

化学计量学结合加权TOPSIS模型评价不同产地野鸦椿质量^Δ

高雨秋^{1,2*}, 郑帅^{1,2}, 于雪^{1,2}, 邹桂华³, 张凯^{1,2#} (1. 牡丹江医科大学附属红旗医院药学部, 黑龙江 牡丹江 157000; 2. 牡丹江医科大学第一临床医学院, 黑龙江 牡丹江 157000; 3. 牡丹江医科大学药学院, 黑龙江 牡丹江 157011)

中图分类号 R917;R284.1

文献标志码 A

文章编号 1001-0408(2025)14-1755-05

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2025.14.11



摘要 目的 评价不同产地野鸦椿的质量。方法 以槲皮素为内参物, 计算没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷和芹菜素的相对校正因子, 以熊果酸为内参物计算野鸦椿酸、齐墩果酸、豆甾醇和 β -谷甾醇的相对校正因子, 采用一测多评(QAMS)法测定18批野鸦椿样品中12个成分的含量, 并与外标法测定结果进行比较; 同时检测其水溶性浸出物、醇溶性浸出物、总灰分、酸不溶性灰分含量。采用主成分分析、正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA)和加权逼近理想解排序(TOPSIS)法综合评价其质量。结果 18批样品中12个成分的QAMS法与外标法测定结果差异不显著, 但不同批次样品的含量差异较大。主成分分析和OPLS-DA结果均显示, S1~S7、S8~S12、S13~S18分别聚为一类; 7个关键特征性成分的变量重要性投影值 >1 , 分别为野鸦椿酸、熊果酸、原儿茶酸、芹菜素、 β -谷甾醇、异槲皮苷和齐墩果酸; 加权TOPSIS法结果显示, 18批样品的相对贴近度为0.283 5~0.644 1, 其中重庆奉节县产野鸦椿的质量最优。结论 所建含量测定方法准确可行, 结合化学计量学及加权TOPSIS法可用于野鸦椿的质量评价。

关键词 野鸦椿; 一测多评法; 化学计量学; 加权TOPSIS法; 质量评价

Quality evaluation of *Euscaphis japonica* from different habitats using chemometrics combined with weighted TOPSIS model

GAO Yuqiu^{1,2}, ZHENG Shuai^{1,2}, YU Xue^{1,2}, ZOU Guihua³, ZHANG Kai^{1,2} (1. Dept. of Pharmacy, Hongqi Hospital Affiliated to Mudanjiang Medical University, Heilongjiang Mudanjiang 157000, China; 2. First Clinical Medical College, Mudanjiang Medical University, Heilongjiang Mudanjiang 157000, China; 3. College of Pharmacy, Mudanjiang Medical University, Heilongjiang Mudanjiang 157011, China)

ABSTRACT **OBJECTIVE** To evaluate the quality of *Euscaphis japonica* from different habitats. **METHODS** The relative correction factors of gallic acid, protocatechuic acid, ellagic acid, isoquercitrin, astragaloside and apigenin were calculated with quercetin as the internal reference; the relative correction factors of euscaphic acid, oleanolic acid, stigmasterol and β -sitosterol were also calculated with ursolic acid as the internal reference. The contents of 12 components in 18 batches of samples were calculated by QAMS method and were compared with external standard method. At the same time, the contents of water-soluble extract, alcohol-soluble extract, total ash and acid-insoluble ash were detected. The quality of *E. japonica* was evaluated by principal component analysis (PCA), orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA), and weighted technique for order preference by similarity to ideal solution (TOPSIS) method. **RESULTS** There was no significant difference between the results of QAMS method and external standard method for the 12 components in the 18 batches of samples. However, notable content variations were observed among different batches of samples. The results of PCA and OPLS-DA showed that S1-S7, S8-S12, and S13-S18 were clustered into one category respectively. Seven key characteristic components variable importance in projection values >1 , euscaphic acid, ursolic acid, protocatechuic acid, apigenin, β -sitosterol, isoquercitrin, and oleanolic acid, respectively. The analysis results of the weighted TOPSIS method revealed that the relative closeness for evaluating the quality of 18 batches of samples ranged from 0.283 5 to 0.644 1, with the samples of *E. japonica* from Fengjie, Chongqing, demonstrating the highest quality. **CONCLUSIONS** The established method is accurate and feasible, which can be used for the quality evaluation of

^Δ基金项目 黑龙江省医药卫生科研课题(No.2020-410)

*第一作者 主管药师, 硕士。研究方向: 药物质量评价、医院药学。E-mail: tbvuxc@163.com

#通信作者 主管药师, 硕士。研究方向: 药物质量评价、临床药学。E-mail: ell953@163.com

E. japonica combined with chemometrics and weighted TOPSIS model.

KEYWORDS *Euscaphis japonica*; QAMS; chemometrics; weighted TOPSIS method; quality evaluation

野鸦椿为省沽油科植物野鸦椿 *Euscaphis japonica* (Thunb. ex Roem. & Schult.) Kanitz 的干燥成熟果实,除西北各省外,全国均产^[1]。野鸦椿主要含有酚酸类、黄酮类、三萜类等成分,具有理气止痛、消肿散结、祛风止痒等作用,临床可用于治疗头痛、眩晕、胃痛、脱肛、子宫下垂等^[2]。野鸦椿收录于地方标准^[3-4],但这些标准均未涉及含量测定项。目前,虽然已有关于野鸦椿指纹图谱或少数几个成分定量分析的报道^[5-7],但均不能表征其内在的整体质量。没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸等酚酸类,异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、芹菜素等黄酮类,野鸦椿酸、齐墩果酸、熊果酸等三萜类及豆甾醇、 β -谷甾醇等甾醇类为野鸦椿发挥临床疗效的主要活性成分^[2],故本研究选取上述成分为含量测定指标。

一测多评(quantitative analysis of multi-components by single-marker, QAMS)法能实现多指标成分同时检测,缩短检测周期,降低成本。本研究以重庆、云南、四川等产地的18批野鸦椿药材为样品,采用QAMS法检测野鸦椿中没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、芹菜素、野鸦椿酸、齐墩果酸、熊果酸、豆甾醇和 β -谷甾醇的含量,同时测定水溶性浸出物、醇溶性浸出物、总灰分、酸不溶性灰分的含量;基于上述16个指标含量,结合化学计量学^[8]和加权逼近理想解排序(technique for order preference by similarity to ideal solution, TOPSIS)法^[9]构建不同产地野鸦椿质量差异评估模型,旨在为野鸦椿质量评价提供参考。

1 材料

1.1 主要仪器

本研究所用主要仪器包括 Waters 2690/5-2998 型高效液相色谱(HPLC)仪(美国 Waters 公司)、Agilent 1200 型 HPLC 仪(美国 Agilent 公司)、KQ-300DV 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、MS205DU 型电子分析天平(瑞士 Mettler Toledo 公司)等。

1.2 主要药品与试剂

熊果酸、槲皮素、芹菜素、原儿茶酸、没食子酸、齐墩果酸、异槲皮苷、 β -谷甾醇和鞣花酸对照品(批号分别为 110742-202424、100081-202411、111901-202205、110809-202207、110831-202408、110709-202109、111809-202205、110851-201909、111959-201903,纯度分别为 99.7%、98.7%、98.4%、97.5%、96.5%、95.8%、96.3%、92.7%、88.8%)均购自中国食品药品检定研究院;紫云英苷、豆甾醇和野鸦椿酸对照品(批号分别为 PRF9072622、PRF10032922、PRF22061404,纯度均大于 95.0%)均购自成都普瑞法科技开发有限公司;乙腈(色谱纯)和磷酸均购自德国默克公司。18 批野鸦椿药材(编号 S1~S18)均经牡丹江医科大学药学院邹桂华副教授根据重庆市中药材质量标准鉴定,为省沽油科植物野鸦椿 *E. japonica* (Thunb. ex Roem. & Schult.) Kanitz 的干燥成熟果实。药材的采集信息见表 1。

表 1 18 批野鸦椿药材的采集信息

编号	产地	采集时间	编号	产地	采集时间
S1	湖南绥宁县	2024 年 8 月	S10	江西安远县	2024 年 9 月
S2	湖南石门县	2024 年 8 月	S11	江西大余县	2024 年 9 月
S3	湖北五峰土家族自治县	2024 年 9 月	S12	江西崇义县	2024 年 9 月
S4	湖北红安县	2024 年 9 月	S13	云南南华县	2024 年 8 月
S5	湖北郧西县	2024 年 9 月	S14	云南彝良县	2024 年 8 月
S6	河南南召县	2024 年 9 月	S15	重庆城口县	2024 年 9 月
S7	河南内乡县	2024 年 9 月	S16	重庆奉节县	2024 年 9 月
S8	浙江遂昌县	2024 年 8 月	S17	四川苍溪县	2024 年 9 月
S9	浙江磐安县	2024 年 8 月	S18	四川大竹县	2024 年 9 月

2 方法与结果

2.1 野鸦椿中 12 个成分的含量测定

2.1.1 供试品溶液的制备

取野鸦椿药材粉末约 0.5 g,精密称定,置于具塞锥形瓶中,精密加入 70% 甲醇 25 mL,称重,超声 45 min,冷却,用 70% 甲醇补足减失的质量,摇匀,过滤,即得。

2.1.2 混合对照品溶液的制备

取没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、芹菜素、野鸦椿酸、齐墩果酸、熊果酸、豆甾醇和 β -谷甾醇对照品各适量,精密称定,用 70% 甲醇稀释后混匀,制成上述各成分质量浓度分别为 0.116、0.590、0.308、0.416、0.184、0.470、0.212、0.636、0.518、0.830、0.046、0.072 mg/mL 的单一对照品贮备液;分别精密吸取上述各单一对照品贮备液 1 mL,置于 20 mL 容量瓶中,用 70% 甲醇定容,摇匀,即得各成分质量浓度分别为 5.80、29.50、15.40、20.80、9.20、23.50、10.60、31.80、25.90、41.50、2.30、3.60 μ g/mL 的混合对照品溶液。

2.1.3 色谱条件

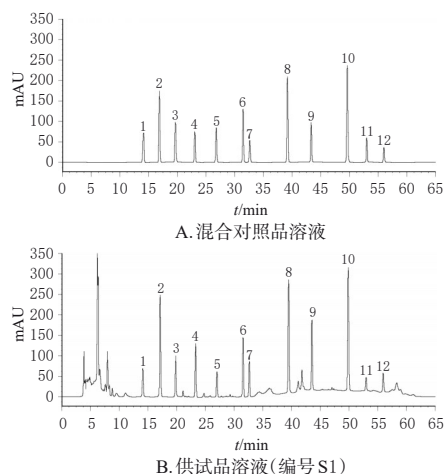
以 Hypersil Gold C₁₈ (250 mm $\times$ 4.6 mm, 5 μ m) 为色谱柱;以 0.1% 磷酸(A)-乙腈(B)为流动相进行梯度洗脱(0~9 min, 21.0%B; 9~35 min, 21.0%B $\rightarrow$ 62.0%B; 35~58 min, 62.0%B $\rightarrow$ 86.0%B; 58~65 min, 86.0%B $\rightarrow$ 21.0%B);检测波长为 254 nm(没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素和芹菜素)和 210 nm(野鸦椿酸、齐墩果酸、熊果酸、豆甾醇和 β -谷甾醇);柱温为 30 $^{\circ}$ C;流速为 1.0 mL/min;进样量为 10 μ L。该色谱条件下,混合对照品溶液和供试品溶液(编号 S1)的色谱图见图 1。

2.1.4 线性关系考察

取“2.1.2”项下各单一对照品贮备液适量,用 70% 甲醇逐级稀释,制得 6 个不同质量浓度的系列对照品工作溶液。按“2.1.3”项下色谱条件进样测定,记录峰面积。以对照品质量浓度为横坐标(x)、峰面积为纵坐标(y)进行线性回归。结果见表 2。

2.1.5 精密度、稳定性及重复性试验

取“2.1.1”项下供试品溶液(编号 S1),按“2.1.3”项下色谱条件连续进样测定 6 次,记录峰面积,考察精密度;取“2.1.1”项下供试品溶液(编号 S1),于室温下放置 0、



1:没食子酸;2:原儿茶酸;3:鞣花酸;4:异槲皮苷;5:紫云英苷;6:槲皮素;7:芹菜素;8:野鸦椿酸;9:齐墩果酸;10:熊果酸;11:豆甾醇;12: β -谷甾醇。

图1 野鸦椿供试品溶液和混合对照品溶液的HPLC图

表2 没食子酸等12个成分的回归方程与线性范围

成分	回归方程	线性范围/($\mu\text{g/mL}$)	r
没食子酸	$y=3.6819 \times 10^4 x - 2710.5$	0.58~29.00	0.9994
原儿茶酸	$y=5.3058 \times 10^4 x - 351.4$	2.95~147.50	0.9993
鞣花酸	$y=4.6287 \times 10^4 x + 1836.6$	1.54~77.00	0.9996
异槲皮苷	$y=5.0676 \times 10^4 x - 1967.1$	2.08~104.00	0.9994
紫云英苷	$y=4.0719 \times 10^4 x - 248.6$	0.92~46.00	0.9996
槲皮素	$y=5.5225 \times 10^4 x + 2045.5$	2.35~117.50	0.9993
芹菜素	$y=4.4594 \times 10^4 x + 1039.6$	1.06~53.00	0.9994
野鸦椿酸	$y=5.7204 \times 10^4 x - 2122.3$	3.18~159.00	0.9996
齐墩果酸	$y=5.7514 \times 10^4 x + 411.1$	2.59~129.50	0.9993
熊果酸	$y=4.8622 \times 10^4 x - 2822.4$	4.15~207.50	0.9995
豆甾醇	$y=3.3756 \times 10^4 x + 775.9$	0.23~11.50	0.9994
β -谷甾醇	$y=3.6259 \times 10^4 x - 389.0$	0.36~18.00	0.9995

4、8、12、16、20、24 h时进样测定,记录峰面积,考察稳定性;另取同一批野鸦椿样品(编号S1)适量,按“2.1.1”项下方法制备供试品溶液,共6份,进样测定,记录峰面积并按外标法(external standard method, ESM)^[10]计算含量,考察重复性。结果显示,没食子酸等12个成分在精密密度、稳定性和重复性试验中峰面积或含量的RSD均小于2.0%($n=6$ 或 $n=7$)。

2.1.6 加样回收率试验

取已知成分含量的野鸦椿样品(编号S1)粉末,共9份,每份约0.25 g,精密称定,按已知成分含量的80%、100%、120%加入混合对照品溶液,再按“2.1.1”项下方法制备供试品溶液,每个比例制备3份,按“2.1.3”项下色谱条件进样测定,记录峰面积并计算加样回收率。结果显示,没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、芹菜素、野鸦椿酸、齐墩果酸、熊果酸、豆甾醇和 β -谷甾醇的平均加样回收率分别为97.59%、99.65%、99.12%、100.03%、97.75%、99.70%、97.89%、100.13%、98.84%、100.02%、97.33%、96.98%,RSD均小于2.0%($n=3$)。

2.1.7 相对校正因子的计算

取“2.1.4”项下6个不同质量浓度的系列对照品工作溶液,按“2.1.3”项下色谱条件进样测定,记录峰面积。以槲皮素为内参物,计算没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、芹菜素的相对校正因子(f);以熊果酸为内参物,计算野鸦椿酸、齐墩果酸、豆甾醇、 β -谷甾醇的 f 。 $f = \frac{\rho_i \times A_s}{\rho_s \times A_i}$,式中 ρ_s 和 ρ_i 为内参物和其他成分的质量浓度, A_s 和 A_i 为内参物和其他成分的峰面积^[11]。结果显示,没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、芹菜素、野鸦椿酸、齐墩果酸、豆甾醇、 β -谷甾醇的 f 分别为1.5037、1.0405、1.2023、1.0948、1.3689、1.2435、0.8527、0.8402、1.4344、1.3387,RSD均小于2.0%($n=6$)。

2.1.8 不同仪器和色谱柱对 f 的影响

精密量取“2.1.2”项下混合对照品溶液,按“2.1.3”项下色谱条件,以不同色谱柱(Hypersil Gold C₁₈、Luna C₁₈、ZORBAX RX-C₁₈)在不同HPLC仪(Waters 2690/5-2998型和Agilent 1200型)中进样测定,记录峰面积,按“2.1.7”项下方法计算 f 。结果显示,没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、芹菜素、野鸦椿酸、齐墩果酸、豆甾醇、 β -谷甾醇的平均 f 分别为1.5053、1.0400、1.2019、1.0954、1.3610、1.2421、0.8567、0.8419、1.4378、1.3368,RSD均小于2.0%($n=6$)。

2.1.9 不同仪器和色谱柱对各成分相对保留时间的影响

记录“2.1.8”项下没食子酸等12个成分色谱峰的保留时间,以槲皮素为内参物,计算没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、芹菜素的相对保留时间;以熊果酸为内参物,计算野鸦椿酸、齐墩果酸、豆甾醇和 β -谷甾醇的相对保留时间。结果显示,没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、芹菜素、野鸦椿酸、齐墩果酸、豆甾醇、 β -谷甾醇的平均相对保留时间分别为0.4503、0.5413、0.6283、0.7366、0.8546、1.0409、0.7933、0.8755、1.0737、1.1322,RSD均小于2.0%($n=6$)。

2.1.10 样品含量测定

取18批野鸦椿样品,按“2.1.1”项下方法制备供试品溶液,按“2.1.3”项下色谱条件进样测定,分别按ESM^[12]和QAMS法计算各成分的含量,每批样品测定3次。运用SPSS 26.0软件,采用 t 检验对数据进行分析,检验水准 $\alpha=0.05$ 。结果(表3)显示,以槲皮素和熊果酸为内参物时,18批野鸦椿样品中10个成分采用QAMS法与ESM测定的结果差异不显著($P>0.05$),但不同批次样品的含量差异较大,以豆甾醇和野鸦椿酸含量差异最显著,其中重庆奉节县(S16)产野鸦椿中槲皮素、原儿茶酸、紫云英苷、野鸦椿酸、齐墩果酸的含量均最高,但没食子酸和异槲皮苷含量最低;江西崇义县(S12)产野鸦

椿中槲皮素、熊果酸、紫云英苷、齐墩果酸和β-谷甾醇含量均最低;江西大余县产(S11)野鸦椿中没食子酸和异槲皮苷含量均最高,但原儿茶酸、野鸦椿酸和豆甾醇含量均最低,这可能与野鸦椿采集地的气候环境、生长年限、采摘时间相关。

2.2 醇溶性浸出物、水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分检测

按照2020年版《中国药典》(四部)通则^[12]方法,分别检测醇溶性浸出物、水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分的含量。结果显示,18批野鸦椿样品中醇溶性浸出物、水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分含量分别为13.2%~17.8%、19.3%~25.9%、2.6%~6.3%、0.5%~1.3%,符合《中国药典》相关规定。

2.3 主成分分析

以18批野鸦椿样品中16个指标含量为变量,采用SPSS 26.0软件进行主成分分析。结果显示,有2个主成分的特征值>1,累计方差贡献率为86.812%。其中主成分1在没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、野鸦椿酸、齐墩果酸、熊果酸、豆甾醇、醇溶性浸出物、水溶性浸出物、总灰分和酸不溶性灰分上有较高的载荷值,特征值为12.061;主成分2在芹菜素和β-谷甾醇上有较高的载荷值,特征值为1.829。18批野鸦椿样品的主成分分析得分图(图2)显示,编号S1~S7、S8~S12、S13~S18样品分别聚为一类,组内样品散点相对集中。

2.4 正交偏最小二乘法-判别分析

进一步以16个指标含量为变量,采用SIMCA 14.1软件进行正交偏最小二乘法-判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)。结果显示,模型参数 R^2X 、 R^2Y 、 Q^2 依次为0.971、0.912和0.840,均大于0.5,提示该模型可用于不同产地野鸦椿的

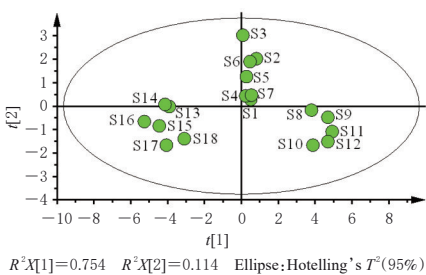


图2 18批野鸦椿的主成分分析得分图

有监督判别分析。OPLS-DA模型得分图(见图3)显示,18批野鸦椿样品分类与主成分分析结果一致,且更明显。以变量重要性投影(variable importance in projection, VIP)值>1为筛选标准^[13],共筛选出7个关键特征性成分,分别为野鸦椿酸、熊果酸、原儿茶酸、芹菜素、β-谷甾醇、异槲皮苷和齐墩果酸。结果见图4。

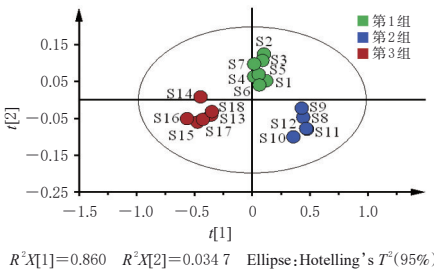


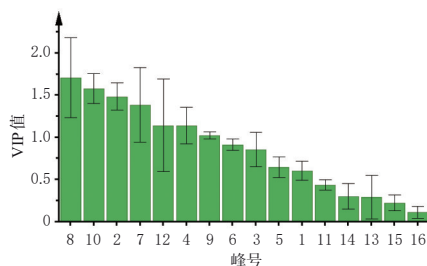
图3 OPLS-DA模型得分图

2.5 加权TOPSIS模型评价

采用加权TOPSIS法对野鸦椿中16个指标进行标准化处理^[14],除总灰分和酸不溶性灰分为负向指标外,其余14个均为正向指标;再以各指标的VIP值为权重构建加权决策矩阵,确定各指标的最优方案和最劣方案,最后计算最优向量欧氏距离(D_0^+)、最差向量欧氏距离(D_0^-)、相对贴近度(J_0)。结果见表4。

表3 18批野鸦椿中没食子酸等12个成分的含量测定结果($n=3$, mg/g)

编号	槲皮素	熊果酸	没食子酸		原儿茶酸		鞣花酸		异槲皮苷		紫云英苷		芹菜素		野鸦椿酸		齐墩果酸		豆甾醇		β-谷甾醇	
	(ESM)	(ESM)	ESM	QAMS法	ESM	QAMS法	ESM	QAMS法	ESM	QAMS法	ESM	QAMS法	ESM	QAMS法	ESM	QAMS法	ESM	QAMS法	ESM	QAMS法	ESM	QAMS法
S1	0.904	2.357	0.239	0.233	1.578	1.534	0.612	0.597	0.851	0.829	0.376	0.366	0.436	0.427	1.891	1.839	1.126	1.095	0.091	0.089	0.152	0.156
S2	0.832	2.544	0.255	0.250	1.819	1.776	0.665	0.648	0.913	0.889	0.342	0.333	0.526	0.512	1.779	1.735	1.035	1.008	0.097	0.095	0.205	0.200
S3	0.940	2.878	0.242	0.236	1.997	1.966	0.627	0.611	0.859	0.841	0.365	0.375	0.529	0.516	1.213	1.188	1.169	1.138	0.096	0.098	0.212	0.218
S4	0.924	2.707	0.272	0.265	1.653	1.699	0.731	0.711	0.965	0.942	0.359	0.350	0.414	0.425	1.472	1.435	1.151	1.119	0.121	0.118	0.185	0.180
S5	0.892	2.624	0.267	0.272	1.892	1.841	0.644	0.662	0.943	0.969	0.367	0.358	0.483	0.470	1.681	1.636	1.052	1.080	0.109	0.106	0.197	0.192
S6	0.887	2.864	0.289	0.281	1.868	1.922	0.672	0.684	0.976	1.000	0.382	0.376	0.483	0.497	1.352	1.391	1.066	1.097	0.115	0.112	0.182	0.187
S7	0.919	2.715	0.257	0.250	1.596	1.572	0.783	0.761	0.912	0.889	0.339	0.330	0.452	0.444	1.261	1.273	1.144	1.113	0.118	0.121	0.166	0.162
S8	0.780	2.231	0.294	0.286	1.411	1.387	0.457	0.445	1.034	1.017	0.305	0.297	0.386	0.394	1.399	1.378	0.962	0.945	0.078	0.076	0.154	0.150
S9	0.743	2.198	0.339	0.331	1.354	1.319	0.556	0.543	1.196	1.178	0.303	0.311	0.437	0.448	1.076	1.051	0.925	0.900	0.068	0.069	0.130	0.127
S10	0.777	2.286	0.331	0.322	1.393	1.355	0.625	0.610	1.122	1.146	0.327	0.318	0.331	0.323	1.228	1.204	0.967	0.941	0.070	0.072	0.142	0.138
S11	0.720	2.119	0.358	0.349	1.307	1.278	0.573	0.560	1.249	1.241	0.292	0.300	0.425	0.416	0.987	0.964	0.896	0.872	0.056	0.057	0.099	0.098
S12	0.705	2.037	0.331	0.339	1.359	1.325	0.517	0.521	1.224	1.205	0.296	0.288	0.418	0.407	1.126	1.102	0.871	0.854	0.062	0.063	0.091	0.089
S13	1.088	3.279	0.194	0.199	2.485	2.436	0.782	0.766	0.719	0.707	0.473	0.462	0.391	0.397	2.019	2.073	1.302	1.318	0.158	0.154	0.147	0.144
S14	1.137	3.199	0.216	0.210	2.297	2.260	0.976	0.952	0.759	0.746	0.494	0.483	0.396	0.388	2.211	2.177	1.341	1.377	0.164	0.160	0.178	0.174
S15	1.159	3.496	0.198	0.193	2.301	2.350	0.819	0.807	0.669	0.685	0.464	0.453	0.383	0.374	2.324	2.275	1.439	1.404	0.152	0.148	0.125	0.122
S16	1.182	3.384	0.185	0.180	2.473	2.522	0.944	0.923	0.658	0.640	0.482	0.495	0.351	0.360	2.637	2.585	1.467	1.431	0.169	0.166	0.154	0.150
S17	1.112	3.035	0.222	0.219	2.195	2.167	0.876	0.857	0.803	0.781	0.460	0.473	0.356	0.347	2.416	2.380	1.318	1.347	0.145	0.142	0.114	0.117
S18	0.989	3.120	0.221	0.227	2.129	2.078	0.811	0.832	0.830	0.807	0.453	0.441	0.344	0.337	1.905	1.959	1.264	1.298	0.124	0.127	0.135	0.132
P	-	-	0.830		0.897		0.836		0.878		0.869		0.867		0.913		0.889		0.926		0.880	



1:没食子酸;2:原儿茶酸;3:鞣花酸;4:异槲皮苷;5:紫云英苷;6:槲皮素;7:芹菜素;8:野鸦椿酸;9:齐墩果酸;10:熊果酸;11:豆甾醇;12: β -谷甾醇;13:水溶性浸出物;14:醇溶性浸出物;15:总灰分;16:酸不溶性灰分。

图4 18批野鸦椿的OPLS-DA VIP图

表4 18批野鸦椿加权TOPSIS法分析结果

编号	D_0^+	D_0^-	J_0	J_0 排序	编号	D_0^+	D_0^-	J_0	J_0 排序
S1	2.520 9	1.634 0	0.393 3	13	S10	3.252 8	1.286 9	0.283 5	18
S2	2.221 2	2.185 5	0.495 9	10	S11	3.460 8	1.476 6	0.299 1	15
S3	2.222 6	2.378 2	0.516 9	8	S12	3.473 4	1.377 6	0.284 0	17
S4	2.265 8	1.848 2	0.449 2	11	S13	1.744 7	2.779 6	0.614 4	4
S5	2.070 1	2.100 2	0.503 6	9	S14	1.603 6	2.894 2	0.643 5	2
S6	2.025 8	2.268 6	0.528 3	7	S15	1.856 5	2.984 8	0.616 5	3
S7	2.461 3	1.740 6	0.414 2	12	S16	1.824 4	3.301 7	0.644 1	1
S8	3.082 5	1.232 1	0.285 6	16	S17	1.954 1	2.686 2	0.578 9	5
S9	3.209 1	1.533 7	0.323 4	14	S18	2.070 8	2.349 1	0.531 5	6

3 讨论

3.1 检测方法的优化

本课题组前期在制备供试品溶液时,以没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素、芹菜素、野鸦椿酸、齐墩果酸、熊果酸、豆甾醇和 β -谷甾醇的综合提取率为指标,考察了50%甲醇、70%甲醇、甲醇超声提取30、45、60 min时的提取效果。结果显示,以70%甲醇超声提取45 min时,上述12个成分的色谱响应度较大,杂质干扰最小。本研究采用紫外扫描对照品溶液时,发现没食子酸、原儿茶酸、鞣花酸、异槲皮苷、紫云英苷、槲皮素和芹菜素在254 nm波长处均有较强吸收;野鸦椿酸、齐墩果酸、熊果酸、豆甾醇和 β -谷甾醇则存在末端吸收,由于中药材所含化学成分复杂,单一波长检测时,不能体现所有特征峰,故最终采用254 nm和210 nm波长切换法同步检测上述12个成分的含量。

3.2 内参物的确定

为降低不同检测波长对QAMS法相对校正因子的影响,选取质量较为稳定、2种波长下出峰时间相对居中的槲皮素和熊果酸为内参物。

3.3 综合评价结果分析

化学模式识别可快速实现对数据的可视化识别,基于各指标含量差异较大,利用化学计量学对16个指标数据进行分析,结果显示,18批野鸦椿聚为3类;野鸦椿酸、熊果酸、原儿茶酸、芹菜素、 β -谷甾醇、异槲皮苷和齐墩果酸的VIP值>1,是导致不同产地野鸦椿质量差异的主要标志物,建议将这7个成分作为野鸦椿的质量评价指标;加权TOPSIS法结果显示,18批野鸦椿的 J_0 值为

0.283 5~0.644 1,其中S16样品质量最优。据《福建植物志》记载,野鸦椿有落叶类和常绿类,黄果野鸦椿是常绿类圆齿野鸦椿的变种,建宁野鸦椿是落叶类野鸦椿的变种,野鸦椿的药用部位为带花或果实的枝叶以及干燥成熟的果实。然而本研究只对干燥成熟的果实进行了考察,存在一定局限。后续将扩大样品采集地,同时对比不同药用部位中上述7个成分的含量差异。

综上所述,所建含量测定方法准确可行,结合化学计量学及加权TOPSIS法可用于野鸦椿的质量评价。

参考文献

- [1] 徐易溱,文威坚,林协全,等. MaxEnt模型预测气候变化下野鸦椿在中国的潜在地理分布[J]. 东北林业大学学报,2024,52(10):47-51.
- [2] 汤良杰,罗伟,陈胡兰. 野鸦椿属植物的化学成分及药理作用研究进展[J]. 林产化学与工业,2023,43(2):153-170.
- [3] 重庆市药品监督管理局. 重庆市中药材质量标准[M]. 重庆:重庆科学技术出版社,2022:54.
- [4] 福建省食品药品监督管理局. 福建省中药饮片炮制规范:2012年版[M]. 福州:福建科学技术出版社,2013:126.
- [5] 邹小兴,邱梦媛,杨弋,等. 闽产圆齿野鸦椿果皮HPLC指纹图谱研究[J]. 中药材,2019,42(9):2104-2107.
- [6] 倪林,邱亚铁,李艳蕾,等. HPLC法同时测定闽产圆齿野鸦椿中两种色原酮碳苷的含量[J]. 林产化学与工业,2018,38(4):103-108.
- [7] 丁卉,黄福墩,孙维红,等. 施肥对圆齿野鸦椿生长及叶片三萜含量的影响[J]. 中药材,2017,40(10):2250-2255.
- [8] 梁美锋,廖念,朱珊珊,等. 多指标成分定量联合化学计量学、加权TOPSIS与灰色关联度融合模型评价不同产地飞扬草药材质量[J]. 中药新药与临床药理,2025,36(1):125-133.
- [9] 廖春玲,吴燕红,吴月华,等. 一测多评结合化学计量学及加权逼近理想解排序法对不同产地葎草药材的多指标质量控制及差异评价[J]. 中草药,2024,55(14):4907-4916.
- [10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 2020年版. 北京:中国医药科技出版社,2020:64.
- [11] 梁美锋,万雄飞,廖念,等. 不同产地皂角刺多指标定量检测及质量差异评价[J]. 中国药房,2025,36(5):568-573.
- [12] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[M]. 2020年版. 北京:中国医药科技出版社,2020:232,234.
- [13] 赵丽娟,魏滢蕴,郭亮,等. 基于HPLC指纹图谱和化学模式识别技术的茵陈五苓散中多成分含量测定研究[J]. 国际中医中药杂志,2025,47(2):221-228.
- [14] 张蕊,冯晓川,徐延昭,等. 不同产地伸筋草的质量评价[J]. 中国药房,2024,35(22):2732-2738.

(收稿日期:2025-03-31 修回日期:2025-06-26)

(编辑:邹丽娟)