

基于多质量参数的菝葜趁鲜切制工艺优选研究

张爱松¹, 林敏¹, 段功豪¹, 吴和鸣², 吴宇星², 龚玲¹, 余坤^{1*}

1. 湖北中医药大学药学院, 湖北 武汉 430065

2. 湖北福人药业股份有限公司, 湖北 通城 437400

摘要: **目的** 基于多质量参数对9种不同趁鲜切制方法所得菝葜 *Smilacis Chinae Rhizoma* 饮片进行考察, 根据饮片综合质量筛选合适的趁鲜切制工艺。**方法** 以色差值、醇溶性浸出物、水分、灰分、总黄酮、绿原酸、花旗松素、落新妇苷、黄杞苷、白藜芦醇为质量参数, 结合干燥时间, 用熵权法结合灰色关联度法对菝葜趁鲜切制的饮片进行质量评价。**结果** 晒干处理的干燥时间最长, 长达600 h, 且外观色泽较差; 不同趁鲜切制饮片的醇溶性浸出物、水分、灰分均符合《中国药典》2020年版规定; 通过综合质量评价结果显示, 当新鲜菝葜60℃烘至含水率为30%时切片, 再以60℃烘干的饮片质量最佳。**结论** 将新鲜菝葜烘至含水率为30%进行切制, 再以60℃烘干为菝葜的最佳趁鲜切制工艺。研究结果为菝葜趁鲜切制提供基础及依据。

关键词: 菝葜; 趁鲜切制; 熵权法; 灰色关联度法; 聚类分析; 色差; 总黄酮; 绿原酸; 花旗松素; 落新妇苷; 黄杞苷; 白藜芦醇

中图分类号: R283.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2023)12-3834-08

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2023.12.010

Optimization of fresh-cutting process of *Smilacis Chinae Rhizoma*

ZHANG Ai-song¹, LIN Min¹, DUAN Gong-hao¹, WU He-ming², WU Yu-xing², GONG Ling¹, YU Kun¹

1. College of Pharmacy, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China

2. Hubei Furen Pharmaceutical Co., Ltd., Tongcheng 437400, China

Abstract: Objective Multiple quality parameters were applied to the slices of Baqia (*Smilacis Chinae Rhizoma*, SCR) prepared using nine fresh-cutting methods. The appropriate fresh-cutting methods were selected based on the overall quality of the prepared slices. **Method** Color difference values, ethanol-soluble extractive, moisture, ash, total flavone, chlorogenic acid, taxifolin, astilbin, engeletin and resveratrol were used as the quality parameters, combined with drying time, to evaluate the quality of SCR made while freshly cut using the entropy weight method and grey correlation method. **Results** The sun-drying treatment required the longest drying time, up to 600 h, and the appearance of color was poor. All slices meet the requirements of *Chinese Pharmacopoeia* (2020) for alcohol-soluble extract, moisture, and ash content; The results of the comprehensive quality evaluation revealed that the best quality slices was as follows: drying fresh SCR until water content was 30% to cut, then dried at 60℃. **Conclusion** The best fresh-cutting process for fresh SCR was to dry fresh SCR until water content of 30% to cut, then dry it at 60℃. The results will provide a basis for the fresh cutting of SCR.

Key words: *Smilacis Chinae Rhizoma*; fresh-cutting; entropy weight method; grey correlation degree method; cluster analysis; color difference; total flavone; chlorogenic acid; taxifolin; astilbin; engeletin; resveratrol

菝葜为百合科菝葜属植物菝葜 *Smilax china* L. 的干燥根茎, 具有利湿祛浊、祛风除痹、解毒散瘀的功效^[1]。现有含菝葜的中成药有疏风活络丸、三金片、金刚藤胶囊、银屑胶囊、血尿胶囊等。现代

药理学及中药化学研究表明, 菝葜主要含有黄酮类、苷类、甾体皂苷类等成分, 如绿原酸、花旗松素、槲皮素、落新妇苷、黄杞苷、白藜芦醇等, 具有抗炎、抗癌、抗氧化、调脂作用^[2]。

收稿日期: 2022-12-21

基金项目: 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划 (T2022020)

作者简介: 张爱松 (1997—), 男, 硕士, 主要从事中药资源与品质研究。E-mail: zhangaisong_hbucm@163.com

*通信作者: 余坤, 博士, 教授, 主要从事中药资源与品质研究。E-mail: yukun_hbucm@163.com

菝葜采收加工始载于南北朝时期梁代陶弘景《名医别录》：“生山野，二月、八月采根，暴干”^[3]。明代陈嘉谟在《本草蒙筌》中记载菝葜：“采根秋月，亦系蔓生，俗呼金刚根，又呼鳖儿挽根，延发山野地，采根秋月，切片曝干”^[4]。《中国药典》2020年版规定：“秋末至次年春采挖，除去须根，洗净，晒干或趁鲜切片，干燥。”可见，自古至今菝葜均有切片干燥的方法，但趁鲜切制工艺鲜有报道。本研究探索了9种趁鲜切制的加工方式，即切片后晒干和不同温度烘干，以及药材烘至不同含水率后再切片，再烘干的方式制得饮片。

熵权法是一种客观赋权方法，根据各指标数据的分散程度，利用信息熵计算出各指标的熵权，再根据各指标对熵权进行一定的修正，得到较为客观的指标权重^[5]。利用多指标评价药材质量，缺乏统一的量纲，不能简单加减或者以单一指标数值的高低进行评价。灰色关联度正是利用各个指标之间发展趋势的相似或者相异程度，来衡量各指标关联度的一种方法，没有量纲限制^[6]。本研究构建饮片质量（灰分、水分、浸出物、总黄酮、绿原酸、花旗松素、落新妇苷、白藜芦醇、黄杞苷）及干燥时间2类10个指标为评价体系，通过熵权法赋值，灰色关联度法质量评价排序，获得菝葜最佳的趁鲜加工方式，以期为菝葜趁鲜切制提供理论依据。

1 仪器与材料

1.1 仪器

UltiMate3000型高效液相色谱仪，美国赛默飞公司；New Classic MF型十万分之一天平，瑞士梅特勒-托利多公司；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；CR-410型色差仪，日本柯尼卡美能达有限公司；THC型数控超声波提取机，济宁天华超声电子仪器有限公司；DHG-914385-III电热恒温鼓风干燥箱，上海新苗医疗器械制造有限公司；YB-500A多功能粉碎机，永康市速锋工贸有限公司；XS-199型中药参茸切片机，永康市兆申电器有限公司；SX2型马弗炉，上海跃进医疗器械厂；HWS-28型电热恒温水浴锅，上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 材料

对照品绿原酸（批号110753-202018，质量分数96.1%）、花旗松素（批号111816-201102，质量分数98.9%）、落新妇苷（批号111798-201805，质量分数93.6%）、黄杞苷（批号111906-201102，质量分数

93.7%）、白藜芦醇（批号111535-201703，质量分数99.4%），均购自中国食品药品检定研究院；乙腈为色谱纯，购自湖北弗顿科学技术有限公司；磷酸为色谱纯，甲醇为分析纯，均购自国药集团化学试剂有限公司；水为娃哈哈纯净水，购自娃哈哈饮用水有限公司。

菝葜药材来源于湖北省通城县菝葜种植基地，经湖北中医药大学药学院生药教研室张秀桥教授鉴定为百合科菝葜属植物菝葜 *S. china* L.的根茎。

2 方法与结果

2.1 菝葜饮片的制备

2.1.1 趁鲜切制菝葜饮片的制备 挑选大小一致的新鲜菝葜根茎，除去泥沙和须根，洗净。用切片机将根茎横切成1.5 mm的薄片，置于阳光下晒至恒定质量（S1），或切片后不同温度下烘至恒定质量（S2~S5）；或烘至不同含水率后再切制，切片后60℃烘至恒定质量（S6~S9）。每个样品重复3次，样品及加工方式信息见表1。

2.1.2 含水量控制 将5年生大小一致的新鲜菝葜根茎，除去泥沙和须根，洗净后烘至恒定质量，用切片机将根茎横切成1.5 mm的薄片。每次100 g，重复3次。

将饮片粉碎过50目筛，按照《中国药典》2020年版四部0832水分测定法第二法（烘干法）对粉末进行含水量测定，计算菝葜的干质量，得折干率为20.33%。根据折干率对新鲜菝葜药材的含水量进行计算，以菝葜鲜样时的含水率为100%，对趁鲜切制过程中的水分进行控制，只需要称量干燥过程中饮片的质量即可知道其含水量，S6~S9切制时的含水量=目标含水量±3%。含水量公式参照晏宇航等^[7]进行计算。

$$\text{含水量} = (M_1 - M_2) / M_1 = [m_1(1 - 0.2033) - (m_1 - m_2)] / m_1(1 - 0.2033) = (m_2 - 0.2033 m_1) / 0.7967 m_1$$

M_1 为菝葜新鲜时的含水量， M_2 为菝葜干燥过程中的失水量， m_1 为菝葜新鲜时的质量， m_2 为菝葜干燥后的质量

2.2 干燥时间分析

各处理样品干燥至恒定质量所需时间如表1所示，可见S1（晒干）所用时间多达600 h，S2~S9最多需要32 h，最快仅需15 h，由此可见，晒干所需时间最长。

2.3 菝葜饮片色度值测定^[8]

分别取过三号筛的样品粉末，置于中号培养皿2/3体积处，光源D65，标准观察角度2°，照明口径

表1 不同趁鲜切制菝葜饮片样品的制备和干燥时间

Table 1 Preparation and drying time of fresh-cutting slices of *Smilacis Chinae Rhizoma* (SCR)

| 样品 | 加工方式 | 干燥时间/h |
|----|----------------------------------|--------|
| S1 | 取新鲜药材,洗净,切制,晒至恒定质量 | 600 |
| S2 | 取新鲜药材,洗净,切制,采用50℃烘至恒定质量 | 16 |
| S3 | 取新鲜药材,洗净,切制,采用60℃烘至恒定质量 | 24 |
| S4 | 取新鲜药材,洗净,切制,采用70℃烘至恒定质量 | 18 |
| S5 | 取新鲜药材,洗净,切制,采用80℃烘至恒定质量 | 15 |
| S6 | 取新鲜药材,60℃烘至含水率50%时切制,再以60℃烘至恒定质量 | 17 |
| S7 | 取新鲜药材,60℃烘至含水率40%时切制,再以60℃烘至恒定质量 | 20 |
| S8 | 取新鲜药材,60℃烘至含水率30%时切制,再以60℃烘至恒定质量 | 28 |
| S9 | 取新鲜药材,60℃烘至含水率20%时切制,再以60℃烘至恒定质量 | 32 |

50 mm。测定 L 、 a 、 b 值,根据色差公式 $E=(L^2+a^2+b^2)^{1/2}$ 计算总色差值,其中 L 表示亮度, a 表示红绿色度, b 表示黄蓝色度, E 为总色度。每个样品重复测量 6 次。结果见表 2 和图 1。数据采用 IBM SPSS 26.0 软件进行统计分析,数据服从正态分布采用单因素方差分析进行差异显著性检验,数据不服从正态分布采用非参数检验,下同。

表 2 不同趁鲜切制方法对菝葜饮片颜色的影响 ($\bar{x} \pm s$, $n=6$)Table 2 Effect of different fresh-cutting methods on color of SCR slices ($\bar{x} \pm s$, $n=6$)

| 样品 | L | a | b | E |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| S1 | 67.53±0.06a | 10.13±0.02g | 20.02±0.04d | 71.16±0.05a |
| S2 | 64.77±0.11d | 10.44±0.03e | 20.38±0.03c | 68.70±0.09d |
| S3 | 61.85±0.08g | 10.17±0.03g | 18.13±0.05h | 65.25±0.06h |
| S4 | 65.09±0.07c | 10.32±0.03f | 20.58±0.03b | 69.04±0.05c |
| S5 | 62.42±0.15f | 10.65±0.05c | 18.81±0.07g | 66.06±0.12g |
| S6 | 65.70±0.13b | 10.99±0.04b | 20.68±0.06a | 69.75±0.10b |
| S7 | 64.86±0.19d | 10.13±0.02g | 19.73±0.10e | 68.54±0.15e |
| S8 | 61.85±0.04g | 12.36±0.03a | 19.69±0.02e | 66.08±0.03g |
| S9 | 64.59±0.04e | 10.56±0.02d | 19.32±0.02f | 68.24±0.03f |

同列不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)

different letters in the same column indicate the significant difference ($P<0.05$)

色泽是中药材、饮片质量的重要评价参数之一。不同加工方式饮片粉末颜色差异较大(图 1),S1 样品粉末浅棕色,偏白,S2~S5 样品粉末棕黄色,S6~S9 样品粉末棕黄色逐渐加深,较暗。表 2 结果显示,S1 组饮片的 E 和 L 最大,说明其亮度最大,总体比其他饮片偏白;S6~S9 组随着切制前含水率的下降, L 、 b 总体上越来越小,偏暗;S6~S9 组的 a

值总体比 S2~S5 组小,说明烘至不同含水率后切制,再次烘干的饮片颜色加深。

2.4 醇溶性浸出物、总灰分、水分含量测定

参照《中国药典》2020 年版四部 2201 浸出物测定法热浸法(60%乙醇作溶剂)、2302 灰分测定法(总灰分)、0832 水分测定法测定(第二法)对相关参数进行测定,结果见表 3。晒干处理的饮片(S1)水分显著高于其他烘干处理,为(10.02±1.05)%,约是最低水分含量的 2.8 倍;S1、S2~S5、S6~S9 3 组处理方式之间的水分含量显著差异;烘至不同含水率后切制的灰分低于切制晒干和切制直接烘干,S1 与 S6~S9 处理呈显著性差异,S1 与 S2~S5 处理差异不显著;醇溶性浸出物含量以 S8 最高,为(18.11±0.26)%,S3 处理最低,仅为(15.38±0.22)%;各处理饮片水分、灰分、醇溶性浸出物均符合药典规定。

2.5 总黄酮含量测定^[9]

2.5.1 对照品溶液的制备 精密称定落新妇苷对照品 6.21 mg,置于 50 mL 量瓶中,加乙醇定容至 50 mL,超声溶解,制成质量浓度为 124.2 μg/mL 的对照品溶液。

2.5.2 供试品溶液的制备 取各样品粉末约 0.3 g,精密称定,置于 250 mL 圆底烧瓶中,精密加入乙醇 100 mL,称定质量,水浴加热回流提取 1 h,放冷,再称定质量,用乙醇补足减失的质量,摇匀,滤过,取续滤液作为供试品溶液。

2.5.3 标准曲线的绘制 分别吸取 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0 mL 对照品溶液置于 10 mL 量瓶中,加乙醇稀释至刻度,摇匀。以乙醇为空白,在 292 nm 处测吸光度(A),以质量浓度(C)为横坐



图1 趁鲜切制菝葜饮片粉末颜色图

Fig. 1 Color map of freshly cut SCR slices powder

表3 不同趁鲜切制方法对菝葜饮片水分、灰分、醇溶性浸出物的影响 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 3 Effects of different fresh-cutting methods on water, ash, and alcohol-soluble extracts of SCR ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

| 样品 | 饮片水分/% | 灰分/% | 醇溶性浸出物/% |
|----|---------------|----------------|----------------|
| S1 | 10.02 ± 1.05a | 2.44 ± 0.35a | 16.89 ± 0.45b |
| S2 | 7.98 ± 0.58b | 2.30 ± 0.93ab | 16.83 ± 0.13bc |
| S3 | 3.61 ± 0.26f | 2.53 ± 0.02a | 15.38 ± 0.22d |
| S4 | 7.75 ± 0.30b | 2.26 ± 0.04ab | 16.90 ± 1.47b |
| S5 | 3.69 ± 0.19f | 2.07 ± 0.03abc | 15.48 ± 0.23d |
| S6 | 6.22 ± 0.59cd | 1.84 ± 0.04bc | 17.93 ± 0.42a |
| S7 | 5.19 ± 0.17e | 1.98 ± 0.11abc | 15.83 ± 0.22cd |
| S8 | 6.53 ± 0.03c | 1.85 ± 0.04bc | 18.11 ± 0.26a |
| S9 | 5.66 ± 0.51de | 1.50 ± 0.10c | 15.62 ± 0.62d |

同列不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)

different letters in the same column indicate the significant difference ($P < 0.05$)

标, A 值为纵坐标, 绘制标准曲线, 进行线性回归, 得回归方程为 $A = 47.121 C + 0.022 7$, $R^2 = 0.999 2$, 结果表明, 落新妇苷在 $6.2 \sim 49.7 \mu\text{g/mL}$ 呈良好的线性关系。

2.5.4 样品的测定 取各处理的饮片粉末, 按照“2.5.2”项下方法制备供试品溶液, 测定 A 值, 并按照公式计算总黄酮含量, 每个样品重复 3 次, 结果

如表 4 所示。

$$\text{总黄酮} = (A - 0.022 7) \times 100 / 47.121 Bm$$

A 为样品吸光度, 100 为稀释倍数, B 为样品含水率, m 为样品质量

2.6 绿原酸、花旗松素、落新妇苷、黄杞苷、白藜芦醇含量测定^[10]

2.6.1 色谱条件 色谱柱为 FeiniGen 50105A25046 Ruby C_{18} ($250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}, 5 \mu\text{m}$); 柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$; 流动相为乙腈-0.1%磷酸水溶液, 梯度洗脱: $0 \sim 15 \text{ min}$, 12%~15%乙腈; $15 \sim 30 \text{ min}$, 15%~17%乙腈; $30 \sim 44 \text{ min}$; 17%~19%乙腈; $44 \sim 60 \text{ min}$, 19%~21%乙腈; $60 \sim 66 \text{ min}$, 21%~23%乙腈; 体积流量 1.0 mL/min ; 检测波长: $0 \sim 50 \text{ min}$ 为 290 nm ; $50 \sim 66 \text{ min}$ 为 303 nm ; 进样量 $10 \mu\text{L}$ 。对照品溶液和供试品溶液的图谱见图 2。

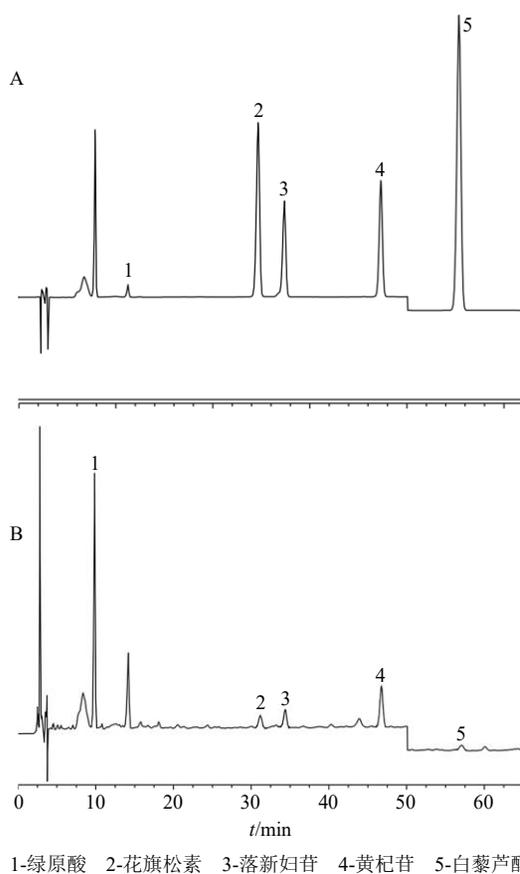
2.6.2 供试品溶液的制备 分别精密称取各样品粉末 1.0 g , 置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 50 mL , 精密称定, 超声提取 30 min , 取出将瓶身的水分用纸吸干, 晾至室温, 再次精密称定, 用甲醇补足失去的质量, 摇匀, 静置后滤过, 取 20 mL 置于 50 mL 梨形烧瓶中, 减压浓缩至干, 残渣用甲醇多次洗涤定容至 10 mL 量瓶中, $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜滤过, 即得供试品溶液。

表4 不同趁鲜切制方法下菝葜饮片6种活性成分含量($\bar{x} \pm s, n=3$)Table 4 Content of six active ingredients in SCR prepared by different fresh cutting methods($\bar{x} \pm s, n=3$)

| 样品 | 总黄酮/(mg·g ⁻¹) | 绿原酸/(mg·g ⁻¹) | 花旗松素/(μg·g ⁻¹) | 落新妇苷/(μg·g ⁻¹) | 黄杞苷/(μg·g ⁻¹) | 白藜芦醇/(μg·g ⁻¹) |
|----|---------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| S1 | 13.73±0.21a | 0.70±0.18c | — | 17.45±4.48b | 132.41±2.38bcd | 39.25±1.10bc |
| S2 | 11.19±0.79b | 0.41±0.02cf | 18.31±0.67d | — | 17.84±0.48cde | 42.14±2.11bc |
| S3 | 8.74±0.25c | 0.97±0.01b | 10.05±0.39e | 45.81±0.50a | 159.44±2.24a | 49.74±3.51b |
| S4 | 11.34±0.04b | 0.32±0.08f | 15.71±1.03d | — | 10.92±1.28e | 39.18±3.16bcd |
| S5 | 10.19±0.15bc | 0.89±0.03b | 10.41±1.20e | 40.33±0.34a | 135.61±1.85bc | 11.90±0.66e |
| S6 | 13.72±0.28a | 0.86±0.08b | 23.82±1.98c | — | 14.99±1.66de | 27.90±1.20cde |
| S7 | 8.78±0.37c | 0.60±0.05d | 25.84±2.46c | — | 8.78±0.97f | 80.53±0.21a |
| S8 | 10.35±1.38bc | 1.18±0.07a | 36.75±0.79b | 46.24±1.11a | 153.69±2.38b | 26.56±2.45de |
| S9 | 13.79±1.63a | 0.53±0.12e | 43.48±5.73a | — | 15.17±2.90de | 39.72±2.65bc |

同列不同字母表示差异显著 ($P<0.05$)

different letters in the same column indicate the significant difference($P<0.05$)



1-绿原酸 2-花旗松素 3-落新妇苷 4-黄杞苷 5-白藜芦醇
1-chlorogenic acid 2-flagellin 3-astilbin 4-engelitin 5-resveratrol

图2 混合对照品(A)及样品中5种活性成分(B)的HPLC图谱

Fig. 2 HPLC diagram of mixed reference substances (A) and five active ingredients in SCR sample (B)

2.6.3 对照品溶液的制备 精密称取绿原酸、花旗松素、落新妇苷、黄杞苷和白藜芦醇对照品适量,加甲醇制成质量浓度分别为48.9、9.4、6.0、28.1、23.6 μg/mL的混合对照品溶液。

2.6.4 结果分析 不同趁鲜切制方法对菝葜中成分的含量影响较大,花旗松素为0~43.48 μg/g,落新妇苷为0~46.24 μg/g,黄杞苷为8.78~159.44 μg/g;总黄酮含量在S1、S6和S9中较高,分别为13.73、13.72、13.79 mg/g;除总黄酮外,单一成分中,绿原酸在几个所测成分中含量最高,其中以S8最高,为1.18 mg/g,最低是S4,仅为0.32 mg/g;白藜芦醇含量以S7最高,S5最低(表4)。

2.7 相关性分析

将色度值与质量参数和干燥时间数据导入Origin软件中,在相关类型为Pearson,显著水平为 $P<0.05$ 下进行相关性分析,以期找出切制过程中颜色变化对菝葜饮片质量的影响,结果见图3。结果表明,明亮度 L 与饮片水分、干燥时间、总黄酮呈显著的正相关,与绿原酸、落新妇苷、黄杞苷呈显著的负相关关系;红绿色度 a 与浸出物、绿原酸、花旗松素、落新妇苷呈显著的正相关,与白藜芦醇呈显著的负相关;黄蓝色差值 b 与总黄酮、饮片水分、浸出物呈显著的正相关,与绿原酸、黄杞苷、落新妇苷呈显著的负相关;总色度 E 与总黄酮、干燥时间、饮片水分呈显著的正相关,与绿原酸、落新妇苷、黄杞苷呈显著的负相关。

因此,上述结果说明饮片颜色与饮片的活性成分、饮片水分及干燥时间相关,在一定程度上间接反映了饮片质量的好坏。

2.8 聚类分析

将不同趁鲜切制方法所得菝葜饮片14个测量指标导入Origin软件,对原始数据进行Z分数标准化,采用ward聚类方法,基于Euclidean平方距离

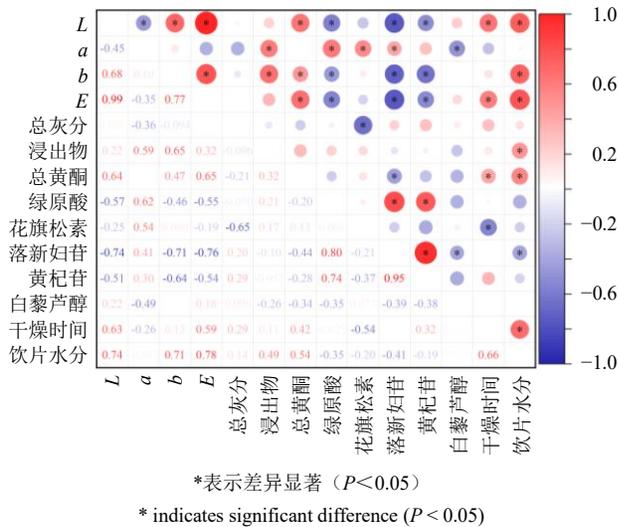


图3 不同趁鲜切制方法下菝葜饮片测量参数的相关性
Fig. 3 Correlation of measurement parameters of SCR prepared by different fresh cutting methods

进行系统聚类, 观察不同趁鲜切制方式之间的聚类情况, 同时也可以表征不同聚类以及同一聚类之间存在的异同, 结果见图4。结果显示, 在欧式平方距离为33时, 聚为3类。第1聚类为晒干; 第2聚类为切制后50、70℃烘干和鲜样含水率为50%、40%、20%切制后再烘干; 第3聚类为切制后60、80℃烘干和鲜样含水率为30%切制再烘干。晒干处理的样品聚为一类, 因其在干燥时间、含水量、亮度等参数上和其他样品间有显著差异; S3、S5、S8处理的样品在明亮度L、黄蓝色度b、总色差值E、落新妇苷和黄杞苷参数数值接近, 与其他处理形成显著差异, 所以聚为一类。除S3和S9外, 其余各切制处理聚类与质量排序有一定的相关性。

2.9 熵权法

参考崔曰新等^[5]的方法计算权重(W)和信息

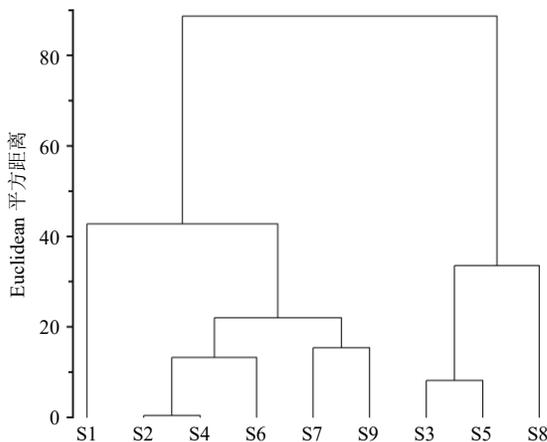


图4 趁鲜切制样品的聚类分析
Fig. 4 Cluster analysis of fresh-cutting samples

熵(E)。

2.9.1 数据标准化处理 对原始数据进行标准化处理, 公式如下。

$$Y_{ij} = [X_{ij} + \min(X_i)] / [\max(X_i) - \min(X_i)]$$

$i=1, 2, 3 \dots m; j=1, 2, 3 \dots n$; 本研究中 $m=9, n=10$; X_{ij} 为原始数据, Y_{ij} 为数据标准化处理的数据, Y_{ij} 为第 i 个样品的第 j 个指标

2.9.2 信息熵和权重的计算 计算 E 和 W 的公式如下。结果见表5。

$$E_j = - \sum_{i=1}^n P_{ij} \ln P_{ij} / \ln n$$

$$P_{ij} = Y_{ij} / \sum_{i=1}^n Y_{ij}$$

如果 $P_{ij}=0$, 则定义 $\lim_{P_{ij} \rightarrow 0} P_{ij} \ln P_{ij} = 0$

$$W_i = (1 - E_i) / (j - \sum E_j)$$

表5 指标的 E 和 W

| Table 5 E and W of indicators | | | | | |
|-------------------------------|---------|---------|------|---------|---------|
| 考察指标 | E | W | 考察指标 | E | W |
| 浸出物 | 0.813 7 | 0.136 0 | 黄杞苷 | 0.706 5 | 0.214 3 |
| 总黄酮 | 0.840 7 | 0.116 3 | 白藜芦醇 | 0.895 3 | 0.076 4 |
| 绿原酸 | 0.876 5 | 0.090 2 | 干燥时间 | 0.215 1 | 0.328 2 |
| 花旗松素 | 0.893 0 | 0.078 2 | 饮片水分 | 0.849 2 | 0.063 1 |
| 落新妇苷 | 0.604 8 | 0.288 6 | 总灰分 | 0.913 7 | 0.036 1 |

2.10 灰色关联度法

因干燥时间、水分、灰分越小越好, 则为负指标, 为了与正指标进行综合评价, 须对其进行预处理^[11], 即 $X_{正}(k) = 1 / \lg X_{负}$ 。

2.10.1 数据标准化处理 对原始数据进行标准化处理, 公式如下。

$$Y_{ik} = X_{ik} / X_k$$

2.10.2 关联系数计算 计算相对关联度参考关树光等的方法^[6], 关联系数的计算公式如下: ①最优参考序列的关联系数 $\xi_{k(s)}^i = (\Delta_{\min} + \rho \Delta_{\max}) / (|Y_{ik} - Y_{sk}| + \rho \Delta_{\max})$, 其中 $\Delta_{\min} = \min |Y_{ik} - Y_{sk}|$, $\Delta_{\max} = \max |Y_{ik} - Y_{sk}|$, $i=1, 2, 3, \dots, m; k=1, 2, 3, \dots, n$ 。②最差参考序列的关联系数 $\xi_{k(t)}^i = (\Delta_{\min} + \rho \Delta_{\max}) / (|Y_{ik} - Y_{tk}| + \rho \Delta_{\max})$, 其中 $\Delta_{\min} = \min |Y_{ik} - Y_{tk}|$, $\Delta_{\max} = \max |Y_{ik} - Y_{tk}|$, $i=1, 2, 3, \dots, m; k=1, 2, 3, \dots, n$, 其中 ρ 为权重值 W_i 。

2.10.3 关联度及相对关联度计算 最优参考序列的关联度 $r_{i(s)}$ 和最差参考序列的关联度 $r_{i(t)}$ 以及相对关联度 r_i 的计算公式如下。

$$r_{i(s)} = \sum_{k=1}^m \xi_{k(s)}^i / m$$

$$r_{i(t)} = \sum_{k=1}^m \xi_{k(t)}^i / m$$

$$r_i = r_{i(s)} / [r_{i(s)} + r_{i(t)}], i = 1, 2, 3, \dots, m$$

结果见表 6。经灰色关联度法基于相对关联度的质量排序, r_i 越高, 说明质量越好。从表 7 结果可知, $S8 > S5 > S9 > S3 > S6 > S7 > S1 > S2 > S4$, 即趁鲜切制方式为 60 °C 烘至含水率 30% 时切制, 再烘干的饮片质量最好, 其次是 80 °C 烘干、60 °C 烘至含水率为 20% 时切制再烘干、60 °C 烘干、烘至含水率为 50% 时切制再烘干、60 °C 烘至含水率为 40% 时切制再烘干、晒干、50 °C 烘干、70 °C 烘干。

表 6 样品基于 r_i 的质量排序

Table 6 Sample quality ranking based on r_i

| 样品 | r_i | 排序 | 样品 | r_i | 排序 | 样品 | r_i | 排序 |
|----|---------|----|----|---------|----|----|---------|----|
| S1 | 0.342 1 | 7 | S4 | 0.275 0 | 9 | S7 | 0.388 2 | 6 |
| S2 | 0.285 9 | 8 | S5 | 0.630 6 | 2 | S8 | 0.796 9 | 1 |
| S3 | 0.571 2 | 4 | S6 | 0.487 9 | 5 | S9 | 0.588 0 | 3 |

3 讨论

本研究对趁鲜切制的菝葜饮片干燥时间、外观色泽、醇溶性浸出物、灰分、水分、总黄酮、绿原酸、花旗松素、落新妇苷、黄杞苷、白藜芦醇等指标测定, 从多个角度探究其质量。建立熵权法结合灰色关联度法对趁鲜切制的菝葜饮片质量进行综合评价。最终筛选出最适合菝葜趁鲜切制的方法为, 将新鲜菝葜药材 60 °C 烘至含水率为 30% 时切制, 再以 60 °C 烘干制得的饮片质量最佳。

药材加工过程中, 时间一直是一个必须考虑的因素。晒干和烘干是常用的 2 种干燥方式, 由于太阳光辐射到地面产生高低温度的不确定性, 饮片内部及表面的水分蒸发较慢, 所用时间较长。采用干燥箱恒温干燥, 较高的温度使饮片表面及内部的水分快速蒸发, 极大地缩短了饮片的干燥时间。本研究中, 采用恒温干燥箱烘干与传统晒干相比, 烘干处理极大地减少了饮片加工时间。干燥方式不同, 其色泽也发生改变, 从主观因素去辨别颜色差异难以形成相同的认知, 因此借助色差仪对颜色特征进行量化是一种科学化、数据化的必要途径。菝葜鲜切片晒干的色泽总体亮度较高, 较其他处理饮片偏白, 与药典描述的棕黄色或红棕色有差异, 饮片色泽变化的原因可能是由于药材鲜切片晒干过程中含

有较高的酶活性, 发生了相应的酶促反应、活性成分变化^[12-13]或者是由于干燥箱温度的升高以及相应的水分含量在药材内发生了美拉德反应^[14]。

本实验测定的黄酮类成分(花旗松素、落新妇苷、黄杞苷)在不同方式处理的饮片含量差异较大, 特别是花旗松素、落新妇苷在几个处理中未检测到, 出现的原因可能是干燥过程中成分的生物合成途径受到酶的影响, 发生了酶促反应或其它未知因素影响发生成分分解, 导致未能检测到。黄酮类化合物生物合成和代谢受到查耳酮合酶(chalcone synthase, CHS)、苯丙氨酸解氨酶(phenylalanine ammonia-lyase, PAL)、多酚氧化酶(polyphenol oxidase, PPO)、过氧化物酶(peroxidase, POD)的影响^[15-17]; 晒干温度较低, 拥有较多的水分, 酶的活性较大, 黄酮类成分易被酶分解; 温度升高, 水分不断降低, 加速酶失活, 能减少成分的损失。

将饮片颜色变化与测量参数进行相关性分析, 结果表明饮片颜色变化与饮片水分、浸出物、总黄酮、落新妇苷等参数有相关性。可能是由于菝葜中化学成分之间分解、转化和缩合所致, 说明在趁鲜切制过程中应关注饮片颜色变化^[18]。药材加工过程中颜色改变能预测质量参数的变化, 已有研究用饮片的色差值预测水分和成分含量的变化^[19-21]。中药成分复杂, 质量参数及非质量参数众多, 应从多角度, 多参数综合判别其趁鲜切制饮片方式的优劣。通过熵权法结合灰色关联度分析, 综合排名, 能客观反应不同趁鲜切制方法制得饮片的优劣。该方法已经多次运用于中药材趁鲜切制的研究中^[22-23]。

随着国家政策对中医药现代化的不断支持, 中药材趁鲜切制成为了新的研究热点, 同时有许多问题需要不断完善^[24]。接下来将对菝葜趁鲜切制进行中试放大研究, 建立菝葜趁鲜切制质量标准。综上, 根据此次研究结果, 菝葜趁鲜切制采用将新鲜药材 60 °C 烘至含水率为 30% 时切制, 再以 60 °C 烘干的方式, 该方法为后续菝葜趁鲜切制研究提供理论基础及其参考意义。

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: 321-322.
- [2] 王江威, 苏晓琳, 郑秀茜, 等. 中药菝葜的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 化学工程师, 2020, 34(2): 50-53.
- [3] 陶弘景. 名医别录 [M]. 尚志钧校. 北京: 中国中医药

- 出版社, 2013: 112.
- [4] 陈嘉谟. 本草蒙筌 [M]. 张印生, 韩学杰, 赵慧玲校. 北京: 中医古籍出版社, 2008: 163.
- [5] 崔曰新, 张景珍, 王思雨, 等. 基于熵权法和灰色关联度法的羌活饮片质量评价研究 [J]. 中草药, 2019, 50(23): 5724-5730.
- [6] 关树光, 韩曦英, 宋美薇, 等. 吉林省不同产地关黄柏药材质量的灰色关联度法综合评价 [J]. 药物分析杂志, 2018, 38(7): 1275-1279.
- [7] 晏宇杭, 卢丽洁, 周永峰, 等. 川白芷产地趁鲜切制与传统切制方法对其质量的影响 [J]. 中草药, 2021, 52(14): 4176-4184.
- [8] 雷林, 肖锟钰, 翟领航, 等. 基于颜色量化技术的谷芽及其炮制品外观性状判别标准的建立 [J]. 时珍国医国药, 2020, 31(8): 1877-1881.
- [9] 况成裕, 张清华, 郭小藤, 等. 金刚藤及菝葜茎、叶的黄酮含量比较研究 [J]. 食品与药品, 2019, 21(1): 45-50.
- [10] 谢长, 沈婵娟, 廖鹏程, 等. 高效液相色谱波长切换法测定菝葜有效部位中4种指标成分的含量 [J]. 中国医院药学杂志, 2012, 32(12): 929-932.
- [11] 罗文敏, 张家春, 刘燕, 等. 多指标综合评价法优选黔产太子参最佳初加工方法 [J]. 中药材, 2018, 41(6): 1335-1342.
- [12] 朱兴龙, 卢丽洁, 吴清华, 等. 基于成分变化研究厚朴“发汗”过程中颜色与酶促反应的关系 [J]. 中国中药杂志, 2022, 47(5): 1262-1272.
- [13] 荔淑楠, 王引权, 马丽丽, 等. 不同干燥方式对当归性状、显微形态、活性成分含量和抗氧化酶活性的影响 [J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(8): 1396-1404.
- [14] 宫瑞泽, 霍晓慧, 张磊, 等. 美拉德反应对中药品质的影响及调控研究进展 [J]. 中草药, 2019, 50(1): 243-251.
- [15] 王曼玲, 胡中立, 周明全, 等. 植物多酚氧化酶的研究进展 [J]. 植物学通报, 2005(2): 215-222.
- [16] 谭亚杰, 濮宗进, 唐于平, 等. 基于 UPLC-QTRAP[®]/MS² 方法评价不同干燥方式对益母草中化学成分的影响 [J]. 中草药, 2019, 50(7): 1576-1586.
- [17] 张黄琴, 刘培, 钱大玮, 等. 基于多元功效成分的瓜蒌皮药材产地现代干燥加工方法研究 [J]. 中草药, 2020, 51(4): 950-964.
- [18] 杨丽. 大黄炭“形性-化学-生物”三性指标关联机制与炮制传递规律研究 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2021.
- [19] 宋成程, 王燕, 詹鑫, 等. 色差值结合化学计量学对谷芽炮制品的分类鉴别及水分预测研究 [J]. 时珍国医国药, 2022, 33(3): 611-613.
- [20] 郑晓倩, 徐超, 金传山, 等. 基于颜色变化的“九蒸九晒”黄精炮制火候及内外在质量的相关性研究 [J]. 中草药, 2022, 53(6): 1719-1729.
- [21] 郭静英, 易海燕, 郑郁清, 等. 基于“辨色论质”的百合制桔梗质量控制研究 [J]. 中草药, 2023, 54(1): 72-80.
- [22] 冯治国, 赵祺, 朱强, 等. 基于熵权法和灰色关联分析法评价安徽省不同产地黄精药材质量 [J]. 中草药, 2021, 52(12): 3689-3695.
- [23] 石依姗, 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.
- [24] 陈方圆, 李钦, 王继龙, 等. 中药材趁鲜切制研究现状 [J]. 中成药, 2022, 44(12): 3953-3958.

[责任编辑 郑礼胜]