

别于配制后的 0, 4, 8, 12, 16, 24 h 进样, 记录色谱图, 计算细辛脑峰面积, 其 RSD 为 1.12 %, 表明细辛脑溶出后 24 h 内稳定。

2.2.5.5 加样回收率试验 取样品, 采用 3 个浓度的加样回收试验, 按照“2.2.2”项下方法制备供试品溶液, 按上述色谱条件进行测定, 计算回收率。结果表明该方法回收率良好, 见表 3。

表 3 加样回收率试验结果(n=9)

Tablet 3 Results of average recovery test of Asarone in Asarone tablets

浓度水平	样品浓度 /mg	加入浓度 /mg	测得浓度 /mg	回收率 /%	平均回 收率/%	RSD /%
低浓度	8.385	8.070	16.63	102.22	101.67	0.35
	8.475	8.070	16.67	101.56		
	8.430	8.070	16.65	101.88		
中浓度	10.94	10.09	21.17	101.46		
	11.02	10.09	21.21	100.96		
	10.91	10.09	21.15	101.54		
高浓度	12.80	12.11	25.11	101.73		
	12.91	12.11	25.25	101.90		
	12.77	12.11	25.08	101.76		

2.3 溶出量测定 以 0.3 %吐温溶液 1000 mL 为溶出介质, 按照溶出度测定法(浆法), 75 r·min⁻¹, 测定两个厂家 4 批样品, 结果见表 4。从两个厂家 4 批样品的溶出量看, 在 45 min 溶出量均大于 70 %, 因此取样时间订为 45 min, 溶出限度为 70 %。

表 4 不同厂家、不同批号的细辛脑溶出量测定结果

Tablet 4 The dissolution result for samples from different company and different batches of the samples

厂家	批号	细辛脑溶出量/%						
		5 min	15 min	20 min	30 min	45 min	60 min	90 min
江苏吉贝尔药业	120802	37	55	62	70	77	81	86
	120803	34	55	62	70	77	81	85
广西亿康药业	120401	33	55	63	71	80	84	88
	1209011	24	65	78	86	84	84	85

3 讨论

细辛脑不溶于水, 选择合适的溶出介质是测定细辛脑片溶出度的关键。国家药品标准 WS-10001-(HD-0169)-2002 采用有机溶剂作为溶出介质不符合溶出度测定的基本原则。而且在满足溶出的前提下, 表面活性剂应尽量选择较低的浓度。由于溶出介质的改变, 使得紫外分光光度法不再适用于细辛脑溶出度测定, 而高效液相色谱法可以满足测定的要求。

本研究建立的高效液相色谱法用于细辛脑溶出度测定时操作简便、干扰因素少、重复性好, 更能真实客观地反映制剂的质量和溶出性能。所建立高效液相色谱法也能应用于细辛脑片、细辛脑原料和细辛脑其他剂型的含量测定, 可为全面控制细辛脑片的药品质量提供依据。

参考文献:

[1] 吴闯. α-细辛脑的研究进展[J]. 中国药学杂志, 1997, 32(3): 129-132.

[2] 姚丹, 陈卫东. α-细辛脑的临床应用进展[J]. 安徽医药, 2005, 9(7): 537-538.

[3] 赵李宏, 吴建梅, 武凤兰. α-细辛脑近 10 年研究概述[J]. 中国中药杂志, 2007, 32(7): 562-565.

[4] 朱梅菊. 石菖蒲化学成分体外抗疲劳活性研究[J]. 天然产物研究与开发, 2013, 25, 174-176.

[5] 姚荣林. 中药石菖蒲中细辛脑的研究[J]. 首都医药, 2013, 4: 50.

[6] 国家药典委员会. 国家药品标准 WS-10001-(HD-0169)-2002. 细辛脑片[S]. 北京: 国家食品药品监督管理局, 2002: 153.

[7] 谢沐风, 操洪欣. 溶出度测定中的若干问题[J]. 中国医药工业杂志, 2006, 37(12): 859-862.

[8] 联东升. 《中国药典》中溶出度检查方法的商榷[J]. 西北药学杂志, 2013, 28(4): 409-411.

[9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2 部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 附录 85.

(编辑: 邓响潮)

丹参药材的颜色特征与有效成分的相关性研究

王海, 严铸云, 沈昱翔, 何冬梅, 兰英, 万德光 (成都中医药大学药学院 中药材标准化教育部重点实验室, 四川 成都 611137)

摘要: 目的 对不同产地丹参的表面、断面、提取液的颜色及药材有效成分之间的相关性进行分析研究。方法

收稿日期: 2014-03-19

作者简介: 王海, 男, 讲师, 研究方向: 中药品种与品质。Email: wangpenghai@163.com。通讯作者: 沈昱翔, 讲师, 研究方向: 中药资源可持续利用。Email: 26668567@qq.com。

基金项目: 国家自然科学基金项目(81173493); 国家十一五科技支撑计划项目(2006BAI09B03-4)。

运用色彩色差计法和紫外-可见分光光度计进行颜色色度值($L^*a^*b^*$)测定,用高效液相色谱法测定药材有效成分的含量,采用 STATA 软件进行统计分析。**结果** 测量亮度(L^*)值的变异系数(RSD)为 1.1 %~1.9 %,表明方法稳定可行。 L^* 值与药材的红色程度存在显著的线性关系,且各组 RSD 值均小于 3 %,线性拟合程度较好。**结论** 丹参药材表面颜色的色度值与丹参酮类成分具有正相关性,而断面的颜色变化与丹参有效成分的含量无相关性。

关键词: 丹参; 颜色特征; 质量评价

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-9783(2014)03-0333-06

doi: 10.3969/j.issn.1003-9783.2014.03.024

Correlation of Color Feature with Effective Constituents of Radix Salviae Miltiorrhizae

WANG Hai, YAN Zhuyun, SHEN Yuxiang, HE Dongmei, LAN Ying, WAN Deguang(The Ministry of Education Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal Medicine, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137 Sichuan, China)

Abstract: Objective To analyze the correlation of effective constituents with the color of medicinal material surface, cross section, extraction solution of Radix Salviae Miltiorrhizae from different habitats. **Methods** The colorimeter, spectrophotometer, HPLC, STATA software were used in this study. **Results** The results showed the RSD(%) of chromatic value (L^*) was 1.1 % ~1.9 %, significantly having a linearity with the red depth of Radix Salviae Miltiorrhizae. And R value of each group was no more than 3 % with good linear degree, indicating that those research methods were feasible and had better line fitting. **Conclusion** This study reveals the color depth of radix surface is positively correlated with tanshinone compounds, but has no correlation with the effective constituents of Radix Salviae Miltiorrhizae.

Keywords: Radix Salviae Miltiorrhizae; Color feature; Quality evaluation

丹参为临床常用大宗药材,来源于唇形科植物丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge. 的干燥根^[1]。主产山东、四川、河南、河北、山西、陕西、湖北、安徽等省。丹参药材的颜色性状在药材质量评价中具有重要的地位,“皮丹而肉紫”一直是评价丹参品质好坏的重要指标^[2]。但颜色评判具有主观性,缺乏客观性和稳定性。本研究利用色彩色差计法和紫外-可见分光光度计进行丹参药材表面及断面的颜色色度值($L^*a^*b^*$)测定,结合高效液相色谱法测定丹参有效成分的含量,以期阐释丹参颜色性状鉴别的合理性,进而探索一种丹参质量快速鉴别的方法。

1 材料与方法

1.1 药材来源 2007 年 12 月至 2008 年 1 月间,从山东、河南、安徽、山西、陕西、江苏、四川 7 省共计采集 19 批丹参样品。以平行采样法收集丹参根样^[3],每份样品 20~25 株重复。样品采集后快速运回实验室,常规加工处理。通过分根栽培实验,经成都中医药大学严铸云教授鉴定各样品基源植物均为丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge. 紫花型。

1.2 仪器及试剂 UV1100 紫外-可见分光光度计,上海天美科学仪器厂; CR410 色彩色差计,日本美

能达公司; Varian Prostar 系列高效液相色谱仪,包括 Prostar 210 泵、Prostar 325 二极管阵列检测器和 Prostar 色谱工作站,美国 Varian 公司。甲醇,色谱纯, Fisher Scientific 公司; 乙醇,分析纯,成都市联合化工试剂研究所; 乙腈,色谱纯, Tedia 公司; 甲酸,分析纯,成都市科龙化工试剂厂; 水为去离子重蒸水。丹参酮 II A 对照品(批号: 110766-200417)、隐丹参酮对照品(批号: 0852-9902)、原儿茶醛对照品(批号: 110810-200506)、丹参素对照品(批号: 110855-200508)、丹酚酸 B 对照品(批号: 111562-200605)及咖啡酸对照品(批号: 110885-200102),中国药品生物制品检定所; 丹参酮 I 对照品(批号: 071106)、二氢丹参酮 I 对照品(批号: 080319)、迷迭香酸对照品(批号: 080406)及丹酚酸 A 对照品(批号: 080412),上海融禾医药科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 色彩色差计法测定药材颜色 测定条件: 光源 D65, 标准观察角度 2°, 照明口径 ϕ 50 mm, 仪器误差 ΔE^*_{ab} 0.6 以内, 重复性标准偏差 ΔE^*_{ab} 0.07 以内, $L^*a^*b^*$ 色空间。 $L^*a^*b^*$ 色空间是国际照明委员会(CIE)制定的颜色度量国际标准模型,是基于人类

色感的三度色彩空间。根据互补色不能同时存在的原理,其中 L^* 代表亮度, a^* 代表红 - 绿色轴, b^* 代表蓝 - 黄色轴,本文采用该法对丹参药材的颜色色度值进行数据分析。

样品处理:取各产地丹参药材,去掉表面尘粒后,折为小段,选取断面较平整的药材平铺在仪器测试口上方的玻璃板上,测量其表面颜色,随机扫

描 3 个点,取平均值;再把药材段用橡筋捆成捆,整齐排列断面,同上法测量其断面颜色。

稳定性实验:见表 1。取河南方城药材,常规处理样品后,用色彩色差计测量颜色,同一样品重复测量 10 次,同时记录色度值 $L^*a^*b^*$ 。稳定性 RSD 值为 1.1 %~1.9 %,符合分析要求。

表 1 样品色度值稳定性试验($n=10$)

Table 1 Results of sample chromatic value stability test($n=10$)

色度值		批次									RSD/%
		1	2	3	4	5	6	7	8	10	
L^*	表面	42.61	43.01	42.52	42.78	42.7	42.97	41.55	43.11	42.86	1.2
	断面	41.22	40.98	41.01	40.71	41.31	41.57	40.55	41.23	41.45	1.1
a^*	表面	6.12	6.03	6.1	6.35	5.97	6.19	6.22	6.03	6.1	1.8
	断面	3.49	3.45	3.51	3.43	3.65	3.51	3.47	3.49	3.45	1.9
b^*	表面	6.01	6.13	6.07	6.03	5.97	6.25	5.95	6.16	6.11	1.5
	断面	4.45	4.43	4.35	4.47	4.5	4.39	4.35	4.36	4.51	1.4

1.3.2 分光光度法测定药材颜色 取丹参药材样品各 50 g,粉碎至全部通过 5 号筛备用。取粉末 0.2 g 加入 20 mL 95 %乙醇^[4-5],称质量,超声提取 30 min,补质量,过滤,取滤液 5 mL,定容至 25 mL,即得供试品溶液。取山东日照、陕西商洛、河南方城、四川集凤、安徽亳州五马 5 个产地的丹参药材样品,按供试品的制备项下方法制备供试液,然后对各供试液进行全波长扫描,在可见光区内的最大吸收波长。结合丹参色素中的菲醌类成分丹参酮 II A 在可见光区最大吸收波长(470 nm 左右),选择以橙色的互补色波长 450 nm 和 480 nm 处作为检测波长,测定样品吸光度 A1(450 nm)、A2(480 nm)。见表 2。

表 2 样品全波长扫描预试结果($n=5$)

Table 2 Results of scan test for samples under full wavelength($n=5$)

	药材产地				
	山东日照	陕西商洛	河南方城	四川集凤	安徽五马
最大吸收波长(nm)	447.5	442	451.5	447.5	467.5

稳定性试验:见表 3。取河南方城药材粉末 0.2 g,照供试品的制备项下制备供试品样品,于 450 nm 和 480 nm 处测定吸光度 A1、A2,分别于 0, 30, 60, 90, 120 min 依次测定吸光度。A1、A2 的稳定性 RSD 值分别为 0.51 %和 0.85 %(< 3 %),符合要求,说明供试品溶液在 2 h 内稳定性良好。

精密度试验:见表 4。取河南方城药材粉末 0.2 g,按照供试品的制备项下方法制备供试品样品,于 450 nm 和 480 nm 处测定吸光度 A1、A2,在同样的

表 3 吸光度稳定性试验结果

Table 3 Results of stability test for absorbance

	t/min					RSD/%
	0	30	60	90	120	
吸光度 A1/nm	0.388	0.387	0.387	0.385	0.383	0.51
吸光度 A2/nm	0.335	0.334	0.331	0.330	0.328	0.85

表 4 吸光度精密度试验结果

Table 4 Absorbance precision tests

	批次					RSD/%
	1	2	3	4	5	
吸光度 A1/nm	0.385	0.384	0.382	0.384	0.388	0.56
吸光度 A2/nm	0.336	0.337	0.337	0.335	0.333	0.49

表 5 重复性试验结果

Table 5 Results of repeatability test

	批次					RSD/%
	1	2	3	4	5	
吸光度 A1/nm	0.385	0.378	0.381	0.389	0.372	1.71
吸光度 A2/nm	0.331	0.337	0.341	0.335	0.329	1.42

测定条件下,平行测定 5 次,记录吸光度。由表 5 可见,精密度试验中 A1、A2 的 RSD%值分别为 0.56 %、0.49 %(< 3 %),符合要求。

重复性试验:见表 5。精密称取河南方城药材粉末 0.2 g,照供试品的制备项下方法制备供试品样品(平行制备 5 份供试品溶液),于 450 nm 和 480 nm 处测定吸光度 A1、A2。供试品溶液重复性试验中 A1、A2 的 RSD 值分别为 1.71 %、1.42 %,符合重

复性试验要求。

1.3.3 有效成分的含量测定 有效成分的含量测定采用高效液相色谱法，具体分析条件参照课题组杨新杰等^[6-7]前期研究结果。

2 结果

2.1 不同产地丹参药材外部颜色研究 见表 6。利用色彩色差计测量各产地的丹参药材样品表面及断面颜色，每个样品重复测量 5 次，取其平均值记为色度值 $L^*a^*b^*$ 。通过本方法可以测定并区分出不同丹参药材样品的表面颜色差异。通过对其红绿轴值(a 值)的比较，即可对比不同产地药材的红色程度。其中，河南方城、栾川、与山东所有产地药材样品 a 值较高，表示样品“皮丹”程度高，与传统道地产区药材特征相符^[8-11]。

表 6 药材颜色色差计测定结果

Table 6 Results of medicine color difference measurement

编号	药材产地	L 值(亮度)		a 值(红绿)		b 值(蓝黄)	
		表面	断面	表面	断面	表面	断面
1	山西襄汾	42.66	42.33	3.89	3.53	5.93	5.68
2	山西芮城	41.35	40.23	4.01	3.12	4.35	5.23
3	山西曲沃	41.35	39.23	3.32	2.26	4.31	2.70
4	江苏盐城	41.93	41.46	2.98	2.76	4.46	4.69
5	江苏赣榆	41.06	41.08	3.67	3.21	4.09	4.23
6	安徽亳州五马镇	41.94	39.61	5.05	2.82	5.49	4.24
7	安徽亳州十八里	42.22	46.66	3.69	3.65	4.62	8.37
8	陕西商洛	40.77	36.90	5.44	2.34	5.30	1.59
9	中江集凤	42.79	42.35	3.72	3.30	4.83	5.40
10	中江石椏	42.41	42.82	4.81	3.28	5.16	5.48
11	河南邓州	43.19	44.00	4.95	4.12	6.27	7.21
12	河南栾川	42.78	41.07	8.41	5.78	6.94	5.85
13	河南栾川野生	40.94	41.65	6.28	5.18	5.07	5.66
14	河南商丘	42.19	40.31	3.43	2.68	4.62	3.73
15	河南灵宝	41.53	39.35	5.02	2.96	4.95	3.27
16	河南方城	42.61	41.22	6.12	3.49	6.01	4.45
17	山东莱芜	42.70	39.87	5.85	3.82	5.74	4.02
18	山东日照	43.74	39.40	5.80	2.34	6.97	3.82
19	山东平邑	42.66	40.79	8.58	4.76	6.68	4.68

2.2 不同产地丹参醇浸提液吸光度测定 见表 7。适量称取各产地的丹参药材样品，用乙醇提取后配置成适宜浓度，利用紫外-分光光度计测定各醇浸提液在 450 nm 与 480 nm 处的吸光度，每个样品重复测量 3 次，取其平均值记为吸光度值。通过测定丹参药材醇浸提液的吸光度，可以实现丹参药材颜色的量化，其中河南栾川、方城与山东莱芜、平邑、

表 7 不同产地药材醇提液吸光度值(n=3)

Table 7 Absorbance value of athanol extract from medicinal material different origin(n=3)

编号	产地	质量 /g	A _{1450 nm}	A _{2480 nm}	A1/G	A2/G
1	山西襄汾	0.4026	0.160	0.152	40	38
2	山西芮城	0.2022	0.151	0.143	75	71
3	山西曲沃	0.2034	0.257	0.244	126	120
4	江苏盐城	0.4062	0.114	0.110	28	27
5	江苏赣榆	0.2011	0.393	0.366	195	182
6	安徽亳州五马镇	0.2022	0.112	0.110	55	54
7	安徽亳州十八里	0.4074	0.182	0.172	45	42
8	陕西商洛	0.2022	0.227	0.214	112	106
9	中江集凤	0.4.044	0.172	0.160	43	40
10	中江石椏	0.2031	0.105	0.102	52	50
11	河南邓州	0.2012	0.203	0.189	101	94
12	河南栾川	0.1997	0.238	0.225	119	113
13	河南栾川野生	0.1994	0.426	0.386	214	194
14	河南商丘	0.4006	0.182	0.174	45	43
15	河南灵宝	0.2022	0.184	0.172	91	85
16	河南方城	0.2013	0.384	0.338	191	168
17	山东莱芜	0.2011	0.386	0.358	192	178
18	山东日照	0.2014	0.585	0.525	290	261
19	山东平邑	0.2016	0.653	0.599	324	297

注：A/G 为吸光度与质量浓度比值。

日照等地在 450 nm 与 480 nm 处吸光度均较高，与传统道地产区药材特征相符。

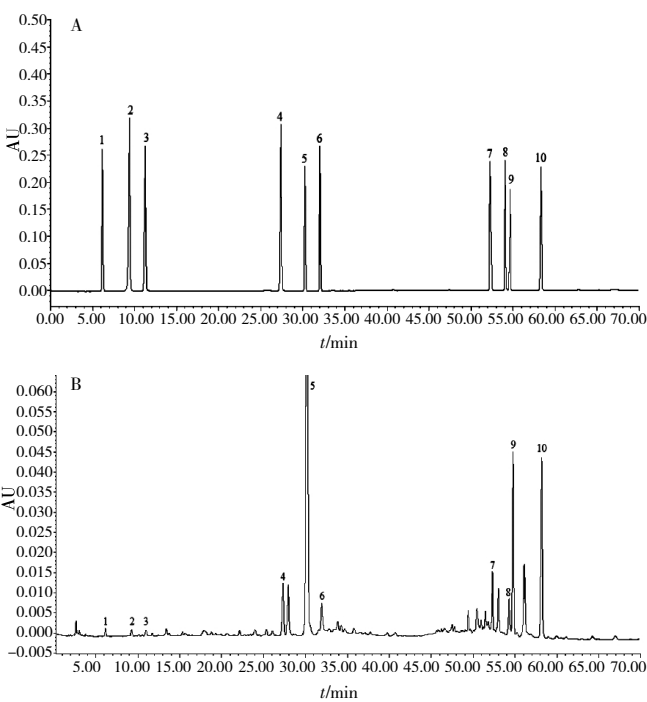
2.3 丹参有效成分的含量 采用 HPLC 法测定各产地的丹参药材中 10 种活性成分的百分含量，见表 8。HPLC 图谱见图 1^[12]。

2.4 丹参药材外部颜色与有效成分的相关性分析 采用 STATA 统计软件对数据标准化后，以 10 种丹参成分与表面和断面色度值 $L^*a^*b^*$ 进行逐步回归分析($P < 0.05$)，分别得到它们之间的回归模型，其预测值为：

$$TS II A_{(丹参酮 II A)}=0.2207 \cdot \log AS-0.0223, R_a^2=0.1946, R^2=0.2393; DTS I_{(二氢丹参酮 I)}=0.0468 \cdot \log AS-0.0318, R_a^2=0.1971, R^2=0.2417; TS I_{(丹参酮 I)}=0.125 \cdot \log AS-0.1012, R_a^2=0.2661, R^2=0.3069; TS_{(总丹参酮)}=0.4543 \cdot \log AS-0.2012, R_a^2=0.2255, R^2=0.2685; PA_{(原儿茶醛)}=0.1003-0.0177 \sqrt{BS}-0.00002 FS^2, R_a^2=0.4519, R^2=0.5128。$$

上式中，AS 表示表面颜色色度 a 值，BS 表示表面颜色色度 b 值，LFS 表示断面颜色色度 L 值。

回归分析结果表明，丹参药材表面颜色与其脂溶性成分存在正相关，表面颜色色度 a 值体现了药材



1. 丹参素; 2. 原儿茶醛; 3. 咖啡酸; 4. 迷迭香酸; 5. 丹酚酸 B; 6. 丹酚酸 A; 7. 二氢丹参酮; 8. 隐丹参酮; 9. 丹参酮 I; 10. 丹参酮 II A

图 1 混合对照品(A)和样品(B)HPLC 图谱
Figure 1 HPLC results of mixed reference substance (A) and sample(B)

表 8 丹参中 10 种活性成分的百分含量(%, n=4)

Table 8 Contents of 10 active components in *Salvia miltiorrhiza* Bge(%, n=4)

编号	产地类别	CTN	TS II A	DTS I	TS I	SAB	PA	SAA	DS	CA	RA
1	山西襄汾	0.020	0.215	0.014	0.009	5.52	0.024	0.019	0.254	0.042	0.381
2	山西芮城	0.083	0.200	0.058	0.039	6.28	0.032	0.023	0.445	0.025	0.383
3	山西曲沃	0.041	0.215	0.024	0.097	6.05	0.027	0.029	0.361	0.036	0.252
4	江苏盐城	0.007	0.183	0.001	0.008	5.11	0.028	0.041	0.303	0.017	0.241
5	江苏赣榆	0.087	0.216	0.057	0.090	5.19	0.029	0.038	0.283	0.043	0.347
6	安徽亳州五马镇	0.035	0.229	0.025	0.073	6.38	0.036	0.065	0.46	0.049	0.512
7	安徽亳州十八里	0.034	0.186	0.012	0.033	4.48	0.022	0.047	0.258	0.045	0.28
8	陕西商洛	0.057	0.199	0.027	0.071	3.47	0.035	0.017	0.292	0.034	0.227
9	中江集凤	0.234	0.440	0.055	0.147	5.58	0.026	0.022	0.289	0.035	0.280
10	中江石榴	0.031	0.197	0.001	0.017	6.79	0.026	0.025	0.261	0.029	0.232
11	河南邓州	0.071	0.205	0.045	0.059	4.22	0.011	0.053	0.142	0.015	0.219
12	河南栾川	0.084	0.261	0.041	0.097	4.32	0.02	0.047	0.203	0.035	0.199
13	河南栾川野生	0.114	0.549	0.079	0.218	7.14	0.019	0.039	0.353	0.034	0.384
14	河南商丘	0.016	0.226	0.013	0.028	5.72	0.036	0.067	0.294	0.033	0.289
15	河南灵宝	0.050	0.259	0.048	0.107	5.08	0.027	0.018	0.246	0.034	0.315
16	河南方城	0.159	0.442	0.114	0.217	3.23	0.018	0.009	0.253	0.034	0.241
17	山东莱芜	0.154	0.528	0.053	0.19	4.70	0.022	0.034	0.217	0.027	0.259
18	山东日照	0.160	0.433	0.067	0.171	5.22	0.019	0.019	0.254	0.013	0.203
19	山东平邑	0.126	0.362	0.052	0.124	7.64	0.029	0.031	0.352	0.027	0.433

注: CTN, 隐丹参酮; TS II A, 丹参酮 II A; DTS I, 二氢丹参酮 I; TS I, 丹参酮 I; SAB, 丹酚酸 B; PA, 原儿茶醛; SAA, 丹酚酸 B; DS, 丹参素; CA, 咖啡酸; RA, 迷迭香酸。

质量。而药材表面颜色与丹参酚酸 B 无明显的相关性($P > 0.05$)。

2.5 丹参药材醇提取液的吸光度与有效成分的关系

采用 STATA 统计软件对数据标准化后, 以 10 种丹参成分与醇提取液的吸光度与质量浓度的比值进行逐步回归分析($P < 0.05$), 分别得到它们之间的回归模型, 其预测值为:

$$CTN_{(隐丹参酮)} = 0.0086\sqrt{A1/g} - 0.0079, R_a^2 = 0.4519, R^2 = 0.2914;$$

$$TS II A_{(丹参酮 II A)} = 0.483\sqrt{A1/g} - 0.4937\sqrt{A2/g} + 0.2215, R_a^2 = 0.482, R^2 = 0.5394;$$

$$DTS I_{(二氢丹参酮 I)} = 0.1251\sqrt{A1/g} - 0.1278\sqrt{A2/g} + 0.0223, R_a^2 = 0.6485, R^2 = 0.6876;$$

$$TS I = 0.2219\sqrt{A1/g} - 0.2224\sqrt{A2/g} + 0.01814, R_a^2 = 0.6157, R^2 = 0.6584;$$

$$PA_{(原儿茶醛)} = 0.02904\sqrt{A2/g} - 0.02781\sqrt{A1/g} + 0.02341, R_a^2 = 0.2207, R^2 = 0.3073。$$

上式中, A1/g 为 450 nm 处吸光度与质量浓度比值, A2/g 为 480 nm 处吸光度与质量浓度比值。

回归分析结果表明, 丹参药材中丹参酮类成分的含量与 95 %乙醇提取液在 450 nm 吸光度与质量浓度比值成的平方根成正相关, 而与 480 nm 处吸光度

与质量浓度比值的平方根成负相关($P < 0.05$); 原儿茶醛的含量与 480 nm 处吸光度与质量浓度比值的平方根成正相关, 450 nm 吸光度与质量浓度比值的平方根成负相关($P < 0.05$)。而丹参酚酸 B、丹参酚酸 A、丹参素、咖啡酸、迷迭香酸与吸光度之间的相关性不明显($P > 0.05$)。

3 讨论

本试验采用色彩色差计法测量丹参药材颜色, 10 次测定的色度值 $L^*a^*b^*$ 值的 RSD 在 1.1 % 至 1.9 % 之间, 表明多次测量偏差很小, 方法稳定。应用色彩色差计的 $L^*a^*b^*$ 系统, 表明丹参药材表面颜色的色度值 a^* 与丹参酮类成分具有正相关性, 而断面的颜色变化和丹参活性成分的含量未见相关性。说明传统的“皮丹肉紫”的评价方式中“皮”比“肉”的颜色特征更重要, 皮的颜色差异与药材的品质差异相关, 证明用色彩色差计法在量化药材颜色上具有可行性, 与传统经验鉴别相比, 本方法还具有测量方法简便, 数据客观、稳定等优点。

本试验测定了丹参药材的醇提取液在 450 nm 和 480 nm 处吸光度与质量浓度比值, 结果显示丹参酮类成分与 450 nm 处吸光度与质量浓度比值的平方根成正相关, 而与 480 nm 处吸光度与质量浓度的平方根成负相关; 当吸光度与质量浓度比值接近时, 表明丹参酮 II A 含量低。本法能有效反映丹参酮类成分的含量, 可作为丹参药材质量快速评价的一种方法。

本实验采用色彩色差计法和比色法均获得了丹参酮类成分的相关性模型, 为探索丹参质量的快速评价奠定了基础, 但 R^2 值均低。在本研究的基础

上, 相关方法学的研究和规范的丹参药材质量快速评价方法的探究工作值得进一步深入开展。

参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中国药典(1 部)[S]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 52.
- [2] 明·李时珍. 本草纲目[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1975: 322.
- [3] 万德光. 中药品质研究—理论、方法与实践[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2007: 79–87.
- [4] 曹明成, 沈善, 潘纯发. 丹参提取工艺的实验研究[J]. 中成药, 1996, 18(3): 4–6.
- [5] 王介明, 周宇, 李洪, 等. 中药丹参制剂提取新工艺的研究[J]. 实用心脑血管病杂志, 2002, 10(6): 334–336.
- [6] 杨新杰, 万德光, 刘敏, 等. 丹参水溶性成分的地域分布特点分析[J]. 天然产物研究与开发, 2011, 23: 684–68.
- [7] 杨新杰, 万德光, 林贵兵, 等. 丹参脂溶性成分的地域分布特点分析[J]. 中草药, 2010, 41(5): 809–812.
- [8] 林蔚兰, 罗杰. 丹参药材外观性状与丹参酮含量的关系[J]. 中华现代中西医杂志, 2004, 2(7): 653.
- [9] 黄泰康. 常用中药成分与药理手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1994: 586.
- [10] Tian G, Zhang Y, Zhang T, et al. Separation of lanshinones from *Salvia miltiorrhiza* Bunge by high speed counter-current chromatography using stepwise elution[J]. J Chromatogr A, 2000, 904(1): 107–111.
- [11] Pan X, Niu G, Liu H. Microwave-assisted extraction of tanshinones from *Salvia miltiorrhiza* Bunge with analysis by high performance liquid chromatography[J]. J Chromatogr A, 2001, 922(1–2): 371–375.
- [12] 杨新杰. 环境因子对丹参质量的影响研究[D]. 成都: 成都中医药大学, 2010.

(编辑: 邓响潮)

毛细管电泳和质谱联用在线预浓缩酚酸类化合物及其抗氧化活性评价

王文明, 段 启(广东食品药品职业学院, 广东 广州 510520)

摘要: 目的 建立一种新型高效的毛细管电泳和质谱联用(CE-MS)在线预浓缩方法, 用于检测丹参样品中酚酸类化合物中 4 种亲水活性成分(丹参素、丹酚酸 B、咖啡酸和紫草酸), 并对其抗氧化活性作出评价。方法 利用 CE-MS 在线预浓缩技术, 采用未涂层石英毛细管柱(90 cm × 50 μm), 电压: 27 kV。样品的进样压力: 50 mbar, 进样时间: 3 ~ 300 s, 毛细管温度: 25 °C。鞘液: 5 mmol·L⁻¹ 的乙酸氨溶液(甲醇溶解), 流速: 4 mL·min⁻¹。结果 该技术灵敏度比通常的流体注射提高了 30 ~ 50 倍。结论 该方法可用于分析丹参药材中丹

收稿日期: 2013-11-14

作者简介: 王文明, 男, 副教授, 副主任中药师, 研究方向: 中药质量标准研究。Email: wwm5711@163.com。