

marker) 研究: 延胡索质量评价及质量标准研究[J]. 中草药, 2016, 47(9): 1458-1467.

[20] 张铁军, 白 钢, 刘昌孝. 中药质量标志物的概念、核心理论与研究方法[J]. 药学学报, 2019, 54(2): 187-196.

三七 HPLC 指纹图谱及 5 种成分测定

李 宁^{1,2}, 高小惠^{1*}, 王子幼¹, 龚云麒^{1*}, 刘军锋¹, 杨兆祥¹, 崔秀明³, 王峥涛²
(1. 昆药集团股份有限公司, 云南 昆明 650100; 2. 上海中医药大学中药研究所教育部中药标准化重点实验室, 上海 201203; 3. 云南省三七资源可持续利用重点实验室, 云南 昆明 650500)

摘要: **目的** 建立三七 HPLC 指纹图谱, 并测定 5 种成分的含有量。**方法** 三七 70% 甲醇提取物的分析采用 Waters XBridge C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm); 流动相乙腈-水, 梯度洗脱; 体积流量 1.5 mL/min; 柱温 25 ℃; 检测波长 203 nm。**结果** 15 批样品指纹图谱中有 5 个共有峰, 相似度均大于 0.99。三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rb₁ 和人参皂苷 Rd 分别在 0.000 76~0.567 64 ($r=0.999\ 9$)、0.002 69~2.017 43 ($r=0.999\ 8$)、0.000 38~0.283 82 ($r=1.000\ 0$)、0.002 83~2.124 83 ($r=0.999\ 8$)、0.000 78~0.582 98 mg/mL ($r=0.999\ 8$) 范围内线性关系良好, 平均加样回收率分别为 101.78%、97.22%、102.14%、98.96%、101.73%, RSD 分别为 1.58%、1.31%、2.17%、1.55%、1.80%。**结论** 该方法简便、快速、准确, 可用于三七的质量控制。
关键词: 三七; 指纹图谱; 三七皂苷 R₁; 人参皂苷 Rg₁; 人参皂苷 Re; 人参皂苷 Rb₁; 人参皂苷 Rd; HPLC
中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2020)05-1232-06
doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2020.05.025

Establishment of HPLC fingerprints of *Panax notoginseng* and determination of five constituents

LI Ning^{1, 2}, GAO Xiao-hui^{1*}, WANG Zi-you¹, GONG Yun-qi^{1*}, LIU Jun-feng¹,
YANG Zhao-xiang¹, CUI Xiu-ming³, WANG Zheng-tao²
(1. KPC Pharmaceuticals, Inc, Kunming 650100, China; 2. The MOE Key Laboratory for Standardization of Chinese Medicines, Institute of Chinese Materia Medica, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China; 3. Key Laboratory of Sustainable Utilization of Panax Notoginseng Resources of Yunnan Province, Kunming 650500, China)

ABSTRACT: AIM To establish the HPLC fingerprints of *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen and to determine the contents of five constituents. **METHODS** The analysis of the 70% methanol extract from *P. notoginseng* was developed on a 25 ℃ thermostatic Waters XBridge C₁₈ column (4.6 mm×250 mm, 5 μm), with the mobile phase comprising of acetonitrile-water flowing at 1.5 mL/min in a gradient elution manner, and the detection wavelength was set at 203 nm. **RESULTS** There were five common peaks in the fingerprints of fifteen batches of samples, with the similarities of more than 0.99. Notoginsenoside R₁, ginsenoside Rg₁, ginsenoside Re, ginsenoside Rb₁ and ginsenoside Rd showed good linear relationships within the ranges of 0.000 76-0.567 64 ($r=0.999\ 9$), 0.002 69-2.017 43 ($r=0.999\ 8$), 0.000 38-0.283 82 ($r=1.000\ 0$), 0.002 83-2.124 83 ($r=0.999\ 8$),

收稿日期: 2019-05-24
基金项目: 国家中药标准化项目 (ZYBZH-C-YN-58); 云南省应用基础研究计划项目 (2018FB141); 云南省重大科技专项 (2017ZF001); 云南省三七资源可持续利用重点实验室开放项目 (2018)
作者简介: 李 宁 (1982—), 男, 博士, 高级工程师, 硕士生导师, 研究方向为天然药物活性成分及质量评价。Tel: (0871) 68319868-2045, E-mail: mailtolining@gmail.com
* 通信作者: 高小惠 (1983—), 女, 硕士, 副主任药师, 研究方向为药物分析。Tel: (0871) 68319868-2041, E-mail: gaoxh1029@126.com
龚云麒 (1981—), 男, 高级工程师, 研究方向为天然药物化学。Tel: (0871) 68319868-2045, E-mail: gongyun911@163.com

0.000 78-0.582 98 mg/mL ($r = 0.999\ 8$), whose average recoveries were 101.78%, 97.22%, 102.14%, 98.96%, 101.73% with the RSDs of 1.58%, 1.31%, 2.17%, 1.55%, 1.80%, respectively.

CONCLUSION This stable and reliable method can be used for the quality control of *P. notoginseng*.

KEY WORDS: *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen; fingerprints; notoginsenoside R₁; ginsenoside Rg₁; ginsenoside Re; ginsenoside Rb₁; ginsenoside Rd; HPLC

三七为五加科人参属植物三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 的干燥根和根茎^[1]。三七是我国传统名贵大宗药材,具有活血散瘀、消肿定痛的功效,目前常用于预防和治疗心脑血管系统疾病。三七主产于云南,种植基地规模大,有效成分较清楚,临床疗效确切,市场前景广阔。云南省已出台三七产业“十三五”发展规划,拟将三七培育打造成千亿级产业^[2]。

中成药大品种是三七产业发展的重要推手。血塞通系列产品是以三七根茎总皂苷制成的中成药,是目前重要的心脑血管用药^[3-4]。三七于 1985 年最早获得血塞通注射液生产批文,并于 1996 年获得注射用血塞通冻干生产批文。除注射剂外,目前该产品已发展成包括软胶囊、硬胶囊、滴丸、片剂、泡腾片、咀嚼片、分散片、颗粒剂等多种剂型的产品集群。

质量是药品疗效的根本保证,是优质中成药评价的核心。基于从原料、生产、质控、再评价到其他竞争力的全链条质量评价体系应成为优质中成药评价的核心标准。优质的质量标准体系应包括原料、中间体、辅料、包材等一系列标准^[5]。就血塞通产业而言,缺乏符合血塞通特点的三七根茎药材标准是亟待解决的重要问题。根与根茎属于三七植物的不同部位。虽然三七已被《中国药典》我国《香港中药材标准》和《台湾中药典》《美国草药典》《欧洲药典》《英国药典》及 ISO 标准等多个质量标准体系收载^[4, 6],但《香港中药材标准》《台湾中药典》《欧洲药典》《英国药典》仅收载根,不包含根茎。《中国药典》《美国草药典》中根与根茎混列。目前已有较多的研究表明三七根与根茎的质量存在较明显的差异性,化学成分及含量均有不同^[7-9]。ISO 标准中虽将根与根茎分列,但无指纹图谱测定项,含量测定仅包含三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rb₁ 和人参皂苷 Rg₁ 3 种成分。注射用血塞通冻干现行的国家标准对成品的质量进行了较严格的限定,规定指纹图谱相似度不得低于 0.95,且分别对三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rb₁ 和人参皂苷 Rd 5 种成分含

有量的上、下限进行了规定^[10]。

本研究建立三七 HPLC 指纹图谱,并同时测定三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rb₁、人参皂苷 Rd 的含有量,以期为制订符合血塞通特点的三七根茎药材标准提供基础性研究资料。

1 材料

ACQUITY Arc 高效液相色谱仪(包括紫外检测器、柱温箱、自动进样器、在线脱气机、四元梯度泵)(美国 Waters 公司);XP205、XPE26 分析电子天平(瑞士 Mettler 公司);5510E-DTH 超声提取仪(美国 Branson 公司);VD53 真空干燥箱(德国 Binder 公司);Milli-Q 超纯水机(美国 Millipore 公司)。

15 批三七根茎药材,批号见表 1,由昆药集团股份有限公司提供,均购自云南文山,为注射用血塞通冻干实际生产用中药材,所有药材经昆药集团股份有限公司李宁博士鉴定为正品,凭证标本存放于昆药集团股份有限公司研究院天然产物部。三七总皂苷对照品(批号 101176-201202)购自中国食品药品检定研究院。乙腈、甲醇为色谱纯,水为超纯水,其他试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液制备 取三七根茎药材粉末(过 4 号筛)0.3 g,精密称定至离心管中,加入 70% 甲醇水溶液 10 mL,超声 10 min,离心,转移上清液至 25 mL 量瓶中,重复提取 2 次,每次加入 70% 甲醇水溶液 5 mL,合并 3 次提取液,定容,摇匀,滤过,取续滤液,即得。

2.2 对照品溶液制备 精密称取三七总皂苷对照提取物适量,加入 70% 甲醇水溶液制成每 1 mL 含 2.5 mg 的溶液,即得。

2.3 色谱条件 Waters XBridge C₁₈ 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm);流动相乙腈(A)-水(B),梯度洗脱(0~20 min, 19% A; 20~45 min, 19%~46% A; 45~50 min, 46%~100% A; 50~60 min, 100% A);体积流量 1.5 mL/min;检测波长 203 nm;柱温 25 ℃;进样量 20 μL。

2.4 指纹图谱方法学考察

2.4.1 精密度试验 取同一批号样品（批号 KY170418），按“2.1”项下方法制备供试品溶液，在“2.3”项条件下连续进样6次，测得各色谱图的相似度均大于0.99，三七皂苷 R_1 、人参皂苷 Rb_1 、人参皂苷 Re 、人参皂苷 Rg_1 、人参皂苷 Rd 色谱峰保留时间、峰面积 RSD 分别为 0.04% ~ 0.23%、0.26% ~ 0.49%。表明仪器精密度良好。

2.4.2 重复性试验 取同一批号样品（批号 KY170418），按“2.1”项下方法制备供试品溶液，在“2.3”项条件下进样，测得各色谱图的相似度均大于0.99，三七皂苷 R_1 、人参皂苷 Rb_1 、人参皂苷 Re 、人参皂苷 Rg_1 、人参皂苷 Rd 色谱峰保留时间与峰面积 RSD 分别为 0.03% ~ 0.61%、0.64% ~ 1.78%。表明该方法重复性良好。

2.4.3 稳定性试验 取同一批号样品（批号 KY170418），按“2.1”项下方法制备供试品溶液，在“2.3”项条件下，分别于制备后 0、2、4、8、12、18、24、36、48、60 h 进样，测得各色谱图的相似度均大于0.99，三七皂苷 R_1 、人参皂苷 Rb_1 、人参皂苷 Re 、人参皂苷 Rg_1 、人参皂苷 Rd 色谱峰保留时间与峰面积 RSD 分别为 0.11% ~ 1.95%、1.65% ~ 2.11%。表明供试品溶液在 60 h 内稳定性良好。

2.5 指纹图谱建立 取不同批次三七根茎药材共 15 批，按“2.1”项下方法制备供试品溶液，在“2.3”项条件下进样，将所得的色谱图输入相似度评价软件进行相似度比较，剪切 5 min 之前和 45 min 之后的色谱峰，采用中位数法生成参照指纹图谱。各批次药材指纹图谱的叠加图及共有模式指纹图谱分别见图 1~2。以共有模式为参照，计算各批次样品的相似度，结果见表 1，所有批次样品的相似度均在 0.99 以上。指纹图谱中可见 5 个主要共有峰，占总峰面积 90% 以上。与对照提取物

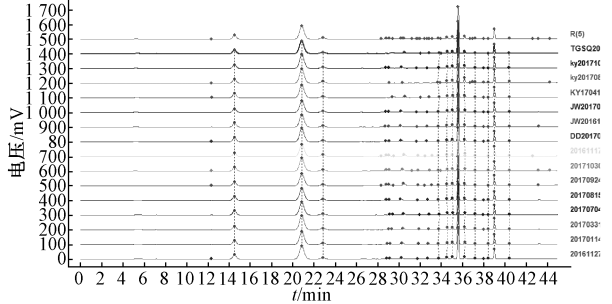


图1 15批样品HPLC指纹图谱
Fig. 1 HPLC fingerprints of fifteen batches of samples

色谱图对照保留时间，共有峰 1~5 分别指认鉴定为三七皂苷 R_1 、人参皂苷 Rb_1 、人参皂苷 Re 、人参皂苷 Rg_1 、人参皂苷 Rd 。

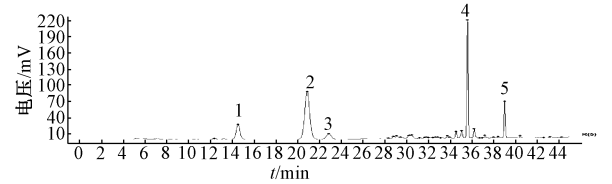


图2 15批样品共有模式图
Fig. 2 Common patterns of fifteen batches of samples

表1 15批样品相似度			
Tab. 1 Similarities of fifteen batches of samples			
批号	相似度	批号	相似度
20161127-1	1.000	DD20170901	1.000
20170114-1	0.997	JW20161101	1.000
20170331-1	0.997	JW20170901	1.000
20170704-1	0.997	KY170418	0.997
20170815-01	1.000	ky20170807	0.992
20170924-01	0.996	ky20171022	0.999
20171030-01	0.997	TGSQ20170712	0.998
2016111701	0.996		

2.6 含有量测定方法学考察 本研究建立的指纹图谱分析方法可同时对三七根茎药材中三七皂苷 R_1 、人参皂苷 Rg_1 、人参皂苷 Re 、人参皂苷 Rb_1 、人参皂苷 Rd 5 种主要成分进行含有量测定。方法的精密度、重复性和稳定性试验参见“2.4”项下部分。

2.6.1 专属性试验 取样品（批号 KY170418），按“2.1”项下方法制备供试品溶液，取三七总皂苷对照品，按“2.2”项下方法制备对照品溶液，取 70% 甲醇水溶液为空白溶液，分别在“2.3”项条件下进样。空白溶液色谱图中无干扰峰影响定量。对照品溶液与供试品溶液色谱图中三七皂苷 R_1 、人参皂苷 Rg_1 、人参皂苷 Re 、人参皂苷 Rb_1 、人参皂苷 Rd 色谱峰与相邻峰分离良好（分离度大于 1.5）。结果表明该方法专属性良好。见图 3。

2.6.2 线性关系考察 精密称取三七总皂苷对照品，以 70% 甲醇水溶液溶解并逐级稀释成一系列不同质量浓度。在“2.3”项条件下进样，以质量浓度为横坐标（X），峰面积为纵坐标（Y）进行回归，结果见表 2，表明各成分在各自范围内线性关系良好。

2.6.3 加样回收率试验 分别取已知含有量样品（批号 KY170418）9 份，每份约 0.15 g，精密称定。分 3 组各分别加入 50%、100%、150% 的对照

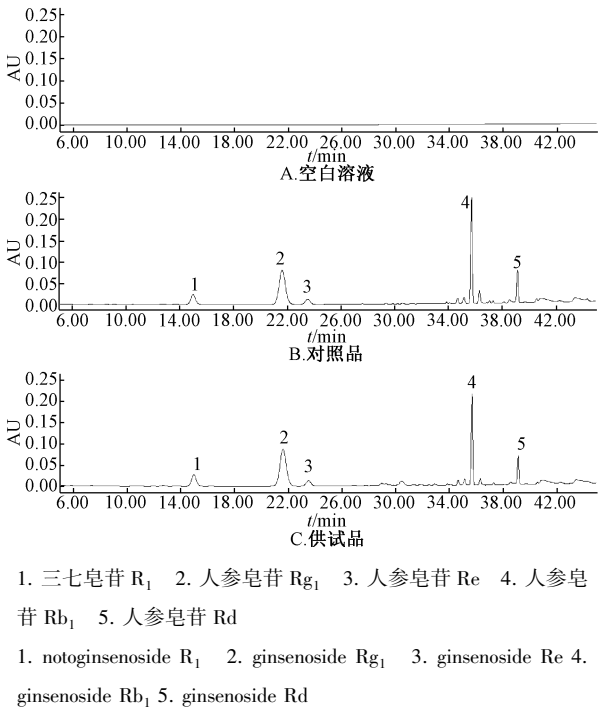


图3 各成分HPLC色谱图

Fig. 3 HPLC chromatograms of various constituents

表2 各成分线性关系

Tab. 2 Linear relationships of various constituents

成分	回归方程	<i>r</i>	线性范围/(mg·mL ⁻¹)
三七皂苷 R ₁	<i>Y</i> =3 841 806.769 8 <i>X</i> +3 250.457 6	0.999 9	0.000 76~0.567 64
人参皂苷 R _{g₁}	<i>Y</i> =4 894 858.783 6 <i>X</i> +26 246.098 3	0.999 8	0.002 69~2.017 43
人参皂苷 Re	<i>Y</i> =4 295 584.983 4 <i>X</i> -243.035 1	1.000 0	0.000 38~0.283 82
人参皂苷 Rb ₁	<i>Y</i> =3 466 195.840 4 <i>X</i> +23 723.394 9	0.999 8	0.002 83~2.124 83
人参皂苷 Rd	<i>Y</i> =3 870 793.560 5 <i>X</i> +5 043.536 7	0.999 8	0.000 78~0.582 98

表3 各成分含量测定结果

Tab. 3 Results of content determination of various constituents

批号	含量/% (按干燥品计算)					总含量
	三七皂苷 R ₁	人参皂苷 R _{g₁}	人参皂苷 Re	人参皂苷 Rb ₁	人参皂苷 Rd	
20161127-1	1.83	5.88	0.72	4.90	1.43	14.76
20170114-1	1.90	5.39	0.71	5.06	1.39	14.45
20170331-1	1.63	5.39	0.77	4.83	1.25	13.87
20170704-1	1.78	5.46	0.70	4.93	1.31	14.18
20170815-01	1.73	5.25	0.73	4.51	1.15	13.37
20170924-01	1.71	5.54	0.76	4.53	1.21	13.75
20171030-01	1.77	5.18	0.63	4.30	1.35	13.23
2016111701	1.56	5.98	0.75	4.88	1.45	14.62
DD20170901	1.80	5.79	0.73	4.96	1.40	14.68
JW20161101	1.55	5.07	0.73	4.49	1.24	13.08
JW20170901	1.81	5.37	0.73	4.75	1.37	14.03
KY170418	1.65	5.56	0.76	4.53	1.32	13.82
ky20170807	1.70	4.97	0.70	4.45	1.28	13.10
ky20171022	1.48	5.30	0.86	4.25	1.37	13.26
TGSQ20170712	1.53	6.12	0.84	4.92	1.50	14.91

体的中成药品种而言，并非最优的原料药材标准^[13]。为保障中成药质量的优质性，应结合产品

品。按“2.1”项下方法制备供试品溶液，在“2.3”项条件下进样，计算加样回收率。三七皂苷 R₁、人参皂苷 R_{g₁}、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rb₁、人参皂苷 Rd 的平均加样回收率分别为 101.78%、97.22%、102.14%、98.96%、101.73%，RSD 值分别为 1.58%、1.31%、2.17%、1.55%、1.80%。

2.7 样品含量测定 取 15 批样品，按“2.1”项下方法制备供试品溶液，取三七总皂苷对照品，按“2.2”项下方法制备对照品溶液，分别在“2.3”项条件下进样，计算各成分的含量，结果见表 3。

3 讨论

三七的质量评价研究为中药、天然药物的研究热点，已有相当多的文献报道，三七也被国内外众多质量标准体系收载。目前三七广泛用于中成药制剂^[11-12]，我国含三七中成药品种共计 455 个，总计超过 2 000 个^[2]。三七作为大宗常用药材，现有的药材标准在制订过程中注重标准的普适性。对于具

特点量身制订适合的原料药材标准。本研究对血塞通原料药材三七根茎的质量进行研究，以期形成符

合血塞通特点的行业、团体和企业内控标准。

在供试品溶液制备方面，2015 年版《中国药典》提取方法为静置过夜，《美国草药典》为多次超声、离心。本研究对比了 2 种方法的提取率，结果显示提取率相当，后者更为方便、快速。

本研究采用了中国食品药品检定研究院提供的三七总皂苷对照品。该对照品经中国食品药品检定研究院标定，已明确三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rb₁、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rg₁ 和人参皂苷 Rd 的含有量。该对照品用于注射用血塞通冻干的测定已经过多年实践检验，相对于分别购买单标再配制混标更为经济、方便。

本研究对比了包括 Phenomenex Kinetex C₁₈ 100 Å (4.6 mm×100 mm, 5 μm)、Agilent ZORBAX SB-Aq (4.6 mm×250 mm, 5 μm)、Waters XBridge Shield RP₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm)、Welch Ultimate AQ-C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm)、Waters XBridge C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm) 等在内的多种色谱柱，以 Waters XBridge C₁₈ (4.6 mm×250 mm, 5 μm) 效果最优。三七根茎化学成分的分离效果对色谱填料非常敏感，为确保结果的重现性和可比性，课题组建议在质量标准中规定色谱柱型号。

本研究对色谱梯度洗脱程序进行了大量的摸索与优化。前 20 min 采用等度洗脱，流动相 A 的比例对人参皂苷 Rg₁ 与 人参皂苷 Re 的分离非常重要。为重现本方法，课题组建议实验人员根据自身实验条件，以 19% A 为中心，以±1% 为单位进行逐步调整，以确保人参皂苷 Rg₁ 与 人参皂苷 Re 达到基线分离。另外，45 min 时 A 的比例对人参皂苷 Rb₁ 及其附近色谱峰的分离尤为关键，0.5% 的变化即可对分离效果造成较大影响。故建议以 46% A 为中心，以±0.5% 为单位进行逐步调整，以寻求最佳的分离梯度。应当指出的是，三七中已分离鉴定的化合物数量超过 200 个^[14]，即使精制后的三七总皂苷的化学成分也非常复杂^[15-16]，色谱图中人参皂苷 Rb₁ 附近的色谱峰尤为丰富。尽管实验对分离条件进行了细致的优化，以目前常规一维 HPLC 的分离能力，微量的共流出是难以避免的。有研究采用二维色谱^[17] 或液质联用技术^[18] 进行了探索，以降低共流出和基质效应对定量的干扰，使测定结果更加接近真实值。但特定且昂贵的仪器和对操作者要求制约了这些方法在工业界的推广应用。

根据本研究结果，将企业内控标准暂定为药材

指纹图谱相似度不得低于 0.98。该方法指认了占总峰面积 90% 以上的三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rb₁ 和 人参皂苷 Rd 5 个主要共有峰，目前尚未对其他峰面积较小的色谱峰进行指认。在未来的工作中，课题组将以本研究建立的方法为工具，进一步系统研究各成分在药材、中间体、制剂间的转移传递规律。

该方法在获得指纹图谱的同时可对三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁、人参皂苷 Re、人参皂苷 Rb₁ 和 人参皂苷 Rd 5 种成分进行含有量测定。15 批药材 5 种成分含有量得总和均高于 13.0%。其中三七皂苷 R₁、人参皂苷 Rg₁ 和 人参皂苷 Rb₁ 3 种成分总和均高于 11.0%，远高于 2015 年版《中国药典》规定的 5%，也高于 ISO 标准规定的 8%。根据本研究结果，将企业内控标准暂定为药材 5 种成分含有量不得低于 10%。在后续研究中，课题组将进一步积累药材含有量数据，以期为血塞通用三七根茎设定更为合理的含有量下限。

参考文献：

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：2015 年版一部[S]. 北京：中国医药科技出版社，2015：11-12.

[2] 崔秀明，黄璐琦. 依靠科技进步促进三七产业创新发展[J]. 中国现代中药，2018，20(3)：247-252.

[3] Duan L, Xiong X, Hu J, *et al.* Efficacy and safety of oral *Panax notoginseng* saponins for unstable angina patients: A meta-analysis and systematic review[J]. *Phytomedicine*, 2018, 47: 23-33.

[4] Xu C C, Wang W W, Wang B, *et al.* Analytical methods and biological activities of *Panax notoginseng* saponins: Recent trends[J]. *J Ethnopharmacol*, 2019, 236: 443-465.

[5] 刘 艳，吁海超，章 军，等. 以质量为核心的优质中成药评价标准研究[J]. 中国中药杂志，2018，43(21)：4356-4360.

[6] ISO 20409: 2017 (E), Traditional Chinese medicine-*Panax notoginseng* root and rhizome[S].

[7] 沙孟晨，周永峰，张海珠，等. 三七不同部位化学成分的差异性研究[J]. 中国现代中药，2018，20(7)：832-836.

[8] Yang Z, Zhu J, Zhang H, *et al.* Investigating chemical features of *Panax notoginseng* based on integrating HPLC fingerprinting and determination of multiconstituents by single reference standard[J]. *J Ginseng Res*, 2018, 42(3)：334-342.

[9] Wang J R, Yau L F, Gao W N, *et al.* Quantitative comparison and metabolite profiling of saponins in different parts of the root of *Panax notoginseng*[J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(36)：9024-9034.

[10] 国家食品药品监督管理局国家药品标准 WS-10986 (ZD-0986) -2002-2011Z, 注射用血塞通 (冻干) [S].

[11] 田 静,任雨贺,苏 蕊,等. 2015 年版《中国药典》一部中含三七成方制剂的归纳与分析[J]. 中成药, 2019, 41(5): 1135-1139.

[12] 陈 光,刘 超,何浩强,等. 含三七中成药用药规律研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017, 23(7): 191-197.

[13] 花晓薇,李 岩,程雪梅,等. 蓝红胶囊中三七的质量控制方法[J]. 中成药, 2014, 36(7): 1497-1501.

[14] Wang T, Guo R, Zhou G, *et al.* Traditional uses, botany, phytochemistry, pharmacology and toxicology of *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen; A review[J]. *J Ethnopharmacol*, 2016, 188: 234-258.

[15] 赵一懿,郭洪祝,陈有根,等. UPLC-Q-TOF/MS 法快速分

析血塞通、血栓通注射液化学成分[J]. 中成药, 2017, 39(6): 1217-1222.

[16] Yao C, Yang W, Zhang J, *et al.* UHPLC-Q-TOF-MS-based metabolomics approach to compare the saponin compositions of Xueshuantong injection and Xuesaitong injection[J]. *J Sep Sci*, 2017, 40(4): 834-841.

[17] 张艳海,金 燕,王峥涛. 在线二维多中心切割液相色谱法测定三七、人参及其相关产品中 8 种人参皂苷[J]. 中草药, 2017, 48(5): 894-901.

[18] Liu Y, Shi X W, Liu E H, *et al.* More accurate matrix-matched quantification using standard superposition method for herbal medicines[J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1254: 43-50.

基于 LC-MS/MS 法分析生、炙甘草中水溶性成分

段伟萍¹, 李缘媛¹, 郑云枫^{1,2*}, 李存玉^{1,2}, 陆兔林^{1,3}, 陈丽红^{1,3}, 彭国平^{1,2*}
(1. 南京中医药大学药学院, 江苏 南京 210023; 2. 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 江苏 南京 210023; 3. 南京中医药大学国家教育部中药炮制规范化及标准化工程研究中心, 江苏 南京 210023)

摘要: **目的** 基于 LC-MS/MS 定性/定量分析生、炙甘草中水溶性成分。**方法** 采用 LC-MS/MS 正、负离子模式对生、炙甘草水溶性成分进行检测, 并以 Marker View 软件分析甘草蜜炙前后的差异性成分; 在此基础上采用梯度波长 HPLC 法对生、炙甘草 8 种主要差异性成分(4 种黄酮及 4 种三萜皂苷)进行定量分析比较。**结果** 从中鉴定出 30 种水溶性差异性成分, 其中包括 12 种黄酮类和 18 种皂苷类; 其中黄酮类异甘草苷、芹糖异甘草苷在蜜炙后平均含量分别上升 5.11%、25.94%, 甘草苷、芹糖甘草苷含量分别下降 21.77%、18.43%, 而 4 种三萜皂苷平均含量在蜜炙后均出现下降, 幅度在 10.07%~16.69%。**结论** 该方法准确稳定, 重复性好, 可为炙甘草的炮制及质量评价研究提供一定的参考。

关键词: 生甘草; 炙甘草; 水溶性成分; LC-MS/MS

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-1528(2020)05-1237-07

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2020.05.026

Analysis of water-soluble components in raw and honey-roasted licorice based on LC-MS/MS

DUAN Wei-ping¹, LI Yuan-ai¹, ZHENG Yun-feng^{1,2*}, LI Cun-yu^{1,2}, LU Tu-lin^{1,3}, CHEN Li-hong^{1,3}, PENG Guo-ping^{1,2*}

(1. School of Pharmacy, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China; 2. Jiangsu Provincial Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, Nanjing 210023, China; 3. Engineering Center of State Ministry of Education for Standardization of Chinese Medicine Processing, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China)

收稿日期: 2019-09-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(81973482); 国家重点研发计划项目(2018YFC1706503)

作者简介: 段伟萍(1995—), 女, 硕士生, 从事中药化学与分析研究。Tel: (025) 86798186, E-mail: duanweiping1995@sohu.com
* **通信作者:** 郑云枫(1979—), 男, 副教授, 研究方向为中药活性成分与质量评价。Tel: (025) 86798186, E-mail: zyunfeng88@126.com
彭国平(1963—), 男, 研究员, 博士生导师, 从事中药成分分离精制及新药研究。Tel: (025) 86798186, E-mail: guopingpeng@126.com