

# 当归药材安全性的灰色关联度评价

顾志荣<sup>1,2</sup>, 陈晖<sup>2</sup>, 王亚丽<sup>1,2\*</sup>, 孙宇靖<sup>2</sup>, 丁军霞<sup>1,2</sup>, 张亚亚<sup>1,2</sup>

(1. 甘肃中医学院药学院, 兰州 730000; 2. 甘肃中医学院当归研究所, 兰州 730000)

**[摘要]** **目的:**建立当归药材安全性的灰色关联度模型并进行安全性评价。**方法:**测定不同产地当归药材中总灰分、酸不溶性灰分以及铅、镉、砷、汞、铜5种有害重金属元素含量,以定义的相对关联度为测度,采用DPS V 7.0.5统计软件构建当归药材安全性的灰色关联度评价模型。**结果:**各评价单元序列的相对关联度在0.380 5~0.600 0,相对关联度<0.500 0的样本共有25批,这些样本的安全性较好,主要是甘肃岷县、渭源县、漳县以及云南所产的当归样本;相对关联度排名在前25名的样本中,甘肃岷县产有9批,甘肃渭源县产有3批,甘肃漳县产有3批,云南产有4批,分别占各自产地样本总数的90.0%, 50.0%, 60.0%, 100%;通过该模型得到的结论与当归药材的道地性内涵相一致。**结论:**该方法及模型可推广应用于当归药材的安全性评价。

**[关键词]** 当归; 安全性评价; 灰色关联度法

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)17-0060-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014170060

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140715.1335.012.html>

**[网络出版时间]** 2014-07-15 13:35

## Safety Evaluation of Angelicae Sinensis Radix by Grey Incidence Degree Method

GU Zhi-rong<sup>1,2</sup>, CHEN Hui<sup>2</sup>, WANG Ya-li<sup>1,2\*</sup>, SUN Yu-jing<sup>2</sup>, DIND Jun-xia<sup>1,2</sup>, ZHANG Ya-ya<sup>1,2</sup>

(1. College of Pharmacy, Gansu University of Traditional Chinese Medicine (TCM), Lanzhou 730000, China;

2. Institute of Angelica sinensis, Gansu University of TCM, Lanzhou 730000, China)

**[Abstract]** **Objective:** The study was conducted to establish the method of degree incidence and to evaluate the safety of Angelicae Sinensis Radix from different habitats. **Method:** The contents of total ash, acid insoluble ash, Pb, Cd, As, Hg, and Cu in Angelicae Sinensis Radix were determined. The grey model was established by DPS V7.0.5 statistical software via the measurement of relative incidence degree. **Result:** The relative incidence degrees of all evaluation items were between 0.380 5-0.600 0; totally the relative incidence degrees from 25 batches of Angelicae Sinensis Radix were less than 0.500 0, which had better safety, including 9 batches from Min County, Gansu Province, 3 batches from Weiyuan County, Gansu Province, 3 batches from Zhang County, Gansu Province, and 4 batches from Yunnan Province, accounting for 90.0%, 50.0%, 60.0%, and 100% of the total number of their samples, respectively. The results based on the established model showed that the evaluation results were consistent with the genuineness meaning of Angelicae Sinensis Radix. **Conclusion:** This method and model can be well used to evaluate the safety of Angelicae Sinensis Radix.

**[Key words]** Angelicae Sinensis Radix; safety evaluation; grey incidence degree method

**[收稿日期]** 20140224(024)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(30960037);甘肃省发改委战略新兴产业和产业技术研究与开发专项(2011)

**[第一作者]** 顾志荣,在读硕士,从事中药成分分析和质量控制研究,Tel:13519311935,E-mail:sanxincao92@sina.com

**[通讯作者]** \*王亚丽,博士,教授,博士生导师,从事中药分析和化学计量学研究,Tel:0931-8765470,E-mail:cnwy11166@hotmail.com

当归道地产区为甘肃岷县、漳县、渭源等地,云南、湖北等地亦有栽培<sup>[1]</sup>。2010年版《中国药典》规定的铅(Pb)、镉(Cd)、砷(As)、汞(Hg)、铜(Cu)等5种有害重金属元素在当归中全部含有<sup>[2]</sup>,但历版《中国药典》当归项下并未对其限量作出规定<sup>[1]</sup>。此外当归药材含有一定量的无机盐,其外部也往往黏附有泥土、砂石等无机杂质,会直接影响其安全性。目前,中药安全性评价主要以传统的限量规定为主,但难以对不同产地中药进行综合、科学的评判。灰色关联分析主要研究系统模型不明确、运行机制不清楚以及行为信息不完全系统的建模、预测及控制等问题,其“灰色思维”与中医药理论特点相契合<sup>[3]</sup>。本实验测定13个不同产地共42批当归药材中总灰分、酸不溶性灰分以及Pb, Cd, As, Hg, Cu等重金属元素的含量,构建当归药材安全性评价的灰色关联度模型,为中药当归的安全性评价提供新的思路。

## 1 材料

**1.1 仪器与试剂** NexION 300X型电感耦合等离子体质谱仪(美国Perkin-Elmer公司), MK-III型光纤压力自控密闭微波消解系统(上海新科公司); HNO<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>均为优级纯,超纯水(自制); Pb, Cd, As, Hg, Cu标准储备溶液,购于国家标准物质研究中心(批号6031); 芹菜标准物质(批号GBW 09607),购于中国地球物理地球化学勘察研究所。

**1.2 药材** 42批当归样本,于2012年10月下旬采集于甘肃及云南各主产区,经甘肃中医学院药学院晋玲教授鉴定为伞形科植物当归的根 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels。样本信息见表1。

表1 当归样本信息表

产地	编号	产地	编号
甘肃岷县	S <sub>1</sub> ~ S <sub>10</sub>	甘肃康乐县	S <sub>34</sub> ~ S <sub>35</sub>
甘肃渭源县	S <sub>11</sub> ~ S <sub>16</sub>	甘肃临潭县	S <sub>36</sub> ~ S <sub>38</sub>
甘肃漳县	S <sub>17</sub> ~ S <sub>21</sub>	云南沾益县	S <sub>39</sub>
甘肃宕昌县	S <sub>22</sub> ~ S <sub>26</sub>	云南德钦县	S <sub>40</sub>
甘肃临洮县	S <sub>27</sub> ~ S <sub>28</sub>	云南玉龙县	S <sub>41</sub>
甘肃和政县	S <sub>29</sub> ~ S <sub>31</sub>	云南鹤庆县	S <sub>42</sub>
甘肃卓尼县	S <sub>32</sub> ~ S <sub>33</sub>		

**1.3 数据来源** 本研究中,当归药材总灰分、酸不溶性灰分含量按照2010年版《中国药典》一部附录IX K总灰分测定法及酸不溶性灰分测定法<sup>[1]</sup>测定; Pb, Cd, As, Hg, Cu(μg·g<sup>-1</sup>)含量按照2010年版《中国药典》一部附录IX B项下的电感耦合等离子体质谱法<sup>[1]</sup>测定。数据见表2。

## 2 灰色关联分析的基本原理

**2.1 参考序列的选择**<sup>[4]</sup> 设有n个样品,每个样品有m个评价指标,则组成一个评价单元序列,记为: {X<sub>ik</sub>} (i=1, 2, 3, …, n; k=1, 2, 3, …, m); 本研究中n=42, m=7。设最优参考序列的各项指标是n个样品对应指标的最大值,记为{X<sub>sk</sub>} = max (1 ≤ i ≤ n) {X<sub>ik</sub>} ,最差参考序列的各项指标是n个样品对应指标的最小值,记为{X<sub>tk</sub>} = min (1 ≤ i ≤ n) {X<sub>ik</sub>}。

**2.2 原始数据变换**<sup>[5]</sup> 若原始数据纲量不统一,则需进行变换处理。以均值化变换最常用,见公式(1):

$$Y_{ik} = X_{ik} / X_k \quad (1)$$

式中, Y<sub>ik</sub>为规格化数据, X<sub>ik</sub>为原数据, X<sub>k</sub>为第n个样品的第k个指标的均值。

**2.3 计算关联系数**<sup>[3]</sup> 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(2)和公式(3)计算:

$$\xi_{k(s)}^i = \frac{\Delta_{min} + \rho \Delta_{max}}{|Y_{ik} - Y_{sk}| + \rho \Delta_{max}} \quad (2)$$

式中, Δ<sub>min</sub> = min |Y<sub>ik</sub> - Y<sub>sk</sub>|, Δ<sub>max</sub> = max |Y<sub>ik</sub> - Y<sub>sk</sub>| (i=1, 2, …, n; k=1, 2, …, m)。

$$\xi_{k(t)}^i = \frac{\Delta'_{min} + \rho \Delta'_{max}}{|Y_{ik} - Y_{tk}| + \rho \Delta'_{max}} \quad (3)$$

式中, Δ'<sub>min</sub> = min |Y<sub>ik</sub> - Y<sub>tk</sub>|, Δ'<sub>max</sub> = max |Y<sub>ik</sub> - Y<sub>tk</sub>| (i=1, 2, …, n; k=1, 2, …, m), ρ (0 < ρ < 1)称为分辨系数,其值越大分辨能力越强,一般取ρ=0.5即可满足分辨率要求。

**2.4 计算关联度**<sup>[4]</sup> 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(4)和公式(5)计算:

$$r_{i(s)} = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \xi_{k(s)}^i \quad (4)$$

$$r_{i(t)} = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \xi_{k(t)}^i \quad (5)$$

**2.5 计算相对关联度**<sup>[4]</sup> 最佳评价单元是该评价单元与最优参考序列关联程度最大而同时与最差参考序列的关联程度最小者,由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<sub>i</sub>定义为公式(6):

$$r_i = \frac{r_{i(s)}}{r_{i(s)} + r_{i(t)}} \quad (6)$$

式中, i=1, 2, …, n。

## 3 当归药材安全性灰色关联度模型的建立

**3.1 样品数据集的建立** 以不同产地当归药材中与安全性相关的7种成分含量为对象,建立评价当归药材安全性的灰色关联度模式识别数据集。见表2。

表 2 当归药材中与安全性相关的成分含量

评价 单元 序列	项目							评价 单元 序列	项目						
	总灰分 /%	酸不溶 性灰分 /%	Pb / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	As / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cu / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$		总灰分 /%	酸不溶 性灰分 /%	Pb / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	As / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cu / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
S <sub>1</sub>	6.32	0.72	1.08	0.014	0.68	0.004	6.98	S <sub>24</sub>	6.19	1.02	1.00	0.036	0.78	0.001	1.00
S <sub>2</sub>	6.55	1.27	1.14	0.031	0.86	0.001	1.14	S <sub>25</sub>	6.84	0.92	1.27	0.034	0.66	0.004	4.78
S <sub>3</sub>	6.46	1.23	2.10	0.041	0.77	0.003	10.03	S <sub>26</sub>	6.86	1.94	0.76	0.040	0.65	0.002	8.96
S <sub>4</sub>	6.26	0.62	1.35	0.039	0.60	0.003	8.89	S <sub>27</sub>	5.78	0.92	1.26	0.025	0.63	0.003	0.59
S <sub>5</sub>	6.47	1.62	1.87	0.026	0.85	0.004	8.39	S <sub>28</sub>	5.81	0.94	1.25	0.027	0.62	0.003	0.60
S <sub>6</sub>	6.39	0.96	2.47	0.066	1.58	0.002	8.87	S <sub>29</sub>	5.90	0.67	1.87	0.034	0.48	0.005	9.85
S <sub>7</sub>	6.44	1.01	1.87	0.027	0.84	0.001	8.30	S <sub>30</sub>	5.93	0.44	0.85	0.038	0.36	0.017	0.85
S <sub>8</sub>	4.62	0.68	1.38	0.064	0.41	0.001	1.38	S <sub>31</sub>	5.29	0.94	3.31	0.035	0.42	0.001	7.09
S <sub>9</sub>	5.91	0.91	0.23	0.019	0.33	-	0.23	S <sub>32</sub>	7.92	1.98	1.11	0.019	0.33	0.001	7.89
S <sub>10</sub>	6.92	1.65	1.12	0.018	0.46	0.061	9.23	S <sub>33</sub>	7.97	1.91	0.93	0.018	0.28	-	6.90
S <sub>11</sub>	6.47	0.74	0.47	0.017	0.73	0.005	0.47	S <sub>34</sub>	6.18	1.23	2.08	0.220	1.28	0.011	2.08
S <sub>12</sub>	6.75	0.88	0.89	0.037	0.72	-	7.83	S <sub>35</sub>	6.36	1.01	0.84	0.041	0.42	0.019	0.84
S <sub>13</sub>	6.51	1.02	0.38	0.017	0.55	0.002	0.38	S <sub>36</sub>	6.62	0.72	0.81	0.012	0.66	0.002	0.81
S <sub>14</sub>	6.62	0.83	0.46	0.024	0.42	0.009	0.46	S <sub>37</sub>	5.82	0.61	0.72	0.013	0.37	0.010	0.72
S <sub>15</sub>	6.47	0.82	0.32	0.013	0.60	-	0.32	S <sub>38</sub>	6.70	0.78	1.29	0.020	0.27	-	6.78
S <sub>16</sub>	5.98	1.43	1.27	0.035	0.62	0.002	8.36	S <sub>39</sub>	5.19	0.74	0.45	0.031	0.35	0.002	0.45
S <sub>17</sub>	6.78	0.83	0.93	0.038	0.56	-	6.49	S <sub>40</sub>	5.71	0.81	0.45	0.025	0.57	0.004	0.45
S <sub>18</sub>	6.29	0.82	0.75	0.017	0.45	0.004	8.71	S <sub>41</sub>	4.82	0.62	0.64	0.121	0.25	0.002	12.05
S <sub>19</sub>	6.01	0.91	1.59	0.029	0.52	0.003	6.59	S <sub>42</sub>	5.31	0.67	0.55	0.040	0.87	0.001	0.55
S <sub>20</sub>	5.38	0.75	0.34	0.016	0.37	0.004	0.34	均值	6.15	0.99	1.10	0.035	0.59	0.005	4.59
S <sub>21</sub>	5.91	0.81	0.50	0.014	0.43	-	6.31	最优参考序列	7.97	1.98	3.31	0.220	1.58	0.061	12.05
S <sub>22</sub>	4.19	1.43	0.42	0.007	0.35	0.002	0.42	最差参考序列	4.19	0.44	0.23	0.007	0.25	0.000	0.23
S <sub>23</sub>	5.27	0.69	2.03	0.037	0.63	0.001	9.40								

注“-”：表示含量低于检出限，计算时以 0 计。

**3.2 DPS 软件建模的操作设置** 使用 DPS V 7.0.5 软件中的“灰色关联分析”工具箱进行操作，“数据序列转换方式”选择“均值化”，“母序列”设为 0，“是否令  $\Delta_{min}$  为 0”选择“No”，“分辨系数”设为 0.5。

**3.3 模型建立** 根据软件运行结果，当归样品相对于最优、最差参考序列的关联系数  $\xi_{k(s)}^i, \xi_{k(t)}^i$  以及关联度  $r_{i(s)}, r_{i(t)}$  结果见表 3~4。

**3.4 安全性评价结果** 由 2.5 项可知，相对关联度  $r_i$  越大，表示该评价单元与最优参考序列的关联程度越大，同时与最差参考序列的关联程度越小，因此根据各评价单元  $r_i$  的大小，可对所有评价单元进行优劣排序。因为最优参考序列是当归药材中与安全性相关的成分含量的最大值，因此这些成分的含量

越高，其安全性越差，即各评价单元的安全性排序与其  $r_i$  值的大小正好相反。结果见表 5。可知，各评价单元序列的相对关联度在 0.3805~0.6000，相对关联度  $< 0.5000$  的样本共有 25 批，这些样本的安全性较好，主要是甘肃岷县、渭源县、漳县以及云南所产的当归样本。相对关联度排名在前 25 名的样本中，甘肃岷县产有 9 批，甘肃渭源县产有 3 批，甘肃漳县产有 3 批，云南产有 4 批，分别占各自产地样本总数的 90.0%，50.0%，60.0%，100%。

#### 4 讨论

灰色关联度评价适宜于系统信息量较少，而涉及的因素较多，且这些因素往往相互影响、相互制约问题的研究。本研究中，当归药材总灰分中包含酸

表3 评价单元序列相对于最优参考序列的关联系数与关联度

评价单元序列	项目							关联度	评价单元序列	项目							关联度
	总灰分/%	酸不溶性灰分/%	Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	As/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cu/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			总灰分/%	酸不溶性灰分/%	Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	As/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cu/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
S <sub>1</sub>	0.79	0.62	0.47	0.38	0.61	0.58	0.48	0.56	S <sub>22</sub>	0.92	0.59	0.42	0.36	0.28	0.35	0.42	0.48
S <sub>2</sub>	0.73	0.28	0.52	0.24	0.53	0.38	0.70	0.48	S <sub>23</sub>	0.82	0.69	0.62	0.43	0.57	0.63	0.64	0.63
S <sub>3</sub>	1.00	0.39	0.68	0.38	0.62	0.77	0.38	0.60	S <sub>24</sub>	1.00	0.65	0.38	0.61	0.78	0.84	0.91	0.74
S <sub>4</sub>	0.91	0.56	0.57	0.51	0.37	0.60	0.46	0.57	S <sub>25</sub>	0.98	0.72	0.42	0.51	0.66	0.82	0.69	0.69
S <sub>5</sub>	0.59	0.55	0.35	0.39	0.51	0.85	0.29	0.50	S <sub>26</sub>	0.95	0.48	0.72	0.39	0.65	0.39	0.65	0.60
S <sub>6</sub>	0.89	0.65	0.21	0.59	0.33	0.64	0.35	0.52	S <sub>27</sub>	0.93	0.52	0.59	0.61	0.63	0.54	0.38	0.60
S <sub>7</sub>	0.81	0.51	0.93	0.49	0.58	0.84	0.37	0.65	S <sub>28</sub>	1.00	0.71	0.53	0.68	0.62	0.35	0.64	0.65
S <sub>8</sub>	1.00	0.49	0.62	0.29	0.41	0.41	0.53	0.54	S <sub>29</sub>	0.92	0.81	0.34	0.63	0.48	0.40	0.64	0.60
S <sub>9</sub>	0.89	0.41	0.45	0.37	0.37	0.33	0.64	0.49	S <sub>30</sub>	0.89	0.87	0.85	0.71	0.36	0.51	0.85	0.72
S <sub>10</sub>	0.72	0.35	0.82	0.31	0.61	0.46	0.37	0.52	S <sub>31</sub>	0.93	0.91	0.62	0.71	0.42	0.40	0.39	0.63
S <sub>11</sub>	0.92	0.39	0.37	0.33	0.39	0.73	0.28	0.49	S <sub>32</sub>	0.98	0.72	0.39	0.91	0.33	0.50	0.68	0.64
S <sub>12</sub>	0.72	0.41	0.39	0.43	0.72	0.72	0.38	0.54	S <sub>33</sub>	1.00	0.53	0.33	0.34	0.28	0.34	0.63	0.49
S <sub>13</sub>	0.93	0.57	0.72	0.34	0.69	0.55	0.49	0.61	S <sub>34</sub>	0.97	0.74	0.30	0.66	0.31	0.94	0.54	0.64
S <sub>14</sub>	0.92	0.83	0.49	0.33	0.88	0.42	0.68	0.65	S <sub>35</sub>	0.91	0.88	0.48	0.67	0.42	1.00	0.34	0.67
S <sub>15</sub>	0.88	0.62	0.62	0.51	0.91	0.60	0.39	0.65	S <sub>36</sub>	1.00	0.56	0.62	0.38	0.66	0.46	0.33	0.57
S <sub>16</sub>	0.63	0.51	0.54	0.61	0.33	0.62	0.29	0.50	S <sub>37</sub>	1.00	0.54	1.00	0.51	0.37	0.76	0.72	0.70
S <sub>17</sub>	0.82	0.57	0.48	0.34	0.51	0.56	0.68	0.57	S <sub>38</sub>	0.69	0.62	0.93	0.53	0.27	0.67	0.37	0.58
S <sub>18</sub>	0.89	0.53	0.43	0.51	0.69	0.45	0.40	0.56	S <sub>39</sub>	0.85	0.74	0.32	0.33	0.35	0.81	0.45	0.55
S <sub>19</sub>	0.95	1.00	0.34	0.34	0.54	0.52	0.68	0.63	S <sub>40</sub>	0.69	0.42	0.49	0.51	0.57	0.38	0.36	0.49
S <sub>20</sub>	0.83	0.38	0.67	0.29	0.29	0.37	0.33	0.45	S <sub>41</sub>	0.72	0.32	0.87	0.29	0.25	0.32	0.26	0.43
S <sub>21</sub>	1.00	0.49	0.50	0.34	0.63	0.43	0.39	0.54	S <sub>42</sub>	0.89	0.67	0.55	0.57	0.56	0.38	0.55	0.60

表4 评价单元序列相对于最差参考序列的关联系数与关联度

评价单元序列	项目							关联度	评价单元序列	项目							关联度
	总灰分/%	酸不溶性灰分/%	Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	As/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cu/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			总灰分/%	酸不溶性灰分/%	Pb/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	As/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cu/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
S <sub>1</sub>	1.00	0.62	0.67	0.47	0.48	0.94	0.67	0.69	S <sub>13</sub>	0.70	0.61	0.81	0.45	0.35	0.42	0.61	0.57
S <sub>2</sub>	0.97	0.98	0.34	0.67	0.61	0.57	0.81	0.71	S <sub>14</sub>	0.94	0.75	0.62	0.94	0.68	0.36	0.37	0.67
S <sub>3</sub>	0.94	0.65	0.74	0.88	0.55	0.64	0.35	0.68	S <sub>15</sub>	0.84	0.13	0.65	0.45	0.37	0.45	0.37	0.47
S <sub>4</sub>	0.91	0.71	0.61	0.83	0.84	0.65	0.56	0.73	S <sub>16</sub>	0.66	0.55	0.69	0.58	0.46	0.34	0.71	0.57
S <sub>5</sub>	1.00	0.79	0.65	0.84	0.31	0.64	0.59	0.69	S <sub>17</sub>	0.69	0.72	0.94	0.47	0.94	0.25	0.56	0.65
S <sub>6</sub>	1.00	0.64	0.61	0.71	0.35	0.51	0.63	0.64	S <sub>18</sub>	0.68	0.25	0.35	0.74	0.42	0.37	0.96	0.54
S <sub>7</sub>	0.91	0.32	0.84	0.35	0.75	0.67	0.38	0.60	S <sub>19</sub>	0.61	0.36	0.03	0.94	0.65	0.48	0.39	0.49
S <sub>8</sub>	0.84	0.61	0.36	0.64	0.63	0.49	0.36	0.67	S <sub>20</sub>	0.57	0.61	0.37	0.45	0.25	0.94	0.65	0.55
S <sub>9</sub>	0.67	0.62	0.36	0.84	0.48	0.75	0.61	0.62	S <sub>21</sub>	1.00	0.75	0.69	0.75	0.41	0.71	0.37	0.67
S <sub>10</sub>	1.00	0.62	0.53	0.37	0.54	0.33	0.84	0.60	S <sub>22</sub>	0.62	0.79	0.51	0.25	0.46	0.62	0.31	0.51
S <sub>11</sub>	0.35	0.92	0.62	0.69	0.52	0.35	0.64	0.59	S <sub>23</sub>	0.64	0.40	0.35	0.13	0.55	0.36	0.75	0.45
S <sub>12</sub>	0.53	0.38	0.36	0.68	0.26	0.95	0.54	0.53	S <sub>24</sub>	0.40	0.45	0.71	0.75	0.76	0.31	0.65	0.58

续表 4

评价单元 序列	项目							关 联 度	评价单元 序列	项目							关 联 度
	总灰分 /%	酸不溶 性灰分 /%	Pb / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	As / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cu / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			总灰分 /%	酸不溶 性灰分 /%	Pb / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cd / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	As / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Hg / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Cu / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	
S <sub>25</sub>	0.69	0.61	0.43	0.24	0.65	0.37	0.25	0.46	S <sub>34</sub>	0.89	0.43	0.75	0.57	0.72	0.31	0.64	0.62
S <sub>26</sub>	0.67	0.35	0.84	0.52	0.48	0.16	0.33	0.48	S <sub>35</sub>	1.00	0.51	0.88	0.32	0.80	0.56	0.76	0.69
S <sub>27</sub>	0.46	0.39	0.96	0.75	0.55	0.69	0.46	0.61	S <sub>36</sub>	0.76	1.00	0.25	0.75	0.51	0.76	0.70	0.67
S <sub>28</sub>	0.62	0.36	0.58	0.21	0.94	0.36	0.32	0.49	S <sub>37</sub>	0.68	0.59	0.84	0.65	0.70	0.15	0.51	0.59
S <sub>29</sub>	0.48	0.75	0.41	0.47	0.46	0.35	0.42	0.48	S <sub>38</sub>	0.65	0.51	0.85	0.25	0.80	0.59	0.46	0.59
S <sub>30</sub>	1.00	0.38	0.25	0.59	0.73	0.42	0.36	0.53	S <sub>39</sub>	1.00	0.73	0.51	0.64	0.47	0.92	0.42	0.67
S <sub>31</sub>	0.46	0.65	0.61	0.95	0.66	0.35	0.57	0.60	S <sub>40</sub>	0.69	0.51	0.56	0.69	0.54	0.43	0.89	0.62
S <sub>32</sub>	0.68	0.54	0.26	0.61	0.76	0.41	0.75	0.57	S <sub>41</sub>	0.95	0.82	0.37	0.64	0.84	0.69	0.61	0.70
S <sub>33</sub>	1.00	0.66	0.21	0.46	0.67	0.26	0.34	0.51	S <sub>42</sub>	0.89	0.60	0.67	0.75	0.57	0.84	0.69	0.72

表 5 当归药材安全性的相对关联度及排序

评价单元 序列	相对 关联度	安全性 排序	评价单元 序列	相对 关联度	安全性 排序	评价单元 序列	相对 关联度	安全性 排序	评价单元 序列	相对 关联度	安全性 排序	评价单元 序列	相对 关联度	安全性 排序
S <sub>1</sub>	0.448 0	9	S <sub>10</sub>	0.464 3	16	S <sub>19</sub>	0.562 5	37	S <sub>27</sub>	0.495 9	25	S <sub>35</sub>	0.492 6	23
S <sub>2</sub>	0.403 4	2	S <sub>11</sub>	0.453 7	13	S <sub>20</sub>	0.450 0	11	S <sub>28</sub>	0.570 2	38	S <sub>36</sub>	0.459 7	15
S <sub>3</sub>	0.468 8	19	S <sub>12</sub>	0.504 7	26	S <sub>21</sub>	0.446 3	7	S <sub>29</sub>	0.555 6	35	S <sub>37</sub>	0.542 6	33
S <sub>4</sub>	0.438 5	4	S <sub>13</sub>	0.516 9	30	S <sub>22</sub>	0.484 8	20	S <sub>30</sub>	0.576 0	39	S <sub>38</sub>	0.495 7	24
S <sub>5</sub>	0.420 2	3	S <sub>14</sub>	0.492 4	22	S <sub>23</sub>	0.583 3	41	S <sub>31</sub>	0.512 2	29	S <sub>39</sub>	0.450 8	12
S <sub>6</sub>	0.448 3	10	S <sub>15</sub>	0.580 4	40	S <sub>24</sub>	0.560 6	36	S <sub>32</sub>	0.528 9	32	S <sub>40</sub>	0.441 4	5
S <sub>7</sub>	0.520 0	31	S <sub>16</sub>	0.467 3	18	S <sub>25</sub>	0.600 0	42	S <sub>33</sub>	0.490 0	21	S <sub>41</sub>	0.380 5	1
S <sub>8</sub>	0.446 3	8	S <sub>17</sub>	0.467 2	17	S <sub>26</sub>	0.555 6	34	S <sub>34</sub>	0.507 9	27	S <sub>42</sub>	0.454 5	14
S <sub>9</sub>	0.441 4	6	S <sub>18</sub>	0.509 1	28									

不溶性灰分,而总灰分、酸不溶性灰分包含重金属元素<sup>[7]</sup>,符合灰色关联度评价的特点。此外,灰色关联度模型本身对数据容量和概率分布没有严格要求,只需较少的原始数据,便可充分利用已知数据去探索体系中的规律性,且此模型具有既包含已知信息,又包含未知信息的特点,因此更适于含有复杂化学成分的中药安全性评价和质量控制<sup>[7]</sup>。由所建模型可知,不同产地当归药材的安全性排序与当归药材的道地性内涵基本一致,可见以总灰分、酸不溶性灰分及重金属元素为指标建立的灰色关联度模型应用于当归药材的安全性评价效果令人满意。但也应该注意,中药安全性与农药残留、有害重金属、有害微生物以及毒性成分等众多因素有关,本文所选安全性评价指标尚不够全面,后续相关研究正在开展。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S].

北京:中国医药科技出版社, 2010:124, 附录 48, 53.  
[2] 张宇. 不同产地当归中金属微量元素的比较研究[J]. 天津药学, 2011, 22(5):17.  
[3] 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):128.  
[4] 李峰, 张振秋, 李可强, 等. 基于灰色关联分析的全蝎、蜈蚣药材商品质量评价研究[J]. 中成药, 2010, 32(12):2119.  
[5] 刘小花, 梁瑾, 任远, 等. 黄芪对机体免疫力影响的谱效关系研究[J]. 中药材, 2012, 35(12):1980.  
[6] 梁生旺. 中药制剂分析[M]. 北京:中国中医药出版社, 2007:48.  
[7] 曾建红, 莫炫永, 戴平, 等. 广西莪术挥发油抗肿瘤作用的谱效关系研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(13):94.

[责任编辑 顾雪竹]