

# 基于灰色关联度模型的引种郁金质量评价

张娜<sup>1,2</sup>, 翁伟锋<sup>3</sup>, 黄淳<sup>1</sup>, 魏坤盛<sup>1</sup>, 吴旂<sup>1,2\*</sup>

- (1. 中山火炬职业技术学院, 广东 中山 528436;  
2. 国家中药现代化工程技术研究中心 中山健康产品分中心, 广东 中山 528436;  
3. 吉林大学 珠海学院, 广东 珠海 519000)

**[摘要]** 目的: 建立郁金的灰色关联度模型, 评价中山引种郁金样品的质量。方法: 鉴于郁金类药材中挥发油和姜黄素为质量标志物(Q-marker), 选择醇溶性浸出物、吉马酮、莪术二酮、姜黄素为综合评价指标, 测定3个不同品种3个不同产地的72株中山引种郁金样品中的4种主要成分含量, 采用灰色关联度法构建中山引种郁金质量的灰色关联度评价模型。结果: 72株中山引种郁金样品的相对关联度( $\gamma_i$ )在0.262~0.697, 其中10个样品 $\gamma_i > 0.450$ , 37个样品 $\gamma_i < 0.300$ , 表明不同产地不同品种的郁金引种后质量存在显著差异。浙江瑞安市马屿镇产的MY-W-4, MY-W-1的 $\gamma_i$ 分别为0.697, 0.525, 质量最优。不同产地不同品种的 $\gamma_i$ 的平均值在0.281~0.420, 浙江马屿镇的温郁金样品的 $\gamma_i$ 的平均值最大, 质量总体水平最高, 可作为郁金优质种源引种。结论: 基于多指标成分构建的灰色关联度模型评价引种郁金质量, 方法简单客观全面, 可用于引种郁金质量评价, 为优质种源的筛选提供了参考依据。

**[关键词]** 中山引种郁金; 灰色关联度法; 醇溶性浸出物; 吉马酮; 莪术二酮; 姜黄素

**[中图分类号]** R284.2; R289; R22; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)15-0174-11

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20191516

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20190426.1346.004.html>

**[网络出版时间]** 2019-04-28 10:24

## Quality Evaluation of Curcumae Radix Introduced in Zhongshan by Gray Relational Model

ZHANG Na<sup>1,2</sup>, WENG Wei-feng<sup>3</sup>, HUANG Chun<sup>1</sup>, WEI Kun-sheng<sup>1</sup>, WU Yi<sup>1,2\*</sup>

- (1. Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436, China;  
2. Zhongshan Health Product Center, National Engineering Research Center for Modernization of Traditional Chinese Medicine, Zhongshan 528436, China;  
3. Zhuhai College of Jilin University, Zhuhai 519000, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish the gray relational analysis for quality evaluation of the samples of Curcumae Radix introduced in Zhongshan. **Method:** With volatile oil and curcumin as Q-markers, and alcohol extract, germacrone, germacr-1 (10)-ene-5, 8-dione and curcumin as comprehensive evaluation index, the contents of the four main components in 72 samples of Curcumae Radix of 3 different varieties introduced in Zhongshan from 3 different regions were determined. The grey relational method was used to build the gray correlation evaluation model for Curcumae Radix introduced in Zhongshan. **Result:** The relative correlation degree ( $\gamma_i$ ) of 72 samples was between 0.262 and 0.697, in which  $\gamma_i$  was above 0.450 for 10 samples, and below 0.300 for 37 samples, indicating great differences in the quality of Curcumae Radix after introduction. The  $\gamma_i$  was 0.697 and 0.525 respectively for No. MY-W-4 and No. MY-W-1 from Curcumae Radix in Mayu with the best

**[收稿日期]** 20190306(001)

**[基金项目]** 2017年广东省普通高校青年创新人才项目(自然科学)(2017GKQNCX083); 2014年度中山市科技计划项目(2014A2FC257)

**[第一作者]** 张娜, 硕士, 讲师, 从事中药成分检测和分析、中药规范化种养殖等工作, Tel: 0760-88291713, E-mail: 594905680@qq.com

**[通信作者]** \* 吴旂, 硕士, 副教授, 从事中药成分分析工作, Tel: 0760-88291713, E-mail: 524169050@qq.com

quality. The average values of  $\gamma_i$  for the samples of 3 different varieties from 3 different regions were between 0.281 and 0.420, and Mayu samples had the maximum average value, indicating that Mayu samples had the highest overall quality of, and could be introduced as excellent resources. **Conclusion:** The evaluation method combined with GRA method and multi-index quantification was simple, objective and comprehensive, and could be used to evaluate the quality of Curcumae Radix introduced in Zhongshan, so as to provide references for screening high-quality provenance.

**[Key words]** Curcumae Radix introduced in Zhongshan; gray relational method; alcohol extract; germacrone; germacr-1 (10) -ene-5, 8-dio-ne; curcumin

郁金是典型的同名多基源药材代表,2015 年版《中国药典》记载郁金药材基源为 4 种,分别为温郁金、姜黄、广西莪术或蓬莪术的干燥块根,前两者分别习称为“温郁金”和“黄丝郁金”,后两者按性状不同习称为“桂郁金”或“绿丝郁金”<sup>[1]</sup>。据考证郁金最早收载于《唐本草》,其味苦、辛,性寒,归肝、肺和心经,具有行气解郁、活血止痛、利胆退黄、清心凉血之功,常用于治疗妇女经闭痛经、黄疸尿赤、乳房胀痛、胸胁刺痛等症<sup>[2]</sup>。现代药理和药化研究表明,挥发油类物质是姜黄属类植物的主要活性成分,含量高,具有抗炎镇痛、抗肿瘤、抗血栓等作用,如吉马酮、莪术二酮可使血液黏稠度降低,促进血液循环,减少血小板聚集,与传统的活血止痛、行气解郁相一致,是郁金药材质量评价的重要指标。姜黄素也是郁金药材的主要药效成分,具有抗肿瘤、抗氧化、降血糖、调节血脂、抗炎等作用,其中姜黄素的抗炎作用可以预防心律失常、保护肝脏和肾脏,与传统的清心凉血和利胆退黄相一致<sup>[3-5]</sup>。但 2015 年版《中国药典》郁金项下仅收载了总灰分和水分检查,无有效成分的含量测定,评价标准落后,使郁金药材的质量不易控制,质量的优劣也难以量化评价。落后的繁育技术加上长期栽培,导致郁金种质退化,抗性低、产量差、药材质量不稳定,不同品种郁金在性状、显微、化学成分、药理药效方面都有很大差异,严重影响了郁金临床疗效。目前关于郁金药材质量评价的方法,多集中在生药学鉴定方面,或基于 1 种或 2 种指标性成分和基于指纹图谱研究的单一评价模式等<sup>[6-12]</sup>,综合评价报道较少。

灰色关联度法(gray relational method, GRA)是灰色理论的基本内容,是根据数据数列曲线形状的相似程度分析因子间的关联程度的灰色系统<sup>[13-14]</sup>。近年来,该分析方法已广泛应用于市场经济评估、生产工艺优化、农业资源开发,多维目标决策方法研究乃至日常生活等领域<sup>[15-18]</sup>,在中药材质量的综合评价方面也有广泛应用<sup>[19-25]</sup>。李硕等<sup>[19]</sup>以醇浸出物、

总多糖、升麻苷、升麻素、亥矛酚苷和 5-O-甲基维斯阿米醇苷 6 种主要成分,采用灰色关联度法构建商品防风质量评价模型;吕伟奇等<sup>[20]</sup>以马钱苷酸、樟牙菜苦苷、龙胆苦苷和当药苷 4 种主要成分,采用灰色关联度法构建滇龙胆质量评价模型;李成义等<sup>[21]</sup>以党参炔苷、浸出物、苍术内酯Ⅲ及总多糖 4 种主要成分,采用灰色关联度法构建白条党参质量评价模型;徐珍珍等<sup>[22]</sup>以木香炔内酯、去氢木香内酯、木香挥发油 3 种成分,采用灰色关联度法和模糊 C 均值聚类算法结合的模式识别模型构建木香药材质量评价模型;刘威等<sup>[23]</sup>以没食子酸、芍药内酯苷、芍药苷等 7 个成分及 Fe 和 Mg 等 24 种微量元素,采用灰色关联度法构建牡丹皮药材质量评价模型;李成义等<sup>[24]</sup>以浸出物和多糖 2 种成分,采用灰色关联度法构建红芪药材质量评价模型;周苏娟等<sup>[25]</sup>以总灰分、酸不溶性灰分、浸出物、盐酸水苏碱 4 种成分,采用逼近理想排序(TOPSIS)法与灰色关联度法评价炒茺蔚子质量。由此可见,灰色关联度法用于中药质量的评价具有较好的效果,可以尝试应用于不同产地不同品种引种郁金质量评价。

本文为客观、有效地评价不同产地不同品种的郁金引种后的质量,结合刘睿等<sup>[4]</sup>预测分析以郁金挥发油和姜黄素成分为郁金类药材的质量标志物(Q-marker),并在本人前期研究基础上,选择浸出物、吉马酮、莪术二酮、总姜黄素的含量为综合评价指标,对不同基源不同产地的中山引种郁金样品构建灰色关联度模型进行质量分析和评价,并结合农艺性状分析,为其分等、优质种源筛选和综合质量评价提供了参考依据。

## 1 材料

LC-20A 型高效液相色谱仪(日本岛津),TU-1810 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司),101-2AB 型电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司),电子分析天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司),摇摆式高速粉碎机(厦门佰伦

斯电子科技有限公司),冠亚(红外线电)快速水分测定仪、电热恒温水浴锅(北京市永光明医疗仪器有限公司)。对照品吉马酮(上海市安谱实验科技股份有限公司,批号 B3470010,纯度 > 98%),莪术二酮(上海市安谱实验科技股份有限公司,批号 H0910010,纯度 > 98%),姜黄素(上海市安谱实验科技股份有限公司,批号 G162304,纯度 > 98%)。乙腈、甲醇(TEDIA,色谱纯),乙醇、甲醇等其他试剂均为分析纯(天津市大茂化学试剂厂),纯净水(怡宝饮用纯净水)。90 株中山引种郁金样品于 2014 年 12 月至 2015 年 2 月分别采自四川省双流县、新津县、崇州市,温州瑞安市、苍南县等地,经中山火炬职业技术学院吴旖副教授鉴定为姜科植物温郁金 *Curcuma wenyujin*, 姜黄 *C. longa* 或蓬莪术 *C. phaeocaulis* 的干燥块根,分别为商品温郁金、黄丝郁金和绿丝郁金。样品均为引种 1 年生药材,干燥后粉碎成细粉,密封保存待用,样品信息见表 1。

表 1 中山引种郁金植株样品编号及来源

Table 1 Numbers and sources of samples introduced from *Curcuma Radix* in Zhongshan

| No.              | 产地        | 商品   |
|------------------|-----------|------|
| JH-P-1 ~ JH-P-10 | 四川省双流县    | 绿丝郁金 |
| JY-P-1 ~ JY-P-10 | 四川省新津县    | 绿丝郁金 |
| SQ-P-1 ~ SQ-P-10 | 四川省崇州市    | 绿丝郁金 |
| JH-L-1 ~ JH-L-10 | 四川省双流县    | 黄丝郁金 |
| JY-L-1 ~ JY-L-10 | 四川省新津县    | 黄丝郁金 |
| SQ-L-1 ~ SQ-L-10 | 四川省崇州市    | 黄丝郁金 |
| BS-W-1 ~ BS-W-10 | 温州市瑞安市碧山镇 | 温郁金  |
| MY-W-1 ~ MY-W-10 | 温州市瑞安市马屿镇 | 温郁金  |
| JC-W-1 ~ JC-W-10 | 温州市苍南县    | 温郁金  |

## 2 方法与结果

**2.1 样品鲜重及其筛选分等** 对样品单株块根和根茎的个数、鲜重进行分析,得到蓬莪术块根平均鲜重为 195 g,根茎平均鲜重为 325 g;姜黄块根平均鲜重为 100 g,根茎平均鲜重为 220 g;温郁金块根平均鲜重为 105 g,根茎为 255 g。

根据农学特征,按照产量超过对照品种(本实验以平均产量作为对照品种的产量标准)的 15% 以上,对样品进行分等,A 为块根高产型(即单株块根鲜重超过平均鲜重的 15%,而单株根茎鲜重比平均鲜重的低 15% 以下),B 为根茎高产型(即单株根茎鲜重超过平均鲜重的 15%,而单株块根鲜重比平均鲜重的低 15% 以下),C 为双高产型(即单株块根和

根茎鲜重均超过平均鲜重的 15%),D 为普通型(除了高产和低产的其他类型),E 为低产型(即单株块根和根茎鲜重比平均鲜重低 50% 以下)。样品筛选分等标准见表 2。样品产量结果和分等情况见表 3。

表 2 中山引种郁金样品筛选分等标准

Table 2 Classification criteria of screening samples

| 品种<br>(按学名) | 类型 | 标准   |
|-------------|----|--|
| 蓬莪术         | A  | 单株块根鲜重 ≥ 225 g, 单株根茎鲜重 < 375 g                   |
| 蓬莪术         | B  | 单株块根鲜重 < 225 g, 单株根茎鲜重 ≥ 375 g                   |
| 蓬莪术         | C  | 单株块根鲜重 ≥ 225 g, 单株根茎鲜重 ≥ 375 g                   |
| 蓬莪术         | D  | 100 g ≤ 单株块根鲜重 < 225 g, 或 165 g ≤ 单株根茎鲜重 < 375 g |
| 蓬莪术         | E  | 单株块根鲜重 < 100 g, 单株根茎鲜重 < 165 g                   |
| 姜黄          | A  | 单株块根鲜重 ≥ 115 g, 单株根茎鲜重 < 225 g                   |
| 姜黄          | B  | 单株块根鲜重 < 115 g, 单株根茎鲜重 ≥ 225 g                   |
| 姜黄          | C  | 单株块根鲜重 ≥ 115 g, 单株根茎鲜重 ≥ 225 g                   |
| 姜黄          | D  | 50 g ≤ 单株块根鲜重 < 115 g, 或 110 g ≤ 单株根茎鲜重 < 225 g  |
| 姜黄          | E  | 单株块根鲜重 < 50 g, 单株根茎鲜重 < 110 g                    |
| 温郁金         | A  | 单株块根鲜重 ≥ 120 g, 单株根茎鲜重 < 295 g                   |
| 温郁金         | B  | 单株块根鲜重 < 120 g, 单株根茎鲜重 ≥ 295 g                   |
| 温郁金         | C  | 单株块根鲜重 ≥ 120 g, 单株根茎鲜重 ≥ 295 g                   |
| 温郁金         | D  | 55 g ≤ 单株块根鲜重 < 120 g, 或 130 g ≤ 单株根茎鲜重 < 295 g  |
| 温郁金         | E  | 单株块根鲜重 < 55 g, 单株根茎鲜重 < 130 g                    |

由于对中山引种郁金品质进行研究,因此,对 A, C, D, E 4 类郁金植株进行含量测定。

### 2.2 含量测定方法

**2.2.1 郁金样品的醇溶性浸出物含量测定** 以乙醇为溶剂,参照 2015 年版《中国药典》中醇溶性浸出物测定法(通则 2201)热浸法测定<sup>[1]</sup>。

**2.2.2 郁金样品的吉马酮和莪术二酮含量测定**<sup>[10]</sup>

采用 Komasil ODS-1 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 流动相乙腈-水 (75:25), 流速 0.8 mL · min<sup>-1</sup>, 进样量 10 μL, 检测波长 244 nm, 柱温 35 °C, 吉马酮、莪术二酮与其他组分的色谱峰达到基线分离, 与其邻近色谱峰的分离度 ≥ 1.5, 分离度良好, 理论板数按吉马酮峰计 ≥ 4 000。

**2.2.3 郁金样品的总姜黄素含量测定**<sup>[11]</sup> 采用紫外分光光度法, 以甲醇为溶剂, 采用温浸法制样, 样品在 425 nm 处测定吸光度, 并计算其含量。4 个成分 72 株中山引种郁金样品的含量测定结果见表 4。

表 3 中山引种郁金样品鲜重及分等

Table 3 Fresh weight and classification of Curcuma Radix introduced in Zhongshan

| No.     | 类型 | 个数/个 |    | 鲜重/g |     | No.     | 类型 | 个数/个 |    | 鲜重/g |     |
|---------|----|------|----|------|-----|---------|----|------|----|------|-----|
|         |    | 块根   | 根茎 | 块根   | 根茎  |         |    | 块根   | 根茎 | 块根   | 根茎  |
| JH-P-1  | A  | 35   | 12 | 270  | 360 | JY-L-6  | C  | 25   | 12 | 175  | 285 |
| JH-P-2  | A  | 28   | 5  | 250  | 310 | JY-L-7  | A  | 28   | 5  | 150  | 150 |
| JH-P-3  | E  | 8    | 3  | 66   | 116 | JY-L-8  | B  | 11   | 5  | 80   | 270 |
| JH-P-4  | B  | 14   | 16 | 145  | 405 | JY-L-9  | B  | 23   | 7  | 105  | 240 |
| JH-P-5  | E  | 10   | 3  | 75   | 68  | JY-L-10 | B  | 11   | 5  | 80   | 270 |
| JH-P-6  | C  | 51   | 17 | 520  | 710 | SQ-L-1  | D  | 10   | 5  | 55   | 110 |
| JH-P-7  | B  | 16   | 19 | 160  | 430 | SQ-L-2  | D  | 28   | 4  | 105  | 150 |
| JH-P-8  | E  | 7    | 1  | 53   | 75  | SQ-L-3  | B  | 15   | 11 | 70   | 285 |
| JH-P-9  | E  | 6    | 1  | 48   | 58  | SQ-L-4  | D  | 28   | 4  | 110  | 150 |
| JH-P-10 | C  | 28   | 14 | 275  | 390 | SQ-L-5  | C  | 37   | 10 | 120  | 250 |
| JY-P-1  | C  | 54   | 15 | 500  | 680 | SQ-L-6  | D  | 9    | 3  | 60   | 120 |
| JY-P-2  | B  | 14   | 15 | 145  | 390 | SQ-L-7  | C  | 27   | 14 | 180  | 295 |
| JY-P-3  | C  | 30   | 17 | 280  | 500 | SQ-L-8  | E  | 7    | 3  | 45   | 110 |
| JY-P-4  | A  | 32   | 6  | 255  | 330 | SQ-L-9  | D  | 8    | 5  | 50   | 140 |
| JY-P-5  | C  | 59   | 12 | 510  | 700 | SQ-L-10 | B  | 13   | 10 | 65   | 295 |
| JY-P-6  | A  | 27   | 5  | 260  | 305 | BS-W-1  | D  | 10   | 11 | 75   | 275 |
| JY-P-7  | B  | 14   | 13 | 140  | 395 | BS-W-2  | D  | 6    | 13 | 50   | 290 |
| JY-P-8  | D  | 8    | 4  | 95   | 200 | BS-W-3  | D  | 19   | 5  | 135  | 220 |
| JY-P-9  | C  | 34   | 16 | 275  | 505 | BS-W-4  | C  | 12   | 11 | 120  | 320 |
| JY-P-10 | D  | 8    | 3  | 90   | 175 | BS-W-5  | A  | 16   | 7  | 100  | 280 |
| SQ-P-1  | B  | 15   | 17 | 155  | 415 | BS-W-6  | C  | 17   | 13 | 165  | 325 |
| SQ-P-2  | E  | 9    | 5  | 95   | 140 | BS-W-7  | D  | 8    | 5  | 75   | 200 |
| SQ-P-3  | D  | 12   | 6  | 180  | 175 | BS-W-8  | D  | 7    | 4  | 70   | 170 |
| SQ-P-4  | E  | 9    | 4  | 90   | 135 | BS-W-9  | D  | 12   | 10 | 115  | 315 |
| SQ-P-5  | A  | 37   | 13 | 290  | 360 | BS-W-10 | D  | 5    | 6  | 60   | 230 |
| SQ-P-6  | E  | 8    | 5  | 80   | 155 | MY-W-1  | C  | 16   | 15 | 160  | 360 |
| SQ-P-7  | E  | 9    | 4  | 85   | 130 | MY-W-2  | D  | 7    | 6  | 75   | 276 |
| SQ-P-8  | B  | 20   | 16 | 150  | 400 | MY-W-3  | B  | 10   | 17 | 70   | 330 |
| SQ-P-9  | C  | 24   | 11 | 260  | 380 | MY-W-4  | C  | 15   | 14 | 140  | 345 |
| SQ-P-10 | B  | 9    | 10 | 90   | 380 | MY-W-5  | B  | 9    | 16 | 70   | 320 |
| JH-L-1  | B  | 31   | 9  | 50   | 270 | MY-W-6  | D  | 18   | 4  | 105  | 170 |
| JH-L-2  | B  | 14   | 16 | 80   | 360 | MY-W-7  | A  | 18   | 5  | 150  | 200 |
| JH-L-3  | A  | 29   | 5  | 135  | 160 | MY-W-8  | D  | 13   | 12 | 100  | 250 |
| JH-L-4  | C  | 22   | 11 | 120  | 320 | MY-W-9  | D  | 13   | 7  | 100  | 290 |
| JH-L-5  | C  | 26   | 14 | 115  | 330 | MY-W-10 | B  | 8    | 16 | 80   | 320 |
| JH-L-6  | B  | 23   | 12 | 110  | 310 | JC-W-1  | D  | 11   | 15 | 80   | 270 |
| JH-L-7  | C  | 28   | 11 | 180  | 295 | JC-W-2  | D  | 18   | 4  | 110  | 150 |
| JH-L-8  | D  | 12   | 3  | 75   | 105 | JC-W-3  | B  | 11   | 10 | 100  | 340 |
| JH-L-9  | D  | 16   | 6  | 90   | 95  | JC-W-4  | D  | 8    | 3  | 65   | 100 |
| JH-L-10 | C  | 26   | 9  | 150  | 245 | JC-W-5  | E  | 6    | 4  | 50   | 105 |
| JY-L-1  | B  | 21   | 10 | 100  | 340 | JC-W-6  | D  | 7    | 15 | 80   | 270 |
| JY-L-2  | D  | 10   | 5  | 75   | 140 | JC-W-7  | C  | 14   | 16 | 130  | 375 |
| JY-L-3  | C  | 22   | 12 | 130  | 260 | JC-W-8  | D  | 6    | 4  | 55   | 115 |
| JY-L-4  | D  | 8    | 4  | 65   | 115 | JC-W-9  | C  | 16   | 13 | 155  | 355 |
| JY-L-5  | D  | 9    | 6  | 70   | 170 | JC-W-10 | D  | 8    | 5  | 70   | 120 |

表 4 中山引种郁金 4 种成分的含量测定

Table 4 Content of 4 ingredients of Curcuma Radix introduced in Zhongshan

| No.     | 类型 | 质量分数/%  |         |       |      | No.     | 类型 | 质量分数/%  |         |          |      |
|---------|----|---------|---------|-------|------|---------|----|---------|---------|----------|------|
|         |    | 吉马酮     | 莪术二酮    | 总姜黄素  | 浸出物  |         |    | 吉马酮     | 莪术二酮    | 总姜黄素     | 浸出物  |
| JH-P-1  | A  | 0.099 1 | 0.176 0 | 0.025 | 1.67 | JY-L-7  | A  | 0       | 0       | 0.343 0  | 2.94 |
| JH-P-2  | A  | 0.108 0 | 0.197 0 | 0.038 | 2.11 | SQ-L-1  | D  | 0       | 0       | 0.087 2  | 1.07 |
| JH-P-3  | E  | 0.025 1 | 0.047 2 | 0.006 | 1.08 | SQ-L-2  | D  | 0       | 0       | 0.095 1  | 1.31 |
| JH-P-5  | E  | 0.033 8 | 0.054 7 | 0.004 | 1.02 | SQ-L-4  | D  | 0       | 0.081 7 | 1.017 0  | 1.78 |
| JH-P-6  | C  | 0.622 0 | 1.413 0 | 0.027 | 2.43 | SQ-L-5  | C  | 0       | 0.227 0 | 0.112 0  | 2.19 |
| JH-P-8  | E  | 0.041 2 | 0.098 2 | 0.009 | 0.98 | SQ-L-6  | D  | 0       | 0       | 0.088 5  | 1.12 |
| JH-P-9  | E  | 0.031 7 | 0.065 6 | 0.006 | 0.84 | SQ-L-7  | C  | 0       | 0.104 0 | 1.057 0  | 2.46 |
| JH-P-10 | C  | 0.104 0 | 0.196 0 | 0.018 | 2.61 | SQ-L-8  | E  | 0       | 0       | 0.051 5  | 1.01 |
| JY-P-1  | C  | 0.101 0 | 0.179 0 | 0.021 | 2.06 | SQ-L-9  | D  | 0       | 0       | 0.067 2  | 1.12 |
| JY-P-3  | C  | 0.091 3 | 0.251 0 | 0.034 | 1.98 | BS-W-1  | D  | 0.047 4 | 0.098 1 | 0.023 4  | 1.95 |
| JY-P-4  | A  | 0.109 0 | 0.213 0 | 0.022 | 1.87 | BS-W-2  | D  | 0.026 1 | 0.053 4 | 0.011 2  | 2.47 |
| JY-P-5  | C  | 0.145 0 | 0.197 0 | 0.021 | 2.31 | BS-W-3  | D  | 0.031 8 | 0.063 2 | 0.026 9  | 1.96 |
| JY-P-6  | A  | 0.118 0 | 0.117 0 | 0.017 | 1.64 | BS-W-4  | C  | 0.109 0 | 1.328 0 | 0.101 0  | 1.81 |
| JY-P-8  | D  | 0.058 4 | 0.083 4 | 0.012 | 1.06 | BS-W-5  | A  | 0.146 0 | 1.473 0 | 0.142 0  | 3.01 |
| JY-P-9  | C  | 0.412 0 | 0.275 0 | 0.021 | 2.18 | BS-W-6  | C  | 0.893 0 | 1.156 0 | 0.093 4  | 3.12 |
| JY-P-10 | D  | 0.044 6 | 0.080 1 | 0.009 | 1.02 | BS-W-7  | D  | 0.094 3 | 0.024 3 | 0.010 6  | 1.08 |
| SQ-P-2  | E  | 0.031 5 | 0.052 5 | 0.011 | 0.98 | BS-W-8  | D  | 0.081 8 | 0.034 3 | 0.001 18 | 1.05 |
| SQ-P-3  | D  | 0.037 4 | 0.062 7 | 0.005 | 1.02 | BS-W-9  | D  | 0.074 1 | 1.427 0 | 0.058 2  | 2.31 |
| SQ-P-4  | E  | 0.021 2 | 0.022 7 | 0.007 | 1.02 | BS-W-10 | D  | 0.083 3 | 0.011 2 | 0.027 6  | 1.04 |
| SQ-P-5  | A  | 0.198 0 | 0.327 0 | 0.022 | 2.62 | MY-W-1  | C  | 0.991 0 | 1.434 0 | 0.107 0  | 2.14 |
| SQ-P-6  | E  | 0.010 9 | 0.021 7 | 0.003 | 0.97 | MY-W-2  | D  | 0.084 1 | 0.026 1 | 0.043 1  | 1.21 |
| SQ-P-7  | E  | 0.012 4 | 0.026 9 | 0.009 | 1.02 | MY-W-4  | C  | 1.162 0 | 1.453 0 | 0.973 0  | 3.21 |
| SQ-P-9  | C  | 0.063 1 | 0.034 0 | 0.032 | 2.43 | MY-W-6  | D  | 0.083 6 | 0.093 5 | 0.015 0  | 1.47 |
| JH-L-3  | A  | 0       | 0.256 0 | 1.710 | 1.54 | MY-W-7  | A  | 0.129 0 | 0.252 0 | 0.763 0  | 2.11 |
| JH-L-4  | C  | 0       | 0.165 0 | 1.280 | 1.94 | MY-W-8  | D  | 0.075 7 | 0.879 0 | 0.025 7  | 2.45 |
| JH-L-5  | C  | 0       | 0.161 0 | 1.410 | 2.13 | MY-W-9  | D  | 0.024 2 | 0.075 9 | 0.075 1  | 1.16 |
| JH-L-7  | C  | 0       | 0.088 4 | 1.204 | 2.32 | JC-W-1  | D  | 0.045 8 | 0.052 1 | 0.082 2  | 1.37 |
| JH-L-8  | D  | 0       | 0.053 2 | 0.743 | 1.23 | JC-W-2  | D  | 0.051 2 | 0.098 1 | 0.023 4  | 1.95 |
| JH-L-9  | D  | 0       | 0.064 8 | 0.758 | 1.07 | JC-W-4  | D  | 0.046 8 | 0.093 4 | 0.011 2  | 2.47 |
| JH-L-10 | C  | 0       | 0.197 0 | 1.547 | 2.43 | JC-W-5  | E  | 0.013 6 | 0.021 3 | 0.009 45 | 1.02 |
| JY-L-2  | D  | 0       | 0       | 0.101 | 1.05 | JC-W-6  | D  | 0.050 1 | 0.167 0 | 0.075 2  | 1.08 |
| JY-L-3  | C  | 0       | 0.098 7 | 1.634 | 2.65 | JC-W-7  | C  | 0.324 0 | 0.881 0 | 0.109 0  | 3.01 |
| JY-L-4  | D  | 0       | 0       | 0.137 | 1.65 | JC-W-8  | D  | 0.082 3 | 0.138 0 | 0.010 3  | 1.14 |
| JY-L-5  | D  | 0       | 0       | 0.104 | 1.16 | JC-W-9  | C  | 0.686 0 | 0.967 0 | 0.090 4  | 3.98 |
| JY-L-6  | C  | 0       | 0       | 1.863 | 3.21 | JC-W-10 | D  | 0.097 2 | 0.175 0 | 0.011 4  | 1.09 |

2.3 原理

2.3.1 参考序列的选择 设有  $m$  个样品, 每个样品有  $n$  个评价指标, 则组成一个评价单元序列, 记为

$\{X_{ik}\} (i = 1, 2, 3 \dots m; k = 1, 2, 3 \dots n); m = 72, n = 4$ 。用灰色关联度作为评价测度时, 应先选择参考序列, 一般应确定最优参考序列和最差参考序列。

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  $\{X_{sk}\} = \max \{1 \leq s \leq m\} \{X_{ik}\}$ ,最差参考序列的各项指标是  $m$  个样品对应指标的最小值,记为  $\{X_{tk}\} = \min \{1 \leq t \leq m\} \{X_{ik}\}$ 。

**2.3.2 原始数据规格化处理** 由于郁金各质量评价指标之间存在纲量不统一的情况,须将原始数据进行规格化的处理,以均值化变换最常用,公式为  $Y_{ik} = X_{ik}/Y_k$ ,式中  $Y_k$  为规格化处理后的数据, $X_{ik}$  为原始数据, $Y_k$  为第  $m$  个样品的第  $k$  个指标的均值。

**2.3.3 关联系数的计算** 相对于最优参考序列和最差参考序列的关联系数分别按照公式(1)和(2)计算。

$$\xi_{k(s)}^i = \frac{\Delta_{\min} + \rho\Delta_{\max}}{|Y_{sk} - Y_{ik}| + \rho\Delta_{\max}} \quad (1)$$

公式中  $\Delta_{\min} = \min |Y_{sk} - Y_{ik}|$ ,  $\Delta_{\max} = \max |Y_{sk} - Y_{ik}|$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, m; k = 1, 2, 3, \dots, n$ )。

$$\xi_{k(t)}^i = \frac{\Delta'_{\min} + \rho\Delta'_{\max}}{|Y_{tk} - Y_{ik}| + \rho\Delta'_{\max}} \quad (2)$$

公式中,  $\Delta'_{\min} = \min |Y_{tk} - Y_{ik}|$ ,  $\Delta'_{\max} = \max |Y_{tk} - Y_{ik}|$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, m; k = 1, 2, 3, \dots, n$ ),  $\rho$  ( $0 < \rho < 1$ ) 为分辨系数,一般取  $\rho = 0.5$ 。

**2.3.4 关联度的计算** 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(3)和(4)计算。

$$\gamma_{i(s)} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \xi_{k(s)}^i \quad (3)$$

$$\gamma_{i(t)} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \xi_{k(t)}^i \quad (4)$$

**2.3.5 定义并计算相对关联度** 若该评价单元与最优参考序列  $\gamma_{i(s)}$  关联程度最大而同时与最差参考序列  $\gamma_{i(t)}$  的关联程度最小,说明所评价的单元序列越理想,为最佳评价单元。由此定义为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,按照公式(5)计算。

$$\gamma_i = \gamma_{is} / (\gamma_{is} + \gamma_{it}) \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (5)$$

根据相对关联度的大小对评价单元序列进行排序,最终得到优劣评价结果。

## 2.4 样品质量评价及灰色关联度模型的建立

**2.4.1 样品数据集的建立** 对中山引种郁金中的 A, C, D, E 类样品进行浸出物、总姜黄素、吉马酮、莪术二酮的含量,建立中山引种郁金质量评价的灰色模式识别数据集,见表 4。

**2.4.2 原始数据规格化处理** 将原始数据集中的数据按照公式  $Y_{ik} = X_{ik}/Y_k$  进行规格化处理,结果见表 5。按照公式(1)和(2)计算各评价单元系列相对最优(差)参考序列的差值。

**2.4.3 关联系数与关联度的计算** 分别由公式(1),(2),(3),(4)计算各评价单元相对最优、最差参考序列的关联系数及关联度,结果见表 6,7。

**2.4.4 计算相对关联度** 依据相对关联度的定义,由公式(5)计算各样品的相对关联度,按照的大小进行排序,得到中山引种郁金的质量名次,见表 8。

**2.4.5 质量评价** 相对关联度  $\gamma_i$  越大,则该样品的质量评价越高。由表 8 可知,72 个中山引种郁金植株样品中各评价单元序列的相对关联度在 0.262 ~ 0.697,其中,10 个样品相对关联度 > 0.450,这些样品的质量评价较高,主要来源为温郁金和黄石郁金,37 个样品相对关联度 < 0.300,表明不同产地不同品种的郁金引种后质量存在显著差异,灰色关联度模型分析结果对质量评价有较大的参考价值。浙江瑞安市马屿镇产的 MY-W-4, MY-W-1 的  $\gamma_i$  分别为 0.697, 0.525, 排序位于前两名,质量最优。

计算不同产地不同品种引种郁金样品的相对关联度平均值及 RSD,结果见表 9,10。不同产地不同品种相对关联度的平均值在 0.281 ~ 0.407,由此可见引种后,不同品种不同产地的郁金质量存在差异。马屿镇温郁金样品的平均值最大,总体水平最高,可作为郁金优质种源引种和进一步研究和推广;双流县产的川郁金样品的平均值在该品种中均最大,质量最优,在进行川郁金优质种源筛选时,可以作为重点采集的产区之一;崇州市产的引种川郁金的平均值最小,总体水平最低。

## 3 讨论

本研究收集的 90 份中山引种郁金样品,农学分析和研究去除 B 类型样品 18 份, B 类型是莪术高产,郁金特别低产,因此在莪术的引种时进行研究。剩余 72 份郁金样品的品种类型和相对关联度进行分析,结果见表 10。由所建的模型可知,品种类型和相对关联度的存在一定的关系,相对关联度 > 0.5 的 2 个样品均为 C 类型郁金样品;相对关联度 0.4 ~ 0.5 时, A 类型郁金样品 4 个, C 类型 13 个, D 类型 1 个;相对关联度在 0.3 ~ 0.4 时, A 类型郁金样品 5 个, C 类型 6 个, D 类型 4 个;相对关联度小于 0.3 时, A 类型郁金样品 1 个, C 类型 1 个, D 类型 25 个, E 类型 10 个。由此可见, D, E 类型郁金样品相对关联度较低, A, C 类型郁金样品相对关联度较高,灰色关联度质量评价结果与农艺性状分类的结论吻合率达 95.8%,说明以浸出物、吉马酮、莪术

表 5 中山引种郁金样品原始数据规格化处理

Table 5 Original data normalization among samples of Curcuma Radix introduced in Zhongshan

| No.     | 吉马酮   | 莪术二酮  | 总姜黄素  | 浸出物   | No.     | 吉马酮   | 莪术二酮  | 总姜黄素  | 浸出物   |
|---------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|
| JH-P-1  | 0.862 | 0.680 | 0.094 | 0.936 | JY-L-7  | 0     | 0     | 1.285 | 1.647 |
| JH-P-2  | 0.939 | 0.761 | 0.142 | 1.182 | SQ-L-1  | 0     | 0     | 0.327 | 0.599 |
| JH-P-3  | 0.218 | 0.182 | 0.022 | 0.605 | SQ-L-2  | 0     | 0     | 0.356 | 0.734 |
| JH-P-5  | 0.294 | 0.211 | 0.015 | 0.571 | SQ-L-4  | 0     | 0.315 | 3.809 | 0.997 |
| JH-P-6  | 5.409 | 5.456 | 0.101 | 1.361 | SQ-L-5  | 0     | 0.876 | 0.419 | 1.227 |
| JH-P-8  | 0.358 | 0.379 | 0.034 | 0.549 | SQ-L-6  | 0     | 0     | 0.331 | 0.627 |
| JH-P-9  | 0.276 | 0.253 | 0.022 | 0.471 | SQ-L-7  | 0     | 0.402 | 3.959 | 1.378 |
| JH-P-10 | 0.904 | 0.757 | 0.067 | 1.462 | SQ-L-8  | 0     | 0     | 0.193 | 0.566 |
| JY-P-1  | 0.878 | 0.691 | 0.079 | 1.154 | SQ-L-9  | 0     | 0     | 0.252 | 0.627 |
| JY-P-3  | 0.794 | 0.969 | 0.127 | 1.109 | BS-W-1  | 0.412 | 0.379 | 0.088 | 1.092 |
| JY-P-4  | 0.948 | 0.822 | 0.082 | 1.048 | BS-W-2  | 0.227 | 0.206 | 0.042 | 1.384 |
| JY-P-5  | 1.261 | 0.761 | 0.079 | 1.294 | BS-W-3  | 0.277 | 0.244 | 0.101 | 1.098 |
| JY-P-6  | 1.026 | 0.452 | 0.064 | 0.919 | BS-W-4  | 0.948 | 5.127 | 0.378 | 1.014 |
| JY-P-8  | 0.508 | 0.322 | 0.045 | 0.594 | BS-W-5  | 1.270 | 5.687 | 0.532 | 1.686 |
| JY-P-9  | 3.583 | 1.062 | 0.079 | 1.221 | BS-W-6  | 7.765 | 4.463 | 0.350 | 1.748 |
| JY-P-10 | 0.388 | 0.309 | 0.034 | 0.571 | BS-W-7  | 0.820 | 0.094 | 0.040 | 0.605 |
| SQ-P-2  | 0.274 | 0.203 | 0.041 | 0.549 | BS-W-8  | 0.711 | 0.132 | 0.004 | 0.588 |
| SQ-P-3  | 0.325 | 0.242 | 0.019 | 0.571 | BS-W-9  | 0.644 | 5.510 | 0.218 | 1.294 |
| SQ-P-4  | 0.184 | 0.088 | 0.026 | 0.571 | BS-W-10 | 0.724 | 0.043 | 0.103 | 0.583 |
| SQ-P-5  | 1.722 | 1.263 | 0.082 | 1.468 | MY-W-1  | 8.617 | 5.537 | 0.401 | 1.199 |
| SQ-P-6  | 0.095 | 0.084 | 0.011 | 0.543 | MY-W-2  | 0.731 | 0.101 | 0.161 | 0.678 |
| SQ-P-7  | 0.108 | 0.104 | 0.034 | 0.571 | MY-W-4  | 10.1  | 5.610 | 3.644 | 1.798 |
| SQ-P-9  | 0.549 | 0.131 | 0.120 | 1.361 | MY-W-6  | 0.727 | 0.361 | 0.056 | 0.824 |
| JH-L-3  | 0     | 0.988 | 6.404 | 0.863 | MY-W-7  | 1.122 | 0.973 | 2.858 | 1.182 |
| JH-L-4  | 0     | 0.637 | 4.794 | 1.087 | MY-W-8  | 0.658 | 3.394 | 0.096 | 1.373 |
| JH-L-5  | 0     | 0.622 | 5.281 | 1.193 | MY-W-9  | 0.210 | 0.293 | 0.281 | 0.650 |
| JH-L-7  | 0     | 0.341 | 4.509 | 1.300 | JC-W-1  | 0.398 | 0.201 | 0.308 | 0.768 |
| JH-L-8  | 0     | 0.205 | 2.783 | 0.689 | JC-W-2  | 0.445 | 0.379 | 0.088 | 1.092 |
| JH-L-9  | 0     | 0.250 | 2.839 | 0.599 | JC-W-4  | 0.407 | 0.361 | 0.042 | 1.384 |
| JH-L-10 | 0     | 0.761 | 5.794 | 1.361 | JC-W-5  | 0.118 | 0.082 | 0.035 | 0.571 |
| JY-L-2  | 0     | 0     | 0.378 | 0.588 | JC-W-6  | 0.436 | 0.645 | 0.282 | 0.605 |
| JY-L-3  | 0     | 0.381 | 6.120 | 1.485 | JC-W-7  | 2.817 | 3.402 | 0.408 | 1.686 |
| JY-L-4  | 0     | 0     | 0.513 | 0.924 | JC-W-8  | 0.716 | 0.533 | 0.039 | 0.639 |
| JY-L-5  | 0     | 0     | 0.390 | 0.650 | JC-W-9  | 5.965 | 3.734 | 0.339 | 2.230 |
| JY-L-6  | 0     | 0     | 6.978 | 1.798 | JC-W-10 | 0.845 | 0.676 | 0.043 | 0.611 |

表 6 评价单元序列相对于最优参考序列的关联系数与关联度

Table 6 Correlation coefficients and correlation degrees by evaluation unit sequences relative to optimal reference sequence

| No.     | 吉马酮   | 莪术二酮  | 总姜黄素  | 浸出物   | 关联度   | No.     | 吉马酮   | 莪术二酮  | 总姜黄素  | 浸出物   | 关联度   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| JH-P-1  | 0.353 | 0.362 | 0.336 | 0.463 | 0.379 | JY-L-7  | 0.333 | 0.333 | 0.380 | 0.657 | 0.426 |
| JH-P-2  | 0.355 | 0.366 | 0.338 | 0.516 | 0.394 | SQ-L-1  | 0.333 | 0.333 | 0.344 | 0.406 | 0.354 |
| JH-P-3  | 0.338 | 0.341 | 0.334 | 0.407 | 0.355 | SQ-L-2  | 0.333 | 0.333 | 0.345 | 0.427 | 0.360 |
| JH-P-5  | 0.340 | 0.342 | 0.334 | 0.402 | 0.354 | SQ-L-4  | 0.333 | 0.346 | 0.524 | 0.475 | 0.420 |
| JH-P-6  | 0.518 | 0.925 | 0.337 | 0.562 | 0.585 | SQ-L-5  | 0.333 | 0.372 | 0.347 | 0.526 | 0.395 |
| JH-P-8  | 0.341 | 0.349 | 0.334 | 0.399 | 0.356 | SQ-L-6  | 0.333 | 0.333 | 0.344 | 0.410 | 0.355 |
| JH-P-9  | 0.340 | 0.344 | 0.334 | 0.388 | 0.351 | SQ-L-7  | 0.333 | 0.350 | 0.536 | 0.567 | 0.447 |
| JH-P-10 | 0.354 | 0.366 | 0.336 | 0.592 | 0.412 | SQ-L-8  | 0.333 | 0.333 | 0.340 | 0.401 | 0.352 |
| JY-P-1  | 0.354 | 0.363 | 0.336 | 0.509 | 0.390 | SQ-L-9  | 0.333 | 0.333 | 0.342 | 0.410 | 0.355 |
| JY-P-3  | 0.352 | 0.376 | 0.338 | 0.499 | 0.391 | BS-W-1  | 0.343 | 0.349 | 0.336 | 0.495 | 0.381 |
| JY-P-4  | 0.356 | 0.369 | 0.336 | 0.485 | 0.386 | BS-W-2  | 0.338 | 0.342 | 0.335 | 0.569 | 0.396 |
| JY-P-5  | 0.364 | 0.366 | 0.336 | 0.544 | 0.402 | BS-W-3  | 0.340 | 0.343 | 0.337 | 0.496 | 0.379 |
| JY-P-6  | 0.358 | 0.352 | 0.335 | 0.460 | 0.376 | BS-W-4  | 0.356 | 0.836 | 0.346 | 0.478 | 0.504 |
| JY-P-8  | 0.345 | 0.346 | 0.335 | 0.405 | 0.358 | BS-W-5  | 0.364 | 1.000 | 0.351 | 0.672 | 0.597 |
| JY-P-9  | 0.437 | 0.381 | 0.336 | 0.525 | 0.420 | BS-W-6  | 0.684 | 0.699 | 0.345 | 0.698 | 0.606 |
| JY-P-10 | 0.342 | 0.346 | 0.334 | 0.402 | 0.356 | BS-W-7  | 0.352 | 0.337 | 0.335 | 0.407 | 0.358 |
| SQ-P-2  | 0.339 | 0.341 | 0.335 | 0.399 | 0.354 | BS-W-8  | 0.350 | 0.339 | 0.334 | 0.404 | 0.357 |
| SQ-P-3  | 0.341 | 0.343 | 0.334 | 0.402 | 0.355 | BS-W-9  | 0.348 | 0.941 | 0.340 | 0.544 | 0.543 |
| SQ-P-4  | 0.337 | 0.337 | 0.334 | 0.402 | 0.353 | BS-W-10 | 0.350 | 0.335 | 0.337 | 0.404 | 0.356 |
| SQ-P-5  | 0.376 | 0.391 | 0.336 | 0.594 | 0.424 | MY-W-1  | 0.773 | 0.950 | 0.347 | 0.520 | 0.647 |
| SQ-P-6  | 0.335 | 0.337 | 0.334 | 0.398 | 0.351 | MY-W-2  | 0.350 | 0.337 | 0.339 | 0.418 | 0.361 |
| SQ-P-7  | 0.336 | 0.337 | 0.334 | 0.402 | 0.352 | MY-W-4  | 1.000 | 0.974 | 0.511 | 0.721 | 0.802 |
| SQ-P-9  | 0.346 | 0.339 | 0.337 | 0.562 | 0.396 | MY-W-6  | 0.350 | 0.348 | 0.335 | 0.442 | 0.369 |
| JH-L-3  | 0.333 | 0.377 | 0.859 | 0.449 | 0.505 | MY-W-7  | 0.360 | 0.376 | 0.459 | 0.516 | 0.428 |
| JH-L-4  | 0.333 | 0.360 | 0.615 | 0.494 | 0.451 | MY-W-8  | 0.348 | 0.554 | 0.336 | 0.565 | 0.451 |
| JH-L-5  | 0.333 | 0.360 | 0.673 | 0.518 | 0.471 | MY-W-9  | 0.338 | 0.345 | 0.343 | 0.414 | 0.360 |
| JH-L-7  | 0.333 | 0.347 | 0.586 | 0.545 | 0.453 | JC-W-1  | 0.342 | 0.341 | 0.343 | 0.433 | 0.365 |
| JH-L-8  | 0.333 | 0.342 | 0.454 | 0.420 | 0.387 | JC-W-2  | 0.343 | 0.349 | 0.336 | 0.495 | 0.381 |
| JH-L-9  | 0.333 | 0.343 | 0.457 | 0.406 | 0.385 | JC-W-4  | 0.343 | 0.348 | 0.335 | 0.569 | 0.398 |
| JH-L-10 | 0.333 | 0.366 | 0.747 | 0.562 | 0.502 | JC-W-5  | 0.336 | 0.337 | 0.335 | 0.402 | 0.352 |
| JY-L-2  | 0.333 | 0.333 | 0.346 | 0.404 | 0.354 | JC-W-6  | 0.343 | 0.361 | 0.343 | 0.407 | 0.363 |
| JY-L-3  | 0.333 | 0.349 | 0.803 | 0.599 | 0.521 | JC-W-7  | 0.409 | 0.554 | 0.347 | 0.672 | 0.496 |
| JY-L-4  | 0.333 | 0.333 | 0.351 | 0.461 | 0.369 | JC-W-8  | 0.350 | 0.356 | 0.335 | 0.412 | 0.363 |
| JY-L-5  | 0.333 | 0.333 | 0.346 | 0.414 | 0.357 | JC-W-9  | 0.550 | 0.593 | 0.345 | 1.000 | 0.622 |
| JY-L-6  | 0.333 | 0.333 | 1.000 | 0.721 | 0.597 | JC-W-10 | 0.353 | 0.362 | 0.335 | 0.408 | 0.364 |

表 7 评价单元序列相对于最差参考序列的关联系数与关联度

Table 7 Correlation coefficients and correlation degrees by evaluation unit sequences relative to worst reference sequence

| No.     | 吉马酮   | 莪术二酮  | 总姜黄素  | 浸出物   | 关联度   | No.     | 吉马酮   | 莪术二酮  | 总姜黄素  | 浸出物   | 关联度   |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| JH-P-1  | 0.854 | 0.807 | 0.975 | 0.706 | 0.836 | JY-L-7  | 1.000 | 1.000 | 0.732 | 0.466 | 0.799 |
| JH-P-2  | 0.843 | 0.789 | 0.962 | 0.890 | 0.871 | SQ-L-1  | 1.000 | 1.000 | 0.915 | 0.776 | 0.923 |
| JH-P-3  | 0.959 | 0.940 | 0.995 | 0.984 | 0.969 | SQ-L-2  | 1.000 | 1.000 | 0.908 | 0.760 | 0.917 |
| JH-P-5  | 0.945 | 0.931 | 0.997 | 0.991 | 0.966 | SQ-L-4  | 1.000 | 0.900 | 0.478 | 0.227 | 0.651 |
| JH-P-6  | 0.483 | 0.343 | 0.973 | 0.920 | 0.680 | SQ-L-5  | 1.000 | 0.764 | 0.894 | 0.729 | 0.847 |
| JH-P-8  | 0.934 | 0.882 | 0.992 | 0.974 | 0.946 | SQ-L-6  | 1.000 | 1.000 | 0.914 | 0.773 | 0.922 |
| JH-P-9  | 0.948 | 0.918 | 0.995 | 0.984 | 0.961 | SQ-L-7  | 1.000 | 0.876 | 0.469 | 0.220 | 0.641 |
| JH-P-10 | 0.848 | 0.790 | 0.982 | 0.947 | 0.892 | SQ-L-8  | 1.000 | 1.000 | 0.949 | 0.855 | 0.951 |
| JY-P-1  | 0.852 | 0.804 | 0.979 | 0.938 | 0.893 | SQ-L-9  | 1.000 | 1.000 | 0.934 | 0.818 | 0.938 |
| JY-P-3  | 0.864 | 0.746 | 0.966 | 0.901 | 0.869 | BS-W-1  | 0.925 | 0.882 | 0.977 | 0.931 | 0.929 |
| JY-P-4  | 0.842 | 0.776 | 0.978 | 0.935 | 0.883 | BS-W-2  | 0.957 | 0.932 | 0.989 | 0.967 | 0.962 |
| JY-P-5  | 0.800 | 0.789 | 0.979 | 0.938 | 0.876 | BS-W-3  | 0.948 | 0.921 | 0.973 | 0.920 | 0.941 |
| JY-P-6  | 0.831 | 0.863 | 0.983 | 0.950 | 0.907 | BS-W-4  | 0.842 | 0.357 | 0.903 | 0.749 | 0.713 |
| JY-P-8  | 0.909 | 0.898 | 0.989 | 0.965 | 0.940 | BS-W-5  | 0.799 | 0.333 | 0.869 | 0.679 | 0.670 |
| JY-P-9  | 0.585 | 0.728 | 0.979 | 0.938 | 0.807 | BS-W-6  | 0.394 | 0.389 | 0.910 | 0.763 | 0.614 |
| JY-P-10 | 0.929 | 0.902 | 0.992 | 0.974 | 0.949 | BS-W-7  | 0.860 | 0.968 | 0.990 | 0.969 | 0.947 |
| SQ-P-2  | 0.949 | 0.933 | 0.990 | 0.968 | 0.960 | BS-W-8  | 0.877 | 0.955 | 1.000 | 1.000 | 0.958 |
| SQ-P-3  | 0.940 | 0.922 | 0.996 | 0.987 | 0.961 | BS-W-9  | 0.887 | 0.340 | 0.942 | 0.839 | 0.752 |
| SQ-P-4  | 0.965 | 0.970 | 0.994 | 0.981 | 0.977 | BS-W-10 | 0.875 | 0.985 | 0.972 | 0.918 | 0.938 |
| SQ-P-5  | 0.746 | 0.693 | 0.978 | 0.935 | 0.838 | MY-W-1  | 0.370 | 0.339 | 0.898 | 0.738 | 0.586 |
| SQ-P-6  | 0.982 | 0.971 | 0.998 | 0.994 | 0.986 | MY-W-2  | 0.874 | 0.966 | 0.957 | 0.877 | 0.918 |
| SQ-P-7  | 0.979 | 0.965 | 0.992 | 0.974 | 0.977 | MY-W-4  | 0.333 | 0.336 | 0.489 | 0.235 | 0.348 |
| SQ-P-9  | 0.902 | 0.956 | 0.968 | 0.906 | 0.933 | MY-W-6  | 0.874 | 0.887 | 0.985 | 0.956 | 0.926 |
| JH-L-3  | 1.000 | 0.742 | 0.353 | 0.148 | 0.561 | MY-W-7  | 0.818 | 0.745 | 0.550 | 0.281 | 0.599 |
| JH-L-4  | 1.000 | 0.817 | 0.422 | 0.189 | 0.607 | MY-W-8  | 0.885 | 0.456 | 0.974 | 0.924 | 0.810 |
| JH-L-5  | 1.000 | 0.821 | 0.398 | 0.174 | 0.598 | MY-W-9  | 0.960 | 0.907 | 0.927 | 0.801 | 0.899 |
| JH-L-7  | 1.000 | 0.893 | 0.437 | 0.198 | 0.632 | JC-W-1  | 0.927 | 0.934 | 0.920 | 0.786 | 0.892 |
| JH-L-8  | 1.000 | 0.933 | 0.557 | 0.286 | 0.694 | JC-W-2  | 0.919 | 0.882 | 0.977 | 0.931 | 0.927 |
| JH-L-9  | 1.000 | 0.919 | 0.552 | 0.282 | 0.688 | JC-W-4  | 0.925 | 0.887 | 0.989 | 0.967 | 0.942 |
| JH-L-10 | 1.000 | 0.789 | 0.376 | 0.161 | 0.582 | JC-W-5  | 0.977 | 0.972 | 0.991 | 0.973 | 0.978 |
| JY-L-2  | 1.000 | 1.000 | 0.903 | 0.749 | 0.913 | JC-W-6  | 0.921 | 0.815 | 0.926 | 0.801 | 0.866 |
| JY-L-3  | 1.000 | 0.882 | 0.363 | 0.154 | 0.600 | JC-W-7  | 0.642 | 0.455 | 0.896 | 0.734 | 0.682 |
| JY-L-4  | 1.000 | 1.000 | 0.873 | 0.687 | 0.890 | JC-W-8  | 0.876 | 0.842 | 0.990 | 0.970 | 0.920 |
| JY-L-5  | 1.000 | 1.000 | 0.901 | 0.743 | 0.911 | JC-W-9  | 0.459 | 0.432 | 0.913 | 0.769 | 0.643 |
| JY-L-6  | 1.000 | 1.000 | 0.334 | 0.138 | 0.618 | JC-W-10 | 0.857 | 0.808 | 0.989 | 0.967 | 0.905 |

表 8 中山引种郁金样品相对关联度及其质量排序

Table 8 Quality ranking of relative correlation degrees of samples of Curcuma Radix introduced in Zhongshan

| 编号      | 类型 | 相对关联度 | 名次 | 编号      | 类型 | 相对关联度 | 名次 |
|---------|----|-------|----|---------|----|-------|----|
| JH-P-1  | A  | 0.312 | 29 | JY-L-7  | A  | 0.348 | 23 |
| JH-P-2  | A  | 0.311 | 30 | SQ-L-1  | D  | 0.277 | 53 |
| JH-P-3  | E  | 0.268 | 65 | SQ-L-2  | D  | 0.282 | 49 |
| JH-P-5  | E  | 0.268 | 64 | SQ-L-4  | D  | 0.392 | 19 |
| JH-P-6  | C  | 0.463 | 10 | SQ-L-5  | C  | 0.318 | 26 |
| JH-P-8  | E  | 0.273 | 58 | SQ-L-6  | D  | 0.278 | 52 |
| JH-P-9  | E  | 0.268 | 66 | SQ-L-7  | C  | 0.411 | 18 |
| JH-P-10 | C  | 0.316 | 27 | SQ-L-8  | E  | 0.270 | 61 |
| JY-P-1  | C  | 0.304 | 33 | SQ-L-9  | D  | 0.274 | 56 |
| JY-P-3  | C  | 0.310 | 31 | BS-W-1  | D  | 0.291 | 41 |
| JY-P-4  | A  | 0.305 | 32 | BS-W-2  | D  | 0.292 | 39 |
| JY-P-5  | C  | 0.315 | 28 | BS-W-3  | D  | 0.287 | 43 |
| JY-P-6  | A  | 0.293 | 38 | BS-W-4  | C  | 0.414 | 17 |
| JY-P-8  | D  | 0.276 | 54 | BS-W-5  | A  | 0.471 | 7  |
| JY-P-9  | C  | 0.342 | 24 | BS-W-6  | C  | 0.497 | 3  |
| JY-P-10 | D  | 0.273 | 59 | BS-W-7  | D  | 0.274 | 57 |
| SQ-P-2  | E  | 0.269 | 63 | BS-W-8  | D  | 0.271 | 60 |
| SQ-P-3  | D  | 0.270 | 62 | BS-W-9  | D  | 0.419 | 14 |
| SQ-P-4  | E  | 0.265 | 67 | BS-W-10 | D  | 0.275 | 55 |
| SQ-P-5  | A  | 0.336 | 25 | MY-W-1  | C  | 0.525 | 2  |
| SQ-P-6  | E  | 0.262 | 70 | MY-W-2  | D  | 0.282 | 48 |
| SQ-P-7  | E  | 0.265 | 68 | MY-W-4  | C  | 0.697 | 1  |
| SQ-P-9  | C  | 0.298 | 34 | MY-W-6  | D  | 0.285 | 46 |
| JH-L-3  | A  | 0.474 | 6  | MY-W-7  | A  | 0.417 | 16 |
| JH-L-4  | C  | 0.426 | 12 | MY-W-8  | D  | 0.358 | 22 |
| JH-L-5  | C  | 0.440 | 11 | MY-W-9  | D  | 0.286 | 45 |
| JH-L-7  | C  | 0.417 | 15 | JC-W-1  | D  | 0.290 | 42 |
| JH-L-8  | D  | 0.358 | 21 | JC-W-2  | D  | 0.291 | 40 |
| JH-L-9  | D  | 0.359 | 20 | JC-W-4  | D  | 0.297 | 35 |
| JH-L-10 | C  | 0.463 | 9  | JC-W-5  | E  | 0.265 | 69 |
| JY-L-2  | D  | 0.280 | 51 | JC-W-6  | D  | 0.296 | 36 |
| JY-L-3  | C  | 0.465 | 8  | JC-W-7  | C  | 0.421 | 13 |
| JY-L-4  | D  | 0.293 | 37 | JC-W-8  | D  | 0.283 | 47 |
| JY-L-5  | D  | 0.281 | 50 | JC-W-9  | C  | 0.491 | 4  |
| JY-L-6  | C  | 0.491 | 5  | JC-W-10 | D  | 0.287 | 44 |

二酮、总姜黄素为指标建立的灰色关联度模型应用于中山引种郁金样品的质量评价,能较客观地反应郁金的内在质量,也为郁金的引种提供参考。

表 9 不同产地不同品种引种郁金样品相对关联度的平均值及 RSD  
Table 9 Average value and RSD of relative correlation degrees of samples of different sources and different regions from Radix Curcuma introduced in Zhongshan

| No.  | 品种   | 产地     | 平均相对关联度 | RSD   |
|------|------|--------|---------|-------|
| JH-P | 绿丝郁金 | 双流县    | 0.310   | 0.065 |
| JY-P | 绿丝郁金 | 新津县    | 0.302   | 0.022 |
| SQ-P | 绿丝郁金 | 崇州市    | 0.281   | 0.027 |
| JH-L | 黄丝郁金 | 双流县    | 0.320   | 0.046 |
| JY-L | 黄丝郁金 | 新津县    | 0.360   | 0.095 |
| SQ-L | 黄丝郁金 | 崇州市    | 0.313   | 0.054 |
| BS-W | 温郁金  | 瑞安市碧山镇 | 0.349   | 0.090 |
| MY-W | 温郁金  | 瑞安市马屿镇 | 0.407   | 0.155 |
| JC-W | 温郁金  | 苍南县    | 0.325   | 0.077 |

表 10 不同品种不同产地引种样品相对关联度和样品分等比较  
Table 10 Comparison of relative correlation and classification of samples of different sources and different regions from Curcuma Radix introduced in Zhongshan

| 品种   | 类型 | 相对关联度 |         |         |      |
|------|----|-------|---------|---------|------|
|      |    | <0.3  | 0.3~0.4 | 0.4~0.5 | >0.5 |
| 绿丝郁金 | A  | 1     | 4       | 1       | 0    |
| 绿丝郁金 | C  | 1     | 5       | 0       | 0    |
| 绿丝郁金 | D  | 3     | 0       | 0       | 0    |
| 绿丝郁金 | E  | 8     | 0       | 0       | 0    |
| 黄丝郁金 | A  | 0     | 1       | 1       | 0    |
| 黄丝郁金 | C  | 0     | 1       | 7       | 0    |
| 黄丝郁金 | D  | 7     | 3       | 0       | 0    |
| 黄丝郁金 | E  | 1     | 0       | 0       | 0    |
| 温郁金  | A  | 0     | 0       | 2       | 0    |
| 温郁金  | C  | 0     | 0       | 6       | 2    |
| 温郁金  | D  | 15    | 1       | 1       | 0    |
| 温郁金  | E  | 1     | 0       | 0       | 0    |

统计 2018 年 6—12 月药品监督管理部门官网通告的 1 530 多批药品检查结果表明,93% 以上质量不合格的药品是中药,其中 87% 以上又是中药材及饮片不合格。直接反映出中药质量问题的严重性,而质量存在问题正反映出亟需建立系统中药质量评价体系的紧迫性。现阶段我国中药材的质量控制,主要依据现行 2015 年版《中国药典》(一部)规定的常规方法进行,包括性状鉴别、显微鉴别、理化鉴别、薄层色谱鉴别等,只是部分中药材和中药制剂有 1 个或多个指标成分的含量测定方法。从当前情

况看,仅靠传统的方法并未能达到较好控制中药质量的目的,如已获批准生产上市的中药注射剂在使用中常有发生不良反应的报道,这与中药原料质量控制方法不完善,从而造成制剂质量不稳定可能有一定的关系。

近年来,化学计量统计学的方法逐步被应用到中药质量评价体系中,为中药质量评价指标数据的深度挖掘奠定了基础,灰色关联度分析是基于灰色理论的灰色过程,在各因素间进行相互关联度的比较来确定哪些因素的影响是占主导,是解决多目标之间复杂关系决策的有力工具,正好解决中药有效成分较多,是一个复杂的化学体系,多个指标成分评价标准不统一,评价较为困难的问题。因而将该方法的引入,对客观地、有效地鉴别和评价中药材及其制剂的质量,具有重要的应用价值和实践意义。

[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,2015:208.

[2] 肖长坤. 姜黄属植物的化学成分研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(21):339-347.

[3] Phrommintikul A, Chattipakon N. Roles of cardiacryanodine receptor in heart failure and sudden cardiacdeath[J]. In J Cardiol,2006,112(2):142-152.

[4] 刘睿,高丹丹,崔涛,等. 郁金及其近缘药材的研究进展及质量标志物(Q-maker)的预测分析[J]. 中草药,2019,50(2):273-280.

[5] Priyanka A, Anusree S S, Nisha V M, et al. Curcumin improve hypoxia induced dysfunctions in 3T3-L1 adipocytes by protectingmitochondria and down regulating inflammation[J]. Biofactors, 2014, 40(5):513-523.

[6] 李宝辉,李冬晖,倪永年. 化学统计学在不同年份和不同产地郁金鉴别中的应用[J]. 分析科学学报,2019,35(1):105-109.

[7] 翁金月,张春椿,林君,等. HPLC 分析比较不同产地郁金姜黄素的化学组分[J]. 中华中医药学刊,2015,33(6):1393-1395.

[8] 翁金月,张春椿,陈茜茜,等. GC-MS 分析比较不同产地温郁金挥发油的化学组分[J]. 中华中医药学刊,2015,33(4):981-985.

[9] 蔡定多,苏孝共,郑冰珊,等. 温郁金主根茎与侧根茎姜黄素及挥发油含量测定[J]. 中药材,2015,38(7):1447-1448.

[10] 李敏,张娜,林琪宇. HPLC 测定郁金类药材中的吉马酮和莪术二酮[J]. 华西药学杂志,2008,23(1):

105-106.

[11] 李敏,张娜,林琪宇,等. 黄丝郁金的质量标准研究[J]. 成都中医药大学学报,2008,31(1):55-59.

[12] 郝敏,陆兔林,毛春芹,等. 3种温郁金根茎炮制品的UPLC指纹图谱与多成分含量测定研究[J]. 中国中药杂志,2018,43(11):2288-2294.

[13] 邓聚龙. 灰理论基础[M]. 武汉:华中科技大学出版社,2002:122.

[14] 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):127-132.

[15] 李望晨,王培承,王在翔,等. 五种三参数区间数决策模型及卫生综合评价应用比较研究[J]. 中国卫生统计,2018,35(6):898-902.

[16] 吾木提·艾山江,买买提·沙吾提,尼加提·卡斯木,等. 基于灰色关联法的春小麦叶片含水量高光谱估测模型研究[J]. 光谱学与光谱分析,2018,36(11):172-178.

[17] 任永泰,许东阳,成琨. 基于 DPSIR 视角下的水土资源生态安全探析[J]. 环境工程,2018,36(11):129-132.

[18] 汤传尧,樊文欣,郭芳,等. 采用灰色关联法优化强力旋压连杆衬套旋轮参数的研究[J]. 热加工工艺,2018,47(3):129-132.

[19] 李硕,王文全,侯俊玲,等. 基于灰色关联度法评价商品防风药材质量[J]. 北京中医药大学学报,2015,38(4):247-252.

[20] 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(12):66-73.

[21] 李成义,刘书斌,李硕,等. 甘肃商品白条党参质量的灰色关联度评价[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(21):33-39.

[22] 徐珍珍,史星星,樊旭蕾,等. 基于灰色关联度法和FCM算法的木香质量评价研究[J]. 中草药,2018,49(24):5916-5922.

[23] 刘威,王振中,胡军华,等. 不同产地牡丹皮中微量元素与多指标成分灰色关联度评价及相关性分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(1):34-41.

[24] 李成义,强正泽,王岩,等. 基于灰色关联度法分析法评价甘肃产红芪质量[J]. 中国实验方剂学杂志,2016,22(12):60-65.

[25] 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):41-43.

[责任编辑 顾雪竹]