

# LCMS 测定中药千里光内源性毒素阿多尼弗林碱

LCMS-043

**摘要：** 本文参考 2020 版《中国药典》千里光检查项阿多尼弗林碱的相关条件，采用岛津单四极杆质谱仪 LCMS-2050 对千里光中阿多尼弗林碱进行测定。实验结果显示：在本色谱质谱系统下，空白溶液不干扰含量测定，方法专属性较好；校正因子溶液重复进样 6 次，目标峰阿多尼弗林碱和内标野百合碱色谱峰保留时间和峰面积的 RSD 分别为 0.10%、0.07% 和 1.06%、0.90%，重复性好、仪器精密度高；采用内标法定量，方法准确度高，可为千里光中阿多尼弗林碱含量测定提供参考。

**关键词：** 单四极杆质谱 阿多尼弗林碱 千里光

## 技术特点：

- ❖ 使用 LCMS-2050 测定千里光中阿多尼弗林碱的含量，丰富单四极杆质谱应用范围。
- ❖ 参考 2020 版《中国药典》，符合标准要求。

中草药千里光为菊科千里光属，具有清热解毒、明目、利湿作用，用于治疗痈肿疮毒、感冒发热、目赤肿痛、泄泻痢疾、皮肤湿疹。阿多尼弗林碱是千里光中的吡咯里西啶类生物碱 (pyrrolizidine alkaloids, PAs)，是该属植物的特征性成分之一。阿多尼弗林碱具有强烈的肝毒性，直接靶器官为肝脏，在体内通过代谢活化而致毒，可引起肝细胞出血性坏死等症状。近年来引起了国际社会的广泛关注，国外有因服用了含欧洲千里光植物的药茶而致死的报道。

由于 PAs 的毒性，许多国家和地区对其限量作出

了规定。但由于千里光属植物中 PAs 含量相对较低，且该类化合物结构上无生色团，紫外响应弱，故采用液相色谱 - 质谱联用法测定千里光中的阿多尼弗林碱含量，对千里光安全用药进行质量控制，以保障用药安全。

2020 版《中国药典》对千里光药材品种检查项下要求使用液相色谱 - 单四极杆质谱进行阿多尼弗林碱测定，要求千里光药材中含量不得超过 0.004% (40 μg/g)。本实验使用岛津 LCMS-2050 建立了单四极杆质谱测定千里光中阿多尼弗林碱的含量。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津超高效液相色谱 - 单四极杆质谱联用仪 LCMS-2050。具体配置为：

系统控制器：	SCL-40	脱气机：	DGU-405
输液泵：	LC-40D XR (LPGE)	自动进样器：	SIL-40C XR
柱温箱：	CTO-40C	质谱仪：	LCMS-2050 单四极杆质谱仪
色谱工作站：	LabSolutions Ver. 5.114		



**LCMS-2050**

*SIMPLY EFFORTLESS*

兼顾小型化和高性能

灵敏度 (S/N)	100: 1 (RMS)
<small>* Resepline 1 pg</small>	
质量范围	m/z 2-2000
离子化单元	加热型ESI/APCI (DUIS™)
正负离子切换时间	10 msec
扫描速度	15,000 u/s

图 1 高效液相色谱质谱联用仪 LCMS-2050

## 1.2 分析条件

色 谱 柱：	Shim-pack GIST C18 (100 mm×2.1 mm I.D., 2 μm); P/N: 227-32001-03; 岛津(上海)实验器材有限公司		
流 动 相：	A相 -0.5% 甲酸溶液, B相 - 乙腈		
进 样 体 积：	2 μL	流 速：	0.4 mL/min
柱 温：	40°C	洗 脱 方 式：	等度洗脱, A: B=93: 7
质谱条件			
离 子 源：	DUIS (ESI+APCI)	脱 溶 剂 温 度：	450°C
雾 化 气：	2.0 L/min	接 口 电 压：	-2 kV
干 燥 气：	5.0 L/min	Qarray 电 压：	-50 V
加 热 气：	7.0 L/min	扫 描 模 式：	SIM 366、326(+)
DL 温 度：	250°C		

## ■ 样品前处理

供试品溶液：取千里光粉末（过三号筛）约 0.2 g，精密称定，置具塞锥形瓶中，精密加入 0.5% 甲酸溶液 50 mL，称定重量，超声处理（功率 250 W，频率 40 kHz）40 分钟，放冷，再称定重量，用 0.5% 甲酸溶液补足减失的重量，摇匀，滤过，精密量取续滤液 2 mL，置 5 mL 量瓶中，精密加入内标溶液 1 mL，加 0.5% 甲酸溶液至刻度，摇匀，吸取 2 μL，注入液相色谱 - 质谱联用仪，测定，即得。

内标溶液：取野百合碱对照品适量，精密称定，加 0.5% 甲酸溶液制成每 1 mL 含 0.2 μg 的溶液。

对照品溶液：取阿多尼弗林碱对照品适量，置 5 mL 量瓶中，精密加入内标溶液 1 mL，加 0.5% 甲酸溶液至刻度，稀释成分别含阿多尼弗林碱 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08 μg/mL，含内标野百合碱 0.04 μg/mL 的对照品溶液。其中 0.04 μg/mL 对照品溶液为药典中规定的校正因子浓度。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 专属性

溶剂空白样品与校正因子溶液 SIM 重叠谱图显示，目标峰保留时间处未见明显干扰，方法专属性好。

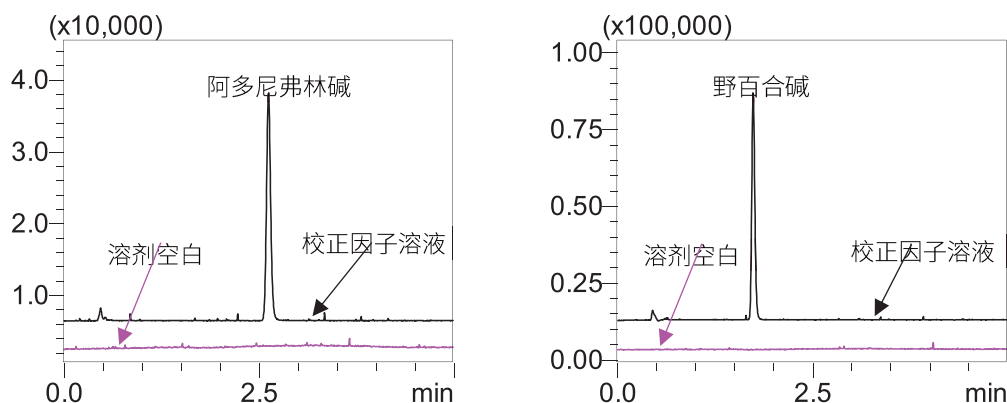


图 2 专属性色谱图

### 3.2 线性

将配制的 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08 μg/mL（分别含内标野百合碱 0.04 μg/mL）的校准曲线溶液，按 1.2 中的分析条件进行测定，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，内标法制作校准曲线，阿多尼弗林碱校准曲线方程、相关系数见图 3。所得校准曲线线性关系良好，相关系数大于 0.999，准确度在 96.7%-100.9% 之间。

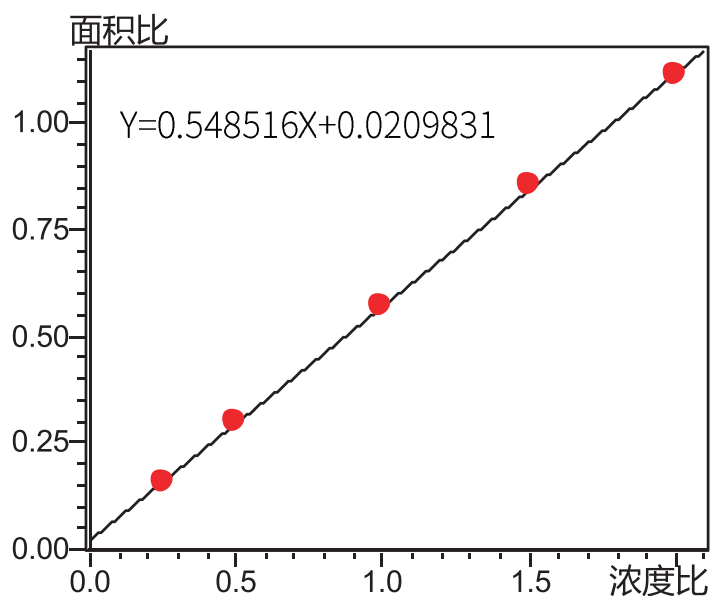


图3 阿多尼弗林碱校准曲线

### 3.3 精密度

校正因子溶液连续6次进样，进行精密度测试。校正因子溶液中阿多尼弗林碱和内标野百合碱的保留时间和峰面积的RSD分别为0.10%、0.07%和1.06%、0.90%，仪器精密度良好。

表1 重复性测试保留时间及峰面积RSD值

名称	化合物	保留时间 RSD%	峰面积 RSD%
校正因子溶液	阿多尼弗林碱	0.10	1.06
	野百合碱	0.07	0.90

对供试品溶液进行上机分析，采用内标法计算供试品含量，定量结果为检出阿多尼弗林碱为0.0021%，低于限度要求。向供试品样品中加入标准品溶液进行回收率试验，使加标浓度为0.01 μg/mL (0.0021%)、0.02 μg/mL (0.0006) 和0.04 μg/mL (0.0013)，其回收率在90%到105%之间。

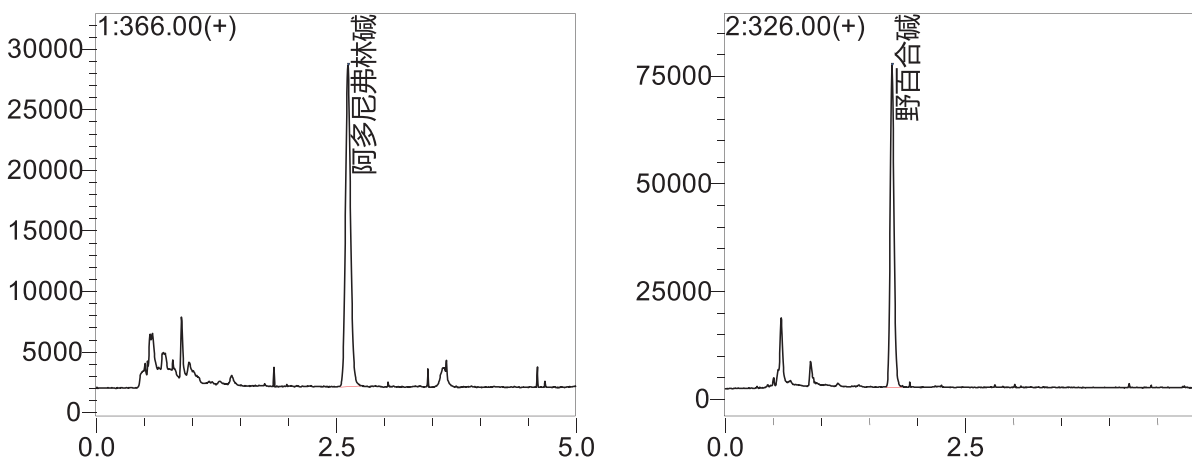


图4 供试品溶液色谱图

表 2 千里光供试品加标回收率结果

化合物	加标浓度 (%)	回收率 (%)
阿多尼弗林碱	0.0021	90
	0.0006	105
	0.0013	102.5

## ■ 结论

采用岛津 LCMS-2050 单四极杆质谱仪，参考 2020 版《中国药典》建立了测定千里光中阿多尼弗林碱的含量。该方法线性关系良好，相关系数  $r$  大于 0.999，精密度、准确度均符合标准，可以为千里光中阿多尼弗林碱杂质含量测定提供参考。

岛津应用云

