

基于熵权-TOPSIS 模型优选三棱醋制方法

杨青松¹, 王继森^{2#}, 高天慧¹, 林丽婷¹, 陈 姣¹, 朱宗萍¹, 林 薇^{1*}, 廖 婉^{1*}

1. 成都中医药大学 西南特色中药资源国家重点实验室, 药学院, 智能医学学院, 四川 成都 611137

2. 成都市药品检验研究院, 国家药品监督管理局中药材质量监测评价重点实验室, 四川 成都 610045

摘要: 目的 构建熵权-逼近理想解排序法 (technique for order preference by similarity to ideal solution, TOPSIS) 模型, 通过多指标成分含量测定的分析比较, 为优选三棱 *Sparganii Rhizoma* 醋制方法提供科学依据。方法 采用醋炙法、醋烤法、醋蒸法、醋煮法 4 种不同醋制方法对三棱进行炮制加工, HPLC 法测定对羟基苯甲酸、香草酸、香兰素、对羟基苯甲醛、阿魏酸 5 种成分含量变化, 并以上述 5 种成分的含量作为评价指标, 利用熵权法测定不同评价指标的信息熵以确定各评价指标权重, 利用熵权法加权生成的数据进行 TOPSIS 模型分析, 通过讨论正理想解和负理想解, 对三棱醋制方法进行综合分析评价, 进而优选三棱最佳醋制方法。结果 不同方法醋制的三棱成分含量差异较大, 醋炙法炮制后, 对羟基苯甲酸、对羟基苯甲醛、香兰素成分含量显著增加; 醋煮法炮制后, 阿魏酸、香兰素成分含量显著降低, 其他无显著变化。经熵权-TOPSIS 模型测算, 三棱的生品、醋炙品、醋蒸品、醋烤品、醋煮品的相对接近度分别为 0.193、0.932、0.227、0.523、0.082, 可知三棱不同醋制方法中醋炙法最佳, 醋烤法与醋蒸法次之, 醋煮法最差。结论 基于熵权-TOPSIS 模型优选出三棱最佳醋制方法为醋炙法, 为中药炮制工艺的选择与临床炮制品的合理使用提供科学依据。

关键词: 三棱; 熵权-TOPSIS 模型; 醋炙法; 醋烤法; 醋蒸法; 醋煮法; 对羟基苯甲酸; 香草酸; 香兰素; 对羟基苯甲醛; 阿魏酸

中图分类号: R283.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2022)23-7414-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.23.011

Optimization of *Sparganii Rhizoma* vinegar-processed method by entropy weight-TOPSIS model

YANG Qing-song¹, WANG Ji-seng², GAO Tian-hui¹, LIN Li-ting¹, CHEN Jiao¹, ZHU Zong-ping¹, LIN Wei¹, LIAO Wan¹

1. State Key Laboratory of Southwestern Characteristic Chinese Medicine Resources, School of Pharmacy, School of Intelligent Medicine, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China

2. Key Laboratory of Quality Monitoring and Evaluation of Chinese Medicinal Materials, National Medical Products Administration, Chengdu Institute for Drug Control, Chengdu 610045, China

Abstract: Objective To construct an entropy weight-TOPSIS model, so as to provide a scientific basis for the optimization of the Sanleng (*Sparganii Rhizoma*) vinegar-processed method through the analysis and comparison of the content determination of multi-index components. **Methods** *Sparganii Rhizoma* was processed by different vinegar-processed methods such as vinegar-burning method, vinegar-roasting method, vinegar-steaming method and vinegar-boiling method. HPLC method was used to determine the content changes of five components: *p*-hydroxybenzoic acid, vanillic acid, vanillin, *p*-hydroxybenzaldehyde and ferulic acid, and the content changes of the above five components were used as evaluation indicators. The entropy weight method was used to measure the information entropy of different evaluation indexes to determine the weight of each evaluation index. TOPSIS analysis was carried out on the data weighted by the entropy weight method. Through the corresponding positive and negative ideal solution, the synthetic

收稿日期: 2022-06-24

基金项目: 四川省科技计划重点研发项目 (2020YFN0152); 四川省首批中医药学科建设重点项目 (药用植物学, 川中医药函 [2020] 84 号)

作者简介: 杨青松, 男, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制工艺与机制、中药药剂研究。Tel: 18708108793 E-mail: 1793835237@qq.com

王继森, 男, 主管中药师, 硕士, 从事药品检验研究工作。E-mail: 93230623@qq.com

*通信作者: 廖 婉, 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事中药炮制工艺与机制、中药药剂研究。E-mail: liaowan@cdutcm.edu.cn

林 薇, 女, 讲师, 从事中医药统计与应用研究。E-mail: linwei@cdutcm.edu.cn

analysis and evaluation of the *Sparganii Rhizoma* vinegar-processed method were carried out, and then the best method of vinegar-processing was optimized. **Results** The contents of the components of *Sparganii Rhizoma* after processing with different vinegar methods were quite different. After processing with vinegar burning, the contents of *p*-hydroxybenzoic acid, *p*-hydroxybenzaldehyde and vanillin increased significantly. The contents of ferulic acid and vanillin were significantly reduced after vinegar boiling, and the others did not change significantly. According to the calculation of the entropy weight-TOPSIS evaluation model, the relative closeness of *Sparganii Rhizoma* raw products, vinegar-burning products, vinegar-steaming products, vinegar-roasting products and vinegar-boiling products were 0.193, 0.932, 0.227, 0.523 and 0.082, respectively. It can be seen that among the different vinegar-processed methods in *Sparganii Rhizoma*, the vinegar-burning method was the best, followed by the vinegar-roasting method, the vinegar-steaming method and the vinegar-boiling method. **Conclusion** In this paper, based on the entropy weight-TOPSIS model, the best vinegar-processed method for *Sparganii Rhizoma* is the vinegar-burning method, which provided a reference for the selection of traditional Chinese medicine processing technology and the rational use of clinical processed products.

Key words: *Sparganii Rhizoma*; entropy weight-TOPSIS model; vinegar-burning method; vinegar-roasting method; vinegar-steaming method; vinegar-boiling method; *p*-hydroxybenzoic acid; vanillic acid; vanillin; *p*-hydroxybenzaldehyde; ferulic acid

三棱 *Sparganii Rhizoma* 为黑三棱科黑三棱属植物黑三棱 *Sparganium stoloniferum* Buch. -Ham. 削去外皮的干燥块茎, 其味苦、性平, 入肝、脾经, 具有破血行气、消积止痛之功^[1]。研究发现, 三棱中含有挥发油类、有机酸类、黄酮类、苯丙素类、皂苷类、糖类、微量元素等成分^[2]; 具有改善血液流变学、抗血小板聚集和抗血栓、保护心脑血管、抗炎镇痛、抗纤维化等药理作用^[3], 其中阿魏酸、香豆酸等成分能抗血小板聚集, 且为血中移行成分^[4]。

近年来, 学者们在开展三棱醋制方法的研究时, 主要通过黄酮类有效部位的含量变化等方法作为评价依据, 未聚焦到三棱具体的有效成分, 与有效成分相比, 有效部位成分复杂不确定, 具有一定的局限性。本实验聚焦于三棱有效成分, 选取具有显著的抗血小板聚集作用, 且对于心血管疾病具有一定的保护作用的芳香类成分对羟基苯甲酸、香草酸、对羟基苯甲醛^[5-8]; 具有显著的抗氧化、抗炎、抗辐射和抗肿瘤等生理活性的阿魏酸^[9]以及具有抗菌活性的香兰素^[10]为评价指标进行评价, 利用熵权-TOPSIS 模型进行数据分析^[11], 为三棱炮制品的临床应用和质量控制提供参考。

熵权-逼近理想解排序法 (technique for order preference by similarity to ideal solution, TOPSIS) 模型是一种融合了熵值法与 TOPSIS 法的综合评价方法。熵值法是一种客观赋值法, 其最大作用就是减少主观赋值带来的偏差^[12]; TOPSIS 法是一种多目标决策分析方法, 尤其适用于多方案、多对象的对比研究, 从中找出最佳方案或竞争力最强的对象。熵权-TOPSIS 模型是先由熵权法计算得到指标的客观权重, 再利用 TOPSIS 法, 对各评价对象进行评价, 对评价对象进行评价及排名^[13]。本实验采用

MATLAB 2020a 进行数据分析和模型模拟, 通过熵权-TOPSIS 模型比较不同醋制方法得到的三棱各成分的质量分数, 构建三棱醋制方法评价方法, 优选三棱最佳醋制方法, 为中药材炮制工艺优选提供新思路。

1 三棱炮制历史沿革

三棱始载于唐代的《本草拾遗》, 属黑三棱科植物黑三棱削去外皮的干燥块茎。历代本草记载, 三棱在国内东北、黄河流域、长江中下游等大部分地区皆有分布。广阔的地域分布, 各地气候的差异, 地域风俗文化及各代医家用药习惯的不同使得三棱各地的炮制方法各具特色。三棱作为临床常用中药, 其炮制历史悠久。

经梳理古今文献后发现, 三棱古今炮制方法众多, 不加辅料的制法有净制、切制等; 加辅料的制法有醋制、煨制、酒制、药汁制和干漆制等^[14], 但随着历史演变, 一些特色辅料制法逐渐消失, 现今多应用醋制品。由于地区与用药习惯的差异, 醋制法又细分为醋炙、醋煮、醋蒸、醋烤。三棱醋制历史沿革^[15]见表 1。

2 仪器与材料

2.1 仪器

UltiMate 3000 型高效液相色谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; 色谱柱 Thermo Hypersil Gold C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 赛默飞世而科技(中国)有限公司; UPK-I-10T 型纯水机, 四川优普超纯科技有限公司; AR224CN 型电子天平, 万分之一, 奥豪斯仪器(常州)有限公司; CPA225D 型十万分之一电子分析天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司; DL-720D 型数控超声波清洗器, 上海之信仪器有限公司。

表 1 三棱醋制历史沿革

Table 1 Overview of processing history of *Sparganii Rhizoma*

醋制法	炮制步骤	出处	朝代
醋炙	醋拌炒令干	《太平圣惠方》	宋
醋炙	加醋浸，复炒用	《医宗必读》	宋
醋炙	入药须炮熟，消积须用醋浸一日，炒或煮熟焙干	《本草纲目》	明
醋炙	面裹煨，切片醋炒用	《医宗说约》	清
醋炙	取净三棱片，照醋炙法（通则 0213）炒至色变深。每 100 千克三棱，用醋 15 kg	《中国药典》2020 年版	现代
醋煮	先以醋煮，剉碎焙干用	《太平惠民和剂局方》	宋
醋煮	醋煮一伏时，炮	《三因极一病证方论》	宋
醋煮	米醋一升于磁瓶内煮干，乘热切碎	《世医得效方》	元
醋煮	三两，锤碎，醋一挑煮干，焙	《奇效良方》	明
醋蒸	用醋浸 1 d，蒸半天至透，切片，干燥	《中药炮制经验集成》	现代
醋烤	醋与三棱片拌匀，闷透备用。预热烤箱至 150 °C 时，将铺好三棱片的烤盘放入烤箱，烤制 15 min，取出	《烤制法》	现代

2.2 试药

甲醇为色谱纯，美国 Sigma-Aldrich 公司；磷酸，色谱纯，成都市科隆化学品有限公司；其它试剂均为分析纯。对照品对羟基苯甲酸（CAS 号 99-96-7，批号 wkq22011010）、香草酸（CAS 号 121-34-6，批号 wkq22011302）、香兰素（CAS 号 201595-58-6，批号 wkq21032602）、对羟基苯甲醛（CAS 号 123-08-0，批号 wkq22011108）、阿魏酸（CAS 号 537-98-4，批号 wkq22010705），质量分数均≥98%，均购自成都市维克奇生物科技有限公司。三棱药材产自安徽，购于四川成都荷花池中药材专业市场，经成都中医药大学裴瑾教授鉴定为黑三棱科黑三棱属植物黑三棱 *S. stoloniferum* Buch. -Ham. 的干燥块茎。9°米醋，山西百岁井醋业有限公司。

3 方法与结果

3.1 醋三棱的制备^[16]

3.1.1 醋炙三棱 取三棱片 1 kg，加醋 0.15 kg 拌匀，闷透，置炒药锅内，炒至规定的程度时，取出，放凉。每 100 千克三棱，用醋 15 kg。

3.1.2 醋煮三棱 取三棱片 1 kg，置开水锅内浸没，煮至 6 成透时，加醋 0.30 kg 煮至汤汁吸尽，取出晾干，每 100 千克三棱，用醋 30 kg。

3.1.3 醋蒸三棱 取三棱片 1 kg，用醋 0.25 kg 浸 1 d，蒸半天至透，切片，干燥。每 100 千克三棱，用醋 25 kg。

3.1.4 醋烤三棱 取三棱片 1 kg，加醋 0.25 kg 拌匀，闷润、摊开盛装于放盘内，放入 150 °C 烘箱烘烤 15 min 至干，无湿润感。每 100 千克三棱，用醋

25 kg。

3.2 溶液的制备

3.2.1 对照品溶液的制备 分别精密称取对羟基苯甲酸、香草酸、香兰素、对羟基苯甲醛、阿魏酸适量，加甲醇制成质量浓度分别为 0.500、0.250、0.250、0.125、0.250 mg/mL 的混合对照品溶液。

3.2.2 供试品溶液的制备 取三棱生品饮片适量，粉碎后过四号筛，取 6 g，精密称定，置 250 mL 圆底烧瓶中，加入甲醇 100 mL，加热回流 60 min，滤过，水浴蒸干，加甲醇溶解定容至 5 mL，0.22 μm 微孔滤膜滤过，即得供试品溶液。

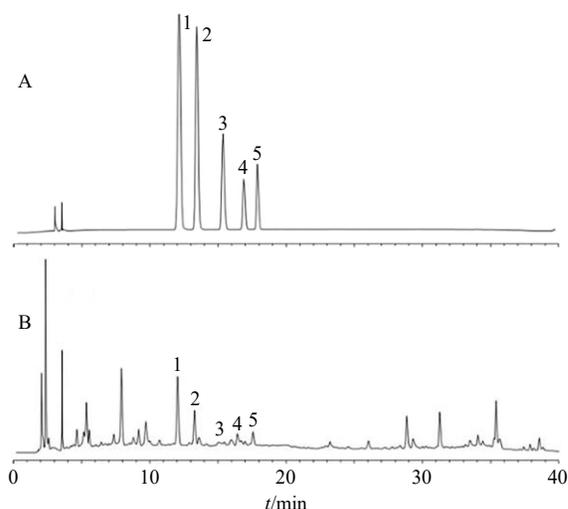
各组醋制品溶液制备方法同上。

3.3 色谱条件

色谱柱为 Thermo Hypersil Gold C₁₈ 柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）；柱温 35 °C；检测波长 254 nm；进样量 10 μL；体积流量为 1 mL/min；流动相为 0.05% 甲酸水溶液-乙腈，梯度洗脱：0~5 min，3%~12% 乙腈；5~11 min，12%~20% 乙腈；11~14 min，20%~25% 乙腈；14~17 min，25%~30% 乙腈；17~19 min，30% 乙腈；19~20 min，30%~35% 乙腈；20~22 min，35% 乙腈；22~25 min，35%~40% 乙腈；25~28 min，40%~48% 乙腈；28~30 min，48%~52% 乙腈；30~35 min，52%~80% 乙腈；35~40 min，80% 乙腈。混合对照品溶液和供试品溶液的色谱图如图 1 所示。

3.4 方法学考察

3.4.1 线性关系考察 分别精密吸取制备的混合对照品储备液，倍比稀释得到不同质量浓度的混合对



1-对羟基苯甲酸 2-香草酸 3-对羟基苯甲醛 4-香兰素 5-阿魏酸
1-*p*-hydroxybenzoic acid 2-vanillic acid 3-*p*-hydroxybenzaldehyde
4-vanillin 5-ferulic acid

图 1 混合对照品溶液 (A) 和三棱生品饮片供试品溶液 (B) 的 HPLC 图

Fig. 1 HPLC of mixed reference substance (A) and *Sparganii Rhizoma* decoction piece sample (B)

照品溶液,按“3.3”项下色谱条件进行测定。以对照品的质量浓度为横坐标(X)、峰面积为纵坐标(Y)进行线性回归分析,得到对照品的回归方程及线性范围分别为对羟基苯甲酸 $Y=505.01 X+2.354 4$, $R^2=0.999 7$,线性范围 $15.6\sim 500.0 \mu\text{g/mL}$;香草酸 $Y=529.98 X+3.409 1$, $R^2=0.999 1$,线性范围 $7.8\sim 250.0 \mu\text{g/mL}$;香兰素 $Y=130.67 X+0.282 6$, $R^2=0.999 6$,线性范围 $7.8\sim 250.0 \mu\text{g/mL}$;对羟基苯甲醛 $Y=273.21 X+0.870 9$, $R^2=0.999 1$,线性范围 $3.9\sim 125.0 \mu\text{g/mL}$;阿魏酸 $Y=230.57 X+0.411 0$, $R^2=0.999 8$,线性范围 $7.8\sim 250.0 \mu\text{g/mL}$;结果表明各成分线性关系良好。

3.4.2 精密度试验 分别吸取制备的混合对照品储备液适量,按“3.3”项下色谱条件连续进样6次,结果对羟基苯甲酸、香草酸、香兰素、对羟基苯甲醛、阿魏酸峰面积的RSD分别为0.18%、0.18%、0.22%、0.31%、0.24%,表明仪器精密度良好。

3.4.3 稳定性试验 分别吸取三棱生品供试品溶液适量,分别在0、2、4、8、16、24 h,按“3.3”项下色谱条件进样分析,结果对羟基苯甲酸、香草酸、香兰素、对羟基苯甲醛、阿魏酸峰面积的RSD分别为0.94%、1.53%、1.82%、1.45%、1.63%,表明样品稳定性良好。

3.4.4 重复性试验 精密称取三棱生品饮片,按

“3.2.2”项下方法制备供试品溶液,共6份,按“3.3”项下色谱条件连续进样分析,结果对羟基苯甲酸、香草酸、香兰素、对羟基苯甲醛、阿魏酸质量分数的RSD分别为1.58%、1.67%、2.09%、1.21%、1.02%,表明样品重复性良好。

3.4.5 加样回收率试验 精密称取三棱生品粉末6.00 g,共6份,分别加入一定量的对照品(阿魏酸 $18.9 \mu\text{g}$ 、香兰素 $28.9 \mu\text{g}$ 、对羟基苯甲醛 $2.1 \mu\text{g}$ 、香草酸 $15.1 \mu\text{g}$ 、对羟基苯甲酸 $34.2 \mu\text{g}$),按“3.2.2”项下方法制备各供试品溶液,按“3.3”项下色谱条件进样分析,分别计算各成分的平均加样回收率及RSD,结果阿魏酸、香兰素、对羟基苯甲醛、香草酸、对羟基苯甲酸的平均加样回收率分别为99.59%、99.75%、97.59%、99.84%、99.85%,RSD分别为0.20%、0.45%、0.43%、1.09%、0.69%,表明此方法准确度良好。

3.5 样品含量测定

精密称取三棱生品及4种炮制品3批,按“3.2.2”项下要求制备各供试品溶液,按“3.3”项下色谱条件进样分析,同时每个样品平行3次。根据对羟基苯甲酸、香草酸、香兰素、对羟基苯甲醛、阿魏酸的峰面积,各计算其含量,结果表明,醋炙后对羟基苯甲酸、香兰素、对羟基苯甲醛含量显著提升,醋煮后阿魏酸、香兰素含量明显下降。将三棱各成分质量分数作为初始数据应用于熵权-TOPSIS模型进行综合分析评价。三棱中5种成分含量测定平均值结果见表2。

4 熵权-TOPSIS评价不同醋制方法

4.1 熵权-TOPSIS模型简介

熵权-TOPSIS模型^[17]是一种有效的依据多目标和多指标进行决策分析的方法,基于无量纲决策矩阵,计算所需评估对象与最优、最劣项目之间的欧氏距离。获得每个评估对象的相对接近度和最优解

表 2 三棱中5种成分测定结果

Table 2 Determination of five components in *Sparganii Rhizoma*

样品	质量分数/ $(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				
	对羟基苯甲酸	香草酸	香兰素	对羟基苯甲醛	阿魏酸
生品	43.7	18.1	31.1	1.5	17.2
醋炙品	62.1	17.8	53.3	42.9	23.9
醋蒸品	23.5	30.2	28.9	4.7	30.3
醋烤品	25.0	13.1	32.3	25.3	5.4
醋煮品	33.3	17.4	6.6	5.1	3.0

的同时，并依据最终排序作为评估不同醋制方法的基础，然后对不同醋制方法进行综合评价和分析^[18]。熵权-TOPSIS 模型建模步骤如下。

4.1.1 建立决策矩阵 建立多指标决策问题的计划集和指标集分别为 $M=(M_1, M_2, \dots, M_m)$, $C=(C_1, C_2, \dots, C_n)$, 方案 M_j 对指标 C_i 的值记为 x_{ij} ($x=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, m$), 则可以形成多目标决策矩阵 X 。

$$X = \begin{pmatrix} & M_1 & M_2 & \dots & M_m \\ C_1 & x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ C_2 & x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_n & x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{pmatrix}$$

4.1.2 无量纲化决策矩阵 构建标准化决策 $V=(b_{ij})_{m \times n}$, 根据本实验进行三棱醋制方法优选的目的, 选择越大越有型指标: $b_{ij}=(x_{ij}-x_{j\min})/(x_{j\max}-x_{j\min})$, 其中 $x_{j\max}$ 和 $x_{j\min}$ 分别为同一指标下所有样本的最大值和最小值。

4.1.3 构建加权决策矩阵和计算评价指标熵权 构建加权决策矩阵 $Z=(r_{ij})_{m \times n}$, 其中 $r_{ij}=w_j b_{ij}$, w_j 为评价指标的权重系数。

由于信息熵可以衡量每个评价指标的变化程度, 本实验选择信息熵来确定指标的权重系数。对 m 个不同方法和 n 个评价指标的多目标综合评价问题, 其评价指标的信息熵为

$$H_j = - \sum_{i=1}^m f_{ij} \ln f_{ij} / \ln m \quad (i=1, 2, \dots, m; j=1, 2, \dots, n), \text{ 其中}$$

$$f_{ij} = (1 + b_{ij}) / \sum_{i=1}^m (1 + b_{ij}), \text{ } b_{ij} \text{ 为无量纲化决策矩阵中的元素}$$

计算评价指标的熵权为 $W=(w_j)_{m \times n}$, 其中 $w_j = (1 - H_j) / (n - \sum_{j=1}^n H_j)$, $\sum_{j=1}^n w_j = 1$

4.1.4 确定矩阵 Z 的最优向量 (Z^+) 和最劣向量 (Z^-) 在熵权法的基础上, 利用计算出的评价指标熵权, 构造规范化加权矩阵, 并计算每个评价对象的 Z^+ 和 Z^- , $Z^+ = (Z_1^+, Z_2^+, \dots, Z_m^+)$, $Z^- = (Z_1^-, Z_2^-, \dots, Z_m^-)$, 其中 $Z_j^+ = \max(Z_{1j}, Z_{2j}, \dots, Z_{mj})$, $Z_j^- = \min(Z_{1j}, Z_{2j}, \dots, Z_{mj})$ 。

4.1.5 计算相对接近度 通过计算加权决策矩阵的 Z^+ 和 Z^- , 使用欧氏距离计算公式来计算每个方法的正理想解 (D_i^+) 和负理想解 (D_i^-)。

$$D_i^+ = [\sum_{j=1}^m w_j (Z_{ij} - Z_j^+)^2]^{1/2}, \quad D_i^- = [\sum_{j=1}^m w_j (Z_{ij} - Z_j^-)^2]^{1/2}, \quad (i=$$

1, 2, ..., n)

运用 $A_i = D_i^- / (D_i^+ + D_i^-)$ 来计算最优解的相对接近度 (A_i), 相对接近度越大表明评价排序越优。

4.2 指标体系构建

结合三棱醋制方法、含量测定与数理统计等相关知识, 从目标层、准则层和指标层 3 个层面构建不同醋制方法评价指标体系: 目标层是优选不同醋制方法评价指标体系, 准则层由生品、醋炙品、醋蒸品、醋烤品、醋煮品 5 种方法构成, 指标层则是不同方法所对应的对羟基苯甲酸、香草酸、香兰素、对羟基苯甲醛、阿魏酸含量。

4.3 研究结果分析

结合三棱醋制方法、含量测定与数理统计等相关知识, 从生品、醋炙品、醋蒸品、醋烤品、醋煮品 5 种方法中, 选择对羟基苯甲酸、香草酸、香兰素、对羟基苯甲醛、阿魏酸含量作为指标体系。对指标进行无量纲化处理后, 得到熵权法计算的权重系数结果如表 3 所示。

利用熵权法后加权生成的数据进行 TOPSIS 分析, 针对 5 个指标对羟基苯甲酸、香草酸、香兰素、对羟基苯甲醛、阿魏酸进行 TOPSIS 评价, 首先找出评级指标的 D_i^+ 、 D_i^- , 结果如表 4 所示。

表 3 熵值法计算权重系数结果

Table 3 Results of weight calculation by entropy method

成分	信息熵值 (e)	信息效用值 (d)	权重系数 (w)
对羟基苯甲酸	0.957 5	0.042 5	0.070 0
香草酸	0.974 7	0.025 3	0.041 7
香兰素	0.914 5	0.085 5	0.140 6
对羟基苯甲醛	0.693 5	0.306 5	0.504 2
阿魏酸	0.852 0	0.148 0	0.243 5

表 4 正负理想解

Table 4 Positive and negative ideal solutions

成分	D_i^+	D_i^-	成分	D_i^+	D_i^-
对羟基苯甲酸	0.004	0.002	对羟基苯甲醛	0.022	0.001
香草酸	0.001	0.001	阿魏酸	0.004	0.002
香兰素	0.007	0.001			

利用熵权法加权生成的数据进行 TOPSIS 分析, 针对 5 个指标对羟基苯甲酸、香草酸、香兰素、对羟基苯甲醛、阿魏酸, 进行 TOPSIS 评价, 同时评价对象为生品、醋炙品、醋蒸品、醋烤品、醋煮品, 根据正理想解距离 D^+ 和负理想解距离 D^- , 得到各评价对象与最优方案的相对接近程度 (C 值),

生品的相对接近度为 0.193、醋炙品的相对接近度为 0.932、醋蒸品的相对接近度为 0.227、醋烤品的相对接近度为 0.523、醋煮品的相对接近度为 0.082。经排序，醋炙品的方法为最优，醋烤品、醋蒸品、醋煮品次之。评价结果如表 5 所示。

表 5 欧氏距离的趋势和相对接近度评价结果

Table 5 Trend and relative proximity evaluation results of Euclidean distance

样品	D_i^+	D_i^-	C 值	排序结果
生品	0.021	0.005	0.193	4
醋制品	0.002	0.023	0.932	1
醋蒸品	0.02	0.008	0.277	3
醋烤品	0.011	0.013	0.523	2
醋煮品	0.021	0.002	0.082	5

5 讨论

5.1 色谱条件的确定

本实验综合考察了甲醇-0.1%磷酸水溶液、甲醇-0.5%磷酸水溶液、甲醇-0.1%甲酸水溶液 3 种流动相、波长 (214、237、254、280 nm)、柱温 (25、30、35 °C)、体积流量 (0.8、1.0 mL/min) 以及色谱柱 [(Thermo Hypersil Gold C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm)、Thermo Acclaim™ 120 C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm)] 等因素, 结果表明色谱条件在流动相为甲醇-0.1%磷酸水溶液、波长 254 nm、柱温 25 °C、体积流量为 1 mL/min、Thermo Hypersil Gold C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 色谱柱时色谱峰峰形、出峰数量等较优, 同时色谱图基线更平稳, 直观效果较好, 确定此色谱条件进行含量测定研究。

5.2 指标成分的确定

现代研究表明, 三棱主要包括苯丙素类、黄酮类、芳香酚酸及酯类、有机脂肪酸及其酯类、环肽类、三萜和甾体类及挥发油类等化学成分, 其中黄酮类、苯丙素类及芳香酚酸及酯类成分为主要活性成分^[2]。苯丙素类成分阿魏酸具有显著的抗氧化、抗炎、抗辐射和抗肿瘤等生理活性^[9]; 芳香酚酸及酯类成分香草酸、对羟基苯甲酸、对羟基苯甲醛具有显著的抗血小板聚集作用, 对于心血管疾病具有一定的保护作用^[5-8]; 香兰素具有抗菌活性^[10]; 并且有文献报道阿魏酸、香草酸、对羟基苯甲酸为三棱血中移行成分^[4]。故选择对羟基苯甲酸、香草酸、香兰素、对羟基苯甲醛、阿魏酸为测定指标进行相关研究。

5.3 三棱醋制方法的确定及分析

三棱为破血消癥要药, 在中医临床治疗中有着悠久的历史, 含三棱药味的经典方剂多达上百首。现代关于三棱的炮制方法, 历年版《中国药典》与各省市炮制规范多收载有三棱与醋三棱 2 种饮片规格。而各地用药习惯的不同, 也导致醋三棱的炮制方法有所差异, 总结可得现行三棱醋制方法主要包括醋炙、醋蒸、醋烤、醋煮 4 种方法。毛春芹等^[19]采用小鼠扭体法、热板法比较了三棱不同醋制方法所得饮片提取的总黄酮的镇痛作用; 毛淑杰等^[20]通过抗血小板聚集及凝血时间影响优选了三棱炮制最佳工艺; 而现有关于三棱不同醋制方法的比较, 鲜有选择多成分含量变化进行综合评价。因此, 采用多指标成分含量变化可为三棱醋制方法的研究提供更加全面的科学依据。

本实验构建了熵权-TOPSIS 模型, 以三棱不同醋制品为研究对象, 采用 HPLC 法测定对羟基苯甲酸、对羟基苯甲醛、香草酸、香兰素、阿魏酸含量, 利用熵权法测定不同指标的信息熵, 再结合 TOPSIS 进行综合评价, 得到三棱生品、醋炙品、醋蒸品、醋烤品、醋煮品的相对接近度分别为 0.193、0.932、0.227、0.523、0.082。结果表明, 三棱 4 种醋制方法中, 醋炙法>醋烤法>醋蒸法>醋煮法, 为药典中收载醋炙三棱及临床应用醋炙品提供了理论依据。

本研究发三棱经过醋炙之后成分含量明显升高, 醋煮后成分含量变化不明显, 甚至降低, 这可能与醋炙和醋煮的炮制工艺的流程差异及炮制温度相关。三棱醋炙是先将药材与醋拌匀、闷润之后再放入锅中炒制, 醋在前期被药材充分吸收; 而醋煮是先将药材用水煮至 6 成透, 再加醋边煮边吸收; 其次, 醋炙过程中加热温度为 150 °C 左右, 醋煮法所采用的温度为 100 °C 左右, 醋是易挥发物质, 推测在高温情况下, 辅料米醋更容易被三棱药材所吸收, 从而使三棱中有效成分更容易被提取出, 其具体原因还需要进一步验证。本实验创新性的从数理统计的视角来构建三棱醋制方法评价的方法, 为优选三棱炮制方法提供参考, 为三棱临床炮制品的合理应用与质量控制提供科学依据, 为中药材炮制工艺优选提供新思路。

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: 13.

- [2] 王新胜, 吴启南, 陈广云, 等. 三棱化学成分与质量评价的研究进展 [J]. 中国药房, 2013, 24(15): 1417-1420.
- [3] 冯娅茹, 张文婷, 李二文, 等. 三棱化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2017, 48(22): 4804-4818.
- [4] 李进, 陈佳丽, 马月光, 等. HPLC 测定三棱入血成分含量 [J]. 中国现代应用药学, 2019, 36(13): 1665-1668.
- [5] Lee S Y, Choi S U, Lee J H, *et al.* A new phenylpropane glycoside from the rhizome of *Sparganium stoloniferum* [J]. *Arch Pharm Res*, 2010, 33(4): 515-521.
- [6] 徐男, 李明臣, 李元媛, 等. 基于斑马鱼模型三棱抗血栓活性部位筛选及其化学成分研究 [J]. 中国医院药学杂志, 2019, 39(14): 1439-1443.
- [7] 孔令雷, 王海港, 刘成娣, 等. 香草酸抗血小板聚集作用的体内外研究 [J]. 中国药物警戒, 2020, 17(6): 342-347.
- [8] 马文芳. 香草酸抑制血管内皮细胞氧化应激的作用机制研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019.
- [9] 梁盈, 裘晓娟, 刘巧丽, 等. 阿魏酸及其衍生物的生理活性及应用研究进展 [J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(5): 449-454.
- [10] 陈默, 胡长鹰, 王志伟, 等. 香兰素对大豆分离蛋白膜抗菌作用的影响 [J]. 包装工程, 2008, 29(10): 83-85.
- [11] 于小芹, 马云瑞, 余静. 基于熵权 TOPSIS 模型的山东省海岸带生态修复政策效果评价研究 [J]. 海洋环境科学, 2022, 41(1): 74-79.
- [12] Hu C S, Ma Y M, Chen T. Application on online process learning evaluation based on optimal discrete hopfield neural network and entropy weight TOPSIS method [J]. *Complexity*, 2021, 2021: 2857244.
- [13] Li Z, Luo Z J, Wang Y, *et al.* Suitability evaluation system for the shallow geothermal energy implementation in region by entropy weight method and TOPSIS method [J]. *Renew Energy*, 2022, 184: 564-576.
- [14] 陆兔林, 王香, 叶定江. 三棱炮制的历史沿革 [J]. 中药材, 1998, 21(9): 451-454.
- [15] 蔡小玲. 三棱的炮制历史沿革 [J]. 中国民族民间医药, 2010, 19(9): 41, 55.
- [16] 邓世容. 三棱饮片炮制工艺及质量标准研究 [D]. 成都: 成都中医药大学, 2005.
- [17] Mohd Jamal N J, Ku Khalif K M N, Mohamad M S. Implementing the reliability of data information in multi-criteria decision making process based on fuzzy TOPSIS and fuzzy entropy [J]. *J Phys Conf Ser*, 2021, 1988(1): doi: 10.1088/1742-6596/1988/1/012006.
- [18] Tian T, Zhang T T, Li X N, *et al.* Entropy weight TOPSIS evaluation of enterprise internal control quality based on fuzzy matter-element model [J]. *J Intell Fuzzy Syst*, 2021: 1-8.
- [19] 毛春芹, 陆兔林, 邱鲁婴. 三棱不同炮制品总黄酮镇痛作用研究 [J]. 南京中医药大学学报: 自然科学版, 2001, 17(5): 299-300.
- [20] 毛淑杰, 王素芬, 李文, 等. 三棱不同炮制品抗血小板聚集及对凝血时间的影响 [J]. 中国中药杂志, 1998, 23(10): 604-605.

[责任编辑 郑礼胜]