

基于一测多评结合化学模式识别法及加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型评价不同产地凤尾草的质量

徐建华^{1,2}, 周虹^{1,2}, 李志明³, 罗璨^{4,5*}

1. 海安市人民医院&南通大学附属海安医院 药学部, 江苏 海安 226600
2. 江苏省人民医院医联体, 江苏 海安 226600
3. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023
4. 江苏省人民医院&南京医科大学第一附属医院 药学部, 江苏 南京 210029
5. 江苏省药事管理专业质量控制中心, 江苏 南京 210029

摘要:目的 建立一测多评结合化学模式识别法及加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型评价不同产地凤尾草 *Pteris multifida* 质量差异的方法, 以提高和完善凤尾草质控水平。方法 对 18 批不同产地的凤尾草用 70% 甲醇提取后, 以木犀草素为内参物, 采用 QAMS 法同时测定凤尾草中蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-O- β -D-葡萄糖苷、新西兰牡荆苷、忍冬苷、木犀草素-7-O-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹菜素、胡萝卜苷、 β -谷甾醇含量, 参照《中国药典》2020 年版检测方法对其醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分进行测定。检测结果利用 SIMCA 14.1 软件进行化学模式识别分析, 在此基础上运用加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型对 18 批凤尾草进行质量差异评价。结果 外标法与 QAMS 法结果较接近, 18 批不同产地凤尾草的 70% 甲醇提取液中蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-O- β -D-葡萄糖苷、新西兰牡荆苷、忍冬苷、木犀草素-7-O-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹菜素、胡萝卜苷、 β -谷甾醇含量差异较大, 质量分数分别为 0.214~0.342、0.255~0.458、0.119~0.332、0.556~1.096、0.048~0.146、0.701~1.197、1.460~2.553、0.940~1.609、0.085~0.217、0.034~0.079 和 0.084~0.163 mg/g。化学模式识别法将 18 批样品分为 3 类, 木犀草素-7-O-葡萄糖苷、野漆树苷、蕨素 C 3-O- β -D-葡萄糖苷、忍冬苷、木犀草素和芹菜素是影响凤尾草质量的主要差异性成分。18 批样品的综合相对贴近度为 0.310 1~0.657 7, 证明了不同产地凤尾草存在地域差异。结论 通过多指标定量、化学模式识别结合加权 TOPSIS 与 GRA 融合模型方法, 评价了不同产地凤尾草的质量差异性, 为其质控水平的提高和资源开发提供了依据。

关键词: 凤尾草; 一测多评法; 化学模式识别; 加权 TOPSIS; 灰色关联度分析法; 质量评价; 木犀草素-7-O-葡萄糖苷; 野漆树苷; 蕨素 C 3-O- β -D-葡萄糖苷; 忍冬苷; 木犀草素; 芹菜素

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2024)19-6738-11

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2024.19.026

Quality evaluation of *Pteris multifida* from different producing areas based on QAMS combined with chemical pattern recognition method and weighted TOPSIS and grey correlation degree fusion model

XU Jianhua^{1,2}, ZHOU Hong^{1,2}, LI Zhiming³, LUO Can^{4,5}

1. Department of Pharmacy, People's Hospital of Haian & Affiliated Haian Hospital of Nantong University, Haian 226600, China
2. Jiangsu Province Hospital Medical Alliance, Haian 226600, China
3. School of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China
4. Department of pharmacy, Jiangsu Province Hospital & The First Affiliated Hospital with Nanjing Medical University, Nanjing 210029, China
5. Jiangsu Pharmaceutical Administration Professional Quality Control Center, Nanjing 210029, China

Abstract: Objective To establish a method for evaluating the quality difference of *Pteris multifida* from different producing areas

收稿日期: 2024-07-22

基金项目: 江苏省中医药科技发展计划面上项目 (MS2021008)

作者简介: 徐建华 (1977—), 男, 本科, 副主任药师, 研究方向为药物质量评价及临床药学研究。Tel: 18914358577

*通信作者: 罗璨 (1971—), 女, 博士, 主任药师, 研究方向为临床药学及药理学。Tel: (0513)85052290 E-mail: vmy395@163.com

by QAMS combined with chemical pattern recognition and weighted TOPSIS and grey correlation degree fusion model, in order to improve and perfect the quality control level of *P. multifida*. **Method** A total of 18 batches of *P. multifida* from different habitats were extracted with 70% methanol, the contents of pterisin B, pterisin Z, pterisin C 3-*O*- β -D-glucoside, vicenin-2, lonicerin, luteolin-7-*O*-glucoside, rhoifolin, luteolin, apigenin, daucosterol and β -sitosterol in *P. multifida* were simultaneously determined by QAMS with luteolin as the internal reference substance, and the alcohol-soluble extract, total ash and acid-insoluble ash were determined according to the detection method of *Chinese Pharmacopoeia* (2020 edition). The detection results were analyzed by chemical pattern recognition using SIMCA 14.1 software. On this basis, the quality difference of 18 batches of *P. multifida* was evaluated by the fusion model of weighted TOPSIS and grey correlation degree. **Results** The results of external standard method were close to those of QAMS method. The contents of pterisin B, pterisin Z, pterisin C 3-*O*- β -D-glucoside, vicenin-2, lonicerin, luteolin-7-*O*-glucoside, rhoifolin, luteolin, apigenin, daucosterol and β -sitosterol in 70% methanol extract of 18 batches of *P. multifida* from different habitats were significantly different, and the mass fractions were 0.214—0.342, 0.255—0.458, 0.119—0.332, 0.556—1.096, 0.048—0.146, 0.701—1.197, 1.460—2.553, 0.940—1.609, 0.085—0.217, 0.034—0.079 and 0.084—0.163 mg/g, respectively. The 18 batches of samples were divided into three categories by chemical pattern recognition, luteolin-7-*O*-glucoside, rhoifolin, pterisin C 3-*O*- β -D-glucoside, lonicerin, luteolin and apigenin were the main differential components affecting the quality of *P. multifida*. The comprehensive relative closeness of 18 batches of samples was 0.310 1—0.657 7, which proved that there were regional differences in *P. multifida* from different producing areas. **Conclusion** The quality difference of *P. multifida* in different producing areas was evaluated by multi-index quantification, chemical pattern recognition combined with weighted TOPSIS and grey relation analysis (GRA) fusion model, which provided a basis for the improvement of quality control level and resource development.

Key words: *Pteris multifida* Poir.; QAMS; chemical pattern recognition; weighted TOPSIS; grey relation analysis; quality evaluation; luteolin-7-*O*-glucoside; rhoifolin; pterisin C 3-*O*- β -D-glucoside; lonicerin; luteolin; apigenin

凤尾草为凤尾蕨科植物凤尾草 *Pteris multifida* Poir.的干燥全草, 主要分布于华北、中南、华东、华南、西南地区, 主产于浙江、江苏、福建、贵州、江西、湖南、陕西、山西、河北等地^[1-2]。凤尾草具有清利湿热、凉血止血、消肿解毒功效, 用于黄疸、痢疾、泄泻、淋浊、带下、吐血、便血、崩漏、尿血、湿疹、痈肿疮毒等^[3-4], 有很大的研究价值。现代医学研究证明, 凤尾草具有抗肿瘤、抗氧化、抗炎和抗菌等功效^[5-8]。凤尾草主要含黄酮类、萜类、甾醇类、苯丙素类和挥发油类等多种成分^[9-12]。化学识别模式通过降维的方式对多变量进行科学分析, 科学客观^[13-14]。加权 TOPSIS 法通过对多指标进行合理赋权, 以距离理想化目标的程度为基准进行综合评价, 准确性和科学性良好^[15]。灰色关联度分析 (grey relation analysis, GRA) 法可解决多目标之间复杂关系^[16], 利用因素间相互关联度的比较来确定影响大的主导因素, 对各变量的综合评判值直观表现, 评价结果一目了然^[17]。凤尾草收载于不同地方标准, 大部分质量标准仅对性状、鉴别、杂质、水分、总灰分、酸不溶性灰分和浸出物等进行了控制, 质量标准不统一, 同时凤尾草所含化学成分繁杂, 现有质控技术难以满足对不同产地药材整体质量客观评价的要求。为科学系统地评价凤尾草质量, 本研究采集 7 省

18 批次凤尾草样品, 利用 HPLC 法对蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-*O*- β -D-葡萄糖苷、新西兰牡荆苷、忍冬苷、木犀草素-7-*O*-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹菜素、胡萝卜苷、 β -谷甾醇含量进行测定, 以上 11 个成分涉及到了蕨素倍半萜类、黄酮类和甾醇类, 同时参照《中国药典》2020 年版检测方法对其醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分进行测定。采用化学模式识别及加权 TOPSIS 与 GRA 融合技术综合评价 18 批凤尾草质量, 为凤尾草质量标准的提高与统一及综合评价提供依据。

1 材料

1.1 仪器

PR223ZH 型分析天平(上海众渊实业有限公司); LC-10AT 型高效液相色谱仪(日本岛津公司); H-Class 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); 色谱柱 Venusil ASB C₁₈ 柱、CenturySIL C₁₈ 柱和 YMC Pro C₁₈ 柱, 规格均为 (250 mm×4.6 mm, 5 μ m)。

1.2 试药

对照品芹菜素(批号 111901-202205, 质量分数 98.4%)、木犀草素(批号 111520-202107, 质量分数 96.3%)、野漆树苷(批号 111919-201804, 质量分数 95.5%)和 β -谷甾醇(批号 110851-201909, 质量分数 92.7%)购自中国食品药品检定研究院; 蕨素 Z(批号 CFS202001, 质量分数 98.2%)、新西兰牡荆

苷(批号 CFS202301, 质量分数 98.9%)、忍冬苷(批号 CFS202201, 质量分数 98.4%)和胡萝卜苷(批号 CFS202202, 质量分数 98.8%)购自武汉天植生物技术有限公司; 蕨素 B(批号 T12576-239078, 质量分数 98.6%)、木犀草素-7-*O*-葡萄糖苷(批号 T3376-119823, 质量分数 99.8%)、蕨素 C 3-*O*- β -*D*-

葡萄糖苷(批号 T2755-231465, 质量分数 98.9%)购自上海陶术生物科技有限公司; 色谱纯乙腈和磷酸购自国药试剂有限公司, 其余试剂为 AR 试剂; 药材经江苏省人民医院药学部罗璨主任药师鉴定为凤尾蕨科植物凤尾草 *P. multifida* Poir.的全草, 系正品, 其采集信息见表 1。

表 1 试样样品信息
Table 1 Sample information

编号	采收地	采集时间	编号	采收地	采集时间
S1	江西武宁县	2023-08	S10	陕西平利县	2023-10
S2	江西莲花县	2023-08	S11	河北临漳县	2023-10
S3	江西樟树市	2023-10	S12	河北武邑县	2023-09
S4	湖南溆浦县	2023-09	S13	浙江龙游县	2023-08
S5	湖南新田县	2023-08	S14	浙江武义县	2023-09
S6	贵州独山县	2023-08	S15	浙江景宁县	2023-10
S7	贵州望谟县	2023-09	S16	福建建宁县	2023-09
S8	陕西岐山县	2023-10	S17	福建浦城县	2023-08
S9	陕西甘泉县	2023-09	S18	福建上杭县	2023-10

2 方法与结果

2.1 凤尾草试样溶液制备

取粉碎的凤尾草粉末约 0.6 g, 精密称定, 置锥形瓶中, 精密加入 70%甲醇溶液 25 mL, 称定质量, 置于水浴锅中, 加热回流 45 min, 冷却, 补足质量, 滤过, 即得。

2.2 对照品溶液制备

精密称取各对照品适量, 用 70%甲醇溶液溶解并制成含 0.192 mg/mL 蕨素 B、0.154 mg/mL 蕨素 Z、0.310 mg/mL 蕨素 C 3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、0.046 mg/mL 新西兰牡荆苷、0.398 mg/mL 忍冬苷、0.730 mg/mL 木犀草素-7-*O*-葡萄糖苷、0.454 mg/mL 野漆树苷、0.176 mg/mL 木犀草素、0.080 mg/mL 芹菜素、0.034 mg/mL 胡萝卜苷和 0.062 mg/mL β -谷甾醇的混合贮备液。精密吸取贮备液, 用 70%甲醇溶液定量稀释 20 倍, 摇匀, 制成含蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、新西兰牡荆苷、忍冬苷、木犀草素-7-*O*-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹菜素、胡萝卜苷和 β -谷甾醇的混合对照品溶液, 质量浓度依次为 9.60、7.70、15.50、2.30、19.90、36.50、22.70、8.80、4.00、1.70、3.10 μ g/mL。

2.3 色谱条件

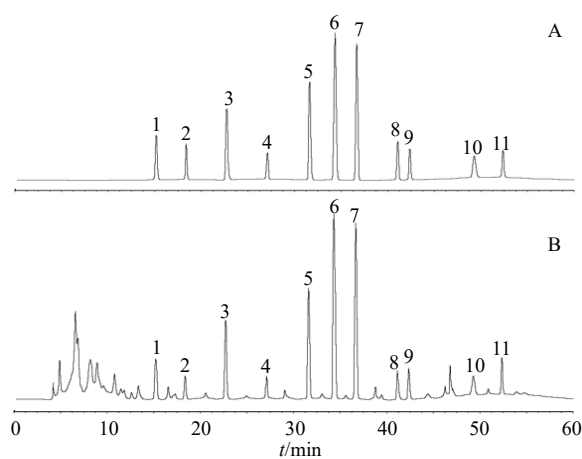
Venusil ASB C₁₈ 色谱柱, 柱温 30 $^{\circ}$ C; 检测波长

258 nm (检测蕨素 B、蕨素 Z 和蕨素 C 3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷), 检测波长 350 nm (检测新西兰牡荆苷、忍冬苷、木犀草素-7-*O*-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素和芹菜素), 检测波长 210 nm (检测胡萝卜苷和 β -谷甾醇); 流动相为 0.2%磷酸-乙腈 (B), 梯度洗脱程序: 0~13 min, 12.0% B; 13~25 min, 12.0%~20.0% B; 25~44 min, 20.0%~49.0% B; 44~55 min, 49.0%~86.0% B; 55~60 min, 86.0%~12.0% B; 体积流量 1.0 mL/min, 进样量 10 μ L。精密吸取供试品溶液和混合对照品溶液在以上条件下进样, 结果指标成分色谱峰峰形较好, 与相邻色谱峰分离度符合《中国药典》附录规定, 理论板数按各成分计均大于 5 500 (图 1)。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系考察 精密量取“2.2”项下混合贮备液 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mL, 分别置于 20 mL 量瓶中, 加 70%甲醇溶液定容, 摇匀。分别进样, 以 11 个对照品质量浓度与相应的峰面积进行线性回归^[18], 回归结果见表 2。

2.4.2 精密度、稳定性及重复性试验 取凤尾草 (S1) 适量, 按“2.1”项步骤制备供试品溶液 1 份, 连续进样 6 次, 采集峰面积, 结果蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-*O*- β -*D*-葡萄糖苷、新西兰牡荆苷、忍冬苷、木犀草素-7-*O*-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹



1-蕨素 B; 2-蕨素 Z; 3-蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷; 4-新西兰牡荆苷; 5-忍冬苷; 6-木犀草素-7-O-葡萄糖苷; 7-野漆树苷; 8-木犀草素; 9-芹菜素; 10-胡萝卜苷; 11-β-谷甾醇。
1-pterosin B; 2-pterosin Z; 3-pterosin C 3-O-β-D-glucoside; 4-vicenin-2; 5-lonicerin; 6-luteolin-7-O-glucoside; 7-rhoifolin; 8-luteolin; 9-apigenin; 10-daucosterol; 11-β-sitosterol.

图 1 对照品 (A) 和供试品 (B) 溶液高效液相色谱图
Fig. 1 HPLC chromatograms of reference substance (A) and test substance (B)

菜素、胡萝卜苷、β-谷甾醇峰面积的 RSD 依次为 1.28%、1.42%、1.23%、1.64%、1.15%、0.97%、1.06%、1.37%、1.51%、1.67%和 1.59%，表明仪器精密度能满足检测要求。取凤尾草 (S1) 适量，制成供试品溶液，于 0、6、12、18、24、36 h 进样检测，采集峰面积，结果蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷、新西兰牡荆苷、忍冬苷、木犀草素-7-O-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹菜素、胡萝卜苷、β-谷甾醇峰面积的 RSD 依次为 1.52%、1.67%、1.56%、1.81%、1.47%、1.38%、1.41%、1.64%、1.73%、1.85%和 1.76%，表明在 36 h 内凤尾草供试品溶液稳定。取凤尾草 (S1) 6 份，分别按“2.1”项方法制成供试品溶液，进样，采集峰面积，计算蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷、新西兰牡荆苷、忍冬苷、木犀草素-7-O-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹菜素、胡萝卜苷、β-谷甾醇含量，结果其 RSD 依次为 1.63%、1.86%、1.71%、1.87%、1.65%、1.49%、1.53%、1.69%、1.73%、1.97%和 1.81%，表明方法重复性良好。

表 2 各成分回归方程、线性范围及相关系数

Table 2 Regression equations, linear ranges and correlation coefficients of various constituents

成分	回归方程	线性范围/(μg·mL ⁻¹)	R ²
蕨素 B	$Y=1.005\ 6\times 10^6 X-838.9$	0.96~48.00	0.999 6
蕨素 Z	$Y=7.821\ 9\times 10^5 X+1\ 169.5$	0.77~38.50	0.999 3
蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷	$Y=1.107\ 0\times 10^6 X-967.3$	1.55~77.50	0.999 7
新西兰牡荆苷	$Y=7.117\ 1\times 10^5 X+424.9$	0.23~11.50	0.999 4
忍冬苷	$Y=1.287\ 2\times 10^6 X-2\ 149.8$	1.99~99.50	0.999 6
木犀草素-7-O-葡萄糖苷	$Y=1.212\ 8\times 10^6 X+697.7$	3.65~182.50	0.999 3
野漆树苷	$Y=1.449\ 0\times 10^6 X+1\ 835.8$	2.27~113.50	0.999 4
木犀草素	$Y=9.051\ 0\times 10^5 X-646.8$	0.88~44.00	0.999 6
芹菜素	$Y=9.388\ 1\times 10^5 X+2670.4$	0.40~20.00	0.999 4
胡萝卜苷	$Y=5.984\ 6\times 10^5 X+475.1$	0.17~8.50	0.999 5
β-谷甾醇	$Y=8.542\ 9\times 10^5 X-433.6$	0.31~15.50	0.999 3

2.4.3 加样回收率试验 取蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷、新西兰牡荆苷、忍冬苷、木犀草素-7-O-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹菜素、胡萝卜苷、β-谷甾醇含量已知的凤尾草 (S1) 9 份，每份约 0.3 g，精密称定，分别按相当于样品中各成分含量的 80%、100%、120%精密加入混合对照品溶液 (含 0.103 mg/mL 蕨素 B、0.072 mg/mL 蕨素 Z、0.201 mg/mL 蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷、0.023

mg/mL 新西兰牡荆苷、0.281 mg/mL 忍冬苷、0.517 mg/mL 木犀草素-7-O-葡萄糖苷、0.362 mg/mL 野漆树苷、0.086 mg/mL 木犀草素、0.043 mg/mL 芹菜素、0.018 mg/mL 胡萝卜苷和 0.034 mg/mL β-谷甾醇)，再按“2.1”项方法制成供试品溶液，进样并采集各成分峰面积，计算 11 种成分的平均加样回收率均在 96.89%~100.10%，RSD 均<2.0%，表明该方法准确度高。

2.5 相对校正因子 (*f*) 的测定

2.5.1 *f* 的测定 精密吸取“2.4.1”项 6 个混合对照品溶液各 10 μL, 进样, 采集峰面积。以木犀草素为内参物, 按照公式 (1) 分别计算蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷、新西兰牡荊苷、忍冬苷、木犀草素-7-*O*-葡萄糖苷、野漆树苷、芹菜素、胡萝卜苷、β-谷甾醇的 *f* 值, 结果见表 3。

$$f=\rho_s\times A_i/\rho_i\times A_s^{[19]} \tag{1}$$

ρ 和 A 依次代表相质量浓度和峰面积, s 和 i 分别代表内参物和其他待测成分。

2.5.2 不同色谱仪和不同色谱柱对 *f* 的影响 精密吸取“2.2”项下混合对照品溶液, 分别考察 Venusil ASB C₁₈ 柱、CenturySIL C₁₈ 柱和 YMC Pro C₁₈ 柱在 H-Class 型和 LC-10AT 型 HPLC 仪运行时各成分 *f* 值变化情况, 结果见表 4。

表 3 以木犀草素为内参物的相对校正因子
Table 3 Relative correction factors with luteolin as internal reference

混合对照品 溶液	<i>f</i>									
	蕨素 B	蕨素 Z	蕨素 C 3- <i>O</i> -β- <i>D</i> -葡萄糖苷	新西兰牡荊苷	忍冬苷	木犀草素-7- <i>O</i> -葡萄糖苷	野漆树苷	芹菜素	胡萝卜苷	β-谷甾醇
1	0.885 3	1.116 0	0.816 7	1.229 3	0.695 5	0.716 1	0.605 5	0.924 8	1.464 2	1.032 0
2	0.909 0	1.138 4	0.817 0	1.265 4	0.710 9	0.739 3	0.623 6	0.938 7	1.507 0	1.062 8
3	0.914 0	1.132 5	0.833 7	1.260 6	0.705 2	0.732 9	0.620 1	0.932 3	1.499 8	1.046 6
4	0.904 1	1.141 5	0.821 0	1.253 1	0.706 3	0.740 1	0.620 1	0.944 8	1.492 2	1.051 0
5	0.892 6	1.174 9	0.808 9	1.280 1	0.699 7	0.758 4	0.629 1	0.971 8	1.508 2	1.076 9
6	0.900 9	1.154 3	0.818 6	1.269 9	0.703 5	0.744 7	0.623 9	0.961 5	1.511 1	1.057 7
平均值	0.901 0	1.142 9	0.819 3	1.259 7	0.703 5	0.738 6	0.620 4	0.945 7	1.497 1	1.054 5
RSD/%	1.18	1.76	0.99	1.39	0.77	1.88	1.29	1.89	1.17	1.45

表 4 不同色谱仪和不同色谱柱对 *f* 值的影响
Table 4 Effects of different instruments and different columns on derermination of *f*

仪器	色谱柱	<i>f</i>									
		蕨素 B	蕨素 Z	蕨素 C 3- <i>O</i> -β- <i>D</i> -葡萄糖苷	新西兰牡荊苷	忍冬苷	木犀草素-7- <i>O</i> -葡萄糖苷	野漆树苷	芹菜素	胡萝卜苷	β-谷甾醇
H-Class	Venusil ASB C ₁₈	0.902 1	1.140 7	0.818 2	1.261 3	0.704 2	0.737 1	0.619 2	0.944 8	1.499 6	1.053 4
	CenturySIL C ₁₈	0.903 7	1.153 9	0.803 4	1.263 9	0.708 1	0.741 9	0.623 1	0.953 7	1.503 2	1.062 7
	YMC Pro C ₁₈	0.913 5	1.174 2	0.832 9	1.281 6	0.711 6	0.752 2	0.628 5	0.972 4	1.512 4	1.075 8
LC-10AT	Venusil ASB C ₁₈	0.884 6	1.126 3	0.807 6	1.227 4	0.694 7	0.720 5	0.604 7	0.926 1	1.463 7	1.031 1
	CenturySIL C ₁₈	0.896 2	1.136 2	0.813 7	1.236 2	0.703 9	0.723 1	0.613 0	0.936 8	1.473 1	1.049 3
	YMC Pro C ₁₈	0.902 7	1.159 1	0.829 4	1.259 3	0.706 4	0.748 2	0.623 9	0.962 7	1.500 8	1.067 8
平均值		0.900 5	1.148 4	0.817 5	1.255 0	0.704 8	0.737 2	0.618 7	0.949 4	1.492 1	1.056 7
RSD/%		1.06	1.51	1.44	1.58	0.81	1.76	1.39	1.79	1.28	1.49

2.5.3 不同体积流量和不同柱温对 *f* 值的影响 精密吸取“2.2”项下混合对照品溶液, 运用 Venusil ASB C₁₈ 柱和 H-Class 型色谱仪, 考察不同体积流量 (0.8、1.0、1.2 mL/min)、柱温 (25、30、35 ℃) 运行时各成分 *f* 值的变化情况, 结果见表 5。

2.6 色谱峰相对保留时间 (*t_R*) 的计算

记录“2.5.2”项蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷、新西兰牡荊苷、忍冬苷、木犀草素-

7-*O*-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹菜素、胡萝卜苷、β-谷甾醇 HPLC 色谱峰的保留时间, 采用相对保留时间法, 以木犀草素为参照物, 计算蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-*O*-β-*D*-葡萄糖苷、新西兰牡荊苷、忍冬苷、木犀草素-7-*O*-葡萄糖苷、野漆树苷、芹菜素、胡萝卜苷、β-谷甾醇与木犀草素的相对保留时间值, 对色谱峰进行定位, 考察不同 HPLC 仪和不同色谱柱对 *t* 值的影响, 结果见表 6。

表 5 不同体积流量和不同柱温对 f 值的影响
Table 5 Effects of different flow rate and different column temperature on derermination of f

考察项目		f									
		蕨素 B	蕨素 Z	蕨素 C 3- O - β -D-葡萄糖苷	新西兰牡荊苷	忍冬苷	木犀草素-7- O -葡萄糖苷	野漆树苷	芹菜素	胡萝卜苷	β -谷甾醇
体积流量/ (mL·min ⁻¹)	0.8	0.881 6	1.123 9	0.813 7	1.236 4	0.701 3	0.726 9	0.613 1	0.931 7	1.462 5	1.037 2
	1.0	0.900 2	1.141 5	0.817 9	1.259 1	0.702 6	0.739 4	0.621 3	0.946 2	1.495 8	1.052 9
	1.2	0.912 7	1.167 4	0.834 1	1.274 9	0.711 2	0.753 3	0.625 7	0.965 8	1.506 4	1.068 3
	平均值	0.898 2	1.144 3	0.821 9	1.256 8	0.705 0	0.739 9	0.620 0	0.947 9	1.488 2	1.052 8
	RSD/%	1.74	1.91	1.31	1.54	0.76	1.78	1.03	1.81	1.54	1.48
柱温/℃	25	0.913 3	1.171 6	0.834 9	1.275 2	0.713 4	0.749 9	0.631 1	0.967 3	1.506 7	1.075 2
	30	0.901 5	1.143 4	0.819 6	1.258 7	0.702 1	0.736 9	0.621 7	0.946 7	1.496 2	1.055 7
	35	0.883 4	1.130 7	0.807 5	1.237 3	0.698 2	0.724 6	0.613 5	0.932 1	1.473 4	1.039 6
	平均值	0.899 4	1.148 6	0.820 7	1.257 1	0.704 6	0.737 1	0.622 1	0.948 7	1.492 1	1.056 8
	RSD/%	1.67	1.82	1.67	1.51	1.12	1.72	1.42	1.86	1.14	1.69

表 6 不同色谱仪和不同色谱柱对相对保留时间的影响
Table 6 Effects of different instruments and different columns on derermination of relative retention time

仪器	色谱柱	t_R									
		蕨素 B	蕨素 Z	蕨素 C 3- O - β -D-葡萄糖苷	新西兰牡荊苷	忍冬苷	木犀草素-7- O -葡萄糖苷	野漆树苷	芹菜素	胡萝卜苷	β -谷甾醇
H-Class	Venusil ASB C ₁₈	0.368 7	0.447 0	0.553 0	0.658 9	0.770 7	0.836 0	0.892 6	1.030 5	1.200 3	1.275 8
	CenturySIL C ₁₈	0.372 4	0.452 6	0.559 4	0.667 1	0.776 4	0.842 9	0.897 4	1.039 4	1.203 5	1.264 2
	YMC Pro C ₁₈	0.379 3	0.461 1	0.568 2	0.675 8	0.792 3	0.848 3	0.902 6	1.048 2	1.227 9	1.293 4
LC-10AT	Venusil ASB C ₁₈	0.361 9	0.439 8	0.549 7	0.642 5	0.761 5	0.821 1	0.882 3	1.015 9	1.183 6	1.261 5
	CenturySIL C ₁₈	0.367 2	0.445 3	0.552 5	0.659 3	0.769 1	0.830 5	0.883 9	1.021 6	1.183 9	1.270 9
	YMC Pro C ₁₈	0.378 5	0.457 9	0.563 1	0.670 6	0.774 9	0.843 7	0.894 6	1.038 2	1.215 2	1.284 6
	平均值	0.371 3	0.450 6	0.557 7	0.662 4	0.774 2	0.837 1	0.892 2	1.032 3	1.202 4	1.275 1
	RSD/%	1.82	1.79	1.28	1.77	1.33	1.20	0.88	1.17	1.45	0.96

2.7 18 批不同产地凤尾草的检测

取按“2.1”项流程制成的凤尾草样品(S1~S18)供试品溶液(每批制备3份),进样并采集峰面积,运用外标法(ESM)计算样品中蕨素B、蕨素Z、蕨素C 3- O - β -D-葡萄糖苷、新西兰牡荊苷、忍冬苷、木犀草素-7- O -葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹菜素、胡萝卜苷、 β -谷甾醇的含量,再利用一测多评(QAMS)法,借助“2.5.1”项中 f 的均值,以木犀草素为参照物,计算蕨素B、蕨素Z、蕨素C 3- O - β -D-葡萄糖苷、新西兰牡荊苷、忍冬苷、木犀草素-7- O -葡萄糖苷、野漆树苷、芹菜素、胡萝卜苷、 β -谷甾醇的含量,再运用SPSS26.0统计软件中独立样本 t 检验方法对各组分外标法(ESM)与QAMS方法所得数据进行分析,

结果显示2种方法所得含量比较接近($P>0.05$)。结果见表7。批次间11个成分含量均有波动。

2.8 醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测

醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分分别参照《中国药典》2020年版四部通则2201浸出物测定法、2302灰分测定法进行测定^[20]。结果见表8。

2.9 化学识别模式

将18批凤尾草中11个成分QAMS含量、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测数据导入SIMCA 14.1软件,对18×14矩阵数据进行主成分分析,结果提取出2个主成分,同时18批凤尾草被分为3组,且所有检测数据无异常(所有数据点均在95%置信区间内)(图2)。在此基础上进行正交偏最

表 7 ESM 和 QAMS 检测凤尾草中 11 个成分含量结果 (n = 3)
Table 7 Contents of 11 components by QAMS and ESM in *P. multifida* (n = 3)

编号	木犀草/(mg·g ⁻¹)	蕨素 B/(mg·g ⁻¹)		蕨素 Z/(mg·g ⁻¹)		蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷/(mg·g ⁻¹)		新西兰牡荆苷/(mg·g ⁻¹)		忍冬苷/(mg·g ⁻¹)	
	ESM	ESM	QAMS	ESM	QAMS	ESM	QAMS	ESM	QAMS	ESM	QAMS
S1	0.283	0.341	0.332	0.238	0.232	0.685	0.667	0.076	0.077	0.929	0.903
S2	0.339	0.310	0.302	0.213	0.219	0.794	0.772	0.084	0.082	0.847	0.831
S3	0.342	0.349	0.340	0.154	0.150	0.713	0.695	0.087	0.085	0.961	0.939
S4	0.281	0.308	0.317	0.186	0.181	0.718	0.739	0.104	0.102	0.938	0.923
S5	0.311	0.334	0.325	0.201	0.206	0.823	0.801	0.093	0.091	0.867	0.891
S6	0.330	0.332	0.341	0.180	0.175	0.852	0.836	0.095	0.097	0.991	0.987
S7	0.294	0.308	0.300	0.165	0.161	0.697	0.683	0.108	0.105	0.935	0.918
S8	0.269	0.255	0.262	0.143	0.139	0.591	0.576	0.053	0.054	0.719	0.704
S9	0.214	0.296	0.288	0.154	0.152	0.573	0.589	0.063	0.062	0.761	0.776
S10	0.261	0.277	0.270	0.171	0.174	0.619	0.603	0.066	0.065	0.798	0.779
S11	0.297	0.289	0.282	0.136	0.133	0.590	0.574	0.059	0.060	0.731	0.742
S12	0.276	0.275	0.272	0.119	0.122	0.568	0.556	0.048	0.049	0.701	0.719
S13	0.263	0.431	0.419	0.268	0.261	1.085	1.059	0.136	0.133	1.115	1.087
S14	0.257	0.426	0.438	0.283	0.275	0.997	0.983	0.142	0.138	1.159	1.135
S15	0.248	0.423	0.411	0.281	0.287	1.041	1.022	0.125	0.128	1.161	1.158
S16	0.239	0.458	0.449	0.332	0.326	1.074	1.096	0.146	0.143	1.197	1.180
S17	0.230	0.436	0.429	0.308	0.300	0.965	0.942	0.125	0.123	1.129	1.111
S18	0.224	0.419	0.425	0.252	0.247	0.915	0.903	0.113	0.110	1.165	1.188
P 值	—	0.870			0.909		0.852		0.918		0.896

编号	野漆树苷/(mg·g ⁻¹)		芹菜/(mg·g ⁻¹)		胡萝卜苷/(mg·g ⁻¹)		木犀草素-7-O-葡萄糖苷/(mg·g ⁻¹)		β-谷甾醇/(mg·g ⁻¹)	
	ESM	QAMS	ESM	QAMS	ESM	QAMS	ESM	QAMS	ESM	QAMS
S1	1.218	1.184	0.147	0.151	0.059	0.058	1.737	1.689	0.112	0.109
S2	1.176	1.146	0.179	0.174	0.067	0.066	1.996	1.940	0.127	0.124
S3	1.203	1.211	0.189	0.186	0.071	0.069	1.896	1.880	0.130	0.127
S4	1.349	1.311	0.199	0.194	0.071	0.073	1.859	1.823	0.114	0.117
S5	1.261	1.242	0.217	0.211	0.062	0.063	2.011	2.063	0.114	0.111
S6	1.176	1.146	0.179	0.174	0.067	0.066	1.996	1.940	0.127	0.124
S7	1.203	1.211	0.189	0.186	0.071	0.069	1.896	1.880	0.130	0.127
S8	1.129	1.111	0.176	0.181	0.063	0.062	2.091	2.053	0.134	0.131
S9	1.016	1.034	0.161	0.157	0.059	0.058	1.998	1.946	0.114	0.117
S10	0.998	0.976	0.085	0.087	0.052	0.051	1.501	1.460	0.162	0.158
S11	1.059	1.034	0.136	0.133	0.055	0.056	1.684	1.638	0.154	0.151
S12	1.178	1.145	0.149	0.145	0.049	0.050	1.644	1.598	0.137	0.134
S13	1.024	1.007	0.126	0.123	0.079	0.077	1.592	1.575	0.151	0.155
S14	0.953	0.940	0.096	0.094	0.054	0.053	1.561	1.518	0.159	0.163
S15	1.501	1.517	0.143	0.139	0.049	0.048	2.302	2.349	0.091	0.093
S16	1.576	1.609	0.165	0.169	0.046	0.045	2.349	2.293	0.101	0.098
S17	1.473	1.451	0.121	0.118	0.044	0.043	2.553	2.505	0.092	0.090
S18	1.605	1.577	0.150	0.146	0.038	0.039	2.471	2.425	0.086	0.084
P 值	0.827		0.859		0.947		0.793		0.890	

表 8 凤尾草中醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分 (n = 2)
Table 8 Alcohol-soluble extractive, total ash and acid-insoluble ash in *P. multifida* (n = 2)

编号	醇溶性浸出物/%	总灰分/%	酸不溶性灰分/%	编号	醇溶性浸出物/%	总灰分/%	酸不溶性灰分/%	编号	醇溶性浸出物/%	总灰分/%	酸不溶性灰分/%
S1	19.0	11.8	4.3	S7	20.3	9.1	3.8	S13	23.6	7.1	2.4
S2	18.6	8.1	5.0	S8	16.5	15.8	8.7	S14	24.1	7.9	3.8
S3	19.7	10.9	4.8	S9	17.9	14.2	9.5	S15	24.9	7.4	2.3
S4	18.2	9.6	6.5	S10	16.3	13.4	7.2	S16	23.8	7.3	3.1
S5	19.3	8.0	5.9	S11	15.7	15.7	8.9	S17	24.3	7.7	2.5
S6	22.0	8.2	4.3	S12	15.8	15.3	8.7	S18	20.2	8.5	2.6

小二乘-判别分析 (orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA), 得分图见图 3, 建立的模型参数 $R^2_X=0.929$ 、 $R^2_Y=0.872$ 、 $Q^2=0.810$, 说明建立的模型有较好的预测能力^[13]。变量重要性投影 (variable importance in projection, VIP) 值是筛选差异性成分的重要指标, 成分的 VIP 值越大, 表明该成分对组间差异的影响越大^[13, 21]。通过分析 14 个变量的 VIP 值, 以 1 为 VIP 的阈值筛选出木犀草素-7-O-葡萄糖苷野漆树苷、蕨素 C 3-O- β -D-葡萄糖苷、忍冬苷、木犀草素和芹菜素可作为差异性成分, 对不同产地凤尾草质量影响较大 (图 4)。

2.10 构建加权 TOPSIS 与 GRA 融合模型的凤尾草质量评价

加权 TOPSIS 法可对不同量纲的多个指标进行统一评价, 结果更科学直观。GRA 也可将不同量纲的多个变时进行统一评价, 可利用较少的数

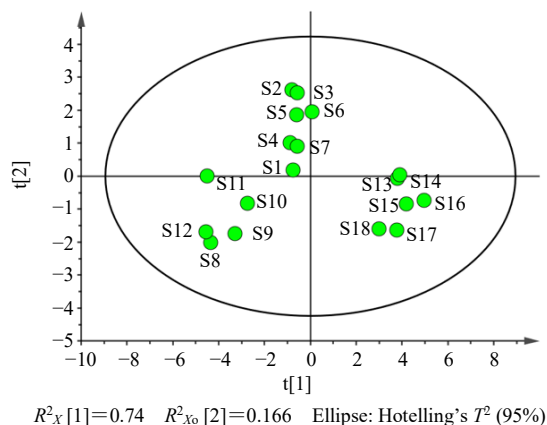


图 2 18 批凤尾草的 PCA 得分平面图

Fig. 2 PCA score plot for 18 batches of *P. multifida*

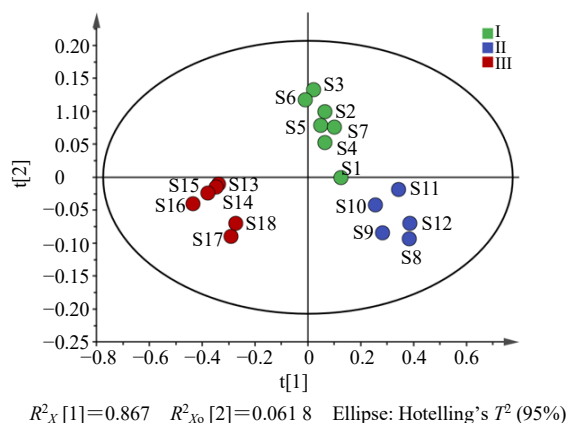


图 3 18 批凤尾草样品 OPLS-DA 得分平面图

Fig. 3 OPLS-DA score plot for 18 batches of *P. multifida*

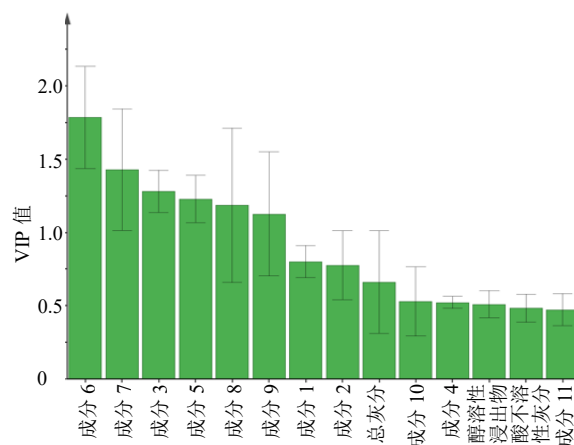


图 4 凤尾草中各变量的 VIP 图

Fig. 4 VIP diagram of each variable in *P. multifida*

据信息查找其中的规律, 区分不同指标对整体的影响, 评价结果避免了主观性。现将化学识别模式中各变量的 VIP 值作为权重融入到加权 TOPSIS 法中, 再将加权 TOPSIS 法与 GRA 融为一体利用综合相对关联度的大小评价 18 批不同产地凤尾草的质量。

2.10.1 加权 TOPSIS 法 加权 TOPSIS 法首先对各变量的不同量纲数据进行归一化处理^[22], 再以各变量的 VIP 值为权重, 与处理后数据相乘建立加权决策矩阵, 最后计算各变量与最优的欧式距离 (r_{ib})、与最劣的欧式距离 (r_{is})。18 批凤尾草中的蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-O- β -D-葡萄糖苷、新西兰牡荆苷、忍冬苷、木犀草素-7-O-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹菜素、胡萝卜苷、 β -谷甾醇、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分属于不同的量纲, 分别使用公式对原始数据进行归一化处理, 归一后数值 (Y_{ij}) 结果见表 9。各变量与最优的欧式距离 (D_i^+)、与最劣的欧式距离 (D_i^-) 见表 10。

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

$$Y_{ij} = \frac{\max(x_j) - X_{ij}}{\max(x_j) - \min(x_j)} \quad (3)$$

2.10.2 GRA 分析 GRA 分析先对不同量纲的原始数据进行标准处理^[16], 处理后得到最优、最差参考序列, 再计算各变量相对于最优、最差参考序列关联系数、被评价对象相对于最优参考序列的关联度 (R_{ib})、被评价对象相对于最差参考序列的关联度 (R_{is}), 结果见表 11。

表 9 数据归一化处理结果
Table 9 Results of data normalization

编号	Y_{ij}												
	赭素 B	赭素 Z	赭素 C 3-O- β -D-葡萄糖苷	新西兰牡荆苷	忍冬苷	木犀草素-7-O-葡萄糖苷	野漆树苷	木犀草素	芹菜素	胡萝卜苷	β -谷甾醇	醇溶性浸出物	总灰分
S1	0.374	0.539 2	0.205 6	0.297 9	0.411 2	0.219 1	0.364 7	0.539 1	0.516	0.547 6	0.316 5	0.358 7	0.459 8
S2	0.213	0.475 5	0.400 0	0.351 1	0.262 4	0.347 4	0.554 6	0.976 6	0.862	0.904 8	0.417 7	0.315 2	0.885 1
S3	0.417	0.137 3	0.257 4	0.383 0	0.485 5	0.577 0	0.451 4	1.000 0	1.000	0.666 7	0.341 8	0.434 8	0.563 2
S4	0.294	0.289 2	0.338 9	0.563 8	0.452 5	0.459 3	0.307 9	0.523 4	0.701	0.738 1	0.506 3	0.271 7	0.712 6
S5	0.336	0.411 8	0.453 7	0.446 8	0.386 4	0.401 9	0.405 1	0.757 8	0.798	0.809 5	0.544 3	0.391 3	0.896 6
S6	0.422	0.259 8	0.518 5	0.510 6	0.584 7	0.567 5	0.255 6	0.906 3	0.758	0.642 9	0.594 9	0.684 8	0.873 6
S7	0.203	0.191 2	0.235 2	0.595 7	0.442 1	0.465 1	0.140 5	0.625 0	0.564	0.547 6	0.417 7	0.500 0	0.770 1
S8	0.000	0.083 3	0.037 0	0.053 2	0.000 0	0.000 0	0.053 8	0.429 7	0.000	0.381 0	0.936 7	0.087 0	0.000 0
S9	0.139	0.147 1	0.061 1	0.138 3	0.148 8	0.170 3	0.140 5	0.000 0	0.371	0.500 0	0.848 1	0.239 1	0.183 9
S10	0.042	0.254 9	0.087 0	0.170 2	0.155 0	0.132 1	0.306 4	0.367 2	0.467	0.357 1	0.632 9	0.065 2	0.275 9
S11	0.107	0.053 9	0.033 3	0.117 0	0.078 5	0.110 0	0.100 1	0.648 4	0.290	1.000 0	0.898 7	0.000 0	0.011 5
S12	0.053	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.031 0	0.055 5	0.000 0	0.484 4	0.056	0.428 6	1.000 0	0.010 9	0.057 5
S13	0.839	0.681 4	0.931 5	0.893 6	0.791 3	0.850 7	0.862 5	0.382 8	0.419	0.309 5	0.113 9	0.858 7	1.000 0
S14	0.941	0.750 0	0.790 7	0.946 8	0.890 5	0.797 1	1.000 0	0.335 9	0.661	0.238 1	0.177 2	0.913 0	0.908 0
S15	0.796	0.808 8	0.863 0	0.840 4	0.938 0	1.000 0	0.763 8	0.265 6	0.250	0.190 5	0.075 9	1.000 0	0.965 5
S16	1.000	1.000 0	1.000 0	1.000 0	0.983 5	0.923 4	0.952 2	0.195 3	0.475	0.095 2	0.000 0	0.880 4	0.977 0
S17	0.893	0.872 5	0.714 8	0.787 2	0.840 9	0.684 2	0.901 3	0.125 0	0.209	0.047 6	0.240 5	0.934 8	0.931 0
S18	0.871	0.612 7	0.642 6	0.648 9	1.000 0	0.742 6	0.810 2	0.078 1	0.330	0.000 0	0.278 5	0.489 1	0.839 1

表 10 各变量与最优的距离与最劣的距离

Table 10 Distance between each variable and optimal, and worst distance

编号	D_i^+	D_i^-	编号	D_i^+	D_i^-	编号	D_i^+	D_i^-
S1	2.417 9	1.462 5	S7	2.315 8	1.675 5	S13	1.242 1	2.907 5
S2	2.028 2	2.142 5	S8	3.479 3	0.718 2	S14	1.165 4	2.982 8
S3	1.892 4	2.283 6	S9	3.164 0	0.799 8	S15	1.433 3	3.001 3
S4	2.124 4	1.748 4	S10	2.927 1	0.997 6	S16	1.320 7	3.213 6
S5	1.960 4	1.989 3	S11	3.154 4	1.115 8	S17	1.671 7	2.666 6
S6	1.785 0	2.235 6	S12	3.436 4	0.792 4	S18	1.693 8	2.618 8

表 11 最优、最差参考序列关联度

Table 11 Optimal and worst reference sequence correlation degree

编号	R_{ib}	R_{is}	编号	R_{ib}	R_{is}	编号	R_{ib}	R_{is}
S1	0.804 4	0.993 6	S7	0.776 7	1.083 4	S13	1.061 4	0.950 8
S2	0.903 8	0.970 9	S8	0.844 7	1.323 7	S14	1.173 8	0.852 3
S3	0.928 3	0.943 0	S9	0.854 6	1.192 8	S15	1.114 1	0.962 6
S4	0.832 2	0.964 6	S10	0.785 0	1.117 0	S16	1.269 4	0.911 1
S5	0.859 5	0.956 3	S11	0.909 8	1.196 0	S17	1.067 3	0.977 4
S6	0.880 2	0.978 8	S12	0.833 5	1.354 1	S18	0.995 6	0.991 8

2.10.3 加权 TOPSIS 法与 GRA 融合 对各变量与最优、最劣的欧式距离和最优、最差参考序列关联度进行无量纲化处理, 计算融合无量纲化后的欧氏贴近度(d_i^+ 、 d_i^-)和灰色关联度(r_{ib} 、 r_{is}), 再利用公式计算融合无量纲化后的欧氏距离(E_i^+)和灰色关联度(其中 $\alpha = \beta = 0.5$), 最后采用公式计算综合相对贴近度(γ_i)。

$$E_i^+ = \alpha d_i^- + \beta r_{ib} \quad (4)$$

$$E_i^- = \alpha d_i^+ + \beta r_{is} \quad (5)$$

$$\gamma_i = \frac{E_i^+}{E_i^+ + E_i^-} \quad (6)$$

γ_i 越大代表样品质量越好。根据 γ_i 值对样品质量进行排序(表 12)。

表 12 18 批凤尾草样品的 d_i^+ 、 d_i^- 、 r_{ib} 、 r_{is} 、 E_i^+ 、 E_i^- 、 γ_i
Table 12 Result of d_i^+ , d_i^- , r_{ib} , r_{is} , E_i^+ , E_i^- , γ_i of 18 batches of *P. multifida*

编号	d_i^+	d_i^-	r_{ib}	r_{is}	E_i^+	E_i^-	γ_i	排序
S1	0.694 9	0.455 1	0.633 7	0.733 8	0.544 4	0.714 4	0.432 5	13
S2	0.582 9	0.666 7	0.712 0	0.717 0	0.689 4	0.650 0	0.514 7	9
S3	0.543 9	0.710 6	0.731 3	0.696 4	0.721 0	0.620 2	0.537 6	7
S4	0.610 6	0.544 1	0.655 6	0.712 4	0.599 9	0.661 5	0.475 6	11
S5	0.563 4	0.619 0	0.677 1	0.706 2	0.648 1	0.634 8	0.505 2	10
S6	0.513 0	0.695 7	0.693 4	0.722 8	0.694 6	0.617 9	0.529 2	8
S7	0.665 6	0.521 4	0.611 9	0.800 1	0.566 7	0.732 9	0.436 1	12
S8	1.000 0	0.223 5	0.665 4	0.977 5	0.444 5	0.988 8	0.310 1	18
S9	0.909 4	0.248 9	0.673 2	0.880 9	0.461 1	0.895 2	0.340 0	16
S10	0.841 3	0.310 4	0.618 4	0.824 9	0.464 4	0.833 1	0.357 9	15
S11	0.906 6	0.347 2	0.716 7	0.883 2	0.532 0	0.894 9	0.372 8	14
S12	0.987 7	0.246 6	0.656 6	1.000 0	0.451 6	0.993 9	0.312 4	17
S13	0.357 0	0.904 7	0.836 1	0.702 2	0.870 4	0.529 6	0.621 7	3
S14	0.335 0	0.928 2	0.924 7	0.629 4	0.926 5	0.482 2	0.657 7	1
S15	0.412 0	0.933 9	0.877 7	0.710 9	0.905 8	0.561 5	0.617 3	4
S16	0.379 6	1.000 0	1.000 0	0.672 8	1.000 0	0.526 2	0.655 2	2
S17	0.480 5	0.829 8	0.840 8	0.721 8	0.835 3	0.601 2	0.581 5	5
S18	0.486 8	0.814 9	0.784 3	0.732 4	0.799 6	0.609 6	0.567 4	6

由表 12 可知 18 批凤尾草样品综合相对贴近度为 0.310 1~0.657 7, 证明不同产地凤尾草样品质量存在显著差异。

3 讨论

预试验分别采用 70%甲醇和 100%甲醇为溶剂, 对比超声和加热回流提取结果, 发现加热回流提取时 11 个成分整体提取效果较好, 又对提取时间进行了优化, 结果以 70%甲醇加热回流提取 45 min 时, 杂质干扰最少, 11 个指标成分响应值最大, 是凤尾草供试品样品处理的最优方法。预试验还优化了流动相系统: 乙腈-0.05%磷酸溶液、乙腈-0.1%磷酸溶液、乙腈-0.2%磷酸溶液, 采用乙腈-0.2%磷酸溶液时, 混合对照品和供试品色谱图中 11 个成分的保留时间基本相同, 基线平稳、11 个成分理论板数均较高、色谱峰丰度饱满。

本实验收集 18 批凤尾草, 利用外标法和 QAMS 法同步检测了蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷、新西兰牡荆苷、忍冬苷、木犀草素-7-O-葡萄糖苷、野漆树苷、木犀草素、芹菜素、胡萝卜苷、β-谷甾醇含量, 结果所建立方法重复性和准确度良好, 仪器精密度高, 供试品溶液 36 h 内稳定。以木

犀草素为内参物时, 各成分相对校正因子在不同 HPLC 仪、色谱柱、流速和柱温条件下耐用性良好, 两种方法测定结果无明显差异。醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分结果较为稳定。表明多指标定量研究方法可用于凤尾草产品质量控制。为查找不同产地凤尾草的质量差异标志物, 采用化学模式识别对检测的 14 个变量数据进行分析, 结果 18 批不同产地凤尾草明显聚焦为 3 组, 呈现一定的产区差异。木犀草素-7-O-葡萄糖苷、野漆树苷、蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷、忍冬苷、木犀草素和芹菜素是引起凤尾草产品质量差异的主要成分。加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型 18 批凤尾草样品相对贴近度为 0.310 1~0.657 7, 其排序和分类结果与化学模式识别样品分类结果基本一致, 表明加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型可用于凤尾草整体质量优劣排序。从表 7 中 11 个成分含量测定结果来看, 福建产地凤尾草中蕨素 B、蕨素 Z、蕨素 C 3-O-β-D-葡萄糖苷、新西兰牡荆苷和忍冬苷的含量明显高于其他产地; 浙江产地凤尾草中木犀草素-7-O-葡萄糖苷和野漆树苷的含量高于其他产地; 江西产地凤尾草中木犀草素和芹菜素含量较高, 这些指标成分差异

可能与产地土壤、海拔、气候环境等因素有关。后续将进一步扩大凤尾草产地收集范围,增加各产地样品收集批次,对同一产地不同采收时间开展研究,同时收集土壤、海拔、气候环境等关键影响因子,挖掘各定量指标与关键影响因子间的相关性,对所建立的多指标定量测定和综合质量评价方法进行进一步验证,为提升凤尾草质量控制标准和道地研究提供参考依据。

本实验建立的凤尾草多指标定量方法操作简便,准确性好。化学模式识别及加权 TOPSIS 和 GRA 融合技术评价结果直观,可作为凤尾草品质差异评价方法。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草-1 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999: 950.
- [2] 吴飞, 万仲贤, 徐元翠, 等. 大叶井口边草乙酸乙酯部位化学成分研究 [J]. 中药材, 2020, 43(6): 1368-1372.
- [3] 贵州省中药材、民族药材质量标准(2003 年版) [S]. 2003: 98.
- [4] 中华人民共和国卫生部药典委员. 中华人民共和国卫生部药品标准. 中药材(第一册) [S]. 1992: 22.
- [5] 陈钰凤, 范明, 马玉婷. 基于网络药理学的火炭母、凤尾草治疗溃疡性结肠炎的潜在机制研究 [J]. 中国中医药图书情报杂志, 2023, 47(6): 59-64.
- [6] 南莘瑶, 王立琦, 鲍光明, 等. 凤尾草提取物抗腹泻的药理学研究 [J]. 江西农业大学学报, 2020, 42(6): 1222-1230.
- [7] 南莘瑶, 王小莺. 凤尾草等中药乙醇提取物对大肠杆菌的体外抑菌试验 [A]. // 中国畜牧兽医学会兽医药理毒理学会第十四次学术讨论会论文集 [C]. 青岛: 中国畜牧兽医学会, 2017: 169-169.
- [8] 钱晶晶. 凤尾草抑菌活性成分提取及其抑菌作用的初步研究 [D]. 南昌: 江西农业大学, 2015.
- [9] 马圆媛. 蕨素类天然产物的质谱分析研究 [D]. 南昌: 江西中医药大学, 2022.
- [10] 高燕萍, 吴强, 张亚梅, 等. 凤尾草化学成分及药理活性研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2017, 45(29): 126-130.
- [11] 师洪鹏. 蕨类中药凤尾草有效成分的提取分离 [J]. 海峡药学, 2018, 30(3): 8-10.
- [12] 侯梦阳. 两种凤尾蕨属植物有效成分提取纯化、结构鉴定及其生物活性研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [13] 陈旭, 姜建双, 李德华, 等. HPLC 指纹图谱和多成分定量结合化学模式识别评价菊苣子质量 [J]. 中草药, 2024, 55(13): 4526-4534.
- [14] 阿迪拉·阿布都热西提, 戴乐, 古丽巴哈尔·达吾提, 等. HPLC 指纹图谱及化学模式识别鉴别菟丝草药材 [J]. 南开大学学报: 自然科学版, 2020, 53(5): 7-14.
- [15] 张红娟, 史银基, 罗玉琴, 等. 基于 HPLC 指纹图谱及多指标定量结合熵权 TOPSIS 法评价不同产地白屈菜药材质量 [J]. 中草药, 2024, 55(12): 4194-4203.
- [16] 林倩倩. 基于灰色关联度分析的草澄茄药材质量评价 [J]. 中国药业, 2023, 32(17): 71-75.
- [17] 吴良发, 赵雯, 刘敏, 等. 基于熵权法和灰色关联度法评价丁香饮片质量 [J]. 药物流行病学杂志, 2023, 32(8): 906-914.
- [18] 何艳, 袁志鹰, 夏新斌. HPLC 法同时测定金蝉止痒颗粒中 9 个成分的含量 [J]. 药物分析杂志, 2022, 42(8): 1363-1370.
- [19] 孟俊华, 丁婵, 彭思源, 等. 一测多评法同时测定锁阳中 7 种成分含量 [J]. 药学报, 2023, 58(9): 2763-2770.
- [20] 中国药典 [S]. 四部. 2020: 232, 234.
- [21] 王娜, 程璐, 王浩, 等. 茯神指纹图谱结合化学模式识别和多指标成分定量研究 [J]. 中草药, 2024, 55(1): 279-286.
- [22] 张娜, 翁伟锋, 魏坤盛, 等. 基于灰色关联度与 TOPSIS 融合模型对不同产地广西郁金的质量评价 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(3): 137-145.

[责任编辑 时圣明]