

# 基于顶空-气相色谱-离子迁移谱结合化学计量学分析的西洋参与人参鉴别研究

张敏敏<sup>1</sup>,岳晓莉<sup>3</sup>,闫慧娇<sup>1</sup>,王 晓<sup>1</sup>,刘 军<sup>1</sup>,东莎莎<sup>2\*</sup>,赵恒强<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>齐鲁工业大学(山东省科学院)山东省分析测试中心;<sup>2</sup>中华全国供销合作总社济南果品研究院;  
<sup>3</sup>济南市企业服务中心,济南 250014

**摘要:**针对市场流通中存在的西洋参与人参的鉴别技术难题,本研究建立了顶空进样-气相色谱-离子迁移谱(headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry,HS-GC-IMS)结合化学计量学分析的西洋参与人参快速鉴别方法,为其质量监管提供技术支持。首先采用顶空-气相色谱-离子迁移谱技术对不同样本中的挥发性有机物进行检测并结合 NIST 数据库和 IMS 数据库实现部分成分的定性鉴别。再通过 Gallery-plot 可视化指纹图谱直观对比西洋参、人参及掺入不同比例人参的西洋参样品的差异后进一步结合 PCA 和 LDA 分析对西洋参与掺入不同比例人参的掺假西洋参样本进行区分。经研究,在西洋参和人参中分别鉴别出 62 个和 69 个成分,通过 Gallery-plot 可视化指纹图谱可以初步实现西洋参和人参的区分。另外结合 PCA 和 LDA 分析实现了西洋参和掺入不同比例人参的西洋参样品的区分,判别正确率和交叉验证率均达到 100%,其中 7 个成分对分离的贡献度较大,有望作为西洋参和人参区分的化学标记物。该方法可以快速、无损的实现西洋参中挥发性有机成分的检测,结合统计学分析实现西洋参、人参及掺入不同比例人参的西洋参的准确、快速鉴别,为其的真实性鉴别研究提供一种新方法。

**关键词:**顶空-气相色谱-离子迁移谱;化学计量学;西洋参;人参;主成分分析;线性判别分析

中图分类号:TS26.17

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2023)Suppl-0087-10

DOI:10.16333/j.1001-6880.2023.S.013

## Identification of *Panax quinquefolii* Radix and *Ginseng* Radix et Rhizoma based on HS-GC-IMS combined with chemometrics

ZHANG Min-min<sup>1</sup>, YUE Xiao-li<sup>3</sup>, YAN Hui-jiao<sup>1</sup>,  
WANG Xiao<sup>1</sup>, LIU Jun<sup>1</sup>, DONG Sha-sha<sup>2\*</sup>, ZHAO Heng-qiang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Shandong Analysis and Test Center, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences);

<sup>2</sup>Jinan Fruit Research Institute, China Federation of Supply and Marketing Cooperatives;

<sup>3</sup>Jinan Enterprise Service Center, Jinan 250014, China

**Abstract:** In view of the technical supervision problems of using *Ginseng* Radix et Rhizoma (GRR) as fake or adulterated *Panax quinquefolii* Radix (PQR), this study established a method to quickly identification these samples based on headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry (HS-GC-IMS) combined with principal component analysis. It provides technical support for the quality supervision of PQR. At first, HS-GC-IMS was used to detect the volatile organic compounds (VOC<sub>s</sub>) in different samples, and combined with the NIST database and IMS database to achieve qualitative identification of some components. Through the visualized fingerprint atlas, it is initially found that there are certain differences in the PQR and adulterated samples; principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) are further adopted to distinguish the adulterated samples with different proportions of GRR. As a result, 62 and 69 components were identified in PQR and GRR respectively. The visualized fingerprint atlas obtained by Gallery-plot can initially distinguish PQR and GRR. PCA and LDA processing can realized the distinction PQR among adulterated samples with different proportions of GRR. The

收稿日期:2022-05-12 接受日期:2022-09-19

基金项目:中央本级重大增减支项目“名贵中药资源可持续利用能力建设项目”(2060302);财政部和农业农村部:国家现代农业产业技术体系(CARS-21);山东省重点研发计划(重大科技创新工程)(2021CXGC010508);山东省外专双百计划项目;济南市“高校 20 条”资助项目(2020GXRC007)

\*通信作者 Tel:86-531-82605319;E-mail:412060239@qq.com,hqzhao2007@163.com

accuracy of the distinction and cross-validation rate also reach 100%, among them, seven components have a greater contribution to the separation and are expected to be used as chemical markers for distinguishing PQR and GRR. In conclusion, this method can quickly and non-destructively realize the detection of VOCs in the fake samples, combined with statistical data processing and analysis to obtain accurate and rapid identification of adulterated PQR samples, and provide a new method for the rapid identification of PQR.

**Key words:** headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry; chemometrics; Ginseng Radix et Rhizoma; Panacis Quinquefolii Radix; principal component analysis; linear discriminant analysis

西洋参别名花旗参、洋参、西洋人参,为五加科植物西洋参 *Panax quinquefolium* L. 的干燥根<sup>[1]</sup>,具有补气养阴,清热生津等功效<sup>[2]</sup>,作为贵重中药在我国中医临床上有近三百年的应用史。西洋参原产于加拿大的大魁北克与美国的威斯康星州,是西洋参的道地产区。加拿大产为西洋参,美国产西洋参又称花旗参,市场价格均较为昂贵<sup>[3]</sup>。20世纪70年代,我国引种成功,目前形成了东北、北京和山东等主要种植基地<sup>[2]</sup>。

人参和西洋参同属五加科植物,且外观相似度极高。由于西洋参的价格较高,市场上用人参特别是生晒参<sup>[4]</sup>冒充西洋参的现象时有发生,普通消费者难以分辨。中医认为西洋参为凉补上品,而人参性温,随意混用会严重影响药效甚至引发医疗事故<sup>[5,6]</sup>。因此,西洋参与人参的鉴别对保证临床用药安全和维护消费者合法权益具有重要作用。

目前,西洋参与人参的鉴别研究主要通过性状鉴别、显微鉴别、薄层鉴别等传统鉴别方式<sup>[7-10]</sup>和高效液相色谱、质谱等现代先进鉴别方法<sup>[11-13]</sup>实现。传统鉴别方法简单易行,但对鉴别人员的专业素养和经验要求较高,人为主观性较强。高效液相色谱等技术可以通过指标定性、定量实现精准鉴别分析,但需对样品进行较复杂的前处理,化学试剂的应用还存在成本高和环境污染等问题。因此,寻求一种简单、快速、环保、准确的方法实现西洋参与人参的鉴别已成为一项重要研究课题。

近年来,顶空-气相-离子迁移谱技术(headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry, HS-GC-IMS)技术作为一种新兴的检测手段以样品处理简单、分析速度快、分辨率高、高效、环保、高灵敏度和高准确度等优势被逐渐应用到中药掺假分析和产地鉴别等多种应用领域<sup>[14-17]</sup>。本研究采用 GC-IMS 技术对西洋参、人参及掺入不同比例人参的西洋参样本中的挥发性有机物进行快速、无损分析,得到不同样本包含气相保留时间,迁移时间和相对含量三维数据的光谱信息,采用 GC-IMS 建立可视化

指纹图谱并结合主成分分析(principal component analysis, PCA)和线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)等化学计量学方法实现西洋参、人参的准确鉴别分析。本研究为西洋参、人参的鉴别研究提供了一种新技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与材料

GAS FlavourSpec<sup>®</sup>气相离子迁移谱(G. A. S., 德国);HAMAG 20 mL 磁盖螺口顶空瓶(哈迈科技, 浙江);SE-54 非极性色谱柱(30 m × 0.32 mm, 0.25 μm; CS 色谱服务技术有限公司, 德国);赛多利斯 BT125D 万分之一电子天平(赛多利斯科学仪器有限公司)。

西洋参和人参样品购于济南市各大药店,经山东省分析测试中心王晓研究员鉴定为五加科植物西洋参 *Panax quinquefolium* L. 的干燥根和五加科植物人参 *Pana ginseng* C. A. Mey. 的干燥根和根茎。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品准备

将西洋参(*Panacis Quinquefolii Radix*, PQR)和人参(*Ginseng Radix et Rhizoma*, GRR)样品粉碎后过40目筛,称取样品粉末1.0 g置于磁盖螺口顶空瓶中封口备用,具体模拟掺假样品配比见表1。

表1 模拟掺假样品配比信息

Table 1 Proportioning information of simulated adulterated samples

样品号 Sample number	样品代号 Sample code	含量 Content (%)	
		西洋参 PQR	人参 GRR
1 ~ 6	0%	100	0
7 ~ 12	20%	80	20
13 ~ 18	40%	60	40
19 ~ 24	60%	40	60
25 ~ 30	80%	20	80
31 ~ 36	100%	0	100

#### 1.2.2 GC-IMS 条件

GC-IMS 包含样品孵育和进样分析过程。实验

条件详见表 2。

表 2 GC-IMS 条件

Table 2 Conditions of GC-IMS

仪器 Instrument	项目 Project	GC-IMS 参数 GC-IMS parameter
样品孵育系统	孵育时间	15 min
	样品量	1.00 g
	孵育温度	80 °C
	进样口温度	85 °C
GC	色谱柱类型	SE-54
	色谱柱柱长	15 m
	柱温	45 °C
	运行时间	37 min
	IMS	电离源
	电离模式	正模式
	初始载气流量	2 mL/min(N <sub>2</sub> , 99.999%)
	漂移气流量	150 mL/min(N <sub>2</sub> , 99.999%)
	迁移管温度	45 °C
	采集均值	12

### 1.3 数据处理及统计学分析方法

本研究数据通过 G. A. S. 公司研发的 LAV 软件中的 gallery 插件和 PCA 插件进行初步分析, 结合 SPSS 17.0 statistics 进行因子分析和 Fisher 线性判别分析并采用正交验证法(留一法)对判别模型进

行验证。

## 2 结果与分析

### 2.1 西洋参与人参 GC-IMS 图谱对比

本研究对掺入不同比例人参的西洋参样本进行 GC-IMS 分析, 通过样本中挥发性有机成分的含量差异变化实现对西洋参中掺假人参的发现和区分。GC-IMS 得到的是包含离子迁移时间、气相保留时间和峰强度的三维信息, 直观实验结果为一个以离子迁移时间为横坐标, 气相保留时间为纵坐标, 峰强度为颜色亮度的挥发性有机物点图。需要对实验数据进行进一步分析来实现本研究中区分西洋参中人参掺假的研究目的。首先, 对西洋参和人参样本的图谱进行直观的对比如图 1。通过对比光谱图变化发现对掺假区分有用的化合物信号(见图 1)。由图 1a 中可以看出大多数化合物信号的保留时间集中在 100 s 到 900 s 之间, 人参样本(100%)光谱图中的点多于西洋参样本(0%)光谱图。具体光谱图上各点信号强弱不仅可以从颜色上实现初步区分也可以通过软件精确区分(见图 1b)。图 1b 中列出了同一化合物在西洋参和人参样本中的相对信号强弱, 可以明确得知该成分在不同样本中的含量差异。以此为基础, 可以将不同样本光谱图中化合物进行比较, 找到差异较大的点作为区分西洋参和人参的特征标志物进行后续模型分析。

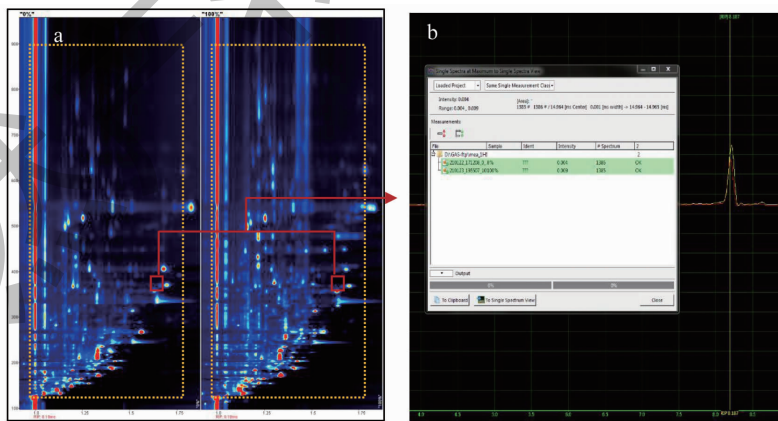


图 1 西洋参与人参光谱对比图

Fig. 1 Spectral comparison map of PQR and GRR

### 2.2 西洋参与人参挥发性有机物(VOCs)定性分析

西洋参与人参不但外观相似度极高, 而且其所含挥发性成分的种类也非常相似。本部分通过测得样品中化合物的气相保留时间和离子迁移时间结合

G. A. S. 公司配置的软件和内置的 NIST 数据库和 IMS 数据库对西洋参与人参中的部分挥发性有机物进行二维定性分析(见图 2)。由 GC-IMS 图谱中可以看出, 西洋参与人参中含有多种相同的挥发性成

分,且人参 GC-IMS 图谱(见图 2b)中显示出的点明显多于西洋参图谱(见图 2a)。说明两种药材所含

挥发性成分仍存在一定差异。

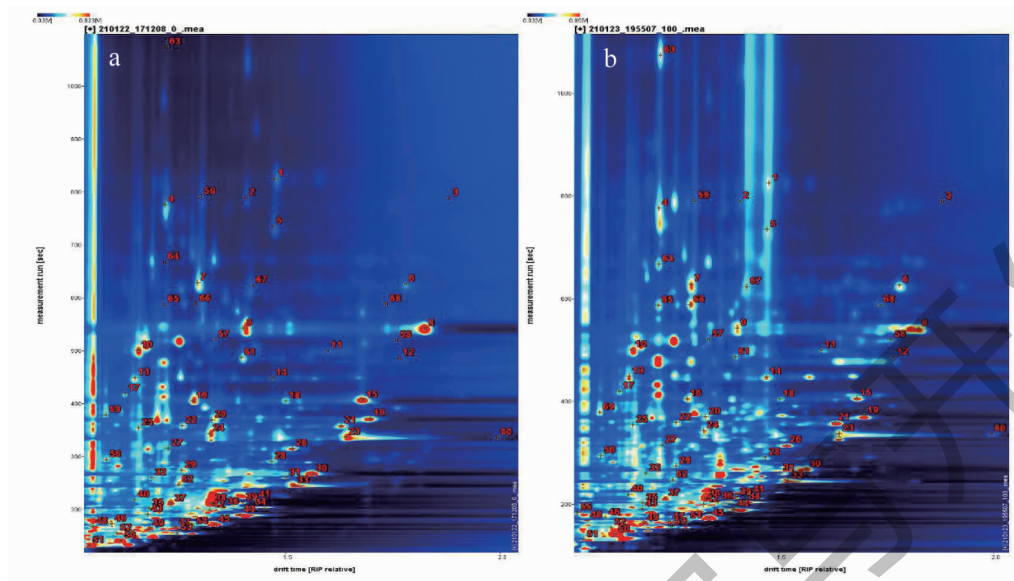


图 2 西洋参和人参的光谱鉴别图

Fig. 2 Discrimination map of PQR and GRR

表 3 中列出了西洋参和人参中鉴别出的部分挥发性有机物成分。由表 3 可以看出,在西洋参中共鉴别出包含醛类、酮类、醇类、吡嗪类等 62 种化合物,人参中共鉴别出 69 个信号点,其中某些化合物

以单体、二聚体等形式共存。其中, $\alpha$ -松油醇、2-乙基己醇、苯甲醛二聚体、柠檬烯单体/二聚体/三聚体共 6 个信号点仅在人参样本中得以检出。

表 3 西洋参与人参中的挥发性有机物鉴别

Table 3 The VOCs in PQR and GRR

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	保留指数 Retention index	保留时间 Retention time, (s)	漂移时间 Drift time	聚合类型 Polymerization type	药材 Medicinal material
1	正壬醛 <i>n</i> -Nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142.2	1 106.1	823.128	1.477 6		西洋参、人参
2	2-壬酮 2-Nonanone	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142.2	1 095.5	787.285	1.410 1		西洋参、人参
3	2-壬酮 2-Nonanone	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142.2	1 095.2	786.389	1.882 8	二聚体	西洋参、人参
4	芳樟醇 Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.3	1 091.4	773.844	1.221 1		西洋参、人参
5	1-辛醇 1-Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130.2	1 078.3	732.624	1.472 5		西洋参、人参
6	2-乙基己醇 2-Ethylhexanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130.2	1 040.0	624.2	1.781 9		西洋参、人参
7	1,8-桉叶素 1,8-Cineole	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.3	1 040.7	625.992	1.296 4		西洋参、人参
8	辛醛 Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	1 005.3	539.75	1.827 2	二聚体	西洋参、人参
9	辛醛 Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	1 005.7	540.613	1.404 4		西洋参、人参
10	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	984.7	498.762	1.158 6		西洋参、人参
11	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	984.2	497.899	1.600 8	二聚体	西洋参、人参
12	庚醇 Heptanol	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	116.2	976.3	484.092	1.768 0		西洋参、人参
13	苯甲醛 Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106.1	954.0	446.987	1.152 1		西洋参、人参
14	苯甲醛 Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106.1	953.7	446.556	1.471 8	二聚体	西洋参、人参
15	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	926.1	404.705	1.682 8	二聚体	西洋参、人参

续表 3 (Continued Tab. 3)

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	保留指数 Retention index	保留时间 Retention time, (s)	漂移时间 Drift time	聚合类型 Polymerization type	药材 Medicinal material
16	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene	$C_{10}H_{16}$	136.2	925.2	403.41	1.286 8		西洋参、人参
17	2,6-二甲基吡嗪 2,6-Dimethylpyrazine	$C_6H_8N_2$	108.1	934.9	417.648	1.128 6		西洋参、人参
18	2,5-二甲基吡嗪 2,5-Dimethylpyrazine	$C_6H_8N_2$	108.1	924.9	402.979	1.503 4		西洋参、人参
19	庚醛 Heptanal	$C_7H_{14}O$	114.2	901.4	370.62	1.699 8	二聚体	西洋参、人参
20	庚醛 Heptanal	$C_7H_{14}O$	114.2	899.4	368.031	1.329 8		西洋参、人参
21	2-庚酮 2-Heptanone	$C_7H_{14}O$	114.2	890.5	356.813	1.631 6	二聚体	西洋参、人参
22	2-庚酮 2-Heptanone	$C_7H_{14}O$	114.2	890.5	356.813	1.261 6		西洋参、人参
23	1-己醇 1-Hexanol	$C_6H_{14}O$	102.2	870.0	335.672	1.641 4	二聚体	西洋参、人参
24	1-己醇 1-Hexanol	$C_6H_{14}O$	102.2	876.0	341.712	1.324 9		西洋参、人参
25	环己酮 Cyclohexanone	$C_6H_{10}O$	98.1	886.8	352.93	1.160 2		西洋参、人参
26	顺-3-己烯-1-醇 3Z-Hexenol	$C_6H_{12}O$	100.2	847.3	313.707	1.518 6	二聚体	西洋参、人参
27	顺-3-己烯-1-醇 3Z-Hexenol	$C_6H_{12}O$	100.2	847.1	313.488	1.228 7		西洋参、人参
28	六甲基环三硅氧烷 Hexamethylcyclotrisiloxane	$C_6H_{18}O_3Si_3$	222.5	820.3	289.412	1.469 5		西洋参、人参
29	己醛 Hexanal	$C_6H_{12}O$	100.2	800.7	272.996	1.260 6		西洋参、人参
30	己醛 Hexanal	$C_6H_{12}O$	100.2	793.1	266.867	1.565 4	二聚体	西洋参、人参
31	2-己酮 2-Hexanone	$C_6H_{12}O$	100.2	783.2	259.207	1.503 0	二聚体	西洋参、人参
32	2-己酮 2-Hexanone	$C_6H_{12}O$	100.2	783.5	259.426	1.190 5		西洋参、人参
33	1-戊醇 1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	88.1	761.5	244.104	1.522 5		西洋参、人参
34	戊醛 Pentanal	$C_5H_{10}O$	86.1	693.9	202.434	1.423 0	二聚体	西洋参、人参
35	戊醛 Pentanal	$C_5H_{10}O$	86.1	692.1	201.407	1.184 2		西洋参、人参
36	2-戊酮 2-Pentanone	$C_5H_{10}O$	86.1	696.1	203.689	1.358 7		西洋参、人参
37	2,3-戊二酮 2,3-Pentanedione	$C_5H_8O_2$	100.1	706.3	209.507	1.235 6		西洋参、人参
38	2,3-戊二酮 2,3-Pentanedione	$C_5H_8O_2$	100.1	707.1	209.963	1.329 9	二聚体	西洋参、人参
39	丙烯酸乙酯 Ethyl acrylate	$C_5H_8O_2$	100.1	710.6	212.017	1.402 8		西洋参、人参
40	丙酸乙酯 Ethyl propanoate	$C_5H_{10}O_2$	102.1	719.2	217.15	1.149 9		西洋参、人参
41	丙酸乙酯 Ethyl propanoate	$C_5H_{10}O_2$	102.1	719.1	217.036	1.433 4	二聚体	西洋参、人参
42	六甲基二硅氧烷 Hexamethyldisiloxane	$C_6H_{18}OSi_2$	162.4	683.8	197.642	1.325 0		西洋参、人参
43	1-丁醇 1-Butanol	$C_4H_{10}O$	74.1	660.9	189.086	1.182 4		西洋参、人参
44	1-丁醇 1-Butanol	$C_4H_{10}O$	74.1	660.6	188.972	1.396 3	二聚体	西洋参、人参
45	乙酸乙酯 Ethyl acetate	$C_4H_8O_2$	88.1	608.0	170.719	1.339 2	二聚体	西洋参、人参
46	乙酸乙酯 Ethyl acetate	$C_4H_8O_2$	88.1	610.5	171.518	1.097 0		西洋参、人参
47	2-丁酮 Butan-2-one	$C_4H_8O$	72.1	588.6	164.445	1.247 0	二聚体	西洋参、人参
48	2-丁酮 Butan-2-one	$C_4H_8O$	72.1	595.1	166.498	1.054 0		西洋参、人参
49	2,3-丁二酮 2,3-Butanedione	$C_4H_6O_2$	86.1	580	161.707	1.185 5		西洋参、人参
50	丙酮 Acetone	$C_3H_6O$	58.1	502.1	139.119	1.118 5		西洋参、人参
51	丙烯醛 2-Propenal	$C_3H_4O$	56.1	467.9	130.22	1.045 4		西洋参、人参
52	1-丙醇 1-Propanol	$C_3H_8O$	60.1	552.6	153.379	1.109 9		西洋参、人参
53	1-丙醇 1-Propanol	$C_3H_8O$	60.1	557.2	154.748	1.250 7	二聚体	西洋参、人参
54	丙烯酸甲酯 Methyl acrylate	$C_4H_6O_2$	86.1	592.7	165.731	1.286 5		西洋参、人参

续表 3 (Continued Tab. 3)

序号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	保留指数 Retention index	保留时间 Retention time, (s)	漂移时间 Drift time	聚合类型 Polymerization type	药材 Medicinal material
55	苯 Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.1	641.7	182.214	1.031 1		西洋参、人参
56	甲基吡嗪 Methyl- pyrazine	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	94.1	824.9	293.407	1.085 2		西洋参、人参
57	2-辛酮 2-Octanone	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	996.0	519.345	1.337 4		西洋参、人参
58	2-辛酮 2-Octanone	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	995.3	518.043	1.761 9	二聚体	西洋参、人参
59	2-苯基乙醇 2-Phenylethanol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122.2	1 095.9	788.689	1.304 5		西洋参、人参
60	1-己醇 1-Hexanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102.2	869.0	334.711	1.996 2		西洋参、人参
61	庚醇 Heptanol	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	116.2	976.7	484.684	1.399 5		西洋参、人参
62	1-戊醇 1-Pentanol	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	764.0	245.788	1.253 3		西洋参、人参
63	$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -Terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154.3	1 169.2	1 074.272	1.224 5		人参
64	呋喃酮 Furaneol	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	128.1	1 055.2	667.344	1.220 9		人参
65	柠檬烯 Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	1 024.7	587.497	1.220 0		人参
66	柠檬烯 Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	1 025.0	588.121	1.293 6	二聚体	人参
67	2-乙基己醇 2-Ethylhexanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130.2	1 038.8	623.054	1.425 6		人参
68	柠檬烯 Limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.2	1 025.0	588.121	1.737 5	三聚体	人参
69	邻二甲苯 <i>o</i> -Xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106.2	906.0	378.131	1.083 7		西洋参、人参

### 2.3 Gallery-plot 指纹图谱分析

通过挥发性成分的差异来实现西洋参、人参及西洋参中掺入不同比例人参的鉴别需针对这两种药材中的特征成分进行分析,在 GC-IMS 图谱中会以特征点的形式表现。通过 LAV 软件的选点功能在所测样本的 GC-IMS 图谱中选取全部检出点作为基础数据进行后续分析处理是寻找样本间差异的途径。由于光谱图中点的明亮程度代表了各化合物的浓度,以化合物点为一行,每个样品为一列即可形成

不同样品所含化合物的 Gallery-plot 图谱。由图 3 可以看出,其中  $\alpha$ -蒎烯(单体、二聚体)、2,5-二甲基吡嗪等 7 个成分在西洋参中含量相对较高, $\alpha$ -松油醇、2-乙基己醇等 8 个化合物在人参中含量相对较高。随着西洋参中掺假人参比例的增加,西洋参中含量较高的 7 种化合物点在 Gallery-plot 图谱上的亮度逐渐降低,人参中含量较高的 8 个化合物点在 Gallery-plot 图谱上的亮度则逐渐升高。由此可以看出,采用 GC-IMS 获得的 Gallery-plot 图谱可以直观

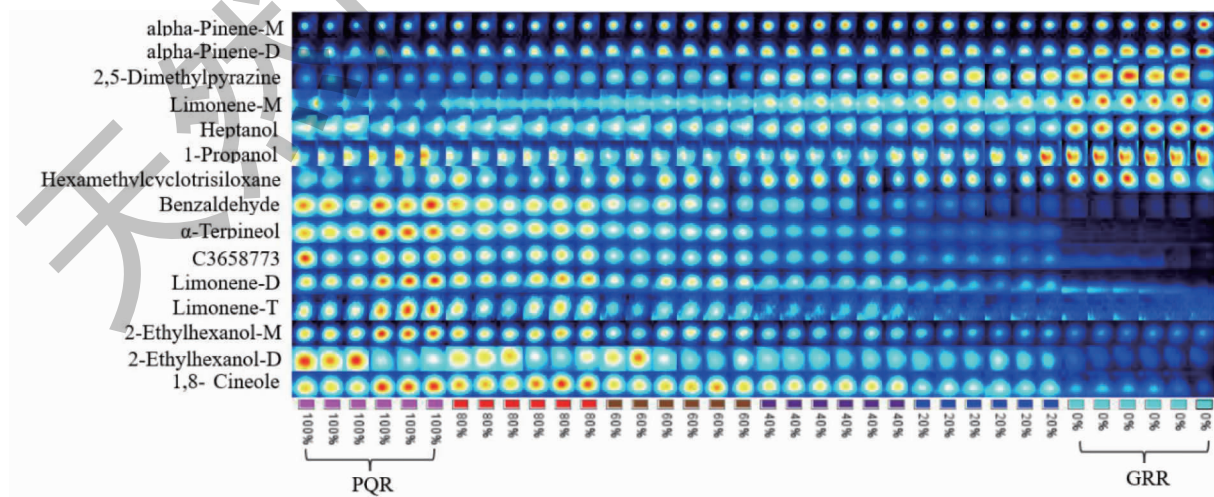


图 3 不同样本所含标志物的 Gallery-plot 图谱

Fig. 3 Gallery-plot of samples with characteristic components in different samples

反应出西洋参和人参中挥发性成分的差异,有望用于西洋参、人参的快速可视化鉴别。但同时也可以看出,该指纹图对西洋参中掺入不同比例人参的化学组成差异区分能力稍显不足,有必要结合化学计量学方法做进一步的区分别研究。

## 2.4 PCA 分析

对光谱图中的信息进行 PCA 降维处理可以更加直观地得到样本之间的相似度差异来建立合适的掺假鉴别模型。首先对光谱图中的全部信息进行

PCA 处理得到信息较为全面的主成分图谱(见图 4)。图 4 中表示出通过西洋参和人参中检测到的所有化合物的相对含量得到的 36 个样本的分布图,由图中可以看出掺入不同比例人参的西洋参样本在 PCA 图谱中,其组间差异性明显、组内聚集性较高,均表现出较好的区分效果。其中第一主成分和第二主成分之和达 85%,基本可以实现西洋参中掺入不同比例人参的正确区分。

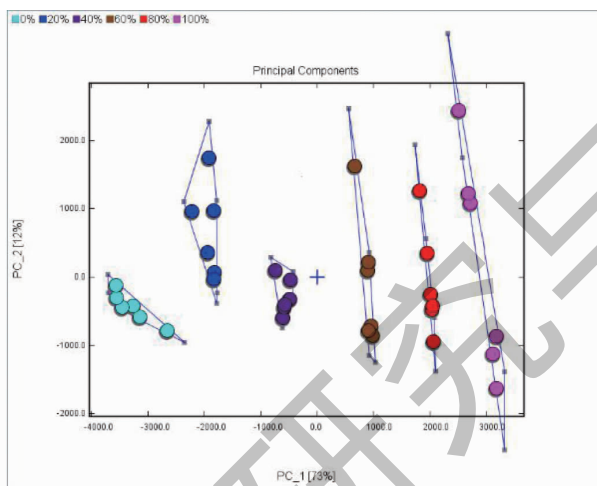


图 4 标志物筛选过程中 PCA 图谱

Fig. 4 PCA map during marker screening

通过 SPSS 数据处理系统对得到的全部样品中测得的挥发性有机物信息进行因子分析,得到各个成分的因子载荷矩阵。因子载荷矩阵是各个原始变量的因子表达式的系数,表达提取的公因子对原始变量的影响程度。因子分析已成熟地应用到从不同样品中筛选特征成分<sup>[18,19]</sup>。PCA 分析过程中的前两个主成分的累计贡献率以达到 85%,因此提取前

两个主成分进行因子分析即可。第一主成分中因子载荷量较大的有 2-乙基己醇等 17 个因子,第二主成分中因子载荷量较大的有 1-辛烯-3-醇等 14 个因子,说明这些成分对于实现样本区分贡献越大。从中筛选出对于样本区分贡献相对较大的成分即可作为潜在的特征标志物(见表 4)。

表 4 筛选出的潜在特征标志物(区分贡献度较大成分)

Table 4 Potential signature markers (Distinguish components with greater contribution)

序号 No.	化合物 Compound	成分得分系数 Score coefficient	
		PC1	PC2
1	2-乙基己醇 2-Ethylhexanol	0.963	0.214
2	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol	0.160	0.878
3	苯甲醛 Benzaldehyde	0.971	0.148
4	$\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -Pinene *	-0.619	0.714
5	庚醛 Heptanal	0.516	.0752
6	庚醛 Heptanal *	-0.483	0.674
7	2-庚酮 2-Heptanone *	0.524	0.773

续表 4(Continued Tab. 4)

序号 No.	化合物 Compound	成分得分系数 Score coefficient	
		PC1	PC2
8	2-丁酮 2-Butanone	0.961	0.039
9	化合物 24	0.761	0.609
10	化合物 26	0.481	0.824
11	化合物 27	0.958	0.263
12	化合物 32	0.787	0.586
13	化合物 36	0.973	0.031
14	化合物 38	-0.949	0.137
15	化合物 39	-0.976	0.050
16	化合物 45	0.652	-0.694
17	化合物 46	0.959	0.205
18	化合物 49	0.968	0.136
19	化合物 51	0.580	0.605
20	化合物 53	0.710	0.640
21	$\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -Terpineol	0.989	0.045
22	C3658773	0.953	0.043
23	化合物 66	0.988	-0.034
24	化合物 69	0.953	0.044
25	化合物 70	0.784	-0.595
26	化合物 75	0.963	-0.180
27	化合物 76	0.773	-0.552
28	化合物 78	0.963	0.002
29	化合物 81	0.952	0.125
30	化合物 83	0.948	0.094
31	化合物 88	0.723	-0.612

注: \* 二聚体。

Note: \* Dimer.

## 2.5 PCA-LDA 分析

LDA 分析作为有监督的数据降维处理模式更有利于多类样本的分类。通过筛选出的 31 个区分贡献度较大的成分进行 LDA 分析可以检验出这些成分能否实现各类样本间的区分。以上述 31 种成分作为变量进行线性判别分析,采用逐步判别分析法建立判别模型,选择 7 种成分(1-octen-3-ol、27、39、49、66、69 和 81)为判别指标,基于 Wilks' lambda values 构建了 2 个判别函数 F1 和 F2,其特征值分别为 1 741.467 和 137.090,解释方差百分比分别为 92.6% 和 7.3%,总累计方差达 99.9%,可以实现对样本的分类区分,样品区分结果见图 5。图 5 中可以看出,不同比例掺假样本区分较为明显,说明这 7

种指标成分可以很好的实现西洋参样本中掺假人参的区分,有望做为西洋参中掺假人参的潜在化学标志物后续筛选。

LDA 的验证功能可以对样本进行区分判别从而得到有效的样本判别模型。以上述 7 种成分为指标,采用正交验证法(留一法)对判别模型进行验证,由表 5 中可以看出,可以对初始分组案例中的 100.0% 进行正确分类,本部分仅对这些案例完成交叉验证,在交叉验证中,每个案例都按从除该案例以外的所有案例派生的函数进行分类,交叉验证率也达到了 100%。说明该判别模型稳定性良好,这 7 个成分有望作为西洋参和人参区分的化学标志物。



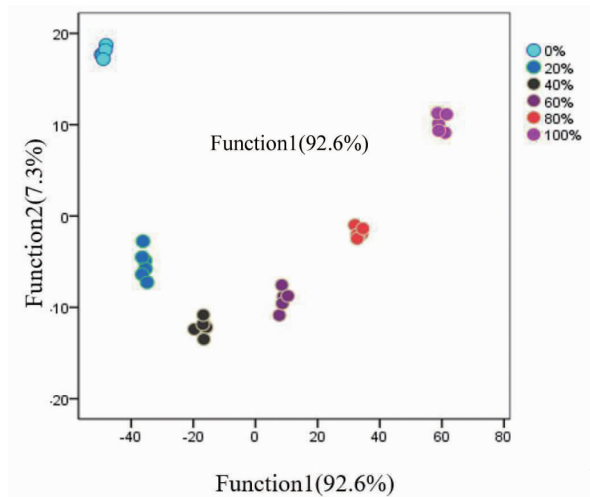


图5 样品 LDA 图谱

Fig. 5 Classification map by LDA

表5 LDA 分类结果

Table 5 Classification results

类别 Class	样品组 Sample group	预测组 Forecast group						合计 Total
		1	2	3	4	5	6	
初始 Initial (%)	1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	2	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	3	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	4	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0
	5	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0
	6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0
交叉验证 Cross validation (%)	1	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	2	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	3	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	4	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0
	5	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0
	6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0

### 3 结论

本研究采用 HS-GC-IMS 技术对西洋参和人参中所含挥发性有机物的快速分析测定,结合仪器自带数据库定性鉴别出 69 种挥发性成分,并且结合 Gallery-plot 可视化指纹图谱的区分。进一步结合 PCA 和 LDA 分析实现了西洋参、人参及掺入不同比例人参的西洋参样品的正确区分,判别正确率和交叉验证率均达到了 100%。并从中筛选出 7 个成分 (1-octen-3-ol、**27**、**39**、**49**、**66**、**69** 和 **81**) 有望作为西洋参和人参区分的化学标志物。后续可以通过增加样本量和细化样本分类来进一步完善西洋参中掺入人参的判别模型,实现准确、快速、高效的西洋参真伪

鉴别。

### 参考文献

- 1 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Vol I (中华人民共和国药典: 第一部) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2020: 139.
- 2 Cheng KQ, Wang CX, Xu T, et al. Research progress on quality assessment of *Panax quinquefolii* Radix [J]. Shandong Sci (山东科学), 2018, 31: 39-43, 49.
- 3 Jia C. Quality evaluation of *Panax quinquefolium* L. from different regions [D]. Beijing: Peking Union Medical College (北京协和医学院), 2017.

- 4 Liu L, Xiao BY, Luo HM, et al. Identification of *Panax ginseng*, *Panax quinquefolium* and *Panax notoginseng* by multiplex PCR assay [J]. Chin J Pharm Anal (药物分析杂志), 2016, 36:668-677.
- 5 Chen W, Balan P, Popovich DG. Comparison of ginsenoside components of various tissues of New Zealand forest-grown Asian ginseng (*Panax ginseng*) and American ginseng (*Panax quinquefolium* L.) [J]. Biomolecules, 2020, 10: 372-388.
- 6 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Vol I (中华人民共和国药典: 第一部) [M]. Beijing: China Medical Science Press, 2020: 8.
- 7 Zhang CL, Yuan XH. A Comparative study on the identification of American ginseng and its adulterant ginseng [J]. Guangming J Chin Med (光明中医), 2017, 32:2178-2180.
- 8 Bi GH. Identification and analysis on the traditional Chinese medicinal materials [J]. Guangming J Chin Med (光明中医), 2018, 33:3263-3265.
- 9 Zhang CX. Multi-technology comparison for systematic characterization of ginsenosides and the simultaneous identification of multiple *Panax*-derived herbal medicines [D]. Tianjin: Tianjin University of Traditional Chinese Medicine (天津中医药大学), 2020.
- 10 Zhang NP, Zhang P, Yu KZ, et al. Study on evaluation method of commodity specification grade of Chinese medicinal materials with ginseng and American ginseng as examples [J]. Chin J Pharm Anal (药物分析杂志), 2017, 37:1920-1926.
- 11 Wang P. Discussion on the application value of traditional experiential identification in the identification of Chinese medicinal materials [J]. Clin Res Pract (临床医学研究与实践), 2017, 2:128-129.
- 12 Huang ZQ, Zhu L, Ma XS, et al. Identification of ginseng genus flower Chinese medicine including notoginseng flowers, ginseng flowers and quinquefolium flowers [J]. Chin J Pharm Anal (药物分析杂志), 2020, 40:2116-2125.
- 13 Li L, Luo GA, Liang QL, et al. Rapid qualitative and quantitative analyses of Asian ginseng in adulterated American ginseng preparations by UPLC/Q-TOF-MS [J]. J Pharmaceut Biomed, 2010, 52:66-72.
- 14 Huang X, Liu Y, Zhang N, et al. UPLC orbitrap HRMS analysis of *Panax quinquefolium* L. for authentication of *Panax* genus with chemometric methods [J]. J Chromatogr Sci, 2018, 56:25-35.
- 15 Cao G, Shou QY, Li QL, et al. Static headspace-multicapillary column with gas chromatography coupled to ion mobility spectrometry as a simple approach for the discrimination of crude and processed traditional Chinese medicines [J]. J Sep Sci, 2014, 37:3090-3093.
- 16 Yuan ZY, Qu HY, Xie MZ, et al. Direct authentication of three Chinese materia medica species of the Liliaceae family in terms of volatile components by headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. Anal Methods, 2019, 11:530-536.
- 17 Mi S, Zhang XN, Wang YH, et al. Effect of different genotypes on the fruit volatile profiles, flavonoid composition and antioxidant activities of chilli peppers [J]. Food Chem, 2021, 374:131751.
- 18 Zhang GX, Guo JJ. Construction of inorganic elemental fingerprint and principal component analysis of *Forsythia suspensa* leaves in Shanxi [J]. Guangzhou Chem Ind (广州化工), 2022, 50:89-93.
- 19 Zhang HC, Liu R, Ba DF, et al. <sup>1</sup>H NMR fingerprint of Hengshan *Astragalus membranaceus* [J]. Sci Technol Food Ind (食品工业科技), 2022, 43:47-55.