

基于 HPLC 多指标成分、化学计量学和熵权优劣解距离法的苏木质量评价研究

冯晓川¹, 王培¹, 徐延昭², 张蕊^{1*}

1. 北京积水潭医院 中药房, 北京 100035

2. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050

摘要: **目的** 采用多指标成分、化学计量学联合熵权优劣解距离法综合评价苏木的质量。**方法** 采用 HPLC 法测定不同产地苏木中巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮; 对以上结果进行聚类分析、主成分分析、正交偏最小二乘法-判别分析, 寻找影响苏木质量的主要潜在标志物; 采用熵权优劣解距离法对不同产区苏木的质量优劣进行评价。**结果** 18 批苏木聚为 3 类, 不同产地苏木质量呈现一定的区域差异。苏木精、巴西苏木素、原苏木素 A 对苏木质量差异影响较大, 是影响苏木质量的主要潜在标志物。广西、广东所产苏木质量最优, 其次为四川、贵州和云南, 福建地区产品质量较差。**结论** 本实验建立了苏木质量综合评价方法, 操作便捷、可行性高、实用性强, 为更加科学、系统地控制苏木质量提供技术支撑。

关键词: 苏木; 巴西苏木素; 苏木精; 原苏木素 A; 异甘草素; 苏木查耳酮; 聚类分析; 主成分分析; 正交偏最小二乘法-判别分析; 熵权优劣解距离法

中图分类号: R286.02 文献标志码: A 文章编号: 1674-5515(2023)01-0077-08

DOI: 10.7501/j.issn.1674-5515.2023.01.011

Quality evaluation of *Sappan Lignum* based on HPLC multi-index components, chemometrics combined with EW-TOPSIS method

FENG Xiao-chuan¹, WANG Pei¹, XU Yan-zhao², ZHANG Rui¹

1. Department of Chinese Pharmacy, Beijing Jishuitan Hospital, Beijing 100035, China

2. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China

Abstract: Objective To comprehensively evaluate the quality of *Sappan Lignum* by multiple index, chemometrics, and EW-TOPSIS method. **Methods** HPLC method was used to simultaneously determine the contents of brazilin, hematoxylin, protosappanin A, (±) protosappanin B, sappanone A, biochanin A, isoliquiritigenin, and sappanchalcone in *Sappan Lignum* from different origins. The results were analyzed by clustering analysis (CA), principal component analysis (PCA), and orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) to look for the main potential markers affecting the quality of *Sappan Lignum*. Qualities of *Sappan Lignum* in different producing areas were evaluated by entropy TOPSIS (EW-TOPSIS) method. **Results** 18 Batches of *Sappan Lignum* could be clustered into 3 categories, and the quality of *Sappan Lignum* from different origins showed certain regional differences. Hematoxylin, brazilin, and protosappanin A had great influence on the quality difference of *Sappan Lignum*, and were the main potential markers affecting the quality of *Sappan Lignum*. The quality of *Sappan Lignum* from Guangxi and Guangdong Province was the best, followed by Sichuan, Guizhou and Yunnan Province, and that from Fujian Province was poor. **Conclusion** The established comprehensive evaluation method for the quality of *Sappan Lignum* is easy to operate, highly feasible, and practical, which can provide technical support for more scientific and systematic control of the quality of *Sappan Lignum*.

Key words: *Sappan Lignum*; brazilin; hematoxylin; protosappanin A; isoliquiritigenin; sappanchalcone; CA; PCA; OPLS-DA; EW-TOPSIS

收稿日期: 2022-08-15

基金项目: 北京市属医院科研培育计划中医项目 (PZ2021005); 北京市中医药管理局第二批中药骨干人才培养项目 (京中医科字[2018]213 号)

作者简介: 冯晓川 (1985—), 女, 主管药师, 本科, 从事药物质量控制、中药院内制剂和协定处方研究。E-mail: ceix45@163.com

*通信作者: 张蕊 (1984—), 男, 副主任药师, 从事药物质量控制、中药临床药学、医院制剂和协定处方研究。E-mail: fv1280075@163.com

苏木为豆科植物苏木 *Caesalpinia sappan* L. 的干燥心材, 具有活血祛瘀、消肿止痛之功效, 主要用于跌打损伤、骨折筋伤、瘀滞肿痛、经闭痛经、产后瘀阻、胸腹刺痛、痈疽肿痛等病症的治疗^[1]。苏木中化学成分复杂, 目前已从其心材中分离鉴定约 120 个化合物, 其中含有特征性成分 80 个, 主要包括原苏木素类、巴西苏木素类、黄酮类和查尔酮类, 此外, 还含有二苯类和其他类成分, 如甾醇、挥发油、有机酸、氨基酸等^[2], 其中巴西苏木素、苏木精为其巴西苏木素类主要成分, 原苏木素 A、(±)原苏木素 B 为其原苏木素类主要成分, 苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A 为其黄酮类主要成分, 异甘草素、苏木查耳酮为其查尔酮类主要成分^[3]。苏木现收载于《中国药典》2020 年版一部^[1], 标准中未对其所含成分进行定量检测, 相关文献也仅对 1~2 种成分进行了测定^[4-6]。为了更好地评价苏木的整体质量, 本研究收集云南、贵州、福建、广西、广东、四川 6 个省区的 18 批苏木药材, 采用 HPLC 法测定其中巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮, 并结合化学计量学、熵权 TOPSIS 法对其质量进行综合评价, 以期对苏木质量的综合评价、全面控制提供实验依据。

1 仪器与试剂

Waters e2695 型高效液相色谱仪 (美国 Waters 公司); FA1604N 型电子分析天平 (上海精密科学仪器有限公司)。

(±)原苏木素 B (批号 111882-201302, 质量分数 89.9%) 对照品购自中国食品药品检定研究院; 巴西苏木素 (批号 PRF8032701, 质量分数 99.1%)、苏木精 (批号 PRF8010923, 质量分数 97.0%)、鹰嘴豆芽素 A (批号 PRF8040524, 质量分数 99.6%) 和异甘草素 (批号 PRF8031324, 质量分数 99.8%) 对照品购自成都普瑞法科技开发有限公司; 苏木酮 A (批号 128839, 质量分数 98.4%) 对照品购自上海皓元医药股份有限公司; 原苏木素 A (批号 AF21011905, 质量分数 98.0%)、苏木查耳酮 (批号 AF21011903, 质量分数 98.0%) 对照品购自成都埃法生物科技有限公司; 甲醇、醋酸为色谱纯级别, 其余试剂均为分析纯。

苏木药材经北京积水潭医院张蕊副主任药师鉴定为豆科植物苏木 *Caesalpinia sappan* L. 的干燥心材, 药材来源具体信息见表 1。

表 1 苏木药材信息

Table 1 Medicinal information of <i>Sappan Lignum</i>		
编号	来源	批号
S1	四川盐亭县	210906
S2	四川安岳县	211101
S3	云南华坪县	210812
S4	云南永善县	211203
S5	云南通海县	211115
S6	贵州黔西县	211206
S7	贵州关岭县	220102
S8	贵州思南县	220204
S9	福建明溪县	210903
S10	福建顺昌县	211101
S11	福建武平县	220203
S12	福建周宁县	220206
S13	广西环江县	210709
S14	广西陆川县	210901
S15	广西田阳县	210908
S16	广东德庆县	211102
S17	广东新兴县	211205
S18	广东陆河县	220110

2 方法与结果

2.1 混合对照品溶液的制备

取巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮对照品适量, 用甲醇制成质量浓度分别为 5.614、9.730、2.932、3.780、0.058、0.032、0.096、0.152 mg/mL 的混合对照品贮备液, 再将贮备液用甲醇稀释 20 倍制得混合对照品溶液 (8 种对照品质量浓度分别为 280.70、486.50、146.60、189.00、2.90、1.60、4.80、7.60 μg/mL)。

2.2 供试品溶液的制备

精密称取苏木粉末约 1.0 g, 精密加甲醇 25 mL, 称定质量, 加热回流提取 30 min, 放冷, 补足质量, 摇匀, 滤过, 即得。

2.3 色谱条件

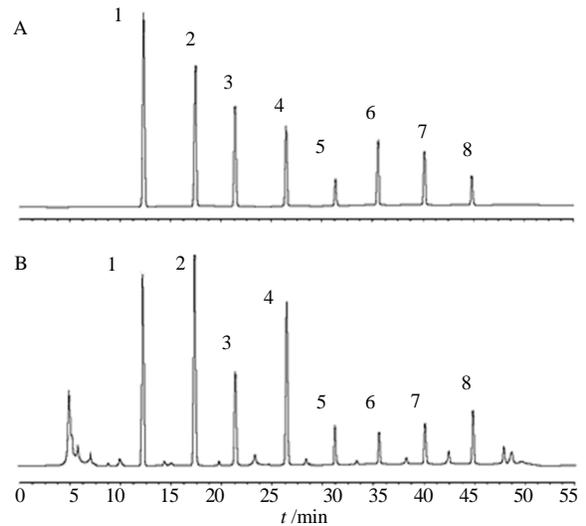
Agilent Zorbax ODS C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 甲醇-0.1%醋酸为流动相, 梯度洗脱 (0~10 min, 22.0% 甲醇; 10~20 min, 22.0%→30.0% 甲醇; 20~28 min, 30.0%→35.0% 甲醇; 28~47 min, 35.0%→48.0% 甲醇; 47~55 min, 48.0%→22.0% 甲醇); 检测波长 285 nm; 柱温维持 30 °C; 体积流量 1.0 mL/min; 进样量 20 μL。

2.4 方法学考察

2.4.1 专属性试验 在上述色谱条件下进样混合对照品溶液和供试品溶液，记录色谱图，见图 1。曲线图谱显示苏木供试品溶液中 8 种成分色谱峰对称度良好，与相邻色谱峰分离良好（分离度均 ≥ 1.5 ），与对照品溶液色谱峰保留时间一致。

2.4.2 线性回归试验 精密吸取混合对照品贮备液 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、2.5 mL，分置 20 mL 量瓶中，甲醇稀释至刻度，摇匀制得系列混合对照品溶液 1~6，进样检测，记录色谱曲线图。以巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮的质量浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性回归，结果见表 2。

2.4.3 精密度试验 苏木样品（编号 S1）制备的供试品溶液，重复进样 6 次，记录巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮的峰面积，计算得其 RSD 值分别为 0.66%、0.52%、0.83%、0.71%、1.37%、1.49%、1.25%、1.17%。



1-巴西苏木素 2-苏木精 3-原苏木素 A 4-(±)原苏木素 B 5-苏木酮 A 6-鹰嘴豆芽素 A 7-异甘草素 8-苏木查耳酮
1-brazilin 2-hematoxylin 3-protosappanin A 4-(±) protosappanin B 5-sappanone A 6-biochanin A 7-isoliquiritigenin 8-sappanchalcone

图 1 混合对照品 (A) 和苏木 (B) 的 HPLC 色谱图
Fig. 1 HPLC chromatograms of mixed reference substances (A) and Sappan Lignum sample (B)

表 2 8 种成分的线性关系

Table 2 Linear regression of eight components

成分	回归方程	<i>r</i>	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
巴西苏木素	$Y=8.2347 \times 10^5 X - 526.7$	0.999 2	28.07~701.75
苏木精	$Y=5.9351 \times 10^5 X + 349.2$	0.999 4	48.65~1216.25
原苏木素 A	$Y=6.3205 \times 10^5 X - 1051.1$	0.999 1	14.66~366.50
(±)原苏木素 B	$Y=9.2549 \times 10^5 X + 819.3$	0.999 7	18.90~472.50
苏木酮 A	$Y=3.7831 \times 10^6 X + 521.7$	0.999 9	0.29~7.25
鹰嘴豆芽素 A	$Y=2.9016 \times 10^6 X + 983.0$	0.999 3	0.16~4.00
异甘草素	$Y=3.2479 \times 10^6 X - 1146.5$	0.999 8	0.48~12.00
苏木查耳酮	$Y=4.5067 \times 10^6 X - 674.2$	0.999 6	0.76~19.00

2.4.4 稳定性试验 取苏木（编号 S1）药材制备的供试品溶液，于制备后 0、2、5、9、14、24 h 进样测定，记录巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮的峰面积，计算得各成分峰面积的 RSD 值分别为 0.69%、0.55%、0.82%、0.74%、1.39%、1.46%、1.28%、1.20%，结果表明苏木供试品溶液在 24 h 内稳定。

2.4.5 重复性试验 取苏木（编号 S1）样品适量，平行制备供试品溶液 6 份，进样分析，记录峰面积，

用外标法计算巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮的质量分数，结果其 RSD 值分别为 1.02%、0.99%、1.28%、1.41%、1.86%、1.93%、1.60%、1.56%。

2.4.6 回收率试验 取苏木样品（编号 S1）细粉 9 份，每份精密称定 0.5 g，分别加入混合对照品溶液（巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮对照品质量浓度分别为 4.352、7.601、2.015、

3.127、0.029、0.018、0.065、0.107 mg/mL) 0.8、1.0、1.2 mL, 各 3 份, 制备供试品溶液, 进样测定, 就求得 8 种成分的平均回收率分别为 98.93%、100.31%、98.90%、98.11%、96.70%、97.58%、97.74%、99.03%, RSD 值分别为 1.65%、0.60%、1.63%、1.45%、0.67%、1.40%、1.35%、1.10%。

2.5 样品测定

取 18 批苏木样品 (S1~S18), 依法制备供试品溶液, 在上述色谱条件下检测, 采用外标法计苏木中巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮的质量分数, 结果见表 3。

表 3 苏木中巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮的测定结果 (n=3)

Table 3 Determination of brazilin, hematoxylin, protosappanin A, (±) protosappanin B, sappanone A, biochanin A, isoliquiritigenin, and sappanchalcone in *Sappan Lignum* (n=3)

编号	质量分数/(mg·g ⁻¹)							
	巴西苏木素	苏木精	原苏木素 A	(±)原苏木素 B	苏木酮 A	鹰嘴豆芽素 A	异甘草素	苏木查耳酮
S1	8.754	15.272	4.181	6.216	0.059	0.034	0.127	0.209
S2	10.182	17.682	4.818	5.722	0.071	0.044	0.160	0.222
S3	6.850	20.034	5.380	6.648	0.073	0.049	0.142	0.237
S4	8.297	16.914	4.755	6.350	0.059	0.039	0.145	0.277
S5	9.703	18.333	5.139	6.134	0.065	0.042	0.151	0.248
S6	9.230	15.090	3.782	5.887	0.059	0.035	0.121	0.195
S7	7.814	19.136	5.251	6.794	0.069	0.041	0.135	0.264
S8	7.347	16.106	4.664	6.505	0.063	0.036	0.131	0.291
S9	4.733	13.132	2.988	5.108	0.062	0.028	0.168	0.162
S10	5.058	13.489	2.940	5.344	0.045	0.030	0.123	0.168
S11	4.557	12.720	3.227	4.949	0.057	0.021	0.116	0.133
S12	4.060	13.188	2.464	4.846	0.056	0.020	0.111	0.147
S13	13.389	24.247	4.580	7.483	0.055	0.031	0.105	0.361
S14	13.045	22.497	3.519	7.816	0.054	0.038	0.100	0.375
S15	12.454	23.391	4.899	7.968	0.052	0.027	0.094	0.348
S16	14.118	25.104	4.051	8.125	0.050	0.033	0.086	0.389
S17	14.585	24.579	2.685	7.648	0.048	0.026	0.082	0.334
S18	11.918	20.684	4.439	6.798	0.047	0.029	0.077	0.299

2.6 聚类分析

将表 3 中 18 批苏木中巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮质量分数数据导入 SPSS 26.0 统计软件, 采用以欧氏距离为测度的平均联接 (组间) 法进行聚类分析, 得聚类树状图, 见图 2。结果显示, 当欧氏间距为 15 时, 18 批苏木样品聚为 3 类, S9、S11、S10、S12 聚为第 1 类, S3、S7、S2、S5、S1、S6、S4、S8 聚为第 2 类, S16、S17、S13、S15、S14、S18 聚为第 3 类, 表明不同产地苏木产品质量呈现一定的区域差异。

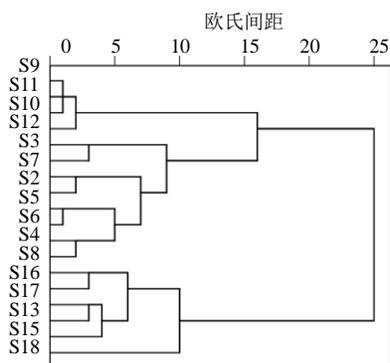


图 2 苏木的聚类树状图

Fig. 2 Cluster tree of *Sappan Lignum*

2.7 主成分分析

将表 3 中巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮的质量分数数据导入 SPSS 26.0 统计软件, 采用降维的方式进行主成分分析, 得主成分方差分析表, 见表 4。可以看出, 有 2 个主成分特征值分别为 4.420、2.745 (大于 1), 方差贡献率

分别为 55.255%、34.310%, 累积方差贡献率为 89.565%, 可体现苏木的主要信息和特征。同时应用统计软件 SIMCA 14.1 建立主成分分析模型, 18 批苏木样品主成分分析得分图见图 3, 共提取出 2 个主成分 R^2X 为 0.896, 大于 0.5, 所建立的模型稳定性较高。主成分分析的分类结果与聚类分析的结果一致。

表 4 苏木中主成分方差分析

Table 4 Variance analysis of principal component in *Sappan Lignum*

主成分	初始特征值			提取载荷平方和		
	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	4.420	55.255	55.255	4.420	55.255	55.255
2	2.745	34.310	89.565	2.745	34.310	89.565
3	0.295	3.684	93.249			
4	0.199	2.489	95.738			
5	0.141	1.761	97.499			
6	0.125	1.566	99.065			
7	0.049	0.616	99.681			
8	0.026	0.319	100.000			

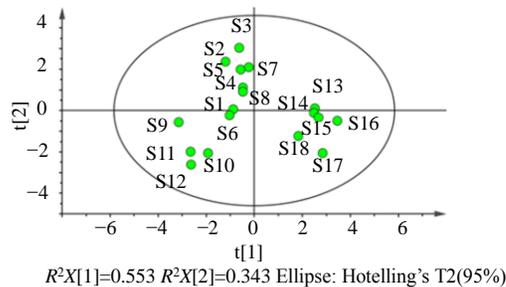


图 3 苏木的主成分分析得分

Fig. 3 PCA score of *Sappan Lignum*

2.8 正交偏最小二乘法-判别分析

为进一步分析造成不同产区样品之间差异的化学成分, 挖掘对产品质量影响较大的成分, 在主成分分析的基础上进行正交偏最小二乘法-判别分析处理。将表 3 中巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮的质量分数数据导入 SIMCA 14.1 统计软件, 运行正交偏最小二乘法-判别分析程序, 得图 4。结果模型区分参数 $R^2Y=0.988$, 模型预测参数 $Q^2=0.815$, 表明建立的模型有效稳定。

对所建立的正交偏最小二乘法-判别分析模型中 2 个主成分进行 200 次置换检验, 见图 5。结果

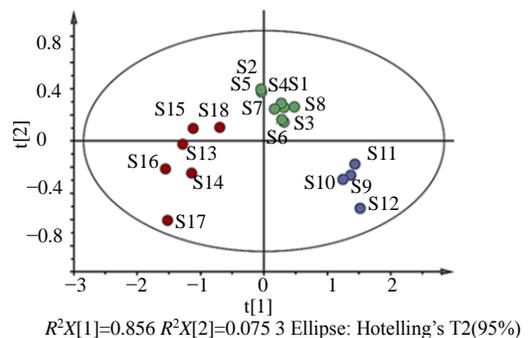


图 4 苏木的正交偏最小二乘法-判别分析模型得分

Fig. 4 Score of OPLS-DA model for *Sappan Lignum*

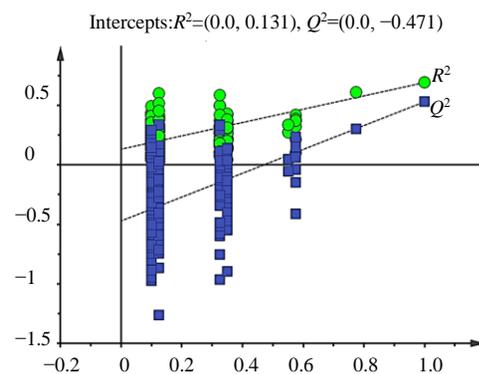


图 5 正交偏最小二乘法-判别分析置换检测结果

Fig. 5 OPLS-DA replacement detection results

显示 R^2 拟合直线在 Y 轴截距为 0.131, 小于 0.3, 表明所建立的模型结果可靠; Q^2 拟合直线与 Y 轴交点为 -0.471 (为负数), 表明所构建的模型未过度拟合, 预测能力好, 可有效判别 18 批苏木的质量差异。

以正交偏最小二乘法-判别分析模型中重要性投影 (VIP) 值 > 1.0 筛选不同批次样品间的差异性成分。VIP 值的大小表明了对样品分类的贡献度的程度。见图 6。结果 VIP 值从大到小依次为苏木精、巴西苏木素、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木查耳酮、异甘草素、鹰嘴豆芽素 A、苏木酮 A, 其中苏木精的 VIP 为 1.682、巴西苏木素的 VIP 为 1.517、原苏木素 A 的 VIP 为 1.460, 均 > 1, 这 3 个成分对苏木质量差异影响较大, 对其质量控制起主要作用, 是影响苏木产品质量的主要潜在标志物。

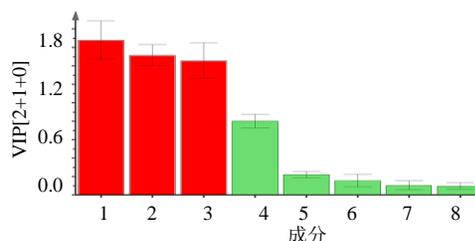
2.9 熵权 TOPSIS (EW-TOPSIS) 法分析

苏木中巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素、苏木查耳酮属于最大最优型指标, 根据公式 $x_{ij}^* = [x_{ij} - \min(x_j)] / [\max(x_j) - \min(x_j)]$ 对 18 批苏木样品中 8 种成分数据进行归一化处理, 结果见表 5。以正交偏最小二乘法-判别分析结果中 VIP 值为各指标成分权重 (W_j), 再根据公式 $Z_{ij} = x_{ij}^* \times W_j$ 得加权决策

矩阵表 (表 6); 按照加权决策矩阵得最优方案 $Z^+ = \max (1.517 1、1.682 1、1.460 2、0.801 9、0.097 4、0.105 6、0.155 8、0.221 2)$, 最劣方案 Z^- 均为 0;

$$D_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^+)^2}, D_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^n (Z_{ij} - Z_j^-)^2},$$

$C_i = D_i^- / (D_i^+ + D_i^-)$ 计算最优、最劣方案的距离 (D_i^+ 、 D_i^-) 以及各评价指标与最优方案的接近程度 (C_i), 结果见表 7。可见排名前 6 位均是广西和广东产苏木, 结果表明广西、广东所产苏木质量最优, 其次为四川、贵州和云南, 福建地区产品质量较差。



1-苏木精 2-巴西苏木素 3-原苏木素 A 4-(±)原苏木素 B 5-苏木查耳酮 6-异甘草素 7-鹰嘴豆芽素 A 8-苏木酮 A
1-hematoxylin 2-brazilin 3-protosappanin A 4-(±) protosappanin B 5-sappanchalcone 6-isoliquiritigenin 7-biochanin A 8-sappanone A

图 6 苏木的 VIP 图

Fig. 6 VIP images of Sappan Lignum

表 5 各成分归一化处理结果

Table 5 Results of normalization treatment for each component

编号	归一化值							
	巴西苏木素	苏木精	原苏木素 A	(±)原苏木素 B	苏木酮 A	鹰嘴豆芽素 A	异甘草素	苏木查耳酮
S1	0.446 0	0.206 1	0.588 8	0.417 8	0.500 0	0.482 8	0.549 5	0.296 9
S2	0.581 7	0.400 7	0.807 3	0.267 2	0.928 6	0.827 6	0.912 1	0.347 7
S3	0.265 1	0.590 6	1.000 0	0.549 6	1.000 0	1.000 0	0.714 3	0.406 3
S4	0.402 6	0.338 7	0.785 7	0.458 7	0.500 0	0.655 2	0.747 3	0.562 5
S5	0.536 2	0.453 2	0.917 4	0.392 8	0.714 3	0.758 6	0.813 2	0.449 2
S6	0.491 2	0.191 4	0.452 0	0.317 5	0.500 0	0.517 2	0.483 5	0.242 2
S7	0.356 7	0.518 1	0.955 8	0.594 1	0.857 1	0.724 1	0.637 4	0.511 7
S8	0.312 3	0.273 4	0.754 5	0.505 9	0.642 9	0.551 7	0.593 4	0.617 2
S9	0.063 9	0.033 3	0.179 7	0.079 9	0.607 1	0.275 9	1.000 0	0.113 3
S10	0.094 8	0.062 1	0.163 2	0.151 9	0.000 0	0.344 8	0.5055	0.136 7
S11	0.047 2	0.000 0	0.261 7	0.031 4	0.428 6	0.034 5	0.428 6	0.000 0
S12	0.000 0	0.037 8	0.000 0	0.000 0	0.392 9	0.000 0	0.373 6	0.054 7
S13	0.886 4	0.930 8	0.725 7	0.804 2	0.357 1	0.379 3	0.307 7	0.890 6
S14	0.853 7	0.789 5	0.361 8	0.905 8	0.321 4	0.620 7	0.252 7	0.945 3
S15	0.797 5	0.861 7	0.835 0	0.952 1	0.250 0	0.241 4	0.186 8	0.839 8
S16	0.955 6	1.000 0	0.544 2	1.000 0	0.178 6	0.448 3	0.098 9	1.000 0
S17	1.000 0	0.957 6	0.075 8	0.854 5	0.107 1	0.206 9	0.054 9	0.785 2
S18	0.746 6	0.643 1	0.677 3	0.595 3	0.071 4	0.310 3	0.000 0	0.648 4

表 6 加权决策矩阵表

Table 6 Weighted decision matrix table

编号	加权决策矩阵值							
	巴西苏木素	苏木精	原苏木素 A	(±)原苏木素 B	苏木酮 A	鹰嘴豆芽素 A	异甘草素	苏木查耳酮
S1	0.676 6	0.346 7	0.859 8	0.335 0	0.048 7	0.051 0	0.085 6	0.065 7
S2	0.882 5	0.674 0	1.178 8	0.214 3	0.090 4	0.087 4	0.142 1	0.076 9
S3	0.402 2	0.993 4	1.460 2	0.440 7	0.097 4	0.105 6	0.111 3	0.089 9
S4	0.610 8	0.569 7	1.147 3	0.367 8	0.048 7	0.069 2	0.116 4	0.124 4
S5	0.813 5	0.762 3	1.339 6	0.315 0	0.069 6	0.080 1	0.126 7	0.099 4
S6	0.745 2	0.322 0	0.660 0	0.254 6	0.048 7	0.054 6	0.075 3	0.053 6
S7	0.541 1	0.871 5	1.395 7	0.476 4	0.083 5	0.076 5	0.099 3	0.113 2
S8	0.473 8	0.459 9	1.101 7	0.405 7	0.062 6	0.058 3	0.092 5	0.136 5
S9	0.096 9	0.056 0	0.262 4	0.064 1	0.059 1	0.029 1	0.155 8	0.025 1
S10	0.143 8	0.104 5	0.238 3	0.121 8	0.000 0	0.036 4	0.078 8	0.030 2
S11	0.071 6	0.000 0	0.382 1	0.025 2	0.041 7	0.003 6	0.066 8	0.000 0
S12	0.000 0	0.063 6	0.000 0	0.000 0	0.038 3	0.000 0	0.058 2	0.012 1
S13	1.344 8	1.565 7	1.059 7	0.644 9	0.034 8	0.040 1	0.047 9	0.197 0
S14	1.295 1	1.328 0	0.528 3	0.726 4	0.031 3	0.065 5	0.039 4	0.209 1
S15	1.209 9	1.449 5	1.219 3	0.763 5	0.024 4	0.025 5	0.029 1	0.185 8
S16	1.449 7	1.682 1	0.794 6	0.801 9	0.017 4	0.047 3	0.015 4	0.221 2
S17	1.517 1	1.610 8	0.110 7	0.685 2	0.010 4	0.021 8	0.008 6	0.173 7
S18	1.132 7	1.081 8	0.989 0	0.477 4	0.007 0	0.032 8	0.000 0	0.143 4

表 7 苏木药材质量评价排序

Table 7 Ordering of quality evaluation of *Sappan Lignum*

编号	D_i^+	D_i^-	C_i	排序
S1	1.761 4	1.202 5	0.405 7	13
S2	1.365 6	1.646 4	0.546 6	10
S3	1.366 4	1.875 1	0.578 5	8
S4	1.536 2	1.478 3	0.490 4	11
S5	1.268 8	1.781 5	0.584 0	7
S6	1.850 7	1.083 2	0.369 2	14
S7	1.317 4	1.806 3	0.578 3	9
S8	1.697 8	1.359 7	0.444 7	12
S9	2.585 7	0.338 7	0.115 8	17
S10	2.527 3	0.334 2	0.116 8	16
S11	2.599 0	0.397 5	0.132 7	15
S12	2.786 4	0.095 1	0.033 0	18
S13	0.498 7	2.417 2	0.829 0	2
S14	1.033 7	2.073 2	0.667 3	5
S15	0.486 9	2.381 4	0.830 2	1
S16	0.690 7	2.501 4	0.783 6	3
S17	1.370 5	2.325 7	0.629 2	6
S18	0.937 7	1.918 6	0.671 7	4

3 讨论

3.1 色谱条件的确定

通过查阅文献,同时参考对 8 个指标成分溶液的全波长扫描图,观察各成分光谱曲线中的最大吸收,最终确定采用 285 nm^[7-8],各成分在该波长条件下色谱峰信号响应值较高,峰形尖锐,基线平稳。本实验在优化选择流动相时,考察了甲醇-0.1%醋酸^[7-9]、乙腈-0.2%磷酸^[10-11]、甲醇-0.2%醋酸^[12]、乙腈-0.1%磷酸^[13],通过洗脱程序下的色谱曲线比较,以甲醇-0.1%醋酸系统为流动相效果最好。

3.2 供试品溶液制备方法的确定

在制备供试品溶液时,首先筛选提取溶剂水^[12]、80%甲醇^[11]、甲醇^[7-10,13],结果发现甲醇提取时,巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮的提取率均较高。接着对提取方式和时间进行了考察,采用加热回流^[10,12]和超声^[8-9],时间分别为 20、30、40、50 min,结果发现甲醇加热回流提取 30 min 时,各指标成分质量分数均较高,色谱峰分离度均大于 1.5。故确定以甲醇加热回流提取 30 min 为苏

木供试品溶液的制备中最佳处理方式。

本实验综合 6 个省区的 18 批苏木药材, 采用 HPLC 法对其所含主要活性成分巴西苏木素、苏木精、原苏木素 A、(±)原苏木素 B、苏木酮 A、鹰嘴豆芽素 A、异甘草素和苏木查耳酮进行定量分析, 结果显示各指标成分质量分数存在一定的差异, 表明建立苏木的多指标成分控制模式对其质量综合评价具有重大意义; 该方法为进一步探讨不同产地苏木中化学成分引起的药效差异、药材资源的合理利用提供了数据支撑, 也为该药材的道地性研究提供了依据。本实验建立了苏木质量综合评价方法, 操作便捷、可行性高、实用性强, 为更加科学、系统地控制苏木药材质量提供技术支撑。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2020: 171.
- [2] 邓成杰, 刘爽, 徐晓云, 等. 苏木化学成分及药理作用的研究进展 [J]. 中国现代中药, 2020, 22(5): 810-826.
- [3] 皇甫海全, 于海睿, 孙静. 苏木化学成分及药理作用研究进展 [J]. 湖北中医药大学学报, 2008, 20(6): 109-113.
- [4] 王志行, 丁怡, 杜力军, 等. 苏木药材质量标准研究 [J]. 中南药学, 2008, 6(4): 403-405.
- [5] 陈玉平, 毕丹, 屠鹏飞. 苏木的质量标准研究 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(16): 2068-2071.
- [6] 王睿, 赵世晶. 国产和国外产苏木药材中苏木精的 HPLC 法含量测定研究 [J]. 黑龙江科技信息, 2014, 18(15): 73.
- [7] 马冉, 梁晓东, 李茜, 等. HPLC 测定苏木配伍马钱子前后对巴西苏木素和原苏木素 B 含量的影响 [J]. 广东中医杂志, 2017, 36(12): 1067-1071.
- [8] 何凤兰, 李灿军. 苏木高效液相色谱指纹图谱研究 [J]. 湖北中医杂志, 2016, 38(8): 66-68.
- [9] 赵焕新, 白虹, 王元书, 等. HPLC 测定苏木中的巴西苏木素和原苏木素 B [J]. 华西药学杂志, 2010, 25(3): 363-364.
- [10] 田甜, 陈镜楼, 黄徐英, 等. 高效液相色谱一测多评法同时测定木丹颗粒中 9 种成分 [J]. 医药导报, 2022, 41(3): 388-395.
- [11] 赵华, 茅建辉. 一测多评法同时测定竭红跌打酊中 5 种成分的含量 [J]. 实用药物与临床, 2019, 22(7): 737-742.
- [12] 周贤珍, 陈伟英, 刘博, 等. UPLC 法测定苏木中巴西苏木素和原苏木素 B 的含量 [J]. 广东药学院学报, 2016, 32(6): 729-732.
- [13] 李岩岩, 祁龙凯, 林励, 等. UPLC 法同时测定降香中 7 个黄酮类成分含量及主成分分析 [J]. 药物分析杂志, 2019, 39(2): 240-248.

[责任编辑 解学星]