

基于熵权 TOPSIS 法和灰色关联度分析的藤茶药材等级研究

石依姗, 万 青, 汪秋兰, 王文清, 方建国*

华中科技大学同济医学院附属同济医院药学部, 湖北 武汉 430030

摘 要: 目的 通过对藤茶药材的外观质量性状和内在品质指标进行分析, 探索藤茶药材性状与成分指标间的关联性, 构建藤茶药材的等级评价标准, 为藤茶药材的品质评价和质量控制提供参考。方法 将藤茶药材外观性状指标与内在指标成分进行熵权 TOPSIS 法分析和灰色关联度分析, 对全国 8 个省份 19 个主产区收集到的 61 批藤茶和藤茶的 10 项评测指标进行排序, 依据结果合理划分藤茶药材等级并构建等级评价标准。结果 藤茶质量与二氢杨梅素、酸不溶性灰分、叶占比、杨梅苷、总灰分、浸出物、花旗松素、破碎率、杨梅素、水分指标密切度依次降低。以产地、外观性状、灰分、浸出物及二氢杨梅素、杨梅苷含量为依据将藤茶分为优级、一级、二级和统货 4 个等级。结论 建立的等级评价标准综合运用了外观、内在等多项指标, 具有实用性、科学性、全面性等特点, 可用于藤茶药材的等级评价。

关键词: 藤茶; 显齿蛇葡萄; 外观性状; 二氢杨梅素; 杨梅苷; 花旗松素; 熵权 TOPSIS 法; 灰色关联度分析; 等级评价
中图分类号: R286 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2022)17-5504-09

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.17.028

Research on grades of vine tea based on entropy TOPSIS method and grey correlation analysis

SHI Yi-shan, WAN Qing, WANG Qiu-lan, WANG Wen-qing, FANG Jian-guo

Department of Pharmacy, Tongji Hospital Affiliated with the Tongji Medical College, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430030, China

Abstract: Objective By analyzing the appearance quality traits and internal quality indicators of vine tea, to explore the association between traits and composition index, build grade evaluation, and to provide references for the quality evaluation and quality control of vine tea. **Method** Combining the analysis of Entropy-weighted TOPSIS method and gray correlation analysis were performed on the appearance traits and internal indexes components of vine tea to rank 61 batches of vine tea and 10 evaluation indexes of vine tea collected from 19 main production areas in eight provinces in China, and based on the results, the grades of vine tea herbs were reasonably classified and grade evaluation criteria were constructed. **Results** The effects of dihydromyricetin, acid-insoluble ash, leaf percentage, myricetin, total ash, extract, Douglas fir, breakage rate, myricetin, and moisture index on the quality of vine tea decreased in turn. Vine tea was classified into four grades of superior, first grade, second grade and general merchandise based on the place of origin, appearance, ash content, extract and content of dihydromyricetin and myricetin. **Conclusion** The established grade evaluation standard integrates a number of indicators, such as appearance and internal, and is practical, scientific, comprehensive features, which can be used to evaluate the level of vine tea.

Key words: vine tea; *Ampelopsis grossedentata* (Hand.-Mazz.) W. T. Wang.; appearance traits; acid-insoluble ash; dihydromyricetin; myricetin; Entropy TOPSIS method; gray correlation analysis; grade evaluation

藤茶是我国土家族、苗族、瑶族等少数民族及客家地区传统的药茶, 系由葡萄科 (Vitaceae) 植物显齿蛇葡萄 *Ampelopsis grossedentata* (Hand.-Mazz.)

W. T. Wang 的嫩茎叶加工而成^[1], 主要含有二氢杨梅素、花旗松素、杨梅素、杨梅苷等黄酮类成分^[2], 具有抗炎^[3]、抗肿瘤^[4]、抗氧化^[5-6]、降血糖^[7]、调血

收稿日期: 2022-02-03

基金项目: 国家食药监总局注册司专项“特色民族药材检验方法示范性研究”二期

作者简介: 石依姗, 女, 在读硕士研究生, 研究方向为中药质量标准评价及现代中药制剂与分析。Tel: (027)83649095

Fax: (027)83649090 E-mail: 591501572@qq.com

*通信作者: 方建国, 男, 医学博士, 博士生导师, 主任药师, 研究方向为中药药效的物质基础与标准化。Tel: (027)83649095

E-mail: fjq3560@sina.com

脂^[8]、保肝^[9]等药理作用。近年来,随着民族药材再度成为人们关注的热点,藤茶的保健和药用价值不断被挖掘,越来越多藤茶相关的产品被开发和应用。为了解藤茶市场流通现状,本课题组走访了广西、湖南、湖北、贵州、江西、福建、重庆、广东等藤茶主产区和大型药材市场,发现不同地区的生态环境、栽培管理、采收时间、采收部位、加工炮制方法等各不相同,藤茶药材质量参差不齐,价格波动非常大,缺乏统一的规格和等级评价标准。目前仅湖北、湖南、江西的个别企业对藤茶规格进行了划分,但均是以藤茶外观性状为依据的“辨状论质”,这种传统的经验鉴别带有很大的主观性,常常有失偏颇。近年来,国内外学者多采用化学模式识别、药材指纹图谱及“一测多评”等现代检测方法对藤茶药材质量进行评价。但无论是传统经验的感官评价还是现代仪器分析都是在“单一”层面来评价药材质量。难以全面反映其药材质量等级及优劣。因此,结合其外观质量和内在品质等多个方面的因素开展藤茶药材综合评价,有效地判定其质量等级,对藤茶规范化生产和质量控制标准化具有十分重要的意义。

熵权逼近理想解排序法 (technique for order preference by similarity to ideal solution, TOPSIS) 是一种正在迅速发展并广泛应用的多目标决策算法,其建立的数学模型通过逼近理想解,从而实现多目标决策分析,是研究解决多个不相容问题和方法的有力工具,这与中药多指标质量综合评价思路相符合^[10]。目前已经应用于锁阳^[11]、黄芪^[12]、黄花菜^[13]、广西郁金^[14]等多种药材的质量评价中。灰色关联分析 (grey relational analysis, GRA) 多应用于系统模型及运行机制不明确情况下的系统建模、预测与控制等领域,通过计算关联系数、关联度以及根据关联度的大小对待评指标进行排序,给予系统发展变化趋势量化的测量,其“灰色思维”的思想与中医药的理论特点相契合^[15]。

本研究在对来自全国药材市场及主产区的藤茶药材进行传统性状及化学成分的分析检测的基础上,咨询老药工经验,参考企业的分级方法,以临床疗效为主,同时将外形、色泽、气味、产地等作为藤茶分级的关键指标,对收集到的药材进行测定和描述,并结合熵权 TOPSIS 法与灰色关联分析相融合的评标方法对藤茶质量进行综合评价,探索构建一种结合传统商品规格定性指标与现代化学定量指标的药材品质的综合定量化评价方法,建立藤茶

药材分级标准,为藤茶优质优价提供技术支撑。

1 仪器与材料

1.1 仪器

LC-20AD 型高效液相色谱仪 (日本岛津公司); ME204TE 分析天平 [梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司]; SCQ-250 型超声波提取仪 (上海申波超声公司); METTLER 型分析天平; 数显式电热恒温干燥箱 (无锡玛瑞特科技无有限公司)。

对照品二氢杨梅素 (自制,批号 20190610,质量分数为 99.5%), 杨梅素 (批号 MUST-12013108,质量分数≥99.8%)、杨梅苷 (批号 201006,质量分数≥98%)、花旗松素 (批号 140315,质量分数≥98%) 均购自成都曼斯特生物科技有限公司; 甲醇、乙腈 (美国天地公司,色谱纯); 其他试剂均为国产分析纯。

1.2 材料

本实验用 61 批藤茶药材信息见表 1,经华中科技大学方建国教授鉴定基原植物为显齿蛇葡萄 *A. grossedentata* (Hand. -Mazz.) W. T. Wang。

2 方法与结果

2.1 入药合格检查

按照《福建省中药材标准 (2006)》^[16]、《湖南省中药材标准 (2009 版)》^[17]、《广西壮族自治区壮药质量标准 (第一卷)》^[18]藤茶 (显齿蛇葡萄) 项下收载质量控制项目,对性状和鉴别 (显微鉴别、理化鉴别和薄层鉴别) 2 项进行检验,根据测定结果,所测样品均符合 3 部省标规定。

2.2 黄酮类成分含量测定

2.2.1 对照品溶液的制备 取二氢杨梅素、花旗松素、杨梅苷、杨梅素对照品适量,精密称定,分别加甲醇-0.1%磷酸水溶液 (60:40) 制成分别约含二氢杨梅素、花旗松素、杨梅苷和杨梅素 1.0 mg/mL 对照品储备液。分别取对照品储备液适量,加甲醇-0.1%磷酸 (60:40) 制成含二氢杨梅素、花旗松素、杨梅苷和杨梅素分别为 50.25、10.40、10.75、10.30 μg/mL 的混合对照品溶液,即得。

2.2.2 供试品溶液的制备 取本品粉末 (过 3 号筛) 约 0.5 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入甲醇-0.1%磷酸水溶液 (60:40) 提取溶剂 50 mL,称定质量,超声处理 (250 W、44 kHz) 30 min,放冷,再称定质量,用甲醇-0.1%磷酸 (60:40) 提取溶剂补足减失的质量,摇匀,滤过,取续滤液,过 0.45 μm 微孔滤膜,即得。

表 1 藤茶药材信息

Table 1 Information of vine tea

编号	产地	编号	产地
A1	广西省玉林市银丰中药港	C2	湖北省恩施州来凤县
A2	广西省来宾市金秀瑶族自治县	C3	湖北省恩施州来凤县
A3	广西省来宾市金秀瑶族自治县	C4	湖北省恩施州来凤县
A4	广西省来宾市金秀瑶族自治县	C5	湖北省恩施州来凤县
A5	广西省来宾市金秀瑶族自治县	C6	湖北省恩施州来凤县
A6	广西省来宾市金秀瑶族自治县	C7	湖北省恩施州来凤县
A7	广西省来宾市金秀瑶族自治县	C8	湖北省恩施州来凤县
A8	广西省来宾市金秀瑶族自治县	C9	湖北省恩施州来凤县
A9	广西省来宾市金秀瑶族自治县	C16	湖北省恩施州来凤县
A10	广西省南宁市中药材市场	C17	湖北省恩施州来凤县
A11	广西壮族自治区桂林市平乐县	D1	江西省赣州市大余县
A12	广西省来宾市金秀瑶族自治县	D2	江西省吉安市福县
A13	广西省玉林市银丰中药港	D3	江西省赣州市大余县
A14	广西省玉林市六万山	D4	江西省赣州市大余县
A15	广西省玉林市银丰中药港 19 栋 121 号	D5	江西省赣州市大余县
B1	湖南省衡阳市衡东县	D6	江西省赣州市大余县
B2	湖南省衡阳市衡东县	D7	江西省赣州市大余县
B5	湖南省湘西土家族苗族自治州永顺县	D8	江西省赣州市大余县
B6	湖南省衡阳市衡东县	E1	贵州省铜仁市江口县
B9	湖南省湘西土家族苗族自治州永顺县	E3	贵州省铜仁市松桃县
B10	湖南省衡阳市衡东县	F1	贵州省铜仁市江口县
B11	湖南省衡阳市衡南县	F2	贵州省铜仁市江口县
B12	湖南省郴州市汝城县	G1	重庆市酉阳县
B13	湖南省湘西土家族苗族自治州永顺县	G2	广东省广州市增城区
B14	湖南省张家界市永定区	H1	福建省龙岩市漳平市
B15	湖南省衡阳市衡东县	H2	福建省龙岩市漳平市
B16	湖南省衡阳市衡南县	H3	福建省漳州市南靖县
B17	湖南省湘西土家族苗族自治州永顺县	H4	福建省龙岩市漳平市
B19	湖南省郴州市苏仙区	H5	福建省龙岩市漳平市
B20	湖南省衡阳市衡东县	H6	福建省龙岩市漳平市
C1	湖北省恩施州来凤县		

2.2.3 色谱条件 色谱柱: Shimadzu InertSustain C₁₈ 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相为 0.1% 磷酸 (A) - 甲醇 (B) 梯度洗脱: 0~30 min, 15~30% B; 30~50 min, 30~40% B; 50~65 min, 40~65% B; 65~70 min, 65~15% B; 70~85 min, 15% B; 体积流量 0.8 mL/min; 检测波长 230 nm; 柱温 30 ℃。混合对照品及样品 HPLC 图见图 1。

2.2.4 标准曲线方程的绘制 分别精密吸取“2.2.1”项下二氢杨梅素、杨梅苷、杨梅素和花旗松素对照品储备液 5、2、0.8、1 mL, 置 10 mL 量瓶中, 用甲醇-0.1%磷酸溶液 (60:40) 稀释至刻度, 摇匀, 作为混合对照品储备液, 再精密吸取混合对照品溶液储备液 0.2、0.5、1、2、3 mL, 置 10 mL 量瓶中,

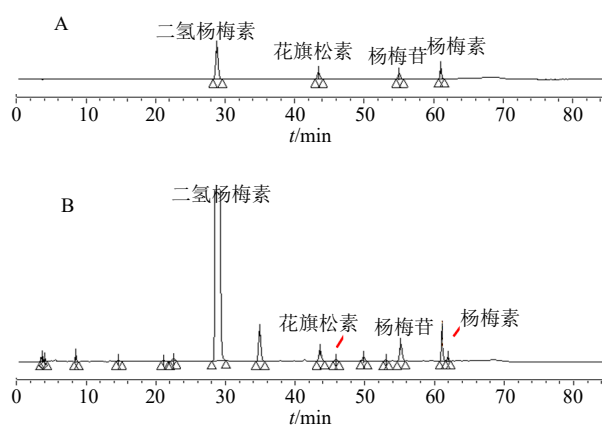


图 1 混合对照品 (A) 与藤茶样品 (B) HPLC 图
Fig. 1 HPLC chromatogram of mixed reference substances (A) and vine tea (B)

用甲醇-0.1%磷酸溶液(60:40)稀释至刻度,摇匀,配制成一系列质量浓度的混合对照品溶液,按“2.2.3”项下色谱条件,分别精密吸取系列质量浓度混合对照品溶液和对照品储备液各 10 μ L 进样测定,记录液相色谱图。以各组分色谱峰峰面积为纵坐标(Y),各组分质量浓度为横坐标(X),绘制标准曲线,计算各组分回归方程及相关系数,见表 2。

表 2 4 个成分回归方程、线性范围和相关系数

Table 2 Linear equations, linear ranges and correlation coefficients of four constituents

成分	回归方程	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	r
二氢杨梅素	$Y=578.52X+2\ 363.9$	96.953~4 847.640	1.000 0
杨梅苷	$Y=19\ 896X-5\ 566.6$	2.879~143.942	1.000 0
杨梅素	$Y=58\ 036X-4\ 933.9$	0.912~45.600	1.000 0
花旗松素	$Y=52\ 494X+21\ 795$	1.232~61.615	0.999 2

2.2.5 精密度试验 取 A3 号藤茶样品粉末 0.5 g,精密称定,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,按“2.2.3”项下色谱条件测定,重复进样 6 次。以二氢杨梅素为参比峰,计算供试品溶液中主要共有峰相对保留时间的 RSD 和供试品溶液中主要共有峰峰面积 RSD。结果显示供试品溶液杨梅苷、杨梅素和花旗松素峰相对保留时间的 RSD 分别为 0.09%、0.09%、0.08%,二氢杨梅素、杨梅苷、杨梅素和花旗松素峰面积 RSD 分别为 0.10%、7.56%、0.19%、0.29%,各共有色谱峰分离度均大于 1.5,符合规定。

2.2.6 重复性试验 取 A3 号藤茶样品粉末 0.5 g,精密称定,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液 6 份,按“2.2.3”项下色谱条件测定。以二氢杨梅素为参比峰,计算供试品溶液中主要共有峰相对保留时间的 RSD 和相对于 0.5 g 取样量的供试品溶液中主要共有峰相对峰面积 RSD。结果显示供试品溶液杨梅苷、杨梅素和花旗松素峰相对保留时间的 RSD 分别为 0.13%、0.13%、0.14%,二氢杨梅素、杨梅苷、杨梅素和花旗松素质量分数 RSD 分别为 0.79%、6.17%、2.96%、8.25%,各共有色谱峰分离度均大于 1.5,符合规定。

2.2.7 稳定性试验 取同一批藤茶粉末 6 份(A3 号样品),按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,分别在 0、2、4、6、8、12、24 h 进样分析,以二氢杨梅素为参比峰,计算供试品溶液中主要共有峰相对保留时间的 RSD 和相对于 0.5 g 取样量的供试品溶液

中主要共有峰相对峰面积 RSD。结果表明,二氢杨梅素、杨梅苷、杨梅素和花旗松素峰面积 RSD 分别为 0.79%、6.17%、2.96%、8.25%,说明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.2.8 加样回收率试验 取同一批藤茶粉末 6 份(A3 号),每份约 0.25 g,精密称定,分别精密添加与样品中 4 个黄酮类成分含量相当的对照品,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,按“2.2.3”项下色谱条件测定,计算各成分的平均加样回收率,结果二氢杨梅素、杨梅苷、杨梅素和花旗松素平均加样回收率分别为 100.08%、97.87%、102.12%和 99.01%,RSD 分别为 0.64%、1.27%、1.93%和 1.88%。

2.2.9 样品的测定 测得藤茶中二氢杨梅素、杨梅苷、杨梅素、花旗松素 4 个主成分的质量分数分别为 9.08%~42.80%、0.05%~1.59%、0.08%~0.85%、0.03%~0.51%。

2.3 性状指标的测量及编码

根据传统的经验鉴别方法,选取藤茶药材的叶含量(叶质量占药材总质量的百分比)、和叶片破碎率等作为藤茶外观性状指标进行量化测定。随机抽取藤茶药材 30 g,分离出其叶、茎及杂质,分别称定质量,计算其叶质量占总质量的百分比,作为叶含量。随机抽取 30 片藤茶叶片,润湿后展开,计算其破碎叶片(叶片损失面积超过 10%)占总叶片的百分比,作为叶片破碎率。结果发现,藤茶药材叶占比在 73.52%~98.2%,平均值为 89.64%,叶片破碎率在 5.33%~61.33%,平均值为 21.92%,见表 3。

2.4 浸出物测定

藤茶中主要有效成分为黄酮类化合物,实验室前期^[9]对比了水及 50%、75%、95%乙醇的浸出物含量,最终选择 75%乙醇作为浸出物的提取溶剂,参照《中国药典》2020 年版第四部通则 2201“浸出物测定法”中“醇溶性浸出物测定法”对藤茶样品浸出物进行测定,结果发现,藤茶浸出物在 24.92%~56.24%,平均值为 43.95%,测定结果见表 3。

2.5 常规检查项指标检测方法

水分参照水分测定法(《中国药典》2020 年版四部通则 0832)中“烘干法”进行。总灰分及酸不溶灰分参照灰分测定法(《中国药典》2020 年版第四部通则 2302)进行。水分、总灰分及酸不溶灰分含量测定结果见表 4,水分平均值为 7.57%,总灰分平均值为 5.54%,酸不溶性灰分平均值为 0.54%。

表 3 评价藤茶药材质量 TOPSIS 模型的初始化决策矩阵

Table 3 Initialization decision matrix of TOPSIS Model for evaluating quality of vine tea

编号	叶占比/%	破碎率/%	二氢杨梅素/%	花旗松素/%	杨梅素/%	杨梅苷/%	浸出物/%	水分/%	总灰分/%	酸不溶性灰分/%
A1	77.80	40.67	34.45	0.19	0.34	0.24	49.82	8.51	4.56	0.59
A2	67.18	38.67	28.09	0.06	0.38	0.49	41.82	10.33	4.66	0.52
A3	69.62	43.33	27.25	0.14	0.31	0.13	40.02	8.33	5.07	0.42
A4	73.43	51.33	37.63	0.15	0.34	0.14	53.72	7.45	5.25	0.44
A5	92.51	47.67	42.80	0.17	0.65	0.27	57.52	7.85	4.96	0.47
A6	64.33	47.33	23.15	0.09	0.40	0.24	39.36	9.63	5.38	0.54
A7	72.06	52.00	31.26	0.10	0.40	0.36	47.46	8.43	5.28	0.36
A8	71.58	41.67	30.33	0.10	0.35	0.37	45.84	9.12	4.93	0.42
A9	66.83	33.67	25.46	0.12	0.49	0.22	41.76	7.85	5.23	0.30
A10	50.50	38.67	10.92	0.03	0.25	0.24	26.02	7.69	4.79	0.72
A11	74.87	19.00	33.52	0.09	0.48	0.27	46.84	7.77	4.54	0.42
A12	72.65	42.33	34.89	0.12	0.39	0.43	51.50	6.95	4.63	0.25
A13	63.27	31.00	35.15	0.12	0.27	0.13	50.58	8.24	3.81	0.19
A14	73.49	24.33	33.24	0.11	0.32	0.13	47.70	7.84	5.04	0.18
A15	81.30	21.33	28.86	0.18	0.36	0.26	42.52	7.84	4.06	0.43
B1	96.20	14.67	41.14	0.12	0.40	0.40	55.48	8.44	4.23	0.39
B2	82.70	9.67	27.53	0.25	0.35	0.15	40.36	7.47	7.43	0.63
B5	83.52	16.00	28.37	0.11	0.41	0.15	40.46	7.24	4.41	0.31
B6	88.70	11.00	32.70	0.32	0.54	0.29	49.28	7.15	5.64	0.46
B9	85.26	7.67	30.55	0.35	0.33	0.28	46.12	6.91	5.96	0.41
B10	73.52	17.33	24.71	0.08	0.45	0.27	40.18	8.32	5.97	0.46
B11	83.68	28.33	20.93	0.30	0.27	0.25	38.30	7.57	5.94	0.46
B12	84.69	31.67	23.52	0.07	0.25	0.12	39.46	8.23	5.34	0.39
B13	89.70	8.00	33.87	0.24	0.77	0.11	48.98	7.27	5.32	0.42
B14	88.47	7.33	30.55	0.39	0.25	0.48	46.88	8.05	5.67	0.41
B15	84.30	7.67	30.15	0.32	0.48	0.19	46.76	7.46	5.09	0.31
B16	91.67	26.67	37.59	0.09	0.15	1.01	50.18	7.57	7.46	0.46
B17	89.89	15.33	16.44	0.07	0.45	0.12	31.22	8.68	5.82	0.57
B19	90.37	18.00	21.27	0.04	0.25	0.91	38.80	7.88	5.29	0.58
B20	95.30	11.33	30.76	0.23	0.26	0.46	44.26	7.72	6.20	0.38
C1	94.30	9.00	29.16	0.08	0.66	0.13	44.62	7.77	6.02	0.53
C2	92.40	11.67	28.56	0.16	0.71	0.12	42.86	7.93	6.21	0.48
C3	90.10	27.33	22.06	0.06	0.48	0.07	39.16	4.75	6.62	0.65
C4	85.68	11.67	19.33	0.05	0.35	0.09	36.12	5.21	5.26	0.36
C5	84.60	13.67	18.34	0.06	0.55	0.08	38.28	7.13	6.87	0.55
C6	90.70	51.67	20.74	0.07	0.41	0.08	38.02	6.26	6.26	0.53
C7	94.20	25.33	30.85	0.19	0.85	0.11	47.48	7.14	5.43	0.45
C8	92.53	19.00	23.48	0.08	0.54	0.05	40.96	5.69	6.18	0.56
C9	90.80	17.33	20.49	0.04	0.42	0.10	36.12	6.23	5.82	0.59
C16	91.58	16.33	28.26	0.19	0.28	0.21	43.72	5.82	5.79	0.51
C17	82.46	21.67	9.08	0.11	0.11	0.08	24.92	6.74	6.43	0.63
D1	96.73	8.00	33.67	0.07	0.48	0.29	48.16	6.64	6.60	1.44
D2	82.94	25.00	17.51	0.16	0.08	0.11	30.84	8.49	4.92	0.40
D3	98.20	5.33	30.05	0.23	0.36	0.34	44.92	7.27	5.57	0.35
D4	96.30	7.33	30.43	0.46	0.19	0.38	45.42	7.95	5.59	0.37
D5	93.50	13.00	20.93	0.30	0.27	0.25	36.70	7.57	5.94	0.39
D6	94.70	11.67	23.52	0.07	0.25	0.12	38.26	8.23	5.34	0.42
D7	97.10	8.67	33.67	0.07	0.48	0.29	48.16	6.64	6.60	0.44
D8	90.80	6.67	17.51	0.16	0.08	0.11	30.84	8.49	4.92	0.47
E1	94.68	16.00	30.15	0.05	0.18	0.35	44.36	7.70	5.36	0.42
E3	93.52	27.00	29.58	0.28	0.54	0.21	45.42	7.27	5.57	0.35
F1	95.81	11.67	32.45	0.08	0.36	0.24	47.92	8.08	5.41	0.56
F2	94.62	14.33	30.16	0.08	0.34	0.24	44.92	7.95	5.59	0.37
G1	83.16	36.00	33.92	0.51	0.43	0.34	49.36	8.36	4.96	0.45
G2	89.27	61.33	33.90	0.06	0.43	1.28	50.86	9.33	4.64	0.35
H1	97.30	6.00	37.10	0.11	0.61	0.36	52.54	7.66	4.82	0.37
H2	96.40	5.67	37.59	0.09	0.15	1.01	55.48	7.10	4.16	0.34
H3	96.80	9.33	37.14	0.07	0.43	1.59	56.24	6.93	4.67	0.52
H4	93.20	7.00	30.76	0.23	0.26	0.46	45.62	7.58	4.82	0.38
H5	95.60	13.67	32.45	0.08	0.36	0.24	47.34	7.42	4.36	0.46
H6	92.20	15.33	30.40	0.06	0.43	0.26	45.92	7.91	4.86	0.36

2.6 建立评价藤茶药材质量的熵权 TOPSIS 模型

2.6.1 TOPSIS 模型建立方法 主要包括初始化决策矩阵的建立、决策矩阵的归一化处理、评价指标熵权的计算、加权决策矩阵的构建、加权决策矩阵最优向量和最劣向量的确定、每一评价指标与正负理想解的距离计算，最后根据各评价指标对最优解的欧氏贴近度得到优劣评价结果。

进行归一化处理：根据公式 (1) 计算叶占比、二氢杨梅素含量、花旗松素含量、杨梅素含量、杨梅苷含量、浸出物指标越大越优型 (Y_{ij})，根据公式 (2) 计算破碎率、水分、总灰分、酸不溶灰分指标越小越优型 (Y_{ij})。 X_{ij} 为原始数据。 Y_{ij} 为数据标准化后的值。

$$Y_{ij} = \frac{X_{ij} - \min(X_j)}{\max(X_j) - \min(X_j)} \quad (1)$$

$$Y_{ij} = \frac{\max(X_j) - X_{ij}}{\max(X_j) - \min(X_j)} \quad (2)$$

评价指标熵权，首先进行评价指标的信息熵 (E_j)。

$$E_j = -\frac{1}{\ln(n)} \sum_{i=1}^n p_{ij} \ln p_{ij} \quad (3)$$

其中， p_{ij} 值计算公式如下：

$$p_{ij} = \frac{Y_{ij}}{\sum_{i=1}^n Y_{ij}} \quad (4)$$

如果 $p_{ij}=0$ ，则定义：

$$\lim_{p_{ij} \rightarrow 0} p_{ij} \ln p_{ij} = 0 \quad (5)$$

通过已求得的信息熵值计算各指标的权重 (W_j)，设指标数为 m ($m=10$)。

$$W_j = \frac{1 - E_j}{m - \sum E_j} \quad (6)$$

将各指标权重与标准化规范矩阵 B 相乘，构建加权规范化决策矩阵并确定正理想解 (R^+) 和负理想解 (R^-)。

$$R^+ = \{\max(R_{ij}) | j=1, 2, \dots, m\} \quad (7)$$

$$R^- = \{\min(R_{ij}) | j=1, 2, \dots, m\} \quad (8)$$

计算各评价对象到正理想解的欧式空间距离 (D^+) 和到负理想解的欧式距离 (D^-)。

$$D_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^m (R_{ij} - R^+)^2} \quad (9)$$

$$D_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^m (R_{ij} - R^-)^2} \quad (10)$$

计算相对贴近度 (C_i)，即各评价对象的评分。

$$C_i = \frac{D_i^-}{D_i^+ + D_i^-} (i=1, 2, \dots, n) \quad (11)$$

2.6.2 初始化决策矩阵的建立 测定不同产地、不同批次藤茶的叶占比、破碎率、二氢杨梅素含量、花旗松素含量、杨梅素含量、杨梅苷含量、水分、总灰分、酸不溶性灰分、浸出物含量，建立评价藤茶药材质量熵权 TOPSIS 模型的初始化决策矩阵，见表 3。

2.6.3 加权决策矩阵的构建 决策矩阵的归一化处理，并计算评价指标的熵权，将归一化决策矩阵与评价指标的权重相乘，得到加权决策矩阵。

2.6.4 欧式贴近度的计算及评价 依据公式确定加权决策矩阵最优向量和最劣向量，计算每一评价指标与正负理想解的距离，得出最优解的欧氏贴近度，最终确定不同产地、不同批次藤茶药材质量的综合排序，见表 4。

2.7 藤茶各指标灰色关联系数及灰色关联度

灰色关联分析是一种分析各因素之间相互关系的方法，通过求得待考察方案与最优指标理想方案的关联系数，进而计算出关联度，然后根据关联的大小进行排序、分析，最后得到对考察方案的评价。主要包括定义参考序列和比较序列、处理参考数列和比较数列数据、计算参考数列和比较数列的绝对差值、计算灰色关联系数和灰色关联度。

依据灰色关联分析法中的参考序列为因变量，比较序列为自变量。在本研究中，参考序列为评分值比较序列为各指标数据值。

标准化处理参考数列和比较数列数据，其中， $\bar{T}_0$ 和 $\bar{T}_j$ 分别表示参考序列和各比较序列平均值， S_0 和 S_j 为其标准差， T_{i0} 和 T_{ij} 分别是参考数列和比较数列的标准化值。

$$T_{i0} = \frac{T_{i0} - \bar{T}_0}{S_0} \quad (12)$$

$$T_{ij} = \frac{T_{ij} - \bar{T}_j}{S_j} \quad (13)$$

计算参考数列和比较数列的绝对差值 (Δ_{ij})。

$$\Delta_{ij} = |T_{i0} - T_{ij}| \quad (14)$$

计算灰色关联系数 r_{ij} ，其中， $\Delta_{\min}$ 和 $\Delta_{\max}$ 分别表示绝对差值 Δ_{ij} 的最小值和最大值， ρ 为分辨系数， $0 < \rho < 1$ ，一般取 $\rho=0.5$ 。

$$r_{ij} = \frac{\Delta_{\min} + \rho \Delta_{\max}}{\Delta_{ij} + \rho \Delta_{\max}} \quad (15)$$

表 4 藤茶药材质量评分排序
Table 4 Ranking of quality scores of vine tea

编号	D^+	D^-	C	排名	编号	D^+	D^-	C	排名
A1	0.291 9	0.166 3	0.363 0	13	C2	0.347 3	0.112 7	0.245 1	40
A2	0.342 4	0.106 9	0.238 0	43	C3	0.361 4	0.100 8	0.218 2	44
A3	0.341 9	0.108 0	0.240 0	42	C4	0.381 5	0.063 7	0.143 1	61
A4	0.309 8	0.185 0	0.373 9	11	C5	0.375 4	0.076 3	0.168 9	59
A5	0.282 1	0.196 1	0.410 1	6	C6	0.353 4	0.091 9	0.206 3	48
A6	0.354 5	0.090 8	0.204 0	51	C7	0.321 6	0.149 8	0.317 8	24
A7	0.296 3	0.159 6	0.350 1	18	C8	0.365 6	0.091 6	0.200 3	53
A8	0.298 2	0.133 6	0.309 4	26	C9	0.373 2	0.076 3	0.169 8	58
A9	0.332 3	0.110 0	0.248 8	38	C16	0.328 1	0.106 7	0.245 4	39
A10	0.352 3	0.090 5	0.204 4	50	C17	0.364 9	0.076 6	0.173 6	57
A11	0.313 2	0.166 9	0.347 6	19	D1	0.291 0	0.188 6	0.393 3	9
A12	0.281 4	0.171 7	0.378 9	10	D2	0.365 1	0.091 6	0.200 6	52
A13	0.289 1	0.158 2	0.353 7	15	D3	0.311 0	0.140 4	0.311 0	25
A14	0.295 5	0.160 3	0.351 8	16	D4	0.291 3	0.169 8	0.368 3	12
A15	0.312 9	0.123 9	0.283 8	32	D5	0.321 0	0.125 1	0.280 4	33
B1	0.213 7	0.302 4	0.585 9	1	D6	0.372 3	0.071 4	0.160 8	60
B2	0.338 1	0.115 7	0.254 9	37	D7	0.291 1	0.210 7	0.419 9	5
B5	0.349 0	0.095 3	0.214 6	45	D8	0.368 1	0.082 4	0.183 0	55
B6	0.298 8	0.161 5	0.350 9	17	E1	0.331 0	0.114 5	0.257 1	36
B9	0.308 8	0.161 8	0.343 8	20	E3	0.316 6	0.132 8	0.295 5	29
B10	0.340 8	0.091 8	0.212 2	46	F1	0.343 6	0.129 1	0.273 2	34
B11	0.363 6	0.089 6	0.197 8	54	F2	0.348 4	0.089 6	0.2045	49
B12	0.348 5	0.112 1	0.243 5	41	G1	0.340 4	0.170 0	0.333 0	21
B13	0.336 7	0.141 7	0.296 2	28	G2	0.316 7	0.127 7	0.287 4	30
B14	0.280 4	0.189 4	0.403 1	7	H1	0.241 1	0.258 1	0.517 0	3
B15	0.320 0	0.154 0	0.324 8	23	H2	0.293 5	0.191 5	0.394 8	8
B16	0.260 9	0.199 2	0.433 0	4	H3	0.267 0	0.286 4	0.517 5	2
B17	0.366 1	0.078 8	0.177 1	56	H4	0.304 8	0.135 8	0.308 2	27
B19	0.336 1	0.120 0	0.263 1	35	H5	0.290 7	0.161 9	0.357 8	14
B20	0.319 1	0.156 2	0.328 7	22	H6	0.332 8	0.132 0	0.283 9	31
C1	0.366 3	0.095 6	0.207 0	47					

采用算术平均法计算灰色关联度 r_j 。

$$r_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{ij} \quad (16)$$

依据公式计算各评价指标的灰色关联系数和灰色关联度，并对所得值大小进行排序，结果显示各指标所得值二氢杨梅素（0.750 1）>酸不溶灰分（0.720 3）>叶占比（0.705 4）>杨梅苷（0.695 9）>总灰分（0.689 2）>浸出物（0.665 9）>花旗松素（0.665 8）>破碎率（0.661 9）>杨梅素（0.659 2）>

水分（0.618 1）。本研究表明藤茶质量与二氢杨梅素、酸不溶性灰分、叶占比、杨梅苷、总灰分、浸出物、花旗松素、破碎率、杨梅素、水分指标密切度依次降低。

本课题组将一级含量测定规定为平均值 20%，优级和一级差距体现于外观性状。最低限度规定为 -20%，综合分析后，将藤茶分为 4 个等级，在符合规定的基础上，各等级的产地、外观性状、灰分、浸出物及二氢杨梅素、杨梅苷含量应符合下列要求，见表 5。

表 5 藤茶药材分级要点及产地举例

Table 5 Classification points and origin examples of rattan tea

分级	产地举例	外观性状	现代指标
优级	福建漳平、福建南靖、 湖南衡东	珠形或条形，形状规则、大小均一，叶片较完整，叶片破碎率 $\leq 15\%$ ；灰绿色或绿色，色泽均一，表面有“白霜”，无杂质，叶含量 $\geq 90\%$ ，有短柄，无木质茎；气清香，味微苦涩，回甘好	酸不溶性灰分 $\leq 0.5\%$ ；浸出物 $\geq 50\%$ ；二氢杨梅素 $\geq 30\%$ ； 杨梅苷 $\geq 0.35\%$
一级	福建漳平、湖南衡东、 湖南永顺、湖南永定、 江西大余、广西金秀	灰绿色、绿色或棕绿色，叶片较完整，叶片破碎率 $\leq 15\%$ ，表面有“白霜”，无杂质；叶含量 $\geq 90\%$ ，叶片破碎率 $\leq 15\%$ ，有短柄，无木质茎。气清香，味微苦涩。	酸不溶性灰分 $\leq 0.5\%$ ；浸出物 $\geq 50\%$ ；二氢杨梅素 $\geq 30\%$ ； 杨梅苷 $\geq 0.35\%$
二级	无要求	灰绿色、绿色或棕绿色，叶片破碎率 $\leq 15\%$ ，叶含量 $\geq 80\%$ ；气淡，味微苦涩	酸不溶性灰分 $\leq 0.7\%$ ；浸出物 $\geq 40\%$ ；二氢杨梅素 $\geq 25\%$ ； 杨梅苷 $\geq 0.30\%$
统货	无要求	灰绿色、绿色或棕绿色；叶含量 $\geq 70\%$ ，叶片破碎率 $\leq 15\%$ ；气淡，味微苦涩	酸不溶性灰分 $\leq 1\%$ ；浸出物 $\geq 35\%$ ；二氢杨梅素 $\geq 20\%$ ； 杨梅苷 $\geq 0.25\%$

3 讨论

本课题组通过走访广西、湖北、湖南等全国 8 个省份 19 个藤茶主产地收集和购买药材样品，发现不同产地藤茶质量参差不齐，价格浮动非常大，且藤茶仅收录于福建、湖南、广西 3 个地方药材标准，尚未建立国家统一的药材标准，且相关的质量控制方法研究和报道较少，缺乏统一的规格和等级评价标准。因此，本实验结合《76 种药材商品规格标准》、《中药材商品规格等级标准汇编》等相关标准，对藤茶药材进行了外观质量性状和内在品质指标的考察，通过熵权 TOPSIS 法和灰色关联度分析等方法，将该药材分为 4 个等级并制定了相关藤茶药材的等级标准。

本研究探讨了藤茶性状指标和内在化学成分品质的相关性，通过熵权 TOPSIS 法建立数学模型，对全国各产区收集到的 61 批藤茶综合质量排序。进而通过灰色关联度分析，计算指标关联系数、关联度以及根据关联度的大小对藤茶的 10 项评测指标进行排序。

以地上部分为药用部位的药材按照传统分级方法应以形状规则、均一，颜色为绿色或深绿色，色泽均一，含叶率高，叶破碎率低为优。研究结果表明，藤茶颜色与其主要活性成分二氢杨梅素含量显著相关，藤茶药材多经过揉捻等操作使叶片细胞壁破裂，促使其中的物质成分浸出，成品中二氢杨梅素裹附在叶身表面，形成“白霜”，药材整体呈灰绿

色或绿色。藤茶陈货由于二氢杨梅素为二氢黄酮醇类化合物，易常规放置容易被氧化，外观颜色转为棕绿色，影响藤茶的感官品质和内在功效。何桂霞等^[20]研究发现藤茶虽茎叶部分均可入药，但二氢杨梅素主要集中在叶片，相同季节叶中二氢杨梅素含量比茎中高 3~4 倍，因此含叶率对藤茶药材质量指标含量影响较大。由于藤茶本身皱缩易碎的原因，很多产地受加工技术、包装运输影响，导致藤茶叶片破碎率高，这就造成某些其本身质量指标含量较高，破碎率高对其含量影响不大，但是，从市场角度出发，本课题组认为药材作为商品进行流通，其外观性状属于其商品价值之一，因此在建立分级标准时，药材形状规则均一，叶片破碎率低也是需要考虑的一大指标。

现代研究表明，藤茶有效成分为黄酮类物质，依照传统经验可以初步预估其黄酮类含量的高低，但仍难以单靠外观形状对其进行分级。因此，本课题组认为应以传统性状指标分级为基础，结合现代分析技术手段，选择浸出物、酸不溶性灰分、二氢杨梅素和杨梅苷含量等藤茶主要活性指标做为辅助，综合分析，达到传统经验分级和现代科学内涵的客观判定的协调统一，真正实现藤茶药材的综合质量评价。依据藤茶药材等级划分，鼓励市场售卖优质优价的藤茶品种，保证其在全国市场规范化的流通，为藤茶药材的品质评价和质量控制提供参考，为其后期应用研发奠定基础。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴 (第二册: 补编) [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 23.
- [2] 范莉, 侯小龙, 王文清, 等. 指纹图谱结合一测多评模式在藤茶质量评价中的应用研究 [J]. 中草药, 2016, 47(22): 4076-4081.
- [3] Hou X L, Tong Q, Wang W Q, *et al.* Suppression of inflammatory responses by dihydromyricetin, a flavonoid from *Ampelopsis grossedentata*, via inhibiting the activation of NF- κ B and MAPK signaling pathways [J]. *J Nat Prod*, 2015, 78(7): 1689-1696.
- [4] 罗祖友, 陈根洪, 陈业, 等. 藤茶多糖抗肿瘤及免疫调节作用的研究 [J]. 食品科学, 2007, 28(8): 457-461.
- [5] Ye L Y, Wang H J, Duncan S E, *et al.* Antioxidant activities of Vine Tea (*Ampelopsis grossedentata*) extract and its major component dihydromyricetin in soybean oil and cooked ground beef [J]. *Food Chem*, 2015, 172: 416-422.
- [6] Zheng X J, Xiao H, Zeng Z, *et al.* Composition and serum antioxidation of the main flavonoids from fermented vine tea (*Ampelopsis grossedentata*) [J]. *J Funct Foods*, 2014, 9: 290-294.
- [7] 刘翠娥, 王海玉, 王亚东, 等. 藤茶辅助降血脂作用的研究 [J]. 食品科学, 2005, 26(11): 237-241.
- [8] 钟正贤, 陈学芬, 周桂芬, 等. 广西藤茶中杨梅树皮素降血糖的实验研究 [J]. 中国现代应用药学, 2003, 20(6): 466-468.
- [9] 阎莉, 卫智权, 郑作文, 等. 广西藤茶双氢杨梅树皮素对小鼠肝细胞凋亡的影响 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(16): 102-104.
- [10] 顾志荣, 王亚丽, 孙宇靖, 等. 熵权 TOPSIS 模型在甘肃产当归药材综合质量评价中的应用 [J]. 中药材, 2014, 37(9): 1549-1553.
- [11] 马天翔, 顾志荣, 许爱霞, 等. 基于 OPLS 结合熵权 TOPSIS 法对不同产地锁阳的鉴别与综合质量评价 [J]. 中草药, 2020, 51(12): 3284-3291.
- [12] 吴红伟, 李东辉, 张育贵, 等. 基于熵权 TOPSIS 模型对不同加工方式黄芪药材质量的综合评价 [J]. 中国药理学杂志, 2021, 56(16): 1325-1331.
- [13] 刘书斌, 张宏武, 冯晓莉, 等. 基于 AHP 法优化的熵权 TOPSIS 模型对不同产地黄花菜药材质量的综合评价 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(6): 168-174.
- [14] 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.
- [15] 周苏娟, 麦小梅, 赵斌, 等. TOPSIS 与灰色关联分析在不同产地炒茺蔚子质量评价中的应用 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2015, 21(15): 40-43.
- [16] 福建省中药材标准 [S]. 2006: 168.
- [17] 广西壮族自治区食品药品监督管理局. 广西壮族自治区壮药质量标准 [S]. 2008: 178.
- [18] 湖南省中药材标准 [S]. 2009: 319.
- [19] 石依珊. 特色民族药材藤茶质量评价及其袋泡茶工艺研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
- [20] 何桂霞, 裴刚, 杨伟丽, 等. HPLC 测定藤茶不同采收时期及不同部位的二氢杨梅素含量 [J]. 中成药, 2004, 26(3): 210-212.

[责任编辑 时圣明]