

峨参外源性有害物质分析

王高峰
(贵州工程职业学院, 贵州 铜仁 565200)

摘要: **目的** 分析峨参的外源性有害物质。**方法** 收集 6 个产地峨参, 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定药材中铅、镉、汞、砷、铜含量, 气相色谱-质谱联用法测定农药残留量, 测定二氧化硫残留量。**结果** 2 批药材中的镉超出限量要求, 超标率 33.3%, 其余元素均符合相关要求; 药材检出氯唑磷和地虫硫磷 2 种农药; 全部样品均检出二氧化硫, 含量为 180~339 mg/kg, 超标率 100%。**结论** 所用方法准确稳定, 重复性好, 可用于峨参外源性有害物质含量的测定, 为峨参的外源性有害物质限量标准的制定提供依据。峨参出现重金属和二氧化硫超标现象, 存在外源性有害物质污染的风险。

关键词: 峨参; 重金属及有害元素; 农药残留; 二氧化硫残留量; 电感耦合等离子体质谱仪; 气相色谱-质谱联用仪

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-1528(2022)11-3736-04

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2022.11.062

峨参是伞形科峨参属植物峨参 *Anthriscus sylvestris* (L) Hoffm. 的干燥根, 俗称田七、金山田七等, 分布于四川、重庆、云南等地, 性甘, 味辛、微苦, 入脾、胃、肺三经, 具有补中益气、补肺平喘、祛瘀生新之功效, 可用于治疗跌打损伤、脾虚腹胀、四肢乏力、肺虚咳喘等症^[1]。峨参中含有木脂素类、黄酮类、苯丙素类等多达百余种化合物^[2-3], 其提取物对于多种肿瘤细胞均有抑制作用^[4-8]。峨参中重金属及有害元素、农药残留量和二氧化硫残留量的监测对确保峨参安全具有十分重要的意义, 并可为峨参的外源性有害物质限量标准的制定提供依据。

1 材料

ICAP-Q 电感耦合等离子体质谱仪 (美国 Thermo 公司); 气相色谱-质谱联用仪 (美国安捷伦公司); ST107-1RW 中药二氧化硫测定仪 (济南盛泰电子科技有限公司); AB204S 型天平 (瑞士梅特勒托利多公司); MARS6 型微波消解仪 (美国 CEM 公司); SDLA-B-1101 型超纯水机 (重庆圣德利医疗器械研究有限公司)。

铅 (Pb)、镉 (Cd)、汞 (Hg)、铜 (Cu)、锆 (Ge) 对照品贮备液质量浓度均为 1 000 μg/mL (美国 Inorganic Ventures 公司, 批号分别为 P2-PB678290、M2-CD659870、N2-HG669550AA、N2-CU664921、P2-GE675320AA), 砷 (As)、金 (Au)、铟 (In)、铋 (Bi) 的对照品贮备液质量浓度均为 1 000 μg/mL (国家有色金属及电子材料分析测试中心, 批号分别为 GSB04-1714-2004、GSB04-1715-2004、GSB04-1731-2004、GSB04-1719-2004); 农药对照品溶液质量浓度均为 1 000 μg/mL (中国计量研究院); 乙腈、乙酸乙酯 (天津市科密欧化学试剂有限公司); 硝酸 (台湾联仕电子化学材料股份有限公司); 盐酸、过氧化氢

溶液 (成都市科龙化工试剂厂); 水为超纯水。

本实验所用峨参购自四川省、云南省、重庆市等地, 均由重庆三峡学院周浓教授鉴定为峨参 *Anthriscus sylvestris* (L) Hoffm. 的干燥根。

2 方法与结果

2.1 重金属及有害元素含量测定

2.1.1 ICP-MS 条件 功率 1.55 kW; 模拟电压-1.775 kV; 进样泵转速 40 r/min; 冷却气体积流量 14 L/min; 雾化气体积流量 1.07 mL/min; 采样深度 5 mm; 连续采样次数 3 次; 跳峰采集模式。

2.1.2 对照品溶液制备 分别精密量取 Pb、As、Cd、Hg、Cu 单元素对照品溶液适量, 用 10% 硝酸溶液稀释制成每 1 mL 分别含 Pb、As、Cd、Hg、Cu 1、0.5、1、1、10 μg 的溶液, 即得。精密量取 Pb、As、Cd、Cu 对照品贮备液适量, 用 10% 硝酸溶液稀释制成每 1 mL 含 Pb、As 1、5、10、20、40 ng, 含 Cd 0.5、2.5、5、10、20 ng, 含 Cu 50、100、200、400、500 ng 混合溶液。另精密量取 Hg 对照品贮备液适量, 用 10% 硝酸溶液稀释制成每 1 mL 分别含 Hg 0.2、0.5、1、1.5、2 ng 溶液, 临用配制。以 10% 硝酸溶液作为空白溶液。精密量取 Ge、In、Bi 对照品溶液各 0.1 mL 于同一 100 mL 量瓶中, 用水稀释成 1 μg/mL 的混合溶液, 即得内标溶液。

2.1.3 供试品溶液制备 取峨参样品于 60 ℃ 干燥 2 h, 粉碎成粗粉, 取约 0.5 g, 精密称定, 置聚四氟乙烯消解罐内, 加硝酸 5 mL, 混匀, 盖上内盖, 旋紧外套, 置微波消解炉中进行消解, 消解程序为先经 15 min 由室温升温至 120 ℃, 保持 5 min, 然后以 4.5 ℃/min 升温至 150 ℃, 保持 7 min, 再以 4.5 ℃/min 升温至 180 ℃, 保持 15 min。消

解完全后，用水转移至 50 mL 量瓶中，加入 Au 单元素溶液（1 μg/mL）各 200 μL，并用水稀释至刻度，摇匀，即得。同法制备试剂空白溶液。

2.1.4 测定法 测定时选取的同位素为⁶³Cu、⁷⁵As、¹¹⁴Cd、²⁰²Hg和²⁰⁸Pb，其中⁶³Cu、⁷⁵As 以⁷²Ge 作为内标，¹¹⁴Cd 以¹¹⁵In

作为内标，²⁰²Hg、²⁰⁸Pb 以²⁰⁹Bi 作为内标。

2.1.5 方法学考察 线性关系及加样回收率试验：将“2.1.2”项下对照品溶液分别进样分析，得各元素线性关系，结果见表 1，相关系数为 0.999 0~0.999 9，各元素的平均加样回收率为 86.71%~97.90%，RSD 为 0.90%~3.10%。

表 1 5 种重金属线性关系和加样回收率

元素	回归方程	线性范围/(ng·mL ⁻¹)	<i>r</i>	平均加样回收率/%	RSD/%
Pb	$Y=4.843\ 3\times10^4X+4.357\ 4\times10^4$	1~40	0.999 1	95.36	1.38
Cd	$Y=5.104\ 3\times10^3X+86.560$	0.5~20	0.999 5	90.28	2.26
As	$Y=1.446\ 6\times10^3X+176.86$	1~40	0.999 3	91.55	1.72
Cu	$Y=1.096\ 2\times10^4X+5.642\ 4\times10^3$	50~500	0.999 9	97.90	0.90
Hg	$Y=9.194\ 5\times10^3X+219.92$	0.2~2	0.999 0	86.71	3.10

精密度与重复性试验：取 Pb、Cd、Hg、As、Cu 对照品溶液，在“2.1.1”项条件下进行测定，重复测定 6 次，RSD 分别为 0.82%、0.93%、1.20%、0.91%、0.64%，结果表明仪器精密度符合要求。取样品，按“2.1.3”项下方法进行处理，平行 6 份，计算 Pb、Cd、Hg、As、Cu 5 种元素含量 RSD 分别为 0.93%、0.82%、1.10%、0.83%、0.70%，表明本方法重复性良好。

2.1.6 含量测定 对不同产地的 6 份峨参中 5 种重金属元素进行测定，平行 3 份，结果见表 2。根据《中医药-中药材重金属限量》ISO 国际标准^[9]的限量规定发现，所有产地的重金属及有害元素均符合要求。同时与 2020 年版《中国药典》部分药材限量值标准^[10]比较发现，样品 S4（四川峨眉）、S6（云南景洪）中的 Cd 含量分别为 0.33、0.51 mg/kg，超出限值的 10% 和 70%，Pb、Hg、As、Cu 均符合相关要求。

表 2 5 种重金属元素含量测定结果（mg/kg，*n*=3）

编号	来源/产地	Pb	Cd	Hg	As	Cu
S1	四川峨眉	0.15	0.09	0.012	0.003	7.1
S2	重庆南川	0.26	0.19	0.006	0.002	4.9
S3	四川峨眉	0.61	0.25	0.004	0.002	5.0
S4	四川峨眉	0.26	0.33	0.011	0.023	4.3
S5	四川峨眉	2.21	0.20	0.006	0.021	14.2
S6	云南景洪	0.32	0.51	0.013	0.027	3.2

2.2 农药残留量测定

2.2.1 气相色谱-质谱条件 安捷伦毛细管柱 TG-5LIMS（30 m×250 μm×0.25 μm）；程序升温（初始温度 60 ℃，保持 1 min，以 40 ℃/min 升温至 120 ℃，然后以 5 ℃/min 升温至 290 ℃）；载气高纯氮；气体体积流量 1.0 mL/min；进样口温度 230 ℃，脉冲不分流进样；进样量 1 μL；离子源 EI；离子源温度 280 ℃；传输线温度 280 ℃；四极杆温度 150 ℃；扫描方式多反应监测模式（dMRM）。

2.2.2 溶液制备 取混合均匀的峨参粉末 2 g，精密称定，置于 50 mL 塑料离心管中，加水 8 mL 浸泡 30 min，加入 15.0 mL 1%醋酸-乙腈，涡旋混匀后超声处理 30 min，冷冻 30 min，加入 QuEChERS 萃取盐包（4 g 硫酸镁、1 g 氯化钠、0.5 g 柠檬酸酐二钠、1 g 柠檬酸钠）和 1 颗陶瓷均质

子，盖上盖子，剧烈震荡 1 min 后 4 000 r/min 离心 5 min。准确吸取 9.0 mL 上清液于净化管中（1 200 mg 硫酸镁、400 mg PSA 及 200 mg GCB），涡旋混匀 1 min，4 000 r/min 离心 5 min，准确吸取 2.0 mL 上清液于氮吹管中，40 ℃水浴氮吹至近干，加入 1.0 mL 乙酸乙酯复溶，加入 40 μL 内标溶液，0.22 μm 微孔滤膜过滤。

2.2.3 基质标准工作溶液制备 称取空白样品基质，按照“2.2.2”项下方法处理，除不添加内标溶液外同法制备空白基质溶液。精密量取环氧七氯溶液（100 μg/mL）1.0 mL，置于 20 mL 量瓶中，用乙酸乙酯稀释至刻度，摇匀，制得 5.0 μg/mL 的内标溶液。精密量取农药对照品溶液 100 μL 置于 10 mL 量瓶中，用乙酸乙酯定容至刻度，得 10 μg/mL 混合对照品工作液，然后用乙酸乙酯稀释，得质量浓度为 5、10、20、50、100、200、500 ng/mL 的混合对照品工作液。空白基质溶液氮气吹干，分别加入 1.0 mL 混合对照品工作液复溶，加入 40 μL 内标溶液，过 0.22 μm 微孔滤膜配置成基质混合对照品工作液。

2.2.4 方法学考察 将“2.2.3”项下的系列对照品工作液在“2.2.1”项下条件测定，以各化合物与内标质量浓度为横坐标（X），化合物与内标峰面积比为纵坐标（Y），绘制回归方程。取空白样品进行加样回收率试验，测定信噪比，通过计算，以信噪比为 3 时的质量浓度作为检出限。如表 3 所示，结果显示各化合物回归方程的 *r* 为 0.997 5~0.999 9，各化合物的平均加样回收率为 74.39%~109.80%，RSD 为 0.73%~5.75%，检出限为 0.4~17.5 μg/kg，表明所用方法准确度均良好，灵敏度高，符合农药残留测定的要求。

2.2.5 农药残留量测定 对 6 批峨参进行测定，结果显示样品 S3、S4 中氯唑磷的含量分别为 0.012、0.014 mg/kg，样品 S2、S3、S4、S6 中地虫硫磷含量分别为 0.013、0.013、0.012、0.016 mg/kg，其他农药均未检出。

2.3 二氧化硫残留量 参照 2020 年版《中国药典》四部方法对 6 批峨参进行二氧化硫残留量测定^[11]，结果显示 6 批药材均检出较高的二氧化硫残留量，含量为 180~339 mg/kg（表 4），均超过限量值（150 mg/kg），超标率为 100%。

表 3 各化合物线性关系及加样回收率试验结果

编号	化合物	保留时间/min	定量离子对	定性离子对	回归方程	<i>r</i>	检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	平均回收 率/%	RSD/ %
1	甲胺磷	5.630	141—95(5)	95—79(10)	$Y=1.403\times10^{-3}X-7.471\times10^{-3}$	0.999 6	9.7	75.59	4.29
2	敌敌畏	5.812	187.1—93(10)	144.9—109(10)	$Y=1.793\times10^{-3}X-3.508\times10^{-3}$	0.999 9	15.0	87.18	0.92
4	乙酰甲胺磷	8.707	142—96(5)	136—42(5)	$Y=1.434\times10^{-3}X-4.158\times10^{-3}$	0.999 6	7.8	75.47	2.58
5	氧乐果	11.716	155.9—110(5)	125.9—79(5)	$Y=2.039\times10^{-3}X$	0.999 3	16.8	74.39	5.75
6	灭线磷	12.620	157.9—114(5)	157.9—97(15)	$Y=2.198\times10^{-3}X-6.016\times10^{-4}$	0.999 9	2.7	84.28	1.69
7	久效磷	13.580	192—127.1(10)	127.1—109(10)	$Y=2.466\times10^{-3}X-1.691\times10^{-2}$	0.997 5	16.3	83.79	4.99
8	甲拌磷	13.771	260—75(5)	230.9—128.9(25)	$Y=7.392\times10^{-4}X+2.643\times10^{-3}$	0.999 3	2.5	109.80	2.35
9	α -六六六	13.912	218.9—183(5)	182.9—147(15)	$Y=2.300\times10^{-3}X+2.293\times10^{-5}$	0.999 9	1.2	85.83	0.45
10	β -六六六	15.001	218.9—183.1(5)	183—147(15)	$Y=3.532\times10^{-3}X-5.208\times10^{-3}$	0.999 9	3.3	95.13	1.36
11	γ -六六六	15.187	218.9—183.1(5)	183—147(15)	$Y=2.858\times10^{-3}X-1.471\times10^{-2}$	0.999 5	3.1	94.03	5.42
12	δ -六六六	16.364	219.0—183.1(5)	183—147(15)	$Y=1.368\times10^{-3}X-1.774\times10^{-3}$	0.999 9	1.0	88.52	3.01
13	乐果	14.423	142.9—111(10)	92.9—63(10)	$Y=1.219\times10^{-3}X-2.418\times10^{-3}$	0.999 8	1.1	95.38	1.44
14	五氯硝基苯	15.004	297—239(20)	249—214(15)	$Y=9.910\times10^{-4}X-3.263\times10^{-3}$	0.999 7	7.4	78.22	1.58
15	地虫硫磷	15.523	245.9—137(5)	136.9—109(5)	$Y=1.069\times10^{-3}X+5.070\times10^{-3}$	0.999 9	3.3	96.79	1.13
16	二嗪磷	15.757	199.1—135.1(10)	137.1—84(10)	$Y=1.365\times10^{-3}X+1.108\times10^{-3}$	0.999 9	7.1	87.58	1.20
17	氯唑磷	16.173	256.9—162(5)	207.9—165.9(10)	$Y=2.197\times10^{-3}X+2.728\times10^{-2}$	0.999 9	2.1	104.83	1.87
18	抗蚜威	16.673	238—166.2(10)	166—96(15)	$Y=2.789\times10^{-3}X-3.505\times10^{-3}$	0.999 9	0.4	94.64	1.59
19	甲基对硫磷	17.702	262.9—109(10)	232.9—109(10)	$Y=2.192\times10^{-3}X-1.676\times10^{-2}$	0.998 1	6.8	92.52	1.92
20	马拉硫磷	19.085	172.9—99(15)	157.8—125(5)	$Y=2.959\times10^{-3}X-6.337\times10^{-3}$	0.999 9	5.6	93.22	1.60
21	毒死蜱	19.293	313.8—285.8(5)	198.9—171(15)	$Y=3.137\times10^{-3}X+7.146\times10^{-4}$	0.999 9	6.2	86.29	0.64
22	对硫磷	19.584	290.9—109(15)	138.9—109(5)	$Y=9.278\times10^{-3}X-5.295\times10^{-3}$	0.999 1	3.9	98.40	1.56
23	甲基异柳磷	20.347	241—198.9(5)	199—121(15)	$Y=6.153\times10^{-3}X+6.386\times10^{-3}$	0.999 8	1.4	100.63	0.73
24	杀扑磷	21.628	144.9—85(5)	124.9—47(15)	$Y=6.558\times10^{-3}X-1.011\times10^{-3}$	0.999 9	2.2	91.92	2.87
25	α -硫丹	22.110	236.8—118.9(25)	194.9—160(5)	$Y=3.244\times10^{-4}X-2.594\times10^{-4}$	0.999 9	31.3	92.63	1.00
26	<i>p,p'</i> -滴滴滴	24.598	236.9—165.2(20)	234.9—199.1(15)	$Y=2.478\times10^{-2}X-8.817\times10^{-2}$	0.999 4	3.3	107.73	1.28
27	<i>o,p'</i> -滴滴涕	24.636	237—165.2(20)	235—199.1(15)	$Y=1.303\times10^{-2}X+1.791\times10^{-2}$	0.999 7	2.8	99.95	2.94
28	<i>p,p'</i> -滴滴涕	25.955	237—165.2(20)	235—199.2(15)	$Y=7.494\times10^{-3}X-5.328\times10^{-3}$	0.999 2	1.5	102.01	1.26
29	<i>p,p'</i> -滴滴伊	23.047	317.8—248(15)	315.8—246(15)	$Y=6.392\times10^{-3}X-6.903\times10^{-3}$	0.999 9	2.8	87.19	0.88
30	β -硫丹	24.299	276.7—240.9(5)	206.9—172(15)	$Y=2.527\times10^{-4}X-3.718\times10^{-4}$	0.999 8	12.4	93.81	1.43
31	乙硫磷	25.192	230.9—175(10)	152.9—96.9(10)	$Y=3.132\times10^{-4}X-1.920\times10^{-4}$	0.999 7	17.5	100.18	3.40
32	三唑磷	25.193	257—162.1(5)	161.2—134.2(5)	$Y=1.621\times10^{-3}X-3.150\times10^{-3}$	0.999 8	9.4	96.67	1.57
33	甲氰菊酯	28.155	264.9—210(10)	207.9—181(5)	$Y=1.883\times10^{-3}X-6.700\times10^{-3}$	0.999 7	6.9	108.53	1.57
34	啉螨灵	31.508	147.2—132.2(10)	147.2—117.1(20)	$Y=4.972\times10^{-3}X-2.785\times10^{-2}$	0.999 5	3.2	90.31	4.61
35	环氧七氯(内标)	20.755	354.8—264.9(15)	352.8—316.8(5)	—	—	—	—	—

表 4 二氧化硫残留量测定结果

编号	来源/产地	二氧化硫残留量/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
S1	四川峨眉	180
S2	重庆南川	201
S3	四川峨眉	339
S4	四川峨眉	221
S5	四川峨眉	322
S6	云南景洪	227

3 讨论

近年来，外源性有害物质污染问题受到广泛关注，中药材中重金属和农药残留超标问题日益凸显^[12]，危害着人体健康，严重制约中药产业的成长发展。

本研究采用 ICP-MS 法对不同产地的峨参进行重金属含量测定，方法简单快速、检出限低、结果准确。分析发现不同产地的药材重金属及有害元素含量差异较大^[13]。两批药材 Cd 超标可能与该地的种植环境（土壤、水源）有关^[14]。采用气相色谱-串联质谱法（GC-MS/MS）对峨参中

34 种农药进行快速筛查，包括有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类，覆盖面广、种类齐全，测定方法快速简单准确。6 批峨参检出率不高，安全性较高。峨参在硫熏过程中，存在超量使用情况，应规范峨参的加工工艺。

本研究通过测定不同产地峨参中重金属含量、农药残留和二氧化硫残留量，反映其安全性指标情况，可为峨参限量标准的制定提供依据。

参考文献：

[1] 国家中医药管理局. 中华本草[M]. 上海：上海科学技术出版社，1999.

[2] 马超英. 基于细胞凋亡调节基因为靶点的峨参抗肿瘤活性成分筛选及其作用机理研究[J]. 基础研究，2012，3（6）：21-24.

[3] 邝 彬，范君婷，赵思蒙，等. 峨参中环肽类成分的研究[J]. 中国中药杂志，2012，37（17）：2563-2570.

[4] 杨 超，唐静雯，涂显琴，等. 峨参的药理作用研究概述

[J]. 安徽农业学, 2010, 38(17): 9377-9378.

[5] 涂显琴, 马超英, 徐寅生, 等. 峨参提取物对肺癌细胞 A549 和 H460 增殖的抑制作用初步观察[J]. 中华中医药学刊, 2012, 30(1): 60-62.

[6] 涂显琴. 峨参提取物抗肿瘤活性的初步研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2012.

[7] Wu M J, Jiang Z Z, Duan H Q, *et al.* Deoxypodophyllotoxin triggers necroptosis in human non-small cell lung cancer NCI-H460 cell[J]. *Biomed Pharmacother*, 2013, 67(8): 701-706.

[8] 黄艳娇, 马超英, 马保玉, 等. 峨参内酯对 4 种肿瘤细胞的抑制作用及机制研究[J]. 中华中医药学刊, 2015, 33(9): 2133-2135.

[9] International Organization for Standardization. ISO 18664: 2015 traditional chinese medicine determination of heavy metals in herbal medicines used in traditional chinese medicine[S/OL]. <https://www.iso.org/standard/63150.html>.

[10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020 年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.

[11] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2020 年版四部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020.

[12] 孟 冉, 张振凌, 陈晶晶, 等. 中药炮制辅料麦麸有害物质分析[J]. 中成药, 2020, 42(9): 2397-2402.

[13] 李若诗, 袁会琼, 赵飞亚, 等. 不同产地不同种类重楼药材重金属元素的含量测定及分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2019, 25(15): 30-36.

[14] 周 浓, 张 杰, 郭冬琴, 等. 三峡库区栽培重楼中重金属元素的含量与评价[J]. 环境化学, 2015, 34(9): 1758-1760.

龙胆泻肝丸（片）中当归掺伪情况研究

余荣兰¹, 杨建冬², 袁秀泽¹, 邓杰华², 黄招光², 周云峰^{2*}
(1. 淳安县第一人民医院, 浙江 杭州 311700; 2. 宜春市食品药品检验所, 江西 宜春 336000)

摘要: **目的** 建立龙胆泻肝丸（片）中独活成分的测定方法, 考察该市售制剂中当归原料的独活掺伪情况。**方法** 采用超高效液相串联质谱法（UPLC-MS/MS）, Waters ACQUITY UPLC CSH C₁₈ 色谱柱（2.1 mm×100 mm, 1.7 μm）; 流动相 0.1% 甲酸-乙腈, 梯度洗脱; 体积流量 0.3 mL/min; 柱温 30 ℃; 采用电喷雾离子源（ESI）进行多反应监测（MRM）, 扫描方式为正离子模式。**结果** 49 批龙胆泻肝丸（片）中有 3 批检出蛇床子素和二氢欧山芹醇当归酸酯, 含量范围分别为 0.005 615~2.601、0.038 43~0.823 2 μg/g。**结论** 市售龙胆泻肝丸（片）存在当归和独活混用情况。

关键词: 龙胆泻肝丸（片）; 当归; 独活; 液质联用; 掺伪

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** B **文章编号:** 1001-1528(2022)11-3739-04

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2022.11.063

当归为伞形科植物当归 *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels 的干燥根^[1], 具有补血活血、调经止痛、润肠通便等功效^[2-4]。当归属于食药同源药材, 需求量大^[5], 近年来, 随着野生资源日益枯竭, 当归市场价格水涨船高, 出现了各种混淆品和伪品^[6-8], 其中在当归中掺入价格较为低廉的独活栽培品较为常见。独活为伞形科植物重齿毛当归 *Angelica pubescens* Maxim. F. biserrata Shan et Yuan 的干燥根, 具有祛风除湿、通痹止痛的功效, 其与当归同属伞形科, 外观性状差异小, 但临床功效有较大区别, 不可混用。

龙胆泻肝丸（片）是由多种药味组成的复方制剂^[9-10], 具有清肝胆、利湿热的功效, 方中含有当归。鉴于市场上有独活混淆品出现, 其有可能会带入以当归为药味的中药复方制剂中, 有必要开展龙胆泻肝制剂中独活筛查的探索

性研究。当归主要含藁本内酯、阿魏酸、洋川芎内酯 I 等^[11], 独活含有蛇床子素、二氢欧山芹醇当归酸酯、二氢欧山芹醇等成分^[12]。蛇床子素和二氢欧山芹醇当归酸酯是独活的定量特征成分, 基于此, 本研究建立可测定蛇床子素和二氢欧山芹醇当归酸酯的超高效液相色谱串联质谱法（UPLC-MS/MS）, 筛查龙胆泻肝丸（片）中当归原料是否掺杂独活, 为龙胆泻肝制剂整体质量的控制提供科学依据。

1 材料

H-class/xevo 超高效液相色谱-三重四极杆质谱仪（美国 Waters 公司）; PL-S60 超声波清洗仪（东莞康士洁超声波科技有限公司）。蛇床子素（批号 110822-201710, 含量 99.5%）、二氢欧山芹醇当归酸酯对照品（批号 111583-

收稿日期: 2022-02-16
基金项目: 江西省药品监督管理局科研项目（2021KY24）; 江西省药品监督管理局科研项目（2019JS24）
作者简介: 余荣兰（1988—）, 女, 药师, 从事临床药学方向。Tel: 15990011513, E-mail: 739675987@qq.com
* 通信作者: 周云峰（1989—）, 男, 主管药师, 硕士, 从事药物分析方向。Tel: 15279874282, E-mail: 768417683@qq.com