

一测多评法测定无硫和低硫白芷中 5种香豆素类成分的含量

张强¹, 宋宝¹, 谢冬梅^{1,2}, 王国凯¹

(1. 安徽中医药大学药学院, 安徽 合肥 230012; 2. 安徽省中医药科学院

中药资源保护与开发研究所, 安徽 合肥 230012)

[摘要]目的 建立一测多评方法比较无硫和低硫白芷药材中5种香豆素类成分含量的差异,并验证方法准确性和可行性。**方法** 以欧前胡素为内参物,建立相对校正因子。计算4种香豆素成分含量,同时与外标法计算结果进行比较,验证该方法的可行性。**结果** 相对校正因子在不同实验条件下RSD均在3.0%以内,且一测多评法测定结果与外标法测定结果无显著差异。**结论** 一测多评法可以用于无硫和低硫白芷药材中5种香豆素类成分含量测定。

[关键词] 白芷;一测多评;香豆素;含量测定

[中图分类号] R927.2 **[DOI]** 10.3969/j.issn.2095-7246.2019.06.020

白芷为伞形科植物白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. 或杭白芷 *A. dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *formosana* (Boiss.) Shan et Yuan 的干燥根^[1],具有祛风散寒、通窍止痛、消肿排脓、生肌起痿、燥湿止带之功效^[2-3]。香豆素类成分在白芷中主要成分^[4-5]。

一测多评法是利用中药有效成分内在函数关系和比例关系,只测定一个成分从而实现多个成分的同时测定,是一种较为简单易行的中药多指标评价的新方法与多指标质量评价的新模式^[6]。杨芳等^[7]建立一测多评法测定川白芷药材中欧前胡素、异欧前胡素、氧化前胡素的含量,可准确控制川白芷的质量。

商品白芷经过硫磺熏蒸,其有效成分含量会明显降低^[8]。如何建立一种简便、易行、快捷的方法比较无硫和低硫白芷的质量差异,是目前整体评价无硫和低硫白芷质量的难题。本研究建立了一测多评方法比较无硫和低硫白芷中欧前胡素、氧化前胡素、异欧前胡素、佛手柑内酯及水合氧化前胡素等5种香豆素类成分的含量,以期评价白芷药材质量提供依据。

1 试药与仪器

1.1 试药 甲醇(色谱纯):德国 Merck 公司;水为

超纯水;水合氧化前胡素、佛手柑内酯、氧化前胡素、欧前胡素对照品(批号分别为 CFS201801、CFS201801、CFS201802、CFS201802,纯度均为98%);武汉天植生物技术有限公司;异欧前胡素(批号 110827-201812);中国食品药品检定研究院。白芷药材 2017 年收集于安徽亳州、四川遂宁、河南禹州等地(见表 1),由安徽中医药大学药系谢冬梅副教授鉴定为伞形科植物白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. 的干燥根。

表 1 白芷样品表

| 样品号 | 来源 | 备注 | 样品号 | 来源 | 备注 |
|-----|---------|----|-----|---------|----|
| 1 | 四川遂宁 | 无硫 | 11 | 禹州中药材市场 | 低硫 |
| 2 | 四川遂宁 | 无硫 | 12 | 禹州中药材市场 | 低硫 |
| 3 | 四川遂宁 | 无硫 | 13 | 成都荷花池中 | 低硫 |
| 4 | 四川遂宁 | 无硫 | 14 | 禹州中药材市场 | 低硫 |
| 5 | 四川遂宁 | 无硫 | 15 | 四川遂宁 | 低硫 |
| 6 | 安徽亳州十八里 | 无硫 | 16 | 四川遂宁 | 低硫 |
| 7 | 安徽亳州十八里 | 无硫 | 17 | 四川遂宁 | 低硫 |
| 8 | 安徽亳州十八里 | 无硫 | 18 | 亳州康美中药城 | 低硫 |
| 9 | 安徽亳州魏岗 | 无硫 | 19 | 成都荷花池中 | 低硫 |
| 10 | 安徽亳州魏岗 | 无硫 | 20 | 河南禹州 | 低硫 |

1.2 仪器 高效液相色谱仪(Agilent 1100、Shimadzu LC-16 型及 Thermo U3000 型);色谱柱:Agilent ZORBAX SB-C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm)、Phenomenex Luna C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm);

基金项目: 国家中医药管理局中药标准化项目(ZYBZH-Y-AH-02);安徽省高校优秀青年人才支持计划重点项目(gxyqZD2019035);安徽省高校科研创新平台团队项目(皖教秘科[2015]49号)

作者简介: 张强(1996-),男,硕士研究生

通信作者: 王国凯(1981-),男,博士,副教授, wanggk@ ahtcm.edu.cn

AX324ZH 型电子天平:奥豪斯仪器有限公司; AB135-S 电子天平:瑞士梅特勒托利多公司; JK-450B 型超声仪:合肥金克尼机械制造有限公司。

2 方法与结果

2.1 溶液的制备

2.1.1 对照品溶液的制备 精密称取水合氧化前胡素、佛手柑内酯、氧化前胡素、欧前胡素及异欧前胡素对照品,加甲醇溶解,定容,制得水合氧化前胡素 0.495 mg/mL、佛手柑内酯 0.195 mg/mL、氧化前胡素 0.995 mg/mL、欧前胡素 2.000 mg/mL 及异欧前胡素 0.995 mg/mL 混合对照品溶液。过 0.22 μm 微孔滤膜,待用。

2.1.2 供试品溶液的制备 取白芷药材粉末(过 3 号筛)约 0.5 g,精密称定,置 50 mL 离心管中,加甲

醇 25 mL,称质量,超声(功率为 300 W,频率为 50 kHz)提取 1 h 后,冷却至室温,甲醇补足质量,离心(温度为 4 $^{\circ}\text{C}$,转速为 3 000 r/min,离心时间为 5 min),静置,吸取上清液,过 0.22 μm 微孔滤膜,取续滤液,即得。

2.1.3 色谱条件 Agilent ZORBAX SB-C₁₈ 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm,5 μm),水(A)-甲醇(B)流动相,梯度洗脱(见表 2);流速为 1.0 mL/min,柱温 30 $^{\circ}\text{C}$,检测波长 300 nm,进样量 10 μL 。见图 1。

表 2 梯度洗脱程序

| 时间/min | 流动相 A/% | 流动相 B/% |
|--------|---------|---------|
| 0 | 70 | 30 |
| 5 | 36 | 64 |
| 15 | 25 | 75 |
| 25 | 10 | 90 |

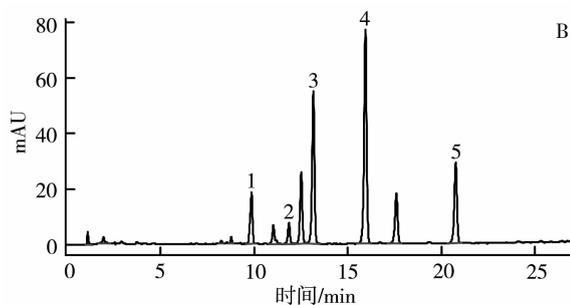
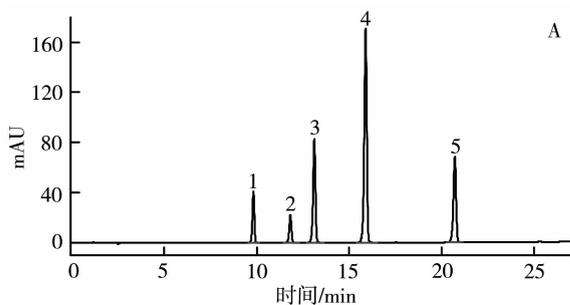


图 1 对照品(A)与白芷样品(B)的高效液相色谱图(1.水合氧化前胡素;2.佛手柑内酯;3.氧化前胡素;4.欧前胡素;5.异欧前胡素)

2.1.4 线性关系考察 将“2.1.1”项下对照品溶液分别精密吸取 0.2、0.4、0.8、2.0、4.0 mL,置 10 mL 容量瓶中,加甲醇定容,按“2.1.3”项下的色谱条件

测定,记录。以白芷的 5 个对照品溶液浓度(ρ)为横坐标,以对应对照品的峰面积(A)为纵坐标,建立标准曲线。见表 3。

表 3 香豆素成分的线性关系

| 对照品 | 回归方程 | 线性范围/ μg | r |
|---------|---------------------------|---------------------|---------|
| 水合氧化前胡素 | $A=15\ 242\rho-1\ 205\ 7$ | 0.099~1.980 | 0.999 9 |
| 佛手柑内酯 | $A=22\ 540\rho+2\ 409\ 3$ | 0.039~0.780 | 0.999 9 |
| 氧化前胡素 | $A=18\ 700\rho+0\ 317\ 6$ | 0.199~3.980 | 0.999 8 |
| 欧前胡素 | $A=20\ 532\rho+1\ 264\ 3$ | 0.400~8.000 | 0.999 9 |
| 异欧前胡素 | $A=17\ 684\rho-1\ 286\ 2$ | 0.199~3.980 | 0.999 9 |

2.1.5 精密度试验 取混合对照品溶液,重复进样 6 次,测定,记录峰面积,RSD 值分别为 0.26%、0.47%、0.12%、0.07%、0.16%。表明仪器精密度良好。

2.1.6 稳定性试验 选取 1 号样品,按“2.1.2”项方法制备供试品溶液,分别于 0、2、4、8、12、24 h 测定,记录峰面积。结果 RSD 值分别为 2.04%、1.67%、1.73%、1.73%、1.56%,结果表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.1.7 重复性试验 选取 1 号样品,平行 6 份,精密称定,按“2.1.2”方法制备供试品溶液,测定并记录峰面积计算其含量,结果 RSD 值分别为 1.25%、0.89%、1.32%、0.96%、1.12%。结果表明该方法

重复性良好。

2.1.8 加样回收率试验 精密称取 14 号样品 6 份,分别加入一定量对照品溶液,按“2.1.2”项下方法制备供试品溶液。测定并记录峰面积,计算回收率,见表 4。结果表明水合氧化前胡素、佛手柑内酯、氧化前胡素、欧前胡素及异欧前胡素平均回收率分别为 96.74%、99.69%、100.26%、99.48%、101.74%,RSD 值分别为 0.82%、0.97%、0.77%、0.65%、0.33%。说明该方法的加样回收率良好。

2.2 相对校正因子的确定

2.2.1 相对校正因子的计算 根据在色谱定量分析的基本理论,高效液相应值的大小与各物质的

表 4 加样回收率试验结果(n=6)

| 成分 | 取样量/g | 样品中量/mg | 加入量/mg | 实测量/mg | 回收率/% | 平均回收率/% | RSD/% |
|---------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|-------|
| 欧前胡素 | 0.252 2 | 0.517 | 0.50 | 1.011 | 98.84 | 99.48 | 0.65 |
| | 0.252 6 | 0.515 | 0.50 | 1.013 | 99.61 | | |
| | 0.251 9 | 0.518 | 0.50 | 1.016 | 99.61 | | |
| | 0.251 8 | 0.518 | 0.50 | 1.011 | 98.65 | | |
| | 0.252 3 | 0.516 | 0.50 | 1.015 | 99.81 | | |
| | 0.252 1 | 0.514 | 0.50 | 1.016 | 100.39 | | |
| 异欧前胡素 | 0.252 2 | 0.316 | 0.30 | 0.623 | 102.22 | 101.74 | 0.33 |
| | 0.252 6 | 0.315 | 0.30 | 0.621 | 101.90 | | |
| | 0.251 9 | 0.315 | 0.30 | 0.619 | 101.27 | | |
| | 0.251 8 | 0.318 | 0.30 | 0.623 | 101.57 | | |
| | 0.252 3 | 0.317 | 0.30 | 0.623 | 101.89 | | |
| | 0.252 1 | 0.316 | 0.30 | 0.621 | 101.58 | | |
| 氧化前胡素 | 0.252 2 | 0.131 | 0.15 | 0.282 | 100.76 | 100.26 | 0.77 |
| | 0.252 6 | 0.132 | 0.15 | 0.283 | 100.76 | | |
| | 0.251 9 | 0.132 | 0.15 | 0.281 | 99.24 | | |
| | 0.251 8 | 0.131 | 0.15 | 0.282 | 100.76 | | |
| | 0.252 3 | 0.134 | 0.15 | 0.283 | 99.25 | | |
| | 0.252 1 | 0.132 | 0.15 | 0.283 | 100.76 | | |
| 水合氧化前胡素 | 0.252 2 | 0.191 | 0.20 | 0.385 | 96.86 | 96.74 | 0.82 |
| | 0.252 6 | 0.189 | 0.20 | 0.385 | 97.88 | | |
| | 0.251 9 | 0.191 | 0.20 | 0.386 | 97.38 | | |
| | 0.251 8 | 0.196 | 0.20 | 0.388 | 95.92 | | |
| | 0.252 3 | 0.196 | 0.20 | 0.389 | 96.43 | | |
| | 0.252 1 | 0.197 | 0.20 | 0.389 | 95.94 | | |
| 佛手柑内酯 | 0.252 2 | 0.105 | 0.10 | 0.204 | 99.05 | 99.69 | 0.97 |
| | 0.252 6 | 0.108 | 0.10 | 0.207 | 99.07 | | |
| | 0.251 9 | 0.106 | 0.10 | 0.207 | 100.94 | | |
| | 0.251 8 | 0.109 | 0.10 | 0.208 | 99.08 | | |
| | 0.252 3 | 0.107 | 0.10 | 0.206 | 99.07 | | |
| | 0.252 1 | 0.105 | 0.10 | 0.206 | 100.95 | | |

质量呈线性关系,即 $m = f \cdot A$ 。相对校正因子

表 6 不同仪器和不同色谱柱测定的相对校正因子值(n=3)

| 高效液相色谱仪 | 色谱柱 | f_1 | f_1 的 RSD/% | f_2 | f_2 的 RSD/% | f_3 | f_3 的 RSD/% | f_4 | f_4 的 RSD/% |
|----------------|----------------------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|
| Agilent 1100 | Agilent C ₁₈ | 1.38 | | 0.89 | | 1.10 | | 1.18 | |
| | Phenomenex C ₁₈ | 1.36 | | 0.89 | | 1.11 | | 1.19 | |
| Shimadzu LC-16 | Agilent C ₁₈ | 1.37 | 0.76 | 0.88 | 1.33 | 1.10 | 0.68 | 1.18 | 0.54 |
| | Phenomenex C ₁₈ | 1.36 | | 0.87 | | 1.09 | | 1.18 | |
| Thermo U3000 | Agilent C ₁₈ | 1.35 | | 0.88 | | 1.11 | | 1.17 | |
| | Phenomenex C ₁₈ | 1.36 | | 0.86 | | 1.10 | | 1.18 | |

注: f_1 为 f (欧前胡素/水合氧化前胡素), f_2 为 f (欧前胡素/佛手柑内酯), f_3 为 f (欧前胡素/氧化前胡素), f_4 为 f (欧前胡素/异欧前胡素)

2.2.4 待测成分色谱峰的定位 在确定各待测成分的位置时,选取保留时间差值和相对保留时间值两种方法定位。为了增加定位各组分的可信度,采用了不同的高效液相色谱仪和不同色谱柱进行定位考察。由表 8 可知 t (欧前胡素/水合氧化前胡素)、 t (欧前胡素/佛手柑内酯)、 t (欧前胡素/氧化前胡素)、 t (欧前胡素/异欧前胡素)、 Δt (欧前胡素/水合

$f_{i/s} = f_i / f_s = (A_i \times m_s) / (m_i \times A_s)$,其中 A_s 为内标物峰面积, m_s 为内标物的质量, A_i 为待测成分 i 的峰面积, m_i 为待测成分 i 的质量。取“2.1.1”项下对照品溶液。按“2.1.3”项下色谱条件,改变进样量为 2、4、8、10、20 μL ,记录峰面积,计算各校正因子。见表 5。

表 5 以欧前胡素为内标、其余 4 个香豆素类成分的相对校正因子(n=3)

| 相对校正因子 | f 值 | | | | | RSD/% |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-------|
| | 进样 2 μL | 进样 4 μL | 进样 8 μL | 进样 10 μL | 进样 20 μL | |
| f_1 | 1.36 | 1.37 | 1.37 | 1.36 | 1.35 | 0.45 |
| f_2 | 0.84 | 0.87 | 0.88 | 0.88 | 0.91 | 2.86 |
| f_3 | 1.10 | 1.10 | 1.10 | 1.10 | 1.10 | 0.04 |
| f_4 | 1.19 | 1.17 | 1.17 | 1.17 | 1.16 | 0.93 |

注: f_1 为 f (欧前胡素/水合氧化前胡素); f_2 为 f (欧前胡素/佛手柑内酯); f_3 为 f (欧前胡素/氧化前胡素); f_4 为 f (欧前胡素/异欧前胡素);各校正因子均为平行测定 3 次结果的均值

2.2.2 仪器和色谱柱的考察 取“2.1.1”项下对照品溶液,在“2.1.3”项下的色谱条件,平行进样 3 次,得各峰面积平均值,计算各相对校正因子,由表 6 可知 RSD 均小于 3.0%,结果表明不同高效液相色谱仪及色谱柱对相对校正因子无显著影响。见表 6。

2.2.3 不同柱温、流速对校正因子的影响 同一色谱条件下,考察 25、30、35 $^{\circ}\text{C}$ 柱温、考察 0.9、1.0、1.1 mL/min 流速对校正因子的影响。由表 7 可知,柱温及流速的变化对相对校正因子无显著影响。

氧化前胡素)、 Δt (欧前胡素/佛手柑内酯)、 Δt (欧前胡素/氧化前胡素)、 Δt (欧前胡素/异欧前胡素)的 RSD 分别为 1.94%、2.15%、0.86%、1.76%、19.43%、32.49%、50.88%、39.27%。结果表明相对保留时间的重复性较好。

2.3 一测多评法与外标法的比较 精密称取 20 批药材粉末 0.5 g,按“2.1.2”项方法制成供试品溶液,

进样,记录峰面积,采用外标法和一测多评法分别计算各成分的含量。由表9可知两种方法所测得5种

香豆素成分含量结果基本一致,表明一测多评法在无硫和低硫白芷多成分测定是可行的。

表7 不同流速对白芷4种校正因子的影响($n=3$)

| 校正因子 | f 值 | | | RSD/% | f 值 | | | RSD/% |
|-------|----------|----------|----------|-------|--------------------|------------------|--------------------|-------|
| | 柱温 25 °C | 柱温 30 °C | 柱温 35 °C | | 进样容积 0.9 mL/min | 进样容积 1 mL/min | 进样容积 1.1 mL/min | |
| f_1 | 1.36 | 1.37 | 1.36 | 0.42 | 1.35 | 1.38 | 1.35 | 1.27 |
| f_2 | 0.87 | 0.89 | 0.87 | 1.32 | 0.87 | 0.88 | 0.86 | 1.15 |
| f_3 | 1.09 | 1.10 | 1.09 | 0.53 | 1.09 | 1.10 | 1.08 | 0.92 |
| f_4 | 1.16 | 1.18 | 1.16 | 0.99 | 1.15 | 1.18 | 1.16 | 1.31 |

注: f_1 为 f (欧前胡素/水合氧化前胡素), f_2 为 f (欧前胡素/佛手柑内酯), f_3 为 f (欧前胡素/氧化前胡素), f_4 为 f (欧前胡素/异欧前胡素)

表8 相对保留值及保留时间差值的比较($n=3$)

| 仪器 | 色谱柱 | 相对保留时间/min | | | | 保留时间差的绝对值/min | | | |
|----------------|----------------------------|------------|-------|-------|-------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| | | t_1 | t_2 | t_3 | t_4 | Δt_1 | Δt_2 | Δt_3 | Δt_4 |
| Agilent 1100 | Agilent C ₁₈ | 1.60 | 1.35 | 1.21 | 0.77 | 5.87 | 4.00 | 2.72 | 4.72 |
| | Phenomenex C ₁₈ | 1.59 | 1.34 | 1.22 | 0.77 | 5.88 | 4.02 | 2.85 | 4.51 |
| Shimadzu LC-16 | Agilent C ₁₈ | 1.55 | 1.33 | 1.20 | 0.78 | 3.95 | 2.01 | 0.56 | 7.48 |
| | Phenomenex C ₁₈ | 1.53 | 1.34 | 1.21 | 0.76 | 4.43 | 2.77 | 1.43 | 7.02 |
| Thermo U3000 | Agilent C ₁₈ | 1.60 | 1.40 | 1.22 | 0.80 | 6.20 | 4.83 | 3.32 | 3.33 |
| | Phenomenex C ₁₈ | 1.60 | 1.39 | 1.23 | 0.78 | 6.68 | 5.32 | 3.98 | 2.64 |

注: t_1 为 t (欧前胡素/水合氧化前胡素), t_2 为 t (欧前胡素/佛手柑内酯), t_3 为 t (欧前胡素/氧化前胡素), t_4 为 t (欧前胡素/异欧前胡素);相对保留时间为欧前胡素与水合氧化前胡素、氧化前胡素、异欧前胡素的保留时间之比,保留时间差的绝对值为各物质与欧前胡素保留时间差值的绝对值

表9 外标法和一测多评法测定无硫和低硫白芷中5种成分的含量

| 编号 | 水合氧化前胡素/ (mg/g) | | 佛手柑内酯/ (mg/g) | | 氧化前胡素/ (mg/g) | | 欧前胡素/ (mg/g) | | 异欧前胡素/ (mg/g) | |
|----|--------------------|------|------------------|------|------------------|------|-----------------|------|------------------|--|
| | 外标法 | QAMS | 外标法 | QAMS | 外标法 | QAMS | 外标法 | 外标法 | QAMS | |
| 1 | 0.44 | 0.44 | 0.13 | 0.13 | 1.62 | 1.61 | 1.93 | 0.78 | 0.78 | |
| 2 | 0.50 | 0.50 | 0.14 | 0.14 | 2.15 | 2.14 | 2.30 | 1.10 | 1.10 | |
| 3 | 0.34 | 0.34 | 0.08 | 0.08 | 1.60 | 1.59 | 2.11 | 0.58 | 0.58 | |
| 4 | 0.33 | 0.32 | 0.08 | 0.08 | 1.33 | 1.32 | 1.54 | 0.68 | 0.67 | |
| 5 | 0.61 | 0.61 | 0.14 | 0.14 | 1.74 | 1.73 | 1.97 | 0.97 | 0.97 | |
| 6 | 0.32 | 0.32 | 0.22 | 0.22 | 1.87 | 1.86 | 2.75 | 0.79 | 0.79 | |
| 7 | 0.33 | 0.33 | 0.12 | 0.13 | 1.30 | 1.30 | 2.19 | 0.92 | 0.92 | |
| 8 | 0.56 | 0.56 | 0.24 | 0.23 | 2.07 | 2.06 | 2.84 | 0.90 | 0.90 | |
| 9 | 0.42 | 0.42 | 0.27 | 0.27 | 2.27 | 2.26 | 2.54 | 1.20 | 1.20 | |
| 10 | 0.51 | 0.51 | 0.18 | 0.18 | 1.22 | 1.24 | 2.30 | 0.97 | 0.97 | |
| 11 | 0.33 | 0.33 | 0.05 | 0.06 | 0.04 | 0.04 | 1.05 | 0.58 | 0.57 | |
| 12 | 0.11 | 0.11 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.58 | 0.36 | 0.36 | |
| 13 | 0.44 | 0.44 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.98 | 0.56 | 0.56 | |
| 14 | 0.15 | 0.14 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.68 | 0.42 | 0.42 | |
| 15 | 0.06 | 0.05 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.17 | 0.28 | 0.28 | |
| 16 | 0.15 | 0.14 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.65 | 0.45 | 0.45 | |
| 17 | 0.31 | 0.31 | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.45 | 0.25 | 0.25 | |
| 18 | 0.10 | 0.09 | 0.02 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.73 | 0.53 | 0.53 | |
| 19 | 0.27 | 0.27 | 0.02 | 0.03 | 0.00 | 0.00 | 0.68 | 0.38 | 0.37 | |
| 20 | 0.51 | 0.51 | 0.14 | 0.14 | 0.06 | 0.06 | 1.01 | 0.78 | 0.78 | |

3 讨论

前期研究基础结合相关文献^[9-11],确定色谱条

件为甲醇-水系统,柱温为30 °C,进样量为10 μ L,波长为300 nm,流速为1.0 mL/min。该方法分离度

良好,可以对白芷多成分进行定量分析。

本研究通过一测多评对水合氧化前胡素、佛手柑内酯、氧化前胡素、欧前胡素及异欧前胡素 5 种白芷中香豆素类成分含量进行了测定。通过不同仪器、色谱柱、进样量、流速及柱温可知相对校正因子的 RSD 值均小于 3.0%,说明各因素对相对校正因子无显著性影响,确立的 4 种校正因子适用于白芷的一测多评法含量测定。与无硫相比,低硫白芷各成分含量均有下降,且佛手柑内酯与氧化前胡素最为明显。仅有部分低硫白芷欧前胡素含量符合 2015 年版《中华人民共和国药典》规定,说明仅以欧前胡素含量为限量指标不足以全面控制白芷质量。

研究结果表明外标法和一测多评法测定白芷中 5 种香豆素成分的含量无显著性差异,说明该方法不仅可用于白芷中 5 种香豆素类成分同时测定,还可以用来控制硫熏白芷的临床安全性。采用一测多评法不仅对现有质量控制方法有提升,而且还更快捷、可靠。

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,2015:105-106.
- [2] 庄俊嵘,徐德生,刘力,等. 白芷的功效与临床应用[J]. 上海中医药杂志,2013,47(6):82-83.
- [3] 朱艺欣,李宝莉,马宏胜,等. 白芷的有效成分提取、药理

作用及临床应用研究进展[J]. 中国医药导报,2014,11(31):159-162.

- [4] 任星宇,罗敏,邓才富,等. 白芷挥发油提取方法及药理作用的研究进展[J]. 中国药房,2017,28(29):4167-4170.
- [5] 黄广伟,杨素德,曹婧迪. 一测多评法测定复方白芷止痛胶囊中 4 种指标成分[J]. 中国中医药信息杂志,2018,25(9):86-90.
- [6] 王智民,钱忠直,张启伟,等. 一测多评法建立的技术指南[J]. 中国中药杂志,2011,36(6):657-658.
- [7] 杨芳,万丽,胡一晨,等. 一测多评法测定川白芷药材中 3 种香豆素成分的含量[J]. 中国中药杂志,2012,37(7):956-960.
- [8] 卢晓琳. 硫黄熏蒸对白芷化学成分、药效和安全性影响的研究[D]. 成都:成都中医药大学,2013.
- [9] 刘丛彬,夏淑媛,刘松照,等. UPLC 法同时测定川白芷中 5 种香豆素成分的含量[J]. 云南中医学院学报,2018,41(4):88-89.
- [10] 马俊,曹赞,陈玲,等. 基于 UPLC 及一测多评法测定不同等级白芷药材中 4 种香豆素类成分[J]. 中药材,2018,41(10):2372-2376.
- [11] 张雷,杨秀伟. UPLC-MS/MS 法分析不同来源白芷中 9 个新型呋喃香豆素[J]. 药物分析杂志,2018,38(2):214-220.

(收稿日期:2019-08-10;编辑:曹健)

Comparison of the Content of Five Coumarins in Sulfur-free and Sulfur-smoked Radix Angelicae Dahuricae by Quantitative Analysis of Multi-components by Single Marker

ZHANG Qiang¹, SONG Bao¹, XIE Dong-mei^{1,2}, WANG Guo-kai¹

(1. School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Anhui Hefei 230012, China; 2. Institute of Traditional Chinese Medicine Resources Protection and Development, Anhui Academy of Chinese Medicine, Anhui Hefei 230012, China)

[Abstract] Objective To investigate the difference in the content of five coumarins between sulfur-free and sulfur-smoked Radix Angelicae Dahuricae based on the quantitative analysis of multi-components by single marker (QAMS), and to evaluate the accuracy and feasibility of this method. **Methods** Imperatorin was used as the internal reference substance and its relative correction factors with the other four components were established. The content of the other four coumarins was calculated and compared with the results calculated by the external standard method to verify the feasibility of the method. **Results** The RSD of the relative correction factor was within 3.0% in different experimental conditions and there was no significant difference between the results of QAMS and the external standard method. **Conclusion** QAMS can be used for simultaneous determination of the content of five coumarins in sulfur-free and sulfur-smoked Radix Angelicae Dahuricae.

[Key words] Radix Angelicae Dahuricae; Quantitative analysis of multi-components by single marker; Coumarin; Content determination