

# 不同果形栀子鲜品不同极性部位 HPLC 指纹图谱

梁献葵<sup>1</sup>, 王艳慧<sup>2</sup>, 雷敬卫<sup>1\*</sup>, 龚海燕<sup>1</sup>, 唐维维<sup>1</sup>, 谢彩侠<sup>1</sup>

(1. 河南中医药大学, 郑州 450046; 2. 仲景宛西制药股份有限公司, 郑州 450046)

**[摘要]** **目的:** 研究并比较不同果形栀子鲜品不同极性部位(石油醚部位、三氯甲烷部位、乙酸乙酯部位、正丁醇部位、水部位)指纹图谱, 深入了解其化学成分含量差异及分布情况。**方法:** 将栀子用水回流提取, 得水提取物, 取水提取物 0.1 g, 用水 50 mL 溶解后, 依次用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取, 得到各萃取相及萃取后的水相, 浓缩至浸膏。建立 HPLC 指纹图谱, 并采用相似度评价系统软件进行数据分析。**结果:** 不同产地栀子水提取物三氯甲烷部位指纹图谱可以将福建、河南、江西产栀子分开。福建栀子水提取物与河南、江西的区别主要体现在石油醚部位, 且其脂溶性成分比河南、江西栀子多; 河南栀子水提取物与福建、江西栀子的区别主要体现在乙酸乙酯部位, 且其环烯醚萜苷类成分含量明显高于福建、江西栀子。江西栀子水提取物与河南、福建栀子的差异主要体现在正丁醇部位, 其无有机酸类峰 C1。六、七棱栀子: 栀子水提取物的三氯甲烷部位指纹图谱可以将福建与河南的六、七棱栀子区分开, 且七棱栀子各成分含量均大于六棱; 栀子水提取物的石油醚和乙酸乙酯部位指纹图谱均可以将江西六、七棱栀子区分开。河南六棱栀子 Z3 峰明显高于七棱; 江西七棱栀子水提取物三氯甲烷、乙酸乙酯部位各成分含量大于六棱。**结论:** 福建、河南、江西栀子化学成分含量及种类存在显著差异; 六、七棱栀子图谱差异主要体现在峰高。

**[关键词]** 栀子; 果形; 鲜品; 极性部位; 指纹图谱; 高效液相色谱

**[中图分类号]** R284.1; R289; R22; R2-031 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)02-0186-10

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20182317

**[网络出版地址]** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20180914.1052.001.html>

**[网络出版时间]** 2018-9-15 9:29

## HPLC Fingerprint of Different Polarity Fractions of Gardeniae Fructus with Different Fruit Shapes

LIANG Xian-kui<sup>1</sup>, WANG Yan-hui<sup>2</sup>, LEI Jing-wei<sup>1\*</sup>, GONG Hai-yan<sup>1</sup>, TANG Wei-wei<sup>1</sup>, XIE Cai-xia<sup>1</sup>

(1. Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China;

2. Zhongjing Wanxi Pharmaceutical Co. Ltd., Zhengzhou 450046, China)

**[Abstract]** **Objective:** To investigate and compare the fingerprints of different polarity fractions (petroleum ether, chloroform, ethyl acetate, *n*-butanol, water) of fresh Gardeniae Fructus with different fruit shapes, and further understand the content difference and distribution of its chemical composition. **Method:** Gardeniae Fructus was reflux extracted by water in order to obtain the water extract; water extract 0.1 g and dissolved with 50 mL water, then it was extracted by petroleum ether, chloroform, ethyl acetate and *n*-butanol in turn in order to obtain the different extraction phases and the water phase. Each phase was condensed to extractum. Finally, the samples were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) fingerprints and the similarity evaluation software was used for data analysis. **Result:** Fingerprint of chloroform fraction of water extract in gardenia from different habitats can be used to distinguish Gardeniae Fructus from Fujian, Henan and Jiangxi. The differences between the water extract of Gardeniae Fructus from Fujian and those of Henan and Jiangxi were mainly manifested in the petroleum ether fraction, and the fat-soluble components of Gardeniae Fructus were more

**[收稿日期]** 20180408(005)

**[基金项目]** 河南省中药材开发工程技术研究中心项目(142102313109); 河南省科技攻关项目(162102310448)

**[第一作者]** 梁献葵, 在读硕士, 从事中药质量分析研究, E-mail: 646909449@qq.com

**[通信作者]** \*雷敬卫, 博士, 硕士生导师, 从事中药质量分析研究, Tel: 0371-656955281, E-mail: yjs2017tg@126.com

than those of Henan and Jiangxi. The differences between the water extract of *Gardeniae Fructus* from Henan and those of Fujian and Jiangxi were mainly manifested in the ethyl acetate fraction, and the content of iridoid glycosides was significantly higher than that in Fujian and Henan. The differences between the water extract of gardenia from Jiangxi and those of Fujian and Henan were mainly manifested in the *n*-butanol fraction, organic acid peak C1 not detected. The fingerprint of chloroform fraction of water extract in *Gardeniae Fructus* can be used to distinguish *Gardeniae Fructus* of six ribs and *Gardeniae Fructus* of seven ribs from Fujian and Henan, and the contents of all components of *Gardeniae Fructus* of seven ribs were more than those in *Gardeniae Fructus* of six ribs. The fingerprint of petroleum ether fraction of water extract in *Gardeniae Fructus* can be used to distinguish *Gardeniae Fructus* of six ribs and *Gardeniae Fructus* of seven ribs from Jiangxi. The Z3 peak of *Gardeniae Fructus* of six ribs from Henan was obviously higher than that of *Gardeniae Fructus* of seven ribs. The contents of all components on chloroform and ethyl acetate fractions of water extract in *Gardeniae Fructus* of seven ribs were significantly higher than those of *Gardeniae Fructus* of six ribs. **Conclusion:** There are significant differences on chemical constituents and content among *Gardeniae Fructus* from Fujian, Henan and Jiangxi. The main difference of fingerprint between *Gardeniae Fructus* of six ribs and *Gardeniae Fructus* of seven ribs is the peak height.

[**Key words**] *Gardeniae Fructus*; fruit shape; fresh fruit; polarity fractions; fingerprint; HPLC

梔子是茜草科植物梔子的干燥成熟果实<sup>[1]</sup>,其水提部位是梔子的主要药用部位<sup>[2]</sup>。梔子主要含有环烯醚萜类、色素、胆碱等活性成分<sup>[3-5]</sup>。环烯醚萜类具有抗炎、利胆等作用<sup>[6]</sup>,西红花苷具有祛黄、利胆及降血脂作用<sup>[7]</sup>。临床主要用于热病心烦、黄疸尿赤、血淋涩痛等<sup>[8]</sup>。

2015 年版《中国药典》梔子药材项下仅以梔子苷的含量作为含量测定控制指标<sup>[9]</sup>,难以反映梔子药材的整体质量。而指纹图谱具有整体性特点,能较全面反映中药品质,现已成为中药质量评价和控制研究的热点之一<sup>[10]</sup>。近年来,国内外有诸多与梔子指纹图谱相关的研究,但样品处理方法多采用甲醇超声<sup>[10-15]</sup>、水回流<sup>[16]</sup>等提取,其处理方法单一,指纹图谱信息不够全面。目前,对不同果形梔子不同极性部位指纹图谱相关的研究报道较少,本实验建立了不同果形梔子水提物不同极性部位的指纹图谱,对梔子复杂成分展开研究,为合理应用该药用植物资源提供依据。

## 1 材料

2695 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);ME204E 型 1/1 万电子天平,AB135-S 型 1/10 万电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);HQ-700DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。梔子苷、西红花苷 I 对照品(上海源叶生物科技有限公司,批号 B21661, B21337,纯度均 $\geq 98\%$ );甲醇(色谱纯,美国 Tedia 公司);石油醚、乙酸乙酯、三氯甲烷、正丁醇均为分析纯试剂;蒸馏水(自制);娃哈哈纯净水。本实验所用梔子样品分别采于福建、江

西和河南 3 个产地,于 2016 年 10 月至 11 月采集,经河南中医药大学陈随清教授鉴定为茜草科植物梔子 *Gardenia jasminoides* 的成熟果实。福建六棱梔子鲜品、河南六棱梔子鲜品、江西六棱梔子鲜品、福建七棱梔子鲜品、河南七棱梔子鲜品、江西七棱梔子鲜品各 15 批。

## 2 方法与结果

**2.1 水提取物的制备**<sup>[17]</sup> 精密称取梔子鲜品 25 g,剪碎,每次加入药材量 10 倍的蒸馏水进行回流,回流提取 2 次,每次回流 2 h,过滤,合并滤液,滤液在 60 ℃ 下减压浓缩至浸膏,浸膏冷冻干燥成粉末,即得水提物。

**2.2 对照品溶液的配制** 精密称取梔子苷和西红花苷 I 对照品适量,用甲醇溶解并定容,制得梔子苷和及西红花苷 I 质量浓度分别为 0.189, 0.205 g·L<sup>-1</sup>的对照品溶液。

**2.3 供试品溶液的配制** 精密称取水提取物 0.1 g,用水 50 mL 溶解后,溶解液依次用石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、水饱和和正丁醇进行萃取(萃取比例 1:1),每个部位萃取 3 次,得到各部位萃取相及萃取后的水相,挥干溶剂,石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、水饱和和正丁醇各部位萃取相用甲醇依次定容至 1, 2, 5, 10 mL 量瓶中,萃取后的蒸馏水相用水定容至 10 mL 量瓶中,经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,即得。

## 2.4 色谱条件

**2.4.1 石油醚部位色谱条件** Diamonsil C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm × 200 mm, 5 μm)。进样量 20 μL。以甲醇(A)和水(B)为流动相,梯度洗脱(0 ~ 10 min,

60% ~ 70% A; 10 ~ 20 min, 70% ~ 80% A; 20 ~ 30 min, 80% ~ 90% A; 30 ~ 50 min, 90% A; 50 ~ 60 min, 90% ~ 100% A; 60 ~ 90 min, 100% A)。检测波长 0 ~ 22 min, 325 nm; 22 ~ 90 min, 282 nm。流速 1 mL·min<sup>-1</sup>; 柱温 30 ℃。

**2.4.2 三氯甲烷部位色谱条件** Diamonsil C<sub>18</sub> 色谱柱 (4.6 mm × 200 mm, 5 μm); 进样量 20 μL; 以甲醇 (A) 和水 (B) 为流动相, 梯度洗脱 (0 ~ 5 min, 30% ~ 32% A; 5 ~ 10 min, 32% ~ 33% A; 10 ~ 20 min, 33% ~ 45% A; 20 ~ 30 min, 45% ~ 52% A; 30 ~ 50 min, 52% ~ 60% A); 检测波长 0 ~ 4 min, 254 nm; 4 ~ 50 min, 347 nm。流速 1 mL·min<sup>-1</sup>; 柱温 30 ℃。

**2.4.3 乙酸乙酯部位色谱条件** Diamonsil C<sub>18</sub> 色谱柱 (4.6 mm × 200 mm, 5 μm)。进样量 20 μL。以甲醇 (A) 和水 (B) 为流动相, 梯度洗脱 (0 ~ 5 min, 10% A; 5 ~ 10 min, 10% ~ 25% A; 10 ~ 20 min, 25% ~ 32% A; 20 ~ 25 min, 32% ~ 33% A; 25 ~ 30 min, 33% ~ 45% A; 30 ~ 35 min, 45% ~ 52% A; 35 ~ 40 min, 52% A; 40 ~ 45 min, 52% ~ 80% A; 45 ~ 50 min, 80% A; 50 ~ 55 min, 80% ~ 90% A; 55 ~ 60 min, 90% A; 60 ~ 65 min, 90% ~ 100% A; 65 ~ 75 min, 100% A)。检测波长 0 ~ 35 min, 238 nm; 35 ~ 40 min, 312 nm; 40 ~ 75 min, 275 nm。流速 1 mL·min<sup>-1</sup>; 柱温 30 ℃。

**2.4.4 正丁醇部位色谱条件** Diamonsil C<sub>18</sub> 色谱柱 (4.6 mm × 200 mm, 5 μm)。进样量 20 μL。以甲醇 (A) 和水 (B) 为流动相, 梯度洗脱 (0 ~ 10 min, 10% ~ 25% A; 10 ~ 25 min, 25% ~ 36% A; 25 ~ 29 min, 36% ~ 52% A; 29 ~ 35 min, 52% ~ 53% A; 35 ~ 40 min, 53% ~ 54% A; 40 ~ 45 min, 54% ~ 70% A; 45 ~ 55 min, 70% ~ 100% A; 55 ~ 60 min, 100% A)。检测波长 0 ~ 27 min, 238 nm; 27 ~ 35 min, 315 nm; 35 ~ 60 min, 440 nm。流速 1 mL·min<sup>-1</sup>; 柱温 30 ℃。

**2.4.5 水部位色谱条件** 采用 Diamonsil C<sub>18</sub> 色谱柱 (4.6 mm × 200 mm, 5 μm)。进样量 10 μL。以甲醇 (A) 和水 (B) 为流动相, 梯度洗脱 (0 ~ 10 min, 10% ~ 25% A; 10 ~ 25 min, 25% ~ 36% A; 25 ~ 29 min, 36% ~ 52% A; 29 ~ 40 min, 52% ~ 55% A; 40 ~ 45 min, 55% ~ 85% A; 45 ~ 55 min, 85% ~ 100% A; 55 ~ 60 min, 100% A)。检测波长 0 ~ 27 min, 238 nm; 27 ~ 34 min, 313 nm; 34 ~ 60 min, 440 nm。流速 1 mL·min<sup>-1</sup>; 柱温 30 ℃。

## 2.5 方法学考察

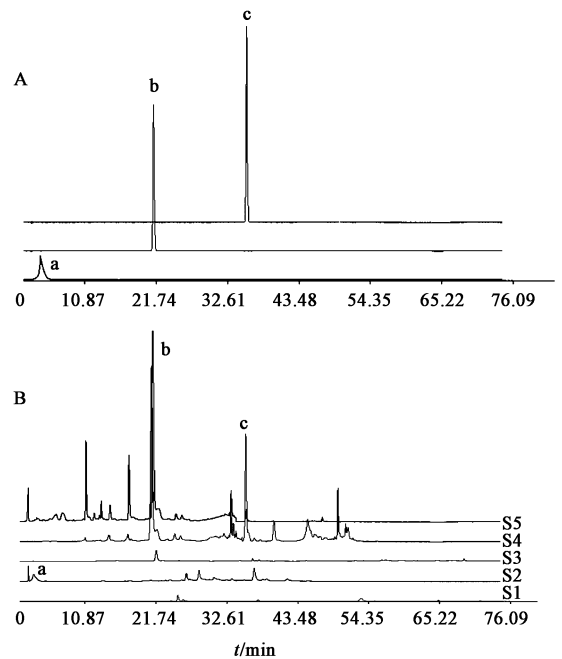
**2.5.1 精密度试验** 分别取 2.3 项下制得的 5 个

部位的供试品溶液各 1 份, 按 2.4 项下对应色谱条件分别连续进样 6 次, 记录 HPLC 色谱图, 计算得石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇、水部位色谱峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD。RSD 均 < 3%, 表明仪器的精密度良好。

**2.5.2 重复性试验** 分别取 2.3 项下制得的 5 个部位的供试品溶液各 6 份, 按 2.4 项下对应的色谱条件进行检测, 记录 HPLC 色谱图, 计算得石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇、水部位色谱峰相对保留时间和相对峰面积的 RSD。RSD 均 < 3%, 表明试验重复性良好。

**2.5.3 稳定性试验** 分别取 2.3 项下制得的 5 个部位的供试品溶液各 1 份, 分别在 0, 2, 4, 8, 12, 24 h 进样, 记录共有峰的保留时间和峰面积, 计算得石油醚、三氯甲烷、乙酸乙酯、正丁醇、水部位色谱峰相对保留时间和相对峰面积的 RSD。RSD 均 < 3%, 表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

**2.6 图谱采集** 将不同产地六、七棱梔子鲜品水提取物按照 2.3 项下方法制备供试品溶液, 按 2.4 项下对应色谱条件, 采集梔子样品及对照品指纹图谱。记录色谱峰, 见图 1。



A. 对照品; a. 绿原酸; b. 梔子苷; c. 西红花苷 I; B. 供试品; S5. 水部位; S4. 正丁醇部位; S3. 乙酸乙酯部位; S2. 三氯甲烷部位; S1. 石油醚部位

图 1 对照品和福建六棱梔子鲜品水提取物不同极性部位供试品溶液 HPLC

Fig.1 HPLC diagram of reference substance and sample solution from different polar parts of water extract of fresh gardenia of six ribs from Fujian

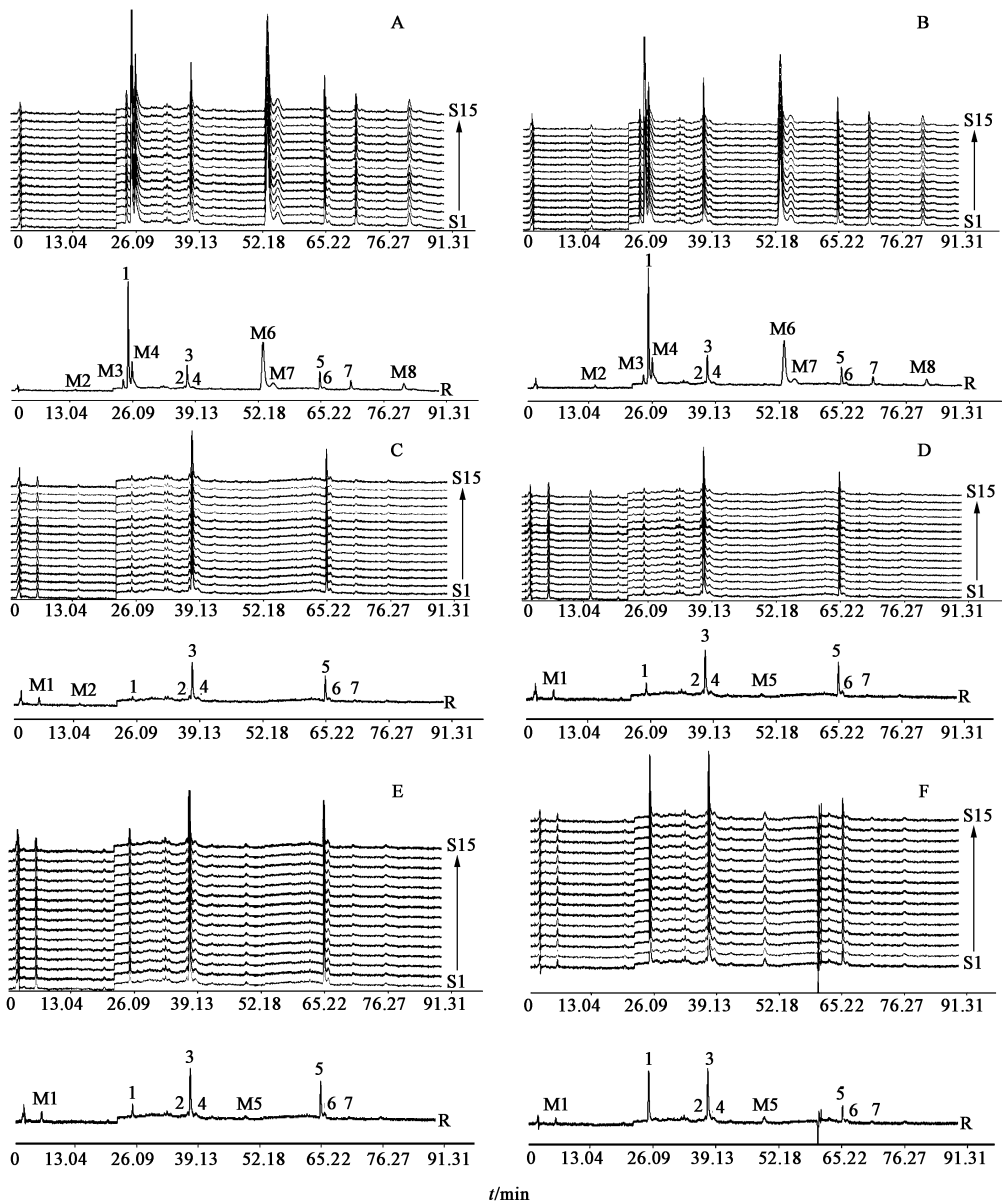
**2.7 不同提取部位指纹图谱分析** 将不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物不同极性部位的指纹图谱导入“中药色谱指纹图谱相似度评价软件(2004A版)”中,把 S1 设为参照图谱,时间窗宽度设为 0.3,按中位数法分别生成不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物不同极性部位的对照图谱,并进行多点校正和自动匹配。将不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物不同极性部位的对照图谱导入相似度评价软件,生成共有模式,计算图谱与共有模式的相似度,各个不同极性部位指纹图谱相似度结果见表 1。

**2.7.1 石油醚部位指纹图谱** 不同产地六、七棱栀子鲜品石油醚部位指纹图谱叠加图、对照图谱及

表 1 不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物不同极性部位图谱的相似度  
Table 1 Similarity of different polarity fractions of water extract of fresh gardenia of six ribs and seven ribs from different habitas

品种	石油醚部位	三氯甲烷部位	乙酸乙酯部位	正丁醇部位	水部位
河南六棱	0.533	0.553	0.888	0.992	0.964
江西六棱	0.586	0.690	0.822	0.997	0.994
福建六棱	0.931	0.824	0.889	0.985	0.993
河南七棱	0.548	0.611	0.841	0.998	0.986
江西七棱	0.720	0.668	0.978	0.995	0.988
福建七棱	0.934	0.769	0.906	0.989	0.987

对照图谱比较见图 2,3。



A. 福建六棱; B. 福建七棱; C. 河南六棱; D. 河南七棱; E. 江西六棱; F. 江西七棱(图 4, 6, 8, 10 同)

图 2 不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物石油醚部位的指纹谱叠加及对照指纹谱

Fig. 2 Fingerprint superposition and reference fingerprint of petroleum ether part of water extract of fresh gardenia of six ribs and seven ribs from different habitas

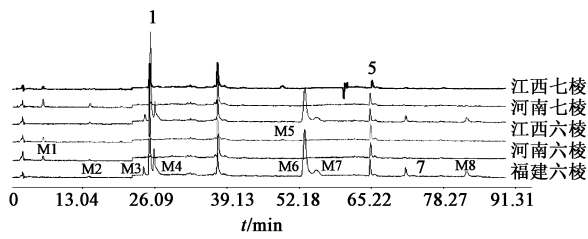


图 3 不同产地六、七棱栀子鲜品水提物石油醚部位对照指纹谱比较  
Fig. 3 Comparative diagram of reference fingerprint of petroleum ether part of water extract of fresh gardenia of six ribs and seven ribs from different habitats

石油醚部位指纹图谱共有模式共标定 7 个共有峰, 福建六、七棱栀子共有模式有 13 个共有峰, 增加 6 个峰, 分别是峰 M2, M3, M4, M6, M7, M8; 河南六、七棱栀子共有模式有 9 个共有峰, 增加 2 个峰, 分别

是峰 M1, M2; 江西六、七棱栀子共有模式有 9 个共有峰, 增加 2 个峰, 分别是峰 M1, M5; M1 是河南和江西栀子的共有峰, M2 是福建和江西栀子的共有峰。从图 2 可以看出, 六、七棱栀子峰 1, 峰 5 有明显的变化, 福建、河南、江西 3 个产地六棱栀子峰 1 的峰高均小于七棱栀子, 峰 5 的峰高均大于七棱栀子。

2.7.2 三氯甲烷部位指纹图谱 不同产地六、七棱栀子鲜品三氯甲烷部位指纹图谱叠加图、对照图谱及对照图谱比较图见图 4, 5, 三氯甲烷部位指纹图谱共有模式共标定 14 个共有峰。福建六棱栀子共有模式有 16 个共有峰, 增加 2 个峰, 分别是峰 W1, W2, 其中峰 W1 是绿原酸; 福建七棱共有模式有 15 个共有峰, 增加峰 W2; 江西七棱共有模式有 15 个

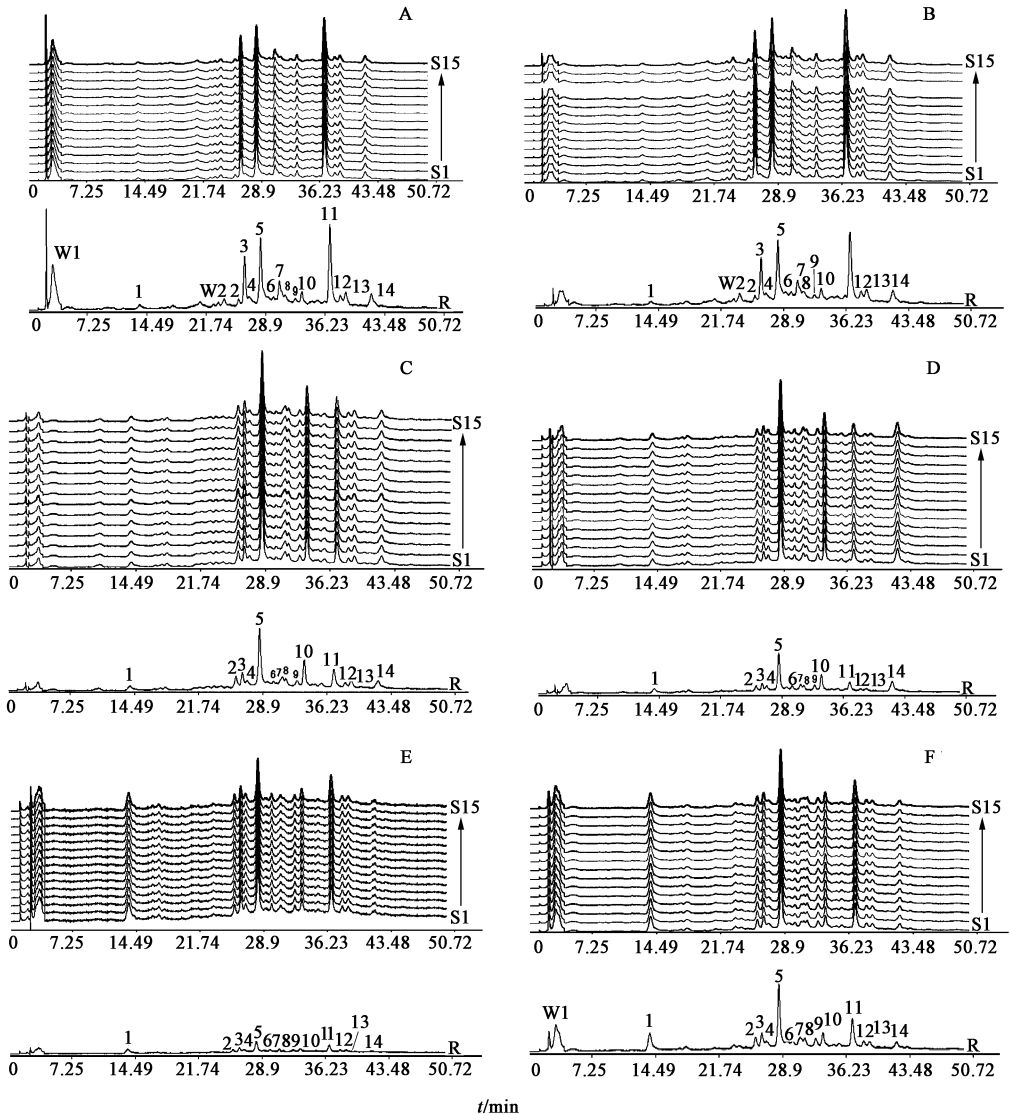


图 4 不同产地六、七棱栀子鲜品水提物三氯甲烷的指纹谱叠加及对照指纹谱  
Fig. 4 Fingerprint superposition and reference fingerprint of chloroform part of water extract of fresh gardenia of six ribs and seven ribs from different habitats

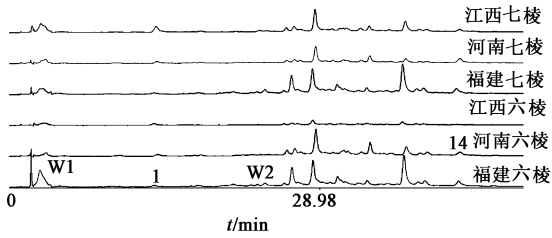


图 5 不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物三氯甲烷部位对照指纹谱比较

Fig.5 Comparative diagram of reference fingerprint of chloroform part of water extract of fresh gardenia of six ribs and seven ribs from different habitats

共有峰,增加峰 W1。峰 W1 是福建六棱和江西七棱栀子的共有峰,峰 W2 是福建六、七棱栀子的共有峰。从图 4 可以看出,福建、河南、江西 3 个产地六棱栀子样品峰 1,峰 14 均大于七棱栀子。江西六棱栀子各峰的峰面积均小于江西七棱栀子。

2.7.3 乙酸乙酯部位指纹图谱 不同产地六、七棱栀子鲜品乙酸乙酯部位指纹图谱叠加图、对照图谱及对照图谱比较图见图 6,7。

乙酸乙酯部位指纹图谱共有模式共标定 15 个共有峰。福建六、七棱栀子共有模式有 16 个

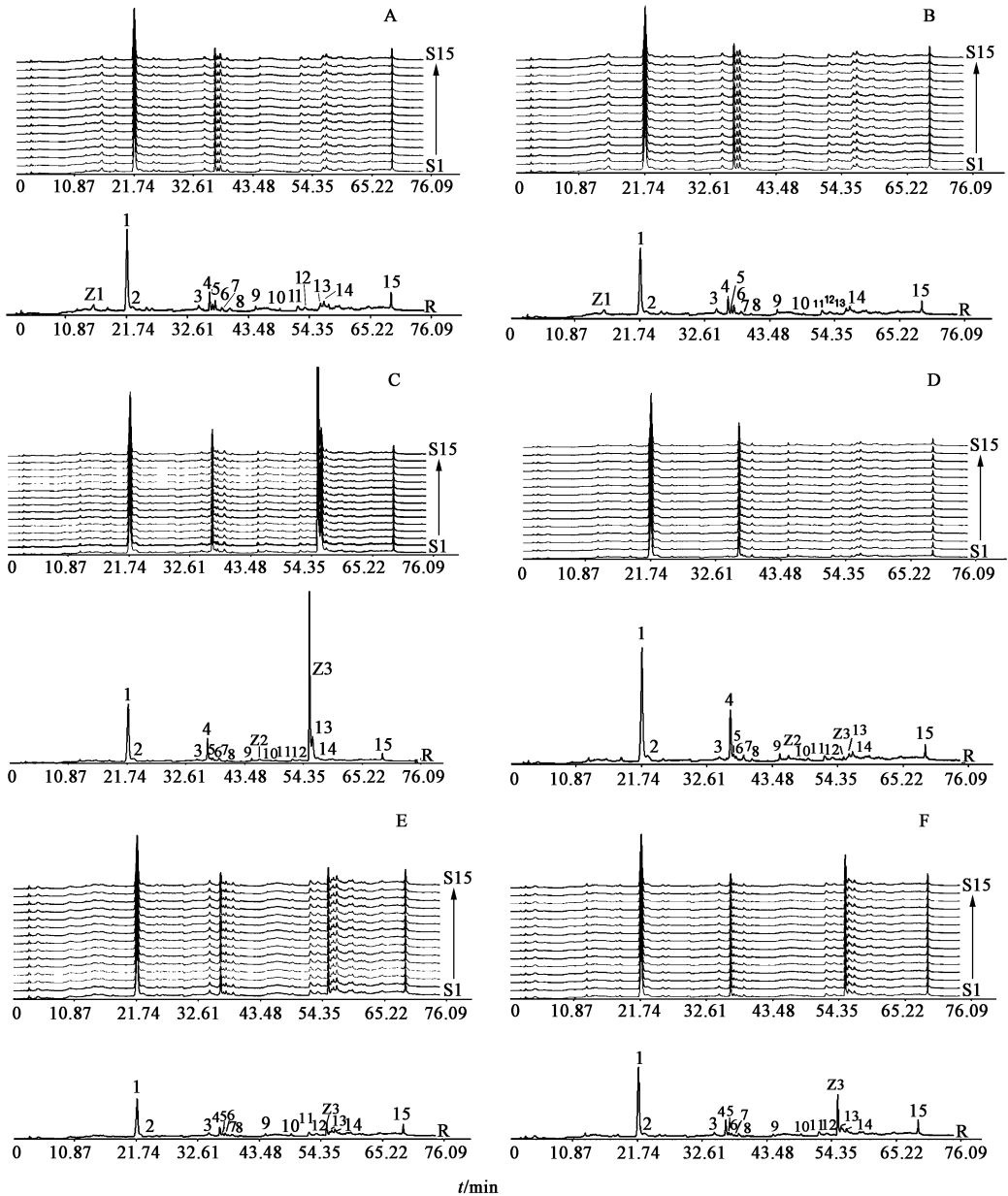


图 6 不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物乙酸乙酯部位的指纹谱叠加及对照指纹谱

Fig.6 Fingerprint superposition and reference fingerprint of ethyl acetate part of water extract of fresh gardenia of six ribs and seven ribs from different habitats

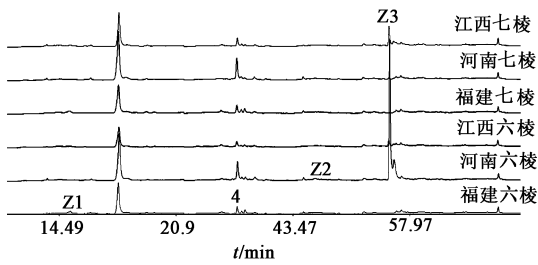


图 7 不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物乙酸乙酯部位对照指纹谱比较

Fig. 7 Comparative diagram of reference fingerprint of ethyl acetate part of water extract of fresh gardenia of six ribs and seven ribs from different habitats

共有峰,增加峰 Z1;河南六、七棱栀子共有模式有 17 个共有峰,增加 2 个峰,分别是峰 Z2,Z3,河南六棱栀子峰 Z3 的峰面积远大于河南七棱栀子;江西

七棱栀子共有模式有 16 个共有峰,增加峰 Z3。Z3 是河南和江西栀子的共有峰。从图 7 可以看出,福建、河南、江西的六棱栀子峰 4 的峰高均为六棱小于七棱。江西六棱栀子各峰的峰面积均小于江西七棱栀子。

2.7.4 正丁醇部位指纹图谱 不同产地六、七棱栀子鲜品正丁醇部位指纹图谱叠加图、对照图谱及对照图谱比较图见图 8,9,正丁醇部位指纹图谱共有模式共标定 19 个共有峰,其中峰 4 是栀子苷,峰 10 是西红花苷 I。福建六、七棱与河南六棱栀子共有模式有 20 个共有峰,增加峰 C1。从图 9 知,江西六、七棱栀子峰 4,峰 8,峰 10 变化明显,各峰高变化趋势为江西六棱 > 江西七棱栀子;福建六棱栀子各峰峰面积均小于七棱栀子。

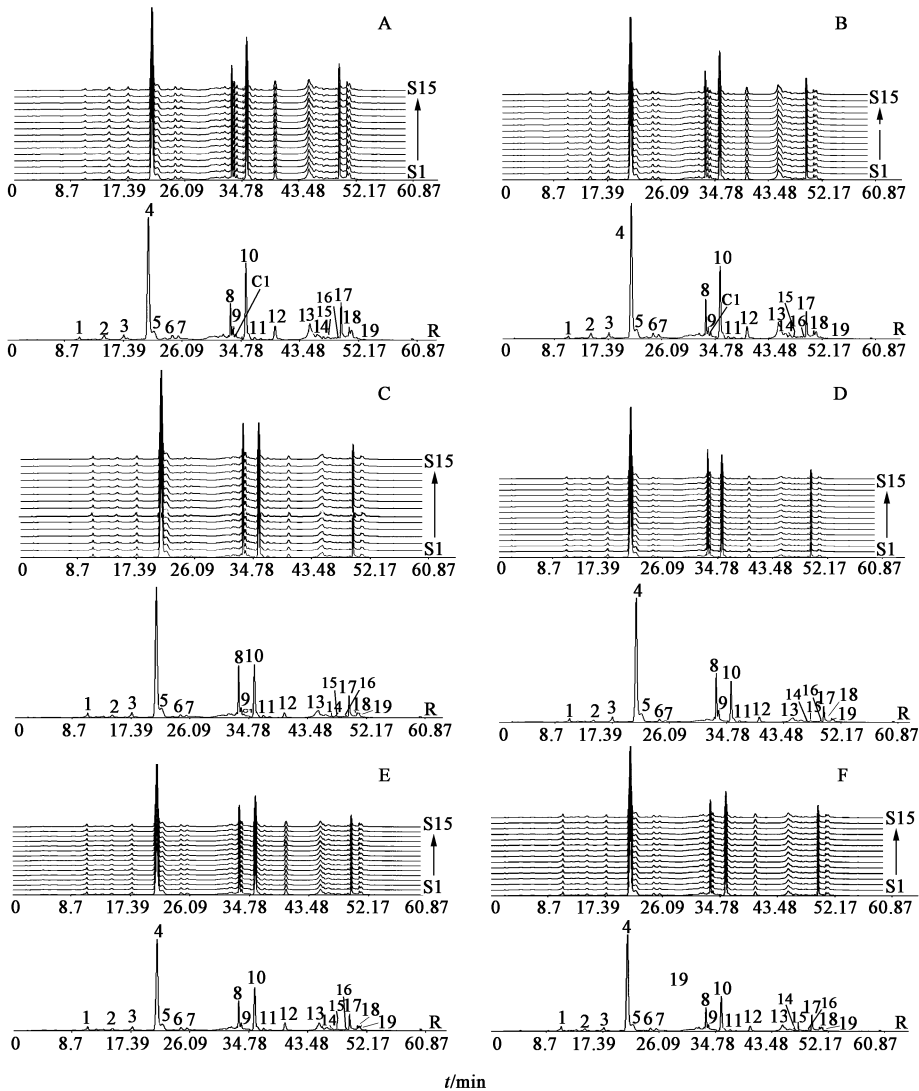


图 8 不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物正丁醇部位的指纹谱叠加及对照指纹谱

Fig. 8 Fingerprint superposition and reference fingerprint of n-butanol part of water extract of fresh gardenia of six ribs and seven ribs from different habitats

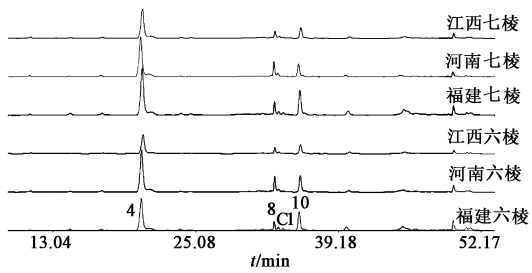


图 9 不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物正丁醇部位对照指纹谱比较

Fig. 9 Comparative diagram of reference fingerprint of *n*-butanol part of water extract of fresh gardenia of six ribs and seven ribs from different habitats

**2.7.5 水部位指纹图谱** 不同产地六、七棱栀子鲜品水部位指纹图谱叠加图、对照图谱及对照图谱比较图见图 10, 11, 水部位指纹图谱共有模式共标定 16 个共有峰, 其中峰 8 是栀子苷, 峰 15 是西红花苷 I。4, 5, 6 号这一组峰的相对峰高度变化较大, 福建、河南六棱栀子均为峰 5 > 峰 6 > 峰 4; 福建、河南七棱栀子均为峰 6 > 峰 5 > 峰 4; 江西六棱栀子为峰 5 > 峰 6 ≈ 峰 4, 江西七棱栀子为峰 6 > 峰 5 ≈ 峰 4。福建、河南、江西栀子峰 10, 峰 11 的峰高均为六棱栀子小于七棱。

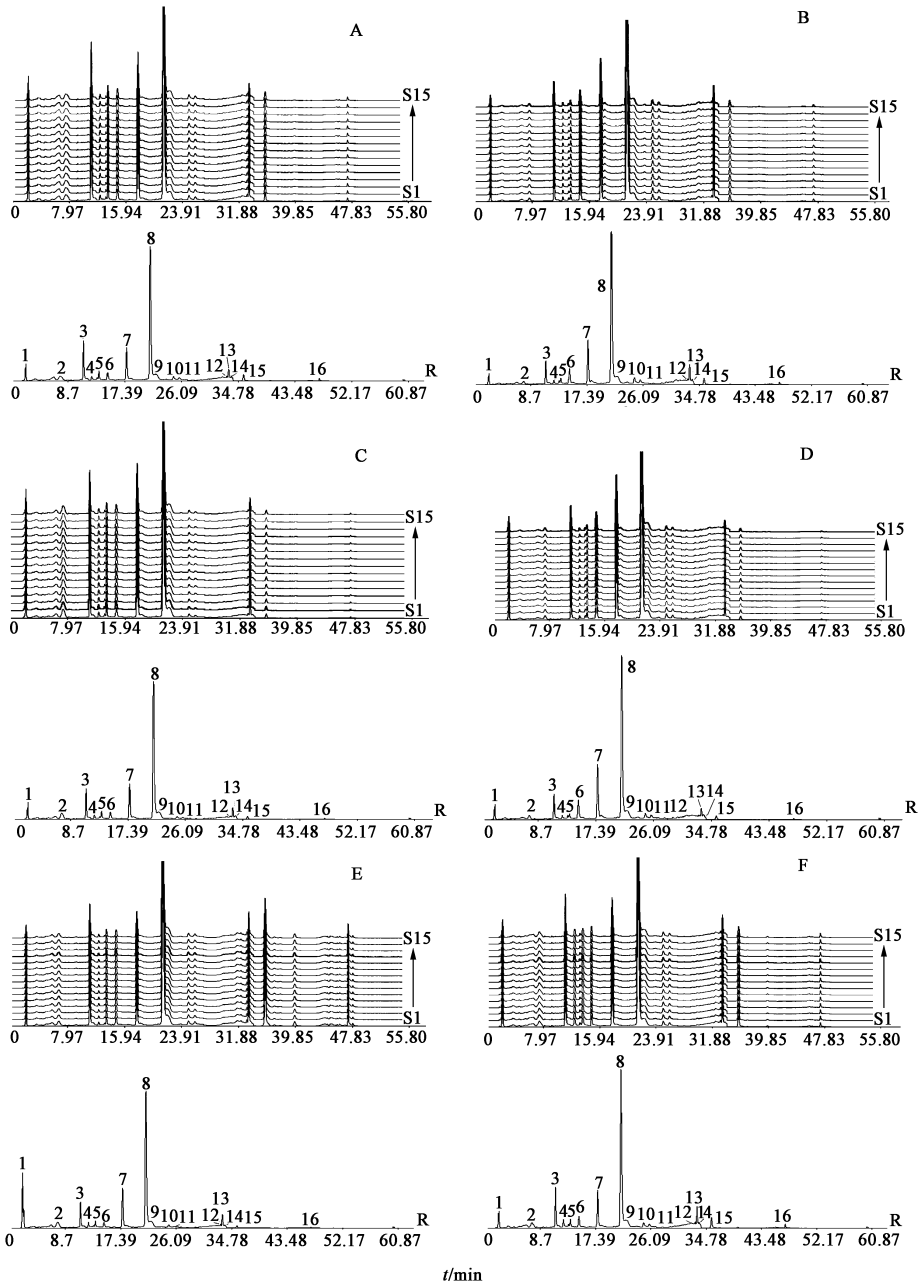


图 10 不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物水部位的指纹谱叠加及对照指纹谱

Fig. 10 Fingerprint superposition and reference fingerprint of water part of water extract of fresh gardenia of six ribs and seven ribs from different habitats

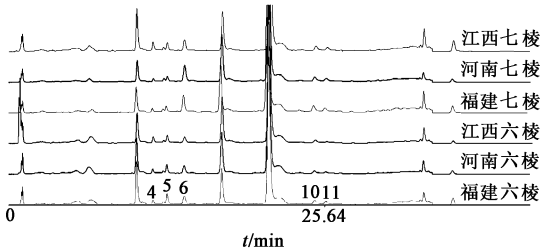


图 11 不同产地六、七棱栀子鲜品水提取物水部位对照图谱比较  
Fig. 11 Comparative diagram of reference fingerprint of water part of water extract of fresh gardenia of six ribs and seven ribs from different habitats

### 3 讨论

由表 1 可知, 栀子水提物的三氯甲烷部位可以将福建与河南的六、七棱栀子区分开; 栀子水提物的石油醚和乙酸乙酯部位均可以将江西六、七棱栀子区分开, 且江西产栀子水提物的石油醚和乙酸乙酯部位差异较大。栀子水提物石油醚部位可以将福建、河南、江西产栀子区分开, 说明 3 个产地栀子水提物石油醚部位差异较大。

福建、河南、江西栀子水提物不同极性部位的指纹图谱存在显著差异。福建栀子水提物与河南、江西栀子的区别主要体现在石油醚部位, 福建栀子新增 5 个色谱峰 (峰 M3, M4, M5, M7, M8), 说明福建栀子脂溶性成分多。而栀子的脂溶性成分主要分布在栀子仁, 由此猜测福建栀子仁与河南、江西栀子仁存在差异; 河南栀子水提物与福建、江西栀子的区别主要体现在乙酸乙酯部位, 指纹图谱在 0 ~ 35 min 的检测波长是 238 nm, 识别出栀子苷峰 (峰 1), 说明前 35 min 的色谱峰为环烯醚萜类化合物, 此时间段河南栀子的色谱峰峰高明显高于福建和江西栀子, 说明河南栀子水提物乙酸乙酯部位环烯醚萜苷类成分含量高; 江西栀子水提物与河南、福建栀子的差异主要体现在正丁醇部位, 考察正丁醇部位色谱条件时, 发现在 27 ~ 35 min 的色谱峰最大吸收波长为 330 nm, 说明此时间段的色谱峰为有机酸类成分<sup>[18]</sup>, 但波长在 330 nm 下指纹图谱基线偏移严重, 所以未选择 330 nm 做为检测波长, 此时间段的色谱峰在 315 nm 波长有吸收且指纹图谱基线较为平稳, 所以选择 315 nm 为此时间段的检测波长, 峰 C1 是有机酸类成分, 江西栀子水提取物正丁醇部位没有检测出峰 C1, 说明不含有此成分。

福建六、七棱栀子正丁醇部位指纹图谱区别明显, 六棱栀子各峰的峰高均比七棱栀子低, 说明福建七棱栀子水提物正丁醇部位各成分含量大于六棱栀

子; 河南六、七棱栀子的区别主要体现在乙酸乙酯部位, 六棱栀子指纹图谱中峰 Z3 的峰高明显比七棱栀子高; 江西六、七棱栀子的区别主要体现在三氯甲烷、乙酸乙酯部位, 六棱栀子各峰的峰高均比七棱栀子低, 说明江西七棱栀子水提物三氯甲烷、乙酸乙酯部位各成分含量大于六棱栀子。不同产地六、七棱栀子色谱峰的峰高变化一致, 比如三氯甲烷部位峰 1, 峰 14, 乙酸乙酯部位峰 4, 水部位峰 10, 峰 11, 七棱栀子的峰高均高于六棱。

采用不同的色谱条件对栀子水提物不同极性部位进行梯度洗脱, 并对流动相与色谱条件进行考察。以甲醇-水、乙腈-水、甲醇-0.1% 磷酸水、乙腈-0.1% 磷酸水为流动相进行梯度洗脱, 结果发现, 甲醇-水为流动相时, 色谱峰分离良好且基线平稳。实验使用 DAD 检测器, 对供试品进行 190 ~ 450 nm 的全波长扫描, 得到 3D 图谱。从 3D 图谱直接提取最大峰值的色谱图基线漂移, 所以分别提取 238, 254, 262, 275, 282, 312, 315, 325, 347, 440 nm 波长下的色谱图。不同成分的紫外吸收波长不同, 为了获取更多的色谱信息, 采用转换波长法, 将不同波长下的色谱信息展现在同一张图谱中。

### 4 结论

本实验对不同果型栀子不同极性部位指纹图谱进行研究, 结果表明, 河南、福建、江西 3 个产地的栀子化学成分含量及种类分布存在显著差异; 同一产地六、七棱栀子图谱差异主要体现在峰高。目前, 国内外关于中药指纹图谱方面的研究都是仅考察单一极性部位指纹图谱, 这样就掩盖了不同极性成分之间的差别<sup>[18]</sup>。栀子鲜品中保存了大部分活性成分, 本实验通过建立栀子鲜品不同极性部位的指纹图谱, 可以得到较为全面的化学成分信息, 深入了解栀子不同极性部位化学成分含量差异及分布情况。但单纯由指纹图谱来评价中药质量仍是不全面的, 下一步将结合药理实验做更深入地研究。

#### [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: 248.
- [2] 曹进, 徐燕, 张永知, 等. 栀子药材的指纹图谱整体性分析[J]. 分析化学, 2004, 32(7): 875-878.
- [3] 孟祥乐, 李红伟, 李颜, 等. 栀子化学成分及其药理作用研究进展[J]. 中国新药杂志, 2011, 20(11): 959-967.
- [4] 刘武占, 范建伟, 高艳红, 等. HPLC 同时测定栀子中 8 个环烯醚萜苷类成分的含量[J]. 中国中药杂志,

- 2012,37(16):2417-2421.
- [ 5 ] 张燕,朱华旭,郭立玮. 梔子中环烯醚萜类化合物的体内过程及其对相关酶的影响[J]. 中国中药杂志, 2012,37(3):269-273.
- [ 6 ] 裴彩云,蔡艳,宋剑,等. 10 批梔子中环烯醚萜苷类成分含量测定[J]. 中国现代应用药学, 2011,28(S1): 1343-1345.
- [ 7 ] 邓颖,郭志刚,曾兆麟,等. 藏红花的药理研究进展[J]. 中国中药杂志, 2002,27(8):565.
- [ 8 ] 王亭. 中药梔子有效成分及药理作用的研究进展[J]. 中国药师, 2015,18(10):1782-1784.
- [ 9 ] 任德权. 中药指纹图谱质控技术的意义与作用[J]. 中药材, 2001,24(4):235-239.
- [ 10 ] 姚超,辛华,陆兔林,等. 不同产地梔子的超高效液相色谱指纹图谱及模式识别研究[J]. 中国药学杂志, 2017,52(1):63-67.
- [ 11 ] 鲍家科,刘玲. 梔子药材及其炮制品的指纹图谱对比[J]. 中国医药工业杂志, 2016,47(2):163-167.
- [ 12 ] 闫光军,范建伟,苏瑞强,等. 不同采收期梔子有机酸类成分 HPLC 指纹图谱[J]. 中国实验方剂学杂志, 2015,21(11):39-41.
- [ 13 ] 苗琦,罗光明,罗扬婧,等. 梔子多波长 HPLC 指纹图谱及化学模式识别研究[J]. 中草药, 2014,45(21): 3159-3164.
- [ 14 ] 韩颖. 梔子药材的指纹图谱研究[D]. 武汉:湖北中医药大学, 2014.
- [ 15 ] 罗光明,陈岩,张晓云,等. 不同品种及产地梔子水溶性成分指纹图谱研究[J]. 中成药, 2008,30(4): 475-479.
- [ 16 ] 杨相玉. 梔子的指纹图谱与提取工艺研究[D]. 济南:山东大学, 2009.
- [ 17 ] 徐燕,曹进,王义明,等. 多波长高效液相色谱法同时测定梔子中的三类成分[J]. 药学学报, 2003,38(7): 543-546.
- [ 18 ] 刘小花,白仲梅,梁瑾,等. 黄芩药材不同极性部位的指纹图谱[J]. 兰州大学学报:自然科学版, 2013,49(4):573-580.

[责任编辑 顾雪竹]