

基于多指标成分定量联合化学计量学、加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型评价不同产地缬草药材质量

闫倩倩¹, 王建成¹, 张文艳^{2*}

1. 临沂市检验检测中心 食品药品检验检测中心, 山东 临沂 276000

2. 临沂市人民医院 药学部, 山东 临沂 276000

摘要: 目的 建立多指标成分定量联合化学计量学、加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型评价不同产地缬草 *Valeriana officinalis* L. 质量差异的方法。方法 采用高效液相色谱法, 以 Phenomenex Gemini C₁₈ 色谱柱为固定相, 乙腈-0.05% 磷酸为流动相, 梯度洗脱, 对 16 批缬草中橙皮苷、香叶木素、缬草三酯、乙酰缬草三酯、氯化缬草素、羟基缬草烯酸、乙酰氧基缬草酸、缬草烯酸、 β -谷甾醇和熊果酸含量进行同步检测。结合化学计量学、加权 TOPSIS 与灰色关联度分析 (GRA) 融合模型进行质量差异的全面评价。结果 HPLC 方法学验证符合中国药典要求, 10 种成分在各自范围内线性关系良好 ($R^2 > 0.999$), 平均加样回收率 ($n=9$) 在 96.83%~100.08% ($RSD < 2.0\%$)。化学计量学结果显示 16 批缬草明显分为 3 类, 乙酰氧基缬草酸、橙皮苷、缬草三酯和羟基缬草烯酸为贡献度较大的差异性标志物。加权 TOPSIS 与灰色关联度融合结果显示 16 批样品的相对贴近度为 0.279 2~0.666 5, 湖北和贵州产地的缬草整体质量较好 (相对贴近度为 0.579 0~0.666 5)。结论 以橙皮苷等 10 种成分含量为评价指标, 采用化学计量学、加权 TOPSIS 与灰色关联度融合模型可用于评价缬草的质量。

关键词: 缬草; 高效液相色谱法; 化学计量学; 加权 TOPSIS; 灰色关联度分析法; 质量评价; 乙酰氧基缬草酸; 橙皮苷; 缬草三酯; 羟基缬草烯酸

中图分类号: R969.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376 (2024) 06-1305-11

DOI: 10.7501/j.issn.1674-6376.2024.06.015

Evaluation of quality of *Valeriana officinalis* from different origins based on multi indicator component quantitative combined chemometrics, weighted TOPSIS, and grey relational degree fusion model

YAN Qianqian¹, WANG Jiancheng¹, ZHANG Wenyan²

1. Food and Drug Inspection and Testing Center, Linyi City Inspection and Testing Center, Linyi 276000, China

2. Department of Pharmacy, Linyi People's Hospital, Linyi 276000, China

Abstract: Objective To establish a method to evaluate the quality difference of *Valeriana officinalis* from different producing areas by multi-index component quantitative combined with chemometrics, weighted TOPSIS and grey correlation degree fusion model. **Methods** Using HPLC to detection the contents of hesperidin, diosmetin, valtrate, acevaltrate, valechlorine, hydroxyvalerenic acid, acetoxvalerenic acid, valerenic acid, β -sitosterol and ursolic acid in 16 batches of *V. officinalis* samples with Phenomenex Gemini C₁₈ column, and mobile phase was consisted of acetonitrile-0.05% phosphoric acid solution, gradient elution. The quality difference was comprehensively assessed by chemometrics, weighted TOPSIS and GRA fusion models. **Results** The validation of HPLC methodology met the requirements of Chinese Pharmacopoeia. The 10 components showed good linearity in their ranges ($R^2 > 0.999$), and the average recovery ($n = 9$) were 96.83%—100.08% ($RSD < 2.0\%$). The results of chemometrics analysis showed that 16 batches of *Valeriana officinalis* were divided into three categories, and acetoxvalerenic acid, hesperidin, valtrate and hydroxyvalerenic acid were the main markers of the quality differences. The results of weighted TOPSIS and grey correlation degree fusion technology showed that the relative closeness of 16 batches of samples was 0.279 2—0.666 5, and the overall quality of *Valerian* from Hubei and Guizhou provinces was good (relative closeness was 0.579 0—0.666 5). **Conclusion** With the content of

收稿日期: 2024-04-08

基金项目: 山东省药品化妆品监测哨点课题项目 (2022SDADRKY09)

第一作者: 闫倩倩 (1985—), 女, 本科, 副主任药师, 研究方向为药品检验。E-mail: tqcqv@163.com

*通信作者: 张文艳 (1986—), 女, 本科, 主管药师, 研究方向为药物质量评价及合理用药管理。E-mail: tqcqv@163.com

10 components such as hesperidin as the evaluation index, the fusion model of chemometrics, weighted TOPSIS and grey relational analysis fusion model can be used to evaluate the quality of *Valeriana officinalis*.

Key words: *Valeriana officinalis*; HPLC; chemometrics; weighted TOPSIS; GRA; quality evaluation; acetoxyvaleronic acid; hesperidin; valtrate; hydroxyvaleronic acid

缬草药材为败酱科植物缬草 *Valeriana officinalis* L. 的干燥根及根茎^[1]。其资源丰富, 药理作用广泛, 具有安心神、祛风湿、行气血、止痛之功效。临床常用于心神不宁之失眠多梦, 心腹胀痛, 腰腿疼痛, 跌打损伤, 月经不调, 痛经, 闭经, 还多用于抗抑郁、抗焦虑、抗癫痫等精神疾病治疗^[2-4]。缬草主要含萜类、黄酮类、木脂素、生物碱类和挥发油类等多种成分^[5-6], 现代医学研究证明, 缬草在抗癌、抗肿瘤、抗心律失常、抗菌消炎等方面具有良好的药理活性^[7-9]。其中所含成分橙皮苷可改善红细胞和血小板计数及血红蛋白和血细胞的比值, 显著降低血清 γ 干扰素和白细胞介素-4水平, 减少关节炎大鼠足趾肿胀和关节炎评分^[10], 达到抗炎作用; 香叶木素可通过激活Yes相关蛋白信号通路减轻高葡萄糖诱导的人脐带血管内皮细胞损伤^[11]; β -谷甾醇可通过非竞争性抑制凝血酶的活性发挥抗凝作用, 溶解血栓, 防止卒中、静脉血栓等发生^[12]; 熊果酸通过激活半胱氨酸蛋白酶(Caspase)蛋白酶活性、调控B淋巴细胞瘤-2(Bcl-2)蛋白表达水平诱导细胞凋亡, 调节炎症因子核因子- κ B(NF- κ B)的活性及其免疫因子改善肿瘤相关炎症和微环境, 对多种肿瘤细胞系发挥显著抗肿瘤作用^[13]; Sung等^[14]报道缬草三酯有较强的镇静安定活性; 羟基缬草烯酸、乙酰氧基缬草酸和缬草烯酸均为缬草烯酸类化合物, 具有镇静作用^[15], 还可提高人骨髓神经母细胞瘤细胞株细胞中脑源性神经因子水平, 从而调节抑郁行为^[16]; 氯化缬草素为环烯醚萜类单体化合物, 可抗多种肿瘤细胞^[17]。缬草收载于地方标准^[18-20], 标准仅对单一成分进行了定量分析, 中药材含有复杂的化学成分, 一个成分作为评价指标不能保证药材的整体质量, 因而多指标综合评价模式是中药质量评价的主要研究方向。化学计量学预测精度高, 通过降维的方式对多种评价指标进行系统分析, 越来越多地用于评价中药质量^[21-22]。加权TOPSIS法通过对多指标进行合理赋权, 以距离理想化目标的程度为基准进行综合评价, 能够避免主观因素对品质评价的影响, 准确性和科学性良好^[23]。灰色关联度分析(GRA)法可根据多个因素间相互关联度的比较来确定影响大的主导因素, 是解决多目标之间复杂

关系问题的有力工具^[24], 其对各指标的综合评判值表达直观, 避免了人为判断^[25]。本研究利用HPLC法对6省16个批次的缬草样品中橙皮苷、香叶木素、缬草三酯、乙酰缬草三酯、氯化缬草素、羟基缬草烯酸、乙酰氧基缬草酸、缬草烯酸、 β -谷甾醇和熊果酸含量进行测定, 并借助于化学计量学及加权TOPSIS与GRA融合技术对测定的含量数据进行系统分析, 旨在为缬草的道地性评价和内在质量的全面控制提供借鉴。

1 材料

1.1 试药

对照品熊果酸(批号110742-201823, 质量分数99.9%)、橙皮苷(批号110721-202220, 质量分数97.2%)、香叶木素(批号111788-202102, 质量分数96.4%)、 β -谷甾醇(批号110851-201909, 质量分数92.7%)来源于中国食品药品检定研究院; 乙酰缬草三酯(批号PRF22011101, 质量分数97.0%)、氯化缬草素(批号PRF23011323, 质量分数98.2%)和羟基缬草烯酸(批号PRF220327, 质量分数98.0%)源于成都普瑞法生物科技有限公司; 缬草三酯(批号T4S1999-226982, 质量分数98.0%)和乙酰氧基缬草酸(批号TN6767-153309, 质量分数97.5%)源于上海陶术生物科技有限公司; 缬草烯酸(批号HY-103524-311335, 质量分数99.0%)源于上海皓元生物医药科技有限公司; HPLC用乙腈和磷酸来源于德国Merck公司色谱纯试剂, 其余试剂为AR纯; 缬草药材采集地信息见表1。经临沂市检验检测中心食品药品检验检测中心闫倩倩副主任药师鉴定, 为败酱科植物缬草 *Valeriana officinalis* L. 的干燥根及根茎, 系正品。

1.2 主要仪器

Waters e2695型高效液相色谱仪(美国Waters公司); XS105DU型分析天平(精度: 0.01 mg, 梅特勒-托利多仪器有限公司); DS-5510DTH型数控超声波清洗器(上海生析超声仪器公司)。

2 方法与结果

2.1 HPLC多组分定量控制

2.1.1 对照品溶液制备 精密称取各对照品适量, 70%甲醇溶解并制成每毫升含橙皮苷0.930 mg、香

表1 缬草药材来源信息

Table 1 Information on source of *V. officinalis*

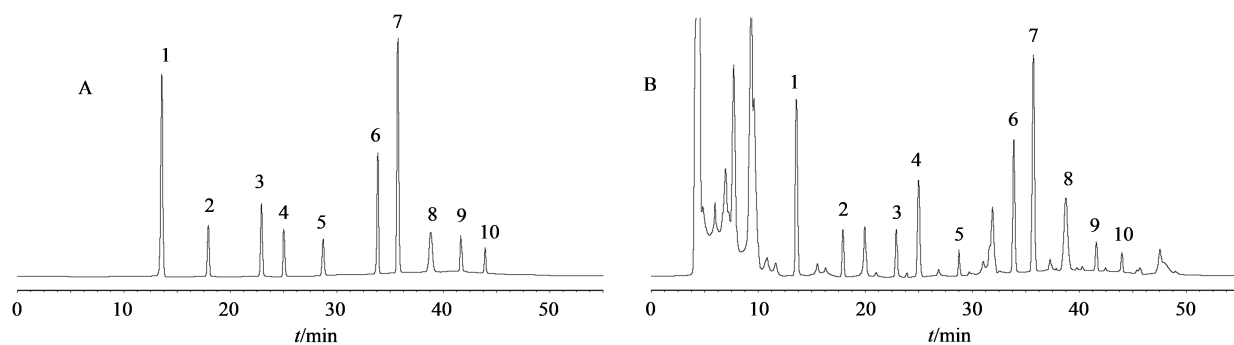
编号	采集地	批号	编号	采集地	批号
S1	吉林磐石市	211003	S9	甘肃秦安县	220801
S2	吉林安图县	220905	S10	甘肃文县	221003
S3	吉林珲春市	221001	S11	湖北来凤县	221001
S4	辽宁宽甸县	221002	S12	湖北鹤峰县	221005
S5	辽宁新宾县	211001	S13	湖北利川市	211002
S6	辽宁庄河市	221003	S14	贵州松桃县	221001
S7	陕西蓝田县	220901	S15	贵州凯里市	211003
S8	陕西留坝县	221001	S16	贵州岑巩县	221001

叶木素 0.216 mg、缬草三酯 0.270 mg、乙酰缬草三酯 0.152 mg、氯化缬草素 0.048 mg、羟基缬草烯酸 0.576 mg、乙酰氧基缬草酸 0.990 mg、缬草烯酸 0.114 mg、 β -谷甾醇 0.076 mg 和熊果酸 0.042 mg 的混合储备液。精密吸取储备液,用 70% 甲醇定量稀释 20 倍,摇匀,即得。

2.1.2 供试品溶液制备 取粉碎的缬草粉末(过 3

号筛)约 0.6 g,精密称定,置锥形瓶中,用 70% 甲醇约 20 mL 超声提取 45 min,冷却,滤过,用提取溶剂定容至 25 mL,摇匀,滤过,即得。

2.1.3 HPLC 色谱条件 色谱柱 Phenomenex Gemini C₁₈ 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μ m, 美国 Waters 公司),柱温 30 $^{\circ}$ C;检测波长 280 nm(0~20 min 检测橙皮苷、香叶木素);255 nm(20~31 min 检测缬草三酯、乙酰缬草三酯、氯化缬草素);210 nm(31~55 min 检测羟基缬草烯酸、乙酰氧基缬草酸、缬草烯酸、 β -谷甾醇、熊果酸);乙腈-0.05% 磷酸为流动相梯度洗脱(0~11 min, 10.0% 乙腈;11~20 min, 10.0%→15.0% 乙腈;20~31 min, 15.0%→75.0% 乙腈;31~47 min, 75.0%→80.0% 乙腈;47~55 min, 80.0%→10.0% 乙腈);进样体积 10 μ L,体积流量 1.0 mL·min⁻¹。在以上条件下进行干扰试验,得到的混合对照品溶液及供试品溶液色谱图显示指标成分与基线能完全分离,理论板数按各成分计均大于 5 500(图 1)。



1-橙皮苷;2-香叶木素;3-缬草三酯;4-乙酰缬草三酯;5-氯化缬草素;6-羟基缬草烯酸;7-乙酰氧基缬草酸;8-缬草烯酸;9- β -谷甾醇;10-熊果酸。
1-hesperidin; 2-diosmetin; 3-valtrate; 4-acevaltrate; 5-valechlorine; 6-hydroxyvalerenic acid; 7-acetoxyvalerenic acid; 8-valerenic acid; 9- β -sitosterol; 10-ursolic acid.

图1 对照品(A)、供试品(B)高效液相色谱

Fig. 1 HPLC chromatograms of control (A) and test (B) product

2.1.4 线性关系考察 精密量取混合对照品储备液逐级稀释制成 6 个适宜浓度的混合对照品溶液,分别取混合对照品溶液各 10 μ L 进样,以对照品橙皮苷、香叶木素、缬草三酯、乙酰缬草三酯、氯化缬草素、羟基缬草烯酸、乙酰氧基缬草酸、缬草烯酸、 β -谷甾醇和熊果酸质量浓度与相应的色谱图峰面积作标准曲线,计算线性方程,结果见表 2。

2.1.5 精密度、稳定性及重复性试验 取缬草(S1),按“2.1.2”项步骤制备供试品溶液 1 份,连续进样 6 次,每次 10 μ L,测定峰面积,结果峰面积无显著变化,各成分峰面积的 RSD 依次为 0.99%、1.33%、1.29%、1.39%、1.58%、1.14%、0.89%、1.44%、1.50%、1.73%($n=6$),表明仪器精密度能满足试验

要求。取 1 份缬草(S1)供试品溶液,于制备后每隔 4 h 进样检测,至 24 h,每次 10 μ L,测定峰面积,结果峰面积变化不显著,各成分峰面积的 RSD 依次为 1.02%、1.26%、1.31%、1.38%、1.57%、1.16%、0.95%、1.43%、1.49%、1.89%($n=10$),表明在 24 h 内缬草供试品溶液是稳定的。取缬草(S1)适量,按“2.1.2”项方法制成供试品溶液 6 份,进样,测定峰面积,代入标准曲线,计算各成分含量,结果含量的 RSD 依次为 1.46%、1.64%、1.58%、1.65%、1.96%、1.37%、1.31%、1.71%、1.82%、1.95%($n=6$),表明方法重复性良好。

2.1.6 回收率试验 取已知橙皮苷、香叶木素、缬草三酯、乙酰缬草三酯、氯化缬草素、羟基缬草烯

表 2 HPLC 法测定 10 种成分的线性关系
Table 2 Linear relationship of ten components determined by HPLC

成分	回归方程	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	R^2
橙皮苷	$Y=3.752\ 9\times 10^6\ X+615.2$	4.65~232.50	0.999 5
香叶木素	$Y=2.380\ 4\times 10^6\ X-964.8$	1.08~54.00	0.999 1
缬草三酯	$Y=3.409\ 6\times 10^6\ X-1\ 036.7$	1.35~67.50	0.999 7
乙酰缬草三酯	$Y=2.936\ 7\times 10^6\ X+269.1$	0.76~38.00	0.999 6
氯化缬草素	$Y=1.198\ 2\times 10^6\ X+753.6$	0.24~12.00	0.999 3
羟基缬草烯酸	$Y=3.835\ 1\times 10^6\ X+491.2$	2.88~144.00	0.999 8
乙酰氧基缬草酸	$Y=4.203\ 4\times 10^6\ X-842.5$	4.95~247.50	0.999 2
缬草烯酸	$Y=2.187\ 1\times 10^6\ X+1\ 128.3$	0.57~28.50	0.999 6
β -谷甾醇	$Y=1.435\ 9\times 10^6\ X+627.9$	0.38~19.00	0.999 1
熊果酸	$Y=9.047\ 6\times 10^5\ X+438.6$	0.21~10.50	0.999 4

酸、乙酰氧基缬草酸、缬草烯酸、 β -谷甾醇和熊果酸含量的缬草(S1)9份,粉碎,每份取约0.3 g,精密称定,分别加入混合对照品溶液(每毫升含橙皮苷0.768 mg、香叶木素0.098 mg、缬草三酯0.178 mg、乙酰缬草三酯0.07 mg、氯化缬草素0.028 mg、羟基缬草烯酸0.374 mg、乙酰氧基缬草酸0.872 mg、缬草烯酸0.056 mg、 β -谷甾醇0.038 mg、熊果酸0.022 mg)0.8、1.0、1.2 mL,再按照“2.1.2”项方法制成加样供试品溶液,进样,计算10种成分的平均加样回收率均在96.83%~100.08%,RSD均<2.0%,表

明该方法准确度高,回收率试验符合含量测定要求。

2.1.7 含量测定 分别取编号S1~S16的缬草粉末各约0.6 g,精密称定,按照“2.1.2”项方法制成供试品溶液,进样,记录峰面积,采用外标法计算橙皮苷、香叶木素、缬草三酯、乙酰缬草三酯、氯化缬草素、羟基缬草烯酸、乙酰氧基缬草酸、缬草烯酸、 β -谷甾醇和熊果酸的含量,结果见表3。结果显示不同产地的缬草所含成分存在明显差异。

表 3 不同产地缬草中 10 种成分的含量测定结果($n=3$)
Table 3 Determination results of 10 components in *V. officinalis* from different origins and batches ($n=3$)

成分	质量分数/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)									
分	橙皮苷	香叶木素	缬草三酯	乙酰缬草三酯	氯化缬草素	羟基缬草烯酸	乙酰氧基缬草酸	缬草烯酸	β -谷甾醇	熊果酸
S1	2.537	0.324	0.617	0.235	0.087	1.276	2.914	0.182	0.119	0.063
S2	2.335	0.306	0.777	0.214	0.111	1.412	3.145	0.211	0.137	0.068
S3	2.592	0.253	0.704	0.224	0.100	1.235	3.347	0.202	0.135	0.072
S4	2.503	0.288	0.734	0.23	0.107	1.305	3.244	0.218	0.146	0.074
S5	2.473	0.245	0.654	0.241	0.104	1.198	3.541	0.228	0.149	0.076
S6	2.579	0.224	0.619	0.212	0.091	1.114	3.357	0.186	0.129	0.068
S7	2.189	0.243	0.536	0.191	0.084	1.234	2.758	0.165	0.098	0.077
S8	2.181	0.212	0.599	0.204	0.077	1.114	2.827	0.161	0.084	0.087
S9	2.020	0.17	0.564	0.193	0.054	1.013	2.619	0.152	0.092	0.094
S10	1.978	0.194	0.541	0.185	0.05	1.052	2.518	0.157	0.070	0.092
S11	3.054	0.365	0.512	0.297	0.08	1.635	4.053	0.289	0.130	0.054
S12	3.190	0.384	0.484	0.310	0.097	1.734	3.956	0.268	0.100	0.057
S13	3.252	0.401	0.455	0.291	0.068	1.563	4.322	0.279	0.139	0.052
S14	3.316	0.455	0.420	0.318	0.084	1.700	4.184	0.299	0.115	0.049
S15	3.121	0.419	0.457	0.303	0.065	1.662	3.752	0.257	0.096	0.059
S16	2.775	0.415	0.375	0.283	0.074	1.598	3.858	0.246	0.146	0.061

2.2 化学计量学质量评价体系的建立

2.2.1 主成分分析(PCA) 以 16 批缬草中橙皮苷、香叶木素、缬草三酯、乙酰缬草三酯、氯化缬草素、羟基缬草烯酸、乙酰氧基缬草酸、缬草烯酸、β-谷甾醇和熊果酸含量为变量,运用 SPSS 26.0 统计软件进行 PCA,结果见表 4、5。由表 4 可知前 2 个主成分(PC1、PC2)特征值 >1,累积方差贡献率达 90.651%,特征值分别为 6.985 和 2.080。表 5 可知橙

皮苷、香叶木素、乙酰缬草三酯、羟基缬草烯酸、乙酰氧基缬草酸、缬草烯酸和熊果酸对 PC1 贡献度高,缬草三酯、氯化缬草素和β-谷甾醇对 PC2 贡献度显著。以 PC1、PC2 运用统计软件 SIMCA 14.1 建立坐标系进行投影^[26],得 16 批缬草的 PCA 得分图(图 2),提取出 2 个主成分 R^2_x 为 0.793,大于 0.5,表明模型稳定可靠。由图 2 可知相邻产区的缬草分布较为接近。

2.2.2 正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA) 为筛选不同产地缬草差异的化学成分,在 PCA 分类基础上,以 16 批缬草中 10 个组分含量数据为自变量、样品批次为因变量绘制 OPLS-DA 模型得分图(图 3),结果模型参数 $R^2_x=0.940$, $R^2_y=0.873$, $Q^2=0.833$,提示模型解释率和预测力可靠(均大于 0.5)^[22,26]。进一步提取各成分的变量重要性投影(VIP),以 1 为 VIP 的阈值,筛选对分组影响较大的因子,结果成分 7(乙酰氧基缬草酸, VIP=1.756)、成分 1(橙皮苷, VIP=1.500)、成分 3(缬草三酯, VIP=1.361)和成分 6(羟基缬草烯酸, VIP=1.086),以上 4 个成分较大地影响了不同产地缬草的分组,可作为缬草质量的差异标志物(图 4)。对 OPLS-DA 模型进行 200 次置换检验,得图 5,结果最

表 4 缬草中主成分方差分析

Table 4 Analysis of variance of principal components in *V. officinalis*

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	6.985	69.853	69.853
2	2.080	20.798	90.651
3	0.418	4.182	94.833
4	0.195	1.950	96.783
5	0.124	1.242	98.025
6	0.121	1.209	99.233
7	0.039	0.390	99.623
8	0.018	0.181	99.804
9	0.015	0.149	99.953
10	0.005	0.047	100

表 5 缬草中 10 种成分的载荷矩阵

Table 5 Composition matrix table of 10 components in *V. officinalis*

成分	橙皮苷	香叶木素	缬草三酯	乙酰缬草三酯	氯化缬草素	羟基缬草烯酸	乙酰氧基缬草酸	缬草烯酸	β-谷甾醇	熊果酸
主成分 1	0.973	0.956	-0.566	0.975	0.130	0.953	0.960	0.970	0.406	-0.948
主成分 2	-0.024	-0.079	0.756	-0.115	0.926	-0.064	0.082	0.062	0.772	-0.136

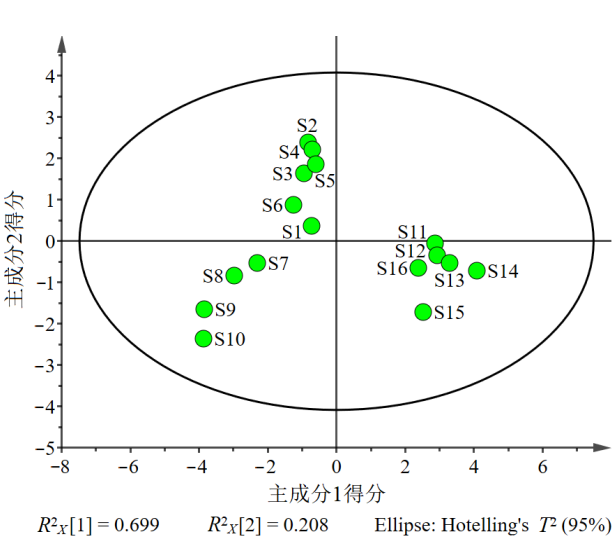


图 2 16 批缬草的 PCA 得分图
Fig. 2 PCA score chart for 16 batches of *V. officinalis*

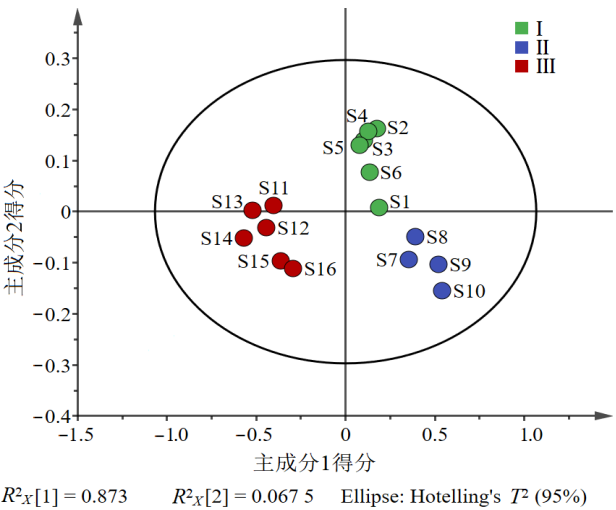


图 3 16 批缬草样品 OPLS-DA 模型得分图
Fig. 3 Score chart of OPLS-DA model for 16 batches of *V. officinalis*

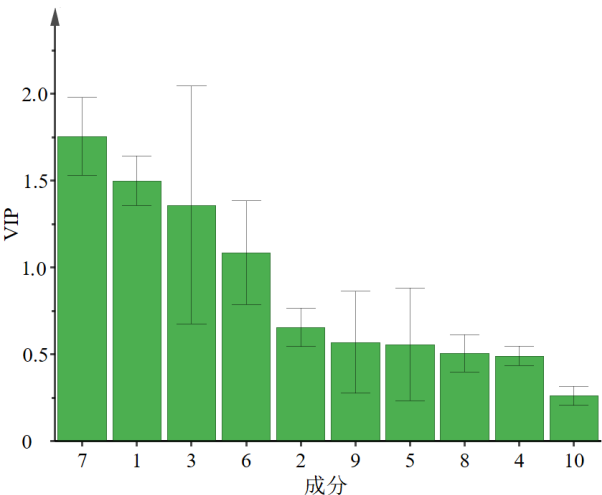


图4 16批缬草样品VIP图
Fig. 4 VIP images of 16 batches of *V. officinalis*

右侧的 R^2 和 Q^2 值均远高于左侧,提示建立的模型未过度拟合^[27]。

2.3 基于加权TOPSIS与灰色关联度融合模型的缬草质量评价

近年来加权TOPSIS与灰色关联度因其优势均被越来越多地引入到中药质量评价领域中。本研究采用加权TOPSIS与灰色关联度融合模型^[28]评价缬草样品质量,首先利用熵权法确定理想样本与负理想样本,再计算各样本与最优负理想样本的欧氏距离、各样本与最优负理想样本的灰色关联度,进行无量纲化后,计算相对贴近度,利用相对贴近度

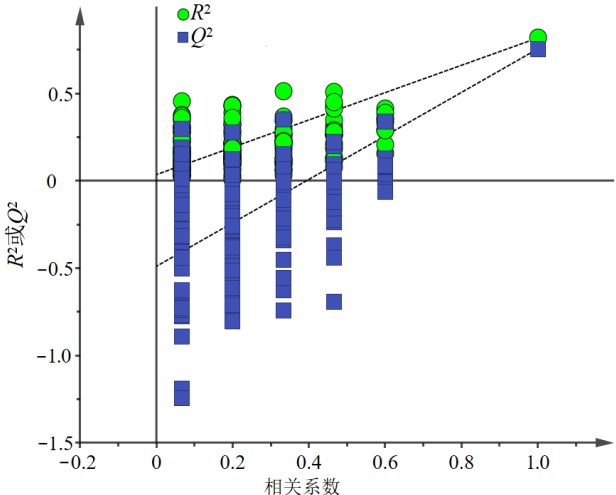


图5 OPLS-DA置换检测结果图
Fig. 5 OPLS-DA replacement detection results

大小对不同产地的缬草质量进行排序。

2.3.1 加权TOPSIS分析归一化处理 16批缬草中的橙皮苷、香叶木素、缬草三酯、乙酰缬草三酯、氯化缬草素、羟基缬草烯酸、乙酰氧基缬草酸、缬草烯酸、 β -谷甾醇和熊果酸含量差异较大,且均为药效成分,故使用公式 $Y_{ij} = \frac{X_{ij} - \min(x_j)}{\max(x_j) - \min(x_j)}$ 对含量原始

数据进行归一化处理^[28],归一后数值结果见表6。

2.3.2 加权TOPSIS各评价指标的评分计算 以OPLS-DA分析中10个成分的VIP值作为各指标权重,按照相关公式^[29]得到加权决策矩阵(表7),进而

表6 缬草中多指标成分含量数据归一化处理结果

Table 6 Results of normalization of multi-index component in *V. officinalis*

编号	橙皮苷	香叶木素	缬草三酯	乙酰缬草三酯	氯化缬草素	羟基缬草烯酸	乙酰氧基缬草酸	缬草烯酸	β -谷甾醇	熊果酸
S1	0.417 8	0.540 4	0.602 0	0.375 9	0.606 6	0.364 8	0.219 5	0.204 1	0.620 3	0.311 1
S2	0.266 8	0.477 2	1.000 0	0.218 0	1.000 0	0.553 4	0.347 6	0.401 4	0.848 1	0.422 2
S3	0.458 9	0.291 2	0.818 4	0.293 2	0.819 7	0.307 9	0.459 5	0.340 1	0.822 8	0.511 1
S4	0.392 4	0.414 0	0.893 0	0.338 3	0.934 4	0.405 0	0.402 4	0.449 0	0.962 0	0.555 6
S5	0.370 0	0.263 2	0.694 0	0.421 1	0.885 2	0.256 6	0.567 1	0.517 0	1.000 0	0.600 0
S6	0.449 2	0.189 5	0.607 0	0.203 0	0.672 1	0.140 1	0.465 1	0.231 3	0.746 8	0.422 2
S7	0.157 7	0.256 1	0.400 5	0.045 1	0.557 4	0.306 5	0.133 0	0.088 4	0.354 4	0.622 2
S8	0.151 7	0.147 4	0.557 2	0.142 9	0.442 6	0.140 1	0.171 3	0.061 2	0.177 2	0.844 4
S9	0.031 4	0.000 0	0.470 1	0.060 2	0.065 6	0.000 0	0.056 0	0.000 0	0.278 5	1.000 0
S10	0.000 0	0.084 2	0.412 9	0.000 0	0.000 0	0.054 1	0.000 0	0.034 0	0.000 0	0.955 6
S11	0.804 2	0.684 2	0.340 8	0.842 1	0.491 8	0.862 7	0.850 9	0.932 0	0.759 5	0.111 1
S12	0.905 8	0.750 9	0.271 1	0.939 8	0.770 5	1.000 0	0.797 1	0.789 1	0.379 7	0.177 8
S13	0.952 2	0.810 5	0.199 0	0.797 0	0.295 1	0.762 8	1.000 0	0.863 9	0.873 4	0.066 7
S14	1.000 0	1.000 0	0.111 9	1.000 0	0.557 4	0.952 8	0.923 5	1.000 0	0.569 6	0.000 0
S15	0.854 3	0.873 7	0.204 0	0.887 2	0.245 9	0.900 1	0.684 0	0.714 3	0.329 1	0.222 2
S16	0.595 7	0.859 6	0.000 0	0.736 8	0.393 4	0.811 4	0.742 8	0.639 5	0.962 0	0.266 7

表 7 加权矩阵
Table 7 Weighting matrix

编号	橙皮苷	香叶木素	缬草三酯	乙酰缬草三酯	氯化缬草素	羟基缬草烯酸	乙酰氧基缬草酸	缬草烯酸	β -谷甾醇	熊果酸
S1	0.626 7	0.355 0	0.819 3	0.184 9	0.339 1	0.396 2	0.385 4	0.103 3	0.353 6	0.081 5
S2	0.400 2	0.313 5	1.361 0	0.107 3	0.559 0	0.601 0	0.610 4	0.203 1	0.483 4	0.110 6
S3	0.688 4	0.191 3	1.113 8	0.144 3	0.458 2	0.334 4	0.806 9	0.172 1	0.469 0	0.133 9
S4	0.588 6	0.272 0	1.215 4	0.166 4	0.522 3	0.439 8	0.706 6	0.227 2	0.548 3	0.145 6
S5	0.555 0	0.172 9	0.944 5	0.207 2	0.494 8	0.278 7	0.995 8	0.261 6	0.570 0	0.157 2
S6	0.6738	0.124 5	0.826 1	0.099 9	0.375 7	0.152 1	0.816 7	0.117 0	0.425 7	0.110 6
S7	0.236 6	0.168 3	0.545 1	0.022 2	0.311 6	0.332 9	0.233 5	0.044 7	0.202 0	0.163 0
S8	0.227 6	0.096 8	0.758 3	0.070 3	0.247 4	0.152 1	0.300 8	0.031 0	0.101 0	0.221 2
S9	0.047 1	0.000 0	0.639 8	0.029 6	0.036 7	0.000 0	0.098 3	0.000 0	0.158 7	0.262 0
S10	0.000 0	0.055 3	0.562 0	0.000 0	0.000 0	0.058 8	0.000 0	0.017 2	0.000 0	0.2504
S11	1.206 3	0.449 5	0.463 8	0.414 3	0.274 9	0.936 9	1.494 2	0.471 6	0.432 9	0.029 1
S12	1.358 7	0.493 3	0.369 0	0.462 4	0.430 7	1.086 0	1.399 7	0.399 3	0.216 4	0.046 6
S13	1.428 3	0.532 5	0.270 8	0.392 1	0.165 0	0.828 4	1.756 0	0.437 1	0.497 8	0.017 5
S14	1.500 0	0.657 0	0.152 3	0.492 0	0.311 6	1.034 7	1.621 7	0.506 0	0.324 7	0.000 0
S15	1.281 5	0.574 0	0.277 6	0.436 5	0.137 5	0.977 5	1.201 1	0.361 4	0.187 6	0.058 2
S16	0.893 6	0.564 8	0.000 0	0.362 5	0.219 9	0.881 2	1.304 4	0.323 6	0.548 3	0.069 9

确定正理想样本和负理想样本,按照相关公式^[29]计算各评价指标到正理想样本的距离(D_i^+)和到负理想样本的距离(D_i^-)。结果见表 8。

2.3.3 GRA 中原始数据标准化处理 由于不同产地 16 批缬草各成分含量具有较大的差异,需按照相

关公式^[30]对 16 批缬草中 10 种成分含量原始数据进行标准化处理,结果见表 9。

2.3.4 GRA 中关联系数的计算 GRA 评价是用关联度或者相对关联度来表示研究对象之间的相关性,相对关联度值越大,产品质量越优^[31]。缬草中 10 种成分含量均为正向指标,由表 9 可知最优参考序列依次为 3.316 0、0.455 0、0.777 0、0.318 0、0.111 0、1.7340、4.322 0、0.299 0、0.149 0、0.094 0,最差参考序列依次为 1.978 0、0.170 0、0.375 0、0.185 0、0.050 0、1.013 0、2.518 0、0.152 0、0.070 0 和 0.049 0。分别按相关公式^[31]计算各评价单元相对于最优、最差参考序列关联系数、被评价对象相对于最优参考序列的关联度(R_{ib})、被评价对象相对于最差参考序列的关联度(R_{is}),结果见表 10。

2.3.5 基于灰色关联度与 TOPSIS 融合模型 对样品的参考序列欧氏距离和关联度进行无量纲化处理,并计算融合无量纲化后的欧氏贴近度(d_i^+ 、 d_i^-)和灰色关联度(r_{ib} 、 r_{is})。当 d_i^- 和 r_{ib} 值越大,样品越趋近理想样本;反之亦然。融合无量纲化后的欧氏距离和灰色关联度 E_i^+ 、 E_i^- ,可由公式 $E_i^+=\alpha d_i^-+\beta r_{ib}$, $E_i^-=\alpha d_i^++\beta r_{is}$ 得到。其中 $\alpha=\beta=0.5$ ^[28]。 E_i^+ 值反映了样品与理想样本的逼近程度,值越大,样品质量越好; E_i^- 值反映了样品与理想样本的远离程度,值越大,样

表 8 各评价指标 D_i^+ 和 D_i^-
Table 8 D_i^+ and D_i^- of each evaluation index

编号	D_i^+	D_i^-
S1	1.971 3	1.336 8
S2	1.773 5	1.859 0
S3	1.634 5	1.735 6
S4	1.648 6	1.806 7
S5	1.639 0	1.733 5
S6	1.841 0	1.483 4
S7	2.454 8	0.844 8
S8	2.451 1	0.936 0
S9	2.811 0	0.719 2
S10	2.916 8	0.620 8
S11	1.089 0	2.375 0
S12	1.165 3	2.443 7
S13	1.229 0	2.605 2
S14	1.292 9	2.665 7
S15	1.391 9	2.196 7
S16	1.636 1	2.045 8

表9 标准化处理结果
Table 9 Results of raw data normalization

编号	橙皮苷	香叶木素	缬草三酯	乙酰缬草三酯	氯化缬草素	羟基缬草烯酸	乙酰氧基缬草酸	缬草烯酸	β -谷甾醇	熊果酸
S1	0.964 3	1.058 5	1.091 1	0.956 5	1.044 4	0.934 6	0.857 1	0.831 8	1.010 2	0.914 4
S2	0.887 5	0.999 7	1.374 0	0.871 0	1.332 5	1.034 2	0.925 1	0.964 4	1.163 0	0.986 9
S3	0.985 2	0.826 5	1.244 9	0.911 7	1.200 5	0.904 6	0.984 5	0.923 2	1.146 0	1.045 0
S4	0.951 4	0.940 9	1.298 0	0.936 1	1.284 5	0.955 8	0.954 2	0.996 3	1.239 4	1.074 0
S5	0.940 0	0.8004	1.156 5	0.980 9	1.248 5	0.877 5	1.041 6	1.042 0	1.264 9	1.103 0
S6	0.980 3	0.731 8	1.094 6	0.862 8	1.092 4	0.815 9	0.987 4	0.850 1	1.095 1	0.986 9
S7	0.832 0	0.793 9	0.947 8	0.777 4	1.008 4	0.903 8	0.811 2	0.754 1	0.831 9	1.117 6
S8	0.829 0	0.692 6	1.059 2	0.830 3	0.924 4	0.815 9	0.831 5	0.735 8	0.713 1	1.262 7
S9	0.767 8	0.555 4	0.997 3	0.785 5	0.648 3	0.742 0	0.770 4	0.694 7	0.781 0	1.364 3
S10	0.751 8	0.633 8	0.956 7	0.753 0	0.600 2	0.770 5	0.740 7	0.717 6	0.594 2	1.335 3
S11	1.160 8	1.192 4	0.905 4	1.208 8	0.960 4	1.197 5	1.192 2	1.320 8	1.103 6	0.783 7
S12	1.212 5	1.254 5	0.855 9	1.261 7	1.164 5	1.270 1	1.163 6	1.224 9	0.848 9	0.827 3
S13	1.236 1	1.310 0	0.804 6	1.184 4	0.816 3	1.144 8	1.271 3	1.275 1	1.180 0	0.754 7
S14	1.260 4	1.486 4	0.742 7	1.294 3	1.008 4	1.245 1	1.230 7	1.366 5	0.976 2	0.711 2
S15	1.186 3	1.368 8	0.808 1	1.233 2	0.780 3	1.217 3	1.103 6	1.174 6	0.814 9	0.856 3
S16	1.054 8	1.355 8	0.663 1	1.151 8	0.888 4	1.170 4	1.134 8	1.124 3	1.239 4	0.885 3

表10 16批次缬草样品的最优、最差参考序列关联度
Table 10 Optimal reference sequence and worst reference sequence correlation degree of 16 batches of *V. officinalis*

编号	R_{ib}	R_{is}
S1	0.475 0	0.554 8
S2	0.593 3	0.505 9
S3	0.535 2	0.515 0
S4	0.589 7	0.486 1
S5	0.574 6	0.496 2
S6	0.477 9	0.576 8
S7	0.424 8	0.665 7
S8	0.434 4	0.684 8
S9	0.427 7	0.810 8
S10	0.408 5	0.858 6
S11	0.648 9	0.457 9
S12	0.673 3	0.455 7
S13	0.676 0	0.479 8
S14	0.754 2	0.478 6
S15	0.607 4	0.496 1
S16	0.607 6	0.500 5

品质量越差。相对贴近度的大小可反映样品与正、负理想样本接近的趋势程度。按照公式 $\gamma_i = \frac{E_i^+}{E_i^+ + E_i^-}$ 计算相对贴近度(γ_i),并根据 γ_i 值对样品质量进行排序。 γ_i 越大,缬草样品质量越好。结果见表11。

表11显示16批缬草样品相对贴近度在0.279 2~0.666 5,由此可见,不同产地缬草样品质量存在显著差异,其中样品S11~S16的相对贴近度值均接近并超过0.6,排名居于前5位。S1~S6样品的相对贴近度值在0.46~0.57,排名居中。其余4个批次样品的相对贴近度值 <0.37 ,排名靠后。

3 讨论

在前期预试验对HPLC系统进行了考察:不同流动相系统(乙腈-0.02%磷酸溶液、乙腈-0.05%磷酸溶液、乙腈-0.1%磷酸溶液)、不同洗脱程序。结果显示乙腈-0.05%磷酸溶液运行时,所得色谱图中色谱峰数量较多,同时基线相对平稳、各成分响应值较大。试验还分别考察了不同提取溶剂(30%乙醇、70%乙醇、30%甲醇和70%甲醇)和时间(30、45、60 min)的超声提取方式,综合杂质干扰、10个指标成分色谱峰丰度等因素,发现70%甲醇超声提取45 min得到的供试品色谱图,基线噪音小,杂质干扰少,10个指标成分的峰面积和最大,可作为缬草供试品制备的最佳方法。

本实验利用HPLC法同时检测了16批缬草中橙皮苷、香叶木素、缬草三酯、乙酰缬草三酯、氯化缬草素、羟基缬草烯酸、乙酰氧基缬草酸、缬草烯酸、 β -谷甾醇和熊果酸含量,结果不同产地的缬草产品质量差异较大。为探索不同产地的缬草质量差

表 11 16 批缬草样品的 $d_i^+, d_i^-, r_{ib}, r_{is}, E_i^+, E_i^-, \gamma_i$
Table 11 Results of $d_i^+, d_i^-, r_{ib}, r_{is}, E_i^+, E_i^-, \gamma_i$ of 16 batches of *V. officinalis*

编号	d_i^+	d_i^-	r_{ib}	r_{is}	E_i^+	E_i^-	γ_i	排序
S1	0.675 8	0.501 5	0.629 8	0.646 2	0.565 7	0.661 0	0.461 2	12
S2	0.608 0	0.697 4	0.786 7	0.589 2	0.742 1	0.598 6	0.553 5	8
S3	0.560 4	0.651 1	0.709 6	0.599 8	0.680 4	0.580 1	0.539 8	10
S4	0.565 2	0.677 8	0.781 9	0.566 2	0.729 9	0.565 7	0.563 4	7
S5	0.561 9	0.650 3	0.761 9	0.577 9	0.706 1	0.569 9	0.553 4	9
S6	0.631 2	0.556 5	0.633 7	0.671 8	0.595 1	0.651 5	0.477 4	11
S7	0.841 6	0.316 9	0.563 2	0.775 3	0.440 1	0.808 5	0.352 5	14
S8	0.840 3	0.351 1	0.576 0	0.797 6	0.463 6	0.819 0	0.361 5	13
S9	0.963 7	0.269 8	0.567 1	0.944 3	0.418 5	0.954 0	0.304 9	15
S10	1.000 0	0.232 9	0.541 6	1.000 0	0.387 3	1.000 0	0.279 2	16
S11	0.373 4	0.890 9	0.860 4	0.533 3	0.875 7	0.453 4	0.658 9	3
S12	0.399 5	0.916 7	0.892 7	0.530 7	0.904 7	0.465 1	0.660 5	2
S13	0.421 4	0.977 3	0.896 3	0.558 8	0.936 8	0.490 1	0.656 5	4
S14	0.443 3	1.000 0	1.000 0	0.557 4	1.000 0	0.500 4	0.666 5	1
S15	0.477 2	0.824 1	0.805 4	0.577 8	0.814 8	0.527 5	0.607 0	5
S16	0.560 9	0.767 5	0.805 6	0.582 9	0.786 6	0.571 9	0.579 0	6

异的主要因子,采用化学计量学对含量结果进行 PCA 和 OPLS-DA,结果 16 批缬草明显分为 3 组,相邻产区的为一组;同时查找出乙酰氧基缬草酸、橙皮苷、缬草三酯和羟基缬草烯酸为缬草质量差异的主要因子。加权 TOPSIS 法与 GRA 融合后 16 批缬草样品相对贴度在 0.279 2~0.666 5,显示不同产地的缬草质量差异较大,湖北和贵州产地的缬草整体质量较好(相对贴度为 0.579 0~0.666 5)。

本实验采用 HPLC 法结合化学计量学及加权 TOPSIS 和 GRA 融合技术评价了 16 批不同产地缬草质量,所建立的多组分定量控制模式简单、易推广,为缬草资源的合理开发和利用提供借鉴。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志-第十四卷 [M]. 北京: 科学出版社, 1980.
Editorial Committee of Flora of China. *Chinese Academy of Sciences Flora of China - Volume 14* [M]. Beijing: Science Press, 1980.

[2] 孟繁旭, 李美阳. 缬草挥发油的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 农业与技术, 2022, 42(1): 28-30.
Meng F X, Li M Y. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of volatile oil from *Valeriana officinalis* L [J]. Agric Technol, 2022, 42

(1): 28-30.

[3] 樊浩, 严淑婷, 梁小飞, 等. 缬草化学成分及生理活性研究进展 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2019, 21(12): 172-175.
Fan H, Yan S T, Liang X F, et al. Research progress in chemical constituents in *Valeriana officinalis* and their physiological activity [J]. J Liaoning Univ Tradit Chin Med, 2019, 21(12): 172-175.

[4] Farah G J, Ferreira G Z, Danieleto-Zanna C F, et al. Assessment of *Valeriana officinalis* L. (valerian) for conscious sedation of patients during the extraction of impacted mandibular third molars: A randomized, split-mouth, double-blind, crossover study [J]. J Oral Maxillofac Surg, 2019, 77(9): 1796.e1-1791796.e8.

[5] 樊浩, 李玉泽, 严淑婷, 等. 缬草化学成分的研究 [J]. 中成药, 2020, 42(11): 2930-2934.
Fan H, Li Y Z, Yan S T, et al. Chemical constituents from *Valeriana officinalis* [J]. Chin Tradit Pat Med, 2020, 42 (11): 2930-2934.

[6] 左月明, 严欢, 张忠立, 等. 缬草苯丙素类化学成分研究 [J]. 时珍国医国药, 2017, 28(7): 1545-1547.
Zuo Y M, Yan H, Zhang Z L, et al. Studies on the chemical components of phenylpropanoids of *Valeriana officinalis* [J]. Lishizhen Med Mater Med Res, 2017, 28 (7): 1545-1547.

[7] 王旭, 张锦华, 袁扬, 等. 缬草的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 贵州畜牧兽医, 2019, 43(5): 6-9.
Wang X, Zhang J h, Yuan Y, et al. Advances in research

- on chemical constituents and pharmacological effects of *Valeriana officinalis* L. [J]. Guizhou J Anim Husb Vet Med, 2019, 43(5): 6-9.
- [8] 段雪云, 龚占峰, 陈树和, 等. 缬草抗心律失常有效部位的 HPLC 指纹图谱研究 [J]. 中药材, 2009, 32(6): 866-870.
Duan X Y, Gong Z F, Chen S H, et al. HPLC fingerprint of the antiarrhythmic fraction of *Valeriana officinalis* [J]. J Chin Med Mater, 2009, 32(6): 866-870.
- [9] 王昊冉, 盛可心, 代威, 等. 缬草的药理作用及其机制研究进展 [J]. 中药材, 2022, 45(12): 3025-3030.
Wang H R, Sheng K X, Dai W, et al. Research progress on pharmacological action and mechanism of *Valeriana officinalis* [J]. J Chin Med Mater, 2022, 45(12): 3025-3030.
- [10] Adefegha S A, Bottari N B, Leal D B, et al. Interferon gamma/interleukin-4 modulation, anti-inflammatory and antioxidant effects of hesperidin in complete Freund's adjuvant (CFA) -induced arthritis model of rats [J]. Immunopharmacol Immunotoxicol, 2020, 42(5): 509-520.
- [11] 雷静文, 郭小莉, 宋丽华, 等. 香叶木素对高糖诱导的血管内皮细胞损伤的保护作用 [J]. 中国临床药理学杂志, 2022, 38(22): 2679-2683.
Lei J W, Guo X L, Song L H, et al. Protective effect of diosmetin on vascular endothelial cell injury induced by high glucose [J]. Chin J Clin Pharmacol, 2022, 38(22): 2679-2683.
- [12] Ponnulakshmi R, Shyamaladevi B, Vijayalakshmi P, et al. *In silico* and *in vivo* analysis to identify the antidiabetic activity of beta sitosterol in adipose tissue of high fat diet and sucrose induced type-2 diabetic experimental rats [J]. Toxicol Mech Methods, 2019, 29(4): 276-290.
- [13] 陈燕, 何沙, 陈春林. 熊果酸药理作用研究进展 [J]. 宜春学院学报, 2023, 45(9): 21-26.
Chen Y, He S, Chen C L. Research progress on the pharmacological effects of ursolic acid [J]. J Yichun Univ, 2023, 45(9): 21-26.
- [14] Nam S M, Choi J H, Yoo D Y, et al. *Valeriana officinalis* extract and its main component, valerenic acid, ameliorate *D*-galactose-induced reductions in memory, cell proliferation, and neuroblast differentiation by reducing corticosterone levels and lipid peroxidation [J]. Exp Gerontol, 2013, 48(11): 1369-1377.
- [15] 李美阳. 北缬草不同采集部位中生理活性成分含量的比较 [J]. 安徽农业科学, 2013, 41(22): 9243-9244.
Li M Y. Comparison of physiological active component content from different parts of *Valeriana fauriei* briq [J]. J Anhui Agric Sci, 2013, 41(22): 9243-9244.
- [16] Gonulalan E M, Bayazeid O, Yalcin F N, et al. The roles of valerenic acid on BDNF expression in the SH-SY5Y cell [J]. Saudi Pharm J, 2018, 26(7): 960-964.
- [17] 许科科, 李少华, 左长英, 等. 蜘蛛香总环烯醚萜中 chlorovaltrate 和蜘蛛香素 B 的测定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(16): 64-66.
Xu K K, Li S H, Zuo C Y, et al. Content determination of chlorovaltrate and valjtrate B in total iridoids of *Valerianae Jatamansi Rhizoma* et *Radix* [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2014, 20(16): 64-66.
- [18] 湖北省药品监督管理局. 湖北省中药材质量标准 [M]. 2018.
Hubei Provincial Drug Administration. *The quality standard of Chinese medicinal materials in Hubei Province* [M]. 2018.
- [19] 吉林省中药材标准 DBY-22-JLYC-011-2017 [S]. 2017.
Jilin Province Chinese herbal medicine standard DBY-22-JLYC-011-2017 [S]. 2017.
- [20] 甘肃省药品监督管理局. 甘肃省中药材标准 [M]. 2009.
Gansu Provincial Drug Administration. *Gansu province Chinese herbal medicine standard* [M]. 2009.
- [21] 何佳, 黄文康, 马相锋, 等. 基于主成分分析与 PLS-DA 分析研究浙麦冬道地性与等级评价标准 [J]. 中国药理学杂志, 2021, 56(4): 285-292.
He J, Huang W K, Ma X F, et al. Geoherbalism and grand evaluation of Zhejiang *Ophiopogon japonicas* based on PCA and PLS-DA [J]. Chin Pharm J, 2021, 56(4): 285-292.
- [22] 王宝林, 丘海芯, 甘金月, 等. 基于指纹图谱结合化学模式识别及多成分定量的千斤拔质量评价研究 [J]. 药物评价研究, 2022, 45(12): 2464-2472.
Wang B L, Qiu H X, Gan J Y, et al. Determination of multi-components of *Moghania Radix* based on fingerprints and chemical pattern recognition [J]. Drug Eval Res, 2022, 45(12): 2464-2472.
- [23] 赵鑫, 李君君, 权文越, 等. 基于熵权 TOPSIS 评价半夏不同干燥方法对质量的影响 [J]. 中药材, 2022, 45(2): 327-330.
Zhao X, Li J J, Quan W Y, et al. Evaluation of the influence of different drying methods on the quality of *Pinellia ternata* based on entropy weight TOPSIS [J]. J Chin Med Mater, 2022, 45(2): 327-330.
- [24] Pandey R K, Panda S S. Optimization of multiple quality characteristics in bone drilling using grey relational analysis [J]. J Orthop, 2015, 12(1): 39-45.
- [25] 李力, 潘倩雯, 刘宏. 灰色关联度分析法在中药谱效学研究中的应用 [J]. 中国药房, 2018, 29(11): 1581-1584.
Li L, Pan Q W, Liu H. Application of grey correlation analysis in the study of spectrum efficiency of traditional

- Chinese medicine [J]. China Pharm, 2018, 29(11): 1581-1584.
- [26] 张怡欣, 孙帅, 程绒绒, 等. 基于超高效液相色谱串联电喷雾式检测器新技术的熊胆粉特征指纹图谱研究 [J]. 上海中医药大学学报, 2020, 34(3): 83-90.
- Zhang Y X, Sun S, Cheng R R, et al. Study on characteristic fingerprint of bear bile powder based on ultra-high performance liquid chromatography tandem charged aerosol detector [J]. Acad J Shanghai Univ Tradit Chin Med, 2020, 34(3): 83-90.
- [27] 张伟, 吴瑞, 常相伟, 等. 基于HPLC特征图谱结合化学计量学的菊花特征标志物的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(8): 1289-1300.
- Zhang W, Wu R, Chang X W, et al. Study on the feature markers of *Chrysanthemi Flos* based on HPLC fingerprint combined with chemometrics [J]. Nat Prod Res Dev, 2022, 34(8): 1289-1300.
- [28] 张娜, 翁伟锋, 魏坤盛, 等. 基于灰色关联度与TOPSIS融合模型对不同产地广西郁金的质量评价 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(3): 137-145.
- Zhang N, Weng W F, Wei K S, et al. Quality evaluation of *Curcumae Radix* from different areas based on grey correlation degree and TOPSIS fusion model [J]. Chin J Exp Tradit Med Formulae, 2020, 26(3): 137-145.
- [29] 曾昭君, 余欣彤, 邓成程, 等. 基于化学模式识别和熵权TOPSIS法分析木棉花不同部位的差异 [J]. 天然产物研究与开发, 2022, 34(9): 1557-1564, 1581.
- Zeng Z J, Yu X T, Deng C C, et al. Study on the differences in different parts of *Gossampim Flos* based on chemical pattern recognition and entropy TOPSIS method [J]. Nat Prod Res Dev, 2022, 34(9): 1557-1564, 1581.
- [30] 夏慧敏, 张慧文, 白云霞, 等. HPLC指纹图谱技术结合灰色关联度法评价不同批次诃子质量 [J]. 中国现代应用药学, 2020, 37(12): 1448-1453.
- Xia H M, Zhang H W, Bai Y X, et al. Evaluation of quality of different batches of *Terminalia chebula* by HPLC fingerprint technology combined with grey correlation method [J]. Chin J Mod Appl Pharm, 2020, 37(12): 1448-1453.
- [31] 庞文娟, 张生杰, 田志梅. 灰色关联分析结合聚类分析评价不同产地板蓝根饮片质量 [J]. 中医药导报, 2023, 29(5): 53-57.
- Pang W J, Zhang S J, Tian Z M. Evaluation of quality of *Radix isatidis* pieces from different producing areas by grey correlation analysis and cluster analysis [J]. Guid J Tradit Chin Med Pharm, 2023, 29(5): 53-57.

[责任编辑 兰新新]