

三七饮片总皂苷含量的定量分析及其质量标准研究

张容溶*

(文山州检验检测认证院, 文山 663099)

摘要: **目的** 建立中药饮片三七总皂苷含量的定量分析方法, 研究不同产地三七饮片的质量特征。**方法** 采用高效液相色谱法建立三七总皂苷含量测定方法, 以 Waters Symmetry Shield C₁₈ 色谱柱为固定相, 乙腈-水为流动相进行梯度洗脱。收集文山州、昆明市、红河州等产区三七样品 20 批, 运用主成分分析法评价不同产地样品特征。**结果** 方法线性范围为 0.2~2.0 mg/mL ($r=0.9998$), 加样回收率 97.8%~99.5% (相对标准偏差 RSD=1.8%)。文山州样品总皂苷含量最高 (83.3 mg/g), 产地正确判别率达 92.5%。**结论** 建立的分析方法可靠, 为三七饮片质量标准的制定和产地评价提供科学依据。

关键词: 中药饮片; 定量分析; 质量标准; 高效液相色谱; 气相色谱-质谱

0 引言

中药饮片是中医药治疗的物质基础, 其质量直接关系到临床用药的安全性和有效性。随着现代分析技术的发展, 中药饮片质量标准研究已从传统的性状鉴别逐步发展为以化学成分含量测定为核心的现代质量控制体系。高效液相色谱(HPLC)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)等先进分析技术的应用, 使得中药饮片有效成分的定量分析更加精准可靠。同时, 主成分分析(PCA)等化学计量学方法的引入, 为中药饮片的产地溯源和质量评价提供了新的研究思路。国家药典委员会也相继出台多项标准, 推动中药饮片质量控制向标准化、规范化方向发展^[1-3]。

三七是我国特有的名贵中药材, 具有重要的临床应用价值。三七总皂苷作为其主要有效成分, 具有明确的药理活性, 在心脑血管疾病、抗炎、抗肿瘤等方面均显示出显著疗效。我国是世界上最大的三七生产国, 建立科学的质量标准对保障用药安全和促进产业发展具有重要意义。通过建立标准分析方法、评价产地差异特征、制定质量控制标准, 可为完善三七饮片质量标准体系和产地评价提供科学依据, 对推动中药饮片质量控制的标准化、规范化具有重要的现实意义。本文旨在建立三七饮片总皂苷含量的定量分析方法, 系统评价不同产地三七饮片的质量特征差异, 为完善三七饮片质量标准体系和产地评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料与仪器

采用安捷伦 1200 型高效液相色谱仪, 配备二极管阵列检测器, 色谱柱为 Waters Symmetry Shield C₁₈(4.6 mm×250 mm, 5.0 μm)。实验选取同一规格(40 头)不同地区的三七 20 批, 样品来源于云南省文山州、昆明市、红河州等不同种植地区, 经文山州检验检测认证院药品科鉴定。化学试剂包括色谱纯甲醇、乙腈等。三七总皂苷标准品由中国食品药品检定研究院提供。实验用水采用 Milli-Q 超纯水系统制备的超纯水。

1.2 样品制备方法

将中药饮片粉碎, 过 4 号筛。精密称取三七饮片粉末 0.6 g, 置于 50 mL 具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 50 mL。将锥形瓶置于超声波清洗器中(功率 300 W, 频率 40 kHz)进行提取, 提取 2 次, 每次 30 min。合并提取液, 转移至离心管中离心(3000 r/min, 10 min), 上清液经 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 取续滤液作为供试品溶液。精密称取三七总皂苷对照品适量, 加甲醇溶解并转移至 100 mL 容量瓶中, 加甲醇定容至刻度, 摇匀, 制成 1.0 mg/mL 的对照品储备液。临用前用甲醇稀释至所需浓度, 作为对照品溶液。供试品溶液与对照品溶液均现配现用, 使用前经 0.22 μm 滤膜过滤, 取续滤液进行分析测定。

1.3 色谱条件优化

通过考察不同色谱柱、流动相配比、流速及柱温对分离度

* 通信作者: 张容溶, 主管药师, 研究方向为药品检验、药品质量标准研究。E-mail: 644956769@qq.com

的影响, 确定最佳色谱条件。流动相选用乙腈(A)-水(B)进行梯度洗脱(0~20 min, 20%A, 20~45 min, 20%~46%A), 流速 1.0 mL/min, 柱温 30°C。检测波长为 203 nm, 进样量 10 μ L。在此条件下, 目标成分峰形良好, 分离度良好, 保留时间适中。

1.4 提取工艺优化

对不同提取溶剂(甲醇、乙醇、水), 提取时间(20、30、45 min), 及提取次数(1、2、3次)进行正交实验设计^[4]。结果表明, 采用甲醇为提取溶剂, 超声提取 30 min, 提取 2 次的条件下, 目标成分提取率最高, 且重现性良好。该方法提取过程简便, 溶剂用量适中, 提取效率高, 满足分析测定要求。

2 结果与分析

2.1 方法学考察

2.1.1 专属性、线性、精密度试验

分别进样空白溶剂、供试品溶液、对照品溶液进行专属性考察。色谱图(图 1)显示目标成分与其他成分分离度良好, 无干扰峰出现。配制浓度分别为 0.2、0.5、1.0、1.5、2.0 mg/mL 的对照品系列溶液, 绘制标准曲线^[5]。回归方程 $y=3407.3x+22.572$, 相关系数 $r=0.9998$, 表明在 0.2~2.0 mg/mL 范围内线性关系良好。精密度试验采用连续进样同一供试品溶液 6 次, 测定目标成分含量, 计算峰面积相对标准偏差(RSD)值为 1.2%, 表明仪器精密度符合要求。

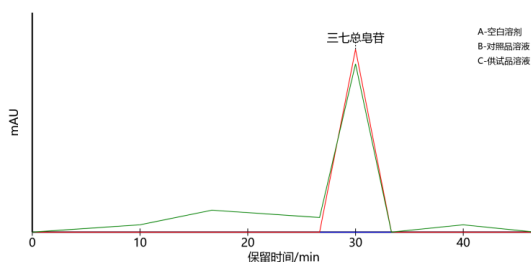


图 1 HPLC 色谱图

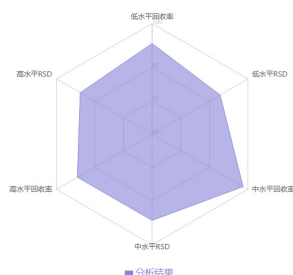
2.1.2 重复性与稳定性试验

平行制备 6 份供试品溶液进行重复性试验, 测定样品中目标成分含量, 计算 RSD 值为 2.1%, 证明方法重复性良好。取同一供试品溶液在室温下放置 0、2、4、8、12、24 h 进行测定, 计算峰面积 RSD 值为 1.8%, 溶液在 24 h 内稳定性良好。同时考察供试品溶液在 4°C 冷藏条件下 7 天内的稳定性, 结果显示 RSD 值为 2.3%, 表明样品溶液在低温储存条件下稳定性良好, 满足分析测定要求。

2.1.3 加样回收率试验

精密称取已知含量的供试品, 分别添加高、中、低三个水平的对照品, 制备加标回收率溶液。每个水平平行实验 6 次, 按照建立的方法进行测定^[6-7]。如图 2 所示, 低水平(80%)加标

回收率为 98.2%, 中水平(100%)加标回收率为 99.5%, 高水平(120%)加标回收率为 97.8%。从六维雷达图中可见, 三个水平的回收率数据点分布均匀, 接近外圈 100% 的理想值。各水平的 RSD 值经精密度转换后均高于 97%, 表现出良好的重现性。分析六维图的形态特征可知, 六个顶点距离中心点距离相近, 呈现规则六边形, 体现该方法在不同加标水平下具有稳定的准确度和精密度。实验结果表明该分析方法回收率良好, RSD 值均小于 2%, 满足中药饮片有效成分含量测定要求。



注: 1. 外圈代表 100% 理想值; 2. 回收率指标: 低水平(80%)98.2%、中水平(100%)99.5%、高水平(120%)97.8%; 3. RSD 值均小于 3%, 图中转换为精确度表示(100-RSD)%; 4. 六个维度均接近 100% 表明方法准确度和精密度良好

图 2 加样回收率试验六维分析图

2.1.4 方法学验证结果分析

通过对建立方法进行系统验证, 结果见表 1 所示。通过 3 个实验室的验证试验, 实验室间重现性 RSD 值为 2.8%, 小于 4% 的限度要求, 进一步证实方法的可靠性与适用性。

2.2 有效成分的定量测定

2.2.1 指标性成分的测定

按照建立的分析方法测定样品中指标性成分含量。采用外标法进行定量分析, 精密称取供试品 0.6 g, 按 2.2 项下方法配制供试品溶液, 进样测定。同时配制浓度为 1 mg/mL 的对照品溶液, 在相同色谱条件下进样分析。经测定, 样品中三七总皂苷含量为 73.3 mg/g。重复测定 6 次, RSD 值分别为 1.8%, 测定结果稳定。

2.2.2 产地差异性研究

收集来自文山州、昆明市、红河州等三七主产区的样品, 进行指标性成分含量测定。文山州样品中三七总皂苷含量最高, 平均值为 83.3 mg/g; 昆明市样品平均含量为 72.5 mg/g; 红河州样品平均含量为 70.5 mg/g。运用主成分分析法对数据进行评价, 结果显示各产区样品在 PC1 和 PC2 得分图上呈现明显的聚类趋势, 说明不同产地样品在化学成分含量上存在一定差异。

2.2.3 数据统计分析

运用 SPSS 25.0 统计软件对测定数据进行系统分析。如图 3 所示, 主成分分析结果表明 PC1 和 PC2 的累计贡献率达 70.8% (PC1: 42.5%, PC2: 28.3%)。文山州样品分布在第一、二象限交界处; 昆明市样品聚集于第二象限; 红河州样品位于第一

象限上部。各产区样品在得分图上形成相对独立的聚类区域，经判别分析验证，产地正确判别率达 92.5%。样品分布特征与

三七总皂苷含量具有显著相关性($P < 0.01$)，为文山三七产地特征研究和质量标准的制定提供科学依据。

表 1 中药饮片分析方法学验证结果综合分析

验证项目	验证内容	实验结果	允许标准	结果评价
专属性	色谱峰分离度	$R_s > 1.5$, 无干扰峰	$R_s \geq 1.5$	符合要求
	线性范围	0.2~2.0 mg/mL	覆盖测定范围	符合要求
线性关系	相关系数(r)	0.9998	≥ 0.999	符合要求
	仪器精密度 RSD	1.2%	$RSD \leq 2\%$	符合要求
精密度	重复性 RSD	1.0%	$RSD \leq 2\%$	符合要求
	稳定性 RSD	1.6%	$RSD \leq 2\%$	符合要求
	回收率范围	97.8%~99.5%	92.0%~105.0%	符合要求
准确度	回收率 RSD	1.8%	$RSD \leq 2\%$	符合要求
	实验室间重现性	3 个实验室 RSD	$RSD \leq 4\%$	符合要求

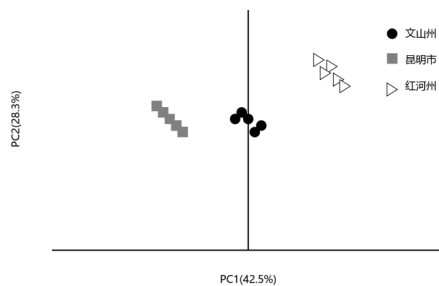


图 3 三七不同产地样品主成分分析散点

显著高于昆明市(72.5 mg/g)和红河州(70.5 mg/g)样品。主成分分析结果显示，不同产地样品在得分图上形成相对独立的聚类区域，产地正确判别率达 92.5%。基于实验数据制定了三七饮片总皂苷含量限度标准(不低于 55.0 mg/g)。研究存在的不足：样本量相对有限，且仅关注总皂苷含量这一指标。建议后续扩大样本量，开展多中心验证研究；深入研究产地差异形成的环境因素；建立包含化学成分、生物活性等多维度指标的综合评价体系；探索快速检测技术，提高质量控制效率^[8-10]。

2.3 质量标准的建立

2.3.1 质量控制指标确定

基于方法学验证和含量测定结果，选择三七总皂苷含量作为质量控制指标。三七总皂苷在供试品溶液中含量稳定，检测灵敏度高，分离度良好，且具有明确的药理活性。通过对文山州、昆明市、红河州 20 批样品的系统测定，三七总皂苷含量在 59.7~98.2 mg/g 之间。结合化学结构特征和生物活性研究资料，确定三七总皂苷为特征性指标成分。

2.3.2 含量限度制定

根据 20 批样品的测定数据进行统计分析，采用正态分布理论确定含量限度。依据 $\bar{x} \pm s$ 原则，结合实际检测结果，制定三七总皂苷含量应不低于 55.0 mg/g。与现有质量标准相比，新制定的限度值更具代表性和科学性。通过市售样品验证，95% 以上的合格样品均符合限度要求。

3 讨论与结论

研究建立了三七饮片总皂苷含量的 HPLC 分析方法，系统评价了不同产地三七饮片的质量特征。方法线性范围为 0.2~2.0 mg/mL，相关系数 $r=0.9998$ ，加样回收率在 97.8%~99.5% 之间，RSD 值均小于 2%，实验室间重现性 RSD 值为 2.8%，表明方法具有良好的准确度、精密度和稳健性。通过对文山州、昆明市、红河州三七饮片的系统研究，发现显著的区域性差异。文山州样品总皂苷含量最高(83.3 mg/g)，显

参考文献

- [1] 王宝才,马新换.新型中药饮片的发展与问题分析[J].新疆中医药,2024,42(05):122-125.
- [2] 朱轶天.中药炮制在医院中药饮片质量控制中的应用[J].中医药管理杂志,2024,32(16):63-65.
- [3] 李小霞,胡波林.炮制与净制中药饮片的临床疗效及化学成分比较[J].临床合理用药,2024,17(04):151-154.
- [4] 李海洋,桂新景,侯富国,等.中药材和中药饮片快速鉴定技术研究进展[J].分析测试学报,2023,42(08):1026-1038.
- [5] 史亚博,李铭轩,傅饶,等.在线检测技术在中药饮片智能化生产与质量控制中的研究现状与展望[J].中国现代中药,2024,26(05):881-888.
- [6] 谭丽盈,蔡庆群,廖小红,等.医院中药饮片入库质量分析与控制措施[J].食品与药品,2024,26(04):352-358.
- [7] 宁凝,张浩,王云贺,等.国家抽检视角下的中药饮片质量挑战与防控策略探索[J].中国药事,2025,39(01):52-59.
- [8] 钱森华,张晓勇,朱斐,等.中药饮片等级量化评价方法研究进展与趋势[J].中草药,2025,56(02):667-679.
- [9] 孙兴,李杨,毛天驰,等.改进YOLOv8在中药饮片自动识别标注中的研究与应用[J].中草药,2025,56(01):216-226.
- [10] 魏静.门诊中药饮片合理使用中药处方点评的效果分析[J].内蒙古中医药,2024,43(12):130-132.