

中图分类号: R917; R927 文献标志码: A 文章编号: 1006-4931(2024)06-0082-06
doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2024.06.018



基于熵权法联合灰色关联度分析法的三七药材质量评价*

李秋叶, 李国祥, 韦继雯, 张容溶, 梁光会

(云南省文山壮族苗族自治州食品药品检验研究院, 云南 文山 663099)

摘要:目的 评价不同产地三七药材的质量。方法 选取云南省5个州/市的44批三七药材为样品,按2020年版《中国药典(四部)》通则项下方法测定水分、总灰分、酸不溶性灰分、醇溶性浸出物含量,采用高效液相色谱法测定三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g1} 、人参皂苷 R_{b1} 含量,并计算此3种皂苷(合称总皂苷)含量。采用熵权法计算各指标权重,采用灰色关联度分析法评价药材样品质量。结果 44批药材样品中上述8个指标的含量依次为5.13%~8.84%、2.11%~4.96%、0.10%~1.89%、20.18%~28.69%、0.80%~1.58%、2.82%~5.20%、2.79%~5.00%、6.54%~11.44%。醇溶性浸出物、三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{b1} 、人参皂苷 R_{g1} 及总皂苷的权重较大。44批药材样品的相对关联度为0.1637~0.7739。等级为I级至V级的药材样品分别有11批、14批、8批、8批、3批;红河哈尼族彝族自治州样品5种等级均有,文山壮族苗族自治州、昆明市和曲靖市样品均无V级,楚雄彝族自治州样品无I级。结论 所建立的质量评价方法能客观地评价不同产地三七药材的质量,为其质量研究提供了参考。

关键词:三七;熵权法;灰色关联度法;质量评价

Quality Evaluation of Notoginseng Radix et Rhizoma Based on Entropy Weight Method Combined with Grey Relation Analysis

LI Qiuye, LI Guoxiang, WEI Jiwen, ZHANG Rongrong, LIANG Guanghui

(Wenshan Institute for Food and Drug Control, Wenshan, Yunnan, China 663099)

Abstract: Objective To evaluate the quality of Notoginseng Radix et Rhizoma from different producing areas. **Methods** Forty-four batches of Notoginseng Radix et Rhizoma from five autonomous prefectures / cities in Yunnan Province were selected as the samples. The moisture, total ash, acid-insoluble ash and alcohol-soluble extract contents were determined based on the general principles of the *Chinese Pharmacopoeia* (2020 Edition, Volume IV). The notoginsenoside R_1 , ginsenoside R_{g1} and ginsenoside R_{b1} contents were determined by the high-performance liquid chromatography (HPLC) method, and the content of above three saponins (referred to as total saponins) was calculated. The weight of each indicator was calculated by the entropy weight method, and the quality of medicinal materials was evaluated by the grey relation analysis method. **Results** The contents of the above eight indicators in 44 batches of samples were in the range of 5.13% to 8.84%, 2.11% to 4.96%, 0.10% to 1.89%, 20.18% to 28.69%, 0.80% to 1.58%, 2.82% to 5.20%, 2.79% to 5.00%, 6.54% to 11.44% respectively. The weights of alcohol-soluble extract, notoginsenoside R_1 , ginsenoside R_{b1} , ginsenoside R_{g1} and total saponins were greater. The relative relation degree of 44 batches of medicinal material samples was in the range of 0.1637 to 0.7739. There were eleven, fourteen, eight, eight, three batches of samples with grades I, II, III, IV, V, respectively. The quality of samples in Honghe Hani and Yi Autonomous Prefecture was in the range of grades I to V; there was no sample with grade V in Wenshan Zhuang and Miao Autonomous Prefecture, Kunming City and Qujing City; and there was no sample with grade I in Chuxiong Yi Autonomous Prefecture. **Conclusion** The established quality evaluation method can objectively evaluate the quality of Notoginseng Radix et Rhizoma from different producing areas, which can provide a reference for its quality research.

Key words: Notoginseng Radix et Rhizoma; entropy weight method; grey relation analysis; quality evaluation

中药三七为五加科植物三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥根和根茎^[1],具有活血化瘀、消肿止痛等功效,民间常用于治疗跌打损伤,现代医学常用其防治心脑血管疾病^[2-3]。文山三七为地理标志产品^[4],近年来,随着社会需求的增加,三七药材种植区域已由道地产地文山壮族苗族自治州(简称文山州)扩展至邻近的红河哈尼族彝族自治州(简称红河州)、曲靖市、昆明市、楚雄彝族自治州(简称楚雄州)等地,四川、

贵州等地也开始引进栽培^[5-6]。三七作为典型的阴生草本植物,分布区域狭窄,生长状况易受地域、气候、土壤等因素的影响。2020年版《中国药典(一部)》收录的以三七药材为原料的提取物、成方制剂及单味制剂上百种。多项研究测定了不同产地三七药材中皂苷、重金属、营养成分等的含量^[7-12]。水分、总灰分、酸不溶性灰分等指标可反映三七药材在采收、加工、运输、储存、掺质等方面的质量控制水平。灰色关联度分析法作为多

*基金项目:云南省科技人才与平台计划项目[202005AF150076]。

第一作者:李秋叶,女,硕士,主管药师,研究方向为中药质量控制,(电子信箱)lqyb613@163.com。

因素的分析方法,可根据各批样品的相对关联度对药材质量排序^[13-14];熵权法可为灰色关联度法中各指标的权重客观赋值。本研究中以药典【检查】项水分、总灰分、酸不溶性灰分,【浸出物】项醇溶性浸出物,以及三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g1} 、人参皂苷 R_{b1} 含量和此3种皂苷(合称总皂苷)含量为检测指标,采用熵权法计算各指标权重,结合灰色关联度分析法综合评价不同地区三七药材的质量,以期为其质量评价提供参考。现报道如下。

1 仪器与试药

1.1 仪器

U3000型高效液相色谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司),配有紫外吸收检测器;MS205DU型电子分析天平(德国 Mettler Toledo 公司,精度为0.01 mg);XMTD-4000型电热恒温水浴锅(泰州市商华仪表有限公司);DHG-9101-2A型电热恒温干燥箱(扬州市三发电子有限公司);SX2-4-10型箱式电阻炉(上海雷韵试验仪器制造有限公司)。

1.2 试药

三七皂苷 R_1 对照品(批号为110745-201921,含量90.4%),人参皂苷 R_{g1} 对照品(批号为110703-202034,含量93.4%),人参皂苷 R_{b1} 对照品(批号为110704-202028,含量93.1%),均购于中国食品药品检定研究院;甲醇、乙腈均为色谱纯,乙醇为分析纯,水为超纯水。三七药材样品共44批,均为3年生、摘除花茎后采挖的春三七栽培品,来源于云南省不同种植基地,经我院闫倩玲主任中药师鉴定为正品。样品信息见表1。

2 方法与结果

2.1 药典【检查】项及【浸出物】项指标

取药材样品各适量,分别按2020年版《中国药典(四部)》通则项下0832水分测定法、2302灰分测定法、2201浸出物测定法进行检测。结果见表2。水分、总灰分、酸不溶性灰分、醇溶性浸出物含量分别为5.13%~8.84%、2.11%~4.96%、0.10%~1.89%、20.18%~28.69%。

2.2 含量测定

色谱条件:色谱柱为 Waters SunFire C₁₈柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相为乙腈(A)-水(B),梯度洗脱(0~12 min时20%A,12~60 min时20%A→36%A);流速为1.0 mL/min;检测波长为203 nm;柱温为25℃;进样量为10 μL。

溶液制备:分别称取三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g1} 、人参皂苷 R_{b1} 对照品各适量,精密称定,置同一容量瓶中,加75%甲醇溶解,制成质量浓度分别为0.101 3,0.410 7,0.421 3 mg/mL的混合对照品溶液。称取药材样品粉末(过4号筛)0.6 g,精密称定,加75%甲醇50 mL,过夜,水浴加热保持微沸2 h,放冷至室温,用75%甲醇补足

表1 药材样品信息

Tab. 1 Information of medicinal material samples

编号	产地	编号	产地
W1	文山州麻栗坡县大坪镇	H12	红河州蒙自市老寨苗族乡
W2	文山州文山市平坝镇	H13	红河州建水县普雄乡
W3	文山州马关县八寨镇	H14	红河州蒙自市冷泉镇
W4	文山州丘北县树皮彝族乡	H15	红河州蒙自市水田乡
W5	文山州广南县珠琳镇阿卡黑村	H16	红河州开远市通红甸乡
W6	文山州广南县莲城镇	H17	红河州建水县坡头乡石洞村
W7	文山州砚山县维摩乡	K1	昆明市寻甸县马街乡
W8	文山州广南县底圩乡普弄村	K2	昆明市寻甸县鸡街镇
W9	文山州文山市老回龙镇野龙村	K3	昆明市寻甸县甸沙镇
W10	文山州丘北县舍得乡	K4	昆明市寻甸县联合乡
W11	文山州砚山县蚌城乡	K5	昆明市石林县大可乡
H1	红河州蒙自市老寨苗族乡	K6	昆明市石林县石林街道
H2	红河州开远市羊街乡	Q1	曲靖市宣威市西泽乡
H3	红河州弥勒市西一镇	Q2	曲靖市罗平县雄壁镇
H4	红河州元阳县嘎娘乡	Q3	曲靖市富源县后所镇小冲村
H5	红河州蒙自市西北勒乡	Q4	曲靖市沾益县菱角乡新发村
H6	红河州屏边县新平乡扎带村	Q5	曲靖市陆良县大莫古镇
H7	红河州建水县坡头乡大箐村	Q6	曲靖市宣威市板桥镇永安社区
H8	红河州建水县岔科乡三龙村	C1	楚雄州禄丰市仁兴镇
H9	红河州蒙自市草坝镇	C2	楚雄州楚雄市新村镇
H10	红河州蒙自市鸣鹫镇	C3	楚雄州禄丰市碧城镇海孜营村
H11	红河州开远市碑格乡阿痴村	C4	楚雄州禄丰市金山镇

减失的质量,室温下4 000 r/min离心10 min,0.22 μm微孔滤膜滤过,取续滤液,即得供试品溶液。

方法学考察:按相关要求方法进行方法学考察。结果供试品溶液色谱中,在与混合对照品溶液色谱相应位置有吸收峰,详见图1。以三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g1} 和人参皂苷 R_{b1} 的质量浓度(X , μg/mL)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归,得回归方程分别为 $Y_1 = 0.058 46 X_1 - 0.210 5 (R^2 = 0.999 9)$ 、 $Y_2 = 0.065 45 X_2 - 0.697 4 (R^2 = 0.999 6)$ 、 $Y_3 = 0.046 83 X_3 + 0.369 8 (R^2 = 0.999 3)$ 。结果表明,3种成分质量浓度分别在20.26~253.25 μg/mL、82.14~1 026.80 μg/mL、84.26~1 053.20 μg/mL范围内与峰面积线性关系良好。精密度、稳定性、重复性试验结果的RSD均小于2.0%,表明仪器精密度良好,供试品溶液在室温放置24 h内基本稳定,方法重复性良好。平均加样回收率分别为100.84%,99.53%,98.87%,RSD分别为0.59%,0.78%,1.02%($n = 6$)。

样品含量测定:取药材样品各适量,按拟订方法制备供试品溶液,按拟订色谱条件项进样测定,平行2次,记录峰面积,按外标法计算样品中三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g1} 、人参皂苷 R_{b1} 及总皂苷含量。结果分别为

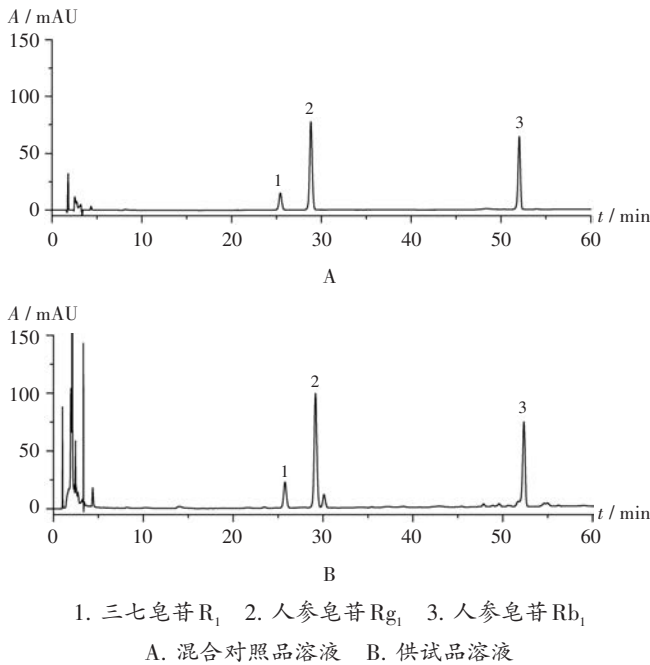


图1 高效液相色谱图
1. Notoginsenoside R_1 2. Ginsenoside R_{g_1} 3. Ginsenoside R_{b_1}
A. Mixed reference solution B. Test solution

Fig. 1 HPLC chromatograms

表2 药材样品各项指标含量测定结果(%, $n=3$)

Tab. 2 Results of content determination of various indicators in medicinal material samples (%, $n=3$)

编号	水分	总灰分	酸不溶 性灰分	醇溶性 浸出物	三七皂 苷 R_1	人参皂 苷 R_{g_1}	人参皂 苷 R_{b_1}	总皂苷	编号	水分	总灰分	酸不溶 性灰分	醇溶性 浸出物	三七皂 苷 R_1	人参皂 苷 R_{g_1}	人参皂 苷 R_{b_1}	总皂苷
W1	5.73	4.96	0.44	28.45	0.82	3.61	3.59	8.02	H12	5.30	3.58	0.16	25.19	1.21	4.38	3.64	9.23
W2	5.35	2.95	0.13	22.02	0.97	3.72	3.69	8.38	H13	7.37	3.55	0.92	20.99	1.30	3.91	3.55	8.76
W3	5.13	3.81	0.93	28.35	1.24	5.20	5.00	11.44	H14	6.04	2.85	0.21	24.49	1.33	4.19	4.09	9.61
W4	5.38	2.11	0.64	24.42	0.98	3.53	3.68	8.19	H15	6.21	2.87	0.22	23.85	1.30	3.48	4.04	8.82
W5	5.24	3.63	0.43	21.93	1.20	4.20	4.25	9.65	H16	6.95	3.40	0.30	24.99	1.42	4.26	3.41	9.09
W6	5.91	3.63	0.14	23.50	1.03	4.42	4.05	9.50	H17	5.76	3.61	0.14	26.12	1.14	3.76	3.16	8.06
W7	5.38	3.71	0.81	27.00	1.20	4.84	4.33	10.37	K1	6.09	3.22	0.15	22.60	0.94	3.49	2.85	7.28
W8	6.66	4.03	0.14	28.69	1.20	3.91	3.71	8.82	K2	5.56	2.56	0.10	24.76	1.25	3.89	3.82	8.96
W9	6.21	4.04	0.15	22.22	1.31	4.19	4.36	9.86	K3	5.53	2.53	0.10	26.88	1.23	4.05	3.91	9.19
W10	6.11	3.37	0.24	25.90	1.07	3.97	3.69	8.73	K4	6.83	2.56	0.12	22.02	1.05	3.16	3.29	7.50
W11	6.61	2.53	0.11	21.76	0.82	3.56	3.31	7.69	K5	6.73	3.27	0.20	20.18	1.08	3.53	2.96	7.57
H1	5.73	3.33	0.80	23.94	1.34	3.56	3.41	8.31	K6	6.21	3.46	0.60	24.08	1.30	4.22	3.74	9.26
H2	5.98	2.88	0.84	25.95	1.25	3.61	3.17	8.03	Q1	5.50	3.16	0.77	27.96	1.25	4.84	4.07	10.16
H3	5.25	3.22	0.44	22.74	1.23	4.64	4.03	9.90	Q2	5.73	2.98	0.34	23.25	1.33	3.57	3.41	8.32
H4	5.55	3.09	0.62	20.83	0.80	2.83	3.10	6.73	Q3	6.23	3.70	0.60	21.91	1.12	3.66	3.37	8.15
H5	5.33	3.40	0.14	22.80	1.18	4.05	3.77	9.00	Q4	6.51	3.44	1.89	21.30	1.14	3.55	3.25	7.94
H6	5.89	4.18	0.13	24.86	1.09	3.93	3.72	8.74	Q5	5.33	3.43	0.15	24.72	1.20	4.06	3.36	8.62
H7	5.62	3.85	0.81	26.76	1.19	4.28	4.14	9.61	Q6	6.28	3.39	0.26	21.55	1.08	3.61	3.19	7.87
H8	5.43	4.04	0.20	27.30	1.11	4.35	4.04	9.50	C1	5.64	3.41	0.29	23.88	1.17	4.64	3.97	9.78
H9	7.17	4.01	0.18	23.69	1.58	4.04	3.62	9.24	C2	8.84	3.78	0.13	23.76	0.96	2.88	3.18	7.02
H10	6.55	3.64	0.25	23.90	1.48	3.99	3.93	9.40	C3	6.00	4.02	0.19	22.75	1.07	3.71	3.39	8.17
H11	8.04	3.66	0.23	20.74	0.87	2.82	2.85	6.54	C4	6.22	3.78	0.13	24.15	0.93	3.55	2.79	7.27

0.80%~1.58%、2.82%~5.20%、2.79%~5.00%、6.54%~11.44%,详见表2。

2.3 数据分析

2.3.1 各地样品含量比较

采用SPSS 20.0统计学软件对不同地区药材样品的3种皂苷及总皂苷含量进行单因素方差分析(见表3)。结果显示,不同产地药材样品的三七皂苷 R_1 、人参皂苷 R_{g_1} 含量及总皂苷含量无显著差异($P>0.05$),人参皂苷 R_{b_1} 含量有显著差异($P<0.05$);不同地区药材样品的人参皂苷 R_{g_1} 、人参皂苷 R_{b_1} 含量及总皂苷含量排序均为文山州>红河州>曲靖市>昆明市>楚雄州;但文山州药材样品的三七皂苷 R_1 含量与其他地区相比较低。

2.3.2 权重

采用熵权法计算权重。设有 m 个研究样本,每个研究样本的评价指标有 n 项,形成评价单元序列 $\{X_{ij}\}$ 。其中, $i=1,2,3,\dots,m;j=1,2,3,\dots,n^{[15-17]}$ (本研究中 $m=44,n=8$;后文同)。

数据同向化处理:由于各指标量纲不一致,从三七药材质量评价角度分析,水分、总灰分、酸不溶性灰分属低优指标;其余指标属高优指标。分别按公式 $Y_{ij}=$

表3 各地药材样品含量比较($\bar{X} \pm s, \%$)

Tab. 3 Comparison of content determination of relevant components in samples from different areas ($\bar{X} \pm s, \%$)

待测成分	文山州 (n=11)	红河州 (n=17)	曲靖市 (n=6)	昆明市 (n=6)	楚雄州 (n=4)	F值	P值
三七皂苷R ₁	1.08±0.17	1.22±0.20	1.19±0.09	1.14±0.14	1.03±0.11	1.971	0.118
人参皂苷R _{g₁}	4.10±0.54	3.89±0.51	3.88±0.51	3.72±0.40	3.70±0.73	0.750	0.564
人参皂苷R _{b₁}	3.97±0.48	3.63±0.40	3.44±0.32	3.43±0.46	3.33±0.49	2.843	0.037
总皂苷	9.15±1.13	8.78±0.97	8.51±0.85	8.29±0.93	8.06±1.25	1.243	0.309

$[\max(X_i) - X_{ij}] / [\max(X_i) - \min(X_i)]$ 或 $[X_{ij} - \min(X_i)] / [\max(X_i) - \min(X_i)]$ 对2种指标进行同向化处理^[18]。其中, Y_{ij} 为同向化处理后数据, X_{ij} 为第*i*个样品第*j*个指标值。

各指标的信息熵:信息熵(E_j)是数据无序程度的度量,数据离散程度越高,熵值越小。按公式 $P_{ij} = Y_{ij} / \sum_{i=1}^m Y_{ij}$ 和 $E_j = - \sum_{i=1}^m P_{ij} \ln P_{ij} / \ln n$ 计算各指标的 E_j (若 $P_{ij} = 0$,定义 $\lim_{P_{ij} \rightarrow 0} P_{ij} \ln P_{ij} = 0$)。

各指标的权重:按公式 $W_i = (1 - E_j) / (j - \sum E_j)$ ^[19]计算各指标的权重(W_i),即灰色关联度分析中各指标

对应的分辨系数(ρ),见表4。结果显示,高优指标的权重均较大,低优指标的权重均较小,提示皂苷及醇溶性浸出物对三七药材质量评价结果的影响较大。

表4 三七药材各指标的信息熵及权重

Tab. 4 Information entropy and weight of various indicators of Notoginseng Radix et Rhizoma

指标	信息熵	权重	指标	信息熵	权重
水分	0.987 0	0.057 5	三七皂苷R ₁	0.964 6	0.157 2
总灰分	0.983 0	0.075 4	人参皂苷R _{g₁}	0.966 8	0.147 1
酸不溶性灰分	0.990 3	0.042 9	人参皂苷R _{b₁}	0.959 2	0.180 8
醇溶性浸出物	0.955 5	0.197 4	总皂苷	0.968 0	0.141 7

2.3.3 相对关联度计算

采用灰色关联度分析法计算相对关联度。统一各评价指标,将低优指标高优化(即倒数转换),再与其他指标形成评价单元序列 $\{X_{ik}\}$,其中, $i = 1, 2, 3, \cdots, m$; $k = 1, 2, 3, \cdots, n$ 。对数据 $\{X_{ik}\}$ 进行规格化处理后,计算各指标相对于最优、最差参考序列的关联系数(ρ 取值为 W_i)及最优、最差关联度,获得相对关联度(r_i),详见表5至表7^[20-21]。结果44批药材样品的相对关联度为0.163 7~0.773 9,提示不同产地三七药材质量有差异。

表5 相对于最优参考序列的药材样品关联系数

Tab. 5 Relation coefficient of medicinal material samples relative to the optimal reference sequence

编号	水分	灰分	酸不溶性灰分	醇溶性浸出物	三七皂苷R ₁	人参皂苷R _{g₁}	人参皂苷R _{b₁}	总皂苷	编号	水分	灰分	酸不溶性灰分	醇溶性浸出物	三七皂苷R ₁	人参皂苷R _{g₁}	人参皂苷R _{b₁}	总皂苷
W1	0.187 3	0.070 1	0.050 0	0.875 0	0.138 9	0.180 5	0.220 8	0.168 8	H12	0.429 3	0.095 4	0.097 8	0.324 3	0.248 9	0.299 2	0.227 1	0.239 1
W2	0.369 8	0.132 1	0.149 7	0.201 2	0.167 4	0.191 3	0.233 7	0.184 9	H13	0.073 6	0.096 5	0.043 6	0.179 1	0.304 5	0.213 5	0.216 0	0.205 8
W3	1.000 0	0.088 5	0.043 5	0.831 7	0.265 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	H14	0.138 1	0.143 0	0.072 0	0.285 7	0.329 1	0.257 4	0.305 1	0.275 1
W4	0.341 8	1.000 0	0.045 9	0.282 3	0.169 7	0.173 3	0.232 4	0.176 0	H15	0.121 9	0.140 6	0.069 3	0.257 7	0.304 5	0.169 1	0.293 9	0.209 5
W5	0.534 8	0.093 8	0.050 3	0.199 0	0.244 0	0.259 3	0.347 6	0.279 5	H16	0.084 4	0.102 5	0.057 4	0.312 3	0.433 9	0.271 4	0.200 8	0.228 1
W6	0.154 6	0.093 8	0.124 5	0.244 5	0.182 3	0.309 8	0.296 1	0.263 6	H17	0.180 8	0.094 4	0.124 5	0.395 3	0.217 9	0.195 6	0.178 4	0.170 4
W7	0.341 8	0.091 3	0.044 3	0.498 5	0.244 0	0.493 0	0.373 6	0.393 5	K1	0.132 8	0.111 6	0.108 6	0.216 2	0.160 8	0.169 9	0.156 7	0.143 0
W8	0.095 1	0.083 4	0.124 5	1.000 0	0.244 0	0.213 5	0.236 5	0.209 5	K2	0.237 8	0.197 7	1.000 0	0.299 4	0.270 9	0.210 9	0.253 0	0.218 7
W9	0.121 9	0.083 1	0.108 6	0.206 1	0.312 3	0.257 4	0.384 4	0.305 3	K3	0.250 2	0.207 0	1.000 0	0.481 4	0.259 4	0.233 4	0.268 2	0.235 8
W10	0.130 8	0.103 8	0.065 1	0.375 8	0.193 8	0.221 6	0.233 7	0.204 0	K4	0.088 4	0.197 7	0.196 0	0.201 2	0.187 9	0.146 5	0.189 4	0.149 8
W11	0.097 3	0.207 0	0.308 9	0.195 1	0.138 9	0.175 9	0.191 2	0.156 2	K5	0.092 2	0.091 0	0.075 2	0.164 9	0.196 9	0.173 3	0.163 8	0.152 1
H1	0.187 3	0.105 7	0.044 4	0.261 3	0.338 1	0.175 9	0.200 8	0.181 6	K6	0.121 9	0.099 9	0.046 5	0.267 1	0.304 5	0.263 2	0.240 8	0.241 6
H2	0.145 1	0.139 4	0.044 1	0.380 1	0.270 9	0.180 5	0.179 2	0.169 2	Q1	0.264 0	0.115 3	0.044 6	0.697 1	0.270 9	0.493 0	0.300 5	0.351 7
H3	0.513 6	0.111 6	0.050 0	0.220 2	0.259 4	0.384 7	0.291 7	0.310 8	Q2	0.187 3	0.129 2	0.054 4	0.235 9	0.329 1	0.176 8	0.200 8	0.182 0
H4	0.241 8	0.120 2	0.046 2	0.176 1	0.135 8	0.128 7	0.173 8	0.128 5	Q3	0.120 2	0.091 6	0.046 5	0.198 6	0.210 5	0.185 2	0.196 9	0.174 3
H5	0.391 4	0.102 5	0.124 5	0.221 9	0.234 6	0.233 4	0.245 2	0.221 5	Q4	0.102 2	0.100 8	0.041 1	0.185 2	0.217 9	0.175 0	0.185 9	0.165 5
H6	0.157 6	0.080 4	0.149 7	0.304 9	0.200 2	0.216 1	0.237 9	0.204 6	Q5	0.391 4	0.101 2	0.108 6	0.297 3	0.244 0	0.234 9	0.195 9	0.197 6
H7	0.216 8	0.087 5	0.044 3	0.465 4	0.239 2	0.275 6	0.317 2	0.275 1	Q6	0.116 4	0.102 9	0.061 9	0.190 5	0.196 9	0.180 5	0.180 8	0.162 8
H8	0.304 0	0.083 1	0.075 2	0.547 2	0.206 9	0.291 7	0.293 9	0.263 6	C1	0.210 7	0.102 0	0.058 4	0.258 8	0.230 2	0.384 7	0.279 5	0.294 9
H9	0.078 2	0.083 8	0.083 8	0.251 5	1.000 0	0.231 8	0.224 5	0.239 9	C2	0.054 4	0.089 3	0.149 7	0.254 1	0.165 1	0.131 1	0.180 0	0.135 8
H10	0.100 2	0.093 4	0.063 4	0.259 6	0.550 8	0.224 4	0.271 9	0.253 9	C3	0.142 7	0.083 6	0.079 0	0.220 5	0.193 8	0.190 3	0.198 8	0.175 1
H11	0.062 5	0.092 8	0.067 1	0.174 4	0.147 3	0.128 2	0.156 7	0.124 1	C4	0.121 0	0.089 3	0.149 7	0.270 1	0.158 7	0.175 0	0.153 1	0.142 7

表 6 相对于最差参考序列的药材样品关联系数

Tab. 6 Relation coefficient of medicinal material									samples relative to the worst reference sequence								
编号	水分	灰分	酸不溶 性灰分	醇溶性 浸出物	三七皂 苷 R_1	人参皂 苷 R_{g1}	人参皂 苷 R_{b1}	总皂苷	编号	水分	灰分	酸不溶 性灰分	醇溶性 浸出物	三七皂 苷 R_1	人参皂 苷 R_{g1}	人参皂 苷 R_{b1}	总皂苷
W1	0.071 2	1.000 0	0.189 0	0.168 8	0.859 8	0.307 1	0.333 1	0.319 3	H12	0.058 6	0.209 0	0.066 3	0.251 1	0.230 2	0.183 3	0.319 8	0.205 2
W2	0.059 9	0.130 0	0.053 7	0.477 3	0.419 0	0.280 1	0.307 5	0.274 0	H13	0.172 5	0.204 1	0.421 4	0.674 7	0.196 9	0.243 1	0.344 6	0.238 2
W3	0.054 4	0.252 3	0.426 6	0.170 5	0.217 9	0.128 2	0.153 1	0.124 1	H14	0.082 3	0.120 9	0.087 6	0.280 5	0.187 9	0.203 5	0.235 1	0.184 4
W4	0.060 7	0.070 1	0.282 2	0.283 8	0.405 2	0.330 3	0.309 8	0.296 2	H15	0.089 4	0.122 7	0.091 9	0.314 0	0.196 9	0.346 6	0.242 2	0.233 4
W5	0.057 1	0.217 5	0.184 4	0.489 8	0.234 6	0.202 4	0.214 9	0.182 5	H16	0.132 6	0.181 6	0.126 6	0.258 8	0.165 1	0.195 6	0.391 9	0.214 0
W6	0.077 4	0.217 5	0.057 9	0.336 0	0.347 7	0.179 5	0.240 8	0.190 0	H17	0.072 2	0.214 0	0.057 9	0.220 5	0.265 0	0.271 4	0.519 2	0.313 6
W7	0.060 7	0.232 1	0.365 5	0.197 6	0.234 6	0.147 7	0.206 0	0.153 5	K1	0.084 3	0.158 6	0.062 1	0.409 7	0.466 9	0.343 2	0.869 4	0.484 1
W8	0.112 7	0.306 2	0.057 9	0.164 9	0.234 6	0.243 1	0.302 8	0.233 4	K2	0.065 8	0.098 0	0.041 1	0.268 4	0.214 1	0.246 5	0.279 5	0.222 9
W9	0.089 4	0.309 0	0.062 1	0.451 6	0.193 8	0.203 5	0.202 9	0.173 0	K3	0.065 0	0.095 9	0.041 1	0.200 5	0.221 9	0.221 6	0.262 9	0.207 6
W10	0.085 1	0.177 5	0.100 5	0.227 0	0.312 3	0.233 4	0.307 5	0.240 7	K4	0.123 8	0.098 0	0.049 5	0.477 3	0.329 1	0.507 3	0.444 2	0.419 7
W11	0.109 7	0.095 9	0.045 3	0.515 3	0.859 8	0.321 2	0.434 5	0.376 5	K5	0.117 1	0.234 0	0.083 3	1.000 0	0.304 5	0.330 3	0.701 5	0.402 7
H1	0.071 2	0.172 2	0.360 5	0.308 8	0.185 0	0.321 2	0.391 9	0.281 8	K6	0.089 4	0.190 2	0.263 2	0.301 1	0.196 9	0.200 0	0.296 1	0.203 4
H2	0.080 0	0.123 6	0.380 5	0.225 5	0.214 1	0.307 1	0.512 6	0.317 9	Q1	0.064 1	0.151 7	0.345 5	0.177 6	0.214 1	0.147 7	0.237 9	0.160 9
H3	0.057 3	0.158 6	0.189 0	0.396 2	0.221 9	0.161 3	0.243 7	0.171 3	Q2	0.071 2	0.132 9	0.144 2	0.353 7	0.187 9	0.318 2	0.391 9	0.280 6
H4	0.065 6	0.144 0	0.272 7	0.721 0	1.000 0	0.972 2	0.563 1	0.785 1	Q3	0.090 3	0.230 2	0.263 2	0.492 6	0.277 0	0.294 2	0.407 9	0.301 3
H5	0.059 4	0.181 6	0.057 9	0.390 7	0.244 0	0.221 6	0.289 6	0.220 1	Q4	0.104 1	0.187 3	1.000 0	0.600 0	0.265 0	0.324 1	0.464 8	0.331 5
H6	0.076 7	0.353 1	0.053 7	0.264 1	0.297 2	0.239 8	0.300 5	0.239 9	Q5	0.059 4	0.185 9	0.062 1	0.270 1	0.234 6	0.220 2	0.412 1	0.250 3
H7	0.067 7	0.261 0	0.365 5	0.203 4	0.239 2	0.193 4	0.228 4	0.184 4	Q6	0.092 6	0.180 3	0.109 1	0.550 8	0.304 5	0.307 1	0.499 7	0.343 0
H8	0.062 1	0.309 0	0.083 3	0.190 9	0.283 4	0.186 2	0.242 2	0.190 0	C1	0.068 3	0.183 0	0.122 2	0.312 3	0.248 9	0.161 3	0.253 0	0.176 5
H9	0.151 5	0.300 6	0.074 8	0.323 7	0.135 8	0.223 0	0.325 0	0.204 6	C2	1.000 0	0.246 0	0.053 7	0.319 4	0.433 9	0.853 7	0.506 1	0.591 3
H10	0.106 3	0.219 3	0.104 8	0.311 1	0.152 8	0.230 3	0.259 5	0.195 3	C3	0.080 8	0.303 4	0.079 0	0.395 3	0.312 3	0.282 3	0.399 7	0.298 7
H11	0.294 7	0.222 8	0.096 2	0.750 0	0.636 6	1.000 0	0.869 4	1.000 0	C4	0.089 9	0.246 0	0.053 7	0.297 3	0.485 4	0.324 1	1.000 0	0.487 5

表 7 各地药材样品关联度

Tab. 7 Relation degree of medicinal material samples from different areas															
编号	最优关 联度	最差关 联度	相对关 联度	编号	最优关 联度	最差关 联度	相对关 联度	编号	最优关 联度	最差关 联度	相对关 联度	编号	最优关 联度	最差关 联度	相对关 联度
W1	0.236 4	0.406 0	0.368 0	H1	0.186 9	0.261 6	0.416 7	H12	0.245 1	0.190 4	0.562 8	K6	0.198 2	0.217 5	0.476 7
W2	0.203 8	0.250 2	0.448 9	H2	0.188 6	0.270 2	0.411 1	H13	0.166 6	0.311 9	0.348 1	Q1	0.317 1	0.187 4	0.628 5
W3	0.653 6	0.190 9	0.773 9	H3	0.267 7	0.199 9	0.572 5	H14	0.225 7	0.172 8	0.566 4	Q2	0.187 0	0.235 1	0.443 0
W4	0.302 7	0.254 8	0.543 0	H4	0.143 9	0.565 5	0.202 8	H15	0.195 8	0.204 6	0.489 0	Q3	0.153 0	0.294 6	0.341 8
W5	0.251 0	0.222 9	0.529 7	H5	0.221 9	0.208 1	0.516 0	H16	0.211 3	0.208 3	0.503 6	Q4	0.146 7	0.409 6	0.263 7
W6	0.208 6	0.205 8	0.503 4	H6	0.193 9	0.228 1	0.459 5	H17	0.194 7	0.241 7	0.446 1	Q5	0.221 4	0.211 8	0.511 0
W7	0.310 0	0.199 7	0.608 2	H7	0.240 1	0.217 9	0.524 3	K1	0.150 0	0.359 8	0.294 2	Q6	0.149 1	0.298 4	0.333 2
W8	0.275 8	0.207 0	0.571 3	H8	0.258 2	0.193 4	0.571 7	K2	0.336 1	0.179 6	0.651 8	C1	0.227 4	0.190 7	0.543 9
W9	0.222 4	0.210 7	0.513 5	H9	0.274 2	0.217 4	0.557 8	K3	0.366 9	0.164 6	0.690 4	C2	0.144 9	0.500 5	0.224 6
W10	0.191 1	0.210 5	0.475 8	H10	0.227 2	0.197 4	0.535 1	K4	0.169 6	0.306 1	0.356 5	C3	0.160 5	0.268 9	0.373 7
W11	0.183 8	0.344 8	0.347 8	H11	0.119 1	0.608 7	0.163 7	K5	0.138 7	0.396 7	0.259 0	C4	0.157 5	0.373 0	0.296 9

2.3.4 样品质量排序及等级

以 r_i 为样品质量综合测评排序的依据,并与 44 批三七药材总皂苷含量比较,结果见表 8。总皂苷含量排序与综合测评排序结果整体趋势相近,但存在一定差异,尤其是 W4, K2, K3, 排序的绝对差值为 14 ~ 16, 提

示除皂苷含量外,其他检测指标对药材样品质量也有影响,故仅以皂苷含量来评价三七药材质量有一定局限性。根据 r_i 划分等级 ($r_i \geq 0.55$, $0.45 \leq r_i < 0.55$, $0.35 \leq r_i < 0.45$, $0.25 \leq r_i < 0.35$, $r_i < 0.25$ 分别为 I 级、II 级、III 级、IV 级、V 级,其中 I 级质量最好)。结果 I 级

表8 各地药材样品质量排序及等级

Tab. 8 Quality ranking and grading of medicinal material samples from different areas

编号	排序		等级	编号	排序		等级	编号	排序		等级
	含量	综合测评			含量	综合测评			含量	综合测评	
W1	34	32	Ⅲ	H5	18	17	Ⅱ	K3	16	2	I
W2	26	26	Ⅲ	H6	23	25	Ⅱ	K4	39	33	Ⅲ
W3	1	1	I	H7	8	16	Ⅱ	K5	38	41	Ⅳ
W4	29	13	Ⅱ	H8	10	7	I	K6	13	23	Ⅱ
W5	7	15	Ⅱ	H9	14	11	I	Q1	3	4	I
W6	10	21	Ⅱ	H10	12	14	Ⅱ	Q2	27	28	Ⅲ
W7	2	5	I	H11	44	44	V	Q3	31	36	Ⅳ
W8	20	8	I	H12	15	10	I	Q4	35	40	Ⅳ
W9	5	18	Ⅱ	H13	22	34	Ⅳ	Q5	25	19	Ⅱ
W10	24	24	Ⅱ	H14	8	9	I	Q6	36	37	Ⅳ
W11	37	35	Ⅳ	H15	20	22	Ⅱ	C1	6	12	Ⅱ
H1	28	29	Ⅲ	H16	17	20	Ⅱ	C2	42	42	V
H2	33	30	Ⅲ	H17	32	27	Ⅲ	C3	30	31	Ⅲ
H3	4	6	I	K1	40	39	Ⅳ	C4	41	38	Ⅳ
H4	43	43	V	K2	19	3	I				

至V级药材样品分别有11批、14批、8批、8批、3批;红河州药材样品5种等级均有,文山州、昆明市和曲靖市均无V级,楚雄州无I级。

3 讨论

在检测总灰分、酸不溶性灰分时,需对药材样品进行炭化,该过程需缓慢加热,炭化温度过高时,易使局部产生大量气体,造成部分微粒及钾、钠、氯等元素散失,从而导致检测结果偏低。

预试验中考察了皂苷的提取溶剂,在其余条件相同的前提下,分别比较了50%、75%、100%甲醇提取的皂苷含量。结果显示,75%甲醇为提取溶剂时,皂苷含量最高,故选择75%甲醇。

熵权法是一种客观赋权法,能避免人为因素带来的偏差,所得权重系数可反映各指标对其质量评价的权重。本研究中采用熵权法结合灰色关联度分析法,通过相对关联度将三七药材的8个检测指标转化为1个综合指标,从而避免了仅以皂苷含量为评价指标的局限性。

文山州作为三七药材的道地产区,连作障碍限制了其在本地区的发展,故被迫向临近区域转移。本研究结果显示,云南其他产区的三七药材均符合2020年版《中国药典(一部)》要求,可为发展多地区种植三七药材提供参考。但由于各地区间地理环境、气候等有差异,故后续需引入多糖、氨基酸、黄酮、多种稀有皂苷、重金属、农药残留等检测指标,并结合多指标综合评价模式,从而全面评价不同地区三七药材的质量。

综上所述,本研究中所建立的质量评价方法能客

观地评价不同产地三七药材的质量,可为其质量研究提供参考。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(一部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 12.

[2] 王 婧. 高效液相色谱法同时测定沈阳红药胶囊中4种有效成分含量[J]. 中国药业, 2022, 31(4): 83-86.

[3] 王 楠, 万建波, 李铭源, 等. 三七治疗动脉粥样硬化的研究进展[J]. 中草药, 2008, 39(5): 787-790.

[4] GB/T 19086—2008, 地理标志产品 文山三七[S].

[5] 林 洁, 赵 致, 罗春丽, 等. 贵州引种三七的品质分析[J]. 时珍国医国药, 2020, 31(9): 2226-2228.

[6] 崔秀明, 黄璐琦, 郭兰萍, 等. 中国三七产业现状及发展对策[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(4): 553-557.

[7] 赵 静, 刘 勇, 张艾华, 等. 不同产地三七中重金属元素的含量测定及分析[J]. 中国中药杂志, 2014, 39(20): 4001-4006.

[8] 刘 格. 不同产地三七药材质量综合评价研究[D]. 北京: 北京中医药大学, 2021.

[9] 金正强, 代春艳, 崔秀明, 等. 不同产地三七地下部营养成分分析[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2020, 45(6): 111-118.

[10] 孙孔春, 吴乐艳, 侯雯清, 等. 云南省不同产地三七的成分分析[J]. 昆明医科大学学报, 2020, 41(1): 1-10.

[11] 杨国伟, 来国防, 刘 录. 云南不同地域三七中皂苷成分的比较研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2019, 28(6): 542-545.

[12] YANG ZZ, ZHU JQ, ZHANG H, et al. Investigating chemical features of *Panax notoginseng* based on integrating HPLC fingerprinting and determination of multiconstituents by single reference standard[J]. Journal of Ginseng Research, 2018, 42(3): 334-342.

[13] 林倩倩. 基于灰色关联度分析的荜澄茄药材质量评价[J]. 中国药业, 2023, 32(17): 71-75.

[14] 吕伟奇, 张 霖, 左智天, 等. 基于灰色关联度分析法的滇龙胆质量评价[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(13): 66-73.

[15] 崔日新, 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.

[16] 肖日传, 匡 艳, 张传平, 等. 基于熵权法和灰色关联度法的人参质量综合评价[J]. 中华中医药杂志, 2021, 36(7): 4243-4248.

[17] 李 莉, 常 欣, 陈志禹. 基于熵权法和灰色关联度法的川贝母质量评价研究[J]. 中药材, 2021, 44(2): 387-393.

[18] 李 运, 张 霖, 徐福荣, 等. 多指标决策分析TOPSIS对三七的质量评价研究[J]. 中草药, 2017, 48(22): 4764-4771.

[19] 李 珍, 乔向东, 杨 洋, 等. 熵权法结合灰色关联度法评价白芷饮片质量[J]. 中国现代应用药学, 2022, 39(1): 61-67.

[20] 刘付松, 李尧尧, 聂绪强, 等. 基于感官特征结合灰色关联度法评价积雪草质量[J]. 中国新药杂志, 2021, 30(20): 1881-1889.

[21] 王艳平, 崔永蕾, 黄 丽, 等. 基于灰色关联度法的枸杞子质量评价[J]. 中国现代中药, 2020, 22(11): 1851-1856.

(收稿日期: 2023-04-24; 修回日期: 2023-08-03)