

基于熵权法和灰色关联度法的羌活饮片质量评价研究

崔曰新¹, 张景珍¹, 王思雨¹, 高 慧¹, 张 瑶¹, 王新杰¹, 孙振阳¹, 王英姿^{1*}, 董 玲¹, 孙 裕²

1. 北京中医药大学中药学院, 北京 102488

2. 兰州佛慈制药股份有限公司, 甘肃 兰州 730046

摘 要: **目的** 将熵权法与灰色关联度法相结合进行羌活饮片质量多指标综合评价研究。**方法** 测定 42 批不同来源的羌活饮片样品中羌活醇、异欧前胡素、挥发油、醇浸出物和水浸出物 5 个主要指标的含量, 采用灰色关联度法, 以熵权法所得权重作为分辨系数 (ρ), 构建羌活饮片质量评价模型。**结果** 不同来源的 42 批羌活饮片的相对关联度值的范围为 0.241 1~0.679 5, 不同批次的羌活饮片质量存在一定差异, 实施标准化管理的可溯源饮片, 测得的相对关联度较大, 质量排序靠前, 表明实施饮片标准化管理有利于羌活饮片质量控制; 2 种方法排名前 5 的样品为 S16、S18、S17、S34、S33。**结论** 基于熵权法和灰色关联度法所建立的新的质量评价模型可用于羌活饮片的质量评价, 熵权法赋权提高了灰色关联度法的可靠性及羌活饮片质量评价的科学性。

关键词: 羌活饮片; 灰色关联度法; 熵权法; 质量评价; 综合评价; 羌活醇; 异欧前胡素; 挥发油; 醇浸出物; 水浸出物; 分辨系数; 相对关联度; 可溯源饮片

中图分类号: R286.02 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2019)23-5724-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.23.012

Quality evaluation of *Notopterygii Rhizoma et Radix* slices by entropy weight and gray relative analysis method

CUI Yue-xin¹, ZHANG Jing-zhen¹, WANG Si-yu¹, GAO Hui¹, ZHANG Yao¹, WANG Xin-jie¹, SUN Zhen-yang¹, WANG Ying-zi¹, DONG Ling¹, SUN Yu²

1. School of Chinese Materia Medica, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 102488, China

2. Lanzhou Foci Pharmaceutical Co., Ltd., Lanzhou 730046, China

Abstract: Objective The entropy weight method and grey relative analysis (GRA) method were used to evaluate the quality of prepared *Notopterygii Rhizoma et Radix* (NRR) slices. **Methods** The content of extracts (water and ethanol), volatile oil, notopteron and isomeripatorin in 42 batches of NRR slices from different areas was determined. Using GRA, the weight of the entropy weight method was used as the resolution coefficient ρ to construct the quality research model of the slices. **Results** The relative correlation degree of each evaluation unit sequence was 0.241 1—0.679 5, which indicated that the quality of NRR slices from different producing areas and manufacturers were different. The implementation of standardized management of NRR traceable slices had a relatively high degree of correlation, and the quality ranking was in the front, which indicated that the implementation of decoction slices standardized management was beneficial to the quality control of NRR slices. The top five samples were S16, S18, S17, S34, and S33 based on these two methods. **Conclusion** The comprehensive quality evaluation of NRR slices can be effectively evaluated by GRA and entropy weight method. Entropy weight method improves the reliability of GRA method and the scientificity of quality evaluation of NRR slices.

Key words: *Notopterygii Rhizoma et Radix*; grey relational analysis; entropy weight method; quality evaluation; comprehensive evaluation; notopteron; isomeripatorin; essential oil; ethanol extract; water extract; resolution coefficient; relative relational degree; traceable slices

收稿日期: 2019-06-26

基金项目: 国家中药标准化项目 (ZYBZH-Y-GS-10-B)

作者简介: 崔曰新, 男, 在读博士, 主要研究方向为中药制剂新技术与炮制机制研究。E-mail: cuiyuxinjn@163.com

*通信作者 王英姿, 女, 博士研究生导师, 教授, 主要研究方向为中药制剂新技术与炮制机制研究。E-mail: wangyzi@sina.com

羌活为伞形科植物羌活 *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang 或宽叶羌活 *Notopterygium franchetii* H. de Boiss. 的干燥根茎和根, 具有解表散寒、祛风除湿、止痛的功效, 《中国药典》2015 年版将羌活饮片中的挥发油、醇浸出物、羌活醇和异欧前胡素的总含量作为主要质量控制指标^[1-6]。目前羌活饮片的质量评价多采用传统经验鉴别、药材指纹图谱等方法, 不能全面评价其质量。

本研究首次采用熵权法和灰色关联度法相结合的质量研究模型^[7-11], 在药典规定的指标基础上, 基于羌活饮片水提有效成分的研究基础^[12], 增加水浸出物测定, 进行羌活饮片质量的综合评价研究。在该质量研究模型中灰色关联度法用于质量排序, 熵权法用于灰色关联度法中各指标分辨系数(ρ)的客观赋值, 通过权重计算, 以客观准确地反映各类信息, 突出差异大的指标, 避免主观赋权法 ρ 值取值的主观性和不确定性, 使评价结果更有依据、更客观、准确, 对于中药质量的客观评价具有一定借鉴意义^[13-15]。

1 仪器与试药

1.1 仪器

美国赛默飞高效液相色谱仪; Chromeleon[®]变色龙色谱数据系统; BSI10 型万分之一电子天平, 北京赛多利斯仪器系统有限公司; KH7200DB 型数控超声波清洗机, 昆山禾创超声仪器有限公司; 3120000267 Research plus 单道可调量程移液器, 德国艾本德股份公司。

1.2 试药

对照品羌活醇(批号 111820-201504, 质量分数 99.9%)、异欧前胡素(批号 110827-201611, 质量分数 99.4%), 中国食品药品检定研究院; 乙腈, 色谱纯, Fisher 公司; 其他试剂均为分析纯。

实验所用羌活饮片, S1~S30 采自不同饮片厂, S31~S42 为自制饮片^[16]。经北京中医药大学刘春生教授鉴定, 植物基原为伞形科羌活属植物羌活 *Notopterygium incisum* Ting ex H. T. Chang 或宽叶羌活 *Notopterygium franchetii* H. de Boiss. 的干燥根茎和根。样品采集信息见表 1。

表 1 羌活饮片采集表

Table 1 Collection table of NRR slices

序号	产地/批号	来源	序号	产地/批号	来源
S1	四川 1601418	北京双桥燕京饮片厂	S22	四川 180301	山东百味堂中药饮片公司
S2	四川 1608088		S23	四川 180302	
S3	四川 1705019		S24	四川 180303	
S4	四川 160844	北京鹤延龄中药饮片公司	S25	四川 16080703	山东博康中药饮片有限公司
S5	四川 170824		S26	四川 17070901	
S6	四川 170854		S27	四川 18031501	
S7	四川 171209	北京绿野药业有限公司	S28	四川 180701	亳州市隆泰药业有限公司
S8	四川 180306		S29	四川 180702	
S9	四川 180405		S30	四川 180801	
S10	四川 170306	安徽永刚中药饮片公司	S31*#	甘肃 161201	兰州佛慈制药股份有限公司
S11	四川 170307		S32*#	甘肃 161202	
S12	四川 170308		S33*#	甘肃 161203	
S13	四川 180301	安徽德昌中药饮片公司	S34*#	甘肃 161204	
S14	四川 180302		S35*#	甘肃 161205	
S15	四川 180303		S36*#	甘肃 161206	
S16	四川 1711071	安徽普仁中药饮片公司	S37	青海 170501	青海省药材有限公司
S17	四川 1712011		S38	青海 170502	
S18	四川 1801071		S39	青海 170503	
S19	四川 171201	广州至信中药饮片有限公司	S40	青海 170504	
S20	四川 171202		S41	青海 170505*	
S21	四川 171203		S42	青海 170506*	

“*”基原为宽叶羌活, 其他基原为羌活, “#”为可溯源样品

“*”represents original of *N. franchetii*, represents other original of *N. incisum*, “#”represents traceable slices

2 方法与结果

2.1 样品数据集的建立

本研究中, 羌活饮片的羌活醇、异欧前胡素、挥发油、醇浸出物、水浸出物(热浸法)按照《中国药典》2015 年版进行测定^[4]。

2.1.1 羌活醇和异欧前胡素测定色谱条件 色谱柱为 Agilent Extend-C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 柱, 流动相为乙腈-水 (44:56), 体积流量 1.0 mL/min, 检测波长 310 nm, 进样时间 50 min, 理论板数按羌活醇峰计算应不低于 5 000。

2.1.2 羌活醇和异欧前胡素对照品溶液的制备 取羌活醇和异欧前胡素对照品适量, 精密称定, 加甲醇制成含羌活醇 60 μg/mL、异欧前胡素 30 μg/mL 的混合对照品溶液, 即得, 色谱图见图 1。

2.1.3 样品溶液的制备 取样品粉末(过三号筛)约 0.4 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 50 mL, 称定质量, 超声处理 (250 W, 50 kHz) 30 min, 放冷, 再称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摇匀, 滤过, 取续滤液, 即得, 色谱图见图 1。

2.1.4 方法学验证 方法学研究表明, 羌活醇和异

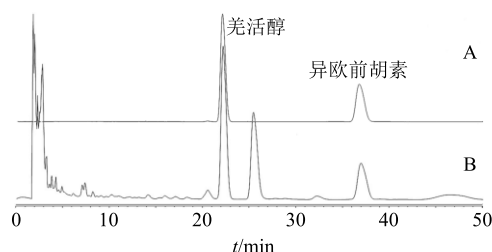


图 1 混合对照品 (A) 和羌活饮片供试品 (B) 的 HPLC 图
Fig. 1 HPLC of mixed reference substances (A), NRR slice sample (B)

欧前胡素分别在 0.120~2.400、0.060~1.200 μg 与峰面积积分值呈良好的线性关系。样品溶液在 4 ℃条件下放置 24 h 性质稳定 (RSD 分别为 2.1%、0.50%)。方法的精密度 RSD 分别为 2.3%、0.49% ($n=6$)、重复性 RSD 分别为 1.9%、0.46% ($n=6$) 和平均加样回收率分别为 100.5%、100.9%, RSD 分别为 1.2%、0.88% ($n=6$), 均符合要求。

2.1.5 样品测定 分别精密吸取对照品溶液 5 μL 与供试品溶液 10 μL, 注入液相色谱仪, 测定, 即得, 结果见表 2。

2.1.6 挥发油、浸出物 按照《中国药典》2015 年

表 2 不同批次羌活饮片 5 种主要成分含量

Table 2 Content of five main components of NRR slices in different batches

样品	质量分数/%					样品	质量分数/%				
	挥发油	水浸出物	醇浸出物	羌活醇	异欧前胡素		挥发油	水浸出物	醇浸出物	羌活醇	异欧前胡素
S1	3.30	29.87	29.02	0.71	0.47	S22	1.90	28.34	25.00	0.07	0.55
S2	3.40	28.69	28.83	0.76	0.48	S23	1.90	27.53	24.31	0.07	0.59
S3	3.24	26.31	26.13	0.58	0.50	S24	1.80	27.67	24.14	0.01	0.70
S4	1.55	32.34	32.48	0.57	0.13	S25	1.75	28.43	25.35	0.06	0.34
S5	2.83	24.03	23.02	0.85	0.79	S26	1.65	27.82	25.43	0.10	0.40
S6	3.00	25.07	24.88	0.88	0.53	S27	1.60	29.77	24.89	0.19	0.38
S7	1.60	29.19	28.40	0.56	0.19	S28	1.75	31.99	29.17	0.09	0.85
S8	1.90	26.58	24.94	0.19	0.37	S29	1.35	31.74	24.71	0.01	0.86
S9	1.80	26.85	24.98	0.04	0.61	S30	1.45	31.92	23.79	0.03	0.83
S10	2.85	30.85	25.56	0.42	2.28	S31	1.93	30.63	27.49	0.01	2.10
S11	2.60	29.99	25.03	0.16	0.61	S32	1.40	30.41	25.80	0.02	1.95
S12	2.35	33.08	25.65	0.11	0.67	S33	1.72	40.58	29.38	0.02	2.36
S13	2.20	33.22	26.21	0.09	2.06	S34	1.70	41.32	25.93	0.01	2.41
S14	2.30	33.71	26.56	0.09	2.00	S35	1.60	39.85	26.97	0.09	0.36
S15	2.10	34.47	26.35	0.08	1.87	S36	1.50	40.58	29.38	0.01	2.14
S16	4.65	30.18	28.40	2.23	1.32	S37	3.55	28.73	26.28	0.89	0.56
S17	3.96	29.57	29.55	1.73	0.76	S38	2.40	26.99	23.72	0.75	0.69
S18	4.95	30.32	28.56	2.02	1.14	S39	2.42	28.34	26.23	0.62	0.75
S19	2.85	26.02	26.42	1.00	0.56	S40	5.11	21.45	25.96	0.97	0.77
S20	2.60	26.61	28.08	1.15	0.59	S41	1.73	36.56	29.50	0.01	0.83
S21	2.35	26.54	27.79	1.17	0.71	S42	1.70	35.53	26.66	0.02	1.49

版测定所收集不同批次羌活饮片的挥发油、浸出物的含量，并计算百分比含量，建立评价羌活饮片质量的灰色模式识别数据集，结果见表 2。

2.2 灰色关联度法计算各指标的相对关联度

设有 m 个样品，每个样品有 n 项评价指标，由此组成评价单元序列 $\{X_{ik}\}$ ($i=1, 2, 3, \dots, m$; $k=1, 2, 3, \dots, n$; 本研究中 $m=42, n=5$)。从质量研究角度分析，羌活醇、异欧前胡素、挥发油、醇浸出物、水浸出物含量越高质量越好^[17-18]。评价指标统一后，设其中最优参考序列记为 $\{X_{sk}\}$ ，最差参考序列记为 $\{X_{tk}\}$ 。其中最优参考序列的各项指标是 m 个样品对应指标的最大值，最差参考序列的各项指标是 m 个样品对应指标的最小值，灰色关联度计算中 ρ 取值计算方法详见后述“2.3.3”项。

2.2.1 原始数据标准化处理 由于各指标间量纲不统一，应对原始数据进行规格化处理^[19-21]。规格化处理公式为 $Y_{ik}=X_{ik}/X_k$ ，其中 Y_{ik} 为规格化处理后的数据， X_{ik} 为原始数据， X_k 为样品第 k 个指标的均值。

2.2.2 关联系数的计算 相对于最优参考序列和最差参考序列的关联系数分别按公式 (1)、(2) 计算。

$$\zeta_{k(s)}=(\Delta_{\min}+\rho\Delta_{\max})/(|Y_{ik}-Y_{sk}|+\rho\Delta_{\max}) \quad (1)$$

$\Delta_{\min}=\min|Y_{ik}-Y_{sk}|$, $\Delta_{\max}=\max|Y_{ik}-Y_{sk}|$ ($i=1, 2, 3, \dots, m$; $k=1, 2, 3, \dots, n$)

$$\zeta_{k(t)}=(\Delta_{\min}+\rho\Delta_{\max})/(|Y_{ik}-Y_{tk}|+\rho\Delta_{\max}) \quad (2)$$

$\Delta_{\min}=\min|Y_{ik}-Y_{tk}|$, $\Delta_{\max}=\max|Y_{ik}-Y_{tk}|$ ($i=1, 2, 3, \dots, m$; $k=1, 2, 3, \dots, n$)

本实验取值为熵权法计算所得各指标权重，即 W_i ，各指标的 ρ 取值见表 3。

2.2.3 关联度的计算 相对于最优参考序列和最差参考序列的关联度分别按公式 (3) 和公式 (4) 计算。根据指标权重赋予的 ρ 值，计算各评价单元相对于最优、最差参考序列的关联系数，结果见表 4。

$$r_{i(s)}=\sum_{k=1}^m\zeta_{k(s)}/m \quad (3)$$

表 3 熵权法计算所得信息熵及权重

Table 3 Information entropy and weight calculated by entropy weight method

考察指标	指标的信息熵	指标的权重 (ρ 值)
挥发油	0.899 2	0.226
水浸出物	0.966 9	0.074
醇浸出物	0.956 6	0.097
羌活醇	0.808 9	0.428
异欧前胡素	0.922 0	0.175

$$r_{i(t)}=\sum_{k=1}^m\zeta_{k(t)}/m \quad (4)$$

2.2.4 相对关联度的计算 最佳评价单元是相对于最优参考序列的关联度 $r_{i(s)}$ 最大，同时相对于最差参考序列的关联度 $r_{i(t)}$ 最小者^[18-21]。因此将评价单元序列同时相对于最优参考序列和最差参考序列的相对关联度 r_i 定义为公式 (5)。

$$r_i=r_{i(s)}/[r_{i(s)}+r_{i(t)}] \quad (i=1, 2, 3, \dots, m) \quad (5)$$

根据相对关联度的大小对评价单元序列进行排序，最终得到优劣评价结果。结合熵权法结果，各样品的相对关联度结果见表 5。

2.3 熵权法计算 ρ 值

设有 m 个样品，每个样品有 n 项评价指标，由此组成评价单元序列 $\{X_{ij}\}$ ($i=1, 2, 3, \dots, m$; $j=1, 2, 3, \dots, n$; 本研究中 $m=42, n=5$)^[10-11]。

2.3.1 数据标准化处理 由于各指标间量纲不统一，应对原始数据进行标准化处理。标准化处理公式为

$$Y_{ij}=[X_{ij}+\min(X_j)]/[\max(X_j)-\min(X_j)] \quad (6)$$

Y_{ij} 为标准化处理后的数据， X_{ij} 为第 i 个样品第 j 个指标值

2.3.2 各指标的信息熵 根据信息论中信息熵的定义，一组数据的信息熵为

$$E_j=-\sum_{i=1}^n P_{ij}\ln P_{ij}/\ln n \quad (7)$$

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

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

2.3.3 确定各指标权重 根据信息熵的计算公式，计算各个指标的信息熵为 $E_1, E_2, E_3, \dots, E_j$ ，通过信息熵计算各指标的权重，公式中权重 W_i 即为灰色关联度计算中各指标对应的 ρ 值。

$$W_i=(1-E_i)/(j-\sum E_i) \quad (8)$$

计算结果见表 3。

2.4 羌活饮片的质量排名

以《中国药典》2015 年版规定的羌活醇和异欧前胡素含量测定之和、单独使用灰色关联度法、熵权法与灰色关联度法综合测评对羌活饮片质量进行排名比较，结果见表 6。

3 讨论

本研究建立了基于熵权法对多指标数据赋权后进行灰色关联度分析的羌活饮片质量评价模型^[22-23]，将多指标数据通过相对关联度进行综合排序，由表 5 可见，羌活饮片相对关联度介于 0.241 1~0.679 5，

表 4 各评价单元相对于最优、最差参考序列的关联系数

Table 4 Correlation coefficients of each evaluation unit with respect to optimal and worst reference sequences

样品	相对于最优参考序列的关联系数					相对于最差参考序列的关联系数				
	挥发油	水浸出物	醇浸出物	羌活醇	异欧前胡素	挥发油	水浸出物	醇浸出物	羌活醇	异欧前胡素
S1	0.32	0.11	0.21	0.38	0.17	0.30	0.15	0.13	0.58	0.54
S2	0.33	0.10	0.20	0.39	0.17	0.29	0.17	0.14	0.56	0.53
S3	0.31	0.09	0.13	0.37	0.17	0.31	0.23	0.23	0.63	0.52
S4	0.19	0.14	1.00	0.36	0.15	0.81	0.12	0.09	0.63	1.00
S5	0.27	0.08	0.09	0.41	0.20	0.36	0.36	1.00	0.53	0.38
S6	0.29	0.08	0.11	0.41	0.17	0.34	0.29	0.33	0.52	0.50
S7	0.19	0.11	0.18	0.36	0.15	0.77	0.16	0.15	0.63	0.87
S8	0.21	0.09	0.11	0.32	0.16	0.61	0.22	0.32	0.84	0.62
S9	0.20	0.09	0.11	0.30	0.18	0.65	0.21	0.32	0.97	0.45
S10	0.27	0.12	0.12	0.34	0.75	0.36	0.14	0.27	0.70	0.16
S11	0.25	0.12	0.11	0.31	0.18	0.40	0.15	0.31	0.86	0.45
S12	0.24	0.15	0.12	0.31	0.19	0.46	0.11	0.26	0.90	0.42
S13	0.23	0.15	0.13	0.31	0.53	0.50	0.11	0.22	0.92	0.17
S14	0.23	0.16	0.13	0.31	0.49	0.47	0.11	0.21	0.92	0.18
S15	0.22	0.18	0.13	0.31	0.42	0.53	0.10	0.22	0.93	0.19
S16	0.65	0.12	0.18	1.00	0.27	0.20	0.14	0.15	0.30	0.25
S17	0.42	0.11	0.24	0.66	0.19	0.25	0.15	0.12	0.36	0.39
S18	0.84	0.12	0.19	0.82	0.24	0.19	0.14	0.14	0.32	0.28
S19	0.27	0.09	0.13	0.44	0.18	0.36	0.24	0.21	0.49	0.48
S20	0.25	0.09	0.17	0.47	0.18	0.40	0.22	0.15	0.45	0.46
S21	0.24	0.09	0.16	0.47	0.19	0.46	0.22	0.16	0.45	0.41
S22	0.21	0.10	0.11	0.31	0.18	0.61	0.18	0.32	0.94	0.49
S23	0.21	0.10	0.10	0.31	0.18	0.61	0.20	0.42	0.94	0.46
S24	0.20	0.10	0.10	0.30	0.19	0.65	0.19	0.45	1.00	0.41
S25	0.20	0.10	0.11	0.30	0.16	0.68	0.17	0.28	0.95	0.65
S26	0.20	0.10	0.12	0.31	0.17	0.74	0.19	0.28	0.91	0.60
S27	0.19	0.11	0.11	0.32	0.16	0.77	0.15	0.33	0.84	0.61
S28	0.20	0.14	0.22	0.31	0.20	0.68	0.12	0.13	0.92	0.36
S29	0.18	0.13	0.11	0.30	0.20	1.00	0.13	0.35	1.00	0.35
S30	0.19	0.14	0.10	0.30	0.20	0.89	0.12	0.54	0.98	0.36
S31	0.21	0.12	0.16	0.30	0.56	0.59	0.14	0.17	1.00	0.17
S32	0.19	0.12	0.12	0.30	0.46	0.94	0.14	0.25	0.99	0.18
S33	0.20	0.67	0.23	0.30	0.89	0.70	0.07	0.13	0.99	0.15
S34	0.20	1.00	0.12	0.30	1.00	0.71	0.07	0.24	1.00	0.15
S35	0.19	0.50	0.14	0.31	0.16	0.77	0.07	0.19	0.92	0.63
S36	0.19	0.67	0.23	0.30	0.60	0.85	0.07	0.13	1.00	0.17
S37	0.35	0.10	0.13	0.41	0.18	0.28	0.17	0.22	0.52	0.48
S38	0.24	0.09	0.10	0.39	0.19	0.45	0.21	0.57	0.56	0.42
S39	0.24	0.10	0.13	0.37	0.19	0.44	0.18	0.22	0.61	0.39
S40	1.00	0.07	0.12	0.43	0.20	0.18	1.00	0.24	0.50	0.38
S41	0.20	0.24	0.24	0.30	0.20	0.69	0.09	0.12	1.00	0.36
S42	0.20	0.20	0.14	0.30	0.30	0.71	0.09	0.20	0.99	0.23

表 5 灰色关联度与熵权法结合计算不同批次羌活饮片所得相对关联度

Table 5 Relative relational degree of NRR slices by GRA and EWM

批次	关联度			批次	关联度			批次	关联度			批次	关联度		
	最优	最差	相对		最优	最差	相对		最优	最差	相对		最优	最差	相对
S1	0.200	0.283	0.413 4	S12	0.167	0.360	0.316 8	S23	0.149	0.437	0.253 8	S34	0.437	0.361	0.547 6
S2	0.200	0.282	0.415 5	S13	0.225	0.321	0.411 4	S24	0.148	0.451	0.247 3	S35	0.218	0.432	0.335 5
S3	0.178	0.319	0.357 7	S14	0.222	0.314	0.413 7	S25	0.147	0.457	0.243 9	S36	0.330	0.369	0.472 3
S4	0.308	0.441	0.411 0	S15	0.210	0.328	0.390 2	S26	0.147	0.452	0.246 0	S37	0.196	0.278	0.414 2
S5	0.174	0.439	0.283 7	S16	0.369	0.174	0.679 5	S27	0.150	0.451	0.249 0	S38	0.168	0.367	0.313 5
S6	0.178	0.330	0.349 9	S17	0.271	0.211	0.562 1	S28	0.178	0.369	0.325 4	S39	0.172	0.307	0.359 8
S7	0.167	0.430	0.279 6	S18	0.368	0.180	0.671 6	S29	0.155	0.472	0.246 8	S40	0.303	0.384	0.441 1
S8	0.148	0.436	0.253 6	S19	0.184	0.298	0.382 0	S30	0.154	0.484	0.241 1	S41	0.196	0.378	0.341 2
S9	0.148	0.435	0.254 2	S20	0.194	0.283	0.406 6	S31	0.225	0.345	0.394 5	S42	0.190	0.370	0.339 5
S10	0.269	0.270	0.499 1	S21	0.192	0.284	0.403 6	S32	0.199	0.417	0.322 4				
S11	0.162	0.364	0.308 5	S22	0.150	0.421	0.263 1	S33	0.381	0.339	0.528 8				

表 6 不同批次羌活饮片质量排序

Table 6 Quality ranking of different NRR slices

批次	排序			批次	排序			批次	排序		
	含量测定	灰色关联度	综合测评		含量测定	灰色关联度	综合测评		含量测定	灰色关联度	综合测评
S1	24	10	12	S15	12	13	18	S29	27	33	39
S2	23	12	9	S16	1	1	1	S30	28	35	42
S3	25	25	21	S17	4	3	3	S31	9	14	17
S4	34	16	14	S18	2	2	2	S32	11	26	27
S5	16	32	31	S19	17	21	19	S33	6	4	5
S6	21	27	22	S20	15	17	15	S34	5	5	4
S7	32	30	32	S21	13	18	16	S35	41	23	25
S8	39	39	36	S22	37	34	33	S36	7	6	7
S9	36	37	34	S23	35	38	35	S37	19	15	10
S10	3	7	6	S24	33	42	38	S38	20	31	29
S11	31	29	30	S25	42	41	41	S39	22	24	20
S12	30	28	28	S26	40	40	40	S40	14	8	8
S13	7	11	13	S27	38	36	37	S41	29	19	23
S14	10	9	11	S28	26	22	26	S42	18	20	24

说明各厂家提供的羌活饮片的质量存在一定的差异,该方法可用于区分其质量,其中 S31~S36 批产地为甘肃的羌活饮片是由企业提供的可溯源饮片,从药材的种植、采收、炮制加工和储藏均实施标准化管理,计算所得相对关联度总体相对较大,S31、S33、S34、S36 质量排序靠前,S32、S35 质量排序中等,表明实施饮片标准化管理有利于羌活饮片质量的控制。

由表 6 可见,仅用灰色关联度分析法的排序结果与仅用《中国药典》2015 年版规定羌活项下的羌活醇和异欧前胡素的含量和的结果基本相一致,即相对关联度较大的样品,其羌活醇和异欧前胡素的

含量和也相对较高,但由于并未考虑其他含量测定指标的影响,质量评价并不全面,而且由于灰色关联度计算中各计算指标 ρ 没有一个量化的方法,多数沿用文献中的方法取 $\rho=0.5$ (指标数量 ≥ 4),无法区分不同指标对整体的影响^[9,13-14],容易造成分析结果不够真实客观,因此本课题组依据熵权法对各指标 ρ 分别客观赋值,由表 3 可知,羌活醇权重最大,说明其对羌活饮片的质量影响最大,其次为异欧前胡素,表明《中国药典》2015 年版中规定的有效成分是羌活饮片质量评价的重要指标,各评价指标对质量的影响根据熵权法赋值进行区分后,所建立的灰色关联度质量评价模型与灰色关联度分析法的排

序相比,整体变动较小,产地为四川的S16、S18、S17,甘肃的S34、S33样品质量排前5,相对质量较好,少量批次表现出差异,即S6、S15、S29、S30、S37,分析原因为根据熵权法赋值得到的各指标分辨系数出现不同后,不同批次依据各指标计算所得相对关联度出现增大或减小。综上,依据3种方法进行羌活饮片质量排序可以看出,在药典含量测定之和的基础上,灰色关联度法综合各指标使质量评价更全面,熵权法赋权区分不同指标的影响,与灰色关联度法相结合使质量评价更全面、客观,熵权法赋权提高了灰色关联度法的可靠性及羌活饮片质量评价的科学性。

羌活属于多基原药材,一般来说,基原为羌活的药材质量为最佳^[2,24-25],本研究排名前3位的S16、S18、S17饮片基原均为羌活,这与文献报道一致。同时,实施标准化管理的宽叶羌活饮片质量有明显提升。由于药效是质量评价的原动力,饮片也最终应用于临床,因此,本研究后期将饮片的质量与药效建立联系,进一步验证该方法的科学性。

参考文献

- [1] 张军,杨涛,郭琪,等.濒危药用植物羌活的研究进展[J].安徽农业科学,2016,44(15):118-120.
- [2] 蒋舜媛,孙洪兵,孙辉,等.羌活药材商品规格与质量等级的对应分析[J].中国中药杂志,2016,41(5):793-801.
- [3] 陈虹宇,尹显梅,陈玲,等.不同商品规格等级羌活的镇痛抗炎作用对比研究[J].中药与临床,2016,7(2):15-17.
- [4] 中国药典[S].一部.2015.
- [5] 罗鑫,王雪晶,赵祎武,等.羌活化学成分研究[J].中草药,2016,47(9):1492-1495.
- [6] Wu X W, Zhang Y B, Zhang L, et al. Simultaneous quantification of 33 active components in *Notopterygii Rhizoma* et *Radix* using ultra high performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2018, 1092(6): 244-251.
- [7] 江华娟,何瑶,陈意,等. BP神经网络结合熵权法多指标优化四物汤水提工艺[J].中草药,2019,50(18):4313-4319.
- [8] 魏航,林励,张元,等.灰色系统理论在中药色谱指纹图谱模式识别中的应用研究[J].色谱,2013,31(2):127-132.
- [9] 东亚斌,段志善.灰色关联度分辨系数的一种新的确定方法[J].西安建筑科技大学学报,2008,40(4):589-592.
- [10] 田彦芳,万海同,朱紫烨,等.基于熵权法的多目标筛选甘草黄酮类成分纯化工艺[J].中草药,2016,47(7):1118-1125.
- [11] 朱紫烨,田彦芳,张迁,等. BP神经网络结合熵权法优化甘草皂苷提取工艺[J].中成药,2017,39(9):1830-1834.
- [12] 李良昌,朴红梅,延光海.羌活水提取物对肥大细胞活化的影响[J].解剖学杂志,2015,38(2):165-167.
- [13] 薛春雷,逯晓萍,张雅慧,等.基于熵权赋权法的灰色系统理论在高丹草品系综合评价中的应用[J].内蒙古农业大学学报,2010,10(1):51-55.
- [14] 乌仁娜.基于信息熵权法和灰色关联度法的水资源综合效益评价[J].水利技术监督,2018,3:144-146.
- [15] 徐珍珍,史星星,樊旭蕾,等.基于灰色关联度法和FCM算法的木香质量评价研究[J].中草药,2018,49(27):5916-5922.
- [16] 孙振阳,王英姿,聂瑞杰,等.羌活饮片生产加工工艺规范化研究[J].中国中药杂志,2017,42(23):4510-4513.
- [17] Liu H, Zheng Y F, Li C Y, et al. Discovery of anti-inflammatory ingredients in Chinese herbal formula Kouyanqing Granule based on relevance analysis between chemical characters and biological effects [J]. *Sci Rep*, 2015, doi: 10.1038/srep18080.
- [18] 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.
- [19] Hua Y J, Wang S N, Chai C, et al. Quality evaluation of *Pseudostellariae Radix* based on simultaneous determination of multiple bioactive components combined with grey relational analysis [J]. *Molecules*, 2016, doi: 10.3390/molecules22010013.
- [20] 李成义,刘书斌,李硕,等.甘肃商品白条党参质量的灰色关联度评价[J].中国实验方剂学杂志,2015,21(21):33-39.
- [21] 张阳,李可强,张鹏,等.灰色关联度分析法评价北豆根药材质量研究[J].辽宁中医杂志,2016,43(2):367-369.
- [22] 刘娜,李军,李宝国.多元统计分析在中药质量控制中的应用和思考[J].中国中药杂志,2014,39(21):4268-4271.
- [23] 瞿领航,曹国胜,涂济源,等.基于灰色关联度与正交偏最小二乘法分析的苍术挥发油燥性谱效关系研究[J].中草药,2019,50(1):150-156.
- [24] 谢雨彩.羌活与宽叶羌活的种间基因流和物种分化研究[D].西安:西北大学,2016.
- [25] 孙洪兵.羌活品质及区划的定量法研究[D].广州:广东药科大学,2016.