

枝挥发油较好的方法。

参考文献:

[1] 高学敏. 中药学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000

[2] 李卫民, 金波, 冯毅凡. 中药现代化与超临界流体萃取技术[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2002

[3] 霍祥宇, 刘方亮, 韩朝绘. 正交试验法优选桂枝挥发油的提取工艺[J]. 齐鲁药事, 2004, 23(08): 41-42.

[4] 中国药典[S]. 一部. 2005

[5] 罗晋萍, 田晨, 李小民. HPLC 测定桂枝中桂皮醛的含量[J]. 中国中药杂志, 2000, 25(9): 544-545

姜黄药材及其饮片的 HPLC 指纹图谱比较研究

李敏, 田蜜, 唐艳萍, 齐景梁, 谭邬丽*
(成都中医药大学, 四川 成都 610075)

摘要:目的 采用 HPLC 法建立并比较姜黄药材及其饮片的 HPLC 指纹图谱。方法 用 HPLC 法, 色谱柱为 Welchrom-C₁₈ 柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相为乙腈-水, 梯度洗脱; 体积流量: 0.8 mL/min, 柱温 25 °C; 检测波长: 270 nm。结果 分别建立了姜黄药材及其饮片的 HPLC 指纹图谱共有模式, 并进行了相似度比较。结论 姜黄中各成分均得到了较好的分离, 可作为姜黄药材和饮片的专属性指纹图谱; 姜黄药材和姜黄饮片的色谱图存在区别, 说明炮制对姜黄药材的成分有一定影响。

关键词:姜黄; 药材; 炮制品; 指纹图谱; HPLC

姜黄为姜科植物姜黄 *Curcuma longa* L. 的干燥根茎, 具有破血行气, 通经止痛之功效, 用于胸胁刺痛, 闭经, 风湿肩臂疼痛, 跌扑肿痛^[1]。姜黄为常用传统中药, 四川自古为其道地产区, 主产于犍为、沐川等地。姜黄主要生物活性成分为姜黄素类和挥发油, 其中姜黄素具有重要的经济价值和广泛的药理作用, 染色力强且无任何不良作用, 广泛用于食品、化妆品行业, 是公认的 7 大天然色素之一^[2]。姜黄药材经净制后得到姜黄饮片。本实验根据指纹图谱技术要求, 采用 HPLC 法建立姜黄药材及其饮片的指纹图谱, 可作为其内在质量控制的评价方法, 并比较了姜黄在炮制前后的成分变化, 为临床用药的安全可靠有效提供依据。

1 仪器与试剂

Varian 高效液相色谱仪。

去甲氧基姜黄素(质量分数为 98%)、双去甲氧基姜黄素(质量分数为 98%) 对照品由成都思科华生物技术有限公司提供, 姜黄素(批号 110823-200603) 吉马酮(批号 111665-200401) 对照品由中国药品生物制品检定所提供, 乙腈为色谱纯, 用水为重蒸水, 其余试剂均为分析纯。

样品来源见表 1、2。药材样品经笔者鉴定均为姜科植物姜黄 *C. longa* L. 的干燥根茎。

表 1 姜黄药材样品的来源

Table 1 Origin samples of *Rhizoma Curcumae Longae*

编号	产地、来源	采收、购买时间
1	四川省崇州市三江镇宋桥村	2007-12-23
2	四川省崇州市三江镇三桥村	2007-12-23
3	四川省双流县金桥镇舟渡村	2008-01-23
4	四川省乐山市沐川县大楠片区	2007-12-28
5	四川省乐山市犍为县榨鼓乡观塘村四组	2007-12-28
6	四川省乐山市犍为县铁炉乡兴隆村五组	2007-12-28
7	四川省新津县花桥镇焦严村三组	2008-01-02
8	四川省双流县金桥镇金河村	2008-01-02
9	四川省乐山市犍为县榨鼓乡观塘村四组 (当地称为日本姜黄)	2007-12-28
10	四川省双流县金桥镇舟渡村(多年生)	2008-01-23
11	缅甸	2008-06
12	四川省双流县	2008-06
13	四川省乐山市	2008-06

2 方法与结果^[3,4]

2.1 色谱条件: Welchrom C₁₈ 色谱柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相: 乙腈(A)-水(B), 梯度洗脱(0~15 min 乙腈比例为 48%~51%; 15~27 min 乙腈比例为 51%~52%; 27~30 min 乙腈比例为 52%~72%; 30~60 min 乙腈比例为 72%~76%; 60~62 min 乙腈比例为 76%~78%; 62~65 min 乙腈比例为 78%~100%; 65~85 min 乙腈比例为 100%); 检测波长: 270 nm; 体积流量: 0.8 mL/min; 柱温: 25 °C。

* 收稿日期: 2009-05-12

作者简介: 李敏, 女, 四川省成都市人, 教授、硕士生导师, 长期从事中药材品种质量评价和中药材 GAP 研究。

Tel: 13980038316, E-mail: 028limin@163.com

表 2 姜黄饮片样品来源

Table 2 Origin samples of *Rhizoma Curcumae Longae Praeparata*

样品号	生产厂家	批号	规格(kg)	生产日期	产地
1	四川德仁堂饮片有限公司	0712175	1	2007-12-15	四川
2	广东江门市海林中药饮片厂	080627	1	2008-06-27	广东
3	北京恒宇华康药业有限公司	071013	1	2007-10-13	四川
4	云南鸿翔药业有限公司				
5	陕西凯兴中药饮片有限公司	070701	1	2007-07-11	浙江
6	浙江中医药大学饮片厂	080612	1	2008-06-12	四川乐山
7	浙江中医药大学饮片厂	080610	1	2008-06-10	缅甸
8	成都千方中药饮片有限公司	080101	0.5	2008-01-25	四川
9	浙江中医药大学饮片厂	080709	1	2008-07-09	四川双流
10	国嘉集团·四川新荷花中药饮片有限公司	0807042	1	2008-07-05	四川
11	张家界锦华药业集团有限公司饮片加工厂				
12	四川巴中市正华中药饮片厂	071201	0.5	2007-12-29	四川

2.2 对照品溶液的制备: 精密称取姜黄素对照品、吉马酮对照品适量, 加甲醇制成混合对照品溶液, 摇匀, 即得。

2.3 供试品溶液的制备: 取样品细粉 0.2 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 10 mL, 称定质量, 超声提取 1h, 静置放冷, 再称定质量, 加甲醇补足减失的质量, 摇匀, 静置, 取上清液用 0.45 μm 微孔滤膜滤过, 即得。

2.4 方法学考察

2.4.1 精密度试验: 取姜黄药材供试品溶液(批号 1), 连续进样 6 次, 考察色谱峰保留时间的一致性, 各主要色谱峰保留时间的 RSD 值均小于 2%, 同时考察各色谱峰的相似度, 用相似度评价软件计算, 测得的色谱指纹图谱与其所得的共有模式图的相似度分别为: 0.996、0.995、0.997、0.996、0.997、0.998, 均大于 0.99, 表明仪器稳定, 精密度良好。

2.4.2 稳定性试验: 取姜黄药材供试品溶液(批号 1), 分别在 0、4、8、12、24 h 进行检测, 考察各色谱峰保留时间的一致性, 各主要色谱峰保留时间的 RSD 值均小于 2%, 同时考察各色谱峰的相似度, 用相似度评价软件计算, 测得的色谱指纹图谱与其所得的共有模式图的相似度分别为: 0.997、0.995、0.996、0.997、0.994, 均大于 0.99, 表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

2.4.3 重现性试验: 取姜黄药材供试品溶液(批号 1) 5 份, 制备供试品溶液, 依法检测, 考察各色谱峰保留时间的一致性, 各主要色谱峰保留时间的 RSD 值均小于 2%, 同时考察各色谱峰的相似度, 用相似度评价软件计算, 测得的色谱指纹图谱与其所得的共有模式图的相似度分别为: 0.996、0.994、0.995、0.994、0.995, 均大于 0.99, 表明提取和检测方法重现性好。

2.5 指纹图谱的建立: 取姜黄药材 13 批, 制备供试品溶液, 依法检测, 得到 270 nm 的 HPLC 指纹图谱。采用中药色谱指纹图谱相似度评价系统 A 版进行全谱的相似度评价及共有图谱拟合, 参照《中药注射剂指纹图谱研究的技术要求(暂行)》, 确定了 11 个特征峰构成姜黄的指纹图谱, 其中 1[#] 峰为双去甲氧基姜黄素, 2[#] 峰为去甲氧基姜黄素, 3[#] 峰为姜黄素, 7[#] 峰为吉马酮。药材 1~13 号中位数相关系数依次为 0.976、0.924、0.970、0.976、0.941、0.971、0.957、0.957、0.715、0.874、0.809、0.959、0.953。姜黄 9、10、11 号由于其 1[#]、4[#]、5[#] 特征峰丰度太低导致其相似度小于 0.9, 其余 10 批样品相关系数均大于 0.90, 相关性良好。色谱图见图 1。

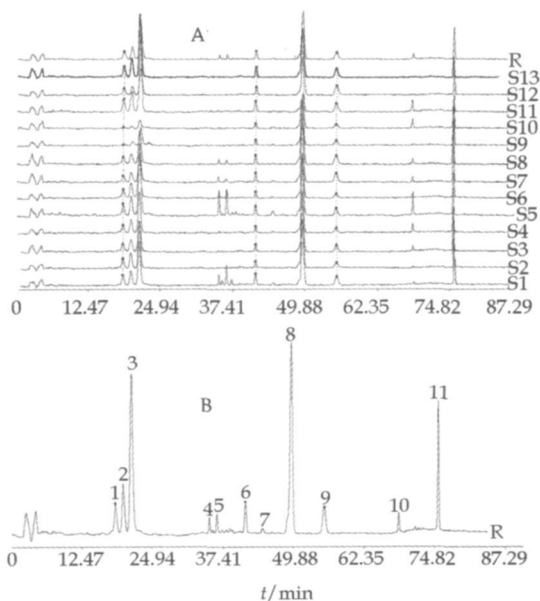


图 1 姜黄药材的 HPLC 指纹图谱(A) 和共有模式图(B)
Fig 1 HPLC Fingerprints (A) and common peaks (B) of *Rhizoma Curcumae Longae*

取姜黄饮片 12 批, 制备供试品溶液, 依法检测,

得到 270 nm 的 HPLC 指纹图谱。采用中药色谱指纹图谱相似度评价系统 A 版进行全谱的相似度评价及共有图谱拟合, 参照《中药注射剂指纹图谱研究的技术要求(暂行)》, 确定了 7 个特征峰构成姜黄的指纹图谱, 其中 1[#] 峰为双去甲氧基姜黄素, 2[#] 峰为去甲氧基姜黄素, 3[#] 峰为姜黄素。饮片 1~12 号中位数相关系数依次为 0.863、0.985、0.96、0.961、0.953、0.85、0.964、0.972、0.928、0.937、0.973、0.935。姜黄饮片 1、5 号由于其 1[#] 特征峰丰度太低导致其相似度小于 0.9, 其余 10 批样品相关系数均大于 0.90, 相关性良好。色谱图见图 2。

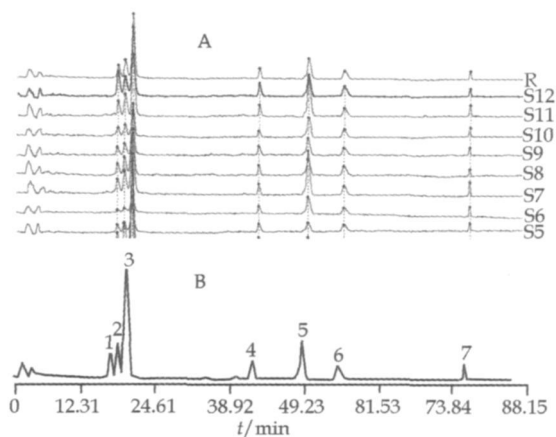


图 2 姜黄饮片的 HPLC 指纹图谱(A) 和共有模式图(B)
Fig 2 HPLC Fingerprints (A) and common pattern (B) of *Rhizoma Curcumae Longae Praeparata*

3 讨论

实验中对提取溶剂(甲醇、乙醇及不同比例的醇和水)、提取方法(超声、回流)、检测波长(244、265、270、295、320nm) 等进行了考察, 确定了以上供试

品溶液的制备方法和色谱条件。

本研究建立了姜黄药材及其饮片的 HPLC 指纹图谱, 并采用中药色谱指纹图谱相似度评价系统 A 版对其进行相似度评价, 结果表明其指纹图谱相互间较为吻合, 以共有模式分别作为姜黄药材及饮片的鉴别标准, 能提供更全面的质量控制信息。实验证明该方法操作性强, 重现性好, 可作为姜黄内在质量控制的评价方法。

在对照品色谱中, 双去甲氧基姜黄素、去甲氧基姜黄素、姜黄素对照品的相应位置上, 姜黄药材和姜黄饮片色谱图中均出现了相对应的峰, 说明姜黄药材和姜黄饮片中均含有这 3 种成分; 而在对照品色谱中吉马酮对照品的相应位置上, 姜黄药材色谱图中出现了相对应的峰, 即 7[#] 峰; 而姜黄饮片色谱图中没有, 说明姜黄中的挥发油类成分吉马酮经炮制后流失。

本研究从姜黄整体色谱图入手, 选取了 11 个特征峰构成了姜黄药材的指纹图谱, 7 个特征峰构成了姜黄饮片的指纹图谱, 此结果说明姜黄药材炮制后成分发生了变化, 这可能与炮制过程中“略泡, 洗净, 润透”有关。

参考文献:

[1] 中国药典[S]. 一部. 2005
[2] 韩 婷, 宓鹤鸣. 姜黄的化学成分及药理活性研究进展[J]. 解放军药学报, 2001, 17(2): 95-97.
[3] 谢培山. 中药色谱指纹图谱[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2004
[4] 宿树兰, 欧阳臻, 金晓勇. 姜黄属几种药材的红外指纹图谱鉴别研究[J]. 中成药. 2006, 28(10): 1408-1410

MA-EGDMA 树脂纯化沙棘叶中总黄酮的研究

王 芃, 马程浩, 王春红, 施荣富*

(南开大学高分子化学研究所 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 目的 建立沙棘叶总黄酮的吸附树脂法制备工艺。方法 根据黄酮苷的结构特征, 综合调控树脂的疏水性和氢键作用力, 达到树脂的高吸附选择性。结果 EGDMA 比例为 15% 的酰胺基树脂 E15NC 吸附选择性最佳。以沙棘叶粗提物为原料, 可得到质量分数达 42.7% 的沙棘叶总黄酮提取物。结论 兼具疏水性和氢键作用力相互协同作用的酰胺基树脂可高选择性的吸附沙棘叶粗提物中的黄酮类成分, 达到富集提纯沙棘叶总黄酮的目的。

关键词: 沙棘叶总黄酮; 大孔吸附树脂; 吸附

沙棘 *Hippophae rhamnoides* L. 为胡颓子科

酸刺属的落叶灌木或小乔木, 是一种传统的药食同

* 收稿日期: 2009-07-08

* 通讯作者 施荣富 Tel: (022) 23503935 E-mail: srf2004@nankai.edu.cn