0.025	0.124	0.269	0.062	0.074
S3	0.404	0.290	0.198	0.015	0.076	0.067	0.127	0.036	0.029	0.114	0.028	0.133	0.312	0.060	0.082
S4	0.453	0.260	0.171	0.018	0.083	0.056	0.103	0.037	0.034	0.092	0.026	0.155	0.286	0.068	0.073
S5	0.437	0.275	0.162	0.021	0.085	0.061	0.110	0.038	0.038	0.101	0.026	0.139	0.277	0.063	0.079
S6	0.484	0.252	0.179	0.017	0.088	0.064	0.107	0.034	0.033	0.107	0.028	0.148	0.303	0.065	0.080
S7	0.464	0.243	0.190	0.016	0.080	0.054	0.095	0.033	0.031	0.098	0.025	0.163	0.294	0.074	0.071
S8	0.364	0.229	0.206	0.000	0.104	0.044	0.072	0.042	0.025	0.096	0.023	0.091	0.232	0.052	0.046
S9	0.381	0.235	0.176	0.011	0.101	0.045	0.078	0.031	0.028	0.070	0.023	0.094	0.242	0.058	0.045
S10	0.353	0.214	0.210	0.010	0.109	0.042	0.056	0.029	0.023	0.090	0.022	0.074	0.224	0.054	0.049
S11	0.345	0.222	0.184	0.000	0.106	0.044	0.051	0.028	0.026	0.088	0.021	0.082	0.215	0.050	0.038
S12	0.533	0.345	0.124	0.029	0.062	0.081	0.082	0.027	0.048	0.086	0.034	0.202	0.346	0.073	0.070
S13	0.557	0.366	0.106	0.028	0.066	0.075	0.099	0.025	0.051	0.084	0.036	0.210	0.338	0.091	0.054
S14	0.568	0.330	0.153	0.027	0.060	0.078	0.069	0.024	0.053	0.081	0.033	0.195	0.369	0.077	0.075
S15	0.579	0.358	0.115	0.031	0.056	0.084	0.086	0.022	0.060	0.078	0.037	0.218	0.357	0.088	0.062
S16	0.585	0.350	0.103	0.032	0.069	0.072	0.097	0.021	0.056	0.075	0.035	0.187	0.321	0.082	0.041
S17	0.584	0.337	0.135	0.026	0.071	0.069	0.106	0.019	0.046	0.073	0.033	0.167	0.330	0.079	0.068

果表明太子参中 15 种成分含有量均存在一定的批间差异，所得结果均在线性关系考察范围内。

2.5 太子参化学计量学质量分析的建立

2.5.1 主成分分析 (principal component analysis, PCA) 将表 3 中 17 个批次中 15 个成分含量数据一并导入 SPSS 26.0 软件，采用降维的方式进行 PCA，以特征值 >1 为标准，提得 2 个主成分，累计方差贡献率为 87.843% (表 4)，表明前 2 个主成分可综合反映太子参原变量的大部分信息，其中第 1 主成分综合了尿苷、肌苷、鸟苷、川陈皮素、染料木苷、木犀草素、白杨素、水杨酸、肉桂酸、太子参环肽 B、太子参环肽 A 和乌苏酸的信息，第 2 主成分的信息来自金合欢素、阿魏酸和 β -谷甾醇的信息，见表 5。同时以 17 个批次为 Y 变量，15 个成分含量为特征值，应用统计软件 SIMCA 14.1 建立 PCA 模型，结果同样提取出 2 个主成分 ($R^2_X=0.878$)，17 批样品均在正常范围内分布，未出现异常点，模型拟合良好。见图 2。

表 4 特征值与贡献率

Table 4 Eigen values and contribution rate

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	10.524	70.160	70.160
2	2.652	17.683	87.843
3	0.606	4.038	91.881
4	0.364	2.425	94.306
5	0.277	1.846	96.152
6	0.203	1.350	97.502
7	0.125	0.836	98.338
8	0.073	0.487	98.825
9	0.062	0.412	99.237
10	0.043	0.284	99.521
11	0.029	0.197	99.718
12	0.022	0.144	99.862
13	0.015	0.102	99.964
14	0.005	0.031	99.995
15	0.001	0.005	100.000

表 5 载荷矩阵
Table 5 Loading matrix

成分	载荷	
	主成分 1	主成分 2
尿苷	0.965	-0.073
肌苷	0.961	-0.001
鸟苷	-0.847	0.188
川陈皮素	0.947	0.107
染料木苷	-0.940	-0.202
木犀草素	0.945	0.165
金合欢素	0.331	0.787
白杨素	-0.668	0.616
水杨酸	0.947	-0.117
阿魏酸	-0.396	0.839
肉桂酸	0.977	-0.057
太子参环肽 B	0.956	0.099
太子参环肽 A	0.931	0.184
乌苏酸	0.930	-0.068
β -谷甾醇	0.264	0.874

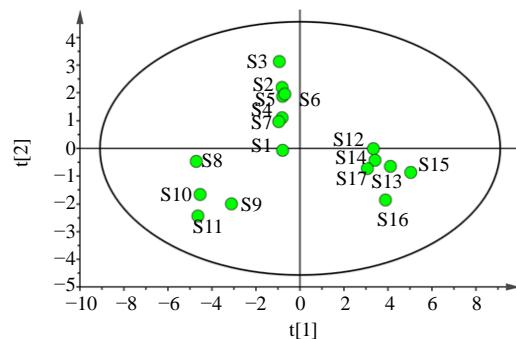


图 2 PCA 得分图

Fig. 2 PCA score plot

2.5.2 正交偏最小二乘法-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA) 再次使用 SIMCA 14.1 软件对 17×15 矩阵数据开启 OPLS-DA 程序，以期挖掘对产品质量影响较大的标志性成分。预测 2 个主成分，绘制 OPLS-DA 模型(图 3)，所建立的 OPLS-DA 累积解释能力参数 $R^2_X=0.926$ 、 $R^2_Y=0.946$ ，预测能力参数 $Q^2=0.870$ ，表明模型预测能力强。再对建立的 OPLS-DA 模型置换检验 200 次(图 4)，结果最右侧的 R^2 值和 Q^2 值均高于左侧的 R^2 值和 Q^2 值，且 R^2 和 Q^2 的截距值分别为 0.275 和 -0.584，表明所构建的 OPLS-DA 模型不存在过拟合。结合变量重要性投影 (VIP) 图(图 5)，以 VIP >1 为阈值，筛选出尿苷、金合欢素、肌苷、太子参环肽 A、太子参环肽 B、 β -谷甾醇和阿魏酸 7 个成分，VIP 值分别为 1.651 4、1.402 8、1.250 4、1.235 7、1.195 5、1.092 7 和 1.011 2，这 7 个成分可作为影响太子参产品质量的差异标志物。

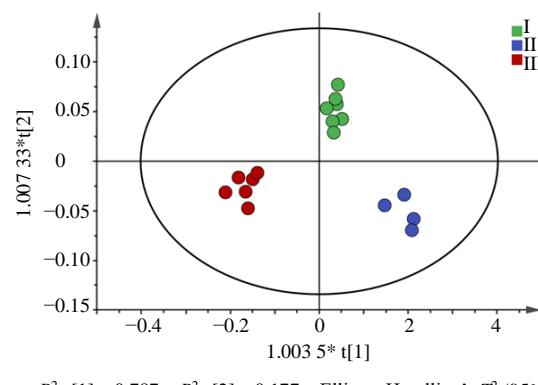


图 3 17 批太子参样品的 OPLS-DA 模型得分图

Fig. 3 OPLS-DA scatter plot of 17 batches of *Pseudostellariae Radix*

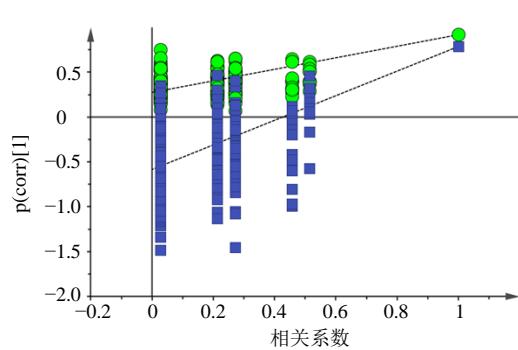


图 4 OPLS-DA 置换检测结果图

Fig. 4 OPLS-DA replacement detection results

2.6 加权 TOPSIS 法分析

2.6.1 标准化决策矩阵的建立 太子参不属于毒性药材，因此所含的尿苷、肌苷、鸟苷、川陈皮素、染料木苷、木犀草素、金合欢素、白杨素、水杨酸、阿魏酸、肉桂酸、太子参环肽 B、太子参环肽 A、乌苏酸和 β -谷甾醇均属于越大越优型指标^[11]，对太子参中 15 种成分含量检测结果数据建立标准化决策矩阵（表 6）。

2.6.2 加权决策矩阵的建立 以“2.6.2”项分析中各成分的 VIP 值作为各指标权重，将表 6 数据与各

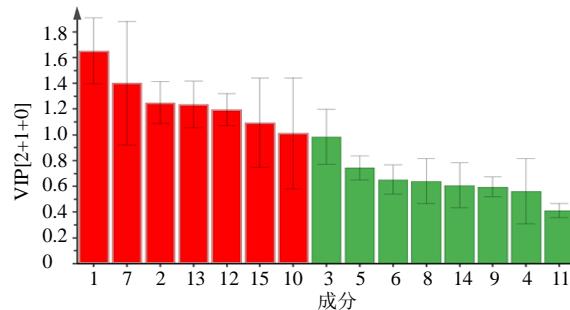


图 5 17 批太子参样品的 VIP 图

Fig. 5 VIP images of 17 batches of *Pseudostellariae Radix*

指标权重相乘得加权决策矩阵（表 7）。

2.6.3 最优与最劣方案的确定及最优解的贴近度计算与评价 根据表 7 中每一成分的最大值为最优方案 Z^+ 、最小值最劣方案 Z^- ，得 Z^+ 依次为 1.6514、1.2504、0.9847、0.5609、0.7436、0.6533、1.4028、0.6397、0.5964、1.0112、0.4130、1.1955、1.2357、0.6079 和 1.0927， Z^- 均为 0。分别计算各批太子参样品与正理想解距离 (D_i^+)、与负理想解的距离 (D_i^-)、最优解的欧氏贴近度 (C_i)^[11]。 C_i 越大则被评价样品越优，反之，越差。结果见表 8。结果显示 S13、S15、S17、S12、S14 和 S16 排名靠前，

表 6 标准化决策矩阵

Table 6 Standardized decision matrix

编号	标准化值														
	尿苷	肌苷	鸟苷	川陈皮素	染料木苷	木犀草素	金合欢素	白杨素	水杨酸	阿魏酸	肉桂酸	太子参环肽 B	太子参环肽 A	乌苏酸	β -谷甾醇
S1	0.4083	0.3618	0.2243	0.5938	0.3208	0.2143	0.5000	0.5652	0.5405	0.5000	0.3750	0.2986	0.2208	0.1707	0.5909
S2	0.2625	0.5526	0.3738	0.6875	0.4151	0.4048	0.8289	0.9130	0.4865	0.9091	0.2500	0.3472	0.3506	0.2927	0.8182
S3	0.2458	0.5000	0.8879	0.4688	0.3774	0.5952	1.0000	0.7391	0.1622	1.0000	0.4375	0.4097	0.6299	0.2439	1.0000
S4	0.4500	0.3026	0.6355	0.5625	0.5094	0.3333	0.6842	0.7826	0.2973	0.5000	0.3125	0.5625	0.4610	0.4390	0.7955
S5	0.3833	0.4013	0.5514	0.6563	0.5472	0.4524	0.7763	0.8261	0.4054	0.7045	0.3125	0.4514	0.4026	0.3171	0.9318
S6	0.5792	0.2500	0.7103	0.5313	0.6038	0.5238	0.7368	0.6522	0.2703	0.8409	0.4375	0.5139	0.5714	0.3659	0.9545
S7	0.4958	0.1908	0.8131	0.5000	0.4528	0.2857	0.5789	0.6087	0.2162	0.6364	0.2500	0.6181	0.5130	0.5854	0.7500
S8	0.0792	0.0987	0.9626	0.0000	0.9057	0.0476	0.2763	1.0000	0.0541	0.5909	0.1250	0.1181	0.1104	0.0488	0.1818
S9	0.1500	0.1382	0.6822	0.3438	0.8491	0.0714	0.3553	0.5217	0.1351	0.0000	0.1250	0.1389	0.1753	0.1951	0.1591
S10	0.0333	0.0000	1.0000	0.3125	1.0000	0.0000	0.0658	0.4348	0.0000	0.4545	0.0625	0.0000	0.0584	0.0976	0.2500
S11	0.0000	0.0526	0.7570	0.0000	0.9434	0.0476	0.0000	0.3913	0.0811	0.4091	0.0000	0.0556	0.0000	0.0000	0.0000
S12	0.7833	0.8618	0.1963	0.9063	0.1132	0.9286	0.4079	0.3478	0.6757	0.3636	0.8125	0.8889	0.8506	0.5610	0.7273
S13	0.8833	1.0000	0.0280	0.8750	0.1887	0.7857	0.6316	0.2609	0.7568	0.3182	0.9375	0.9444	0.7987	1.0000	0.3636
S14	0.9292	0.7632	0.4673	0.8438	0.0755	0.8571	0.2368	0.2174	0.8108	0.2500	0.7500	0.8403	1.0000	0.6585	0.8409
S15	0.9750	0.9474	0.1121	0.9688	0.0000	1.0000	0.4605	0.1304	1.0000	0.1818	1.0000	1.0000	0.9221	0.9268	0.5455
S16	1.0000	0.8947	0.0000	1.0000	0.2453	0.7143	0.6053	0.0870	0.8919	0.1136	0.8750	0.7847	0.6883	0.7805	0.0682
S17	0.9958	0.8092	0.2991	0.8125	0.2830	0.6429	0.7237	0.0000	0.6216	0.0682	0.7500	0.6458	0.7468	0.7073	0.6818

表7 加权决策矩阵
Table 7 Weighting matrix

编号	加权值														
	尿苷	肌苷	鸟苷	川陈皮素	染料木苷	木犀草素	金合欢素	白杨素	水杨酸	阿魏酸	肉桂酸	太子参环肽B	太子参环肽A	乌苏酸	β-谷甾醇
S1	0.6743	0.4524	0.2209	0.3331	0.2385	0.1400	0.7014	0.3616	0.3224	0.5056	0.1549	0.3570	0.2728	0.1038	0.6457
S2	0.4335	0.6910	0.3681	0.3856	0.3087	0.2645	1.1628	0.5840	0.2901	0.9193	0.1033	0.4151	0.4332	0.1779	0.8940
S3	0.4059	0.6252	0.8743	0.2629	0.2806	0.3888	1.4028	0.4728	0.0967	1.0112	0.1807	0.4898	0.7784	0.1483	1.0927
S4	0.7431	0.3784	0.6258	0.3155	0.3788	0.2177	0.9598	0.5006	0.1773	0.5056	0.1291	0.6725	0.5697	0.2669	0.8692
S5	0.6330	0.5018	0.5430	0.3681	0.4069	0.2956	1.0890	0.5285	0.2418	0.7124	0.1291	0.5396	0.4975	0.1928	1.0182
S6	0.9565	0.3126	0.6994	0.2980	0.4490	0.3422	1.0336	0.4172	0.1612	0.8503	0.1807	0.6144	0.7061	0.2224	1.0430
S7	0.8188	0.2386	0.8007	0.2805	0.3367	0.1866	0.8121	0.3894	0.1289	0.6435	0.1033	0.7389	0.6339	0.3559	0.8195
S8	0.1308	0.1234	0.9479	0.0000	0.6735	0.0311	0.3876	0.6397	0.0323	0.5975	0.0516	0.1412	0.1364	0.0297	0.1987
S9	0.2477	0.1728	0.6718	0.1928	0.6314	0.0466	0.4984	0.3337	0.0806	0.0000	0.0516	0.1661	0.2166	0.1186	0.1738
S10	0.0550	0.0000	0.9847	0.1753	0.7436	0.0000	0.0923	0.2781	0.0000	0.4596	0.0258	0.0000	0.0722	0.0593	0.2732
S11	0.0000	0.0658	0.7454	0.0000	0.7015	0.0311	0.0000	0.2503	0.0484	0.4137	0.0000	0.0665	0.0000	0.0000	0.0000
S12	1.2935	1.0776	0.1933	0.5083	0.0842	0.6067	0.5722	0.2225	0.4030	0.3677	0.3356	1.0627	1.0511	0.3410	0.7947
S13	1.4587	1.2504	0.0276	0.4908	0.1403	0.5133	0.8860	0.1669	0.4514	0.3218	0.3872	1.1290	0.9870	0.6079	0.3973
S14	1.5345	0.9543	0.4602	0.4733	0.0561	0.5599	0.3322	0.1391	0.4836	0.2528	0.3098	1.0046	1.2357	0.4003	0.9189
S15	1.6101	1.1846	0.1104	0.5434	0.0000	0.6533	0.6460	0.0834	0.5964	0.1838	0.4130	1.1955	1.1394	0.5634	0.5961
S16	1.6514	1.1187	0.0000	0.5609	0.1824	0.4667	0.8491	0.0557	0.5319	0.1149	0.3614	0.9381	0.8505	0.4745	0.0745
S17	1.6445	1.0118	0.2945	0.4557	0.2104	0.4200	1.0152	0.0000	0.3707	0.0690	0.3098	0.7721	0.9228	0.4300	0.7450

表8 17批太子参药材综合评价结果

Table 8 Comprehensive evaluation of 17 batches of *Pseudostellariae Radix*

编号	D_i^+	D_i^-	C_i	排名
S1	2.3113	1.4504	0.3856	13
S2	2.0148	2.0268	0.5015	12
S3	1.8347	2.3918	0.5659	8
S4	1.8820	1.9052	0.5031	11
S5	1.8582	1.9805	0.5159	9
S6	1.6642	2.1930	0.5685	7
S7	1.9091	1.9482	0.5051	10
S8	2.8742	1.5311	0.3476	14
S9	2.8591	1.1933	0.2945	16
S10	3.1825	1.3636	0.2999	15
S11	3.2619	1.1374	0.2585	17
S12	1.6116	2.5547	0.6132	4
S13	1.5477	2.7812	0.6425	1
S14	1.7021	2.6603	0.6098	5
S15	1.7029	2.9055	0.6305	2
S16	1.7347	2.7016	0.6090	6
S17	1.6337	2.6381	0.6176	3

质量相对较优，样品来自江苏、安徽地区；其次为S6、S3、S5、S7、S4、S2和S1，样品来自福建、江西和湖南地区，S8、S10、S9和S11排名靠后，样品来自云南和四川地区。

3 讨论

3.1 供试品预处理方式的选择

以15个成分色谱峰峰形、响应值为评价指标，采用超声为提取方式，考察了提取溶剂（50%甲醇、70%甲醇、甲醇）、提取时间（30、60、90 min），结果70%甲醇超声60 min时，15种成分峰形最好，响应值较大。

3.2 含量测定与化学计量学结果评价

本实验采用HPLC法对17批太子参中尿苷等15个成分进行了定量分析，其中尿苷、肌苷、鸟苷、川陈皮素、染料木苷、木犀草素、金合欢素、白杨素、水杨酸、阿魏酸、肉桂酸、太子参环肽B、太子参环肽A、乌苏酸和β-谷甾醇的质量分数分别为0.585~0.345、0.366~0.214、0.210~0.103、0.032~0.000、0.109~0.056、0.084~0.042、0.127~0.051、0.042~0.019、0.060~0.023、0.114~0.070、0.037~0.021、0.218~0.074、0.369~0.215、0.091~0.050、0.082~0.038，平均含量分别为0.467、0.287、0.158、0.019、0.080、0.062、0.091、0.030、0.039、0.090、0.028、0.147、0.292、0.068、0.063 mg/g，尿苷、太子参环肽A、肌苷、鸟苷和太子参环肽B的含量较高，不同批次间各成分含量差异较大，即便是来源

于同一省份的药材，成分也有较大差异。而《中国药典》2020年版未对太子参药材所含成分进行定量分析。太子参分布广泛，质量产地差异较大，建议对太子参药材质量标准进行提升，以充分保证其疗效。化学计量学分析结果显示2个主成分可综合反映太子参的87.843%成分含量。OPLS-DA分析发掘出影响太子参产品质量的主要差异性成分为尿苷、金合欢素、肌苷、太子参环肽A、太子参环肽B、 β -谷甾醇和阿魏酸。加权TOPSIS结果显示，江苏、安徽地区太子参排名靠前、其次为福建、江西和湖南地区，云南、四川地区太子参排名靠后，与文献显示的野生太子参的生态适宜分布区划基本一致^[25]，后续将继续加大样品收集量及收集范围，为进一步综合评价太子参综合质量提供更为全面的数据支持。

本实验采用化学计量学、熵权TOPSIS法对不同产地的17批太子参质量进行综合评价，该方法可操作性强，准确度高，为该药材的道地性研究提供了基础。

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: 69.
- [2] 倪建成, 范永飞, 叶祖云. 太子参化学成分、药理作用和应用的研究进展 [J]. 中草药, 2023, 54(6): 1963-1977.
- [3] 滕力庆, 周涛, 王晓, 等. 太子参化学成分及其药理作用研究进展 [J]. 食品与药品, 2021, 23(1): 73-79.
- [4] 肖承鸿, 徐荣, 周涛, 等. 基于波长切换技术的太子参UHPLC指纹图谱研究 [J]. 中药材, 2020, 43(12): 2971-2976.
- [5] 唐宝莲, 辛绍祺, 蔡宝昌, 等. 太子参HPLC指纹图谱的初步研究 [J]. 南京中医药大学学报, 2005, 21(3): 171-172.
- [6] 马阳, 侯娅, 邹立思, 等. 不同采收期太子参中13种核苷类成分的含量测定研究 [J]. 中国药学杂志, 2015, 50(1): 75-79.
- [7] 傅兴圣, 邹立思, 刘训红, 等. UPLC-ESI-TOF MS/MS分析太子参中环肽类成分 [J]. 质谱学报, 2013, 34(3): 179-184.
- [8] 马阳, 侯娅, 邹立思, 等. 不同种质太子参核苷类成分QTRAP LC-MS/MS分析 [J]. 中药材, 2015, 38(4): 711-714.
- [9] 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.
- [10] 何佳, 黄文康, 马相锋, 等. 基于主成分分析与PLS-DA分析研究浙麦冬道地性与等级评价标准 [J]. 中国药学杂志, 2021, 56(4): 285-292.
- [11] 王玉霞, 武晓玉, 夏鹏飞, 等. 基于熵权TOPSIS模型对经不同方法干燥的苦水玫瑰品质的综合评价 [J]. 中成药, 2021, 43(5): 1241-1248.
- [12] 李雨昕, 邢娜, 白浩东, 等. 基于熵权法的灰色关联法-TOPSIS法对不同产地三七及其炮制品质量的评价研究 [J]. 中草药, 2023, 54(4): 1252-1259.
- [13] 陈桂江, 刘晓霖, 王新雨. HPLC法同时测定鸡眼草中6种主要有效成分含量 [J]. 亚太传统医药, 2020, 16(11): 53-57.
- [14] 张婷婷. HPLC法同时测定补益中药中尿苷、腺嘌呤、鸟苷和腺苷含量分析 [J]. 系统医学, 2022, 7(19): 180-183.
- [15] 赵猛, 李玲. 高效液相色谱法同时测定复方硫酸新霉素滴眼液中3种成分含量 [J]. 中国药业, 2021, 30(10): 65-67.
- [16] 姚杭琦, 张美玲, 蒋春亮, 等. 蓼大青叶标准汤剂鸟苷含量测定及指纹图谱研究 [J]. 海峡药学, 2023, 35(4): 26-30.
- [17] 孙莹娜, 冯素香, 张浩杰, 等. 不同产地金花葵中9种核苷类成分的含量测定及质量评价 [J]. 中药材, 2020, 43(1): 130-136.
- [18] 江思思, 颜宝玲, 张淼, 等. 反相液相色谱法测定闽产千斤拔染料木苷及染料木素含量 [J]. 亚热带植物科学, 2022, 51(6): 434-440.
- [19] 王红梅. HPLC法同时测定复方醋酸氟氢松酊中水杨酸、间苯二酚和醋酸氟轻松的含量 [J]. 海峡药学, 2022, 34(8): 48-50.
- [20] 王志, 刘洋, 袁波. HPLC法同时测定黄芪桂枝五物汤中6种有效成分的含量 [J]. 沈阳药科大学学报, 2022, 39(7): 791-797.
- [21] 余其昌. HPLC-DAD法测定4种夏枯草中的9种酚酸类物质 [J]. 食品工业, 2017, 38(7): 295-298.
- [22] 曹会群, 高言明, 杨春, 等. 黔产太子参中太子参环肽B含量测定研究 [J]. 微量元素与健康研究, 2016, 33(2): 47-48.
- [23] 尹君, 胡鹏辉, 舒畅. 高效液相色谱法同时检测油脂类药用辅料中胆甾醇、豆甾醇和 β -谷甾醇的含量 [J]. 中南药学, 2022, 20(3): 609-612.
- [24] 蒋丽, 李春海, 李昭晖. HPLC法测定红花油粕中 β -谷甾醇的含量 [J]. 农垦医学, 2021, 43(3): 223-227.
- [25] 康传志, 周涛, 江维克, 等. 野生太子参的生态适宜分布区划 [J]. 贵州农业科学, 2016, 44(7): 96-100.

[责任编辑 时圣明]