利用非线性化学指纹图谱鉴别人参真伪和产地

白云慧[1]，张泰铭[2]，张凤清[1,*]
（1.长春工业大学化学与生命科学学院，吉林长春 130012；
2.中南大学化学化工学院，湖南长沙 410083）

摘　要：利用非线性化学指纹图谱对7个不同产地的人参及其伪品以及其它参类进行研究，提出鉴别人参真伪和产地的新方法。向“硫酸-硫酸锰-丙酮-溴酸钠”混合液中加入样品，产生非线性化学反应，通过优化反应条件，检测不同产地和种类样品的指纹图谱，并确定其系统相似度。结果表明：样品用量为0.6g，反应温度为37℃时，样品非线性化学指纹图谱具有良好重现性和特征性。不同种类的样品具有明显不同特征的指纹图谱；同一产地人参的系统相似度在0.9712~0.9920之间，而不同产地人参的相似度在0.7548~0.9403范围内。利用人参非线性化学指纹图谱的直观特征和系统相似度可分别准确地鉴定人参的真伪和产地。

关键词：人参，非线性化学指纹图谱，鉴别，真伪，产地

Identifying the authenticity and producing area of panax using non-linear chemical fingerprint

BAI Yun-hui[1], ZHANG Tai-ming[2], ZHANG Feng-qing[1,*]
(1.College of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;
2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Samples of panax from 7 producing areas and its fakes as well as other ginsengs were investigated using non-linear chemical fingerprint, and a new method to identify the authenticity and producing area of panax sample was put forward. Nonlinear chemical reactions could took place in the systems consisting of H_2SO_4, $MnSO_4$, CH_3COCH_3, $NaBrO_3$ and components of ginseng samples and the optimal reaction conditions were investigated by adjusting the sample dosage and reaction temperature. The fingerprints of samples of different kinds and producing areas were determined under the optimal conditions, and their system similarities were determined. The results showed that when dosage of detection was 0.6g and the reaction temperature was 37℃, the non-linear chemical fingerprints had good reproducibility and characteristic. The fingerprint characteristics of different ginsengs were obviously different; the system similarities of panax samples from the same producing area were between 0.9712~0.9920, whereas those from different producing areas were 0.7548~0.9403. The authenticity and producing area of panax could be identified accurately by the visual characteristic and system similarity of its non-linear chemical fingerprint, respectively.

Key words: panax; non-linear chemical fingerprint; identification; authenticity; producing area
中图分类号：TS284.1　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002-0306(2015)13-0302-07
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.13.055

人参为五加科植物人参 Panax giseng C.A.Mey.干燥根和根茎。甘，微苦，微温，归脾、肺、心、肾经。大补元气。复脉固脱，补脾益肺，生津止血，安神益智，被誉为“百草之王”。目前，人参产业发展势头迅猛，但人参原料市场混乱。人参市场除正品外，尚有代用品、伪品和混淆品；不同产地的人参，其质量差异也很大。因其缺乏有效质控标准，以假乱真，以次充好的现象屡屡发生，人参饮片市场情况尤其严重，给人参入食及药用市场管理带来极为不利的影响。因此，为保证人参质量，实现其使用安全及有效、质量稳定和可控，科学地对人参真伪和产地快速准确鉴别与评价方法的确定，已成为分析工作者头等重要

收稿日期：2014-09-09
作者简介：白云慧(1989-)，女，在读硕士研究生，研究方向：中药和天然药物鉴别。
* 通讯作者：张凤清(1967-)，女，硕士研究生，研究方向：天然产物提取及保健食品研发。
基金项目：吉林省科技发展计划(20130206045NY)。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

的任务之一。对人参检测一般采用高效液相色谱法[1-2]，如高阳等采用 HPLC 法建立了人参药材指纹图谱[3]。除此之外，对人参成分的检测方法还有反相高效液相色谱法[4-5]、紫外分光光度法[6-7]、红外光谱法[8]和气相色谱法[9]等。这些方法都是分析检测人参中某些化学成分而不是检测人参总体活性，因此，用于快速、准确地鉴别人参真伪和产地尚有一定局限性。非线性化学指纹图谱是一种最近发展起来的全新技术，是一种基于化学振荡和化学湍流等非线性化学反应而产生的技术，它将样品化学或活性成分作为一个整体来检测，反映的是样品的整体信息。张泰铭等利用能产生化学振荡的“$H^+ + BrO_3^{-1} + Ce^{3+} + CH_2(COOH)_2$”体系，通过对样品电化学指纹图谱的原理、特点以及用途等进行了系统的研究，提出了一种经济、简便和有效鉴别和评价样品的电化学指纹图谱[10-11]，而且在整个研究过程中，相应检测仪器的研究开发和这一新技术的理论探索是同步进行的，经历了由原始实验装置到自动制冷制热精密温控一体机的全过程，发明制作了第一台相应指纹图谱检测仪。随着研究不断深入，发现除化学振荡外，化学湍流、化学斑图和化学波等非线性化学反应也可用于样品指纹图谱的测定，而且这些非线性化学反应的基元反应中除了氧化还原反应外，还有中和反应、沉淀反应、络合反应、自由基反应和离子缔合反应等，可测定的体系随时空变化的信号除电化学信号外还有光化学信号。因此，张泰铭等于 2010 年正式提出了“非线性化学指纹图谱”这一完整而准确的概念，以及与非线性化学指纹图谱相匹配的相似度计算方法[12-14]。这为非线性化学指纹图谱的基础理论和应用技术的研究提供了必要条件。非线性化学指纹图谱技术无须复杂耗时的成分提取和纯化处理，具有简便、快捷和稳定的特点。作为一种鉴别样品真伪的切实可行的新方法已开始被广泛采用[15-17]，但将该技术用于人参真伪和药材产地的鉴别还未见文献报道。因此，本文利用非线性化学指纹图谱技术对准确快速鉴别人参真伪和产地的方法进行了探索性研究。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

所用人参和其它样品均从各产地采集购买，经长春中医药大学姜大成教授鉴定；硫酸和丙酮 分析纯，衡阳市凯信化工试剂有限公司；溴酸钠和硫酸锰 分析纯，汕头市西陇化工厂有限公司；水为二次蒸馏水。

MZ-1C 型非线性化学指纹图谱智能检测仪 中南大学研制，湖南尚泰测控科技有限公司生产；AL104 型电子天平 梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；DZ-1BC 型真空干燥箱 天津泰斯特仪器有限公司。

1.2 样品采集处理

在各人参产地，分别有代表性地取 n 棵生长期相同（本实验 n 取 30、生长期为 4 年）的人参，分别称量并记录其恒干重量。每棵人参根据其实际恒干重量按比例在有代表性的部位分取适量并粉碎过筛充分混匀，作为各产地人参的实验样品，用来研究方法的条件；对各产地需平行处理 m 次（本实验取 3 次）以保证每个产地均有 m 个具有代表性和均匀性的实验样品。将各产地每棵人参的剩余部分，又在其有代表性的部位分取适量粉碎过筛后，作为各产地人参的检验样品，用来研究方法的准确度；每个产地都由 n 个人参检验样品组成 1 个检验样品集。

1.3 实验方法

1.3.1 指纹图谱测定 准确加入适量干燥至恒重的样品粉末（过 100 目筛）、25.00mL 硫酸溶液（1.00mol/L）、10.00mL 丙酮溶液（0.800mol/L）、12.00mL 硫酸锰溶液（0.0800mol/L）、10.00mL 蒸馏水于反应器中，盖好带注射孔、铂电极和甘汞电极的反应器盖，控制恒温槽温度为 37℃，850r/min 恒速搅拌，开始采集数据，恒速搅拌 10min 时立即用注射器加入 3.00mL 溴酸钠溶液（0.800mol/L），记录电位 E 随时间 t 变化的 E-t 曲线，直至电位不再随时间变化为止。

1.3.2 方法稳定性 将 1 个同一产地的人参实验样品分取 4 份，分别在 0、6.0、12.0、24.0h 的相对时间后，按“指纹图谱测定”方法检测其指纹图谱，以 4 次检测指纹图谱的参数平均值为参照，计算各非线性化学指纹图谱的系统相似度，以考察方法的稳定性。

1.3.3 方法重现性 将同一产地的 3 个人参实验样品作为供试品，按“指纹图谱测定”方法检测其指纹图谱，以 3 次平行测定的指纹图谱参数平均值为参照，计算各指纹图谱的系统相似度，以考察该方法的重现性。

1.3.4 样品用量对指纹图谱的影响实验 分别取 0.4000、0.6000、0.8000、1.000、1.200、1.400、1.600g 人参样品，按“指纹图谱测定”方法检测其指纹图谱，以考察样品用量对指纹图谱的影响规律。

1.3.5 反应温度对指纹图谱的影响实验 分别在 32.0、37.0、42.0、47.0 和 52.0℃，按“指纹图谱测定”方法测定人参非线性化学指纹图谱，以考察温度对指纹图谱的影响。

1.3.6 样品粒度对指纹图谱的影响实验 分别将人参样品过 50、80、100、120、160、200 目筛，按“指纹图谱测定”方法测定其指纹图谱，以考察粒度对指纹图谱的影响。

1.3.7 搅拌速度对指纹图谱的影响实验 分别以 100、300、550、700、850、1000r/min 的转速，按“指纹图谱测定”方法测定人参指纹图谱，以考察搅拌速率对指纹图谱的影响。

1.4 系统相似度计算及其模式识别方法

指纹图谱的系统相似度计算式[13]为：

$$Q_p = \frac{1}{K + L - n}\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{l_i + m_i - o_i}\sum_{j=1}^{o_i} d_{ij} \cdot \frac{S_{ij}}{B_{ij}} \quad 式(1)$$

分别以各产地人参指纹图谱共有模式特征参数为参照，用 Matlab7.0 自编软件计算各相同产地人参指纹图谱之间的系统相似度，以及不同产地人参指纹图谱之间的相似度。以相同产地人参指纹图谱的最小相似度 Q_{min} 和不同产地人参指纹图谱的最大相

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

似度 Q_{max} 的平均值($Q_{min}+Q_{max}$) /2 为临界值来识别人参产地,即指纹图谱系统相似度 $Q_p \geqslant (Q_{min}+Q_{max})/2$ 的人参属于同一产地,小于($Q_{min}+Q_{max}$) /2 的则不属同一产地。

2 结果与讨论

2.1 方法考察

以靖宇人参 4 次实验的指纹图谱参数平均值为参照,计算得每个指纹图谱的系统相似度分别为 0.9868、09954、0.9896、0.9869,表明方法稳定性很好。

以靖宇人参 3 次平行测定的指纹图谱的参数平均值为参照,计算得每个指纹图谱的系统相似度分别为 0.9797、0.9914、0.9827,表明该方法具有良好重现性,符合测定样品指纹图谱的要求。

2.2 样品用量对人参非线性化学指纹图谱的影响

非线性化学指纹图谱是一种动力学指纹图谱,其特征形状和可量化信息与样品成分的种类及其含量密切相关,故利用指纹图谱既可以鉴定成分种类有差异的不同样品,又可以鉴别其成分含量不同的同种样品的产地。如通化人参用量对指纹图谱的影响见图 1A。实验结果表明,检测用量不同,在相同反应体系中样品活性成分的浓度不同,指纹图谱会发生相应的变化。如在 0.2g~1.0g 范围内,随着样品用量的增加,指纹图谱的诱导时间、振荡周期、振荡寿命也随之越来越短,并且诱导时间($t_{诱导}$) 与样品用量(m) 在 0.6g~1.0g 范围内成线性关系,其回归方程为 $t_{诱导}=-7219x+8321.5$,相关系数 $R^2=0.9985$。实验表明,当样品用量小于 0.2g 时,溶液中来自样品的反应底物的浓度太低[12-13],还不足以产生非线性化学反应; 当用量大于 1.6g 时,虽然溶液中来自样品的反应底物浓度相应变高,但其它人工加入的底物如 $MnSO_4$ 和 $NaBrO_3$ 等的浓度不变,而随样品加入的通过其化学和物理性质来影响或干扰非线性化学反应的其它共存物质的浓度却增大到明显地抑制溶液中发生的非线性化学反应。随着样品用量进一步加大,最终将完全抑制非线性化学反应的发生。这两种情况都无法测得样品的指纹图谱。在鉴别人参时,选择指纹图谱测定条件的原则是: 测得的指纹图谱直观特征明显、信息量丰富、参数容易确定和测定时间较短。本实验选择 0.6000g 作为样品用量。

2.3 反应温度对人参非线性化学指纹图谱的影响

反应温度对指纹图谱有很大影响,如图 1B 所示。结果表明,指纹图谱信息参数随反应温度而规律性地变化。升高温度会使反应体系中活化分子数增多,有效碰撞几率变大,反应速率加快,表现为指纹图谱中诱导时间、波动周期和波动寿命变短。如反应温度在 32℃ 时,反应速度过慢,导致诱导时间、波动周期和寿命很长并有拖尾现象,而当反应温度在 52℃时,反应速度过快,相应指纹图谱的诱导时间、波动周期和寿命很短。指纹图谱诱导时间与温度(T) 有很好的函数关系,在研究的温度范围内,$t_{诱导}=-0.7957T^3+120.49T^2-6130.1T+105876$,$R^2=0.9999$。根据指纹图谱测定条件的选择原则,本实验选择 37℃ 为反应温度。

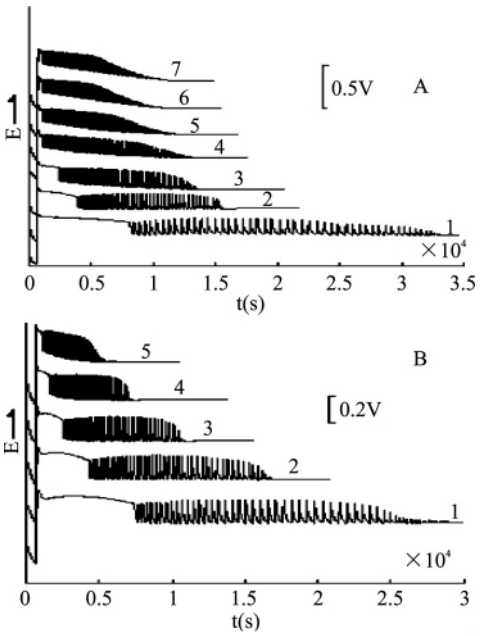

图 1 人参样品(通化) 用量和反应温度对非线性化学指纹图谱的影响

Fig.1 Effect of panax sample(Tonghua) dosage(left) and reaction temperature(right) on non-linear chemical fingerprint

注: A: 1-0.400g; 2-0.600g; 3-0.800g; 4-1.000g; 5-1.200g; 6-1.400g; 7-1.600g; B(0.600g) : 1-32.0℃; 2-37.0℃; 3-42.0℃; 4-47.0℃; 5-52.0℃。

A-样品用量的影响; B-反应温度的影响。

2.4 样品粒度和搅拌速率对人参非线性化学指纹图谱的影响

人参样品粒度对指纹图谱的形状和参数也有一定影响。欲获得重现性好的指纹图谱,样品粒度也是须严格控制的重要检测条件。实验结果表明,当粒度≥100 目,指纹图谱重现性很好。选用样品粒度为 100 目。

搅拌有利于样本浸出成分扩散,提高样本成分浸出速率; 此外,在温度和样本成分活度一定时,精确的搅拌速率对控制非线性化学反应的反应物或反应中间体粒子之间的碰撞速率起着重要作用。因此,搅拌速率对指纹图谱的重现性也有一定的影响。结果表明,当搅拌速率 >300r/min 时,人参指纹图谱的稳定性很好。选用搅拌速率为 850r/min。

2.5 人参非线性化学指纹图谱的特征性和重现性

参非线性化学指纹图谱具有很好的特征性,见图 2。只要是同种药材,无论来自什么产地,其指纹图谱均具有共同的形状特征,即作为其指纹图谱的 E-t曲线的变化规律相似,见图 2G。而对于不同种类的药材,即使产于同一地区,其指纹图谱的特征形状也明显不同,见图 2A~图 2F。可见人参非线性化学指纹图谱具有很好的特征性。不同种类药材指纹图谱直观特征上明显的差异,为药材真伪和品种鉴别提供了极大方便。

在一定条件下,各种样品指纹图谱均有很好的重现性。如按“1.3.1 指纹图谱测定”方法,对各产地

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

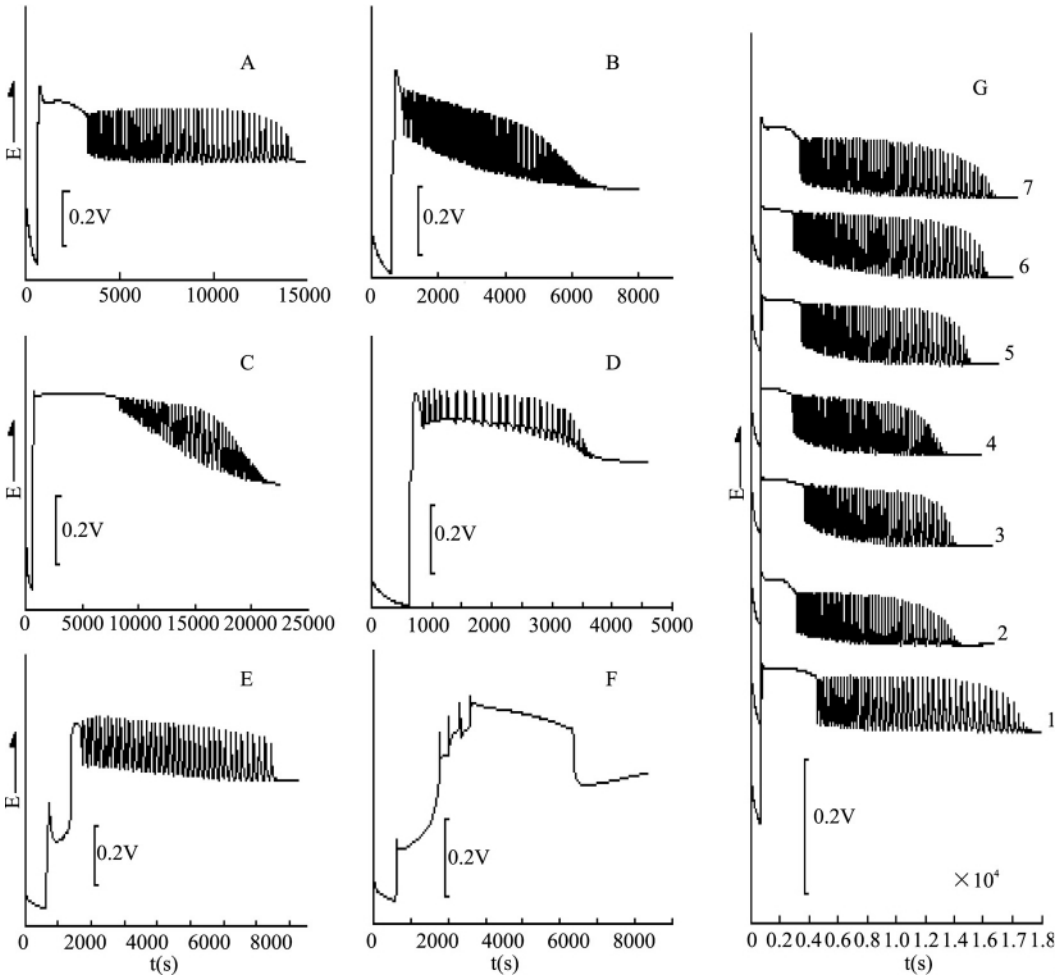

图2 汪清人参和其它不同参类的指纹图谱(A~F),以及不同产地人参指纹图谱的共同特征与参数差异(G)

Fig.2 The characteristic differences between the fingerprints of panax and its common counterfeits as well as other ginsengs(a(f), and the common feature as well as parametric difference of the fingerprints of panax samples from different producing areas(g)

注:A-汪清人参;B-桔梗;C-北沙参;D-南沙参,E-丹参;F-拳参;G-不同产地人参;1-通化;2-抚松;3-长白;4-靖宇;5-汪清;6-临江;7-安图。

人参样品均平行测定了3次,得其非线性化学指纹图谱均有很好的重现性。如通化、抚松、长白、靖宇、汪清和安图6个产地人参的指纹图谱重现性见图3。由图可见,同一来源的人参因化学成分及其含量相同,在相同条件下测得的非线性化学指纹图谱的形状特征非常稳定,满足分析鉴别用指纹图谱的必要条件。

2.6 人参非线性化学指纹图谱的基本信息

人参非线性化学指纹图谱含有丰富的特征参数和直观特征信息[13]。特征参数有峰谷电位(E_{can})、峰谷时间(t_{can})、峰顶电位(E_{pet})、峰顶时间(t_{pet})、诱导时间(t_{ind})、起波电位(E_{uns})、停波电位(E_{une})、平衡电位(E_{equ})、平衡时间(t_{equ})、波动幅度(ΔE_{und})、最大波幅(ΔE_{max})、波动寿命(t_{und})、波动周期(τ_{und})和波数(n_{wav})等;直观特征有诱导曲线、波动曲线、停波曲线、周期波形和部分平衡曲线等(图4)。三次平行测定的各产地人参指纹图谱特征参数平均值列于表1,作为人参指纹图谱共有模式特征参数,可参照其计算指纹图谱系统相似度。

2.7 人参非线性化学指纹图谱的系统相似度

常用模式识别方法可分为两大类,即聚类和系数模式识别法。前者主要通过计算机应用数学方法提取指纹图谱的隐含特征以获得直观模式,最后供人眼观察判断样品的真伪或种类,如CA和PCA等方法;后者主要通过样品指纹图谱的距离系数或相似系数(即相似度)来定量描述样品指纹图谱之间相似的程度,如马氏距离、欧氏距离、相关系数、夹角余弦等。据文献[13]介绍,作为一种新的定量描述指纹图谱相似程度,特别适用于非线性化学指纹图谱模式识别的系统相似度,在评价非线性化学指纹图谱的相似度时,相较于其它相似度系数,系统相似度具有明显优势。本文分别以表1中各产地人参指纹图谱共有模式特征参数为参照,按式(1)计算了各地人参非线性化学指纹图谱的系统相似度,结果见表2。表2中数据说明,同一产地人参非线性化学指纹图谱的系统相似度很高,均≥97.12%;而不同产地人参指纹图谱之间的系统相似度普遍偏低,均≤94.03%。可见是否同一产地人参非线性化学指纹图谱的差异十分明显,这为利用系统相似度模式识别来确定人参产地提供了极大方便。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

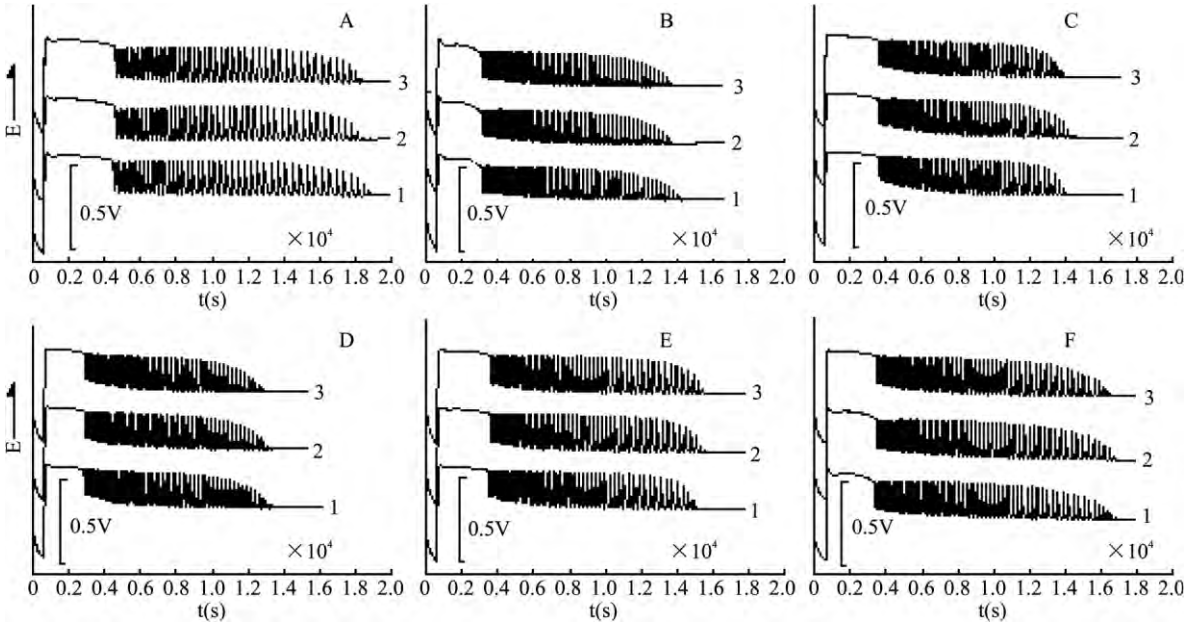

图3　不同产地人参非线性化学指纹图谱的重现性

Fig.3　Reproducibility of non-linear chemical fingerprint of panax from different producing areas

注: A-**通化人参;** B-**抚松人参;** C-**长白人参;** D-**靖宇人参;** E-**汪清人参;** F-**安图人参。**

表1　7种产地人参非线性化学指纹图谱的特征参数平均值*

Table 1　The averages values of characteristic parameters in non-linear chemical fingerprints of panax samples from 7 producing areas*

产地	参数												
	t_{ind} (s)	E_{uns} (V)	E_{une} (V)	t_{une} (s)	E_{equ} (V)	t_{equ} (s)	ΔE_{max} (V)	t_{und} (s)	n_{wav}	E_{can} (V)	t_{can} (s)	E_{pet} (V)	t_{pet} (s)
安图	3504	0.903	0.837	16438	0.838	17038	0.204	12934	65	0.589	598	1.094	703
抚松	3209	0.906	0.851	13883	0.852	14483	0.185	10674	64	0.551	601	1.121	703
靖宇	3047	0.9961	0.890	12824	0.890	13483	0.194	9775	85	0.595	600	1.139	722
临江	2978	0.980	0.810	15719	0.811	16519	0.213	12741	65	0.598	600	1.134	705
通化	4668	0.897	0.876	18463	0.876	19063	0.202	13795	48	0.535	600	1.129	749
汪清	3593	0.940	0.881	14930	0.882	15530	0.208	11339	78	0.572	600	1.140	741
长白	3655	0.973	0.893	13726	0.893	14327	0.190	10071	55	0.599	600	1.142	757

注:* **限于篇幅,波动周期及波动幅度因其特征参数较多,从略;诱导时间** t_{ind} **和峰顶时间** t_{pet} **均包含** 600s **峰谷时间。**

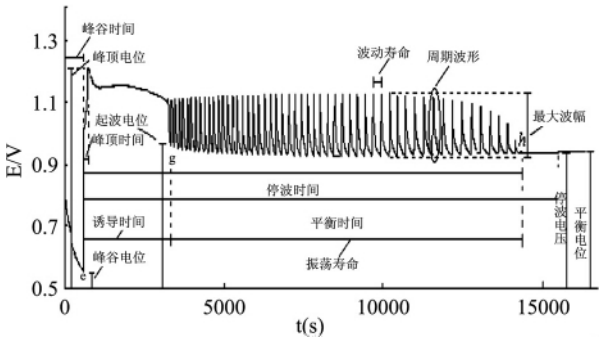

图4　汪清人参非线性化学指纹图谱的基本特征参数和直观特征信息

Fig.4　Basic characteristic parameters and visual characteristic information of Wangqing Panax non-linear chemical fingerprint

注: e~g: **诱导曲线;** g~h: **波动曲线;**
e: **非线性化学反应始点;** h: **非线性化学反应终点。**

2.8　非线性化学指纹图谱与色谱及光谱指纹图谱的比较

非线性化学指纹图谱技术作为一种全新的方法,与其它同类指纹图谱技术比较具有如下特点:

与光谱或色谱指纹图谱不同,非线性化学指纹图谱无须进行波谱或时间区域选择,记录了整个非线性化学反应(如图4中从e点到h点对应时间内的化学反应)过程中反应体系的电位E随时间t的变化,是一种真正意义上的全谱。

光谱或色谱记录的信息与化学反应无关或不直接相关,是样品成分处在化学稳态的信息,而非线性化学指纹图谱的信息与化学反应过程中各基元反应直接相关,是一种真正意义上的化学动力学指纹图谱,如图4所示。

因测定前必须进行样品成分的提取和纯化,色谱记录的实际上是样品部分成分的信息,而且操作烦琐,人为误差可能性大;非线性化学指纹图谱因在

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表2 分别参照每个产地的人参指纹图谱共有模式特征参数值计算得到的人参指纹图谱系统相似度#

Table 2 System similarities obtained by taking characteristic parameters of mutual mode of non-linear chemical fingerprints of panax from each producing area as reference criterion, respectively#

样品##	a 共有模式	b 共有模式	c 共有模式	d 共有模式	e 共有模式	f 共有模式	g 共有模式
	0.9801	0.7868	0.7866	0.7625	0.8407	0.8248	0.8604
a	0.9809	0.7836	0.7830	0.7548	0.8409	0.8292	0.8673
	0.9813	0.8059	0.8049	0.7767	0.8508	0.8508	0.8898
	0.7960	0.9868	0.9139	0.9146	0.8973	0.8523	0.8703
b	0.7846	0.9820	0.9118	0.9339	0.8735	0.8374	0.8597
	0.8114	0.9853	0.9111	0.9019	0.8921	0.8573	0.8804
	0.7649	0.9025	0.9775	0.9243	0.9166	0.8810	0.8681
c	0.7618	0.9116	0.9789	0.9318	0.9389	0.8802	0.8735
	0.7672	0.9023	0.9718	0.9278	0.8879	0.8440	0.8361
	0.7649	0.9197	0.9403	0.9797	0.8783	0.8442	0.8376
d	0.7618	0.9206	0.9386	0.9914	0.8746	0.8389	0.8350
	0.7672	0.9166	0.9401	0.9827	0.8821	0.8425	0.8392
	0.8378	0.8921	0.9297	0.8943	0.9807	0.9111	0.9126
e	0.8547	0.8849	0.9012	0.8690	0.9880	0.9126	0.9197
	0.8516	0.8821	0.9058	0.8722	0.9920	0.9130	0.9197
	0.8468	0.8567	0.8817	0.8564	0.9249	0.9795	0.9343
f	0.8361	0.8645	0.8962	0.8683	0.9397	0.9722	0.9380
	0.8586	0.8387	0.8656	0.8392	0.9120	0.9734	0.9337
	0.8694	0.8597	0.8477	0.8259	0.8978	0.9401	0.9712
g	0.8684	0.8554	0.8514	0.8306	0.9151	0.9384	0.9855
	0.8705	0.8707	0.8749	0.8529	0.9393	0.9312	0.9759

注: #: 因篇幅限制,每个产地样品只列出三个数据; ##: a-通化人参; b-抚松人参; c-长白人参; d-靖宇人参; e-汪清人参; f-临江人参; g-安图人参。

测定前无须对样品进行提纯预处理,其反映的是样品各种成分对非线性化学反应不同程度影响的整体物理化学信息[12-13],而且操作简便,人为误差可能性小。

非线性化学指纹图谱是一种化学动力学指纹图谱,与样品成分的种类及其含量密切相关。不同样品的成分种类或含量不同,故非线性化学指纹图谱具有很好的直观特征(图2)。因此,在采用非线性化学指纹图谱进行样品种类鉴别时,一般无须模式识别,这也是相对与光谱和色谱的优点之一。

薄层色谱的信息过于简单,用于多种样品同时鉴别时,难免表现出局限性; 样品的柱色谱信息量丰富,但其优势在于具体成分的定量分析,对不同产地的同种样品指纹图谱而言,在很多情况下难以找到一个共同的直观特征,必须借助模式识别方法提取其隐含特征后才能进行真伪判别,而且误判率较高; 光谱信息量一般较丰富,用于样品真伪或品种鉴别时,虽然判别准确率较高,但往往要通过模式识别来判断相应光谱之间存在的差异; 非线性化学指纹图谱不仅特征性较强,而且对于不同产地的同种样品,其指纹图谱也表现出一个共同的直观特征(图2G),用于样品的种类或真伪鉴别非常方便。

由于以上特点,非线性化学指纹图谱不仅可与光谱或色谱指纹图谱优势互补,而且还具有用目前其它方法都难以替代的作用。

2.9 方法应用

2.9.1 鉴别人参真伪 不同产地同种药材非线性化学指纹图谱具有相似的直观特征,而不同药材指纹图谱的直观特征差异却很大(图2),故一般无须模式识别就可直接根据其形状特征来鉴别样品的真伪或种类。即无论哪个产地的样品,只要将其非线性化学指纹图谱与数据库中相同条件下测定的标样指纹图谱一比较,就可快速确定其是某种药材。由图2可知,从形状特征上看,无论是桔梗或北沙参等常见人参伪品,还是其它的参类,其非线性化学指纹图谱均与真正的人参迥然不同。本实验测定了作为检验样品的通化、抚松、长白、靖宇、汪清、临江和安图人参的非线性化学指纹图谱(图2G),将其直观特征形状与相同条件下测定的标准图谱(图2A(汪清人参))一比较,就可快速方便地确定这7个样品都是人参而非其它药材,就像人们确定某种新鲜水果的名称那样容易。尽管同种水果每一个体的大小和形状可能有些变化,但它们都具有其它种类水果均不具备的共同直观特征,凭借这种共同的特征来确定水果的名称不仅容易,而且很难出错。

2.9.2 确定人参产地 由于生长环境的差异,不同产地人参主要化学成分或活性成分的含量有不同程度的差异,尽管因成分种类基本相同,其指纹图谱表现出相似的形状或共同的特征,使之明显区别于其它种类药材的指纹图谱,但不同产地人参指纹图谱

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

中能体现样品成分整体含量差别的特征参数值仍有相应差别。因此，可利用这些指纹图谱特征参数计算其系统相似度，并利用系统相似度模式识别方法来确定人参产地。本实验对7个已知产地人参的检验样品，测定其非线性化学指纹图谱（图2G），然后分别以各产地人参指纹图谱共有模式特征参数（见表1）为参照，计算了各地人参指纹图谱的系统相似度（见表2）。由表2数据可见，同一产地人参非线性化学指纹图谱之间的系统相似度很高，均≥97.12%；而不同产地人参指纹图谱的系统相似度普遍偏低，均≤94.03%，即是否同一产地人参非线性化学指纹图谱的系统相似度差异十分明显，这为利用系统相似度模式识别来确定人参产地提了极大方便。根据统计学原理，取这两种极限相似度系数的平均值95.58%作为系统相似度模式识别的判据，即人参样品指纹图谱特征参数与数据库中已知产地的标准图谱共有模式特征参数匹配的系统相似度≥95.58%时，样品与参照标准属同一产地，否则就不是同一产地。按此方法，将样品指纹图谱特征参数依次与各已知产地人参指纹图谱共有模式特征参数匹配，求出系统相似系数进行判断，直至确定该样品人参的产地。检验结果及其准确度见表3，利用系统相似度鉴别人参产地的平均准确度达到96.7%。

表3　利用系统相似度模式鉴别人参产地的结果及其准确度

Table 3　Results and their accuracy to identify panax producing areas by system similarity pattern

人参产地	样品集中样品数	鉴别准确个数	鉴别准确度（%）	平均鉴别准确度（%）
通化	30	28	93.3	
抚松	30	29	96.7	
长白	30	29	96.7	
靖宇	30	30	100	96.7
汪清	30	28	93.3	
临江	30	30	100	
安图	30	29	96.7	

3　结论

非线性化学指纹图谱反映了整个非线性化学反应过程的动力学信息，是一种真正意义上的化学动力学全谱，其特征信息与样品成分的种类及其含量紧密相关，故具有很好的直观特征和重现性。与光谱和色谱指纹图谱相比，非线性化学指纹图谱具有明显的特点，不仅可与这两种指纹图谱优势互补，而且还具有目前其它方法难以替代的作用。不同种类药材非线性化学指纹图谱之间的高度直观特征差异，可直接用来准确鉴别人参的真伪。尽管不同产地人参非线性化学指纹图谱之间具有共同的直观特征，使之能明显区别于其它药材的指纹图谱，但不同产地人参同种化学成分含量的差异，也会引起其指纹图谱特征参数的变化，因此，基于这种指纹图谱特征参数的系统相似度模式识别可用来鉴别人参的产地，并具有很高的准确度。该技术无须复杂耗时的样品成分提取和纯化预处理、简便、快捷和稳定，是一种鉴别人参的真伪和产地的切实可行的新方法。

参考文献

[1] 李好枝.HPLC法鉴别西洋参和人参[J].沈阳药科大学学报，1997，14(2)：124-125.

[2] 赵亮，吕磊.高效液相色谱法快速测定人参中8种主要皂苷类成分的含量[J].第二军医大学学报，2008，29(12)：1507-1510.

[3] 高阳，袁永越.人参药材色谱指纹图谱分析方法研究[J].中成药，2006，28(4)：473-477.

[4] 张萍，张南平.人参皂苷类成分的化学成分[J].药物分析杂志，2004，24(3)：229-237.

[5] 肖新月.不同生长年限的人参中8种主要皂苷成分的分析研究[J].药物分析杂志，2004，24(3)：238-244.

[6] 齐滨，刘莉.人参、西洋参和红参中糖类含量的比较研究[J].中国药房，2013，24(7)：616-618.

[7] 王丹，吕永磊.人参多糖含量测定方法研究[J].中华中医药杂志，2011，26(4)：774-776.

[8] 李家旺.用傅里叶变换红外光谱法研究核辐射对人参粉成分的影响[J].光散射学报，2011，23(1)：83-89.

[9] 朱萱萱.气相色谱法测定人参中残留有机氯农药的含量[J].中国药学杂志，1997，32(8)：484-486.

[10] Zhang T M，Liang Y Z，Yuan B，et al. Determining method and conditional factors of electrochemical fingerprint of Chinese traditional medicine[J].Chinese Science Bulletin，2007，52(16)：2190-2202.

[11] Zhang T M，Liang Y Z，Yuan B，et al. Principle，traits and functions of electrochemical fingerprint for distinguishing and evaluating Chinese traditional medicine[J]. Chinese Science Bulletin，2007，52：2753-2765.

[12] Zhang T M，Zhao Z，Fang X Q，et al. Determining method，conditional factors，traits and applications of non-linear chemistry fingerprint by using dissipative components in samples[J]. Science China Chemistry，2012，55：285-303.

[13] Zhang，T M，Zhao Z，Fang X Q，et al.Principle of non-linear chemistry fingerprint by using dissipative components in samples and calculation - and - evaluation of non - linear chemical fingerprint similarity[J]. Science China Chemistry，2012，55：304-322.

[14] Fang X Q，Zhang T M，Zhao Z，et al. Application of non-linear chemical fingerprinting to identification，evaluation and clinical use of Glycyrrhiza[J]. Chinese Science Bulletin，2010，55：2937-2944.

[15] 张娟，钟俊辉，王志沛，等.利用非线性化学指纹图谱法测定啤酒中乙醇含量[J].分析化学，2014，42：559-564.

[16] 张海珍，肖长龙，杨学华，等.非线性化学指纹图谱在蜂蜜质量评价中的应用[J].食品研究与开发，2012，33(4)：194-197.

[17] 杨代明，方宣启，冯敏，等.食醋非线性化学指纹图谱掺伪鉴别原理的研究[J].食品和机械，2012，28(1)：86-92.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net