

实验技术与方法

基于特征组分诊断比值法的饮料与炮制酒中刺五加中药材的鉴定

王彬, 江丰, 刘国姣, 高芳, 吴婉琴

(湖北省食品质量监督检验研究院, 国家市场监管重点实验室 动物源性食品中重点化学危害物检测技术, 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 湖北 武汉 430075)

摘要:目的 建立基于特征组分诊断比值法的饮料与炮制酒中非法添加刺五加中药材的分析鉴定方法。方法 优化刺五加中药材的特征组分的高效液相色谱测定条件, 对不同产地刺五加中药材模拟的刺五加配制酒、代用茶、饮料样品进行检测分析, 选取样品中的4种特征组分原儿茶酸、绿原酸、刺五加苷B和刺五加苷E, 并对各组间的峰面积比值进行比较分析。结果 3种基质模拟样品中刺五加苷E和刺五加苷B的峰面积比值在一定范围内恒定, 且比值稳定, 重现性良好。对诊断比值进行箱线图分析, 刺五加的诊断比值鉴别区间为1.19~2.71。对市售含刺五加的保健食品进行检测, 其诊断比值与我们的结论一致。结论 建立的特征组分比值法简单、高效, 可用于饮料与炮制酒中非法添加刺五加中药材的鉴别。

关键词: 高效液相色谱; 诊断比值; 刺五加; 五加皮; 红毛五加

中图分类号: R155

文献标识码: A

文章编号: 1004-8456(2023)01-0032-06

DOI: 10.13590/j.cjfh.2023.01.006

The identification of *Acanthopanax senticosus* in beverage and processed wine based on the diagnostic ratios of characteristic components

WANG Bin, JIANG Feng, LIU Guojiao, GAO Fang, WU Wanqin

(Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food for State Market Regulation, Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test, Hubei Wuhan 430075, China)

Abstract: Objective A method of identification of *Acanthopanax senticosus* illegal addition in beverage and processed wine based on the diagnostic ratios of trace components was developed. **Methods** The high-performance liquid chromatography conditions to determine the characteristic components of *Acanthopanax senticosus* were optimized. Samples of *Acanthopanax senticosus* from different growing areas were tested and analyzed. The peak area ratios of protocatechuic acid, chlorogenic acid, *Acanthopanax senticosus* B and *Acanthopanax senticosus* E were compared and analyzed. **Results** The peak area ratios of *Acanthopanax senticosus* E and *Acanthopanax senticosus* B in the 3 matrix samples were constant and stable in a certain range, and it had good reproducibility. The diagnostic ratio was analyzed by box plots. It was determined that the diagnostic ratio discrimination interval of *Acanthopanax senticosus* was 1.19-2.71. The diagnostic ratio of health food containing *Acanthopanax senticosus* was consistent with this method. **Conclusion** The method is simple and efficient, which can be used to identify *Acanthopanax senticosus* illegally added in beverage and processed wine.

Key words: High performance liquid chromatography; diagnostic ratio; *Acanthopanax senticosus*; *Acanthopanax* Cortex; *Acanthopanax giraldii* Cortex

刺五加为五加科植物刺五加的干燥根和根茎或茎^[1], 在改善心肌缺血^[2]、抗肿瘤^[3-4]、抗抑郁^[5-6]、抗疲劳^[7]、降血压、免疫调节^[8]等方面具有广泛应

用。卫法监发[2002]51号将刺五加列为可用于保健食品, 但不可用于食品的原料。目前, 一些食品生产企业受利益的驱动, 只顾中药材功效而忽视其毒性和副作用, 在所谓的“食疗”“养生”等食品中违法添加刺五加中药材, 并且刺五加在日常使用中伪劣混用现象严重, 很多红毛五加、五加皮被当做刺五加进行功效宣传和销售。但这三种中药材的来源、成分、作用、毒性大小均不相同, 因此, 建立一种准确鉴定刺五加的方法非常有必要。

收稿日期: 2021-12-29

基金项目: 国家市场监督管理总局技术保障专项项目(2019YJ030)

作者简介: 王彬 女 中级工程师 研究方向为食品药品检验检测 E-mail: 243450120@qq.com

通信作者: 江丰 男 副高级工程师 研究方向为食品药品检验检测 E-mail: 349136833@qq.com

目前,鉴定刺五加的方法主要是形态外貌鉴定^[9-10]、指纹图谱鉴定^[11]和活性成分含量的测定^[12]。由于中药材进行加工后,其形态和显微特征就会受到破坏,因此外貌形态的鉴定只适合中药材初级产品。由于食品原料的多样性、食品基质和加工工艺的复杂性、加入的中药材品种未知性等原因,导致所添加的中药材在食品中可能与中药材原料中的特征图谱或指纹图谱发生了变化,因而活性成分含量的鉴别方法不适用于食品中中药材种类的鉴别。

诊断比值(Diagnostic ratio, DR)是指样品中某些特定组分之间的比值,它能够表征不同样品各自的化学组成,用于判别两个样品来源是否一致。其通常通过定量或半定量数据计算得到^[13]。一般诊断比值要具有独特性和差异性。目前,诊断比值主要用于海上溢油的鉴定^[14-15],而将诊断比值法用于食品中鉴别中药材的文献鲜有报道。

为了实现刺五加中药材的快速、精准鉴定,本研究构建一套基于诊断比值法确证的饮料与炮制酒中违法添加刺五加的鉴定方法。选取配制酒、代用茶和饮料3种大众所喜爱的养生食品为研究对象,通过模拟配制酒、代用茶和饮料的生产工艺,建立了测定3种基质中刺五加中药材的特征成分的高效液相色谱法,并对各组分间的峰面积比值作比较,分析不同产地及不同批次的刺五加类中药材中各组分峰面积比值间的规律。通过以上研究,以期能够在3种基质中找出刺五加特征组分间稳定的诊断比值,以此推断饮料与炮制酒中是否非法添加刺五加中药材,为饮料与炮制酒中违法添加刺五加中药材提供监管依据。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

2695型高效液相色谱仪、配有2998光电二极管阵列检测器(美国Waters公司),Elmasonic S180H超声仪(Elma Hans Schmidbaner GmbH & Co. KG)。

刺五加苷B、刺五加苷E、异嗪皮啶、绿原酸、原儿茶酸、槲皮苷和金丝桃苷均为源叶生物公司产品。甲醇、乙腈均为色谱纯(赛默飞世尔科技有限公司),乙醇为分析纯(国药集团化学试剂有限公司),水(Millipore超纯水系统)。

刺五加、五加皮和红毛五加中药材均购自电商平台,其中S1~S10为刺五加中药材,S11~S18为红毛五加中药材,S19~S26为五加皮,样品的产地信息见表1。

表1 样品信息

Table 1 Information of samples

编号	样品名称	产地	编号	样品名称	产地
S1	刺五加	吉林	S14	红毛五加	广东
S2	刺五加	河北	S15	红毛五加	广西
S3	刺五加	吉林	S16	红毛五加	四川
S4	刺五加	黑龙江	S17	红毛五加	河北
S5	刺五加	吉林	S18	红毛五加	河北
S6	刺五加	黑龙江	S19	五加皮	云南
S7	刺五加	河北	S20	五加皮	山西
S8	刺五加	河北	S21	五加皮	河北
S9	刺五加	吉林	S22	五加皮	河北
S10	刺五加	黑龙江	S23	五加皮	安徽
S11	红毛五加	广东	S24	五加皮	河北
S12	红毛五加	河北	S25	五加皮	河北
S13	红毛五加	广东	S26	五加皮	广东

1.2 方法

1.2.1 高效液相色谱条件

采用XBridge® C₁₈(4.6×250 mm, 5 μm)色谱柱,柱温30℃,进样体积10 μL,流动相:A为0.1%磷酸水溶液,B为乙腈,流速:0.8 mL/min。2998光电二极管阵列检测器检测,提取波长为210 nm。二元梯度洗脱,洗脱程序为:0~8 min,90%A;8~20 min,90%A~80%A;20~30 min,80%A~65%A;30~35 min,65%A~80%A;35~40 min,80%A~90%A;40~45 min,90%A。

1.2.2 标准储备溶液配制

准确称取适量的刺五加苷B、刺五加苷E、异嗪皮啶、绿原酸、原儿茶酸、槲皮苷和金丝桃苷的标准品,用甲醇溶解并定容,配制成200 μg/mL的单一标准储备溶液及16 μg/mL混合标准溶液,密封,于4℃保存。

1.2.3 样品前处理

1.2.3.1 刺五加药酒的制备及前处理

采用浸渍法制备药酒。将中药材粉碎成粗粉,准确称取2.00 g中药材置于广口瓶中,加入20 mL 60%的乙醇。密封,浸渍20 d,过滤,药渣压榨,合并醇液,静置20 d,过滤,定容至25 mL容量瓶。取上清液过滤,供高效液相色谱仪检测用。

1.2.3.2 刺五加代用茶的制备及前处理

将中药材粉碎成粗粉,干粉过30目筛,作为模拟的五加科茶叶待用。准确称取2.00 g五加科茶叶,加入25 mL 60%的甲醇,超声提取10 min,再振荡提取10 min后,离心。取上清液过滤,供高效液相色谱仪检测用。

1.2.3.3 刺五加饮料的制备及前处理

将中药材粉碎成粗粉,干粉过30目筛,准确称取2.00 g中药材,加入20 mL水作为模拟的五加科饮料待用。准确移取1.00 mL的五加科饮料,用超纯水稀释5倍后,滤膜过滤,供高效液相色谱仪检

测用。

2 结果

2.1 流动相的优化

近年来,国内外的许多学者对刺五加中药材的有效部位的化学成分进行了大量的活性及药理学研究,经研究发现,刺五加中含有大量具有生物活性作用的化学成分,包括黄酮类、皂苷类、有机酸类及多糖类物质^[16]。根据刺五加中药材的相关文献报道^[17-18],本研究选取刺五加苷 B、刺五加苷 E、异嗪皮啶、绿原酸、原儿茶酸、槲皮苷和金丝桃苷 8 种成分作为三类中药材的目标分析物。

在相同的检测波长及色谱柱、柱温等条件下,更换不同的流动相,以确定色谱分离的最佳流动相。结果表明,用甲醇作为有机相时,绿原酸和原儿茶酸峰形太宽,将有机相更换为乙腈后,绿原酸和原儿茶酸的峰形得到明显改善,因此将乙腈确定为有机相。

同时考察了 0.1% 甲酸水溶液、0.1% 乙酸水溶液、0.1% 磷酸水溶液分别作为水相时,对 8 种目标分析物的色谱峰形和分离效果的影响。结果发现,选择 0.1% 甲酸水作为水相时,刺五加苷 E 响应太低;选择 0.1% 乙酸水作为水相时,绿原酸和刺五加苷 B 不容易分开;选择 0.1% 磷酸水作为水相时,8 种目标物可以获得合适的响应值,且峰形良好,分离效果佳。因此,本研究最终选用乙腈-0.1% 磷酸水溶液作为流动相。在上述色谱分离条件下,8 种目标分析物的色谱图见图 1。

2.2 特征组分的选取

由于芦丁、金丝桃苷、异嗪皮啶、槲皮苷这四种特征组分在三种中药材中含量极低,且易受杂质的

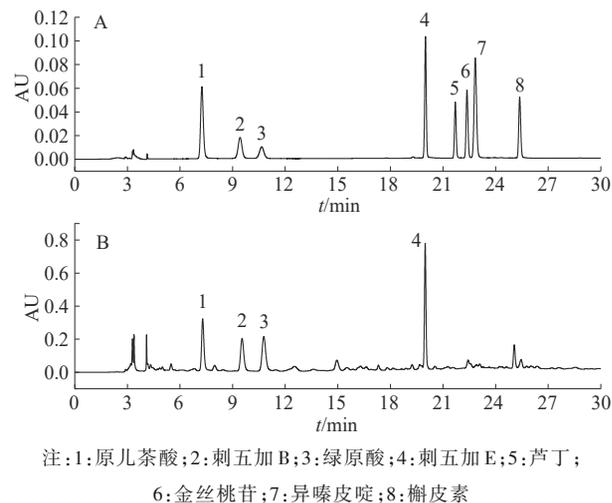


图1 混合对照品(A)和刺五加(B)溶液的HPLC色谱图
Figure 1 HPLC chromatograms of mixed reference substances (A) and *Acanthopanax senticosus* (B)

干扰,影响定量结果的准确性。因此本研究选取原儿茶酸、绿原酸、刺五加苷 B 和刺五加苷 E 这四种成分作为刺五加中药材的特征组分。

不同种类的中药材的色谱图见图 2,刺五加和红毛五加均含有原儿茶酸、绿原酸、刺五加苷 B 和刺五加苷 E 四种特征组分,而五加皮中药材只含有原儿茶酸和绿原酸这两种特征组分。因此,可以通过刺五加苷 B 和刺五加苷 E 这两种成分有无情况,将刺五加与五加皮区分开。但是刺五加和红毛五加都含有刺五加苷 B 和刺五加苷 E 这两种特征成分,为了进一步将这两种易混淆的中药材区分开,需要通过诊断比值来进行准确性,以免在打击饮料与炮制酒中非法添加刺五加中药材时,发生误判。

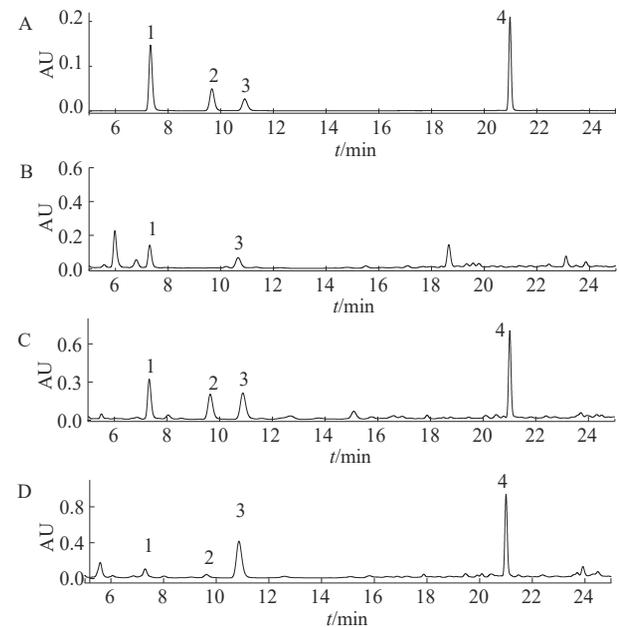


图2 混合对照品(A)、五加皮(B)、刺五加(C)和红毛五加(D)溶液的HPLC色谱图

Figure 2 HPLC chromatograms of mixed reference substances (A), *Acanthopanax Cortex* (B), *Acanthopanax senticosus* (C) and *Acanthopanax giraldii Cortex* (D)

2.3 诊断比值的选取

根据中药材谱图信息确定所选取的特征组分分别为:原儿茶酸、绿原酸、刺五加苷 B 和刺五加苷 E,通过特征组分的峰面积可以计算得出 6 组诊断比值,分别记为 DR1(绿原酸和原儿茶酸峰面积之比)、DR2(绿原酸和刺五加苷 B 峰面积之比)、DR3(刺五加苷 B 和原儿茶酸峰面积之比)、DR4(刺五加苷 E 和原儿茶酸峰面积之比)、DR5(绿原酸和刺五加苷 E 峰面积之比)、DR6(刺五加苷 E 和刺五加苷 B 峰面积之比)。

对网购的 S1~S10 刺五加中药材,S11~S18 红毛

五加中药材样品按 1.2.3 过程处理后,各组分的诊断比值如表 2 所示。在配制酒模拟过程中,DR1~DR5 的数值变化区间大,且无明显规律,可能是由于受刺五加产地或种植采收时限的不同而造成了诊断

比值的波动较大。比较各样品的诊断比值 DR6,发现刺五加集中在 1.09~2.84 区间内,红毛五加集中在 16.68~21.22 区间内,波动相对较小,因此将诊断比值 DR6 选为目标分析比值。

表 2 刺五加和红毛五加在模拟配制酒过程中的诊断比值

Table 2 The diagnostic ratios of *Acanthopanax senticosus* and *Acanthopanax giraldii* Cortex in the process of simulated wine preparation

样品	原儿茶酸峰面积	刺五加苷 B 峰面积	绿原酸峰面积	刺五加苷 E 峰面积	DR1	DR2	DR3	DR4	DR5	DR6
S1	2 881 090	237 961 8	2 970 778	4 470 884	1.03	1.25	0.83	1.55	0.66	1.88
S2	18 963	1 159 582	2 675 158	2 588 428	141.07	2.31	61.15	136.50	1.03	2.23
S3	148 736	1 622 485	7 758 361	3 555 546	52.16	4.78	10.91	23.91	2.18	2.19
S4	101 732	2 568 702	4 562 042	3 231 202	44.84	1.78	25.25	31.76	1.41	1.26
S5	40 888	1 941 123	6 975 507	4 427 367	170.60	3.59	47.47	108.28	1.58	2.28
S6	162 856	1 098 165	3 729 120	2 715 768	22.90	3.40	6.74	16.68	1.37	2.47
S7	169 662	1 100 803	6 380 288	2 858 317	37.61	5.80	6.49	16.85	2.23	2.60
S8	111 155	1 201 098	5 029 392	3 411 916	45.25	4.19	10.81	30.70	1.47	2.84
S9	110 965	2 187 694	6 075 064	3 803 791	54.75	2.78	19.72	34.28	1.60	1.74
S10	366 240	2 881 675	5 483 901	3 137 558	14.97	1.90	7.87	8.57	1.75	1.09
S11	116 960	250 331	2 536 290	4 175 964	21.69	10.13	2.14	35.70	0.61	16.68
S12	330 273	317 067	4 520 610	5 701 819	13.69	14.26	0.96	17.26	0.79	17.98
S13	583 867	297 347	4 782 640	4 973 553	8.19	16.08	0.51	8.52	0.96	16.73
S14	218 205	263 662	4 749 819	5 067 514	21.77	18.01	1.21	23.22	0.94	19.22
S15	162 268	202 865	2 564 806	4 226 240	15.81	12.64	1.25	26.04	0.61	20.83
S16	563 188	109 776	1 451 143	2 224 264	2.58	13.22	0.19	3.95	0.65	20.26
S17	275 541	180 819	2 568 893	3 791 622	9.32	14.21	0.66	13.76	0.68	20.97
S18	292 890	166 684	1 817 125	3 536 949	6.20	10.90	0.57	12.08	0.51	21.22

2.4 饮料与炮制酒基质中诊断比值稳定性

诊断比值的稳定性是诊断比值法鉴别食品中非法添加刺五加中药材方法可靠性的关键因素,用表 1 的样品来模拟刺五加和红毛五加的配制酒、代用茶和饮料的生产工艺。通过微量特征组分刺五加苷 E 与刺五加苷 B 的峰面积比值计算配制酒、代用茶和饮料食品的诊断比值。配制酒、茶叶和饮料样品测定的实验结果(表 3)显示,所筛选的诊断比值的相对标准偏差均小于 15%,这表明本文所选的诊断比值具有良好的稳定性,不受样品基质和提取溶剂的干扰,可进一步用于刺五加的溯源鉴别。

2.5 刺五加和红毛五加的诊断比值的比较

对刺五加和红毛五加进行箱线图分析,图 3 为刺五加和红毛五加诊断比值的分布情况。红毛五加的诊断比值总体分布高于刺五加,红毛五加的非异常范围是 16.74~21.54,而刺五加的非异常范围是 1.19~2.71,利用 *t* 检验对刺五加和红毛五加的诊断比值进行分析,分析结果表明 $P < 0.05$,表示二者之间存在显著性差异。由此可见,对于这两种易混淆的中药材,可以根据诊断比值,鉴别出刺五加。这对判定是否添加刺五加提供了一条较为可行的新思路。

2.6 诊断比值的实际应用

从市场中购买了劲牌追风八珍酒进行检测,从色谱图中发现,这种酒只含有绿原酸和原儿茶酸,

表 3 配制酒、代用茶和饮料食品的诊断比值

Table 3 The diagnostic ratios of wine, tea and drink

样品	诊断比值			平均值	标准偏差
	配制酒	代用茶	饮料		
S1	1.879	2.239	1.782	1.97	12
S2	2.232	2.386	2.100	2.24	6.0
S3	2.191	2.236	2.429	2.29	5.5
S4	1.258	1.328	1.324	1.30	3.0
S5	2.281	2.378	2.701	2.45	9.0
S6	2.473	3.074	2.549	2.70	12
S7	2.597	3.022	2.505	2.71	10
S8	2.841	2.604	2.340	2.60	9.6
S9	1.739	2.087	2.267	2.03	13
S10	1.089	1.315	1.153	1.19	9.8
S11	16.682	17.214	16.332	16.74	2.7
S12	17.983	17.294	19.386	18.22	5.9
S13	16.726	18.234	15.36	16.77	8.6
S14	19.220	20.376	21.272	20.29	5.1
S15	20.833	21.084	19.234	20.38	4.9
S16	20.262	24.332	20.026	21.54	11
S17	20.969	19.875	20.163	20.34	2.8
S18	21.219	19.876	22.447	21.18	6.1

而不含刺五加苷 B 和刺五加苷 E,从而初步判断这种酒里加的中药材可能为五加皮,而不是刺五加和红毛五加,然后查询酒的配料表,发现里面确实加了五加皮。在购买的美国 Now Foods 公司保健食品以及圣宣牌刺五加保健食品检测的色谱图中发现,这两种保健食品里含有刺五加苷 B 和刺五加苷 E 这两种特征组分,刺五加苷 B 的峰面积分别为 2 437 165 和 3 213 001,刺五加苷 E 的峰面积分别为 3 512 398 和 4 048 256,并计算其诊断比值分别为

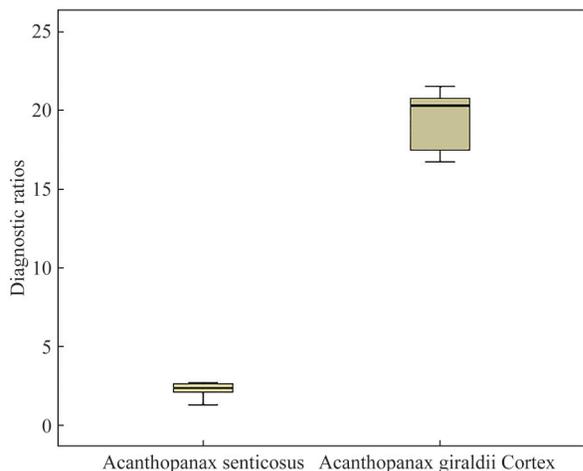


图3 18种中药材的诊断比值箱线图

Figure 3 The diagnostic ratios box chart of eighteen kinds of Chinese medicinal materials

1.44和1.26,初步判断该物质为刺五加,产品标签与所推导的结论保持一致。由此得知我们的鉴别体系可用于一些食品基质中,仅需确定各特征组分峰面积的比值并做简单的数据分析即可对样品中是否非法添加刺五加中药材进行简单的鉴别。

3 结论

本研究集中针对饮料与炮制酒中违法添加刺五加中药材原料的识别和鉴定难的问题进行研究,为饮料与炮制酒中非法使用刺五加中药材原料的识别确证技术提供了灵敏、快速、准确的整体检测方案。由于五加科中药材特征组分大致相同,用传统的活性含量测定的方法,难以区分,在打击饮料与炮制酒中非法添加刺五加违法行为时,容易造成混淆,发生误判。本研究创新性地结合诊断比值的计算,通过诊断比值的范围鉴定刺五加。实验结果表明,S1~S10虽然为不同产地的刺五加,但其诊断比值DR6有稳定的非异常值范围,范围为1.19~2.71。而S11~S18为红毛五加中药材,虽然DR6有稳定的非异常值范围,但范围与刺五加样品存在显著性差异,范围为16.74~21.54;S19~S26为五加皮中药材,不含有刺五加独有的特征成分。综上所述,可以通过特征成分以及诊断比值的范围来鉴定刺五加,并且此范围不受刺五加产地以及批次的影响。该方法简便、稳定、重复性好,可以有效地促进食品安全诚信环境的建立,为饮料与炮制酒中的违法添加刺五加中药材提供监管依据。

以上是基于五加类常用的三种药材(刺五加、五加皮和红毛五加)得出的结论。为了进一步确认上述结论,有必要对五加类药材进行更大规模采样或从相关刺五加历史检测数据中进行分析研究。

参考文献

- [1] 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, 2015: 206-207.
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Part I[M]. Beijing: China Medical Science Press, 2015: 206-207.
- [2] LIANG Q M, YU X F, QU S C, et al. *Acanthopanax senticosides* B ameliorates oxidative damage induced by hydrogen peroxide in cultured neonatal rat cardiomyocytes [J]. *European Journal of Pharmacology*, 2010, 627(1-3): 209-215.
- [3] YAMAZAKI T, TOKIWA T. Isofraxidin, a coumarin component from *Acanthopanax senticosus*, inhibits matrix metalloproteinase-7 expression and cell invasion of human hepatoma cells [J]. *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 2010, 33(10): 1716-1722.
- [4] CICHELO S A, YAO Q, DOWELL A, et al. Proliferative and inhibitory activity of Siberian ginseng (*Eleutherococcus senticosus*) extract on cancer cell lines; A-549, XWLC-05, HCT-116, CNE and beas-2b [J]. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention: APJCP*, 2015, 16(11): 4781-4786.
- [5] WU F F, LI H Q, ZHAO L Z, et al. Protective effects of aqueous extract from *Acanthopanax senticosus* against corticosterone-induced neurotoxicity in PC12 cells [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2013, 148(3): 861-868.
- [6] JIN M L, PARK S Y, KIM Y H, et al. *Acanthopanax senticosus* exerts neuroprotective effects through HO-1 signaling in hippocampal and microglial cells [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2013, 35(2): 335-346.
- [7] KATO M, KURAKANE S, NISHINA A, et al. The blood lactate increase in high intensity exercise is depressed by *Acanthopanax sieboldianus* [J]. *Nutrients*, 2013, 5(10): 4134-4144.
- [8] KIM J H, SHIN E H, LEE H Y, et al. Immunostimulating effects of extract of *Acanthopanax sessiliflorus* [J]. *Experimental Animals*, 2013, 62(3): 247-253.
- [9] 鞠康, 刘耀武, 郭伟娜. 五加皮与其混伪品、习用品研究进展 [J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(26): 8946-8947.
JU K, LIU Y W, GUO W N. Research progress of Wujiapi and its adulterants [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2014, 42(26): 8946-8947.
- [10] 叶荣飞, 李水福. 五加皮的真伪优劣检定 [J]. *中草药*, 2008, 39(6): 929-931.
YE R F, LI S F. Authenticity identification of *Acanthopanax Cortex* [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2008, 39(6): 929-931.
- [11] 李莹, 黄艳菲, 刘圆, 等. 四川藏羌地区五加属主要资源种类的HPLC指纹图谱特征和种类鉴定 [J]. *中国实验方剂学杂志*, 2012, 18(4): 142-145.
LI Y, HUANG Y F, LIU Y, et al. Studies on fingerprint and identification of main species of *Acanthopanax* in Tibetan and Qiang ethnic area of Sichuan [J]. *Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae*, 2012, 18(4): 142-145.
- [12] 任晋, 廖娟, 谢镇山, 等. HPLC法测定刺五加、五加皮与红毛五加皮中3种成分的含量 [J]. *广东药学院学报*, 2015, 31

- (5): 602-606.
- REN J, LIAO X, XIE Z S, et al. Determination of three constituents in *Acanthopanax senticosi* Radix et Rhizoma seu Caulis, *Acanthopanax Cortex* and *Acanthopanax giraldii* Cortex by HPLC[J]. Journal of Guangdong Pharmaceutical University, 2015, 31(5): 602-606.
- [13] 周涛, 韩彬, 陈军辉, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法及微量组分特征比值法应用于甲苯溯源鉴别[J]. 环境化学, 2014, 33(5): 826-831.
- ZHOU T, HAN B, CHEN J H, et al. Toluene's traceability based on the characteristic ratios and HS-SPME-GC-MS [J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(5): 826-831.
- [14] 符崇垚. 基于诊断比值的 Logistic 回归分析对中东原油的鉴别[D]. 大连: 大连海事大学, 2017.
- FU C Y. The logistic regression based on diagnostic ratio for identification of the Middle East crude oil [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2017.
- [15] 黄义, 齐超越, 李佳, 等. 基于诊断比值的 Fisher 判别法鉴定海上溢油[J]. 海洋环境科学, 2018, 37(2): 299-303.
- HUANG Y, QI C Y, LI J, et al. Identification of marine oil spills by fisher discriminant based on the diagnostic ratios [J]. Marine Environmental Science, 2018, 37(2): 299-303.
- [16] 马媛媛. 液相色谱-质谱联用技术在中药刺五加分析中的应用[J]. 广东化工, 2016, 43(21): 155-156.
- MA Y Y. Liquid chromatography and mass spectrometry combined with Chinese herbal medicine application in analysis [J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(21): 155-156.
- [17] 杨晓丹, 井月娥, 卢芳. 刺五加的化学成分研究进展[J]. 中华中医药学刊, 2015, 33(2): 316-318.
- YANG X D, JING Y E, LU F. Research progress on chemical components of *Acanthopanax senticosus* [J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2015, 33(2): 316-318.
- [18] 高菲, 王伟明, 姚琳, 等. 复方刺五加颗粒的质量标准研究[J]. 中华中医药学刊, 2012, 30(11): 2571-2573, 2599.
- GAO F, WANG W M, YAO L, et al. Studies on quality standard of fufang Ciwujia granules [J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2012, 30(11): 2571-2573, 2599.