

基于熵权法和灰色关联度法评价丁香饮片质量

吴良发, 赵雯, 刘敏, 万林春

江西省药品检验检测研究院/国家药品监督管理局中成药质量评价重点实验室/江西省药品与医疗器械质量工程技术研究中心(南昌 330029)

【摘要】目的 基于熵权法与灰色关联度法进行丁香饮片质量多指标综合评价研究。**方法** 测定 25 批不同产地的丁香饮片样品中 β -石竹烯、 α -石竹烯、丁香酚、乙酸丁香酚酯和挥发性醚浸出物 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, 构建丁香饮片质量评价模型。**结果** 25 批丁香饮片的乙酸丁香酚酯权重最大, 提示含量可能需要增加更有标示性的成分; 相对关联度值的范围为 0.164~0.739, 不同产地的丁香饮片质量存在一定差异, 质量排名前 3 的样品为 Q15、Q17、Q18, 产地均为马达加斯加, 表明该产地丁香饮片品质较优。**结论** 基于熵权法和灰色关联度法所建立的质量评价新模型可用于丁香饮片的质量评价, 熵权法赋权提高了灰色关联度法的可靠性及丁香饮片质量评价的科学性。

【关键词】 丁香饮片; 熵权法; 灰色关联度法; 质量评价

Quality evaluation of Flos Caryophylli slices by entropy weight and gray relative analysis method

Liang-Fa WU, Wen ZHAO, Min LIU, Lin-Chun WAN

Jiangxi Institute for Drug Control, NMPA Key Laboratory of Quality Evaluation of Traditional Chinese Patent Medicine, Jiangxi Province Engineering Research Center of Drug and Medical Device Quality, Nanchang 330029, China

Corresponding author: Lin-Chun WAN, Email: 425217982@qq.com

【Abstract】Objective The entropy weight method and grey relative analysis method were used to evaluate the quality of Flos Caryophylli slices by multiple indexes. **Methods** The content of β -caryophyllene, α -caryophyllene, eugenol, acetegenol and volatile ether extract in 25 batches of Flos Caryophylli slices from different areas was determined. Using grey relative analysis method, 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 content of acetegenol in 25 batches of Flos Caryophylli slices was the largest, which suggested that the content might need to increase more indicative ingredients. The relative correlation degree of each evaluation unit sequence was 0.164-0.739, which indicated that the quality of Flos Caryophylli slices from different areas were different. The top three samples were Q15, Q17 and Q18 by quality ranking,

DOI: 10.19960/j.issn.1005-0698.202308009

基金项目: 江西省药品监督管理局科研项目(2019JS14)

通信作者: 万林春, 副主任药师, 硕士研究生导师, Email: 425217982@qq.com

and the producing area was Madagascar, which indicated that the quality of Flos Caryophylli slices from this area is better. **Conclusion** The comprehensive quality evaluation of Flos Caryophylli slices can be effectively evaluated by the entropy weight method and grey relative analysis method. Entropy weight method improves the reliability of grey relative analysis method and the scientificity of quality evaluation of Flos Caryophylli slices.

【Keywords】 Flos Caryophylli slices; Entropy weight method; Grey relative analysis method; Quality evaluation

丁香为桃金娘科植物丁香 *Eugenia caryophyllata* Thunb. 的干燥花蕾, 始载于《南方草木状》, 名“鸡舌香”, 其花蕾以“丁子香”始载于《齐民要术》, 主产于印度尼西亚、马达加斯加等地, 为进口药材, 目前我国广东、广西、海南、云南等地有引种^[1]。丁香具温中降逆、补肾助阳功效, 用于脾胃虚寒、呃逆呕吐等症。丁香化学成分复杂, 主要含有挥发油、黄酮、有机酸等成分^[2], 其中挥发油是丁香的药用成分^[3], 主要含有丁香酚、乙酸丁香酚酯、 β -石竹烯、 α -石竹烯等成分^[4], 中国药典 2020 年版^[5]将丁香饮片中丁香酚含量作为主要质量控制指标, 但仅对丁香酚单一成分进行了控制, 难以反映丁香挥发性成分的整体质量。

灰色关联度分析法是一种多因素统计分析方法, 主要通过对样品中多指标原始数据进行处理, 计算各指标的相对关联度, 进行质量排序和整体评价; 选取的指标可以是化学成分, 也可以是外观量化指标、浸出物等。熵权法是一种客观赋权方法, 用来判断某个指标的离散程度, 熵值越小, 指标的离散程度越大, 该指标对综合评价的影响 (即权重) 就越大^[6-10]。近年来, 熵权法和灰色关联度法相结合的质量评价模型在中药领域有一定发展, 在羌活饮片^[6]、人参药材^[7]、黄精药材^[8]、川贝母药材^[9]、白芷饮片^[10]等中药材及饮片中已有相关报道, 结果表明熵权法赋权提高了灰色关联度法的可靠性及质量评价的科学性。因此, 本研究采用熵权法和灰色关联度法相结合的质量评价模型, 在中国药典 2020 年版规定的指标基础上, 增加 β -石竹烯、 α -石竹烯、乙酸丁香酚酯和挥发性醚浸出物含量测定, 对不同产地丁香饮片质量进行综合评价。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, 客观准确地反映各类信息, 突出差异大的指标, 避免 ρ 经验赋值的主观性和不确定性, 解

决丁香单一成分质量控制的片面性问题, 使评价结果更客观、全面、准确, 为中药质量评价提供一种新的研究思路。

1 仪器与试药

Agilent 6890N 气相色谱仪 (美国安捷伦公司), 包括 FID 检测器和自动进样器; BT25S 型十万分之一电子天平 (德国赛多利斯公司); ML204 型十万分之一电子天平 (瑞士梅特勒托利多公司); KQ-500E 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司); Milli-Q Direct6 型纯水器 (美国默克密里博公司)。

丁香酚对照品 (批号: 110725-201615, 含量 99.3%) 购于中国食品药品检定研究院; β -石竹烯对照品 (批号: 0001321406, 含量 98.5%) 购于美国 SIGMA 公司; α -石竹烯对照品 (批号: Z25M8H36799, 含量 93.0%)、乙酸丁香酚酯对照品 (批号: Z25M8H36798, 含量 98.0%) 均购于上海源叶生物科技有限公司; 试剂均为分析纯, 试验用水为超纯水。

本次收集 25 批次丁香饮片为 2017 年国家药品评价性抽验样品, 经江西省药品检验检测研究院万林春副主任中药师鉴定为桃金娘科植物丁香 *Eugenia caryophyllata* Thunb. 的干燥花蕾, 样品信息见表 1。

2 方法与结果

2.1 挥发性醚浸出物测定

按中国药典 2020 年版四部浸出物测定法 (通则 2201) 项下的挥发性醚浸出物测定法^[11]进行测定。

2.2 丁香酚、 β -石竹烯、 α -石竹烯、乙酸丁香酚酯含量测定

2.2.1 对照品溶液的制备

取丁香酚、 β -石竹烯、 α -石竹烯、乙

表1 丁香饮片产地信息

Table 1. Origin information of Flos caryophylli slices

编号	产地	批号	编号	产地	批号
Q1	海南	160901	Q14	广东	160325
Q2	印度尼西亚	16091302	Q15	马达加斯加	16050078
Q3	印度尼西亚	316040085	Q16	马达加斯加	161226-1
Q4	印度尼西亚	160804	Q17	马达加斯加	170118
Q5	贵州	160901	Q18	马达加斯加	161002
Q6	湖南	2016060104	Q19	云南	1610008
Q7	广西	160901	Q20	贵州	20160601
Q8	印度尼西亚	170516	Q21	福建	170301
Q9	印度尼西亚	160801	Q22	海南	1701101
Q10	印度尼西亚	160901	Q23	甘肃	131201
Q11	山西	170602	Q24	陕西	160701
Q12	印度尼西亚	16033001	Q25	马达加斯加	1704052S
Q13	山东	160906001			

酸丁香酚酯对照品适量，精密称定，加正己烷制成每 1 mL 含丁香酚 2.107 1 mg、 β -石竹烯 0.402 7 mg、 α -石竹烯 0.049 5 mg、乙酸丁香酚酯 0.434 7 mg 的混合溶液，即得^[12]。

2.2.2 供试品溶液的制备

取本品，粉碎成粉末（过二号筛），取约 0.3 g，精密称定，精密加入正己烷 20 mL，称定重量，超声处理（功率：500 W，频率：40 kHz）15 min，放冷，再称定质量，用正己烷补足减失的质量，摇匀，滤过，取续滤液，即得^[12]。

2.2.3 色谱条件

采用 FID 检测器，Agilent DB-WAX（30 m \times 0.32 mm，0.25 μ m）毛细管柱；载气 N_2 流速：25 mL \cdot min⁻¹， H_2 流速：30 mL \cdot min⁻¹，空气流速：300 mL \cdot min⁻¹；柱温：170 $^{\circ}$ C，进样口温度：280 $^{\circ}$ C，检测器温度：300 $^{\circ}$ C；进样量：1 μ L；分流比：10 : 1^[12]。在上述色谱条件下，混合对照品和丁香饮片供试品色谱图见图 1。

2.2.4 方法学验证

方法学研究表明， β -石竹烯、 α -石竹烯、丁香酚、乙酸丁香酚酯分别在 0.201 4~1.610 8，0.024 8~0.198 0，1.053 6~8.428 4，0.217 4~1.738 8 μ g 范围内呈良好的线性关系， r 分别为 0.999 1，0.999 4，0.999 3，0.999 7。样品溶液在 4 $^{\circ}$ C 条件下放置 24 h 稳定， RSD 分别为 1.5%，1.4%，1.9%，1.7%（ $n=8$ ）。方法精密度 RSD 分别为 1.3%，1.3%，1.3%，1.3%（ $n=6$ ）；重复性 RSD 分别为 2.0%，1.4%，1.7%，2.0%（ $n=6$ ）；平均加样回收率分别为 96.4%，98.3%，98.6%，98.5%， RSD 分别为 1.8%，1.7%，1.7%，1.9%（ $n=6$ ），均符合要求^[12]。

2.3 各指标成分测定结果

取 25 批不同产地丁香饮片样品，分别按“2.1”、“2.2”项方法测定挥发性醚浸出物、 β -石竹烯、 α -石竹烯、丁香酚和乙酸丁香酚酯含量，建立评价丁香饮片质量的灰色模式识别数据集，结果见表 2。

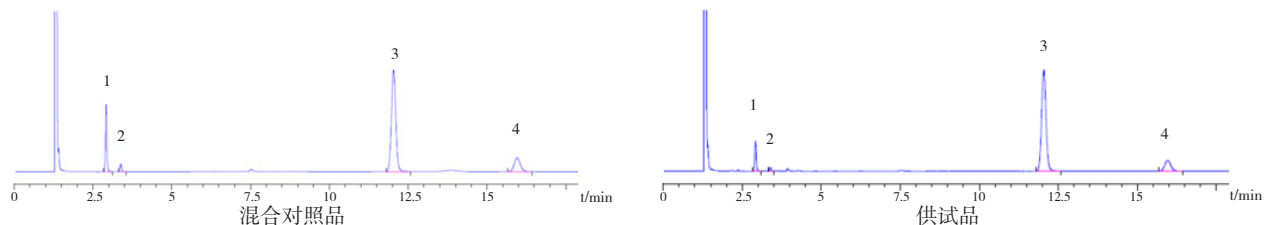


图1 HPLC色谱图

Figure 1. HPLC of chromatogram

注：1为 β -石竹烯；2为 α -石竹烯；3为丁香酚；4为乙酸丁香酚酯

表2 不同产地丁香样品测定结果 (%, n=3)

Table 2. Test results of flos caryophylli samples from different regions (% , n=3)

编号	β-石竹烯	α-石竹烯	丁香酚	乙酸丁香酚酯	挥发性醚浸出物
Q1	2.98	0.31	13.01	3.09	16.73
Q2	2.36	0.25	12.92	2.52	19.78
Q3	2.85	0.31	16.07	3.01	22.68
Q4	2.73	0.31	15.06	2.27	21.72
Q5	1.38	0.22	8.18	1.53	15.10
Q6	2.69	0.30	15.75	2.78	22.27
Q7	1.77	0.18	8.86	3.71	17.60
Q8	3.12	0.33	16.68	3.43	20.76
Q9	2.88	0.30	14.30	5.02	20.61
Q10	2.97	0.31	16.27	3.39	22.47
Q11	2.32	0.24	13.41	3.13	19.82
Q12	2.31	0.24	12.82	3.90	16.63
Q13	2.75	0.28	14.54	4.26	20.01
Q14	2.47	0.26	11.30	4.70	17.56
Q15	3.33	0.34	13.10	5.96	20.93
Q16	2.96	0.30	13.95	4.00	18.98
Q17	3.02	0.30	12.86	8.56	22.05
Q18	3.39	0.34	15.60	4.19	18.33
Q19	2.78	0.28	15.53	3.48	20.29
Q20	2.12	0.21	12.75	5.26	21.60
Q21	2.10	0.21	12.18	2.85	18.68
Q22	1.94	0.19	12.09	5.22	19.71
Q23	1.92	0.20	13.99	2.80	19.71
Q24	2.10	0.22	14.31	3.27	21.99
Q25	2.44	0.25	14.99	4.85	23.14

2.4 熵权法计算 ρ

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...m; j=1, 2, 3...n; 本研究中 m=25, n=5)

2.4.1 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:

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

式中, 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。

2.4.2 各指标信息熵的计算

根据信息论中信息熵的定义, 一组数据的信息熵 (E_j) 为:

$$E_j = -\ln(n)^{-1} \sum p_{ij} \ln p_{ij} \quad (2)$$

$$p_{ij} = Y_{ij} / \sum Y_{ij}, \text{ 若 } p_{ij} = 0, \text{ 则定义 } \ln p_{ij} = 0.$$

2.4.3 各指标权重的确定

根据信息熵的计算公式, 计算各个指标的信息熵为 E₁、E₂、E₃、...、E_j, 通过信息熵计算各指标的权重 (W_i), 计算结果见表 3。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。

$$W_i = (1 - E_i) / (k - \sum E_i) \quad (3)$$

式中, E_i 为样品第 i 个指标的信息熵。

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)
β-石竹烯	0.946 9	0.169 8
α-石竹烯	0.942 4	0.184 1
丁香酚	0.942 5	0.183 9
乙酸丁香酚酯	0.908 3	0.293 3
挥发性醚浸出物	0.947 2	0.168 9

2.5 灰色关联度法计算各指标的相对关联度

2.5.1 参考序列选择

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 $m=25, n=5$)。其中最优参考序列 $\{X_{sk}\}$ 的各项指标是 m 个样品对应指标的最大值，最差参考序列 $\{X_{tk}\}$ 的各项指标是 m 个样品对应指标的最小值^[13-16]。

2.5.2 原始数据规格化处理

由于各评价指标之间的量纲不一致，需对原始数据进行规格化处理： $Y_{ik}=X_{ik}/X_k$ 。式中， 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。将不同产地丁香数据集的原始数据进行规格化处理^[13-16]，计算结果见表 4。

2.5.3 计算关联系数

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 (4) 和公式 (5) 计算^[13-16]：

$$\xi k(s)=(\Delta\min+\rho\Delta\max)/(|Y_{ik}-Y_{tk}|+\rho\Delta\max) \quad (4)$$

$$\Delta\min=\min|Y_{ik}-Y_{sk}|, \Delta\max=\max|Y_{ik}-Y_{sk}|$$

$$\xi k(t)=(\Delta\min+\rho\Delta\max)/(|Y_{ik}-Y_{tk}|+\rho\Delta\max) \quad (5)$$

$$\Delta\min=\min|Y_{ik}-Y_{tk}|, \Delta\max=\max|Y_{ik}-Y_{tk}|$$

本试验 ρ 取值为“2.5.3”项下计算所得各指标关联系数，结果见表 5、表 6。

2.5.4 计算关联度

最优参考序列关联度 $r_{i(s)}$ 和最差参考序列关联度 $r_{i(t)}$ 分别按公式 (6) 和公式 (7) 计算^[13-16]：

$$r_{i(s)}=\sum\xi k(s)/n \quad (6)$$

$$r_{i(t)}=\sum\xi k(t)/n \quad (7)$$

表4 原始数据规格化处理结果

Table 4. Results of normalization of original data

编号	β -石竹烯	α -石竹烯	丁香酚	乙酸丁香酚酯	挥发性醚浸出物
Q1	1.169	1.148	0.955	0.794	0.838
Q2	0.925	0.926	0.949	0.648	0.990
Q3	1.118	1.148	1.180	0.774	1.136
Q4	1.071	1.148	1.106	0.584	1.088
Q5	0.541	0.815	0.601	0.393	0.756
Q6	1.055	1.111	1.156	0.715	1.115
Q7	0.694	0.667	0.651	0.954	0.881
Q8	1.224	1.222	1.225	0.882	1.040
Q9	1.129	1.111	1.050	1.290	1.032
Q10	1.165	1.148	1.195	0.871	1.125
Q11	0.910	0.889	0.985	0.805	0.992
Q12	0.906	0.889	0.941	1.003	0.833
Q13	1.078	1.037	1.068	1.095	1.002
Q14	0.969	0.963	0.830	1.208	0.879
Q15	1.306	1.259	0.962	1.532	1.048
Q16	1.161	1.111	1.024	1.028	0.950
Q17	1.184	1.111	0.944	2.201	1.104
Q18	1.329	1.259	1.145	1.077	0.918
Q19	1.090	1.037	1.140	0.895	1.016
Q20	0.831	0.778	0.936	1.352	1.082
Q21	0.824	0.778	0.894	0.733	0.935
Q22	0.761	0.704	0.888	1.342	0.987
Q23	0.753	0.741	1.027	0.720	0.987
Q24	0.824	0.815	1.051	0.841	1.101
Q25	0.957	0.926	1.101	1.247	1.159
最优	1.329	1.259	1.225	2.201	1.159
最差	0.541	0.667	0.601	0.393	0.756

表5 各评价单元相对于最优参考序列的关联系数

Table 5. Correlation coefficients of each evaluation unit with respect to optimal reference sequences

编号	β -石竹烯	α -石竹烯	丁香酚	乙酸丁香酚酯	挥发性醚浸出物
Q1	0.455	0.496	0.298	0.274	0.175
Q2	0.249	0.247	0.293	0.255	0.288
Q3	0.388	0.496	0.718	0.271	0.745
Q4	0.341	0.496	0.490	0.247	0.488
Q5	0.145	0.197	0.155	0.227	0.145
Q6	0.328	0.424	0.626	0.263	0.608
Q7	0.174	0.155	0.166	0.298	0.197
Q8	0.559	0.748	0.997	0.287	0.363
Q9	0.401	0.424	0.396	0.368	0.349
Q10	0.449	0.496	0.790	0.285	0.668
Q11	0.242	0.227	0.323	0.275	0.290
Q12	0.240	0.227	0.288	0.307	0.173
Q13	0.348	0.329	0.422	0.324	0.302
Q14	0.271	0.269	0.225	0.348	0.196
Q15	0.853	1.002	0.304	0.442	0.380
Q16	0.443	0.424	0.364	0.311	0.246
Q17	0.480	0.424	0.290	0.999	0.554
Q18	1.003	1.002	0.590	0.321	0.220
Q19	0.359	0.329	0.575	0.289	0.323
Q20	0.212	0.185	0.284	0.385	0.468
Q21	0.209	0.185	0.258	0.265	0.233
Q22	0.191	0.164	0.254	0.382	0.284
Q23	0.188	0.174	0.367	0.264	0.284
Q24	0.209	0.197	0.397	0.280	0.541
Q25	0.264	0.247	0.480	0.357	0.996

表6 各评价单元相对于最差参考序列的关联系数

Table 6. Correlation coefficients of each evaluation unit with respect to worst reference sequences

编号	β -石竹烯	α -石竹烯	丁香酚	乙酸丁香酚酯	挥发性醚浸出物
Q1	0.176	0.185	0.245	0.569	0.454
Q2	0.258	0.296	0.248	0.675	0.225
Q3	0.188	0.185	0.165	0.582	0.152
Q4	0.202	0.185	0.185	0.736	0.170
Q5	0.999	0.424	1.004	0.999	0.998
Q6	0.207	0.197	0.171	0.622	0.159
Q7	0.466	1.003	0.699	0.486	0.352
Q8	0.164	0.164	0.155	0.520	0.194
Q9	0.185	0.197	0.204	0.371	0.198
Q10	0.177	0.185	0.162	0.526	0.156
Q11	0.266	0.329	0.230	0.563	0.223
Q12	0.268	0.329	0.252	0.465	0.470
Q13	0.199	0.228	0.197	0.430	0.217
Q14	0.238	0.269	0.334	0.394	0.356

续表6

编号	β -石竹烯	α -石竹烯	丁香酚	乙酸丁香酚酯	挥发性醚浸出物
Q15	0.149	0.155	0.241	0.318	0.189
Q16	0.178	0.197	0.213	0.455	0.259
Q17	0.172	0.197	0.251	0.227	0.164
Q18	0.145	0.155	0.174	0.437	0.296
Q19	0.196	0.228	0.175	0.514	0.207
Q20	0.315	0.496	0.255	0.356	0.173
Q21	0.321	0.496	0.281	0.610	0.275
Q22	0.378	0.748	0.286	0.358	0.228
Q23	0.387	0.596	0.212	0.619	0.228
Q24	0.321	0.424	0.203	0.542	0.165
Q25	0.243	0.296	0.187	0.383	0.145

2.5.5 计算相对关联度及质量排序

相对关联度 r_i 与最优参考序列关联度 $r_{i(s)}$ 和最差参考序列关联度 $r_{i(t)}$ 密切相关, 计算公式如下^[13-16]:

$$r_i = r_{i(s)} / [r_{i(s)} + r_{i(t)}] \quad (8)$$

以中国药典 2020 年版规定的丁香酚含量测定、熵权法与灰色关联度法综合测评分别对丁香饮片质量进行排名比较, 结果见表 7。

表7 不同产地丁香样品相对关联度及质量排序

Table 7. Relative correlation degree and quality ranking of flos caryophylli samples from different regions

编号	最优关联度	最差关联度	相对关联度	综合测评排序	含量排序
Q1	0.340	0.326	0.510	14	16
Q2	0.266	0.341	0.439	19	17
Q3	0.523	0.255	0.673	6	3
Q4	0.412	0.296	0.583	11	7
Q5	0.174	0.885	0.164	25	25
Q6	0.450	0.271	0.624	9	4
Q7	0.198	0.601	0.248	24	24
Q8	0.591	0.239	0.712	4	1
Q9	0.388	0.231	0.627	8	11
Q10	0.538	0.241	0.691	5	2
Q11	0.272	0.322	0.457	17	14
Q12	0.247	0.357	0.409	20	19
Q13	0.345	0.254	0.576	13	9
Q14	0.262	0.318	0.451	18	23
Q15	0.596	0.210	0.739	1	15
Q16	0.358	0.260	0.579	12	13
Q17	0.550	0.202	0.731	2	18
Q18	0.627	0.241	0.722	3	5
Q19	0.375	0.264	0.587	10	6
Q20	0.307	0.319	0.490	16	20
Q21	0.230	0.397	0.367	23	21
Q22	0.255	0.400	0.389	21	22
Q23	0.255	0.408	0.385	22	12
Q24	0.325	0.331	0.495	15	10
Q25	0.469	0.251	0.651	7	8

3 讨论

本研究建立了结合熵权法赋值和灰色关联度法综合分析丁香饮片质量的新评价模型,将多指标数据通过相对关联度进行综合排序,相对关联度值越大,表明丁香饮片质量评价越高。由表 7 可见,丁香饮片相对关联度在 0.164~0.739 之间,并且进口丁香质量排名靠前,说明不同产地的丁香饮片的质量存在一定差异,进口丁香品质整体上优于国产丁香,该方法能客观全面地反映其内在质量。其中 Q15、Q17、Q18 号样品质量排在前 3 名,说明产于马达加斯加的丁香品质较优,Q5、Q7 号样品质量排在最后 2 名,其丁香酚含量不符合中国药典 2020 年版要求(不少于 11.0%),说明评价结果与中国药典 2020 年版评价结果一致,但可更细致区分质量差异。

以往灰色关联度质量评价模型中,各指标的 ρ 值缺少量化计算方法,指标数量 ≥ 4 时,一般沿用文献方法取经验值 $0.5^{[12-15]}$,各指标的权重相同,不能体现各指标对整体质量的影响,质量评价结果不够真实客观。因此本研究依据熵权法对各指标 ρ 值分别进行客观赋值区分后,所建立的灰色关联度质量评价模型与仅用中国药典 2020 年版规定丁香饮片项下的丁香酚含量的排序结果相比,整体变动较小,少量批次表现出差异。如 Q15、Q17 号样品,分析原因为这两个样品中乙酸丁香酚酯含量较大,根据熵权法赋值得到的各指标 ρ 值出现不同后,依据各指标计算所得相对关联度出现增大。由表 3 可知,乙酸丁香酚酯权重最大,说明其对丁香饮片的质量影响最大,其次为 α -石竹烯和丁香酚,表明中国药典 2020 年版中所规定的丁香酚含量是其质量评价的重要指标,但可能不是最佳指标,并且未考虑其他含量测定指标的影响,质量评价不够全面客观。因此,中国药典含量测定项可增加乙酸丁香酚酯等具有代表性的成分,灰色关联度法综合各指标使质量评价更全面,熵权法赋值区分不同指标的影响,提高了丁香饮片质量评价的可靠性和科学性。

参考文献

1 周志强,万林春,许妍,等.丁香掺杂染色问题及检测方法研究[J].中国药事,2018,32(10):1336-1341.[Zhou ZQ, Wan LC, Xu Y, et al. On the problem of adulteration

dyeing in *Flos caryophylli* and its detection method[J]. Chinese Pharmaceutical Affairs, 2018, 32(10): 1336-1341.] DOI: 10.16153/j.1002-7777.2018.10.005.

2 孟佳敏,江汉美,卢金清,等.丁香高效液相指纹图谱研究[J].中国药师,2018,21(10):1762-1765,1775.[Meng JM, Jiang HM, Lu JQ, et al. Study on the HPLC fingerprint of *Caryophylli flos*[J]. China Pharmacist, 2018, 21(10): 1762-1765, 1775.] DOI: 10.3969/j.issn.1008-049X.2018.10.014.

3 范晓良,阮伟峰,方瑞华,等.丁香配方颗粒中挥发油的测定及其质量控制[J].中国药师,2019,22(2):332-335.[Fan XL, Ruan WF, Fang RH, et al. Determination and quality control of the volatile oil in caryophylli Flos Formula granule[J]. China Pharmacist, 2019, 22(2): 332-335.] DOI: 10.3969/j.issn.1008-049X.2019.02.037.

4 曾琼瑶,张文静,张昱,等.丁香油超高压提取工艺的优化及其抗肿瘤研究[J].华西药学杂志,2020,35(3):303-308.[Zeng QY, Zhang WJ, Zhang Y, et al. Optimization of the extraction process of clove oil from clove buds and its antitumor activity[J]. West China Journal of Pharmaceutical Sciences, 2020, 35(3): 303-308.] DOI: 10.13375/j.cnki.wcjps.2020.03.015.

5 中国药典 2020 年版.一部[S].2020:4.

6 崔曰新,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.[Cui YX, Zhang JZ, Wang SY, et al. Quality evaluation of *Notopterygii Rhizoma* et Radix slices by entropy weight and gray relative analysis method[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2019, 50(23): 5724-5730.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.23.012.

7 肖日传,匡艳辉,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.[Xiao RC, Kuang YH, Zhang CP, et al. Comprehensive quality evaluation of *Panax ginseng* by entropy weight and grey incidence degree method[J]. China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy, 2021, 36(7): 4243-4248.] <http://qikan.cqvip.com/Qikan/Article/Detail?id=7105287266>.

8 冯治国,赵祺,朱强,等.基于熵权法和灰色关联分析法评价安徽省不同产地黄精药材质量[J].中草药,2021,52(12):3689-3695.[Feng ZG, Zhao Q, Zhu Q, et al. Quality evaluation of *Polygonati Rhizoma* from different

- producing areas in Anhui province by entropy weight and grey correlation degree analysis method[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2021, 52(12): 3689–3695.] DOI: 10.7501/j.issn.0253–2670.2021.12.027.
- 9 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): 388–394. [Li L, Chang X, Chen ZY. Study on quality evaluation of Fritillaria based on entropy weight method and grey relational degree method[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2021, 44(2): 388–394.] DOI: 10.13863/j.issn1001–4454.2021.02.025.
- 10 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. [Li Z, Qiao XD, Yang Y, et al. Quality evaluation of angelicae dahuricae radix decoction pieces by entropy weight and gray relative analysis method[J]. Chinese Journal Modern Application Pharmacy, 2022, 39(1): 61–67.] DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007–7693.2022.01.010.
- 11 中国药典 2020 年版. 四部 [S]. 2020: 232.
- 12 刘敏, 赵雯, 万林春. 一测多评法在丁香 4 个成分检测中的应用研究 [J]. 药品评价, 2022, 19(20): 1238–1242. [Liu M, Zhao W, Wan LC. Quantitative analysis of four components in *Caryophylli flos* by QAMS method[J]. Drug Evaluation, 2022, 19(20): 1238–1242.] DOI: 10.19939/j.cnki.1672–2809.2022.20.06.
- 13 龚雨虹, 罗光明, 张风波, 等. 基于灰色关联度法评价栀子药材质量 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(13): 74–79. [Gong YH, Luo GM, Zhang FB, et al. Quality evaluation of gardeniae fructus by grey incidence degree method[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2017, 23(13): 74–79.] DOI: 10.13422/j.cnki.syfjx.2017130074.
- 14 任琦, 刘良玉, 付辉政, 等. 灰色关联度法评价麸炒白术质量 [J]. 中国现代中药, 2020, 22(5): 767–771. [Ren Q, Liu LY, Fu HZ, et al. Quality evaluation of bran fried atractylodis macrocephalae rhizoma by grey incidence degree method[J]. Modern Chinese Medicine, 2020, 22(5): 767–771.] DOI: 10.13313/j.issn.1673–4890.20190520001.
- 15 王斌, 林钦贤, 梁伟龙, 等. 灰色关联度分析法评价半枝莲药材质量 [J]. 中医药信息, 2021, 38(5): 6–10. [Wang B, Lin QX, Liang WL, et al. Quality evaluation of scutellaria barbata d.don by gray relation analysis[J]. Information of Traditional Chinese Medicine, 2021, 38(5): 6–10.] DOI: 10.19656/j.cnki.1002–2406.210502.
- 16 林钦贤, 梁伟龙, 王斌, 等. 基于灰色关联分析法评价广藿香药材质量 [J]. 安徽农业科学, 2020, 48(2): 213–218, 263. [Lin QX, Liang WL, Wang B, et al. Quality evaluation of pogostemon cablin by grey correlation degree analysis method[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2020, 48(2): 213–218, 263.] DOI: 10.3969/j.issn.0517–6611.2020.02.062.

收稿日期: 2022 年 10 月 14 日 修回日期: 2023 年 03 月 21 日
本文编辑: 周璐敏 钟巧妮