

# 基于熵权 TOPSIS 法综合评价草果质量<sup>△</sup>

郝佳旭<sup>1\*</sup>, 李元增<sup>1</sup>, 范晓<sup>1</sup>, 查丽春<sup>1</sup>, 马云淑<sup>1,2,3,4#</sup> (1. 云南中医药大学中药学院, 昆明 650500; 2. 云南省高校外用给药系统与制剂技术研究重点实验室, 昆明 650500; 3. 云南省傣医药与彝医药重点实验室, 昆明 650500; 4. 云南省南药可持续利用重点实验室, 昆明 650500)

中图分类号 R917 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2022)17-2087-06

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2022.17.08



**摘要** 目的 综合评价不同产地、采收期草果的质量。方法 使用2020年版《中国药典》(四部)中挥发油测定甲法测定草果中总挥发油含量;采用硝酸铝-亚硝酸钠比色法和福林酚法分别测定草果中总黄酮、总多酚含量;采用气相色谱法测定草果挥发油中 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、1,8-桉叶素、 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、反式橙花叔醇含量;采用超高效液相色谱法测定草果中原儿茶酸、香草酸含量。选择上述11个指标,结合熵权TOPSIS法综合评价16批草果的质量。结果 16批草果样品中总挥发油、总黄酮、总多酚、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、1,8-桉叶素、 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、反式橙花叔醇、原儿茶酸、香草酸的含量分别为15.833 3~28.000 0  $\mu$ L/g、29.100 5~78.199 6 mg/g、6.789 8~35.797 7 mg/g、0.088 7~0.401 3 mg/g、0.106 3~0.408 0 mg/g、3.709 6~8.533 1 mg/g、0.259 8~0.599 6 mg/g、0.314 8~1.324 1 mg/g、0.272 3~0.576 4 mg/g、9.301 2~19.818 5  $\mu$ g/g、8.180 9~27.666 3  $\mu$ g/g。熵权TOPSIS法分析结果显示,相对贴适度排名前3位的分别是云南保山7月、云南红河10月和云南文山9月产草果;相对贴适度排名后3位的分别是云南德宏9月、云南德宏11月、云南德宏12月产草果。结论 云南保山(7月)、红河(10月)、文山(9月)产草果质量较优。

**关键词** 草果;挥发油;含量测定;熵权TOPSIS法;质量评价

## Comprehensive evaluation of the quality of *Amomum tsao-ko* based on entropy weight TOPSIS method

HAO Jiayu<sup>1</sup>, LI Yuanzeng<sup>1</sup>, FAN Xiao<sup>1</sup>, ZHA Lichun<sup>1</sup>, MA Yunshu<sup>1,2,3,4</sup> (1. School of Chinese Materia Medica, Yunnan University of Chinese Medicine, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Colleges and Universities Key Laboratory of External Drug Delivery System and Preparation Technology, Kunming 650500, China; 3. Yunnan Key Laboratory of Dai and Yi Medicines, Kunming 650500, China; 4. Yunnan Key Laboratory of Sustainable Utilization of Southern Medicine, Kunming 650500, China)

**ABSTRACT** **OBJECTIVE** To evaluate the quality of *Amomum tsao-ko* from different origins and harvesting periods comprehensively. **METHODS** The contents of total volatile oil in *A. tsao-ko* were determined by volatile oil measurement method A stated in 2020 edition of *Chinese Pharmacopoeia* (part IV); the contents of total flavonoids and total polyphenols in *A. tsao-ko* were determined by aluminum nitrate-sodium nitrite colorimetry and folin-ciocalteu method. The contents of  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, 1,8-cineole,  $\alpha$ -terpineol, geraniol and *trans*-nerolidol in the volatile oil of *A. tsao-ko* were determined by gas chromatography; the contents of protocatechuic acid and vanillic acid in *A. tsao-ko* were determined by ultra high performance liquid chromatography. The above 11 indicators were selected, and entropy weight TOPSIS method was used to comprehensively evaluate the quality of 16 batches of *A. tsao-ko*. **RESULTS** The contents of total volatile oil, total flavonoids, total polyphenols,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, 1,8-cineole,  $\alpha$ -terpineol, geraniol, *trans*-nerolidol, protocatechuic acid and vanillic acid in 16 batches of *A. tsao-ko* were 15.833 3-28.000 0  $\mu$ L/g, 29.100 5-78.199 6 mg/g, 6.789 8-35.797 7 mg/g, 0.088 7-0.401 3 mg/g, 0.106 3-0.408 0 mg/g, 3.709 6-8.533 1 mg/g, 0.259 8-0.599 6 mg/g, 0.314 8-1.324 1 mg/g, 0.272 3-0.576 4 mg/g, 9.301 2-19.818 5  $\mu$ g/g, 8.180 9-27.666 3  $\mu$ g/g, respectively. Entropy weight TOPSIS results showed that the top three of relative closeness rankings were *A. tsao-ko* produced by Yunnan Baoshan in July, Yunnan Honghe in October, Yunnan Wenshan in September; the last three of relative closeness rankings were *A. tsao-ko* produced by Yunnan Dehong in September, Yunnan Dehong in November, Yunnan Dehong in December. **CONCLUSIONS** *A. tsao-ko* produced by Yunnan Baoshan in July, Yunnan Honghe in October and Yunnan Wenshan in September present better quality.

**KEYWORDS** *Amomum tsao-ko*; volatile oil; content determination; entropy weight TOPSIS method; quality evaluation

△ 基金项目 国家自然科学基金资助项目(No.82174065)

\* 第一作者 硕士研究生。研究方向:中药药剂学。电话:0351-7632549。E-mail:zermattbm@163.com

# 通信作者 教授,硕士生导师,博士。研究方向:中药药剂学。电话:0871-65918217。E-mail:yunshuma2@126.com

草果为姜科植物草果 *Amomum tsao-ko* Crevost et Lemaire 的干燥成熟果实,主要分布于我国西南地区,其中云南为我国草果的主要产区<sup>[1]</sup>。草果具有燥湿温中、截疟除痰的功效,临床常用于辅助治疗癫痫、慢性肾功能衰竭和慢性再生障碍性贫血等疾病<sup>[2]</sup>。草果主要含有

挥发油类、多酚类、黄酮类等多种化学成分<sup>[3-4]</sup>,同时具有抗炎镇痛、抗氧化、抗菌、抗肿瘤等多种生物活性<sup>[2,5]</sup>。土壤、降雨、光照等对草果质量有着较大的影响,不同产地、采收期的草果质量可能存在差异,而目前对草果质量的评价往往是单因素的,如定量分析草果中黄酮类成分<sup>[6]</sup>、酚酸类成分<sup>[7]</sup>、挥发油类成分<sup>[8]</sup>含量等。这些方法存在一定的局限性,难以对草果整体质量进行评价。因此,有必要建立一种多因素综合评价草果质量的方法。

熵权 TOPSIS 法也称熵权-逼近理想解排序法,主要用于多指标综合评价。其在计算过程中先以熵权法客观确定各指标所占权重,将多个指标转化为单一指标后,依据各样品与理想解及负理想解的综合距离进行评价,目前已被广泛用于多种中药材的质量评价<sup>[9-10]</sup>。本课题组前期建立了不同产地、采收期的草果挥发油气相色谱-串联质谱(GC-MS)指纹图谱,发现 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、1,8-桉叶素、 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、反式橙花叔醇为草果挥发油中含量相对较高的成分,但未能综合评价草果的质量<sup>[11]</sup>。此外,草果多酚中的代表性成分原儿茶酸、香草酸具有较强的抗氧化、抗炎等多种药理作用,是草果质量评价的重要指标<sup>[12]</sup>。故本研究采用气相色谱(GC)法测定草果挥发油中 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、1,8-桉叶素、 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、反式橙花叔醇的含量,采用超高效液相色谱(UPLC)法测定草果中原儿茶酸、香草酸的含量,并结合总挥发油、总黄酮、总多酚的含量,使用熵权 TOPSIS 法建立综合评价模型来评价不同产地、采收期的草果质量,以期为草果质量控制提供参考。

## 1 材料

### 1.1 主要仪器

本研究所用主要仪器有 Agilent 1290 Series 型 UPLC 仪、Agilent 7820A 型 GC 仪(美国 Agilent 公司),UV-1800 型紫外分光光度计[翱艺仪器(上海)有限公司],DHAUS<sup>®</sup>型分析天平[奥豪斯仪器(上海)有限公司]等。

### 1.2 主要药品与试剂

草果药材均购自昆明市官渡区德阳远知药材经营部(具体样品信息见表1),经云南中医药大学中药学院张洁副教授鉴定为姜科植物草果 *A. tsao-ko* Crevost et Lemaire 的干燥成熟果实。其他药品与试剂有原儿茶酸、香草酸、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\alpha$ -松油醇、1,8-桉叶素、香叶醇、没食子酸、芦丁对照品(中国食品药品检定研究院,批号分别为 110809-201906、110776-201503、110897-201803、111827-201202、111859-201804、110788-202108、111643-200602、110831-201906、100080-202012,纯度均大于91.5%),反式橙花叔醇对照品(上海源叶生物技术有限公司,批号 M27N11LB0158,纯度大于98%),无水乙醇、甲醇、无水碳酸钠(天津市致远化学试剂有限公司,批号分别为 20211001321、20210901308、20210901312),

硝酸铝、氢氧化钠(西陇科学股份有限公司,批号分别为 211012、211001),福林酚(上海麦克林生化科技有限公司,批号 C12886448)等。

表1 草果药材的样品信息

编号	产地	采收期	编号	产地	采收期
S1	云南红河	10月	S9	云南文山	9月
S2	云南红河	11月	S10	云南文山	10月
S3	云南红河	12月	S11	云南文山	11月
S4	云南怒江	8月	S12	云南保山	7月
S5	云南怒江	9月	S13	云南保山	9月
S6	云南怒江	10月	S14	云南德宏	9月
S7	云南文山	6月	S15	云南德宏	11月
S8	云南文山	8月	S16	云南德宏	12月

## 2 方法与结果

### 2.1 草果总挥发油的含量测定

称取草果粉末(过三号筛)120 g,加入12倍量(mL/g)水,浸泡3 h;以水蒸气蒸馏法提取4 h,静置1 h,加入适量无水硫酸钠,以6 000 r/min离心10 min,即得淡黄色草果总挥发油。按2020版《中国药典》(四部)中挥发油测定甲法测定总挥发油含量<sup>[13]</sup>。每批样品平行操作2次,取平均值。结果见表2。

### 2.2 草果总黄酮、总多酚的含量测定

#### 2.2.1 草果总黄酮、总多酚的提取及待测样品的制备

参照文献[14]方法提取草果中的总黄酮、总多酚。称取草果粉末(过三号筛)10 g,加入10倍量(mL/g)70%乙醇,于50℃下超声(功率100 W,频率37 kHz)45 min,再于80℃水浴回流提取3次(每次1 h),过滤,取滤液。合并3次滤液,加入70%乙醇稀释至1 000 mL,以6 000 r/min离心10 min,取上清液即得待测样品。

2.2.2 草果总黄酮、总多酚的含量测定 参照文献[4]方法,以芦丁为参照,采用硝酸铝-亚硝酸钠比色法测定草果中的总黄酮含量。精密称取芦丁对照品5.22 mg,加入70%乙醇定容至25 mL,即得芦丁对照品溶液。分别吸取芦丁对照品溶液0.6、1.2、1.5、1.8、2.4、3.0 mL,加入70%乙醇至3 mL,再加入5%亚硝酸钠溶液0.4 mL,摇匀,静置6 min;加入10%硝酸铝溶液0.4 mL,摇匀,静置6 min;依次加入1 mol/L氢氧化钠溶液4 mL、甲醇1.2 mL,摇匀,放置15 min,采用紫外分光光度计于510 nm波长处测定吸光度,并以芦丁质量浓度为横坐标(x)、吸光度为纵坐标(y)绘制标准曲线。结果显示,芦丁的线性方程为 $y=10.4287x+0.0234$ ( $r=0.9997$ ),其在13.92~69.60  $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好。取“2.2.1”项下待测样品,按芦丁对照品溶液的操作同法测定吸光度,再代入上述线性方程中计算,即得草果中总黄酮的含量。每批样品平行操作2次,取平均值。结果见表2。

参照文献[4]方法,以没食子酸为参照,采用福林酚法测定草果中的总多酚含量。精密称取没食子酸对照品4.08 mg,加入70%乙醇定容至25 mL,即得没食子酸对照品溶液。分别吸取没食子酸对照品溶液0.1、0.2、

表2 草果中总挥发油、总黄酮、总多酚和挥发油中6种成分及原儿茶酸、香草酸的含量测定结果(n=2)

编号	总挥发油/ ( $\mu\text{L/g}$ )	总黄酮/ ( $\text{mg/g}$ )	总多酚/ ( $\text{mg/g}$ )	$\alpha$ -蒎烯/ ( $\text{mg/g}$ )	$\beta$ -蒎烯/ ( $\text{mg/g}$ )	1,8-桉叶素/ ( $\text{mg/g}$ )	$\alpha$ -松油醇/ ( $\text{mg/g}$ )	香叶醇/ ( $\text{mg/g}$ )	反式橙花叔醇/ ( $\text{mg/g}$ )	原儿茶酸/ ( $\mu\text{g/g}$ )	香草酸/ ( $\mu\text{g/g}$ )
S1	25.833 3	34.094 4	14.254 2	0.401 3	0.408 0	7.129 1	0.431 9	0.970 8	0.525 0	10.342 7	21.875 9
S2	26.500 0	31.850 6	15.856 4	0.303 2	0.302 3	5.804 7	0.338 4	0.754 8	0.425 2	9.934 2	22.712 1
S3	15.833 3	36.453 2	16.167 8	0.233 0	0.241 0	4.507 2	0.259 8	0.619 1	0.272 3	9.301 2	22.049 5
S4	15.833 3	72.331 2	30.486 9	0.161 2	0.121 8	4.142 1	0.281 6	0.492 2	0.314 6	16.979 8	25.694 1
S5	16.666 7	70.144 9	32.772 6	0.088 7	0.106 3	3.709 6	0.289 7	0.314 8	0.281 5	12.793 3	8.180 9
S6	17.333 3	63.816 2	33.814 6	0.151 3	0.163 7	5.556 1	0.380 9	0.743 8	0.357 0	19.818 5	27.666 3
S7	16.666 7	53.345 1	25.243 3	0.176 6	0.150 8	4.827 3	0.320 6	0.610 9	0.314 0	19.185 4	25.678 3
S8	16.000 0	58.983 4	27.898 7	0.231 1	0.166 3	5.396 5	0.358 7	0.628 5	0.327 4	18.164 3	20.913 5
S9	23.333 3	78.199 6	35.797 7	0.119 5	0.182 7	5.699 6	0.515 5	0.606 2	0.512 9	13.834 8	12.046 5
S10	20.666 7	72.446 2	34.789 4	0.099 6	0.149 3	5.038 9	0.414 1	0.508 3	0.400 7	11.915 2	9.585 1
S11	20.000 0	71.387 6	18.957 7	0.096 9	0.137 0	4.521 6	0.406 8	0.376 5	0.398 0	11.241 2	10.200 5
S12	28.000 0	64.138 4	15.092 2	0.252 5	0.255 2	8.533 1	0.599 6	1.324 1	0.576 4	18.123 5	27.145 7
S13	21.166 7	57.579 6	15.125 8	0.126 9	0.161 5	6.264 8	0.480 0	0.821 0	0.496 9	19.757 2	23.516 8
S14	17.166 7	33.933 3	9.646 9	0.112 9	0.168 9	4.133 7	0.293 3	0.826 0	0.400 5	11.568 0	22.522 8
S15	18.000 0	29.100 5	8.369 6	0.127 2	0.195 1	4.417 6	0.312 0	0.771 5	0.374 5	9.893 4	20.850 4
S16	16.666 7	32.552 5	6.789 8	0.135 2	0.196 5	4.245 5	0.295 5	0.688 8	0.349 2	10.036 4	21.923 3

0.3、0.4、0.5、0.7 mL,依次加入水 5 mL、福林酚溶液 0.5 mL,摇匀,静置 5 min;加入 10% 碳酸钠溶液 1.5 mL,摇匀,避光放置 1.5 h,采用紫外分光光度计于 760 nm 波长处测定其吸光度。以没食子酸质量浓度为横坐标(x)、吸光度为纵坐标(y)绘制标准曲线。结果显示,没食子酸的线性方程为 $y=86.276 4x+0.076 0(r=0.999 2)$ ,其在 2.29~14.84  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性关系良好。取“2.2.1”项下待测样品,按没食子酸对照品溶液的操作同法测定吸光度,再代入上述线性方程中计算,即得草果中总多酚的含量。每批样品平行操作 2 次,取平均值。结果见表 2。

### 2.3 草果挥发油中 6 种成分的含量测定

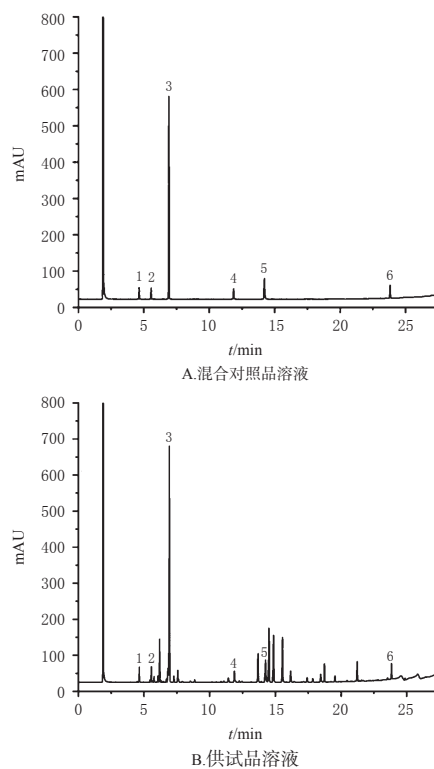
2.3.1 GC 条件 毛细管柱为 Agilent HP-5 (30 m $\times$ 320  $\mu\text{m}$ , 0.25  $\mu\text{m}$ ), 检测器为火焰离子化检测器,进样口温度为 230  $^{\circ}\text{C}$ ,检测器温度为 250  $^{\circ}\text{C}$ ;柱温以 80  $^{\circ}\text{C}$  为起始温度,保持 4 min,再以 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 110  $^{\circ}\text{C}$ ,保持 2 min,最后以 4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 180  $^{\circ}\text{C}$ ;流速为 1.5 mL/min,分流比为 40:1,进样量为 1  $\mu\text{L}$ 。

2.3.2 供试品溶液的配制 按“2.1”项下方法提取草果挥发油。取草果挥发油 100  $\mu\text{L}$ ,加入无水乙醇至 5 mL,摇匀,以 0.22  $\mu\text{m}$  微孔滤膜滤过,即得。

2.3.3 混合对照品溶液的配制 精密称取 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、1,8-桉叶素、 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、反式橙花叔醇对照品适量,加入适量无水乙醇,摇匀,即得上述成分质量浓度分别为 0.480、0.470、9.540、0.570、1.310、0.590 mg/mL 的混合对照品溶液。

2.3.4 专属性考察 取无水乙醇、混合对照品溶液及供试品溶液(S1 号样品),按“2.3.1”项下 GC 条件进样检测。结果显示,无水乙醇对测定无干扰(图略),各色谱峰峰形良好,分离度均大于 1.5。结果见图 1。

2.3.5 线性关系考察 取“2.3.3”项下混合对照品溶液 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL,分别置于不同 10 mL 容量瓶



1:  $\alpha$ -蒎烯; 2:  $\beta$ -蒎烯; 3: 1,8-桉叶素; 4:  $\alpha$ -松油醇; 5: 香叶醇; 6: 反式橙花叔醇

图1 草果挥发油中 6 种成分的 GC 图

中,加入无水乙醇,定容,摇匀,制成系列质量浓度的线性工作溶液,按“2.3.1”项下 GC 条件进样检测,以各成分质量浓度为横坐标(x)、色谱峰峰面积为纵坐标(y)绘制标准曲线,具体结果见表 3。

2.3.6 精密度的考察 取“2.3.3”项下混合对照品溶液,按“2.3.1”项下 GC 条件连续进样 6 次,记录峰面积。结果显示, $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、1,8-桉叶素、 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、反式橙花叔醇峰面积的 RSD 分别为 2.92%、2.27%、2.59%、2.69%、2.89%、2.97% (n=6),表明仪器精密度良好。

表3 草果挥发油中6种成分的回归方程及线性范围

成分	回归方程	r	线性范围/(mg/mL)
$\alpha$ -蒎烯	$y=386.979 2x+3.510 0$	0.999 8	0.096~0.480
$\beta$ -蒎烯	$y=422.127 7x+3.300 0$	0.999 9	0.094~0.470
1,8-桉叶素	$y=369.192 9x+70.400 0$	0.999 8	1.908~9.540
$\alpha$ -松油醇	$y=386.579 0x+2.930 0$	0.999 6	0.114~0.570
香叶醇	$y=384.580 2x+8.860 0$	0.999 5	0.262~1.310
反式橙花叔醇	$y=322.966 1x+2.770 0$	0.999 4	0.118~0.590

2.3.7 重复性考察 取S1号样品,按“2.3.2”项下方法平行制备6份供试品溶液,按“2.3.1”项下GC条件进样检测,记录峰面积并采用外标法计算各成分含量。结果显示, $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、1,8-桉叶素、 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、反式橙花叔醇含量的RSD分别为1.43%、1.73%、2.23%、1.60%、2.05%、2.27% ( $n=6$ ),表明方法重复性良好。

2.3.8 稳定性考察 取S1号样品,按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液,分别于室温下放置0、2、4、6、8、10、12 h时按“2.3.1”项下GC条件进样检测,记录峰面积。结果显示, $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、1,8-桉叶素、 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、反式橙花叔醇峰面积的RSD分别为2.76%、2.26%、2.72%、2.70%、1.42%、2.89% ( $n=7$ ),表明供试品溶液在室温下放置12 h内稳定。

2.3.9 加样回收率考察 取已知含量的S1号样品10 g,共6份,精密称定,按各成分已知含量的100%加入相应对照品,按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液,再按“2.3.1”项下GC条件进样检测,计算加样回收率及RSD。结果显示, $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、1,8-桉叶素、 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、反式橙花叔醇的平均加样回收率分别为99.22%、101.26%、102.42%、100.05%、99.01%、102.01%,RSD分别为1.58%、1.48%、1.88%、0.56%、0.38%、1.10% ( $n=6$ )。

2.3.10 样品含量测定 取S1~S16号样品,按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液,按“2.3.1”项下GC条件进样检测,记录峰面积,再按外标法计算草果中 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、1,8-桉叶素、 $\alpha$ -松油醇、香叶醇、反式橙花叔醇的含量。每批样品平行操作2次,取平均值。结果见表2。

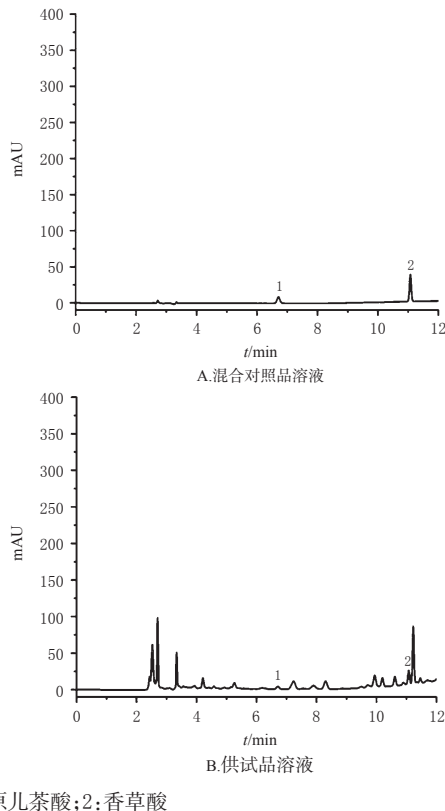
## 2.4 草果中原儿茶酸、香草酸的含量测定

2.4.1 色谱条件 色谱柱为Poroshell 120 SB-C<sub>18</sub>(250 mm×4.6 mm,4  $\mu$ m),柱温为30  $^{\circ}$ C,检测波长为270 nm,进样量为6  $\mu$ L,流动相为0.15%甲酸溶液(A)-乙腈(B)(梯度洗脱:0~5 min,10%B;5~8 min,10%B→20%B;8~12 min,20%B→35%B)。

2.4.2 混合对照品溶液的制备 取原儿茶酸、香草酸对照品适量,置于10 mL容量瓶中,以甲醇溶解并定容,经0.22  $\mu$ m微孔滤膜过滤后,即得上述2种成分质量浓度分别为11.90、23.28  $\mu$ g/mL的混合对照品溶液。

2.4.3 供试品溶液的制备 精密称取草果粉末(过三号筛)10 g,加入甲醇50 mL,于64  $^{\circ}$ C水浴回流提取1 h,放冷后加入甲醇补足减失的质量,经0.22  $\mu$ m微孔滤膜过滤后,即得。

2.4.4 专属性考察 取甲醇(空白对照)和“2.4.2”项下混合对照品溶液和“2.4.3”项下供试品溶液适量,按“2.4.1”项下色谱条件进样检测,记录色谱图。结果显示,甲醇对测定无干扰(图略),原儿茶酸、香草酸的色谱峰峰形良好,分离度均大于1.5,结果见图2。



1:原儿茶酸;2:香草酸

图2 草果中原儿茶酸、香草酸的UPLC图谱

2.4.5 线性关系考察 取“2.4.2”项下混合对照品溶液0.42、0.83、1.76、2.50、3.33、10.00 mL,分别置于不同10 mL容量瓶中,加入甲醇,定容,摇匀,制成系列质量浓度的线性工作溶液,按“2.4.1”项下色谱条件进样检测,以各成分质量浓度为横坐标(x)、色谱峰峰面积为纵坐标(y)绘制标准曲线。结果显示,原儿茶酸在0.50~11.90  $\mu$ g/mL范围内线性关系良好,回归方程为 $y=12.241 7x+1.997 6$ ( $r=0.999 5$ );香草酸在0.98~23.38  $\mu$ g/mL范围内线性关系良好,回归方程为 $y=15.845 2x+7.474 3$ ( $r=0.999 6$ )。

2.4.6 精密度考察 取“2.4.2”项下混合对照品溶液,按“2.4.1”项下色谱条件连续进样6次,记录峰面积。结果显示,原儿茶酸、香草酸峰面积的RSD分别为1.28%、1.17% ( $n=6$ ),表明仪器精密度良好。

2.4.7 重复性考察 取S16号样品,按“2.4.3”项下方法平行制备6份供试品溶液,按“2.4.1”项下色谱条件进样检测,记录峰面积并采用外标法计算含量。结果显示,原儿茶酸、香草酸含量的RSD分别为1.49%、2.29% ( $n=6$ ),表明方法重复性良好。

2.4.8 稳定性考察 取S16号样品,按“2.4.3”项下方法制备供试品溶液,于室温下放置0、2、4、6、8、12 h时按

“2.4.1”项下色谱条件进样检测,记录峰面积。结果显示,原儿茶酸、香草酸峰面积的RSD分别为1.49%、2.29% ( $n=6$ ),表明供试品溶液在室温下放置12 h内稳定。

2.4.9 加样回收率考察 取已知含量的S16号样品0.5 g,共6份,精密称定,分别按各成分已知含量的100%加入相应对照品,按“2.4.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.4.1”项下色谱条件进样检测,计算加样回收率及RSD。结果显示,原儿茶酸、香草酸的平均加样回收率分别为102.66%、102.91%,RSD分别为1.42%、1.32% ( $n=6$ )。

2.4.10 样品含量测定 取S1~S16号样品,按“2.4.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.4.1”项下色谱条件进样检测,记录峰面积,再按外标法计算草果中原儿茶酸、香草酸的含量。每批样品平行操作2次,取平均值。结果见表2。

## 2.5 基于熵权TOPSIS法评价草果的质量

2.5.1 建立草果的原始数据矩阵 以表2中草果总挥发油、总黄酮、总多酚、挥发油中6种成分及原儿茶酸、香草酸的含量测定结果为指标,建立原始数据矩阵 $Y=(A_{ij})_{m \times n}$ 。式中, $A_{ij}$ 为第*j*个指标下第*i*个项目的评价值, $m$ 为样品批次( $m=16$ ), $n$ 为评价指标( $n=11$ )。

2.5.2 草果各指标原始数据标准化处理 由于各指标单位不统一,故在数据处理前需进行无量纲化处理,将原始数据矩阵 $Y=(A_{ij})_{m \times n}$ 转化为标准化数据矩阵 $B=(X_{ij})_{m \times n}$ 。本研究中,评价草果质量的11项指标均为正向指标,标准化公式为 $X_{ij}=(A_{ij}-A_{\min ij})/(A_{\max ij}-A_{\min ij})$ 。式中, $X_{ij}$ 为标准化数据。

2.5.3 草果各指标标准化数据矩阵归一化处理 将草果中各指标标准化数据矩阵 $B=(X_{ij})_{m \times n}$ 转化为标准化数据概率矩阵 $P=(P_{ij})_{m \times n}$ ,转化公式为 $P_{ij}=X_{ij}/\sum_{i=1}^n X_{ij}$ 。式中,

$P_{ij}$ 表示第*j*个指标下第*i*个项目的概率,且 $0 \leq P_{ij} \leq 1$ 。

2.5.4 草果中各指标信息熵的计算 依据草果中各项指标归一化结果计算各指标的信息熵( $H_j$ ),计算公式为

$$H_j = -\frac{1}{\ln m} \sum_{i=1}^m (P_{ij} \times \ln P_{ij}); \text{当 } P_{ij}=0 \text{ 时, } \ln P_{ij} \text{ 无意义,故当}$$

$P_{ij}=0$ 时,将 $P_{ij} \times \ln P_{ij}$ 修正为0。具体计算结果见表4。

2.5.5 草果中各指标差异系数及熵权系数的计算 熵权法是依据各指标的信息熵大小,得到各指标的离散程度,从而客观获得各指标权重,有效避免赋权时主观性的一种方法。信息熵代表了系统的无序程度,系统越无序,指标信息熵越小,其离散程度越大,可提供的有效信息量就越大,该指标在综合评价中所占权重就越高<sup>[9]</sup>。依照草果中各指标的信息熵计算差异系数及熵权系数,差异系数( $g_j$ )计算公式为 $g_j=1-H_j$ ;熵权系数( $W_j$ )的计算公式为 $W_j=g_j/\sum_{j=1}^n g_j$ ,且 $0 \leq W_j \leq 1$ 。具体计算结果见表4。

表4 草果中11个指标的信息熵、差异系数、熵权系数计算结果

指标	信息熵	差异系数	熵权系数
总挥发油	0.806 6	0.193 4	0.150 7
总黄酮	0.888 4	0.111 6	0.086 9
总多酚	0.904 9	0.095 1	0.074 1
$\alpha$ -蒎烯	0.844 0	0.156 0	0.121 6
$\beta$ -蒎烯	0.886 1	0.113 9	0.088 8
1,8-桉叶素	0.891 0	0.109 0	0.084 9
$\alpha$ -松油醇	0.880 5	0.119 5	0.093 1
香叶醇	0.925 8	0.074 2	0.057 8
反式橙花叔醇	0.898 4	0.101 6	0.079 1
原儿茶酸	0.860 2	0.139 8	0.108 9
香草酸	0.930 5	0.069 5	0.054 1

2.5.6 草果中各项指标的加权矩阵建立 将草果各指标的标准化数据矩阵 $B=(X_{ij})_{m \times n}$ 中的每一项乘以对应的熵权系数,即得草果各项指标的加权矩阵 $Z=(W_j \times X_{ij})_{m \times n}$ 。

2.5.7 草果各项指标的正离差方及负离差方计算 参照草果各项指标的加权矩阵计算正离差方( $\eta_{ij}^+$ )<sup>2</sup>及负离差方( $\eta_{ij}^-$ )<sup>2</sup>,正离差方计算公式为 $(\eta_{ij}^+)^2=(Z_{ij}-\max Z_{ij(i=1,2,\dots,m)})^2$ ;负离差方计算公式为 $(\eta_{ij}^-)^2=(Z_{ij}-\min Z_{ij(i=1,2,\dots,m)})^2$ 。

2.5.8 草果样品与最优方案及最劣方案的欧氏距离及相对贴适度 16批草果样品与最优方案的欧氏距离

( $D_i^+$ )计算公式为 $D_i^+=\sqrt{\sum_{j=1}^n (\eta_{ij}^+)^2}$ ,与最劣方案的欧氏距离

( $D_i^-$ )计算公式为 $D_i^-=\sqrt{\sum_{j=1}^n (\eta_{ij}^-)^2}$ ,16批草果的相对贴近

度( $C_i$ )计算公式为 $C_i=\frac{D_i^-}{D_i^++D_i^-}$ 。具体计算结果见表5。

表5 草果综合质量评价结果

样品编号	$D_i^+$	$D_i^-$	$C_i$	排序
S1	0.151 8	0.227 1	0.599 4	2
S2	0.181 1	0.184 4	0.504 4	4
S3	0.266 6	0.086 3	0.244 5	13
S4	0.245 3	0.139 1	0.361 8	10
S5	0.272 9	0.105 7	0.279 1	12
S6	0.208 4	0.166 8	0.444 5	6
S7	0.228 5	0.139 4	0.378 8	9
S8	0.216 6	0.144 6	0.400 3	7
S9	0.174 5	0.187 0	0.517 3	3
S10	0.218 6	0.138 1	0.387 3	8
S11	0.235 2	0.112 6	0.323 7	11
S12	0.095 4	0.263 8	0.734 4	1
S13	0.178 9	0.176 9	0.497 3	5
S14	0.263 6	0.071 3	0.212 9	14
S15	0.263 1	0.068 3	0.206 1	15
S16	0.272 5	0.061 1	0.183 1	16

2.5.9 草果质量评价结果 依据计算出的相对贴适度大小进行排序,可知16批草果样品中质量排名前3位的分别是云南保山7月、云南红河10月和云南文山9月产草果;质量排名后3位的分别是云南德宏9月、云南德宏11月、云南德宏12月产草果。具体结果见表5。

### 3 讨论

#### 3.1 检测条件的选择

在建立 GC 方法时,本课题组考察了不同分流比(10:1、20:1、40:1)、不同初始温度(40、60、80 °C)对色谱图的影响。结果发现,当分流比为40:1时,各色谱峰的峰形较好,而且初始温度对色谱图的影响较小。考虑运行时间的长短,故本研究最终选择80 °C为初始温度。

#### 3.2 草果的质量评价

熵权 TOPSIS 法结果显示,11 项指标的熵权系数(即权重)分别为0.150 7、0.086 9、0.074 1、0.121 6、0.088 8、0.084 9、0.093 1、0.057 8、0.079 1、0.108 9、0.054 1。其中,挥发油类成分所占权重均相对较高,故将挥发油类成分作为草果药材质量评价的主要指标具有重要意义。进一步根据相对贴度排序结果可知,草果质量排名前3位的分别是云南保山7月、云南红河10月、云南文山9月产草果,由此推测,这几个产地的草果质量较优;而质量排名后3位的分别是云南德宏9月、云南德宏11月、云南德宏12月产草果,表明云南德宏的草果质量相对较差。

综上所述,在本研究所有样品中,云南保山(7月)、红河(10月)、文山(9月)产草果的质量相对较优。

#### 参考文献

[1] 许倬卉,杨绍兵,杨天梅,等.草果地理分布特征及表型变异分析[J].植物遗传资源学报,2021,22(4):1009-1020.  
[2] 雷智冬,黄锁义.草果提取方法、生物活性与临床应用研究新进展[J].中华中医药学刊,2021,39(1):245-249.  
[3] 谢子锐,于月兰,蒲忠慧,等.草果化学成分的研究进展[J].成都中医药大学学报,2020,43(2):75-80.  
[4] 师聪,宫号,李茹,等.草果不同极性萃取物总黄酮、总多酚含量与其抗氧化活性的相关性[J].化学试剂,2022,44(1):84-89.  
[5] YANG Y, YANG Y, YAN R W, et al. Cytotoxic, apoptotic

and antioxidant activity of the essential oil of *Amomum tsao-ko*[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(11):4205-4211.  
[6] 冯军,柴玲,陈明生,等.指纹图谱结合一测多评法评价拟草果质量的研究[J].中草药,2021,52(3):852-856.  
[7] 任洪涛,谭年文,周恒苍,等.高效液相色谱法测定草果中4种酚酸含量[J].食品安全质量检测学报,2021,12(9):3694-3699.  
[8] 沈勇,吴静,熊娇,等. GC 法测定草果挥发油中 $\alpha$ -蒎烯、桉油精和香叶醇的含量[J].中国药师,2014,17(8):1426-1428.  
[9] 冯敬骞,李姜言,宋剑锋,等.不同产地衢枳壳药材质量的熵权 TOPSIS 法综合评价[J].中国药房,2021,32(11):1312-1318.  
[10] 严玉晶,崔婷,丁青,等.熵权 TOPSIS 法结合多指标成分综合评价金钱草药材的质量[J].中国药房,2020,31(23):2870-2876.  
[11] 郝佳旭,程炳铎,查丽春,等.草果挥发油 GC-MS 指纹图谱的建立及化学识别模式研究[J/OL].中国医院药杂志,2022[2022-07-15]. [https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=CAPJ&dbname=CAPJLAST&filename=ZGYZ20220711001&uniplatform=NZKPT&v=aqwn6ep-1JuIXqxIpcI627DbnZYGtKvVH-v-068zMeNMURxGx-YU8OarAziHNRlg\\_W](https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=CAPJ&dbname=CAPJLAST&filename=ZGYZ20220711001&uniplatform=NZKPT&v=aqwn6ep-1JuIXqxIpcI627DbnZYGtKvVH-v-068zMeNMURxGx-YU8OarAziHNRlg_W).  
[12] 尚明越,王嘉乐,代国娜,等.草果化学成分、药理作用、临床应用研究进展及质量标志物预测分析[J].中草药,2022,53(10):3251-3268.  
[13] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S]. 2020年版.北京:中国医药科技出版社,2020:233.  
[14] 单恬恬,代钰,徐筱莹,等.14种香辛料提取物的多酚、黄酮含量及抗氧化活性比较研究[J].中国调味品,2019,44(4):80-83,88.

(收稿日期:2022-02-28 修回日期:2022-07-15)

(编辑:唐晓莲)

(上接第2086页)

[18] CHEN C, ZHU Z L, HU N, et al. Leonurine hydrochloride suppresses inflammatory responses and ameliorates cartilage degradation in osteoarthritis via NF- $\kappa$ B signaling pathway[J]. Inflammation, 2020, 43(1):146-154.  
[19] KONG F G, JIANG X, WANG R C, et al. Forsythoside B attenuates memory impairment and neuroinflammation via inhibition on NF- $\kappa$ B signaling in Alzheimer's disease[J]. J Neuroinflammation, 2020, 17(1):305.  
[20] 郭梦环,甘露,司婧,等.毛蕊花糖苷的药理作用及作用机制研究进展[J].中成药,2020,42(8):2119-2125.  
[21] 宋小敏,廖理曦,董馨,等.毛蕊花糖苷抑制脂多糖诱导的 BV-2 小胶质细胞炎症反应及机制研究[J].中国中药杂志,2016,41(13):2506-2510.

[22] ZHENG J N, ZHUO J Y, NIE J, et al. Phenylethanoid glycosides from *Callicarpa kwangtungensis* Chun attenuate TNF- $\alpha$ -induced cell damage by inhibiting NF- $\kappa$ B pathway and enhancing Nrf2 pathway in A549 cells[J]. Front Pharmacol, 2021, 12:693983.  
[23] LUO Y B, LIU M, DAI Y, et al. Norisoboldine inhibits the production of pro-inflammatory cytokines in lipopolysaccharide-stimulated RAW 264.7 cells by down-regulating the activation of MAPKs but not NF- $\kappa$ B[J]. Inflammation, 2010, 33(6):389-397.

(收稿日期:2022-02-23 修回日期:2022-06-02)

(编辑:曾海蓉)