

基于元素指纹的白术产地溯源及其与土壤的相关性研究

王小芝^a 陈瑶^{*,a,b} 吴海龙^a 王童^a 杨健^c 付海燕^d
杨小龙^d 李旭富^e 丁玉洁^{*,a} 俞汝勤^a

(^a 化学生物传感与计量学国家重点实验室 湖南大学化学化工学院 长沙 410082)

(^b 湖南工业大学 生命科学与化学学院 株洲 412007)

(^c 中国中医科学院道地药材国家重点实验室培育基地 国家中药资源中心 北京 100700)

(^d 中南民族大学 药学院 武汉 430074)

(^e 北京同仁堂平江白术有限公司 平江 414500)

摘要 本研究主要采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)等手段测定 5 个产地白术 41 种矿质元素含量和土壤 41 种化学成分指标, 结合聚类分析法、偏最小二乘判别分析(PLS-DA)法和 Pearson 相关性分析研究了不同产区白术矿质元素特征以及不同产区土壤因子的差异, 并对它们的相关性进行了探讨. 结果表明, 采用无监督的聚类分析和有监督的 PLS-DA 均能正确判别不同产地的白术和土壤, 其中稀土元素在浙江白术与土壤间呈正相关. 另外, Li、V、Mn、Co、Cu、Rb、Cd、Cs、Ba 等微量元素是白术产地溯源的关键因素. 研究发现在白术生产实践中可以通过适量控制种植地的土壤湿度、增施特定肥料等措施调控白术矿质元素含量. 本研究将为解释道地白术的品质形成机制, 保证白术药效质量的有效性提供一定帮助.

关键词 白术; 土壤因子; 矿质元素; 定量分析; 产地溯源; 相关性分析

Study on the Origin Traceability of *Atractylodes macrocephala* Koidz. and Its Correlation with Soil Based on Mineral Elements

Wang, Xiaozhi^a Chen, Yao^{*,a,b} Wu, Hailong^a Wang, Tong^a Yang, Jian^c Fu, Haiyan^d
Yang, Xiaolong^d Li, Xufu^e Ding, Yujie^{*,a} Yu, Ruqin^a

(^a State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

(^b College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

(^c National Resource Center for Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, State Key Laboratory Breeding Base of Dao-di Herbs, Beijing 100700, China)

(^d School of Pharmaceutical Sciences, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

(^e Beijing Tongrentang Pingjiang *Atractylodes macrocephala* Koidz Co., Ltd, Pingjiang 414500, China)

Abstract We explored the characteristics of mineral elements of *Atractylodes macrocephala* Koidz. (AMK) in different producing areas and their correlation with soil factors, which is expected to provide some guidance for the artificial cultivation of AMK. The test solutions of AMK and soil were prepared by digestions, AMK digested with HNO₃, while soil using mixed acid such as HClO₄ + H₂SO₄ + HF + HNO₃. In this study, the content of 41 mineral elements in AMK and 41 chemical composition indexes in soil from 5 regions in China were mainly determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Among them, the chemical composition of Na₂O, MgO, Al₂O₃, K₂O, CaO, TFe₂O₃, Ba, Cr, Mn, Ni, Sr, V in soil were measured by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), and As, Se were detected by atomic fluorescence spectrometry (AFS). In addition, one-way analysis of variance (ANOVA) was used to analyze the difference of mineral element content in different regions, cluster analysis and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) were used for pattern recognition, Pearson correlation analysis was applied to discuss the relationship between multi-element in AMK and soil factors. The results show that both the unsupervised cluster analysis and the supervised PLS-DA can correctly distinguish AMK and soil from different habitats. The content of rare earth elements in AMK in Zhejiang Province is positively correlated with the content of rare earth elements in soil, which also affected by other mineral elements in the soil. Besides, trace elements like Li, V, Mn, Co, Cu, Rb, Cd, Cs, Ba can be regarded as the key factors for traceability of AMK. K₂O, CaO, Na₂O, MgO, Sr, Mn, Co, Cr, Se, Ni, Cd can be used as the basis for soil discrimination.

* E-mail: chenyaoy717@hnu.edu.cn, 32133066@qq.com

Received September 27, 2021; published December 28, 2021.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Key R&D Program of China (No. 2020YFC1712700) and Scientific Research Project of the Education Department of Hunan Province (No. 19C0554).

项目受国家重点研发计划(No. 2020YFC1712700)和湖南省教育厅科学研究项目(No. 19C0554)资助。

Mineral elements can be regulated by appropriate control of soil moisture and application of specific fertilizer in the production practice of AMK. Moreover, soil is an important factor for the formation of genuine medicinal materials. Rare earth elements in the soil can promote the absorption of Mn, Zn and other trace elements in AMK. This study will provide some help and references to explain the formation mechanism of genuine AMK and ensure its efficacy and quality.

Keywords *Attractylodes macrocephala* Koidz.; soil factors; mineral elements; quantitative analysis; geographic origin; correlation analysis

1 引言

白术(*Attractylodes macrocephala* Koidz.)为菊科植物白术的干燥根茎,是我国有名的中药材,常种植在温带和亚热带地区^[1].传统中药学上,白术具有健脾益气、安胎止汗等功效^[2],现代研究表明,白术还具有抗炎、抗氧化、抗菌、抗癌等作用^[3-5].在中国,超过14个省200多个乡镇种植白术,其主产于浙江、湖南、安徽等地^[1].浙江磐安、天台和新昌等地为白术道地产区(标准编号T/CACM 1020.7-2019),所产白术称为“浙白术”,属于道地药材,于清朝时期发展栽培.现代社会人们对健康的关注度越来越高,白术因具有较高的营养和医疗价值而被广泛使用,国内对白术的需求量也越来越大.道地白术一直被公认为是质量最好的白术,其价格也较其他产区白术昂贵.随着市场需求的扩大,道地白术因其价格昂贵常被不法商家作为掺假的主要目标.为了保护消费者权益,打击市场欺诈行为,急需开发一种准确有效的方法对白术进行产地溯源.

白术质量与其生长环境有关,受气候条件、耕作方式、地理位置和土壤等因素的影响,其中土壤是中药材形成道地性的重要原因^[6].药材质量与土壤所含化学成分有一定关系,植物化学成分的变化可能还受降水量、气温、光照时间、海拔等因素的影响^[7].不同产区白术矿质元素含量具有一定差异,这为产地溯源提供了基础.研究表明,元素指纹分析结合化学计量学方法能对不同产地白术进行溯源^[8].目前,已有多篇文献报道了土壤与农作物、中药材中化学成分的相关性,如Zhao等^[7,9]报道了茶叶与种植土壤中矿质元素的关系,以及不同品种、地理来源、采收季节对矿质元素的影响;Liu等^[10]研究了不同地区、基因、收获年份的小麦中矿质元素的差异;Li等^[11]通过测定茶叶和土壤中矿质元素的含量,实现茶叶产地的鉴定;贺媛媛等^[12]研究了粉葛与对应土壤中矿质元素的相关性,梁卫青等^[6]分析了前胡有效成分含量与土壤因子(如全钾、pH值、有效磷等)的关系.笔者通过文献查阅,尚未见土壤化学成分含量与白术矿质元素含量关系的研究,白术矿质元素含量与土壤化学成分的关系值得探讨,其可为解析道地白术的品质形成机制以及为白术的合理种植提供一定的理论指导.

市售白术由于外观相似,普通消费者很难区分它们的质量及产地,购买时易受不良商家的欺诈.故本研究主要开展以下工作:(1)基于矿质元素差别对5个不同产地白术进行产地溯源研究,讨论不同产地白术的主要差

异矿质元素;(2)分析不同产区白术矿质元素含量与土壤因子的相关性,讨论白术矿质元素的影响因素.本研究主要采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)等手段测定了白术和土壤化学成分含量,应用单因素方差分析(one-way ANOVA)和最小显著差法(least-significant difference, LSD)多重比较分析不同地域矿质元素含量的差异.基于层次聚类分析和偏最小二乘判别分析(Partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)对样品进行分类.通过变量重要性投影(variable importance in projection, VIP)筛选重要性变量($VIP > 1$, $p < 0.05$),与各个地区的差异显著元素进行对比,讨论影响不同产地白术判别的主要因素.通过Pearson相关性分析讨论不同地区白术矿质元素含量与土壤化学成分的关系,探究白术矿质元素特征与土壤因子的响应规律,以期寻求白术矿质元素含量差异的关键土壤因子.

2 结果与讨论

2.1 不同产地白术矿质元素含量特征分析

植物中矿质元素据其含量一般分为常量元素和微量元素,稀土元素属于微量元素,有轻稀土、重稀土之分.K、Ca、Na、Mg、Al、Fe属于常量元素,Li、Be、Sc、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Rb、Sr、Y、Cd、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Tl属于微量元素,其中La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu属轻稀土元素,Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Y属重稀土元素.

由表1可知,亳州白术中Na,平江白术中Li、Cu、Cs,磐安白术中Ge、Sr、Y、Ba、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu,天台白术中V、Co、Cd与其他四个地区有显著性差异(单因素方差分析, $p < 0.05$).Mn在5个地区的含量差异显著,Be、Mg、Zn、Ga、Se、Rb、Cd、La、Ce、Tl等元素在亳州、平江、磐安之间差异显著($p < 0.05$),Co、Cd在磐安、天台、新昌之间差异显著($p < 0.05$),磐安白术的Ba含量是其他地区的18~82倍.5个产地的白术总矿质元素含量明显不同(见支持信息,表S1),含量由低到高顺序为:新昌(1.27×10^4 mg/kg),天台(1.55×10^4 mg/kg),亳州(1.89×10^4 mg/kg),平江(2.04×10^4 mg/kg),磐安(2.16×10^4 mg/kg).微量元素总含量磐安最高,亳州最低,平江、天台和新昌白术中微量元素相差不大;常量元素总含量在平江、新昌地区分别为最高、最低.浙江磐安所含轻稀

表1 5个不同产地白术41种矿质元素含量(mg/kg)

Table 1 Contents of forty-one mineral elements of *Atractylodes macrocephala* Koidz. samples in five regions (mg/kg)

元素 Elements	产地 Origins				
	亳州 Bozhou	平江 Pingjiang	磐安 Panan	天台 Tiantai	新昌 Xinchang
Li**	9.21×10 ⁻¹ ±5.62×10 ⁻¹ a	2.44±1.81 b	2.54×10 ⁻¹ ±1.06×10 ⁻¹ a	2.97×10 ⁻¹ ±2.12×10 ⁻¹ a	4.51×10 ⁻² ±2.69×10 ⁻² a
Be**	2.96×10 ⁻² ±1.86×10 ⁻² a	8.61×10 ⁻² ±4.18×10 ⁻² b	3.36×10 ⁻¹ ±1.21×10 ⁻¹ c	3.17×10 ⁻² ±9.55×10 ⁻³ a	1.58×10 ⁻² ±3.41×10 ⁻³ a
Na**	2.50×10 ² ±1.01×10 ² a	1.42×10 ² ±1.16×10 ² b	1.23×10 ² ±7.38×10 b	1.57×10 ² ±8.04×10 b	9.67×10±3.25×10 b
Mg**	1.10×10 ³ ±2.44×10 ² a	9.07×10 ² ±2.58×10 ² b	6.50×10 ² ±1.39×10 ² c	1.00×10 ³ ±3.13×10 ² abd	8.09×10 ² ±1.87×10 ² bcd
Al**	7.47×10 ² ±4.65×10 ² a	1.34×10 ³ ±1.23×10 ³ b	1.66×10 ³ ±1.06×10 ³ b	7.18×10 ² ±5.24×10 ² a	3.24×10 ² ±6.17×10 a
K*	1.11×10 ⁴ ±2.06×10 ³ ab	1.19×10 ⁴ ±3.27×10 ³ a	1.17×10 ⁴ ±3.28×10 ³ a	9.55×10 ³ ±2.67×10 ³ b	8.86×10 ³ ±2.12×10 ³ b
Ca**	4.99×10 ³ ±9.71×10 ² a	4.99×10 ³ ±1.52×10 ³ a	4.66×10 ³ ±1.85×10 ³ a	2.83×10 ³ ±1.01×10 ³ b	2.06×10 ³ ±6.88×10 ² b
Sc*	2.45×10 ⁻¹ ±1.48×10 ⁻¹ a	1.68×10 ⁻¹ ±1.63×10 ⁻¹ b	1.73×10 ⁻¹ ±9.06×10 ⁻² ab	1.85×10 ⁻¹ ±1.27×10 ⁻¹ a	3.58×10 ⁻² ±6.28×10 ⁻³ b
V**	1.66±8.61×10 ⁻¹ a	1.44±1.57 ab	8.79×10 ⁻¹ ±4.27×10 ⁻¹ bd	2.40±1.83 c	2.01×10 ⁻¹ ±1.99×10 ⁻² d
Cr ^N	2.35±1.58 ab	3.05±2.40 a	2.19±5.72×10 ⁻¹ ab	3.01±1.77 a	8.74×10 ⁻¹ ±3.53×10 ⁻¹ b
Mn**	2.63×10±1.01×10 a	6.27×10±1.89×10 b	3.11×10 ² ±8.00×10 c	9.12×10±5.30×10 d	1.65×10 ² ±5.92×10 e
Fe ^N	6.19×10 ² ±3.79×10 ² ab	7.04×10 ² ±7.80×10 ² a	5.28×10 ² ±3.04×10 ² ab	8.63×10 ² ±6.96×10 ² a	9.39×10±2.69×10 b
Co**	3.50×10 ⁻¹ ±1.87×10 ⁻¹ a	4.45×10 ⁻¹ ±3.11×10 ⁻¹ a	8.04×10 ⁻¹ ±4.63×10 ⁻¹ b	1.95±1.51 c	8.29×10 ⁻² ±1.31×10 ⁻² a
Ni**	4.96±3.53 a	2.60×10±2.31×10 c	1.95×10±1.03×10 c	1.74×10±1.05×10 bc	3.45±1.00 ab
Cu**	1.76×10±6.37 a	6.62×10±6.75×10 b	3.22×10±2.64×10 a	3.05×10±2.06×10 a	2.16×10±8.49 a
Zn**	3.59×10±8.25 a	7.96×10±1.92×10 bd	1.43×10 ² ±1.10×10 ² c	7.60×10±3.02×10 bd	1.05×10 ² ±1.90×10 bcd
Ga**	3.07×10 ⁻¹ ±1.90×10 ⁻¹ a	4.62×10 ⁻¹ ±3.72×10 ⁻¹ b	8.87×10 ⁻¹ ±3.91×10 ⁻¹ c	2.70×10 ⁻¹ ±1.82×10 ⁻¹ a	1.06×10 ⁻¹ ±1.98×10 ⁻² a
Ge**	4.17×10 ⁻² ±2.12×10 ⁻² a	6.74×10 ⁻² ±3.85×10 ⁻² a	4.40×10 ⁻¹ ±2.18×10 ⁻¹ b	4.40×10 ⁻² ±1.87×10 ⁻² a	2.16×10 ⁻² ±4.59×10 ⁻³ a
As**	3.69×10 ⁻¹ ±2.30×10 ⁻¹ a	2.88×10 ⁻¹ ±2.77×10 ⁻¹ a	6.26×10 ⁻¹ ±2.33×10 ⁻¹ b	1.43×10 ⁻¹ ±1.04×10 ⁻¹ c	2.97×10 ⁻² ±1.21×10 ⁻² c
Se**	1.67×10 ⁻¹ ±5.08×10 ⁻² a	2.48×10 ⁻¹ ±8.89×10 ⁻² b	1.06±4.86×10 ⁻¹ c	1.82×10 ⁻¹ ±5.34×10 ⁻² ab	1.39×10 ⁻¹ ±1.67×10 ⁻² ab
Rb**	5.18±1.64 a	2.35×10±1.56×10 b	3.59×10±8.97 c	1.43×10±3.94 d	2.38×10±3.51 bd
Sr**	2.33×10±4.09 a	2.44×10±8.91 a	1.18×10 ² ±4.20×10 b	3.24×10±7.97 a	2.45×10±4.40 a
Y**	2.65×10 ⁻¹ ±1.34×10 ⁻¹ a	4.84×10 ⁻¹ ±2.42×10 ⁻¹ a	4.54±2.31 b	4.05×10 ⁻¹ ±1.42×10 ⁻¹ a	1.49×10 ⁻¹ ±2.54×10 ⁻² a
Cd**	1.08×10 ⁻¹ ±2.97×10 ⁻² a	6.60×10 ⁻¹ ±2.80×10 ⁻¹ b	1.26±8.41×10 ⁻¹ c	1.31×10 ⁻¹ ±4.75×10 ⁻² ad	6.94×10 ⁻¹ ±2.50×10 ⁻¹ b
Cs**	1.77×10 ⁻¹ ±1.06×10 ⁻¹ a	1.51±1.29 b	3.20×10 ⁻¹ ±1.42×10 ⁻¹ a	7.66×10 ⁻² ±3.34×10 ⁻² a	3.91×10 ⁻² ±6.55×10 ⁻³ a
Ba**	1.77×10±3.84 a	7.42×10±2.96×10 a	1.46×10 ³ ±3.98×10 ² b	8.04×10±2.77×10 a	7.15×10±1.12×10 a
La**	5.91×10 ⁻¹ ±3.55×10 ⁻¹ a	1.63±1.12 b	1.40×10±6.34 c	1.11±4.82×10 ⁻¹ ab	8.24×10 ⁻¹ ±2.18×10 ⁻¹ ab
Ce**	1.06±6.50×10 ⁻¹ a	3.35±2.40 b	1.55×10±6.33 c	2.42±1.32 ab	1.34±4.01×10 ⁻¹ ab
Pr**	1.46×10 ⁻¹ ±9.44×10 ⁻² a	3.46×10 ⁻¹ ±2.39×10 ⁻¹ a	3.07±1.55 b	1.91×10 ⁻¹ ±9.09×10 ⁻² a	1.14×10 ⁻¹ ±2.96×10 ⁻² a
Nd**	5.01×10 ⁻¹ ±3.06×10 ⁻¹ a	1.20±8.38×10 ⁻¹ a	1.20×10±5.97 b	7.64×10 ⁻¹ ±3.42×10 ⁻¹ a	4.11×10 ⁻¹ ±1.12×10 ⁻¹ a
Sm**	1.24×10 ⁻¹ ±7.50×10 ⁻² a	2.50×10 ⁻¹ ±1.55×10 ⁻¹ a	2.25±1.19 b	1.55×10 ⁻¹ ±6.64×10 ⁻² a	7.02×10 ⁻² ±1.38×10 ⁻² a
Eu**	2.41×10 ⁻² ±1.50×10 ⁻² a	4.48×10 ⁻² ±2.84×10 ⁻² a	4.65×10 ⁻¹ ±2.22×10 ⁻¹ b	4.08×10 ⁻² ±1.67×10 ⁻² a	1.57×10 ⁻² ±2.85×10 ⁻³ a
Gd**	1.05×10 ⁻¹ ±6.36×10 ⁻² a	2.10×10 ⁻¹ ±1.19×10 ⁻¹ a	1.89±9.90×10 ⁻¹ b	1.45×10 ⁻¹ ±5.87×10 ⁻² a	5.56×10 ⁻² ±9.21×10 ⁻³ a
Tb**	1.60×10 ⁻² ±8.11×10 ⁻³ a	2.73×10 ⁻² ±1.35×10 ⁻² a	2.25×10 ⁻¹ ±1.19×10 ⁻¹ b	2.00×10 ⁻² ±7.12×10 ⁻³ a	8.61×10 ⁻³ ±9.86×10 ⁻⁴ a
Dy**	9.46×10 ⁻² ±4.58×10 ⁻² a	1.46×10 ⁻¹ ±7.01×10 ⁻² a	1.17±6.23×10 ⁻¹ b	1.12×10 ⁻¹ ±3.85×10 ⁻² a	4.70×10 ⁻² ±5.08×10 ⁻³ a
Ho**	1.80×10 ⁻² ±8.37×10 ⁻³ a	2.53×10 ⁻² ±1.23×10 ⁻² a	1.99×10 ⁻¹ ±1.05×10 ⁻¹ b	2.06×10 ⁻² ±6.74×10 ⁻³ a	8.72×10 ⁻³ ±1.03×10 ⁻³ a
Er**	5.48×10 ⁻² ±2.22×10 ⁻² a	7.06×10 ⁻² ±3.28×10 ⁻² a	5.09×10 ⁻¹ ±2.62×10 ⁻¹ b	5.94×10 ⁻² ±1.75×10 ⁻² a	2.93×10 ⁻² ±3.08×10 ⁻³ a
Tm**	4.89×10 ⁻³ ±3.51×10 ⁻³ a	6.50×10 ⁻³ ±4.78×10 ⁻³ a	6.92×10 ⁻² ±3.82×10 ⁻² b	4.92×10 ⁻³ ±2.62×10 ⁻³ a	7.59×10 ⁻⁴ ±5.49×10 ⁻⁴ a
Yb**	3.26×10 ⁻² ±1.82×10 ⁻² a	3.75×10 ⁻² ±2.26×10 ⁻² a	3.33×10 ⁻¹ ±1.83×10 ⁻¹ b	3.07×10 ⁻² ±1.30×10 ⁻² a	1.20×10 ⁻² ±3.22×10 ⁻³ a
Lu**	4.40×10 ⁻³ ±3.07×10 ⁻³ a	5.12×10 ⁻³ ±3.96×10 ⁻³ a	5.62×10 ⁻² ±3.16×10 ⁻² b	3.92×10 ⁻³ ±2.20×10 ⁻³ a	7.59×10 ⁻⁴ ±5.95×10 ⁻⁴ a
Tl**	2.07×10 ⁻² ±5.15×10 ⁻³ a	1.71×10 ⁻¹ ±1.10×10 ⁻¹ b	7.29×10 ⁻¹ ±2.72×10 ⁻¹ c	7.15×10 ⁻² ±3.13×10 ⁻² ab	9.08×10 ⁻² ±1.97×10 ⁻² ab

Note: Values of all elements are expressed as an average±standard deviation. “*” and “**” indicate that the average values of elements in 5 different regions have significant differences, while “^N” means there have no significant differences (“*” $p<0.05$; “**” $p<0.01$; “^N” $p>0.05$). Different lowercase letters (a, b, c, d) in the same line indicate the difference of the average element content in different regions. If the letters in the same line are the same, it means no significant difference.

土元素总含量和重稀土元素总含量分别是其他四个地区的 7~19 倍和 9~30 倍, 含量差异大。

《中华人民共和国药典》未对白术所含重金属元素的含量作出明确规定, 故在本文中白术重金属的最大残留限量参考《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》。其中 Cu 最大允许限量为 20.0 mg/kg; As 为 2.0 mg/kg; Cd 为 0.3 mg/kg。从实验结果可知, 安徽亳州白术 Cu、As 和 Cd 的平均值均低于食品安全最大允许限量。As 在其他 4 个地区, Cd 在天台地区均低于食品安全最大允许限量。已有研究表明^[13-14], 湿地会显著提高 Cd 的富集能力, Cd 在根部易富集。亳州白术药材产地的平均湿度低于平江、磐安和新昌地区, 而天台白术是从当地农户家取样, 湿度信息未知, 故本研究中各地区湿度的差异可能是导致 Cd 含量不同的一个重要因素。植物中 Cu、Cd 等重金属的富集易受土壤 pH 的影响^[13], 当 pH 降低时, 重金属易于从土壤中溶出, 其累积量随着 pH 的降低而增加。因此, 重金属富集与土壤湿度、pH 等因素相关。此外, 药材中矿质元素的含量还可能与对应土壤中化学元素的含量有关, 也可能受种植条件、人为干扰(施肥不当)等因素的影响。

综上所述, 在以上几个地区中, 湖南平江白术的常量元素、浙江磐安白术的微量(稀土)元素含量最高, 浙江新昌所含矿质元素含量最低。中药成分是中药药效和质量控制的关键, 生态因子如经度、降雨量、日照强度及土壤类型、有效铜、有效钾、有效锰、pH 等土壤因子都是影响中药化学成分的主导因素^[15-17]。不同地区矿质元素的含量不一致, 这在很大程度上决定了来自不同

地区白术药材的药效质量, 同时, 含量具有显著差异的矿质元素可能是鉴别白术的重要指标。

2.2 矿质元素指纹对不同产地白术的鉴别分析

层次聚类分析是一种无监督的模式识别算法, 在分类过程中将具有相似特征的研究对象依次聚集为一类。以所测 5 个地区白术药材中 41 种矿质元素含量为特征变量对 125 个白术样本进行聚类分析, 其聚类热图见图 1。来自 3 省份 5 个不同产地的白术明显被分为 3 大类, 其中仅平江有 7 个样本被错误分类。矿质元素可明显分成 3 大组, 第 I 组元素含量在安徽省和湖南省较浙江省高, 第 II 组(主要为稀土元素)在浙江磐安地区含量最高。根据聚类结果, 计算出层次聚类分析的聚类准确率为 94.4%。表 S2(支持信息)显示了层次聚类分析的分类结果, 详细的分类性能参数列于表 S3(支持信息)中。

PLS-DA 将偏最小二乘回归的特性和分类的判别能力相结合, 是一种有监督模式识别方法^[18-19], 其可利用先验知识, 预先确定分类的类别。数据分析过程中除进行无监督的聚类分析外, 还采用有监督的分类方法, 以讨论两种不同类型的方法在白术产地溯源中的应用可行性。

采用 PLS-DA 对 5 个不同地区白术进行分类, 通过 10 折交叉验证选择最佳潜变量数为 9, 并结合 t-SNE 进行数据降维可视化(如图 2 所示)。PLS-DA 获得的交叉验证准确率为 99.2%, 计算得到的混淆矩阵列于表 S2 中, 分类参数(灵敏度和特异性)列于表 S3 中。根据 $VIP > 1$, $p < 0.05$ (支持信息, 图 S1), 筛选出影响分类的变量重要性元素为 Li、Sc、V、Mn、Co、Ni、Cu、As、Rb、

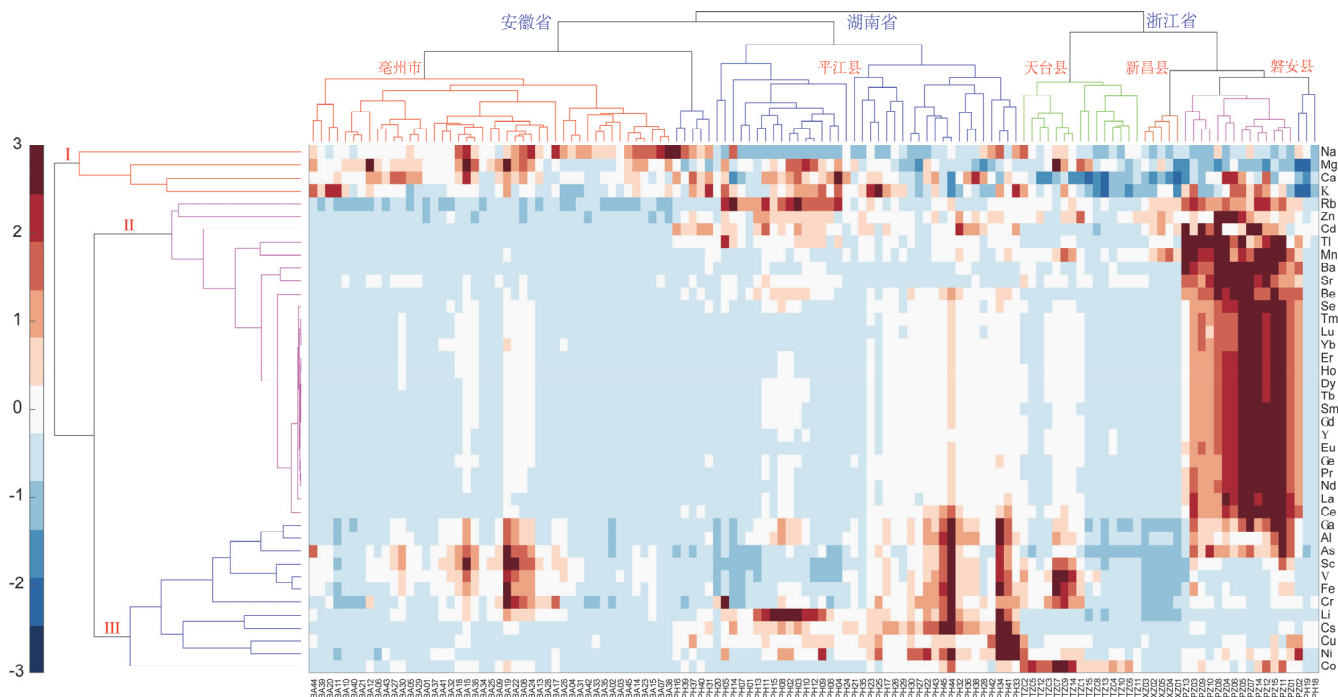


图 1 不同产地白术矿质元素的聚类分析

Figure 1 Cluster analysis of mineral elements in *Atractylodes macrocephala* Koidz. from different regions

Cd、Cs、Ba、Tl. 与“2.1”节下差异显著的元素进行对比, Li、V、Mn、Co、Cu、Rb、Cd、Cs、Ba 在 5 个不同产地间的含量具有差异性, 且是白术的分类重要性变量. Rb、Cs 可作为多数植物农产品产地溯源的特征地理指标^[20], 研究表明, 其也可作为白术药材产地溯源指标之一.

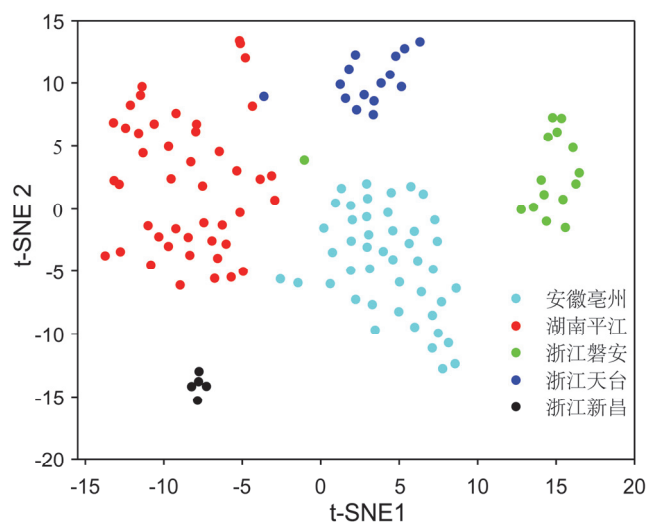


图2 不同产地白术的 t-SNE 降维分析图

Figure 2 The t-SNE dimension reduction analysis of *Atractylodes macrocephala* Koidz. from different regions

由分类结果可知, 两种分类方式得到的准确率均较高, 相比于无监督的层次聚类分析, 有监督的 PLS-DA 获得的分类准确率更高, 且能筛选出影响分类的重要性元素变量. 在实际应用中, 若白术的产地已知, 有监督的 PLS-DA 因其准确率高更适合用于判别, 如若白术的产地未知, 则可使用无监督的层次聚类分析进行分类. 因此, 在实际应用中, 可以根据具体情况选择分析方法, 一般来说由于建模所使用的白术产地多为已知, PLS-DA 更具有应用可行性. 综上, 采用无监督的层次聚类分析和有监督的 PLS-DA, 均能根据矿质元素含量特征对不同产地的白术进行有效判别.

2.3 不同地区土壤化学成分含量特征分析

Cr、 TFe_2O_3 、Co、Ni、Zn、As、Se、Y、Pr 在 5 个不同地区土壤间差异十分显著(支持信息, 表 S4). K_2O 在磐安地区含量最高, 约为 4.80%, 天台最低(0.92%), Na_2O 、MgO、CaO、 TFe_2O_3 分别在亳州和天台土壤中含量最高. CaO 与其他四个地区土壤含量差异十分显著, 可作为判别亳州土壤的依据. Sc、V、Mn、Cu、Ba、La、Eu、Gd、Er、Tm、Yb 等元素可用于区分浙江不同县的土壤, K_2O 、Sc、Mn、Cu、Ge、Cs、Nd、Sm、Tb、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Tl、Sr、Cd 等在亳州、平江、磐安、天台间含量差异显著($p < 0.05$). 综上, 不同省份间土壤化学成分含量差异大, 同一省不同县间的土壤也存在很大的差异, 这可能是土壤理化性质共同作用

的结果.

土壤中常量元素(氧化物)、微量元素总含量均是天台最高, 平江最低, 分别为 35.8%、3478 mg/kg 和 18.8%、1209 mg/kg(支持信息, 表 S5). 土壤中稀土元素总含量浙江最多, 平江最低, 磐安和新昌两地区稀土总量相差不大. 土壤矿质元素含量差异与白术趋势有异, 如白术在磐安地区所含微量元素最多, 但土壤中磐安所含微量元素不及天台. 土壤中 Cu 在五个地区的平均含量分别为亳州 32.2 mg/kg、平江 11.9 mg/kg、磐安 8.82 mg/kg、天台 84.9 mg/kg、新昌 34.0 mg/kg, 对应白术的含量是亳州 17.6 mg/kg、平江 66.2 mg/kg、磐安 32.2 mg/kg、天台 30.5 mg/kg、新昌 21.6 mg/kg. 土壤中 Cu 在天台、磐安地区含量分别为最高、最低, 浓度相差近 10 倍, 但种植得到的白术所含 Cu 质量浓度却相差不大. Cu 元素在亳州土壤含量比亳州白术高, 平江白术的 Cu 含量远高于土壤. Cd 在土壤中含量均低于 0.3 mg/kg, 但磐安白术 Cd 含量超过土壤含量的 4 倍. 以上结果均表明, 元素在土壤和白术间的关系是复杂的, 可能受多种因素的影响, 如气候环境、生物群落、人为活动等^[21]. 其中汽车尾气的排放、过度使用农药等均会使重金属在植物根系积累, 扰乱作物生长代谢和繁殖^[22].

与中国土壤元素背景值^[23]相比, 5 个地区土壤中 Na 含量均低于背景值, 其中磐安、天台和新昌最低, 为背景值的 0.1~0.2 倍, 表明 5 个地区 Na 均有不同程度的流失. 亳州地区土壤中 K、Sr 等微量元素含量与背景值相差不大, 而天台和新昌对应土壤中 K 含量偏低, 分别为土壤背景值的 0.4 倍和 0.5 倍. 平江 K 含量比背景值高 1.2 倍, 磐安 K 是全国土壤背景值的 1.9 倍, 这可能是因为种植过程中肥料使用不当造成的结果. 研究表明, 肥料对不同土壤产生的影响不一致, 多数肥料会改变土壤的 pH, 进而影响重金属的有效态含量^[24]. 红黄泥土壤中施用猪粪、河沙泥中施用复合肥能降低土壤中 Cu 的有效态含量, 施用化肥(复合肥)会使土壤 pH 降低, 进而显著增加土壤 Cu 和 Cd 的有效态含量^[25]. 因此, 平江、磐安地区 Cu 和 Cd 含量较高的原因可能是施肥所致, 其使土壤中有效态金属含量增多, 进而易于转移到白术根系中. 天台、新昌 Cu 含量较高的原因可能是因为土壤中 Cu 含量过高, 元素有效态增多, 根对元素的吸收量随之增大. 矿质元素 Cd 在新昌含量较多的原因可能是人为施磷量较高而土壤含水量较低^[26].

在不同地区的土壤中, 常量元素和微量元素在浙江天台含量最高、湖南平江含量最低. 总稀土元素在不同地区的含量差异为: 磐安(305 mg/kg) > 新昌(296 mg/kg) > 天台(237 mg/kg) > 亳州(216 mg/kg) > 平江(125 mg/kg). 与白术相比, 土壤各化学成分在不同地区的含量差异更显著, 这可能与植物根系分泌物、根际微生物等^[27]有关. 某些植物根系会分泌质子、有机酸和某些特殊的有机物, 进而降低土壤的 pH, 提高重金属的生物利用度.

2.4 化学成分含量对不同地区土壤的判别分析

相比于白术, 土壤中各化学成分的标准偏差相对较小, 反映出土壤中各化学成分含量在不同地区间差异大, 在地区内差异小。

采用“2.2”节下所用方法对不同地域土壤进行分类, 以 41 种土壤因子为特征变量对 125 个土壤样本进行分类分析, 结果见图 3. 5 个不同产地的土壤被明显分为 5 大类, 土壤因子分为 5 小组. 第 I 组: Ge 和 Cs; 第 II 组: Li、Rb、K₂O、Tl、Be、Ga 和 Al₂O₃; 第 III 组: Ba 和 15 种稀土元素; 第 IV 组: Se、Cu、V、TFe₂O₃、Cr、Ni、Co、Zn、Sc 和 Mn; 第 V 组: Na₂O、Cd、Sr、CaO、MgO 和 As.

由图 3 可知, 各不同地区的土壤均各聚为一类, 聚类准确率为 100.0%, 聚类结果及分类参数见支持信息表 S2 和表 S3. 从图中可以明显看到, 不同地区土壤所含特征元素差异较大, 聚类结果比白术聚类结果好. 磐安和新昌土壤中稀土元素含量最高且相差不大, 故第 III 组元素在磐安和新昌间差异不明显; 天台所含微量元素最多, 因此第 IV 组元素能用于判别天台土壤. 白术聚类图与土壤聚类图存在较大差异, 土壤中安徽和浙江的特征更相似(稀土元素差异更小), 但在白术中安徽和湖南元素含量却更接近. 可见, 白术药材化学成分含量并非仅由土壤矿质元素的含量决定, 还受其他因素影响.

采用 PLS-DA 对 5 个不同地域土壤进行分类, 通过 10 折交叉验证选择最佳潜变量数为 4, 并基于前 2 个潜变量绘制得分图(如图 4 所示). PLS-DA 获得的交叉验证准确率为 100.0%, 分类的混淆矩阵、灵敏度和特异性等

参数见表 S2 和表 S3. 根据 $VIP > 1$, $p < 0.05$ (支持信息, 图 S2), 筛选出不同土壤间分类的重要变量为 CaO、Sr、Na₂O、MgO、Co、Cr、Mn、Se、Ni、Cd、K₂O. 可见, PLS-DA 筛选出的重要性变量包含于各土壤间含量差异显著的元素. 与“2.2”节下影响白术分类的元素进行对比, 可以发现, 5 个不同地区中的 Mn、Co、Ni、Cd 不仅能影响土壤的分类, 还是不同产区白术判别的主要因素.

从分类结果可知, 层次聚类分析和 PLS-DA 均能 100.0% 正确判别不同地域土壤. 其主要得益于不同地区土壤间元素含量差异十分显著, 这是导致各地区药材质量差异的一个重要因素. 土壤因子对白术矿质元素的影响是综合而非单一的, 在土壤中含量差异大的元素, 在白术中含量差异可能小. 故中药材化学成分除了受土壤因子的影响外, 可能还与药材品种、收获季节、种植年限、耕作方式等^[9]有关.

2.5 白术矿质元素含量与土壤因子的相关性分析

白术矿质元素含量与土壤因子的相关性分析见图 5, 结果表明, Ba 元素在白术与土壤间含量呈极强正相关($r > 0.8$, $p < 0.01$), Li、Co、Rb、Cs、La、Pr、Tl 与对应土壤元素呈强正相关($0.6 < r \leq 0.8$, $p < 0.01$), Ge、Y、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 呈正相关($0.4 < r \leq 0.6$, $p < 0.01$), Se 呈负相关($r = -0.56$). 根据相关性数据特征, 白术矿质元素和土壤因子均被分为三大组. 土壤第 I 组为 Cs、Li 和 Be, 第 II 组为 Rb、K₂O、Tl、Ge、Ba、Al₂O₃、Ga 和 15 种稀土元素, 第 III 组为 Zn、Mn、Se、TFe₂O₃、Co、Ni、Cr、V、Cu、Se、Na₂O、

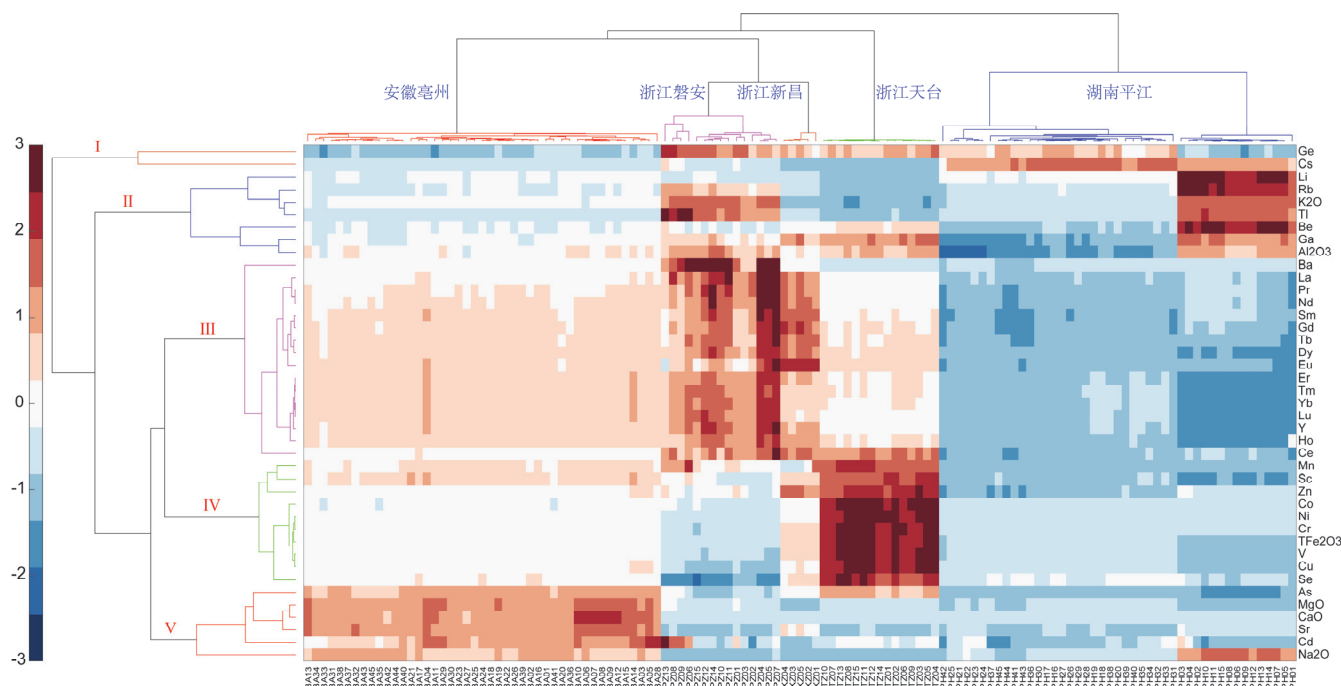


图 3 不同地区土壤因子的聚类分析

Figure 3 Cluster analysis of soil factors from different regions

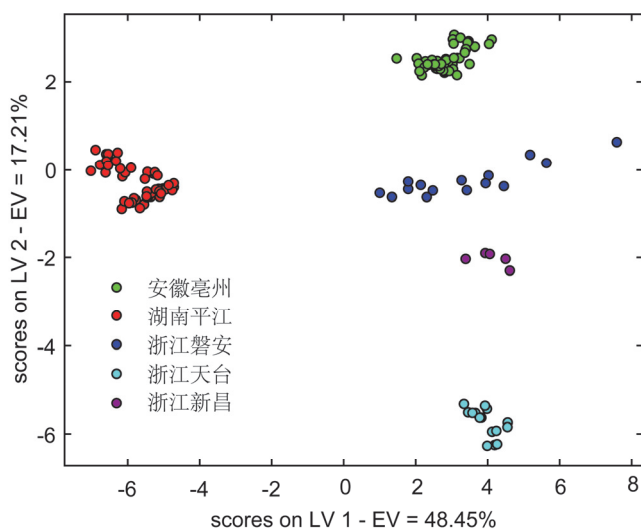


图4 不同地区土壤 PLS-DA 得分图. LV 代表潜在变量, EV 代表解释方差

Figure 4 PLS-DA score map of soil in different regions. LV is the latent variable, EV is the explained variance

Sr、CaO、MgO、As 和 Cd. 白术常量元素聚在第I组和第II组中, 第III组均为微量元素. 由图可知, 土壤第II组元素中 Ba、La、Pr、Nd 与白术第III组元素呈显著正相关关系. 土壤第I、III组化学成分与白术 41 种矿质元素间相关性较弱且多为负相关.

2.5.1 微量元素的影响因素

微量元素在植物体内较常量元素少, 但它对植物的生长发育起着至关重要的作用. 微量元素中对植物生产有刺激作用或某种生理功能的元素称为有益元素, 如

Mn、Zn、Se 等^[28]. 稀土元素具有生理活性, 可用于改善药材品质, 增强植物抗逆能力, 促进中药材对 Mn、Zn 等元素的吸收, 丰富中药材中的微量元素^[29-30]. 因此, 中药材中稀土元素的含量或可作为白术品质的判别依据.

如图 5 所示, 稀土元素在白术与土壤间呈正相关, 白术中 Mn 和 Se 元素与土壤中稀土元素呈正相关关系, 白术中 Zn 元素与土壤稀土元素基本不相关. 白术中 Rb 元素与土壤中 Be、K、Ti 呈强正相关, 与 Mg、Ca、As 呈强负相关; 白术中 Li 元素与土壤中稀土元素呈强负相关. 白术所含稀土元素的含量除与土壤稀土元素含量有关外, 还与土壤中 K(K₂O)含量呈正相关. 5 个不同地区土壤中总稀土元素的含量大小为: 磐安>新昌>天台>亳州>平江, K₂O 含量高低顺序为: 磐安>平江>亳州>新昌>天台, 白术中总稀土元素的含量大小为: 磐安>平江>天台>新昌≈亳州. 由上可知, 天台、新昌土壤中稀土元素的含量均比平江高, 但种植得到的白术中稀土元素含量均低于平江, 由相关性分析结果推测, 这可能是天台和新昌土壤中 K 含量比中国土壤背景值低导致的结果. 实际上, 在不同种植地, 白术矿质元素与土壤因子的相关性和得到的整体相关性(图 5)并不一致. 如亳州白术所含矿质元素与土壤因子的相关性整体较低, Mn、Zn、Se、稀土元素在白术与种植地土壤间无显著相关性(支持信息, 图 S3); 平江白术中 Rb 和 Sr 的含量与对应土壤中各化学成分的含量显著相关(支持信息, 图 S4), 土壤中常量元素、微量元素以及某些稀土元素(如 Sm、Gd、Tm、Yb、Lu)的含量均会影响白术稀土元素的含量, 平江白术中 Mn、Se 与土壤稀土元素基本

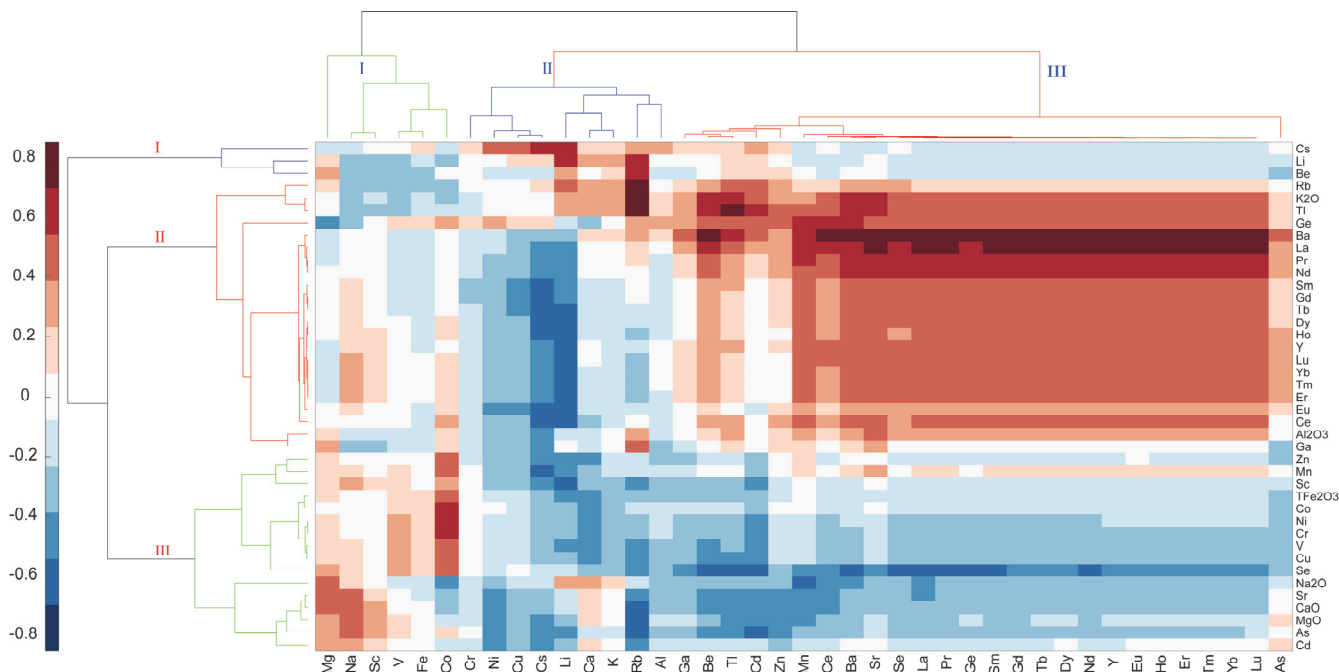


图5 土壤因子(右)与白术矿质元素(下)含量相关性分析

Figure 5 Correlation analysis between soil factors (right) and the content of mineral elements (down) of *Atractylodes macrocephala* Koidz.

不相关, Zn 与土壤稀土元素有关; 如图 S5(支持信息)所示, 浙江省内稀土元素在白术与土壤间呈显著正相关, 同时, 白术中 Mn、Zn、Se 的含量与土壤中稀土元素的含量也呈正相关. 浙江磐安、天台和新昌土壤中稀土元素含量最多, 对应白术中 Mn、Zn 含量也最高, 表明浙江土壤中稀土元素能促进白术对 Mn、Zn 等元素的吸收. 白术矿质元素 Se 与土壤稀土元素呈正相关, 主要由于浙江白术中 Se 含量与土壤中稀土元素含量呈显著正相关, 亳州白术和平江白术中 Se 元素与土壤稀土元素实际并不相关. 白术对 Se 的吸收并非仅由土壤中稀土元素的含量所决定, 还与其他土壤因子有关, 因此, 白术药材中想要富 Se, 在种植过程中, 可能需要考虑土壤肥力等因素的影响.

2.5.2 重金属元素的影响因素

Cu、As、Cd 在白术和土壤间的相关系数分别为 -0.20 、 -0.02 和 -0.23 , 可见, 其含量的高低与土壤中对对应元素的含量并无直接相关性. 白术中 Cd 与土壤 As、Se 等元素呈负相关, 与 Tl、Rb、K₂O 等呈正相关. 土壤中 Tl、Rb、K₂O 三者的含量顺序均为: 磐安 > 平江 > 亳州 > 新昌 > 天台, As: 亳州 > 天台 > 新昌 > 磐安 > 平江, Se: 天台 > 新昌 > 亳州 > 平江 > 磐安. Cd 在磐安含量最高, 平江和新昌次之, 亳州和天台含量最少. 可见, Cd 含量的高低不被某一个化学成分含量所决定, 是土壤因子综合影响的结果.

综上所述, 亳州白术的稀土元素与土壤稀土元素无显著相关性, 平江白术的稀土元素受多种因素的综合影响, 浙江(磐安、天台和新昌)白术所含稀土元素与土壤稀土元素呈正相关, 同时还受土壤中其他矿质元素的影响. 浙江白术中 Mn、Zn 和 Se 的含量与土壤中稀土元素含量呈正相关. 此外, 白术中重金属元素的含量受多种因素的影响, 但与土壤中对对应重金属元素的含量无显著相关性. 因此, 为保证白术药材质量的品质, 在种植过程中可以考虑控制土壤的灌水量, 针对不同的土壤类型选择合适的肥料, 以此调控土壤中微量元素的含量. 总之, 药材质量受多种因素的影响, 土壤只是基础, 气候变化、种植年限、耕作方式、施肥等都是影响药材品质的重要因素.

3 结论

(1) 采用无监督的聚类分析和有监督的 PLS-DA 均能正确判别 5 个不同产地的白术和土壤. Li、V、Mn、Co、Cu、Rb、Cd、Cs、Ba 等微量元素是白术产地溯源的关键因素. 土壤中 K₂O、CaO、Na₂O、MgO、Sr、Mn、Co、Cr、Se、Ni、Cd 等化学成分的含量在不同地区土壤中差异显著, 可作为土壤判别的依据.

(2) 稀土元素在浙江白术与土壤间呈正相关关系, 白术矿质元素含量不仅受土壤因子的影响, 还与施肥等人为因素、湿度等气候环境有关. 研究结果可为白术栽

培种植中选择合适的土壤环境提供参考. 适当控制土壤的灌水量, 合理增施特定的肥料等措施调控白术中矿质元素的含量, 有望在一定程度上改善白术药材的品质.

(3) 土壤是形成道地药材的重要因素, 土壤中稀土元素能促进白术对 Mn、Zn 等微量元素的吸收. 浙江磐安、浙江天台和浙江新昌土壤中稀土元素含量高, 为道地药材的品质形成提供了一定的基础. 白术不同矿质元素含量受土壤影响程度不同, 其主要影响因素也不同, 是多个因素共同作用的结果. 在不同类型土壤中采用何种耕作方式对药材质量最有效, 以及土壤中有效磷、有机质和 pH 值等因子对白术矿质元素含量的影响关系有待进一步研究.

4 实验部分

实验的主要仪器与参数(S1.1), 材料与试剂(S1.2), 白术样品预处理过程(S1.3), 土壤样品制备及测定(S1.4), 白术方法学验证(S1.5): 线性关系、检测限、精密度和加标回收实验, 土壤方法学验证(S1.6)均见支持信息.

4.1 混合标准溶液制备

白术: 从 41 种单一标准溶液中, 分别精密吸取所选组合元素(组合内元素等量)的标准溶液, 混合后用 2% HNO₃ 溶液逐级稀释. 稀释后混合标准溶液的浓度如下: Co、Tm、Lu 为 0.0、0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、2.0 $\mu\text{g/L}$, Be、V 为 0.0、0.05、0.1、0.5、1.0、2.0、4.0 $\mu\text{g/L}$, Se、Rb、Sr 为 0.0、1.0、5.0、20.0、50.0、80.0、100.0 $\mu\text{g/L}$, Na、Mg、K、Ca 为 0.0、10.0、50.0、100.0、200.0、300.0、500.0 $\mu\text{g/L}$, Y、La、Nd、Eu、Tb、Ho、Yb 为 0.0、0.01、0.05、0.1、0.5、2.0、10.0、20.0 $\mu\text{g/L}$, Sc、Cr、Ni、Ga、Ge、Cd、Cs、Ce、Pr、Sm、Gd、Dy、Er、Tl 为 0.0、0.05、0.1、0.5、2.0、10.0、50.0、100.0 $\mu\text{g/L}$, Mn、Cu、Zn、Ba 为 0.0、1.0、5.0、20.0、50.0、100.0、500.0、1000.0 $\mu\text{g/L}$, Al、Fe 为 0.0、10.0、50.0、100.0、500.0、1000.0、3000.0、5000.0 $\mu\text{g/L}$, Li、As 为 0.0、0.5、1.0、5.0、10.0、20.0、40.0、60.0 $\mu\text{g/L}$.

4.2 样品制备

白术样品: 称取过筛的白术粉末样品 0.1005 ± 0.0011 g, 加到聚四氟乙烯微波消解罐(用 5% HNO₃ 浸泡 24 h), 加入 5 mL 浓硝酸, 后密封消解罐, 放入消解仪中进行消解. 温度设定如下: 先升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 再升温至 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3 min, 最后升温至 180 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 15 min. 消解后待仪器冷却至室温取出, 用约 10 mL 屈臣氏蒸馏水润洗消解罐 3 次, 溶液在 110 $^{\circ}\text{C}$ 赶酸仪上蒸发, 待溶液约为 1 mL 时, 再加入 10 mL 屈臣氏蒸馏水继续赶酸(上述步骤重复 3 次). 最后, 用屈臣氏蒸馏水定容至 10 mL, 摇匀, 储存在 4 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱中备用. 储备液通过 0.22 μm 滤膜过滤, 每个白术样品都分 3 份以

进行 ICP-MS 测定, 其中 2 份需进一步稀释, 操作如下: 分别移取 25 μL 和 500 μL 白术滤液再定容至 10 mL.

土壤样品: 土壤样品的制备和检测均由湖北省地质实验测试中心完成, 其具体过程见支持信息 S1.4.

4.3 数据分析

使用 SPSS 软件对数据进行单因素方差分析和最小显著差法多重比较分析; 使用 MATLAB 中 PLS-DA 和 clustergram 函数综合分析不同地区白术和土壤的分类情况; 使用 SIMCA 14.1 进行 VIP 分析; 应用 Pearson 相关性分析进行土壤因子和白术矿质元素含量的关系研究.

References

- [1] Zhu, B.; Zhang, Q. L.; Hua, J. W.; Cheng, W. L.; Qin, L. P. *J. Ethnopharmacol.* **2018**, *226*, 143.
- [2] Chen, Z. L. *Acta Chim. Sinica* **1989**, *47*, 1022 (in Chinese). (陈仲良, 化学学报, **1989**, *47*, 1022.)
- [3] Hoang, L. S.; Tran, M. H.; Lee, J. S.; Ngo, Q. M. T.; Woo, M. H.; Min, B. S. *Chem. Pharm. Bull.* **2016**, *64*, 507.
- [4] Shu, Y. T.; Kao, K. T.; Weng, C. S. *Mat. Sci. Eng. C* **2017**, *77*, 606.
- [5] Kou, N.; Cho, H.; Kim, H. E.; Sun, Q.; Ahn, K.; Ji, H.; Choi, H.; Kim, O. *Bangl. J. Pharmacol.* **2017**, *12*, 140.
- [6] Liang, W. Q.; Hu, Y. J.; Pu, J. B.; Yu, Y. F.; Wang, P.; Chen, R. B.; Chen, Z. L.; Xu, P. *Chin. J. Mod. Appl. Pharm.* **2021**, *38*, 1302 (in Chinese). (梁卫青, 胡铁娟, 浦锦宝, 俞叶飞, 王盼, 陈如兵, 陈子林, 徐攀, 中国现代应用药学, **2021**, *38*, 1302.)
- [7] Zhao, H. Y.; Yu, C. D.; Li, M. J. *Food Compos. Anal.* **2017**, *63*, 15.
- [8] Fu, H. Y.; Hai, C. Y.; Chen, H. Y.; Yang, X. L.; Yang, J. J. *Nucl. Agr. Sci.* **2020**, *34*, 0069 (in Chinese). (付海燕, 海城英, 陈亨业, 杨小龙, 杨健, 核农学报, **2020**, *34*, 0069.)
- [9] Zhao, H. Y.; Zhang, S. L.; Zhang, Z. W. *Food Control* **2017**, *76*, 82.
- [10] Liu, H. Y.; Wei, Y. M.; Zhang, Y. Q.; Wei, S.; Zhang, S. S.; Guo, B. L. *Int. J. Food Sci. Tech.* **2017**, *52*, 1018.
- [11] Li, L.; Wen, B.; Zhang, X. L.; Zhao, Y.; Duan, Y.; Song, X. F.; Ren, S.; Wang, Y. H.; Fang, W. P.; Zhu, X. J. *Food Control* **2018**, *90*, 18.
- [12] He, Y. Y.; Sun, Q. Q.; Guo, B. L.; Zhang, L. J. *Nucl. Agr. Sci.* **2021**, *35*, 1565 (in Chinese). (贺媛媛, 孙倩倩, 郭波莉, 张磊, 核农学报, **2021**, *35*, 1565.)
- [13] Zhao, M. F.; Zeng, S. P.; Liu, S. G.; Li, Z. Q.; Jing, L. *Ecol. Eng.* **2020**, *148*, 105790.
- [14] Fu, B. S.; Sun, A. D. *Shandong Chem. Ind.* **2018**, *47*, 74 (in Chinese). (傅炳森, 孙爱德, 山东化工, **2018**, *47*, 74.)
- [15] Chen, L.; Ma, S. S.; Yan, H. F.; Wang, L. B.; Li, J. L. *Spectrosc. Lett.* **2017**, *50*, 352.
- [16] Gong, F. Y.; Cheng, L.; Han, M.; Yang, L. M.; Lin, H. M. *J. Chin. Med. Mater.* **2020**, *43*, 1570 (in Chinese). (宫福雨, 程林, 韩梅, 杨利民, 林红梅, 中药材, **2020**, *43*, 1570.)
- [17] Mu, Q. R.; Jiang, D.; He, Y.; Geng, L.; Ren, G. X.; Bai, Z. F.; Zhang, X.; Zhang, Z. Y.; Liu, C. S. *China J. Chin. Mater. Med.* **2020**, *45*, 1059 (in Chinese). (慕祺瑞, 姜丹, 贺元, 耿路, 任广喜, 白贞芳, 张旭, 张仲毅, 刘春生, 中国中药杂志, **2020**, *45*, 1059.)
- [18] Ballabio, D.; Consonni, V. *Anal. Methods* **2013**, *5*, 3790.
- [19] Brereton, R. G. *Chemometrics for Pattern Recognition*, John Wiley & Sons, United Kingdom, **2009**, pp. 196-201.
- [20] Kelly, S.; Heaton, K.; Hoogewerff, J. *Trends Food Sci. Tech.* **2005**, *16*, 555.
- [21] Kabata-Pendias, A. *Geoderma* **2004**, *122*, 143.
- [22] Li, X. Y.; He, T. B.; Fu, T. L.; Cheng, J. B. *Appl. Chem. Ind.* **2021**, *50*, 1932 (in Chinese). (李相樵, 何腾兵, 付天岭, 成剑波, 应用化工, **2021**, *50*, 1932.)
- [23] Pan, H. X.; Gu, Z. Y.; Zhang, Y.; Xie, Y. J.; He, X. K.; Li, S. C. *Miner. Explor.* **2020**, *11*, 1016 (in Chinese). (潘涵香, 谷志云, 张妍, 谢玉洁, 贺晓琨, 李胜昌, 矿产勘查, **2020**, *11*, 1016.)
- [24] Zhang, L.; Li, Y.; Zhang, Y. J. *Agr. Sci. Tech.* **2020**, *22*, 123 (in Chinese). (张蕾, 李洋, 张阳, 中国农业科技导报, **2020**, *22*, 123.)
- [25] He, Q. H.; Tan, C. Y.; Cao, X. Y.; Liang, Y. F.; Dai, B.; Zhu, S. Y.; Xie, Y. C. *Res. Environ. Sci.* **2018**, *31*, 942 (in Chinese). (何其辉, 谭长银, 曹雪莹, 梁玉峰, 代兵, 朱上游, 谢雨呈, 环境科学研究, **2018**, *31*, 942.)
- [26] Shan, Y. S.; Tysklind, M.; Hao, F. H.; Ouyang, W.; Chen, S. Y.; Lin, C. Y. *J. Soil. Sediment.* **2013**, *13*, 720.
- [27] Xue, H.; Liu, Z. X.; Yan, M. L. *Biotic Resour.* **2019**, *41*, 289 (in Chinese). (薛欢, 刘志祥, 严明理, 生物资源, **2019**, *41*, 289.)
- [28] Li, G.; Qin, T.; Huang, C. G.; Cheng, Y. K. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 466 (in Chinese). (李钢, 秦涛, 黄长高, 程永科, 化学学报, **2009**, *67*, 466.)
- [29] Zhou, J.; Guo, L. P.; Xiao, W. J.; Geng, Y. L.; Wang, X.; Shi, X. G.; Staerk, D. *China J. Chin. Mater. Med.* **2012**, *37*, 2238 (in Chinese). (周洁, 郭兰萍, 肖文娟, 耿岩玲, 王晓, 时新刚, Staerk, D., 中国中药杂志, **2012**, *37*, 2238.)
- [30] He, Y. J.; Xue, L. *Chin. J. Appl. Ecol.* **2005**, *16*, 1983 (in Chinese). (何跃君, 薛立, 应用生态学报, **2005**, *16*, 1983.)

(Cheng, B.)