DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251119013
引用格式: 石婧, 李彬, 马梦营, 等. 无机元素指纹结合多元统计分析鉴别浙贝母真伪[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(6): 334–342.
SHI J, LI B, MA MY, *et al*. Authentication of *Fritillaria thunbergii* by inorganic element fingerprint combined with multivariate statistical analysis [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(6): 334–342. (in Chinese with English abstract).

无机元素指纹结合多元统计分析鉴别浙贝母真伪

石　婧, 李　彬, 马梦营, 刘祖望, 徐　虹, 倪东宇, 王琼芬*
[舟山市食品药品检验检测研究院(国家海洋食品质量检验检测中心), 舟山　316000]

摘　要: 目的　建立基于多元素指纹特征的浙贝母产地判别模型, 鉴别该药食两用物质的真伪。**方法**　采用电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)技术对市场上收集的 32 批浙贝母及其易混品湖北贝母中 38 种无机元素含量进行测定, 并对含量数据进行主成分分析(principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)、Fisher 线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)。**结果**　所测元素在各自质量浓度范围内线性良好(r>0.999), 加样回收率为 81.73%~114.85%。通过 PCA 可实现浙贝母和湖北贝母的初步区分, 但部分样品存在重叠; 通过 OPLS-DA 得到分类模型, 其参数 R^2X=0.685、R^2Y=0.858、Q^2=0.700, 均大于 0.5, 表明模型稳定可靠。以变量重要性投影(variable importance in projection, VIP)值大于 1 为标准, 筛选出区分 2 种贝母的 15 种差异性特征元素。对特征元素变量进行比值处理, 构建 Fisher LDA 函数模型, 交叉验证结果显示判别正确率达 100%, 表明模型具有良好的分类性能。**结论**　该研究建立的判别模型可实现浙贝母与湖北贝母的快速、准确区分, 为浙贝母真伪鉴别和质量评价体系优化提供科学依据。

关键词: 浙贝母; 湖北贝母; 元素指纹; 电感耦合等离子体质谱法; 多元统计分析; 真伪鉴别

Authentication of *Fritillaria thunbergii* by inorganic element fingerprint combined with multivariate statistical analysis

SHI Jing, LI Bin, MA Meng-Ying, LIU Zu-Wang, XU Hong, NI Dong-Yu, WANG Qiong-Fen*
[*Zhoushan Institute for Food and Drug Control* (*National Ocean Food Quality Inspection Center*), *Zhoushan* 316000, *China*]

ABSTRACT: Objective　To establish a geographical origin discrimination model for *Fritillaria thunbergii* based on multi-element fingerprint characteristics, thereby identifying the authenticity of this medicinal and edible substance. **Methods**　Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique was employed to determine the content of 38 kinds of inorganic elements in 32 batches of *Fritillaria thunbergii* and its confusable species *Fritillaria hupehensis* collected from the market. Multivariate statistical analyses, including principal

收稿日期: 2025-11-19
基金项目: 浙江省舟山市市级基础研究项目(2024C31035)
第一作者: 石婧(1983—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为保健食品、药品质量安全研究与元素分析。E-mail: 13868228189@163.com
***通信作者:** 王琼芬(1965—), 女, 主任药师, 主要研究方向为药品、保健食品质量分析与评价。E-mail: wqf6512@aliyun.com

component analysis (PCA), orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) and Fisher linear discriminant analysis (LDA), were performed on the elemental content data. **Results**　All target elements exhibited good linearity within their respective concentration ranges (r>0.999), with spiked recoveries ranging from 81.73% to 114.85%. The preliminary distinction between *Fritillaria thunbergii* and *Fritillaria hupehensis* could be achieved through PCA, but there was some overlap in some samples. An OPLS-DA classification model was subsequently developed, with model metrics R^2X=0.685, R^2Y=0.858 and Q^2=0.700 (all>0.5), confirming its stability and reliability. Using variable importance in projection (VIP)>1 as the cutoff, 15 kinds of differential characteristic elements were screened to distinguish the 2 kinds of species. Ratio transformation was applied to these characteristic element variables to construct a Fisher LDA model and cross-validation results showed a discrimination accuracy of 100%, indicating excellent classification performance. **Conclusion**　The established model allows rapid and accurate differentiation between *Fritillaria thunbergii* and *Fritillaria hupehensis* and provides a scientific basis for geographical origin traceability and optimization of quality evaluation systems for *Fritillaria thunbergii*.

KEY WORDS: *Fritillaria thunbergii*; *Fritillaria hupehensis*; elemental fingerprint; inductively coupled plasma mass spectrometry; multivariate statistical analysis; authenticity identification

0　引　言

浙贝母为百合科植物浙贝母(*Fritillaria thunbergii* Miq.)的干燥鳞茎, 具有清热化痰止咳、解毒散结消痈的功效, 其种植历史可追溯至 300 余年前[1–2]。浙贝母既是《中国药典》收录的传统中药材, 也是原卫生部 2002 年发布的第一批可用于保健食品原料的中药材[3], 为药食两用物质。2025 年 3 月, 我国新发布的《中国食物与营养发展纲要(2025—2030 年)》明确提出进一步推动食药物质的开发利用, 扩大食药同源品种, 强化标准引领和质量安全监管, 开发保健食品, 加强食养服务, 发展中医药膳产业[4]。这对药食两用物质市场发展带来新的机遇。浙贝母作为浙江省道地药材, 位列“浙八味”之首[5], 因其显著的药用与保健价值[6–7], 已成为保健食品和药膳的常用原料, 市场开发潜力巨大。

随着新纲要的实施, 浙贝母市场将会迎来新的增长。一些不法商家使用较低价格的其他贝母类药材, 如湖北贝母(*Fritillaria hupehensis*)最为常见[8–9]。混淆、冒充浙贝母, 对市场秩序及消费者安全构成威胁。尽管湖北贝母外形与浙贝母相似, 传统性状、显微及理化鉴别均难以有效区分[10], 但已有研究证实, 二者在有效成分组成和功效作用上存在较大差异[11–13]。因此, 建立快速、高效、准确的浙贝母真伪鉴别方法, 对保障其食用安全性和药效一致性至关重要。

近年来, 浙贝母真伪鉴别研究多聚焦于以生物碱为主的有机成分分析[14–16]。然而, 有机成分易受原植物后期加工(如炮制)、贮藏条件(如温度、湿度)等因素影响, 可能发生降解或转化, 影响鉴别结果的准确性[17–18]。相比之下, 无机元素作为植物从土壤、水源等生长环境中吸收的“天然印记”, 是植物无法自身合成的基本组成成分, 其组成与含量具有显著的地域特异性, 形成特有的元素“指纹”[19–22]。鉴于植物中无机元素具有稳定性高、排他性强且不易受后期加工及贮藏影响的特点, 多元素指纹分析技术在药食两用物质产地区分与真伪鉴别中展现出独特优势[23–27]。

尽管无机元素指纹技术在药食两用物质鉴别领域应用广泛, 但基于该技术的浙贝母产地判别及真伪鉴别研究尚未见报道。因此, 开发基于无机元素特征的浙贝母鉴别方法, 可弥补现有有机成分分析的不足, 为其质量控制提供新的技术途径。本研究采用电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定浙贝母与湖北贝母样品中 38 种无机元素的含量, 结合主成分分析(principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)及 Fisher 线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)等多元统计方法, 对 2 种贝母进行综合判别分析, 旨在构建基于元素指纹特征的产地判别模型, 为浙贝母的产地区分和真伪鉴别提供准确、快捷、灵敏且高效的技术手段。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

浙贝母(编号 ZJ1~ZJ24)、湖北贝母(编号 HB1~HB8)共 32 批样品均为市售, 样品信息见表 1。经本院专家鉴别, 其中 ZJ7 和 ZJ12 样品为可疑样品。

23 种元素混合标准溶液[Pb、Cd、As、Se、Cr、Ag、Tl、Mo、Ba、Sb、Ni、Co、V、Sn、U、Cu、Zn、Rb、Sr(质量浓度均为 10 μg/mL)、Fe、Mn、Al(质量浓度均为 100 μg/mL)、Mg(质量浓度为 1000 μg/mL)]、14 种稀土混合标准溶液[La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、

Ho、Er、Tm、Yb、Lu(质量浓度均为 100 μg/mL)](钢研纳克检测技术股份有限公司); 单元素标准溶液 Hg(质量浓度为 1000 μg/mL)、内标元素混合标准溶液[Ge、In、Bi(质量浓度均为 100 μg/mL)](北京曼哈格生物科技有限公司); 单元素标准溶液 Au(质量浓度为 100 μg/mL, 美国 Inorganic 公司); 硝酸、过氧化氢(优级纯, 上海安谱实验科技股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

Agilent 7850 型电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司); MARS 6 型微波消解仪(美国 CEM 公司); arium PRO UV 型超纯水仪(德国 Satorius 公司); XSE205DU 型电子天平(精度 0.01 mg/0.1 mg, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司)。

表 1 样品信息
Table 1 Information of samples

编号	批号	产地标识	编号	批号	产地标识
ZJ1	20241201	浙江磐安	ZJ17	20240725	浙江
ZJ2	20240917	浙江磐安	ZJ18	230701	浙江
ZJ3	20240805	浙江宁波	ZJ19	230102	浙江
ZJ4	C255230801	浙江	ZJ20	20230802	浙江磐安
ZJ5	230701111	浙江	ZJ21	20230722	浙江磐安
ZJ6	230701	浙江	ZJ22	20240510	浙江
*ZJ7	20230501	浙江	ZJ23	20240625	浙江
ZJ8	230101	浙江	ZJ24	20240701	浙江
ZJ9	230801	浙江	HB1	20241202	湖北恩施
ZJ10	221201	浙江	HB2	20241203	湖北恩施
ZJ11	20230816	浙江宁波	HB3	20240818	湖北
*ZJ12	20231002	浙江宁波	HB4	20231116	湖北
ZJ13	20220624	浙江宁波	HB5	20231128	湖北
ZJ14	20231012	浙江磐安	HB6	20230501	湖北
ZJ15	20231013	浙江磐安	HB7	20230601	湖北
ZJ16	231102	浙江	HB8	20240520	湖北

注: *表示可疑样品。

1.3 实验方法

1.3.1 标准工作液的配制

用 10%硝酸溶液将混合标准溶液稀释成 Pb、Cd、As、Se、Cr、Ag、Tl、Mo、Ba、Sb、Ni、Sr、Co、V、Sn、Rb、U、Cu、Zn、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 质量浓度为 1、2、5、10、20、50、100 ng/mL; Fe、Mn、Al 质量浓度为 10、20、50、100、200、500、1000 ng/mL; Mg 质量浓度为 100、200、500、1000、2000、5000、10000 ng/mL 的系列混合标准工作液。将 Hg 单元素标准溶液稀释成质量浓度为 0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 ng/mL 的 Hg 元素系列标准工作液(临用新配); 将 Au 单元素标准溶液, 用水稀释成质量浓度为 1 μg/mL 的标准工作液。

1.3.2 内标溶液制备

将 Ge、In、Bi 混合标准溶液, 用水稀释成质量浓度为 0.5 μg/mL 的内标溶液。

1.3.3 样品的前处理

将样品粉碎均匀, 过 80 目筛, 精密称取粉末 0.5 g, 置微波消解罐中, 加硝酸 5 mL, 过氧化氢 0.5 mL, 混匀, 80 ℃预消解 30 min, 放冷, 密闭后置于微波消解仪。按表 2 消解程序进行消解, 功率为 1.6 kW, 消解完成后, 放冷。消解液用水转移至 50 mL 量瓶中, 加入 Au 元素标准工作液 200 μL, 用水定容至刻度, 摇匀。除不加 Au 元素外, 其余同法制备试剂空白溶液。

表 2 微波消解程序
Table 2 Microwave digestion procedure

步骤	温度/℃	升温时间/min	保持时间/min
1	120	5	5
2	160	5	5
3	180	5	10

1.3.4 ICP-MS 工作条件

射频功率 1550 W, 等离子气体流速 15.0 L/min, 稀释气体流速 0.15 L/min, 雾化器流速 0.95 L/min, 氦气流速 5 mL/min, 雾化室温度 2.0 ℃。

1.3.5 测定方法

测定时选取的同位素为 ^{24}Mg、^{27}Al、^{51}V、^{52}Cr、^{55}Mn、^{56}Fe、^{59}Co、^{60}Ni、^{63}Cu、^{66}Zn、^{75}As、^{78}Se、^{85}Rb、^{88}Sr、^{95}Mo、^{107}Ag、^{111}Cd、^{118}Sn、^{123}Sb、^{135}Ba、^{139}La、^{140}Ce、^{141}Pr、^{146}Nd、

^{147}Sm、^{153}Eu、^{157}Gd、^{159}Tb、^{163}Dy、^{165}Ho、^{166}Er、^{169}Tm、^{172}Yb、^{175}Lu、^{202}Hg、^{205}Tl、^{208}Pb、^{238}U。在线内标校正, 结合动能歧视模式, 读取 3 次仪器响应值, 依据标准曲线计算样品中各元素含量, 在相同测定条件下进行空白试验并扣除空白干扰。

1.4　数据处理

采用 SIMCA 14.1 软件对测定数据(n=3)进行 PCA 及 OPLS-DA 统计分析, 建立浙贝母和湖北贝母的产地分类模型, 并筛选特征元素。采用 SPSS 26.0 进行 Fisher LDA 统计分析, 建立 2 种贝母的判别函数模型, 并进行交叉验证。

2　结果与分析

2.1　线性关系与检出限

取 1.3.1 配制的系列混标溶液, 依次进样测定, 以各元素质量浓度为横坐标(X, ng/mL), 对应的仪器响应值为纵坐标(Y), 绘制标准曲线, 得到回归方程和相关系数(r), 各元素 r 均大于 0.999, 表明 38 种元素在各自的质量浓度范围内与响应值之间线性关系良好。连续测定 11 次空白样品溶液, 以仪器响应值的 3 倍标准偏差所对应的待测元素浓度作为检出限, 结果见表 3。

表 3　38 种元素的线性关系和检出限

Table 3　Linear relationship and limit of detection of 38 kinds of elements

元素	回归方程	r	线性范围/(ng/mL)	检出限
Mg	Y=2.13×10^{-3}X+1.01×10^{-3}	1.0000	0~10000	0.940 μg/L
Al	Y=4.25×10^{-4}X+5.54×10^{-4}	0.9999	0~1000	2.849 μg/L
V	Y=3.64×10^{-2}X+5.78×10^{-5}	0.9999	0~100	7.331 ng/L
Cr	Y=5.24×10^{-2}X+1.99×10^{-3}	1.0000	0~100	0.081 μg/L
Mn	Y=1.61×10^{-2}X+3.93×10^{-4}	0.9996	0~1000	0.097 μg/L
Fe	Y=3.72×10^{-2}X+1.02×10^{-2}	1.0000	0~1000	10.812 μg/L
Co	Y=1.13×10^{-1}X+6.93×10^{-5}	0.9999	0~100	1.943 ng/L
Ni	Y=3.27×10^{-2}X+1.10×10^{-3}	1.0000	0~100	0.065 μg/L
Cu	Y=9.75×10^{-2}X+4.76×10^{-3}	0.9999	0~100	0.116 μg/L
Zn	Y=6.33×10^{-3}X+3.64×10^{-2}	0.9997	0~100	0.640 μg/L
As	Y=5.22×10^{-3}X+4.84×10^{-5}	0.9999	0~100	0.020 μg/L
Se	Y=4.69×10^{-4}X–1.01×10^{-4}	0.9997	0~100	0.202 μg/L
Rb	Y=1.37×10^{-2}X+3.81×10^{-4}	0.9998	0~100	0.039 μg/L
Sr	Y=1.85×10^{-2}X+6.93×10^{-5}	0.9999	0~100	0.035 μg/L
Mo	Y=7.07×10^{-3}X+1.73×10^{-5}	1.0000	0~100	5.069 ng/L
Ag	Y=2.89×10^{-2}X+9.22×10^{-5}	0.9995	0~100	1.945 ng/L
Cd	Y=2.74×10^{-3}X+5.76×10^{-7}	0.9998	0~100	3.063 ng/L
Sn	Y=4.93×10^{-3}X+4.42×10^{-5}	0.9998	0~100	0.027 μg/L
Sb	Y=4.56×10^{-3}X+4.11×10^{-4}	0.9998	0~100	0.126 μg/L
Ba	Y=1.01×10^{-3}X+1.54×10^{-5}	0.9997	0~100	0.061 μg/L
La	Y=3.21×10^{-2}X+2.88×10^{-4}	1.0000	0~50	8.535 ng/L
Ce	Y=4.16×10^{-2}X+1.73×10^{-5}	1.0000	0~50	2.795 ng/L
Pr	Y=3.52×10^{-2}X	1.0000	0~50	1.023 ng/L
Nd	Y=6.98×10^{-3}X	1.0000	0~50	0.302 ng/L
Sm	Y=5.95×10^{-3}X	1.0000	0~50	5.283 ng/L
Eu	Y=2.44×10^{-2}X	1.0000	0~50	1.435 ng/L
Gd	Y=1.36×10^{-2}X	1.0000	0~50	1.150 ng/L
Tb	Y=6.58×10^{-2}X	1.0000	0~50	1.116 ng/L
Dy	Y=1.53×10^{-3}X+5.69×10^{-7}	1.0000	0~50	2.260 ng/L
Ho	Y=6.53×10^{-3}X+5.69×10^{-7}	1.0000	0~50	0.932 ng/L
Er	Y=2.32×10^{-3}X+5.65×10^{-7}	1.0000	0~50	1.035 ng/L
Tm	Y=7.65×10^{-3}X	1.0000	0~50	0.343 ng/L
Yb	Y=1.78×10^{-3}X	1.0000	0~50	2.331 ng/L
Lu	Y=3.20×10^{-3}X	1.0000	0~50	1.074 ng/L
Hg	Y=1.29×10^{-3}X+1.01×10^{-5}	0.9999	0~5	5.271 ng/L
Tl	Y=5.92×10^{-3}X+5.67×10^{-7}	0.9998	0~100	0.396 ng/L
Pb	Y=7.37×10^{-3}X+6.27×10^{-5}	0.9998	0~100	0.017 μg/L
U	Y=9.70×10^{-3}X+6.79×10^{-5}	0.9998	0~100	0.626 ng/L

2.2 加样回收与稳定性

精密称取样品粉末(ZJ21) 6 份, 每份约 0.5 g, 分别精密加入一定量的各元素标准溶液, 制备样品加标溶液, 测定各元素含量, 计算得到 38 种元素平均回收率为 81.73%~114.85%, 相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs)为 0.57%~6.86% (n=6), 表明该方法准确性良好。将其中 1 份加样溶液室温放置 0、2、4、8、12、24 h 进样, 测得各元素仪器响应值的 RSDs 为 0.32%~4.02% (n=6), 表明溶液稳定性良好。

2.3 样品元素含量分析

32 批样品按 1.3.3 方法制备样品溶液, 按 1.3.4 工作条件和 1.3.5 方法进样测定, 平行 3 份, 结果所有样品中除 Sb、Tm 和 Lu 元素未检出外, 其余元素均被检测到, 实际纳入统计的无机元素为 35 种, 无机元素的平均含量($\bar{x}$)及标准偏差(s)见表 4。由表 4 可见, 含量最高的为常量元素 Mg, 其次是微量元素 Fe、Al、Zn、Mn、Rb, 以上元素在

表 4 32 批样品元素含量测定结果(mg/kg, $\bar{x}\pm s$)

Table 4 Results of element determination in 32 batches for samples (mg/kg, $\bar{x}\pm s$)

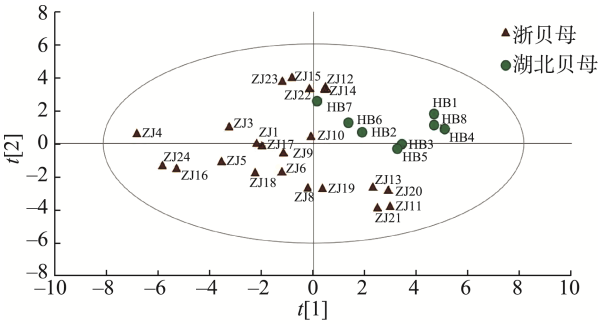
元素	浙贝母组(n=22)	湖北贝母组(n=8)	可疑样品	
			ZJ7	ZJ12
Mg*	$5.53\times10^{2}\pm2.28\times10^{1}$	$4.55\times10^{2}\pm3.80\times10^{1}$	5.03×10^{2}	4.77×10^{2}
Al**	$5.20\times10^{1}\pm1.88\times10^{1}$	$3.32\times10^{1}\pm1.32\times10^{1}$	3.81×10^{1}	6.47×10^{1}
V	$6.26\times10^{-2}\pm3.21\times10^{-2}$	$5.75\times10^{-2}\pm1.91\times10^{-2}$	6.05×10^{-2}	1.04×10^{-1}
Cr	$1.62\times10^{-1}\pm5.32\times10^{-2}$	$1.67\times10^{-1}\pm3.07\times10^{-2}$	1.29×10^{-1}	2.78×10^{-1}
Mn	$1.57\times10^{1}\pm2.24$	$1.41\times10^{1}\pm2.18$	1.66×10^{1}	1.69×10^{1}
Fe	$5.43\times10^{1}\pm9.20$	$4.57\times10^{1}\pm1.37\times10^{1}$	5.63×10^{1}	6.76×10^{1}
Co	$6.77\times10^{-2}\pm2.50\times10^{-2}$	$7.94\times10^{-2}\pm1.51\times10^{-2}$	9.74×10^{-2}	8.83×10^{-2}
Ni	$1.10\pm5.05\times10^{-1}$	$1.19\pm3.13\times10^{-1}$	1.03	1.96
Cu**	2.34±1.12	$3.41\pm4.15\times10^{-1}$	3.19	3.99
Zn*	$3.34\times10^{1}\pm4.41$	$2.77\times10^{1}\pm5.96$	1.93×10^{1}	3.18×10^{1}
As	$1.66\times10^{-2}\pm7.18\times10^{-3}$	$2.12\times10^{-2}\pm2.83\times10^{-2}$	1.19×10^{-2}	2.00×10^{-2}
Se	$3.38\times10^{-2}\pm2.97\times10^{-2}$	$3.20\times10^{-2}\pm2.71\times10^{-2}$	3.01×10^{-2}	3.32×10^{-2}
Rb*	7.85±1.35	$5.47\pm9.81\times10^{-1}$	4.78	5.53
Sr	$1.27\pm4.53\times10^{-1}$	$1.25\pm2.48\times10^{-1}$	1.61	1.50
Mo*	$1.30\times10^{-1}\pm6.00\times10^{-2}$	$6.26\times10^{-2}\pm2.14\times10^{-2}$	5.21×10^{-2}	9.17×10^{-2}
Ag	$9.76\times10^{-4}\pm8.39\times10^{-4}$	$9.67\times10^{-4}\pm7.36\times10^{-4}$	7.20×10^{-4}	6.22×10^{-4}
Cd*	$2.43\times10^{-1}\pm1.31\times10^{-1}$	$6.29\times10^{-1}\pm2.68\times10^{-1}$	8.00×10^{-1}	4.42×10^{-1}
Sn	$3.50\times10^{-3}\pm3.00\times10^{-3}$	$3.22\times10^{-3}\pm4.48\times10^{-3}$	3.95×10^{-3}	4.97×10^{-3}
Ba*	$2.50\pm6.94\times10^{-1}$	1.73±0.47	2.22	1.60
La*	$7.92\times10^{-2}\pm3.93\times10^{-2}$	$2.68\times10^{-2}\pm1.19\times10^{-2}$	3.60×10^{-2}	4.82×10^{-2}
Ce*	$1.36\times10^{-1}\pm6.04\times10^{-2}$	$5.68\times10^{-2}\pm2.80\times10^{-2}$	7.21×10^{-2}	1.14×10^{-1}
Pr*	$1.39\times10^{-2}\pm6.23\times10^{-3}$	$6.43\times10^{-3}\pm3.29\times10^{-3}$	8.56×10^{-3}	1.19×10^{-2}
Nd*	$4.89\times10^{-2}\pm1.99\times10^{-2}$	$2.42\times10^{-2}\pm1.13\times10^{-2}$	3.19×10^{-2}	4.31×10^{-2}
Sm**	$7.93\times10^{-3}\pm3.04\times10^{-3}$	$5.16\times10^{-3}\pm2.64\times10^{-3}$	6.46×10^{-3}	9.04×10^{-3}
Eu**	$1.43\times10^{-3}\pm5.13\times10^{-4}$	$8.69\times10^{-4}\pm4.28\times10^{-4}$	1.08×10^{-3}	2.09×10^{-3}
Gd*	$6.12\times10^{-3}\pm2.14\times10^{-3}$	$3.61\times10^{-3}\pm1.60\times10^{-3}$	4.17×10^{-3}	6.85×10^{-3}
Tb**	$7.25\times10^{-4}\pm2.62\times10^{-4}$	$4.67\times10^{-4}\pm2.20\times10^{-4}$	6.18×10^{-4}	8.16×10^{-4}
Dy	$3.71\times10^{-3}\pm1.46\times10^{-3}$	$2.97\times10^{-3}\pm1.25\times10^{-3}$	3.72×10^{-3}	5.20×10^{-3}
Ho	$6.21\times10^{-4}\pm2.40\times10^{-4}$	$4.33\times10^{-4}\pm1.99\times10^{-4}$	5.97×10^{-4}	6.96×10^{-4}
Er	$1.50\times10^{-3}\pm6.35\times10^{-4}$	$1.16\times10^{-3}\pm3.70\times10^{-4}$	1.16×10^{-3}	1.97×10^{-3}
Yb	$1.11\times10^{-3}\pm4.58\times10^{-4}$	$8.36\times10^{-4}\pm2.86\times10^{-4}$	1.39×10^{-3}	1.68×10^{-3}
Hg	$4.84\times10^{-3}\pm2.83\times10^{-3}$	$3.62\times10^{-3}\pm1.18\times10^{-3}$	2.90×10^{-3}	4.15×10^{-3}
Tl	$1.08\times10^{-2}\pm3.53\times10^{-3}$	$1.09\times10^{-2}\pm2.12\times10^{-3}$	8.78×10^{-3}	1.24×10^{-2}
Pb**	$6.68\times10^{-2}\pm3.07\times10^{-2}$	$4.13\times10^{-2}\pm6.74\times10^{-3}$	4.47×10^{-2}	5.13×10^{-2}
U	$1.87\times10^{-3}\pm6.18\times10^{-4}$	$1.72\times10^{-3}\pm5.14\times10^{-4}$	2.10×10^{-3}	2.84×10^{-3}

注: *表示该元素含量在 2 组贝母间存在极显著性差异(P<0.01); **表示该元素含量在 2 组贝母间存在显著性差异(P<0.05)。

浙贝母中平均含量总体高于湖北贝母，含量最低的元素主要为 Ag 及部分稀土元素，稀土元素中，La、Ce、Pr、Eu、Gd 元素在 2 种贝母中含量呈现较明显差异。尽管稀土元素长期以来并不被认为是植物生长的必需元素，但这些元素易从土壤迁移到植物体，可作为植物产地鉴别的有效指标[28–29]。t 检验结果显示不同产地贝母样品中无机元素含量存在差异，其中 Mg、Zn、Rb、Mo、Cd、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Gd 存在极显著性差异(P<0.01), Al、Cu、Sm、Eu、Tb、Pb 存在显著性差异(P<0.05)。

2.4　PCA 及 OPLS-DA

30 批样品(剔除 2 批可疑样品)测得的 35 种元素含量数据经标准化处理后导入 SIMCA-P 14.1 软件进行主成分分析, PCA 得分图见图 1。由图 1 可知，不同产地贝母分界不够清晰，部分浙贝母与湖北贝母聚集在一起无法区分，但总体上 2 种贝母仍呈现较为明显的聚集趋势。

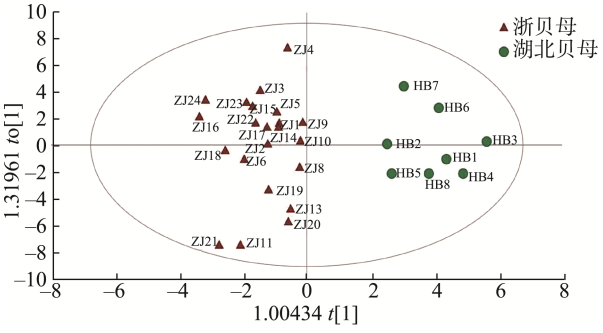


R^2X[1]=0.384　R^2X[2]=0.212　Ellipse: Hotelling's T2 (95%)

图 1　不同产地贝母 PCA 得分图

Fig.1　PCA score plot of *Fritillaria hupehensis* from different origins

为实现贝母产地的有效区分，进一步通过该软件进行 OPLS-DA 建模分析，得到浙贝母和湖北贝母的 OPLS-DA 分类模型图(图 2)。由图 2 可见，30 批样品根据产地分布在不同的区域，各自聚为 1 类，不同产地样品间分类明显。模型的自变量 R^2X 为 0.685，因变量 R^2Y 为 0.858，累计预测参数 Q^2 为 0.700, R^2 和 Q^2 均大于 0.5，表明该模型稳定可靠、预测能力良好。



R^2X[1]=0.188 R^2Xo[1]=0.345　Ellipse: Hotelling's T2 (95%)

图 2　不同产地贝母 OPLS-DA 得分图

Fig.2　OPLS-DA score plot of *Fritillaria hupehensis* from different origins

对建立的 OPLS-DA 模型进行置换 200 次检验，模型解释能力 R^2 为 0.386，模型预测能力 Q^2 为–0.622，均小于原始值(图 3)，表明该模型不存在过拟合现象。

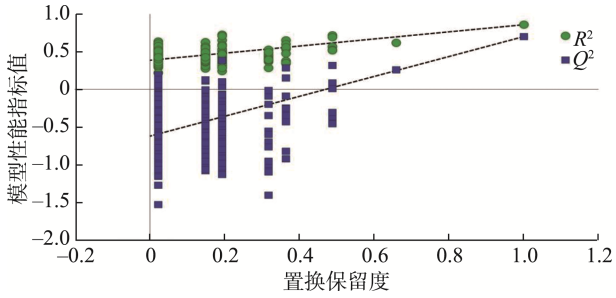
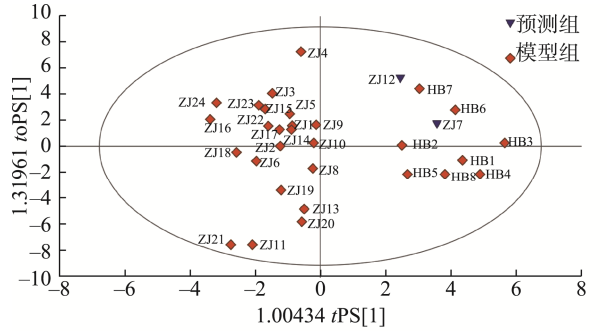


图 3　样品 OPLS-DA 模型置换检验图

Fig.3　Permutation test of OPLS-DA model for samples

将 2 批剔除的 ZJ7 和 ZJ12 可疑样品作为预测组，代入模型中进行产地溯源，结果 ZJ7 和 ZJ12 聚集至湖北贝母组(图 4)，溯源结果与专家初步鉴别结果相符。变量重要性投影(variable importance in projection, VIP)值可反映变量的重要程度, VIP 值越大，表明该元素对整体判别模型的贡献度越高[30]。以 VIP>1 作为标准，筛选出可区分 2 种贝母的差异性特征元素，依次为 Mg、Rb、Cd、Mo、La、Ce、Nd、Pr、Gd、Ba、Zn、Al、Tb、Eu、Cu 共 15 种元素，其中稀土元素居多，特征元素的确定为下一步判别函数模型的建立及交叉验证提供重要支持。



R^2X[1]=0.188　R^2Xo[1]=0.345 Ellipse: Hotelling's T2PS (95%)

图 4　预测组的 OPLS-DA 溯源模型图

Fig.4　OPLS-DA traceability model plot of prediction group

2.5　Fisher LDA 及交叉验证

LDA 是一种重要的多变量统计分析方法，其核心在于建立判别函数。将 OPLS-DA 分析得到的 15 种特征元素含量数据经标准化处理后，作为自变量，导入 SPSS 26.0 软件。将浙贝母设为组 1(其中 ZJ7 和 ZJ12 列入未分组个案)，湖北贝母设为组 2，进行共线性诊断和相关性分析，发现其中稀土元素的方差膨胀因子(variance inflation factor, VIF)值多数大于 10，表明部分元素间存在高度相关。将高相关元素(Eu、Tb、Nd、Pr、Ce、Gd、Al、La、Cd、Cu)数据进行比值处理，标准化后作为新的自变量，再将 Mg、

Zn、Rb、Mo、Ba、Eu/Tb、Nd/Pr、Pr/Ce、Gd/Al、La/Gd、Cd/Cu 数据再次导入软件，得到的 VIF 值均不高于 5，典型相关性 0.956，显著性水平小于 0.01，显示重新组合的新变量可大大提高模型的解释和预测能力。不同产地样品元素 Fisher 线性判别函数的分类结果见表 5，由表 5 可见，原始分组正确率为 100.0%，未分组的 ZJ7 和 ZJ12 被判定为湖北贝母，交叉验证正确率为 100.0%，表明采用优化后特征元素建立的判别函数具有良好的分类效果。2 组判别函数模型如下：

浙贝母 =6.299[Mg]+0.946[Zn]+1.189[Rb]–0.345[Mo]–1.772[Ba]+1.103[$\frac{Eu}{Tb}$]–0.313[$\frac{Nd}{Pr}$]–1.136[$\frac{Pr}{Ce}$]+0.677[$\frac{Gd}{Al}$]+0.526[$\frac{La}{Gd}$]+0.334[$\frac{Cd}{Cu}$]–2.917

湖北贝母=–15.598[Mg]–2.193[Zn]–2.673[Rb]+ 0.752[Mo]+4.221[Ba]–2.923[$\frac{Eu}{Tb}$]+0.983[$\frac{Nd}{Pr}$]+3.011[$\frac{Pr}{Ce}$]–1.634[$\frac{Gd}{Al}$]–0.855[$\frac{La}{Gd}$]–1.344[$\frac{Cd}{Cu}$]–13.389

分别计算每个样本中 2 个产地得分值，选取得分值最高产地为判断结果。

表 5 判别函数的分类结果

Table 5 Classification results of the discriminant function

分组			预测组成员信息		总计
			1	2	
原始	计数	1	22	0	22
		2	0	8	8
		未分组个案	0	2	2
	判别率/%	1	100.0	0.0	100.0
		2	0.0	100.0	100.0
		未分组个案	0.0	100.0	100.0
交叉验证	计数	1	22	0	22
		2	0	8	8
	判别率/%	1	100.0	0.0	100.0
		2	0.0	100.0	100.0

3 结论与讨论

本研究首先运用 OPLS-DA 进行变量筛选和判别分析，其判别效能较高，但结果以图形化形式呈现，解释力有限。进一步将 OPLS-DA 筛选出的特征变量输入 Fisher LDA，通过降低变量间的多重共线性，得到一个直观简洁、可解析的判别函数。2 批伪品在双模型中的判别结果一致，验证了该组合分析框架的有效性。该策略既发挥了 OPLS-DA 在高维数据中的优势，又通过 Fisher LDA 增强了模型的可解释性与实用性。

此外，通过测定浙贝母和湖北贝母特征有机成分含量，对模型的有效性进行进一步验证。贝母属植物特征性成分为甾体生物碱[31]，浙贝母和湖北贝母中生物碱类成分含量最高的为贝母素甲和贝母素乙。据文献报道，这 2 种生物碱含量在 2 种贝母中差异较大，浙贝母中贝母素甲高于贝母素乙，湖北贝母则相反[12]。依据参考文献[12]所建立的测定方法，本研究对 2 批可疑样品进行了上述 2 种生物碱的含量测定，结果均显示贝母素乙高于贝母素甲，与湖北贝母特征一致，结果与元素判别模型结论相符，从而确认该 2 批样品为混伪品。但因浙贝母和湖北贝母中有机成分易受加工与贮藏条件影响，仅依靠单一或少数几种有机成分定量分析的产地判别存在一定的局限性。因此，本研究建立的基于无机元素指纹的产地溯源模型，为浙贝母的产地判别和真伪鉴别提供了新方法，结合有机成分分析，共同构建了一套多维度的浙贝母质量鉴别评价体系。

本研究基于 ICP-MS 技术对 32 批浙贝母和湖北贝母样品进行多元素含量测定，结合多元统计分析，成功建立了浙贝母的产地判别模型，并准确鉴别出 2 批混伪品。浙贝母作为浙江省大宗道地药材，产量大、流通范围广，故收集了较多批次以覆盖其多样性，而湖北贝母在浙江市场流通有限，因此收集的代表性批次较少。受限于建模时湖北贝母样本量，后续将扩大样本规模并优化数据库，以进一步提升模型精度和稳健性。本研究为药食两用物质原料的源头质量控制提供了新思路，为市场监督管理部门应对和打击产地假冒、以次充好等行为提供技术支撑。

参考文献

[1] 陈雨彤, 叶琳若, 崔琦, 等. 浙贝母化学成分和药理作用的研究进展及其质量标志物预测分析[J]. 中医药信息, 2024, 41(6): 60–75, 81.
CHEN YT, YE LR, CUI Q, *et al*. Research progress on chemical constituents and pharmacological effects of *Fritillaria thunbergii* Miq. and its predictive analysis of quality markers [J]. Information on Traditional

Chinese Medicine, 2024, 41(6): 60–75, 81.

[2] 何琛晔, 张春椿, 李石清, 等. 浙贝母品质现状及中药材生态适宜性的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2018, 24(2): 220–225.
HE CY, ZHANG CC, LI SQ, *et al*. Research advances in quality and ecological suitability of *Fritillariae thunbergii* Bulbus and Chinese herbs [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2018, 24(2): 220–225.

[3] 中华人民共和国国家卫生健康委员会. 《卫生部关于进一步规范保健食品原料管理的通知》[EB/OL]. (2002-02-28) [2025-10-27]. http://www.nhc.gov.cn/
National health commission of the People's Republic of China. Notice on issuing the administrative regulations on the catalog of substances that are both food and Chinese medicinal materials in tradition [EB/OL]. (2002-02-28) [2025-10-27]. http://www.nhc.gov.cn/

[4] 农业农村部、国家卫生健康委、工业和信息化部. 《中国食物与营养发展纲要 (2025 — 2030)》[EB/OL]. (2025-02-27) [2025-10-27]. http://www.moa.gov.cn/
Ministry of Agriculture and Rural Affairs, National Health Commission, Ministry of Industry and Information Technology. Outline of China's food and nutrition development (2025–2030) [EB/OL]. (2025-02-27) [2025-10-27]. http://www.moa.gov.cn/

[5] 郑洪. "浙八味"小考[J]. 中药材, 2019, 42(3): 690–692.
ZHENG H. A textual research on "Zhebawei" [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2019, 42(3): 690–692.

[6] WU F, TIAN M, SUN YF, *et al*. Efficacy, chemical composition, and pharmacological effects of herbal drugs derived from *Fritillaria cirrhosa* D. Don and *Fritillaria thunbergii* Miq. [J]. Frontiers in Pharmacology, 2022, 139: 85935.

[7] HARIRAM NS, SU JJ, WU D, *et al*. *Fritillaria thunbergii* Miq. (Zhe Beimu): A review on its traditional uses, phytochemical profile and pharmacological properties [J]. Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association, 2021, 153: 112289.

[8] 李莉, 陈军, 朱洁, 等. PCR-RFLP 法鉴别浙贝母及其混淆品湖北贝母[J]. 中成药, 2024, 46(7): 2465–2469.
LI L, CHEN J, ZHU J, *et al*. Identification of *Fritillaria thunbergii* Miq. and its confounding product Fritillaria hupehensis Hsiao et K. C. Hsia by PCR-RFLP method [J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2024, 46(7): 2465–2469.

[9] 薛平, 张晓璐, 张佳莉, 等. 基于国家药品抽检的橘红丸中浙贝母掺伪投料研究[J]. 医药导报, 2025, 44(9): 1410–1417.
XUE P, ZHANG XL, ZHANG JL, *et al*. Detection of adulterated *Fritillaria thunbergii* Miq. in Juhong pills based on national drug sampling and testing [J]. Herald of Medicine, 2025, 44(9): 1410–1417.

[10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典-一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2025.
National Pharmacopoia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China-part one [M]. Beijing: China Medical Science and Technology Press, 2025.

[11] 卢琪, 薛淑静, 杨德, 等. 湖北贝母与浙贝母的成分及理化性质对比分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(3): 49–55.
LU Q, XUE SJ, YANG D, *et al*. Comparison of ingredient composition and physicochemical properties between *Fritillaria hupehensis* and Fritillaria thunbergii [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(3): 49–55.

[12] 金鑫, 李春楠, 张辉. 贝母属药材中生物碱类化学成分及其药理活性研究进展[J]. 中药材, 2022, 45(9): 2273–2279.
JIN X, LI CN, ZHANG H. Research progress on chemical components and pharmacological activities of alkaloids in *Fritillaria* [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2022, 45(9): 2273–2279.

[13] 周冠炜. 不同产地贝母化学成分分析及川贝母在保健食品中的应用研究[D]. 成都: 西华大学, 2019.
ZHOU GW. Analysis of chemical constituents of *Fritillaria* from different producing areas and application of *Fritillaria chinensis* in health food [D]. Chengdu: Xihua University, 2019.

[14] 陈海燕, 谢培山, 巫少娟, 等. 对照提取物在浙贝母与湖北贝母高效薄层色谱指纹图谱分析中的应用[J]. 中药新药与临床药理, 2022, 33(11): 1565–1568.
CHEN HY, XIE PS, WU SJ, *et al*. Application of extractive reference substance in high-performance thin-layer chromatography fingerprint analysis of *Fritillariae thunbergii* Bulbus and *Fritillariae hupehensis* bulbus [J]. Traditional Chinese Drug Research and Clinical Pharmacology, 2022, 33(11): 1565–1568.

[15] 梁月仪, 李振雨, 吕渭升, 等. 基于 HPLC-ELSD 指纹图谱和多成分定量的浙贝母与湖北贝母质量差异研究[J]. 天然产物研究与开发, 2023, 35(7): 1101–1111.
LIANG YY, LI ZY, LU WS, *et al*. Quality difference between *Fritillariae thunbergii* Bulbus and *Fritillariae hupehensis* bulbus based on HPLC-ELSD fingerprints and multi-component quantitative analysis [J]. Natural Product Research and Development, 2023, 35(7): 1101–1111.

[16] 陈德勇, 张泽洲, 赵珊珊, 等. 气相色谱-离子迁移谱法结合多元统计分析方法鉴别不同产地贝母[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(1): 19–26.
CHEN DY, ZHANG ZZ, ZHAO SS, *et al*. Identification of *Fritillaria* from different origins by gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with multivariate statistical analysis [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(1): 19–26.

[17] 王雅莉, 胡光, 张倩, 等. 炮制对中药的化学成分及药理作用的影响[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2019, 33(5): 127–136.
WANG YL, HU G, ZHANG Q, *et al*. Effect of processing on the chemical compositions and pharmacological activities of traditional chinese medicines [J]. Journal of Chongqing University of Technology (Natural Science), 2019, 33(5): 127–136.

[18] WANG JR, TAN J, WANG JP, *et al*. Effect of different initial processing treatments on commercial characters and chemical components of *Fritillaria taipaiensis* [J]. China Journal of Traditional Chinese Medicine, 2024, 49(11): 2930–2939.

[19] 孙晓飞, 孙瑶, 杨爱馥, 等. 基于矿物质元素指纹特征的野米产地溯源研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(7): 19–24.
SUN XF, SUN Y, YANG AIF, *et al*. Research on origin traceability of wild rice based on mineral element fingerprint characteristics [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(7): 19–24.

[20] NARDIN R, TAMASI G, BAGLIONI M, *et al*. Determination of elemental content in vineyard soil, leaves, and grapes of Sangiovese grapes from the Chianti region using ICP-MS for geographical identification [J]. American Chemical Society Food Science & Technology,

2024, 4(11): 2585–2599.

[21] 杨宽, 胡光辉, 杨蕊蕊, 等. 不同产地栀子中 32 种矿物元素含量分析及其产地鉴别[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(13): 193–199.
YANG K, HU GH, YANG RR, *et al*. Analysis of the content of 32 kinds of mineral elements and identification of origin in *Gardenia jasminoides* from different locations [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(13): 193–199.

[22] DAI YY, YAN BB, YANG J, *et al*. Correlations between tanshinones and soil factors of *Salviae miltiorrhizae* radix et rhizoma from different producing areas [J]. China Journal of Traditional Chinese Medicine, 2024, 49(7): 1793–1801.

[23] LUO YD, WANG MT, WANG S, *et al*. Traceability and identification technology for *Gastrodia elata* Bl. based on mineral elements [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2025, 141: 107329.

[24] 费毅琴, 郑丽慧, 汪波, 等. 基于元素指纹结合化学计量学的蕲艾产地溯源研究[J]. 医药导报, 2025, 44(7): 1142–1149.
FEI YQ, ZHENG LH, WANG B, *et al*. Research on the origin traceability of Qiai based on elemental fingerprint combined with chemometry [J]. Herald of Medicine, 2025, 44(7): 1142–1149.

[25] 孟繁丽, 李樱红, 费文翔, 等. 矿物指纹元素技术在食药同源检测及产地溯源中的应用进展[J]. 食品工业, 2025, 46(6): 273–276.
MENG FL, LI YH, FEI WX, *et al*. The applications of mineral elements fingerprinting technology in the detection and origin traceability of food and drug homologous [J]. The Food Industry, 2025, 46(6): 273–276.

[26] 王小芝, 陈瑶, 吴海龙, 等. 基于元素指纹的白术产地溯源及其与土壤的相关性研究[J]. 化学学报, 2022, 80(2): 159–167.
WANG XZ, CHEN Y, WU HL, *et al*. Research on the origin traceability of atractylodes based on elemental fingerprint and its correlation with soil [J]. Acta Chimica sinica, 2022, 80(2): 159–167.

[27] XIAO ZW, CHANG YY, CHENG Y, *et al*. Geographical origin traceability of medicine food homology species based on an extract-and-shoot inductively coupled plasma mass spectrometry method and chemometrics [J]. Microchemical Journal, 2022, 183: 1.

[28] MARROCCHINO E, TELLOLI C, FERRONI L, *et al*. Trace and ultra-trace elements as indicators of grape geographical origin: A case study in the Euganean hills (Italy) [J]. Food and Humanity, 2025, 5: 100702.

[29] 丁明, 刘丽萍, 孟金柳, 等. 基于稀土元素含量鉴别浙江省山茶油产地[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(4): 1048–1053.
DING M, LIU LP, MENG JL, *et al*. Identification of camellia oil producing area in Zhejiang province based on the rare earth elements content [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2019, 10(4): 1048–1053.

[30] MAHIEU B, QANNARI EM, JAILLAIS B. Extension and significance testing of variable importance in projection (vip) indices in partial least squares regression and principal components analysis [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2023: 242: 1.

[31] 张淑丽, 刘玉明. 贝母属植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 中华中医药学刊, 2022, 40(11): 180–184.
ZHANG SL, LIU YM. Research advances on chemical constituents and pharmacological activities of *Fritillaria* genus [J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2022, 40(11): 180–184.

(责任编辑: 蔡世佳 冯东慧)