

# 矿物元素指纹图谱的建立及在西洋参产地 鉴别中的应用研究

张春华, 陈春桃, 陈亮, 韩必恺, 李子宜, 吴惠勤\*, 黄晓兰

(广东省科学院测试分析研究所(中国广州分析测试中心), 广东省化学危害应急检测技术重点实验室,  
广东省中药质量安全工程技术研究中心, 广东 广州 510070)

**摘要:** 采用电感耦合等离子体质谱法测定了山东、吉林、美国和加拿大4个产地西洋参中50种矿物元素的含量, 研究了不同产地西洋参矿物元素的差别和转换系数, 构建了西洋参的矿物元素指纹图谱。以各产地矿物元素含量的平均值构建了山东、吉林、美国和加拿大产西洋参的矿物元素标准指纹图谱。采用 SPSS 20.0 计算了各西洋参矿物元素指纹图谱与其矿物元素标准指纹图谱的相似度, 确定了山东、吉林、美国和加拿大产西洋参矿物元素指纹图谱的相似度阈值分别为 0.93、0.91、0.98 和 0.93。通过比较未知产地西洋参矿物元素指纹图谱与矿物元素标准指纹图谱的相似度, 进行西洋参的产地判别。采用 20 批未知产地西洋参样品验证模型的准确性, 正确率为 85%。此外, 研究表明, 不同生长年限和不同部位西洋参样品对所建立的西洋参产地鉴别方法无影响。

**关键词:** 西洋参; 矿物元素指纹图谱; 产地鉴别; 电感耦合等离子体质谱法

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2021)03-0318-08

## Establishment of Mineral Element Fingerprints and Their Application in Identification on Geographical Origin of American Ginseng

ZHANG Chun-hua, CHEN Chun-tao, CHEN Liang, HAN Bi-kai, LI Zi-yi,  
WU Hui-qin\*, HUANG Xiao-lan

(Guangdong Provincial Engineering Research Center for Quality and Safety of Traditional Chinese Medicine, Guangdong Provincial Key Laboratory of Emergency Test for Dangerous Chemicals, Institute of Analysis, Guangdong Academy of Sciences(China National Analytical Center, Guangzhou), Guangzhou 510070, China)

**Abstract:** An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was applied to the detection of concentrations of 50 mineral elements in American ginseng originated from Shandong (China), Jilin (China), USA and Canada. The mineral element compositions in American ginseng from different places were compared to decide the reduction factors, and then the mineral element fingerprints were constructed by transferring element compositions into graphs. In addition, the standard element fingerprints were established by using the average concentrations of each mineral element in American ginseng from Shandong (China), Jilin (China), USA and Canada, respectively. The similarity degrees between the mineral element fingerprints and the standard element fingerprints of the American ginseng samples from different regions were calculated with SPSS 20.0 Software. The thresholds of the similarity degrees were 0.93, 0.91, 0.98 and 0.93 for American ginseng from Shandong (China), Jilin (China), USA and Canada, respectively. To identify the geographical origin of an unknown American ginseng, it need calculate the similarity degree between the mineral element fingerprint of the unknown American ginseng and the standard element fingerprints, if the similarity degree is higher than the threshold of the similarity degree of American ginseng of a certain geographical origin, the unknown American ginseng belongs to the origin. 20 batches of unknown American ginseng were used to verify this method with an accuracy of 85%. Furthermore, the different ages and parts of

收稿日期: 2020-07-22; 修回日期: 2020-08-31

基金项目: 广东省科学院发展专项资金项目(2019GDASYL-0105016)

\* 通讯作者: 吴惠勤, 研究员, 研究方向: 质谱分析技术应用研究, E-mail: 13802959756@139.com

American ginseng had no impact on the presented method.

**Key words:** American ginseng; mineral element fingerprints; geographical origin; inductively coupled plasma mass spectrometry

西洋参为五加科人参属多年生草本植物西洋参(*Panax quinquefolium* L.)的干燥根,其味微苦,性凉,归心、肺、肾经,有补气养阴,清热生津的功能,主治气虚阴亏,虚热烦倦,咳喘痰血,内热消渴,口燥咽干<sup>[1]</sup>。西洋参又名西洋人参、洋参、花旗参、广东人参,原产于加拿大和美国,上世纪80年代以来在我国引种成功,主要分布在吉林、山东、北京和陕西等地<sup>[2]</sup>。目前,我国已经成为世界西洋参第一大消费国,同时也是第二大生产国。不同产地西洋参的价格差别较大,特别是进口西洋参价格昂贵,一些不法商人受利益驱使,以国产西洋参假冒进口西洋参进行出售,扰乱了市场秩序。故建立西洋参的产地鉴定方法对规范西洋参药材市场,保护消费者和生产者的权益具有重要意义。

植物依靠吸收土壤中的养分、矿物元素和水分而生长,不同产地的土壤存在差异,故植物中的矿物元素组成也存在差异。矿物元素和/或稳定同位素法结合主成分分析、聚类分析、线性判别分析等多元统计分析方法已被应用于粮食<sup>[3-5]</sup>、橄榄油<sup>[6-7]</sup>、葡萄酒<sup>[8]</sup>、茶叶<sup>[9-11]</sup>、水果<sup>[12-13]</sup>等的产地溯源研究,而采用矿物元素法鉴别西洋参产地的研究较少<sup>[14-15]</sup>。侯皓然等<sup>[15]</sup>为鉴别中国东北、美国和加拿大产西洋参,测定了西洋参中的28种矿物元素,最终筛选出Y、Fe和Ni3个元素作为区分西洋参产地的判别分析模型指标。但该方法测定的样品中矿物元素种类少,只筛选得到少数几个元素作为有效指标,不能反映样品中矿物元素全貌。

在前期研究中,本小组建立了山东产西洋参矿物元素指纹图谱,并进行了实际应用<sup>[16-17]</sup>。为了应对国产西洋参冒充进口西洋参等产地造假问题,本文将西洋参产地扩展为山东、吉林、美国和加拿大4个,优化了元素分类和转换系数,建立了4个产地西洋参的矿物元素标准指纹图谱。采用SPSS 20.0软件计算矿物元素指纹图谱的相似度,确定山东、吉林、美国和加拿大产西洋参矿物元素指纹图谱的相似度阈值分别为0.93、0.91、0.98和0.93,建立了山东、吉林、美国和加拿大产西洋参产地的鉴别模型。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

不同产地西洋参样品:山东(22个,编号:SD01~SD15,X01~X07)、吉林(22个,编号:JL01~SD15,X08~X14)、美国(7个,编号:MG01~MG07)、加拿大(7个,编号:JND01~JND07)。所有样品由广东跑合中药材电子商务有限公司提供或自北京同仁堂药店、广州采芝林药店购买,部分西洋参样品细分为主根和侧根。所有西洋参样品于60℃下烘干2h,剪成颗粒,用中药粉碎机粉碎,过二号筛(孔径为850μm)后,用样品袋封装,保存于干燥塔中。

P单元素标准溶液(1000μg/mL),Ca、K、Mg、Na多元素标准溶液(100μg/mL),Al、As、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn多元素标准溶液(100μg/mL),La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y多元素标准溶液(100μg/mL)购自国家有色金属及电子材料分析测试中心;Ag、Al、As、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ga、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Rb、Se、Sr、Tl、U、V、Zn多元素标准溶液(100μg/mL)购自安捷伦科技有限公司;Sc、Mo、Hg、Rh、Re单元素标准溶液(1000μg/mL)购自国家钢铁材料测试中心。生物成分分析标准物质GBW10027(GSB-18人参)购自国家标准物质网。

HNO<sub>3</sub>(68%)购自苏州晶瑞化学股份有限公司;超纯水为实验室自制。

### 1.2 仪器

Agilent 7700x ICP-MS电感耦合等离子体质谱仪(美国安捷伦公司);WX-8000型微波消解仪和G-160型赶酸器(上海屹尧仪器科技发展有限公司);TP-214型丹佛电子天平(美国丹佛仪器公司)。

### 1.3 实验方法

1.3.1 样品消解 取西洋参粉末0.5g于聚四氟乙烯消解管中,加入5mL浓硝酸,放置30min后,置于微波消解仪中消解,按程序消解完全后,冷却,赶酸器上120℃赶酸约20min,消解液转移至25

mL 比色管中,用超纯水定容至刻度。同时,按上述步骤消解制备全流程空白和人参质控样品。

1.3.2 ICP-MS 仪器工作条件 高频发生器输出功率: 1 550 W; 采样深度: 10 mm; 雾化器: MicroMist; 雾化室温度: 2 °C; 等离子体气(氩气): 15.0 L/min, 辅助气(氩气): 0.8 L/min, 载气(氩气): 0.8 L/min, 补偿气(氩气): 0.4 L/min, 碰撞气(氦气): 4.3 mL/min(He 模式); 内标元素 Rh 和 Re 通过 T 型三通管在线加入, 蠕动泵转速为 0.1 r/s, 监测质量数分别为:  $^7\text{Li}$ 、 $^9\text{Be}$ 、 $^{11}\text{B}$ 、 $^{23}\text{Na}$ 、 $^{24}\text{Mg}$ 、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{39}\text{K}$ 、 $^{44}\text{Ca}$ 、 $^{45}\text{Sc}$ 、 $^{47}\text{Ti}$ 、 $^{51}\text{V}$ 、 $^{52}\text{Cr}$ 、 $^{55}\text{Mn}$ 、 $^{56}\text{Fe}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{63}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{69}\text{Ga}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{78}\text{Se}$ 、 $^{85}\text{Rb}$ 、 $^{88}\text{Sr}$ 、 $^{89}\text{Y}$ 、 $^{95}\text{Mo}$ 、 $^{103}\text{Rh}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{121}\text{Sb}$ 、 $^{133}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Ba}$ 、 $^{139}\text{La}$ 、 $^{140}\text{Ce}$ 、 $^{141}\text{Pr}$ 、 $^{146}\text{Nd}$ 、 $^{147}\text{Sm}$ 、 $^{153}\text{Eu}$ 、 $^{157}\text{Gd}$ 、 $^{159}\text{Tb}$ 、 $^{163}\text{Dy}$ 、 $^{165}\text{Ho}$ 、 $^{166}\text{Er}$ 、 $^{169}\text{Tm}$ 、 $^{172}\text{Yb}$ 、 $^{175}\text{Lu}$ 、 $^{185}\text{Re}$ 、 $^{202}\text{Hg}$ 、 $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 、 $^{209}\text{Bi}$ 。

1.3.3 数据处理 采用 Origin 7.5 绘制矿物元素指纹图谱; 通过 SPSS 20.0 软件的距离分析计算矿物元素指纹图谱相似度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 方法准确度与精密度

ICP-MS 以 Rh 和 Re 为内标, 采用标准曲线法测定了西洋参中 Li、Be、B、Na、Mg、Al、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Rb、Sr、Y、Mo、Ag、Cd、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hg、Tl、Pb、Bi 50 种矿物元素的含量。通过生物成分标准物质 GBW10027( GSB-18 人参) 验证元素含量测定的准确性(表 1)。结果显示, 该生物成分标准物质中不含 Ga; Sn 和 Bi 的含量低, 扣除空白后两者的测定结果相差大或未检出; Ti 元素在硝酸消解体系中测得的只是酸溶解的含量, 其值偏低; 其它元素含量基本与证书显示值相符。对生物成分标准物质中不含和只给出参考值的 Sc、Ga、As、Ag、Sn、Sb、Eu、Tm、Lu 和 Bi 10 种元素进行加标回收实验, 6 次平行测试的平均回收率为 81.2%~127%, 相对标准偏差(RSD)为 1.6%~6.6%。从生物成分标准物质及加标回收检测结果可知, 本方法测定西洋参样品中 50 种元素具有良好的准确性和精密度。

表 1 生物成分标准物质(GBW10027)证书值及检测结果( $n=6$ )

Table 1 Comparison of certificate values and measured values of elements in biological component standard substances(GBW10027) ( $n=6$ )

No.	Element ( $10^{-6}$ )	Certificate value	Measured value ( $X \pm SD$ )	Recovery (%)	No.	Element ( $10^{-6}$ )	Certificate value	Measured value ( $X \pm SD$ )	Recovery (%)
1	Li	0.087 ± 0.025	0.088 ± 0.008	101	26	Mo	0.18 ± 0.02	0.19 ± 0.01	104
2	Be**	5.3 ± 1.1	6 ± 2.4	113	27	Ag**	(4)	3.9 ± 0.7	97.5
3	B	10.5 ± 1.4	10.9 ± 0.1	104	28	Cd	0.033 ± 0.005	0.034 ± 0.002	102
4	Na*	0.007 7 ± 0.001 0	0.006 9 ± 0.000 1	89.0	29	Sn	(0.02)	0.063 ± 0.068	-
5	Mg*	0.137 ± 0.006	0.12 ± 0.002	87.4	30	Sb	(0.008)	0.007 4 ± 0.001 4	93.1
6	Al*	(0.036)	0.032 ± 0.004	88.9	31	Cs	0.017 ± 0.003	0.016 ± 0.000 5	95.1
7	P*	0.263 ± 0.015	0.272 ± 0.008	104	32	Ba	35 ± 2	39 ± 0.5	111
8	K*	0.96 ± 0.04	0.93 ± 0.02	96.4	33	La	0.045 ± 0.003	0.042 ± 0.011	92.4
9	Ca*	0.406 ± 0.033	0.378 ± 0.005	93.2	34	Ce	0.06 ± 0.02	0.062 ± 0.008	104
10	Sc	(0.017)	0.02 ± 0.005	121	35	Pr**	6.5 ± 1.2	6.2 ± 0.5	95.2
11	Ti	5.8 ± 1.6	2.2 ± 0.2	38.5	36	Nd	0.024 ± 0.004	0.024 ± 0.002	99.5
12	V	0.073 ± 0.025	0.072 ± 0.003	98.7	37	Sm**	4.5 ± 0.5	4.7 ± 0.5	104
13	Cr	0.13 ± 0.04	0.13 ± 0.04	96.2	38	Eu**	(8)	6.5 ± 0.5	80.8
14	Mn	21 ± 1	20 ± 0.2	94.1	39	Gd**	5.5 ± 1.2	5.2 ± 1.2	94.6
15	Fe	55 ± 4	48 ± 8	87.7	40	Tb**	0.65 ± 0.05	0.56 ± 0.03	86.8
16	Co	0.072 ± 0.014	0.07 ± 0.008	97.4	41	Dy**	3.2 ± 0.4	3.2 ± 0.3	99.9
17	Ni	1.11 ± 0.06	1.13 ± 0.1	102	42	Ho**	0.67 ± 0.09	0.58 ± 0.04	85.9
18	Cu	5.9 ± 0.4	5.9 ± 0.1	100	43	Er**	1.7 ± 0.4	1.7 ± 0.1	101
19	Zn	11.1 ± 0.9	10.7 ± 0.7	96.6	44	Tm**	(0.3)	0.23 ± 0.006	78.0
20	Ga		9.4 ± 0.1	-	45	Yb**	1.8 ± 0.4	1.7 ± 0.4	91.7
21	As	(0.03)	0.23 ± 0.003	76.7	46	Lu**	(0.3)	0.2 ± 0.05	68.0
22	Se	0.012 ± 0.004	0.009 ± 0.003	75.4	47	Hg**	4 ± 0.8	2.8 ± 0.3	69.0
23	Rb	4.1 ± 0.3	4.3 ± 0.05	105	48	Tl**	8.2 ± 0.9	6.5 ± 0.3	79.6

(续表1)

No.	Element ( $10^{-6}$ )	Certificate value	Measured value ( $X \pm SD$ )	Recovery (%)	No.	Element ( $10^{-6}$ )	Certificate value	Measured value ( $X \pm SD$ )	Recovery (%)
24	Sr	33 ± 2	32 ± 0.3	96.6	49	Pb	0.12 ± 0.04	0.11 ± 0.05	88.5
25	Y	0.16 ± 0.03	0.16 ± 0.01	98.2	50	Bi <sup>**</sup>	(2.4)	-	-

\* indicate the unit is  $10^{-2}$ , \*\* indicate the unit is  $10^{-9}$ ; the value in brackets is the reference value

## 2.2 不同产地西洋参元素含量分析

山东、吉林、美国和加拿大4个产地的西洋参中矿物元素的平均含量结果见表2。由表2可知,4个产地西洋参样品中含有大量必需元素K、P、Ca和Mg,其它微量必需元素如B、Na、Fe、Mn、Cu、Zn和Ni的含量均在0.6 mg/kg以上;4个产地西洋参样品中的非必需元素,如Al、Ba、Sr、Ti、Ga、Cr和Rb的含量也在0.6 mg/kg以上;除以上元素外,仅山东产西洋参中的Ce含量大于1 mg/kg,其它元素含量均小于1 mg/kg。

在测定的50种矿物元素中,K含量最高,为11.6~14.9 g/kg,其中,加拿大产西洋参中K含量最高,美国和山东产西洋参次之,吉林产西洋参中含量最小。测定结果显示,K、P、Ca和Mg含量呈依次下降趋势,其中P、Ca和Mg的含量范围为1.33~3.06 g/kg;且P含量在加拿大产西洋参中最高,山东和吉林产西洋参中最小;4个产地西洋参的Ca含量差别不大,Mg含量在加拿大产西洋参中最高,其它3个产地含量差别不大。Al、Fe、Na和Mn含量为40~284 mg/kg,其中,Al和Fe含量在山东和美国产西洋参中较高,吉林和加拿大产西洋参中较低;Na和Mn含量在山东产西洋参中也较高。Ba、Zn、Sr、Ti、Ga、B和Cu含量为3.1~44.1 mg/kg,Ba在山东和美国产西洋参中含量均较高,Zn在山东产西洋参中含量最高,Sr和B在加拿大产西洋参中含量均较高,Ti、Ga和Cu在美国产西洋参中含量均较高。Ni、Rb和Cr含量为0.6~7.0 mg/kg,分别在山东、吉林和美国产西洋参中含量较高。16种稀土元素除Gd在加拿大产西洋参中含量较高外,其余均在山东产西洋参中含量较高。Be、Ag、Sn、Sb、Cs、Hg和Tl含量均小于50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ,部分元素甚至未检出。

表2 不同地区西洋参样品中矿物元素含量

Table 2 Mineral element content in American ginseng samples from different regions

No.	Element	Average content( $X \pm SD$ )/( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )			
		Shandong( $n=15$ )	Jilin( $n=15$ )	USA( $n=7$ )	Canada( $n=7$ )
1	Li	321 ± 97	51 ± 34	131 ± 29	56 ± 22
2	Be	18.5 ± 6.6	4.0 ± 4.0	7.8 ± 3.3	4.0 ± 1.6
3	B <sup>*</sup>	9.1 ± 1.6	9.8 ± 3.2	13.3 ± 3.7	13.4 ± 3.6
4	Na <sup>*</sup>	174 ± 52	63 ± 41	44 ± 20	66 ± 32
5	Mg <sup>*</sup>	1 340 ± 302	1 332 ± 353	1 335 ± 181	1 527 ± 296
6	Al <sup>*</sup>	284 ± 125	63 ± 36	263 ± 50	82 ± 36
7	P <sup>*</sup>	2 585 ± 991	2 485 ± 525	2 769 ± 379	3 060 ± 401
8	K <sup>*</sup>	14 203 ± 4 278	11 562 ± 2 964	14 313 ± 2 491	14 903 ± 3 204
9	Ca <sup>*</sup>	2 210 ± 621	2 268 ± 423	2 008 ± 462	1 919 ± 243
10	Sc	93.9 ± 39.9	17.4 ± 7.4	60.6 ± 18.3	20.1 ± 8.3
11	Ti <sup>*</sup>	12.8 ± 6	3.4 ± 2.5	15.3 ± 3.3	3.1 ± 1.1
12	V	492 ± 228	100 ± 57	499 ± 129	128 ± 54
13	Cr <sup>*</sup>	1.5 ± 1.0	0.8 ± 0.8	3.9 ± 1.2	1.3 ± 0.8
14	Mn <sup>*</sup>	133 ± 42	41 ± 16	69 ± 36	40 ± 11
15	Fe <sup>*</sup>	209 ± 85	67 ± 31	211 ± 49	87 ± 24
16	Co	620 ± 253	103 ± 49	187 ± 74	77 ± 18
17	Ni <sup>*</sup>	7.0 ± 1.7	1.2 ± 0.7	1.6 ± 0.9	0.6 ± 0.4
18	Cu <sup>*</sup>	5.5 ± 1.5	6.0 ± 1.2	8.9 ± 1.6	6.4 ± 1.7
19	Zn <sup>*</sup>	40.6 ± 12	18.8 ± 2.1	20.5 ± 6.7	18.8 ± 3.6
20	Ga <sup>*</sup>	10.8 ± 3.4	7.2 ± 2.9	14.5 ± 3.2	3.6 ± 1.3
21	As	91.3 ± 38.7	28.8 ± 20.9	64.4 ± 14.4	53.0 ± 29.1
22	Se	121 ± 53	26 ± 17	20 ± 34	146 ± 181
23	Rb <sup>*</sup>	1.2 ± 0.6	6.3 ± 2.7	3.2 ± 0.8	4.0 ± 1.6
24	Sr <sup>*</sup>	21.5 ± 4.8	20.8 ± 6.7	13.4 ± 3.6	29 ± 20.4
25	Y	280 ± 149	30 ± 18	84 ± 21	36 ± 20
26	Mo	20.8 ± 16.1	145 ± 149	124 ± 54	464 ± 448

(续表 2)

No.	Element	Average content( $\bar{X} \pm SD$ ) / ( $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ )			
		Shandong( $n = 15$ )	Jilin( $n = 15$ )	USA( $n = 7$ )	Canada( $n = 7$ )
27	Ag	4.4 ± 4.2	2.1 ± 1.4	—	—
28	Cd	328 ± 151	113 ± 60	163 ± 81	57 ± 19
29	Sn	22.4 ± 18.4	9.2 ± 12.3	5.3 ± 9.2	2.6 ± 7.8
30	Sb	4.3 ± 2.1	7.8 ± 11.6	7.8 ± 6	2.3 ± 1.7
31	Cs	32.3 ± 13.8	17.6 ± 12.7	12.6 ± 2.6	5.9 ± 3.4
32	Ba*	44.1 ± 13	27.5 ± 12.1	43.6 ± 11.4	11.5 ± 5.6
33	La	773 ± 416	73 ± 54	109 ± 35	98 ± 138
34	Ce	1 232 ± 647	107 ± 58	277 ± 57	120 ± 64
35	Pr	130 ± 70	11 ± 7	29 ± 6	10 ± 5
36	Nd	468 ± 256	41 ± 24	107 ± 23	39 ± 21
37	Sm	80.3 ± 42.8	7.8 ± 4.3	19.6 ± 4.1	7.5 ± 4.1
38	Eu	27.3 ± 10.9	7.8 ± 3	11.8 ± 3	4.0 ± 1.5
39	Gd	80.7 ± 42.8	19.5 ± 29	36.3 ± 43.1	207 ± 256
40	Tb	9.4 ± 5.1	1.0 ± 0.6	2.6 ± 0.7	1.1 ± 0.7
41	Dy	48.6 ± 26.3	5.4 ± 3.2	14.5 ± 3.9	6.0 ± 3.5
42	Ho	9.4 ± 5.1	1.1 ± 0.6	2.9 ± 0.8	1.2 ± 0.7
43	Er	25.6 ± 13.8	2.7 ± 1.7	8.4 ± 2.2	3.3 ± 1.9
44	Tm	3.5 ± 1.9	0.4 ± 0.3	1.2 ± 0.4	0.4 ± 0.3
45	Yb	21.5 ± 11.6	2.2 ± 1.4	7.4 ± 2.1	3.2 ± 1.8
46	Lu	3.4 ± 1.8	0.3 ± 0.3	1.2 ± 0.3	0.5 ± 0.3
47	Hg	—	0.7 ± 1.6	4.9 ± 4.5	0.7 ± 0.9
48	Tl	5.4 ± 2.3	14.2 ± 11.9	8.3 ± 7.9	6.0 ± 5.9
49	Pb	245 ± 101	69 ± 47	112 ± 70	95 ± 55
50	Bi	2.6 ± 1.8	9.4 ± 18	64 ± 134	102 ± 118

\* : indicate the unit is mg/kg; — : not detected

### 2.3 矿物元素指纹图谱的建立

与有机化合物指纹图谱可由色谱图直接得到不同, ICP-MS 所测定的元素含量为一组独立的离散数据, 构建矿物元素指纹图谱需将元素含量数据转换为图形。将测定元素按原子序数由小到大进行排序, 以元素种类为横坐标, 其对应含量为纵坐标, 绘制了山东、吉林、美国和加拿大 4 个产地西洋参的矿物元素-含量关系图(图 1)。从图 1 可以看到, 4 个产地的矿物元素-含量关系图几乎完全重叠, 无法体现不同产地西洋参矿物元素指纹图谱的差别。这主要是因为西洋参中不同元素含量范围相差大, 如其中 K 元素含量超过所有元素总和的 60%, 在矿物元素-含量关系图的图形中起了主导作用。

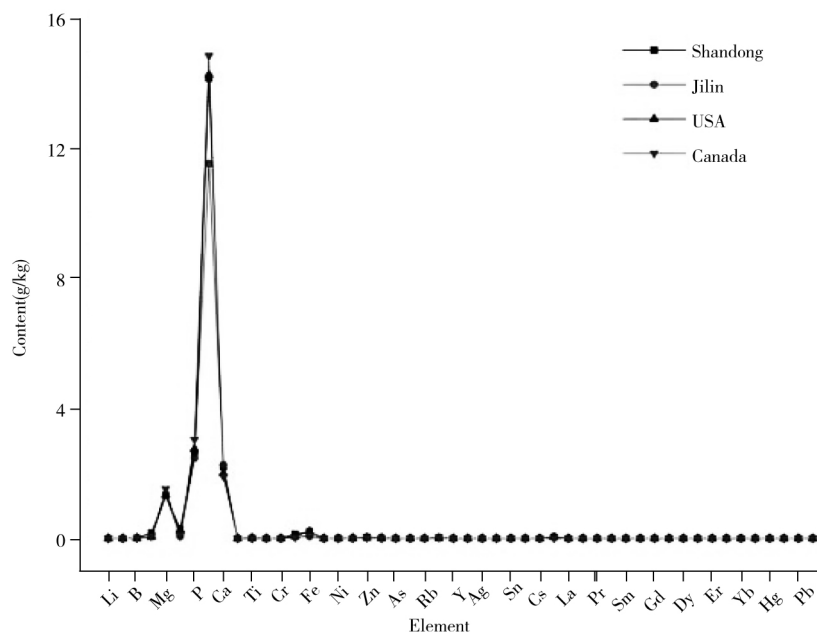


图 1 不同产地西洋参矿物元素-含量关系图

Fig. 1 The relationship between element and content in American ginseng samples from different regions

为了展示矿物元素的差异, 在构建不同产地西洋参矿物元素指纹图谱时, 根据前期的研究结果<sup>[16-17]</sup>并进一步优化, 将矿物元素按平均含量(元素未检出的含量以 0 代替)大小分为 5 类, 并进行不同比例的缩小, 元素分类和缩小系数见表 3。分别以 15 批次山东和吉林、7 批次美国和加拿大产西洋参元素含量的平均值建立各产地西洋参的矿物元素标准指纹图谱, 如图 2 所示, 矿物元素标准指纹图谱能够展示不同产地西洋参中矿物元素的差异, 可应用于西洋参的产地鉴别。

表 3 元素分类和缩小系数

Table 3 The classes and reduction factors for the elements

Class	Content/(mg · kg <sup>-1</sup> )	Element	Reduction factor
1	> 10 000	K	10 000
2	1 000 ~ 10 000	Mg, P, Ca	1 000
3	100 ~ 1 000	Al, Fe, Na, Mn	100
4	4 ~ 100	Ba, Zn, Sr, Ti, Ga, B, Cu, Ni, Rb, Cr	10
5	< 4	Ce, La, Co, V, Nd, Mo, Cd, Li, Y, Pb, Gd, Se, Pr, Bi, Sc, As, Sm, Dy, Cs, Eu, Er, Sn, Yb, Be, Tl, Tb, Ho, Sb, Hg, Ag, Tm, Lu	1

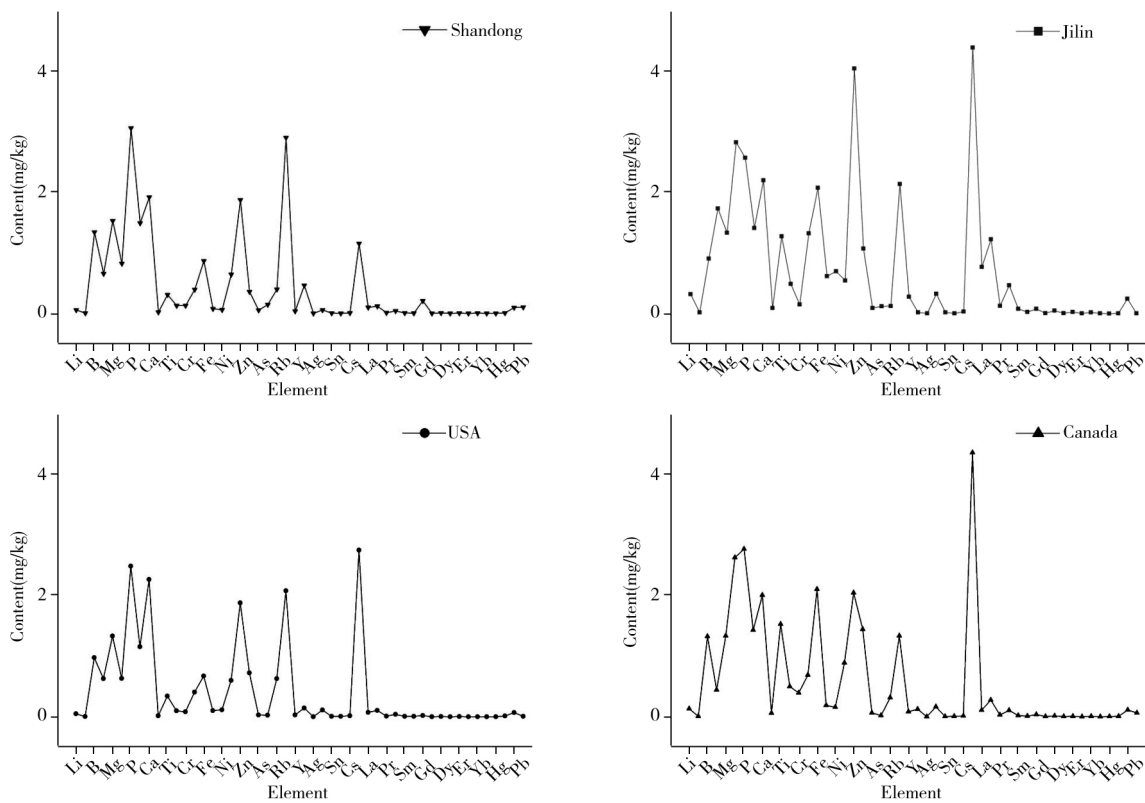


图 2 不同产地西洋参的矿物元素标准指纹图谱

Fig. 2 The standard element fingerprints of the American ginseng samples from different regions

### 2.4 西洋参产地鉴别模型的建立

在指纹图谱的研究中, 通常采用相似度评价不同指纹图谱的差异。本文采用 SPSS 20.0 统计软件计算西洋参中矿物元素指纹图谱的相似度, 构建矿物元素标准指纹图谱的 15 批次山东和吉林、7 批次美国和加拿大产西洋参与各产地矿物元素标准指纹图谱之间的相似度见表 4。山东、吉林、美国、加拿大产西洋参与其相应矿物元素标准指纹图谱之间的相似度分别为 0.934 ~ 0.993、0.911 ~ 0.992、0.984 ~ 0.997 和 0.925 ~ 0.991, 其相似度均大于 0.90, 表明各产地西洋参与各自矿物元素指纹图谱有较好的相似性。

将各产地西洋参的矿物元素指纹图谱与矿物元素标准指纹图谱的相似度最小值定义为相似度阈值, 山东、吉林、美国、加拿大产西洋参矿物元素标准指纹图谱的相似度阈值分别为 0.93、0.91、0.98 和 0.93。在鉴别未知产地的西洋参时, 按“2.3 矿物元素指纹图谱的建立”构建未知产地西洋参的矿物元素指纹图谱, 计算其与矿物元素标准指纹图谱的相似度, 若相似度高于某产地西洋参矿物元素标准

指纹图谱的相似度阈值且相似度越大, 则判定属于某产地, 反之不属于。

表 4 不同产地西洋参与各产地矿物元素标准指纹图谱的相似度

Table 4 The similarity degrees between element fingerprints and the standard element fingerprint of the American ginseng samples from different regions

Sample	Similarity degree				Sample	Similarity degree			
	Shandong	Jilin	USA	Canada		Shandong	Jilin	USA	Canada
SD01	0.961	0.814	0.939	0.710	JL01	0.874	0.980	0.894	0.864
SD02	0.987	0.849	0.937	0.760	JL02	0.864	0.990	0.881	0.906
SD03	0.956	0.882	0.880	0.769	JL03	0.874	0.983	0.875	0.872
SD04	0.975	0.898	0.942	0.747	JL04	0.872	0.966	0.848	0.897
SD05	0.934	0.830	0.820	0.774	JL05	0.924	0.979	0.936	0.877
SD06	0.935	0.875	0.907	0.834	JL06	0.864	0.990	0.890	0.901
SD07	0.981	0.854	0.915	0.741	JL07	0.888	0.973	0.918	0.839
SD08	0.991	0.868	0.925	0.783	JL08	0.883	0.959	0.910	0.810
SD09	0.936	0.947	0.876	0.889	JL09	0.870	0.981	0.892	0.864
SD10	0.973	0.908	0.899	0.829	JL10	0.874	0.967	0.906	0.829
SD11	0.964	0.916	0.931	0.785	JL11	0.901	0.992	0.890	0.908
SD12	0.993	0.868	0.933	0.764	JL12	0.821	0.915	0.845	0.925
SD13	0.957	0.800	0.925	0.741	JL13	0.811	0.916	0.798	0.987
SD14	0.985	0.907	0.901	0.831	JL14	0.844	0.948	0.856	0.981
SD15	0.968	0.873	0.889	0.789	JL15	0.811	0.911	0.777	0.969
MG01	0.924	0.883	0.984	0.729	JND01	0.707	0.865	0.700	0.980
MG02	0.924	0.865	0.987	0.718	JND02	0.843	0.897	0.839	0.936
MG03	0.928	0.900	0.987	0.825	JND03	0.802	0.884	0.783	0.940
MG04	0.927	0.923	0.996	0.818	JND04	0.757	0.895	0.750	0.991
MG05	0.962	0.924	0.989	0.826	JND05	0.705	0.850	0.674	0.947
MG06	0.917	0.894	0.989	0.797	JND06	0.848	0.930	0.877	0.939
MG07	0.937	0.908	0.997	0.801	JND07	0.877	0.990	0.876	0.925

## 2.5 西洋参的不同生长年限对鉴别模型的影响

西洋参为多年草本植物, 为研究生长年限对产地鉴别的影响, 选取三年生和四年生山东产西洋参各 8 个, 测定其矿物元素含量, 以含量平均值建立三年生和四年生西洋参的矿物元素标准指纹图谱。

采用 SPSS 20.0 软件计算不同生长年限山东产西洋参与各产地矿物元素标准指纹图谱的相似度, 结果见表 5。三年生西洋参与四年生西洋参矿物元素指纹图谱的相似度为 0.989, 说明两者有很好的相似度。三年生、四年生西洋参与山东产和美国产西洋参矿物元素标准指纹图谱的相似度均大于 0.90, 但与山东产西洋参相似度更高, 为 0.990 和 0.999, 而与吉林和加拿大产西洋参的相似度均小于 0.90。因此, 虽然不同生长年限西洋参中的矿物元素含量有差别, 但在建立的模型中对产地鉴别无影响。

表 5 三年生和四年生山东产西洋参与各产地矿物元素标准指纹图谱的相似度

Table 5 The similarity degrees between element fingerprints of the American ginseng samples form Shandong with three years and four years and the standard element fingerprint of the American ginseng samples from different regions

Sample	Similarity degree					
	Shandong	Jilin	USA	Canada	Shandong(3 years)	Shandong(4 years)
Shandong( 3 years)	0.990	0.867	0.921	0.781	1.000	0.989
Shandong( 4 years)	0.999	0.898	0.943	0.801	0.989	1.000

## 2.6 未知产地西洋参样品验证结果

为了验证建立的西洋参产地鉴别模型的准确性, 选取未参与矿物元素标准指纹图谱建立的山东、吉林及部分山东产西洋参的侧根共 20 批样品作为未知产地样品, 按建立的方法构建矿物元素指纹图谱, 分别计算其与山东、吉林、美国、加拿大产西洋参矿物元素标准指纹图谱的相似度。

20 批次西洋参中有 17 批次结果与实际产地相符, 正确率为 85%, 总体较为满意。编号为 X01 ~ X07 的西洋参与山东和美国产西洋参矿物元素标准指纹图谱的相似度均大于 0.90, 但都只达到了山东产西洋参矿物元素指纹图谱的相似度阈值, 均判定产地为山东, 判定结果与实际产地相符; 编号为 X08 ~ X11 的西洋参测定结果判定产地为吉林, 与实际产地相符; 编号为 X12 ~ X14 的西洋参实际产地

为吉林,但其中 X12 判定产地为山东, X13 和 X14 判定产地为加拿大,判定结果错误; 6 个山东产西洋参的侧根样品,均判定产地为山东,表明西洋参样品的不同部位不影响本方法判定结果的准确性。

### 3 结 论

采用 ICP-MS 测定了山东、吉林、美国和加拿大产西洋参中 50 种矿物元素的含量,经数据转换后,建立了各产地西洋参的矿物元素指纹图谱和标准指纹图谱,通过计算指纹图谱的相似度,建立了西洋参的产地鉴别方法。研究表明不同生长年限和不同部位西洋参对建立的产地鉴别方法无影响。20 批未知样品的验证结果正确率为 85%。本文建立的矿物元素指纹图谱法为中药的产地鉴别提供了一种新方法。

#### 参考文献:

- [1] China Pharmacopoeia Commission. *Pharmacopoeia of The People's Republic of China*. 2015ed. Beijing: China Medical Science Press(中国国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 2015 年版. 北京: 中国医药出版社), 2015: 131-132.
- [2] Huang L F, Suo F M, Song J Y, Wen M J, Jia G L, Xie C X, Chen S L. *Acta Pharm. Sin.* (黄林芳, 索风梅, 宋经元, 温美佳, 贾光林, 谢彩香, 陈士林. 药学学报), 2013, 48(4): 580-589.
- [3] Cheajesadagul P, Arnaudguilhem C, Shiowatana J, Siripinyanond A, Szpunar J. *Food Chem.*, 2013, 141(4): 3504-3509.
- [4] Liu W W, Chen Y, Yang H, Geng A J, Wang F H. *Food Sci.* (刘雯雯, 陈岩, 杨慧, 耿安静, 王富华. 食品科学), 2019, 40(13): 340-348.
- [5] Zhao H Y, Guo B L, Zhang B, Wei Y M, Sun S M, Yan J H, Zhang L. *Sci. Agric. Sin.* (赵海燕, 郭波莉, 张波, 魏益民, 孙淑敏, 严军辉, 张磊. 中国农业科学), 2010, 43(18): 3817-3823.
- [6] Gumus Z P, Celenk V U, Tekin S, Yurdakul O, Ertas H. *Eur. Food Res. Technol.*, 2017, 243(10): 1719-1727.
- [7] Benincasa C, Lewis J, Perri E, Sindona G, Tagarelli A. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 585(2): 366-370.
- [8] Wu H, Zhou Y, Chen J B, Chen D Q, Jin X L, Jin B H, Xie L Q, Lin G H. *Food Sci.* (吴浩, 周昱, 陈靖博, 陈德启, 金晓蕾, 靳保辉, 谢丽琪, 林光辉. 食品科学), 2017, (16): 251-255.
- [9] Fernandez P L, Pablos F, Martin M J, Gonzalez A G. *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 50: 1833-1839.
- [10] Yan Y W, Zhang Y Z, Fu H Y, Han W Y, Li S F, Yang G L, Zhang Z H. *J. Nucl. Agric. Sci.* (袁玉伟, 张永志, 付海燕, 韩文炎, 李淑芳, 杨桂玲, 张志恒. 核农学报), 2013, 27(1): 47-55.
- [11] Zhang X C, Wu H Q, Huang X L, Zhang C H. *Food Sci. Technol. Res.*, 2018, 24(4): 599-608.
- [12] Lu L, Liu Q, Ding B, Li Z Y, Li B P, Guan L J, Xie X N. *J. Instrum. Anal.* (卢丽, 刘青, 丁博, 李志勇, 李波平, 关丽军, 谢湘娜. 分析测试学报), 2020, 39(2): 219-226.
- [13] Hu G X, Shao S Z, Zhang Y Z, Zhu J H, Zhao S P, Yuan Y W. *J. Nucl. Agric. Sci.* (胡桂仙, 邵圣枝, 张永志, 朱加虹, 赵首萍, 袁玉伟. 核农学报), 2017, 31(12): 2450-2459.
- [14] Chen J H, Xie M Y, Fu B Q, Yang M F, Wang X R. *Spectrosc. Spectral Anal.* (陈军辉, 谢明勇, 傅博强, 杨妙峰, 王小如. 光谱学与光谱分析), 2006, (7): 144-147.
- [15] Hou H R, Zhou J S, Liu G W, Kong J, Ma E Y, Luo W Y. *Hubei Agric. Sci.* (侯皓然, 周劲松, 刘国伟, 孔箭, 马恩耀, 罗文英. 湖北农业科学), 2020, 59(9): 151-154, 158.
- [16] Wang Z, Zhang C H, Huang X L, Wu H Q. *J. Chin. Mass Spectrom. Soc.* (王哲, 张春华, 黄晓兰, 吴惠勤. 质谱学报), 2019, 40(6): 525-537.
- [17] Guangdong Institute of Analysis(China National Analytical Center Guangzhou). China Patent(广东省测试分析研究所(中国广州分析测试中心). 中国专利), ZL201711035588.4.

(责任编辑: 盛文彦)