

多元素分析结合多元统计分析用于丹参产地溯源研究

赵恒强¹, 张敏敏¹, 赵志国¹, 耿岩玲¹, 黄璐琦², 王晓^{1*}

¹山东省中药质量控制技术重点实验室 山东省科学院中药过程控制研究中心 山东省分析测试中心, 济南 250014; ² 中国中医科学院中药资源研究中心 道地药材国家重点实验室培育基地 中国中医科学院, 北京 100700

摘要: 本文旨在探讨采用多元素分析结合多元统计分析用于丹参产地溯源的可行性。采用 ICP-MS 测定丹参药材中的 35 种微量元素和稀土元素, 采用主成分分析和线性判别分析用于不同省份丹参药材的判别。研究表明, 其中 18 种元素表现出明显的差异 ($P < 0.05$); PCA 法能够区分不同产地丹参, 但存在一定重合; 采用 LDA 分析可以实现不同产地丹参药材的正确判别, 回判正确率为 100%, 交叉验证成功率为 85.5%。该方法采用微量元素和稀土元素结合多元统计分析法可以在一定程度上实现不同产区丹参药材的正确区分, 为中药产地溯源提供了方法支持。

关键词: 丹参; 产地溯源; 多元素分析; 多元统计分析

中图分类号: R917

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2017.10.020

Determination of Geographical Origin of *Salvia miltiorrhiza* by Multi-element Analysis Combined with Multivariate Statistical Analysis

ZHAO Heng-qiang¹, ZHANG Min-min¹, ZHAO Zhi-guo¹,
GENG Yan-ling¹, HUANG Lu-qi², WANG Xiao^{1*}

¹Key Laboratory of TCM Quality Control Technology, Shandong Analysis and Test Center, Process Control Research Center of Traditional Chinese Medicine of Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China; ²National Resource Center for Chinese Materia Medica, State Key Laboratory Breeding Base of Dao-di Herbs, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China

Abstract: To explore the feasibility for the discrimination of geographical origin of *Salvia miltiorrhiza* Bge. by multi-element analysis combined with multivariate statistical analysis. A total of 35 metal elements including rare earth elements were analyzed by ICP-MS. Multivariate statistical analysis including principal component analysis (PCA) and linear discriminate analysis (LDA) were used for the discrimination of *S. miltiorrhiza* from different geographical origins. As a result, eighteen elements showed significant differences ($P < 0.05$). LDA gave an overall correct classification rate of 100.0% and cross-validation rate of 85.5%. Therefore, multi-element fingerprinting combined with multivariate statistical analysis can be considered as a powerful tool for authenticating the geographical origin of traditional Chinese medicine.

Key words: *Salvia miltiorrhiza* Bge.; geographical origin; multi-element analysis; multivariate statistical analysis

道地药材是特定自然条件、生态环境的地域内所产的名优正品药材^[1], 是中医临床长期、反复实践中产生和公认的优质中药材^[2]。近年来随着中药需求的提高, 道地药材的异地种植现象普遍, 造成中药质量下降明显^[3]。中药的产地溯源对维护我国中药材市场秩序、保证药材质量和临床安全合理用药具有重要意义^[3]。准确高效的药材产地溯源

方法是实现中药产地溯源的保障。

近年来, 研究者们对中药的产地溯源方法进行了大量探索, 发展了多种方法, 如: DNA 鉴定技术^[4,5]、中药指纹图谱技术^[6,7]、同位素示踪技术^[8]等。微量元素特别是稀土元素在自然界中含量小、性质稳定^[9]。近年来, 基于微量元素和稀土元素特征指纹结合化学计量学的判别分析技术已在食品产地判别中起到了越来越重要的作用^[10-12], 但在中药的产地判别研究中仅有较少应用^[13]。

丹参 (*Salvia miltiorrhiza* Bge.), 别名紫丹参、血参、红根等^[14]。为唇形科植物, 以根入药。主产四

收稿日期: 2017-05-08 接受日期: 2017-07-05

基金项目: 中央本级重大增减支项目 (2060302); 国家自然科学基金重点项目 (81130070)

* 通信作者 Tel: 86-531-82605319; E-mail: wxjn1998@126.com

川、山东、河南、山西、河北、安徽等省,现全国大部分地区均有分布^[15]。具有祛瘀止痛、活血通经、清心除烦之功效,临床上用于心脑血管、癌症、中风、肝炎等疾病的治疗及抗衰老养生保健作用^[16,17]。本研究以丹参药材为例,采用 ICP-MS 测定其中 19 种微量元素和 16 种稀土元素的含量,并结合多元统计分析用于不同产区丹参药材的判别研究,以期对中药的产地溯源研究提供方法和技术支持。

1 仪器与材料

浓 HNO₃ (优级纯,德国 Merck 公司); H₂O₂ (优级纯,德国 Merck 公司); 液氩 (纯度 99.999%); Agilent 多元素混标 Part#5183-4688 及内标 Part#5183-4680 溶液: 1.0 mg/L 的 Fe、K、Ca、Na、Mg; 10.0 mg/

L 的 Ag、Al、As、Ba、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Mo、Ni、Pb、Sb、Se、Tl、V、Zn、Th、U; 基体为 10% HNO₃。稀土多元素混合标准溶液 (Agilent G8500-6955, 10 mg/mL), 含 16 种稀土元素: Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu。样品消解前均经过粉碎,本工作采用国家一级茶叶标准物质 GBW 07605 (购自地矿部物化探研究所) 进行分析方法的质量控制。丹参药材购于济南市各大药店和 GAP 种植基地,样品信息见表 1。

Speed wave MW-3 微波消解系统 (德国 Berghof 公司), 7500a 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, 美国 Agilent 公司), 万分之一电子分析天平 (德国 Sartorius); Milli-Q 超纯水处理系统 (美国 Milipore 公司, 18.2 MΩ)。

表 1 样品信息

Table 1 Sample information

来源 Origins	数量 Amount	采集时间 Acquisition time	简写 Abbreviation	备注 Remarks
山东 Shandong	28	2015.6	SD-YMS	其中山东产区样品包括,沂蒙山地区 (SD-YMS) 16 批,泰山地区 (SD-TS) 12 批
河南 Henan	9	2015.7	HN	
山西 Shanxi	9	2015.7	SX	
安徽 Anhui	9	2015.7	AH	

2 实验方法

2.1 样品前处理

样品粉碎后,准确称量 0.3 g,放入消解罐中,加入 5 mL 高纯硝酸,虚掩罐盖,放置过夜进行预消解,以排出硝酸与样品反应所生成的气体,然后将消解罐旋紧,放入微波炉中,按照 LEAF 消解程序设定的步骤进行升温消解,消解结束,待消解罐冷却后,拧开加入 1 mL H₂O₂,待样品变为无色透明溶液后,用超纯水定量至 30 g,进行分析。

具体消解程序为:微波消解样品采用 Speed wave MW-3 微波消解系统中自带的 LEAF 消解程序,按照 100-180-200-210 °C 的步骤进行升温,每次升温过程时间为 2 min,每个温度下保持 10 min,整个消解过程历时 48 min。

2.2 标准溶液制备

采用 Agilent 稀土多元素混合标准溶液 Part# G8500-6955,以 5% 的硝酸稀释配制 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等 16 种稀土元素浓度分别为 0.1、0.5、1、2、5 μg/L 和 10

μg/L 的混合标准溶液。

以 5% 的硝酸作为空白,分别利用 Agilent 多元素混标 Part#5183-4688 配制 Na、Mg、K、Ca、Fe 浓度分别为 0.5、1、2、5、10 mg/L, V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Pb、Th、U 浓度分别为 1、5、10、20、50 μg/L 和 100 μg/L 的混合标准溶液。

对以上标准溶液进行分析,作出标准工作曲线。测定过程中以 187 Re、115 In、103 Rh 为内标,校正仪器可能的漂移。

2.3 ICP-MS 测定条件

ICP-MS 条件:RF 功率 1350 W,采样深度为 6.3 mm,采样锥孔径 1.0 mm,截取锥孔径 0.8 mm,载气为高纯液氩,载气流速 1.15 L/min,等离子气流量 16.0 L/min,辅助气流量 1.0 L/min。样品提升速率 1.0 mL/min。

2.4 数据处理

数据统计分析采用 SPSS 17.0 (美国,IBM 公司) 软件进行分析。采用单因素方差分析 (ANOVA) 对所有样品的所有元素进行了差异性分析。当 $P < 0.05$ 时,认为不同产区的元素数据有明显差异。

主成分分析(PCA)用于数据降维分析,线性判别分析(LDA)用于评估不同产区丹参药材有无显著差异。

3 结果与讨论

3.1 不同产区丹参中多元素含量分析

本研究中,采用密闭微波消解-ICP-MS 技术测定了 55 批不同来源(山东、河南、山西、安徽)的丹参样品,对其中 35 种元素(19 种微量元素 Na、Mg、K、Ca、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Cd、Pb、Th、U、16 种稀土元素 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、

Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)进行了测定,其平均值和标准偏差见表 2。结果表明,不同来源的丹参样品中 18 种元素(Na、K、Ca、V、Fe、Ni、Cu、As、Se、Mo、Cd、Pb、Th、U、Sc、Y、La、Eu)表现出明显差异($P < 0.05$),可以用于进一步的产地判别研究。山东产区(包括沂蒙山和泰山地区)丹参中 Na、Ni、Cu、Y、La、Eu 元素含量明显高于河南、山西和安徽产区;河南产区 Cd 元素含量明显较高;山西产区 K、Ca、V、Fe、As、Se、Mo、Pb、Th、U、Sc 等元素含量明显较高,而 Na、Fe、Ni、Cu、Cd、Pb、Th、Sc、Y、La、Eu 等元素含量明显低于其他产区。

表 2 丹参药材中 35 种元素的平均值和标准偏差

Table 2 Mean elemental concentrations and standard deviations for 35 elements in *S. miltiorrhiza* samples

元素 Element	山东(沂蒙山) Shandong (Yimengshan)	山东(泰山) Shandong (Tanshan)	河南 Henan	山西 Shanxi	安徽 Anhui	<i>P</i> -value	
1	Na ^a	6.70 ± 2.61	9.28 ± 7.47	5.47 ± 2.26	6.58 ± 0.82	3.83 ± 1.15	0.041
2	Mg ^a	40.71 ± 4.69	39.52 ± 9.64	45.66 ± 5.16	42.85 ± 2.53	38.70 ± 1.84	0.076
3	K ^a	75.31 ± 20.87	87.79 ± 36.18	140.9 ± 34.18	141.93 ± 22.49	109.06 ± 15.59	0.000
4	Ca ^a	19.05 ± 3.40	20.84 ± 4.04	28.98 ± 6.16	36.81 ± 8.14	27.90 ± 3.78	0.000
5	V ^b	5.66 ± 2.77	8.41 ± 8.88	9.71 ± 3.05	13.59 ± 1.03	6.49 ± 1.39	0.003
6	Cr ^b	22.84 ± 13.47	23.89 ± 17.69	26.59 ± 8.48	33.48 ± 5.53	18.53 ± 3.49	0.109
7	Mn ^b	333.23 ± 206.55	233.62 ± 118.01	252.22 ± 69.71	238.96 ± 45.64	176.98 ± 16.37	0.066
8	Fe ^a	2.25 ± 0.97	2.54 ± 1.80	3.59 ± 1.19	3.73 ± 0.47	2.00 ± 0.27	0.002
9	Co ^b	3.13 ± 2.41	2.38 ± 1.35	2.67 ± 0.88	2.44 ± 0.24	1.70 ± 0.23	0.261
10	Ni ^b	33.01 ± 17.51	22.18 ± 17.15	18.69 ± 5.81	16.11 ± 3.11	14.06 ± 3.28	0.004
11	Cu ^b	122.56 ± 66.12	144.71 ± 88.87	83.14 ± 23.50	83.89 ± 6.19	75.08 ± 2.76	0.021
12	Zn ^b	112.50 ± 32.74	122.05 ± 43.65	278.40 ± 474.66	117.17 ± 7.33	117.02 ± 11.28	0.929
13	As ^b	0.94 ± 0.90	0.87 ± 0.63	1.24 ± 0.02	1.70 ± 0.39	0.89 ± 0.25	0.017
14	Se ^b	0.28 ± 0.08	0.38 ± 0.22	0.31 ± 0.02	0.49 ± 0.19	0.29 ± 0.11	0.008
15	Mo ^b	0.61 ± 0.26	1.18 ± 0.71	2.14 ± 0.76	2.83 ± 0.34	1.89 ± 0.49	0.000
16	Cd ^b	0.36 ± 0.20	0.22 ± 0.12	0.42 ± 0.15	0.19 ± 0.06	0.17 ± 0.05	0.000
17	Pb ^b	2.76 ± 1.28	3.04 ± 1.75	3.80 ± 0.67	4.26 ± 0.86	1.84 ± 0.14	0.000
18	Th ^b	0.65 ± 0.36	0.99 ± 0.93	1.10 ± 0.40	1.54 ± 0.19	0.57 ± 0.21	0.001
19	U ^b	0.20 ± 0.14	0.61 ± 1.10	0.63 ± 0.24	1.00 ± 0.25	0.34 ± 0.12	0.012
20	Sc ^c	121.36 ± 53.76	136.05 ± 86.11	147.50 ± 46.63	176.88 ± 4.12	77.30 ± 13.97	0.005
21	Y ^c	639.64 ± 519.10	431.09 ± 448.27	276.76 ± 102.26	335.28 ± 54.27	235.84 ± 48.40	0.047
22	La ^c	1023.43 ± 824.67	645.25 ± 698.66	472.76 ± 167.76	552.57 ± 115.44	371.28 ± 78.88	0.049
23	Ce ^c	1551.27 ± 1024.53	1127.40 ± 1040.36	905.36 ± 343.10	1152.29 ± 217.19	707.19 ± 103.69	0.094
24	Pr ^c	204.14 ± 149.92	134.12 ± 135.91	110.45 ± 44.22	135.19 ± 27.92	83.43 ± 14.53	0.074
25	Nd ^c	789.08 ± 554.35	511.13 ± 494.82	424.62 ± 182.09	514.16 ± 101.43	323.77 ± 58.35	0.053
26	Sm ^c	142.52 ± 96.94	97.13 ± 93.07	85.20 ± 33.46	99.64 ± 20.23	60.78 ± 10.01	0.079
27	Eu ^c	30.56 ± 19.12	19.95 ± 20.37	17.84 ± 6.29	19.87 ± 3.16	12.51 ± 1.96	0.044

续表 2(Continued Tab. 2)

元素 Element	山东(沂蒙山) Shandong (Yimengshan)	山东(泰山) Shandong (Tanshan)	河南 Henan	山西 Shanxi	安徽 Anhui	<i>P</i> -value	
28	Gd ^c	140.59 ± 99.99	92.94 ± 91.29	76.61 ± 27.17	87.67 ± 13.42	55.59 ± 9.09	0.052
29	Tb ^c	17.66 ± 13.45	12.07 ± 12.04	9.55 ± 3.78	11.30 ± 1.46	7.01 ± 0.95	0.080
30	Dy ^c	100.84 ± 77.02	69.94 ± 69.12	55.03 ± 17.64	65.21 ± 12.05	43.40 ± 6.30	0.103
31	Ho ^c	18.63 ± 15.35	13.16 ± 13.36	9.16 ± 3.65	12.52 ± 1.72	7.56 ± 1.13	0.107
32	Er ^c	48.83 ± 39.73	35.69 ± 36.12	24.95 ± 8.13	32.48 ± 5.53	20.76 ± 3.06	0.128
33	Tm ^c	6.00 ± 5.18	4.55 ± 4.86	3.10 ± 1.13	4.27 ± 0.94	2.55 ± 0.47	0.188
34	Yb ^c	36.81 ± 30.33	28.96 ± 29.94	19.88 ± 6.33	26.67 ± 4.84	16.98 ± 2.18	0.211
35	Lu ^c	5.08 ± 4.45	4.12 ± 4.65	2.48 ± 1.05	3.47 ± 0.80	2.10 ± 0.29	0.192

注:数据结果为平均值 ± 标准偏差;a:元素含量单位是 g/kg;b:元素含量单位是 mg/kg;c:元素含量单位是 μg/kg。

Note: data were shown as means ± standard deviations; a: The unit for the element contents was mg/kg; b: The unit for the element contents was mg/kg; c: The unit for the element contents was μg/kg.

3.2 主成分分析

为了进一步区分山东产区与其他产区的丹参样品,采用具有明显差异($P < 0.05$)的 18 种元素(Na、K、Ca、V、Fe、Ni、Cu、As、Se、Mo、Cd、Pb、Th、U、Sc、Y、

La、Eu)进行了主成分分析(PCA),结果见表 3。前五种主成分的累计方差为 82.45%,其中前三种主成分所包含的信息已达到所有主成分的较大信息(累积方差贡献率为 71.74%)。

表 3 主成分分析初始统计值对原有变量总体描述
Table 3 Total variance explained in principal component analysis

成份 Component	初始特征值 Initial eigenvalues			提取载荷平方和 Extraction sums of squared loadings		
	合计 Sum	方差贡献率 Variance contribution rate (%)	累积方差贡献率 Cumulative variance contribution rate (%)	合计 Sum	方差的% Variance (%)	累积 Cumulative (%)
1	6.488	36.050	36.05	6.488	36.05	36.05
2	4.915	27.310	63.35	4.915	27.31	63.35
3	1.511	8.392	71.74	1.511	8.392	71.74
4	1.064	5.911	77.66	1.064	5.911	77.66
5	0.864	4.798	82.45			
6	0.733	4.071	86.53			
7	0.610	3.389	89.91			
8	0.508	2.821	92.73			
9	0.400	2.225	94.96			
10	0.264	1.465	96.42			
11	0.250	1.388	97.81			
12	0.130	0.723	98.54			
13	0.101	0.563	99.10			
14	0.064	0.354	99.45			
15	0.037	0.205	99.66			
16	0.033	0.182	99.84			
17	0.018	0.099	99.94			
18	0.011	0.061	100			

因子载荷反映了各指标对主成分贡献的大小,从表 5 可以看出,V、Fe、As、Pb、Th、U、Sc 在主成分 1 中有明显的正相负荷;Ni、Mo、Cd、Y、La、Eu 在主成

分 2 中有明显的正相负荷,Mo 有明显的逆负荷;Cu 在主成分 3 中有明显的正相负荷。

表 4 成份载荷矩阵
Table 4 Component matrix

	1	2	3	4
Na	0.207	0.124	0.350	0.771
K	0.563	-0.515	-0.418	0.151
Ca	0.512	-0.546	-0.459	0.038
V	0.864	-0.273	0.183	-0.207
Fe	0.924	0.021	-0.102	-0.119
Ni	0.136	0.821	-0.067	-0.220
Cu	0.168	0.403	0.615	-0.221
As	0.645	-0.198	0.088	-0.089
Se	0.466	-0.199	0.388	0.377
Mo	0.475	-0.745	-0.159	0.158
Cd	0.195	0.662	-0.411	0.015
Pb	0.905	0.151	0.078	-0.038
Th	0.935	0.035	-0.086	0.004
U	0.624	-0.372	0.423	-0.265
Sc	0.898	0.149	0.019	-0.038
Y	0.313	0.860	-0.102	0.143
La	0.358	0.861	-0.090	0.115
Eu	0.455	0.829	-0.109	0.090

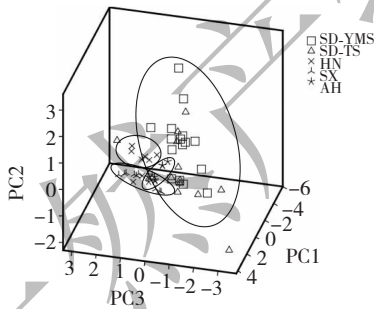


图 1 不同产地丹参样品的主成分分析图

Fig. 1 3D scatter plot of the scores of *S. multiorrhiza* from different geographical origin on the first three principal components

图 1 是 PC1-PC2-PC3 建立的 3-D 散点图,从图中可以看出,山东产区与河南、山西产区的丹参样品可以实现明显的区分;山东产区与安徽产区的丹参样品存在部分重叠;沂蒙山和泰山两类山东产区的丹参样品没有明显区分开来,这可能是由于其地理

来源较为接近,微量元素和稀土元素含量特征差异较小造成的。由此可以看出,要实现来源于不同省份丹参药材的区分,还需要进一步发展其他的统计分析方法。

3.3 判别分析

为了进一步明确采用元素分析结果对不同产区丹参样品进行判别的效果,以方差分析优选出的具有显著性差异的 18 种元素 (Na、K、Ca、V、Fe、Ni、Cu、As、Se、Mo、Cd、Pb、Th、U、Sc、Y、La、Eu) 作为变量进行了线性判别分析。选择 7 种元素 (Na、K、Ca、Mo、Cd、Pb、Y) 作为判别指标,采用逐步判别法建立判别模型,基于 Wilks' lambda values 构建了 3 个判别函数。判别函数 F1、F2、F3 特征值分别为 4.394、1.209 和 0.396。三个函数解释了 100% 的变异(第 1 个函数解释了所有变异的 73.2%,第 2 个函数解释了余下的 20.1%,第 3 个函数解释了余下的 6.6%)。典型相关系数分别为 0.903、0.740 和 0.533。对判别结果的方差分析表明,类间差异显著

($P < 0.01$), 说明判别结果有效。判别函数如下所示:

$$F1 = -0.539Na - 0.464K + 0.612Ca + 1.183Mo + 0.426Cd + 0.037Pb - 0.071Y$$

$$F2 = -0.105Na + 0.883K - 0.683Ca - 0.267Mo + 1.182Cd + 0.373Pb - 1.170Y$$

$$F3 = 0.493Na - 0.270K + 0.320Ca - 0.297Mo - 0.208Cd + 0.953Pb - 0.095Y$$

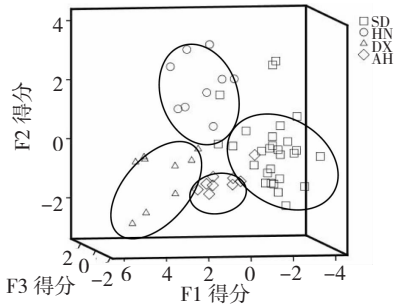


图2 基于三个判别函数的不同产地丹参样品散点图

Fig. 2 Scatter plot of *S. miltiorrhiza* from different regions based on the four discriminant functions

采用三个函数得分绘图对山东、河南、山西、安徽等不同省份丹参样品分类进行了检查(见图2)。从图中可以看出,基本实现山东产区丹参样品与其他产区的区分。

选择7种元素(Na、K、Ca、Mo、Cd、Pb、Y)作为判别指标,采用正交验证法(留一法)对判别模型进行验证,结果见表5。对55个训练集样本的回判正确率为100%,交叉验证成功率为85.5%,说明得到的判别方程稳定性良好。山东、河南、山西和安徽产区的Fisher线性判别式函数如下:

$$\text{Group(山东)} = 0.272Na + 0.0003K + 0.655Ca + 1.124Mo + 12.987Cd + 1.466Pb - 0.002Y - 12.978$$

$$\text{Group(河南)} = -0.300Na - 0.018K + 0.745Ca + 7.564Mo + 41.866Cd + 2.051Pb - 0.01Y - 31.996$$

$$\text{Group(山西)} = -0.313Na - 0.123K + 1.4265Ca + 11.915Mo + 19.479Cd + 1.832Pb + 0.00010Y - 40.483$$

$$\text{Group(安徽)} = -0.264Na - 0.063K + 1.026Ca + 8.294Mo + 16.362Cd + 0.123Pb + 0.0001Y - 21.205$$

表5 不同地区丹参样品分类结果及观察值正确分类百分比

Table 5 Classification of *S. miltiorrhiza* samples in different regions and percentage of observations correctly classified by LDA

		预测组成员 Predicted group membership				
		山东 Shandong	河南 Henan	山西 Shanxi	安徽 Anhui	合计 Sum
初始 Original	计数 Count	1	28	0	0	28
		2	0	9	0	9
		3	0	0	9	9
		4	0	0	0	9
	%		100.0	100.0	100.0	100.0
交叉验证 Cross-validation	计数 Count	1	27	1	0	28
		2	0	8	1	9
		3	0	0	9	9
		4	0	0	0	9
	%		85.7	77.8	88.9	88.9

注:a. 仅对分析中的案例进行交叉验证。在交叉验证中,每个案例都是按照从该案例以外的所有其他案例派生的函数来分类的;b. 已对初始分组案例中的100.0%进行了正确分类;c. 已对交叉验证分组案例中的85.5%进行了正确分类。

Note:a. Cross validation was only used on the analyzed samples;b. 100% correct classification was achieved for the original samples;c. 85.5% correct classification was achieved for the cross validation samples.

4 结论

本研究建立了ICP-MS测定丹参中的微量元素和稀土元素,并结合多元统计分析用于丹参产地溯源的方法。研究表明,该方法灵敏、快速、判别准确性高。研究结果为道地药材的产地溯源研究提供了

方法和技术支持。

参考文献

- Hu SL(胡世林). Chinese Genuine Medicinal Materials(中国地道药材). Harbin: Heilongjiang Science & Technology Press, 1989. 1.
- An K(安坤), He J(何静), Wan ZM(万忠民), et al. Deter-

- mination and multivariate statistical analysis of amino acid in *Pseudostellaria heterophylla* from different producing areas. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2012, 24: 594-598.
- 3 Liao BS(廖保生), Song JY(宋经文), Xie CX(谢彩香), *et al.* Study on traceability system of genuine medicinal materials. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2014, 39: 3881-3888.
 - 4 Zhang JY(张君毅), Guo QS(郭巧生), Wu LW(吴丽伟), *et al.* Ribosomal DNA ITS sequence analyses of *Pinellia temata* from different geographical origin in China. *Chin J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2006, 31: 1768-1772.
 - 5 Han JP(韩建萍), Chen SL(陈士林), Zhang WS(张文生), *et al.* Molecular ecology of *Gardenia jasminoides* authenticity. *Chin J Appl Ecol* (应用生态学报), 2006, 17: 2385-2388.
 - 6 Lei JG(雷建刚). The research on optimization of near infrared traceability model of *Lycium barbarum* L. Yinchuan: Ningxia University(宁夏大学), PhD. 2013.
 - 7 Xu HX(徐海星), Chen H(陈慧), Xu PH(许沛虎), *et al.* Identification on *Xanthium sibiricum* from different habitats by FTIR fingerprint patterns. *J Chin Med Mater* (中药材), 2014, 37: 971-973.
 - 8 Huang ZY(黄志勇), Yang MF(杨妙峰), Zhuang ZX(庄峙厦), *et al.* Source identification of *Salvia miltiorrhiza* Bunge (Danshen) by lead isotope ratios. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 2003, 31: 1036-1039.
 - 9 Zhao F(赵芳), Lin L(林立), Sun XY(孙翔宇), *et al.* Identification of wine of origins using rare earth element fingerprinting. *Mod Food Sci Technol* (现代食品科技), 2017, 33: 1-5.
 - 10 Ma G, Zhang YB, Zhang JY, *et al.* Determining the geographical origin of Chinese green tea by linear discriminant analysis of trace metals and rare earth elements: Taking Dongting Biluochun as an example. *Food Control*, 2016, 59: 714-720.
 - 11 Sun SM, Guo B, Wei Y, *et al.* Multi-element analysis for determining the geographical origin of mutton from different regions of China. *Food Chem*, 2011, 124: 1151-1156.
 - 12 Joebstl D, Bandoniene D, Meisel T, *et al.* Identification of the geographical origin of pumpkin seed oil by the use of rare earth elements and discriminant analysis. *Food Chem*, 2010, 123: 1303-1309.
 - 13 Li C, Yang SC, Guo QS, *et al.* Determining the geographical origin of the medicinal plant *Marsdenia tenacissima* with multielement analysis and data mining techniques. *Chemomet Intellig Lab Systems*, 2014, 136: 115-120.
 - 14 Chinese Pharmacopoeia Commission(国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China(中华人民共和国药典). Beijing: China Medical Science Press, 2015. Vol I, 76.
 - 15 Yang XJ(杨新杰), Wan DG(万德光), Liu M(刘敏), *et al.* Analysis on geographical distribution of hydrophilic components in *Radix Salviae Miltiorrhizae*. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2011, 23: 684-688.
 - 16 Liu J(刘娟), Liu Y(刘洋). Advancement on the pharmacological active constituents of *Salvia Miltiorrhiza*. *J Liaoning Univ TCM* (辽宁中医药大学学报), 2010, 12(7): 15-17.
 - 17 Liu J(刘静), Dai Z(戴忠), Wang GL(王钢力), *et al.* Progress in bioactive constituents and isolation and analysis methods of *Salvia Miltiorrhizae Radix et rhizoma*. *Chin J Exp Tradit Med Form* (中国实验方剂学杂志), 2012, 18: 288-295.
-
- (上接第 1772 页)
- 37 Zang CJ(臧长江), Zhang YD(张养东), Wang JQ(王加启), *et al.* Effects of lipopolysacchride on amino acid composition and gene expressions related to protein metabolism in milk of dairy cows. *Acta Zoonutr Sin* (动物营养学报), 2012, 24: 1770-1777.
 - 38 Li LK(李立科), Luo QH(罗启慧), Tang XY(唐秀莹), *et al.* Effects of soybean isoflavone on signaling transduction path of leptin-dependent Janus kinase/signal transduction and activator of transcription in intestine of obese rats. *Acta Zoonutr Sin* (动物营养学报), 2016, 28: 2448-2457.
 - 39 Yu FY(于丰彦), Huang SG(黄绍刚), Zhang HY(张海燕), *et al.* Effect of baicalin on signal transduction and activating transcription factor expression in ulcerative colitis patients. *Chin J Integr Trad West Med* (中国中西医结合杂志), 2015, 35: 419-424.