不同产地白英多指标成分定量分析及其化学计量学联合 Logistic 回归模型 质量评价

肖 钦 1,2, 卓 实 1,2, 潘艳琳 1,2, 张晓斌 3, 吴学辉 1,2*

- 1. 福建中医药大学附属人民医院 药学部,福建 福州 350004
- 2. 福建中医药大学第一临床医学院,福建 福州 350122
- 3. 福建省食品药品质量检验研究院,福建 福州 350001

摘 要:目的 建立多指标定量与化学计量学及 Logistic 回归分析的整合分析方法,评价不同产地白英 Solanum lyratum 的质量差异。方法 采用 Purospher STAR RP₁₈ 色谱柱,流动相为乙腈-0.5%磷酸,梯度洗脱,检测波长为 254 nm(原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷和 16-妊娠双烯醇酮)和 210 nm(延龄草苷、去半乳糖替告皂苷和薯蓣皂苷元)。结合多指标定量分析、化学计量学及 Logistic 回归分析对 48 批白英样品进行质量差异评价。结果 含量测定的方法学验证均良好,定量分析的 12 个成分线性关系、分离度均良好,平均加样回收率为 96.86%~99.47%,RSD 均<2.0%;化学计量学分析结果显示不同产地白英的区分度较大,48 批样品分为 3 类,延龄草苷、芦丁、16-妊娠双烯醇酮、绿原酸和薯蓣皂苷元的变量权重值(variable importance projection,VIP)值>1;因子分析法结果显示 48 批白英的综合得分为-1.351~1.190,其中 S42 综合得分最高。Logistic 回归分析结果与因子分析的分级结果一致。结论 基于多指标定量分析方法操作简便,结果准确,结合化学计量学及Logistic 回归分析手段可实现对不同产地白英的质量分析与评价,可以其质量控制与评价提供参考。

关键词: 白英; 高效液相色谱法; 化学计量学; Logistic 回归; 质量评价; 原儿茶酸; 绿原酸; 香草酸; 咖啡酸; 阿魏酸; 芦丁; 大豆苷; 蒙花苷; 16-妊娠双烯醇酮

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253 - 2670(2025)21 - 7964 - 09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2025.21.025

Quantitative analysis of multi-index components of *Solani Lyrati Herba* from different producing areas and quality evaluation of chemometrics combined with Logistic regression model

XIAO Qin^{1, 2}, ZHUO Shi^{1, 2}, PAN Yanlin^{1, 2}, ZHANG Xiaobin³, WU Xuehui^{1, 2}

- 1. Department of Pharmacy, People's Hospital affiliated to Fujian University of TCM, Fuzhou 350004, China
- 2. First Clinical Medical College, Fujian University of TCM, Fuzhou 350122, China
- 3. Fujian Institute for Food and Drug Quality Control, Fuzhou 350001, China

Abstract: Objective To establish an integrated analysis method of multi-index quantitative analysis, chemometrics and Logistic regression analysis, and to evaluate the quality differences of Baiying (*Solani Lyrati Herba*) from different production areas. **Methods** Analysis was performed on Purospher STAR RP₁₈ column with the mobile phase of acetonitrile-0.5% phosphoric acid solution for gradient elution. The detection wavelength were set at 254 nm for protocatechuic acid, chlorogenic acid, vanillic acid, caffeic acid, ferulic acid, rutoside, daidzin, buddleoside, 16-dehydropregnenolone, 210 nm for trillin, uttronin A and diosgenin. The quality difference of 48 batches of *Solani Lyrati Herba* samples was evaluated by multi-index quantitative analysis, chemometrics and Logistic regression analysis. **Results** The determination methods were well verified, the resolution and linear relationship of 12 components in quantitative analysis were good, the average recoveries were 96.86%—99.47% with RSDs<2.0%. The results of chemometrics analysis showed that the discrimination of *Solani Lyrati Herba* from different producing areas was large, and 48 batches of samples

收稿日期: 2025-07-30

基金项目: 国家中医药管理局全国中药特色技术传承人才培训项目[国中医药人教函(2023)96号]

作者简介: 肖 钦 (1975—), 女,主任药师,教授,主要从事研究医院药学研究。Tel: (0591)83947188 E-mail: qgof34@163.com

^{*}通信作者: 吴学辉(1973—), 男,副主任中药师,主要从事药物质控及医院药学研究。Tel:(0591)86250178 E-mail: vanmlz@163.com

were divided into three categories. The VIP values of trillin, rutoside, 16-dehydropregnenolone, chlorogenic acid and diosgenin were > 1. The results of factor analysis showed that the comprehensive scores of 48 batches of *Solani Lyrati Herba* were between -1.351 and 1.190, and the comprehensive score of S42 was the highest. The results of Logistic regression analysis were consistent with the classification results of factor analysis. **Conclusion** Based on the multi-index quantitative analysis method, the operation is simple and the result is accurate. Combined with chemometrics and Logistic regression analysis, the quality analysis and evaluation of *Solani Lyrati Herba* from different producing areas can be realized, which can provide reference for its quality control and evaluation.

Key words: Solanum lyratum Thunb.; HPLC; chemometrics; Logistic regression; quality evaluation; protocatechuic acid; chlorogenic acid; vanillic acid; caffeic acid; ferulic acid; rutoside; daidzin; buddleoside; 16-dehydropregnenolone

白英为茄科植物白英 Solanum lyratum Thunb. 的干燥全草[1]。在我国分布较广,资源丰富[2-3],具 有清湿热、解毒、消肿之功效。白英临床应用较广 泛,常用于治疗风热感冒、发热、咳嗽、黄疸型肝炎, 胆囊炎;外治痈肿、风湿性关节炎等[4-5];还为常用抗 癌、抗肿瘤的中药[6-8]。其目前执行地方标准[4-5],标准 未对所含化学成分进行定量研究。与其质量控制相 关的文献报道多集中于绿原酸、咖啡酸、薯蓣皂苷 元的含量测定, 白英所含化学成分复杂, 主要涉及 到皂苷类、甾体生物碱类、有机酸、黄酮类、孕甾 烷类衍生物等[9-11]。为保证其整体质量和临床疗效, 本研究采集 48 批白英药材, 采用 HPLC 法测定白 英中原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、 芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草 苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元含量,同时检 测醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分, 并采用 化学计量学方法[12-13]对各指标测量数据进行统计 学及数据分析,挖掘白英药材质量差异标志物,再 利用 Logistic 回归模型[14-15]对各指标测量数据建 模,进行质量评价的验证,筛选出质量较好的白英 产区, 旨为白英质量控制与评价提供参考。

1 试药与仪器

1.1 试药

对照品延龄草苷(批号 PRF8071721,质量分数 99.4%) 购自成都普瑞法科技开发有限公司; 香草酸 (批号 110776-202404, 质量分数 99.5%)、咖啡酸 (批号 110885-201703, 质量分数 99.7%)、阿魏酸 (批号110773-202316,质量分数99.3%)、原儿茶酸 (批号 110809-202207, 质量分数 97.5%)、绿原酸 (批号 110753-202119, 质量分数 96.3%)、大豆苷 (批号 111738-202305, 质量分数 96.3%)、薯蓣皂苷 元(批号111539-202303,质量分数96.6%)、蒙花 苷(批号111528-202414,质量分数94.7%)、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: 16-妊娠双烯醇酮(批号 M26GB230429, 质量分数 95.0%)、去半乳糖替告皂 苷(批号 Y18TA241102, 质量分数 96.8%) 购自上 海源叶生物科技有限公司; 本实验所用白英样品经 吴学辉副主任中药师鉴定为茄科植物白英 S. lyratum Thunb.的干燥全草,系正品,具体信息见表 1; 乙腈和磷酸 (HPLC 用, 北京迪科马科技有限公 司),甲醇为分析纯。

表 1 48 批白英的信息

Table 1 Information of 48 batches of Solani Lyrati Herba

编号	产地	采集时间	编号	产地	采集时间	编号	产地	采集时间
S1	广东怀集	2024-08	S17	云南德钦	2024-08	S33	安徽霍山	2024-09
S2	广东乳源	2024-08	S18	甘肃舟曲	2024-09	S34	安徽石台	2024-09
S3	广东郁南	2024-08	S19	甘肃徽县	2024-08	S35	安徽岳西	2024-08
S4	广东英德	2024-08	S20	甘肃渭源	2024-08	S36	安徽金寨	2024-08
S5	贵州施秉	2024-09	S21	陕西镇坪	2024-09	S37	福建德化	2024-08
S6	贵州德江	2024-09	S22	陕西镇安	2024-09	S38	福建政和	2024-08
S7	贵州丹寨	2024-08	S23	陕西宜君	2024-08	S39	福建长汀	2024-08
S8	贵州普安	2024-08	S24	陕西城固	2024-08	S40	福建古田	2024-09
S9	广西博白	2024-09	S25	山西平陆	2024-08	S41	浙江泰顺	2024-08
S10	广西田林	2024-09	S26	山西交城	2024-08	S42	浙江安吉	2024-08
S11	广西平南	2024-08	S27	山西垣曲	2024-08	S43	浙江遂昌	2024-08
S12	广西隆安	2024-08	S28	山西平顺	2024-09	S44	浙江淳安	2024-08
S13	广西那坡	2024-08	S29	河南嵩县	2024-09	S45	江苏丹阳	2024-09
S14	云南砚山	2024-09	S30	河南南召	2024-09	S46	江苏盱眙	2024-09
S15	云南建水	2024-09	S31	河南西峡	2024-08	S47	江苏句容	2024-09
S16	云南孟连	2024-08	S32	河南卢氏	2024-08	S48	江苏溧阳	2024-09

1.2 仪器

UltiMate 3000 型 HPLC 仪源于美国赛默飞世 尔科技公司; CP225D 型电子天平源于德国赛多利 斯公司。

2 方法与结果

2.1 多成分定量

2.1.1 混合对照品溶液的制备 精密称取原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元对照品,用 70%甲醇溶解制成质量浓度分别为 0.028、0.590、0.038、0.214、0.062、0.410、0.094、0.112、0.670、0.436、0.292、0.176 mg/mL 的混合对照品贮备液,精密吸取贮备液 1.0 mL,置 20 mL 量瓶中,加 70%甲醇稀释至刻度,即得上述 12 个对照品质量浓度分别为 1.40、29.50、1.90、10.70、3.10、20.50、4.70、5.60、33.50、21.80、14.60、8.80 µg/mL 的混合对照品溶液。

2.1.2 供试品溶液的制备 取白英粉末(过二号

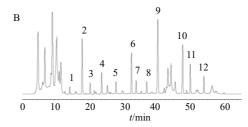
A 9

2 6 10

1 12

1 20 30 40 50 60

筛)约 0.5 g,精密称定,精密加 70%甲醇 25 mL,称定质量,加热回流 1 h,冷却,补充质量,摇匀,滤过,即得。



1-原儿茶酸; 2-绿原酸; 3-香草酸; 4-咖啡酸; 5-阿魏酸; 6-芦丁; 7-大豆苷; 8-蒙花苷; 9-16-妊娠双烯醇酮; 10-延龄草苷; 11-去半乳糖替告皂苷; 12-薯蓣皂苷元。

1-protocatechuic acid; 2-chlorogenic acid; 3-vanillic acid; 4-caffeic acid; 5-ferulic acid; 6-rutoside; 7-daidzin; 8-buddleoside; 9-16-dehydropregnenolone; 10-trillin; 11-uttronin A; 12-diosgenin.

图 1 混合对照品 (A) 和白英 (B) 色谱图

Fig. 1 HPLC chromatograms for reference substance (A) and Solani Lyrati Herba (B)

2.1.5 线性关系考察 精密量取"2.1.1"项混合对照品贮备液 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 mL,置 6 个 20 mL 量瓶中,分别用 70%甲醇稀释至刻度,制成不同梯度浓度的混合对照品溶液。进样分析,分别以

原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元峰面积为纵坐标(Y),质量浓度为横坐标(X),绘制标准曲线,结果见表 2。

表 2 回归方程

Table 2 Regression equation

	Table 2 Regression equation		
成分	线性方程	线性范围/(μg·mL ⁻¹)	r
原儿茶酸	$Y=2.341 9\times 10^5 X+623.7$	$0.14 \sim 7.00$	0.999 5
绿原酸	$Y=3.1165\times10^6X+492.1$	$2.95 \sim 147.50$	0.999 2
香草酸	$Y = 4.259 \ 7 \times 10^5 X - 878.2$	$0.19 \sim 9.50$	0.9993
咖啡酸	$Y=2.1075\times10^6X-1029.5$	$1.07 \sim 53.50$	0.9999
阿魏酸	$Y = 6.641 \ 2 \times 10^5 \ X + 544.3$	$0.31 \sim 15.50$	0.999 1
芦丁	$Y=2.935 7\times 10^6 X+682.9$	$2.05 \sim 102.50$	0.9996
大豆苷	$Y=9.3145\times10^{5}X+710.2$	$0.47 \sim 23.50$	0.9994
蒙花苷	$Y=1.307 6\times 10^{6}X+1 143.8$	$0.56 \sim 28.00$	0.9997
16-妊娠双烯醇酮	$Y = 4.285 9 \times 10^6 X - 809.1$	$3.35 \sim 167.50$	0.9993
延龄草苷	$Y=3.312 4\times 10^6 X+732.5$	$2.18 \sim 109.00$	0.9996
去半乳糖替告皂苷	$Y=2.588 6\times 10^{6}X+418.2$	$1.46 \sim 73.00$	0.9992
薯蓣皂苷元	$Y = 1.816 \ 1 \times 10^6 X + 667.8$	0.88~44.00	0.9998

2.1.6 精密度试验 取白英样品 (S1),按"2.1.2" 项方法制成供试品溶液,重复进样 6次,结果原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元峰面积的 RSD 值分别为 1.71%、0.96%、1.68%、1.22%、1.54%、1.10%、1.49%、1.37%、0.87%、1.02%、1.16%、1.28%,表明仪器精密度良好。

2.1.7 稳定性试验 取白英 (S1) 供试品溶液,按照 "2.1.3" 项色谱条件,分别在 0、4、8、12、16、20、24 h 时进行分析测定,结果原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元峰面积的 RSD 值依次为 1.79%、1.01%、1.82%、1.38%、1.65%、1.21%、1.52%、1.43%、1.04%、1.14%、1.29%、1.44%,表明供试品溶液在 24 h 内稳定性较好。

2.1.8 重复性试验 取样品(S1)6份,分别按"2.1.2" 项方法制成供试品溶液,按"2.1.3"项色谱条件分析测定,结果原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元质量分数的RSD值依次为1.85%、1.19%、1.81%、1.39%、1.72%、1.28%、1.64%、1.57%、1.13%、1.27%、1.33%、1.43%。

2.1.9 加样回收率试验 取已测定 12 个成分含量 的白英样品(S1)9份,每份0.25g,精密称定,根 据已知各成分含量 80%、100%、120%的比例加入 含原儿茶酸(0.016 mg/mL)、绿原酸(0.398 mg/mL)、 香草酸(0.022 mg/mL)、咖啡酸(0.113 mg/mL)、 阿魏酸 (0.034 mg/mL)、芦丁 (0.211 mg/mL)、大 豆苷(0.047 mg/mL)、蒙花苷(0.051 mg/mL)、16-妊娠双烯醇酮(0.497 mg/mL)、延龄草苷(0.239 mg/mL)、去半乳糖替告皂苷(0.154 mg/mL)、薯蓣 皂苷元(0.089 mg/mL)的混合对照品溶液,再按 "2.1.2"项方法处理(每个比例 3 份)。按照"2.1.3" 项色谱条件测定,计算加样回收率。结果 12 个成分 的平均加样回收率分别为96.95%、99.47%、97.55%、 98.68%、97.79%、98.94%、97.95%、96.86%、98.61%、 98.28%、99.08%、97.81%,RSD 值分别为 1.22%、 0.99%, 1.26%, 1.19%, 1.32%, 1.29%, 1.47%, 1.23%, 1.08%, 1.54%, 1.13%, 1.71%。

2.1.10 样品含量测定 取 48 批白英样品(S1~S48),按"2.1.2"项方法制成供试品溶液,按"2.1.3"项色谱条件分析测定,通过标准曲线计算各批次样品中原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷和薯蓣皂苷元的含量,结果见表 3。

表 3 48 批白英样品测定结果 (n=3)

Table 3 Determination results of 48 batches of Solani Lyrati Herba (n=3)

编号						厅	质量分数	$/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$			
畑 与	原儿茶酸	绿原酸	香草酸	咖啡酸	阿魏酸 芦	丁 大豆苷	蒙花苷	16-妊娠双烯醇酮	延龄草苷	去半乳糖替告皂苷	薯蓣皂苷元
S1	0.057	1.613	0.084	0.453	0.126 0.8	39 0.187	0.214	2.017	0.958	0.631	0.354
S2	0.062	1.784	0.097	0.411	0.144 1.0	55 0.216	0.201	1.856	1.017	0.743	0.407
S3	0.070	1.693	0.064	0.465	0.129 0.9	11 0.241	0.139	2.098	1.058	0.647	0.446
S4	0.058	1.562	0.081	0.434	0.144 0.9	59 0.208	0.168	2.062	1.270	0.753	0.404
S5	0.063	1.650	0.093	0.443	0.147 0.9	98 0.224	0.190	1.990	1.137	0.700	0.435
S6	0.062	1.775	0.094	0.402	0.130 1.0	40 0.211	0.195	1.843	1.011	0.677	0.400
S7	0.058	1.683	0.071	0.453	0.135 0.8	96 0.233	0.134	2.081	1.049	0.639	0.436
S8	0.052	1.553	0.077	0.422	0.137 0.9	43 0.202	0.161	2.017	1.260	0.744	0.395
S9	0.057	1.640	0.090	0.432	0.141 0.9	83 0.218	0.184	1.975	1.129	0.692	0.426
S10	0.061	1.505	0.072	0.454	0.146 0.8	76 0.228	0.157	2.188	1.200	0.715	0.436
S11	0.054	1.400	0.066	0.399	0.139 0.8	29 0.186	0.143	2.035	1.296	0.796	0.377
S12	0.059	1.624	0.089	0.464	0.132 0.8	46 0.192	0.222	2.038	0.966	0.642	0.361
S13	0.071	1.798	0.104	0.422	0.142 1.0	65 0.222	0.209	1.876	1.027	0.696	0.416
S14	0.071	1.704	0.087	0.476	0.151 0.9	07 0.246	0.143	2.118	1.066	0.657	0.454
S15	0.065	1.661	0.099	0.454	0.154 1.0	06 0.230	0.198	2.011	1.147	0.712	0.444
S16	0.069	1.524	0.079	0.476	0.159 0.8	97 0.241	0.168	2.228	1.219	0.736	0.453
S17	0.061	1.418	0.072	0.419	0.147 0.8	49 0.197	0.154	2.072	1.316	0.819	0.392
S18	0.054	1.471	0.086	0.377	0.162 0.7	34 0.174	0.126	1.559	0.621	0.607	0.296

表3(续)

编号	. <u>5 (安)</u>						厉	质量分数	$I/(mg \cdot g^{-1})$			
姍与	原儿茶酸	段 绿原酸	香草酸	咖啡酸	阿魏酸	芦丁	大豆苷	蒙花苷	16-妊娠双烯醇酮	延龄草苷	去半乳糖替告皂苷	薯蓣皂苷元
S19	0.045	1.418	0.051	0.403	0.182	0.821	0.170	0.145	1.752	0.778	0.656	0.254
S20	0.051	1.396	0.074	0.392	0.175	0.759	0.163	0.102	1.264	0.617	0.625	0.275
S21	0.057	1.289	0.046	0.381	0.198	0.773	0.160	0.116	1.622	0.615	0.603	0.279
S22	0.056	1.339	0.041	0.366	0.192	0.742	0.166	0.133	1.589	0.679	0.560	0.213
S23	0.048	1.551	0.079	0.359	0.148	0.717	0.165	0.155	1.728	0.808	0.466	0.285
S24	0.057	1.412	0.068	0.391	0.179	0.762	0.167	0.118	1.271	0.621	0.649	0.272
S25	0.038	1.399	0.046	0.383	0.166	0.800	0.160	0.135	1.720	0.765	0.636	0.243
S26	0.051	1.274	0.042	0.362	0.181	0.754	0.152	0.109	1.594	0.605	0.586	0.268
S27	0.050	1.323	0.038	0.348	0.176	0.724	0.157	0.124	1.561	0.668	0.544	0.204
S28	0.053	1.559	0.082	0.368	0.155	0.728	0.169	0.160	1.741	0.814	0.471	0.290
S29	0.044	1.409	0.050	0.394	0.175	0.815	0.166	0.141	1.735	0.772	0.645	0.250
S30	0.056	1.371	0.044	0.371	0.159	0.766	0.156	0.112	1.606	0.610	0.592	0.273
S31	0.049	1.382	0.051	0.364	0.172	0.748	0.159	0.131	1.657	0.174	0.552	0.249
S32	0.054	1.330	0.039	0.357	0.183	0.736	0.161	0.128	1.572	0.673	0.550	0.209
S33	0.048	2.055	0.124	0.558	0.103	0.626	0.289	0.233	2.410	1.643	0.800	0.380
S34	0.057	2.180	0.109	0.623	0.109	0.697	0.302	0.245	2.517	1.704	0.995	0.292
S35	0.046	1.965	0.115	0.547	0.100	0.609	0.279	0.256	2.566	1.582	0.843	0.407
S36	0.044	2.137	0.131	0.598	0.093	0.562	0.299	0.291	2.617	1.771	0.964	0.336
S37	0.042	2.090	0.135	0.571	0.114	0.532	0.257	0.268	2.463	1.521	0.895	0.223
S38	0.061	2.008	0.110	0.621	0.118	0.573	0.246	0.221	2.189	1.359	0.869	0.368
S39	0.053	2.067	0.128	0.572	0.107	0.617	0.297	0.241	2.428	1.655	0.809	0.388
S40	0.052	2.192	0.125	0.598	0.113	0.658	0.275	0.253	2.536	1.717	1.006	0.298
S41	0.050	1.976	0.120	0.561	0.104	0.608	0.286	0.265	2.586	1.594	0.853	0.415
S42	0.048	2.149	0.135	0.613	0.097	0.571	0.307	0.301	2.637	1.784	0.975	0.343
S43	0.046	2.101	0.140	0.585	0.119	0.540	0.264	0.277	2.482	1.532	0.906	0.227
S44	0.059	2.020	0.114	0.615	0.123	0.601	0.253	0.228	2.206	1.369	0.879	0.376
S45	0.054	2.207	0.133	0.612	0.119	0.663	0.283	0.263	2.563	1.731	1.024	0.304
S46	0.052	1.990	0.127	0.575	0.109	0.604	0.294	0.275	2.612	1.607	0.868	0.423
S47	0.058	2.116	0.148	0.619	0.124	0.637	0.301	0.287	2.508	1.545	0.921	0.232
S48	0.047	2.033	0.121	0.559	0.128	0.514	0.260	0.237	2.229	1.380	0.894	0.383

2.1.11 醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测 取 48 批样品(S1~S48),以 30%乙醇为溶剂,参照《中国

药典》2020年版相关通则^[16]测定醇溶性浸出物,参照相关通则^[16]测定总灰分和酸不溶性灰分。结果见表 4。

表 4 醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测结果 (n=2)

Table 4 Detection results of alcohol-soluble extractive, total ash and acid-insoluble ash (n=2)

编号	J.	质量分数/%	o	编号	J,	质量分数/	½	编号	j	质量分数/%	ó
細石	醇溶性浸出物	勿总灰分酉		細石	醇溶性浸出物	勿总灰分	峻不溶性灰分	細与酢	享溶性浸出物	勿总灰分酉	梭不溶性灰分
S1	18.6	7.6	1.1	S17	18.5	7.7	1.2	S33	23.9	5.3	0.5
S2	17.9	7.1	1.3	S18	16.3	8.6	2.3	S34	27.8	5.8	0.9
S3	19.4	7.2	0.9	S19	15.9	8.4	1.7	S35	22.1	5.4	0.9
S4	20.3	7.4	1.5	S20	17.4	8.7	1.9	S36	25.6	6.3	0.8
S5	22.8	8.2	1.4	S21	16.4	8.7	1.6	S37	25.2	5.2	0.4
S6	20.1	6.4	1.0	S22	15.3	9.5	2.2	S38	24.7	6.7	0.7
S 7	19.7	6.3	1.3	S23	15.8	9.3	2.1	S39	23.8	5.9	0.9
S8	19.5	7.1	0.9	S24	17.5	9.0	1.7	S40	22.7	5.4	0.8
S9	21.4	6.2	0.7	S25	17.3	8.2	1.9	S41	26.1	6.3	0.6
S10	22.2	6.8	1.1	S26	17.6	8.5	2.5	S42	25.4	6.6	0.5
S11	18.4	7.2	1.0	S27	15.4	8.9	1.6	S43	25.9	6.8	0.7
S12	18.7	7.3	0.9	S28	17.1	9.3	2.2	S44	27.1	7.1	1.0
S13	21.2	6.9	0.8	S29	16.2	8.5	1.2	S45	26.7	5.3	0.7
S14	20.4	6.4	0.8	S30	17.6	8.3	1.9	S46	26.3	6.7	1.1
S15	19.2	6.2	1.1	S31	15.8	8.6	1.8	S47	28.1	6.5	1.0
S16	21.8	7.5	1.2	S32	16.4	8.7	1.7	S48	26.9	6.7	1.3

2.2 化学计量学评价

2.2.1 主成分分析 (principal component analysis, 以48批白英中12个成分、醇溶性浸出物、 PCA) 总灰分和酸不溶性灰分的含量数据为变量,运用 SPSS 26.0 软件对数据矩阵进行统计分析。结果前 2 个主成分的累积贡献率为 86.432%, 其中主成分 1 的特征值为 10.712, 对方差的贡献率为 71.411%, 绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、大豆苷、蒙花 苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂 苷、醇溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分在主成 分 1 上的载荷值较大; 主成分 2 的特征值为 2.253, 对方差的贡献率为 15.021%, 主成分 2 综合了原儿 茶酸、薯蓣皂苷元和芦丁的信息(表5)。应用 SIMCA 14.1 软件对 48×15 含量矩阵数据进行 PCA, 结果 48 批白英区分明显,区分为3组,产地相近的样品 聚为一组(图2)。

表 5 因子载荷矩阵及成分得分系数

Table 5 Factor loading matrix and component score coefficient

 指标	因子	载荷	成分得	分系数
1日 7小	主成分1	主成分2	主成分1	主成分2
原儿茶酸	-0.069	0.860	-0.006	0.382
绿原酸	0.959	-0.083	0.090	-0.037
香草酸	0.929	-0.046	0.087	-0.021
咖啡酸	0.960	-0.117	0.090	-0.052
阿魏酸	-0.929	-0.048	-0.087	-0.021
芦丁	-0.472	0.789	-0.044	0.350
大豆苷	0.967	0.080	0.090	0.035
蒙花苷	0.934	-0.134	0.087	-0.059
16-妊娠双烯醇酮	0.953	0.024	0.089	0.011
延龄草苷	0.956	0.040	0.089	0.018
去半乳糖替告皂苷	0.913	-0.090	0.085	-0.040
薯蓣皂苷元	0.339	0.837	0.032	0.371
醇溶性浸出物	0.935	-0.029	0.087	-0.013
总灰分	-0.880	-0.232	-0.082	-0.103
酸不溶性灰分	-0.828	-0.279	-0.077	-0.124

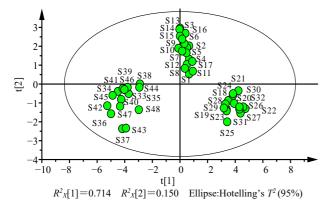


图 2 48 批白英的 PCA 得分图

Fig.2 PCA score of 48 batches of Solani Lyrati Herba

2.2.2 因子分析[17-18] 根据公式(1)计算含量标准 化后的 Y_{ij} 值。

$$Y_{ij} = \frac{X_{ij} - \overline{X_j}}{SD_i} \tag{1}$$

 X_{ij} 为各指标的含量数据, \overline{X}_{ij} 为 48 批白英中各指标含量的平均值, SD_{ij} 为 48 批白英中各指标含量的标准差

对 15 个指标含量数据 Y_{ij} 进行标准化处理,再与表 5 中成分得分系数值相乘,分别计算第 1、第 2 主成分得分 (F_{i1} 、 F_{i2})。由主成分方差贡献率除以累积方差贡献率计算主成分相对权重分别为 0.826 和 0.174。再按公式 $F_{i}=F_{i1}\times 0.826+F_{i2}\times 0.174$ 计算综合得分(表 6)。结果显示 S33~S48 的综合得分较高,排名靠前,S1~S17 的排名居中,S18~S32 的排名靠后。

2.2.3 正交偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis,OPLS-DA) 为进一步分析不同产地白英的质量差异性,在 PCA 基础上运行 SIMCA 14.1 软件中的 OPLS-DA 分析程序,结果模型参数均接近 $1(R^2x=0.913,R^2y=0.910,Q^2=0.898)$,提示建立的模型优秀[19](图 3)。生成的变量重要投影性(variable importance projection,VIP)图如图 4 所示,VIP>1 的组分从高到低依次为延龄草苷、芦丁、16-妊娠双烯醇酮、绿原酸和薯蓣皂苷元,其中延龄草苷的 VIP 值最大,表明 48 批白英样品中延龄草苷的含量差异最大。

2.3 Logistic 回归分析

2.3.1 Logistic 回归模型建立 参照因子分析对 48 批白英样品分组结果,将 48 批白英初步分为优、良、差 3 个等级,其中 S33~S48 为优级样品,S1~S17 为良级样品,S18~S32 为差级样品。从 3 个等级样品中随机各随机抽取 9 批样品作为训练集,其余样品作为测试集。利用 SPSS26.0 软件对训练集样品中 15 个指标含量原始数据建立 Logistic 回归分析模型[13-14,20],得到不同等级样品的模型表达式分别为:

	表 6	48 批白英主成分得分及排序
abla C	C	

Table 6 Sco	res and ranking o	f principal com	oonents of 48 batches	of Solani Lyrati Herba
-------------	-------------------	-----------------	-----------------------	------------------------

编号	F_{i1}	F_{i2}	F_i	排序	编号	F_{i1}	F_{i2}	F_i	排序
S1	-0.203	0.345	-0.108	32	S25	-1.048	-1.305	-1.093	41
S2	-0.199	1.312	0.064	27	S26	-1.399	-0.798	-1.294	47
S3	-0.117	1.753	0.208	22	S27	-1.341	-1.022	-1.285	46
S4	-0.206	0.872	-0.018	30	S28	-1.002	-0.696	-0.949	35
S5	-0.151	1.262	0.095	25	S29	-0.972	-0.830	-0.947	34
S6	-0.092	1.406	0.169	23	S30	-1.171	-0.353	-1.029	39
S7	-0.146	1.080	0.067	26	S31	-1.316	-0.875	-1.239	45
S8	-0.153	0.694	-0.006	29	S32	-1.313	-0.805	-1.225	44
S9	0.029	1.255	0.242	20	S33	1.205	-0.213	0.958	8
S10	-0.048	1.147	0.160	24	S34	1.371	-0.278	1.084	3
S11	-0.292	0.445	-0.164	33	S35	1.130	-0.332	0.876	11
S12	-0.110	0.540	0.003	28	S36	1.527	-1.035	1.081	4
S13	-0.002	1.929	0.334	18	S37	1.278	-1.542	0.787	12
S14	0.010	1.875	0.335	17	S38	0.892	-0.027	0.732	13
S15	-0.007	1.648	0.281	19	S39	1.160	-0.121	0.937	10
S16	-0.055	1.541	0.223	21	S40	1.304	-0.535	0.984	6
S17	-0.280	0.775	-0.096	31	S41	1.259	-0.147	1.014	5
S18	-1.065	-0.582	-0.981	36	S42	1.602	-0.766	1.190	1
S19	-1.029	-0.873	-1.002	37	S43	1.192	-1.545	0.716	15
S20	-1.200	-0.683	-1.110	42	S44	0.899	-0.141	0.718	14
S21	-1.292	-0.252	-1.111	43	S45	1.484	-0.408	1.155	2
S22	-1.451	-0.876	-1.351	48	S46	1.234	-0.200	0.984	6
S23	-1.030	-0.939	-1.014	38	S47	1.323	-0.793	0.955	9
S24	-1.173	-0.403	-1.039	40	S48	0.910	-0.904	0.594	16

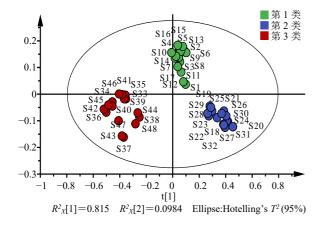
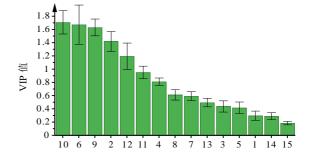


图 3 48 批白英样品 OPLS-DA 得分图 Fig. 3 OPLS-DA score of 48 batches of *Solani Lyrati Herba*

 $P_- = \exp(5.559 + 786.635 \times C_ \text{мл.к.} = 108.088 \times C_ \text{мл.к.} = 229.108 \times C_ \text{верь} = 35.416 \times C_ \text{мл.к.} = 404.385 \times C_ \text{мр. м.} = 229.108 \times C_ \text{верь} = 35.416 \times C_ \text{мр. м. } = 404.385 \times C_ \text{мр. м. } = 189.328 \times C_ \text{д. м. } = 186.552 \times C_ \text{м. } = 189.328 \times C_ \text{д. } = 180.09 \times C_-$ d. = 180.



1-原儿茶酸; 2-绿原酸; 3-香草酸; 4-咖啡酸; 5-阿魏酸; 6-芦丁; 7-大豆苷; 8-蒙花苷; 9-16-妊娠双烯醇酮; 10-延龄草苷; 11-去半乳糖替告皂苷; 12-薯蓣皂苷元; 13-醇溶性浸出物; 14-总灰分; 15-酸不溶性灰分。

1-protocatechuic acid; 2-chlorogenic acid; 3-vanillic acid; 4-caffeic acid; 5-ferulic acid; 6-rutoside; 7-daidzin; 8-buddleoside; 9-16-dehydropregnenolone; 10-trillin; 11-uttronin A; 12-diosgenin; 13-alcohol soluble extract; 14-total ash; 15-acid insoluble ash.

图 4 48 批白英样品 VIP 图

Fig. 4 VIP diagram of 48 batches of Solani Lyrati Herba

31.832 imes C 醉溶性浸出物-197.183 imes C 总灰分-51.257 imes C 酸不溶性灰分//[1+ $\exp(5.559 + 786.635 \times C) = 108.088 \times C = 108.088 \times C$ C 香草酸 - 35.416×C 咖啡酸 - 404.385×C 阿魏酸 + 215.652×C 产丁 - $189.328 \times C$ 大豆苷 $+ 186.552 \times C$ 蒙花苷 $+ 81.009 \times C_{16-妊娠双烯醇酮}$ +4.257×C 延龄草苷 — 150.691×C 去半乳糖苷告皂苷 — 18.234×C 薯蕷皂苷元 — 31.832×*C* 商溶性浸出物 — 197.183×*C* 总灰分 — 51.257×*C* 酸不溶性灰分)]; $P_{\pm} = \exp(-4.066 - 721.949 \times C_{\text{原儿茶酸}} + 29.337 \times C_{\text{绿原酸}} -$ 198.851×C 香草酸 — 73.062×C 咖啡酸 + 441.952×C 阿糠酸 — 20.880× C 声丁 $+176.973 \times C$ 大豆苷 $+8.000 \times C$ 蒙花苷 $+7.201 \times C_{16$ -妊娠双烯醇酮+2.443×C 延龄草苷 — 52.720×C 去半乳糖苷告皂苷 — 29.385×C 薯蓣皂苷元 — 149.064×C 商溶性浸出物 +87.759×C 总庆分 +350.540×C 酸不溶性灰分/[1+ $\exp(-4.066 - 721.949 \times C_{\text{BLLXRR}} + 29.337 \times C_{\text{SERR}} - 198.851 \times C_{\text{SERR}}$ C бра $-73.062 \times C$ минт $+441.952 \times C$ минт $-20.880 \times C$ рт +176.973×C 大豆苷 +8.000×C _{蒙花苷} +7.201×C_{16-妊娠双烯醇酮} +2.443× C 延龄草苷 - 52.720×C 去半乳糖苷告皂苷 - 29.385×C 薯蓣皂苷元 - $149.064 \times C$ 爾溶性浸出物 $+87.759 \times C$ 总灰分 $+350.540 \times C$ 酸不溶性灰分)]。 2.3.2 白英等级预测 将白英药材中自变量的实 测值分别代入各公式, 计算影响因素属于各个等级 的概率 (P 值),对 48 批白英样品进行等级预测。 结果显示 48 批白英药材中, S33~S48 预测为优级 的 P 值依次为 100.00%、99.75%、100.00%、100.00%、 100.00%, 98.74%, 100.00%, 100.00%, 100.00%, 100.00%、100.00%、98.34%、100.00%、100.00%、 99.91%和 100.00%; S1~S17 预测为良级的 P 值依 次为 100.00%、99.61%、100.00%、100.00%、 100.00%、100.00%、99.73%、100.00%、100.00%、 100.00%, 98.87%, 100.00%, 100.00%, 98.77%, 100.00%、100.00%和 99.46%; S18~S32 预测为差 级的 P 值依次为 99.90%、100.00%、99.70%、 100.00%、100.00%、100.00%、98.28%、100.00%、 100.00%、100.00%、100.00%、100.00%、98.50%、 100.00%和 100.00%。Logistic 建模拟合结果与初步 分级结果一致 (P 值均>98.0%),表明 Logistic 回 归模型可用于白英药材的等级预测。

3 讨论

3.1 检测成分的选择

白英所含化学成分复杂,主要涉及到机酸类、 黄酮类、孕甾烷类衍生物类、皂苷类、甾体生物碱 类等,其中有机酸类化合物原儿茶酸具有抑菌作 用,咖啡酸具有止血、镇咳和祛痰的作用^[21],绿原 酸、香草酸和阿魏酸亦是其代表成分;黄酮类物质 有抗菌、解肝毒和抗自由基等生物活性,白英中黄 酮类主要活性成分有芦丁、大豆苷、蒙花苷等^[22]; 孙立新等[23]首次在白英中分离得到孕甾烷类衍生物 16-妊娠双烯醇酮,并首次证明该化合物具有体外抗肿瘤作用; 尹海龙等[24]研究发现甾体类皂苷类可能为其治疗癌症的物质基础, 白英中皂苷类主要成分有延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元等。故本研究以原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元含量为指标,对不同产地白英质量进行了评价。

3.2 供试品溶液制备方法的选择

本实验制备供试品溶液时,以原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元的含量为指标,考察了不同浓度甲醇溶液(50%、60%、70%、100%甲醇),分别超声提取和加热回流提取50、60、70、80 min。结果70%甲醇加热回流提取1h时,12个目标成分的含量较高。

3.3 色谱条件的优化

本研究考察了原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元在 190~400 nm 紫外吸收情况,结果 254 nm 处原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷和 16-妊娠双烯醇酮均有较强的吸收信号,延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元为末端吸收,故选择 254、210 nm 作为检测波长。考虑到磷酸溶液不存在末端吸收,乙腈在末端吸收较小,考察了乙腈与磷酸溶液为流动相时供试品溶液中各成分的分离情况,结果发现乙腈-0.5%磷酸溶液为流动相时,原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元分离效果较好。

4 结论

本研究采用 HPLC 法同时检测了 48 批白英中原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元含量,建立的含量测定方法学验证结果良好。化学计量学对 48 批白英中各变量含量数据的分析中 PCA 得分图显示各批次散点不够集中,但所有检测数据未出现异常点;筛选出 5 个质量差异标志物(延龄草苷、芦丁、

16-妊娠双烯醇酮、绿原酸和薯蓣皂苷元),延龄草苷的 VIP 值最大,表明 48 批白英中延龄草苷含量差异最大。因子分析结果显示 S33~S48 排名靠前,质量较优,S1~S17 排名居中,S18~S32 排名靠后。Logistic 回归预测模型的分级结果与因子分析结果一致,实现了不同产地白英药材等级预测,其中S33~S48 代表的安徽、福建、浙江和江苏产地的白英药材质量较优,其次为广东、广西、云南和贵州。后期将在安徽、福建、浙江和江苏产地采集更多白英样品,验证所建方法的可行性及可靠性,对白英道地产地研究进一步提供数据支撑。

本实验建立的检测白英中原儿茶酸、绿原酸、香草酸、咖啡酸、阿魏酸、芦丁、大豆苷、蒙花苷、16-妊娠双烯醇酮、延龄草苷、去半乳糖替告皂苷、薯蓣皂苷元含量的方法,准确快速,为完善白英质量标准提供参考;化学计量学与 Logistic 回归分析法评价不同产地白英质量的方法科学直观,为白英的质量差异性分析评价提供科学依据。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突 参考文献

- [1] 谢宗万. 全国中草药汇编 [M]. 北京: 人民卫生出版 社, 1975: 56.
- [2] 张宏斌. 白英中药饮片地方标准项目对比分析及重点 差异项目本草考证 [D]. 沈阳: 辽宁中医药大学, 2023.
- [3] 张树人. 白英与蜀羊泉的本草考证 [J]. 中药材, 2000, 23(4): 229-230.
- [4] 江苏省中药饮片炮制规范2020(第二册)[M]. 南京: 江 苏科技出版社, 2020: 5-8.
- [5] 安徽省中药饮片炮制规范 2019 年版 [M]. 合肥: 安徽 科技出版社, 2019: 92.
- [6] 魏国栋,高山. 白英的有效部位和药理作用研究进展 [J]. 中国医药导报, 2022, 19(11): 38-41.
- [7] Chen M, Wu J, Zhang X X, *et al.* Anticancer activity of sesquiterpenoids extracted from *Solanum lyratum* via the induction of mitochondria-mediated apoptosis [J]. *Oncol Lett*, 2017, 13(1): 370-376.
- [8] 赵行, 武洪杨, 范向荣, 等. 白英生物碱抗肿瘤作用的 机制研究概述 [J]. 环球中医药, 2023, 16(2): 360-364.
- [9] 梁锐,高太祥,赵峰,等.不同产地白英中澳洲茄胺的

- 含量测定 [J]. 山西中医药大学学报, 2021, 22(1): 33-
- [10] Xu Y L, Lv J, Wang W F, et al. New steroidal alkaloid and furostanol glycosides isolated from Solanum lyratum with cytotoxicity [J]. Chin J Nat Med, 2018, 16(7): 499-504.
- [11] 万丽娟, 黄茜茜, 林露, 等. 白英药材饮片质量标准及 指纹图谱研究 [J]. 中国药业, 2023, 32(14): 73-77.
- [12] 王晓蕾,王常顺,雷蓉,等.基于多成分含量测定及化学计量学的西洋参产地差异分析 [J].中医药学报,2023,51(12):39-45.
- [13] 宋娟, 张晶玉, 吕重宁, 等. 基于 HPLC 指纹图谱及多成分定量对刺五加的质量评价 [J]. 中草药, 2024, 55(4): 1326-1333.
- [14] 李柳柳, 刘妍如, 颜永刚, 等. 基于二分类 Logistic 回 归分析的桃仁等级预测研究 [J]. 中草药, 2019, 50(19): 4691-4696.
- [15] 覃桂, 葛锦蓉, 周锐, 等. 基于 PCA-Logistic 回归分析 的艾叶药材等级评价方法研究 [J]. 医药导报, 2023, 42(3): 317-321.
- [16] 中国药典 [S]. 四部. 2020: 232.
- [17] 陈巍, 杨海峰, 陈毓, 等. 基于多指标成分定量联合多元统计分析评价不同产地鹅不食草药材质量 [J]. 天然产物研究与开发, 2024, 36(9): 1573-1583.
- [18] 高艳艳, 陈晓鹤, 苏磊, 等. 高效液相色谱法指纹图谱结合化学模式识别的地骨皮饮片质量研究 [J]. 世界中医药, 2023, 18(5): 593-599.
- [19] 王巧,于永杰,付海燕,等.基于多指标含量测定结合 化学计量学的不同产地丹参品质差异分析 [J].分析 测试学报,2023,42(4):389-401.
- [20] 张峥,焦越涵. 长春市城乡规划展览馆观众满意度影响因素研究: 基于有序 Logistic-ISM 模型的实证分析 [J]. 科学教育与博物馆, 2024, 10(3): 67-77.
- [21] 周新新. 白英化学成分分离及其药效相互作用的研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
- [22] 任燕, 沈莉, 戴胜军. 白英中的黄酮及酰胺类化合物 [J]. 中国中药杂志, 2009, 34(6): 721-723.
- [23] 孙立新,李凤荣,孟楠,等. HPLC 法测定中药白英中 16-妊娠双烯醇酮的含量 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(4): 294-296.
- [24] 尹海龙,李建,董俊兴. 白英的化学成分研究(II) [J]. 军事医学, 2013, 37(4): 279-282.

[责任编辑 时圣明]