

基于化学计量学的不同产地香附中14种无机元素的含量比较[△]

许娜^{1*}, 王世宇¹, 李文兵², 傅超美¹, 陈胡兰¹, 卢君蓉^{1,3#}(1. 成都中医药大学药学院, 成都 611137; 2. 西南民族大学青藏高原研究院, 成都 610225; 3. 四川大学华西药学院, 成都 610041)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2021)03-0289-06
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2021.03.07

摘要 目的: 建立香附药材中无机元素的含量测定方法, 并比较不同产地香附中14种无机元素的含量, 为该药材质量控制和优质资源开发提供理论基础。方法: 采用微波消解法对样品进行处理, 再采用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定香附药材中Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Pb的含量, 运用SPSS 23.0软件对数据进行主成分分析和聚类分析。结果: 不同产地香附药材中上述14种无机元素的平均含量依次为168.62、753.71、6 938.33、24.31、14.69、197.77、0.60、2.43、26.89、0.21、0.06、5.64、0.05、0.32 mg/kg。主成分分析结果显示, 前4个主成分的累计方差贡献率为86.203%, 可以反映原始数据的大部分信息; 山东、江西、山西、湖北、云南所产香附的无机元素含量综合得分排在前5位。聚类分析结果显示, 9个产地样品共聚为5类, 呈现出按产区聚类的特点; 从无机元素角度分析, 华东、华中、华北、西南产区香附的质量优于华南产区样品。结论: 香附药材中富含Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr等人体必需元素, 含有少量Ni、As、Se、Cd、Pb元素; 不同产地香附药材无机元素的含量差异与所在地理片区具有相关性。

关键词 香附; 产地; 微波消解法; 电感耦合等离子体质谱法; 无机元素; 含量; 主成分分析; 聚类分析

Comparison of the Contents of 14 Inorganic Elements in *Cyperus rotundus* from Different Origins Based on Stoichiometry

XU Na¹, WANG Shiyu¹, LI Wenbing², FU Chaomei¹, CHEN Hulan¹, LU Junrong^{1, 3} (1. College of Pharmacy, Chengdu University of TCM, Chengdu 611137, China; 2. Institute of Qinghai-Tibetan Plateau, Southwest Minzu University, Chengdu 610225, China; 3. West China School of Pharmacy, Sichuan University, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish the method for the content determination of inorganic elements in *Cyperus rotundus*, and to compare the contents of 14 kinds of inorganic elements in *C. rotundus* from different producing areas, and to provide theoretical basis for its quality control and high quality resources development. METHODS: The samples were processed by microwave digestion, and ICP-MS method was used to determine the contents of Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd and Pb. SPSS 23.0 software were used for principal component analysis (PCA) and cluster analysis. RESULTS: The average contents of above 14 kinds of inorganic elements in *C. rotundus* from different producing areas were 168.62, 753.71, 6 938.33, 24.31, 14.69, 197.77, 0.60, 2.43, 26.89, 0.21, 0.06, 5.64, 0.05, 0.32 mg/kg, respectively. The results of PCA showed that the cumulative variance contribution rate of the first four principal components was 86.203%, which could reflect most of the information of the original data. *C. rotundus* from Shandong, Jiangxi, Shanxi, Hubei and Yunnan ranked the top five places in terms of comprehensive score of inorganic element contents. The results of cluster analysis showed that the samples from 9 producing areas were clustered into 5 categories, showing the characteristics of clustering by producing area. From the perspective of inorganic elements, the quality of *C. rotundus* from East China, Central China, North China and Southwest China was better than that from South China. CONCLUSIONS: Essential trace elements like Na, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr are rich in *C. rotundus*, and there are small amounts of Ni, As, Se, Cd, Pb elements in it. The contents difference of inorganic elements in *C. rotundus* from different origins may related to the geographical area it belongs to.

KEYWORDS *Cyperus rotundus*; Origins; Microwave digestion method; ICP-MS; Inorganic elements; Contents; Principal component analysis; Cluster analysis

△ 基金项目: 国家自然科学基金-青年科学基金资助项目(No.81803730); 四川省科技计划项目(No.18YYJC0960); 成都中医药大学“杏林学者”学科人才科研提升计划项目(No.QNXZ2019032)

* 硕士研究生。研究方向: 中药有效成分分析与应用。E-mail: 415367102@qq.com

通信作者: 讲师, 博士研究生。研究方向: 生药学、中药学。E-mail: 634589580@qq.com

香附为莎草科植物莎草 *Cyperus rotundus* L. 的干燥根茎, 具有疏肝解郁、理气宽中、调经止痛之功效, 临床上常用于治疗肝郁气滞、胸胁胀痛、疝气疼痛、乳房胀痛等症^[1]。现代研究表明, 香附具有抑制子宫平滑肌收缩^[2-3]、解热镇痛^[4]、抗炎^[5]、抗抑郁^[6]、降血糖、降血脂^[7-8]等多种药理作用。目前对香附药材的质量控制及其药

理药效作用机制的研究多集中在香附中的有机化合物上,尚未见关于香附中无机元素的研究。无机元素对机体的生理机能调控具有重要的作用,药材当中所含的无机元素对表征药材质量及其功效具有潜在的重要意义^[9-11]。本研究通过测定不同产地香附药材中无机元素的含量,并对其进行主成分分析和聚类分析,旨在为香附的质量控制和优质资源开发提供理论基础。

1 材料

1.1 主要仪器

本研究所用的主要仪器有:7700X型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)仪(美国Agilent公司)、MDS-8G型微波消解仪(上海新仪微波化学科技有限公司)、BP-211D型万分之一电子天平(德国Sartorius公司)等。

1.2 主要药品与试剂

本研究所用的主要试剂有:Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Pb单元素标准溶液(国家标准物质研究中心,质量浓度均为1 000 μg/mL),Ge、In、Bi、Y、Sc单元素标准溶液(国家有色金属及电子材料分析测试中心,质量浓度均为1 000 μg/mL),27种元素混合标准溶液(美国Agilent公司,含Ag、Al、As、Ba、Be、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ga、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Rb、Se、Sr、Ti、U、V、Zn各10 μg/mL),标准调谐液(美国Agilent公司,含Ce、Co、Li、Mg、Ti、Y各1 000 μg/mL),硝酸(优级纯,成都市科龙化工试剂厂),去离子水。

不同产地(详见表1)的香附药材均购自成都荷花池中药材专业市场,均经成都中医药大学药学院卢先明教授鉴定为莎草科植物莎草*C. rotundus* L.的干燥根茎。

表1 香附药材的产地信息

Tab 1 Producing area information of *C. rotundus*

样品编号	产地	样品编号	产地
S1	广东	S7	广西
S2	山东	S8	山西
S3	海南	S9	广西
S4	湖北	S10	广东
S5	江西	S11	四川
S6	云南		

2 方法与结果

2.1 ICP-MS条件

射频功率为1 550 W;采样深度为10 mm;等离子气流为15.0 L/min;载气流速为0.90 L/min;雾化室温度为2 ℃;碰撞模式为He模式,He气流量为4.5 mL/min;蠕动泵转速为0.10 r/s;测量点数/峰为3;数据采集模式为跳峰采集,重复采集3次^[12]。

2.2 微波消解条件

采用程序升温法进行微波消解:0~10 min,从室温

升至120 ℃;11~15 min,从120 ℃升至150 ℃;16~20 min,从150 ℃升至180 ℃。

2.3 标准品溶液的制备

分别精密量取Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Pb单元素标准溶液适量,置于同一50 mL量瓶内,用10%硝酸溶液稀释制成每1 mL含上述14种元素分别为20、200、500、10、10、50、2、10、5、0.5、0.5、1、1、1 μg的混合标准品贮备溶液。精密量取该贮备溶液1、2.5、5、10 mL,分别置于50 mL量瓶内,用10%硝酸溶液稀释制成系列混合标准品溶液。

2.4 供试品溶液和空白溶液的制备

将香附药材于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(PTFE)微波消解罐中,加硝酸10 mL,按“2.2”项下消解条件进行消解;待消解完全后取出,冷却至室温,将消解液转入50 mL量瓶中,加水定容,摇匀,即得供试品溶液。取硝酸10 mL置于微波消解罐中,按上述供试品溶液制备方法同法制得空白溶液^[13]。

2.5 线性关系及检出限考察

精密移取“2.3”项下的系列混合标准品溶液,按“2.1”项下条件进样测定,计算峰面积。以标准品的质量浓度(x)为横坐标、峰面积(y)为纵坐标绘制标准曲线,求得线性回归方程,详见表2。由表2结果可知,各元素的 R^2 均不小于0.999 0,表明该方法线性关系良好。

表2 各元素标准曲线及检出限

Tab 2 Standard curve and detection limits of elements

元素	回归方程	R^2	线性范围,mg/kg	检出限,ng/kg
Na	$y=7.517 5x+6.948 1$	0.999 4	0~19.781 4	25.214 2
Mg	$y=3.451 2x+0.136 1$	0.999 7	0~201.231 2	12.587 4
K	$y=3.017 6x+0.117 8$	0.999 2	0~495.263 4	21.324 7
Ca	$y=7.016 6x+0.084 3$	0.999 2	0~11.235 7	8.685 5
Mn	$y=28.724 3x+0.063 0$	0.999 5	0~10.368 5	13.247 4
Fe	$y=47.631 8x+4.545 7$	0.999 4	0~49.357 4	17.131 7
Ni	$y=43.819 5x+0.022 4$	0.999 6	0~1.987 4	15.287 4
Cu	$y=59.875 1x+0.296 8$	0.999 5	0~9.957 2	26.367 4
Zn	$y=15.405 9x+0.415 4$	0.999 3	0~4.985 4	19.365 7
As	$y=9.353 0x+0.008 3$	0.999 6	0~0.501 2	13.587 1
Se	$y=0.595 7x+0.000 1$	0.999 6	0~0.497 4	36.365 8
Sr	$y=6.239 4x+0.019 6$	0.999 8	0~1.021 2	10.362 4
Cd	$y=2.229 5x+0.000 1$	0.999 0	0~1.265 4	28.887 4
Pb	$y=18.952 3x+0.028 1$	0.999 2	0~1.027 1	16.368 7

另取“2.4”项下空白溶液同法测定10次,以连续测定空白溶液响应值的3倍标准偏差(SD)所对应的待测元素质量浓度作为检出限,结果见表2。

2.6 精密度试验

精密量取“2.3”项下混合标准品贮备溶液5 mL,置于50 mL量瓶中,用10%硝酸溶液稀释,按“2.1”项下条件进样测定,连续进样6次,记录峰面积。结果,各元素

峰面积的RSD为0.73%~2.37%(均小于3%),表明仪器精密度良好。

2.7 重复性试验

取香附样品(样品编号S1)粉末0.5 g,平行6份,分别按“2.4”项下方法制得供试品溶液,再按“2.1”项下条件进样测定,记录峰面积,采用标准曲线法计算样品含量。结果,各元素含量的RSD为1.34%~3.85%(均小于5%, $n=7$),表明该方法重复性良好。

2.8 稳定性试验

取香附样品(样品编号S1)粉末0.5 g,按“2.4”项下方法制得供试品溶液后,分别于室温下放置0、1、2、4、8、16、24 h时按“2.1”项下条件进样测定,记录峰面积。结果,各元素峰面积的RSD为1.15%~2.76%(均小于3%, $n=7$),表明供试品溶液在室温下放置24 h稳定性良好。

2.9 加样回收率试验

取已知含量的香附样品(样品编号S1)粉末0.25 g,平行6份,精密称定,再精密加入“2.3”项下混合标准品贮备溶液,按“2.4”项下方法制得供试品溶液,然后按“2.1”项下条件进样测定,记录峰面积,采用标准曲线法计算样品中各元素含量,并计算加样回收率。结果,各元素的平均加样回收率为91.26%~111.57%,RSD为0.65%~2.47%(均小于3%, $n=7$),表明该方法准确度良好。

2.10 样品含量测定

取11批香附样品粉末,分别按“2.4”项下方法制得供试品溶液。取供试品溶液适量,按“2.1”项下条件进样测定,记录峰面积,采用标准曲线法计算样品中各元素含量(平行3份,取均值),结果详见表3、图1。

表3 不同产地香附药材中14种无机元素含量测定结果(mg/kg, $n=3$)

Tab 3 Results of content determination of 14 kinds of inorganic elements in *C. rotundus* from different areas(mg/kg, $n=3$)

样品编号	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Pb
S1	66.38	683.15	6 756.96	27.54	16.61	140.64	0.70	1.79	16.70	0.08	0.08	2.71	0.05	0.35
S2	232.31	865.97	6 171.42	25.58	10.54	480.79	0.85	3.92	27.28	0.20	0.10	13.79	0.04	0.33
S3	81.78	668.85	5 793.57	18.22	14.18	84.50	0.60	2.73	19.99	0.06	0.06	2.10	0.05	0.26
S4	334.03	769.10	6 718.26	23.51	6.22	101.38	0.23	2.77	32.94	0.16	0.03	11.10	0.04	0.17
S5	357.58	821.84	7 106.79	25.91	6.55	117.53	0.24	3.23	32.02	0.21	0.04	11.97	0.04	0.20
S6	178.96	775.70	6 991.87	24.73	16.38	218.89	0.58	2.43	28.44	0.17	0.05	3.92	0.04	0.34
S7	96.17	720.83	7 423.77	21.18	17.22	366.12	0.57	1.68	26.41	0.12	0.06	4.40	0.06	0.35
S8	170.13	836.16	9 281.70	32.22	25.08	190.17	0.98	2.27	25.91	0.12	0.11	3.64	0.05	0.37
S9	68.78	682.65	6 670.67	18.78	15.30	99.01	0.70	2.10	24.64	0.53	0.05	2.34	0.04	0.19
S10	86.04	713.77	6 345.38	24.76	18.27	215.33	0.68	1.61	27.36	0.10	0.05	2.79	0.06	0.37
S11	182.67	752.84	7 061.29	25.03	15.21	161.06	0.45	2.20	34.12	0.56	0.04	3.30	0.03	0.55
均值	168.62	753.71	6 938.33	24.31	14.69	197.77	0.60	2.43	26.89	0.21	0.06	5.64	0.05	0.32

由表3和图1可知,11批香附药材中均含有Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Pb等14种无机

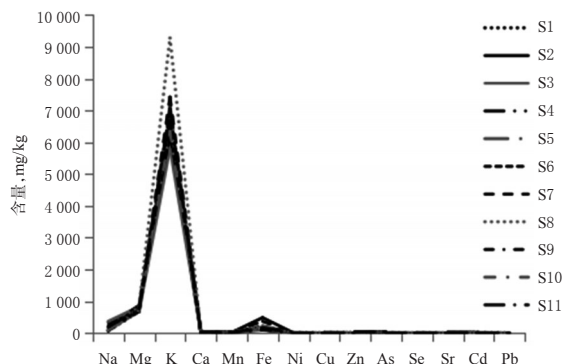


图1 不同产地香附药材中无机元素含量对比图

Fig 1 Comparison of inorganic elements in *C. rotundus* from different areas

元素,其平均含量分别为168.62、753.71、6 938.33、24.31、14.69、197.77、0.60、2.43、26.89、0.21、0.06、5.64、0.05、0.32 mg/kg,其中K、Mg、Fe、Na 4种元素含量较高;重金属元素Cu、Cd、Pb、As、Hg(由于Hg在样品中含量太低未被检测到,故本文未对其进行分析)的含量均在2020年版《中国药典》规定的5种重金属元素限量范围之内($Cu \leq 20$ mg/kg、 $Cd \leq 1$ mg/kg、 $Pb \leq 5$ mg/kg、 $As \leq 2$ mg/kg、 $Hg \leq 0.2$ mg/kg)^[13]。

2.11 主成分分析

以不同产地香附药材中所含的14种无机元素含量为变量,采用SPSS 23.0软件进行主成分分析,以特征值大于1为提取标准,旨在考察无机元素含量与产地间的关系,结果详见表4、图2。由表4和图2可知,前4种主成分的累计方差贡献率为86.203%,说明提取的前4种主成分可以反映原始色谱峰的大部分信息,可用于评价香附药材的质量。

表4 不同产地香附药材所含14种无机元素的主成分特征值及方差贡献率

Tab 4 Principal component eigenvalue and variance contribution rate of 14 kinds of inorganic elements in *C. rotundus* from different areas

主成分	特征值	方差贡献率, %	累计方差贡献率, %
1	5.039	35.991	35.991
2	3.561	25.439	61.430
3	2.096	14.975	76.405
4	1.372	9.798	86.203

采用SPSS 23.0软件对数据进行因子分析,得旋转成分矩阵,详见表5。由表5可知,Sr、Cu、Na、Mg元素的含量在第1主成分的载荷值较高,说明这4个元素信息由第1主成分反映;Se、Ni、Fe、Cd元素的含量在第2主成分的载荷值较高,说明这4个元素信息由第2主成分反映;K、Ca、Mn元素的含量在第3主成分的载荷值较高,说明这3个元素信息由第3主成分反映;As、Zn、Pb元素

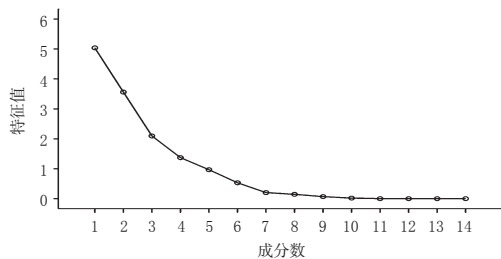


图2 14种无机元素的碎石图

Fig 2 Screen plot of 14 kinds of inorganic elements

的含量在第4主成分的载荷值较高,说明这3个元素信息由第4主成分反映。

表5 14种无机元素的旋转成分矩阵

Tab 5 Rotation component matrix of 14 kinds of inorganic elements

元素	主成分			
	1	2	3	4
Sr	0.979			
Cu	0.891	0.222	-0.170	
Na	0.882	-0.353	0.278	0.130
Mg	0.757	0.308	0.538	0.147
Mn	-0.749	0.422	0.465	
Se		0.847	0.335	-0.288
Ni	-0.361	0.844	0.185	-0.148
Fe	0.297	0.761		
K	-0.125		0.914	
Ca	0.168	0.247	0.867	
As		-0.114	-0.120	0.907
Cd	-0.429	0.159		-0.759
Zn	0.505	-0.374	0.292	0.568
Pb	-0.394	0.394	0.353	0.484

以各成分因子得分乘以对应的特征值算术平方根即为各主成分得分(F_1 、 F_2 、 F_3 、 F_4)。以各主成分得分的方差贡献率占累积方差贡献率的比例作为权重,计算综合得分(F),公式为: $F=(35.991F_1+25.439F_2+14.975F_3+9.798F_4)/86.203$ 。结果显示,不同产地香附药材所含无机元素含量的综合得分排序为S2>S5>S8>S4>S6>S11>S7>S1>S10>S3>S9,即山东、江西、山西、湖北、云南所产香附的无机元素含量的综合得分排在前5位。其中,山东所产香附在主成分1和主成分2上的得分均显著高于其他产地样品,山西所产香附在主成分3上的得分显著高于其他产地样品,四川所产香附在主成分4上的得分显著高于其他产地样品,详见表6。

2.12 聚类分析

为进一步探究各产地间香附药材所含无机元素是否有更多的内在联系与规律,笔者采用SPSS 23.0软件对不同产地香附药材所含的14种无机元素含量进行聚类分析。通过对原始数据的标准化处理,采用K-均值聚类法,设置最大迭代次数为10、聚类数为5,结果见表7。

表6 不同产地香附药材所含14种无机元素的主成分因子及综合评价结果

Tab 6 PCA factors and comprehensive evaluation results of 14 kinds of inorganic elements in *C. rotundus* from different areas

样品编号	主成分因子				F	排序
	F_1	F_2	F_3	F_4		
S2	3.996	4.259	-1.017	0.345	2.788	1
S5	3.407	-2.339	0.592	-0.247	0.807	2
S8	-0.820	1.484	3.479	-0.584	0.633	3
S4	2.689	-2.998	-0.019	-0.406	0.189	4
S6	-0.072	-0.142	0.315	0.354	0.023	5
S11	-1.141	-0.487	0.535	2.995	-0.187	6
S7	-1.271	0.392	-0.091	-0.665	-0.506	7
S1	-1.973	0.475	-0.044	-1.057	-0.811	8
S10	-1.843	-0.149	-0.028	-0.653	-0.893	9
S3	-1.112	-0.126	-2.130	-1.028	-0.989	10
S9	-1.860	-0.369	-1.592	0.947	-1.054	11

表7 不同产地香附药材的聚类分析结果

Tab 7 Cluster analysis results of *C. rotundus* from different areas

类别	对应样品批号	对应产地
1	S8	山西
2	S2	山东
3	S1,S3,S7,S9,S10	广东、海南、广西
4	S6,S11	云南、四川
5	S4,S5	湖北、江西

由表7可知,9个产地的香附药材共聚为5类——华南产区(广西、广东和海南)所产香附聚为一类;西南产区(云南和四川)所产香附聚为一类;华中产区(湖北和江西)所产香附聚为一类;华北产区(山西)所产香附单独聚为一类;华东产区(山东)所产香附单独聚为一类。不同产地香附药材中的无机元素呈现一定的产区聚类特点,这可能与不同产区自然环境中土壤、水质、气候等因素存在差异有关。

3 讨论

3.1 无机元素的测定和分析方法的确定

相比原子吸收光谱法和原子发射光谱法,ICP-MS法具有可同时测定多个元素、灵敏度高、分析速度快等优点^[14-15],因而备受分析工作者青睐。在本研究前期试验中,笔者采用半定量法(SQ)扫描香附药材中所含元素种类及相对含量,结果表明,香附药材主要含有14种无机元素,其含量范围为0.02~6 031.52 mg/kg。在此基础上,本研究采用定量分析法对不同产地香附药材中14种无机元素的含量进行了测定。

本文所采用的主成分分析和聚类分析的方法较适合于多变量复杂情形的分析,有助于为不同元素的主要贡献及药材产地的区分提供借鉴。

3.2 无机元素的测定结果分析

不同产地香附药材中14种无机元素的含量测定结果显示,香附药材中富含Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr等人体必需的微量元素,含有少量Ni、As、Se、Cd、Pb元素,不同元素含量高低排序为K>Mg>Fe>Na>Zn>Ca>Mn>Sr>Cu>Ni>Pb>As>Se>Cd;不同产地香附药材中所含5种重金属元素含量均在2020年版《中国药典》规定的限量范围之内(未检出Hg),未发现重金属超标问题。从无机元素角度综合考虑,山东、江西、山西、湖北、云南、四川等华东、华中、华北、西南产区香附的质量优于两广、海南等华南产区样品。有关土壤、气候、水质等因素与香附药材所含无机元素的种类和含量的潜在联系还需进一步挖掘。

3.3 无机元素与香附防病治病的相关性分析

香附素有“妇科之要药”的美誉,对调节气血功能失调所致的肝郁气滞、胸胁胀痛、乳房胀痛等具有显著疗效^[16-17]。Fe、Zn、Cu、Se等无机元素是人体必需的微量元素,能参与人体内多种酶、辅酶、维生素、激素及核酸的形成,可影响机体免疫、遗传、内分泌、感染、生长发育等(如铁元素与生物催化、呼吸链传递电子等相关;Zn、Cu、Se参与酶的合成^[18-19]),与人体健康具有密切的联系,其摄入量不足或过多都会引起相应的疾病。研究表明,中药防治疾病的作用与其所含某些微量元素的含量多少密切相关,如使用富含铁元素的补血中药当归、熟地治疗缺铁性贫血,使用富含锌元素的补肾健脾类中药太子参治疗血中低锌的慢性肾功能衰竭^[20];解表类中药常富含铁元素,在防治呼吸道感染的治疗中,铁的补给有利于各种含铁酶的修复和正常运转,从而提高机体免疫力^[21],等等。本试验所测定的14种微量元素中,Cu、Ca、Mn、Ni等元素具有体内催化作用,Zn、Se等元素具有增强机体免疫功能、提高机体抗病力的作用^[22-24]。特别值得一提的是,本试验所得含量排前4位的微量元素K、Mg、Fe、Na中,Fe元素是人体血液输送与交换所必需的,也是许多氧化还原体系不可或缺的一种元素,为中药发挥补气、补血功效的重要元素之一^[25-26];K、Mg、Na元素有助于保护机体心血管系统^[27-29],这些对于香附功效的发挥均具有重要的参考意义。

综上所述,香附药材中富含Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn、Sr等人体必需元素,含有少量Ni、As、Se、Cd、Pb元素;不同产地香附药材中无机元素的含量差异与所在地理片区具有相关性。本研究结论可为进一步加强香附药材质量控制和阐述其药效作用机制提供参考。本课题组将对香附所含无机元素与其质量、功效的相关性展开进一步研究,以便于从无机元素的角度揭示其疏肝解郁、理气宽中、调经止痛功效之科学内涵。

参考文献

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S]. 2020年版.北京:中国医药科技出版社,2020:270.
- [2] 丁平,田友清,陈国胜.香附油滴丸抗痛经作用研究[J].中药新药与临床药理,2015,26(1):57-60.
- [3] 郭慧玲,董能峰,胡律江,等.基于成分敲出策略辨识四制香附抗痛经的主要效应成分[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(8):266-270.
- [4] 邓远辉,刘瑜彬,罗淑文,等.α-香附酮的分离及其解热镇痛作用研究[J].中药新药与临床药理,2012,23(6):620-623.
- [5] 郭慧玲,王进诚,胡律江,等.香附不同炮制品的抗炎镇痛作用比较[J].江西中医药大学学报,2017,29(1):74-75、83.
- [6] 贾红梅,唐策,刘欢,等.基于网络药理学的香附抗抑郁作用机制研究[J].药物评价研究,2019,42(2):49-55.
- [7] 罗嘉,黄佳.香附总黄酮对糖尿病大鼠血糖血脂及抗氧化活性的影响[J].解剖学研究,2017,39(6):437-440、456.
- [8] SINGH P, KHOSA R, MISHRA G, et al. Antidiabetic activity of ethanolic extract of *Cyperus rotundus* rhizomes in streptozotocin-induced diabetic mice[J]. J Pharm Bioallied Sci, 2015, 7(4):289-292.
- [9] 陈宏降,罗益远,刘佳楠,等. ICP-MS分析鱼腥草不同部位中无机元素差异[J].中国新药杂志,2019,28(22):2769-2775.
- [10] 张颖,张振凌,杨佳宁,等.地黄不同炮制品中无机元素的ICP-OES法测定[J].时珍国医国药,2019,30(6):1358-1361.
- [11] 顾志荣,薛春苗,曹俊岭,等.锁阳无机元素产地分布规律[J].中成药,2020,42(8):2101-2107.
- [12] 陈佳,乔菲,金红宇,等. ICP-MS法测定马钱子中重金属及有害元素含量的不确定度评定[J].药物分析杂志,2013,33(12):2176-2182.
- [13] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S]. 2020年版.北京:中国医药科技出版社,2020:43、520.
- [14] 李蓉蓉,张俊杰,李昆,等. ICP-MS法分析脑震宁颗粒无机元素组成[J].中草药,2019,50(10):2347-2354.
- [15] 钟凌云,潘亮亮,马冰洁,等. ICP-MS法测定10个产地葛根中6种重金属[J].中成药,2014,36(6):1264-1267.
- [16] 季宁平,周莉江,严鑫,等.醋制香附不同提取部位对肝郁血瘀模型大鼠的影响[J].中药与临床,2017,8(2):57-60.
- [17] 周莉江,严鑫,季宁平,等.醋制香附不同提取部位对肝郁型胃肠功能紊乱大鼠胃肠运动的影响[J].中药材,2016,39(1):174-177.
- [18] 卢君蓉,李文兵,杨嵌,等.电感耦合等离子体质谱法测定不同批次良附丸中17种无机元素的含量[J].中国医院药学杂志,2017,37(23):2340-2342、2409.

怀牛膝多糖的柱前衍生化-HPLC 指纹图谱建立及单糖成分含量测定^Δ

王小燕^{1*}, 郭常润^{2#}, 常军民¹, 陈 丽²(1.新疆医科大学药学院, 乌鲁木齐 830011; 2.中国药科大学中药学院, 南京 211198)

中图分类号 R284 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2021)03-0294-07

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2021.03.08

摘要 目的:建立怀牛膝多糖的柱前衍生化-高效液相色谱(HPLC)指纹图谱,测定其主要单糖成分的含量,为怀牛膝饮片的质量评价提供参考。方法:以10批不同生产厂家的怀牛膝饮片为样品,采用水提醇沉法提取其多糖后,以三氟乙酸进行水解,再采用1-苯基-3-甲基-5-吡唑啉酮衍生化处理,进行HPLC分析。色谱柱为Hanbon Hadera C₁₈,柱温为30℃,流速为1.2 mL/min,流动相为乙腈-0.02 mol/L 乙酸铵溶液(梯度洗脱),检测波长为250 nm,进样量为20 μL。采用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》(2012A版)建立10批怀牛膝多糖的HPLC指纹图谱并进行相似度评价,通过与对照品比对进行共有峰指认,并采用SPSS 25.0软件进行聚类分析。采用HPLC法对指认的单糖成分进行含量测定。结果:10批怀牛膝多糖样品的相似度均大于0.95;共标定了9个共有峰,并指认了其中5个共有峰,分别为无水葡萄糖(峰1)、甘露糖(峰2)、鼠李糖(峰4)、半乳糖醛酸(峰5)、阿拉伯糖(峰7)。聚类分析结果显示,编号为S1的样品单独为一类,编号为S2、S5、S8和S9的样品聚为一类,编号为S3、S4、S6、S7和S10的样品聚为一类。含量测定结果显示,10批样品中无水葡萄糖的含量为6.17~17.55 mg/g、甘露糖的含量为3.31~7.66 mg/g、鼠李糖的含量为38.80~73.97 mg/g、半乳糖醛酸的含量为2.49~8.95 mg/g、阿拉伯糖的含量为11.30~28.58 mg/g。结论:本研究建立的柱前衍生化-HPLC指纹图谱及单糖组分的含量测定方法可为怀牛膝饮片质量评价提供参考。

关键词 怀牛膝多糖;单糖;柱前衍生化;高效液相色谱法;指纹图谱;含量测定

Establishment of Pre-column Derivatization-HPLC Fingerprint and Content Determination of Monosaccharide Composition from *Achyranthes bidentata* Polysaccharides

WANG Xiaoyan¹, GUO Changrun², CHANG Junmin¹, CHEN Li² (1. School of Pharmacy, Xinjiang Medical University, Urumqi 830011, China; 2. School of TCM, China Pharmaceutical University, Nanjing 211198, China)

- [19] 牛芸民,杨天林.若干重要微量元素元素的生物化学功能及其与人体健康的关系[J].微量元素与健康研究,2014,32(2):78-80.
- [20] 傅永怀.微量元素与健康[M].北京:中国医药科技出版社,1997:415.
- [21] 安生梅,周长会.解表类中草药中微量元素的主成分分析[J].甘肃联合大学学报(自然科学版),2013,27(2):59-61.
- [22] 李洁,陈俊秀,农蕊瑜,等.电感耦合等离子体质谱法测定云南省市售大米中4种有益元素[J].食品安全质量检测学报,2021,12(1):303-308.
- [23] 贾秦亮,白重阳,段美婷,等.免疫性不孕患者全血Cu、Zn、Se水平及与炎症因子相关性研究[J].现代生物医学进展,2020,20(21):4117-4120、4181.
- [24] 郑明,金情政,王也,等. ICP-MS法分析衢积壳中的无机元素[J].华西药学杂志,2020,35(5):527-532.
- [25] 刘媛,李敏,陈骁鹏.基于热图和聚类分析的毛冬青18种无机元素间的相关性研究[J].天然产物研究与开发,2020,32(7):1111-1117、1227.
- [26] 肖小丽,王晓琴,黄秀丽,等.电感耦合等离子体质谱法分析灵芝孢子油中的微量元素含量[J].现代食品科技,2017,33(8):282-288.
- [27] 姜涛,姚艺新,刘子祯,等.贵州不同产地前胡24种无机元素评价分析[J].亚太传统医药,2020,16(8):68-74.
- [28] 欧金梅,王瑞,程庆兵,等. ICP-MS法测定不同产地乌梅无机元素含量[J].中草药,2020,51(2):482-489.
- [29] 李莉,李德坤,鞠爱春. HPLC-ELSD法测定注射用益气复脉(冻干)中钠元素[J].药物评价研究,2018,41(3):489-492.

Δ 基金项目:国家重点研发计划“中医药现代化研究”重点专项(No.2018YFC1707100)

* 硕士研究生。研究方向:中药饮片质量控制。E-mail:995354085@qq.com

通信作者:副教授,硕士生导师,博士。研究方向:中药炮制与中药制剂。E-mail:guochangrun@126.com

(收稿日期:2020-09-02 修回日期:2021-01-18)

(编辑:胡晓霖)