

木瓜及其伪品的紫外光谱聚类分析

丁以华 田伟作 李水福¹ 胡清宇¹ 周海燕¹ 朱筱芬¹ (缙云 321400 浙江缙云县人民医院; ¹ 丽水 323000 浙江丽水地区药品检验所)

摘要 目的:鉴别木瓜及其伪品。方法:采用紫外光谱聚类分析。结果:不同种之间有不同距离而分不同的类别。结论:初步判别木瓜的真伪优劣。
关键词 木瓜;伪品;聚类分析

UV-spectrum cluster analysis for fructus chaenomeles and its forgeries

Ding Yihua(Ding YH) ,Tian Weizuo(Tian WZ) ,Li Shuifu(Li SF) , *et al* (Jinyun County People Hospital , Jinyun 321400)

ABSTRACT **OBJECTIVE:** To identify fructus chaenomeles and its forgeries . **METHOD:** UV-spectrograph cluster analysis has been introduced to analyze by their absorbance ratio of wavelength of ultraviolet spectrograph as successive numerical values . **RESULTS:** Different genera have different distances show that different distances can used to identify different genera . **CONCLUSION:** Using this method can elementary distinguish the quality of fructus chaenomeles .
KEY WORDS fructus chaenomeles ,forgeries ,cluster analysis

正品木瓜为蔷薇科植物皱皮木瓜 *Chaenomeles speciosa*(Sweet) Nakai 的干燥成熟果实,而在 85 年版《中国药典》以前还用光皮木瓜。但笔者发现,目前市售木瓜商品较混乱,除同属的光皮木瓜、西藏木瓜外,还有移柰属、苹果属林檎类等多种果实混充木瓜。因切片后主要性状特征破坏难以鉴别,加之专属性强的理化方法少,笔者试以每隔 5nm 波长吸收度比值为连续数值特征代入聚类分析法,对木瓜及其伪品进行紫外光谱聚类分析,以数值和图谱来客观量化地反映各试样之间的亲近疏远关系,现报道如下。

1 材料及仪器

材料见表 1。

表 1 木瓜及其伪品来源

编号	品 名	原植物来源	样源
1	木瓜对照药材	蔷薇科皱皮木瓜 <i>Chaenomeles speciosa</i> (Sweet) Nakai ;振摇提取	A
2	同 1	同 1 ;浸泡过夜提取,与 1 相隔 1 月	A
3	木瓜标本	同 1	B
4	木瓜商品	同 1	C
5	光皮木瓜	蔷薇科榎植 <i>Ch . sinensis</i> (Thouin) Koehne	D
6	西藏木瓜	蔷薇科西藏木瓜 <i>Ch . thibetica</i> Yu	B
7	印度移柰	蔷薇科印度移柰 <i>Docynia indica</i> (Wall) Decne	B

续表

编号	品 名	原植物来源	样源
8	云南移稈	蔷薇科云南移稈 <i>D. delavayi</i> (Franch.) Schneid	B
9	尖嘴林檎	蔷薇科尖嘴林檎 <i>Malus melliana</i> (Hand-Mazz.) Rehd	B
10	同 9	同 9; 稀释数倍	B
11	伪木瓜	移稈属伪品, 品种待定	E
12	同 11	同 11; 稀释数倍	E
13	“木瓜”商品	品种待定	E

注: A - 中国药品生物制品检定所提供; B - 浙江省药品检验所标本, 林泉定种; C - 取样于本区某中医院; D - 浙江省松阳县药品检验所标本, 李水福定种; E - 本所标本, 李水福定种

仪器: UV-265 型可见紫外分光光度计(日本);

COMPAQ prolinea MT 4/66 微机。

2 方法及结果

2.1 紫外光谱的检测 取各试样粉末 1g, 加氯仿(AR) 10ml 浸泡过夜, 过滤, 取滤液稀释至一定浓度(4 ~ 20mg/ml), 在 200 ~ 350nm 波长范围内扫描检测。

2.2 连续数量特征的提取 在 240 ~ 350nm 波长范围内每隔 5nm 测记一个吸收度 A_i , 按公式 $r_i = A_i / \sum_{i=1}^n A_i$ (n 表示波长点数) 求得各波长吸收度比值 r_i , 并以此作连续数量特征排成矩阵(略)。

2.3 计算各样品间的比较值 按公式[相秉仁. 计算药理学. 北京: 中国医药科技出版社, 1990: 162.]求得各样品之间的相似系数和欧氏距离, 用此两种参数作为样品之间亲近疏远比较值, 排成两个相似矩阵(上述过程可采用 BASIC 语言在微机上完成)。

2.4 聚类谱系的制作 在相似矩阵中找出相似程度最大(相似系数最大、欧氏距离最短)合并为一类, 称为 $n+1$ 类, 这一新类与其它各类的相似程度由原来的第 i 个或第 j 个与其它各类(K)的相似程度决定, 采用的方法有最短距离法、最长距离法、重心距离法、中心距离法, 结果大同小异, 相似系数的中心距离法、最长距离法、重心距离法与欧氏距离的中心距离法、最短距离法、重心距离法所得的 6 种谱系相同, 仅数值稍异。现

以欧氏距离最长距离法为例, 绘制真伪木瓜树系聚类谱系(图 1)。

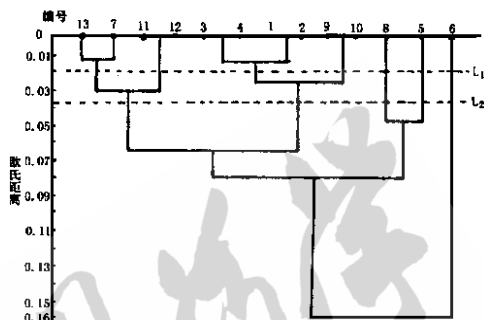


图 1 木瓜及其伪品紫外光谱聚灯对系图(欧氏距离最长距离法)

编号同表 1

3 小结与讨论

3.1 当欧氏距离 0.02 处划一条 L_1 线时, 可将 13 个试样分成 7 类, 即为 7 种材料。说明提取方法和浓度之不同, 其距离仍很亲近。初步认为属同一品种。4 号木瓜商品为正品, 而 13 号“木瓜”商品则为印度移稈, 11 号伪木瓜为移稈类, 与 7 号印度移稈接近。初步证明该法可用于真伪鉴别。

3.2 由图谱可看出各试样之间的亲近疏远关系, 从中可评价质量优劣, 即与质优的对照药材比较亲近疏远关系, 越亲近者可代用程度越高, 越远者质量差异越大。当然, 本文因信息量不够, 或定种有疑, 个别品种与习惯用药尚有差异。

3.3 用乙醇紫外吸收光谱进行聚类分析, 结果与氯仿液紫外光谱聚类分析近似, 只是个别品种归类稍异, 不如氯仿液合理。但是, 每种方法都有其独特的意义和局限, 该法是基于紫外吸收光谱所做的数量分析, 只反映某溶剂提取成分的信息, 而且还有图谱简介等缺点, 有待进一步完善。

致谢: 浙江省药品检验所提供部分标本, 林泉主任技师鉴定部分品种。