

文章编号 1000-5013(2000) 03-0252-03

术类药材的谱系聚类分析

方艳红 徐金瑞

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

摘要 将来源于 11 个产地的术类药材用水蒸汽蒸馏,再用乙醚萃取得挥发油.采用高分辨气相色谱仪(一阶程序升温法)对挥发油样品进行色谱分析,以不同保留时间下色谱峰的面积表征样品组分的质量分数.通过计算机计算两两样品间平方欧氏距离,根据平均距离法原理进行术类药材的谱系聚类分析,划分术属药材的种类.

关键词 术类药材,谱系聚类分析,气相色谱

中图分类号 Q 949 文献标识码 A

准确区分中药的近似种类,对于进一步利用野生植物资源,以及利用植物的亲缘关系探寻新的药用植物资源都具有重大意义.以植物形态和某些化学成分为主的传统分类法,未能把中药所含特征化学成分、含量和种属全面相关.一些药物分析工作者已致力于将化学模式识别技术与近代仪器分析相结合,进行药材分类及中药质量的评价^[1,2].苍术和白术都收载在《中国药典一部》(1990 年),是常用的中药.它们来源于菊科术属植物,具有补中益气、燥湿健脾功效.长期以来,对于术类种及种以下等级的划分存在着分歧^[3].本文应用谱系聚类分类法,对术类药材的气相色谱数据进行分析,取得初步结果,为中药材的鉴别分类开辟新的途径.

1 实验部分

1.1 术类样品

实验所用样品如表 1 所示,所有样品均经植物形态学鉴定.

表 1 术类样品及形态分类

样品	产地	种属	样品	产地	种属	样品	产地	种属
1	金华野生	白术	5	河北栽培	白术	9	辽宁野生	北苍术
2	安徽野生	白术	6	内蒙野生	北苍术	10	江苏野生	茅苍术
3	辽宁野生	关苍术	7	内蒙栽培	北苍术	11	安徽野生	茅苍术
4	江西野生	白术	8	河北野生	北苍术			

1.2 气相色谱

1.2.1 仪器及测试条件 Shimadzu GC-14A 气相色谱仪,附 FID 氢火焰检测器, C-R3A 色谱数据处理机.弹性石英毛细管柱 OV-1701(25 m × 0.3 mm)(Shimadzu 公司).进样口温度为

280 , 柱温为 80~230 (升温速度为 2 · min⁻¹, 升温时间为 15 min), 载气(N₂) 流量为 50 mL · min⁻¹, H₂ 空气= 0.7 0.5, 尾吹为 60 mL · min⁻¹, 进样量为 0.8 μL.

1. 2. 2 样品溶液制备 称取适量药材粉末, 加水浸泡过夜. 经水蒸汽蒸馏, 并用乙醚萃取挥发油. 醚层用无水硫酸钠脱水, 挥发除去醚液, 制得样品溶液.

2 结果讨论

术类样品的代表性气相色谱如图 1 所示. 对色谱图进行如下数据化处理, 得到模式识别

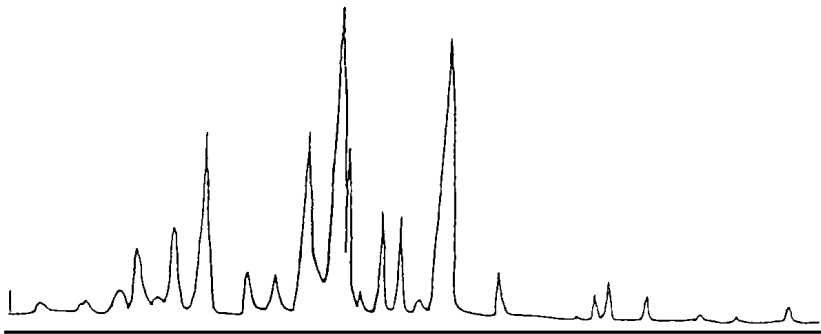


图 1 术类药材的气相色谱图

数据. 以不同保留时间的色谱峰面积表征样品, 将不同保留时间的色谱峰面积作为矩阵的行, 不同样品色谱图中相同保留时间的色谱峰作为矩阵的列, 构成以峰面积表示化学成分含量的矩阵. 据此进行谱系聚类分析, 首先对数据进行在统计意义上更为严谨的自身规范化处理, 即 Z 变换. 则有

$$Z_{ij} = (X_{ij} - \bar{X}_{.j}) / S_{.j},$$

式中 $\bar{X}_{.j} = \sum_{i=1}^m X_{ij} / m, S_{.j}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (X_{ij} - \bar{X}_{.j})^2$, m 为样本个数. 然后计算平方欧氏距离作为各样品两两距离, 如表2所示. 根据平均距离法原理, 两类合并形成的新类的距离按照被合并的两个

表 2 平方欧氏距离矩阵

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	0.147 7									
3	0.469 2	0.411 4								
4	0.202 4	0.064 3	0.329 3							
5	0.457 5	0.329 3	0.143 4	0.264 9						
6	28.654 8	28.368 3	28.746 7	28.571 0	28.992 1					
7	28.505 6	28.103 9	28.594 1	28.349 2	28.772 3	0.073 4				
8	24.053 4	23.454 9	24.007 6	23.741 7	23.963 2	1.122 3	0.967 9			
9	23.068 2	22.831 3	23.590 0	23.215 1	23.659 8	1.098 9	1.012 7	0.736 6		
10	26.655 7	26.114 7	26.424 0	26.315 7	26.872 4	4.510 5	4.126 5	4.819 2	3.990 4	
11	24.729 1	24.223 3	24.683 7	24.568 2	25.311 9	3.994 6	3.736 8	4.606 3	3.381 7	0.982 3

类与现有类之间距离的平均值. 再以此进行聚类, 得到谱系聚类图(图 2).

从聚类图 2 可以看出, 样品首先被分为 3 类即白术、北苍术和茅苍术. 接着北苍术和茅苍

术被聚为一类,最后全部样品归成一类.就上述分类结果看,本法一开始就将关苍术与白术作为一类,与北苍术和茅苍术区分开来.这与认为白术和关苍术组分相近、亲缘关系相近的观点相符,同时也肯定了东北地区以关苍术作白术入药的正确性.从图 2 还可以看出,样品 6 和样品 7 在 4 种北苍术聚类过程中首先被聚为一类.这说明同一地区野生与栽培的术类药材的化学成分相差不大,而产地不同则同一品种的组分存在差异,尤其是南北地区的苍术样品差异比较大.

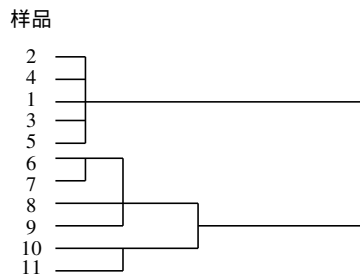


图2 术类药材谱系聚类图

谱系聚类分析法很多,本文除用平均距离法外还采用了 SPSS 软件包中的最短距离法、最长距离法和 Ward 法.研究发现平均距离法和 Ward 法的聚类结果更符合客观实际.这与 Cunningham 和 Kuiper 对谱系聚类方法评价的结论一致.

3 结论

利用气相色谱仪对术类药材的挥发油进行检测,借助计算机处理色谱数据.研究结果表明,采用谱系聚类分析法能快速准确地地区分术属药材的种类.

参 考 文 献

- 1 李卫民,孟宪纾,高英.聚类分析方法在商品百合研究中的应用[J].中药材,1991,14(5):34~37
- 2 魏敏吉,罗旭,王玺等.化学模式识别评价中药威灵仙质量的研究[J].药学学报,1991,26(10):772~776
- 3 傅舜谟,方洪钜,刘国声等.苍术属药用植物的研究[J].植物分类学报,1981,19(2):195~202

Cluster Analysis of Atractylodes for their Taxonomic Identification

Fang Yanhong Xu Jinrei

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract A group of medicinal plant known as Atractylodes were collected from 11 regions in China for their precise taxonomic identification by cluster analysis. After water vapor distillation, their volatile oil was extracted by ether. The samples of their volatile oil were submitted to chromatographic analysis by adopting gas chromatograph with high resolution and first order programmed temperature method. The constituents of samples in percentage can be characterized by area of chromatographic peak and the quadratic Euclidean distance between pairwise samples were computed by computer on the basis of principle of Ward's method. The variety of crude drugs Atractylodes was thus precisely identified by cluster analysis.

Keywords crude drugs of Atractylodes class, cluster analysis for taxonomic study, gas chromatography