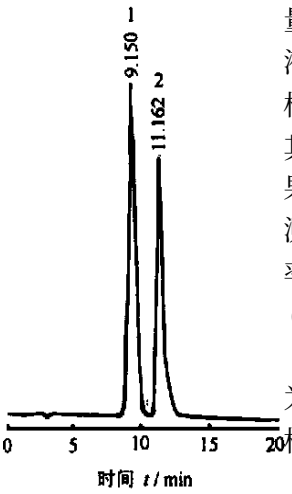

1-葛根素 2-3-甲氧基葛根素

图 1 样品 HPLC图

量加入 0.9% 氯化钠注射液配制成 5, 30, 50μg/mL 样品,超声振荡 10 min,使其溶解,以下依法测定。结果表明,氯化钠注射液对测定无干扰,葛根素回收率为 99.82%, *RSD* 为 0.62% (*n*= 15)。

3.6 最低检测限: 信噪比为 3∶1时,葛根素的最低检测限为 0.02μg。

3.7 干扰试验: 对照品中除加入氯化钠注射液外,再加入相当于主药量 80%的 3-甲氧基葛根素,分离良好。见图 1。

用本法测定该药回收率,结果证明,3-甲氧基葛根素对测定无干扰,该药回收率 (99.90± 0.83)%。

3.8 样品测定: 按本文方法测定 3批葛根素氯化钠注射液含量,结果为 99.14%, 99.12%, 99.57% (*n*= 3)。

4 讨论

本实验曾采用流动相为甲醇-水 (30∶70)进行样品含量的测定,但 3-甲氧基葛根素与葛根素主峰分离不好,两峰出现重叠现象。后改用乙醇-水 (15∶85),虽然两峰分离良好,但出现了保留时间的推延现象,这主要是由于氯化钠注射液对主峰的影响。

参考文献:

[1] 金行中. 葛根素对大鼠离体工作心脏冠状动脉结扎后再灌流损伤的保护作用 [J]. 第一军医大学报, 1989, 7(2): 106-111.
[2] 姜秀莲,徐理纳. 葛根素对小鼠实验性微循障碍的改善作用 [J]. 药学学报, 1989, 24(4): 251-254.
[3] 中国药典. 2000年版二部. (S)附录 ⅤD.

茵陈挥发油毛细管气相色谱指纹分类

杭太俊,张正行,相秉仁,安登魁[20]
(中国药科大学 药物分析室,江苏 南京 210009)

摘 要: 目的 茵陈挥发油毛细管气相色谱指纹谱分类鉴别。方法 以样本指纹谱之间的离差平方和及典型成分的含量为指标进行系统聚类分析。结果 茵陈挥发油毛细管气相色谱指纹谱系统聚类分析法既保留了样本完整的特征数据又准确地进行了分类识别。结论 中药挥发油毛细管气相色谱指纹谱可不经压缩而准确地进行分类识别,便于引用及再现。

关键词: 茵陈;挥发油;气相色谱指纹谱;聚类分析
中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)09-0796-03

Cluster analysis of essential oils of root of *Herba Artemisiae Scopariae* by CGC finger-prints

HANG Tai-jun, ZHANG Zheng-xing, XIANG Bing-ren, AN Deng-kui
(Department of Pharmaceutical Analysis, China Pharmaceutical University, Nanjing Jiangsu 210009, China)

Key words *Herba Artemisiae Scopariae*; essential oil; CGC finger-prints; clustering analysis

为确保用药安全有效,在中药研究中原料药材的质量分析控制和保障一直受到特别关注。近年来利用各种色谱和光谱特征进行中药分类识别和鉴定的应用研究得到了长足的发展。毛细管气相色谱用于含挥发性成分中药的鉴别,因其既反映了中药的特征化学成分,又具有较高的分离效能和重现性,且快速简便,为良好的中药鉴定手段。

中药挥发性成分毛细管气相色谱分析结果中常常包含大量的特征成分数据。在样本数相对较小的情况下,欲利用色谱成分数据进行中药的模式分类识别和鉴定,一般均必须对原始数据进行适当的压缩变换及特征成分的选择,然后才进行分类识别运算[1~3]。在对同种对象不同样本的数据分类分析过程中,通常采用的数据压缩变换方式均要舍去样本间共有的低变异成分,其中甚至包括典型成分,而选择那些能突现差异的代表成分[4]。但是,经过压缩变

[20] 收稿日期: 2000-06-15
作者简介: 杭太俊 (1963-),男,江苏东台人。硕士,副教授。研究方向: 药物分析。Tel: (025)3271301; E-mail: hangtaij@public1.ptt.js.cn

换后的数据常常不能很好地代表样本的内在特征,由此,再进行分类识别所得结果再现难度大、实际应用价值常相对有限。

中药挥发性成分毛细管气相色谱所包含的大量特征成分数据犹如人类的指纹,具有特征代表性,故可称中药挥发性成分毛细管气相色谱完整的谱图为指纹谱。本文以茵陈挥发油毛细管气相色谱分析为例,建立了毛细管气相色谱指纹谱直接比较分类的方法。利用表达样本色谱特征间差异程序的离差平方和(Q)指标直接分类鉴别,其结果既良好地反映同种对象的质量差异及真伪,又能较准确地用于不同对象的鉴别。结果表面指纹谱差异比较法分类鉴别结果准确,其它药材的鉴别亦可如此进行。

1 实验方法

1.1 茵陈药材:选择药典规定的品种,在国营医药经营公司药材站购买,并经生药鉴定后供试验之用。结果见表 1。

1.2 茵陈挥发油提取:采用《中国药典》2000版规定的挥发油测定乙法提取。取药材粉末 5 g加水 300 mL浸泡过夜后,加二甲苯 3 mL,依法水蒸气蒸馏提取挥发油。所得挥发油的二甲苯溶液避光冷藏,备用。

表 1 茵陈药材产地品种与其挥发油代表成分含量 (%)

产地	编号	品种*	t_R(min)							
			14.0	30.0	30.5	30.8	41.1	42.0	42.4	45.0
新疆	1	a	33.2	0.4	0.1	0.2	11.1	0.0	0.0	13.2
青海	2	b	0.0	0.0	0.0	0.0	35.0	0.0	0.0	48.1
陕西	3	b	0.0	0.0	0.0	0.0	36.9	0.0	0.0	50.3
甘肃	4	b	0.2	0.0	1.5	5.1	23.1	0.0	27.6	10.2
四川	5	b	0.3	0.0	2.7	6.5	45.4	0.0	8.2	14.5
内蒙	6	b	0.3	2.5	0.0	3.7	59.9	0.9	0.0	12.1
福建	7	b	0.2	1.5	0.0	0.1	42.9	3.5	0.0	34.7
河南	8	b	0.4	0.0	3.7	8.5	37.6	0.0	6.3	8.4
广东	9	b	0.3	2.8	0.0	0.2	43.8	5.5	0.0	28.9
广西	10	b	0.2	6.5	0.0	0.1	47.9	2.8	0.0	10.1
海南	11	b	0.1	4.7	5.6	0.3	53.5	3.0	0.0	4.4
河北	12	b	0.3	0.0	1.5	5.7	37.5	5.8	0.0	6.8
山东	13	b	0.1	0.5	0.6	0.0	59.8	0.3	0.0	12.3
吉林	14	b	0.0	2.8	9.4	0.0	44.6	3.5	0.0	13.7
黑龙江	15	c	0.1	2.5	5.3	0.2	29.7	12.9	0.0	6.8
天津	16	b	1.9	0.4	0.8	0.1	36.0	0.0	0.0	0.0
辽宁	17	b	0.2	1.4	4.4	0.2	53.9	5.2	0.0	17.8
山西	18	b	0.0	3.8	3.2	0.0	48.4	2.5	0.0	14.4
浙江	19	b	0.0	2.5	4.5	0.0	47.2	10.5	0.0	8.6
江苏	20	b	0.2	0.8	5.8	0.2	40.8	5.4	0.2	8.5
平均			1.9	1.7	2.5	1.6	41.8	3.1	2.1	16.2
RSD(%)			388	111	109	174	28.3	118	303	84.7

* a. *Artemisia frigida* Willd; b. *A. capillaris* Thunb; c. *A. scoparia* Waldst et Kit

1.3 气相色谱条件:HP5890气相色谱仪,HS(V4.0+)色谱数据工作站。HP-1熔融石英毛细管色谱柱(25 m×0.32 mm,0.25μm)。高纯氮载气,柱前压 50.0 kPa,分流比 50∶1。气化室温度 250 ℃,检测器(FID)温度 300 ℃,柱箱程序升温:50 ℃ 2 min→4 ℃/min→270 ℃ 10 min。进样量 2μL。采用峰面积归一化法表示各色谱成分的含量。

2 茵陈挥发油 GC指纹谱数据

典型茵陈样品的挥发油气相色谱图如图 1(产地江苏),含量大于 0.2%的各组分的保留时间、含量,以系列正构烷烃为参照,按内插法计算所得保留指数数据,见表 2。

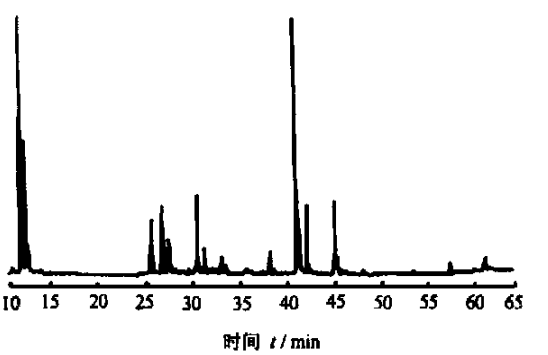

图 1 茵陈挥发油毛细管气相色谱图(指纹图)

3 指纹谱离差平方和(*Q*)系统聚类

将所有样本色谱归一化分析结果加和后求得平均谱。选择平均谱中相对含量较高的 8个成分为代表,不同产地样品的数据列入表 1。根据表 1可知,不同来源的茵陈样品绝大多数特征相似。各样本的

表 2 茵陈挥发油* GC分析含量与保留指数

t_R (min)	% ≥ 0.2)	RI (HP-1柱)	t_R (min)	% ≥ 0.2)	RI (HP-1柱)
14.02	0.20	1092	33.40	0.44	1661
24.64	0.22	1380	35.47	0.47	1735
25.68	3.83	1412	35.59	0.56	1740
26.78	5.18	1445	35.73	0.50	1745
27.15	2.60	1460	36.02	0.27	1755
27.48	2.53	1465	36.23	0.20	1765
27.57	1.70	1470	37.17	0.18	1796
27.89	0.35	1480	38.03	1.57	1829
28.18	0.28	1490	38.40	0.45	1844
28.39	0.16	1495	39.71	0.14	1892
28.86	0.22	1511	41.05	40.80	1943
29.04	0.17	1515	42.04	5.43	1985
29.61	0.38	1535	42.39	0.16	2000
30.19	0.18	1550	42.65	0.16	2010
30.31	0.75	1557	43.48	0.27	2042
30.48	5.78	1566	44.02	0.19	2070
30.75	0.21	1571	44.23	0.16	2075
31.23	2.21	1588	44.79	1.25	2100
31.92	0.44	1610	44.97	8.46	2110
32.03	0.41	1615	45.32	0.32	2125
32.21	0.52	1621	45.84	0.37	2145
32.54	0.53	1627	49.45	0.23	2304
32.63	0.20	1633	53.51	0.33	2500
33.01	1.19	1648	57.38	0.79	2700
33.20	0.25	1655	61.09	1.16	2910
			Total	95.16	

* 茵陈产地为江苏,采集日期 1999-05

指纹谱与平均谱的离差平方和为 Q_i:

$$Q_i = E(x_{ij} + \overline{x_j})^2$$

i为样本编号,j为挥发油毛细管气相色谱指纹谱中色谱峰编号,x_{ij}为样本 i的第 j个色谱组分的归一化含量,$\overline{x_j}$为全部样本的第 j组分的归一化含量的平均值.

以各样本指纹谱与平均谱的离差平方和 Q_i及典型成分 (t_R= 41.1)的含量为各样本的两特征量,按欧氏距离以最短距离方法进行系统聚类。聚类树结果见图 2 结果表明,除新疆样本 (*Artemisia frigida* Wild)之外,其它样本间的差异较小,指纹谱聚类识别与生药鉴定结果一致。

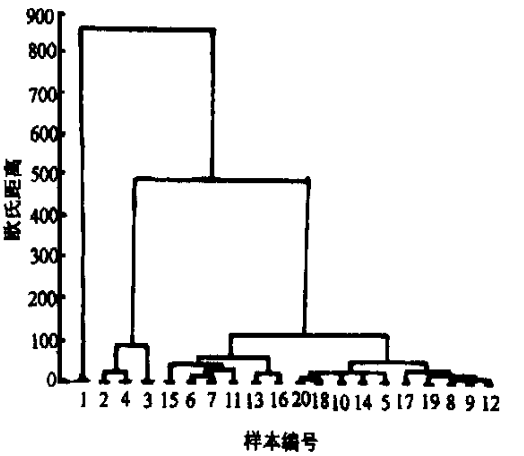

图 2 茵陈挥发油 GC指纹谱系统聚类树

4 讨论

利用挥发油毛细管气相色谱指纹谱差异对茵陈进行聚类分析的结果表明,新疆品 *Artemisia frigida* Wild与其它产地的品种间差异明显,而其它品种间的差异相对较小,与《中国药典》2000版中茵陈“为菊科植物滨蒿 *A. scoparia* Waldst. et Kit. 或 *A. capillaris* Thunb. 的干燥地上部分”的规定相符,并且与生药鉴定吻合。挥发油毛细管气相色谱标准指纹谱中保留了样本的完成数据,如同化学合成药品的标准红外谱或质谱,便于再现与引用。建立常用中药材的中药挥发性成分的标准毛细管气相色谱指纹谱,可直接用于中药材的日常鉴定与质量比较。

参考文献:

[1] Hibbert D B. Chemometric analysis of data from essential oils. Modern Methods of Plant analysis, 1997, 19(Plant Volatil Analysis): 119.

[2] Arrebola M L. Principle components analysis of essential oils. Modern Methods of Plant analysis, 1997, 19(Plant Volatil Analysis): 159.

[3] 相秉仁. 计算药学 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1990.

[4] Scott D R. Determination of chemical classes from mass spectra of toxic organic compounds by SIMCA pattern recognition and information theory[J]. Anal Chem, 1986, 58: 881-890.

全国第五届中药鉴定学术年会在山东省威海市召开

由中国中药学会主办、北京中医药大学药学院承办的“全国第五届中药鉴定学术年会”于 2001年 8月 19~ 22日在山东省威海市召开。全国科研、教学、生产和药检部门的代表 108人出席了会议,《中草药》杂志、《中国药学杂志》和《中国中药杂志》都派员参加了会议。中国中医研究院中药研究所胡世林教授、北京中医药大学药学院闫玉凝教授、清华大学分析中心孙素琴教授、中国药科大学高山林教授、中国医学科学院药用植物研究所马小军、郭宝林研究员等分别就“香港中医药发展的现状与未来”及现代生物技术在中药生产、鉴定和质量标准研究方面的应用作了大会报告,这些报告内容新颖、学术水平高,得到与会者的一致好评。初步决定,第六届全国中药鉴定学术年会将于 2002年或 2003年由湖北中医学院药学系承办在湖北省召开。

(聂荣海)