

少峰面积比值(自然对数)略低,可能与炮制过程中加热因素有关。运用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统2004A版》软件分析,评价炒白果与白果仁的相似性,相似度在0.3以下。说明炮制后白果萜类成分的种类及成分的量均产生了相应的变化。

参考文献:

[1] 国家药典委员会编. 中华人民共和国药典: 2010年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 100.  
[2] 傅丰永, 于德泉, 宋维良, 等. 白果化学成分的研究[J]. 化学学报, 1992, 28(1): 52-56.  
[3] 王琴, 温其标. 银杏种仁中活性成分及其药理作用的研究进展[J]. 现代食品科技, 2006, 22(1): 164-167.  
[4] 邹海艳, 王地, 李朝霞, 等. 银杏叶药材高效液相色谱指纹图谱的研究[J]. 时珍国医国药, 2006, 17(12): 2445-2446.  
[5] 鞠建明, 段金廛, 钱大玮, 等. 不同树龄邳州银杏叶在不同采收期指纹图谱比较[J]. 中草药, 2005, 36(9): 1388-1391.

[6] 周欣, 李章万, 张雪琴, 等. 银杏叶片剂中银杏黄酮的 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(2): 93-95.  
[7] 曹帮华, 马海慧, 梅林. 银杏种仁黄酮与内酯含量变化初探[J]. 山东农业科学, 2003(1): 18-19.  
[8] 王宗德, 邱业先, 揭二龙, 等. 江西银杏叶黄酮类化合物含量及变化规律研究[J]. 江西农业大学学报, 1998, 20(4): 25-27.  
[9] 范国强, 李兆宏. 不同品种银杏种子成分分析[J]. 经济林研究, 1998, 16(1): 29-30.  
[10] 周自桂, 苏晋, 金春, 等. HPLC-ELSD 法测定不同厂家银杏叶提取物分散剂中萜类内酯溶出度[J]. 中成药, 2010, 32(11): 2003-2006.  
[11] 苏健, 王宝琴. 银杏叶及其制剂中黄酮苷及内酯类活性成分含量测定方法研究进展[J]. 中国中医药信息杂志, 2007, 14(4): 95-97.  
[12] 谢培山. 中药色谱指纹图谱[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005: 13-17.

## 白鲜皮药材 HPLC 指纹图谱研究

曹娟, 王福刚, 刘克, 齐永秀, 高允生  
(泰山医学院药学院, 山东泰安 271016)

摘要: 目的 建立白鲜皮药材的 HPLC 指纹图谱, 为该药材的质量评价提供实验依据。方法 对白鲜皮甲醇提取液采用 HPLC 分析, 色谱条件为依利特 Hypersil ODS2 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm), 乙腈-水梯度洗脱, 检测波长 228 nm, 体积流量 1.0 mL/min, 室温。以白鲜碱为参照峰。结果 13 批不同产地的白鲜皮药材检出 11 个共有峰, 不同批次药材指纹图谱相似度在 0.9 以上, 但相对峰面积有明显差异。结论 该方法准确可靠, 重复性好, 可为白鲜皮药材及其制剂质量控制提供帮助。

关键词: 白鲜皮; 指纹图谱; HPLC

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2011)09-1469-04

## HPLC fingerprint analysis of *Dictamni Cortex*

CAO Juan, WANG Fu-gang, LIU Ke, QI Yong-xiu, GAO Yun-sheng

(School of Pharmacology, Taishan Medical College, Taian 271016, China)

KEY WORDS: *Dictamni Cortex*; fingerprint; HPLC

白鲜皮 *Dictamni Cortex* 为芸香科白鲜属植物白鲜 *Dictamnus dasycarpus* Turcz. 的干燥根皮<sup>[1]</sup>, 又名八股牛、山牡丹、白臄等<sup>[2]</sup>。性苦, 寒。归脾、胃、膀胱经。清热燥湿, 祛风解毒<sup>[1]</sup>。现代药理研究表明

白鲜皮具有抗炎、抗菌、杀虫、抗肿瘤及抗动脉粥样硬化等作用<sup>[3-7]</sup>。本品已报道的化学成分包括生物碱类、柠檬苦素类、香豆素和黄酮类等<sup>[7-12]</sup>。白鲜皮分布广泛, 除华南以外全国均产<sup>[2]</sup>。通过比较不同

收稿日期: 2010-12-20

基金项目: 山东省教育厅科技项目(J04E07); 泰安市科技局课题(KY200530)

作者简介: 曹娟(1982—), 女, 硕士, 助理实验师, 主要从事药物分析方面的研究。E-mail: tycaojuan@163.com

产地药材的质量差异,对控制药材品质,保障临床安全有效具有重要意义。本实验对来自多个产地的13批白鲜皮药材进行了分析,建立了HPLC指纹图谱,为其质量评价提供了实验依据。

### 1 仪器与试剂

Waters 高效液相色谱仪(Waters1525泵,Waters2487检测器,breeze色谱工作站);Sartorius BT 25S型1/100000电子分析天平(北京赛多利斯仪器有限公司);KQ-500DE型超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司)。

白鲜碱对照品购于中国药品生物制品检定所(批号:111654-200301)。乙腈(Sigma公司)为色谱纯,重蒸水(自制),其余试剂均为分析纯。白鲜皮药材经本院生药学教研室鉴定,均为芸香科植物白鲜 *Dictamnus dasycarpus* Turcz. 的根皮。药材来源见表1。

表1 白鲜皮药材来源  
Tab.1 Sources of *Dictamni Cortex* samples

编号	购买地	编号	购买地
S1	吉林	S8	河北
S2	吉林	S9	辽宁
S3	辽宁	S10	黑龙江
S4	河北	S11	山东
S5	辽宁	S12	山东
S6	四川	S13	山东
S7	河北		

### 2 方法与结果

2.1 色谱条件 依利特 Hypersil ODS2 色谱柱(250 mm×4.6 mm 5 μm) 流动相: A(水)-B(乙腈)。梯度洗脱: 0~15 min(5%~30% B), 15~40 min(30% B~50% B), 40~45 min(50% B), 45~60 min(50% B~60% B)。检测波长 228 nm, 体积流量 1.0 mL/min, 室温, 进样量 20 μL。

2.2 供试品溶液的制备 取白鲜皮药材, 粉碎, 过40目筛, 称取2.0 g, 精密称定, 置锥形瓶中, 精密加入25 mL 甲醇, 称定质量。超声30 min, 补足减失的质量。摇匀, 滤过, 取续滤液用0.22 μm 微孔滤膜滤过, 即得。

2.3 对照品溶液的制备 精密称取白鲜碱适量, 加甲醇制成0.108 mg/mL的对照品溶液。

2.4 测定方法 精密吸取对照品和供试品溶液各20 μL, 注入液相色谱仪, 记录色谱图。以白鲜碱为参照峰, 分别计算各色谱峰相对保留时间和相对峰面积, 采用国家药典委员会推荐的“中药色谱指纹图谱相似度评价软件 A 版”对各批供试品色谱图进

行相似度评价。

### 2.5 方法学考察

2.5.1 精密度试验 取同一批供试品溶液, 连续进样6次, 记录色谱图, 计算各主要色谱峰相对峰面积的RSD在0.51%~2.86%之间, 相对保留时间的RSD在0~0.11%之间, 符合指纹图谱研究技术要求。

2.5.2 稳定性试验 取同一批供试品溶液, 在0、2、4、8、10、12 h 进样分析, 记录色谱图, 结果各主要色谱峰相对峰面积的RSD在0.97%~2.3%之间, 相对保留时间的RSD在0~0.38%之间, 表明样品在48 h内稳定。

2.5.3 重复性试验 取同一批供试品6份, 按2.2项下方法制备并测定, 结果各主要色谱峰相对峰面积的RSD在1.85%~2.2%之间, 相对保留时间的RSD在0~0.28%之间。表明方法重复性良好。

2.6 样品的测定 取13批供试品, 按2.2项下制备并测定, 记录色谱图, 见图1。

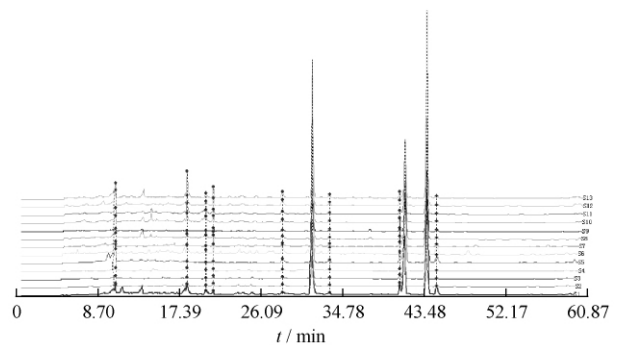


图1 13批白鲜皮药材指纹图谱  
Fig.1 HPLC fingerprint for 13 batches of *Dictamni Cortex*

采用中位数法进行多点校正生成对照图谱, 确定了11个共有峰, 保留时间(峰面积)依次为10.6(269.5)、18.3(398.461)、20.3(224.5)、21.1(271.7)、28.4(285.5)、31.5(3012.3)、33.4(183.9)、40.8(402.9)、41.4(2674.4)、43.7(4164.7)、44.8(227.9), 其中6号峰为白鲜碱, 见图2。以白鲜碱为参照峰, 计算共有峰相对保留时间和相对峰面积见表2、表3。13批样品共有峰面

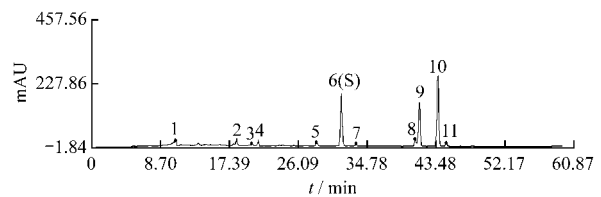


图2 白鲜皮药材对照指纹图谱  
Fig.2 Reference fingerprint of *Dictamni Cortex*

积占总峰面积的百分比(样品总出峰数)依次为: (45)、89.8%(43)、87.1%(40)、84.7%(43)、80.88.6%(43)、88.9%(42)、89.4%(39)、93.5%(32)、6%(47)、85.8%(45)。相似度评价结果见表4,各批白鲜皮样品与共有模式的相似度在0.9以上。

表2 白鲜皮药材指纹图谱共有峰相对保留时间

Tab. 2 Relative retention time of common peaks for fingerprint of *Dictamni Cortex*

峰号	样品													平均值	RSD/%
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13		
1	0.345	0.343	0.339	0.337	0.339	0.336	0.333	0.334	0.337	0.335	0.336	0.335	0.335	0.337	1.0
2	0.582	0.585	0.580	0.580	0.569	0.580	0.581	0.578	0.584	0.579	0.578	0.579	0.577	0.579	0.7
3	0.645	0.647	0.642	0.640	0.643	0.641	0.639	0.644	0.642	0.645	0.646	0.637	0.637	0.642	0.5
4	0.668	0.668	0.669	0.667	0.668	0.671	0.666	0.665	0.666	0.666	0.667	0.668	0.668	0.668	0.2
5	0.916	0.907	0.897	0.899	0.899	0.898	0.896	0.898	0.903	0.899	0.898	0.894	0.894	0.900	0.6
6(S)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.0
7	1.054	1.055	1.060	1.060	1.061	1.060	1.062	1.059	1.058	1.058	1.060	1.060	1.061	1.059	0.2
8	1.284	1.289	1.283	1.300	1.297	1.292	1.302	1.296	1.296	1.296	1.299	1.301	1.302	1.295	0.5
9	1.300	1.303	1.299	1.315	1.316	1.313	1.320	1.315	1.314	1.315	1.317	1.319	1.320	1.313	0.5
10	1.373	1.377	1.370	1.389	1.389	1.387	1.394	1.388	1.388	1.388	1.391	1.393	1.394	1.386	0.5
11	1.405	1.396	1.401	1.378	1.379	1.382	1.373	1.363	1.355	1.348	1.353	1.348	1.352	0.000	0.0

表3 白鲜皮药材指纹图谱共有峰相对峰面积

Tab. 3 Relative peak area of common peaks for fingerprint of *Dictamni Cortex*

峰号	样品													平均值	RSD/%
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13		
1	0.065	0.077	0.084	0.097	0.199	0.012	0.057	0.180	0.038	0.079	0.067	0.186	0.132	0.098	57.7
2	0.141	0.132	0.060	0.157	0.065	0.039	0.048	0.225	0.022	0.234	0.265	0.249	0.293	0.149	62.2
3	0.078	0.084	0.060	0.076	0.052	0.022	0.015	0.163	0.024	0.172	0.121	0.194	0.086	0.088	63.7
4	0.042	0.103	0.101	0.083	0.041	0.083	0.036	0.170	0.064	0.124	0.109	0.181	0.125	0.097	45.6
5	0.031	0.073	0.118	0.127	0.086	0.058	0.096	0.189	0.075	0.093	0.102	0.244	0.104	0.107	49.9
6(S)	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.0
7	0.035	0.068	0.063	0.086	0.063	0.036	0.078	0.126	0.084	0.049	0.051	0.120	0.051	0.070	39.1
8	0.103	0.145	0.178	0.089	0.141	0.193	0.093	0.104	0.128	0.118	0.108	0.123	0.086	0.124	25.7
9	0.813	1.365	1.631	1.233	1.144	0.426	1.101	0.976	1.115	1.108	0.921	0.999	0.780	1.047	26.9
10	1.503	1.203	1.031	0.898	1.258	1.724	0.818	1.712	2.052	1.424	1.172	1.093	1.145	1.310	26.2
11	0.149	0.047	0.035	0.035	0.130	0.076	0.065	0.086	0.073	0.025	0.034	0.046	0.044	0.065	56.1

表4 13批白鲜皮药材相似度分析结果

Tab. 4 Evaluation of similarity on 13 batches of *Dictamni Cortex*

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13
S1	1	0.945	0.891	0.907	0.946	0.966	0.914	0.942	0.983	0.976	0.970	0.910	0.961
S2	0.945	1	0.983	0.973	0.963	0.858	0.975	0.906	0.939	0.973	0.969	0.928	0.940
S3	0.891	0.983	1	0.973	0.941	0.781	0.973	0.855	0.887	0.937	0.932	0.903	0.900
S4	0.907	0.973	0.973	1	0.948	0.809	0.976	0.874	0.890	0.945	0.949	0.921	0.929
S5	0.946	0.963	0.941	0.948	1	0.876	0.946	0.913	0.935	0.955	0.954	0.929	0.944
S6	0.966	0.858	0.781	0.809	0.876	1	0.824	0.902	0.964	0.918	0.915	0.838	0.911
S7	0.914	0.975	0.973	0.976	0.946	0.824	1	0.870	0.897	0.944	0.952	0.913	0.927
S8	0.942	0.906	0.855	0.874	0.913	0.902	0.87	1	0.935	0.943	0.934	0.914	0.921
S9	0.983	0.939	0.887	0.890	0.935	0.964	0.897	0.935	1	0.968	0.952	0.885	0.933
S10	0.976	0.973	0.937	0.945	0.955	0.918	0.944	0.943	0.968	1	0.989	0.933	0.963
S11	0.970	0.969	0.932	0.949	0.954	0.915	0.952	0.934	0.952	0.989	1	0.937	0.967
S12	0.910	0.928	0.903	0.921	0.929	0.838	0.913	0.914	0.885	0.933	0.937	1	0.936
S13	0.961	0.940	0.900	0.929	0.944	0.911	0.927	0.921	0.933	0.963	0.967	0.936	1
对照指纹图谱	0.979	0.985	0.955	0.962	0.967	0.920	0.966	0.934	0.969	0.991	0.987	0.936	0.966

### 3 讨论

3.1 本实验比较了甲醇、50% 甲醇、乙醇 3 种提取溶剂,索氏、回流、超声 3 种提取方法,结果甲醇超声提取 30 min 即可提取完全,操作简便。

3.2 本实验比较了甲醇-水系统、乙腈-水系统、乙腈-甲酸-水系统、乙腈-磷酸-水系统、乙腈-醋酸铵-水系统的洗脱效果,结果在乙腈-水洗脱条件下,主要峰分离度较好;另外还对多个不同的洗脱梯度进行了比较,确定了最佳洗脱条件。比较了 Diamonsil C<sub>18</sub>柱、Agilent Zorbax Extend-C<sub>18</sub>柱和依利特 Hypersil ODS2 柱的分离效果,结果依利特 Hypersil ODS2 色谱柱分离效果最佳。

3.3 本实验通过对不同产地 13 批白鲜皮药材指纹图谱的研究,建立了白鲜皮对照指纹图谱,共标定出 11 个共有峰。各共有峰相对保留时间 RSD 小于 1%,而相对峰面积 RSD 差异较大,最高达 63.7%,且各批白鲜皮样品与共有模式的相似度均在 0.9 以上,由此可以认为不同批次药材中主要化学成分组成相似,但相对比例有明显差异,可能因为白鲜皮生产过程中受到土壤、气候等环境因素以及采收加工过程中诸多因素的影响。白鲜皮分布广泛,要满足对其全面的质量管理,尚需进行大量样本分析和性能比较研究。

### 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2010 年版一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 102.
- [2] 中科院植物志编辑委员会. 中国植物志 43 卷第 2 册[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 91-93.
- [3] 付永霞. 白鲜皮的抑菌作用[J]. 中国现代药物应用, 2010, 4(6): 238-239.
- [4] 杨佳明, 艾丹. 白鲜皮抗炎有效部位的研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(9): 2209-2210.
- [5] 艾丹, 杨佳明. 大孔吸附树脂分离白鲜皮抗炎有效组分的实验研究[J]. 中医药信息, 2010, 27(3): 113-115.
- [6] 秦蒙, 国汉邦, 许扬. 白鲜皮水提物对 ApoE-/-小鼠动脉粥样硬化早期病变形成的抑制作用[J]. 中国实验动物学报, 2010, 18(3): 191-195.
- [7] 武海燕. 药用植物白鲜皮的化学成分及药理作用综述[J]. 内蒙古石油化工, 2007, 33(3): 50-51.
- [8] 杜程芳, 杨欣欣, 屠鹏飞. 白鲜皮的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(21): 1663-1666.
- [9] 李翔, 汤华钊, 苟小军, 等. 白鲜皮的化学成分研究[J]. 中药材, 2008, 31(12): 1816-1819.
- [10] 武子敬, 冉靛, 沈笑媛. 白鲜皮挥发油化学成分分析[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(30): 14693-14694, 14706.
- [11] 吴琴, 叶冲, 宋培浪, 等. 白鲜皮挥发油成分的 SPME-GC-MS 分析[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(1): 137-139.
- [12] 王锋, 徐宁宁. 中药白鲜皮的化学成分研究[J]. 安徽农业科学, 2005, 33(10): 1865-1866.

## 梵净山仿野生天麻高效液相指纹图谱研究

田静<sup>1</sup>, 许亚玲<sup>2</sup>, 舒娟<sup>3</sup>, 王元辉<sup>3</sup>

(1. 贵州省药品集中采购服务中心 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州省药品检验所 贵州 贵阳 550000; 3. 铜仁地区药品检验所 贵州 铜仁 554300)

摘要: 目的 建立天麻药材的指纹图谱质量分析方法。方法 采用高效液相色谱法,对所收集的 10 批天麻药材样品甲醇提取液进行了指纹图谱的测定。C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm × 200 mm, 5 μm) 流动相为 0.1% 磷酸水溶液 - 0.1% 磷酸甲醇溶液非线性梯度洗脱,体积流量为 1.0 mL/min,检测波长为 226 nm,柱温 30 °C。天麻素作对照品。结果 图谱中主要色谱峰(含 6 个共有峰)均达到了基线分离,从相似度计算结果可知,梵净山仿野生天麻的指纹图谱与野生天麻的相似度均大于 0.90。而不同产地间的天麻药材样品相似度结果差异较大。结论 采用指纹图谱的相似度计算,可以较好地区分不同产地的天麻药材。

关键词: 天麻; 指纹图谱; 高效液相色谱

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2011)09-1472-04

## HPLC fingerprint of pseudo-wild *Gastrodiae Rhizoma* in Mt. Fanjing

收稿日期: 2011-01-27

作者简介: 田静(1970—),女(土家族),副主任药师,研究方向: 药品检验和质量分析。Tel: 13985340966, E-mail: 1346779299@eg.com