

# UPLC法同时测定硫磺熏蒸前后当归中7种活性成分的含量<sup>Δ</sup>

史雪霞<sup>1\*</sup>,李 运<sup>2</sup>(1.青海大学附属医院药剂科,西宁 810001;2.兰州市食品药品检验所,兰州 730000)

中图分类号 R917;R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2018)17-2389-05

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2018.17.20

**摘要** 目的:建立同时测定硫磺熏蒸前后当归中阿魏酸、藁本内酯、丁烯基苯酞、洋川芎内酯A、洋川芎内酯H、洋川芎内酯I、欧当归内酯A等7种活性成分含量的方法。方法:采用超高效液相色谱法。色谱柱为Waters BEH C<sub>18</sub>,流动相为1%醋酸-甲醇(梯度洗脱),柱温为30℃,流速为0.35 mL/min,检测波长为254 nm,进样量为2 μL。结果:阿魏酸、藁本内酯、丁烯基苯酞、洋川芎内酯A、洋川芎内酯H、洋川芎内酯I、欧当归内酯A检测进样量的线性范围分别为0.021 6~0.324 0、0.327 2~4.908 0、0.011 51~0.172 7、0.055 0~0.825 0、0.002 248~0.033 72、0.007 2~0.108、0.001 08~0.016 2 μg( $r^2=0.999 1\sim 1.000 0$ );检测限分别为3.7、0.56、0.52、2.02、0.007 6、1.16、0.64 ng;定量限分别为11.5、1.85、1.66、6.26、0.076、3.36、1.79 ng;精密度、稳定性、重复性试验的RSD均<3.0%( $n=6$ );7种成分平均加样回收率为95.79%~101.70%,RSD为2.10%~2.93%( $n=6$ )。硫磺熏蒸后对当归中7种活性成分含量的影响较大,总体呈下降趋势。结论:本研究建立的方法的精密度、稳定性、重复性均较好,可用于硫磺熏蒸前后当归中7种活性成分的含量测定;硫磺熏蒸后会降低当归中活性成分的含量。

**关键词** 当归;硫磺熏蒸;超高效液相色谱法;含量测定

## Content Determination of 7 Kinds of Active Components in *Angelica sinensis* before and after Sulfur Fumigation by UPLC Simultaneously

SHI Xuexia<sup>1</sup>, LI Yun<sup>2</sup> (1.Dept. of Pharmacy, the Affiliated Hospital of Qinghai University, Xining 810001, China; 2.Lanzhou Institute for Food and Drug Control, Lanzhou 730000, China)

**ABSTRACT** OBJECTIVE: To establish the method for content determination of 7 kinds of active components that as ferulic acid, ligustilide, *n*-butylidenephthalide, senkyunolide A, senkyunolide H, senkyunolide I and levistilide A in *Angelica sinensis* before and after sulfur fumigation simultaneously. METHODS: UPLC method was adopted. The determination was performed on Waters BEH C<sub>18</sub> column with mobile phase consisted of 1% acetic acid-methanol (gradient elution) at flow rate of 0.35 mL/min. The column temperature was 30℃, and detection wavelength was set at 254 nm. The sample size was 2 μL. RESULTS: The linear range for ferulic acid, ligustilide, *n*-butylidenephthalide, senkyunolide A, senkyunolide H, senkyunolide I and levistilide A was 0.021 6-0.324 0, 0.327 2-4.908 0, 0.011 51-0.172 7, 0.055 0-0.825 0, 0.002 248-0.033 72, 0.007 2-0.108, 0.001 08-0.016 2 μg ( $r^2=0.999 1-1.000 0$ ), respectively. The limits of detection were 3.7, 0.56, 0.52, 2.02, 0.007 6, 1.16, 0.64 ng, respectively. The limits of quantitation were 11.5, 1.85, 1.66, 6.26, 0.076, 3.36, 1.79 ng, respectively. RSDs of precision, stability and reproducibility tests were lower than 3.0% ( $n=6$ ). The average recovery rates of 7 kinds of active components were from 95.79% to 101.70% (RSD=2.10%~2.93%,  $n=6$ ). The contents of active 7 kinds of active components in *A. sinensis* were greatly influenced by sulfur fumigation and had a downward trend in general. CONCLUSIONS: The established method is simple with good precision, stability and reproducibility and can be used for the content determination of 7 kinds of active components in *A. sinensis* before and after

- [11] 李晓明.山茱萸果核抗氧化活性的相关研究[D].洛阳:河南科技大学,2012.
- [12] LEE WM. Acetaminophen-related acute liver failure in the United States[J]. *Hepatol Res*, 2008, 38(1):S3-S8.
- [13] 徐博,沈楠,安英,等.汉防己多糖对急性酒精性肝损伤小鼠氧化应激及肝细胞凋亡的影响[J].中国药房,2017,28(7):885-888.
- [14] 谢斌,俞大军,程绍民.加味小柴胡汤对醋氨酚所致肝损伤的保护作用[J].时珍国医国药,2008,19(1):130-131.

- [15] MASUBUCHI Y, SUDA C, HORIE T. Involvement of mitochondrial permeability transit in acetaminophen-induced liver injury in mice[J]. *J Hepatol*, 2005, 42(1):110-116.
- [16] 王春梅,李贺,李生,等.北五味子木脂素对小鼠酒精性肝损伤的保护作用[J].食品科学,2014,35(13):262-265.
- [17] BHUSHAN B, CHAVAN HK, APTE U, et al. Dual role of epidermal growth factor receptor in liver injury and regeneration after acetaminophen overdose in mice[J]. *Toxicol Sci*, 2017, 155(2):363-378.

Δ 基金项目:兰州市科技计划项目(No.2016-3-17)

\* 副主任药师。研究方向:医院药学。电话:0971-6162050。

E-mail:515798280@qq.com

(收稿日期:2018-05-07 修回日期:2018-07-08)

(编辑:林 静)

sulfur fumigation. The sulfur fumigation will decrease the contents of active components in *A. sinensis*.

**KEYWORDS** *Angelica sinensis*; Sulfur fumigation; UPLC; Content determination

当归为伞形科植物当归[*Angelica sinensis* (Oliv.) Diels]的干燥根,味甘、辛,性温,归肝、心、脾经,具有补血活血、调经止痛、润肠通便之功<sup>[1]</sup>,始载于《神农本草经》,列为中品。当归药材在贮藏过程中较易生虫,且颜色逐渐变暗。传统的产地加工方法为秋季采挖,除去须根和泥沙,待水分稍蒸发后,捆成小把,上棚,用烟火慢慢熏干<sup>[1]</sup>。根据产地调研发现,为了便于药材贮藏过程中的干燥、防虫、防霉,产地尚存在硫磺熏蒸现象。但是近年来硫磺熏蒸引起了人们的异议,认为过度硫磺熏蒸可使中药材中的某些生物活性物质的化学结构或含量发生改变,进而对其内在质量产生影响,并产生有害的外源性物质(如二氧化硫等)<sup>[2-6]</sup>。虽然2015年版《中国药典》(四部)通则0212项下对中药材及饮片二氧化硫残留量进行了规定,且国内有学者对硫磺熏蒸当归药材后含硫量和阿魏酸的含量变化进行了研究<sup>[7-8]</sup>,但未见硫磺熏蒸前后当归中多种化学成分含量变化研究的报道。因过度硫磺熏蒸可导致中药材中有效成分变化,进而对中药材的质量产生影响,故值得深入研究。

已有诸多文献采用高效液相色谱(HPLC)法、傅里叶变换红外光谱法、气相色谱-质谱或液相质谱联用等技术检测硫磺熏蒸前后当归中阿魏酸、挥发油等成分的变化情况<sup>[8-13]</sup>。张永等<sup>[14]</sup>对甘肃当归炮制前后HPLC特征图谱及阿魏酸含量进行了测定,杨英来等<sup>[15]</sup>对当归补气活性部位的HPLC特征图谱与其补气功效的相关性进行了研究,通过药理实验与灰色关联度统计方法,初步确定了当归醇提取物中各组分对补气作用的贡献大小,并对其中的阿魏酸、藁本内酯、丁烯基苯酞、洋川芎内酯A、洋川芎内酯H、洋川芎内酯I及欧当归内酯A 7种成分进行了归属。宫文霞等<sup>[16]</sup>对逍遥散中当归的抗抑郁活性成分进行了研究,并筛选出丁烯基苯酞、藁本内酯等为潜在的抗抑郁活性成分。本研究拟以当归中所含阿魏酸等7种活性成分为研究对象,建立一种快速、高效的液相色谱检测方法,用于当归药材中多种化学成分的含量测定,并比较硫磺熏蒸前后化学成分含量的变化,为该药材的质量控制提供理论依据。

## 1 材料

### 1.1 仪器

Acquity超高效液相色谱(UPLC)仪,包括ACQ-QSM四元泵、ACQ-FTN自动进样器、ACQ-PDA检测器、Empower3色谱工作站(美国Waters公司);IKA RV10旋转蒸发仪(德国艾卡公司);MS105DU十万分之一电子天平(瑞士Mettler-Toledo公司);BSA224S-CW万分之一电子天平(德国Sartorius公司);Milli-Q advantage A 10超纯水系统[德国默克化工技术(上海)有限公司]。

### 1.2 药品与试剂

当归药材于2012年10-12月采自甘肃、四川和云南等不同地区,共25批,经甘肃中医药大学药学院晋玲教授鉴定为当归的干燥根(具体来源见表1);阿魏酸对照品(批号:110773-201614)、藁本内酯对照品(批号:111737-201608)和欧当归内酯A对照品(批号:111826-201605)均购自中国食品药品检定研究院(纯度:均>98%);丁烯基苯酞对照品(批号:YL2013020907)、洋川芎内酯A对照品(批号:YL2013021705)、洋川芎内酯H对照品(批号:YL2013020301)、洋川芎内酯I对照品(批号:YL2013021501)均购自上海一林生物科技有限公司(纯度:均>98%);甲醇为色谱纯,其余试剂均为分析纯。

表1 当归药材来源

Tab 1 Sources of *A. sinensis*

编号	产地	采集时间	编号	产地	采集时间
S1	甘肃宕昌1	2012年11月	S14	甘肃岷县3	2012年11月
S2	甘肃漳县	2012年11月	S15	甘肃岷县4	2012年11月
S3	甘肃古浪	2012年11月	S16	甘肃岷县5	2012年11月
S4	甘肃渭源1	2012年11月	S17	甘肃岷县6	2012年11月
S5	甘肃渭源2	2012年11月	S18	甘肃岷县7	2012年11月
S6	甘肃岷县	2012年11月	S19	甘肃岷县8	2012年11月
S7	甘肃宕昌2	2012年11月	S20	甘肃岷县9	2012年11月
S8	甘肃宕昌3	2012年11月	S21	甘肃岷县10	2012年11月
S9	甘肃礼县	2012年11月	S22	甘肃岷县11	2012年11月
S10	甘肃岷县	2012年11月	S23	云南会泽	2012年11月
S11	青海玉树	2012年11月	S24	四川平武	2012年11月
S12	甘肃宕昌4	2012年10月	S25	甘肃渭源3	2012年11月
S13	甘肃岷县2	2012年11月			

## 2 方法与结果

### 2.1 色谱条件

色谱柱:Waters BEH C<sub>18</sub>(100 mm×2.10 mm, 1.7 μm);流动相:1%醋酸(A)-甲醇(B),梯度洗脱(0~4.34 min, 5%~50% B; 4.34~6.72 min, 50%~70% B; 6.72~8.51 min, 70%~75% B; 8.51~12.08 min, 75%~100% B);流速:0.35 mL/min;检测波长:254 nm;柱温:30 ℃;进样量:2 μL。

### 2.2 硫磺熏蒸样品的制备

分别取表1各编号样品适量,按0.1%样品称取硫磺,密封熏蒸4 h,得到不同产地当归的硫磺熏蒸样品<sup>[17]</sup>,备用。

### 2.3 溶液的制备

2.3.1 混合对照品溶液 分别取对照品阿魏酸、藁本内酯、丁烯基苯酞、洋川芎内酯A、洋川芎内酯H、洋川芎内酯I、欧当归内酯A适量,精密称定,置于不同10 mL量瓶中,加甲醇溶解并定容,作为对照品贮备液。分别吸取上述7种对照品贮备液,置于同一25 mL量瓶中,加甲醇稀释至刻度,制成阿魏酸、藁本内酯、丁烯基苯酞、洋

川芎内酯A、洋川芎内酯H、洋川芎内酯I、欧当归内酯A质量浓度分别为108、1 636、57.57、275、11.24、36、5.4  $\mu\text{g/mL}$ 的混合对照品溶液。

**2.3.2 供试品溶液** 取当归药材(熏蒸和未熏蒸)细粉(过三号筛)1 g,精密称定,置于圆底烧瓶中,分别加入10、8、6倍量70%乙醇,回流提取3次,提取时间依次为60、45、45 min,滤过,合并滤液,蒸干溶剂,残渣加甲醇溶解并定容至10 mL,过0.22  $\mu\text{m}$ 微孔滤膜,取续滤,即得。

**2.3.3 空白溶液** 不加药材,其余操作同“2.3.2”项。

## 2.4 系统适用性试验

取“2.3”项下混合对照品溶液、供试品(编号S1)溶液以及空白溶液,分别按“2.1”项下色谱条件进样测定,记录色谱。结果,在此色谱条件下,各待测成分间及与杂质峰间均能达到基线分离,分离度均大于1.5,其他成分对待测成分的测定无干扰,理论板数按阿魏酸峰计不低于5 000,色谱图详见图1。

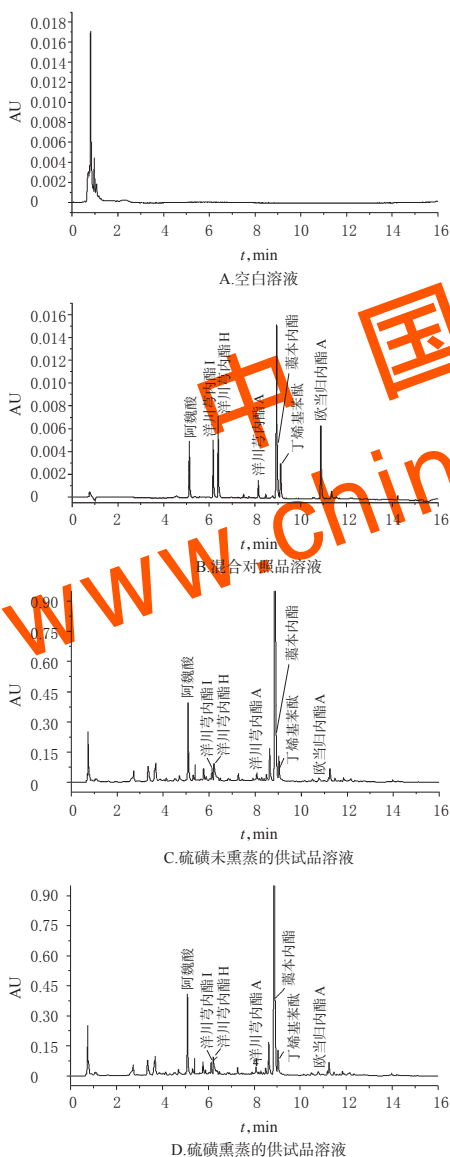


图1 UPLC的典型色谱图

Fig 1 Typical UPLC chromatograms

## 2.5 线性关系考察

分别精密吸取“2.3.1”项下混合对照品溶液0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、3.0 mL至100 mL量瓶中,加甲醇定容至刻度,按“2.1”项下色谱条件进样测定,以进样量( $x$ )为横坐标、峰面积( $y$ )为纵坐标进行线性回归。结果,各成分在进样量范围内线性关系均良好,结果详见表2。

表2 线性关系考察结果

Tab 2 Results of linear relationship

待测成分	回归方程	$r^2$	线性范围, $\mu\text{g}$	检测限, ng	定量限, ng
阿魏酸	$y=17.132x+0.0411$	0.9991	0.0216~0.3240	3.7	11.5
藜本内酯	$y=10.917x+0.3927$	0.9991	0.3272~4.9080	0.56	1.85
丁烯基苯酚	$y=12.794x+0.0174$	0.9999	0.01151~0.1727	0.52	1.66
洋川芎内酯A	$y=5.0442x+0.015$	0.9998	0.0550~0.8250	2.02	6.26
洋川芎内酯H	$y=12.404x-0.0032$	0.9998	0.002248~0.03372	0.0076	0.076
洋川芎内酯I	$y=9.011x-0.0005$	1.0000	0.0072~0.108	1.16	3.36
欧当归内酯A	$y=41.544x+0.0009$	1.0000	0.00108~0.0162	0.64	1.79

## 2.6 检测限与定量限试验

取“2.3.1”项下混合对照品溶液适量,逐级稀释,按“2.1”项下色谱条件连续进样测定6次,记录峰面积。当信噪比为3:1时得检测限;当信噪比为10:1时测得定量限,结果详见表2。

## 2.7 精密度试验

取S1号产地未经硫磺熏蒸的样品溶液测定日内精密度和日间精密度。同一供试品溶液每天连续进样6次,记录峰面积并计算日内精密度。结果,阿魏酸、藜本内酯、丁烯基苯酚、洋川芎内酯A、洋川芎内酯H、洋川芎内酯I、欧当归内酯A峰面积的RSD分别为0.59%、0.44%、1.64%、2.10%、0.84%、0.54%、0.90% ( $n=6$ );取同一供试品溶液,连续3 d每天进样测定2次,记录峰面积并计算日间精密度。结果,阿魏酸、藜本内酯、丁烯基苯酚、洋川芎内酯A、洋川芎内酯H、洋川芎内酯I、欧当归内酯A峰面积的RSD分别为1.59%、1.60%、1.44%、1.25%、1.54%、1.75%、1.97% ( $n=6$ )。以上结果表明,本方法精密度良好。

## 2.8 稳定性试验

取“2.3.2”项下供试品(S1号未经硫磺熏蒸样品)溶液适量,分别于室温下密闭放置0、2、4、6、12、24 h后,按“2.1”项下色谱条件进样分析,记录峰面积。结果,阿魏酸、藜本内酯、丁烯基苯酚、洋川芎内酯A、洋川芎内酯H、洋川芎内酯I、欧当归内酯A峰面积的RSD分别为2.01%、1.54%、1.77%、1.15%、1.64%、1.78%、1.98% ( $n=6$ ),表明供试品溶液在室温下放置24 h内稳定性良好。

## 2.9 重复性试验

取S1号未经硫磺熏蒸的药材6份,每份1 g,分别按“2.3.2”项下方法制备供试品溶液,然后按“2.1”项下色谱条件进样测定,记录峰面积。结果,阿魏酸、藜本内酯、丁烯基苯酚、洋川芎内酯A、洋川芎内酯H、洋川芎内酯I、欧当归内酯A的平均含量分别为1.1644、11.0499、0.7768、1.1024、0.1675、0.7243、0.0581 mg/g, RSD分别为2.93%、2.73%、2.86%、2.16%、1.40%、2.64%、

2.46% ( $n=6$ ),表明本方法重复性良好。

## 2.10 加样回收率试验

以加样回收率考察准确度。取S1号未经硫磺熏蒸的当归药材6份,每份0.1 g,精密称定,分别加入1 mL新制的混合对照品溶液(阿魏酸、藁本内酯、丁烯基苯酞、洋川芎内酯A、洋川芎内酯H、洋川芎内酯I、欧当归内酯A的质量浓度分别为108、1 090.7、57.57、137.5、11.24、72、5.4  $\mu\text{g/mL}$ ),按“2.3.2”项下操作制备供试品溶液,然后按“2.1”项下色谱条件进样测定,计算7个成分的加样回收率。结果,各待测组分的平均加样回收率为95.79%~101.70%,RSD为2.10%~2.93% ( $n=6$ ),表明该法准确度较高,结果详见表3。

表3 加样回收率试验结果( $n=6$ )

Tab 3 Results of recovery rate ( $n=6$ )

待测成分	样品量,mg	加入量,mg	测得量,mg	平均加样回收率,%	RSD,%
阿魏酸	0.116 4	0.108 0	0.224 0	101.70	2.10
	0.109 8	0.108 0	0.221 4		
	0.112 3	0.108 0	0.224 6		
	0.122 1	0.108 0	0.228 6		
	0.117 5	0.108 0	0.227 5		
	0.110 9	0.108 0	0.221 9		
藁本内酯	1.099 0	1.090 7	2.189 5	97.22	2.70
	1.092 1	1.090 7	2.175 6		
	1.090 7	1.090 7	2.123 4		
	1.093 4	1.090 7	2.121 5		
	1.089 6	1.090 7	2.173 6		
	1.061 2	1.090 7	2.104 9		
丁烯基苯酞	0.077 7	0.057 57	0.135 1	100.86	2.79
	0.075 6	0.057 57	0.132 9		
	0.079 8	0.057 57	0.136 3		
	0.074 6	0.057 57	0.134 9		
	0.079 1	0.057 57	0.134 8		
	0.073 1	0.057 57	0.132 3		
洋川芎内酯A	0.110 2	0.137 5	0.247 1	99.10	2.35
	0.113 4	0.137 5	0.249 9		
	0.118 9	0.137 5	0.250 8		
	0.123 5	0.137 5	0.261 4		
	0.137 8	0.137 5	0.271 3		
	0.121 9	0.137 5	0.262 8		
洋川芎内酯H	0.016 8	0.011 24	0.027 9	95.79	2.32
	0.016 4	0.011 24	0.027 1		
	0.015 9	0.011 24	0.026 3		
	0.017 3	0.011 24	0.027 9		
	0.018 6	0.011 24	0.029 5		
	0.019 2	0.011 24	0.030 1		
洋川芎内酯I	0.072 4	0.072 0	0.142 3	98.73	2.93
	0.071 5	0.072 0	0.142 9		
	0.072 3	0.072 0	0.140 9		
	0.074 9	0.072 0	0.148 6		
	0.071 2	0.072 0	0.144 5		
	0.076 2	0.072 0	0.145 8		
欧当归内酯A	0.005 8	0.005 4	0.011 4	95.99	2.26
	0.005 2	0.005 4	0.010 4		
	0.004 8	0.005 4	0.010 1		
	0.006 7	0.005 4	0.011 8		
	0.007 1	0.005 4	0.012 3		
	0.005 6	0.005 4	0.010 9		

## 2.11 样品含量测定

取25批当归药材和相对应的硫磺熏蒸处理的当归药材,每批样品取3份,分别按“2.3.2”项下方法制备样品溶液,然后按“2.1”项下色谱条件进样测定,每份测定3次,结果详见表4。

从表4测定结果可知,不同产地的当归药材中各成分含量差异较大,这可能与生长环境、生长年限和土壤状况等因素有关,具体关联还待进一步深入研究。在当归的加工中,排除个别药材可能由于硫磺熏蒸不均匀致7种活性成分含量变化不规律外,产自岷县茶埠不同海拔的当归药材经过硫磺熏蒸后,7种活性成分的含量均降低。除岷县产地外,其他产地的当归药材经过硫磺熏蒸后,欧当归内酯A的含量总体呈上升趋势,而阿魏酸等其余6种活性成分含量总体呈下降趋势。

## 3 讨论

### 3.1 样品提取溶剂及条件的选择

在前期药材提取预试验中,笔者分别以甲醇、乙醇、三氯甲烷、三氯甲烷-乙醇(70:30, V/V)为溶剂进行超声、索氏和回流提取的对比研究。结果表明,当以70%乙醇回流提取时药材提取率较高,且绿色环保。在此基础上,笔者又进一步考察了提取次数、提取时间和提取溶剂体积对药材提取率的影响。结果表明,当回流提取次数为3次,3次提取时间分别为60、45、45 min,提取溶剂分别为10、8和6倍体积时药材提取效率最高,故在本研究中以此条件进行药材的提取处理。

### 3.2 流动相的选择

目前,国内关于同时测定当归药材中这7种成分的UPLC分析方法尚未见文献报道,仅有HPLC法测定当归药材中阿魏酸和藁本内酯含量的文献报道,流动相多采用甲醇-磷酸水溶液和乙腈-磷酸水溶液系统<sup>[8]</sup>。本研究选用4个不同系统的流动相:乙腈-0.1%磷酸、乙腈-1%冰乙酸、甲醇-0.1%磷酸、甲醇-1%冰醋酸进行测定,同时考察了各系统不同组成比例的流动相对色谱分离效果的影响。结果表明,当以甲醇-1%冰醋酸为流动相进行梯度洗脱时,各个指标成分出峰时间适中,各成分间分离度良好,故确定以此为最终的流动相。

### 3.3 检测波长的选择

采用二极管阵列检测器进行全波长扫描,考察不同吸收波长下各待测成分的图谱响应强度,发现阿魏酸在234.2、322.2 nm波长处紫外吸收较大,藁本内酯的最大紫外吸收为280.4 nm,丁烯基苯酞的最大紫外吸收为259.0 nm,洋川芎内酯A的最大紫外吸收为281.6 nm,欧当归内酯A的最大紫外吸收为276.9 nm,洋川芎内酯H的最大紫外吸收为275.7 nm,洋川芎内酯I的最大紫外吸收为275.7 nm。7种活性成分在254 nm波长时均有较强的紫外吸收,故最终确定254 nm为本研究7种活性成分含量测定的检测波长。

综上所述,本研究建立了同时测定硫磺熏蒸前后当

表4 样品含量测定结果(n=3, mg/g)

Tab 4 Results of content determination of samples(n=3, mg/g)

样品编号	阿魏酸		藜本内酯		丁烯基苯酞		洋川芎内酯A		洋川芎内酯H		洋川芎内酯I		欧当归内酯A	
	未熏	硫磺熏蒸	未熏	硫磺熏蒸	未熏	硫磺熏蒸	未熏	硫磺熏蒸	未熏	硫磺熏蒸	未熏	硫磺熏蒸	未熏	硫磺熏蒸
S1	1.164 4	0.507 9	11.049 9	6.468 1	0.776 8	0.628 9	1.102 4	1.071 1	0.167 5	0.255 4	0.724 3	0.766 5	0.058 1	0.093 1
S2	0.545 7	0.884 6	11.005 2	8.965 4	0.319 8	0.700 7	0.293 0	1.436 5	0.069 3	0.145 5	0.268 9	0.876 8	0.123 4	0.155 2
S3	0.937 0	0.684 9	5.397 8	4.883 0	0.834 1	0.445 4	0.868 5	0.435 4	0.186 0	0.213 0	0.811 5	0.372 9	0.082 5	0.217 2
S4	1.026 5	0.649 0	4.019 0	6.392 7	0.589 2	0.333 8	0.655 8	0.458 1	0.132 1	0.177 3	0.380 7	0.277 7	0.063 0	0.082 1
S5	1.002 3	1.004 3	7.786 1	7.310 5	0.471 4	0.584 2	0.543 6	1.166 4	0.076 3	0.321 2	0.292 8	0.961 7	0.058 8	0.178 5
S6	0.900 9	0.864 5	7.761 5	4.000 0	1.287 8	0.895 5	1.165 4	0.915 7	0.330 3	0.403 2	1.273 2	0.691 5	0.144 4	0.188 4
S7	0.932 0	0.730 2	8.544 0	5.275 7	0.799 4	0.701 1	0.739 9	0.775 7	0.261 0	0.176 3	1.333 7	0.905 4	0.157 3	0.194 0
S8	1.163 9	0.956 4	13.180 5	7.971 1	1.046 8	0.852 6	1.640 4	0.616 5	0.340 3	0.080 2	1.244 1	0.570 4	0.203 2	0.242 0
S9	1.258 1	1.120 0	8.970 3	9.290 9	0.830 6	0.894 1	0.728 1	0.687 3	0.169 5	0.045 7	0.539 9	0.570 2	0.254 0	0.393 1
S10	0.869 2	0.633 1	10.365 9	3.444 2	0.140 6	0.528 0	0.384 5	0.476 7	0.074 8	0.131 8	0.174 9	0.764 8	0.125 0	0.403 3
S11	1.638 1	0.895 8	7.307 8	6.037 4	0.873 4	0.855 2	0.632 0	0.853 4	0.143 8	0.148 4	0.452 9	4.432 7	0.311 7	0.262 5
S12	1.037 1	1.101 7	6.063 1	5.109 7	0.345 4	0.450 4	0.437 1	0.615 6	0.087 1	0.113 6	0.331 4	0.547 0	0.193 2	0.218 5
S13	0.764 5	0.643 0	7.164 6	3.783 0	0.631 6	0.493 2	1.068 0	0.486 1	0.180 6	0.071 3	0.837 2	0.370 0	0.389 1	0.283 3
S14	0.981 3	0.649 5	0.305 6	4.520 2	0.795 0	0.472 6	0.573 7	0.424 9	0.213 4	0.105 3	0.764 4	0.304 9	0.405 4	0.307 9
S15	1.105 4	0.592 5	8.167 6	4.607 9	1.117 1	1.065 5	1.007 2	1.032 8	0.238 6	0.521 4	1.096 9	0.983 4	0.405 0	0.266 2
S16	1.064 1	0.747 1	8.158 2	5.287 9	0.959 3	0.503 9	0.721 4	0.468 3	0.197 5	0.250 1	0.810 0	0.405 9	0.443 0	0.364 3
S17	0.762 1	0.744 6	11.216 8	6.026 1	1.096 5	0.617 6	0.831 2	0.647 9	0.400 4	0.109 6	1.409 3	0.527 0	0.413 3	0.350 1
S18	0.968 7	0.966 8	15.703 0	8.892 8	1.221 4	0.679 2	0.806 0	0.651 1	0.326 8	0.096 7	1.419 7	0.441 5	0.482 3	0.476 3
S19	0.992 6	0.486 9	7.129 1	3.884 0	1.471 3	0.537 7	1.291 8	0.725 9	0.284 6	0.129 7	1.530 2	0.626 7	1.931 1	0.297 4
S20	0.988 8	0.569 7	7.202 0	5.401 8	1.246 7	0.437 8	0.679 2	0.629 4	0.281 3	0.143 9	1.374 1	0.498 9	0.474 8	0.315 3
S21	0.882 2	0.583 5	16.770 1	5.603 4	1.074 8	0.469 5	1.096 5	0.607 7	0.208 4	0.083 2	1.105 6	0.484 2	0.382 2	0.313 5
S22	0.847 0	0.529 1	14.942 4	2.942 9	0.830 9	0.344 6	1.822 0	0.390 4	0.246 9	0.080 4	1.007 3	0.368 6	0.238 0	0.239 9
S23	1.089 8	0.813 4	14.173 4	7.561 1	0.912 3	0.726 9	1.073 4	0.448 8	1.083 9	0.063 9	1.958 0	0.503 2	0.209 1	0.357 2
S24	1.885 4	1.927 2	13.659 3	2.864 2	0.754 8	0.742 4	5.062 1	2.327 5	15.438 5	9.272 4	25.909 3	1.073 1	0.266 0	0.331 0
S25	0.774 2	0.723 0	8.591 1	4.923 4	1.255 5	0.809 5	1.099 9	0.535 9	0.452 7	0.118 4	1.617 1	0.706 4	0.122 6	0.183 1

归药材中7种成分含量的方法,该法准确、快速。当归药材经硫磺熏蒸后,7种活性成分的含量总体呈下降趋势,表明硫磺熏蒸对当归药材中活性成分含量的影响较大。

### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2015年版.北京:中国医药科技出版社, 2015:133-134.
- [2] 毛春芹,季琳,陆兔林,等.中药材硫磺熏蒸后有害物质及其危害研究进展[J].中国中药杂志, 2014,39(15):2801-2806.
- [3] 孙超菲,牛韬,刘静,等.硫磺熏蒸中药材现状及解决措施[J].辽宁中医药大学学报, 2015,17(1):125-127.
- [4] 王世静.对中药饮片硫磺熏蒸情况的调查及改善中药饮片质量的对策分析[J].当代医药论丛, 2015,13(5):137-138.
- [5] 马鸿雁,王媛媛,李运英.硫磺熏蒸加工中药材的研究进展[J].中药与临床, 2015,6(1):54-57.
- [6] JIANG X, HUANG LF, ZHENG SH, et al. Sulfur fumigation, a better or worse choice in preservation of Traditional Chinese Medicine[J]. *Phytomedicine*, 2013, 20(2):97-105.
- [7] 李海燕,胡秋萍,刘建兴,等.不同来源当归药材中二氧化硫残留量的检测[J].中国民族民间医药, 2016,25(10):25-26.
- [8] 庄志宏,毛克臣,陈志峰,等.硫磺熏蒸前后当归中阿魏酸含量的比较研究[J].中国中医药信息杂志, 2011,18(8):60-61.
- [9] 姜雅静,蔡皓,刘晓,等.傅里叶变换红外光谱快速鉴别当归与硫磺熏蒸当归的研究[J].中国中药杂志, 2012,37(8):1127-1132.
- [10] 华永丽,魏彦明,郭延生,等.气相色谱-质谱法对当归及其炮制品挥发油的指纹图谱和潜在标志物研究[J].分析化学, 2012,40(4):602-607.
- [11] LAO SC, LI SP, KAN KKW, et al. Identification and quantification of 13 components in *Angelica sinensis* (danggui) by gas chromatography-mass spectrometry coupled with pressurized liquid extraction[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 526(2):131-137.
- [12] 李芸,苗小楼,吴平安,等. GC-MS分析当归熏硫前后挥发油的化学成分[J].中药材, 2013,36(3):367-370.
- [13] LU GH, CHAN K, CHAN CL, et al. Quantification of ligustilides in the roots of *Angelica sinensis* and related umbelliferous medicinal plants by high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1046(1/2):101-107.
- [14] 张永,高昌琨,严安定.甘肃当归炮制前后HPLC特征图谱及阿魏酸含量测定研究[J].中国药房, 2011,22(47):4470-4472.
- [15] 杨英来,胡芳,刘小花,等.当归补气活性部位的谱效关系研究[J].中草药, 2013,44(23):3346-3351.
- [16] 宫文霞,周玉枝,李肖,等.逍遥散中当归的抗抑郁活性成分的研究[J].中草药, 2015,46(19):2856-2862.

(收稿日期:2018-03-19 修回日期:2018-07-03)  
(编辑:林 静)