

基于熵权TOPSIS法综合评价不同产地枇杷叶质量^Δ

高伟城^{1*}, 王小平^{1#}, 肖晓琳², 施义炜¹, 林少芬³(1. 漳州卫生职业学院药学系, 福建漳州 363000; 2. 福建省漳州市医院药学部, 福建漳州 363000; 3. 漳州市聚善堂药业有限公司, 福建漳州 363000)

中图分类号 R917; R282 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2023)01-0072-06

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2023.01.14



摘要 目的 对不同产地枇杷叶的质量进行综合评价。方法 以不同产地的30份枇杷叶为样品, 采用热浸法测定其醇溶性浸出物含量, 采用紫外分光光度法分别测定其总黄酮含量和总三萜酸含量, 采用高效液相色谱法测定其5个三萜酸类成分(野鸦椿酸、山楂酸、科罗索酸、齐墩果酸及熊果酸)的含量。采用熵权逼近理想排序法(TOPSIS)综合评价不同产地枇杷叶的质量; 运用SPSS 22.0软件对枇杷叶片重、综合评价价值、醇溶性浸出物含量、总黄酮含量、总三萜酸含量及5个三萜酸类成分含量进行双变量相关性分析。结果 30份不同产地枇杷叶中醇溶性浸出物含量为(24.56±0.08)%~(34.85±0.13)%, 总黄酮含量为(4.69±0.11)~(14.23±0.27) mg/g, 总三萜酸含量为(27.58±0.59)~(63.95±1.27) mg/g, 野鸦椿酸、山楂酸、科罗索酸、齐墩果酸、熊果酸的含量分别为(0.728±0.011)~(6.064±0.063)、(0.526±0.013)~(3.245±0.022)、(1.222±0.025)~(8.807±0.094)、(0.856±0.021)~(2.931±0.075)、(4.704±0.087)~(11.806±0.283) mg/g; 熵权TOPSIS法分析结果显示, 综合评价价值排名前3位的样品依次为S14(福建漳州云霄县火田镇产)、S19(广西钦州钦南区产)及S29(安徽亳州涡阳县产)。枇杷叶的综合评价价值与野鸦椿酸、山楂酸、科罗索酸、齐墩果酸和熊果酸这5个三萜酸类成分的含量均呈正相关($P<0.01$), 且枇杷叶片重与综合评价价值呈正相关($P<0.01$)。结论 不同产地枇杷叶质量存在较大差异, 其中以福建漳州云霄县火田镇产、广西钦州钦南区产和安徽亳州涡阳县产枇杷叶的质量相对较优; 枇杷叶片重与其品质呈正相关。

关键词 枇杷叶; 三萜酸类成分; 总黄酮; 熵权逼近理想排序法; 相关性分析; 产地

Comprehensive evaluation of the quality of *Eriobotrya japonica* leaves from different producing areas based on entropy weight TOPSIS method

GAO Weicheng¹, WANG Xiaoping¹, XIAO Xiaolin², SHI Yiwei¹, LIN Shaofen³(1. Dept. of Pharmacy, Zhangzhou Health Vocational College, Fujian Zhangzhou 363000, China; 2. Dept. of Pharmacy, Zhangzhou Municipal Hospital of Fujian Province, Fujian Zhangzhou 363000, China; 3. Zhangzhou Jushantang Pharmaceutical Co., Ltd., Fujian Zhangzhou 363000, China)

ABSTRACT **OBJECTIVE** To comprehensively evaluate the quality of *Eriobotrya japonica* leaves from different producing areas. **METHODS** The contents of alcohol-soluble extracts were determined by hot-dipping method using 30 batches of *E. japonica* leaves from different producing areas as samples. The contents of total flavonoids and total triterpene acids were determined by ultraviolet spectrophotometry. The contents of five kinds of triterpenic acids (euscaphic acid, crataegolic acid, corosolic acid, oleanolic acid and ursolic acid) were determined by HPLC. The quality of *E. japonica* leaves from different producing areas was comprehensively evaluated by using entropy weight technique for order preference by similarity to an ideal solution (TOPSIS). The bivariate correlation analysis of *E. japonica* leaves was conducted by SPSS 22.0 software in terms of weight, comprehensive evaluation value, the content of alcohol-soluble extract, the contents of total flavonoids, total triterpene acids and five triterpenic acids. **RESULTS** The contents of alcohol-soluble extract in 30 batches of *E. japonica* leaves were (24.56±0.08)%-(34.85±0.13)%; the contents of total flavonoids were (4.69±0.11)-(14.23±0.27) mg/g; the contents of total triterpene acid were (27.58±0.59)-(63.95±1.27) mg/g; the contents of euscaphic acid, crataegolic acid, corosolic acid, oleanolic acid and ursolic acid were (0.728±0.011)-(6.064±0.063), (0.526±0.013)-(3.245±0.022), (1.222±0.025)-(8.807±0.094), (0.856±0.021)-(2.931±0.075), (4.704±0.087)-(11.806±0.283) mg/g, respectively. The analysis result of entropy weight TOPSIS method showed that the top three samples with comprehensive evaluation values were S14 (Huotian Town, Yunxiao County, Zhangzhou, Fujian), S19 (Qinnan District, Qinzhou, Guangxi) and S29 (Guoyang County, Bozhou, Anhui). Comprehensive evaluation of *E. japonica* leaves was positively correlated with the

^Δ 基金项目 全国中药资源普查项目(No. 财社[2019]39号); 漳州市市级个人科技特派员资助项目(No. 20210187); 漳州卫生职业学院科技创新团队培育计划项目(No. Kjex-5)

* 第一作者 硕士, 副教授。研究方向: 中药提取分离及质量分析。
E-mail: 280493018@qq.com

通信作者 教授, 博士。研究方向: 中药制剂及质量标准。电话: 0596-2559522。E-mail: jxrcwpxp@163.com

contents of five kinds of triterpenic acids, such as euscaphic acid, crataegolic acid, corosolic acid, oleanolic acid and ursolic acid ($P<0.01$). The weight of *E. japonica* leaves was positively correlated with the comprehensive evaluation value ($P<0.01$).

CONCLUSIONS The qualities of *E. japonica* leaves from different producing areas are very different. Among them, the qualities of *E. japonica* leaves from Huotian Town, Yunxiao County, Zhangzhou of Fujian, Qinzhou Qinnan District of Guangxi, and Bozhou Guoyang County of Anhui are relatively better. The weight of *E. japonica* leaves is positively correlated with their quality.

KEYWORDS *Eriobotrya japonica* leaves; triterpene acids; total flavonoids; entropy weight TOPSIS method; correlation analysis; producing areas

枇杷叶是一味临床常用中药,主要分布于安徽、江苏、江西、贵州等地^[1]。不同产地的环境因素会影响枇杷叶的质量,故建立完善的枇杷叶质量评价标准,有利于保证枇杷叶质量的稳定性和疗效的一致性。关于枇杷叶的质量评价,《雷公炮炙论》《本草备要》等均记载以重量大者为佳^[2]。但目前有关枇杷叶片重与其品质相关性的研究尚未见报道。2020年版《中国药典》(一部)以醇溶性浸出物及齐墩果酸、熊果酸的含量作为枇杷叶的质量评价依据^[3]。然而,有研究表明,科罗索酸、山楂酸和熊果酸等三萜酸类成分也是枇杷叶的主要药效成分,具有抗炎、止咳以及降血糖等作用^[4-5];同时,也有研究表明,枇杷叶中黄酮类成分具有增强免疫力、降血脂、抗氧化等功效^[6]。中药具有多成分协同作用的特点,采用多指标对其进行综合评价更为科学合理。熵权逼近理想排序法(technique for order preference by similarity to an ideal solution, TOPSIS)可减少主观因素影响,评价更为客观、全面,现已被广泛应用于中药质量评价中^[7]。因此,本研究以醇浸出物、总黄酮、总三萜酸和5个代表性三萜酸类成分(野鸦椿酸、山楂酸、科罗索酸、齐墩果酸和熊果酸)的含量为评价指标,采用熵权 TOPSIS 法对不同产地枇杷叶的品质进行综合评价,并将枇杷叶片重与综合评价、各评价指标进行双变量相关性分析,以期对枇杷叶的质量控制及临床应用提供参考。

1 材料

1.1 主要仪器

本研究所用的主要仪器有 1260 型高效液相色谱(HPLC)仪(美国 Agilent 公司), TU-1901 型双光束紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), Mettler-Toledo XSE 205DU 型电子分析天平(瑞士 Switzerland 公司), OHAUS PX224ZH/E 型电子分析天平[奥豪斯仪器(常州)有限公司], KQ5200 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 主要药品与试剂

笔者于 2021 年 4—9 月从福建、广东、浙江、江苏等地采收枇杷叶药材样品共 30 份,经漳州卫生职业学院中药教研室王小平教授鉴定为蔷薇科植物枇杷 *Eriobotrya japonica* (Thunb.) Lindl. 的叶。新鲜枇杷叶用沸水烫 3

min, 取出晾干,再用鼓风干燥箱于 70 °C 条件下烘干 4 h,备用;每份分别取片形接近的干品枇杷叶 10 片称定重量,得到每份样品的平均片重。通过“指南针”APP 获取采样点的海拔、经纬度信息,详见表 1。

对照品野鸦椿酸(批号 MUST-21011201,纯度 98.73%)、山楂酸(批号 MUST-20062813,纯度 99.79%)、科罗索酸(批号 MUST-20061305,纯度 99.79%)、齐墩果酸(批号 MUST-19032706,纯度 98.33%)、熊果酸(批号 MUST-19062710,纯度 98.46%)、芦丁(批号 MUST-21011510,纯度 99.51%)均购自成都曼斯特生物科技有限公司;HPLC 用甲醇、乙腈为色谱纯,其他试剂均为分析纯,水为自制纯化水。

2 方法与结果

2.1 醇溶性浸出物的含量测定

以 75% 乙醇为溶剂,根据 2020 年版《中国药典》(四部)通则“2201 浸出物测定法”中热浸法测定枇杷叶中醇溶性浸出物的含量^[8]。每个样品平行测定 3 次。结果显示,不同产地枇杷叶样品中醇溶性浸出物的含量范围为 $(24.56 \pm 0.08)\% \sim (34.85 \pm 0.13)\%$,均符合 2020 年版《中国药典》(一部)规定的不得少于 18% 的要求^[3]。其中,样品 S28 中醇溶性浸出物的含量最高,样品 S18 中醇溶性浸出物的含量最低。结果见表 2。

2.2 总黄酮的含量测定

采用紫外分光光度法(检测波长为 510 nm,显色剂为亚硝酸钠-硝酸铝-氢氧化钠)测定枇杷叶中总黄酮的含量。

2.2.1 芦丁对照品溶液的制备 精密称取芦丁对照品适量,置于 25 mL 容量瓶中,加 50% 乙醇超声(功率 250 W,频率 50 kHz,下同)溶解并定容,摇匀,即得质量浓度为 21.2 $\mu\text{g/mL}$ 的芦丁对照品溶液。

2.2.2 供试品溶液的制备 取干燥枇杷叶粗粉约 1 g,精密称定,置于具塞锥形瓶中,精密加入 50% 乙醇 50 mL,称定质量,浸泡 30 min 后,加热回流提取 1 h,放冷,再次称定质量,加 50% 乙醇补足减失的质量,摇匀,滤过,备用。

2.2.3 方法学考察 按文献[9]方法操作进行方法学考察。以吸光度(A)为纵坐标、芦丁质量浓度(c)为横坐标绘制标准曲线后,得线性回归方程为 $A=0.1388c-0.0064$

表1 枇杷叶药材样品信息

编号	采收地	采收日期	海拔/m	经度	纬度	平均片重/g
S1	广东省佛山市南海区里水镇五一村	2021-08-23	0	E:113°10'30"	N:23°11'55"	2.615
S2	广东省揭阳市揭西县新堤路官墩村	2021-08-12	-28	E:115°50'29"	N:23°25'29"	3.159
S3	广东省惠州市博罗县园洲镇浙西长平村	2021-08-18	53	E:114°22'47"	N:23°5'33"	1.451
S4	广东省深圳市宝安区新桥	2021-07-14	11	E:113°50'16"	N:22°44'7"	1.623
S5	江苏省苏州市吴中区东山镇启园路	2021-08-29	12	E:120°24'48"	N:31°5'17"	2.906
S6	浙江省金华市婺城区赤松镇钟头村	2021-08-22	152	E:119°40'30"	N:29°10'36"	1.889
S7	浙江省温州市瑞安马屿镇外三甲村	2021-08-23	25	E:120°26'44"	N:27°48'7"	2.027
S8	浙江省乐清市淡溪镇四都垟岙村	2021-06-15	8	E:121°1'57"	N:28°13'4"	2.516
S9	福建省莆田市秀屿区东桥镇湖柄村	2021-08-14	26	E:119°12'32"	N:25°15'37"	0.437
S10	福建省莆田市荔城区西天尾镇澄渚村	2021-08-11	27	E:119°3'32"	N:25°29'11"	2.801
S11	福建省莆田市仙游县圣山村	2021-08-26	113	E:118°36'50"	N:25°25'30"	3.447
S12	福建省莆田市秀屿区埭头镇石城村	2021-06-08	33	E:119°21'56"	N:25°15'29"	1.933
S13	福建省漳州市云霄县莆美镇马山村	2021-08-15	38	E:117°21'57"	N:23°53'27"	2.210
S14	福建省漳州市云霄县火田镇溪口村	2021-08-19	18	E:117°20'05"	N:24°0'22"	4.488
S15	福建省永春县达埔镇汉口村	2021-05-19	211	E:118°10'2"	N:25°18'25"	1.005
S16	湖北省恩施土家族苗族自治州宣恩县李家河上洞平村	2021-08-22	1 027	E:109°19'51"	N:29°43'26"	2.949
S17	湖北省十堰市郧西县五龙河大道	2021-08-23	284	E:110°26'33"	N:32°59'43"	3.260
S18	广西壮族自治区北海市合浦县党江镇海山村	2021-08-14	30	E:109°11'32"	N:21°39'45"	0.971
S19	广西壮族自治区钦州市钦南区龙祥路	2021-06-20	20	E:108°40'46"	N:21°57'32"	4.012
S20	湖南省怀化市中方县卢阳镇细编垅村	2021-08-29	190	E:110°4'29"	N:27°43'31"	1.458
S21	湖南省常德市石门县雁池乡竹儿垅村	2021-08-23	661	E:110°51'33"	N:29°49'30"	1.709
S22	云南省红河哈尼族彝族自治州建水县青龙镇龙潭村	2021-08-17	1 435	E:102°43'2"	N:23°31'54"	2.241
S23	云南省蒙自市芷村镇芷村	2021-04-10	1 636	E:103°32'16"	N:23°20'47"	2.466
S24	贵州省铜仁市德江县G326联合村	2021-08-14	718	E:107°55'15"	N:28°72'47"	2.829
S25	贵州省遵义市汇川区董公寺镇五星村	2021-08-14	873	E:106°54'21"	N:27°43'47"	2.001
S26	甘肃省陇南市文县碧口镇何家湾村	2021-08-13	608	E:105°15'4"	N:32°44'33"	0.913
S27	四川省绵阳市涪城区石塘街道013乡道	2021-08-23	462	E:104°39'7"	N:31°28'34"	2.648
S28	重庆市合川区轻纺工业园	2021-06-17	248	E:106°19'5"	N:29°57'6"	1.367
S29	安徽省亳州市涡阳县义门镇马园	2021-09-02	462	E:116°8'14"	N:33°32'30"	2.345
S30	江西省南昌市湾里区草珊瑚大道	2021-08-14	45	E:115°45'2"	N:28°40'2"	1.664

表2 不同产地枇杷叶样品中醇溶性浸出物、总黄酮及总三萜酸的含量测定结果($\bar{x} \pm s, n=3$)

编号	醇溶性浸出物/%	总黄酮/(mg/g)	总三萜酸/(mg/g)	编号	醇溶性浸出物/%	总黄酮/(mg/g)	总三萜酸/(mg/g)
S1	26.25±0.60	9.04±0.17	57.99±1.09	S16	29.97±0.18	14.23±0.27	34.50±0.71
S2	27.76±0.40	10.21±0.28	38.83±0.48	S17	26.82±0.23	10.45±0.19	27.58±0.59
S3	28.20±0.23	11.65±0.29	38.66±0.92	S18	24.56±0.08	6.58±0.10	40.96±0.56
S4	27.35±0.15	5.56±0.12	47.92±0.82	S19	30.18±0.10	9.63±0.18	41.28±0.98
S5	29.25±0.13	10.85±0.31	31.82±0.64	S20	30.62±0.30	10.81±0.06	39.20±0.88
S6	31.79±0.19	11.60±0.24	42.88±1.03	S21	28.29±0.13	9.66±0.09	47.40±0.97
S7	28.55±0.22	9.02±0.26	41.52±0.62	S22	28.29±0.32	6.67±0.11	46.15±1.30
S8	28.44±0.52	10.38±0.16	47.29±0.49	S23	29.87±0.12	8.06±0.24	58.70±1.67
S9	29.10±0.32	10.88±0.08	45.92±0.48	S24	29.50±0.43	12.06±0.11	42.06±0.81
S10	25.23±0.14	7.73±0.17	42.26±0.74	S25	24.58±0.37	4.69±0.11	41.54±1.16
S11	31.91±0.30	10.31±0.15	39.19±0.25	S26	28.62±0.20	10.26±0.12	45.92±0.92
S12	25.41±0.06	9.11±0.21	55.73±0.88	S27	27.84±0.37	11.53±0.33	45.03±0.97
S13	26.87±0.38	6.89±0.19	41.93±0.60	S28	34.85±0.13	9.88±0.19	36.47±0.51
S14	32.90±0.63	11.04±0.18	63.95±1.27	S29	29.25±0.23	10.42±0.16	49.10±0.96
S15	25.98±0.15	6.21±0.10	44.19±0.59	S30	28.72±0.53	12.54±0.27	41.46±0.77

($r=0.999\ 2$), 芦丁的线性范围为 2.12~6.36 $\mu\text{g/mL}$ 。精密度、重复性、稳定性(24 h)试验结果的 RSD 分别为 1.63%、2.41%、2.57%($n=6$);加样回收率结果显示, 芦丁的平均加样回收率为 98.28%($RSD=2.47\%, n=6$)。

2.2.4 样品测定 精密吸取 0.2 mL 不同产地枇杷叶的供试品溶液, 采用紫外分光光度法进行测定, 计算样品

中总黄酮含量。每个样品平行测定 3 次。结果表明, 不同产地枇杷叶中总黄酮的含量差异较大。其中, 样品 S16 中总黄酮的含量最高, 样品 S25 中总黄酮的含量最低。结果见表 2。

2.3 总三萜酸的含量测定

采用紫外分光光度法(检测波长为 550 nm, 显色剂为香草醛-冰醋酸-高氯酸)测定枇杷叶中总三萜酸的含量。

2.3.1 熊果酸对照品溶液的制备 精密称取熊果酸对照品 12.50 mg, 置于 100 mL 容量瓶中, 加 95% 乙醇超声溶解并定容, 摇匀, 即得质量浓度为 125 $\mu\text{g/mL}$ 的熊果酸对照品溶液。

2.3.2 供试品溶液的制备 取本品粗粉约 1 g, 精密称定, 置于具塞锥形瓶中, 精密加入 95% 乙醇 50 mL, 称定质量, 超声处理 30 min, 放冷, 再次称定质量, 加 95% 乙醇补足减失的质量, 摇匀, 滤过, 精密吸取续滤液 1 mL, 用 95% 乙醇定容于 25 mL 容量瓶中, 备用。

2.3.3 方法学考察 按文献[10]方法操作进行方法学考察。以吸光度(A)为纵坐标、熊果酸质量浓度($c, \mu\text{g/mL}$)为横坐标绘制标准曲线后, 得到线性回归方程为 $A=0.032\ 7c-0.000\ 6$ ($r=0.999\ 2$), 熊果酸的线性范围为

4.17~20.83 $\mu\text{g/mL}$ 。精密度、重复性及稳定性(24 h)试验结果的RSD分别为1.28%、2.01%、2.33%($n=6$)；加样回收率试验结果显示,熊果酸的平均加样回收率为98.28%(RSD=2.14%, $n=6$)。

2.3.4 样品测定 精密吸取1 mL不同产地枇杷叶的供试品溶液,采用紫外分光光度法进行测定,计算样品中总三萜酸含量。每个样品平行测定3次。结果显示,不同产地枇杷叶总三萜酸的含量差异明显。其中,样品S14中总三萜酸的含量最高,S17中总三萜酸的含量最低。结果见表2。

2.4 5个三萜酸类成分的含量测定

采用HPLC法测定枇杷叶样品中5个三萜酸类成分的含量。

2.4.1 溶液的制备 (1)混合对照品溶液的制备:分别精密称取野鸦椿酸、山楂酸、科罗索酸、齐墩果酸及熊果酸对照品各适量,置于同一25 mL容量瓶中,加95%乙醇超声溶解并定容至刻度,制成每1 mL分别含594、580、808、302.5、1217.5 μg 上述成分的混合对照品溶液,备用。(2)供试品溶液的制备:分别取不同产地枇杷叶样品粗粉各约2 g,精密称定,置于具塞锥形瓶中,精密加入95%乙醇25 mL,称定质量,超声处理30 min,放冷,再次称定质量,加95%乙醇补足减失的质量,摇匀,滤过,取续滤液,过0.45 μm 微孔滤膜,收集滤液,备用。

2.4.2 色谱条件与系统适用性试验 采用Shim-pack Scepter HD-C₁₈-80(250 mm×4.6 mm, 5 μm)色谱柱,以乙腈(A)-甲醇(B)-0.5%乙酸铵溶液(C)为流动相进行梯度洗脱(0~20 min:3%A→15%A,76%B→64%B,21%C; 20~50 min:15%A→20%A,64%B→59%B,21%C);流速为1.0 mL/min;柱温为40 $^{\circ}\text{C}$;检测波长为210 nm;进样量为20 μL 。取“2.4.1”项下溶液及空白溶剂(95%乙醇)按此色谱条件进样测定,记录色谱图。结果显示,5个三萜酸类成分与其相邻峰间的分离度均大于1.5,理论板数按熊果酸计大于5 000,且空白溶剂对各成分的测定无干扰。结果见图1。

2.4.3 方法学考察 按文献[11]方法操作进行方法学考察。以进样量(X)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归获取回归方程;采用95%乙醇逐级稀释混合对照品溶液并进样分析,当信噪比为3:1、10:1时分别得检测限和定量限。结果显示,野鸦椿酸的回归方程为 $Y=471.76X-37.818$ ($r=0.9999$),线性范围为1.485~11.880 μg ,检测限为1.537 ng,定量限为5.126 ng;山楂酸的回归方程为 $Y=464.63X-50.207$ ($r=0.9999$),线性范围为1.450~11.600 μg ,检测限为2.625 ng,定量限为8.750 ng;科罗索酸的回归方程为 $Y=397.8X+13.565$ ($r=0.9999$),线性范围为2.020~26.160 μg ,检测限为

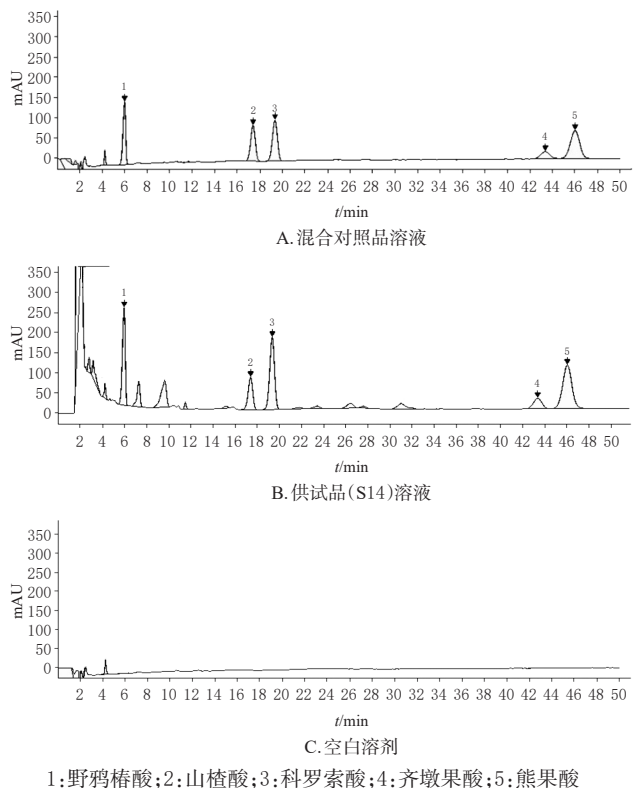


图1 系统适用性试验HPLC图

3.189 ng, 定量限为10.631 ng;齐墩果酸的回归方程为 $Y=408.59X-51.659$ ($r=0.9997$),线性范围为0.756~6.050 μg ,检测限为5.642 ng,定量限为18.807 ng;熊果酸的回归方程为 $Y=417.29X+5.6142$ ($r=0.9999$),线性范围为3.044~22.350 μg ,检测限为5.599 ng,定量限为18.663 ng。精密度、重复性及稳定性(24 h)试验结果良好(RSD均小于2%, $n=6$)。野鸦椿酸、山楂酸、科罗索酸、齐墩果酸和熊果酸的平均加样回收率分别为98.51%、99.32%、99.01%、98.21%和101.02%(RSD均小于2.5%, $n=6$)。

2.4.4 样品测定 分别取不同产地枇杷叶样品适量,按“2.4.1(2)”项下方法制备供试品溶液,每个样品平行制备3份。将上述90份供试品溶液分别按“2.4.2”项下色谱条件测定,并根据“2.4.3”项下回归方程计算含量。结果显示,不同产地枇杷叶中5个三萜酸类成分的含量有明显差异。其中,样品S14中野鸦椿酸、山楂酸和科罗索酸的含量最高,样品S19中齐墩果酸和熊果酸的含量最高;样品S4中野鸦椿酸、山楂酸含量最低,样品S7中科罗索酸含量最低,样品S1中齐墩果酸含量最低,样品S3中熊果酸含量最低。并且,有7个产地的枇杷叶中齐墩果酸和熊果酸的总含量低于2020年版《中国药典》(一部)要求(即含齐墩果酸和熊果酸的总含量不少于0.7%)^[3],分别是S2~S4、S7、S10、S16、S17。结果见表3。

表3 不同产地枇杷叶样品中5个三萜酸类成分的含量测定结果($\bar{x} \pm s, n=3, \text{mg/g}$)

编号	野鸦椿酸	山楂酸	科罗素酸	齐墩果酸	熊果酸	编号	野鸦椿酸	山楂酸	科罗素酸	齐墩果酸	熊果酸
S1	2.164±0.041	1.258±0.024	3.551±0.072	0.856±0.021	6.825±0.112	S16	1.194±0.020	0.805±0.012	1.942±0.041	1.158±0.021	5.184±0.112
S2	1.161±0.020	0.557±0.011	1.583±0.031	1.191±0.023	5.674±0.104	S17	1.651±0.031	0.834±0.021	1.737±0.030	1.240±0.020	5.169±0.101
S3	2.013±0.052	1.045±0.020	1.896±0.043	1.325±0.034	4.074±0.087	S18	1.832±0.041	1.199±0.023	3.482±0.084	1.184±0.030	7.500±0.150
S4	0.728±0.011	0.526±0.013	2.157±0.054	1.162±0.031	4.848±0.092	S19	4.211±0.094	2.580±0.072	6.373±0.121	2.931±0.075	11.806±0.283
S5	2.770±0.042	1.809±0.026	3.013±0.061	2.237±0.032	8.738±0.173	S20	2.317±0.053	1.349±0.021	3.775±0.032	1.812±0.211	7.514±0.101
S6	1.621±0.023	1.098±0.023	2.051±0.033	1.879±0.042	7.029±0.061	S21	1.941±0.042	1.215±0.022	2.923±0.041	2.225±0.042	9.769±0.252
S7	1.767±0.022	0.789±0.013	1.222±0.025	1.273±0.022	4.793±0.072	S22	1.210±0.011	0.860±0.011	2.219±0.022	1.560±0.031	6.307±0.051
S8	2.364±0.021	1.142±0.025	3.331±0.023	1.418±0.033	5.651±0.084	S23	2.323±0.052	1.547±0.031	6.546±0.111	1.680±0.033	6.608±0.112
S9	2.666±0.053	1.032±0.014	2.377±0.065	1.712±0.021	7.188±0.163	S24	1.493±0.051	1.159±0.032	3.185±0.110	1.874±0.031	8.723±0.113
S10	1.457±0.020	0.828±0.021	2.031±0.031	1.107±0.024	4.952±0.074	S25	2.358±0.064	1.151±0.044	3.708±0.073	1.336±0.032	5.916±0.124
S11	2.193±0.031	1.268±0.020	2.476±0.064	1.503±0.045	5.963±0.053	S26	1.361±0.022	0.956±0.022	2.448±0.031	1.784±0.030	7.604±0.202
S12	4.156±0.042	2.456±0.033	3.015±0.053	2.068±0.072	7.389±0.112	S27	2.102±0.053	0.975±0.024	1.926±0.050	1.788±0.041	6.667±0.153
S13	2.358±0.041	1.511±0.021	3.708±0.096	1.336±0.011	5.916±0.133	S28	1.936±0.041	0.967±0.021	4.154±0.091	1.538±0.034	5.723±0.111
S14	6.064±0.063	3.245±0.022	8.807±0.094	2.313±0.042	9.436±0.094	S29	3.061±0.052	1.855±0.033	3.757±0.032	2.468±0.052	10.246±0.183
S15	1.499±0.042	1.186±0.024	3.402±0.075	1.639±0.021	6.520±0.121	S30	3.587±0.073	1.518±0.031	1.943±0.051	1.667±0.032	6.625±0.122

2.5 熵权TOPSIS法分析

将齐墩果酸和熊果酸总含量符合2020年版《中国药典》(一部)要求的23个样品作为分析样本,采用熵权TOPSIS法对样品中8个指标(醇溶性浸出物、总黄酮、总三萜酸以及5个代表性三萜酸单体成分)的数据进行归一标准化处理,并采用熵值法计算权重,得到醇溶性浸出物、总黄酮、总三萜酸、野鸦椿酸、山楂酸、科罗素酸、齐墩果酸、熊果酸的权重依次为0.126、0.114、0.105、0.122、0.146、0.137、0.092、0.157。将熵值标准化处理后的数据进行向量规范化处理,得到加权决策矩阵,计算不同产地枇杷叶样品到正向理想解和负向理想解的距离(分别记为 d_i^* 和 d_i^0),最终进行相对接近度(c_i)分析。 c_i 越接近1,表示样品的综合评价越好^[7]。结果表明,不同产地枇杷叶品质的综合评价(即 c_i)排名前3位的依次为样品S14、S19和S29。结果见表4。

表4 不同产地枇杷叶样品的熵权TOPSIS法分析结果

编号	d_i^*	d_i^0	c_i	排序结果	编号	d_i^*	d_i^0	c_i	排序结果
S14	0.036	0.169	0.823	1	S9	0.147	0.055	0.271	13
S19	0.064	0.139	0.684	2	S1	0.147	0.054	0.268	14
S29	0.103	0.097	0.485	3	S11	0.153	0.054	0.261	15
S12	0.117	0.091	0.438	4	S26	0.155	0.051	0.246	16
S23	0.121	0.084	0.410	5	S8	0.153	0.049	0.242	17
S5	0.124	0.076	0.381	6	S27	0.159	0.048	0.232	18
S21	0.133	0.075	0.360	7	S13	0.148	0.044	0.228	19
S24	0.140	0.067	0.325	8	S18	0.153	0.039	0.203	20
S20	0.133	0.063	0.323	9	S15	0.157	0.035	0.184	21
S30	0.142	0.065	0.314	10	S25	0.160	0.034	0.177	22
S28	0.153	0.068	0.308	11	S22	0.169	0.034	0.167	23
S6	0.152	0.062	0.288	12					

2.6 双变量相关性分析

将符合2020年版《中国药典》(一部)要求的23份枇杷叶的8个质量评价指标的结果、平均片重、综合评价(即 c_i)的数据导入SPSS 22.0软件,运用Pearson相关分析方法进行双变量相关性分析。结果显示,醇溶性浸出物含量与总黄酮含量呈正相关($P<0.01$);总三萜酸含量与野鸦椿酸、山楂酸、科罗素酸及综合评价呈正相关($P<0.05$);野鸦椿酸与山楂酸、科罗素酸、平均片重

及综合评价呈正相关($P<0.01$),同时与齐墩果酸、熊果酸含量呈正相关($P<0.05$);山楂酸含量与科罗素酸、齐墩果酸、熊果酸含量和平均片重、综合评价呈正相关($P<0.01$);科罗素酸含量与平均片重、综合评价呈正相关($P<0.01$);齐墩果酸含量与熊果酸含量和综合评价呈正相关($P<0.01$);平均片重与综合评价呈正相关($P<0.01$)。结果见表5。

表5 不同产地枇杷叶样品质量评价指标的相关性分析结果(r 值)

指标	醇溶性浸出物	总黄酮	总三萜酸	野鸦椿酸	山楂酸	科罗素酸	齐墩果酸	熊果酸	平均片重	综合评价
醇溶性浸出物	1.000									
总黄酮	0.593 ^a	1.000								
总三萜酸	-0.088	-0.039	1.000							
野鸦椿酸	0.197	0.252	0.433 ^b	1.000						
山楂酸	0.161	0.145	0.436 ^b	0.929 ^a	1.000					
科罗素酸	0.307	-0.110	0.498 ^b	0.646 ^b	0.725 ^a	1.000				
齐墩果酸	0.361	0.400	0.015	0.522 ^b	0.625 ^a	0.349	1.000			
熊果酸	0.155	0.298	0.109	0.459 ^b	0.598 ^b	0.407	0.844 ^a	1.000		
平均片重	0.327	0.211	0.262	0.557 ^b	0.635 ^b	0.565 ^b	0.399	0.393	1.000	
综合评价	0.443 ^b	0.354	0.429 ^b	0.853 ^b	0.909 ^b	0.780 ^b	0.755 ^b	0.741 ^a	0.653 ^b	1.000

a:相关性在0.01水平显著;b:相关性在0.05水平显著

3 讨论

3.1 不同产地枇杷叶样品指标性成分含量变化分析

各指标含量测定结果显示,不同产地枇杷叶中总黄酮、总三萜酸及5个代表性三萜酸类成分的含量均有较大差异(最大值是最小值的2~9倍),其中以野鸦椿酸、山楂酸及科罗素酸这3个三萜酸类成分的含量差异最为显著(最大值是最小值的6~9倍)。此外,本研究从广东采集了4个地区枇杷叶样品,结果有3个采集地的枇杷叶样品中齐墩果酸和熊果酸的总含量低于2020年版《中国药典》(一部)要求的0.7%。但据《现代中药材商品通鉴》记载:“枇杷叶江苏产量大,广东质量佳”^[12];《金世元中药材传统鉴别经验》也记载:“广东、福建产者叶片大,而且叶厚,茸毛少,称为广杷叶,质优”^[13]。本研究结果与上述记载不太相符,这可能与样品采集地的环境气候因子(如光照、温湿度等)有关。

3.2 枇杷叶质量控制分析

熵权 TOPSIS 法分析结果显示,综合评价排名前 3 位的样品依次为 S14(福建漳州云霄县火田镇产)、S19(广西钦州钦南区产)及 S29(安徽亳州涡阳县产)。相关性分析结果表明,枇杷叶的平均片重与综合评价呈正相关($P < 0.01$),这与传统认为重量大者为佳的观点一致^[2]。并且,本研究结果还显示,枇杷叶的综合评价与野鸦椿酸、山楂酸、科罗索酸、齐墩果酸和熊果酸这 5 个三萜酸类成分的含量均呈正相关($P < 0.01$),而 2020 年版《中国药典》(一部)仅收录了醇溶性浸出物以及齐墩果酸、熊果酸的含量作为枇杷叶的质量评价依据。因此,笔者建议将野鸦椿酸、山楂酸及科罗索酸含量也纳为枇杷叶的评价指标,进一步完善和提高枇杷叶的质量评价标准。

综上所述,本研究以醇溶性浸出物、总黄酮、总三萜酸以及 5 个代表性三萜酸单体成分含量为评价指标,采用熵权 TOPSIS 法对不同产地枇杷叶质量进行了综合评价,发现不同产地枇杷叶的质量存在显著性差异,其中以福建漳州云霄县火田镇产、广西钦州钦南区产和安徽亳州涡阳县产枇杷叶的综合评价排名相对靠前,可为优选枇杷叶的产地提供依据。同时,本研究也证实,枇杷叶片重与其品质呈正相关,但枇杷叶片重具体多大为佳有待进一步深入研究。

参考文献

[1] 国家中医药管理局. 中华本草:第 10 卷[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:140-143.

[2] 雷敦. 雷公炮炙论[M]. 上海:上海中医学院出版社,1986:87.

[4] 程雪娇,李涛,莫雪林,等. 中药粉末饮片的传承与现代化发展概况及产业发展建议[J]. 中国药房,2017,28(31):4321-4325.

[5] 陈士林,刘安,李琦,等. 中药饮片标准汤剂研究策略[J]. 中国中药杂志,2016,41(8):1367-1375.

[6] 刘芳,傅超美,李小红,等. 中药粉末饮片的研究与应用进展分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2016,22(2):222-225.

[7] 高佳莺,钱婉燕,张婕仔. 我院六味地黄丸及其类方成药临床应用情况分析[J]. 上海医药,2022,43(15):20-22,69.

[8] 傅紫琴,王明艳,蔡宝昌. 5-羟甲基糠醛(5-HMF)在中药中的研究现状探讨[J]. 中华中医药学刊,2008,26(3):508-510.

[9] 张树蓉,赵宏苏,佟沫儒,等. 牡丹皮化学成分、药理作用及其质量标志物(Q-Marker)的预测分析[J]. 中草药,2022,53(16):5215-5224.

[3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2020 年版. 北京:中国医药科技出版社,2020:213-214.

[4] 鞠建华,周亮,林耕,等. 枇杷叶中三萜酸类成分及其抗炎、镇咳活性研究[J]. 中国药学杂志,2003,38(10):752-757.

[5] 吴月娴,吕寒,简曦昱,等. 不同类型枇杷叶三萜酸类成分含量及降糖活性的比较[J]. 植物资源与环境学报,2017,26(4):101-103.

[6] 吕寒,于盱,陈剑,等. 枇杷叶黄酮类化学成分研究[J]. 中成药,2014,36(2):329-332.

[7] 冯敬骞,李姜言,宋剑锋,等. 不同产地衢枳壳药材质量的熵权 TOPSIS 法综合评价[J]. 中国药房,2021,32(11):1312-1318.

[8] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:四部[S]. 2020 年版. 北京:中国医药科技出版社,2020:232.

[9] 邹小波,陈武,徐艺伟,等. 不同生长阶段枇杷叶总黄酮含量的二维分布检测[J]. 天然产物研究与开发,2016,28(3):354-358.

[10] 高伟城,王小平,黄建军,等. 响应面法优化云霄产枇杷叶三萜酸类成分的提取工艺[J]. 中国现代中药,2021,23(12):2132-2140.

[11] 高伟城,王小平,何丽珊. 枇杷叶生品及不同炮制品质量评价[J]. 中国药房,2022,33(2):196-202.

[12] 张贵君. 现代中药材商品通鉴[M]. 北京:中国中医药出版社,2001:1313.

[13] 金世元. 金世元中药材传统鉴别经验[M]. 北京:中国中医药出版社,2010:305.

(收稿日期:2022-05-02 修回日期:2022-12-01)
(编辑:林 静)

(上接第 71 页)

[4] 柳洋,王丽. 山茱萸治疗糖尿病肾病研究概况[J]. 中医药临床杂志,2022,34(9):1778-1782.

[11] 李美丹,姚兰,梁群卿,等. 基于网络药理学的防己茯苓汤治疗急性肾损伤机制研究[J]. 中国中医基础医学杂志,2020,26(9):1371-1377,1422.

[12] 张颖,江玲丽. HPLC 测定不同产地茯苓中的茯苓酸含量[J]. 通化师范学院学报,2014,35(4):42-44.

[13] 邢晓玲. 浅析超微粉碎技术及其在中药制药中的应用优势[J]. 世界最新医学信息文摘,2019,19(1):179,181.

[14] 吴磊,陆超. 中药金莲花质量标准的建立与优化[J]. 生物加工过程,2022,20(5):552-557.

[15] 何红. 丹皮酚分散片制备工艺试验研究[D]. 南昌:南昌大学,2017.

[16] 雷志伟,李露露,郭灿,等. 儿茶素糖基化修饰研究进展[J]. 中草药,2019,50(21):5362-5372.

(收稿日期:2022-07-13 修回日期:2022-12-02)
(编辑:林 静)