

基于元素指纹图谱的西洋参产地判别研究

王 哲^{1,2,3}, 张春华², 黄晓兰², 吴惠勤²

(1. 中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650;

2. 中国广州分析测试中心, 广东省分析测试技术公共实验室, 广东 广州 510070;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:以山东威海地区出产的西洋参为例,研究西洋参的地理特征,采用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定西洋参的元素组成,以数据转换为图形的方式建立西洋参的元素指纹图谱,直观地反映元素特征。通过元素指纹图谱比较不同产地西洋参的差别,用于判别西洋参产地。根据向量相似法计算指纹图谱之间的相似度均在 0.9 以上,表明所构建的元素指纹图谱具有一定的有效性,并确定元素指纹图谱的相似度阈值为 0.93。采用该方法对 22 批西洋参样品进行产地判别,正确率为 95.5%。

关键词:西洋参;微波消解;电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS);指纹图谱;元素;产地判别

中图分类号:O657.63 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-2997(2019)06-0525-13

doi:10.7538/zpxb.2018.0164

Research on Origin Identification of American Ginseng Based on Element Fingerprint

WANG Zhe^{1,2,3}, ZHANG Chun-hua², HUANG Xiao-lan², WU Hui-qin²

(1. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650, China;

2. Guangdong Provincial Public Laboratory of Analysis and Testing Technology,
China National Analytical Center (Guangzhou), Guangzhou 510070, China;

3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to carry out research on the geographical characteristics of American ginseng, a method of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) combined with microwave digestion was established. The results showed that 50 inorganic elements in American ginseng had good linearity and correlation coefficients were all greater than 0.999 4. The limits of detection (LODs) were in the range of 0.000 6-8.680 0 $\mu\text{g/L}$. And the recoveries were between 85.53% and 116.27%. The national standard material of Astragalus membranaceus (GBW10028) was determined for 6 times in parallel. The measured values were all in the range of standard values apart from Zn,

收稿日期:2018-12-19;修回日期:2019-03-14

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

作者简介:王 哲(1993—),男(汉族),河南焦作人,硕士研究生,分析化学专业。E-mail: 1820133559@qq.com

通信作者:吴惠勤(1961—),男(汉族),广东恩平人,研究员,从事有机质谱分析研究。E-mail: 13802959756@139.com

and the relative standard deviations (RSDs) of six times of measurements were 0.37%-19.64%. These data indicated that the accuracy and precision were reliable. According to the results of the measurement, the element fingerprints of 17 American ginseng samples produced in Weihai city, Shandong province were constructed by transforming data into graphics. And the standard element fingerprint was established by using the average element contents. The range of similarity degrees between the element fingerprints of 17 American ginseng samples and the standard element fingerprint were from 0.925 3 to 0.995 1, which were calculated by the vector similarity method. It showed that the established element fingerprints were feasible and the similarity threshold of American ginseng from Shandong province was defined as 0.93, and it was used to identify the origin of American ginseng. If the similarity degree between the element fingerprints of unknown American ginseng samples and the standard element fingerprint was higher than 0.93, the origin of unknown American ginseng would be regarded as Weihai city. 22 batches of American ginseng samples of other origins were used for origin verification, the accuracy rate of origin discrimination was 95.5%. The results indicated that the element fingerprint could be used to identify the origin of American ginseng. This study revealed the abundant element information of American ginseng and established a method to discriminate the origin of American ginseng by element fingerprint.

Key words: American Ginseng; microwave digestion; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); fingerprint; element; origin discriminant

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,其味苦、性凉,入心、肺、肾经,可滋阴降火、益气生津^[1]。西洋参原产于北美洲加拿大的蒙特利尔、魁北克和美国东部,20世纪80年代在我国部分地区引种成功^[2],主要分布在吉林、山东、北京和陕西等地^[3]。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,国内生产的西洋参除满足国内市场外,还大量出口。国内不同产地西洋参的外观差别不大,但是内部有效成分却存在较大差异,故价格也有明显差别。

目前,主要研究集中于西洋参有机成分和药理作用^[4-6],如有效成分人参皂苷、多糖、氨基酸类、挥发油等的分析。关于西洋参产地的判别也多基于这些有机成分的差异,如贾婵等^[7]利用红外光谱法对不同产地的西洋参进行品质评价,但在无机成分,尤其是元素方面的研究较少。在西洋参无机元素检测方法方面,主要有电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[8]、原子吸收光谱法(AAS)^[9]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[10-12]等。ICP-MS

相较于其他方法具有操作简单、检出限低、测定范围广、灵敏度高以及多元素同时分析等优点,是无机元素分析常用的方法^[13]。陈军辉等^[14]采用ICP-MS法测定了12个西洋参样品中18种无机元素含量,并应用主成分分析法和聚类分析法对不同产地西洋参的无机元素进行分析。周学忠等^[15]采用ICP-MS法测定了西洋参的18种微量元素。

西洋参中的矿物元素受当地水、地质因素、土壤环境等因素的影响,尤其是土壤因素。土壤的质地是由不同的地层岩石背景形成的,土壤和岩石风化的母质密切相关,从而造成不同地域土壤中元素含量及比例等具有地理地质特异性^[16]。西洋参在加工、储存、流通、销售等环节中,外观和内部的一些化学成分可能会发生变化,但所含有的无机元素则较为稳定,在产地判别方面有着独特的优势。近年来,元素指纹图谱技术已应用到农产品和食品的产地溯源中^[17-18]。如,赵海燕等^[19]采用元素指纹分析技术和多元统计方法用于小麦产地溯源;王洁等^[20]探讨了矿物元素指纹分析技术对茶叶产地溯源的可行性;张先彩等^[21]应用元素指

纹图谱对凤凰单纵茶的产地进行判别。但目前尚未见元素指纹图谱应用于西洋参产地判别的报道。

本工作以山东威海西洋参为例,采用 ICP-MS 法快速测定西洋参中无机元素,以数据转化为图形的方法建立元素指纹图谱,并比较不同产地西洋参的元素指纹图谱,依据向量相似法原理判定产地之间的差异,最终判别西洋参产地是否属于山东威海地区。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

7700x 型 ICP-MS: 美国 Agilent 公司产品; WX-8000 型微波消解仪: 上海屹尧仪器科技发展有限公司产品; BX-808 型多功能中药切片仪: 瑞安市百信制药机械有限公司产品; HX-390 粉碎机: 佛山市海迅电器有限公司产品; HT-300 型实验电热板: 由中国广州分析测试中心提供; TP-214 型丹佛电子天平: 美国丹佛仪器公司产品。

1.2 主要材料与试剂

39 批西洋参样品: 由广东跑合中药材电子商务有限公司提供, 其中 17 批山东威海地区西洋参用于构建元素指纹图谱, 其余 22 批西洋参用于验证元素指纹图谱产地判别的准确性。

Sc、Mo、Hg 单元素标准溶液由国家钢铁材料测试中心提供; P 单元素标准溶液(1 000 mg/L), Ca、K、Mg 多元素标准溶液(100 mg/L), 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(100 mg/L), La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 多元素标准溶液(100 mg/L): 均由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供; Ag、Cs、Rb、Se 多元素标准溶液(100 mg/L): 安捷伦科技有限公司产品; Rh、In、Re 标准溶液(1 000 mg/L, 作为内标): 由国家钢铁材料测试中心提供; Ge 标准溶液(1 000 mg/L, 作为内标): 由国家有色金属及电子材料分析测试中心提供; HNO₃ (68%, UP 级): 苏州晶瑞化学股份有限公司产品; 超纯水(18.2 MΩ·cm): 实验室自制。

1.3 ICP-MS 仪器条件

1.3.1 ICP-MS 工作条件 等离子气流量

15.0 L/min, 辅助气流量 0.9 L/min, 载气流量 0.8 L/min, 补偿气流量 0.35 L/min, 碰撞气流量 4.3 mL/min(He 模式); 雾化器温度 2 ℃; 高频发生器输出功率 1 550 W; 采样深度 10 mm; 蠕动泵转速 0.1 r/s; 采集模式为质谱图, 峰形为 3 个点, 重复采集 3 次。选取待测元素及同位素如下: ⁷Li、⁹Be、¹¹B、²³Na、²⁴Mg、²⁷Al、³¹P、³⁹K、⁴⁴Ca、⁴⁵Sc、⁴⁷Ti、⁵¹V、⁵²Cr、⁵⁵Mn、⁵⁶Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁶⁹Ga、⁷⁵As、⁷⁸Se、⁸⁵Rb、⁸⁸Sr、⁸⁹Y、⁹⁵Mo、¹⁰⁷Ag、¹¹¹Cd、¹¹⁸Sn、¹²¹Sb、¹³³Cs、¹³⁷Ba、¹³⁹La、¹⁴⁰Ce、¹⁴¹Pr、¹⁴⁶Nd、¹⁴⁷Sm、¹⁵³Eu、¹⁵⁷Gd、¹⁵⁹Tb、¹⁶³Dy、¹⁶⁵Ho、¹⁶⁶Er、¹⁶⁹Tm、¹⁷²Yb、¹⁷⁵Lu、²⁰²Hg、²⁰⁵Tl、²⁰⁸Pb、²⁰⁹Bi。

1.3.2 仪器工作曲线 将元素标准溶液配制相应的标准工作液。用 2% HNO₃ 将 Ca、K、Mg 多元素标准溶液稀释成 0.0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 mg/L; 将 Al、As、B、Ba、Be、Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、Li、Mn、Ni、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、Tl、V、Zn 多元素标准溶液稀释成 0.0、1.0、5.0、10.0、20.0、100.0、200.0、500.0 μg/L; 将 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y 多元素标准溶液稀释成 0.0、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/L; 将 Ag、Cs、Rb、Se 多元素标准溶液稀释成 0.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 μg/L; 将 Sc 单元素标准溶液稀释成 0.0、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/L; 将 Mo 单元素标准溶液稀释成 0.0、0.1、1.0、5.0、10.0、20.0、50.0 μg/L; 将 P 单元素标准溶液稀释成 0.0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 mg/L; 将 Hg 单元素标准溶液稀释成 0.0、0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 μg/L。在 1.4.1 节条件下对上述系列标准溶液进行测定, 绘制标准溶液曲线。

1.4 样品前处理

将西洋参样品切片、粉碎, 过 60 目筛, 准确称量 0.25 g 样品于聚四氟乙烯消解管中, 加入 5 mL 68% HNO₃, 拧紧旋盖, 放入微波消解仪内, 采用程序升温进行消解。微波消解程序如下: 2.0 MPa 下于 120 ℃保温 3 min, 2.5 MPa 下于 150 ℃保温 3 min, 3.5 MPa 下于 180 ℃保温 25 min。待消解完全后, 取出聚四氟乙烯消解管在电热板上进行赶酸, 赶酸时间 20 min, 之后取下放置冷却至室温。消解液用超纯水转移并定容至 25 mL 比色管, 摇匀, 取比色管中溶

液各稀释 20 倍,原液与稀释后的溶液一起保存,待 ICP-MS 测定。

1.5 元素指纹图谱的建立

采用 ICP-MS 法测定西洋参元素含量组成,按元素含量的大小进行一定的缩小或放大处理,将处理后的实验数据通过 Origin 软件转化为直观图形,将其作为元素指纹图谱,并以元素含量平均值建立元素标准指纹图谱。

1.6 指纹图谱相似度评价

利用 SPSS20.0 软件进行分析,计算元素指纹图谱与元素标准指纹图谱之间的相似度,计算原理示于式(1):

cos θ = (X · Y) / (|X| · |Y|) (1)

式中:X 表示 N 维向量(x₁,x₂,……,x_n);|X|为向量的模;X · Y 为向量 X 和 Y 的内积;cos θ 表示 X 和 Y 之间的向量夹角,cos θ 越接近 1 说明 2 个向量越相似。

2 结果与讨论

2.1 方法学验证

连续测定 11 次 2% HNO₃ 的试剂空白溶液,以测定结果值的 3 倍标准偏差对应的浓度值计算检出限,各元素的线性方程、相关系数及检出限列于表 1。50 种元素的标准曲线具有良好的线性关系,相关系数不小于 0.999 4,检出限范围为 0.000 6~8.680 0 μg/L,仪器灵敏度较高。采用该方法测定国家一级标准物质黄芪(GBW10028),平行测定 6 次,结果列于表 2。除 Zn 的测定值相对标准值较低外,其余元素测量结果平均值均在标准值误差范围内,准确度较好;除 Be、Na、Se、Ag 和 Cd 外,其余元素 6 次测定结果的相对标准偏差均在 10% 以内,精密度较好。加标回收率实验结果列于表 3,各元素的加标回收率在 85.53%~116.27%之间,进一步验证了方法的准确度。

表 1 元素的线性回归方程、相关系数及检出限
Table 1 Linear equations, correlation coefficients and detection limits of elements

元素 Elements	线性回归方程 Regression equations	相关系数 Correlation coefficients	检出限 Detection limits/(μg/L)
Li	y=0.0026x+0.00035655	0.9999	0.2815
Be	y=0.0026x+0.00029375	0.9999	0.2278
B	y=0.0016x+0.0117	0.9999	1.3660
Na	y=0.0335x+1.8825	1.0000	3.5410
Mg	y=0.0169x+0.0562	0.9999	0.1764
Al	y=0.0073x+0.0456	0.9997	1.1780
P	y=0.00043793+0.0061	1.0000	1.1370
K	y=0.0140x+1.2341	0.9999	2.1460
Ca	y=0.00065697x+0.0190	1.0000	8.6800
Sc	y=0.0035x+0.000067595	0.9999	0.0147
Ti	y=0.0053x+0.0011	1.0000	0.1074
V	y=0.1377x+0.0106	1.0000	0.0756
Cr	y=0.1607x+0.0342	1.0000	0.2199
Mn	y=0.1088x+0.0231	1.0000	0.0622
Fe	y=0.1307x+1.0226	0.9999	0.6656
Co	y=0.2216x+0.0169	1.0000	0.0371
Ni	y=0.0546x+0.0083	1.0000	0.0680

续表 1

元素 Elements	线性回归方程 Regression equations	相关系数 Correlation coefficients	检出限 Detection limits/($\mu\text{g/L}$)
Cu	$y=0.1376x+0.4194$	1.0000	0.0846
Zn	$y=0.0244x+0.1404$	1.0000	0.1375
Ga	$y=0.0823x+0.0088$	1.0000	0.1165
As	$y=0.0154x+0.0010$	1.0000	0.0261
Se	$y=0.0015x+0.0011$	1.0000	0.4605
Rb	$y=0.0811x+0.0088$	1.0000	0.0363
Sr	$y=0.1123x+0.0060$	1.0000	0.0219
Y	$y=0.0113x+0.000027820$	0.9999	0.0006
Mo	$y=0.0039x+0.00015219$	0.9994	0.0107
Ag	$y=0.0116x+0.00012063$	1.0000	0.0041
Cd	$y=0.0038x+0.000098756$	1.0000	0.0425
Sn	$y=0.0086x+0.0054$	1.0000	0.4338
Sb	$y=0.0100x+0.0011$	1.0000	0.0300
Cs	$y=0.0201x+0.000055228$	0.9999	0.0033
Ba	$y=0.0036x+0.00091490$	1.0000	0.0219
La	$y=0.0067x+0.0022$	0.9996	0.0448
Ce	$y=0.0211x+0.000097030$	0.9998	0.0036
Pr	$y=0.0213x+0.000019295$	0.9998	0.0012
Nd	$y=0.0097x+0.000037765$	0.9999	0.0051
Sm	$y=0.0085x+0.000020204$	0.9999	0.0043
Eu	$y=0.0314x+0.000054650$	0.9999	0.0014
Gd	$y=0.0120x+0.000033593$	0.9999	0.0022
Tb	$y=0.0697x+0.000035368$	0.9999	0.0007
Dy	$y=0.0165x+0.000038610$	0.9999	0.0047
Ho	$y=0.0673x+0.000028001$	0.9999	0.0007
Er	$y=0.0230x+0.000042727$	0.9999	0.0022
Tm	$y=0.0722x+0.000042768$	0.9999	0.0009
Yb	$y=0.0161x+0.000047021$	0.9999	0.0020
Lu	$y=0.0139x+0.0000098354$	0.9996	0.0015
Hg	$y=0.0076x+0.00026769$	1.0000	0.0185
Tl	$y=0.0448x+0.0125$	1.0000	0.0999
Pb	$y=0.0326x+0.0376$	1.0000	0.1088
Bi	$y=0.0473x+0.1222$	1.0000	3.3920

表 2 标准物质的标准值与测定值

Table 2 Standard values and measured values of certified reference material

元素 Elements	标准值 Standard values	H1	H2	H3	H4	H5	H6	平均值 Mean values	相对标准偏差 RSDs/%
Li*	1.25±0.12	1.21	1.31	1.32	1.32	1.33	1.27	1.29	3.55
Be**	50±14	48	43	39	41	48	37	43	10.97
B	16.8±1.6	14.8	15.3	16.1	15.3	15.0	14.7	15.2	3.33
Na*	0.145±0.10	0.125	0.169	0.140	0.139	0.143	0.150	0.144	10.08
Mg*	0.228±0.010	0.233	0.233	0.219	0.224	0.223	0.231	0.227	2.64
Al*	0.18±0.03	0.17	0.17	0.17	0.19	0.18	0.17	0.17	4.11
P*	0.225±0.012	0.220	0.223	0.215	0.214	0.232	0.223	0.221	2.87
K*	0.70±0.04	0.73	0.73	0.69	0.71	0.70	0.73	0.72	2.53
Ca*	0.456±0.018	0.473	0.471	0.449	0.460	0.458	0.465	0.463	1.89
Sc	(0.3)	0.2276	0.2446	0.2256	0.2287	0.2265	0.2299	0.2305	3.08
Ti	102±11	98	97	97	94	100	97	97	1.94
V	2.56±0.32	2.53	2.67	2.35	2.86	2.78	2.70	2.65	6.93
Cr	2.2±0.4	1.9	1.8	1.9	1.9	2.2	1.9	1.9	7.79
Mn	33±1	32	33	33	33	32	33	33	1.61
Fe	0.113±0.007*	0.107	0.106	0.109	0.109	0.107	0.108	0.108	1.12
Co	0.44±0.03	0.48	0.46	0.43	0.45	0.42	0.42	0.44	5.34
Ni	2.26±0.15	2.37	2.28	2.41	2.38	2.26	2.25	2.32	2.96
Cu	8.5±0.7	7.8	8.0	7.9	7.8	7.9	7.9	7.9	1.02
Zn	22.3±1.0	19.6	19.3	22.4	17.7	19.8	19.5	19.7	7.64
As	0.57±0.05	0.56	0.58	0.56	0.55	0.56	0.55	0.56	1.73
Se	0.071±0.024	0.055	0.091	0.063	0.075	0.074	0.057	0.069	19.64
Rb	10.5±0.5	10.5	10.1	10.8	10.4	10.1	10.1	10.3	3.07
Sr	51±3	48	48	48	49	48	48	48	0.37
Y	0.6±0.1	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	5.05
Mo	5.7±0.6	5.5	6.0	6.0	5.9	6.0	5.9	5.9	3.39
Ag**	(8)	11.13	7.84	7.60	7.10	8.31	10.24	8.70	18.49
Cd	0.042±0.010	0.034	0.034	0.033	0.036	0.048	0.033	0.037	16.17
Sb	0.063±0.014	0.059	0.064	0.059	0.057	0.052	0.066	0.059	8.22
Cs	0.235±0.014	0.229	0.233	0.229	0.228	0.221	0.231	0.229	1.83
Ba	20.5±2.5	18.5	18.3	18.0	18.9	18.7	18.7	18.5	1.69
La	1.07±0.09	1.10	1.10	1.04	0.99	1.07	1.03	1.06	4.01
Ce	2.03±0.23	1.89	1.84	2.01	1.84	1.96	1.84	1.90	3.83
Pr**	231±28	232	219	235	217	231	220	226	3.50
Nd	0.90±0.11	0.86	0.82	0.88	0.81	0.84	0.83	0.84	3.31
Sm**	172±13	163	160	164	168	177	162	166	3.63
Eu**	32±6	32	31	32	33	32	32	32	2.27
Gd**	160±18	150	154	154	164	153	160	156	3.21
Tb**	22±2	21	21	20	21	23	22	21	4.24
Dy**	122±13	115	111	122	112	109	115	114	3.83
Ho**	23±4	20	20	19	20	19	21	20	2.81
Er**	60±12	50	49	50	55	54	51	52	4.93
Tm**	8.8±1.8	7.3	8.3	7.6	7.2	8.0	7.4	7.6	5.73
Yb**	62±19	49	51	50	46	45	44	47	6.56
Pb	1.44±0.10	1.41	1.37	1.46	1.37	1.44	1.38	1.41	2.84

注：* 含量单位为 10⁻²，** 含量单位为 10⁻⁹，没有标注的含量单位为 10⁻⁶，±后的数据为不确定度，括号内数值为参考值

表 3 西洋参样品的加标回收率

Table 3 Spiked recoveries of American ginseng

元素	测量值	本底值	加标量	回收率
Elements	Measured values/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Background values/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Quantity of scalar/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recoveries/%
Li	159.93	58.46	100	101.47
Be	87.82	2.29	100	85.53
B	9826.13	4686.07	5000	102.80
Sc	94.96	0.000	100	94.96
Ti	6963.55	1444.73	5000	110.38
V	187.13	72.05	100	115.08
Cr	232.01	128.07	100	103.94
Mn	55071.37	49683.03	5000	107.77
Fe	89910.59	84193.76	5000	114.34
Co	238.19	131.39	100	106.80
Ni	1381.06	816.78	500	112.86
Cu	9309.50	4573.55	5000	94.72
Zn	15685.92	9889.20	5000	115.93
Ga	121.49	10.58	100	110.91
As	105.96	16.34	100	89.62
Se	85.96	0.12	100	85.84
Rb	17065.36	11912.67	5000	103.05
Sr	24360.21	19158.19	5000	104.04
Y	128.22	16.53	100	111.69
Mo	91.91	3.52	100	88.39
Ag	95.08	0.000	100	95.08
Cd	253.77	166.39	100	87.38
Sn	178.61	79.57	100	99.04
Sb	94.49	0.000	100	94.49
Cs	120.44	28.60	100	91.84
Ba	41616.34	36607.99	5000	100.17
La	135.74	21.03	100	114.71
Ce	185.96	72.54	100	113.22
Pr	113.32	8.02	100	105.30
Nd	145.64	29.37	100	116.27
Sm	110.42	4.59	100	105.83
Eu	111.83	10.08	100	101.75
Gd	108.65	4.86	100	103.79
Tb	105.34	0.09	100	105.25
Dy	106.89	2.74	100	104.15
Ho	105.07	0.000	100	105.07
Er	103.30	1.22	100	102.08
Tm	104.36	0.000	100	104.36
Yb	104.95	0.79	100	104.16
Lu	102.38	0.75	100	101.63
Hg	90.10	1.86	100	88.24
Tl	139.90	39.65	100	100.25
Pb	138.26	32.07	100	106.19
Bi	100.96	0.000	100	100.96

2.2 元素结果分析

山东威海西洋参经 ICP-MS 测定,各元素的平均值及标准偏差列于表 4。其中,K 为西洋参中含量最高的元素,平均含量为 13.0 g/kg,Mg、P 和 Ca 比其他元素含量高,仅次于 K 元素;测定了 14 种人体必需微量元素中的 11 种,其中 Fe 元素含量最高,平均含量为 193 mg/kg,Mn 和 Zn 元素含量仅次于 Fe 元素,Cu、Ni 和 Cr 元素含量也较高,达到 mg/kg 级,V、Co、Se、Mo 和 Sn 元素含量均较低;测定了 16 种稀土元素,Lu 元素含量低于检出限,其余元素含

量均在 2.68~761 μg/kg 之间,其中 La、Nd、Y 和 Pr 元素含量相对较高;重金属及有害元素方面,Hg 元素含量低于检出限,Pb 元素平均含量为 320 μg/kg,Cd 元素为 203 μg/kg,As 元素为 68 μg/kg,Cu 元素为 6.57 mg/kg,均符合 2015 年版药典规定;其他元素中,B、Na、Al、Ga、Sr 和 Ba 元素含量较高,达到 mg/kg 级,其余元素含量则较低;除上述提及的 Lu 和 Hg 元素,Be、Sb、Tl、Bi 元素在大部分样品中的含量均低于检出限,不予统计,实际测量的有效元素为 44 种。

表 4 山东威海西洋参元素的平均含量及标准偏差
Table 4 Average element contents and standard deviations of American ginseng in Weihai city, Shandong province

元素 Elements	含量 Contents	元素 Elements	含量 Contents	元素 Elements	含量 Contents
Li	278±112	Cu	6.57±1.67	Pr	114.31±48.5
Be	—	Zn	29.9±6.24	Nd	411±174
B	8.80±0.913	Ga	9.85±2.64	Sm	68.4±29.4
Na	251±145	As	68.0±24.3	Eu	21.8±6.22
Mg	1.28±0.197	Se	73.9±20.2	Gd	67.0±28.0
Al	220±75.8	Rb	919±365	Tb	7.57±3.26
P	2.35±0.663	Sr	18.5±2.83	Dy	39.7±16.2
K	13.0±1.74	Y	225±90.8	Ho	7.29±2.90
Ca	1.99±0.354	Mo	170±134	Er	20.3±8.34
Sc	65.21±19.6	Ag	5.55±4.16	Tm	2.68±1.13
Ti	7.46±2.65	Cd	203±80.8	Yb	16.8±7.09
V	360±145	Sn	123±170	Lu	—
Cr	1.34±0.736	Sb	—	Hg	—
Mn	131±53.3	Cs	19.5±7.95	Tl	—
Fe	193±57.2	Ba	39.8±11.2	Pb	320±164
Co	627±355	La	761±295	Bi	—
Ni	6.25±2.01	Ce	1.07±0.460		

注:Mg、P、K 和 Ca 的单位是 g/kg;B、Na、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Ba 和 Ce 的单位是 mg/kg;其他元素的单位是 μg/kg;—表示未检出

2.3 山东西洋参元素指纹图谱的建立

ICP-MS 只能测定元素具体含量,要想将元素数据转化为直观的指纹图谱,需要考虑不同元素含量水平的差异,如稀土元素处于痕量水平,而一些常量元素(如 K)含量则要高出许多。

17 批山东威海西洋参经 ICP-MS 测定得到一系列数据,将 44 种元素按含量大小分为

5 类:第 1 类是含量大于 10 000 mg/kg 的 K 元素;第 2 类是含量在 500~10 000 mg/kg 之间的元素,包括 Mg、P、Ca;第 3 类是含量在 50~500 mg/kg 之间的元素,包括 Na、Al、Mn、Fe、Zn、Ba;第 4 类是含量在 5~50 mg/kg 之间的元素,包括 B、Ti、Ni、Cu、Ga、Sr;第 5 类是含量小于 5 mg/kg 的元素,包括 Li、Sc、V、Cr、

Co、As、Se、Rb、Y、Mo、Ag、Cd、Sn、Cs、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Pb。将以横坐标表示元素种类,纵坐标表示元素含量的关系曲线定义为元素指纹图谱。在构建元素指纹图谱时,首先将元素按原子序数由小到大排序,为了使该图谱更加美观和直观,根据元素含量大小的分类对元素进行缩放处理,

其中K缩小10 000倍,Mg、P、Ca缩小1 000倍,Na、Al、Mn、Fe缩小100倍,B、Ti、Zn、Ga、Sr、Ba缩小10倍,绘制的元素种类与含量的关系曲线示于图1。可以看出,不同批次的西洋参在元素含量上有一定差异,但是曲线趋势大致相同,这种趋势特征可作为威海西洋参的产地特征。

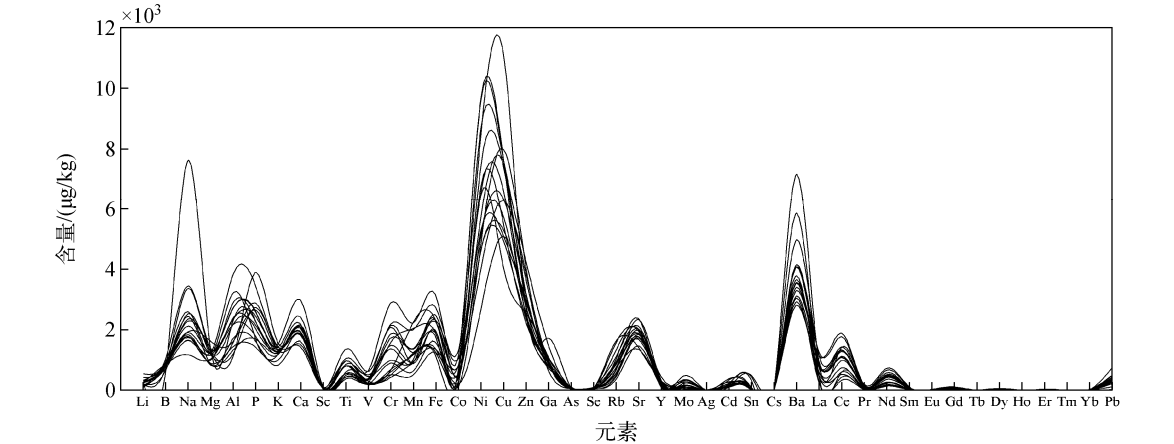


图1 山东威海西洋参元素指纹图谱
Fig.1 Element fingerprints of American ginseng in Weihai city, Shandong province

为了更清晰地体现这种趋势特征,同时消除一些极端样品对测定结果的影响,以17批山东西洋参的元素平均含量代表山东西洋参的标准含量,构建的元素标准指纹图谱示于图2,可以将其作为山东威海地区西洋参的特征图谱。

2.4 相似度计算

在指纹图谱检测过程中,一般将标准图谱和检测图谱之间的相似度大小作为一种质量控制的标准。我国化学和中医学界常使用指纹图谱之间向量相似法来衡量指纹图谱之间的相似程度。将指纹图谱看成多维空间内的向量,两个指纹图谱之间的相似性就可以转化为两个向量的相似性。在指纹图谱的检测过程中,通常将一组经过标准测量的图谱的平均图谱或中位图谱作为标准图谱,然后通过比较标准图谱和检测图谱的相似性大小来决定检测图谱是否合格。相似性大小临界值的确定即给出了判定规则。

根据上述原理对所建立的元素指纹图谱进行相似度评价,将17批西洋参样品看作是由元

素种类及元素含量组成的空间向量,同时为了兼顾含量较高元素和含量较低元素之间的差别,根据元素分类对元素进行缩放处理,采用向量相似法由式(1)计算出17批西洋参样品的元素指纹图谱与元素标准指纹图谱的相似度,计算结果列于表5。

从表5可以看出,山东威海西洋参的元素指纹图谱与元素标准指纹图谱的相似度取值范围为0.925 3~0.995 1,即各西洋参样品之间的相似度均在0.90以上,表明同一产地西洋参的元素含量具有高度的相似性,进一步证明了所建立的西洋参元素指纹图谱的有效性和可靠性。

将山东威海西洋参的元素指纹图谱与元素标准指纹图谱的相似度最小值定义为相似度阈值,则山东威海西洋参元素标准指纹图谱的相似度阈值为0.93。在鉴别未知产地的西洋参是否属于山东时,只需计算未知产地西洋参的元素指纹图谱与山东威海地区元素标准指纹图谱的相似度,如果相似度高于0.93,则判定其产地属于山东威海,反之不属于。

表 5 山东威海西洋参元素指纹图谱和元素标准指纹图谱的相似度

Table 5 Similarity degrees between element fingerprints and standard element fingerprint of American ginseng in Weihai city, Shandong province

编号 No.	相似度 Similarity degree	编号 No.	相似度 Similarity degree
SD1	0.9882	SD10	0.9864
SD2	0.9894	SD11	0.9711
SD3	0.9842	SD12	0.9687
SD4	0.9777	SD13	0.9877
SD5	0.9743	SD14	0.9951
SD6	0.9685	SD15	0.9626
SD7	0.9859	SD16	0.9713
SD8	0.9927	SD17	0.9341
SD9	0.9253	平均值	1.0000

2.5 元素指纹图谱判别西洋参产地的研究

为了验证元素指纹图谱用于西洋参产地判别的可行性,选取吉林、黑龙江、辽宁、北京、加拿大和未参与绘制元素标准指纹图谱的山东西洋参共 22 批作为未知产地的西洋参样品,分别计算这些西洋参样品元素指纹图谱和元素标准指纹图谱的相似度,结果列于表 6。可见,在 22 批西洋参样品中,2 号样品相似度结果为 0.938 7,判别其为山东西洋参,而实际是吉林西洋参,除

此之外,其他产地样品均判别正确,产地判别正确率为 95.5%。其中,加拿大地区的西洋参相似度计算结果为 0.621 8,与所建立的山东威海西洋参元素标准指纹图谱差别较大,为了更直观地比较,将加拿大西洋参的元素含量示于图 3,与山东威海西洋参元素标准图谱在 Na、Ti、Mn、Fe、Cu、Ga、Rb、Sr 和 Pb 处的峰形有明显差别,表明元素指纹图谱对判别西洋参产地具有较好的准确性。

表 6 样品相似度验证结果

Table 6 Similarity degree verification results of the samples

编号 No.	相似度 Similarity degree	判别结果 Discriminant result	实际产地 Actual place of origin
1	0.6458	非山东	吉林
2	0.9387	山东	吉林
3	0.6502	非山东	吉林
4	0.5721	非山东	吉林
5	0.6228	非山东	吉林
6	0.5630	非山东	吉林
7	0.7205	非山东	吉林
8	0.8260	非山东	吉林
9	0.8498	非山东	吉林
10	0.8806	非山东	吉林
11	0.8450	非山东	吉林
12	0.7716	非山东	吉林
13	0.7587	非山东	吉林

续表 6

编号 No.	相似度 Similarity degree	判别结果 Discriminant results	实际产地 Actual place of origin
14	0.7372	非山东	吉林
15	0.7525	非山东	吉林
16	0.7533	非山东	黑龙江
17	0.7490	非山东	黑龙江
18	0.7903	非山东	黑龙江
19	0.8333	非山东	辽宁
20	0.5787	非山东	北京
21	0.6218	非山东	加拿大
22	0.9685	山东	山东

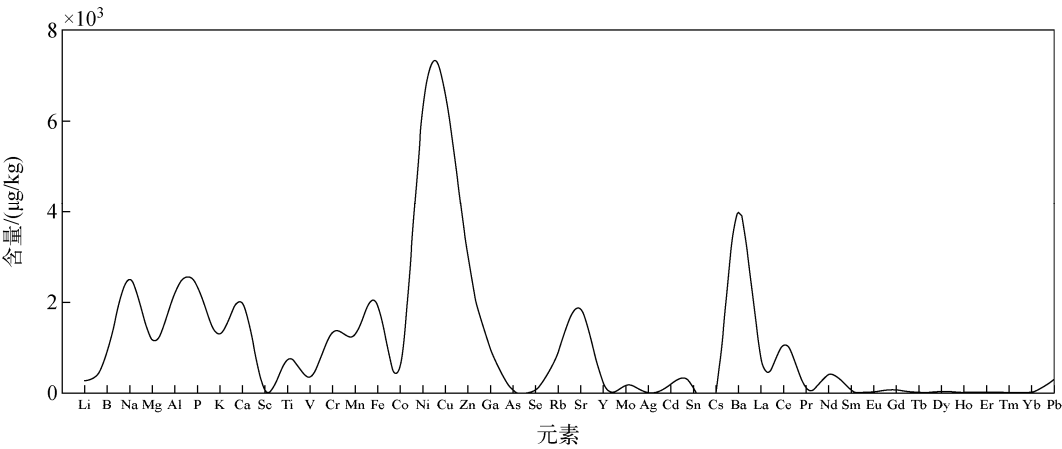


图 2 山东威海西洋参元素标准指纹图谱

Fig. 2 Standard element fingerprint of American ginseng in Weihai city, Shandong province

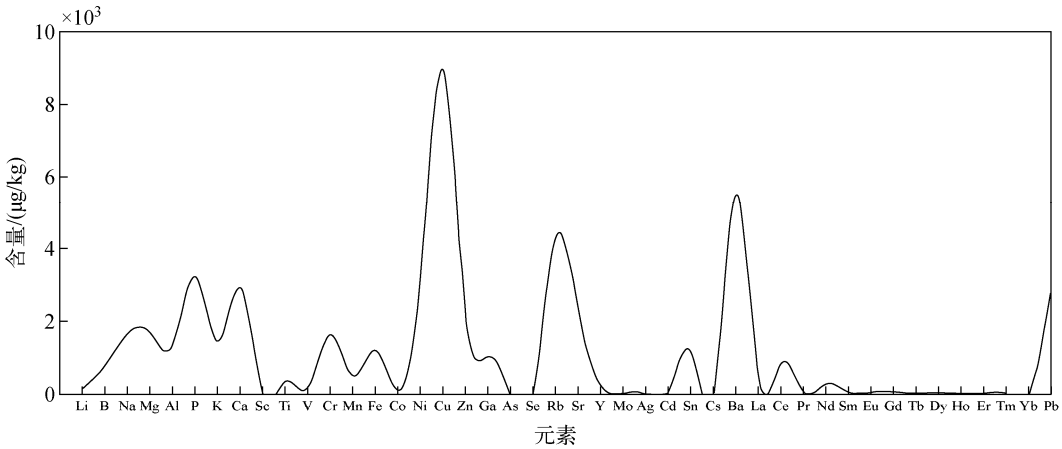


图 3 加拿大西洋参元素指纹图谱

Fig. 3 Element fingerprint of American ginseng in Canada

3 结论

本研究采用微波消解-电感耦合等离子体

质谱法测定西洋参中无机元素组成,并建立山东威海西洋参的元素指纹图谱,以元素含量平

均值建立元素标准指纹图谱,通过向量相似法原理计算两者之间的相似度,根据相似度结果判定西洋参的产地属性。对22批未参与构建元素指纹图谱的西洋参进行产地判别,正确率为95.5%。结果表明,建立的西洋参元素指纹图谱用于判定未知样品的产地,具有较好的有效性和可靠性。但本研究仅建立山东威海西洋参的元素指纹图谱,其他产地西洋参的元素指纹图谱还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 尚金燕,李桂荣,邵明辉,田真. 西洋参的药理作用研究进展[J]. 人参研究,2016,28(6):49-51.
SHANG Jinyan, LI Guirong, SHAO Minghui, TIAN Zhen. Research progress on pharmacological action of *Panax quinquefolium* L. [J]. Ginseng Research, 2016, 28(6): 49-51(in Chinese).
- [2] 高晖富,姜丽萍,姜志辉,丛众正,鞠晓东,张瑞瑞,林一飞,张崇禧. 不同方法测定不同产地西洋参中人参皂苷含量[J]. 人参研究,2017,29(4):6-8.
GAO Huifu, JIANG Liping, JIANG Zhihui, CONG Zhongzheng, JU Xiaodong, ZHANG Ruirui, LIN Yifei, ZHANG Chongxi. Content of ginsenosides in *Panax quinquefolium* L. from different regions by different determination methods[J]. Ginseng Research, 2017, 29(4): 6-8(in Chinese).
- [3] 黄林芳,索风梅,宋经元,温美佳,贾光林,谢彩香,陈士林. 中国产西洋参品质变异及生态型划分[J]. 药学报,2013,48(4):580-589.
HUANG Linfang, SUO Fengmei, SONG Jingyuan, WEN Meijia, JIA Guanglin, XIE Caixiang, CHEN Shilin. Quality variation and ecotype division of *Panax quinquefolium* in China [J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2013, 48(4): 580-589(in Chinese).
- [4] WANG Y P, CHOI H K, BRINCKMANN J A, JIANG X, HUANG L F. Chemical analysis of *Panax quinquefolius* (North American ginseng): a review[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1426: 1-15.
- [5] MANCUSO C, SANTANGLO R. *Panax ginseng* and *Panax quinquefolius*: from pharmacology to toxicology[J]. Food and Chemical Toxicology, 2017,107: 362-372.
- [6] 于晓娜,崔波,任贵兴. 西洋参多糖的研究进展[J]. 食品科学,2014,35(9):301-305.
YU Xiaona, CUI Bo, REN Guixing. Progress in research on polysaccharides from American ginseng[J]. Food Science, 2014, 35(9): 301-305 (in Chinese).
- [7] 贾婵,陈小芳,吴晓莹,李先恩. 基于红外光谱法的不同产地西洋参品质评价[J]. 中医药导报,2017,23(14):68-69.
JIA Chan, CHEN Xiaofang, WU Xiaoying, LI Xian'en. Quality evaluation of American ginseng from different regions by infrared spectroscopy [J]. Guiding Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacology, 2017, 23(14): 68-69(in Chinese).
- [8] 隋玉兰. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定西洋参药材中无机元素含量[J]. 济宁医学院学报,2011,34(3):165-166.
SUI Yulan. ICP-AES determination of inorganic elements in radix ginseng[J]. Journal of Jining Medical University, 2011, 34(3): 165-166 (in Chinese).
- [9] 杨惠芳,赵淑英,王朝晖. 原子吸收光谱在中药微量元素分析中的应用[J]. 陕西师范大学学报:自然科学版,2004,(S1):109-112.
YANG Huifang, ZHAO Shuying, WANG Chao-hui. Analytical progress of trace elements in Chinese traditional medicine using atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Shanxi Normal University(Natural Science Edition), 2004, (S1): 109-112(in Chinese).
- [10] 金红宇,田金改,林瑞超. 原子吸收分光光度法测定中药中部分重金属及有害元素的含量[J]. 中国药品标准,2005,6(4):14-17.
JIN Hongyu, TIAN Jingai, LIN Ruichao. Determination of heavy metals and harmful elements in traditional Chinese medicine by atomic absorption spectrophotometry[J]. Drug Standards of China, 2005, 6(4): 14-17 (in Chinese).
- [11] 奚玮,徐慧,迟少云. 电感耦合等离子体-质谱法测定当归中重金属及有害元素残留[J]. 中国药业,2013,22(16):43-45.
XI Wei, XU Hui, CHI Shaoyun. Determination of residue of heavy metals and harmful elements in angelica sinensis by ICP-MS[J]. China Pharmaceuticals, 2013, 22(16): 43-45(in Chinese).
- [12] 段红福,荣春蕾. ICP-MS 在中药重金属及有害

- 元素限量检测中的应用[J]. 中国医药科学, 2015, (1): 95-96.
- DUAN Hongfu, RONG Chunlei. The application of ICP-MS in determination of heavy metals and harmful elements in traditional Chinese medicine [J]. China Medicine & Pharmacy, 2015, (1): 95-96(in Chinese).
- [13] 张先彩, 张春华, 黄晓兰, 吴惠勤. ICP-MS 法测定英德红茶中的 45 种元素[J]. 食品与机械, 2018, 34(2): 62-66.
- ZHANG Xiancai, ZHANG Chunhua, HUANG Xiaolan, WU Huiqin. Determination of 45 element in Yingde black tea by ICP-MS[J]. Food & Machinery, 2018, 34(2): 62-66(in Chinese).
- [14] 陈军辉, 谢明勇, 傅博强, 杨妙峰, 王小如. 西洋参中无机元素的主成分分析和聚类分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, (7): 1 326-1 329.
- CHEN Junhui, XIE Mingyong, FU Boqiang, YANG Miaofeng, WANG Xiaoru. Principal component analysis and cluster analysis of inorganic element in *Panax quinquefolium* L. [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, (7): 1 326-1 329(in Chinese).
- [15] 周学忠, 谢华林. ICP-MS 法测定西洋参中微量元素[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 207-210.
- ZHOU Xuezhong, XIE Hualin. ICP-MS determination of trace elements in American ginseng [J]. Food Science, 2013, 34(10): 207-210(in Chinese).
- [16] 马楠, 鹿保鑫, 刘雪娇, 付磊. 矿物元素指纹图谱技术及其在农产品产地溯源中的应用[J]. 现代农业科技, 2016, (9): 296-298.
- MA Nan, LU Baoxin, LIU Xuejiao, FU Lei. Technology of mineral element fingerprint and its application in origin traceability of agricultural production[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2016, (9): 296-298(in Chinese).
- [17] LIU H Y, WEI Y M, ZHANG Y Q, WEI S, ZHANG S S, GUO B L. The effectiveness of multi-element fingerprints for identifying the geographical origin of wheat[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2017, 52(4): 1 018-1 025.
- [18] 蒋再强. 矿物元素指纹图谱分析技术对粮食产地溯源的研究进展[J]. 农产品加工, 2018, (5): 70-71.
- JIANG Zaiqiang. Research progress on traceability of grain origin produced by mineral element fingerprint analysis technology[J]. Farm Products Processing, 2018, (5): 70-71(in Chinese).
- [19] 赵海燕, 郭波莉, 张波, 魏益民, 孙淑敏, 严军辉, 张磊. 小麦产地矿物元素指纹溯源技术研究[J]. 中国农业科学, 2010, 43(18): 3 817-3 823.
- ZHAO Haiyan, GUO Boli, ZHANG Bo, WEI Yimin, SUN Shumin, YAN Junhui, ZHANG Lei. The application of multi-element analysis to determine the geographical origin of wheat [J]. Scientia Agriculture Sinica, 2010, 43(18): 3 817-3 823(in Chinese).
- [20] 王洁, 伊晓云, 倪康, 景进, 石元值, 阮建云. 基于稀土元素指纹的扁形茶产地判别分析[J]. 浙江农业科学, 2016, 57(7): 1 118-1 124.
- WANG Jie, YI Xiaoyun, NI Kang, JING Jin, SHI Yuanzhi, RUAN Jianyun. Discriminant analysis of flat tea origin based on rare earth fingerprint[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2016, 57(7): 1 118-1 124(in Chinese).
- [21] ZHANG X C, WU H Q, HUANG X L, ZHANG C H. Establishment of element fingerprints and application to geographical origin identification of Chinese Fenghuangdancong tea by ICP-MS[J]. Food Science and Technology Research, 2018, 24(4): 599-608.