

基于多元统计方法和成分差异分析栀子及其炮制品质量

李璎峪^{1,3,5}, 刘瑞连^{2,3#}, 谭小娟^{3,4}, 李世雄^{3,5}, 赵 靖^{3,5}, 李原华^{3,5}, 刘文龙^{3,5}, 张喜利^{3,5*}, 刘红宇^{1,5*}

1. 湖南中医药大学第一附属医院, 湖南 长沙 410007
2. 湖南省中医药研究院附属医院, 湖南 长沙 410006
3. 湖南中医药大学药学院, 湖南 长沙 410208
4. 浏阳市中医医院, 湖南 浏阳 410300
5. 中药成药性与制剂制备湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410208

摘要: 目的 建立栀子 *Gardenia jasminoides* 的 UPLC 指纹图谱, 比较栀子及其炮制品之间的差异。方法 收集 2 个产地 10 批栀子, 使用不同方法炮制, 采用 Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 栀子及其炮制品用甲醇超声提取制备溶液, 以乙腈-0.2%磷酸水溶液为流动相, 梯度洗脱, 进样量 1 μL, 柱温 30 °C, 体积流量 0.2 mL/min, 检测波长为 239 nm 与 440 nm, 建立其 UPLC 指纹图谱。运用总量统计矩相似度、灰色关联度、TOPSIS 和主成分分析 (principal component analysis, PCA) 对栀子的 UPLC 特征指纹图谱进行数据分析。结果 栀子及其炮制品的 UPLC 特征指纹图谱的共有标志峰 20 个, 其中 4 个鉴定为栀子苷、京尼平龙胆双糖苷、西红花苷 I、西红花苷 II。2 产地的栀子经炮制成焦栀子后, 栀子苷、西红花苷 I 与西红花苷 II 含量有所减少。湖南湘乡地区栀子经炮制后其京尼平龙胆双糖苷含量有一定增加。结论 所建立的栀子不同炮制品特征指纹图谱共有 20 个标志峰, 不同炮制品之间标志峰峰面积和含量存在差异, 为栀子的不同炮制品的质量控制与评价提供了依据。

关键词: 栀子; 炮制; 总量统计矩; 灰色关联度; TOPSIS; 主成分分析; 栀子苷; 京尼平龙胆双糖苷; 西红花苷 I; 西红花苷 II
中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)20-6836-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.20.027

Quality of *Gardenia jasminoides* and its processed products based on multivariate statistics and component differential analysis

LI Ying-yu^{1,3,5}, LIU Rui-lian^{2,3}, TAN Xiao-juan^{3,4}, LI Shi-xiong^{3,5}, ZHAO Jin^{3,5}, LI Yuan-hua^{3,5}, LIU Wen-long^{3,5}, ZHANG Xi-li^{3,5}, LIU Hong-yu^{1,5}

1. First Affiliated Hospital of Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410007, China
2. Affiliated Hospital of Hunan Academy of Chinese Medicine, Changsha 410006, China
3. College of Pharmacy, Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410208, China
4. Liuyang Hospital of Traditional Chinese Medicine, Liuyang 410300, China
5. Hunan Key Laboratory of Druggability and Preparation Modification of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410208, China

Abstract: Objective To establish the UPLC fingerprint of *Gardenia jasminoides*, so as to compare the difference between *G. jasminoides* and its processed products. **Methods** Ten batches of *G. jasminoides* from two different regions were collected and processed by different methods. The separation was operated on Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ chromatographic column

收稿日期: 2023-02-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81874344); 国家自然科学基金资助项目 (82174069); 中国博士后科学基金资助项目 (2018M640755); 湖南省自然科学基金资助项目 (2019JJ40220); 湖南省自然科学基金资助项目 (2019JJ40172); 湖南省中医药管理局项目 (2019104); 湖南省中医药管理局项目 (2021028); 湖南省教育厅项目 (19A366, 19A382, 19C1435, 18A216); 长沙市科技计划重点项目 (kq1801034); 湖南中医药大学药学院一流学科开放基金 (2021YX02)

作者简介: 李璎峪, 女, 硕士研究生, 从事中药质量研究。Tel: 18692021831 E-mail: 1007019161@qq.com

***通信作者:** 张喜利, 副教授, 硕士研究生导师。E-mail: xiaoli610@126.com

刘红宇, 主任药师, 硕士研究生导师。E-mail: lhy9544@163.com

#共同第一作者: 刘瑞连, 女, 博士研究生, 从事中药质量研究。Tel: 13973254611 E-mail: swxjjdcb@163.com

(100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm). *G. jasminoides* and its processed products were prepared by ultrasonic extraction with methanol. Acetonitrile and 0.2% phosphoric acid water were used as mobile phases for gradient elution, with injection volume of 1 μL, column temperature of 30 °C, flow rate of 0.2 mL/min, detection wavelength of 239 nm and 440 nm. The UPLC fingerprint library was established. The UPLC fingerprints of *G. jasminoides* were analyzed by using total statistical moment similarity, grey correlation, TOPSIS and principal component analysis (PCA). **Results** There were 20 characteristic peaks in the UPLC fingerprint of *G. jasminoides* and its processed products, of which four were identified as geniposide, genipin gentianoside, crocin I and crocin II. The content of geniposide, crocin I and crocin II was reduced in *G. jasminoides* processed products (Jiaozhizi, *Gardeniae Fructus Praeparatus*) from two regions. The content of genipin gentianoside was increased in a certain in *G. jasminoides* processed products from Xiangxiang in Hunan. **Conclusion** Twenty characteristic UPLC fingerprints of different processed products of *G. jasminoides* were established. The fingerprints of different processed products of *G. jasminoides* have certain differences in peak area and content, which provide theoretical and experimental basis for the quality control and evaluation of different processed products of *G. jasminoides*.

Key words: *Gardenia jasminoides* Ellis; processing; total statistical moment; grey correlation degree; TOPSIS; principal component analysis; geniposide; genipin gentianoside; crocin I; crocin II

梔子为茜草科植物梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis 的干燥成熟果实。味苦，寒。归心、肺、三焦经。有泻火除烦、清热利湿、凉血解毒的功效；外用还能消肿止痛^[1]。梔子始载于《神农本草经》，为常用的大宗药材之一，分布区域广泛，主产于江西、湖南等地；其生品苦寒之性较强，脾胃较弱者服后易吐，炒后可除此弊。梔子的炮制有药典法、樟帮法与建昌法 3 种工艺，记载的炮制方法有炒梔子、梔子炭等^[2-4]。梔子作为我国传统的药食两用中药已有千年历史，梔子果壳膳食纤维可制作面粉、其提取液用于制作饮片等，且梔子中富含亚油酸，可作为食用油的新原料^[5]。梔子中分离出环烯醚萜类、木脂素类、单萜苷类、藏红花素类等化学成分^[6]，其药理作用有保肝利胆、解热镇痛、对心血管系统的作用和神经保护作用等^[7]。

中药指纹图谱具有整体性、信息量大、特征性强的特点，是综合评价中药及其制剂质量一致性和稳定性的有效方法^[8]，灰色关联度、TOPSIS 与主成分分析 (principal components analysis, PCA) 等化学计量学分析方法将指纹图谱提供的多维信息进行充分整合、正确表达，有利于揭示中药及其制剂的规律，同时也避免了一些主观加权的弊端^[9]。结合本实验团队建立的总量统计矩法对 10 批梔子及炮制品的指纹图谱进行分析，以期为梔子及其炮制品质量控制提供理论依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

Agilent 1260 高效液相色谱仪，配有四元泵，

自动进样器，柱温箱，DAD 检测器，Agilent Chemstation (C.01.03) 色谱工作站 (美国安捷伦科技有限公司)；TU-1900 型双光束紫外分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司)；KQ5200DE 型数控超声波振荡仪 (上海科学超声仪器有限公司)；YP1002N 型电子天平 (上海菁海仪器公司)；超纯水机 (长沙市科临电子科技有限公司)；800C 高速多功能粉碎机 (永康市红太阳机电有限公司)。

1.2 试剂与材料

梔子苷对照品 (批号 110749-200714，质量分数 ≥ 99%) 购自中国药品生物制品鉴定研究院；京尼平龙单双糖苷对照品 (批号 DST211114-092，质量分数 ≥ 98%)、西红花苷 I 对照品 (批号 DST221013-001，质量分数 ≥ 98%)、西红花苷 II 对照品 (批号 DST220424-012，质量分数 ≥ 98%) 均购自成都德思特生物技术有限公司；甲醇 (色谱纯，批号 20055094)、乙腈 (色谱纯，批号 19105065) 均购自美国天地公司；磷酸 (分析纯，批号 20140801) 购自重庆川东化工有限公司；水为实验室自制超纯水，过 0.22 μm 微孔滤膜，其余试剂为分析纯。

梔子药材来源于江西修水、湖南湘乡 2 个产地，每个产地各 5 批生梔子 (Z1~Z10)，10 批炒梔子 (C1~C10)、10 批梔子炭 (T1~T10) 分别由生梔子 (Z1~Z10) 炮制而得，见表 1。在所在基地采收经湖南中医药大学鉴定教研室刘塔斯教授鉴定为梔子 *G. jasminoides* Ellis 的干燥成熟果实。

表 1 样品信息

Table 1 Information of samples

编号	产地	编号	产地	编号	产地
Z1	江西修水	C1	江西修水	T1	江西修水
Z2	江西修水	C2	江西修水	T2	江西修水
Z3	江西修水	C3	江西修水	T3	江西修水
Z4	江西修水	C4	江西修水	T4	江西修水
Z5	江西修水	C5	江西修水	T5	江西修水
Z6	湖南湘乡	C6	湖南湘乡	T6	湖南湘乡
Z7	湖南湘乡	C7	湖南湘乡	T7	湖南湘乡
Z8	湖南湘乡	C8	湖南湘乡	T8	湖南湘乡
Z9	湖南湘乡	C9	湖南湘乡	T9	湖南湘乡
Z10	湖南湘乡	C10	湖南湘乡	T10	湖南湘乡

2 方法与结果

2.1 试验药材的炮制

分别取各批次生栀子 (Z1~Z10), 按照下述方法进行炮制。取一定量生栀子, 碾碎, 取仁, 150 °C 炒制 8 min 左右, 即得炒栀子 (C1~C10)。取一定量生栀子, 碾碎, 取仁, 350 °C 炒制 12 min, 即得栀子炭 (T1~T10)。以上栀子炮制品的外观均符合《中国药典》2020 年版规定。

2.2 溶液的制备

2.2.1 对照品溶液制备 精密称取栀子苷对照品、京尼平龙单双糖苷对照品、西红花苷I对照品、西红花苷II对照品各 4.0 mg, 置 1.0 mL 量瓶中, 加甲醇溶解并定容; 摇匀; 制得 4 mg/mL 的对照品溶液^[6]及 1 mg/mL 的混合对照品溶液。

2.2.2 供试品溶液制备 分别取各批生栀子及炮制品药材, 粉碎过 3 号筛。取粉末约 0.1 g, 精密称定, 置 25 mL 量瓶中, 加甲醇超声处理 30 min, 放冷, 加甲醇补足减少质量, 摇匀, 过 0.22 μm 微孔滤膜, 取滤液即得^[6]。

2.3 色谱条件

色谱柱: Waters Acquity UPLC BEH C₁₈ 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 柱温 30 °C; 流动相为 0.2%磷酸水溶液 (A)-乙腈 (B); 梯度洗脱: 0~2 min, 90%~85% A; 2~4 min, 85%~80% A; 4~5 min, 80%~75% A; 5~6 min, 75%~70% A; 6~9 min, 70%~65% A; 9~14 min, 65%~60% A; 14~15 min, 60%~59% A; 15~18 min, 59% A; 体积流量 0.2 mL/min; 进样量 1 μL。

2.4 指纹图谱的建立

2.4.1 精密度试验 取“2.2.2”项下方法所制得的供试品溶液, 连续进样 6 次, 记录特征图谱。以 6 号峰为参照峰, 各特征峰的相对保留时间 RSD 均小于 5.0%, 主要特征峰的相对峰面积 RSD 小于 5.0%, 表明仪器精密度良好。

2.4.2 重复性试验 取同一批次栀子药材, 按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液, 连续进样 6 次, 记录特征图谱。以 6 号峰为参照峰, 各特征峰的相对保留时间 RSD 均小于 5.0%, 主要特征峰的相对峰面积 RSD 小于 5.0%, 表明方法重复性良好。

2.4.3 稳定性试验 取同一批次栀子药材, 按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液, 分别在 0、2、4、8、12、24 h 注入液相色谱仪, 记录特征图谱。以 6 号峰为参照峰, 各特征峰的相对保留时间 RSD 均小于 5.0%, 主要特征峰的相对峰面积 RSD 小于 5.0%, 表明供试品溶液 24 h 内稳定性良好。

2.4.4 指纹图谱的建立及相似度评价 将 10 批栀子及其炮制品按照“2.2.2”项的方法制备供试品溶液, 并按照“2.3”项下的色谱条件进样, 记录各样品溶液的色谱图, 根据刘静婷^[9]的栀子指纹图谱, 同时选择特征明显、重复性好、稳定性好的 20 个色谱峰为共有峰, 标定的 20 个共有峰峰面积占总峰面积 85%以上, 符合指纹图谱共有峰的要求。栀子指纹图谱经与对照品比对, 色谱峰 4 为京尼平龙单双糖苷, 峰 6 为栀子苷, 峰 10 为西红花苷 I, 峰 12 为西红花苷 II, 见图 1~3。

2.4.5 栀子炮制前后总量统计矩及相似度法分析 10 批栀子及其炮制品 UPLC 指纹图谱的总计矩参数零阶矩 (AUC_T)、一阶矩 (λ_T/min)、二阶矩 (σ²_T/min²) 计算^[10-12]结果见表 2, 10 批栀子共有峰之间的总量统计矩相似度值结果见表 3。Z1~Z5 的相似度在 0.97 以上, Z6~Z10 的相似度在 0.98 以上, C1~C5 的相似度在 0.95 以上, C6~C10 的相似度在 0.98 以上, T1~T5 的相似度在 0.98 以上, T6~T10 的相似度在 0.95 以上。其中, 江西生栀子、炒栀子与栀子炭之间的总量统计矩相似度值与相同炮制品的值相比较, 不同品种之间的相似度较低; 湖南生栀子、炒栀子与栀子炭之间的总量统计矩相似度值与相同炮制品的比较, 相似度值也有所下降。这些都说明了同产地栀子及其炮制品之间有一定的差异。

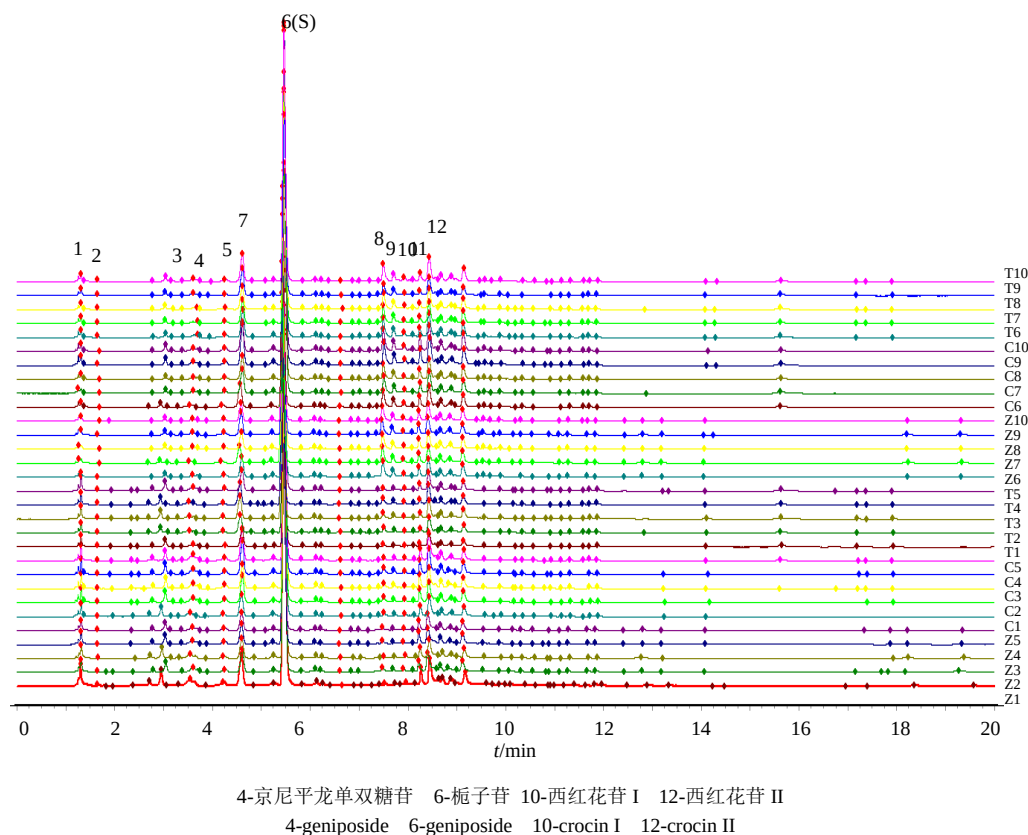


图 1 栀子及炮制品在 239 nm UPLC 指纹图谱

Fig. 1 UPLC fingerprint of *G. jasminoides* and its processed products at 239 nm

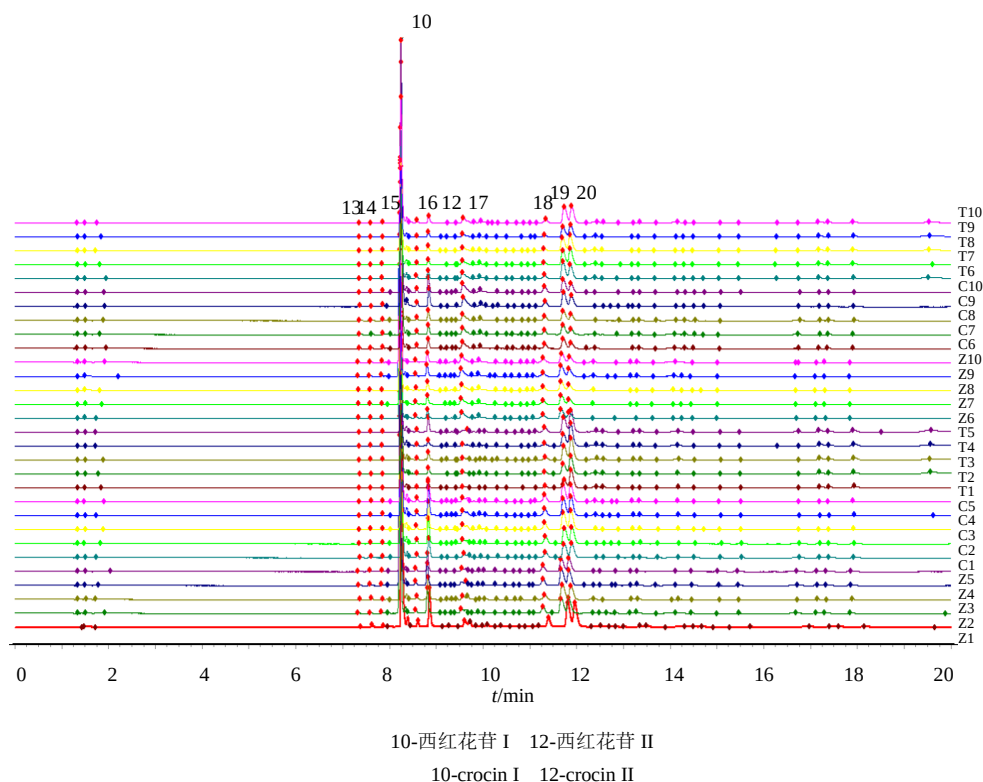


图 2 栀子及炮制品在 440 nm UPLC 指纹图谱

Fig. 2 UPLC fingerprint of *G. jasminoides* and its processed products at 440 nm

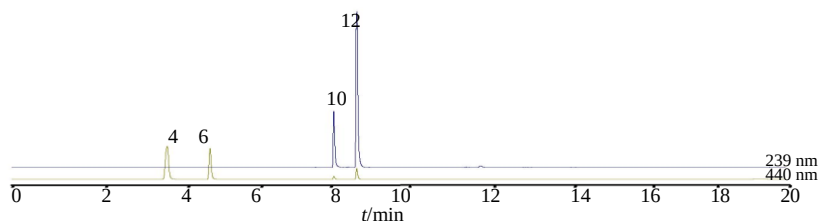


图 3 239nm 及 440 nm 混合对照品 UPLC 图谱

Fig. 2 UPLC fingerprint of mixed reference at 239 nm and 440 nm

表 2 生栀子、炒栀子、焦栀子 UPLC 指纹图谱总量统计矩参数

Table 2 Total statistical moment parameters of UPLC fingerprints of raw and fried *G. jasminoides* and *Gardeniae Fructus Praeparatus*

编号	生栀子			炒栀子			栀子炭		
	AUC _T	λ _T /min	σ ² _T /min ²	AUC _T	λ _T /min	σ ² _T /min ²	AUC _T	λ _T /min	σ ² _T /min ²
1	1.31×10 ⁷	6.908	5.284	8.13×10 ⁶	6.951	5.037	5.19×10 ⁶	6.707	6.015
2	9.09×10 ⁶	6.961	5.136	9.80×10 ⁶	6.970	4.989	5.58×10 ⁶	6.849	5.828
3	8.18×10 ⁶	6.953	5.225	1.03×10 ⁷	7.056	5.141	7.26×10 ⁶	6.843	5.865
4	8.80×10 ⁶	7.053	5.144	1.07×10 ⁷	7.085	4.583	6.74×10 ⁶	6.801	5.879
5	7.06×10 ⁶	7.010	5.190	9.48×10 ⁶	6.908	5.245	7.74×10 ⁶	6.927	5.976
6	7.08×10 ⁶	6.839	4.005	7.69×10 ⁶	6.824	3.965	8.91×10 ⁶	6.909	4.670
7	7.00×10 ⁶	6.848	3.978	7.74×10 ⁶	6.840	3.989	7.40×10 ⁶	6.878	4.951
8	6.84×10 ⁶	6.895	4.047	7.49×10 ⁶	6.843	4.014	6.88×10 ⁶	6.824	4.931
9	8.14×10 ⁶	6.841	4.185	1.19×10 ⁷	6.815	4.170	5.75×10 ⁶	6.684	4.965
10	7.15×10 ⁶	6.859	4.091	1.11×10 ⁷	6.859	3.972	8.19×10 ⁶	6.861	4.915

2.4.6 栀子及其炮制品的 PCA 分析 将所得的栀子及其炮制品 UPLC 共有峰面积数据导入 SIMCA 13.0 软件进行非监督模式的 PCA^[13-17], 得到的散点图见图 4。根据得分图可见 3 种不同炮制品栀子分布在散点图的不同位置。其中湖南生栀子大致分布在其左上方, 江西生栀子主要分布在下方; 湖南炒栀子主要分布在图的上方, 江西炒栀子主要分布在图的下方; 栀子炭大致分布在左下方及中间位置。同时通过 PCA 分析与对药材质量优劣贡献度比较, 得出其中 1~3、7、8、13~20 峰对样品质量贡献较大。

2.5 有效成分的定量测定

2.5.1 线性范围考察 将对照品用甲醇稀释得到不同梯度浓度的对照品溶液, 按照“2.3”项条件进行分析, 测定峰面积, 以峰面积为纵坐标 (Y), 为质量浓度横坐标 (X), 绘制标准曲线, 得栀子苷线性回归方程为 $Y=2 \times 10^7 X - 402\ 203$, $R^2=0.999\ 1$; 京尼平龙单双糖苷线性回归方程为 $Y=5 \times 10^7 X + 37\ 321$, $R^2=0.999$; 西红花苷 I 线性回归方程为 $Y=3 \times 10^7 X + 150\ 225$, $R^2=0.999\ 4$; 西红花苷 II 线性回归方程为 $Y=6 \times 10^7 X - 81328$, $R^2=0.999\ 1$ 。

2.5.2 精密度试验 取“2.2.2”项下方法所制得的供试品溶液, 按“2.3”项色谱条件连续进样 6 次, 记录峰面积。结果显示, 栀子苷、京尼平龙单双糖苷、

西红花苷 I、西红花苷 II 峰面积 RSD 均小于 5%。

2.5.3 稳定性试验 取“2.2.2”项下方法所制得的供试品溶液, 分别于室温下放置 0、2、4、8、12、24 h 注入液相色谱仪, 按“2.3”项进样测定, 记录峰面积。结果显示, 栀子苷、京尼平龙单双糖苷、西红花苷 I、西红花苷 II 峰面积 RSD 均小于 5%。

2.5.4 重复性试验 取“2.2.2”项下方法所制得的供试品溶液, 按“2.3”项色谱条件连续进样 6 次, 记录峰面积。结果显示, 栀子苷、京尼平龙单双糖苷、西红花苷 I、西红花苷 II 峰面积 RSD 均小于 5%。

2.5.5 加样回收率试验 精密称取栀子苷、京尼平龙单双糖苷、西红花苷 I、西红花苷 II 对照品适量, 加甲醇制成质量浓度分别为 0.9、0.5、0.1、0.2 mg/mL 的单一对照品溶液。精密称取生栀子粉末 0.1 g, 生栀子 0.05 g, 共 9 份, 分别按测定的 80%、100%、120% 上述各单一对照品溶液, 按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液, 再按“2.3”项色谱条件进样测定, 记录峰面积并计算加样回收率。结果显示, 栀子苷、京尼平龙单双糖苷、西红花苷 I、西红花苷 II 的平均加样回收率分别为 100.36%、100.32%、101.28%、101.08%, RSD 分别为 1.06%、0.66%、1.85%、1.29%。

2.5.6 样品测定 根据“2.2.2”项将栀子炮制前后

表 3 10 批栀子及其炮制品总量统计矩相似度

Table 3 Statistical moment similarity of 10 batches of *G. jasminoides* and its processed products

编号	相似度														
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	C1	C2	C3	C4	C5
Z1	1.000	0.989	0.992	0.974	0.982	0.987	0.983	0.973	0.955	0.998	0.956	0.975	0.973	0.970	0.970
Z2	0.989	1.000	0.996	0.984	0.991	0.995	0.993	0.983	0.966	0.990	0.945	0.965	0.963	0.959	0.963
Z3	0.992	0.996	1.000	0.982	0.990	0.991	0.989	0.982	0.962	0.992	0.949	0.969	0.968	0.963	0.967
Z4	0.974	0.984	0.982	1.000	0.992	0.981	0.984	0.999	0.972	0.974	0.934	0.956	0.955	0.949	0.959
Z5	0.982	0.991	0.990	0.992	1.000	0.988	0.989	0.992	0.968	0.982	0.941	0.963	0.961	0.956	0.964
Z6	0.987	0.995	0.991	0.981	0.988	1.000	0.996	0.981	0.968	0.988	0.943	0.962	0.960	0.956	0.959
Z7	0.983	0.993	0.989	0.984	0.989	0.996	1.000	0.984	0.972	0.984	0.939	0.958	0.957	0.953	0.956
Z8	0.973	0.983	0.982	0.999	0.992	0.981	0.984	1.000	0.972	0.974	0.933	0.956	0.954	0.948	0.959
Z9	0.955	0.966	0.962	0.972	0.968	0.968	0.972	0.972	1.000	0.957	0.912	0.931	0.930	0.925	0.932
Z10	0.998	0.990	0.992	0.974	0.982	0.988	0.984	0.974	0.957	1.000	0.955	0.973	0.971	0.968	0.968
C1	0.956	0.945	0.949	0.934	0.941	0.943	0.939	0.933	0.912	0.955	1.000	0.976	0.977	0.984	0.964
C2	0.975	0.965	0.969	0.956	0.963	0.962	0.958	0.956	0.931	0.973	0.976	1.000	0.998	0.992	0.986
C3	0.973	0.963	0.968	0.955	0.961	0.960	0.957	0.954	0.930	0.971	0.977	0.998	1.000	0.993	0.986
C4	0.970	0.959	0.963	0.949	0.956	0.956	0.953	0.948	0.925	0.968	0.984	0.992	0.993	1.000	0.979
C5	0.970	0.963	0.967	0.959	0.964	0.959	0.956	0.959	0.932	0.968	0.964	0.986	0.986	0.979	1.000
C6	0.932	0.937	0.933	0.930	0.932	0.942	0.943	0.930	0.945	0.934	0.900	0.909	0.908	0.907	0.902
C7	0.931	0.936	0.932	0.929	0.931	0.941	0.942	0.929	0.946	0.933	0.898	0.908	0.906	0.906	0.901
C8	0.936	0.941	0.938	0.937	0.937	0.946	0.948	0.937	0.955	0.937	0.900	0.912	0.910	0.909	0.906
C9	0.943	0.947	0.943	0.939	0.941	0.952	0.953	0.939	0.950	0.944	0.910	0.920	0.919	0.918	0.913
C10	0.938	0.943	0.939	0.936	0.938	0.948	0.949	0.936	0.951	0.939	0.904	0.915	0.913	0.912	0.908
T1	0.929	0.934	0.930	0.927	0.928	0.939	0.939	0.926	0.942	0.931	0.898	0.907	0.906	0.905	0.900
T2	0.931	0.936	0.932	0.929	0.931	0.941	0.942	0.929	0.945	0.933	0.899	0.909	0.907	0.906	0.902
T3	0.933	0.937	0.934	0.931	0.932	0.942	0.944	0.931	0.946	0.935	0.900	0.910	0.909	0.908	0.903
T4	0.941	0.944	0.941	0.936	0.938	0.949	0.950	0.936	0.945	0.943	0.910	0.919	0.918	0.917	0.911
T5	0.931	0.936	0.932	0.930	0.931	0.941	0.942	0.930	0.947	0.932	0.897	0.907	0.906	0.905	0.901
T6	0.970	0.976	0.972	0.967	0.970	0.981	0.981	0.967	0.967	0.972	0.932	0.946	0.944	0.942	0.940
T7	0.984	0.983	0.982	0.968	0.975	0.987	0.983	0.967	0.959	0.985	0.946	0.960	0.959	0.957	0.954
T8	0.979	0.974	0.974	0.958	0.966	0.977	0.974	0.958	0.950	0.980	0.949	0.959	0.958	0.957	0.951
T9	0.959	0.950	0.951	0.934	0.942	0.952	0.949	0.934	0.925	0.959	0.954	0.954	0.953	0.956	0.942
T10	0.981	0.980	0.979	0.965	0.971	0.983	0.980	0.964	0.957	0.983	0.946	0.959	0.957	0.956	0.952
编号	相似度														
	C6	C7	C8	C9	C10	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
Z1	0.932	0.931	0.936	0.943	0.938	0.929	0.931	0.933	0.941	0.931	0.970	0.984	0.979	0.959	0.981
Z2	0.937	0.936	0.941	0.947	0.943	0.934	0.936	0.937	0.944	0.936	0.976	0.983	0.974	0.950	0.980
Z3	0.933	0.932	0.938	0.943	0.939	0.930	0.932	0.934	0.941	0.932	0.972	0.982	0.974	0.951	0.979
Z4	0.930	0.929	0.937	0.939	0.936	0.927	0.929	0.931	0.936	0.930	0.967	0.968	0.958	0.934	0.965
Z5	0.932	0.931	0.937	0.941	0.938	0.928	0.931	0.932	0.938	0.931	0.970	0.975	0.966	0.942	0.971
Z6	0.942	0.941	0.946	0.952	0.948	0.939	0.941	0.942	0.949	0.941	0.981	0.987	0.977	0.952	0.983
Z7	0.943	0.942	0.948	0.953	0.949	0.939	0.942	0.944	0.950	0.942	0.981	0.983	0.974	0.949	0.980
Z8	0.930	0.929	0.937	0.939	0.936	0.926	0.929	0.931	0.936	0.930	0.967	0.967	0.958	0.934	0.964
Z9	0.945	0.946	0.955	0.950	0.951	0.942	0.945	0.946	0.945	0.947	0.967	0.959	0.950	0.925	0.957
Z10	0.934	0.933	0.937	0.944	0.939	0.931	0.933	0.935	0.943	0.932	0.972	0.985	0.980	0.959	0.983
C1	0.900	0.898	0.900	0.910	0.904	0.898	0.899	0.900	0.910	0.897	0.932	0.946	0.949	0.954	0.946
C2	0.909	0.908	0.912	0.920	0.915	0.907	0.909	0.910	0.919	0.907	0.946	0.960	0.959	0.954	0.959
C3	0.908	0.906	0.910	0.919	0.913	0.906	0.907	0.909	0.918	0.906	0.944	0.959	0.958	0.953	0.957
C4	0.907	0.906	0.909	0.918	0.912	0.905	0.906	0.908	0.917	0.905	0.942	0.957	0.957	0.956	0.956
C5	0.902	0.901	0.906	0.913	0.908	0.900	0.902	0.903	0.911	0.901	0.940	0.954	0.951	0.942	0.952
C6	1.000	0.998	0.989	0.989	0.994	0.996	0.999	0.999	0.989	0.996	0.961	0.948	0.950	0.942	0.950
C7	0.998	1.000	0.990	0.988	0.993	0.995	0.998	0.998	0.987	0.998	0.960	0.947	0.948	0.940	0.949
C8	0.989	0.990	1.000	0.987	0.993	0.985	0.989	0.990	0.983	0.992	0.965	0.951	0.951	0.939	0.953
C9	0.989	0.988	0.987	1.000	0.994	0.987	0.988	0.990	0.995	0.987	0.971	0.959	0.960	0.951	0.961
C10	0.994	0.993	0.993	0.994	1.000	0.990	0.993	0.995	0.991	0.993	0.967	0.954	0.955	0.945	0.956
T1	0.996	0.995	0.985	0.987	0.990	1.000	0.997	0.995	0.988	0.993	0.958	0.946	0.947	0.941	0.948
T2	0.999	0.998	0.989	0.988	0.993	0.997	1.000	0.998	0.988	0.996	0.960	0.947	0.949	0.941	0.949
T3	0.999	0.998	0.990	0.990	0.995	0.995	0.998	1.000	0.990	0.996	0.962	0.949	0.950	0.942	0.951
T4	0.989	0.987	0.983	0.995	0.991	0.988	0.988	0.990	1.000	0.986	0.968	0.957	0.959	0.953	0.960
T5	0.996	0.998	0.992	0.987	0.993	0.993	0.996	0.996	0.986	1.000	0.960	0.947	0.947	0.939	0.948
T6	0.961	0.960	0.965	0.971	0.967	0.958	0.960	0.962	0.968	0.960	1.000	0.985	0.981	0.957	0.985
T7	0.948	0.947	0.951	0.959	0.954	0.946	0.947	0.949	0.957	0.947	0.985	1.000	0.990	0.965	0.997
T8	0.950	0.948	0.951	0.960	0.955	0.947	0.949	0.950	0.959	0.947	0.981	0.990	1.000	0.975	0.993
T9	0.942	0.940	0.939	0.951	0.945	0.941	0.941	0.942	0.953	0.939	0.957	0.965	0.975	1.000	0.968
T10	0.950	0.949	0.953	0.961	0.956	0.948	0.949	0.951	0.960	0.948	0.985	0.997	0.993	0.968	1.000

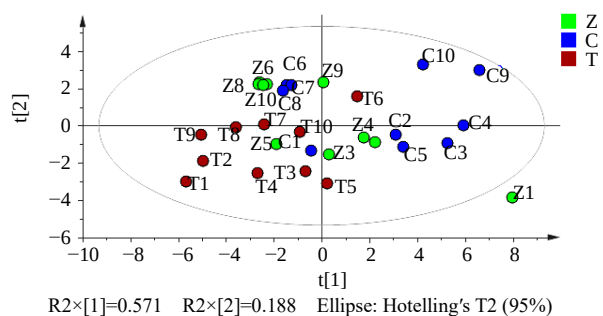


图 4 梔子及其炮制品 PCA 得分散点图

Fig. 4 PCA scatter plot of *G. jasminoides* and its processed products

各样品制成供试品溶液，分别进样测定，根据回归方程计算梔子中梔子苷、京尼平龙胆双糖苷、西红花苷 I、西红花苷 II 的含量数据见表 4。结果可见梔子炭中梔子苷、西红花苷 I 与西红花苷 II 含量较生梔子、炒梔子减少，湖南湘乡产地梔子的京尼平龙胆双糖苷的含量随着炒制都有不同程度的增长。

2.6 梔子及其炮制品的灰色关联法与 TOPSIS 方法分析

将所得的梔子及其炮制品 UPLC 共有峰面积进行灰色关联法与 TOPSIS^[18-19]的综合质量分析，结果见表 5。2 个产地的生梔子品种存在一定质量差异，文中江西修水的品质大多优于湖南湘乡，而炒制、炭制后两产地炒梔子、梔子炭的品质差异较生梔子小。而含量测定结果显示，江西修水产生梔子 4 种成分含量均高于湖南湘乡产生梔子。两产地的梔子经炮制成梔子炭后，相较于生梔子与炒梔子，梔子苷、西红花苷 I 与西红花苷 II 含量有所减少。与生梔子相比，湖南湘乡地区梔子经炒制后其京尼平龙胆双糖苷含量有一定增加。结果与 TOPSIS 系数、灰色关联法系数数据

表 4 梔子苷、京尼平龙胆双糖苷、西红花苷 I、西红花苷 II 的含量

Table 4 Contents of geniposide, genipin gentianoside, crocin I and crocin II

编号	质量分数/(mg·g ⁻¹)			
	梔子苷	京尼平龙胆双糖苷	西红花苷 I	西红花苷 II
Z1	0.76	0.03	0.23	0.06
Z2	0.53	0.02	0.15	0.03
Z3	0.48	0.02	0.14	0.02
Z4	0.50	0.02	0.16	0.02
Z5	0.42	0.01	0.12	0.02
Z6	0.45	0.02	0.13	0.02
Z7	0.45	0.01	0.12	0.02
Z8	0.43	0.01	0.12	0.02
Z9	0.51	0.02	0.13	0.02
Z10	0.45	0.01	0.12	0.03
C1	0.49	0.04	0.14	0.05
C2	0.58	0.02	0.17	0.02
C3	0.58	0.02	0.18	0.02
C4	0.60	0.03	0.18	0.03
C5	0.55	0.03	0.16	0.02
C6	0.48	0.02	0.13	0.03
C7	0.48	0.02	0.13	0.04
C8	0.47	0.02	0.12	0.05
C9	0.72	0.03	0.19	0.02
C10	0.67	0.02	0.20	0.02
T1	0.38	0.01	0.04	0.01
T2	0.38	0.01	0.05	0.01
T3	0.48	0.02	0.07	0.01
T4	0.46	0.02	0.05	0.01
T5	0.48	0.02	0.09	0.01
T6	0.56	0.02	0.12	0.01
T7	0.50	0.02	0.08	0.01
T8	0.48	0.02	0.07	0.01
T9	0.40	0.02	0.05	0.01
T10	0.54	0.02	0.10	0.01

相符。

3 讨论

通过建立生梔子、炒梔子、梔子炭的 UPLC 指纹图谱，选定以梔子苷为标志的 20 个共有峰为特征指纹图谱。其图谱总面积达到指纹图谱总面积的 85%以上，能够充分反映梔子药材的质量特征。这

表 5 梔子及其炮制品 TOPSIS 系数及灰色关联法系数

Table 5 TOPSIS coefficient and grey correlation coefficient of *G. jasminoides* and its processed products

编号	TOPSIS 系数			灰色关联法系数		
	生梔子	炒梔子	梔子炭	生梔子	炒梔子	梔子炭
1	0.76	0.23	0.11	0.66	0.43	0.30
2	0.52	0.52	0.09	0.51	0.53	0.32
3	0.27	0.76	0.32	0.44	0.59	0.45
4	0.42	0.69	0.21	0.49	0.62	0.39
5	0.17	0.53	0.37	0.39	0.54	0.43
6	0.19	0.20	0.43	0.38	0.41	0.50
7	0.18	0.22	0.17	0.37	0.41	0.40
8	0.18	0.20	0.13	0.37	0.40	0.36
9	0.34	0.80	0.09	0.45	1.00	0.33
10	0.17	0.57	0.21	0.37	0.57	0.44

些数据显示江西生栀子与炒栀子、江西炒栀子与栀子炭之间的差异明显,而生栀子与栀子炭之间差异没有前 2 者明显;湖南湘乡产栀子及炮制品也存在一定的差异性。同时 2 产地间生栀子存在一定质量差异,经炮制后质量差异减小,且两产地间栀子经炮制后质量传递规律相似。

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: 259-260.
- [2] 罗家敏, 高雯, 李萍. 指纹图谱结合一测多评法的栀子质量控制方法研究 [J]. 中草药, 2022, 53(11): 3480-3486.
- [3] 孙栋梁, 倪小兰, 何行真, 等. 栀子不同炮制品的比较研究 [J]. 江西中医学院学报, 2004, 16(4): 38-40.
- [4] 吕辰子, 张晓燕, 王勃, 等. 栀子炮制的现代研究进展 [J]. 药物评价研究, 2019, 42(6): 1245-1249.
- [5] 杜少严, 王意浓, 康皓博, 等. 栀子的药用与保健价值及其应用研究进展 [J]. 中国食物与营养, 2020, 26(8): 60-63.
- [6] 高森, 王苹, 唐铖, 等. 基于 HPLC 指纹图谱、多指标成分含量测定及化学计量学的湿热痹片质量评价 [J]. 中草药, 2020, 51(21): 5454-5461.
- [7] 杨博媛. 栀子的化学成分与药理作用 [J]. 化工设计通讯, 2020, 46(11): 136-137.
- [8] 高森, 王苹, 唐铖, 等. 基于 HPLC 指纹图谱、多指标成分含量测定及化学计量学的湿热痹片质量评价 [J]. 中草药, 2020, 51(21): 5454-5461.
- [9] 刘静婷. 栀子不同炮制品化学成分变化与肝肾损伤的关联性分析研究 [D]. 太原: 山西中医药大学, 2020.
- [10] 贺福元, 周宏灏, 邓凯文, 等. 指纹图谱的一种定性定量研究新方法: 总量统计矩分析法 [J]. 药学学报, 2008, 43(2): 195-201.
- [11] 谢相贵, 贺福元, 石继连, 等. 总量统计矩法与主成分分析对红花 HPLC 指纹图谱的考察 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(18): 64-69.
- [12] 王芳芳, 吴瑾瑾, 曹迪, 等. 总量统计矩法与主成分分析对利咽饮配方颗粒 HPLC 指纹图谱的研究 [J]. 中国药师, 2020, 23(1): 58-61.
- [13] Wu X, Liu Q, Chen D, et al. Identification of quality control markers in Suhuang antitussive capsule based on HPLC-PDA fingerprint and anti-inflammatory screening [J]. J Pharm Biomed Anal, 2020, 180: 113053.
- [14] Zhu L, Wang X, Li S, et al. Qualitative and quantitative characterization of carbohydrate profiles in three different parts of *Poria cocos* [J]. J Pharm Biomed Anal, 2020, 179: 113009.
- [15] 肖琳婧, 刘莹莹, 赵禹, 等. HPLC 指纹图谱结合化学计量学的不同产地灯盏花药材和近缘种样品的质量评价 [J]. 中草药, 2019, 50(14): 3438-3443.
- [16] 严辉, 谢舒平, 濮宗进, 等. 基于 UPLC-PDA 指纹图谱及多成分含量的化学模式识别法评价大黄质量 [J]. 中草药, 2020, 51(18): 4755-4762.
- [17] 李振雨, 陈万发, 王利伟, 等. 不同基原厚朴 UPLC 指纹图谱及化学模式识别研究 [J]. 中草药, 2022, 53(1): 244-249.
- [18] 丁永胜, 罗静, 赵程博文, 等. 基于 HPLC 法和灰色关联法评价不同产地、不同商品规格三七质量 [J]. 中草药, 2020, 51(4): 1069-1075.
- [19] 严倩茹, 郭伟魁. 基于 TOPSIS 与灰色关联分析的维 C 银翘片质量评价 [J]. 中国合理用药探索, 2017, 14(2): 34-36.
- [20] 陈菊英, 黎晓丽, 雷桥仕, 等. 白芷香豆素类成分的 UPLC 指纹图谱研究 [J]. 中药材, 2019, 42(4): 845-849.
- [21] 柴瑞平, 路娟, 俞月, 等. 经典名方芍药甘草汤 UPLC 指纹图谱的建立 [J]. 中国新药杂志, 2019, 28(4): 473-478.
- [22] 黄盼盼, 马临科, 唐登峰, 等. 绞股蓝皂苷类成分的超高效液相色谱指纹图谱研究 [J]. 中国药业, 2019, 28(3): 16-18.

[责任编辑 时圣明]