

图 24 不同采收期和不同储藏期黄丝郁金 HPLC 指纹图谱
(S1~S5. 黄丝郁金 9~13 号; R. 共有模式图)

3 结论与讨论

3.1 本研究首次建立了黄丝郁金 HPLC 指纹图谱, 并对不同产区的黄丝郁金药材进行质量评价, 结果表明其指纹图谱相互间较为吻合, 虽然由于样品的个体差异, 特征峰的相对含量存在一定的差异, 但整体轮廓均符合共有特征。从药材整体色谱图入手, 选取了 16 个特征峰构成了黄丝郁金的指纹图谱, 以共有模式作为黄丝郁金的鉴别标准, 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, 可以作为黄丝郁金内在质量的控制标准, 同时也可作为郁金主成分制剂指纹图谱研究的基础。

3.2 实验中对提取溶剂、提取方法(包括超声、回流)等进行了考查, 确定了以上供试品溶液的制备方法。

3.3 不同采收期黄丝郁金样品虽然成分含量有差异, 但其色谱概貌一致, 符合黄丝郁金药材的指纹特征。

温郁金 HPLC 指纹图谱初步研究

张娜¹ 李敏^{1*},

(1. 成都中医药大学, 成都 610075)

摘要 目的: 采用 HPLC 法首次建立温郁金药材的指纹图谱。方法: 用 Welchrom-C18 (250mm×4.6mm, 5μm) 色谱柱, 乙腈和水为流动相, 采用梯度洗脱, 流速 1.0ml/min, 柱温 35℃, 检测波长 244nm。结果: 建立了 HPLC 指纹图谱共有模式, 并对不同采收期的温郁金药材进行了相似度比较。结论: 温郁金药材中各成分均得到了较好的分离, 可作为温郁金药材专属性的指纹图谱。

关键词: 温郁金; HPLC; 指纹图谱

《中华人民共和国药典》2005 年版一部郁金的来源为姜科植物温郁金 *Curcuma wenyujin* Y. H. Chen et C. Ling、姜黄 *C. longa* L.、广西莪术 *C. kwangsiensis* S. G. Lee et C. F. Liang 或蓬莪术 *C. phaeocaulis* Val. 的干燥块根[1]。商品上依次称为“温郁金”、“黄丝郁金”、“桂郁金”和“绿

丝郁金”。温郁金为我国商品郁金的主流品种之一，浙江省著名的道地药材。具有行气化痰、清心解郁、利胆退黄之功效，主要成分为挥发油和姜黄素类两大类成分，姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素以及挥发油中所含 β -榄香烯、吉马酮、莪术二酮、莪术酮等成分具有较强的生理活性，在降血脂、抗菌、抗病毒等方面有较好的作用。本文根据指纹图谱技术要求，采用 HPLC 法建立温郁金药材的指纹图谱，可作为其内在质量的控制标准。

1 实验材料

1.1 样品来源

见表 1。

表 1 温郁金药材来源

编号	产地 来源	采收时间
1	广西壮族自治区贵港市桥圩镇	2006.12
2	福建省泉州市马甲镇	2006.12
3	浙江省乐清市	2006.12
4	浙江省瑞安市仙降镇	2006.12
5	浙江省瑞安市丰和镇	2006.12
6	浙江省瑞安市碧山镇	2006.12
7	浙江省瑞安市马屿镇	2006.12
8	浙江省苍南县金春镇	2006.12
9	浙江省瑞安市陶山镇沙洲村	2006.12.08
10	浙江省永嘉县	2006.12
11	浙江省平阳县煤源乡	2006.12
12	浙江省瑞安市陶山镇沙洲村	2006.10.18
13	浙江省瑞安市陶山镇沙洲村	2006.11.08
14	浙江省瑞安市陶山镇沙洲村	2006.11.28
15	浙江省瑞安市陶山镇沙洲村	2006.12.28

(注：以上样品经笔者鉴定均为姜科植物温郁金 *Curcuma wenyujin* Y.H.Chen et C.Ling 的干燥块根。)

1.2 仪器与试剂

仪器：VARIAN 高效液相色谱仪。

对照品：去甲氧基姜黄素对照品（由成都思科华生物技术有限公司提供）、双去甲氧基姜黄素对照品（由成都思科华生物技术有限公司提供）、姜黄素对照品姜黄素（由中国药品生物制品检定所提供，批号：0823-9802）、吉马酮对照品（由中国药品生物制品检定所提供，批号 111665-200401）、莪术二酮对照品（由澳门大学李绍平教授提供）。

试剂：乙腈为色谱纯，水为重蒸水，其余试剂均为分析纯。

2 实验部分^[3-5]

2.1 色谱条件 Welchrom-C18 (250mm×4.6mm, 5 μ m) 色谱柱；检测波长：244nm；流速：1.0ml/min；柱温：35℃；流动相：A.乙腈；B.水。梯度洗脱程序见表 2。

2.2 对照品溶液的制备

精密称取姜黄素对照品、去甲氧基姜黄素对照品、双去甲氧基姜黄素对照品、吉马酮对照品、莪术二酮对照品适量，加甲醇制成每 1ml 含姜黄素、去甲氧基姜黄素、双去甲氧基姜黄素、吉马酮、莪术二酮 50mg 的溶液，即得。

2.3 供试品溶液的制备

取温郁金细粉 5.0g，精密称定，置具塞锥形瓶中，精密加入甲醇 25ml，称定重量，超声提取 1h，

静置放冷，再称定重量，加甲醇补足减失的重量，摇匀，静置，取上清液用微孔滤膜滤过，即得。

2.4 测定方法

分别吸取对照品溶液和供试品溶液各20 μ l，注入液相色谱仪，结果见图1、图2。另吸取溶剂20 μ l作为空白溶液注入高效液相色谱仪，结果表明，溶剂对温郁金指纹图谱的检出无干扰。

表2 梯度洗脱条件

时间 (min)	A (%)	B (%)
0	28	72
10	32	68
15	35	65
20	45	55
45	50	50
50	60	40
70	80	20
75	100	0
95	100	0

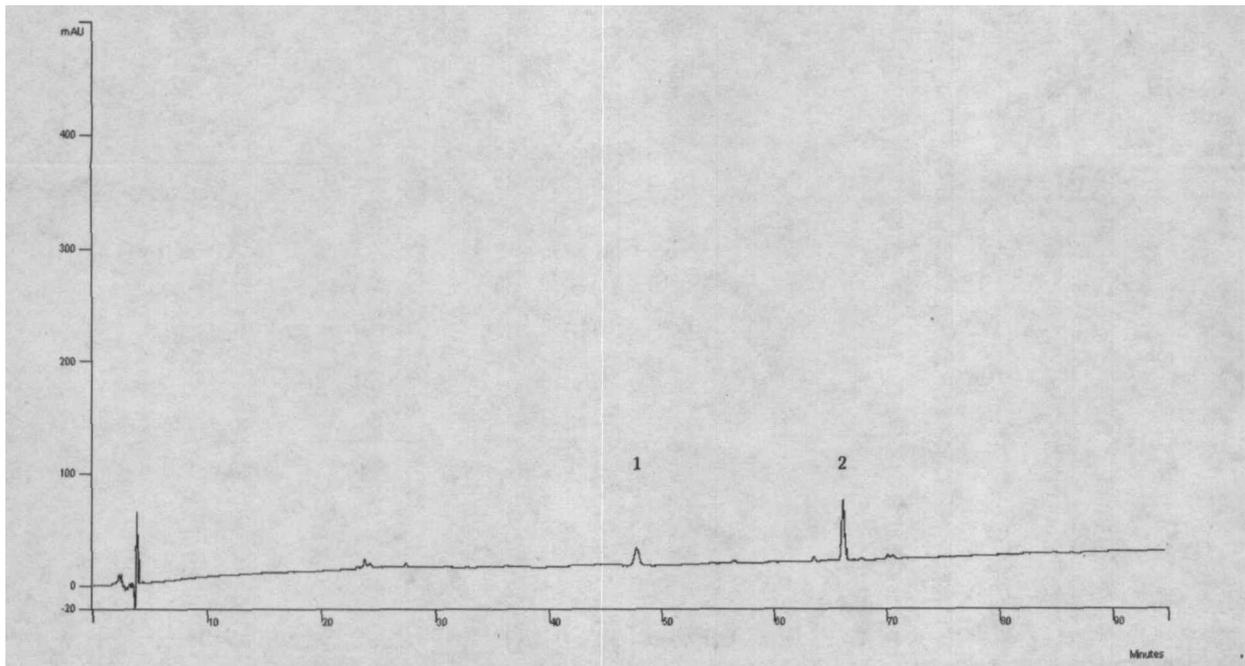


图1 图1 对照品色谱图
(1. 莪术二酮; 2. 吉马酮)

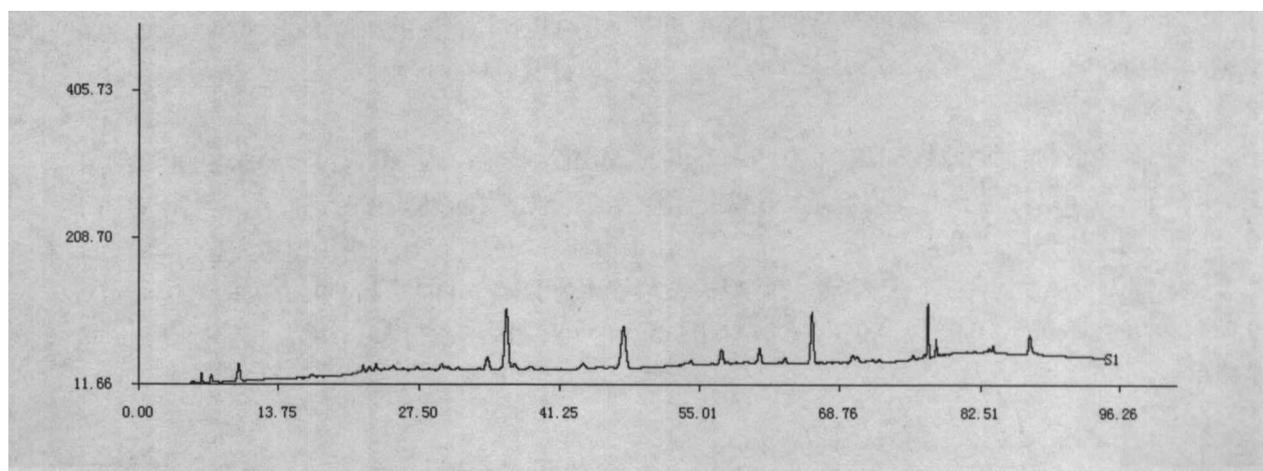


图2 供试品色谱图

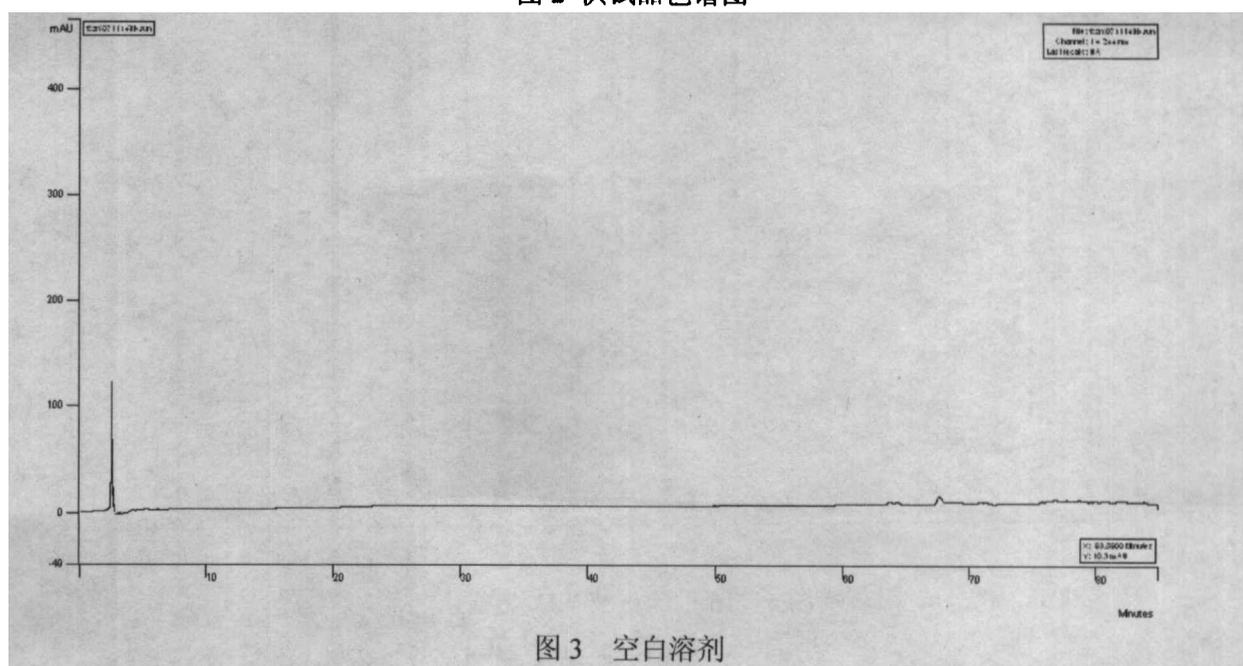


图3 空白溶剂

2.5 方法学考察

2.5.1 精密度试验

取供试品溶液(批号9),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:0.997、0.998、0.996、0.995、0.998、0.997,均大于0.99,表明仪器稳定,精密度良好。

2.5.2 稳定性试验

取供试品溶液(批号9),分别在0h、2h、4h、8h、12h、24h 6个不同的时间点进行检测,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:0.999、1.000、0.997、0.998、0.996、0.998,均大于0.99,表明供试品溶液在24h内稳定。

2.5.3 重复性试验

取温郁金药材(批号9)5份,照“2.3项”下方法制备供试品溶液6份,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: 0.995、0.997、0.998、0.996、0.997、0.996, 均大于 0.99, 表明提取和检测方法重现性好。

2.6 指纹图谱的建立

取温郁金药材15批,照“2.3项”下方法制备供试品溶液,依法检测,得到244nm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10个特征峰构成温郁金的指纹图谱,其中4[#]峰为莪术二酮,8[#]峰为吉马酮。药材1~15号中位数相关系数依次为0.947、0.927、0.909、0.956、0.954、0.969、0.924、0.928、0.905、0.965、0.950、0.954、0.909、0.908、0.913, 均大于0.90, 相关性良好。色谱图见图4、图5。

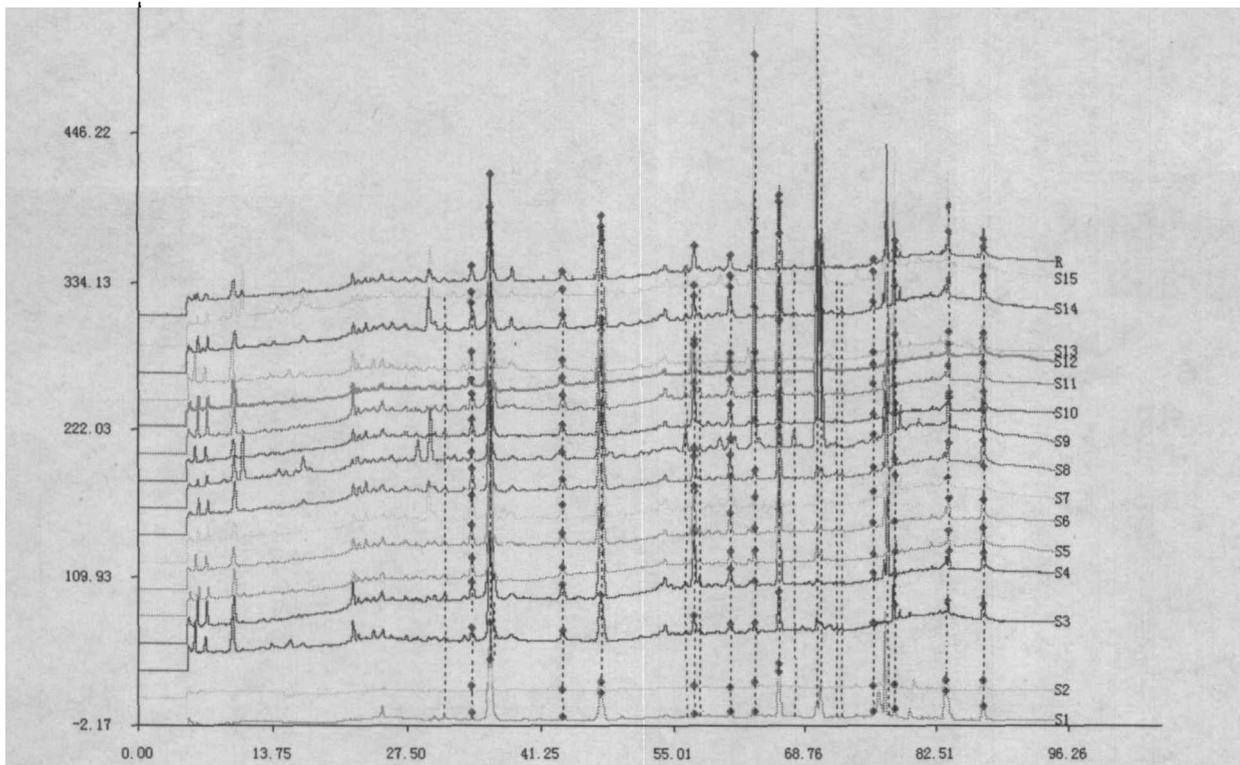


图4 15批药材 HPLC 指纹图谱
(S1~S15. 1~15批温郁金药材; R.共有模式图)

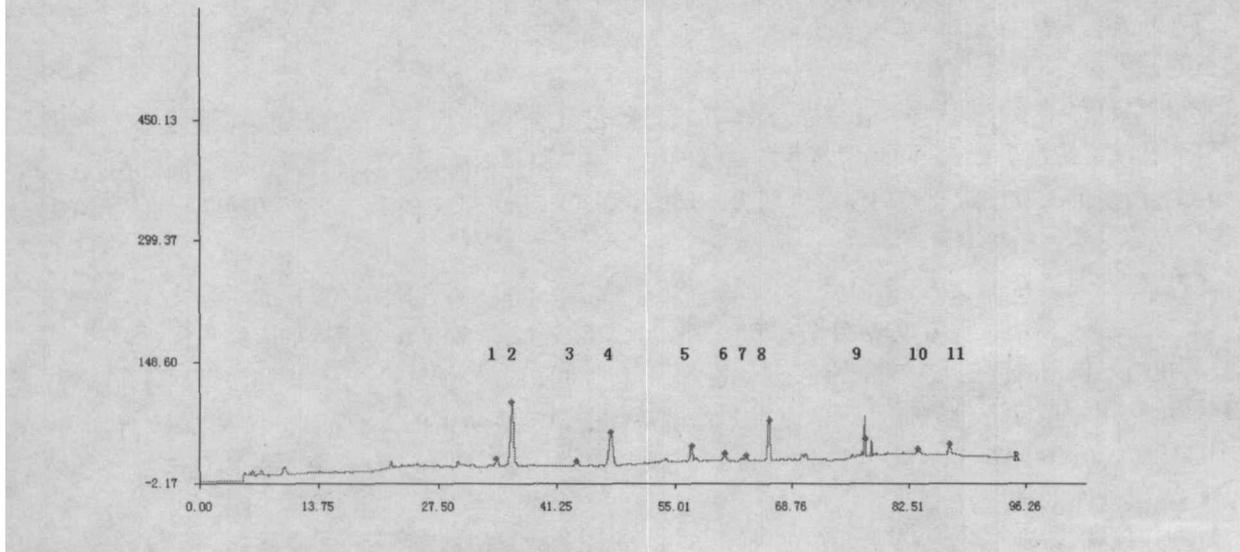


图5 共有模式图

2.7 不同采收期温郁金 HPLC 指纹图谱比较

采用相似度评价软件对不同采收期温郁金药材 4 批 (12 号、13 号、14 号、15 号) 进行相似度评价, 中位数相关系数依次为 0.918、0.937、0.935、0.972, 均大于 0.90, 相关性良好。色谱图见图 6。

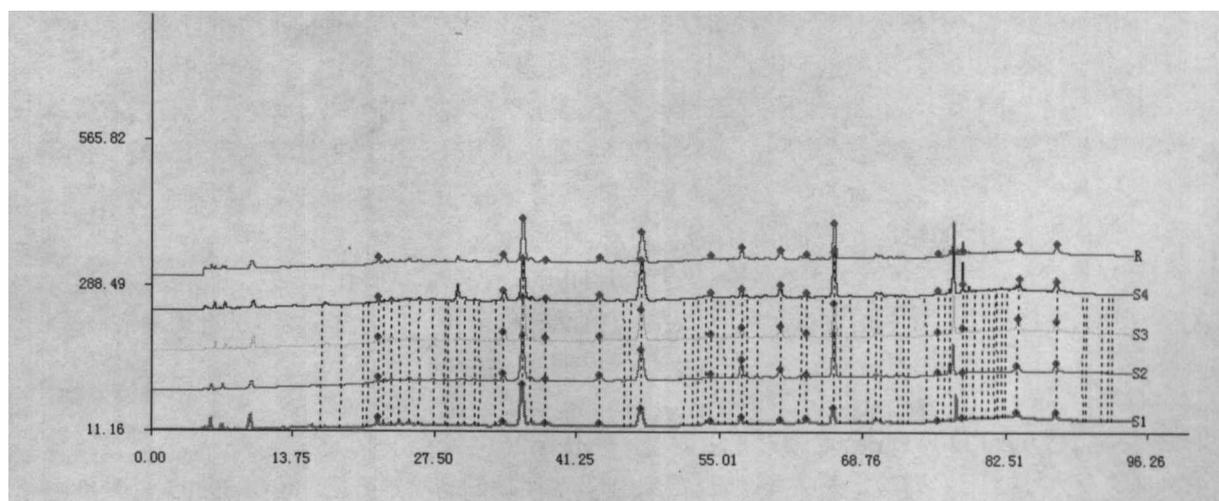


图 6 不同采收期温郁金 HPLC 指纹图谱
(S1~S4. 温郁金 12~15 号; R. 共有模式图)

3 结论与讨论

3.1 本研究首次建立了温郁金 HPLC 指纹图谱, 并对不同产区的温郁金药材进行质量评价, 结果表明其指纹图谱相互间较为吻合, 虽然由于样品的个体差异, 特征峰的相对含量存在一定的差异, 但整体轮廓均符合共有特征。从药材整体色谱图入手, 选取了 10 个特征峰构成了温郁金的指纹图谱, 以共有模式作为温郁金的鉴别标准, 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, 可以作为温郁金内在质量的控制标准, 同时也可作为郁金主成分制剂指纹图谱研究的基础。

3.2 实验中对提取溶剂、提取方法 (包括超声、回流) 等进行了考查, 确定了以上供试品溶液的制备方法。

3.3 不同采收期温郁金样品虽然成分含量有差异, 但其色谱概貌一致, 符合温郁金药材的指纹特征。

HPLC 法对天麻主流商品的质量研究

米健芳 李西林 周秀佳

上海中医药大学中药学院 (上海 201203)

【摘要】 目的: 研究国内天麻主流商品质量。方法: 采用高效液相色谱法对天麻样品中的天麻素进行含量测定, 确定天麻质量与其产地间的关系。结果: 9 个产地的 12 份样品中, 10 份样品有效成分含量达到药典要求, 2 份不符合药典标准。结论: 国内天麻主流商品质量与产地、采收时间密切相关, 种内变种、野生或栽培也是影响天麻质量的因素。

【关键词】 天麻; 产地; 天麻素