

# 聚类分析法用于西洋参样品分类研究

陈军辉<sup>1</sup>, 谢明勇<sup>1</sup>, 王凤美<sup>2</sup>, 罗 珍<sup>1</sup>, 李 昌<sup>1</sup>, 王小如<sup>2,3</sup>

(1. 南昌大学 食品科学教育部重点实验室, 江西 南昌 330047; 2 厦门大学 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005; 3 国家海洋局第一海洋研究所 青岛现代分析技术及中药标准化重点实验室, 山东 青岛 266061)

**摘要:** 建立西洋参药材分类方法; 分别采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法、高效液相色谱 (HPLC) 法以及蒽酮-硫酸分光光度法, 对 12 个西洋参样品中的 15 种无机元素、7 种人参皂苷和多糖进行测定, 用 SPSS 聚类分析法对 12 个西洋参样品进行聚类分析; 结果表明: 以 4 种不同的聚类变量进行聚类分析, 其聚类分组结果并不一致, 将几种有效成分综合为聚类变量, 对西洋参进行分类更为科学合理; 聚类分析法是西洋参分类分析的有效方法, 对西洋参品种与质量的鉴定有一定的理论意义和实用价值。

**关键词:** 西洋参; 聚类分析; 无机元素; 人参皂苷; 多糖

**中图分类号:** O6 051 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2006)02-0020-05

## Classification of *Panax Quinquefolium* .L Samples by Cluster Analysis

CHEN Jun-hui<sup>1</sup>, XIE Ming-yong<sup>1</sup>, WANG Feng-mei<sup>2</sup>, LUO Zhen<sup>1</sup>, LI Chang<sup>1</sup>, WANG Xiao-ru<sup>2,3</sup>

(1. Key Laboratory of Food Science of Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047, China

2. Key Laboratory of Analytical Science of Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China

3. Qingdao Key Lab on Analytical Technology Development and Standardization of Chinese Medicines

First Institute Oceanography of SOA, Qingdao 266061, China)

**Abstract:** A classification method was developed for the quality assessment of *Panax Quinquefolium* .L. The contents of fifteen elements, seven ginsenosides and polysaccharide in twelve *Panax Quinquefolium* .L samples were determined by ICP-MS, HPLC and anthrone-sulfuric acid spectrophotometry, respectively. The cluster analysis was applied for the classification of 12 *Panax Quinquefolium* .L samples. The analysis results showed that the classified results were different with different cluster variables and it was found more reasonable to integrate several active components as cluster variables for the classification. The cluster analysis was useful for the classification of *Panax Quinquefolium* .L.

**Key words:** *Panax Quinquefolium* .L; Cluster analysis; Inorganic elements; Ginsenosides; Polysaccharide

西洋参 (*Panax quinquefolium* .L) 又名西洋人参、洋参、花旗参、广东人参, 为五加科植物, 功能以补益为主, 可滋阴降火、益气生津<sup>[1]</sup>; 其活性成分主要有皂苷类、多糖类、微量元素等。皂苷类成分是西洋参中主要活性物质, 中外学者已自原产和引种西洋参根中分离鉴定出皂苷类成分 19 种以上<sup>[2]</sup>。西洋参中含有丰富的多糖类物质, 文献 [1] 报道西洋参多糖对异常增高的血糖有降低作用, 而且可以减少放射性物质对机体的损害, 促进机体核酸和蛋白质的合成。中药疗效不仅和有机成分有关, 而且与无机元素的种类与含量也有密切的关系<sup>[3]</sup>, 文献 [4] 报道西洋参中含有丰富的无机元素。

聚类分析 (cluster analysis) 又称集群分析, 它是研究“物以类聚”的一种数理统计方法, 聚类分析可将一些观察对象依据某些特征加以归类, 在生物学和医学分类问题中有着广泛的应用<sup>[5]</sup>。本文分别以无机元素含量、人参皂苷含量以及多糖含量为指标, 对不同西洋参样品进行聚类分析, 并且首次将中药有机成分、无机元素综合聚类分析应用于西洋参分类研究, 对西洋参品种与质量的鉴定有一定的理论意义和实用价值。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

4500 系列电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, 美国 Agilent 公司), UV-2000 紫外分光光度计 (尤

收稿日期: 2005-02-25 修回日期: 2005-07-30

作者简介: 陈军辉 (1978-), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生; 谢明勇, 联系人, Tel: 0791-8305011, E-mail: myxie@ncu.edu.cn

尼柯公司); 高效液相色谱仪: Waters 公司 515 二元高压梯度系统, 2487 紫外检测器, Millennium<sup>32</sup> 色谱工作软件; MK-II 型光纤压力自控密闭微波快速消解系统: 煤炭科学研究总院上海分院新科微波溶样技术研究所; Milli-Q<sup>50</sup> 超纯水处理系统: 美国 Millipore 公司。

药品与试剂: 人参皂苷对照品 Rb1, Rb2, Rc, Rd, Rg1, Rg2, Re 由吉林大学化学学院提供 (含量测定用), 蒽酮 (上海化学试剂公司), 含 Mg, Al, P, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Cd, Pb 离子的混标 (5  $\mu\text{g/mL}$ ), 乙腈 (HPLC 级试剂, 美国 Fisher 公司), 甲醇 (HPLC 级试剂, 上海陆都化学试剂厂), 正丁醇 (分析纯, 上海豪申化学试剂有限公司), 浓硫酸、硝酸、双氧水 (G.R. 级试剂), 超纯水 (18.2 M $\Omega$ )。HPLC 用所有试剂均经过 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤及超声脱气处理。

西洋参样品: 1<sup>#</sup> 新加坡 1; 2<sup>#</sup> 吉林洋参 7; 3<sup>#</sup> 加拿大参; 4<sup>#</sup> 吉林洋参 1; 5<sup>#</sup> 吉林洋参 2; 6<sup>#</sup> 吉林洋参 3; 7<sup>#</sup> 吉林洋参 4; 8<sup>#</sup> 吉林洋参 5; 9<sup>#</sup> 吉林洋参 6; 10<sup>#</sup> 广州洋参; 11<sup>#</sup> 新加坡 2; 12<sup>#</sup> 吉林洋参 8

## 1.2 西洋参中无机元素的含量测定

1.2.1 样品的制备 西洋参样品分别研磨后过 250  $\mu\text{m}$  筛, 103  $\pm$  2  $^{\circ}\text{C}$  烘至恒重供消化用。

1.2.2 样品的消化 每份样品精确称取约 0.2 g 放入 PTFE 消解罐中, 加入 5 mL 浓硝酸, 室温下预消化过夜。放入消化外罐在微波消解系统中消化。消解条件: 满功率 (800 W), 1 个压力 (0.5 MPa) 1 min, 2 个压力 (1.0 MPa) 1 min, 3 个压力 (1.5 MPa) 3 min。自然冷却后取出。加 2 mL 30% 双氧水, 2 个压力微波溶样 3 min, 冷却后取出, 移入 50 mL 容量瓶中, 用超纯水定容至刻度。标准参照物和空白采用同样方式消解。每种样品和试剂空白一式 3 份。

1.2.3 无机元素测定 用 ICP-MS 测定 1, 4, 16, 50, 100, 200 ng/mL 的标准溶液中各元素含量, 绘制成标准工作曲线。然后依次按 1.2.2 方法消解标准参照物和各西洋参样品并测定。ICP-MS 工作参数见表 1。

表 1 ICP-MS 工作参数  
Table 1 ICP-MS operating conditions

Parameter	Value	Parameter	Value
RF power $p/W$	1 200	S/C temperature $\theta/^{\circ}\text{C}$	2.0
Diameter of sampler $d/\text{mm}$	1.0	Diameter of skimmer $d/\text{mm}$	0.4
Plasma gas $v/(L \cdot \text{min}^{-1})$	16.0	Auxiliary gas $v/(L \cdot \text{min}^{-1})$	1.0
Carrier gas $v/(L \cdot \text{min}^{-1})$	0.98	Resolving power	0.7 AMU
Integration time $t/\text{ms}$	300	NO. of replicates	3
Sample uptake rate $v/(L \cdot \text{min}^{-1})$	1.0	Vacuum pressure $p/\text{Pa}$	2.23 $\times 10^{-5}$

## 1.3 西洋参中 7 种人参皂苷的含量测定

1.3.1 色谱条件 色谱柱为 Altima C<sub>18</sub> (250 mm  $\times$  4.6 mm, 5  $\mu\text{m}$ ); 检测波长为 203 nm; 柱温为 35  $^{\circ}\text{C}$ ; 进样量为 20  $\mu\text{L}$ ; 流速为 1.2 mL/min, 流动相为乙腈-0.05% 磷酸溶液; 梯度洗脱程序为: 0~35 min 乙腈的体积分数为 20%, 35~65 min 乙腈的体积分数由 20% 增至 35%, 65~75 min 乙腈的体积分数由 35% 增至 45%, 75~80 min 乙腈的体积分数由 45% 减至 20%。

1.3.2 供试品溶液的制备<sup>[9]</sup> 精密称取西洋参干燥粉 (粒度小于 420  $\mu\text{m}$ ) 2 g 加乙醚超声脱脂, 取出固体, 挥干乙醚, 加 80% 的甲醇水溶液超声波提取, 提取液用正丁醇萃取, 萃取液真空浓缩至干, 残渣加甲醇溶解定容至 50 mL 容量瓶中, 即为待测液。

1.3.3 7 种人参皂苷的含量测定 取不同的西洋参样品, 按 1.3.2 处理方法将其制备成供试品溶液, 按 1.3.1 液相色谱条件测定各人参皂苷的含量。

## 1.4 西洋参多糖的含量测定

1.4.1 供试品溶液的制备 精密称取西洋参粉末 (粒度小于 2 000  $\mu\text{m}$ ) 5 g 加 80% 乙醇 200 mL, 90  $^{\circ}\text{C}$  水浴回流 1 h, 重复 1 次, 趁热抽滤, 滤渣用 80% 热乙醇洗涤 (10 mL  $\times$  2)。挥干溶剂后, 滤渣连同滤纸置于烧瓶中, 加 75 mL 蒸馏水, 100  $^{\circ}\text{C}$  水浴浸提 1 h, 趁热过滤, 滤渣重复提取 2 次, 合并滤液, 离心分离 (4 800 r/min, 10 min), 上清液置于 250 mL 容量瓶中, 加蒸馏水定容至刻度, 摇匀。

精密移取 2 mL 置于 50 mL 容量瓶中，以蒸馏水定容至刻度，摇匀备用。

1.4.2 供试品溶液多糖含量测定 用蒽酮-硫酸分光光度法测定<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

系统聚类分析操作较为简便且结果直观。其基本思想是：首先将  $n$  个样本各自分为一类，两两计算相似性测度，并把具有最小测度的两个样本合并成两个元素的类，然后计算这个类和其他  $n-2$  个样本的相似性测度。依次进行下去，每一步所做的类别合并都要使测度在系统中保持最小，这样每次减少一类，直至所有样本归为一类，聚类结束。聚类过程中的相似性测度包括：欧氏距离测度、绝对值距离测度、马氏相似测度等。而聚类准则也包括最短距离法、最长距离法、中心法等<sup>[11]</sup>。本实验用高级统计软件包 SPSS11.0 中的聚类分析程序对 12 个西洋参样品进行聚类分组。在方法上采用欧氏距离测量，每两样本间用 Average linkage 法连结。

### 2.1 数据标准化处理

在聚类分析之前，对原始数据进行标准化处理，因为实际测得的数据不仅量纲和化学意义不同，原始指标变量数量级也有很大的差异，若将原始数据直接用来做聚类分析，则变量值大的对其影响也大。数据预处理的目的是将原始数据转换为更便于处理的数值，通过对原始数据乘、除、加或减 1 个常数，得到代码数据。对原始指标进行无量纲处理的方法有很多种，如标准化、均值化或极差正规化。本文采用 Z-score 法对数据进行标准化转换。其中

$$Z_{ij} = (x_{ij} - \bar{x}_j) / S_j$$

式中  $\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij}$ ,  $S_j = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}$ ,  $i=1, 2, \dots, n$ ;  $j=1, 2, \dots, p$  为标准化数据，经过标准化处理的变量权重相同，均值为零，方差为 1，标准化处理结果见表 2。

表 2 数据标准化结果  
Table 2 Results of standardized data

Elements	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#
Mg	0.1854	-1.275	2.0074	-0.2983	-1.3267	1.5329	-0.0603	-0.2119	0.4227	0.2838	-0.7006	-0.5594
Al	-0.5398	-0.6491	1.986	0.7725	-0.1334	-0.6196	-0.4007	-0.7204	1.9073	-0.4287	-0.8645	-0.3097
P	-1.0191	-1.4608	-0.1271	0.0045	-0.1328	2.3982	0.2846	1.0866	-0.5607	0.0707	0.124	-0.6681
Ca	-0.4104	-0.776	0.7655	-0.7343	-1.7151	-1.393	1.3311	0.1028	0.3553	1.0588	0.3983	1.0169
V	-0.2339	-0.3632	2.4306	-0.0399	0.2835	-0.7513	-0.9841	-0.9194	1.4605	-0.1822	-0.221	-0.4797
Cr	0.1104	-0.6995	-0.1683	1.9746	1.9746	-0.1405	0.1153	-0.1194	-0.3002	-0.8152	-1.0107	-0.9211
Mn	-0.2192	-0.4247	1.9397	1.8379	0.3473	-1.1579	-1.0817	-0.6171	-0.2902	0.2455	0.1017	-0.6813
Fe	-0.5475	-1.0447	2.0892	0.3232	-0.0896	-0.453	-0.3774	-0.626	1.3712	1.0427	-0.8556	-0.8324
Ni	1.4903	-0.4446	1.922	1.0949	0.1284	-1.1398	0.0559	-0.2765	-1.0596	-0.3529	-0.8514	-0.5668
Cu	0.4184	-0.2515	0.8256	1.0694	0.697	-0.2015	-1.9739	-1.0405	-1.2233	1.2522	-0.1567	0.5849
Zn	-0.6037	-0.7051	-0.4487	1.4461	0.8348	0.1835	2.2646	-0.6194	-0.2136	-0.5906	-0.8492	-0.6986
As	0.2058	-0.018	0.1141	2.0609	1.4191	-0.5734	-0.9374	-1.1396	-1.3014	0.2409	-0.4952	0.4242
Sr	-0.3402	-1.202	0.2634	0.0616	-0.5696	-1.3384	2.3752	1.0615	-0.654	0.0542	0.0744	0.2139
Mo	-0.4181	-0.656	0.2657	-0.7526	-0.5594	0.2657	2.9269	0.0056	-0.7229	-0.2323	0.2732	-0.3958
Pb	-0.5925	0.0714	-0.6178	-0.4328	0.9371	0.3404	0.8615	-1.8112	1.8028	0.8783	-0.6766	-0.7606
Rb1	-0.3041	0.2386	0.8373	0.4818	-0.2386	0.9589	0.7999	0.9776	0.7531	-1.5016	-1.4174	-1.5857
Rb2	-0.224	0.4927	0.6719	0.3135	-0.642	1.4482	0.5524	0.7316	0.7316	-2.0156	-1.2392	-0.8212
Rc	-0.6969	-0.5171	1.821	0.9217	-0.3372	0.2923	-0.2473	-0.0674	1.7311	-0.9667	-1.0566	-0.8768
Rd	-0.7084	0.0482	1.2054	1.2499	0.4488	0.4933	0.1817	0.9829	0.3153	-1.3315	-1.465	-1.4205
Rg1	-0.8904	-0.5565	-0.5565	-0.8904	-0.8904	0.4452	-0.2226	-0.2226	-0.2226	2.1147	0.1113	1.7808
Rg2	-0.5089	0.4216	0.7706	0.2472	-0.1018	0.9451	1.1195	0.8287	0.7124	-1.4976	-1.4976	-1.4394
Re	0.2777	0.4245	0.8018	0.5712	-0.0367	0.7389	0.3826	0.4874	1.1162	-1.504	-1.525	-1.7346
Polysacchande	-1.7778	-0.4277	-1.0922	-0.6963	-0.6115	1.3891	0.1944	1.2759	0.8377	0.4913	0.9084	-0.4913

### 2.2 多变量综合聚类分析

无机元素、人参皂苷和多糖均为西洋参药理作用的物质基础，无机元素与人参皂苷和多糖的作用机理并不相同，所以无机元素、人参皂苷和多糖含量可以从不同角度反映西洋参的质量。本文以无机

元素、人参皂苷和多糖作为一般变量, 旨在以不同药理作用的物质为指标, 综合评判西洋参样品间不同药理活性物质的含量差异, 从而对其进行合理分类。

对 12 个西洋参样品进行聚类分组。经过 11 步 (12 个样本) 结果见表 3 根据表中的数值顺序用 Average Linkage 法作图得图 1。

表 3 是层次聚类分析的凝聚状态表。表格的第 1 列表示聚类分析的步骤, 共进行了 11 次聚类。第 2 列和第 3 列表示某步聚类分析中, 那两个样本或类聚成了 1 类。第 4 列表示两个样本或类间的距离, 如第 1 行第 4 列的 3.005 表示 11<sup>#</sup>和 12<sup>#</sup>样本之间的距离。从表中可看出, 距离小的样本之间先聚类, 如第 1 步, 11<sup>#</sup>和 12<sup>#</sup>样本首先聚为 1 类, 第 2 步 1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>样本聚为 1 类。第 5 列和第 6 列表示该步聚类分析中, 参与聚类的是样本还是类; 0 则表示是样本, 数字 (非零) 表示该数字步聚类过程产生的类参与了这一步的聚类, 如第 1 行的 5、6 列均为 0 表示第 1 步聚类的 11<sup>#</sup>和 12<sup>#</sup>均为样本, 而第 3 行第 6 列的 1 表示第 1 步聚类产生的类 (11<sup>#</sup>和 12<sup>#</sup>) 在第 3 步聚类过程中与 10<sup>#</sup>样本聚类。第 7 列表示本步聚类结果在下面聚类的第几步中用到, 如第 1 行第 7 列的 3 表示第 1 步聚类的结果在第 3 步聚类过程中用到。在表 3 中, 第 1 行表示, 11<sup>#</sup>样本和第 12<sup>#</sup>样本最先聚类, 样本间的距离为 3.005 参与聚类的均为样本, 这个聚类结果将在后面的第 3 步聚类中用到, 其它行的含义和上面的类似。可见, 经过 11 次聚类, 12 个样本聚成了一大类。

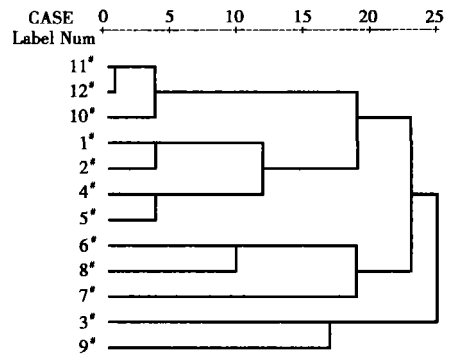


图 1 多变量综合聚类分析的树形图  
Fig 1 Dendrogram of multivariate comprehensive cluster analysis

表 3 聚类分析的凝聚状态表

Table 3 Agglomeration state table for cluster analysis

Stage	Cluster combined		Coefficient	Cluster state first appearing		Next stage
	Cluster 1	Cluster 2		Cluster 1	Cluster 2	
1	11 <sup>#</sup>	12 <sup>#</sup>	3.005	0	0	3
2	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3.628	0	0	6
3	10 <sup>#</sup>	11 <sup>#</sup>	3.678	0	1	9
4	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	3.699	0	0	6
5	6 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	4.653	0	0	8
6	1 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5.176	2	4	9
7	3 <sup>#</sup>	9 <sup>#</sup>	6.074	0	0	11
8	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	6.265	5	0	10
9	1 <sup>#</sup>	10 <sup>#</sup>	6.431	6	3	10
10	1 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7.059	9	8	11
11	1 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	7.530	10	7	0

图 1 为层次聚类分析的树形图, 根据类间距离的大小进行分类, 直观地显示了整个聚类过程。由图 1 可见, 12 个西洋参样品用 15 种元素含量、7 种人参皂苷含量以及多糖含量作为聚类变量, 样品间距离小于 15 时聚为 1 类, 12 个样品可聚成 6 大类; 样品 10<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>、12<sup>#</sup>间的距离最小 (小于 5), 聚为 1 类, 说明此 3 个样品中 15 种元素、7 种人参皂苷以及多糖含量的差异最小, 但是此 3 样本与其它类之间的距离很大, 表明此 3 样本各成分的含量与其它样本差异较大; 样品 6<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>聚为 1 类, 其间距约等于 10, 说明样品 6<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>的差异较样品 10<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>、12<sup>#</sup>之间大; 样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>聚为 1 类, 其中样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>之间的距离小于 5 样品 4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>间的距离也小于 5 说明样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>之间以及样品 4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>之间的差异也较小, 但是样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>与样品 4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>间距离大于 10 表明样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>与样品 4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>相比差异较大; 样品 7<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>之间以及与其它各类间的距离均大于 15 表明样品 7<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>与各类样品差异都很大, 因此样品 7<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>各自聚为 1 类。

### 2.3 以元素含量数据为变量聚类分析

采用 SPSS11.0 软件包中的聚类分析程序, 以无机元素数据为变量, 对 12 个西洋参样品进行聚类分组, 层次聚类分析的树形图见图 2A。

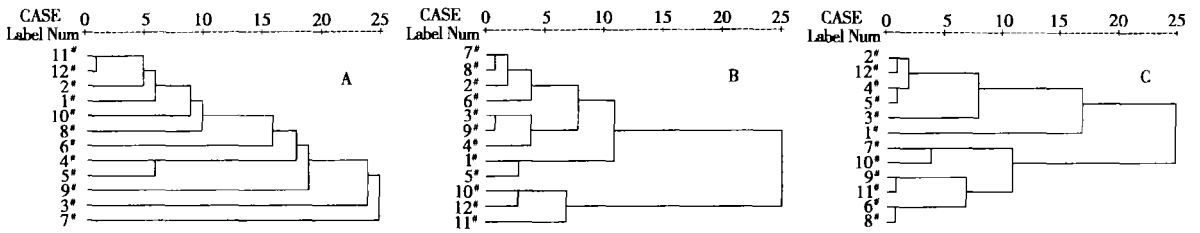


图 2 以元素 (A)、人参皂苷 (B) 和多糖 (C) 含量数据为变量聚类分析的树形图

Fig. 2 Dendrogram of cluster analysis using element (A), ginsenosides (B) and polysaccharide (C) contents as variables

由图 2A 可见, 12 个西洋参样品用 15 种元素含量作为聚类变量, 样品间距离小于 15 时聚为 1 类, 12 个西洋参样品可聚成 6 个大类: 样品 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>、10<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>、12<sup>#</sup> 间的距离较小, 聚为 1 类, 表明这 6 个样品中 15 种无机元素的含量差异小, 其中 11<sup>#</sup>、12<sup>#</sup> 样品间无机元素的含量差异最小; 样品 4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> 间的距离也较小, 聚为 1 类, 表明无机元素含量的差异也较小; 而样品 6<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、7<sup>#</sup> 间以及与其它各类间的距离均大于 15, 表明样品 6<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、7<sup>#</sup> 中 15 种元素的含量与各类样品差异都很大, 因此样品 6<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>、3<sup>#</sup>、7<sup>#</sup> 各自聚为 1 类。

### 2.4 以人参皂苷含量数据为变量聚类分析

采用 SPSS11.0 软件包中的聚类分析程序, 以 7 种人参皂苷含量数据为变量, 对 12 个西洋参样品进行聚类分组, 层次聚类分析的树形图见图 2B。

由图 2B 可见, 12 个西洋参样品用 7 个人参皂苷含量作为聚类变量, 样品间距离小于 15 时聚为一类, 12 个西洋参样品可聚成 2 个大类: 其中样品 10<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>、12<sup>#</sup> 聚为一类, 其它 9 个样品聚为一类, 说明样品 10<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>、12<sup>#</sup> 中人参皂苷含量较接近, 其它 9 个样品中人参皂苷的含量也较接近, 但是此两类间人参皂苷的含量差异明显。

### 2.5 以多糖含量数据为变量聚类分析

采用 SPSS11.0 软件包中的聚类分析程序, 以多糖含量数据为变量, 对 12 个西洋参样品进行聚类分组, 层次聚类分析的树形图见图 2C。

由图 2C 可见, 12 个西洋参样品用多糖含量作为聚类变量, 样品间距离小于 15 时聚为一类, 12 个西洋参样品可聚成 3 个大类: 其中样品 2<sup>#</sup>、12<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 聚为 1 类, 样品 1<sup>#</sup> 聚为 1 类, 其它样品聚为 1 类, 说明样品 2<sup>#</sup>、12<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 中多糖含量接近, 样品 1<sup>#</sup> 与其它各样品中多糖含量的差异都较大, 而样品 7<sup>#</sup>、10<sup>#</sup>、9<sup>#</sup>、11<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>、8<sup>#</sup> 中多糖的含量接近, 但与前两类样品中多糖的含量差异较大。

对图 1、2 进行比较可以看出, 以 4 种不同的聚类变量进行聚类分析, 其聚类分组结果并不一致, 所反映出来的样品差异性也不同。分别以无机元素含量、人参皂苷含量以及多糖含量为指标, 进行聚类分析, 能从不同角度对不同西洋参样品进行分类, 可以根据这种分类方法进行西洋参的归属及道地性鉴定; 但是以一类有效物质为指标对西洋参进行分类, 这只能反映样品中某一种药理活性物质含量的差异, 并不具备药理活性物质差异的全面性; 将西洋参中的皂苷类、多糖、无机元素等多种成分结合起来, 采用计算机的模式识别方法进行聚类分析, 对西洋参药材分类或是道地性鉴定更为科学合理, 能反映出西洋参各种有效成分含量的综合性差异。

在进行聚类分析时, 对欧氏距离、马氏距离、绝对值距离均做了尝试, 其中以欧氏距离分类效果最佳, 最终为本文采用。

### 参考文献:

[ 1 ] 孟凡征, 李 柏. 西洋参 [ M ]. 北京: 北京科学技术出版社, 2003: 2.  
 [ 2 ] 魏春雁, 牟金明. 西洋参化学成分研究现状 [ J ]. 特产研究, 1997, 4: 39-41.  
 [ 3 ] 祁俊生, 徐辉碧, 周井炎, 等. 植物类中药中微量元素的因子分析和聚类分析 [ J ]. 分析化学, 1998, 26(11): 1309-1314.

(下转第 28 页)

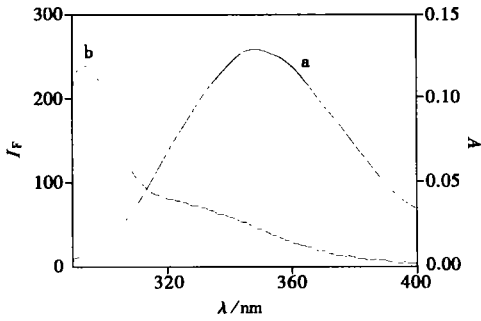


图 5 BSA 的荧光光谱图(a)与 CP 吸收光谱图(b)的重叠

Fig. 5 Overlapping plots of BSA fluorescence spectrum(a) and CP absorption spectrum(b)

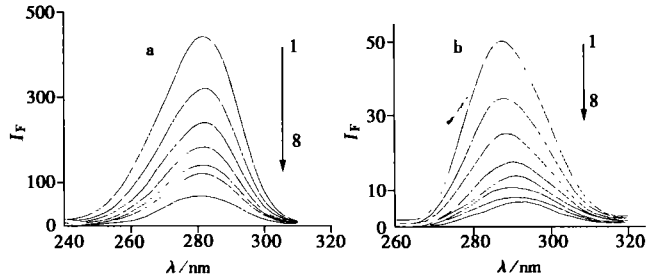


图 6 色氨酸(a)和酪氨酸(b)的同步荧光光谱

Fig. 6 Synchronous fluorescence spectra of tryptophan(a) and tyrosine(b)

1-8:  $c_{CP}$  is the same as that in Fig. 2

#### 参考文献:

- [1] 戴妙庆, 王廷慧, 赵菊梅. 抗精神病药物氯氮平的药理与临床[J]. 西北药学杂志, 1997, 4(12): 63
- [2] PAUL G. Clozapine therapeutic plunge in patient with Parkinson's disease[J]. The Lancet, 1995 (345): 1172-1173.
- [3] 王志珍, 邹承鲁. 后基因组——蛋白质组研究[J]. 生物化学与生物物理学报, 1998, 30(6): 533-539.
- [4] 陈国珍, 黄贤智, 许金钩, 等. 荧光分析法[M](第二版). 北京: 科学出版社, 1990: 112
- [5] 颜承农, 上官云凤, 潘祖亭, 等. 吡罗昔康与蛋白质作用特征的热力学研究[J]. 分析化学, 2004, 3(32): 317-319.
- [6] 黄波, 邹国林, 杨天鸣. 阿霉素与牛血清白蛋白结合作用的研究[J]. 化学学报, 2002, 60(10): 1867-1871.
- [7] 杨曼曼, 杨频, 张立伟. 荧光法研究咖啡酸类药物与白蛋白的作用[J]. 科学通报, 1994, 39(1): 31-35.
- [8] 冯喜增, 白春礼, 林璋, 等. 吡啶橙与牛血清白蛋白的相互结合反应[J]. 分析化学, 1998, 26(2): 154.
- [9] T N I A T T H I D E T A K E J O T A C I R O R N. Interaction of tyrosine and tyrosine dipeptides with  $Cu^{2+}$  ions: a fluorescence study[J]. Analytica Chimica Acta, 1995 (315): 217-224.

(上接第 24 页)

- [4] 韩金土, 王辉. 火焰原子吸收光谱法测定人参和西洋参中微量元素[J]. 信阳师范学院学报(自然科学版), 2004, 17(2): 173-174.
- [5] 何清波, 苏炳华, 钱元. 医学统计学及其软件包[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 2003: 285.
- [8] 郭玫, 董晓萍, 李瑞雪. 聚类分析法在葛根类药材的化学分类中的应用[J]. 华西药学杂志, 2000, 15(6): 439-440.
- [9] 韩义欣, 徐秀珍. 西洋参总皂甙含量中两种提取方法比较[J]. 宁夏医学院学报, 1996, 18(2): 27-28.
- [10] 傅博强, 谢明勇, 聂少平, 等. 茶叶中多糖含量的测定[J]. 食品科学, 2004, 22(11): 69-73.
- [11] 李亚伟, 陈守煜, 聂相田. 基于 PCA 和聚类分析的相似流域选择方法[J]. 东北水利水电, 2004, 22(240): 1-3.