

HPLC 指纹图谱与一测多评法相结合的姜炭质量控制方法探索

石海培¹, 严辉¹, 申美玉¹, 王佳丽¹, 黄胜良², 董伟², 汪国强², 包贝华^{1*}, 张丽^{1*}

(1. 南京中医药大学江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 中药资源产业化与方剂创新药物国家地方联合工程研究中心, 南京 210023;
2. 江苏融昱药业有限公司, 江苏淮安 223001)

[摘要] 目的: 建立姜炭饮片的 HPLC 指纹图谱, 并应用一测多评法同时对该饮片中姜酮, 6-姜辣素, 6-姜烯酚, 10-姜酚, 8-姜烯酚, 10-姜烯酚的含量进行测定。方法: 采用 Waters SymmetryShield™ RP18 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 以乙腈-纯水为流动相进行梯度洗脱(0~30 min, 25%~70% A; 30~50 min, 70%~90% A; 50~60 min, 90% A), 流速 1 mL·min⁻¹, 检测波长 240 nm, 柱温 30 ℃, 以姜酮, 6-姜辣素, 8-姜酚, 6-姜烯酚, 10-姜酚, 8-姜烯酚, 10-姜烯酚为指标性成分建立姜炭饮片的指纹图谱。以 6-姜辣素为参照内标, 通过相对校正因子对姜酮, 6-姜烯酚, 10-姜酚, 8-姜烯酚, 10-姜烯酚进行含量测定, 检测波长选择 280 nm 和 220 nm。结果: 建立了姜炭饮片 HPLC 指纹图谱, 标定了 10 个共有峰, 对 7 个共有峰进行了化学成分确认, 分别为姜酮, 6-姜辣素, 8-姜酚, 6-姜烯酚, 10-姜酚, 8-姜烯酚, 10-姜烯酚。对姜炭中 6 个成分用一测多评法进行了测定, 计算值与外标法实测值无明显差异。建议姜炭的质控指标为以干燥品计, 姜酮(C₁₁H₁₄O₃)不得少于 0.020%, 6-姜辣素(C₁₇H₂₆O₄)不得少于 0.050%, 6-姜烯酚(C₁₇H₂₄O₃)不得少于 0.120%, 10-姜酚(C₂₁H₃₄O₄)不得少于 0.080%, 8-姜烯酚(C₁₉H₂₈O₃)不得少于 0.030%, 10-姜烯酚(C₂₁H₃₂O₃)不得少于 0.050%。结论: 所建立的方法准确、可行, 为姜炭饮片的质量控制提供了简单有效的评价方法。

[关键词] 姜炭; 饮片; 高效液相色谱法; 指纹图谱; 一测多评法; 相对校正因子; 质量控制

[中图分类号] R22; R28; O657.7; C37; R943.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2020)05-0095-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20192249

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20190801.1419.007.html>

[网络出版时间] 2019-08-01 14:32

Exploration of Combinational Quality Control Method of Carbonized Ginger Based on HPLC Fingerprint and QAMS

SHI Hai-pei¹, YAN Hui¹, SHEN Mei-yu¹, WANG Jia-li¹, HUANG Sheng-liang², DONG Wei²,
WANG Guo-qiang², BAO Bei-hua^{1*}, ZHANG Li^{1*}

(1. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization, National and Local Collaborative Engineering Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization and Formulae Innovative Medicine, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China;
2. Jiangsu Rongyu Pharmaceutical Co. Ltd., Huaian 223001, China)

[Abstract] **Objective:** To establish the HPLC fingerprint of carbonized ginger and to determine the contents of zingerone, 6-gingerol, 6-shogaol, 10-gingerol, 8-shogaol and 10-shogaol with quantitative analysis of multi-components by single marker (QAMS). **Method:** The fingerprint of carbonized ginger was established by

[收稿日期] 20190603(015)

[基金项目] 国家中药标准化项目(ZYBZH-C-JS-34);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX18_0453);南京中医药大学大学生创新训练计划项目(201710315139)

[第一作者] 石海培, 在读硕士, 从事中药炮制与质量控制研究, E-mail: 1161059084@qq.com

[通信作者] *包贝华, 副教授, 从事中药炮制与质量控制研究, Tel: 025-85811519, E-mail: baobh@njucm.edu.cn;

*张丽, 教授, 博士生导师, 从事中药炮制与质量控制研究, Tel: 025-85811519, E-mail: zhangli@njucm.edu.cn

HPLC. All samples were analyzed by Waters SymmetryShield™ RP18 column (4.6 mm × 250 mm, 5 μm) with gradient elution by acetonitrile (A) -water (B) (0-30 min, 25% -70% A; 30-50 min, 70% -90% A; 50-60 min, 90% A), the flow rate was 1.0 mL·min⁻¹, the detection wavelength was set at 240 nm and the column temperature was 30 °C. Zingerone, 6-gingerol, 8-gingerol, 6-shogaol, 10-gingerol, 8-shogaol and 10-shogaol was chosen as marker ingredients to establish HPLC fingerprint of carbonized ginger decoction pieces. Taking 6-gingerol as internal reference standard, the contents of zingerone, 6-shogaol, 10-gingerol, 8-shogaol and 10-shogaol were determined at the detection wavelength of 220 nm and 280 nm according to the relative correction factor. **Result:** The HPLC fingerprint of carbonized ginger was obtained and 10 common peaks were designated, and 7 of them were identified as zingerone, 6-gingerol, 8-gingerol, 6-shogaol, 10-gingerol, 8-shogaol and 10-shogaol, respectively. And there were no significant differences between the quantitative results of external standard method and QAMS. It is suggested that the content limits of carbonized ginger should be not less than 0.020% of zingerone (C₁₁H₁₄O₃), 0.050% of 6-gingerol (C₁₇H₂₆O₄), 0.120% of 6-shogaol (C₁₇H₂₄O₃), 0.080% of 10-gingerol (C₂₁H₃₄O₄), 0.030% of 8-shogaol (C₁₉H₂₈O₃) and 0.050% of 10-shogaol (C₂₁H₃₂O₃) calculated with reference to the dried products, respectively. **Conclusion:** The developed method is accurate and feasible, which can provide a simple and effective method for the quality control of carbonized ginger.

[**Key words**] carbonized ginger; decoction pieces; high performance liquid chromatography; fingerprint; quantitative analysis of multi-components by single marker; relative correction factor; quality control

干姜为姜科植物姜的干燥根茎^[1]。姜炭为干姜炒炭后的炮制品,味苦而涩,长于温经止血,用于各种虚寒性出血^[2]。姜炭饮片涉及炒炭炮制工艺,虽有相关的炮制规范进行指导,但是缺乏具体的工艺参数来控制质量,导致姜炭炮制品的内在质量差异较大。2015年版《中国药典》所载姜炭质量标准多沿用药材标准,选择单一成分6-姜辣素为质控指标对其进行质量评价,但姜炭炮制过程中涉及姜酚类、姜烯酚类等成分的转化,仅以6-姜辣素无法全面反映饮片总体特征及内在质量,需多成分、多指标进行综合考虑。中药指纹图谱能够反映中药的完整面貌,近年来常被用于中药质量评价方面^[3-4]。已有研究中姜炭质量控制主要有两类:①反应姜炭饮片整体特征的指纹图谱方法^[5-6],②对姜炭饮片中部分指标性成分的含量测定^[7-8]。但多指标成分的含量测定,对照品的需求较高,一测多评法(QAMS)的应用可在一定程度上解决对照品制备难、价格高等问题^[9]。本实验在建立了姜炭 HPLC 指纹图谱的基础上,通过对照品比对、相似度分析对收集的多批次饮片进行研究,同时结合 QAMS 技术对 6 种化学成分进行含量测定,完善并提高姜炭的质量标准,为全面控制该饮片的质量提供实验依据。

1 材料

e2695 型高效液相色谱仪和 2998 型二极管阵列(PDA)紫外检测器(美国 Waters 公司),BP211D 型电子天平[赛多利斯科学仪器(北京)有限公司],

D3024 型台式高速微量离心机(美国 Scilogex 公司),XFB-200 型高速中药粉碎机(吉首市中诚制药机械厂),Milli-Q 型超纯水系统(美国 Millipore 公司)。

姜酮,6-姜辣素,8-姜酚,6-姜烯酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚对照品(南京金益柏生物科技有限公司,批号分别为 JBZ180323-032, JBZ-180110-027, JBZ180209-028, JBZ180208-30, JBZ171129-03, JBZ180108-044,纯度均≥98%),10-姜酚对照品(上海源叶生物科技有限公司,批号 P2DN6F6295,纯度≥98%),水为超纯水,乙腈、甲醇为色谱纯,其他试剂均为分析纯。姜炭饮片的产地分别为四川成都(编号 S1),山东济宁(编号 S2),河北安国(编号 S3),云南罗平(编号 S4~S8)以及购自安徽亳州(编号 S9~S11),所有样品经南京中医药大学严辉副教授鉴定,均为姜科植物姜 *Zingiber officinale* 的根茎的炮制加工品。

2 方法与结果

2.1 HPLC 指纹图谱的建立

2.1.1 色谱条件 Waters SymmetryShield™ RP18 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm),柱温 30 °C,流速 1 mL·min⁻¹,进样量 20 μL,检测波长 240 nm,流动相乙腈(A)-水(B)梯度洗脱(0~30 min, 25%~70% A; 30~50 min, 70%~90% A; 50~60 min, 90% A)。

2.1.2 对照品溶液的制备 精密称取姜酮,6-姜辣

素,8-姜酚,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚对照品适量,加甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀,配制质量浓度分别为 56.213,99.519,3.132,122.304,126.851,58.604,60.897 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合对照品溶液,经 0.45 μm 微孔滤膜滤过,取续滤液,即得。

2.1.3 供试品溶液的制备 精密称取样品粉末(过三号筛)约 0.5 g,置 50 mL 具塞锥形瓶中,精密加入 75% 甲醇 20 mL,称定质量,超声处理 40 min (功率 500 W,频率 40 kHz),取出,放冷,再称定质量,用 75% 甲醇补足减失的质量,上清液过 0.45 μm 微孔滤膜,取续滤液,即得。

2.1.4 方法学考察 取编号 S7 的姜炭饮片所制备的供试品溶液适量,按 2.1.1 项下色谱条件连续进样 6 次,记录各共有峰的保留时间和峰面积。以 6-姜烯酚为参比峰,计算各共有峰相对保留时间和相对峰面积的 RSD 分别为 $<0.3\%$ 和 $<2.2\%$,说明仪器精密度高。取编号为 S7 的姜炭饮片所制备的供试品溶液,分别于制备后 0,4,8,12,16,24 h 按 2.1.1 项下色谱条件测定。以 6-姜烯酚为参比峰,结果各共有峰相对保留时间和相对峰面积的 RSD 分别为 $<0.3\%$ 和 $<3.4\%$,说明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。取编号为 S7 的姜炭饮片,按 2.1.3 项下方法制备供试品溶液 6 份,按 2.1.1 项下色谱条件测定,以 6-姜烯酚为参比峰,计算各共有峰相对保留时间和相对峰面积的 RSD 分别为 $<0.1\%$ 和 $<2.1\%$,说明该方法重复性良好。

2.1.5 姜炭饮片指纹图谱的建立 根据所得色谱数据,导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”(2004A 版)软件,绘制姜炭饮片的叠加图谱,见图 1。该饮片指纹图谱的共有模式见图 2。根据对照品比对,共指认出了 7 个共有峰,见图 3。

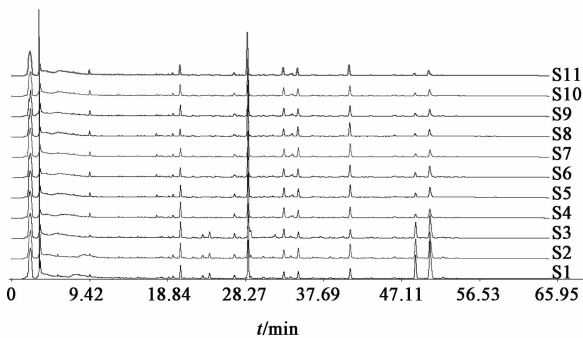


图 1 不同批次姜炭饮片的 HPLC 叠加指纹谱
Fig.1 HPLC fingerprint of different batches of carbonized ginger

2.1.6 相似度评价 以姜炭共有模式作为对照指纹图谱,对 11 批样品进行相似度评价,结果样品

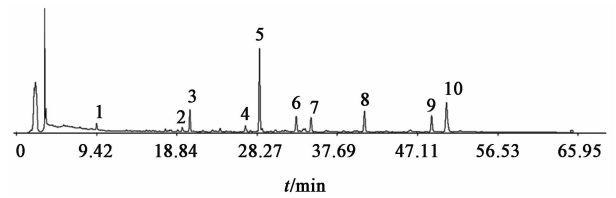
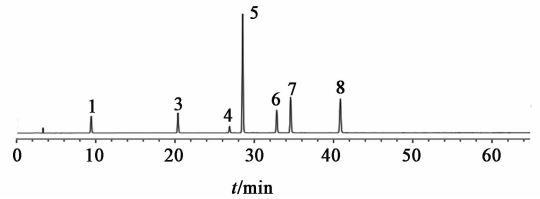


图 2 姜炭饮片的 HPLC 指纹谱共有模式
Fig.2 HPLC reference fingerprint of carbonized ginger



1. 姜酮;3. 6-姜辣素;4. 8-姜酚;5. 6-姜烯酚;6. 10-姜酚;7. 8-姜烯酚;8. 10-姜烯酚
图 3 混合对照品的 HPLC 指纹谱
Fig.3 HPLC fingerprint of mixed reference solution

S1 ~ S11 的相似度分别为 0.916, 0.952, 0.921, 0.974, 0.973, 0.954, 0.975, 0.972, 0.980, 0.964, 0.960,表明各来源姜炭饮片的相似度良好。

2.2 一测多评法测定姜炭饮片中 6 种化学成分含量

2.2.1 色谱条件 检测波长选择 280 nm(姜酮,6-姜辣素)和 220 nm(6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚),其他条件同 2.1.1 项。混合对照品及样品的 HPLC 图谱见图 4。



A. 混合对照品;B. 供试品;1. 姜酮;2. 6-姜辣素;3. 6-姜烯酚;4. 10-姜酚;5. 8-姜烯酚;6. 10-姜烯酚
图 4 姜炭饮片的 HPLC
Fig.4 HPLC chromatograms of carbonized ginger

2.2.2 线性关系考察 精密称取姜酮,6-姜辣素,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚对照品

适量,加甲醇溶解并稀释至刻度,摇匀,配制成质量浓度分别为 56.213, 99.519, 122.304, 126.851, 58.604, 60.897 mg·L⁻¹ 的混合对照品溶液,加甲醇稀释,得系列质量浓度的混合对照品溶液,按 2.2.1 项下色谱条件测定,以各对照品的峰面积为纵坐标,质量浓度为横坐标,进行线性关系考察,结果见表 1。

表 1 姜炭中 6 个指标成分的线性关系考察
Table 1 Investigation of linear relationship of 6 index components in carbonized ginger

成分	回归方程	r	线性范围/mg·L ⁻¹
姜酮	Y = 17 916X + 14 185	0.999 7	3.513 ~ 56.213
6-姜辣素	Y = 10 863X + 14 949	0.999 7	6.220 ~ 99.519
6-姜烯酚	Y = 88 260X + 167 457	0.999 6	7.644 ~ 122.304
10-姜酚	Y = 22 943X + 44 003	0.999 7	7.928 ~ 126.851
8-姜烯酚	Y = 63 385X + 50 087	0.999 7	3.663 ~ 58.604
10-姜烯酚	Y = 67 067X + 55 621	0.999 6	3.806 ~ 60.897

2.2.3 精密度试验 取同一混合对照品溶液,按 2.2.1 项下色谱条件连续进样 6 次,记录各成分峰面积,计算姜酮,6-姜辣素,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚峰面积的 RSD 均 < 0.2%,表明仪器精密度良好。

2.2.4 稳定性试验 取同一供试品溶液(编号 S8),分别于制备后 0,4,8,12,16,24 h 按 2.2.1 项下色谱条件测定,计算姜酮,6-姜辣素,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚峰面积的 RSD 均 < 1.2%,表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好。

2.2.5 重复性试验 精密称取同一样品粉末 6 份(编号 S8),按 2.1.3 项下方法制备供试品溶液,按 2.2.1 项下色谱条件测定,计算姜酮,6-姜辣素,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚的平均质量分数分别为 0.061%, 0.151%, 0.232%, 0.132%, 0.063%, 0.101%, RSD 均 < 2.0%,表明该方法的重复性良好。

2.2.6 加样回收率试验 精密称定已知各指标成分含量的样品粉末 6 份(编号 S8),分别加入与已知成分含量相同的对照品,按 2.1.3 项下方法制备供试品溶液,按 2.2.1 项下色谱条件测定,结果姜酮,6-姜辣素,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚的平均加样回收率分别为 101.85%, 103.55%, 101.72%, 94.12%, 101.10%, 89.34%, RSD 依次为 0.3%, 2.2%, 0.6%, 1.3%, 2.1% 和 1.3%,表明该方法准确性良好。

2.3 相对校正因子的建立

2.3.1 相对校正因子的计算 取 2.2.2 项下系列混合对照品溶液,按 2.2.1 项下色谱条件测定,记录各成分峰面积。采用多点校正法计算各成分相对校正因子,以各成分多个质量浓度点计算所得相对校正因子平均值作为含量计算用相对校正因子。以 6-姜辣素为内参物(S),相对校正因子按公式 $f_{s/i} = f_s/f_i = (A_s/C_s)/(A_i/C_i)$ (式中 A_s 为内参物的峰面积, C_s 为内参物的质量浓度, A_i 为所测成分的峰面积, C_i 为所测成分的质量浓度) 计算,结果姜酮,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚相对校正因子平均值分别为 0.605, 0.122, 0.470, 0.172, 0.162, RSD 依次为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.5% 和 0.4%。

2.3.2 柱温对相对校正因子的影响 采用 Waters SymmetryShield™ RP18 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 和 Waters e2695 型高效液相色谱仪,考察不同柱温(28,30,32 °C)对相对校正因子的影响,结果姜酮,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚的相对校正因子平均值分别为 0.609, 0.127, 0.479, 0.175, 0.165, RSD 依次为 0.5%, 0.8%, 0.3%, 0.4% 和 0.4%,说明柱温对相对校正因子无明显影响。

2.3.3 流速对相对校正因子的影响 采用 Waters SymmetryShield™ RP18 色谱柱(4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 和 Waters e2695 型高效液相色谱仪,考察不同流速(0.9, 1.0, 1.1 mL·min⁻¹)对相对校正因子的影响,结果姜酮,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚的相对校正因子平均值分别为 0.606, 0.126, 0.480, 0.175, 0.164, RSD 依次为 0.3%, 0.6%, 0.3%, 0.2% 和 0.3%,说明流速对相对校正因子无明显影响。

2.3.4 仪器及色谱柱对相对校正因子的影响 考察了 Waters e2695 型和 Agilent 1260 型高效液相色谱系统,以及 Waters SymmetryShield™ RP18, Agilent HC-C₁₈(2), Hedra ODS-2 C₁₈(4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 3 种色谱柱对相对校正因子的影响,结果姜酮,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚的相对校正因子平均值分别为 0.610, 0.127, 0.474, 0.179, 0.168, RSD 依次为 0.9%, 3.3%, 1.9%, 4.1% 和 5.5%,表明相对校正因子在不同高效液相色谱仪及色谱柱下的耐用性良好。

2.3.5 待测成分色谱峰的定位 采用 Waters SymmetryShield™ RP18, Agilent HC-C₁₈(2), Hedra ODS-2 C₁₈(4.6 mm × 250 mm, 5 μm) 3 种色谱柱

分别测定姜酮,6-姜辣素,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚在 Waters e2695 型和 Agilent 1260 型 2 种高效液相色谱系统上的保留时间,计算姜酮,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚相对于 6-姜辣素的相对保留时间平均值分别为 0.459,1.424,1.668,1.764,2.128,RSD 分别为 2.1%,0.9%,2.1%,2.3%和 3.7%。表明在不同液相色谱仪器及色谱柱中,姜酮,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚的相对保留时间耐用性较好。

2.3.6 相对校正因子的确定 根据上述试验数据结果,最终确定姜酮,6-姜烯酚,10-姜酚,8-姜烯酚,10-姜烯酚对于 6-姜辣素的相对校正因子分别为 0.605,0.122,0.470,0.172,0.162。

2.4 一测多评法与外标法测定结果的比较 按 2.1.3 项下方法制备供试品溶液,按 2.2.1 项下色谱条件测定,计算各待测成分的含量,见表 2。利用

t 检验对 2 种方法所测结果进行验证,结果表明一测多评法与外标法测得含量无显著差异,建立的一测多评法准确性良好。由表 2 可知,仅以 6-姜辣素含量限度要求来看,收集的 11 批样品均合格。但研究表明姜酚类成分在炒制过程中转化为姜烯酚、姜酮等物质^[10-12],即 6-姜辣素含量在炒炭过程中逐渐降低,仅以 6-姜辣素单一指标进行饮片的质量评价可能会造成含量合格但炒炭不及的现象。基于此,本研究增加了姜酮,6-姜烯酚,8-姜烯酚,10-姜酚,10-姜烯酚的含量检测,拟提出姜炭的质控指标为以干燥品计,姜酮(C₁₁H₁₄O₃)不得少于 0.020%,6-姜辣素(C₁₇H₂₆O₄)不得少于 0.050%,6-姜烯酚(C₁₇H₂₄O₃)不得少于 0.120%,10-姜酚(C₂₁H₃₄O₄)不得少于 0.080%,8-姜烯酚(C₁₉H₂₈O₃)不得少于 0.030%,10-姜烯酚(C₂₁H₃₂O₃)不得少于 0.050%。

表 2 不同批次姜炭样品中 6 个成分的含量测定

Table 2 Determination of six components in carbonized ginger samples

编号	6-姜辣素		姜酮		6-姜烯酚		10-姜酚		8-姜烯酚		10-姜烯酚	
	ESM	ESM	QAMS	ESM	QAMS	ESM	QAMS	ESM	QAMS	ESM	QAMS	
S1	0.299	0.031	0.034	0.175	0.179	0.158	0.162	0.051	0.054	0.084	0.086	
S2	0.354	0.058	0.060	0.254	0.256	0.194	0.197	0.075	0.077	0.119	0.121	
S3	0.357	0.032	0.035	0.132	0.136	0.217	0.220	0.040	0.042	0.069	0.071	
S4	0.350	0.053	0.055	0.209	0.212	0.217	0.220	0.052	0.055	0.085	0.087	
S5	0.256	0.053	0.055	0.223	0.224	0.185	0.188	0.059	0.061	0.096	0.097	
S6	0.210	0.062	0.064	0.219	0.219	0.162	0.164	0.059	0.061	0.097	0.098	
S7	0.182	0.059	0.060	0.231	0.230	0.145	0.147	0.063	0.064	0.104	0.104	
S8	0.151	0.063	0.063	0.235	0.233	0.130	0.132	0.064	0.065	0.106	0.105	
S9	0.246	0.064	0.066	0.203	0.205	0.155	0.159	0.053	0.055	0.085	0.086	
S10	0.274	0.064	0.066	0.206	0.208	0.167	0.170	0.053	0.055	0.085	0.087	
S11	0.247	0.066	0.068	0.205	0.207	0.160	0.163	0.055	0.057	0.089	0.090	

注:ESM. 外标法;QAMS. 一测多评法。

3 讨论

本实验基于指纹图谱与一测多评法相结合的方法建立了姜炭饮片质量标准新模式,提升了其质量标准,可为新生化颗粒生产所需优质姜炭饮片的质量标准建立提供参考。预试验对姜炭样品溶液的提取条件(提取溶剂、超声时间、料液比)进行了优化,最终选择 75% 甲醇为提取溶剂,超声处理 40 min 制备供试品溶液;分别考察甲醇-水、乙腈-水 2 种流动相系统,结果发现两者分离效果相当,但甲醇-水系统分析时间过长,故选用乙腈-水流动相系统。同时

对姜炭样品提取液进行全波长扫描,比较波长 220,240,280 nm 处的色谱图,发现 240 nm 处各色谱峰高比例适宜、峰数目较多,故选取 240 nm 为指纹图谱检测波长,并以姜酮,6-姜辣素,8-姜酚等指标成分建立姜炭饮片的 HPLC 指纹图谱。指标成分含量测定时,结合测定方法的准确度和灵敏度考虑,选取各成分最大吸收波长为检测波长。因为 8-姜酚含量较低,较难达到基线分离,故未对 8-姜酚进行定量分析。最终以 6-姜辣素为参比,建立了姜炭饮片中 6 个成分含量测定的一测多评法,初步拟定

了这 6 个成分的含量限度,可为完善和提高姜炭饮片的质量控制体系提供参考。

与已有研究相比,本研究将指纹图谱和一测多评法相结合,更加全面、合理地对姜炭饮片进行质量评价,提出优质姜炭饮片限量标准。但目前实验收集的姜炭饮片样品仅 11 批,相对较少,后续实验需进一步增加不同产地来源且具有代表性的样本,不断验证并修正姜炭饮片标准指纹图谱及拟定的质控限度。同时,对于指纹图谱中标定的 10 个共有峰仅以对照品指认出了其中 7 个成分,后续会借助液质联用等技术对所有成分进行确认,并考察这些指标成分和姜炭止血功效的谱效关系。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:14-15.

[2] 李玲玲,崔璨,王政,等. 姜的制用源流[J]. 中医学报,2018,33(8):1480-1485.

[3] 李潮,于欢,温柔,等. 江西不同产区车前子药材的 HPLC 指纹图谱及其多成分化学模式识别分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(15):161-167.

[4] 杨园珍,王雅琪,胡恋琪,等. 不同产地葛根与粉葛的 HPLC 指纹图谱及其多成分化学模式识别分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2019,25(4):162-166.

[5] 龙全江,李文涛,张颖,等. 不同加工法制得的干姜片及炮制品高效液相色谱指纹图谱比较研究[J]. 甘肃中医药大学学报,2019,36(2):23-27.

[6] 韩燕全,洪燕,夏伦祝,等. 姜炭超高效液相色谱指纹图谱研究[J]. 安徽中医药大学学报,2016,35(1):86-89.

[7] 李文涛,龙全江,王晓阁,等. 高效液相色谱法测定不同加工方法对干姜片及其炮制品中 3 种姜酚含量的影响[J]. 甘肃中医药大学学报,2017,34(5):18-22.

[8] 杨小露,孟江,陈求芳,等. 基于主成分和相关性分析的姜炭质量控制标准的研究[J]. 广州中医药大学学报,2017,34(3):413-417.

[9] 王宏伟,申玉华,姜英子. 一测多评(一标多测)质量评价模式在中药分析领域中的应用[J]. 智慧健康,2019,5(8):13-14,27.

[10] KO M J, NAM H H, CHUNG M S. Conversion of 6-gingerol to 6-shogaol in ginger (*Zingiber officinale*) pulp and peel during subcritical water extraction [J]. Food Chem, 2019, 270: 149-155.

[11] GHASEMZADEH A, JAAFAR H Z E, BAGHDADI A, et al. Formation of 6-, 8- and 10-shogaol in ginger through application of different drying methods; altered antioxidant and antimicrobial activity [J]. Molecules, 2018, 23(7): E1646.

[12] JUNG M Y, LEE M K, PARK H J, et al. Heat-induced conversion of gingerols to shogaols in ginger as affected by heat type (dry or moist heat), sample type (fresh or dried), temperature and time [J]. Food Sci Biotechnol, 2018, 27(3): 687-693.

[责任编辑 刘德文]