

一测多评法联合化学计量学及熵权优劣解距离分析综合评价青钱柳药材质量

张富丽^{1,2,3}, 管海波^{1,2,3}, 户军燕^{1,2,3}, 王志斌⁴, 赵明霞⁴

1. 郑州大学第五附属医院药学部, 河南 郑州 450000
2. 郑州大学第五附属医院 精准用药实验室, 河南 郑州 450000
3. 郑州大学第五附属医院 处方前置审核中心, 河南 郑州 450000
4. 河南中医药大学药学院, 河南 郑州 450046

摘要: 目的 建立多组分定量联合化学计量学及熵权 TOPSIS 分析对不同产地所得青钱柳 *Cyclocarya paliurus* 质量进行评价的方法, 为青钱柳药材的品质评价和质量控制提供参考。方法 取不同产地所得 18 批青钱柳为检测样品, 以熊果酸为内参物, 采用一测多评 (quantitative analysis of multi-components by single-marker, QAMS) 法同时测定青钱柳中 14 个成分的含量, 运用化学计量学和熵权 TOPSIS 分析法对不同产地青钱柳进行比较分析和综合评价。结果 含量测定方法学考察结果符合中国药典规定要求。以熊果酸为内参物的相对校正因子稳定性、耐用性良好 (RSD 均小于 2.0%), 外标法实测值与 QAMS 法计算结果没有显著差异。化学计量学方法显示 18 批青钱柳可聚为 3 类, 呈现一定的区域差异; 槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷、金丝桃苷、熊果酸、阿福豆苷和异槲皮苷是影响青钱柳产品质量的主要成分; EW-TOPSIS 法分析结果显示贵州和四川地区所得青钱柳质量最优, 其次为湖南、江西和安徽。结论 所建方法快速灵敏、准确可靠, 可用于青钱柳内在质量的综合质量评价。

关键词: 青钱柳; 化学计量学; 正交偏最小二乘判别分析法; 熵权优劣解距离法; 多组分定量; 金丝桃苷; 槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷; 异槲皮苷; 阿福豆苷; 槲皮素; 山柰酚; 齐墩果酸; 熊果酸; 阿江榄仁酸; 青钱柳苷 H; 科罗素酸; 白桦脂酸; 山楂酸; α -乳香酸

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)04-1334-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.04.026

Comprehensive evaluation of quality of *Cyclocarya paliurus* medicinal materials by QAMS combined with chemometrics and entropy weight-TOPSIS

ZHANG Fuli^{1,2,3}, GUANG Haibo^{1,2,3}, HU Junyan^{1,2,3}, WANG Zhibin⁴, ZHAO Mingxia⁴

1. Department of Pharmacy, The Fifth Affiliated Hospital of Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China
2. Laboratory of Precision Medicine, The Fifth Affiliated Hospital of Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China
3. Audit Center of Prescription Pre-audit, The Fifth Affiliated Hospital of Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China
4. School of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China

Abstract: Objective To establish a method for evaluating the quality of *Cyclocarya paliurus* obtained from different regions using multi-component quantification combined with chemometrics and entropy weight TOPSIS (EW-TOPSIS) analysis, to provide reference for quality evaluation and quality control of *C. paliurus* medicinal materials. **Methods** A total of 18 batches of *C. paliurus* from different habitats were used as test samples, ursolic acid was used as internal reference substance, the contents of 14 components in *C. paliurus* were determined by QAMS, the comparative analysis and comprehensive evaluation of *C. paliurus* from different habitats were carried out by chemometrics and EW-TOPSIS. **Results** The results of content determination methodology met the relevant requirements of *Chinese pharmacopoeia*. The relative correction factor of ursolic acid as the internal reference material was stable and durable (RSD was less than 2.0%). There was no significant difference between the measured value by external standard method and the calculated result by QAMS method. Chemometrics method showed that 18 batches of *C. paliurus* could be clustered into three categories, showing a certain regional differences. Quercetin 3-O- β -D-glucuronide, hyperoside, ursolic acid, afzelin and isoquercitrin were the main components affecting the quality of *C. paliurus*. The results of EW-TOPSIS analysis showed that the quality of *C. paliurus* in Guizhou and Sichuan were the best, followed by Hunan, Jiangxi and Anhui. **Conclusion** The established method is

收稿日期: 2023-09-11

基金项目: 河南省医学教育研究项目 (Wjlx2021328); 河南省医学教育研究项目 (Wjlx2021328)

作者简介: 张富丽 (1988—), 女, 硕士, 主管药师, 主要从事药物质量评价、临床药学及药物基因组学研究。

Tel: (0371)67122832 E-mail: drvp55@163.com

fast, sensitive and reliable, and can be suitable for comprehensive evaluation of the internal quality of *C. paliurus*.

Key words: *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinsk.; chemometrics; orthogonal partial least squares discriminant analysis; entropy weight-TOPSIS; multi-component quantification; hyperoside; quercetin-3-O-β-D-glucuronide; isoquercitrin; afzelin; quercetin; kaempferol; oleanolic acid; ursolic acid; arjunolic acid; cyclocarioside H; corosolic acid; betulinic acid; maslinic acid; α-boswellic acid

青钱柳为胡桃科植物青钱柳 *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinsk.的干燥叶^[1-2], 分布于贵州、湖南、安徽、江西、浙江、福建、四川等地^[3]。主要含有黄酮化合物、酚类、多糖、常量及微量元素等物质^[4-6]。具有生津止渴、祛风止痒、消肿止痛之功, 研究发现其通过保护胰岛细胞、调节胰岛素信号通路、促进葡萄糖利用等发挥改善糖代谢的作用, 并通过调控脂质代谢通路、抑制脂质过氧化等发挥改善脂代谢的作用^[7]; 青钱柳三萜可降低 Akt 和内皮型一氧化氮合酶的磷酸化水平及 Rho 激酶和精氨酸酶 2 的表达水平, 从而改善肾内皮功能, 缓解 H₂O₂ 诱导的内皮损伤^[8], 还可通过 PI3K/Akt/mTOR 依赖性自噬抑制 NLRP3 炎症小体的表达, 从而改善由高尿酸引起的痛风^[9]; 青钱柳多糖可逆转糖尿病组小鼠体内尿酸水平的升高^[10], 进而改善链脲佐菌素诱导的糖尿病肾病; 其提取物还可通过脂肪自噬途径清除肝脏脂肪, 改善非酒精性脂肪肝病^[11]; 青钱柳还是“天然抗氧化剂”, 其黄酮类成分与体内自由基结合成的化合物, 可清除自由基而达到抗氧化的效果^[12]。总之青钱柳的药用价值非常高。青钱柳未收录于中国药典, 曾被一些地方标准收录^[13-16], 但这些标准的质量控制仅局限于显微鉴别、薄层鉴别及其他一般的检查项目, 涉及的含量测定也仅有 1 到 2 个成分的检测, 均不能全面科学地评价青钱柳整体质量, 因此开展对青钱柳整体质量控制和品质评价研究对确保临床应用疗效一致性具有重要意义。本实验收集贵州、湖南、安徽、江西、浙江、福建、四川等 7 省 18 批次青钱柳药材, 采用一测多

评 (quantitative analysis of multi-components by single-marker, QAMS) 法同时测定青钱柳中金丝桃苷、槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷、异槲皮苷、阿福豆苷、槲皮素、山柰酚、齐墩果酸、熊果酸、阿江榄仁酸、青钱柳苷 H、科罗索酸、白桦脂酸、山楂酸和 α-乳香酸的含量, 借助主成分分析和正交偏最小二乘法-判别分析等方法对 14 个成分测定结果进行分析, 再结合熵权 TOPSIS 法对其质量优劣性进行排序, 旨在为青钱柳的质量评价及全面有效建立青钱柳的质量标准提供依据。

1 试药与仪器

1.1 主要药品与试剂

对照品熊果酸、槲皮素、异槲皮苷、齐墩果酸和金丝桃苷 (批号分别为 110742-201823、100081-201610、111809-202205、110709-202109 和 111521-202310, 质量分数依次为 99.9%、99.1%、96.3%、95.8%和 94.7%) 源于中国食品药品检定研究院; 对照品白桦脂酸、山楂酸、阿福豆苷、科罗索酸、山柰酚、α-乳香酸、槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷和阿江榄仁酸 (批号分别为 PRF8010444、PRF908292、PRF9092622、PRF8092102、PRF23101326、PRF8052701、PRF9113022 和 PRFM2305301, 质量分数依次为 99.9%、99.8%、99.6%、99.6%、99.3%、99.2%、98.0%和 98.0%) 源于成都普瑞法科技开发有限公司; 青钱柳苷 H (批号 WQK2204095, 含量 98.0%) 源于四川省维克奇生物科技有限公司; 青钱柳药材采集地信息见表 1; 乙腈、磷酸、配流动相用甲醇为色谱纯, 水为纯净水, 其余试剂为分析纯。

表 1 青钱柳药材信息

Table 1 Medicinal materials information of *C. paliurus*

编号	采集地	批号	编号	采集地	批号
S1	安徽休宁县	20220501	S10	福建连城县	20220701
S2	安徽宿松县	20220703	S11	浙江遂昌县	20220603
S3	江西永丰县	20220504	S12	浙江武义县	20220505
S4	江西安远县	20220801	S13	贵州三穗县	20220801
S5	江西都昌县	20220805	S14	贵州余庆县	20230601
S6	湖南桑植县	20220601	S15	贵州麻江县	20220702
S7	湖南茶陵县	20230501	S16	四川芦山县	20220802
S8	湖南衡山县	20220802	S17	四川盐边县	20220601
S9	福建将乐县	20220703	S18	四川苍溪县	20220501

1.2 主要仪器

Thermo Ultimate 3000 型高效液相色谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司), 2695 型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); XS205Du 型电子分析天平 (瑞士梅特勒公司), 4020P 型超声波清洗器 (韩国 JAC 公司); 色谱柱 Venusil MP C₁₈、Waters Xbridge C₁₈、Boston Boschrom C₁₈, 规格均为 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)。

2 方法与结果

2.1 混合对照品溶液的制备

精密称取 14 个对照品各适量, 用 75% 甲醇制备金丝桃苷、槲皮素-3-*O*-葡萄糖醛酸苷、异槲皮苷、阿福豆苷、槲皮素、山柰酚、齐墩果酸、熊果酸、阿江榄仁酸、青钱柳苷 H、科罗索酸、白桦脂酸、山楂酸和 α-乳香酸质量浓度分别为 4.812、6.190、1.128、2.870、0.412、0.158、0.104、1.470、0.048、0.232、0.890、0.072、0.630 和 0.308 mg/mL 的混合对照品母液, 精密吸取该母液 1 mL, 置 20 mL 量瓶中, 用溶剂稀释至刻度, 摇匀, 即得。

2.2 供试品溶液的制备

取粉碎的青钱柳粉末约 1 g, 精密称定, 于 25

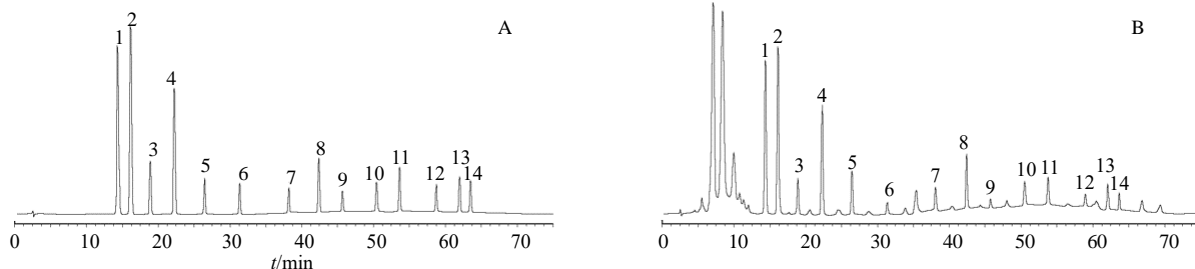
mL 量瓶中, 加溶剂 20 mL, 超声处理 45 min, 放至常温, 溶剂定容, 摇匀, 即得。

2.3 色谱条件

色谱柱: Venusil MP C₁₈ 柱, 柱温 30 °C; 流动相乙腈 (A) -0.2% 磷酸梯度洗脱 (0~11 min, 17.0% A; 11~34 min, 17.0%~40.0% A; 34~66 min, 40.0%~65.0% A; 66~75 min, 65.0%~17.0% A); 检测波长 360 nm (0~35 min 检测金丝桃苷、槲皮素-3-*O*-葡萄糖醛酸苷、异槲皮苷、阿福豆苷、槲皮素和山柰酚)、210 nm (35~43 min 检测齐墩果酸、熊果酸、阿江榄仁酸、青钱柳苷 H、科罗索酸、白桦脂酸、山楂酸和 α-乳香酸), 体积流量 1.0 mL/min, 进样量 10 μL。

2.4 HPLC 方法学考察

2.4.1 专属性试验 取“2.1”和“2.2”项下 2 种溶液, 按上述色谱条件测定。曲线图谱 (图 1) 显示供试品溶液中 14 种成分的出峰位置与对照品基本一致, 且色谱峰对称性好, 与相邻色谱峰分离度符合《中国药典》2020 年版要求, 理论板数按各成分计均大于 5 000。



1-金丝桃苷, 2-槲皮素-3-*O*-葡萄糖醛酸苷, 3-异槲皮苷, 4-阿福豆苷, 5-槲皮素, 6-山柰酚, 7-齐墩果酸, 8-熊果酸, 9-阿江榄仁酸, 10-青钱柳苷 H, 11-科罗索酸, 12-白桦脂酸, 13-山楂酸, 14-α-乳香酸, 图 4 同。

1-hyperoside, 2-quercetin-3-*O*-β-*D*-glucuronide, 3-isoquercitrin, 4-afzelin, 5-quercetin, 6-kaempferol, 7-oleanolic acid, 8-ursolic acid, 9-arjunolic acid, 10-cyclocarioside H, 11-corosolic acid, 12-betulnic acid, 13-maslinic acid, 14-α-boswellic acid, same as fig.4.

图 1 混合对照品 (A) 和青钱柳样品 (B) 的 HPLC 色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of mixed control substance (A) and *C. paliurus* sample (B)

2.4.2 线性回归试验 精密吸取混合对照品母液 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mL, 分别用上述溶剂定容至 20 mL 量瓶, 摇匀制得系列浓度从低到高的混合对照品溶液 1~6。精密吸取溶液 1~6 各 10 μL, 分别注入液相色谱仪, 记录峰面积, 以对照品质量浓度对峰面积进行线性回归, 得标准曲线、相关系数及回归方程。详见表 2。

2.4.3 精密度试验 取青钱柳 (S1) 样品制成的供试品溶液 1 份, 按“2.3”项下色谱条件连续进样 6 次, 结果金丝桃苷等 14 个成分峰面积的 RSD 值依

次为 0.66%、0.52%、1.06%、0.83%、1.38%、1.54%、1.67%、0.71%、1.68%、1.46%、1.15%、1.65%、1.22% 和 1.39%, 表明仪器精密度良好, 可以满足试验检测。

2.4.4 稳定性试验 取青钱柳 (S1) 样品按“2.2”项下方法制成的供试品溶液, 分别于室温下放置 0、2、5、9、14、20 和 24 h 时, 按 2.3 项下色谱条件进样, 结果金丝桃苷等 14 个成分峰面积的 RSD 值依次为 1.01%、0.95%、1.58%、1.05%、1.61%、1.55%、1.85%、1.12%、1.91%、1.78%、1.46%、1.63%、1.55%

表2 青钱柳中各成分的线性回归结果

Table 2 Results of linear regression of each constituent in *C. paliurus*

成分	回归方程	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相关系数 (r)
金丝桃苷	$Y=2.374\ 8\times 10^6 X+3\ 013.6$	24.06~1 203.00	0.999 7
槲皮素-3- <i>O</i> -葡萄糖醛酸苷	$Y=2.255\ 3\times 10^6 X-1\ 897.8$	30.95~1 547.50	0.999 8
异槲皮苷	$Y=1.700\ 6\times 10^6 X+2\ 471.2$	5.64~282.00	0.999 6
阿福豆苷	$Y=2.832\ 4\times 10^6 X-292.8$	14.35~717.50	0.999 7
槲皮素	$Y=1.115\ 6\times 10^6 X-1\ 223.6$	2.06~103.00	0.999 6
山柰酚	$Y=8.400\ 1\times 10^5 X+1\ 958.3$	0.79~39.50	0.999 9
齐墩果酸	$Y=6.956\ 5\times 10^5 X+991.3$	0.52~26.00	0.999 5
熊果酸	$Y=1.482\ 6\times 10^6 X-2\ 382.6$	7.35~367.50	0.999 7
阿江榄仁酸	$Y=3.872\ 3\times 10^5 X-256.7$	0.24~12.00	0.999 4
青钱柳苷 H	$Y=9.078\ 8\times 10^5 X+1\ 836.4$	1.16~58.00	0.999 7
科罗索酸	$Y=1.831\ 1\times 10^6 X-734.1$	4.45~222.50	0.999 8
白桦脂酸	$Y=5.251\ 8\times 10^5 X+1\ 371.2$	0.36~18.00	0.999 8
山楂酸	$Y=1.016\ 4\times 10^6 X+849.0$	3.15~157.50	0.999 5
α -乳香酸	$Y=1.203\ 2\times 10^6 X-1\ 479.4$	1.54~77.00	0.999 7

和 1.71%，表明青钱柳供试品溶液 24 h 内稳定性良好。

2.4.5 重复性试验 取青钱柳 (S1) 样品 6 份，分别按“2.2”项下方法制成供试品溶液，各精密吸取 10 μL ，分别注入液相色谱仪，记录金丝桃苷等 14 个成分的峰面积，加载 2.4.2 项的标准曲线，用外标法计算 14 个成分的含量，计算各成分含量的 RSD 值依次为 1.09%、0.91%、1.28%、1.16%、1.76%、1.85%、1.79%、1.32%、1.96%、1.76%、1.27%、1.85%、1.67%和 1.80%，表明重复性良好。

2.4.6 加样回收率试验 取已知 14 个成分含量的青钱柳 (S1) 细粉 9 份，每份约 0.5 g，精密称定，分别按已知各成分含量的 80%、100%、120% 3 个水平加入混合对照品溶液 (每 mL 含 3.192 mg 金丝桃苷、4.503 mg 槲皮素-3-*O*-葡萄糖醛酸苷、0.814 mg 异槲皮苷、1.957 mg 阿福豆苷、0.218 mg 槲皮素、0.084 mg 山柰酚、0.059 mg 齐墩果酸、0.997 mg 熊果酸、0.027 mg 阿江榄仁酸、0.138 mg 青钱柳苷 H、0.482 mg 科罗索酸、0.041 mg 白桦脂酸、0.359 mg 山楂酸和 0.168 mg α -乳香酸)，每个水平各 3 份，再按“2.2”项方法制得加样供试品溶液，各精密吸取 10 μL ，分别注入液相色谱仪，计算 14 种成分的平均加样回收率 100.08%、100.14%、99.46%、99.74%、97.59%、97.89%、96.94%、99.56%、97.16%、98.63%、99.52%、96.97%、99.03%和 98.42%；RSD 分别为 0.63%、0.87%、1.29%、0.68%、1.32%、1.03%、

1.44%、1.27%、1.48%、1.51%、0.99%、1.36%、1.52% 和 1.55%，表明本实验方法具有良好的回收率。

2.5 一测多评法的建立^[17]

2.5.1 相对校正因子 (f) 的计算 取“2.4.2”项 6 个混合对照品溶液，以熊果酸为参照物，按“2.3”项下色谱条件进样测定，依公式计算，结果见表 3。

$$f = \frac{\rho_i \times A_s}{\rho_s \times A_i} \quad (1)$$

f 为相对校正因子、 ρ_i 和 A_i 分别为内参物质量浓度和峰面积、 ρ_s 和 A_s 为其他待测成分质量浓度和峰面积

2.5.2 f 耐用性考察 精密吸取混合对照品溶液，选用 Thermo Ultimate 3000 型和 2695 型 HPLC 系统与和 Venusil MP C₁₈ 色谱柱、Waters Xbridge C₁₈ 色谱柱、Boston Boschrom C₁₈ 色谱柱，体积流量为 (1.0 \pm 0.2) mL/min，柱温 (30 \pm 5) $^{\circ}\text{C}$ 等条件，分别考察色谱系统及色谱柱、体积流量和柱温的改变对 f 的影响。每次进样 10 μL ，记录峰面积。结果见表 4~6，表明仪器与色谱柱、体积流量和柱温的改变对所建立的 f 均无较大影响。

2.5.3 相对保留时间的测定 记录“2.5.2”项下不同 HPLC 仪与不同色谱柱时 14 个成分的保留时间，以熊果酸为内参物，采用相对保留时间值 (t) 法对色谱峰进行定位。结果各成分 t 值的 RSD 均 \leq 1.87% (表 7)，表明各待测成分的 t 值波动较小，无显著差异，可以对青钱柳中多组分色谱峰进行准确定位。

表3 青钱柳中各种成分的 *f* 值

Table 3 *f* value of each component in *C. paliurus*

对照品溶液 <i>f</i>	熊果酸/金丝桃苷 <i>f</i>	熊果酸/熊皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷 <i>f</i>	熊果酸/异槲皮苷 <i>f</i>	熊果酸/阿福豆苷 <i>f</i>	熊果酸/熊皮素 <i>f</i>	熊果酸/山奈酚 <i>f</i>	熊果酸/齐墩果酸 <i>f</i>	熊果酸/阿江槐仁酸 <i>f</i>	熊果酸/青钱柳苷 H <i>f</i>	熊果酸/科罗素酸 <i>f</i>	熊果酸/白桦脂酸 <i>f</i>	熊果酸/山楂酸 <i>f</i>	熊果酸/ α -乳香酸 <i>f</i>
1	0.637 5	0.665 5	0.844 5	0.526 1	1.295 0	1.787 4	2.087 5	3.773 1	1.590 2	0.797 8	2.812 1	1.446 0	1.233 7
2	0.626 1	0.665 8	0.869 9	0.524 5	1.333 4	1.786 5	2.090 4	3.770 7	1.636 7	0.819 7	2.813 6	1.425 4	1.229 6
3	0.629 5	0.655 7	0.868 4	0.511 1	1.322 7	1.763 9	2.091 2	3.744 9	1.628 9	0.807 2	2.767 2	1.422 2	1.190 4
4	0.622 7	0.660 9	0.866 6	0.524 6	1.324 5	1.781 2	2.091 2	3.794 9	1.620 6	0.818 5	2.793 1	1.448 7	1.253 7
5	0.621 1	0.652 7	0.878 9	0.526 2	1.339 3	1.727 8	2.165 0	3.939 3	1.636 2	0.803 6	2.791 2	1.484 3	1.235 5
6	0.624 7	0.657 9	0.870 8	0.523 0	1.327 7	1.768 1	2.126 0	3.817 8	1.631 9	0.810 2	2.822 3	1.455 3	1.231 4
平均值	0.627 0	0.659 7	0.866 5	0.522 6	1.323 8	1.769 2	2.108 5	3.806 8	1.624 1	0.809 5	2.799 9	1.447 0	1.229 0
RSD/%	0.94	0.80	1.34	1.11	1.16	1.27	1.48	1.82	1.08	1.05	0.72	1.56	1.69

表4 不同色谱柱对 *f* 的影响

Table 4 Effect of different chromatographic columns on *f*

色谱柱	<i>f</i>	熊果酸/金丝桃苷 <i>f</i>	熊果酸/熊皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷 <i>f</i>	熊果酸/异槲皮苷 <i>f</i>	熊果酸/阿福豆苷 <i>f</i>	熊果酸/熊皮素 <i>f</i>	熊果酸/山奈酚 <i>f</i>	熊果酸/齐墩果酸 <i>f</i>	熊果酸/阿江槐仁酸 <i>f</i>	熊果酸/青钱柳苷 H <i>f</i>	熊果酸/科罗素酸 <i>f</i>	熊果酸/白桦脂酸 <i>f</i>	熊果酸/山楂酸 <i>f</i>	熊果酸/ α -乳香酸 <i>f</i>
Ultimate 3000 Venusil MP C ₁₈	0.626 8	0.659 3	0.866 1	0.522 4	1.323 6	1.768 2	2.108 1	3.806 2	1.623 7	0.809 2	2.799 5	1.446 8	1.228 6	
Waters Xbridge C ₁₈	0.631 1	0.660 8	0.865 7	0.529 1	1.330 4	1.776 1	2.125 2	3.827 4	1.636 9	0.816 4	2.816 2	1.459 3	1.237 6	
Boston Boschrom C ₁₈	0.641 8	0.674 1	0.879 5	0.530 4	1.337 5	1.797 3	2.139 7	3.849 1	1.643 8	0.829 3	2.834 9	1.467 9	1.249 2	
2695 Venusil MP C ₁₈	0.611 5	0.643 7	0.860 2	0.510 9	1.313 2	1.746 2	2.080 3	3.769 2	1.605 3	0.794 2	2.776 4	1.430 1	1.205 5	
Waters Xbridge C ₁₈	0.613 5	0.648 3	0.846 8	0.516 3	1.319 7	1.759 3	2.095 1	3.795 6	1.615 1	0.799 5	2.789 2	1.432 9	1.219 4	
Boston Boschrom C ₁₈	0.626 1	0.663 5	0.877 2	0.523 5	1.321 9	1.762 8	2.103 4	3.801 5	1.621 4	0.803 6	2.791 8	1.440 2	1.228 8	
平均值	0.625 1	0.658 3	0.865 9	0.522 1	1.324 4	1.768 3	2.108 6	3.808 2	1.624 4	0.808 7	2.801 3	1.446 2	1.228 2	
RSD/%	1.81	1.66	1.38	1.43	0.64	0.98	1.01	0.72	0.87	1.57	0.75	1.03	1.22	

表5 不同体积流量对 *f* 的影响

Table 5 Effect of different volume flow rates on *f*

体积流量/ (mL·min ⁻¹)	<i>f</i>	熊果酸/金丝桃苷 <i>f</i>	熊果酸/熊皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷 <i>f</i>	熊果酸/异槲皮苷 <i>f</i>	熊果酸/阿福豆苷 <i>f</i>	熊果酸/熊皮素 <i>f</i>	熊果酸/山奈酚 <i>f</i>	熊果酸/齐墩果酸 <i>f</i>	熊果酸/阿江槐仁酸 <i>f</i>	熊果酸/青钱柳苷 H <i>f</i>	熊果酸/科罗素酸 <i>f</i>	熊果酸/白桦脂酸 <i>f</i>	熊果酸/山楂酸 <i>f</i>	熊果酸/ α -乳香酸 <i>f</i>
0.8	0.619 1	0.653 9	0.850 5	0.517 6	1.299 4	1.740 8	2.070 6	3.771 2	1.589 6	0.789 2	2.770 5	1.430 5	1.211 1	
1.0	0.627 7	0.665 8	0.864 9	0.526 3	1.325 5	1.767 9	2.108 1	3.803 7	1.620 5	0.808 1	2.802 8	1.446 4	1.234 0	
1.2	0.636 8	0.676 4	0.878 2	0.533 8	1.343 9	1.799 6	2.139 9	3.845 8	1.652 9	0.815 3	2.827 1	1.463 3	1.240 6	
平均值	0.627 9	0.665 4	0.864 5	0.525 9	1.322 9	1.769 4	2.106 2	3.806 9	1.621 0	0.804 2	2.800 1	1.446 7	1.228 6	
RSD/%	1.41	1.69	1.60	1.54	1.69	1.66	1.65	0.98	1.95	1.67	1.01	1.13	1.26	

表6 不同柱温对 *f* 的影响

Table 6 Effect of different column temperatures on *f*

柱温/ $^{\circ}$ C	<i>f</i>	熊果酸/金丝桃苷 <i>f</i>	熊果酸/熊皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷 <i>f</i>	熊果酸/异槲皮苷 <i>f</i>	熊果酸/阿福豆苷 <i>f</i>	熊果酸/熊皮素 <i>f</i>	熊果酸/山奈酚 <i>f</i>	熊果酸/齐墩果酸 <i>f</i>	熊果酸/阿江槐仁酸 <i>f</i>	熊果酸/青钱柳苷 H <i>f</i>	熊果酸/科罗素酸 <i>f</i>	熊果酸/白桦脂酸 <i>f</i>	熊果酸/山楂酸 <i>f</i>	熊果酸/ α -乳香酸 <i>f</i>
25	0.618 5	0.651 2	0.854 1	0.512 9	1.307 5	1.750 6	2.085 4	3.756 1	1.609 2	0.795 6	2.765 1	1.431 2	1.208 9	
30	0.626 9	0.659 4	0.866 3	0.522 6	1.323 7	1.768 4	2.108 2	3.806 3	1.623 9	0.809 3	2.799 8	1.446 9	1.228 5	
35	0.634 1	0.668 1	0.877 9	0.533 1	1.338 9	1.784 9	2.130 5	3.853 7	1.640 4	0.822 5	2.837 5	1.461 7	1.249 2	
平均值	0.626 5	0.659 6	0.866 1	0.522 9	1.323 4	1.768 0	2.108 0	3.805 4	1.624 5	0.809 1	2.800 8	1.446 6	1.228 9	
RSD/%	1.25	1.28	1.37	1.93	1.19	0.97	1.07	1.28	0.96	1.66	1.29	1.05	1.64	

表7 各待测成分的相对保留时间值
Table 7 *t* of each component to be tested

仪器	色谱柱	<i>t</i> 金丝桃苷/熊果酸	<i>t</i> 槲皮素-3-O-葡萄糖苷/熊果酸	<i>t</i> 异槲皮苷/熊果酸	<i>t</i> 阿福豆苷/熊果酸	<i>t</i> 槲皮素/熊果酸	<i>t</i> 山奈酚/熊果酸	<i>t</i> 齐墩果酸/熊果酸	<i>t</i> 阿江榄仁酸/熊果酸	<i>t</i> 青钱柳苷H/熊果酸	<i>t</i> 科罗索酸/熊果酸	<i>t</i> 白桦脂酸/熊果酸	<i>t</i> 山楂酸/熊果酸	<i>t</i> α-乳香酸/熊果酸
Ultimate 3000	Venusil MP C ₁₈	0.337 2	0.380 2	0.446 3	0.525 6	0.624 8	0.740 5	0.902 5	1.077 7	1.190 1	1.266 1	1.386 8	1.462 8	1.499 2
	Waters XbridgeC ₁₈	0.339 1	0.386 8	0.452 7	0.530 1	0.629 4	0.748 3	0.914 8	1.089 1	1.203 4	1.281 9	1.389 1	1.441 5	1.503 4
	Boston Boschrom C ₁₈	0.345 8	0.394 3	0.459 4	0.539 2	0.633 6	0.756 1	0.926 7	1.098 3	1.216 7	1.297 3	1.395 6	1.489 7	1.519 7
2695	Venusil MP C ₁₈	0.327 5	0.374 5	0.441 8	0.519 7	0.619 2	0.731 9	0.892 4	1.062 4	1.182 9	1.241 0	1.374 2	1.468 1	1.478 3
	Waters XbridgeC ₁₈	0.331 9	0.381 1	0.449 2	0.523 4	0.623 5	0.742 8	0.899 3	1.069 8	1.189 6	1.259 4	1.379 5	1.463 9	1.483 7
	Boston Boschrom C ₁₈	0.338 3	0.386 4	0.456 5	0.529 3	0.626 3	0.751 6	0.913 0	1.074 9	1.196 5	1.273 2	1.389 3	1.464 2	1.509 2
平均值		0.336 6	0.383 9	0.451 0	0.527 9	0.626 1	0.745 2	0.908 1	1.078 7	1.196 5	1.269 8	1.385 8	1.465 0	1.498 9
RSD/%		1.87	1.78	1.45	1.28	0.79	1.16	1.37	1.21	1.01	1.52	0.55	1.05	1.04

2.6 含量测定

取 18 批青钱柳 (S1~S18), 按“2.2”项下方 法制备供试品溶液 (每批平行制备 3 份), 取各供试 品溶液 10 μL, 注入液相色谱仪, 测定金丝桃苷等 14 个成分的峰面积, 加载“2.4.2”项标准曲线, 采

用外标法计算青钱柳中 14 种成分的含量; 再以熊 果酸为内参物, 运用“2.5.1”项下所得 *f* 的均值, 采用 QAMS 法计算各组份含量。对每一成分 2 种方 法所得含量数据进行 *t* 检验 (表 8)。结果 *P*>0.05, 表明 2 种方法差异不明显。

表8 青钱柳中 14 种成分含量测定结果及比较 (n=3)

Table 8 Content determination results and comparison of 14 components in *C. paliurus* (n=3)

编号	方法	质量分数(mg·g ⁻¹)													
		金丝桃苷	槲皮素-3-O-葡萄糖苷	异槲皮苷	阿福豆苷	槲皮素	山奈酚	齐墩果酸	熊果酸	阿江榄仁酸	青钱柳苷H	科罗索酸	白桦脂酸	山楂酸	α-乳香酸
S1	外标	6.527	9.076	1.618	3.876	0.439	0.167	0.112	2.049	0.052	0.271	0.958	0.081	0.714	0.337
	QAMS	6.352	8.829	1.587	3.780	0.427	0.163	0.109	—	0.051	0.264	0.932	0.079	0.701	0.328
S2	外标	6.973	8.354	1.539	4.297	0.469	0.195	0.134	2.222	0.058	0.323	0.869	0.103	0.829	0.340
	QAMS	6.855	8.127	1.497	4.184	0.458	0.190	0.131	—	0.059	0.332	0.847	0.101	0.812	0.349
S3	外标	7.765	9.696	1.096	4.162	0.435	0.131	0.132	2.158	0.067	0.301	0.961	0.116	0.941	0.382
	QAMS	7.948	9.443	1.073	4.079	0.446	0.128	0.135	—	0.066	0.294	0.983	0.113	0.920	0.372
S4	外标	7.501	9.211	1.271	3.561	0.497	0.158	0.111	2.442	0.057	0.309	0.914	0.093	0.754	0.447
	QAMS	7.296	9.020	1.238	3.659	0.485	0.154	0.108	—	0.058	0.301	0.890	0.091	0.776	0.435
S5	外标	7.262	8.537	1.451	3.978	0.486	0.186	0.123	2.273	0.062	0.323	0.936	0.099	0.862	0.399
	QAMS	7.071	8.712	1.412	3.866	0.499	0.181	0.120	—	0.063	0.314	0.911	0.097	0.841	0.389
S6	外标	6.978	8.926	1.367	4.219	0.597	0.175	0.112	1.804	0.050	0.269	0.896	0.084	0.719	0.332
	QAMS	6.863	8.714	1.401	4.123	0.581	0.180	0.115	—	0.049	0.262	0.882	0.086	0.700	0.323
S7	外标	7.904	9.871	1.171	3.647	0.529	0.149	0.124	2.348	0.065	0.273	0.979	0.097	0.899	0.425
	QAMS	7.719	9.650	1.200	3.548	0.515	0.145	0.127	—	0.064	0.280	0.957	0.095	0.878	0.414
S8	外标	7.713	9.492	1.118	3.501	0.484	0.141	0.120	2.675	0.058	0.280	0.891	0.087	0.756	0.469
	QAMS	7.508	9.239	1.146	3.414	0.471	0.137	0.117	—	0.057	0.273	0.869	0.085	0.739	0.457
S9	外标	6.081	7.461	0.932	3.304	0.619	0.090	0.117	1.865	0.037	0.359	0.812	0.063	0.619	0.261
	QAMS	5.922	7.256	0.907	3.215	0.607	0.088	0.114	—	0.036	0.350	0.791	0.064	0.603	0.254
S10	外标	5.583	6.698	0.977	3.046	0.603	0.078	0.102	1.787	0.031	0.237	0.752	0.044	0.621	0.237
	QAMS	5.490	6.883	0.951	3.117	0.620	0.076	0.104	—	0.030	0.231	0.735	0.045	0.605	0.231
S11	外标	6.322	7.745	1.068	3.386	0.574	0.092	0.084	2.092	0.037	0.263	0.832	0.072	0.636	0.271
	QAMS	6.161	7.590	1.039	3.300	0.590	0.094	0.082	—	0.036	0.256	0.810	0.070	0.619	0.264
S12	外标	5.582	7.219	0.854	3.078	0.657	0.083	0.109	1.923	0.040	0.247	0.749	0.050	0.568	0.215
	QAMS	5.709	7.029	0.832	3.001	0.639	0.085	0.106	—	0.039	0.241	0.764	0.049	0.584	0.209
S13	外标	8.993	10.847	1.746	4.926	0.373	0.254	0.103	2.628	0.057	0.214	1.198	0.075	1.102	0.576
	QAMS	8.835	10.629	1.789	4.843	0.364	0.249	0.101	—	0.056	0.219	1.177	0.073	1.113	0.567
S14	外标	8.841	11.369	1.926	5.004	0.391	0.249	0.101	3.267	0.042	0.213	1.259	0.089	1.051	0.574
	QAMS	8.622	11.101	1.879	5.137	0.384	0.243	0.099	—	0.043	0.207	1.230	0.088	1.033	0.588
S15	外标	9.689	11.582	1.997	4.739	0.361	0.238	0.098	2.770	0.059	0.190	1.177	0.061	1.051	0.558
	QAMS	9.421	11.318	1.963	4.631	0.353	0.232	0.096	—	0.060	0.195	1.154	0.062	1.074	0.546
S16	外标	9.364	11.702	2.282	5.143	0.339	0.270	0.094	3.166	0.050	0.185	1.242	0.078	1.184	0.628
	QAMS	9.120	11.541	2.230	5.035	0.330	0.263	0.092	—	0.049	0.180	1.261	0.076	1.152	0.611
S17	外标	8.362	10.587	2.094	4.812	0.413	0.278	0.091	2.940	0.034	0.174	1.229	0.058	0.968	0.539
	QAMS	8.178	10.863	2.053	4.925	0.402	0.272	0.089	—	0.033	0.170	1.204	0.059	0.990	0.525
S18	外标	8.214	9.867	1.738	4.849	0.426	0.227	0.084	2.854	0.053	0.164	1.154	0.068	0.975	0.456
	QAMS	8.409	9.656	1.691	4.733	0.415	0.222	0.086	—	0.054	0.160	1.122	0.067	0.949	0.469

2.7 化学计量学方法的建立^[18]

2.7.1 主成分分析 (principal component analysis, PCA) 以 18 批青钱柳中 14 个成分 QAMS 法计算的含量数据为变量构建 14×18 阶矩阵, 采用 SPSS 26.0 统计软件提取主成分, 得各主成分方差分析表 (表 9) 和成分矩阵表 (表 10)。选取特征值大于 1 的公因子为主成分, 结果前 2 个主成分的方差贡献率分别为 69.443% 和 20.155%, 特征值分别为 9.722 和 2.822, 累积方差贡献率为 89.598%, 表明前 2 个主成分因子能够解释 14 个成分 89.598% 的原始变量。由表 10 可知, 第 1 主成分主要反映金丝桃苷、槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷、异槲皮苷、阿福豆苷、槲皮素、山柰酚、熊果酸、青钱柳苷 H、科罗素酸、山楂酸和 α-乳香酸等成分的综合信息, 第 2 主成分则集中了齐墩果酸、阿江榄仁酸和白桦脂酸的信息。为查找 18 批青钱柳的相关性与差异性, 将 14×18 阶矩阵导入 SIMCA 14.1 软件构建 PCA 模型 (图 2), 结果 18 批样品被分为 3 类, 其中 S1~S8 为一组, S9~S12 为一组, S13~S18 为一组, 表明不同产地青钱柳的质量存在差异。

2.7.2 正交偏最小二乘法-判别分析 (orthogonal partial least-squares discrimination analysis, OPLS-DA) 为挖掘 14 个指标成分中哪些成分是引起青钱柳产品质量差异的主要潜在标志物, 继续运用 SIMCA 14.1 软件建立 OPLS-DA 模型 (图 3), 结果 18 批样品聚类更明显, 其中 S9、S10、S11 和 S12

表 9 18 批青钱柳主成分分析结果

Table 9 Results of principal component analysis of 18 batches of *C. paliurus*

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	9.722	69.443	69.443
2	2.822	20.155	89.598
3	0.421	3.005	92.603
4	0.295	2.108	94.711
5	0.210	1.503	96.214
6	0.179	1.277	97.491
7	0.110	0.789	98.280
8	0.092	0.658	98.938
9	0.073	0.518	99.457
10	0.029	0.205	99.661
11	0.022	0.158	99.819
12	0.019	0.132	99.952
13	0.006	0.041	99.992
14	0.001	0.008	100.000

表 10 青钱柳中 14 种成分的初始因子载荷矩阵

Table 10 Primary factor loading matrix of 14 components in *C. paliurus*

成分	主成分因子 1	主成分因子 2
金丝桃苷	0.951	0.166
槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷	0.970	0.100
异槲皮苷	0.934	-0.114
阿福豆苷	0.945	-0.007
槲皮素	-0.937	-0.178
山柰酚	0.946	-0.002
齐墩果酸	-0.385	0.843
熊果酸	0.912	-0.077
阿江榄仁酸	0.281	0.862
青钱柳苷 H	-0.671	0.630
科罗素酸	0.980	-0.073
白桦脂酸	0.120	0.921
山楂酸	0.960	0.147
α-乳香酸	0.966	0.091

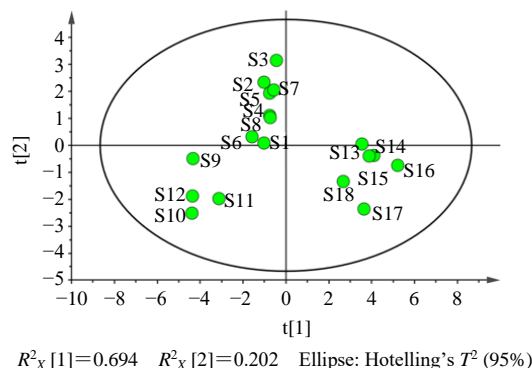


图 2 18 批青钱柳的 PCA 得分图

Fig. 2 PCA score chart of 18 batches of *C. paliurus*

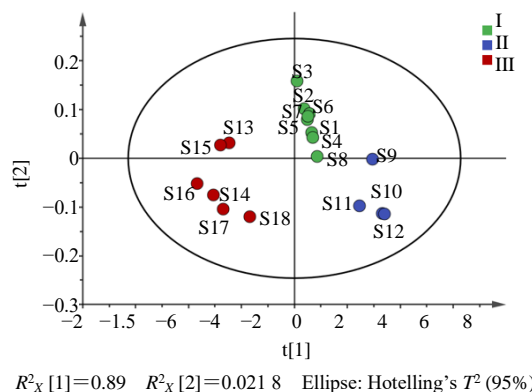


图 3 18 批青钱柳样品的 OPLS-DA 模型得分图

Fig. 3 Score chart of OPLS-DA model of 18 batches of *C. paliurus* samples

位于得分图右方；S3、S2、S5、S7、S4、S8、S6 和 S1 位于得分图中上方；S18、S13、S17、S15、S14 和 S16 位于得分图左下方。结合变量重要性投影 (VIP) 法，以 1 为 VIP 的阈值为筛选标准^[19]，筛选引起青钱柳样品质量差异的主要潜在标志物，VIP 值越大，表明该成分对青钱柳组间质量差异的影响越大，18 批青钱柳各成分 VIP 图见图 4。其中 VIP_{槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷} = 1.869 0、VIP_{金丝桃苷} = 1.720 9、VIP_{熊果酸} = 1.352 4、VIP_{阿福豆苷} = 1.269 5、VIP_{异槲皮苷} = 1.010 9，表明这 5 个成分是影响青钱柳产品质量的主要潜在标志物。

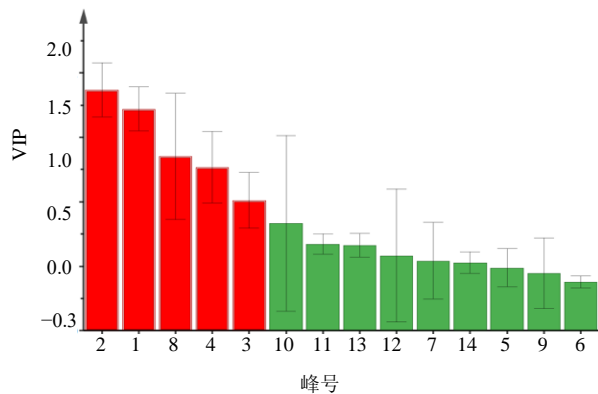


图 4 18 批青钱柳的 VIP 图

Fig. 4 VIP image of 18 batches of *C. paliurus*

2.8 熵权 TOPSIS 法 (entropy weight-TOPSIS, EW-TOPSIS) 分析^[20]

以 18 批青钱柳中 14 种成分 QAMS 法含量检测数据为变量建立初始化决策矩阵，采用越大越优型指标计算公式，对原始含量数据进行归一化处理 (表 11)。

$$Y_{ij} = \frac{X_{ij} - \min(x_j)}{\max(x_j) - \min(x_j)} \quad (2)$$

X_{ij} 和 Y_{ij} 分别为原始含量数据和数据归一化后数据， $\max(x_j)$ 和 $\min(x_j)$ 分别为各成分含量数据的最大值和最小值

再以“2.7.2”项中各成分的 VIP 值作为各指标权重 (W_j)，运用公式 $Z_{ij} = Y_{ij} \times W_j$ 构建加权决策矩阵 (表 12)，得最优方案 $Z_j^+ = 1.720 9、1.869 0、1.010 9、1.269 5、0.488 8、0.378 1、0.543 0、1.352 4、0.445 8、0.833 6、0.673 5、0.583 2、0.663 3$ 和 $0.527 9$ ，最劣方案 Z_j^- 均为 0。采用评价指标与正负理想解距离计算公式，计算理想解方案 (D_i^+) 和负理想解方案 (D_i^-) 及各评价指标的评分 (C_i)，结果见表 13。

$$D_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^+)^2} \quad (3)$$

$$D_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^-)^2} \quad (4)$$

$$C_i = \frac{D_i^-}{D_i^+ + D_i^-} \quad (5)$$

表 11 18 批青钱柳中各指标归一化处理结果

Table 11 Results of normalization treatment for each index of 18 batches of *C. paliurus*

编号	Y_{ij}													
	金丝桃苷	槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷	异槲皮苷	阿福豆苷	槲皮素	山柰酚	齐墩果酸	熊果酸	阿江榄仁酸	青钱柳苷	H 科罗素酸	白桦脂酸	山楂酸	α -乳香酸
S1	0.219 3	0.417 8	0.540 1	0.364 7	0.313 9	0.443 9	0.509 4	0.177 0	0.583 3	0.547 4	0.374 5	0.500 0	0.206 0	0.296 0
S2	0.347 2	0.267 1	0.475 7	0.553 8	0.414 2	0.581 6	0.924 5	0.293 9	0.805 6	0.905 3	0.212 9	0.823 5	0.401 4	0.348 3
S3	0.625 3	0.549 6	0.172 4	0.504 7	0.375 4	0.265 3	1.000 0	0.250 7	1.000 0	0.705 3	0.471 5	1.000 0	0.591 5	0.405 5
S4	0.459 4	0.458 8	0.290 4	0.308 1	0.501 6	0.398 0	0.490 6	0.442 6	0.777 8	0.742 1	0.294 7	0.676 5	0.338 0	0.562 2
S5	0.402 2	0.392 7	0.414 9	0.405 0	0.546 9	0.535 7	0.717 0	0.328 4	0.916 7	0.810 5	0.334 6	0.764 7	0.452 5	0.447 8
S6	0.349 3	0.393 1	0.407 0	0.525 3	0.812 3	0.530 6	0.622 6	0.011 5	0.527 8	0.536 8	0.279 5	0.602 9	0.204 2	0.283 6
S7	0.567 0	0.594 0	0.263 2	0.256 1	0.598 7	0.352 0	0.849 1	0.379 1	0.944 4	0.631 6	0.422 1	0.735 3	0.517 6	0.510 0
S8	0.513 4	0.505 8	0.224 6	0.193 4	0.456 3	0.311 2	0.660 4	0.600 0	0.750 0	0.594 7	0.254 8	0.588 2	0.272 9	0.616 9
S9	0.109 9	0.080 1	0.053 6	0.100 2	0.896 4	0.061 2	0.603 8	0.052 7	0.166 7	1.000 0	0.106 5	0.279 4	0.033 5	0.111 9
S10	0.000 0	0.000 0	0.085 1	0.054 3	0.938 5	0.000 0	0.415 1	0.000 0	0.000 0	0.373 7	0.000 0	0.000 0	0.037 0	0.054 7
S11	0.170 7	0.151 8	0.148 1	0.140 0	0.841 4	0.091 8	0.000 0	0.206 1	0.166 7	0.505 3	0.142 6	0.367 6	0.061 6	0.136 8
S12	0.05 57	0.031 3	0.000 0	0.000 0	1.000 0	0.045 9	0.452 8	0.091 9	0.250 0	0.426 3	0.055 1	0.058 8	0.000 0	0.000 0
S13	0.850 9	0.804 2	0.684 5	0.862 4	0.110 0	0.882 7	0.358 5	0.568 2	0.722 2	0.310 5	0.840 3	0.411 8	0.931 3	0.890 5
S14	0.796 7	0.905 5	0.748 9	1.000 0	0.174 8	0.852 0	0.320 8	1.000 0	0.361 1	0.247 4	0.941 1	0.632 4	0.790 5	0.942 8
S15	1.000 0	0.952 1	0.809 0	0.763 1	0.074 4	0.795 9	0.264 2	0.664 2	0.833 3	0.184 2	0.796 6	0.250 0	0.862 7	0.838 3
S16	0.923 4	1.000 0	1.000 0	0.952 2	0.000 0	0.954 1	0.188 7	0.931 8	0.527 8	0.105 3	1.000 0	0.455 9	1.000 0	1.000 0
S17	0.683 8	0.854 4	0.873 4	0.900 7	0.233 0	1.000 0	0.132 1	0.779 1	0.083 3	0.052 6	0.891 6	0.205 9	0.714 8	0.786 1
S18	0.742 6	0.595 3	0.614 4	0.810 9	0.275 1	0.744 9	0.075 5	0.720 9	0.666 7	0.000 0	0.735 7	0.323 5	0.642 6	0.646 8

表 12 18 批青钱柳加权矩阵

Table 12 Weighting matrix of 18 batches of *C. paliurus*

编号	Z_{ij}													
	金丝桃苷	槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷	异槲皮苷	阿福豆苷	槲皮素	山柰酚	齐墩果酸	熊果酸	阿江榄仁酸	青钱柳苷 H	科罗素酸	白桦脂酸	山楂酸	α -乳香酸
S1	0.377 4	0.780 9	0.546 0	0.463 0	0.153 4	0.167 8	0.276 6	0.239 4	0.260 0	0.456 3	0.252 2	0.291 6	0.136 6	0.156 3
S2	0.597 5	0.499 2	0.480 9	0.703 0	0.202 5	0.219 9	0.502 0	0.397 5	0.359 1	0.754 7	0.143 4	0.480 3	0.266 2	0.183 9
S3	1.076 1	1.027 2	0.174 3	0.640 7	0.183 5	0.100 3	0.543 0	0.339 0	0.445 8	0.587 9	0.317 6	0.583 2	0.392 3	0.214 1
S4	0.790 6	0.857 5	0.293 6	0.391 1	0.245 2	0.150 5	0.266 4	0.598 6	0.346 7	0.618 6	0.198 5	0.394 5	0.224 2	0.296 8
S5	0.692 1	0.734 0	0.419 4	0.514 1	0.267 3	0.202 5	0.389 3	0.444 1	0.408 7	0.675 6	0.225 4	0.446 0	0.300 1	0.236 4
S6	0.601 1	0.734 7	0.411 4	0.666 9	0.397 1	0.200 6	0.338 1	0.015 6	0.235 3	0.447 5	0.188 2	0.351 6	0.135 4	0.149 7
S7	0.975 8	1.110 2	0.266 1	0.325 1	0.292 6	0.133 1	0.461 1	0.512 7	0.421 0	0.526 5	0.284 3	0.428 8	0.343 3	0.269 2
S8	0.883 5	0.945 3	0.227 0	0.245 5	0.223 0	0.117 7	0.358 6	0.811 4	0.334 4	0.495 7	0.171 6	0.343 0	0.181 0	0.325 7
S9	0.189 1	0.149 7	0.054 2	0.127 2	0.438 2	0.023 1	0.327 9	0.071 3	0.074 3	0.833 6	0.071 7	0.162 9	0.022 2	0.059 1
S10	0.000 0	0.000 0	0.086 0	0.068 9	0.458 7	0.000 0	0.225 4	0.000 0	0.000 0	0.311 5	0.000 0	0.000 0	0.024 5	0.028 9
S11	0.293 8	0.283 7	0.149 7	0.177 7	0.411 3	0.034 7	0.000 0	0.278 7	0.074 3	0.421 2	0.096 0	0.214 4	0.040 9	0.072 2
S12	0.095 9	0.058 5	0.000 0	0.000 0	0.488 8	0.017 4	0.245 9	0.124 3	0.111 5	0.355 4	0.037 1	0.034 3	0.000 0	0.000 0
S13	1.464 3	1.503 0	0.692 0	1.094 8	0.053 8	0.333 7	0.194 7	0.768 4	0.322 0	0.258 8	0.565 9	0.240 2	0.617 7	0.470 1
S14	1.371 0	1.692 4	0.757 1	1.269 5	0.085 4	0.322 1	0.174 2	1.352 4	0.161 0	0.206 2	0.633 8	0.368 8	0.524 3	0.497 7
S15	1.720 9	1.779 5	0.817 8	0.968 8	0.036 4	0.300 9	0.143 5	0.898 3	0.371 5	0.153 5	0.536 5	0.145 8	0.572 2	0.442 5
S16	1.589 1	1.869 0	1.010 9	1.208 8	0.000 0	0.360 7	0.102 5	1.260 2	0.235 3	0.087 8	0.673 5	0.265 9	0.663 3	0.527 9
S17	1.176 8	1.596 9	0.882 9	1.143 4	0.113 9	0.378 1	0.071 7	1.053 7	0.037 1	0.043 8	0.600 5	0.120 1	0.474 1	0.415 0
S18	1.277 9	1.112 6	0.621 1	1.029 4	0.134 5	0.281 6	0.041 0	0.974 9	0.297 2	0.000 0	0.495 5	0.188 7	0.426 2	0.341 4

表 13 18 批青钱柳药材质量评价排序

Table 13 Relative ordering of quality evaluation of 18 batches of *C. paliurus* medicinal materials

编号	D_i^+	D_i^-	C_i	排序
S1	2.485 3	1.384 8	0.357 8	14
S2	2.311 3	1.698 7	0.423 6	12
S3	1.943 2	2.071 9	0.516 0	7
S4	2.119 9	1.716 9	0.447 5	10
S5	2.158 4	1.714 2	0.442 6	11
S6	2.456 9	1.511 0	0.380 8	13
S7	1.956 4	1.962 0	0.500 7	8
S8	2.095 8	1.811 1	0.463 6	9
S9	3.262 9	1.057 6	0.244 8	15
S10	3.570 3	0.609 8	0.145 9	18
S11	3.070 5	0.844 9	0.215 8	16
S12	3.470 5	0.684 9	0.164 8	17
S13	1.210 8	2.823 9	0.699 9	4
S14	1.030 7	3.166 7	0.754 4	2
S15	1.185 7	3.106 2	0.723 7	3
S16	1.078 9	3.396 5	0.758 9	1
S17	1.383 3	2.840 5	0.672 5	5
S18	1.582 0	2.456 3	0.608 3	6

EW-TOPSIS 分析结果显示, C_i 排名前 6 位的依次为 S16、S14、S15、S13、S17 和 S18, 分别来自贵州和四川, C_i 值均大于 0.6, 表明这 2 个产区所得

青钱柳整体质量最佳。

3 讨论

3.1 供试品提取方法的确定

本实验在制备供试品溶液时, 同时以色谱峰丰度、峰形、分离度、杂质数量为评价指标, 分别考察了不同浓度的甲醇溶液采用超声或加热回流, 提取 30、45、60 min 时的提取效果, 结果显示 75% 甲醇超声提取 45 min 时得到的 14 种成分色谱峰响应值较大、峰形、分离度较好, 杂质较少。

3.2 色谱条件的确定

本实验通过对 14 个指标成分溶液进行全波长扫描, 观察各成分光谱曲线中的最大吸收, 结合中国药典及相关文献报道^[21-22], 最终确定采用 360 nm 检测金丝桃苷、槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷、异槲皮苷、阿福豆苷、槲皮素和山柰酚, 210 nm 检测齐墩果酸、熊果酸、阿江榄仁酸、青钱柳苷 H、科罗素酸、白桦脂酸、山楂酸和 α -乳香酸, 各成分在该条件下响应值较大, 峰形尖锐, 青钱柳供试品溶液在该条件下检测时基线相对平稳, 且各成分分离度良好。本实验在筛选流动相时, 首先考察了基础流动相系统: 甲醇-水和乙腈-水, 结果乙腈-水系统洗脱效果较好, 但金丝桃苷色谱峰与槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷不能完全分离, 遂加入磷酸溶液 (0.05%、

0.1%、0.2%) 进行调节, 结果以乙腈-0.2%磷酸溶液作为流动相系统时, 洗脱效果最佳。

3.3 质量分析结果评价

本实验采用 HPLC-QAMS 法对 18 批青钱柳中 14 个成分进行定量测定, 再结合化学计量学中常用的 PCA 和 OPLS-DA 法对检测结果进行分析, 结果 18 批不同产地青钱柳明显聚为 3 类, 呈现一定的产区差异。OPLS-DA 分析发掘出影响青钱柳产品质量的主要潜在标志物为槲皮素-3-O-葡萄糖醛酸苷、金丝桃苷、熊果酸、阿福豆苷和异槲皮苷。EW-TOPSIS 结果显示贵州和四川地区所得青钱柳整体质量较好, 其次为湖南、江西和安徽。

4 结论

本实验建立的方法可操作性强, 有效降低了检验成本, 有利于多指标成分定量控制模式的普及应用, 也为该药材的道地性研究提供了基础, 有助于青钱柳优质种源的研究与开发。同时中药材质量受产地土壤、气候、海拔、水质、生态环境等多因素影响^[23], 后续将扩大样品采集地, 收集土壤、气候、海拔等参数, 进一步挖掘影响产品质量差异性因素。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 李俊, 梁晓琴, 常燕玲, 等. 青钱柳的化学成分及药理活性研究进展 [J]. 广西师范大学学报: 自然科学版, 2022, 40(5): 227-252.
- [2] 吴超群, 张文华, 罗化欢, 等. 青钱柳化学成分、药理作用及应用研究进展 [J]. 山东化工, 2022, 51(11): 65-67.
- [3] 邹荣灿, 吴少锦, 张妮, 等. 青钱柳的分布、化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中国药房, 2017, 28(31): 4449-4451.
- [4] 王凯平, 李文蕊, 宋梦姿, 等. 青钱柳的化学成分、药理作用及产品开发生研究进展 [J]. 中国医院药学杂志, 2023, 43(18): 2100-2104.
- [5] 徐若宸, 张鹏, 向明. 青钱柳化学成分及抗代谢性疾病药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2023, 54(9): 2962-2977.
- [6] 陈絮蒙, 王雅靖, 陈靓, 等. 青钱柳活性物质及其代谢调节作用的研究与应用进展 [J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(12): 336-344.
- [7] 陈曼雨, 顾志良. 青钱柳调节糖脂代谢活性成分及作用机制的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 382-389.
- [8] Yang R, Xu S S, Zhang X X, et al. *Cyclocarya paliurus*

triterpenoids attenuate glomerular endothelial injury in the diabetic rats via ROCK pathway [J]. *J Ethnopharmacol*, 2022, 291: 115127.

- [9] Lou D X, Zhang X G, Jiang C H, et al. 3 β , 23-dihydroxy-12-ene-28-ursolic acid isolated from *Cyclocarya paliurus* alleviates NLRP3 inflammasome-mediated gout via PI3K-AKT-mTOR-dependent autophagy [J]. *Evid Based Complement Alternat Med*, 2022, 2022: 5541232.
- [10] Xia X C, Mao D X, Dai H M, et al. Effect of *Cyclocarya paliurus* polysaccharides on streptozotocin-induced diabetic nephropathy in rats [J]. *J Tradit Chin Med*, 2020, 40(6): 956-964.
- [11] Yang W W, Jiang C H, Wang Z G, et al. *Cyclocarya paliurus* extract attenuates hepatic lipid deposition in HepG2 cells by the lipophagy pathway [J]. *Pharm Biol*, 2020, 58(1): 838-844.
- [12] 柳海燕, 秦安琦, 肖建中, 等. 青钱柳的生物活性成分及其药用价值 [J]. 丽水学院学报, 2019, 41(2): 36-43.
- [13] 安徽省中药材标准 [S]. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2022: 126.
- [14] 贵州省中药材标准 [S]. 贵阳: 贵州科学技术出版社, 2019: 23.
- [15] 广西壮族自治区瑶药材质量标准 [S]. 南宁: 广西科学技术出版社, 2021: 26.
- [16] 四川省中药材标准 [S]. 成都: 四川科学技术出版社, 2021: 263.
- [17] 秦昆明, 杨冰, 胡静, 等. 一测多评法在中药多组分质量控制中的应用现状与思考 [J]. 中草药, 2018, 49(3): 725-731.
- [18] 回音, 王丽君, 江坤, 等. 中药皂角刺质量的化学模式识别研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2019, 36(2): 123-129.
- [19] 李灿, 曾娟, 龙雨青, 等. HPLC 指纹图谱结合多模式化学计量学方法评价枳壳药材质量 [J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(4): 665-676.
- [20] 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.
- [21] 陈张金, 余华丽, 毛菊华, 等. UPLC-MS/MS 同时测定青钱柳中 6 种黄酮类成分 [J]. 中国现代应用药学, 2021, 38(2): 201-206.
- [22] 汪荣斌, 秦亚东, 陈颖, 等. 高效液相色谱法同时测定青钱柳中 9 种指标成分的含量 [J]. 天然产物研究与开发, 2017, 29(11): 1905-1909.
- [23] 王鑫煜, 林森洪, 张作法. 不同海拔高度青钱柳活性成分及生物活性的比较 [J]. 浙江农业科学, 2020, 61(12): 2545-2547.

[责任编辑 时圣明]