

# 硫磺熏蒸对西洋参化学成分含量的影响及其鉴别方法探讨

闫舒<sup>1,2</sup>, 肖世长<sup>2</sup>, 王为其<sup>2</sup>, 余阳<sup>3</sup>, 孙旭杰<sup>2</sup>, 王慧颖<sup>2</sup>, 侯磊<sup>2</sup>, 蒋俊<sup>2\*</sup>

(1. 镇江市食品药品监督检验中心, 药品不良反应监测中心, 江苏镇江 212000;

2. 江苏大学药学院, 医学院, 江苏镇江 212013;

3. 镇江海关综合技术中心, 江苏镇江 212008)

**[摘要]** 目的: 阐明硫磺熏蒸对西洋参化学成分含量及品质的影响, 探讨硫磺西洋参的鉴别方法。方法: 采用 HPLC-DAD 测定西洋参中人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> 在硫熏前后的含量变化; 采用微波消解法和电感耦合等离子体发射光谱串联质谱 (ICP-MS) 测定西洋参中 11 种无机元素在硫熏前后的含量变化; 结合主成分分析方法对西洋参硫熏前后的品质差别进行定性区分。结果: 3 种人参皂苷类成分分离良好, 在各自的质量浓度范围内与峰面积呈良好的线性, R<sup>2</sup> 均 ≥ 0.999。硫磺熏蒸前, 西洋参中人参皂苷 Rg<sub>1</sub>, Re, Rb<sub>1</sub> 的质量分数分别为 (0.897 ± 0.045), (13.092 ± 0.639), (12.896 ± 0.430) g·kg<sup>-1</sup>; 硫磺熏蒸后, 三者的质量分数分别为 (0.807 ± 0.032), (11.968 ± 0.627), (11.752 ± 0.696) g·kg<sup>-1</sup>; 硫熏后, 无机元素 Cr, Mn, Co, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sb, Pb 和 Fe 的含量均有不同程度的增加; 综合西洋参中 3 种有效成分和 11 种无机元素的含量进行主成分分析, 根据三维散点分布结果能够对西洋参硫熏品和非硫熏品进行有效区分。结论: 硫磺熏蒸后, 西洋参中人参皂苷 Re 和 Rb<sub>1</sub> 的含量显著降低, 但 11 种无机元素的含量均有所增加, 提示硫磺熏蒸可能会对西洋参品质产生较大影响。

**[关键词]** 硫磺熏蒸; 西洋参; 电感耦合等离子体发射光谱串联质谱; 人参皂苷类; 无机元素; 主成分分析; 微波消解法

**[中图分类号]** R22; R28; R9; C37; O657; O61 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)23-0116-06

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20191649

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20190505.0936.021.html>

**[网络出版时间]** 2019-05-08 9:58

## Effect of Sulfur Fumigation on Content of Chemical Constituents in Panacis Quinquefolii Radix and Preliminary Study on Its Identification Method

YAN Shu<sup>1,2</sup>, XIAO Shi-chang<sup>2</sup>, WANG Wei-qi<sup>2</sup>, YU Yang<sup>3</sup>, SUN Xu-jie<sup>2</sup>,

WANG Hui-ying<sup>2</sup>, HOU Lei<sup>2</sup>, JIANG Jun<sup>2\*</sup>

(1. Adverse Drug Reaction Monitoring Center, Zhenjiang Institute for Food and Drug Control, Zhenjiang 212000, China;

2. School of Medicine, School of Pharmacy, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

3. Integrated Technology Center, Zhenjiang Customs, Zhenjiang 212008, China)

**[Abstract]** **Objective:** To elucidate the effect of sulfur fumigation on the content of chemical composition and quality of Panacis Quinquefolii Radix, and to discuss the identification method of sulfur fumigated Panacis Quinquefolii Radix. **Method:** The content changes of ginsenoside Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> in Panacis Quinquefolii Radix were determined by HPLC-DAD before and after sulfur fumigation. The content changes of 11 inorganic elements in Panacis Quinquefolii Radix before and after sulfur fumigation were detected by microwave digestion method and inductively coupled plasma emission spectrometry tandem mass spectrometry (ICP-MS). The quality difference of

**[收稿日期]** 20181213(005)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(81703773); 镇江市重点研发计划项目(SH2017054); 江苏省自然科学基金项目(BK20170560); 中国博士后科学基金特别资助项目(2018T110461)

**[第一作者]** 闫舒, 硕士, 副主任药师, 从事中药质量控制、药品安全性研究, E-mail: 31491146@qq.com

**[通信作者]** \* 蒋俊, 博士, 副教授, 从事中药学研究, E-mail: jiangjunctm2007@hotmail.com

Panaxis Quinquefolii Radix before and after sulfur fumigation was qualitatively distinguished combined with the principal component analysis. **Result:** Three ginsenosides were well separated and showed good linearity with  $R^2 \geq 0.999$ . Before sulfur fumigation, the contents of ginsenoside  $Rg_1$ , Re and  $Rb_1$  in Panaxis Quinquefolii Radix were  $(0.897 \pm 0.045)$ ,  $(13.092 \pm 0.639)$ ,  $(12.896 \pm 0.430) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectively. After sulfur fumigation, the contents of these three components in Panaxis Quinquefolii Radix were  $(0.807 \pm 0.032)$ ,  $(11.968 \pm 0.627)$ ,  $(11.752 \pm 0.696) \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectively. After fumigation, the contents of inorganic elements (Cr, Mn, Co, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sb, Pb and Fe) from Panaxis Quinquefolii Radix increased in varying degrees. According to the distribution results of three-dimensional (3D) scattered points, sulfur and non-sulfur fumigation products of Panaxis Quinquefolii Radix could be effectively distinguished. **Conclusion:** After sulfur fumigation, the contents of ginsenoside Re and  $Rb_1$  in Panaxis Quinquefolii Radix decrease significantly, but the contents of 11 inorganic elements increase, suggesting that sulfur fumigation may have a great influence on the quality of Panaxis Quinquefolii Radix.

[**Key words**] sulfur fumigation; Panaxis Quinquefolii Radix; inductively coupled plasma emission spectrometry tandem mass spectrometry; ginsenosides; inorganic elements; principal component analysis; microwave digestion method

一直以来,硫磺熏蒸法被广泛应用于食品、农产品及药材的贮藏养护和加工过程,其主要目的是防腐、防霉、防虫蛀,以及有利于干燥和增色等<sup>[1-2]</sup>。由于方法简便、效果明显,已经出现了滥用的情况。常见的硫磺熏蒸品种有山药、金银花、人参等<sup>[3]</sup>。前期研究表明,硫磺处理影响了中药饮片的质量,经过硫磺熏蒸的生姜和干姜中金属元素 As, Cu, Hg, Ba, Cd 的含量均有所增加,其中元素 Cu, Hg, Ba 的含量显著增加( $P < 0.05$ )<sup>[4]</sup>。通过特征指纹图谱对比分析后发现,生姜硫磺后多个色谱峰的峰面积显著降低,其中有 3 个色谱峰的峰面积下降超过了 50%,但是主要活性成分 6-姜酚含量无显著变化<sup>[5]</sup>。菊花经硫磺后, Ba 和 Cu 元素的含量显著性降低<sup>[6]</sup>, 槲皮素、木犀草素和总黄酮含量也有所降低<sup>[7]</sup>。目前,硫磺熏蒸对中药品质的影响已经引起了行业内部和监管部门的高度重视。

西洋参性凉,味甘、微苦,功效补气养阴、清热生津<sup>[8]</sup>,在抗肿瘤、调理心血管系统、调节免疫和代谢、抗氧化等方面具有明确的药理活性<sup>[9]</sup>。以西洋参为原料的中成药和保健品种类繁多,如西洋参含片、西洋参蜂王浆口服液、西洋参胶囊等。与人参相比,西洋参无燥性,自 1970 年代引种国内以来,已成为广泛使用的滋补品。西洋参既可作为传统中药材,又可以作为食品。目前,硫磺熏蒸对西洋参品质、功效和毒效影响的相关研究报道较少。本实验选择西洋参中人参皂苷  $Rg_1$ , Re,  $Rb_1$  以及无机元素的含量为指标,拟考察硫磺熏蒸前后西洋参中人参皂苷和无机元素的含量变化,采用主成分分析对西

洋参的硫磺品和非硫磺品进行定性区分,以期为硫磺熏蒸西洋参的品质改变提供实验依据,并为西洋参硫磺熏蒸前后的功效和毒效差异性研究提供重要数据。

## 1 材料

1260 型高效液相色谱仪和 7700 型电感耦合等离子体发射光谱串联质谱 (ICP-MS) 仪均购自美国安捷伦科技有限公司, Ethos A 型微波消解系统 (意大利麦尔斯通公司), BSA124S 型精密电子天平 (德国赛多利斯公司), Milli-Q 型超纯水系统 (美国密理博公司), FW100 型粉碎机 (天津市泰斯特仪器有限公司)。

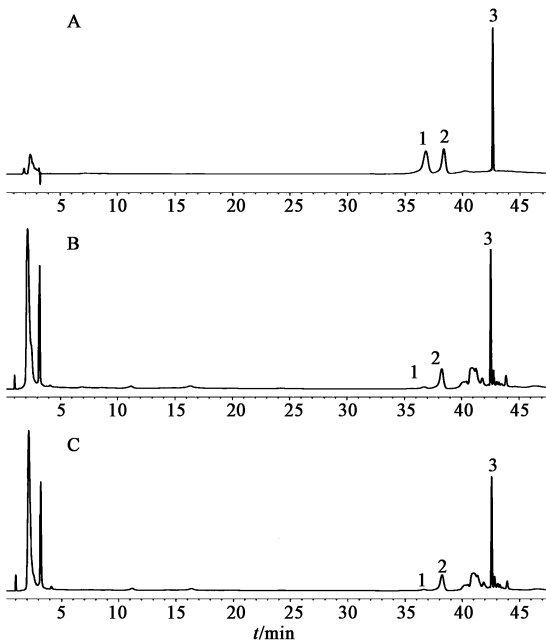
人参皂苷  $Rg_1$ ,  $Rb_1$ , Re 对照品 (西安开来生物工程公司, 批号分别为 K186521, K1862451, K1365464, 纯度依次为  $\geq 99.8\%$ ,  $\geq 99.8\%$ ,  $\geq 99.0\%$ ); 20 批未硫磺熏蒸的西洋参购于吉林省白山市产地, 经江苏省中医药研究院伍城颖副研究员鉴定为五加科植物西洋参 *Panax quinquefolium* 的干燥根; Cr, Mn, Co, Cu, As, Se, Ag, Cd, Sb, Pb, Fe 标准溶液购于上海安谱生物科技有限公司 (批号 N1405234); 升华硫 (国药集团化学试剂有限公司, 批号 20161211), 实验用水为自制蒸馏水, 色谱用水为自制双蒸水, 甲醇、乙腈为色谱纯, 其他试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

### 2.1 人参皂苷类成分的含量测定

**2.1.1 色谱条件与系统适用性试验** ZORBAX SB-C<sub>18</sub> 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 柱温 25 °C, 检测波长 203 nm, 流速 1.0 mL·min<sup>-1</sup>, 进样量 20 μL,

流动相乙腈(A)-水(B)梯度洗脱(0~30 min, 19% A; 30~35 min, 19%~22% A; 35~40 min, 22%~40% A; 40~47 min, 40%~19% A; 47~50 min, 19% A)。理论板数以人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> 峰计均不低于5 000,待测组分色谱峰与相邻成分色谱峰的分离度均≥1.5。见图1。



A. 混合对照品; B. 非硫熏样品; C. 硫熏样品; 1. 人参皂苷 Rg<sub>1</sub>; 2. 人参皂苷 Re; 3. 人参皂苷 Rb<sub>1</sub>

图1 西洋参的 HPLC

Fig.1 HPLC chromatograms of Panacis Quinquefolii Radix

**2.1.2 对照品溶液的制备** 称取人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> 对照品适量,精密称定,加甲醇定容至10 mL,得质量浓度分别为200,200,210 mg·L<sup>-1</sup>为混合对照品溶液。精密吸取该混合对照品溶液0.05,0.1,0.2,0.4,0.6,0.8 mL,分别加甲醇稀释至1 mL,得系列质量浓度的混合对照品溶液。

**2.1.3 样品溶液的制备**<sup>[10-11]</sup> 将20批西洋参样品分别制备成对应的硫熏品,分别将硫熏和非硫熏的西洋参样品烘干,粉碎,过60目筛,备用。称取西洋参粉末约1.0 g,精密称定,置于具塞锥形瓶中,加甲醇50 mL,超声(40 kHz)处理30 min,放冷后用甲醇补足减失的质量,取1 mL过0.22 μm微孔滤膜,得样品溶液。

**2.1.4 线性关系考察** 将2.1.2项下系列质量浓度的混合对照品溶液,按2.1.1项下色谱条件测定,记录人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> 的峰面积。以质量浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,得人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re,

Rg<sub>1</sub> 回归方程分别为  $Y = 4.7065X - 15.553$  ( $R^2 = 0.9996$ ),  $Y = 3.5026X - 3.6889$  ( $R^2 = 0.9990$ ),  $Y = 5.0297X - 3.2749$  ( $R^2 = 0.9993$ ),线性范围依次为10~200,10~200,10.5~210 mg·L<sup>-1</sup>。

**2.1.5 精密度试验** 取同一非硫熏西洋参的供试品溶液,按2.1.1项下色谱条件连续进样6次,计算人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> 峰面积的RSD分别为0.4%,0.4%,0.1%,表明仪器的精密度良好。

**2.1.6 重复性试验** 分别取硫熏和非硫熏西洋参样品各6份,按2.1.3项下方法制备样品溶液,按2.1.1项下色谱条件测定,结果硫熏西洋参中人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> 的平均质量分数分别为12.144,12.299,0.814 mg·g<sup>-1</sup>,RSD分别为0.8%,3.8%,3.1%;非硫熏西洋参中人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> 的平均质量分数分别为12.585,12.893,0.891 mg·g<sup>-1</sup>,RSD分别为2.9%,4.8%,4.7%。

**2.1.7 加样回收率试验** 精密称取西洋参的硫熏和非硫熏粉末各0.1 g,精密加入人参皂苷混合对照品溶液(人参皂苷 Rg<sub>1</sub>, Re, Rb<sub>1</sub> 质量浓度分别为0.08,0.78,0.76 g·L<sup>-1</sup>)0.9 mL,按2.1.3项下方法制备样品溶液,按2.1.1项下色谱条件测定。结果硫熏西洋参中人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> 的加样回收率分别为97.5%,102.3%,109.1%,RSD分别为0.1%,4.2%,0.1%;非硫熏西洋参中人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> 的回收率分别为101.1%,107.3%,96.8%,RSD分别为0.1%,4.8%,0.2%。

## 2.2 无机元素的含量测定

**2.2.1 微波消解** 称取样品粉末0.2 g,精密称定,加入硝酸5 mL,加盖放置1 h。放入微波消解仪,预充氮气压力6 MPa。消解结束后待气体排尽,将溶液转移至50 mL量瓶中,加水定容至刻度。消解程序为5 min内由室温升至120℃,保温5 min;5 min内由120℃升至220℃,保温25 min至消解结束。

**2.2.2 各元素标准溶液的配制** 用2%硝酸溶液将质量浓度为10 mg·L<sup>-1</sup>的Mn,Cr,Co,Cu,As,Se,Ag,Cd,Sb,Pb,Fe标准溶液稀释成1 μg·L<sup>-1</sup>的调谐使用液。用10 mg·L<sup>-1</sup>的标准溶液配制各元素的混合标准溶液,其中Mn标准溶液的质量浓度分别为0,60,120,240,480,960 μg·L<sup>-1</sup>;Cr,Co,Cu,As,Se,Ag,Cd,Sb,Pb,Fe标准溶液的质量浓度均分别为0,10,20,40,80,160 μg·L<sup>-1</sup>。

**2.2.3 ICP-MS的操作条件** 氩气压力700 kPa,氦气气压40 kPa,循环水温度20℃,压力设定230~

400 kPa, 排风量 5 000 ~ 7 000 L·min<sup>-1</sup>, 等离子功率 1.5 kW, 载气流量 0.9 L·min<sup>-1</sup>, 补偿气流量 0.25 L·min<sup>-1</sup>, 进样深度 8 mm, 蠕动泵速 0.1 r·s<sup>-1</sup>, 预混室温度 2 ℃。

**2.2.4 线性关系考察** 仪器调谐合格后, 将混合标准工作溶液引入电感耦合等离子体质谱仪中, 测定待测元素的信号响应值, 以待测元素的质量浓度为横坐标, 待测元素响应信号值为纵坐标, 绘制标准曲线, 结果各元素标准曲线的相关系数 (*r*) 均 > 0.999 0, 见表 1。

表 1 西洋参中 11 种无机元素含量测定的标准曲线及线性范围考察

Table 1 Standard curves, linear ranges and correlation coefficients of 11 inorganic elements in Panacis Quinquefolii Radix

元素	标准曲线	线性范围 /μg·L <sup>-1</sup>	<i>r</i>	LOQ /ng·L <sup>-1</sup>
Cr	$Y = 1\ 339.857\ 8X$	10 ~ 160.0	1.000 0	0.082
Mn	$Y = 8\ 097.679\ 6X$	60 ~ 960.0	0.999 9	0.213
Co	$Y = 15\ 096.490\ 5X$	10 ~ 160.0	1.000 0	0.010
Cu	$Y = 10\ 143.280\ 5X$	10 ~ 160.0	1.000 0	0.014
As	$Y = 1\ 641.166\ 0X$	10 ~ 160.0	1.000 0	0.354
Se	$Y = 71.381\ 4X$	10 ~ 160.0	1.000 0	0.052
Ag	$Y = 15\ 291.146\ 2X$	10 ~ 160.0	1.000 0	0.009
Cd	$Y = 2\ 967.197\ 0X$	10 ~ 160.0	1.000 0	0.265
Sb	$Y = 9\ 006.872\ 7X$	10 ~ 160.0	1.000 0	0.025
Pb	$Y = 9\ 320.886\ 2X$	10 ~ 160.0	1.000 0	0.956
Fe	$Y = 152\ 807.005\ 2X$	10 ~ 160.0	0.999 6	0.020

注: LOQ. 定量限。

**2.2.5 加样回收试验** 精密称取非硫熏西洋参样品粉末约 0.2 g, 加入等量对照品溶液, 按 2.2.1 项下制备成样品溶液, 按 2.2.3 项下条件测定, 平行测定 3 次, 结果各元素加样回收率处于 85.6% ~ 103.4%, RSD 处于 2.0% ~ 5.3%, 表明该方法准确度较好。

**2.3 数据分析** 样品测定结果以  $\bar{x} \pm s$  表示, 组间差异性分析采用 SPSS 19.0 软件中的单因素方差分析进行处理,  $P < 0.05$  为差异具有统计学意义。主成分分析 (PCA) 采用 SPSS 19.0 软件进行分析, 经降维 (三维) 处理后再进行散点分布处理。

**2.4 硫熏前后西洋参中无机元素和人参皂苷类成分的含量变化** 将微波消解后定容的供试液摇匀, 直接进样, 采用 ICP-MS 测定非硫熏和硫熏西洋参样品中 11 种无机元素的含量, 每批平行 5 次; 取 2.1.3 项下样品溶液, 按 2.1.1 项下色谱条件测定人参皂苷类成分的含量, 每批平行 5 次; 见表 2。结

果发现非硫熏样品中人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> 的质量分数分别为 (12.896 ± 0.430), (13.092 ± 0.639), (0.897 ± 0.045) g·kg<sup>-1</sup>; 经硫熏后, 人参皂苷 Rb<sub>1</sub>, Re, Rg<sub>1</sub> 的质量分数分别为 (11.752 ± 0.696), (11.968 ± 0.627), (0.807 ± 0.032) g·kg<sup>-1</sup>; 说明硫熏后西洋参中人参皂苷类成分含量均有所降低, 其中人参皂苷 Re 和 Rb<sub>1</sub> 的含量降低显著 ( $P < 0.05$ )。

**2.5 硫熏与非硫熏西洋参的 PCA 区分** 以西洋参硫熏前后的 3 种人参皂苷类成分和 11 种无机元素含量为变量, 采用 PCA 提取 14 个变量的公因子方差, 根据提取结果, 选择其提取率 > 80% 的 3 个变量进行三维散点分布处理。在选择变量进行散点分布时, 同时兼顾了上述 14 种变量, 最终根据不同批次样品的散点分布以区分硫熏品和非硫熏品 (散点分布图中的 1 个点代表 1 个样品批次)。结果人参皂苷 Rg<sub>1</sub>, 无机元素 Pb 和 Cd 的提取率分别为 84.9%, 83.2% 和 95.8%, 说明选择这 3 个变量进行散点分布研究的准确性较高。20 批硫熏样品和 20 批非硫熏样品的三维散点分布情况见图 2。结果发现硫熏品与非硫熏品分别聚于不同区域, 且相互之间无交叉, 能够充分展示硫熏与非硫熏西洋参样品之间的整体差异。

### 3 讨论

本实验对硫熏前后西洋参中人参皂苷类成分及无机元素的含量进行了测定, 建立的方法精密度、重复性和回收率均较好, 结果表明硫熏后西洋参中人参皂苷类成分含量降低。文献研究也表明, 人参皂苷类成分的降低是硫熏之后诱发了成分结构转化<sup>[11]</sup>, 此外, 由于硫磺浓烟中成分可残留在药材表面, 使得硫熏西洋参中无机元素的含量升高, 这种残留难以去除<sup>[12]</sup>。笔者认为, 硫磺熏蒸导致西洋参中有效成分的含量降低, 必然减弱其功效或者药性改变; 此外, Pb, As, Cd 和 Cu 等无机元素的含量增加, 也可能会给药材或者饮片的安全性带来了隐患。

目前, 关于中药材及其饮片硫熏前后的鉴别方法探讨是研究热点之一, 已用的方法有傅里叶变换红外光谱法<sup>[13]</sup>、表面解吸常压化学电离质谱法<sup>[14]</sup>、近红外光谱法<sup>[15]</sup>以及 UPLC-Q-TOF-MS/MS 技术<sup>[16]</sup>等, 但这些方法对仪器设备的要求较高, 难以推广和普及。另外, 在尝试建立一种区分硫熏与非硫熏样品方法的过程中, 常选用聚类分析、偏最小二乘法、最小二乘支持向量机及 PCA 等方法<sup>[17-19]</sup>, 但选择的变量主要是 2015 年版《中国药典》中质控成分的含量, 并不能全面掌握样品的整体轮廓。本课题组

表 2 西洋参硫熏前后人参皂苷类成分和无机元素的含量变化 ( $\bar{x} \pm s, n = 5$ )

Table 2 Content changes of ginsenosides and inorganic elements in *Panax quinquefolii Radix* before and after sulfur fumigation ( $\bar{x} \pm s, n = 5$ )

批次	人参皂苷 /g·kg <sup>-1</sup>			无机元素 /mg·kg <sup>-1</sup>										
	Rg <sub>1</sub>	Re	Rb <sub>1</sub>	Cr	Mn	Co	Cu	As	Se	Ag	Cd	Sb	Pb	Fe
1	0.802	12.182	12.129	4.760	70.405	0.170	6.633	0.668	0.084	0.045	1.450	0.035	15.935	0.190
2	0.812	12.336	12.300	4.970	70.550	0.180	6.740	0.670	0.087	0.052	1.360	0.044	15.564	0.180
3	0.857	13.079	12.176	4.678	70.600	0.175	6.678	0.680	0.083	0.042	1.370	0.036	15.550	0.240
4	0.790	11.833	12.021	4.533	70.450	0.176	6.677	0.669	0.084	0.036	1.340	0.038	16.400	0.150
5	0.811	12.068	12.096	4.640	70.640	0.178	6.744	0.680	0.083	0.042	1.530	0.044	16.640	0.140
6	0.843	12.833	12.451	4.660	71.200	0.187	6.800	0.699	0.095	0.047	1.610	0.054	16.754	0.198
7	0.813	11.124	11.200	4.458	70.650	0.186	6.690	0.698	0.083	0.056	1.399	0.039	15.450	0.280
8	0.781	11.866	12.400	4.773	71.450	0.168	6.710	0.670	0.088	0.041	1.380	0.042	16.650	0.170
9	0.843	11.079	10.176	4.678	70.600	0.175	6.678	0.680	0.083	0.042	1.370	0.036	15.550	0.240
10	0.791	11.833	11.022	4.533	70.450	0.176	6.677	0.669	0.084	0.036	1.340	0.038	16.400	0.150
11	0.802	12.110	12.000	4.760	70.230	0.181	6.633	0.676	0.084	0.043	1.432	0.036	15.330	0.186
12	0.813	12.320	12.300	4.870	70.400	0.180	6.654	0.686	0.085	0.052	1.375	0.045	15.223	0.185
13	0.867	13.100	12.100	4.644	70.650	0.172	6.665	0.696	0.084	0.062	1.370	0.034	15.116	0.221
14	0.780	11.300	12.000	4.642	70.847	0.169	6.676	0.606	0.084	0.056	1.340	0.033	15.009	0.232
15	0.801	12.100	12.000	4.584	71.057	0.176	6.717	0.616	0.093	0.052	1.327	0.032	14.960	0.198
16	0.823	12.432	11.400	4.626	71.267	0.170	6.738	0.570	0.095	0.057	1.309	0.031	15.550	0.210
17	0.803	11.122	11.255	4.468	71.477	0.175	6.759	0.574	0.093	0.046	1.392	0.039	14.780	0.185
18	0.721	11.811	12.455	4.410	71.685	0.161	6.780	0.616	0.087	0.047	1.374	0.049	14.610	0.152
19	0.813	11.030	10.150	4.352	71.855	0.166	6.775	0.656	0.084	0.045	1.257	0.058	14.540	0.134
20	0.771	11.810	11.400	4.394	71.107	0.177	6.860	0.655	0.080	0.036	1.339	0.047	14.467	0.237
21	0.826	12.238	12.229	3.092	70.055	0.159	6.506	0.416	0.076	0.022	0.883	0.029	11.864	0.110
22	0.963	14.011	12.511	3.011	70.056	0.163	6.506	0.450	0.079	0.023	0.899	0.036	12.400	0.115
23	0.829	12.581	12.461	3.100	70.070	0.158	6.405	0.415	0.068	0.021	0.879	0.032	13.001	0.105
24	0.983	13.269	13.213	3.110	70.032	0.165	6.345	0.480	0.074	0.024	0.880	0.025	13.559	0.105
25	0.851	12.368	12.512	3.023	70.056	0.159	6.604	0.466	0.079	0.025	0.932	0.027	12.127	0.103
26	0.912	12.748	12.966	3.056	70.047	0.162	6.497	0.484	0.076	0.025	0.918	0.025	13.696	0.100
27	0.919	12.700	13.093	3.052	70.045	0.154	6.420	0.497	0.076	0.026	0.862	0.026	12.264	0.150
28	0.923	12.650	13.220	3.048	70.043	0.162	6.323	0.510	0.076	0.027	0.834	0.027	13.833	0.113
29	0.932	12.604	13.350	3.032	70.041	0.162	6.231	0.503	0.076	0.026	0.900	0.025	12.401	0.125
30	0.940	12.555	13.474	3.050	70.038	0.152	6.539	0.506	0.076	0.027	0.850	0.029	11.966	0.099
31	0.832	12.430	12.310	3.110	69.135	0.154	6.510	0.434	0.073	0.022	0.854	0.025	11.833	0.120
32	0.932	14.430	12.440	3.210	70.056	0.162	6.416	0.445	0.069	0.031	0.910	0.034	12.454	0.111
33	0.839	12.650	12.467	3.134	68.980	0.171	6.455	0.545	0.072	0.025	0.898	0.031	13.001	0.122
34	0.86	13.600	13.446	3.220	69.235	0.168	6.443	0.454	0.074	0.029	0.931	0.026	13.597	0.119
35	0.877	13.710	12.766	3.122	69.157	0.166	6.377	0.510	0.073	0.030	0.953	0.027	12.155	0.184
36	0.923	13.500	13.266	3.274	69.079	0.164	6.353	0.530	0.071	0.022	0.975	0.025	13.766	0.107
37	0.886	13.200	13.121	3.126	69.002	0.162	6.322	0.542	0.071	0.023	0.997	0.024	14.663	0.166
38	0.896	13.110	12.576	3.179	68.924	0.171	6.453	0.554	0.072	0.025	1.040	0.024	13.633	0.105
39	0.893	14.120	12.931	3.031	70.051	0.168	6.652	0.575	0.073	0.026	1.041	0.029	13.563	0.088
40	0.907	13.375	13.566	3.184	68.768	0.136	6.260	0.583	0.075	0.031	1.023	0.029	13.453	0.099

注:批次 1~20. 硫熏西洋参;批次 21~40. 非硫熏西洋参(图 2 同)。

前期已成功运用 PCA 技术建立了生姜、干姜、菊花、西洋参的鉴别方法<sup>[4-6]</sup>,不仅包含了质控成分,还包含了无机元素的含量,甚至是微量元素的含量,能够比较全面地涵盖样品的整体信息。本研究同时选

择了 3 种人参皂苷类成分和 11 种无机元素的含量进行 PCA 处理,不仅能全面掌握西洋参硫熏前后的化学成分变化,还能为硫熏西洋参的鉴别检验提供参考。

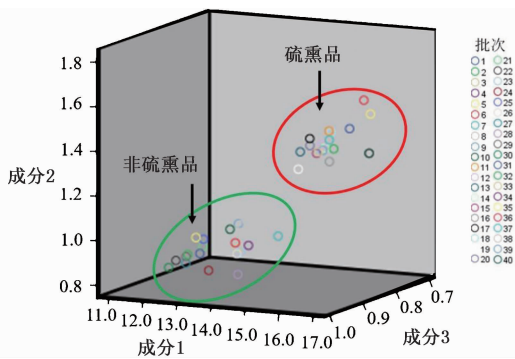


图 2 硫熏与非硫熏西洋参样品的 3D 散点分布

Fig. 2 Three-dimensional scatter distribution of sulfur-fumigated and non-sulfur-fumigated *Panacis Quinquefolii Radix* samples

人参皂苷类成分的磺酸化是其主要的化学转化方式(-HSO<sub>3</sub>),但硫熏对此类成分的系统转化规律仍有待进一步研究。本文主要考察硫熏对西洋参主要成分的含量影响,主要是通过定量研究来阐述这一过程,而化学成分转化属于定性研究,本研究所采用的 HPLC 还不能够解决定性问题。针对这一问题,本课题组尝试采用轨道离子阱质谱仪来阐述西洋参硫熏后的化学成分转化问题,目前尚在处理中。硫磺熏蒸诱发了中药材或者中药饮片的有效成分产生化学转化,可能会导致中药材或者中药饮片的生物活性发生改变,例如硫熏后人参的免疫调节作用显著降低<sup>[20-22]</sup>。因此,在后续研究中,笔者还将探讨硫熏对西洋参功效和毒效的影响。

[参考文献]

[1] JIANG X, HUANG L F, ZHENG S H, et al. Sulfur fumigation, a better or worse choice in preservation of traditional Chinese medicine? [J]. *Phytomedicine*, 2013, 20(2): 97-105.

[2] 张丽, 沈红, 董河, 等. 硫磺熏蒸中药材化学成分转化研究[J]. *中医药学报*, 2017, 45(3): 103-107.

[3] 蒋俊, 李平, 周洪斌, 等. 中药硫磺熏蒸的研究现状及其质量控制研究思路[J]. *中华中医药杂志*, 2014, 29(6): 1764-1767.

[4] 肖震, 孙忠文, 蒋俊, 等. 硫熏生姜、干姜中 6 种金属元素含量的变化及其鉴别方法的建立[J]. *江苏大学学报*, 2015, 25(1): 81-84.

[5] 李平, 蒋俊, 汤坚, 等. 生姜硫磺熏蒸前后 HPLC 特征色谱图研究[J]. *中国中医药信息杂志*, 2014, 21(12): 85-87.

[6] 汤坚, 汪华君, 蒋俊, 等. 基于主成分分析和硫熏前后无机元素含量变化的硫熏与非硫熏菊花鉴别方法[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2014, 20(13): 97-101.

[7] 王珊, 郝丽娟, 朱晶晶, 等. 硫磺熏蒸对杭白菊化学品质的影响[J]. *中国中药杂志*, 2014, 39(8): 1457-1461.

[8] 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: 131.

[9] 尚金燕, 李桂荣, 邵明辉, 等. 西洋参的药理作用研究进展[J]. *人参研究*, 2016, 28(6): 49-51.

[10] ZHANG L, SHEN H, XU J, et al. UPLC-QTOF-MS/MS-guided isolation and purification of sulfur-containing derivatives from sulfur-fumigated edible herbs, a case study on ginseng[J]. *Food Chem*, 2018, 246: 202-210.

[11] LI S L, SHEN H, ZHU L Y, et al. Ultra-high-performance liquid chromatography-quadrupole/time of flight mass spectrometry based chemical profiling approach to rapidly reveal chemical transformation of sulfur-fumigated medicinal herbs, a case study on white ginseng [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1231: 31-45.

[12] 徐菲, 孔铭, 徐金娣, 等. 热处理脱硫对硫熏党参中二氧化硫残留及含硫衍生物的影响[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2019, 25(3): 162-166.

[13] 刘静静, 刘晓, 李松林, 等. 傅里叶变换红外光谱法快速鉴别硫磺熏蒸白芍药材[J]. *南京中医药大学学报*, 2010, 26(5): 356-358.

[14] 罗丽萍, 王姜, 章文军, 等. 表面解吸常压化学电离质谱快速鉴别硫磺熏蒸八角[J]. *分析化学研究报告*, 2013, 41(7): 1050-1056.

[15] 吴晓毅, 巢志茂, 孙文, 等. 基于近红外光谱技术对硫磺熏蒸白芷的定性鉴别和定量研究[J]. *中国中药杂志*, 2014, 39(10): 1863-1868.

[16] SUN X, CUI X B, WEN H M, et al. Influence of sulfur fumigation on the chemical profiles of *Atractylodes macrocephala* Koidz. evaluated by UFLC-QTOF-MS combined with multivariate statistical analysis [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2017, 141: 19-31.

[17] 郑伟, 王芳旭, 孙欣光, 等. 硫磺熏蒸知母的化学标志物分析[J]. *中国中药杂志*, 2017, 42(18): 3530-3536.

[18] 肖凌, 姜涛, 聂晶, 等. 硫磺熏蒸对黄芩药材及饮片质量影响分析[J]. *中国中药杂志*, 2016, 41(12): 2216-2220.

[19] HE J, HE Y, ZHANG A C. Determination and visualization of peimine and peiminine content in *Fritillaria thunbergii* Bulbi treated by sulfur fumigation using hyperspectral imaging with chemometrics [J]. *Molecules*, 2017, 22(9): E1402.

[20] MA B, KAN W L, ZHU H, et al. Sulfur fumigation reducing systemic exposure of ginsenosides and weakening immunomodulatory activity of ginseng [J]. *J Ethnopharmacol*, 2017, 195: 222-230.

[21] KONG M, LIU H H, WU J, et al. Effects of sulfur-fumigation on the pharmacokinetics, metabolites and analgesic activity of *Radix Paoniae Alba* [J]. *J Ethnopharmacol*, 2018, 212: 95-105.

[22] 郭婕, 赵海霞, 颜燕, 等. 硫磺熏蒸山药对大鼠肝组织抗氧化能力及 ATP 酶活性的影响[J]. *中国实验方剂学杂志*, 2010, 16(11): 150-153.

[责任编辑 刘德文]