

基于太赫兹时域光谱的硫熏白芷快速鉴别研究

陈建吉¹, 赖红艳¹, 张志鹏¹, 张保顺^{2*}

¹西南大学药学院中医药学院, 重庆

²宜宾西南大学研究院, 四川 宜宾

收稿日期: 2026年3月10日; 录用日期: 2026年4月30日; 发布日期: 2026年5月12日

摘要

本研究以2024年川白芷为样本, 运用太赫兹时域光谱技术(THz-TDS), 对川白芷是否使用硫熏工艺进行快速鉴别。传统的鉴别手段如通过形态学、显微特征、理化性质及多光谱分析, 均无法快速区分硫熏川白芷。利用太赫兹技术对中药成分变化的敏感性, 可快速并准确区分硫熏川白芷。该研究成果为构建基于太赫兹技术的白芷快速质量评价标准提供了依据, 为中药质量控制检验技术提供了新方法。

关键词

太赫兹时域光谱, 白芷, 质量标准, 熏制加工

Rapid Identification Study of Sulfur-Smoked Angelica Based on Terahertz Time Domain Spectroscopy

Jianji Chen¹, Hongyan Lai¹, Zhipeng Zhang¹, Baoshun Zhang^{2*}

¹School of Traditional Chinese Medicine, Southwest University, Chongqing

²Yibin Academy of Southwest University, Yibin Sichuan

Received: March 10, 2026; accepted: April 30, 2026; published: May 12, 2026

Abstract

In this study, taking Chuan-Angelica dahurica harvested in 2024 as research samples, Terahertz Time-Domain Spectroscopy (THz-TDS) was employed for the rapid identification of Chuan-Angelica dahurica subjected to sulfur-fumigation processing. Conventional identification methods, including morphological observation, microscopic characterization, physicochemical property analysis, and multi-

*通讯作者。

spectral detection, are incapable of rapidly distinguishing sulfur-fumigated *Chuan-Angelica dahurica* from non-fumigated counterparts. By virtue of its high sensitivity to changes in the chemical components of Traditional Chinese Medicines (TCMs), THz-TDS enables the rapid and accurate differentiation of sulfur-fumigated *Chuan-Angelica dahurica*. This research finding lays a foundation for establishing a rapid quality evaluation standard for *Chuan-Angelica dahurica* based on THz technology and provides a novel approach for the quality control and inspection of TCMs.

Keywords

Terahertz Time Domain Spectroscopy, Angelica, Quality Standards, Smoking Processing

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

白芷为伞形科植物(*Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f.或杭白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. var. *formosana* (Boiss.) Shan et Yuan)的干燥根。其味辛, 性温, 归胃、大肠、肺经, 《中国药典》(2020 版)记载具有解表散寒、祛风止痛、宣通鼻窍、燥湿止带、消肿排脓等功效[1]。白芷化学成分繁多复杂, 包括香豆素衍生物、生物碱及多糖等多类次生代谢产物。现代药理研究表明, 白芷具有抗炎[2]、解热镇痛[3]、抗癌[4]、抑菌[5]、美白抗氧化[6]和治疗心血管疾病[7]等功效。白芷主产于重庆、四川、浙江、河南等地, 其中栽培至四川的杭白芷又称川白芷[8], 因产地和品种不同, 分为川白芷、杭白芷、禹白芷和祁白芷等。

在采收加工环节, 由于白芷采收时造成的损伤和萎蔫不可避免, 易受病菌侵染且扩散迅速, 病菌侵入后扩展迅速, 从而导致白芷腐烂至完全不能药用, 硫熏技术是白芷防腐防虫的主要处理加工方式[9]。但现代中药学研究表明, 熏制过程中硫磺燃烧产生的二氧化硫可与白芷中的成分发生化学反应, 导致有效成分含量改变, 如熏制可降低白芷中欧前胡素、异欧前胡素等香豆素类成分的含量[10], 这些成分是白芷发挥抗炎、镇痛作用的关键物质[11]。同时, 熏制白芷会残留二氧化硫等有害物质, 长期服用, 会导致蓄积中毒[12]。

传统鉴别白芷是否硫熏主要通过人工观察或嗅闻气味等方式进行区分, 但白芷硫熏前后药材的性状不会发生明显的变化, 容易造成区分错误。而使用化学方法检测白芷中残留的硫化物, 过程繁琐耗时。目前多使用如 HPLC、红外光谱或核磁共振等技术进行区分, 蒋运斌研究团队[13]采用高效液相色谱法(HPLC)测定特征成分的含量, 发现 4 个香豆素类化合物在白芷硫熏前后指纹图谱中变化较为明显; 杨珂等人[14]使用近红外光谱建立了硫熏和非硫熏白芷的分析模型, 对白芷饮片质量进行了初步分析, 但该方法仅观察到硫熏前后的主要成分变化规律; 而采用氢核磁共振($^1\text{H NMR}$)代谢组学技术检测硫熏与未硫熏两种方法处理的白芷中的初级和次级代谢产物, 发现其香豆素类和糖类化合物的信号强度有较大差异, 但该方法操作繁琐, 实验误差较大[15]。

因此, 采用新的技术手段开展白芷硫熏后整体化学成分变化研究, 并寻找新的鉴别方法, 对于川白芷药材的质量控制和临床应用具有重要的意义。

太赫兹(THz)波是指频率在 0.1~10 THz (波长为 30~3000 μm)范围内的电磁波[16], 而中药中有机化学分子间的相互作用力、振动跃迁及吸收频率等可以对应相应的太赫兹波段, 这些振动所反映的分子结构

及相关环境信息与太赫兹波段的频谱相对应,使得太赫兹光谱技术鉴别中药中化合物结构、构型与状态成为可能。太赫兹时域光谱技术(Terahertz Time-Domain Spectroscopy, THz-TDS)是一种成熟的太赫兹产生和探测系统,作为新兴无损检测手段可以获得太赫兹时域光谱信号,如样品的折射率、吸收系数及介电特性。近年来,数个中药材已经通过太赫兹光谱被成功检测到。例如,利用太赫兹波对水分较为敏感,马品等人[17]利用 THz-TDS 检测天麻中的水分,得到不同含水量吸收系数随频率的变化图,从而反向计算其含水量,极大地缩短了天麻的检测时间。

除此,有研究表明[18],熏硫与非熏硫的川白芷样本在 THz-TDS 检测到的三维空间中明显分成了两部分,这说明熏硫和不熏硫的川白芷之间具有较显著的差异。本研究利用太赫兹时域光谱技术实现川白芷是否硫熏的快速鉴别。

2. 材料与方法

2.1. 材料

于 2024 年,精心收集四川产区(川白芷)的白芷样品,分为未熏制与熏制(硫磺熏蒸)两组,每组各采集 3 批样品。样品经粉碎机粉碎后过 4 号筛(65 目),密封保存于干燥避光环境。

2.2. 形态与显微鉴定

以肉眼仔细观察药材根部外观,包括形状、大小、皮孔分布及色泽等特征,同时嗅闻气味;取粉末经水合氯醛透化处理,借助光学显微镜观察根横切面皮层油管数量、大小与分布,以及淀粉粒形态(单粒直径、复粒组成情况)、草酸钙结晶特征等。

2.3. ITS 测序分析

选取白芷叶片样品,先用 75%乙醇擦拭表面,再用 DNA 提取研磨仪(30 次/秒,2 min)充分破碎组织,使用植物基因组 DNA 提取试剂盒提取总 DNA。通过 PCR 扩增后,利用 ABI 3730XL 测序仪进行双向测序,将所得序列与 GenBank 数据库比对,完成物种鉴定。

2.4. 太赫兹光谱采集

准确称取 150 mg 样品,压制直径 13 mm、厚度 0.9~1.2 mm 的薄片,置于氮气环境(湿度 < 1%)中,运用太赫兹时域光谱系统采集信号。对原始时域谱进行快速傅里叶变换,通过 Duvillaret 法精确提取吸收系数、折射率等参数,并采用自标度化与 S-G 平滑算法消除噪声干扰。

3. 结果与分析

3.1. 形态鉴定

川白芷表面为黄棕色,根头部钝四棱形,具纵皱纹、支根痕及皮孔样的横向突起,有的排列成四纵行,质坚实,断面白色或灰白色,粉性,形成层环棕色,近圆形,皮部散有多数棕色油点。气芳香,味辛、微苦。符合药典对白芷性状特征的描述。

川白芷熏硫前后,粉末颜色差异较小,呈黄白色;川白芷粉末符合药典粉末颜色描述,如图 1 所示。

3.2. 显微鉴定

如图 2 所示,显微观察显示,熏制样品与未熏制川白芷中均富含大量淀粉粒(单粒直径 3~25 μm ,复粒由 2~12 分粒构成)、网纹导管(直径 21~85 μm)及油管碎片,与《中国药典》描述相符。



Figure 1. Morphological identification of Chuan-*Angelica dahurica*: (a) Non-sulfur-fumigated root; (b) Sulfur-fumigated root; (c) Non-fumigated powder; (d) Fumigated powder

图 1. 川白芷形态鉴定: (a) 川白芷未硫熏; (b) 川白芷硫熏; (c) 川白芷粉末未硫熏; (d) 川白芷粉末硫熏

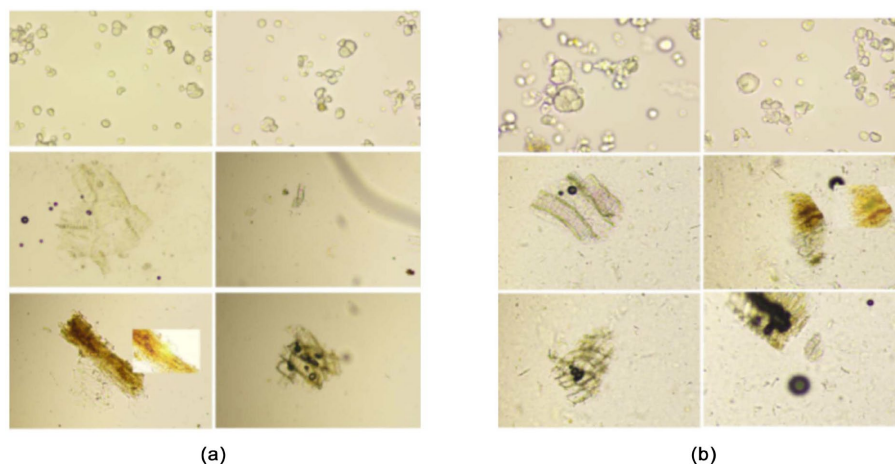


Figure 2. Microscopic Identification of Chuan-*Angelica dahurica*: (a) Non-sulfur-fumigated; (b) Sulfur-fumigated

图 2. 川白芷显微鉴定: (a) 川白芷未硫熏; (b) 川白芷硫熏

3.3. ITS 测序验证

测序结果表明, 2024 年川白芷 ITS 序列与 *Angelica dahurica* 基因(accession number: K8052189.1 等)

同源性 99.71%~100%，证实为同一物种，排除近缘物种混淆可能，如图 3 所示。

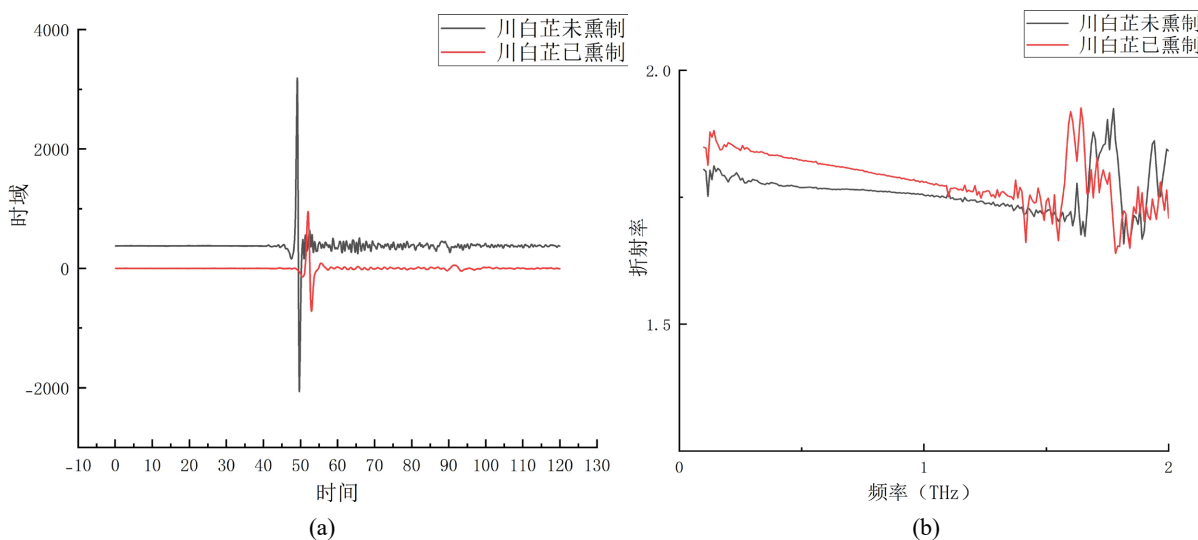
Descriptions		Graphic Summary	Alignments	Taxonomy				
Sequences producing significant alignments								
Download Select columns Show 100								
select all 100 sequences selected								
GenBank Graphics Distance tree of results MSA Viewer								
Description	Scientific Name	Max Score	Total Score	Query Cover	E value	Per. Ident	Acc. Len	Accession
Angelica dahurica voucher Q556 small subunit ribosomal RNA gene, partial sequence: internal transcribed spacer...	Angelica dahurica	1266	1266	99%	0.0	100.00%	709	MH711438.1
Angelica dahurica voucher BJBBZ-1 18S ribosomal RNA gene, partial sequence: internal transcribed spacer 1...	Angelica dahurica	1266	1266	99%	0.0	100.00%	719	KR052189.1
Angelica anomala voucher CDCM-20100613 18S ribosomal RNA gene, partial sequence: internal transcribed spa...	Angelica anomala	1266	1266	99%	0.0	100.00%	706	HQ699461.1
Angelica dahurica voucher J_KTM-1-000067 18S ribosomal RNA gene, partial sequence: internal transcribed spac...	Angelica dahurica	1258	1258	99%	0.0	99.71%	716	KP058313.1
Angelica dahurica voucher PS1197/MT01 18S ribosomal RNA gene, partial sequence: internal transcribed spacer...	Angelica dahurica	1245	1245	98%	0.0	99.71%	685	FJ980394.1
Angelica dahurica voucher HI_QA10043-01(KUN) 18S ribosomal RNA gene, partial sequence: internal transcribed...	Angelica dahurica	1240	1240	97%	0.0	100.00%	671	JX022902.1
Angelica dahurica voucher YCL20190819007-3 small subunit ribosomal RNA gene, partial sequence: internal tran...	Angelica dahurica	1240	1240	99%	0.0	99.27%	692	OL472975.1
Angelica dahurica voucher YCL20190819007-1 small subunit ribosomal RNA gene, partial sequence: internal tran...	Angelica dahurica	1240	1240	99%	0.0	99.27%	692	OL472975.1
Angelica dahurica voucher YCL20190819007-8 small subunit ribosomal RNA gene, partial sequence: internal tran...	Angelica dahurica	1238	1238	98%	0.0	99.41%	682	OL472982.1
Angelica dahurica voucher YCL20190819007-5 small subunit ribosomal RNA gene, partial sequence: internal tran...	Angelica dahurica	1236	1236	98%	0.0	99.56%	678	OL472979.1
Angelica dahurica voucher YCL20190819007-4 small subunit ribosomal RNA gene, partial sequence: internal tran...	Angelica dahurica	1236	1236	98%	0.0	99.41%	681	OL472978.1
Angelica dahurica voucher YCL20190819007-7 small subunit ribosomal RNA gene, partial sequence: internal tran...	Angelica dahurica	1236	1236	98%	0.0	99.56%	678	OL472981.1
Angelica dahurica voucher YCL20190819007-6 small subunit ribosomal RNA gene, partial sequence: internal tran...	Angelica dahurica	1236	1236	98%	0.0	99.56%	678	OL472980.1
Angelica dahurica voucher YCL20190819007-2 small subunit ribosomal RNA gene, partial sequence: internal tran...	Angelica dahurica	1230	1230	97%	0.0	99.56%	675	OL472976.1
Angelica dahurica isolate ADA-YJ 18S ribosomal RNA gene, partial sequence: internal transcribed spacer 1_5.8S...	Angelica dahurica	1229	1229	97%	0.0	99.55%	689	MH188432.1
Angelica dahurica var. formosana isolate ADF-CN1 18S ribosomal RNA gene, partial sequence: internal transcrib...	Angelica dahurica	1229	1229	97%	0.0	99.55%	689	MH188434.1
Angelica dahurica var. formosana isolate ADF-CN3 18S ribosomal RNA gene, partial sequence: internal transcrib...	Angelica dahurica	1229	1229	97%	0.0	99.55%	689	MH188436.1
Angelica dahurica var. formosana isolate ADF-CN2 18S ribosomal RNA gene, partial sequence: internal transcrib...	Angelica dahurica	1229	1229	97%	0.0	99.55%	689	MH188435.1

Figure 3. ITS sequence results of Chuan-Angelica dahurica

图 3. 川白芷 ITS 测序结果

3.4. 太赫兹光谱鉴定

太赫兹时域光谱显示：白芷在 30~60 ps 具有明显的特征吸收峰；其中未熏制川白芷在相位和强度与熏制白芷具有显著差异。太赫兹折射率谱图显示：在 0~2 THz 下，白芷显示出随频率升高折射率逐渐降低的整体趋势，在 0~1 THz 范围内： n 未熏川白芷 $>$ n 熏制川白芷。太赫兹吸收光谱显示：川白芷在 0~2 THz 具有特征吸收。吸收系数反映出熏制后的川白芷样品对太赫兹辐射的吸收比未熏制川白芷更强。太赫兹消光光谱显示：白芷在 0~1.5 THz 具有特征吸收。此外，熏制川白芷样品对太赫兹辐射的消化能力比未熏制川白芷强，如图 4 所示。



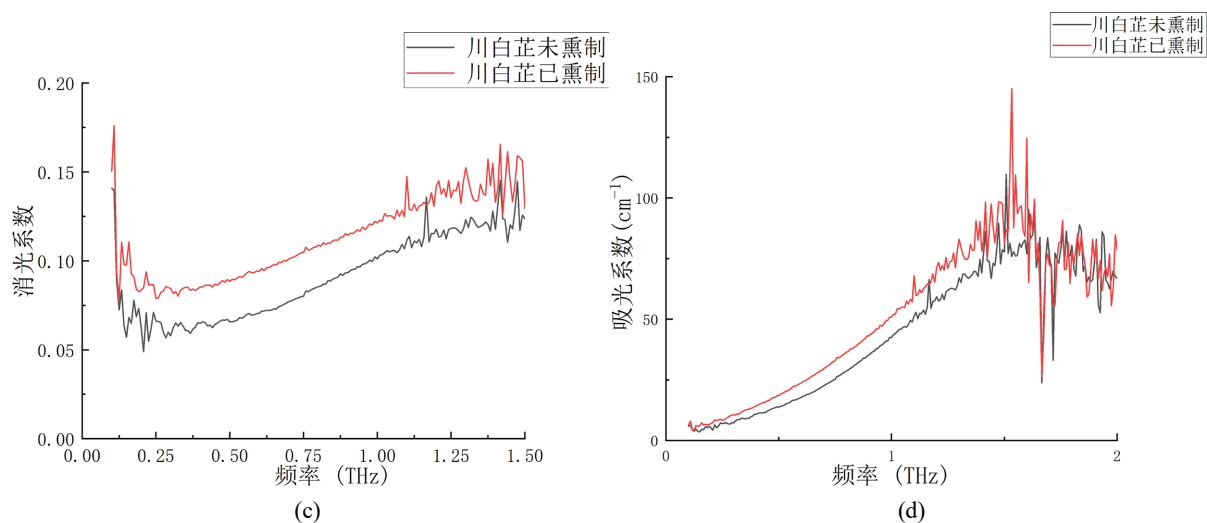
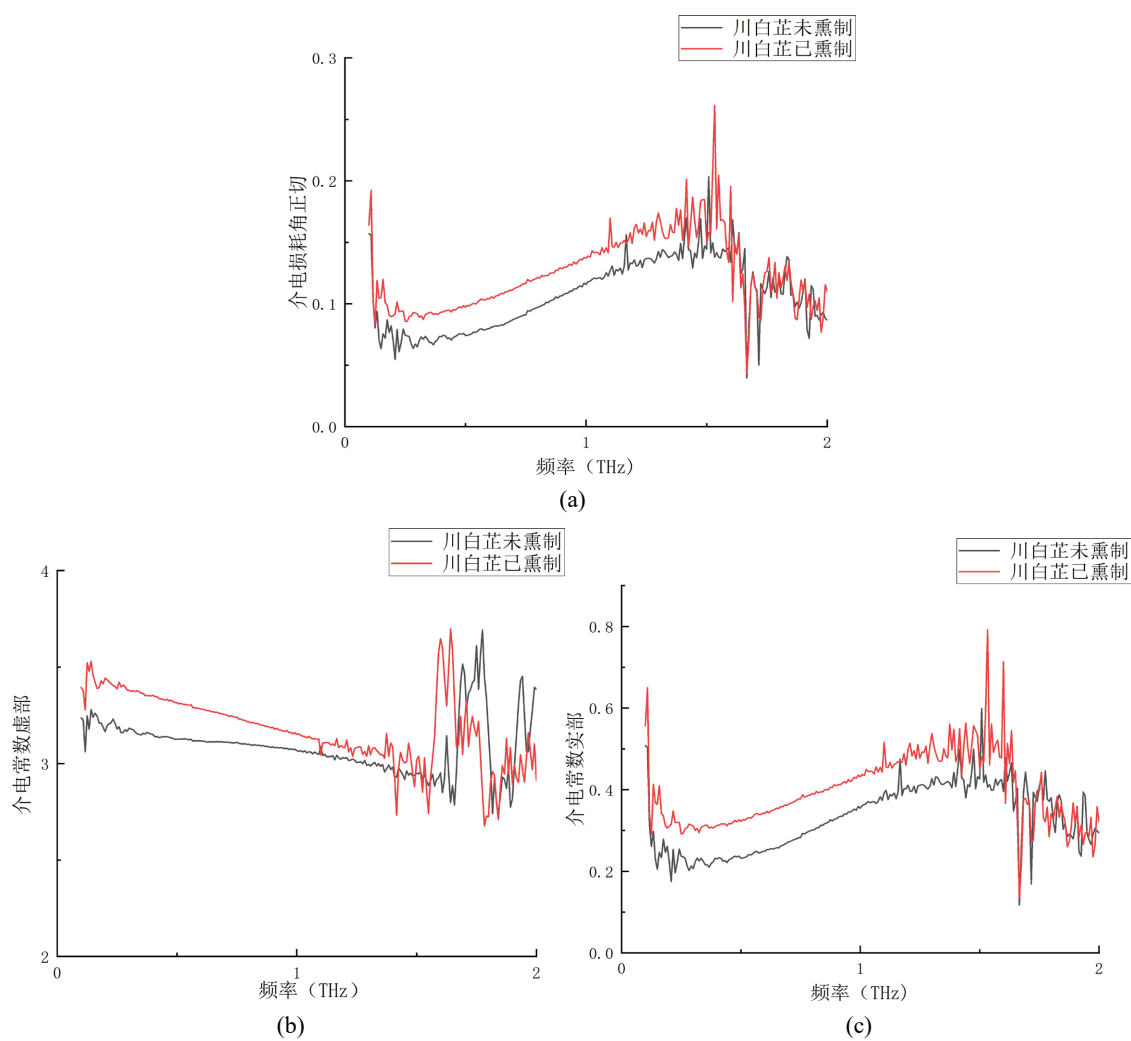


Figure 4. Terahertz spectroscopy of *Angelica dahurica*: (a) Time-domain spectra; (b) Refractive index; (c) Extinction coefficient; (d) Absorption coefficient

图 4. 白芷太赫兹光谱图: (a) 时域光谱; (b) 折射率; (c) 消光系数; (d) 吸光系数



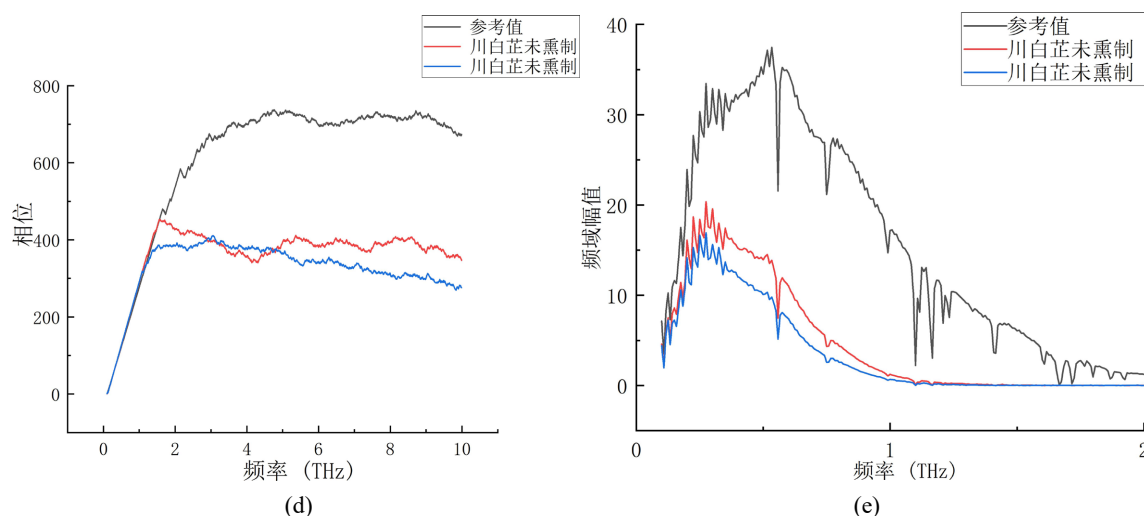


Figure 5. Terahertz spectroscopy of *Angelica dahurica*: (a) $\tan\delta$ (dielectric loss tangent); (b) Imaginary permittivity; (c) Real permittivity; (d) Phase spectrum; (e) Frequency-domain amplitude

图 5. 白芷太赫兹光谱图: (a) 介电损耗角正切; (b) 介电常数虚部; (c) 介电常数实部; (d) 相位光谱; (e) 频域幅值

如图 5 太赫兹介电谱图显示: 白芷在 0~2 THz 具有特征吸收。与白芷的消光光谱一致, 表明熏制后的川白芷样品对太赫兹辐射的消化、转化等作用比未熏制的川白芷强。这可能是由于熏制川白芷中的硫化物对太赫兹辐射(0~2 THz)具有较强的吸收与消化作用[19]。

4. 讨论与结论

本研究初步揭示了太赫兹光谱在川白芷质量评价中的独特价值。硫熏川白芷因硫磺熏蒸, 组织结构与成分发生改变, 导致其太赫兹吸收系数与消光系数与未硫熏相比显著升高, 这一差异可能源于熏制过程中含硫化物与香豆类成分的相互作用, 而太赫兹波对分子间弱相互作用的高敏感性, 使其能够捕捉到传统方法难以察觉的微观变化。该研究为利用太赫兹时域光谱技术实现川白芷是否硫熏的快速鉴别提供参考。

基金项目

该研究由四川省中医药管理局资助(立项编号: 2024MS593)。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2020.
- [2] Jiang, Y., Fang, H., Lin, S., Chen, Y., Fu, Y., Tu, Y., *et al.* (2023) Imperatorin Inhibits LPS-Induced Bone Marrow-Derived Macrophages Activation by Decreased NF- κ B P65 Phosphorylation. *Immunopharmacology and Immunotoxicology*, **45**, 581-588. <https://doi.org/10.1080/08923973.2023.2196603>
- [3] Shu, P., Li, J., Fei, Y., Zhu, H., Zhang, L., Niu, H., *et al.* (2020) Angelicosides I-IV, Four Undescribed Furanocoumarin Glycosides from *Angelica dahurica* Roots and Their Tyrosinase Inhibitory Activities. *Phytochemistry Letters*, **36**, 32-36. <https://doi.org/10.1016/j.phytol.2020.01.006>
- [4] Ko, H., Park, S., Sim, D.Y., Kim, S., Hur, S., Lee, J., *et al.* (2024) Apoptotic Effect of Isoimperatorin via Inhibition of C-Myc and SIRT1 Signaling Axis. *International Journal of Molecular Sciences*, **25**, Article 4248. <https://doi.org/10.3390/ijms25084248>
- [5] 刘洋, 冉聪, 刘琼, 等. 川白芷抑菌活性及对铜绿假单胞菌群体感应的抑制作用[J]. 天然产物研究与开发, 2019, 31(1): 135-141.
- [6] 徐广, 任星宇, 罗敏, 等. 鲜白芷挥发油提取工艺优化、成分分析及其抑制酪氨酸酶活性研究[J]. 时珍国医国药,

- 2018, 29(8): 1854-1856.
- [7] Lee, K., Shin, M.S., Ham, I. and Choi, H. (2015) Investigation of the Mechanisms of *Angelica dahurica* Root Extract-Induced Vasorelaxation in Isolated Rat Aortic Rings. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, **15**, Article No. 395. <https://doi.org/10.1186/s12906-015-0889-8>
- [8] 张庆芝, 王开疆, 刀莉芳. 中药白芷的品种论述[J]. 云南中医学院学报, 2000(2): 22-24.
- [9] 张玉方, 闫光凡, 刘先齐. 白芷根腐病的病程及组织病理学研究[J]. 中国中药杂志, 1998(10): 21-22.
- [10] 张志梅, 杨太新, 翟志席, 等. 干燥方法对白芷中香豆素类成分含量的影响[J]. 中国中药杂志, 2005(21): 63-64.
- [11] 卢晓琳, 蒋运斌, 袁茂华, 等. 熏硫与未熏硫白芷抗炎镇痛作用的对比研究[J]. 中药与临床, 2015, 6(5): 39-43.
- [12] 高颖, 房德敏, 马逾英, 等. 中药材硫磺熏蒸干燥加工方法的现状、问题及对策[J]. 中国医院药学杂志, 2011, 31(6): 506-509.
- [13] 蒋运斌, 卢晓琳, 杨枝中, 等. 与熏硫加工相关的白芷化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(22): 74-78.
- [14] 杨珂, 薛淑娟, 王利丽, 等. 基于近红外光谱技术对白芷饮片的定性及定量分析[J]. 中华中医药学刊, 2021, 39(5): 147-151, 284-285.
- [15] 董芸, 田玫瑰, 唐荣伟, 等. 基于 $^1\text{H-NMR}$ 代谢组学技术比较熏硫和未熏硫白芷的化学成分差异及化学标志物筛选[J]. 中国药房, 2020, 31(13): 1557-1561.
- [16] 刘盛纲, 钟任斌. 太赫兹科学技术及其应用的新发展[J]. 电子科技大学学报, 2009, 38(5): 481-486.
- [17] 马品, 杨玉平. 运用太赫兹光谱技术检测天麻中的水分含量[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2017, 15(1): 26-28, 53.
- [18] 田珺宏, 周俊, 郑潇潇, 等. 基于太赫兹时域光谱仪的中药材鉴定技术研究[J]. 中国医疗设备, 2018, 33(7): 9-13.
- [19] 王雪美, 王卫宁. 含硫氨基酸的太赫兹光谱[J]. 化学学报, 2008(20): 2248-2252.