

基于熵权法的灰色关联法-TOPSIS 法对不同产地三七及其炮制品质量的评价研究

李雨昕¹, 邢娜¹, 白浩东¹, 王雪¹, 曾元宁², 于天颖³, 马恩耀³, 王秋红^{1,2*}

1. 黑龙江中医药大学 教育部北药基础与应用研究重点实验室 黑龙江省中药及天然药物药效物质基础研究重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040
2. 广东药科大学中药学院, 广东 广州 510006
3. 广州采芝林药业有限公司, 广东 广州 510145

摘要: 目的 利用熵权法结合灰色关联法-TOPSIS 法建立三七 *Panax notoginseng* 质量评价模型, 评价不同产地三七及其炮制品质量。方法 以水分、醇浸出物、皂苷含量、多糖得率、多糖总糖含量、糖蛋白含量及糖醛酸含量作为检测指标, 以熵权法计算权重, 结合灰色关联法与 TOPSIS 法对各项指标进行统计分析, 建立三七质量评价模型, 综合考察红河、文山和曲靖 3 个产地共 15 个批次的三七及其炮制品的质量。结果 检测结果表明不同产地不同批次的三七各指标水平大不相同; 将三七炮制前后各项指标进行对比, 发现蒸制后水分降低, 浸出物含量增加, 皂苷减少, 多糖含量增加; 15 批三七及炮制品质量排序结果 TOPSIS 与灰色关联分析基本一致。结论 基于熵权法的灰色关联法-TOPSIS 法建立的质量评价模型方便有效, 可用于三七质量评价。

关键词: 三七; 质量评价; 熵权法; 灰色关联法; TOPSIS 法; 三七皂苷 R₁; 人参皂苷 Rg₁; 人参皂苷 Rb₁; 水分; 醇浸出物; 皂苷; 多糖得率; 多糖总糖; 糖蛋白; 糖醛酸

中图分类号: R286 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)04-1252-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.04.026

Study on quality evaluation of *Notoginseng Radix et Rhizoma* and its processed products from different producing areas by grey correlation method and TOPSIS method based on entropy weight method

LI Yu-xin¹, XING Na¹, BAI Hao-dong¹, WANG Xue¹, ZENG Yuan-ning², YU Tian-ying³, MA En-yao³, WANG Qiu-hong^{1,2}

1. Heilongjiang Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine and Natural Medicine Pharmacodynamic Material Bases, Key Laboratory of Basic and Applied Research of Northern Medicine, Heilongjiang University of Chinese Medicine, Harbin 150040, China
2. School of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China
3. Guangzhou Caizhilin Pharmaceutical Co. Ltd., Guangzhou 510145, China

Abstract: Objective To establish a quality evaluation model of *Notoginseng Radix et Rhizoma* using the entropy weight method combined with the gray correlation method and the TOPSIS method for evaluating the quality of *Notoginseng Radix et Rhizoma* and its processed products from different origins. **Methods** The water, alcohol extract, saponin content, polysaccharide yield, total polysaccharide content, glycoprotein content and uronic acid content were chosen as detection indexes for *Notoginseng Radix et Rhizoma*, the weight was calculated by entropy weight method, and the indexes were statistically analyzed by grey correlation method and TOPSIS method. Through statistical analysis, a quality evaluation model of *Notoginseng Radix et Rhizoma* was established to comprehensively inspect the quality of 15 batches of *Notoginseng Radix et Rhizoma* from three production areas, including Honghe, Wenshan and Qujing, and its processed products. **Results** The results showed that the indexes of *Notoginseng Radix et Rhizoma* from different regions and batches were quite different. Comparing the changes before and after processing, it was found that the moisture content decreased, the extract content increased, the saponin content decreased, and the polysaccharide content increased. Fifteen batches of *Notoginseng Radix et Rhizoma* and processed products quality ranking results TOPSIS were

收稿日期: 2022-09-09

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1707100)

作者简介: 李雨昕, 硕士研究生, 研究方向为中药炮制原理及饮片质量。Tel: 17745136707 E-mail: 1004099453@qq.com

*通信作者: 王秋红, 教授, 博士生导师, 研究方向为中药炮制、中药药效物质基础和作用机制。

Tel: (020)39353241 E-mail: qhwang668@sina.com

in good consistency with the grey relational analysis. **Conclusion** The quality evaluation model was established by the combined application of gray correlation method and TOPSIS method based on entropy weight method, it was simple and effective, which can be used for the quality evaluation of *Notoginseng Radix et Rhizoma*.

Key words: *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen; quality evaluation; entropy method; grey correlation method; TOPSIS method; notoginsenoside R₁; ginsenoside Rg₁; ginsenoside Rb₁; water content; alcohol extract; saponin content; polysaccharide yield; total polysaccharide content; glycoprotein content; uronic acid

三七是五加科植物三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥根和根茎。味甘、微苦、温。归肝、胃经。具有散瘀止血、消肿定痛的功效。常用于咯血、吐血、衄血、便血、崩漏、外伤出血、胸腹刺痛、跌扑肿痛^[1]。目前三七的应用主要有 2 种形式, 即生三七和熟三七。在三七的现代炮制研究与使用中, 炮制方法大多采用蒸制法, 该方法是由食疗中的三七渣入鸡腹的隔水蒸渐渐演变至中药炮制的传统蒸法^[2]。传统中医认为, 三七具有“生打熟补”的特点, 生品消肿化瘀、止血活血; 熟品补血、益气、健体。现代研究表明, 在炮制过程中, 三七化学成分的种类及含量均发生改变, 其药理作用亦明显不同^[3-6]。三七中化学成分复杂多样, 包括皂苷类、多糖类、氨基酸类、黄酮类及一些微量成分^[7]。多糖是三七中除皂苷类成分外的又一主要活性成分, 在三七中不仅含量相对较高, 并且具有明显的生物活性, 如免疫调节、降血糖、抗氧化、抗癌、抗衰老、促进细胞增殖等^[8-10]。因此, 现将三七多糖作为相关检测指标, 结合《中国药典》2020 年版三七项下检测内容, 选取水分、醇浸出物、皂苷含量、多糖得率、多糖总糖含量、糖蛋白含量、糖醛酸含量作为检测指标, 对三七质量进行评价。

本实验建立三七质量评价模型由于指标数量较多且各指标重要程度未知, 故选用熵权法^[11]计算各指标权重, 避免主观判断影响数据的客观性。灰色关联度法^[12-13]对于样本量及样本规律性没有严格要求, 能以少量数据得到结果, 在各个领域应用广泛, 近年来也逐步应用于中药领域研究。TOPSIS 法^[14] (technique for order preference by similarity to an ideal solution) 又称逼近理想解排序法, 由 Hwang 和 Yoon 于 1981 年提出, 此法依据评价对象与理想目标的欧氏距离, 将多维化为一维, 多指标转换为综合指标进行排序, 适用于多指标决策分析。本研究首次将熵权法、灰色关联度法和 TOPSIS 法^[11,15]联合应用于中药材质量评价, 建立直观可行的三七质量研究模型, 综合分析中药三七的质量优劣, 并将该方法运用于其他中药材质量研究。

1 仪器与材料

1.1 仪器

GZX-9140MBE 型电子天平 (梅特勒-托利多有限公司); GZX-9140MBE 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海博讯实业有限公司医疗设备厂); Waters e2695 液相色谱仪 (沃特世科技 (上海) 有限公司); SB25-12DTD 型超声波清洗机 (宁波新芝生物科技股份有限公司); N-1300 型旋转蒸发仪 (东京理化器械株式会社); Milli-Q 型纯水仪 (广州星河仪器科技有限公司); HH-6 型数显恒温水浴锅 (上海博讯实业有限公司医疗设备厂); UV-1800 型紫外-可见分光光度计 (岛津仪器有限公司)。

1.2 材料

对照品人参皂苷 Rb₁ (批号 RFS-R01211810029, 98.58%)、人参皂苷 Rg₁ (批号 RFS-R01511812013, 99.16%)、三七皂苷 R₁ (批号 RFS-S00211811027, 98.52%), 均购自成都瑞芬思生物科技有限公司; 考马斯亮蓝 G250 购自天津市光复精细化工研究所 (批号 626M035); 牛血清白蛋白购自北京博奥拓达科技有限公司 (批号 224V055); D-无水葡萄糖 (批号 CHB180929)、D-半乳糖醛酸 (批号 CHB180227) 购于成都克洛玛生物科技有限公司; 唑啉 (批号 C10196252) 购自美国 Sigma 公司; 甲醇购自天津市百世化工有限公司 (批号 20200815); 乙腈购自赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司 (批号 211921); 硫酸购自广州牌化学试剂公司 (批号 20190101); 重蒸苯酚购自上海蓝季科技发展有限公司 (批号 20180328); 无水乙醇购自天津市富宇精细化工有限公司 (批号 20190420)。乙腈为色谱纯, 其余试剂均为分析纯。

15 批三七药材由广州采芝林药业有限公司提供的净制药材, 分别采集自云南曲靖、文山、红河 3 个产地, 每个产地各 5 个批次, 分别编号为 Q1~Q5、W1~W5、H1~H5。经广东药科大学中药资源系副主任刘基柱教授鉴定为五加科植物三七 *P. notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥根和根茎。样品产地信息见表 1。

表 1 样品产地信息

Table 1 Sample information of *Notoginseng Radix et Rhizoma*

编号	采集产地	种植年限/年	采收时间	批号	规格/头
Q1	云南曲靖	3	2020-09	YCB0I0001	120
Q2	云南曲靖	3	2020-09	YCB0I0002	120
Q3	云南曲靖	3	2020-09	YCB0I0003	120
Q4	云南曲靖	3	2020-09	YCB0I0004	120
Q5	云南曲靖	3	2020-09	YCB0I0005	120
W1	云南文山	3	2020-09	YCB0I0006	120
W2	云南文山	3	2020-09	YCB0I0007	120
W3	云南文山	3	2020-09	YCB0I0008	120
W4	云南文山	3	2020-09	YCB0I0009	120
W5	云南文山	3	2020-09	YCB0I0010	120
H1	云南红河	3	2020-09	YCB0I0011	120
H2	云南红河	3	2020-09	YCB0I0012	120
H3	云南红河	3	2020-09	YCB0I0013	120
H4	云南红河	3	2020-09	YCB0I0014	120
H5	云南红河	3	2020-09	YCB0I0015	120

2 方法

2.1 三七的炮制

称取一定质量的三七，加入其质量 40% 的水，浸润 24 h 至润透。蒸锅加热至有蒸汽冒出，放入三七药材，蒸制 3 h 后取出，趁热切片，烘干。

2.2 有效成分的含量测定

2.2.1 色谱条件 Sunfire C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5.0 μm); 流动相为乙腈-水; 梯度洗脱: 0~12 min, 19% 乙腈; 12~60 min, 19%~36% 乙腈; 体积流量 1 mL/min; 检测波长 203 nm, 柱温 25 °C; 进样体积 10 μL。HPLC 色谱图见图 1。

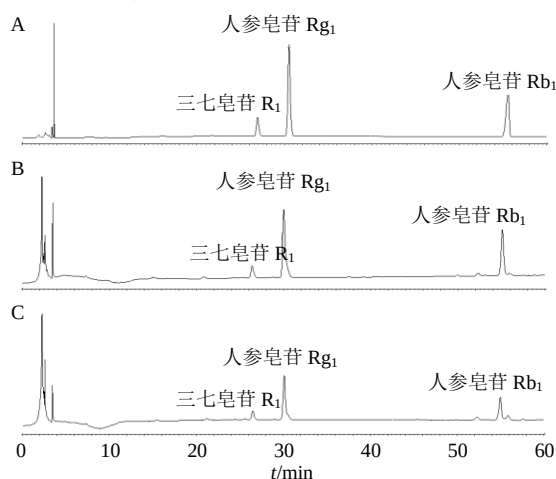


图 1 混合对照品 (A)、生三七 (B) 及蒸三七 (C) HPLC 色谱图
Fig. 1 HPLC chromatogram of mixed reference substance (A), raw *Notoginseng Radix et Rhizoma* (B) and steamed *Notoginseng Radix et Rhizoma* (C)

2.2.2 对照品溶液的制备 精密称取三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Rb₁ 适量，加入甲醇，制成混合对照品溶液，其中含有人参皂苷 Rg₁ 1.2 mg/mL，人参皂苷 Rb₁ 1.2 mg/mL，三七皂苷 R₁ 0.3 mg/mL。

2.2.3 供试品溶液的制备 精密称取过 4 号筛的三七粉末 0.6 g，加入 50 mL 甲醇并称定质量，放置过夜，80 °C 水浴加热 2 h，放凉，补足减失质量。

2.2.4 线性关系考察 取“2.2.2”项下对照品溶液，在“2.2.1”色谱条件下分别进样 5、10、15、20、25、30、35 μL，以三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Rb₁ 质量浓度为横坐标 (x)，峰面积为纵坐标 (y)，绘制标准曲线，得出回归方程，见表 2。

表 2 三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Rb₁ 线性关系
Table 2 Linear relationship of notoginsenoside R₁, ginsenoside Rg₁ and ginsenoside Rb₁

成分	回归方程	R ²	线性范围/(mg·mL ⁻¹)
三七皂苷 R ₁	$y = 3 \times 10^8 x + 10\,072$	0.999 8	0.001 5~0.010 5
人参皂苷 Rg ₁	$y = 3 \times 10^8 x + 71\,848$	0.999 9	0.006 0~0.042 0
人参皂苷 Rb ₁	$y = 2 \times 10^8 x + 19\,282$	0.999 9	0.006 0~0.042 0

2.2.5 重复性试验 取 W1 生品样品 6 份，按“2.2.3”项下供试品制备方法制备供试品溶液，“2.2.1”色谱条件下进样 10 μL，按回归曲线计算峰面积三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Rb₁ 保留时间 RSD 分别为 0.70%、1.69%、0.50%；峰面积 RSD 分别为 2.95%、0.14%、2.55%。证明此方法重复性良好。

2.2.6 精密度试验 取 W1 生品样品 1 份，按“2.2.3”项下供试品制备方法制备供试品溶液，“2.2.1”色谱条件下进样，重复进样 6 次，按回归曲线计算峰面积。三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Rb₁ 保留时间 RSD 分别为 0.20%、1.27%、0.17%；峰面积 RSD 分别为 0.69%、0.07%、2.15%。

2.2.7 稳定性试验 取 W1 生品样品 1 份，按“2.2.3”项下供试品制备方法制备供试品溶液，“2.2.1”色谱条件下进样，分别在 0、2、6、8、12、16、24 h 进样，按回归曲线计算峰面积。三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Rb₁ 保留时间 RSD 分别为 0.74%、2.46%、0.57%；峰面积 RSD 分别 1.85%、0.15%、2.12%。证明此方法稳定性良好。

2.2.8 加样回收率试验 精密称取 W1 生品样品 3 份，分别加入一定量已知浓度的混合对照品溶液，按“2.2.3”项下供试品制备方法制备供试品溶液，

“2.2.1” 色谱条件下进样, 计算得各成分的加样回收率, 三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g1} 、人参皂苷 R_{b1} 加样回收率分别为 96.53%、99.81%、101.32%; RSD 分别为 1.04%、0.93%、1.25%。

2.2.9 供试品含量测定 取“2.2.3”项下供试品溶液, 在“2.2.1”色谱条件下进样 10 μ L, 测定峰面积代入回归曲线计算皂苷含量。

2.3 水分、浸出物含量测定

参照《中国药典》2020 年版三七项下水分(通则 0832)及浸出物(通则 2201)测定方法^[1]。

2.4 多糖得率测定

取一定质量药材, 以 10 倍量 80%乙醇提取 2 次, 每次 2 h, 药渣晾干再以 30 倍水提取 2 次, 每次 2 h, 水液减压浓缩至一定体积, 加入 95%乙醇醇沉, 静置 24 h 后抽滤, 所得固体即为三七粗多糖, 烘干, 称定质量, 计算多糖得率。

2.5 多糖含量测定

2.5.1 总多糖含量测定 葡萄糖标准曲线的配制: 称取一定质量的无水葡萄糖标准品, 加蒸馏水溶解并定容, 得到葡萄糖标准品溶液。精密量取葡萄糖标准品溶液 0.2、0.4、0.5、0.6、0.7、1.0、1.4 mL 置 10 mL 具塞试管中, 分别加蒸馏水补充至 2 mL 摇匀, 使用苯酚-硫酸法检测吸光度(A)值。以葡萄糖含量为横坐标(X), A 值为纵坐标(Y), 绘制标准曲线, 计算回归方程。线性回归方程为 $Y=7 \times 10^{-3} X+0.0573$, $R^2=0.9990$ 。

样品中总多糖含量的测定: 称取一定质量的粗多糖配制溶液, 按照苯酚-硫酸法测定 A 值, 由标准曲线回归方程计算供试液中葡萄糖浓度, 按公式(1)计算样品中总多糖的含量。

$$\text{总多糖含量} = C_1 \times D_1 / W \quad (1)$$

C_1 为供试液中葡萄糖浓度, D_1 为稀释因素, W 为供试样品的质量

2.5.2 总多糖中蛋白含量测定 牛血清蛋白标准曲线的配制: 称取一定质量的牛血清蛋白, 加蒸馏水溶解并定容, 得到蛋白标准品溶液。精密量取蛋白标准品溶液 0.1、0.2、0.3、0.7、0.8、0.9 mL 置 10 mL 具塞试管中, 分别加蒸馏水补充至 1 mL 摇匀, 使用考马斯亮蓝法检测 A 值。以蛋白含量为横坐标(X), 以 A 值为纵坐标(Y), 绘制标准曲线, 计算回归方程。线性回归方程为 $Y=0.006 X-0.0435$, $R^2=0.9974$ 。

样品中蛋白含量的测定: 称取一定质量的粗多糖

配制溶液, 精密吸取样品溶液 1 mL 于具塞试管中, 按照考马斯亮蓝法测定 A 值, 再根据标准曲线回归方程计算蛋白浓度, 按公式(2)计算蛋白含量。

$$\text{蛋白含量} = C_2 \times D_2 / W \quad (2)$$

C_2 为供试液中蛋白浓度, D_2 为稀释因素, W 为供试样品的质量

2.5.3 总多糖中糖醛酸含量测定 半乳糖醛酸标准曲线的配制: 称取一定质量的半乳糖醛酸, 加蒸馏水溶解并定容, 得到半乳糖醛酸标准品溶液。取半乳糖醛酸溶液 50、75、100、150、200、250、300、350 μ L, 补至 1 mL, 放入 10 mL 具塞试管, 使用硫酸咔唑法检测 A 值。以半乳糖醛酸含量为横坐标(X), 以 A 值为纵坐标(Y), 绘制标准曲线, 计算回归方程。线性回归方程为 $Y=0.0103 X-0.0127$, $R^2=0.9976$ 。

样品中糖醛酸含量的测定: 称取一定质量的粗多糖配制溶液, 精密吸取样品溶液 1 mL 于具塞试管中, 按照硫酸咔唑法测定 A 值, 再根据标准曲线回归方程计算半乳糖醛酸浓度, 按公式(3)计算样品中糖醛酸的含量。

$$\text{糖醛酸含量} = C_3 \times D_3 / W \quad (3)$$

C_3 为供试液中糖醛酸浓度, D_3 为稀释因素, W 为供试样品的质量

3 结果与分析

3.1 三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g1} 、人参皂苷 R_{b1} 含量测定结果

如表 3 数据所示, 15 批三七炮制后各指标变化趋势主要分为 3 类: Q2、W5 中三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{b1} 和人参皂苷 R_{g1} 3 个单体皂苷含量及总量均上升; W2、W3、W4 中 3 个单体皂苷含量及总量均下降; Q4、Q5、W1、H4 中三七皂苷 R_1 含量下降, 其余 2 个单体皂苷含量及皂苷总量均上升。另有 Q1 三七皂苷 R_1 和人参皂苷 R_{b1} 含量上升, 其余 2 个指标下降; Q3 与 Q1 趋势相反。药典检测指标皂苷总量在生品中 H3 最高, W2 最低。蒸制品中 Q5 最高, W3 含量最低。蒸制后红河地区三七中皂苷总量略有下降, 曲靖地区皂苷总量相对稳定, 文山地区皂苷总量有升有降。15 个批次中 Q5、W1、W5 蒸制后皂苷总量增加较多, W2、W3、W4、H1、H2、H3 和 H5 7 个批次蒸制后皂苷总量有不同程度减少, 其余批次蒸制前后皂苷总量基本稳定。综合 15 个批次来看, 不同产地不同批次的三七皂苷总量差异较大, 蒸制前后皂苷含量变化也各不相同。

3.2 水分、浸出物含量及多糖得率

从表 4 中可以看到,生三七水分测定结果在 11.86%~13.35%。整体水分偏高趋于稳定,可能与实验地点潮湿气候有关;浸出物含量处于 16%~18%,各产地含量较为平均,曲靖产区含量略高于文山、红河产区;H4 和 H5 三七多糖得率较高,Q1、

Q2、Q3 较低,其余批次得率较为稳定,处于 8%~10%。各批次三七蒸制后,其水分含量均不同程度下降,浸出物含量均呈现上升趋势,但不明显;多糖得率显著增加,文山、红河三七得率较高,优于曲靖产地,其中以 H4 为最高。综合对比后得出,蒸制后,三七水分降低,浸出物含量增加,多糖得率上升。

表 3 三七生品及其炮制品各 15 批次皂苷含量

Table 3 Saponin content of 15 batches of raw and processed products of *Notoginseng Radix et Rhizoma*

生品	三七皂苷 R ₁ /%	人参皂苷 R _{g1} /%	人参皂苷 R _{b1} /%	皂苷总量/%	蒸品	三七皂苷 R ₁ /%	人参皂苷 R _{g1} /%	人参皂苷 R _{b1} /%	皂苷总量/%
Q1	0.548 1	4.009 3	3.185 8	7.743 2	Q1	0.590 0	3.482 4	3.621 6	7.694 0
Q2	0.773 9	3.538 2	2.736 8	7.049 0	Q2	0.786 4	3.667 2	2.936 8	7.390 4
Q3	0.658 2	3.289 3	2.997 5	6.945 0	Q3	0.650 6	3.398 9	2.986 6	7.036 1
Q4	0.849 9	2.987 9	2.609 7	6.447 5	Q4	0.687 6	3.057 3	2.789 4	6.534 2
Q5	0.751 3	3.214 7	2.452 0	6.418 1	Q5	0.653 2	4.057 0	3.778 2	8.488 4
W1	0.598 5	2.313 5	2.131 0	5.043 0	W1	0.549 7	2.806 4	2.942 8	6.299 0
W2	0.507 2	2.237 3	1.947 4	4.691 9	W2	0.449 3	2.197 5	1.667 9	4.314 7
W3	0.554 1	2.343 9	2.325 3	5.223 3	W3	0.429 9	1.937 0	1.797 0	4.163 9
W4	0.532 5	2.454 5	2.122 1	5.109 1	W4	0.442 6	2.058 0	1.898 9	4.399 6
W5	0.651 9	2.573 2	2.276 6	5.501 7	W5	0.720 9	3.050 9	3.035 5	6.807 3
H1	0.651 4	3.803 3	3.555 2	8.009 9	H1	0.631 3	3.195 2	2.649 5	6.476 0
H2	0.801 7	3.992 9	3.650 3	8.444 9	H2	0.447 5	2.110 7	1.842 6	4.400 8
H3	0.851 7	4.247 8	3.576 9	8.676 4	H3	0.679 0	3.247 1	3.441 1	7.367 2
H4	0.721 2	3.377 8	2.762 0	6.860 9	H4	0.638 0	3.537 1	2.912 3	7.087 5
H5	0.827 8	3.842 9	3.296 8	7.967 5	H5	0.601 2	3.572 8	2.763 7	6.937 6

表 4 三七生品及其炮制品各 15 批次水分、浸出物、多糖得率结果

Table 4 Results of moisture, extract and polysaccharide yield of 15 batches of raw and processed products of *Notoginseng Radix et Rhizoma*

生品	水分/%	浸出物/%	多糖得率/%	蒸品	水分/%	浸出物/%	多糖得率/%
Q1	11.859 2	17.470 1	6.153 2	Q1	8.347 9	18.108 5	13.248 7
Q2	12.340 3	16.180 1	5.551 1	Q2	8.018 8	16.984 8	8.871 0
Q3	13.193 2	16.425 8	5.785 3	Q3	8.376 9	16.751 5	9.260 0
Q4	13.347 9	16.288 1	8.910 9	Q4	8.326 0	16.469 4	11.124 3
Q5	12.054 1	18.446 4	9.211 0	Q5	8.392 0	20.162 3	9.168 0
W1	12.683 7	16.514 4	8.869 1	W1	7.430 2	16.980 3	11.730 1
W2	12.973 3	16.549 2	8.821 2	W2	6.785 9	16.947 5	13.857 1
W3	13.117 1	16.339 3	9.623 8	W3	6.804 2	16.497 6	16.090 2
W4	12.784 5	16.115 9	10.463 7	W4	8.088 3	16.491 0	15.503 0
W5	12.982 3	16.599 2	9.171 8	W5	7.473 5	17.155 2	14.106 6
H1	12.715 2	16.992 5	10.312 9	H1	9.553 7	17.536 6	15.387 7
H2	12.769 1	16.628 7	9.638 1	H2	10.854 0	16.970 1	14.806 2
H3	12.674 2	16.853 9	9.285 2	H3	8.905 5	17.333 9	12.951 9
H4	12.678 9	16.618 1	11.437 5	H4	6.507 4	17.186 5	16.095 5
H5	12.901 8	16.868 9	11.856 5	H5	9.592 2	17.874 7	11.939 1

3.3 多糖含量测定

由表 5 数据可得,生三七总多糖含量不同产地不同批次差异较大,文山产地优于曲靖、红河产地;蛋白含量文山和红河相对较低,优于曲靖;糖醛酸含量各批次差异较大,其中红河产地含量较高。蒸制后 Q1、W1 和 W5 3 个批次总多糖含量略有下降,其余批次总多糖均有所上升,以 W3 增加量最多;蛋白含量除 Q3 上升外,其余批次均有不同程度下降;除 Q1 和 H5 糖醛酸含量略有下降外,各批次糖醛酸含量均有所增加,其中文山 W1、W2 和 W5 3

个批次含量增加显著。

3.4 数据分析

3.4.1 熵权法计算权重 构建三七质量评价矩阵 X_{ij} ($i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, m; n=15, m=7$)。7 个指标中水分与蛋白含量为负向指标,即数据越小越好。需要将原始数据进行同向化,得到同向化后的矩阵 X'_{ij} ,再计算各指标信息熵 (e_j) 及权重 (w_j)。计算结果见表 6。信息熵反应了指标的离散程度,熵越大,指标的离散程度越小,指标对于决策的重要值,即权重越小。

表 5 三七生品及其炮制品各 15 批次总多糖、蛋白、糖醛酸含量结果

Table 5 Contents of total polysaccharide, protein and uronic acid in 15 batches of raw and processed products of *Notoginseng Radix et Rhizoma*

生品	总多糖/%	蛋白/%	糖醛酸/%	蒸品	总多糖/%	蛋白/%	糖醛酸/%
Q1	43.866 4	0.419 7	48.382 3	Q1	41.789 7	0.354 7	43.307 9
Q2	28.535 7	0.373 1	39.260 4	Q2	51.498 7	0.346 8	54.371 5
Q3	33.257 9	0.320 8	32.166 6	Q3	40.109 8	0.405 3	38.009 1
Q4	34.461 6	0.389 7	37.871 0	Q4	37.451 1	0.264 7	50.367 2
Q5	34.408 7	0.433 1	43.860 2	Q5	38.059 5	0.418 8	46.449 2
W1	60.096 6	0.413 6	37.396 3	W1	55.440 5	0.264 5	59.230 2
W2	51.353 2	0.462 5	31.320 8	W2	64.144 2	0.247 5	67.161 2
W3	46.115 1	0.458 6	39.622 9	W3	92.001 3	0.245 1	52.127 7
W4	60.744 7	0.436 9	35.661 7	W4	62.675 9	0.246 4	47.424 4
W5	68.535 7	0.448 6	29.948 7	W5	68.138 9	0.227 7	61.827 8
H1	39.369 0	0.389 2	36.611 0	H1	47.384 9	0.228 2	61.353 2
H2	24.316 1	0.398 1	42.876 4	H2	40.877 0	0.234 5	58.591 6
H3	49.660 1	0.406 4	53.879 6	H3	50.228 8	0.204 2	60.015 5
H4	38.310 8	0.409 7	39.208 6	H4	57.146 8	0.199 4	45.430 9
H5	37.477 5	0.396 4	42.729 7	H5	62.993 4	0.219 2	39.061 9

表 6 三七生品及其炮制品信息熵及权重

Table 6 Information entropy and weight of raw and processed products *Notoginseng Radix et Rhizoma*

三七	皂苷总量/%	浸出物/%	水分/%	多糖得率/%	多糖/%	蛋白/%	糖醛酸/%
e_j (生品)	0.905 8	0.862 6	0.919 2	0.927 9	0.916 2	0.938 6	0.912 1
w_j (生品)	0.152 5	0.222 4	0.130 8	0.116 8	0.135 8	0.099 5	0.142 3
e_j (蒸品)	0.903 7	0.821 8	0.953 6	0.911 9	0.859 0	0.905 9	0.916 4
w_j (蒸品)	0.132 3	0.244 9	0.063 7	0.121 0	0.193 7	0.129 3	0.114 9

从表 6 计算结果可以看出生三七指标权重大小为浸出物>皂苷含量>糖醛酸含量>多糖含量>水分>多糖得率>蛋白含量；蒸三七指标权重大小为浸出物>多糖含量>皂苷含量>蛋白含量>多糖得率>糖醛酸含量>水分。

3.4.2 灰色关联度法计算各指标相对关联度 按公式 (4) 将同向化矩阵 X'_{ij} ($i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, m; n=15, m=7$) 标准化处理得到标准化矩阵 Y_{ij} 。计算最优参考序列与最差参考序列的最

优参考序列的加权关联度 (r_s)、最差参考序列的加权关联度 (r_t) 及相对关联度 (r_l)。计算结果见表 7。

$$Y_{ij} = X_{ij}/X_j \quad (4)$$

3.4.3 TOPSIS 法计算贴进度^[11-15] 计算评价对象与正、负理想解的欧氏距离 (D^+ 、 D^-) 以及各对象与最优解的相对贴进度 (C_i)，结果见表 8。

3.4.4 熵权-灰色关联-TOPSIS 法计算综合贴进度 灰色关联法是根据方案与理想解的几何相似程度进行排序，TOPSIS 法是根据评价对象与理想解距离的

表 7 三七生品及其炮制品各 15 批次加权关联度及相对关联度

Table 7 Weighted relevance and relative relevance of 15 batches of raw and processed products of *Notoginseng Radix et Rhizoma*

生品	r_s	r_t	r_l	蒸品	r_s	r_t	r_l
Q1	0.593 3	0.512 3	0.536 6	Q1	0.493 5	0.577 9	0.460 6
Q2	0.437 6	0.690 9	0.387 8	Q2	0.494 9	0.598 6	0.452 6
Q3	0.384 1	0.780 6	0.329 8	Q3	0.501 6	0.701 6	0.416 9
Q4	0.445 9	0.655 7	0.404 8	Q4	0.447 0	0.655 6	0.405 4
Q5	0.582 2	0.549 4	0.514 5	Q5	0.573 5	0.625 4	0.478 4
W1	0.498 6	0.575 0	0.464 4	W1	0.503 8	0.547 8	0.479 1
W2	0.461 2	0.660 3	0.411 2	W2	0.576 9	0.619 5	0.482 2
W3	0.476 8	0.610 3	0.438 6	W3	0.625 5	0.636 7	0.495 6
W4	0.523 9	0.604 3	0.464 3	W4	0.486 3	0.649 2	0.428 3
W5	0.548 5	0.607 4	0.474 5	W5	0.557 5	0.523 5	0.515 7
H1	0.566 2	0.498 2	0.531 9	H1	0.541 0	0.529 7	0.505 3
H2	0.562 2	0.556 1	0.502 7	H2	0.462 7	0.699 0	0.398 3
H3	0.706 9	0.438 0	0.617 4	H3	0.511 8	0.531 2	0.490 7
H4	0.591 8	0.508 9	0.537 7	H4	0.610 5	0.518 3	0.540 8
H5	0.622 8	0.487 0	0.561 2	H5	0.459 6	0.592 2	0.437 0

接近程度进行排序。运用熵权法计算权重,对 2 个模型数据进行权重矫正,突出重要指标的在评价模型中的作用,令评价模型更为真实客观,可信度更高。对

2 者进行加权计算综合贴进度 T_i ,综合贴进度越大,表明评价对象越优。结合生品及蒸制品的优劣排序,得出 15 个批次的综合排序,排序结果见表 9。

表 8 三七生品及其炮制品各 15 批次 D^+ 、 D^- 及相对贴进程度 C_i

Table 8 D^+ , D^- and relative closeness C_i of 15 batches of raw and processed products of *Notoginseng Radix et Rhizoma*

生品	D^+	D^-	C_i	蒸品	D^+	D^-	C_i
Q1	0.095 4	0.144 2	0.601 7	Q1	0.172 6	0.105 8	0.380 0
Q2	0.186 2	0.069 8	0.272 7	Q2	0.199 2	0.083 5	0.295 3
Q3	0.188 1	0.046 6	0.198 5	Q3	0.225 2	0.087 2	0.279 0
Q4	0.185 6	0.056 5	0.233 3	Q4	0.237 7	0.058 4	0.197 1
Q5	0.083 7	0.182 7	0.685 8	Q5	0.149 8	0.201 8	0.573 9
W1	0.163 0	0.081 7	0.333 8	W1	0.196 6	0.077 8	0.283 5
W2	0.175 9	0.066 0	0.272 9	W2	0.202 3	0.093 2	0.315 4
W3	0.177 7	0.065 8	0.270 2	W3	0.213 5	0.138 3	0.393 0
W4	0.187 2	0.080 4	0.300 5	W4	0.221 3	0.077 4	0.259 2
W5	0.168 2	0.089 4	0.346 9	W5	0.181 1	0.104 3	0.365 5
H1	0.130 9	0.104 3	0.443 5	H1	0.177 6	0.098 4	0.356 5
H2	0.154 3	0.097 6	0.387 6	H2	0.216 3	0.069 2	0.242 4
H3	0.121 4	0.132 8	0.522 3	H3	0.183 9	0.089 2	0.326 6
H4	0.150 8	0.090 3	0.374 6	H4	0.185 3	0.093 8	0.336 1
H5	0.134 0	0.107 9	0.446 1	H5	0.155 4	0.108 7	0.411 7

表 9 三七生品及其炮制品各 15 批次综合贴进度 T_i

Table 9 Comprehensive closeness T_i of the 15 batches of raw and processed products of *N. Radix et Rhizoma*

生品	T_i	排序	蒸品	T_i	排序	综合	排序
Q1	0.569 2	3	Q1	0.420 3	7	Q1	2
Q2	0.330 2	13	Q2	0.373 9	11	Q2	13
Q3	0.264 2	15	Q3	0.348 0	12	Q3	14
Q4	0.319 0	14	Q4	0.301 3	15	Q4	15
Q5	0.600 1	1	Q5	0.526 1	1	Q5	1
W1	0.399 1	9	W1	0.381 3	10	W1	9
W2	0.342 1	12	W2	0.398 8	9	W2	11
W3	0.354 4	11	W3	0.444 3	2	W3	8
W4	0.382 4	10	W4	0.343 7	13	W4	12
W5	0.410 7	8	W5	0.440 6	3	W5	7
H1	0.487 7	5	H1	0.430 9	5	H1	5
H2	0.445 1	7	H2	0.320 3	14	H2	10
H3	0.569 9	2	H3	0.408 7	8	H3	3
H4	0.456 1	6	H4	0.438 5	4	H4	6
H5	0.503 6	4	H5	0.424 4	6	H5	4

4 讨论

三七作为我国常用的药食同源药材,不仅应用于临床治疗,居民也常备三七粉用于保健,对三七的质量评价尤为必要。蒸三七作为常见的三七炮制品种,其质量评价也应一同纳入三七质量评价范围。早期三七研究大多集中于生三七,有关熟三七化学成分及物质基础研究较少。近年来,众多研究者将研究方向转向三七炮制品,在熟三七化学成分提取及药理作用研究上取得了进展^[16-18]。本研究选取《中国药典》2020 年版项下 3 项检测指标及三七多糖有关的 4 项指标,对三七品质进行了初步的筛选。三七经蒸制后浸出物含量上升,多糖含量上升,多糖中总糖,糖蛋白,糖醛酸含量均有所增加,符合本研究组

提出的炮制转化多糖理论,也与文献报道^[5,8,19]中炮制后多糖增多相吻合,其原因可能是部分可溶性糖在高温分解,生成游离糖。15 个批次中有 12 个批次三七皂苷 R_1 含量下降,8 个批次人参皂苷 R_{g1} ,人参皂苷 R_{b1} ,皂苷总量下降,基本符合相关文献报道^[5,20-23]中炮制后皂苷减少的现象,推测在蒸制过程中,高温使部分皂苷发生降解、转化,生成稀有皂苷。部分批次皂苷含量上升,推测为三七蒸制后经烘干水分下降,未折合水分影响造成皂苷计算值变大,造成各批次皂苷含量上升或不变的现象。炮制过程中,高温对三七中的化学成分进行降解、转化,造成了生、熟三七化学成分的差异,这可能是生、熟三七药理作用不同的原因。

通过本研究对不同产地不同批次蒸制前后三七进行质量评价, 根据各项检测指标可以看出不同产地的三七质量存在差异, 同一产地不同批次的三七质量亦有区别。从本次采集药材综合排名来看, 红河地区三七质量较优, 曲靖地区三七两级分化严重, 文山地区三七质量水平较为平均, 处于本次检测 15 批药材的中等水平。曲靖、文山、红河 3 个产地均位于云南省东南部, 地理环境相似。云南文山作为三七的道地产区, 其 5 个批次的三七在此次质量评价中排名并不靠前, 与预估的排名有所出入。通过查阅资料发现, 自 2013 年起, 文山三七种植面积快速扩增, 2015—2016 年达到 667 hm², 产量 3~4 万 t/年。连年扩种及轮作间隔的缩短都可能造成文山三七品质的下降。除文山州外, 云南省发展多个地区进行三七种植, 经此次质量评价, 发现云南其他产地三七也可达到《中国药典》2020 年版要求, 甚至部分产地批次优于文山三七, 为发展多地区种植三七提供初步的理论支持。

本研究将熵权法、灰色关联度法和 TOPSIS 法 3 者结合, 共同运用于中药材质量评价体系。运用数学模型排除主观干扰, 方便快捷直观的对三七质量进行评估。在今后研究过程中, 可引入稀有皂苷、重金属、农药残留等多项指标, 对三七品质进行全方面评判, 筛选产地、品种、炮制方法、炮制工艺等多项因素, 提升三七品质。所建立的模型为三七质量评估及一致性评价提供了理论依据, 并可完成其他品种的中药材、饮片或复方制剂等多批次多指标评价, 达到质量评估的目的。

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: 12-13.
- [2] 李满桥, 梁绮文, 闫静, 等. 三七遗传改良的研究进展 [J]. 中草药, 2022, 53(10): 3241-3250.
- [3] 邢娜, 彭东辉, 张志宏, 等. 炮制对三七化学成分及药理作用影响的研究进展 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(16): 210-217.
- [4] 武双. 三七“生打熟补”物质基础及补血作用研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [5] 王洁. 熟三七炮制工艺及炮制前后化学成分与活血补血药效差异研究 [D]. 武汉: 湖北中医药大学, 2020.
- [6] 胡玉飘. 熟三七皂苷类成分提取纯化工艺优化及其生物活性研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- [7] 姜亦南. 基于 NIRS 以及 UHPLC-LTQ Orbitrap MS 研究

不同产地三七差异 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2019.

- [8] 刘玖君, 陈勇, 庞丹清, 等. 三七多糖研究进展 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2019, 21(7): 137-140.
- [9] 李怀宇, 钟媛媛, 李双, 等. 三七粗多糖的分离纯化及其对人牙周膜干细胞、小鼠成骨细胞体外增殖活性的影响 [J]. 华西药学杂志, 2019, 34(5): 433-439.
- [10] 刘平平, 虞旦, 王昌涛, 等. 三七发酵液多糖抗衰老活性研究 [J]. 日用化学工业, 2019, 49(6): 369-376.
- [11] 曹佳蕾, 李停. 基于熵权 GC-TOPSIS 的区域科技创新能力评价与实证 [J]. 统计与决策, 2020, 36(15): 171-174.
- [12] 严倩茹, 郭伟魁. 基于 TOPSIS 与灰色关联分析的维 C 银翘片质量评价 [J]. 中国合理用药探索, 2017, 14(2): 34-36.
- [13] 崔曰新, 张景珍, 王思雨, 等. 基于熵权法和灰色关联度法的美活饮片质量评价研究 [J]. 中草药, 2019, 50(23): 5724-5730.
- [14] 石依娜, 万青, 汪秋兰, 等. 基于熵权 TOPSIS 法和灰色关联度分析的藤茶药材等级研究 [J]. 中草药, 2022, 53(17): 5504-5512.
- [15] 孙爱民. 基于熵权法的区间数多指标决策方法及应用 [J]. 数学的实践与认识, 2020, 50(7): 171-179.
- [16] Zhang Z J, Zhang Y M, Gao M, et al. Steamed *Panax notoginseng* attenuates Anemia in mice with blood deficiency syndrome via regulating hematopoietic factors and JAK-STAT pathway [J]. *Front Pharmacol*, 2019, 10: 1578.
- [17] 刘梦楠, 杨晓燕, 屈文佳, 等. 基于偏最小二乘判别分析建立熟三七粉的质量评价方法 [J]. 中草药, 2019, 50(21): 5319-5327.
- [18] 黎江华, 李涛, 黄永亮, 等. 熟三七多糖的结构分析及抗氧化活性研究 [J]. 中华中医药学刊, 2018, 36(6): 1380-1383.
- [19] 王先友, 杨浩, 刘蕾. 生、熟三七中多糖的含量比较 [J]. 河南大学学报: 医学版, 2010, 29(4): 235-236.
- [20] 武双, 崔秀明, 郭从亮, 等. 不同蒸制法对三七主根中皂苷的影响 [J]. 中草药, 2015, 46(22): 3352-3356.
- [21] Wang D, Liao P Y, Zhu H T, et al. The processing of *Panax notoginseng* and the transformation of its saponin components [J]. *Food Chem*, 2012, 132(4): 1808-1813.
- [22] Sun S, Wang C Z, Tong R, et al. Effects of steaming the root of *Panax notoginseng* on chemical composition and anticancer activities [J]. *Food Chem*, 2010, 118(2): 307-314.
- [23] 周新惠. 生熟三七炮制及其部分药理评价研究 [D]. 昆明: 昆明医科大学, 2014.

[责任编辑 时圣明]