

熵权法优选湖北海棠叶中总黄酮提取工艺

李四海*, 高建德, 陈建国, 柳春
(甘肃中医学院, 兰州 730000)

[摘要] 目的:采用熵权法优选湖北海棠叶中总黄酮的提取工艺。方法:以浸膏得率、总黄酮及根皮苷含量为综合评价指标,选取乙醇体积分数、溶剂用量及提取时间为影响因素,应用熵权法确定各因素的客观权重,通过 Matlab 编程实现提取工艺的正交试验优选。结果:最佳提取工艺为 10 倍量 70% 乙醇回流提取 3 次,每次 1 h。结论:熵权法可用于中药提取工艺优选,使用 Matlab 编程可减少正交试验计算量。

[关键词] 湖北海棠叶; 熵权; 综合评价; 总黄酮; Matlab

[中图分类号] R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)23-0056-03

Optimization of Extraction Technology for Total Flavonoid from *Malus hupehensis* by Entropy Weighting Method

LI Si-hai*, GAO Jian-de, CHEN Jian-guo, LIU Chun
(Gansu College of Traditional Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China)

[Abstract] **Objective:** To optimize extraction technology of total flavonoid from *Malus hupehensis* by entropy-weighting method. **Method:** With yield of extract, the content of total flavonoid and phloridzin as comprehensive evaluation indexes, the concentration and dosage of solvent, extraction time were selected as factors, weight of which were determined by entropy-weighting method, extraction technology was optimized by orthogonal test which was realized by Matlab. **Result:** Optimum extraction technology was: reflux extracted 3 times with 10 folds the amount of 70% ethanol, 1 h each time. **Conclusion:** Entropy-weighting method could be used in optimizing of extraction technology for traditional Chinese medicine, calculation amount of orthogonal test could be reduced by Matlab programming.

[Key words] *Malus hupehensis*; entropy-weighting; comprehensive evaluation; total flavonoid; Matlab

湖北海棠又名野海棠、野花红、花红茶、茶海棠,可药食两用,其嫩叶晒干可作茶叶替代品,俗称花红茶,果能消食并供酿酒。湖北海棠叶在民间已有上千年的药用历史,具有降血糖、保肝护肝、抗病毒等作用,主要用于治疗慢性肝炎、脂肪肝、急慢性肝损伤等症^[1-2]。其干叶中主要化学成分包括蛋白质、茶多酚、黄酮类物质及矿物质等,其中黄酮类物质根皮苷含量较高,为降血糖的主要活性成分^[3]。

多指标提取工艺优选本质上是多属性决策问

题,按评价指标的重要程度赋予相应权重,目前对指标的赋权主要采用主、客观 2 种方法。主观赋权法主要由经验进行判定;客观赋权法主要有特征向量法、基于模糊理论或粗糙集、Fisher 线性判别率、信息熵等,得到的数据更准确。本研究在 Matlab R2009 平台下,使用熵权法为各评价指标赋予相应权重,根据权重得出正交试验的综合评价,以此为依据实现湖北海棠叶中总黄酮提取工艺的优选。

1 材料

1100 型液相色谱仪(Agilent),UV1800PC 型紫外分光光度计(上海美谱达仪器有限公司),BT25S 型电子天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司),GB204 型电子分析天平(瑞士梅特勒公司),湖北海棠(购自甘肃省安宁医药公司,经甘肃中医学院中药

[收稿日期] 20120810(007)

[通讯作者] *李四海,硕士,讲师,从事模式识别,中药制剂与质量控制研究, Tel:0931-8765455, E-mail: lshroom@163.com

鉴定教研室高建德讲师鉴定为苹果属湖北海棠 *Malus hupehensis* (Pamp.) Rehd 的干燥叶,根皮苷对照品(天津尖峰天然产物研究开发有限公司),甲醇、乙腈为色谱纯,其他试剂均为分析纯,水为超纯水。

2 方法与结果

2.1 熵权法原理 熵是信息论中的一个概念,用于度量系统的无序性和随机程度。近年来,基于熵的关联度系数法被逐渐用于证-症-方研究中^[4-5]。将熵法用于多指标综合评价时,相当于将每个评价指标作为1个随机变量,通过计算指标的信息熵,给各个指标赋予不同权重。评价指标取值变异程度越大,指标越有序,信息熵就越小,其提供的信息量越多,该指标就越重要;反之该指标就越不重要^[6],而当某一指标以等概率取同一个值时,信息熵最大,说明该指标与评价结果无关。设正交试验有 m 个因素,共进行 n 次试验,则各次试验结果可表示为如下的矩阵:

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nm} \end{bmatrix}$$

其中, x_{ij} 表示第 i 次试验时第 j 个评价指标的取值。将每个指标(每一列)作为1个随机变量,根据其概率分布计算信息熵^[7],得到各评价指标的归一化权重,以权重作为多指标提取工艺优选的决策依据。

2.2 提取工艺优选^[8-9] 在单因素试验基础上,选取乙醇体积分数、溶剂用量、提取时间为考察因素,称取湖北海棠叶 5 g,共 9 份,以浸膏得率、总黄酮及根皮苷含量为综合评价指标,按 $L_9(3^4)$ 正交表进行提取。因素水平见表 1,试验安排及结果见表 2。

表 1 湖北海棠叶中总黄酮提取工艺正交试验因素水平

水平	A	B	C
	乙醇体积分数/%	溶剂用量/倍	提取时间/h
1	60	6	0.5
2	70	8	1
3	80	10	1.5

在 Matlab R2009 平台下,编写 matlab 程序实现 $L_9(3^4)$ 、自由度 $f=2$ 的正交试验,程序如下:

表 2 湖北海棠叶提取工艺正交试验结果

No.	A	B	C	D	浸膏得率/%	总黄酮质量分数/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	根皮苷质量分数/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	M
1	1	1	1	1	22.67	126.92	52.87	0.091
2	1	2	2	2	25.06	151.56	57.70	0.452
3	1	3	3	3	22.23	128.61	48.49	0.023
4	2	1	2	3	28.29	163.52	61.02	0.735
5	2	2	3	1	27.87	161.59	59.79	0.684
6	2	3	1	2	31.62	168.18	63.53	0.957
7	3	1	3	2	23.56	142.43	56.73	0.301
8	3	2	1	3	26.22	160.75	59.48	0.598
9	3	3	2	1	29.79	172.04	64.55	0.916
K_1	0.565	1.127	1.646	1.691				
K_2	2.376	1.735	2.103	1.710				
K_3	1.816	1.896	1.008	1.356				
R	1.812	0.769	1.095	0.354				

```
% orth_test.m
```

```
data = [ 22.67 126.92 52.87; 25.06 151.56
57.70; 22.23 128.61 48.49; 28.29 163.52 61.02;
27.87 161.59 59.79; 31.62 168.18 63.53; 23.56
```

```
142.43 56.73; 26.22 160.75 59.48; 29.79 172.04
64.55];
```

```
X = mapminmax( data', 0.01, 1)';
```

```
pi = X ./ repmat( sum(X), 9, 1 );
```

```

e = -sum(pi. * log2(pi))/log2(9);
w = (1 - e)/sum(1 - e); % 各评价指标的熵权
M = X * w; % 正交试验综合得分
aid = [1 1 1 1;1 2 2 2; 1 3 3 3;2 1 2 3;2 2 3 1;
2 3 1 2;3 1 3 2;3 2 1 3;3 3 2 1];
M1 = [aid M];
for i = 1:3
for j = 1:4
K(i,j) = sum(M1(find(M1(:,j) == i),5));
end
end
R = max(K) - min(K);
S = sum((K - repmat(mean(K),3,1)).^2)/3;
SS = S(1:3);
D = S(4);
F = S(1:3)/S(4);

```

运行以上程序,得到各评价指标的权重向量 $w = [0.4334, 0.3431, 0.2235]$,比较 A, B, C 三因素的权重可得出,在不同的试验条件下,浸膏得率变化最为显著,而根皮苷含量较为稳定,方差分析见表 3。

表 3 综合评分方差分析

方差来源	SS	f	F	P
A	0.573	2	21.73	<0.05
B	0.110	2	4.16	
C	0.202	2	7.64	
D(误差)	0.026	2		

注: $F_{0.05}(2,2) = 19.00$ 。

由表 2 可知,影响提取效果的各因素作用主次为 $A > C > B$,即乙醇体积分数 > 提取时间 > 溶剂用量。由方差分析可知,A 因素具有显著性差异,B,C 因素各水平间无显著性影响。最终确定湖北海棠叶最佳提取工艺为 $A_2B_3C_2$,即 10 倍量 70% 乙醇提取 3 次,每次 1 h。

3 讨论

多指标提取工艺评价符合中药多成分、多靶点的特点,多指标提取工艺优选本质上属于多属性决策问题。近年来,多属性决策方法被广泛用于中医药研究领域,如使用 Fisher 线性判别率判定属性权重、基于 D-S 证据理论建立中医专家系统等,熵权法是多属性决策方法中的一种,具有使用简单、评价客观等优点。使用熵权法自动判定各个影响因素的重要性,对正交试验结果作出客观评价,使试验结果更精确。结合 Matlab 编程,可快速给出试验结果,减少重复计算量,本文对基于熵权的正交试验工艺优选具有普遍适用性。

[参考文献]

- [1] 朱靖静,刘呈雄,张红艳,等. 湖北海棠质量标准研究[J]. 中药材,2010,33(5):707.
- [2] 罗兴武,魏要武,向俊,等. 湖北海棠多酚的提取工艺研究[J]. 湖北民族学院学报,2011,29(4):449.
- [3] 刘良忠,丁士勇,汤丽娜. 湖北海棠叶茶饮料及其稳定性研究[J]. 湖北农学院学报,2004,24(4):326.
- [4] 唐仕欢,陈建新,杨洪军,等. 证-熵-方——中医药研究的新领域[J]. 中国中医基础医学杂志,2010,16(4):267.
- [5] 唐仕欢,陈建新,杨洪军,等. 基于复杂系统熵方法的抗肺痹方剂组方规律研究[J]. 中国中药杂志,2010,35(24):3368.
- [6] 原福永,张晓彩,罗思标. 基于信息熵的精确属性赋权 K-means 聚类算法[J]. 计算机应用,2011,31(6):1675.
- [7] 吴璐,杨华生. 基于信息熵理论的中药提取工艺优选[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(9):29.
- [8] 王耀峰,宫智勇,方敏. 湖北海棠叶黄酮类物质提取工艺研究[J]. 武汉工业学院学报,2008,27(2):12.
- [9] 王幸,师延琼,覃鸿恩,等. 多指标综合评价法优选湖北海棠叶中总黄酮提取工艺[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(13):46.

[责任编辑 全燕]