

LC-MS/MS 测定紫草中醇溶性成分和水溶性成分的含量

朱希¹, 陈佳^{2*}, 傅素华¹

(1. 绍兴市食品药品检验研究院, 浙江 绍兴 312071;
2. 杭州汉库医学检验所有限公司, 杭州 310000)

[摘要] **目的:** 建立液相色谱串联质谱法测定紫草中醇溶性成分和水溶性成分(左旋紫草素, β, β' -二甲基丙烯酰阿卡宁, β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁, 紫草酸, 咖啡酸, 迷迭香酸)的含量, 用于紫草的质量控制。**方法:** 采用 Agilent ZORBAX SB C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 50 mm, 1.8 μ m), 以 0.1% 甲酸乙腈(A)-0.1% 甲酸水溶液(B)为流动相, 梯度洗脱(0~3 min, 5%~95% A; 3~7 min, 95% A; 7~7.01 min, 95%~5% A; 7.01~8.50 min, 5% A); 流速 0.2 mL·min⁻¹, 柱温 35 °C, 进样量 5 μ L; 采用负离子电离模式, MRM 扫描模式进行定量。**结果:** 左旋紫草素, β, β' -二甲基丙烯酰阿卡宁, β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁, 紫草酸, 咖啡酸, 迷迭香酸分别在 10.12~1 012 μ g·L⁻¹ ($r=0.998\ 1$), 10.88~1 088 μ g·L⁻¹ ($r=0.991\ 2$), 10.08~806.4 μ g·L⁻¹ ($r=0.997\ 6$), 20.32~1 016 μ g·L⁻¹ ($r=0.996\ 6$), 10.37~1 037 μ g·L⁻¹ ($r=0.999\ 6$), 10.26~1 026 μ g·L⁻¹ ($r=0.997\ 8$) 均有良好线性关系($r \geq 0.991\ 2$); 平均加样回收率分别为 95.8% (RSD 3.2%), 103.5% (RSD 2.3%), 105.3% (RSD 2.1%), 96.1% (RSD 3.3%), 98.9% (RSD 2.7%), 100.8% (RSD 3.4%)。13 批次紫草样品中 6 个种成分含量存在较大差异。**结论:** 所建立的方法合理可行, 为综合评价紫草质量提供一定依据。

[关键词] 紫草; 醇溶性成分; 水溶性成分; 左旋紫草素; β, β' -二甲基丙烯酰阿卡宁; β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁; 紫草酸

[中图分类号] R284.2; R289; R22; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2020)08-0213-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20200613

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20191204.1650.004.html>

[网络出版时间] 2019-12-04 17:22

Determination Content of Alcohol-soluble Components and Water-soluble Components in Arnebiae Radix by LC-MS/MS

ZHU Xi¹, CHEN Jia^{2*}, FU Su-hua¹

(1. Shaoxing Institute for Food and Drug Control, Shaoxing 312071, China;
2. Health-Bank Medical Laboratory, Company Limited, Hangzhou 310000, China)

[Abstract] **Objective:** To establish an LC-MS/MS method for the determination of alcohol-soluble components and water-soluble components in Arnebiae Radix (*L*-shikonin, β, β' -dimethylacrylshikonin, β -acetoxo-isovalerylshikonin, lithospermic acid, caffeic acid, rosmarinic acid), for the purpose of quality control of the herb. **Method:** Chromatographic separation was carried out at 35 °C on Agilent ZORBAX SB C₁₈ (4.6 mm × 50 mm, 1.8 μ m), with 0.1% formic acid acetonitrile (A) -0.1% formic acid solution (B) as the mobile phase for gradient elution (0-3 min, 5% -95% A; 3-7 min, 95% A; 7-7.01 min, 95% -5% A; 7.01-8.5 min, 5% A). The flow rate was 0.2 mL·min⁻¹, and the injection volume was 5 μ L. In a negative ionization mode, MRM scanning mode was adopted for quantification. **Result:** The calibration curves of *L*-shikonin, β, β' -dimethylacrylshikonin, β -acetoxo-isovalerylshikonin, lithospermic acid, caffeic acid, rosmarinic acid showed a good linearity, and the linear ranges of the above six compounds were 10.12-1 012 μ g·L⁻¹ ($r=0.998\ 1$),

[收稿日期] 20191008(018)

[第一作者] 朱希, 在读硕士, 主管药师, 从事中药检验工作, Tel: 0575-85085826, E-mail: zjzyydxzx@126.com

[通信作者] * 陈佳, 硕士, 初级工程师, 从事医药检验工作, E-mail: cj20080919@126.com

10.88-1 088 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($r = 0.991\ 2$), 10.08-806.4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($r = 0.997\ 6$), 20.32-1 016 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($r = 0.996\ 6$), 10.37-1 037 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($r = 0.999\ 6$), 10.26-1 026 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($r = 0.997\ 8$), respectively. The average recoveries of the analysts were 95.8% (RSD 3.2%), 103.5% (RSD 2.3%), 105.3% (RSD 2.1%), 96.1% (RSD 3.3%), 98.9% (RSD 2.7%), 100.8% (RSD 3.4%). The contents of six components in 13 batches of samples showed significant differences. **Conclusion:** The established method is feasible and simple, and provides a basis for comprehensive quality evaluation of *Arnebiae Radix*.

[Key words] *Arnebiae Radix*; alcohol-soluble component; water-soluble component; *L*-shikonin; β , β' -dimethylacrylshikonin; β -acetoxy-isovalerylshikonin; lithospermic acid

紫草(*Arnebiae Radix*)是我国常用中药材,始载于《神农本草经》,2015 年版《中国药典》一部收载的紫草为紫草科植物新疆紫草或内蒙紫草的干燥根。其味甘、咸,性寒,归心、肝经;具有清热凉血,活血解毒,透疹消斑等功效。用于血热毒盛,斑疹紫黑,麻疹不透,疮疡,湿疹,水火烫伤。现代研究发现,紫草具有抗菌、抗炎、抗病毒、抗肿瘤及免疫调节、保肝、抗氧化等药理作用,萘醌类、单萜苯醌、有机酸、萜类、甾体类、香豆素及内酯、黄酮类、苯酚类、酚酸类以及多糖类等则是其生物活性物质^[1-7]。

目前,紫草市场需求较大,但质量却良莠不齐,因此对市面上流通的紫草进行质量控制是十分有必要的。紫草像其他药材一样,所含成分较多,药理作用广泛,如果仅关注某一成分或某一类成分,就不能较为科学、全面地评价中其质量。但查阅文献发现,在现行《中国药典》中,紫草含量测定项下仅有羟基萘醌总色素和 β , β' -二甲基丙烯酰阿卡宁 2 个质控指标^[1]。其他大部分质量标准研究也主要是集中在紫草素, β , β' -二甲基丙烯酰阿卡宁, β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁等萘醌类化合物上,小部分涉及紫草水溶性成分的研究^[1-8]。而兼顾紫草多种类药效物质进行的质量控制研究较少^[9-13]。

本实验以期借助高效液相色谱质谱联用技术(HPLC-MS),建立一个测定紫草中醇溶性成分(左旋紫草素, β , β' -二甲基丙烯酰阿卡宁, β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁)和水溶性成分(紫草酸、咖啡酸、迷迭香酸)两类化学成分含量的方法,为今后进一步全面深入研究紫草质量及建立质量控制标准提供参考。

1 材料

LC-20AD XR 型高效液相色谱仪(日本岛津公司,配备 SIL-20ADRX 型自动进样阀,CTO-20A 型柱箱);4000 Q TRAP® 型质谱仪(美国 AB SCIEX 公司,配备 ESI 离子源,Analyst 1.5.1 数据处理系统);XPE105 型 1/10 万电子天平(瑞士梅特勒-托利多公

司);KQ-250DB 型数控超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司功率,250 W,频率 40 kHz)。

左旋紫草素, β , β' -二甲基丙烯酰阿卡宁,咖啡酸,迷迭香酸对照品(中国食品药品检定研究院,批号分别为 110769-200405, 111689-201504, 110885-201703, 111871-201505, 纯度分别为 97.3%^[13], 98.0%, 99.7%, 98.5%); β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁对照品(上海源叶生物技术有限公司,批号 P05M7F14235, 纯度 99.5%);紫草酸对照品(四川省维克奇生物科技有限公司,批号 wkq16080703, 纯度 99.6%)。

乙腈、甲醇、甲酸为色谱纯,实验用水为娃哈哈纯净水,其余试剂均为分析纯。

各紫草均购买于安徽省亳州市药材市场,绍兴市食品药品检验研究院中药天然药物检验所傅素华副主任中药师鉴定。样品信息详见表 1。

表 1 紫草样品信息

Table 1 Information of *Arnebiae Radix*

样品编号	产地	品种	拉丁学名	质地
ZC20170001	新疆		-	软
ZC20170002	新疆	新疆紫草	<i>Arnebia euchroma</i>	软
ZC20170003	巴基斯坦		-	软
ZC20170004	巴基斯坦		-	软
ZC20170005	巴基斯坦		-	软
ZC20170006	巴基斯坦		-	硬
ZC20170007	巴基斯坦		-	硬
ZC20170008	巴基斯坦		-	硬
ZC20170009	巴基斯坦		-	硬
ZC20170010	巴基斯坦		-	软
ZC20170011	巴基斯坦		-	软
ZC20170012	巴基斯坦		-	软
ZC20170013	新疆	新疆紫草	<i>Arnebia euchroma</i>	软

2 方法与结果

2.1 检测条件

2.1.1 色谱条件 Agilent ZORBAX SB C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm × 50 mm, 1.8 μm); 流动相 0.1% 甲酸乙腈 (A)-0.1% 甲酸水溶液 (B) 梯度洗脱 (0 ~ 3 min, 5% ~ 95% A; 3 ~ 7 min, 95% A; 7 ~ 7.01 min, 95% ~ 5% A; 7.01 ~ 8.5 min, 5% A); 流速 0.2 mL · min⁻¹; 柱温 35 °C; 进样量 5 μL。

2.1.2 质谱条件 采用 ESI 源, 负离子电离模式, 气帘气 (CUR) 69 kPa, 喷雾电压 (IS) -4 500 V, 离子化温度 (TEM) 500 °C, 多反应离子检测模式 (MRM) 定量。6 种成分的测定离子对, 去簇电压 (DP) 和碰撞能量 (CE) 见表 2。6 种成分的提取特征离子色谱图见图 1。

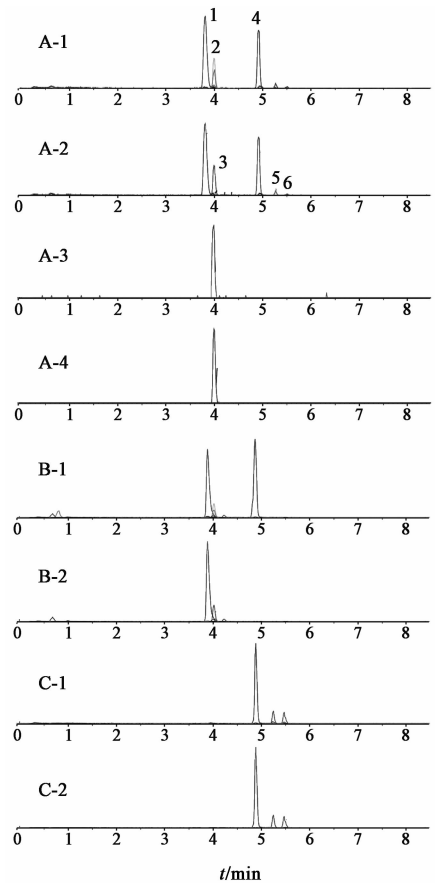
表 2 质谱选择通道及相关参数

Table 2 Selector channels and relative parameters of mass spectrum

成分	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	去簇电压 /V	碰撞能量 /V
左旋紫草素	287.0	161.0	-45	-50
	190.2	-45	-50	
	217.9	-45	-17	
β, β' -二甲基丙烯酰阿卡宁	369.4	98.9	-45	-20
	250.8	-45	-20	
	269.0	-45	-20	
	429.4	251.0	-50	-32
β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁	269.1	-50	-23	
	429.4	251.0	-50	-32
紫草酸	537.6	295.3	-60	-15
	494.2	-60	-15	
咖啡酸	179.0	89.0	-43	-50
	117.2	-43	-50	
	134.9	-43	-23	
迷迭香酸	359.3	161.1	-40	-22
	178.9	-40	-20	
	196.9	-40	-22	

2.2 溶液的制备

2.2.1 对照品溶液的配制 取左旋紫草素, β, β' -二甲基丙烯酰阿卡宁, β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁, 紫草酸, 咖啡酸, 迷迭香酸对照品各约 10 mg, 精密称定, 分别置 10 mL 量瓶中, 加甲醇溶解并定容至刻度, 制成对照品浓配液, 进一步稀释, 制成各质量浓度约为 0.1 g · L⁻¹ 对照品储备液, 4 °C 避光保存, 临用时, 各取一定量上述对照品储备液, 用甲醇稀释成



A. 对照品; B. 供试品 A; C. 供试品 B; 1. 咖啡酸; 2. 迷迭香酸; 3. 紫草酸; 4. 左旋紫草素; 5. β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁; 6. β, β' -二甲基丙烯酰阿卡宁

图 1 6 个化学成分的提取离子色谱

Fig. 1 Extracted ion chromatogram of the 6 compounds

质量浓度分别为左旋紫草素 10.40 mg · L⁻¹, β, β' -二甲基丙烯酰阿卡宁 11.10 mg · L⁻¹, β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁 10.13 mg · L⁻¹, 紫草酸 10.20 mg · L⁻¹, 咖啡酸 10.40 mg · L⁻¹, 迷迭香酸对照品 10.42 mg · L⁻¹ 的混合对照品溶液。

2.2.2 水溶性成分供试品溶液制备 (A 组紫草酸、咖啡酸、迷迭香酸) 取紫草粉末约 1 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入水 20 mL, 称定质量, 50 °C 超声处理 30 min, 放冷, 再称定质量, 用水补足减失的量。摇匀, 滤过 (0.22 μm), 取续滤液, 即得 (部分批次样品测定时需进一步稀释)。

2.2.3 醇溶性成分供试品溶液制备 (B 组左旋紫草素, β, β' -二甲基丙烯酰阿卡宁, β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁) 取紫草粉末约 1 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 20 mL, 称定质量, 50 °C 超声处理 30 min, 放冷, 再称定质量, 用甲醇补足减失的量, 摇匀, 滤过, 精密量取续滤液 200 μL, 加水定容至 10 mL, 滤过 (0.22 μm), 取续滤液, 即得 (部分

批次样品测定时需进一步稀释)。

2.3 方法学考察

2.3.1 线性关系考察 取 2.2.1 项下的不同浓度系列混合对照品,按 2.1 项下的色谱质谱条件进样

测定,记录峰面积,以峰面积(Y)为纵坐标,质量浓度(X)为横坐标,进行线性回归,详见表 3。结果表明左旋紫草素, β,β' -二甲基丙烯酰阿卡宁等 6 个成分在考察的浓度范围内,呈现良好的线性关系。

表 3 各被测成分的标准曲线方程、相关系数和线性范围

Table 3 Regressive equations, correlation coefficients and liner ranges of investigated componets

成分	回归方程	r	线性范围/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
左旋紫草素	$Y = 724.43X - 10.237$	0.998 1	10.12 ~ 1 012
β,β' -二甲基丙烯酰阿卡宁	$Y = 20.651X - 403.2$	0.991 2	10.88 ~ 1 088
β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁	$Y = 41.94X + 456.49$	0.997 6	10.08 ~ 806.4
紫草酸	$Y = 10.854X - 24.763$	0.996 6	20.32 ~ 1 016
咖啡酸	$Y = 963.82X + 3 164.9$	0.999 6	10.37 ~ 1 037
迷迭香酸	$Y = 340.51X - 5 135.3$	0.997 8	10.26 ~ 1 026

2.3.2 精密度试验 取 2.2.1 项下的某一质量浓度的混合对照品溶液,按 2.1 项下的色谱质谱条件分别连续进样 6 次,记录各成分的峰面积并计算 RSD。结果左旋紫草素, β,β' -二甲基丙烯酰阿卡宁, β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁,紫草酸,咖啡酸,迷迭香酸的 RSD ($n = 6$) 分别为 1.7%, 2.2%, 1.5%, 1.4%, 1.2% 和 2.3%,表明仪器精密度良好。

酸($10.26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对照品溶液适量,B 组则分别精密加入左旋紫草素($1 012 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), β,β' -二甲基丙烯酰阿卡宁($1 088 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁($1 008 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)对照品溶液适量,按 2.2.2 项下方法平行制备供试品溶液,按 2.1 项下色谱质谱条件进样分析,计算回收率,结果见表 4,表明该方法的回收率良好,满足分析要求。

2.3.3 稳定性试验 取其中一批样品,按 2.2.2 项下方法制备两组供试品溶液(A,B),分别于 0,2,4,8,12,24 h,按 2.1 项下色谱质谱条件,进样分析,记录各成分的峰面积,结果左旋紫草素, β,β' -二甲基丙烯酰阿卡宁, β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁,紫草酸,咖啡酸,迷迭香酸的峰面积 RSD 分别为 2.2%, 2.6%, 2.0%, 2.1%, 1.7%, 2.5%,表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

2.4 样品含量测定 取 13 批次紫草样品,按 2.2.2 项下方法制备供试品溶液,按 2.1 项下色谱质谱条件进行分析,记录峰面积,计算各成分的含量,结果见表 5。将上述数据导入 SPSS 25.0 软件,以 6 种成分的含量为变量,采用组间联接的聚类方法,以平方欧氏距离为测量方法,获得 13 份样品的聚类分析图,见图 2。

2.3.4 重复性试验 取其中一批样品(批号 ZC20170002),按 2.2.2 项下方法平行制备 6 份两组供试品溶液(A,B),按 2.1 项下色谱质谱条件测定,记录各成分的色谱峰面积,并计算样品含量。结果左旋紫草素, β,β' -二甲基丙烯酰阿卡宁, β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁,紫草酸,咖啡酸,迷迭香酸质量分数分别为 463.33, 3 181.58, 1 086.84, 5.67, 3.44, 2.21 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, RSD 分别为 1.6%, 2.0%, 1.7%, 1.2%, 1.5% 和 2.6%,表明该方法有较好的重复性。

3 讨论

3.1 紫草种类的鉴别 本次实验所用的样品均购买于安徽省亳州市药材市场,但因较多批次的样品产地为境外,性状发生了一定的变化,无法确定某种属,故本论文中仅对产地为新疆的进行种属鉴定。ZC20170001, ZC20170002, ZC201700013 3 批次紫草,产地标示均为新疆,通过对其外观性状的研究,认为只有 ZC20170002, ZC201700013 可鉴定为新疆紫草。判断其地质的软硬,主要是通过外观加上触感,硬紫草为片状结构,质脆,捏之易碎。

2.3.5 加样回收率试验 取已知含量的样品(批号 ZC20170002)约 0.5 g,精密称定,共 12 份(A,B 两组各 6 份),其中 A 组分别精密加入紫草酸($10.16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),咖啡酸($10.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),迷迭香

3.2 供试品提取溶剂的选择 通过查阅文献发现,在制备供试品溶液时,提取溶剂或为石油醚、或为甲醇、或为水,考虑到要同时兼顾醇溶性和水溶性成分,本研究在预实验时,采用 50% 甲醇等作为提取溶剂,但发现提取效果不佳,为能较合理和全面地

表 4 紫草中 6 种成分加样回收率试验

Table 4 Results of recovery of six components in *Arnebiae Radix*

成分	称样量/g	样品中量/ μg	加入量/ μg	测定量/ μg	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
左旋紫草素	0.501 2	232.221	202.400	428.786	97.12	95.8	3.2
	0.502 4	232.777	202.400	415.696	90.38		
	0.503 5	233.287	202.400	426.535	95.48		
	0.499 8	231.572	202.400	433.334	99.68		
	0.500 6	231.943	202.400	426.998	96.37		
	0.499 1	231.248	202.400	425.003	95.73		
β,β' -二甲基丙烯酰阿卡宁	0.501 2	1 594.608	1 632.000	3 266.786	102.46	103.5	2.3
	0.502 4	1 598.426	1 632.000	3 270.922	102.48		
	0.503 5	1 601.926	1 632.000	3 320.253	105.29		
	0.499 8	1 590.154	1 632.000	3 345.184	107.54		
	0.500 6	1 592.699	1 632.000	3 239.648	100.92		
	0.499 1	1 587.927	1 632.000	3 260.378	102.48		
β -乙酰氧基异戊酰阿卡宁	0.501 2	544.724	504.000	1 067.078	103.64	105.3	2.1
	0.502 4	546.028	504.000	1 075.162	104.99		
	0.503 5	547.224	504.000	1 064.454	102.63		
	0.499 8	543.203	504.000	1 069.929	104.51		
	0.500 6	544.072	504.000	1 085.704	107.47		
	0.499 1	542.442	504.000	1 089.144	108.47		
紫草酸	0.498 7	2.828	3.048	5.685	93.73	96.1	3.3
	0.501 3	2.842	3.048	5.731	94.78		
	0.500 6	2.838	3.048	5.649	92.22		
	0.503 1	2.853	3.048	5.883	99.41		
	0.502 7	2.850	3.048	5.903	100.16		
	0.501 9	2.846	3.048	5.787	96.49		
咖啡酸	0.498 7	1.716	2.074	3.822	101.54	98.9	2.7
	0.501 3	1.724	2.074	3.742	97.30		
	0.500 6	1.722	2.074	3.749	97.73		
	0.503 1	1.731	2.074	3.724	96.09		
	0.502 7	1.729	2.074	3.863	102.89		
	0.501 9	1.727	2.074	3.753	97.69		
迷迭香酸	0.498 7	1.102	1.026	2.098	97.08	100.8	3.4
	0.501 3	1.108	1.026	2.153	101.85		
	0.500 6	1.106	1.026	2.166	103.31		
	0.503 1	1.112	1.026	2.173	103.41		
	0.502 7	1.111	1.026	2.094	95.81		
	0.501 9	1.109	1.026	2.169	103.31		

评价紫草质量,最后决定采用两种提取溶剂进行化学成分提取。

3.3 稀释倍数及实验数据的说明 在预实验时发现,13 批紫草其不同成分的含量差异较大,如果采用统一处理方法,某些成分会超出标准曲线范围。针对这种情况,如果采取提升标准曲线上限的方法,将会导致线性相关系数降低,同时增加仪器的残留风险,故本实验是采用对含量较高的样品按需进行稀释的方法。另一方面,样品中某些成分含量极低,离标准曲线的下限较远,考虑到结果的准确性,在本

文中舍去相关数据。

3.4 质谱条件的确定 本论文借助 LC-MS/MS 技术测定紫草中 6 个成分的含量,采用 MRM 模式,为减少假阴性的现象发生,每个成分选择了 2~3 个离子对,并根据所选的离子对质谱参数进行优化,最后选择其中一个离子对用于定量,其余的离子对作为定性。

3.5 样品含量结果的分析 通过对 13 批紫草样品的含量测定结果进行比较分析,发现不同产地来源的软/硬紫草样品,其各成分含量差别较大,这有可

表 5 紫草样品中 6 种成分含量测定 (n=3)

Table 5 Contents of six components in *Arnebiae Radix* (n=3)

样品编号	μg·g ⁻¹					
	左旋 紫草素	β,β'- 二甲基丙 烯酰阿卡宁	β-乙酰 氧基异戊 酰阿卡宁	紫 草酸	咖 啡 酸	迷 迭 香酸
ZC20170001	86.10	252.74	1 976.47	1.37	1.31	1.16
ZC20170002	464.82	3 184.39	1 081.69	5.72	3.38	2.25
ZC20170003	50.74	59.85	1 217.76	-	0.22	-
ZC20170004	-	-	65.84	-	0.35	-
ZC20170005	17.11	14.45	410.53	7.47	3.64	10.69
ZC20170006	1 000.90	7 348.65	22.93	-	2.61	-
ZC20170007	404.76	4 661.91	18.52	-	0.66	-
ZC20170008	186.19	3 793.22	14.48	-	0.65	-
ZC20170009	604.45	8 156.36	25.05	-	3.87	-
ZC20170010	95.25	294.92	2 514.41	10.06	2.94	0.22
ZC20170011	107.69	112.78	4 939.42	0.68	1.18	-
ZC20170012	267.94	800.09	17 947.96	16.42	32.88	115.27
ZC20170013	860.91	4 121.54	3 800.00	26.26	14.97	7.51

注：- 表示未检出或超出标线下限。

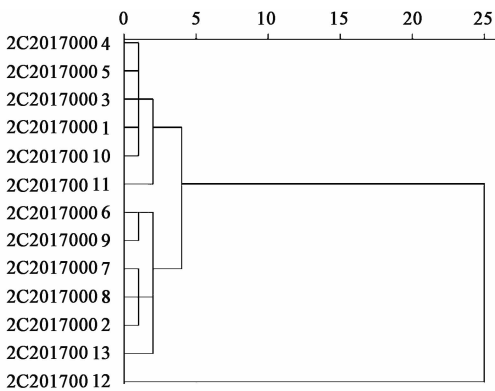


图 2 紫草样品聚类分析树状关系

Fig. 2 Dendrogram of cluster analysis of *Arnebiae Radix*

能与品种、产地、采收、加工、储存等多种影响因素有关。但外观性状最符合传统标准的紫草样本 (ZC20170013), 其各组分含量均能检出, 且含量都较高。

观察聚类分析结果可知, 13 批次的紫草能分成 3 类, 可大致进行软紫草和硬紫草区分, 但出现软、硬紫草相互交叉现象, 故仅以单一指标进行质量判定, 有一定的局限性。同时, 不同产地的紫草亦存在交叉现象, 提示一方面可以扩大紫草药材来源, 降低资源压力, 另一方面两者间存在着较强的亲缘关系。

但因本次试验样本数量较少, 样品来源存在一定的局限性, 分析相关因素对紫草质量的影响有一定困难, 需今后进一步深入研究。而实验结果也反应出市售紫草质量相差较大, 建立合适的质量标准, 规范紫草市场尤为需要。本论文中建立的含量测定方法, 合理科学, 可为紫草的质量研究提供参考。

[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: 341.

[2] 田佳鑫, 高峰, 詹志来, 等. 紫草药材品种变迁与药用资源分析 [J]. 中国现代中药, 2018, 20 (9): 1064-1067.

[3] 张道英, 张小英, 黄浩, 等. 不同市场销售中药紫草的质量调查研究 [J]. 安徽农业科学, 2017, 45 (34): 131-132.

[4] 程敏, 汤俊, 李姗姗. 紫草萘醌类成分的药理活性及其定量分析方法研究进展 [J]. 药学报, 2018, 53 (12): 2026-2039.

[5] 詹志来, 胡峻, 刘谈, 等. 紫草化学成分与药理活性研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40 (21): 4127-4135.

[6] 郝鹤, 李鹏跃, 叶和春, 等. 新疆紫草 7 种萘醌类成分的同时测定 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19 (18): 108-112.

[7] 管珂, 郑凰雅, 刘杰, 等. HPLC 测定新疆紫草不同部位中 8 种羟基萘醌的含量 [J]. 中国中药杂志, 2017, 42 (13): 2532-2537.

[8] 孙健文, 温宪春, 蔡德富, 等. RP-HPLC 法同时测定新疆紫草中紫草素、乙酰紫草素、β,β-二甲基丙烯酰紫草素的含量 [J]. 中国药房, 2018, 29 (4): 455-457.

[9] 丁文欢, 燕雪花, 葛亮, 等. HPLC 法测定新疆软紫草属 4 种植物根中萘醌类成分 [J]. 中成药, 2019, 41 (4): 936-939.

[10] 赵文文, 吴智敏, 吴霞, 等. 一测多评法测定新疆紫草中主要萘醌类成分的含量 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41 (20): 3792-3797.

[11] 蔡鹰, 陆瑜, 龚琳, 等. 新疆紫草水溶性成分的 HPLC-DAD 指纹图谱研究 [J]. 中国中医药科技, 2016, 23 (2): 172-174.

[12] 毛艳, 张瑞萍, 贺金华, 等. 高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱分析紫草中酚酸类化合物 [J]. 药物分析杂志, 2016, 36 (7): 1199-1206.

[13] 管珂, 苏蕊, 滕爱君, 等. 新疆紫草 HPLC 特征图谱和紫草类药材 6 种萘醌类成分含量测定 [J]. 药物分析杂志, 2016, 36 (9): 1526-1535.

[责任编辑 顾雪竹]