

# 不同产地珍珠透骨草多指标定量及化学计量学联合 CRITIC-TOPSIS 法的质量差异评价

李佳佳<sup>1</sup>, 张杏芬<sup>1</sup>, 徐增瑞<sup>1</sup>, 张 袞<sup>2</sup>, 时晓华<sup>3</sup>, 段勇涛<sup>4\*</sup>

1. 郑州市骨科医院(河南大学附属郑州市骨科医院) 药学部, 河南 郑州 450052
2. 河南省职工医院 药学部, 河南 郑州 450002
3. 郑州市骨科医院(河南大学附属郑州市骨科医院) 关节病科, 河南 郑州 450052
4. 郑州大学医学科学院, 河南 郑州 450052

**摘要:** 目的 建立不同产地珍珠透骨草 *Speranskia tuberculata* 多指标定量及质量差异评价方法。方法 采用 HPLC 法建立珍珠透骨草药材中绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、 $\beta$ -谷甾醇、豆甾醇含量检测方法, 以乙腈-0.4%磷酸为流动相, 320 nm 和 210 nm 为检测波长, 体积流量为 1.0 mL/min, 进样量 10  $\mu$ L, 柱温 30  $^{\circ}$ C, 同时检查水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分。采用 SPSS 26.0 和 SIMCA 14.1 软件对 18 批珍珠透骨草进行主成分分析(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), 结合变量重要性投影值确定质量差异标志物; 采用 CRITIC-TOPSIS 法构建珍珠透骨草综合质量评价模型。结果 经方法学考察, 各成分呈现良好的线性关系, 准确度良好。定量分析结果显示不同产地珍珠透骨草中 13 个化学成分质量分数分别为 (0.867 $\pm$ 0.198)、(0.586 $\pm$ 0.187)、(1.454 $\pm$ 0.324)、(0.347 $\pm$ 0.070)、(8.262 $\pm$ 1.486)、(3.247 $\pm$ 0.547)、(2.397 $\pm$ 0.545)、(4.464 $\pm$ 0.744)、(3.224 $\pm$ 0.979)、(0.266 $\pm$ 0.101)、(1.153 $\pm$ 0.216)、(0.706 $\pm$ 0.164)、(0.079 $\pm$ 0.011) mg/g, 水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分的量分别为 (25.2 $\pm$ 6.4) %、(12.0 $\pm$ 2.5) %、(2.2 $\pm$ 1.1) %; 多元统计分析结果表明 18 批珍珠透骨草明显分为 3 类, 筛选出贡献度较大的 8 个质量差异标志物, 按贡献度依次为穗花杉双黄酮、槲皮素、山柰酚、阿魏酸、木犀草素、香叶木素、绿原酸和  $\beta$ -谷甾醇; CRITIC-TOPSIS 法分析结果显示样品 S6 (产地为江苏)、S5 (产地为河南)、S2 (产地为山东)、S4 (产地为河南)、S3 (产地为山东)、S1 (产地为山东)、S7 (产地为江苏) 的综合质量相对较好。结论 不同产地珍珠透骨草药材质量存在差异。建立的多指标定量、化学计量学及 CRITIC-TOPSIS 法为完善珍珠透骨草质量评价体系提供了实验依据。

**关键词:** 珍珠透骨草; 高效液相色谱法; 化学计量学; 绿原酸; 对香豆酸; 阿魏酸; 香草酸; 穗花杉双黄酮; 香叶木素; 木犀草素; 山柰酚; 槲皮素; 忍冬苷; 芦丁;  $\beta$ -谷甾醇; 豆甾醇; CRITIC-TOPSIS 法; 综合评价

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2026)02-0665-10

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2026.02.025

## Quality difference evaluation of *Speranskia tuberculata* from different producing area by multi-index quantification and chemometrics combined with CRITIC-TOPSIS method

LI Jiajia<sup>1</sup>, ZHANG Xingfen<sup>1</sup>, XU Zengrui<sup>1</sup>, ZHANG Xi<sup>2</sup>, SHI Xiaohua<sup>3</sup>, DUAN Yongtao<sup>4</sup>

1. Department of Pharmacy, Zhengzhou Orthopaedic Hospital (Zhengzhou Orthopaedic Hospital Affiliated to Henan University), Zhengzhou 450052, China
2. Department of Pharmacy, Henan General Hospital, Zhengzhou 450002, China
3. Department of Arthrology, Zhengzhou Orthopaedic Hospital (Zhengzhou Orthopaedic Hospital Affiliated to Henan University), Zhengzhou 450052, China
4. Academy of Medical Sciences, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China

**Abstract: Objective** To establish the method of multi-index quantification and quality difference evaluation of Zhenzhutougucuo (S.

收稿日期: 2025-09-24

基金项目: 河南省卫生健康委医学科攻关计划联合共建项目 (LHGJ20230771)

作者简介: 李佳佳 (1989—), 女, 主管中药师, 研究方向为中药学。Tel: (0371)67771590

\*通信作者: 段勇涛 (1989—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为药物靶向治疗。Tel: (0371)85515850 E-mail: leyr82@163.com

*tuberculata*) from different producing areas. **Methods** HPLC method was used to establish the content determination method of chlorogenic acid, *p*-coumaric acid, ferulic acid, vanillic acid, amentoflavone, diosmetin, luteolin, kaempferol, quercetin, lonicerin, rutoside,  $\beta$ -sitosterol and stigmaterol in *S. tuberculata*. The mobile phase was acetonitrile-0.4 % phosphoric acid, the flow rate was 1.0 mL/min, the detection wavelength was 320 nm and 210 nm, the injection volume was 10  $\mu$ L, and the column temperature was 30  $^{\circ}$ C, water-soluble extract, total ash and acid-insoluble ash were also examined. Principal component analysis and orthogonal partial least squares discriminant analysis were performed on 18 batches of *S. tuberculata* by SPSS 26.0 and SIMCA14.1 software, and the quality difference markers were determined by the values of variable importance for projection. The CRITIC-TOPSIS method was used to construct the comprehensive quality evaluation model of *S. tuberculata*. **Results** The methodological investigation showed that each component showed a good linear relationship and good accuracy. The results of quantitative analysis showed that the contents of 13 chemical components in *S. herba* from different habitats were ( $0.867 \pm 0.198$ ), ( $0.586 \pm 0.187$ ), ( $1.454 \pm 0.324$ ), ( $0.347 \pm 0.070$ ), ( $8.262 \pm 1.486$ ), ( $3.247 \pm 0.547$ ), ( $2.397 \pm 0.545$ ), ( $4.464 \pm 0.744$ ), ( $3.224 \pm 0.979$ ), ( $0.266 \pm 0.101$ ), ( $1.153 \pm 0.216$ ), ( $0.706 \pm 0.164$ ), ( $0.079 \pm 0.011$ ) mg/g, respectively. The contents of water-soluble extract, total ash and acid-insoluble ash were ( $25.2 \pm 6.4$ ) %, ( $12.0 \pm 2.5$ ) % and ( $2.2 \pm 1.1$ ) %, respectively. The results of multivariate statistical analysis showed that 18 batches of *S. herba* were obviously divided into three categories. Eight quality difference markers with great contribution were screened and mentioned. According to the contribution degree, they were amentoflavone, quercetin, kaempferol, ferulic acid, luteolin, diosmetin, chlorogenic acid and  $\beta$ -sitosterol. The results of CRITIC-TOPSIS analysis showed that the comprehensive quality of samples S6 (from Jiangsu), S5 (from Henan), S2 (from Shandong), S4 (from Henan), S3 (from Shandong), S1 (from Shandong) and S7 (from Jiangsu) was relatively good. **Conclusion** There are differences in the quality of *S. herba* from different producing areas. The established multi-index quantification, chemometrics and CRITIC-TOPSIS method provide experimental basis for improving the quality evaluation system of *S. tuberculata*.

**Keywords:** *Speranskia tuberculata* (Bge.) Baill.; high performance liquid chromatography; chemometrics; chlorogenic acid; *p*-coumaric acid; ferulic acid; vanillic acid; amentoflavone; diosmetin; luteolin; kaempferol; quercetin; lonicerin; rutoside;  $\beta$ -sitosterol; stigmaterol; CRITIC-TOPSIS; comprehensive evaluation

珍珠透骨草为大戟科植物地构叶 *Speranskia tuberculata* (Bge.) Baill. 的干燥全草<sup>[1]</sup>, 分布于山东、河南、江苏、甘肃、山西、陕西等省<sup>[2]</sup>, 主要含有有机酸类、黄酮类、甾醇类等<sup>[3-5]</sup>等化学成分, 具有祛风湿、通经络、活血止痛等功效, 主要用于风湿痹痛、筋骨拘挛、疮痈肿毒等病症的治疗<sup>[6-7]</sup>, 现代药理学研究表明珍珠透骨草具有抗炎、抗氧化、抑制血小板聚集等作用<sup>[8-10]</sup>, 为中医外科常用中药材。珍珠透骨草现收录于各省中药材标准<sup>[6, 11-13]</sup>, 暂未收载于《中国药典》, 现有标准均未制定含量测定项; 吕蓉<sup>[2]</sup>对珍珠透骨草进行了指纹图谱研究及所含化学成分含量测定, 但未对含量测定结果进行相关分析研究; 李慧芳等<sup>[4]</sup>以槲皮素提取率为指标, 优选了珍珠透骨草最佳提取工艺; 申鸽等<sup>[10]</sup>建立了珍珠透骨草 HPLC 指纹图谱及抗炎活性的谱效关系, 但未对所含成分进行定量分析。中药材化学成分复杂, 成分间相互协同、相互制约, 共同发挥临床疗效, 现有研究对全面评价珍珠透骨草内在质量还存在一定不足, 多指标同时定量控制有助于全面反映其整体质量。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) 为化学计量学<sup>[14]</sup>最常用的分析方法, 评价结果科学客观, 现在越来越多地用到中药材及其制剂的质量评价中<sup>[15-16]</sup>。CRITIC 法<sup>[17]</sup>运用指标的变异性 and 冲突性确定指标的信息量, 计算各指标的权重, 科学客观地评价各指标, 在中药质量评估方面多有应用。逼近理想解排序法 (technique for order preference by similarity to an ideal solution, TOPSIS) 法<sup>[18]</sup>可以对多指标变量进行综合性转换, 计算指标的综合得分从而对样品质量进行排序, 准确性高, 也越来越多地用到中药材及其制剂的质量评价中<sup>[19-20]</sup>。本研究利用 HPLC 法对全国 8 省 18 批次珍珠透骨草样品中绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇含量进行测定, 同时检测水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分的含量, 同时利用 PCA、OPLS-DA 对不同产地珍珠透骨草进行分组, 控制影响珍珠透骨草质量的主要标志性成分; 通过 CRITIC 法对 16 个指标进行客观赋权, 与 TOPSIS 法融合对不同产地珍珠透骨草进行综合质量评估, 旨在珍珠透骨草的质量评价提供新思路。

## 1 仪器与材料

### 1.1 仪器

FA305N 型分析天平 [上海菁华 (集团) 公司]; H-Class 型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); KQ 2200E 型超声仪 (昆山超声仪器有限公司)。

### 1.2 材料

采集 18 批珍珠透骨草药材, 经郑州市骨科医院药学部张杏芬副主任药师鉴定为大戟科植物地构叶 *S. tuberculata* (Bge.) Baill. 的全草, 阴干后保存, 采集地信息见表 1。对照品阿魏酸 (批号 110773-202316, 质量分数 99.3%)、香草酸 (批号 110776-202404, 质量分数 99.5%)、槲皮素 (批号 100081-202411, 质量分数 98.7%)、穗花杉双黄酮 (批号

111902-202304, 质量分数 98.2%)、山柰酚 (批号 110861-202214, 质量分数 97.4%)、香叶木素 (批号 111788-202102, 质量分数 96.4%)、木犀草素 (批号 111520-202107, 质量分数 96.3%)、绿原酸 (批号 110753-202119, 质量分数 96.3%) 和芦丁 (批号 100080-202513, 质量分数 92.8%) 购自中国食品药品检定研究院; 对香豆酸 (批号 T2863-228328, 质量分数 99.6%)、忍冬苷 (批号 TN1877-227705, 质量分数 99.8%)、 $\beta$ -谷甾醇 (批号 T2966-237691, 质量分数 99.0%) 和豆甾醇 (批号 T2967-149658, 质量分数 99.7%) 购自上海陶术生物科技有限公司; 乙腈、磷酸 (美国 Tedia 公司, 色谱纯), 其余试剂为国产分析纯。

表 1 试验用药材产地信息

Table 1 Producing area information of test medicinal materials

| 编号 | 采集地   | 采集时间    | 编号  | 采集地   | 采集时间    |
|----|-------|---------|-----|-------|---------|
| S1 | 山东平邑县 | 2024-09 | S10 | 吉林镇赉县 | 2024-09 |
| S2 | 山东东平县 | 2024-09 | S11 | 辽宁法库县 | 2024-08 |
| S3 | 山东鄄城县 | 2024-09 | S12 | 辽宁朝阳县 | 2024-08 |
| S4 | 河南太康县 | 2024-08 | S13 | 陕西佛坪县 | 2024-09 |
| S5 | 河南潢川县 | 2024-08 | S14 | 陕西横山县 | 2024-09 |
| S6 | 江苏盱眙县 | 2024-09 | S15 | 甘肃甘谷县 | 2024-08 |
| S7 | 江苏东海县 | 2024-09 | S16 | 甘肃陇西县 | 2024-08 |
| S8 | 吉林永吉县 | 2024-09 | S17 | 山西稷山县 | 2024-09 |
| S9 | 吉林通榆县 | 2024-09 | S18 | 山西绛县  | 2024-09 |

## 2 方法与结果

### 2.1 多指标含量测定

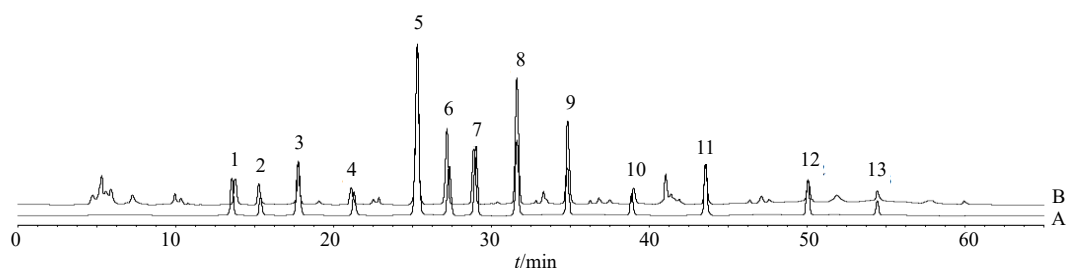
**2.1.1 色谱条件** Inertisii ODS-2 HPLC 柱 (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5  $\mu$ m), 流动相为乙腈 (A) -0.4%磷酸水溶液 (B), 梯度洗脱 (0~11 min, 13.0% A; 11~23 min, 13.0%~28.0% A; 23~46 min, 28.0%~69.0% A; 46~58 min, 69.0%~82.0% A; 58~65 min, 82.0%~13.0% A); 柱温 30  $^{\circ}$ C; 检测波长 0~46 min 在 320 nm 波长处检测绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷和芦丁, 46~65 min 在 210 nm 波长处检测  $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇; 进样量 10  $\mu$ L, 体积流量 1.0 mL/min。

**2.1.2 供试品溶液制备** 取珍珠透骨草粉末 (过四号筛) 约 0.5 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加 70%甲醇 25 mL, 称定质量, 超声 (功率 100 W、频率 40 kHz) 提取 40 min, 放至室温, 用 70%甲醇补充减失的质量, 密塞, 摇匀, 滤过, 即得。

**2.1.3 混合对照品溶液制备** 精密称取对香豆酸、

香草酸、忍冬苷、豆甾醇对照品, 用 70%甲醇溶解制成质量浓度分别为 0.178、0.106、0.084、0.028 mg/mL 的对照品贮备液 I; 精密称取绿原酸、阿魏酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、芦丁、 $\beta$ -谷甾醇对照品, 用 70%甲醇溶解制成折干折纯后质量浓度分别为 0.214、0.340、1.390、0.456、0.372、0.730、0.592、0.252、0.190 mg/mL 的对照品贮备液 II, 精密吸取对照品贮备液 I 1.0 mL、对照品贮备液 II 2.0 mL, 置 20 mL 量瓶中, 用 70%甲醇定容, 即得上述 13 个对照品质量浓度分别为 8.90、5.30、4.20、1.40、21.40、34.00、139.00、45.60、37.20、73.00、59.20、25.20、19.00  $\mu$ g/mL 的混合对照品溶液。

**2.1.4 系统适用性考察** 取混合对照品溶液和供试品 (S1) 溶液, 在 “2.1.1” 项色谱条件下检测, 供试品溶液中绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇的出峰位置与对照品一致, 分离度符合要求 (图 1)。



1-绿原酸; 2-对香豆酸; 3-阿魏酸; 4-香草酸; 5-穗花杉双黄酮; 6-香叶木素; 7-木犀草素; 8-山柰酚; 9-槲皮素; 10-忍冬苷; 11-芦丁; 12-β-谷甾醇; 13-豆甾醇。

1-chlorogenic acid; 2-*p*-coumaric acid; 3-ferulic acid; 4-vanillic acid; 5-amentoflavone; 6-diosmetin; 7-luteolin; 8-kaempferol; 9-quercetin; 10-Ionicerin; 11-rutoside; 12-β-sitosterol; 13-stigmasterol.

图 1 混合对照品 (A) 及珍珠透骨草供试品 (B) 高效液相色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms of mixed reference substances (A) and *S. herba* sample (B)

**2.1.5 线性关系考察** 精密量取混合对照品贮备液I、II各 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 和 5.0 mL, 分别用 70%甲醇定容至 6 个 20 mL 量瓶, 制得线性工作溶液。取以上溶液, 按照“2.1.1”项色谱条件进样检测, 以质量浓

度 ( $X$ ) 与峰面积 ( $Y$ ) 进行线性回归, 绘制绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、β-谷甾醇和豆甾醇的标准曲线, 计算回归方程, 结果见表 2。

表 2 13 种成分线性关系

Table 2 Linear relationships of 13 components

| 对照品    | 线性范围/( $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) | 回归方程                               | $R^2$   |
|--------|---|------------------------------------|---------|
| 绿原酸    | 1.07~53.50                                | $Y=2.402\ 5\times 10^6 X+1\ 154.3$ | 0.999 5 |
| 对香豆酸   | 0.89~44.50                                | $Y=1.588\ 1\times 10^6 X-705.2$    | 0.999 7 |
| 阿魏酸    | 1.70~85.00                                | $Y=3.401\ 4\times 10^6 X+663.7$    | 0.999 6 |
| 香草酸    | 0.53~26.50                                | $Y=1.217\ 2\times 10^6 X+941.5$    | 0.999 9 |
| 穗花杉双黄酮 | 6.95~347.50                               | $Y=4.885\ 1\times 10^6 X+436.2$    | 0.999 4 |
| 香叶木素   | 2.28~114.00                               | $Y=4.519\ 3\times 10^6 X-1\ 027.1$ | 0.999 2 |
| 木犀草素   | 1.86~93.00                                | $Y=4.087\ 6\times 10^6 X-852.9$    | 0.999 7 |
| 山柰酚    | 3.65~182.50                               | $Y=5.337\ 9\times 10^6 X+761.2$    | 0.999 5 |
| 槲皮素    | 2.96~148.00                               | $Y=4.214\ 2\times 10^6 X+534.8$    | 0.999 7 |
| 忍冬苷    | 0.42~21.00                                | $Y=1.089\ 6\times 10^6 X+680.7$    | 0.999 4 |
| 芦丁     | 1.26~63.00                                | $Y=2.825\ 4\times 10^6 X+852.1$    | 0.999 8 |
| β-谷甾醇  | 0.95~47.50                                | $Y=2.189\ 1\times 10^6 X+1\ 018.2$ | 0.999 9 |
| 豆甾醇    | 0.14~7.00                                 | $Y=6.257\ 9\times 10^5 X+439.5$    | 0.999 2 |

**2.1.6 精密度试验** 取珍珠透骨草(S1), 按“2.1.2”项方法制成供试品溶液, 重复进样 6 次, 结果绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、β-谷甾醇和豆甾醇峰面积的 RSD 依次为 1.28%、1.41%、1.15%、1.49%、0.69%、1.03%、1.16%、0.73%、0.92%、1.52%、1.22%、1.35%、1.73%。

**2.1.7 稳定性试验** 取珍珠透骨草(S1), 按“2.1.2”项方法制成供试品溶液, 室温放置, 于 0、2、4、8、12、16、24 h 进样检测, 结果绿原酸、对香豆酸、

阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、β-谷甾醇和豆甾醇峰面积的 RSD 依次为 1.44%、1.58%、1.30%、1.62%、1.04%、1.19%、1.25%、1.02%、1.13%、1.74%、1.37%、1.51%、1.79%。

**2.1.8 重复性试验** 取珍珠透骨草(S1) 6 份, 分别按“2.1.2”项方法制成供试品溶液, 进样检测, 结果绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、β-谷甾醇和豆甾醇质量分数的 RSD

依次为 1.57%、1.65%、1.32%、1.71%、1.07%、1.26%、1.33%、1.14%、1.18%、1.76%、1.43%、1.56%、1.92%。

**2.1.9 加样回收率试验** 取已测定的珍珠透骨草(S1) 9 份, 每份 0.25 g, 精密称定, 分别加入 0.8、1.0、1.2 mL 混合对照品溶液(含绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇分别为 0.227、0.121、0.384、0.078、1.951、0.704、0.512、1.089、0.892、0.064、0.286、0.182、0.021 mg/mL), 再按照“2.2”项方法制成供试品溶液, 进样, 计算绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇峰的加样回收率分别为 98.85%、

98.25%、97.92%、97.11%、100.04%、99.28%、99.44%、99.87%、99.08%、96.76%、100.11%、97.82%、97.49%; RSD 分别为 1.09%、1.65%、0.95%、1.20%、0.84%、1.04%、0.81%、0.99%、1.59%、0.75%、0.78%、1.23%、1.37%。

**2.1.10 含量测定** 按照“2.1.2”项方法制备 18 批珍珠透骨草供试品溶液, 进样测定, 记录绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇的峰面积并运用外标法计算含量, 结果见图 2; 按《中国药典》2025 年版四部<sup>[21]</sup>通则 2201 浸出物测定法和 2302 灰分测定法分别测定 18 批珍珠透骨草中水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分含量, 结果见图 3。

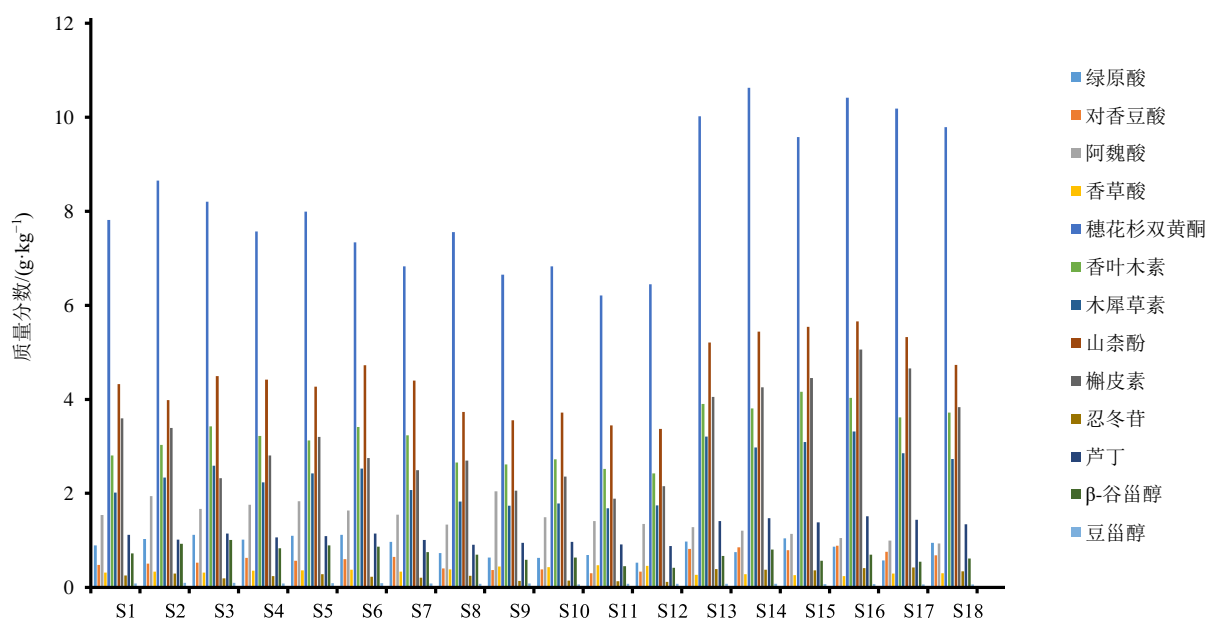


图 2 珍珠透骨草中 13 个成分含量柱状图

Fig. 2 Content histogram of 13 components in *S. tuberculata*

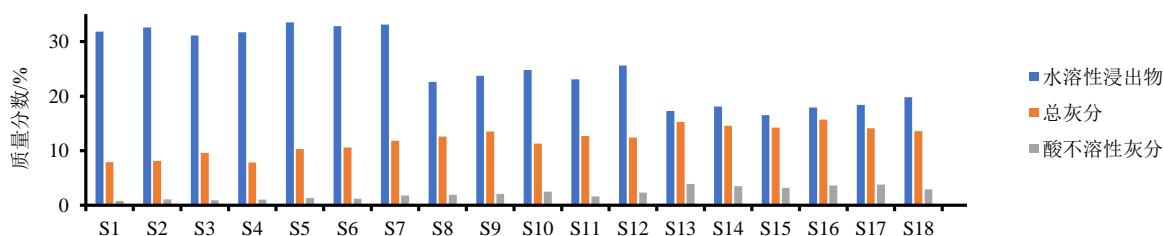


图 3 18 批样品水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分含量柱状图

Fig. 3 Histogram of water-soluble extract, total ash and acid-insoluble ash contents in 18 batches of samples

## 2.2 化学计量学分析

**2.2.1 聚类分析与PCA** 采用 SPSS 26.0 软件对 18 批珍珠透骨草中 16 个指标含量建立质量评价数据集, 采用组间联接法和平方欧式距离法绘图, 并计算 16 个指标的相关系数矩阵、特征值和方差贡献率, 对 18 批样品中 16 个指标进行降维处理。结果当欧氏距离为 10 时, 18 批珍珠透骨草可分为 3 类, 其中山东/河南/江苏为一类 (S1~S7), 吉林/辽宁为一类 (S8~S12), 陕西/甘肃为一类 (S13~S18), 具体分类情况如图 4 所示, 珍珠透骨草质量差异可能与药材产区的海拔、气候、降雨、土壤等影响因素相关。以各指标特征值 > 1 及因子的累积方差贡献率 > 85% 作为主成分提取的标准, 结果主成分 1 特征值为 10.142, 主成分 2 的特征值为 4.005。对主差的贡献率分别为 63.389% 和 25.031%, 累积方差贡献率为 88.42%。载荷的绝对值越大, 对主成分的贡献越大, 以因子载荷值的绝对值 > 0.5 的原则<sup>[22]</sup> 分析各指标对主成分 1、2 的贡献度, 结果对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分对第 1 主成分贡献较大, 绿原酸、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇对第 2 主成分贡献较大 (图 5)。

**2.2.2 OPLS-DA** 将 18 批珍珠透骨草中 16 个指标含量检测数据导入 SIMCA 14.1 软件, 进行 OPLS-DA, 得到 OPLS-DA 模型 (图 6), 其中模型对  $X$  变

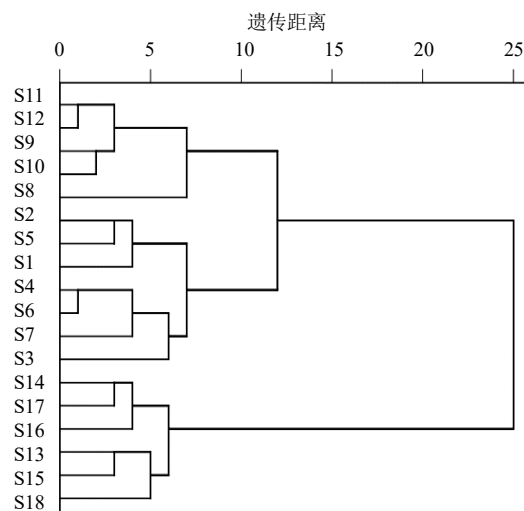
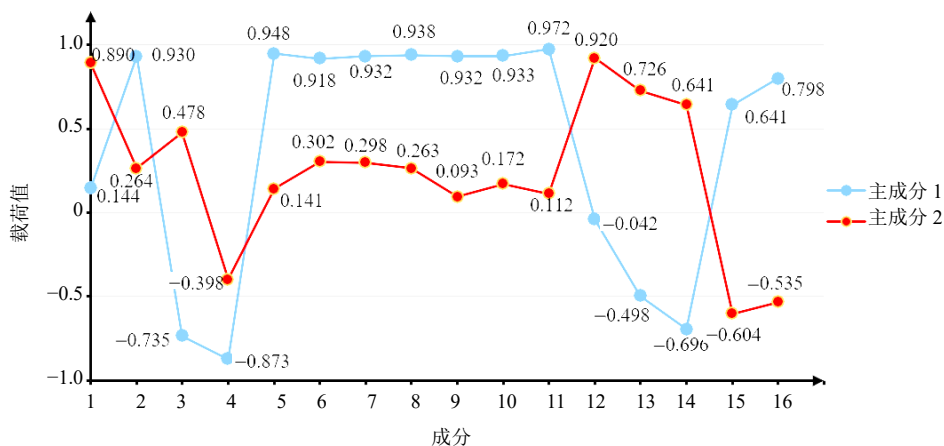


图 4 18 批珍珠透骨草药材聚类分析

Fig. 4 Cluster analysis of 18 batches of *S. tuberculata*

量的解释率为 0.918, 对  $Y$  变量的解释率为 0.870, 模型的预测能力为 0.824, 提示建模成功。OPLS-DA 模型得分图显示 18 批珍珠透骨草具有较好的分离趋势, 聚类良好, 与聚类分析结果一致。结合样品产地信息, 发现产区相近的聚为一组。根据 16 个指标的变量重要性投影 (variable importance projection, VIP) 值, 筛选出 8 个差异标志物 (VIP > 1), 其影响程度依次为穗花杉双黄酮、槲皮素、山柰酚、阿魏酸、木犀草素、香叶木素、绿原酸和  $\beta$ -谷甾醇 (图 7), 他们的 VIP 值分别为 1.8664、1.5042、1.3366、1.1841、1.1684、1.1652、



1-绿原酸; 2-对香豆酸; 3-阿魏酸; 4-香草酸; 5-穗花杉双黄酮; 6-香叶木素; 7-木犀草素; 8-山柰酚; 9-槲皮素; 10-忍冬苷; 11-芦丁; 12- $\beta$ -谷甾醇; 13-豆甾醇; 14-水溶性浸出物; 15-总灰分; 16-酸不溶性灰分。

1-chlorogenic acid; 2-*p*-coumaric acid; 3-ferulic acid; 4-vanillic acid; 5-amentoflavone; 6-diosmetin; 7-luteolin; 8-kaempferol; 9-quercetin; 10-lonicerin; 11-rutoside; 12- $\beta$ -sitosterol; 13-stigmasterol.

图 5 主成分因子荷载图

Fig. 5 Loading plot of principal components



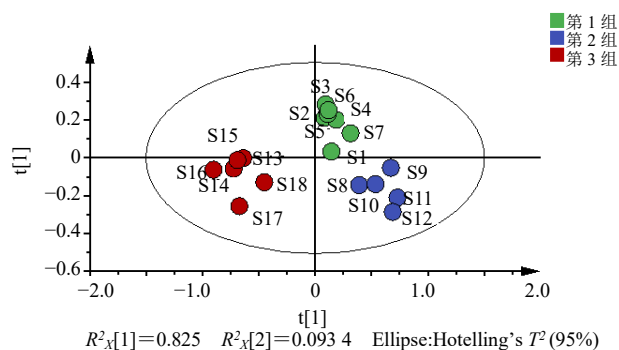
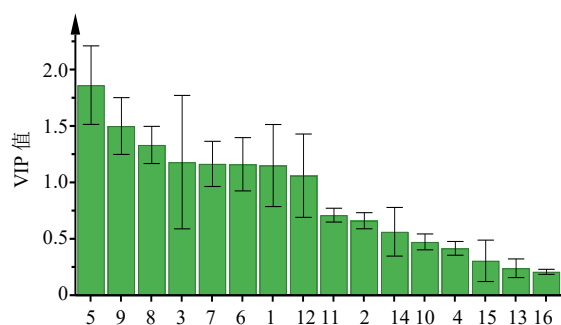


图 6 18 批珍珠透骨草样品 OPLS-DA 得分图

Fig. 6 OPLS-DA score plot of 18 batches of *S. tuberculata*



1-绿原酸; 2-对香豆酸; 3-阿魏酸; 4-香草酸; 5-穗花杉双黄酮; 6-香叶木素; 7-木犀草素; 8-山柰酚; 9-槲皮素; 10-忍冬苷; 11-芦丁; 12-β-谷甾醇; 13-豆甾醇; 14-水溶性浸出物; 15-总灰分; 16-酸不溶性灰分。  
1-chlorogenic acid; 2-*p*-coumaric acid; 3-ferulic acid; 4-vanillic acid; 5-amentoflavone; 6-diosmetin; 7-luteolin; 8-kaempferol; 9-quercetin; 10-lonicerin; 11-rutoside; 12-β-sitosterol; 13-stigmasterol.

图 7 OPLS-DA 中各成分 VIP 图

Fig. 7 VIP plot of each component in OPLS-DA

1.154 1 和 1.064 1。运用统计推断分析进行验证鉴别模型, 得置换检验图 (图 8), 结果  $Q^2$  的回归线截距为负值, 说明建立的 OPLS-DA 模型未过拟合, 预测能力良好。

## 2.3 CRITIC-TOPSIS 分析模块建立

**2.3.1 含量原始数据标准化处理** 将 18 批珍珠透骨草中 16 个指标含量建立质量评价数据集并进行标准化处理, 对于正向指标 (绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、β-谷甾醇、豆甾醇、水溶性浸出物) 采用公式 (1) 处理, 对于负向指标 (总灰分和酸不溶性灰分) 使用公式 (2) 处理, 结果见表 3。

$$Y_{ij} = \frac{X_{ij} - \min(x_i)}{\max(x_i) - \min(x_i)} \quad (1)$$

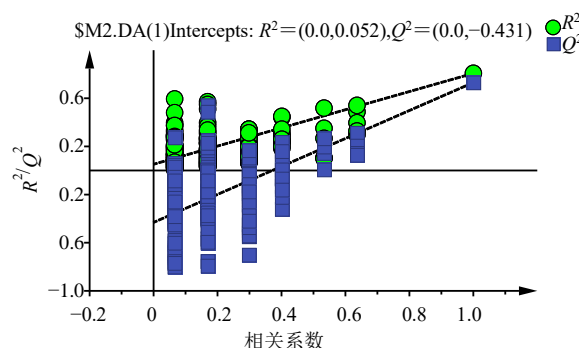


图 8 OPLS-DA 置换检测结果图

Fig. 8 OPLS-DA permutation test plot

表 3 珍珠透骨草中的 16 个指标含量原始数据标准化处理结果

Table 3 Standardized processing results of original data of 16 index contents in *S. tuberculata*

| 编号  | $Y_{ij}$ |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |              |         |         |         |         |
|-----|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------|---------|---------|---------|---------|
|     | 绿原酸      | 对香豆酸    | 阿魏酸     | 香草酸     | 穗花杉双黄酮  | 香叶木素    | 木犀草素    | 山柰酚     | 槲皮素     | 忍冬苷     | 芦丁      | $\beta$ -谷甾醇 | 豆甾醇     | 水溶性浸出物  | 总灰分     | 酸不溶性灰分  |
| S1  | 0.615 1  | 0.296 2 | 0.545 9 | 0.312 8 | 0.364 7 | 0.219 3 | 0.205 9 | 0.417 6 | 0.539 7 | 0.445 9 | 0.374 6 | 0.517 6      | 0.540 5 | 0.900 0 | 0.987 3 | 1.000 0 |
| S2  | 0.843 7  | 0.347 6 | 0.905 4 | 0.414 1 | 0.554 0 | 0.347 2 | 0.400 7 | 0.266 9 | 0.475 4 | 0.580 3 | 0.214 3 | 0.859 3      | 0.973 0 | 0.947 1 | 0.962 0 | 0.903 2 |
| S3  | 1.000 0  | 0.380 1 | 0.663 1 | 0.330 4 | 0.451 7 | 0.576 9 | 0.553 5 | 0.492 6 | 0.138 2 | 0.239 3 | 0.419 0 | 1.000 0      | 1.000 0 | 0.858 8 | 0.772 2 | 0.967 7 |
| S4  | 0.820 2  | 0.561 6 | 0.743 2 | 0.249 7 | 0.307 9 | 0.459 4 | 0.338 4 | 0.458 8 | 0.290 2 | 0.403 3 | 0.295 2 | 0.701 8      | 0.540 5 | 0.894 1 | 1.000 0 | 0.935 5 |
| S5  | 0.958 0  | 0.448 6 | 0.809 0 | 0.546 3 | 0.404 8 | 0.402 4 | 0.453 3 | 0.392 6 | 0.414 5 | 0.537 7 | 0.334 9 | 0.800 7      | 0.756 8 | 1.000 0 | 0.683 5 | 0.838 7 |
| S6  | 0.998 3  | 0.510 3 | 0.630 6 | 0.599 1 | 0.255 8 | 0.567 1 | 0.518 0 | 0.593 8 | 0.273 2 | 0.357 4 | 0.422 2 | 0.760 5      | 0.891 9 | 0.958 8 | 0.645 6 | 0.871 0 |
| S7  | 0.742 9  | 0.592 5 | 0.550 5 | 0.414 1 | 0.140 1 | 0.465 2 | 0.236 4 | 0.448 7 | 0.190 5 | 0.288 5 | 0.201 6 | 0.567 8      | 0.621 6 | 0.976 5 | 0.493 7 | 0.677 4 |
| S8  | 0.346 2  | 0.172 9 | 0.362 2 | 0.625 6 | 0.305 9 | 0.133 0 | 0.087 4 | 0.157 8 | 0.254 9 | 0.419 7 | 0.041 3 | 0.469 0      | 0.378 4 | 0.358 8 | 0.392 4 | 0.645 2 |
| S9  | 0.188 2  | 0.113 0 | 1.000 0 | 0.894 3 | 0.100 1 | 0.110 0 | 0.033 0 | 0.079 8 | 0.053 3 | 0.062 3 | 0.106 3 | 0.291 5      | 0.648 6 | 0.423 5 | 0.278 5 | 0.580 6 |
| S10 | 0.169 7  | 0.137 0 | 0.504 5 | 0.841 4 | 0.139 9 | 0.171 0 | 0.061 7 | 0.151 6 | 0.147 9 | 0.095 5 | 0.141 3 | 0.373 5      | 0.000 0 | 0.488 2 | 0.557 0 | 0.451 6 |
| S11 | 0.272 3  | 0.000 0 | 0.426 1 | 1.000 0 | 0.000 0 | 0.055 8 | 0.000 0 | 0.031 1 | 1.000 0 | 0.045 9 | 0.055 6 | 0.063 7      | 0.486 5 | 0.388 2 | 0.379 7 | 0.741 9 |
| S12 | 0.000 0  | 0.054 8 | 0.374 8 | 0.938 3 | 0.054 6 | 0.000 0 | 0.037 3 | 0.000 0 | 0.084 9 | 0.000 0 | 0.000 0 | 0.000 0      | 0.432 4 | 0.535 3 | 0.417 7 | 0.516 1 |
| S13 | 0.758 0  | 0.888 7 | 0.309 9 | 0.110 1 | 0.862 6 | 0.850 9 | 0.931 0 | 0.804 1 | 0.683 9 | 0.885 2 | 0.841 3 | 0.423 8      | 0.378 4 | 0.047 1 | 0.050 6 | 0.000 0 |
| S14 | 0.378 2  | 0.941 8 | 0.245 0 | 0.176 2 | 1.000 0 | 0.796 8 | 0.789 2 | 0.905 3 | 0.748 8 | 0.855 7 | 0.941 3 | 0.658 3      | 0.351 4 | 0.094 1 | 0.139 2 | 0.129 0 |
| S15 | 0.872 3  | 0.837 3 | 0.181 1 | 0.074 9 | 0.763 4 | 1.000 0 | 0.861 3 | 0.951 8 | 0.808 8 | 0.796 8 | 0.796 8 | 0.249 6      | 0.270 3 | 0.000 0 | 0.189 9 | 0.225 8 |
| S16 | 0.568 1  | 1.000 0 | 0.101 8 | 0.000 0 | 0.952 5 | 0.923 4 | 1.000 0 | 1.000 0 | 0.000 0 | 0.957 4 | 0.000 0 | 0.474 0      | 0.189 2 | 0.082 4 | 0.000 0 | 0.096 8 |
| S17 | 0.079 0  | 0.784 2 | 0.051 4 | 0.233 5 | 0.900 8 | 0.683 9 | 0.715 3 | 0.854 5 | 0.873 5 | 0.000 0 | 0.890 5 | 0.216 1      | 0.135 1 | 0.111 8 | 0.202 5 | 0.032 3 |
| S18 | 0.707 6  | 0.645 5 | 0.000 0 | 0.277 5 | 0.811 0 | 0.742 7 | 0.642 6 | 0.595 1 | 0.614 2 | 0.747 5 | 0.736 5 | 0.333 3      | 0.081 1 | 0.194 1 | 0.265 8 | 0.322 6 |

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

$Y_{ij}$  为处理后数据,  $X_{ij}$  为原始数据,  $\min(x_j)$  为某指标含量的最小值,  $\max(x_j)$  为某指标含量的最大值

**2.3.2 CRITIC 法计算权重** 将 18 批珍珠透骨草中 16 个指标含量建立质量评价数据集, 样本为矩阵列, 含量数据为矩阵行, 根据公式 (3) 和 (4) 计算变异性 ( $S_j$ ), 采用公式 (5) 计算冲突性 ( $R_j$ )。再根据公式 (6) 和 (7) 计算信息量 ( $C_j$ ) 和权重 ( $w_j$ )。

$$X_j = (\sum_{i=1}^n X_{ij}) / n \quad (3)$$

$$S_j = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_{ij} - X_j)^2 / (n-1)} \quad (4)$$

$$R_j = \sum_{i=1}^n (1 - r_{ij}) \quad (5)$$

$$C_j = S_j \times R_j \quad (6)$$

$$w_j = \frac{C_j}{\sum_{j=1}^n C_j} \quad (7)$$

绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、 $\beta$ -谷甾醇、豆甾醇、水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分  $w_j$  分别为 0.051 2、0.053 9、0.067 4、0.097 4、0.059 9、0.052 5、0.055 1、0.054 8、0.056 3、0.057 9、0.061 3、0.043 7、0.058 7、0.081 3、0.068 7 和 0.079 8。冲突性、变异性 and 权重曲线图见图 9。

**2.3.3 CRITIC-TOPSIS 法分析<sup>[23]</sup>** 使用 16 个指标的  $W_j$ , 与表 3 中数据对应相乘得 CRITIC-TOPSIS 决策矩阵 (表 4), 由矩阵得到正理想解数列 ( $Z_j^+$ ),

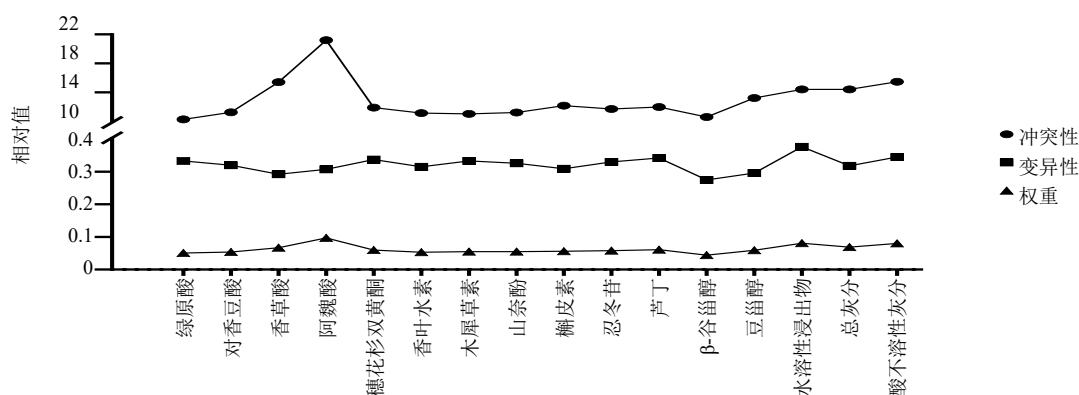


图 9 16 个指标冲突性、变异性与权重曲线图

Fig. 9 Conflict, variability and weight curves of 16 indicators

表 4 CRITIC-矩阵

Table 4 CRITIC-matrix

| 编号  | $W_i$   |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |              |         |         |         |         |
|-----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------------|---------|---------|---------|---------|
|     | 绿原酸     | 对香豆酸    | 阿魏酸     | 香草酸     | 穗花杉双黄酮  | 香叶木素    | 木犀草素    | 山柰酚     | 槲皮素     | 忍冬苷     | 芦丁      | $\beta$ -谷甾醇 | 豆甾醇     | 水溶性浸出物  | 总灰分     | 酸不溶性灰分  |
| S1  | 0.031 5 | 0.016 0 | 0.036 8 | 0.030 5 | 0.021 8 | 0.011 5 | 0.011 3 | 0.022 9 | 0.030 4 | 0.025 8 | 0.023 0 | 0.022 6      | 0.031 7 | 0.073 2 | 0.067 8 | 0.079 8 |
| S2  | 0.043 2 | 0.018 7 | 0.061 0 | 0.040 3 | 0.033 2 | 0.018 2 | 0.022 1 | 0.014 6 | 0.026 8 | 0.033 1 | 0.013 1 | 0.037 6      | 0.057 1 | 0.077 0 | 0.066 1 | 0.072 1 |
| S3  | 0.051 2 | 0.020 5 | 0.044 7 | 0.032 2 | 0.027 1 | 0.030 3 | 0.030 5 | 0.027 0 | 0.007 8 | 0.013 9 | 0.025 7 | 0.043 7      | 0.058 7 | 0.069 8 | 0.053 1 | 0.077 2 |
| S4  | 0.042 0 | 0.030 3 | 0.050 1 | 0.048 5 | 0.018 4 | 0.024 1 | 0.018 6 | 0.025 1 | 0.016 6 | 0.023 4 | 0.018 1 | 0.030 7      | 0.031 7 | 0.072 7 | 0.068 7 | 0.074 7 |
| S5  | 0.049 0 | 0.024 2 | 0.054 5 | 0.053 2 | 0.024 2 | 0.021 1 | 0.025 0 | 0.021 5 | 0.023 3 | 0.031 0 | 0.020 5 | 0.035 0      | 0.044 4 | 0.081 3 | 0.047 0 | 0.066 9 |
| S6  | 0.051 1 | 0.027 5 | 0.042 5 | 0.058 4 | 0.015 3 | 0.029 8 | 0.028 5 | 0.032 5 | 0.015 4 | 0.020 7 | 0.025 9 | 0.033 2      | 0.052 4 | 0.078 0 | 0.044 4 | 0.069 5 |
| S7  | 0.038 0 | 0.031 9 | 0.037 1 | 0.040 3 | 0.008 4 | 0.024 4 | 0.013 0 | 0.024 6 | 0.010 7 | 0.016 7 | 0.012 4 | 0.024 8      | 0.036 5 | 0.079 4 | 0.033 9 | 0.054 1 |
| S8  | 0.017 7 | 0.009 3 | 0.024 4 | 0.060 9 | 0.018 3 | 0.007 0 | 0.004 8 | 0.008 6 | 0.014 4 | 0.024 3 | 0.002 5 | 0.020 5      | 0.022 2 | 0.029 2 | 0.027 0 | 0.051 5 |
| S9  | 0.009 6 | 0.006 1 | 0.067 4 | 0.087 1 | 0.006 0 | 0.005 8 | 0.001 8 | 0.004 4 | 0.003 0 | 0.003 6 | 0.006 5 | 0.012 7      | 0.038 1 | 0.034 4 | 0.019 1 | 0.046 3 |
| S10 | 0.008 7 | 0.007 4 | 0.034 0 | 0.082 0 | 0.008 4 | 0.009 0 | 0.003 4 | 0.008 3 | 0.008 3 | 0.005 5 | 0.008 7 | 0.016 3      | 0.000 0 | 0.039 7 | 0.038 3 | 0.036 0 |
| S11 | 0.013 9 | 0.000 0 | 0.028 7 | 0.097 4 | 0.000 0 | 0.002 9 | 0.000 0 | 0.001 7 | 0.000 0 | 0.002 7 | 0.003 4 | 0.002 8      | 0.028 6 | 0.031 6 | 0.026 1 | 0.059 2 |
| S12 | 0.000 0 | 0.003 0 | 0.025 3 | 0.091 4 | 0.003 3 | 0.000 0 | 0.002 1 | 0.000 0 | 0.004 8 | 0.000 0 | 0.000 0 | 0.000 0      | 0.025 4 | 0.043 5 | 0.028 7 | 0.041 2 |
| S13 | 0.038 8 | 0.047 9 | 0.020 9 | 0.010 7 | 0.051 7 | 0.044 7 | 0.051 3 | 0.044 1 | 0.038 5 | 0.051 6 | 0.018 5 | 0.022 2      |         | 0.003 8 | 0.003 5 | 0.000 0 |
| S14 | 0.019 4 | 0.050 8 | 0.016 5 | 0.017 2 | 0.059 9 | 0.041 8 | 0.043 5 | 0.049 6 | 0.042 1 | 0.049 5 | 0.057 7 | 0.028 8      | 0.020 6 | 0.007 7 | 0.009 6 | 0.010 3 |
| S15 | 0.044 7 | 0.045 1 | 0.012 2 | 0.007 3 | 0.045 7 | 0.052 5 | 0.047 5 | 0.052 2 | 0.045 5 | 0.046 6 | 0.048 8 | 0.010 9      | 0.015 9 | 0.000 0 | 0.013 0 | 0.018 0 |
| S16 | 0.029 1 | 0.053 9 | 0.006 9 | 0.000 0 | 0.057 1 | 0.048 5 | 0.055 1 | 0.054 8 | 0.056 6 | 0.055 4 | 0.061 3 | 0.020 7      | 0.011 1 | 0.006 7 | 0.000 0 | 0.007 7 |
| S17 | 0.004 0 | 0.042 3 | 0.003 5 | 0.022 7 | 0.054 0 | 0.035 9 | 0.039 4 | 0.046 8 | 0.049 2 | 0.057 9 | 0.054 6 | 0.009 4      | 0.007 9 | 0.009 1 | 0.013 9 | 0.002 6 |
| S18 | 0.036 2 | 0.034 8 | 0.000 0 | 0.027 0 | 0.048 6 | 0.039 0 | 0.035 4 | 0.032 6 | 0.034 6 | 0.043 3 | 0.045 1 | 0.014 6      | 0.004 8 | 0.015 8 | 0.018 3 | 0.025 7 |



负理想解数列 ( $Z_j^-$ ), 采用欧几里德数法, 计算不同产地珍珠透骨草与正理想解的距离 ( $D_i^+$ ) 和负理想解的距离 ( $D_i^-$ ), 再计算相对贴近度 [ $C_i = D_i^- / (D_i^+ + D_i^-)$ ], 根据  $C_i$  值对不同产地珍珠透骨草质量进行排序<sup>[24]</sup>, 结果见表 5。排名前 7 位珍珠透骨草为 S1~S7 样品,  $C_i$  值均大于 0.49, 表明河南、山东和江苏产地的珍珠透骨草整体质量较好, S13~S18 样品的  $C_i$  值在 0.44~0.49, 质量次之, S8~S12 样品的  $C_i$  值在 0.38~0.44, 质量相对较差。 $C_i$  值单因素方差分析结果显示, 3 组样品组间差异具有统计学意义 ( $P < 0.05$ )。

表 5 18 批珍珠透骨草品质排序

Table 5 Ranking of quality ranking of 18 batches of *S.*

*tuberculata*

| 编号  | $D_i^+$ | $D_i^-$ | $C_i$   | 排序 |
|-----|---------|---------|---------|----|
| S1  | 0.133 1 | 0.157 3 | 0.541 7 | 6  |
| S2  | 0.114 5 | 0.178 6 | 0.609 3 | 3  |
| S3  | 0.121 5 | 0.171 2 | 0.584 9 | 5  |
| S4  | 0.117 2 | 0.167 7 | 0.588 6 | 4  |
| S5  | 0.108 0 | 0.171 2 | 0.613 2 | 2  |
| S6  | 0.108 2 | 0.172 2 | 0.614 1 | 1  |
| S7  | 0.140 9 | 0.140 6 | 0.499 5 | 7  |
| S8  | 0.168 0 | 0.105 5 | 0.385 7 | 17 |
| S9  | 0.174 8 | 0.133 1 | 0.432 3 | 14 |
| S10 | 0.176 9 | 0.114 1 | 0.392 1 | 16 |
| S11 | 0.185 9 | 0.128 6 | 0.408 9 | 15 |
| S12 | 0.190 0 | 0.118 7 | 0.384 5 | 18 |
| S13 | 0.170 8 | 0.145 7 | 0.460 3 | 11 |
| S14 | 0.161 3 | 0.149 3 | 0.480 7 | 8  |
| S15 | 0.168 5 | 0.146 6 | 0.465 2 | 10 |
| S16 | 0.178 7 | 0.161 6 | 0.474 9 | 9  |
| S17 | 0.175 1 | 0.139 5 | 0.443 4 | 12 |
| S18 | 0.160 4 | 0.126 6 | 0.441 1 | 13 |

### 3 讨论

#### 3.1 评价指标确定

河南省中药材标准 (2023 年版) 仅对珍珠透骨草水分、总灰分、酸不溶性灰分和水溶性浸出物等进行了检测, 珍珠透骨草所含化学成分复杂, 主要涉及到有机酸类、黄酮类、甾醇类物质, 有机酸类成分具有抗炎反应、抑制血小板聚集、抗血栓、抗氧化等作用; 黄酮类化合物在抗炎镇痛、抗菌、抗过敏、抗肿瘤 4 大方面具有显著药理作用<sup>[25]</sup>; 甾醇类成分具有消炎、解毒、防止过敏以及治愈或减轻胶原性疾病和休克等作用<sup>[26]</sup>。其中绿原酸、对香豆酸、阿魏酸和香草酸等为其有机酸类代表性成

分, 穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷和芦丁为其黄酮类活性成分,  $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇为其甾醇类主要成分。较已有文献报道, 本研究新增了对香豆酸、香草酸、忍冬苷、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇等定量检测指标成分, 上述成分均为珍珠透骨草发挥药效作用成分。同时浸出物能反应中药材总化学成分含量的高低, 总灰分和酸不溶性灰分也可能影响中药材的质量, 故本研究以绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、 $\beta$ -谷甾醇、豆甾醇、水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分含量为指标, 利用化学计量学和 CRITIC-TOPSIS 法对不同产地珍珠透骨草质量进行了评价。

#### 3.2 供试品提取方式的筛选及检测波长确定

实验曾考察了微波提取、超声提取、加热回流提取 3 种提取方式, 并对提取时间、提取溶剂进行了优化。以珍珠透骨草药材中绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、 $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇含量为指标, 最终确定了“2.1.2”项的提取方法。实验分析各对照品的紫外扫描图, 发现绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷和芦丁在 320 nm 波长处均有显著吸收,  $\beta$ -谷甾醇和豆甾醇为紫外末端吸收, 故选择在 210 nm 波长处检测。

#### 3.3 多指标定量结果分析

本实验经过检测 18 批不同产地珍珠透骨草药材中 16 个指标含量, 发现绿原酸、对香豆酸、阿魏酸、香草酸、穗花杉双黄酮、香叶木素、木犀草素、山柰酚、槲皮素、忍冬苷、芦丁、 $\beta$ -谷甾醇、豆甾醇质量分数分别为  $(0.867 \pm 0.198)$ 、 $(0.586 \pm 0.187)$ 、 $(1.454 \pm 0.324)$ 、 $(0.347 \pm 0.070)$ 、 $(8.262 \pm 1.486)$ 、 $(3.247 \pm 0.547)$ 、 $(2.397 \pm 0.545)$ 、 $(4.464 \pm 0.744)$ 、 $(3.224 \pm 0.979)$ 、 $(0.266 \pm 0.101)$ 、 $(1.153 \pm 0.216)$ 、 $(0.706 \pm 0.164)$ 、 $(0.079 \pm 0.011)$  mg/g, 水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分的量分别为  $(25.2 \pm 6.4)\%$ 、 $(12.0 \pm 2.5)\%$ 、 $(2.2 \pm 1.1)\%$ , 不同产地珍珠透骨草存在一定的质量差异, 各成分含量最大值与最小值相差均超过 1.6 倍, 其中忍冬苷含量最大值为最小值的 3.6 倍。本研究对 13 个化学成分含量进行了检测, 所用对照品量较大, 检验成本较高, 方法推广存在一定局限, 后期将摸索一测多评法在珍珠透骨草中以上 13 个化学成分定量分析的应用, 为珍珠透骨草质量标

准的丰富提供参考。

### 3.4 评价结果分析

化学计量学分析结果显示 18 批珍珠透骨草样品分类明显,根据产地分为 3 类,筛选出质量差异标志物 8 个,根据贡献度依次为穗花杉双黄酮、槲皮素、山柰酚、阿魏酸、木犀草素、香叶木素、绿原酸和  $\beta$ -谷甾醇。后续将对这 8 个化学成分的药效学进行研究,同时采集更多批次的珍珠透骨草样品,重点检测这 8 个成分含量,为完善和提升珍珠透骨草的质量标准提供依据。CRITIC-TOPSIS 法中相对接近度最大值为 0.6141、最小值为 0.3845,说明不同产地珍珠透骨草药材样品间的质量存在差异,质量排名前 7 的依次为样品 S6、S5、S2、S4、S3、S1、S7,这 7 批样品的相对接近度均大于 0.49;S12 样品质量最差,相对接近度为 0.3845,结合含量测量值,发现该批样品中绿原酸、香叶木素、山柰酚、忍冬苷、芦丁和  $\beta$ -谷甾醇的含量均最低,其他成分含量也基本低于 18 批样品含量的均值,后期将在该产地采集更多样品,分析该产地样品质量与产区环境的相关性。

综上,本研究采集了不同产地的 18 批珍珠透骨草,建立了 HPLC 法进行多指标成分定量检测,同时检查水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分,该方法在一定程度上统一了珍珠透骨草多指标评价标准,能够更全面地研究珍珠透骨草的地域性差异,为珍珠透骨草的质量控制和综合评价提供参考依据。

**利益冲突** 所有作者均声明不存在利益冲突

### 参考文献

- [1] 常安,王维宁,杨燕云,等.透骨草药材 UPLC 指纹图谱研究 [J]. 中草药,2016,47(5): 832-836.
- [2] 吕蓉.珍珠透骨草质量标准研究及其生态适宜性分析 [D]. 兰州: 甘肃中医药大学,2020.
- [3] 索金红,伊勋非.珍珠透骨草的化学成分及药理作用 [J]. 内蒙古民族大学学报: 自然科学版,2009,24(5): 506-508.
- [4] 李慧芳,王瑾,杨瑞虹.响应面分析法优化珍珠透骨草中槲皮素提取工艺 [J]. 海峡药学,2025,37(2): 11-15.
- [5] 李会端,乔爱平.酶辅助法提取透骨草中总黄酮及抗氧化性研究 [J]. 天然产物研究与开发,2015,27(3): 432-437.
- [6] 河南省中药材标准 (2023 年版) [M]. 郑州: 河南科学技术出版社,2020: 45.
- [7] 蒋丽,郭瑞齐,管仁伟,等.透骨草化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中医药导报,2023,29(2): 166-171.
- [8] 经山.中药透骨草的化学成分和药理活性研究 [J]. 化工设计通讯,2023,49(2): 197-199.
- [9] 张永峰,曾常茜,黄雯,等.透骨草化学成分和药理学作用研究进展 [J]. 中华中医药学刊,2010,28(9): 1960-1962.
- [10] 申鸽,景大山,杨飞,等.珍珠透骨草 HPLC 指纹图谱及抗炎活性的谱效关系 [J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(12): 174-180.
- [11] 山东省中药材标准 (2022 年版) [S]. 济南: 山东科学技术出版社,2022: 110.
- [12] 甘肃省中药材标准 (2020 年版) [S]. 兰州: 兰州大学出版社,2020: 320-323.
- [13] 山西中药材中药饮片标准 (2017 年版) [S]. 太原: 科学出版社,2017: 150-159.
- [14] 久欣,张慧文,刘宏,等.化学计量学方法在中药质量标志物中的应用 [J]. 中成药,2021,43(12): 3416-3421.
- [15] Ma X B, Lin B R, Zhao B, et al. Review on the discovery of water absorbance spectral pattern in aquaphotomics based on chemometrics analytical tools [J]. *Curr Top Med Chem*, 2023, 23(17): 1606-1623.
- [16] 梅佳华,郝佳旭,程欣,等.基于 HPLC 指纹图谱结合化学计量学及多成分定量测定的香果健消片质量评价 [J]. 中草药,2025,56(2): 458-466.
- [17] 闫嘉,李荣,姬生国. CRITIC-逼近理想解排序法综合评价益智药材的质量 [J]. 华西药学杂志,2024,39(3): 299-302.
- [18] 徐齐利. TOPSIS 综合评价系统设计与实现 [J]. 信息与管理研究,2020,5(S1): 70-81.
- [19] Barman J, Biswas B, Ali S S, et al. The TOPSIS method: Figuring the landslide susceptibility using Excel and GIS [J]. *MethodsX*, 2024, 13: 103005.
- [20] 吉顺莉,周虹,王永智,等. 骨骼风痛片的综合质量评价 [J]. 中国药房,2024,35(8): 948-954.
- [21] 中国药典 [S]. 四部. 2025: 307.
- [22] 陈凡,张子桢,乐意,等.基于 UPLC 指纹图谱和多成分定量结合化学模式识别的金(山)银花入药对连花清瘟方的质量差异研究 [J]. 中草药,2025,56(16): 5792-5803.
- [23] 凌花,黄福高.基于 CRITIC-TOPSIS 模型的长三角地区物流竞争力研究 [J]. 商业经济研究,2024(23): 85-88.
- [24] 张立群,马诗瑜,冯恺,等. HPLC 多指标成分定量结合化学计量学、加权 TOPSIS 模型评价不同产地肺形草质量 [J]. 现代药物与临床,2024,39(5): 1176-1183.
- [25] 汤喜兰,刘建勋,李磊. 中药有机酸类成分的药理作用及在心血管疾病的应用 [J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(5): 243-246.
- [26] 包兴慧,赵海燕,魏钰明,等.珍珠透骨草总黄酮的微波提取工艺及抗氧化能力的探讨 [J]. 广州化工,2019,47(19): 63-65.
- [27] Yilmaz C, Rogdakis T, Latorrata A, et al. ENT-A010, a novel steroid derivative, displays neuroprotective functions and modulates microglial responses [J]. *Biomolecules*, 2022, 12(3): 424.

[责任编辑 时圣明]