UPLC-QTOF-MS 和 GC-MS 法表征姜黄提取物中的化学成分及其质量控制

林　珊[1]，吴　彤[1]，李　菲[2]，姜国志[2*]

（1. 中国医药工业研究总院，上海医药工业研究院有限公司，先导物成药性研究全国重点实验室，上海 201203；
2. 神威药业集团有限公司，河北石家庄 051430）

摘要：采用超高效液相色谱 - 飞行时间质谱（UPLC-QTOF-MS）及气相色谱 - 质谱（GC-MS）联用法对姜黄提取物进行系统的化学成分表征，并依据 ChP 2020 年版一部采用 UV 和 HPLC 法对其中主要活性成分姜黄素类化合物进行全面质量评价。结果显示，UPLC-QTOF-MS 法共鉴别出 44 种化合物，其中 28 个姜黄类、10 个倍半萜、6 个其他类；GC-MS 法鉴别出 9 种挥发性成分。10 批姜黄提取物的定量分析结果表明，姜黄素类化合物是其中的主要成分，含量约 65%。本研究较全面地反映了姜黄提取物的化学物质基础，为其相关制剂质量控制与临床合理应用提供了数据参考。

关键词：姜黄提取物；UPLC-QTOF-MS；GC-MS；化学成分；表征；鉴定；姜黄素；倍半萜；质量评价

中图分类号：O657.7；O657.63；R284.1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1001-8255(2024)11-1526-13

引用：林　珊, 吴　彤, 李　菲, 等. UPLC-QTOF/MS 和 GC-MS 法表征姜黄提取物中的化学成分及其质量控制 [J]. 中国医药工业杂志, 2024, 55(11): 1526-1538. DOI：10.16522/j.cnki.cjph.2024.11.010

Characterization and Quality Control of Chemical Composition in Turmeric Extract by UPLC-QTOF-MS and GC-MS

LIN Shan[1], WU Tong[1], LI Fei[2], JIANG Guozhi[2*]

(*1. National Key Lab. of Lead Druggability Research, Shanghai Institute of Pharmaceutical Industry, China State Institute of Pharmaceutical Industry, Shanghai 201203; 2. Shenwei Pharmaceutical Group Co., Ltd., Shijiazhuang 051430*)

ABSTRACT: The ultra-high performance liquid chromatography with quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) methods were applied to systematically characterize the chemical constituents of turmeric extract. Based on Chinese Pharmacopoeia (2020 edition) Volume Ⅰ, the quality control of curcuminoids in turmeric extracts was performed by UV and HPLC methods. The results showed that 44 components (including 28 curcuminoids, 10 sesquiterpenes and 6 others) and 9 volatiles were identified by UPLC-QTOF-MS and GC-MS, respectively. The results of quantitative analysis indicated curcumins were main components in extracts, which accounted for 65 % among 10 batches. The significance of this study was to comprehensively reveal the chemical constituents of turmeric extract, which provided essential data for quality control and clinical application of the pharmaceutical dosage forms of turmeric extracts.

Key Words: turmeric extract; UPLC-QTOF-MS; GC-MS; chemical composition; characterization; identification; curcumin; sesquiterpene; quality evaluation

姜黄为姜科植物姜黄（*Curcuma Longa* L.）的干燥根茎，性温，味苦、辛，归脾、肝经，具有破血行气、通经止痛的功效，用于治疗胸胁刺痛、胸痹心痛、痛经闭经、癥瘕、风湿肩臂疼痛、跌扑肿痛等[1]。姜黄提取物作为降脂通络软胶囊的重要原料药，主要成分包括姜黄素（curcumin，**1**）、去甲氧基姜黄素（**2**）和双去甲氧基姜黄素（**3**）。目前，降脂通络软胶囊及原料药姜黄提取物中的化学成分研究仅围绕**1**、**2**和**3**等姜黄素类展开，不能全面控制产品质量。

因此，本研究以原料药姜黄提取物为切入点，采用超高效液相色谱-飞行时间质谱（ultra-high performance liquid chromatography with quadrupole time-of-flight mass spectrometry，UPLC-QTOF-MS）和GC-MS技术对姜黄提取物进行系统的化学成分表征，充分阐明姜黄提取物的化学物质基础，并依据ChP 2020年版一部姜黄提取物质量标准对其中主要活性成分姜黄素类化合物进行全面的质量评价，以期为降脂通络软胶囊质量标准的提升、临床给药及作用机制的研究提供参考。

1 仪器与试药

Acquity I-CLASS^{TM}型超高效液相色谱仪串联Xevo G2-XS QTOF质谱仪（美国Waters公司）；7697A型自动顶空进样仪和7890B GC-5977A MS型气相色谱质谱联用仪（美国Agilent公司）；U3000型高效液相色谱仪（美国Thermo Fisher公司）；MS105型电子分析天平（上海梅特勒-托利多仪器有限公司）。

10批次姜黄提取物粉末由神威药业集团有限公司提供（批号2304171、2304172、2304173、2304174、20051221、20082121、20110721、20123121、21022321、21031841）；**1**（含量98.1%，批号110823-202107）、**2**（含量99.1%，批号112003-202302）和**3**（含量95.0%，批号112004-201501）均购于中国食品药品检定研究院；莪术烯醇（**4**，成都埃法生物科技有限公司，含量98%，批号AF21020504）；甜没药姜黄醇（**5**，含量98%，批号CFS2022201）、芳姜黄酮（**6**，含量95%，批号CFS202202）、环姜黄素（**7**，含量98%，批号CFS202201）均购于武汉天植生物技术有限公司；香草醛缩丙酮（**8**，上海毕得医药科技股份有限公司，含量98%，批号CQX299）；calebin A（**9**，上海仲平生物科技有限公司，含量98%，批号Q202B）；二氢姜黄素（**10**，成都瑞芬思生物科技有限公司，含量95%，批号RFS-R06802302009）；去甲基姜黄素（**11**，加拿大Toronto Research Chemicals公司，含量98%，批号21-MJC-120-1）；蔗糖（**12**）、棉子糖（**13**）、果糖（**14**）、冰乙酸均为分析纯，乙腈、甲醇为LC-MS级，水为纯化水。

2 方法与结果

2.1 样品制备

2.1.1 UPLC-QTOF-MS分析

对照品溶液：分别精密称取**1**～**13**的对照品各5 mg，各置50 mL量瓶，加入甲醇溶解并定容，制得对照品贮备溶液。吸取**1**～**6**、**8**、**9**、**12**的对照品贮备溶液适量，加入80%甲醇制成质量浓度分别为8.05、4.51、0.77、1.08、1.87、4.88、2.03、4.06、10.22 μg/mL的混合对照品溶液①；吸取**7**、**10**、**11**、**13**、**14**贮备溶液适量，加入80%甲醇稀释至质量浓度分别为2.37、4.95、4.00、6.78、5.45 μg/mL的混合对照品溶液②。进样前，混合对照品溶液①和②应分别经0.22 μm微孔滤膜过滤。

供试品溶液：精密称取姜黄提取物粉末25 mg，置50 mL量瓶中，加入80%甲醇超声（40 kHz）30 min使溶解并定容，再用80%甲醇稀释至2倍，经0.22 μm微孔滤膜过滤，即得。

2.1.2 GC-MS分析

空白溶剂：甲醇。

供试品粉末：精密称取姜黄提取物粉末约50 mg，置20 mL顶空瓶中，密封，即得。

对照品溶液：精密称取**6** 12.44 mg，置50 mL量瓶中，用甲醇溶解并定容，吸取25 μL置20 mL顶空瓶中，密封，即得。

2.1.3 含量测定

按照ChP 2020一部中降脂通络软胶囊中姜黄提取物质量标准制备供试品和对照品溶液。

收稿日期：2023-10-23

基金项目：河北省经典名方与现代中药质量过程控制重点实验室项目（236790057H）

作者简介：林 珊（1990—），女，副研究员，从事中药物质基础和质量标准的研究。

通信作者：姜国志（1981—），男，正高级工程师，从事中成药生产工艺、标准等技术的研究。

E-mail：15931199089@163.com

2.2 色谱与质谱条件

2.2.1 UPLC-QTOF-MS 分析

色谱条件：色谱柱 Waters ACQUITY BEH C_{18} 柱（2.1 mm×150 mm，1.7 μm）；流动相 A 为水，B 为乙腈，洗脱梯度（0—15 min，A 75%—50%；15—17 min，A 50%—30%；17—24 min，A 30%—0；24—24.1 min，A 0—75%；24.1—30 min，A 75%）；柱温 40 ℃；流速 0.2 mL/min；进样量 2 μL；检测波长 225 nm。

质谱条件：离子源 电喷雾离子源（ESI），正、负离子模式；雾化气体积流量 600 L/h；脱溶剂气温度 250 ℃；离子源温度 100 ℃；毛细管电压 2.5 kV；锥孔电压 40 V；补偿电压 80 V；检测模式 MS^E 扫描，低能量扫描时传输碰撞能量为 6 eV，高能量扫描时传输碰撞能量为 30 ～ 60 eV；气帘气体积流量 50L/h；扫描范围 *m/z* 50 → *m/z* 1 500，亮氨酸-脑啡肽（*m/z* 554.261 5[M–H]$^-$）和（*m/z* 556.277 1[M+H]$^+$）作为外标进行质量实时校正；体积流量 10 μL/min。

2.2.2 GC-MS 分析

色谱条件：色谱柱 Agilent HP-5MS UI 毛细管色谱柱（0.32 mm×30 m×0.25 μm）；加热器温度 250 ℃；分流比 10 ∶ 1；分流流量 8 mL/min；柱温 程序升温（60 ℃保持 5 min；然后以 5 ℃ /min 的速度升到 120 ℃，保持 2 min；再以 2 ℃ /min 的速度升到 170 ℃，保持 5 min；最后以 10 ℃ /min 的速度升到 280 ℃，保持 3 min）；样品瓶加压气体 氦气；定量环体积 1 mL；样品瓶待机流量 20 mL/min；加热箱温度 100 ℃；定量环温度 120 ℃；传输线温度 125 ℃；样品瓶平衡时间 10 min；进样持续时间 1 min；GC 循环时间 75 min；填充压力 103.425 kPa；提取模式 单次提取。

质谱条件：离子源 电子轰击离子源；检测模式 全谱图扫描；质量扫描范围 *m/z* 50 → *m/z* 300，阈值 150；电离能量 70 eV；离子源温度 230 ℃；四极杆温度 150 ℃；溶剂延迟时间 2 min。

2.2.3 含量测定

照 ChP 2020 一部中降脂通络软胶囊中姜黄提取物质量标准：色谱柱 Phenomenex Luna 柱（4.6 mm×250 mm，5 μm）；流动相 乙腈和 2% 冰乙酸溶液（体积比 45 ∶ 55），等度洗脱；柱温 40 ℃；流速 1.0 mL/min；检测波长 428 nm；进样量 10 μL。

2.3 化学成分鉴定

2.3.1 挥发性成分鉴定

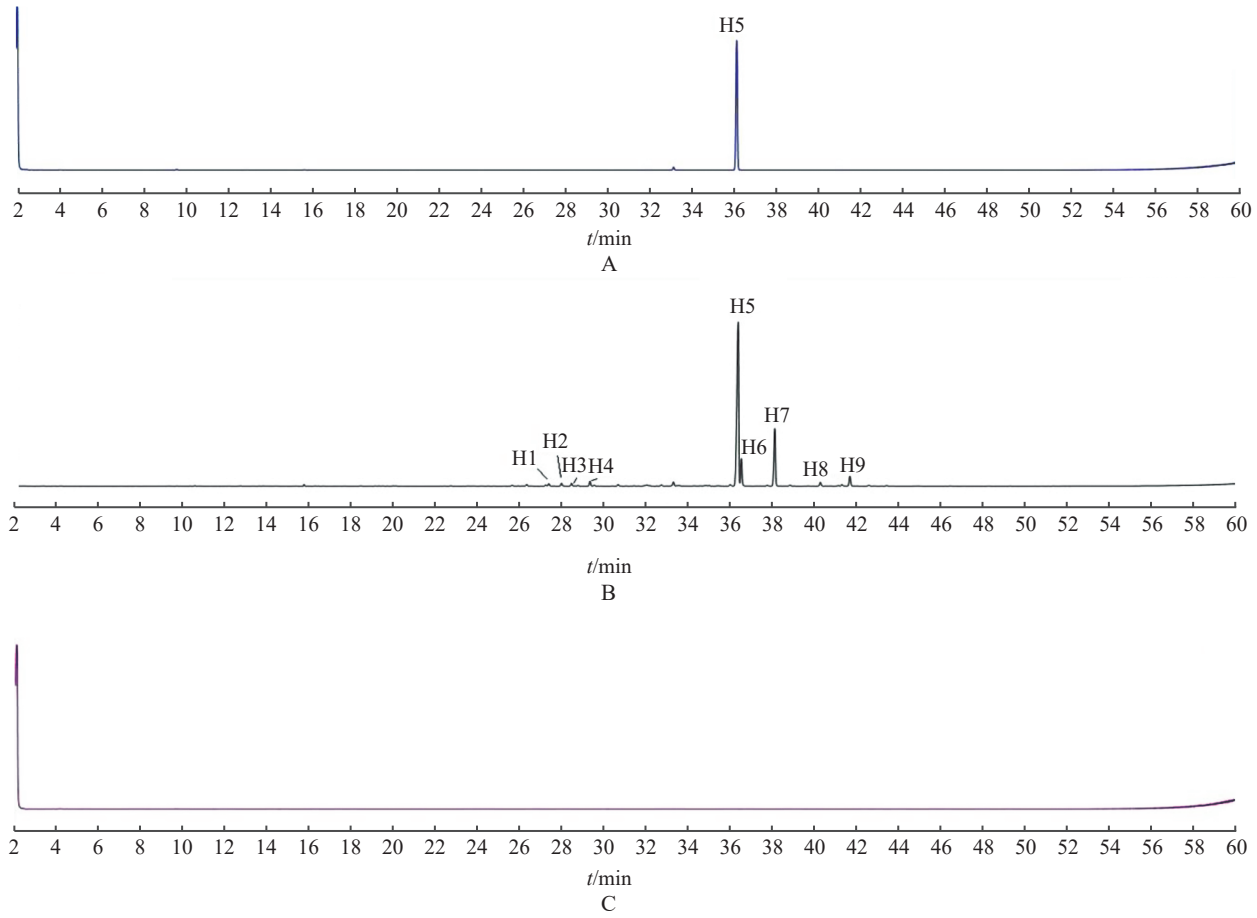
依据文献[2—3]，姜黄药材中含挥发油。有研究[2]报道，自动顶空提取法与传统水蒸气蒸馏法相比，前者具有方便、快捷、耗料少、挥发油损耗少等优势，能更好、更全面地分析姜黄中的挥发性成分。因此，本研究采用顶空 GC-MS 法探究姜黄提取物中的挥发性成分。根据所得总离子流图（图 1）及在质谱分析数据库（NIST14.L）中的检索结果，结合质谱碎片离子、文献分析，在姜黄提取物中鉴定出 9 个挥发性成分[2—3]，除化合物 H3 外，其余 8 个挥发性成分结构均属倍半萜类。所鉴定的 9 个成分匹配度（与数据库原有化合物结构吻合程度）均 >80%，峰面积占比的总和为 93.33%，具体如表 1 所示。

ChP 2020 年版规定姜黄提取物的干燥失重检查结果应不得过 2.0%。从图 1 可知，在供试品质谱图中，前 30 min 内无明显色谱峰，表明姜黄提取物中低沸

表 1　姜黄提取物的 GC-MS 分析结果

Tab.1　Results of the GC-MS Analysis of Turmeric Extract

化合物编号	保留时间 /min	化学名称	分子式	相对分子质量	匹配度 /%	峰面积占比 /%
H1	27.39	芳姜黄烯	$C_{15}H_{22}$	202.17	87.15	0.59
H2	27.99	α- 姜烯	$C_{15}H_{24}$	204.19	84.91	0.77
H3	28.47	2,3- 二甲基 -2,3- 二苯基丁烷	$C_{18}H_{22}$	238.17	81.25	0.72
H4	29.35	β- 柏木烯	$C_{15}H_{24}$	204.19	88.81	1.29
H5	36.38	芳姜黄酮（**6**）	$C_{15}H_{20}O$	216.15	96.43	60.41
H6	36.53	α- 姜黄酮	$C_{15}H_{22}O$	218.17	96.05	7.64
H7	38.11	β- 姜黄酮	$C_{15}H_{22}O$	218.17	97.12	17.73
H8	40.27	甜没药 -3,10- 二烯 -2- 酮	$C_{15}H_{24}O$	220.18	84.97	1.17
H9	41.68	(*E*)-α- 雪松酮	$C_{15}H_{22}O$	218.17	91.47	3.01



A—**6** 的甲醇溶液；B—姜黄提取物（批号 2304171）；C—甲醇溶剂。

图 1 姜黄提取物中挥发性成分的 GC-MS 质谱图

Fig.1 GC-MS Mass Spectra of Volatiles in Turmeric Extract

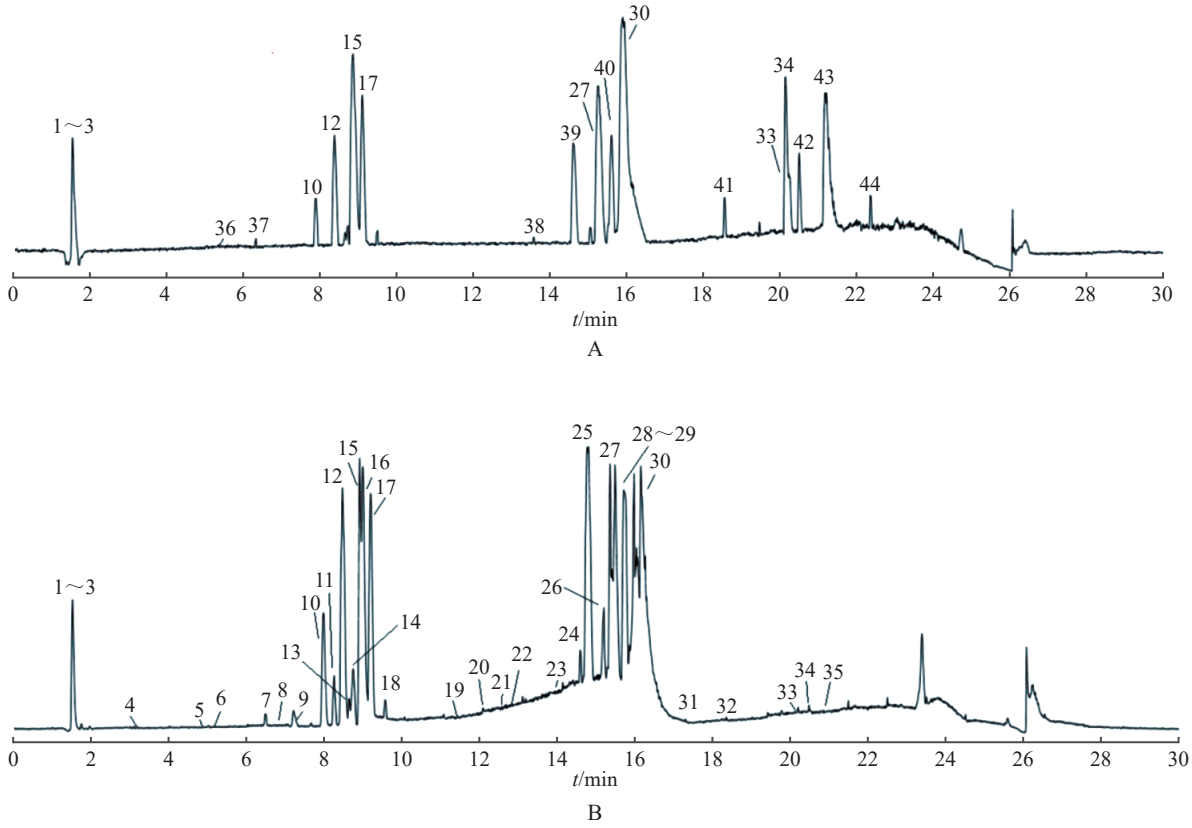
点的挥发性成分含量甚微，与法定标准吻合。**6**（化合物 H5）、α- 姜黄酮（化合物 H6）、β- 姜黄酮（化合物 H7）为姜黄提取物中的主要挥发性成分[2—3]，因其结构为倍半萜的含氧衍生物，属挥发油中高沸程部分，极性偏大，也可采用 LC-MS 法检测[4—5]。

2.3.2 主要化学成分鉴定

姜黄提取物中主要化学成分的鉴定步骤可分为三步：首先，查阅文献，建立姜黄药材的化合物数据库；其次，结合 UNIFI™ 中药小分子筛查软件（版本 v1.8.0，美国 Waters 公司）自带的姜黄属药材（姜黄、莪术、郁金）化学成分数据，建立相应的数据分析方法；最后，通过与文献报道或对照品比对，根据保留时间、精确相对分子质量、碎片信息等数据对各化学成分进行定性鉴别。按照上述思路，本研究从姜黄提取物中鉴定出 44 个化学成分（图 2、3，图中各峰归属结果如表 2 所示），按化学结构可分为姜黄素类、倍半萜类和其他类。并且，由图 3 可见，供试品中绝大多数的色谱峰得到表征，提示本法可用于姜黄提取物中主要化学成分的定性鉴别。

2.3.2.1 姜黄素类成分的鉴定

姜黄素类为姜黄提取物中的主要活性成分。通过与对照品比对，峰 15、22、25、27、29 和 30 所示的化合物分别鉴定为 **7**、**11**、**3**、**2**、**10** 和 **1**。该类成分具有庚二烯酮长链结构，其碎片离子主要是通过长链断裂和苯环取代基丢失而产生。以 **2**（峰 27）为例，图 4 归纳出庚二烯酮长链型姜黄素的主要 4 种断裂方式（F1 ～ F4），产生的主要碎片离子如图 5 所



A—正离子模式（6 eV）；B—负离子模式（6 eV）。

图 2　姜黄提取物（批号 2304171）的 UPLC-QTOF-MS 质谱图

Fig.2　The UPLC-QTOF-MS Mass Spectra of Turmeric Extract (Batch No. 2304171)

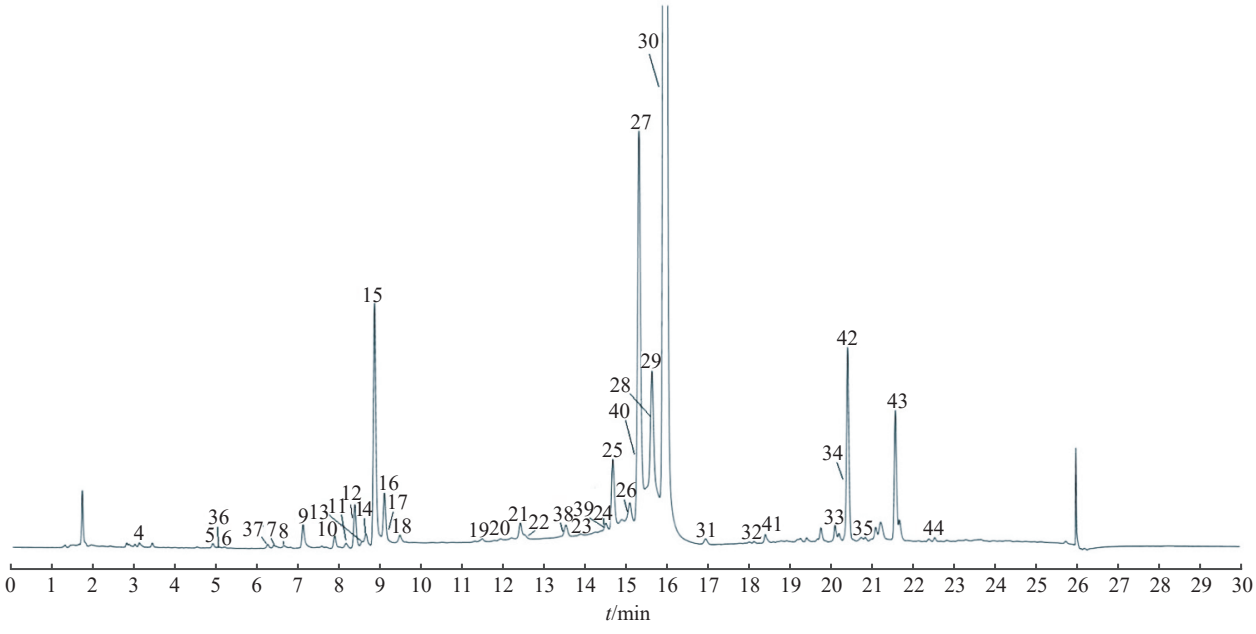


图 3　姜黄提取物（批号 2304172）在 225 nm 处的 UPLC 色谱图

Fig.3　The UPLC Chromatogram of Turmeric Extract (Batch No.2304172) Detected at 225 nm

示。F1 为苯环与 C7 的断裂，产生 *m/z* 243.067 7 碎片离子后，进一步丢失甲基形成 *m/z* 229.050 8；F2 为烯酮 C5-C6 之间的裂解，产生 *m/z* 119.049 5 和 *m/z* 217.050 8，后者进一步丢失甲基形成 *m/z* 201.019 5；F3 和 F4 分别为 C5、C3 羰基和相邻亚甲基处的裂解，根据检测到的碎片离子 *m/z* 173.060 6 和 *m/z* 158.037 3，可推测庚二烯酮长链断裂时伴随酚羟基的丢失。以 **7**（峰 15）为例，具环状结构的姜黄素裂解途径为开环和取代基丢失，如图 6 所示；产生的主要碎片离子如图 7 所示。通过 **7** 的碎片离子可推测，六元环的开环为 Retro-Diels-Alder（RDA）裂解，分为 F1-F2、F2-F3、F3-F4 3 种方式。RDA 裂解后，**7** 的结构一分为二，F1-F2 处断裂生成碎片离子 *m/z* 173.060 8 和 *m/z* 193.051 0；F2-F3 处断裂生成碎片离子 *m/z* 175.039 5 和 *m/z* 191.071 5；F3-F4 处断裂生成碎片离子 *m/z* 149.060 8 和 *m/z* 217.051 0。

此外，相关文献[6—7]报道姜黄素类易出现酮-烯醇式的互变。根据烯醇式极性增强、出峰时间提前的规律，峰 10、12、17 和 20 所示化合物推测为双去甲氧基姜黄素（烯醇式）、去甲氧基姜黄素（烯醇式）、二氢姜黄素（烯醇式）和姜黄素（烯醇式）[8]。峰 24、26 化合物分别较 **3** 和 **2** 相对分子质量多 2，出峰时间相对靠前，参照 **10** 与 **1** 的色谱行为及参考文献，推断峰 24 和 26 化合物为二氢双去甲氧基姜黄素和二氢去甲氧基姜黄素[8—9]。

峰 32、33、35 化合物在负离子模式下的准分

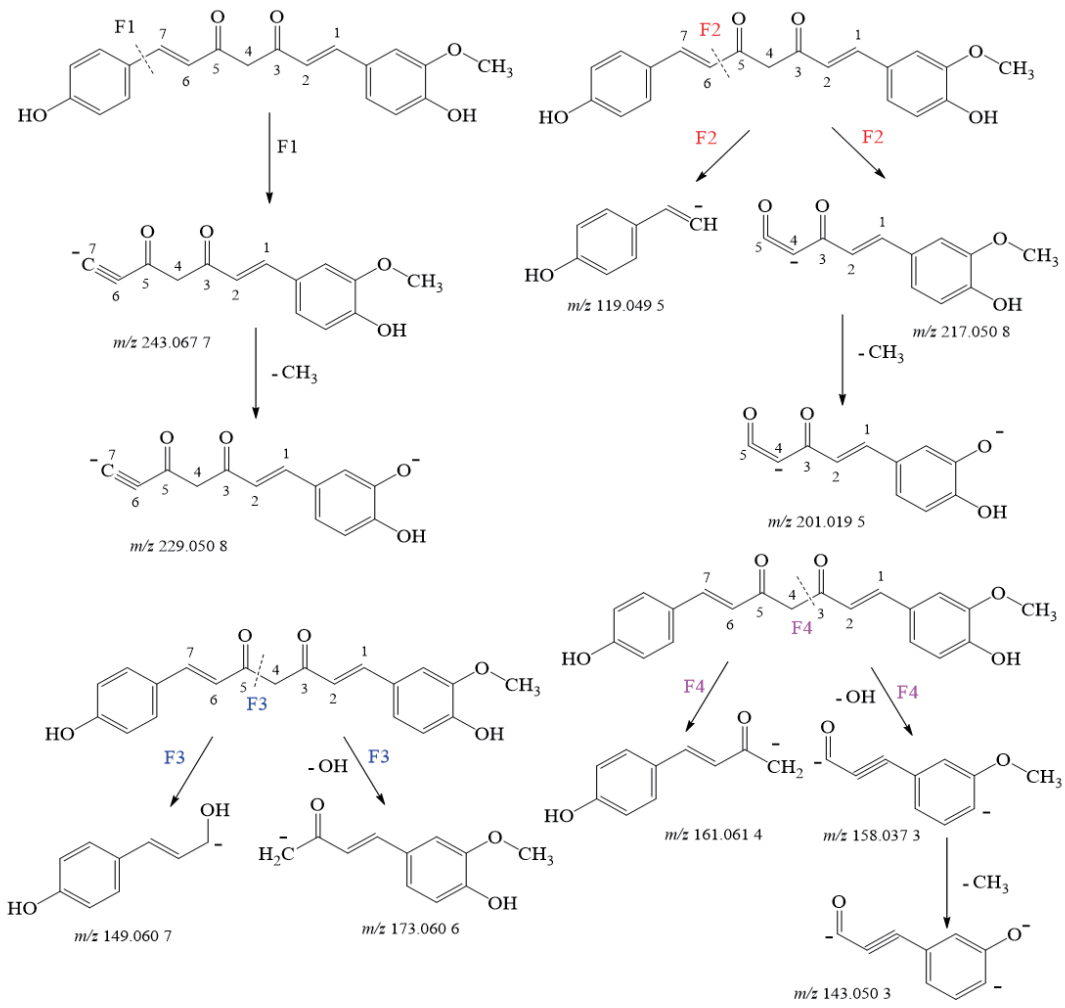


图 4　2 的质谱裂解途径

Fig.4　The Fragmentation Pathway of **2**

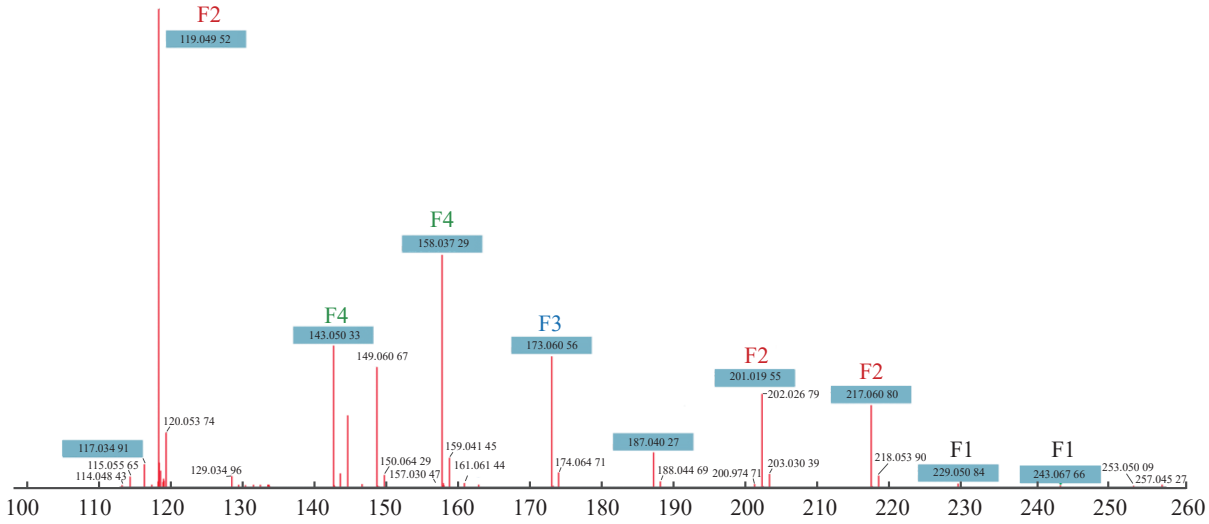


图 5　2 的主要碎片离子

Fig.5　The Main Fragment Ions of **2**

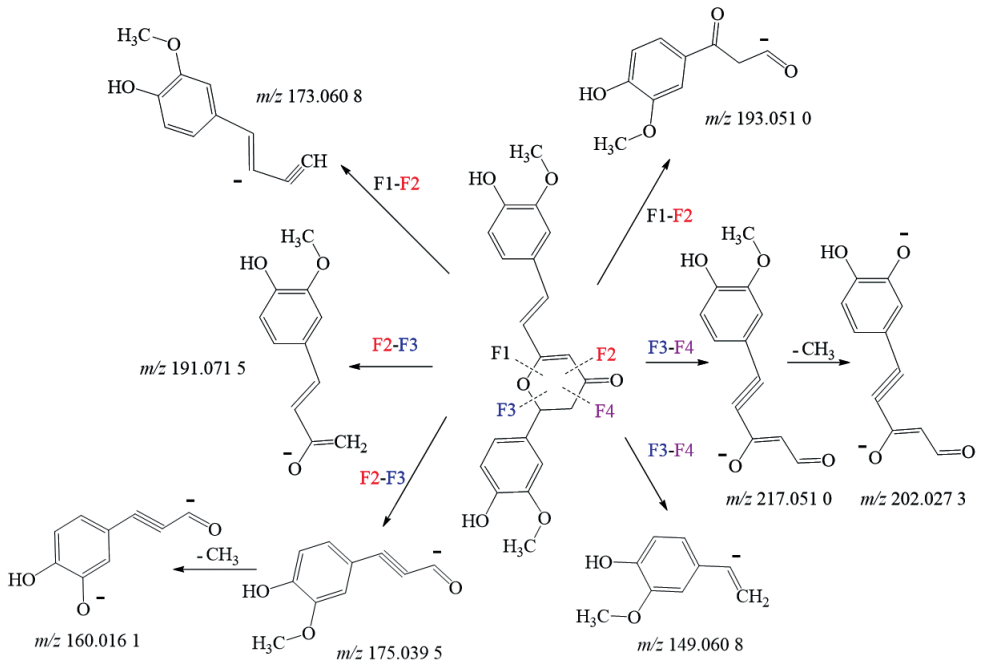


图 6　7 的质谱裂解途径

Fig.6　The Fragmentation Pathway of **7**

子离子峰 $[M–H]^-$ 均为 *m/z* 601.280，精确分子式为 $C_{36}H_{42}O_8$，且出现相同的碎片离子 *m/z* 366、*m/z* 217，*m/z* 173，表明以上成分中含有 **1** 的结构单元，再结合相关文献报道，推测 [10—11] 上述成分为倍半萜与姜黄素形成的缀合物。其中，峰 33 化合物特有的碎片离子 *m/z* 270.089 5 和 *m/z* 230.058 0 与文献 [10] 报道的碎片一致，故推测为 bisabolocurcumin ether。峰 32 和 35 化合物的姜黄素结构及裂解的碎片离子基本一致，二者差别应是倍半萜与姜黄素的结合位点不同，符合文献 [11] 报道的 terpecurcumin D

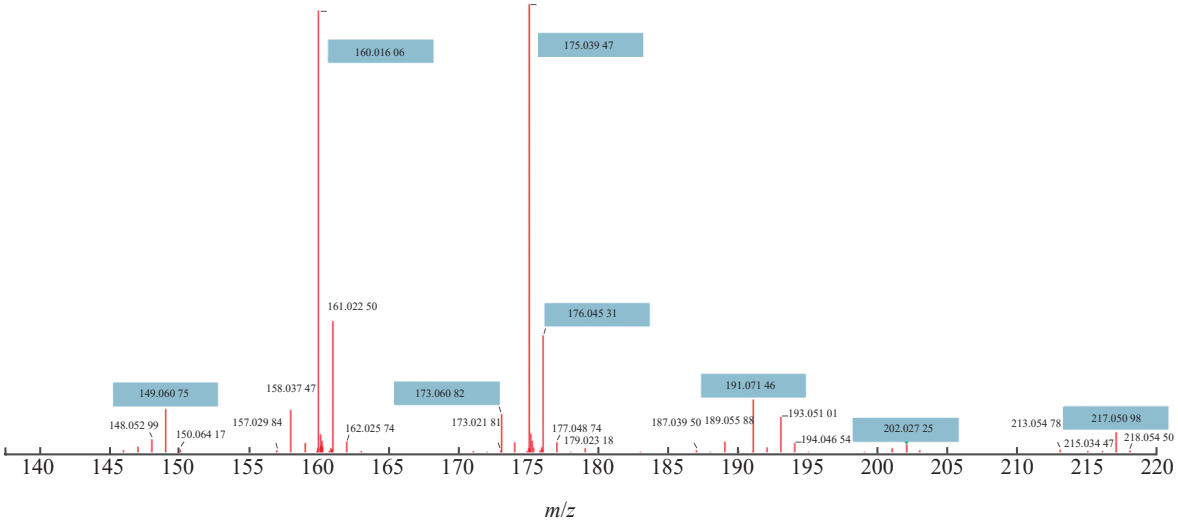


图 7 7 的主要碎片离子

Fig.7 The Main Fragment Ions of **7**

和 terpecurcumin F。峰 34 化合物相对分子质量与峰 32、33、35 化合物相同，但碎片离子略有差异，推测其为三者的同分异构体。综上所述，本研究运用数据库筛查、对照品比对、分析精确相对分子质量和碎片离子信息、相关文献检索等方式，在姜黄提取物中共鉴定出姜黄素类成分 28 个（图 8A），该类成分以酮式结构居多，主成分 **1**、**2**、**3** 和 **10** 均易产生酮 - 烯醇式的互变。

2.3.2.2 倍半萜类成分的鉴定

诸多文献[12—13]报道倍半萜类同属姜黄中的活性成分，结合“**2.3.1**”项下的 GC-MS 分析结果，本研究在姜黄提取物中共鉴定 15 个倍半萜，包含 8 个挥发性成分（图 8B）。其中，**6**、α- 姜黄酮和 β- 姜黄酮为提取物中主要挥发性成分，也可采用 UPLC-QTOF-MS 法[12—13]检测，分别对应表 2 中的峰 42、43 和 44 化合物。峰 36 与 37 化合物在正离子模式下 *m/z* 275.161 $[M+Na]^+$，精确分子式为 $C_{15}H_{24}O_3$，后者与对照品比对后确定为 **5**；前者与文献报道有相同碎片 *m/z* 217.156 5，推测为异莪术奥酮二醇[14]。

峰 38、40 和 41 化合物互为异构体，三者正离子模式下 *m/z* 257.150 $[M+Na]^+$，精确分子式为 $C_{15}H_{22}O_2$，化合物 40 经对照品比对确定为 **4**，其余 2 个同分异构体根据参考文献[5]推测为 6-(3-hydroxy-4-methylcyclohexa-2,4-dienyl)-2-methylhept-2-en-4-one 和 7-(cyclohexa-1,3-dienyl)-5-hydroxy-2,6-dimethylhept-2-en-4-one。

2.3.2.3 其他类化合物的鉴定

此外，通过与对照品比对和在线数据库筛查，本研究在供试品中鉴定出阿魏酸（化合物 4）、**8**、**9**、**12**、**13** 和 **14** 等大极性糖和酚类成分[4]，表明姜黄提取物中化学组成丰富、复杂多样。

2.4 含量测定

参照 ChP 2020 一部中降脂通络软胶囊中姜黄提取物质量标准，分别采用 UV 法和 HPLC 法测定姜黄素类化合物以及代表性成分 **1**、**2** 和 **3** 的含量。结果如图 9 所示，按“**2.2.3**”项下色谱条件检测，所得 **1**、**2** 和 **3** 的峰形良好、分离度高、分析时间短，可实现快速测定。含量测定结果（表 3）表明，姜黄素类是姜黄提取物中的主要成分，在 10 批姜黄提取物中平均含量高达 65%，各批次提取物中的含量较为均一，无显著差异。

3 讨论

姜黄提取物作为降脂通络软胶囊的重要原料药，其质量标准收载于 ChP 2020 一部降脂通络软胶囊下姜黄提取物标准，该标准仅控制了提取物中姜黄素类含量。而现有文献报道姜黄中除姜黄素类外，还有大

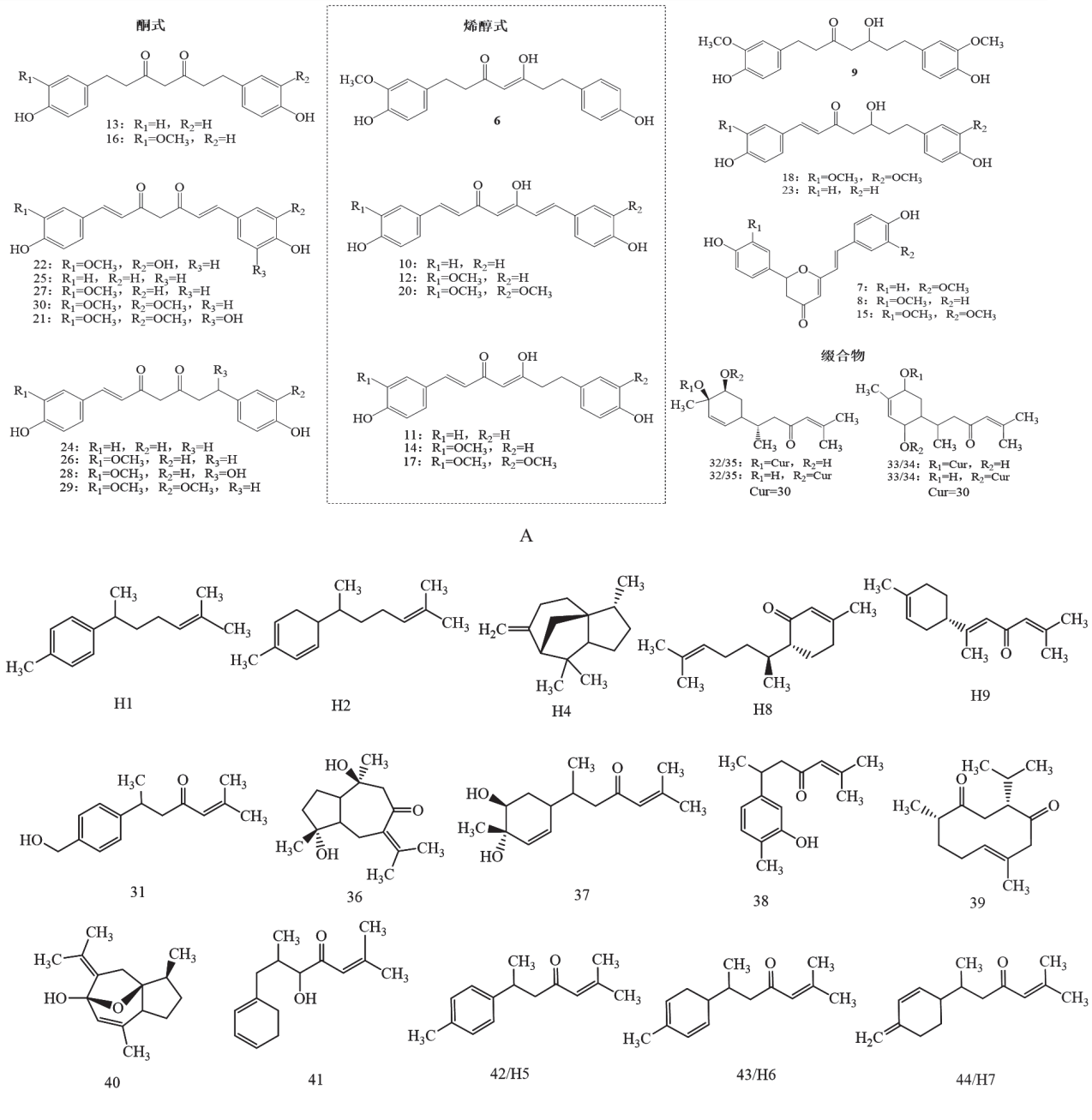


图 8　姜黄提取物中姜黄素类（A）和倍半萜类（B）成分

Fig.8　The Curcuminoids and Sesquiterpenes in Turmeric Extract

量的萜类、糖类、有机酸等天然产物，化学成分种类复杂，按现有质量标准并不能全面控制制剂的质量。因此，为了更全面地控制降脂通络软胶囊的质量，原料药姜黄提取物的物质基础研究势在必行。

本研究基于 UPLC-QTOF-MS 和 GC-MS 技术对姜黄提取物进行了全成分表征，依据保留时间、特征性裂解碎片和对照品比对，共鉴定出 50 种化学成分，包括 28 个姜黄类、15 个倍半萜类（含挥发性成分 8 个）、6 个其他结构类型成分；首次较深入地分析了庚二烯酮长链型和环状型姜黄素类成分的裂解规律，并应用于倍半萜与姜黄素缀合物的鉴定中，首次发现了姜黄提取物中 3 个缀合物（bisabolocurcumin

表 2 姜黄提取物 UPLC-QTOF-MS 分析结果

Tab.2 Results of the UPLC-QTOF-MS Analysis of Turmeric Extract

峰号（化合物编号）	名称	保留时间 / min	相对分子质量	母离子	分子式	误差 /×10^{-6}	加合物	碎片离子	结构类型
1	棉子糖（**13**）*	1.54	504.169 0	549.166 9	$C_{18}H_{32}O_{16}$	－0.6	+COOH	485.149 2，339.093 8，179.055 9，	其他
2	蔗糖（**12**）*	1.56	342.116 2	341.108 9	$C_{12}H_{22}O_{11}$	0	－H	323.097 9，179.055 9，161.045 4，	其他
3	果糖（**14**）*	1.57	180.063 4	179.056 2	$C_6H_{12}O_6$	0.5	－H	161.045 4，143.035 0，119.035 0，	其他
4	阿魏酸	3.23	194.057 9	193.050 4	$C_{10}H_{10}O_4$	－1.0	－H	134.037 3，133.029 5，	其他
5	香草醛缩丙酮（**8**）*	5.03	192.078 6	191.071 2	$C_{11}H_{12}O_3$	－1.1	－H	176.049 3，148.052 6，116.928 0，	其他
6	四氢去甲氧基二阿魏酰甲烷（烯醇式）	5.19	342.146 7	387.144 1	$C_{20}H_{22}O_5$	－2.2	+COOH	207.066 2，165.055 5，116.928 3，	姜黄素
7	2,3-dihydro-6-[(1*E*)-2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethenyl]-2-(4-hydroxyphenyl)-4*H*-pyran-4-one	6.57	338.115 4	383.113 3	$C_{20}H_{18}O_5$	－0.9	+COOH	175.039 4，161.023 9，149.060 5，135.044 5，	姜黄素
8	去甲氧基环姜黄素异构体	6.76	338.115 4	383.112 2	$C_{20}H_{18}O_5$	－3.7	+COOH	217.050 5，204.042 1，175.039 4，	姜黄素
9	六氢姜黄素	7.33	374.172 9	373.165 2	$C_{21}H_{26}O_6$	－1.2	－H	159.045 1，179.071 4，	姜黄素
10	双去甲氧基姜黄素（烯醇式）	8.00	308.104 9	307.097 3	$C_{19}H_{16}O_4$	－0.9	－H	187.040 0，161.060 7，145.029 2，117.034 5，	姜黄素
11	二氢双去甲氧基姜黄素（烯醇式）	8.27	310.120 5	309.113 1	$C_{19}H_{18}O_4$	－0.3	－H	189.054 7，161.060 6，145.029 4，119.050 1，	姜黄素
12	去甲氧基姜黄素（烯醇式）	8.49	338.115 4	337.107 7	$C_{20}H_{18}O_5$	－1.3	－H	217.050 2，191.071 1，187.039 9，175.039 4，149.060 5，	姜黄素
13	四氢双去甲氧基二阿魏酰甲烷	8.66	312.136 2	311.128 8	$C_{19}H_{20}O_4$	－0.3	－H	205.087 2，185.058 9，163.076 0，147.045 9，	姜黄素
14	二氢去甲氧基姜黄素（烯醇式）	8.76	340.131 1	339.123 5	$C_{20}H_{20}O_5$	－0.8	－H	219.064 9，191.071 1，175.039 8，149.060 5，	姜黄素
15	环姜黄素（**7**）*	8.97	368.126 0	367.118 4	$C_{21}H_{20}O_6$	－0.9	－H	217.051 0，193.051 0，175.039 5，160.016 1，	姜黄素
16	四氢去甲氧基二阿魏酰甲烷	9.12	342.146 7	341.1393	$C_{20}H_{22}O_5$	－0.5	－H	205.087 5，163.076 2，145.029 6，	姜黄素

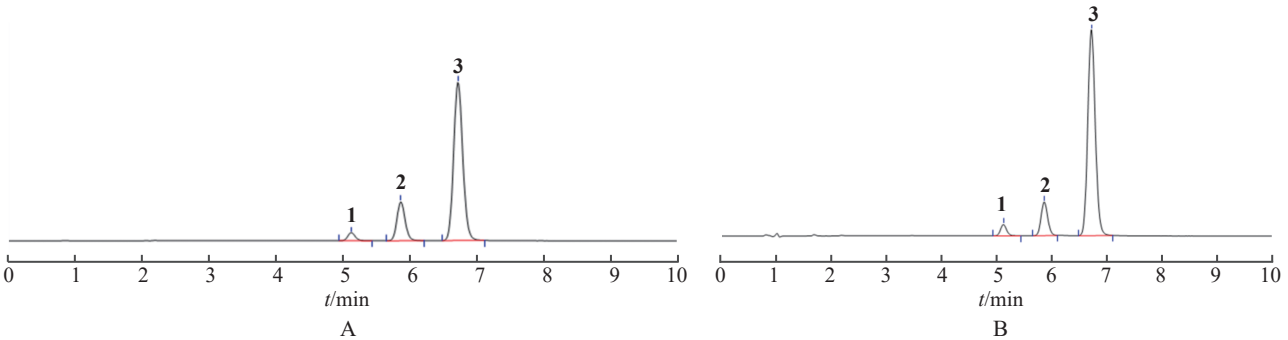
（续表 2）

峰号（化合物编号）	名称	保留时间 / min	相对分子质量	母离子	分子式	误差 /×10^{-6}	加合物	碎片离子	结构类型
17	二氢姜黄素（烯醇式）	9.21	370.141 6	369.133 9	$C_{21}H_{22}O_6$	－1.2	－H	219.065 6，191.071 1，175.039 7，160.016 3，	姜黄素
18	四氢姜黄素	9.58	372.157 3	371.149 6	$C_{21}H_{24}O_6$	－1.1	－H	235.097 4，193.086 9，177.054 8，	姜黄素
19	calebin A（**9**）*	11.41	384.120 9	383.113 0	$C_{21}H_{20}O_7$	－1.7	－H	193.079 7，175.040 0，160.016 6，134.037 3，	其他
20	姜黄素（烯醇式）	12.13	368.126 0	367.118 5	$C_{21}H_{20}O_6$	－0.7	－H	217.050 4，175.039 9，149.060 7，146.965 4，	姜黄素
21	Curcumalongin C	12.52	384.120 9	383.113 3	$C_{21}H_{20}O_7$	－1.0	－H	217.050 5，173.060 7，160.016 7，149.060 7，	姜黄素
22	去甲基姜黄素（**11**）*	12.64	354.110 3	353.102 9	$C_{20}H_{18}O_6$	－0.3	－H	337.108 6，175.039 9，159.042 7，134.037 2，	姜黄素
23	四氢双去甲氧基姜黄素	13.98	312.136 2	311.128 9	$C_{19}H_{20}O_4$	0	－H	205.086 9，163.076 6，147.046 9，	姜黄素
24	二氢双去甲氧基姜黄素	14.60	310.120 5	309.113 3	$C_{19}H_{18}O_4$	0.3	－H	189.055 6，161.061 0，145.029 6，	姜黄素
25	双去甲氧基姜黄素（**3**）*	14.79	308.104 9	307.097 6	$C_{19}H_{16}O_4$	0	－H	187.040 0，159.043 3，143.050 0，119.049 6，	姜黄素
26	二氢去甲氧基姜黄素	15.19	340.131 1	339.123 6	$C_{20}H_{20}O_5$	－0.4	－H	219.066 0，203.032 7，175.040 1，149.060 6，119.050 1，	姜黄素
27	去甲氧基姜黄素（**2**）*	15.50	338.115 4	337.108 0	$C_{20}H_{18}O_5$	－0.4	－H	217.050 8，201.019 6，173.060 6，149.060 7，119.049 5，	姜黄素
28	7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-(4-hydroxyphenyl)hept-1-ene-3,5-dione	15.74	356.126 0	401.123 3	$C_{20}H_{20}O_6$	－2.3	+COOH	325.108 3，219.066 1，191.071 5，175.040 2，134.036 8，	姜黄素
29	二氢姜黄素（**10**）*	15.74	370.141 6	369.133 9	$C_{21}H_{22}O_6$	－1.3	－H	219.066 0，175.040 2，149.060 4，134.060 8，	姜黄素
30	姜黄素（**1**）*	16.19	368.126 0	367.118 7	$C_{21}H_{20}O_6$	－0.1	－H	337.108 5，323.092 4，158.000 0，	姜黄素

（续表 2）

峰号（化合物编号）	名称	保留时间 / min	相对分子质量	母离子	分子式	误差 /×10^{-6}	加合物	碎片离子	结构类型
31	14- 羟基芳姜黄酮	17.04	232.146 3	231.139 2	$C_{15}H_{20}O_2$	0.6	－H	133.066 6，	倍半萜
32	terpecurcumin D/F	18.40	602.288 0	601.279 3	$C_{36}H_{42}O_8$	－2.4	－H	505.222 7，366.113 3，217.050 3，	姜黄素
33	bisabolocurcumin ether	20.21	602.288 0	601.281 1	$C_{36}H_{42}O_8$	0.7	－H	173.060 9，366.110 4，270.089 5，230.058 0，217.050 3，	姜黄素
34	Bisabolocurcumin Ether 异构体	20.48	602.288 0	601.281 3	$C_{36}H_{42}O_8$	1.0	－H	173.060 8，571.249 0，366.110 6，219.061 7，	姜黄素
35	terpecurcumin D/F	20.80	602.288 0	601.280 9	$C_{36}H_{42}O_8$	0.4	－H	177.053 7，451.211 9，366.113 2，217.050 6，173.060 9，	姜黄素
36	异莪术奥酮二醇	5.29	252.172 5	275.161 0	$C_{15}H_{24}O_3$	－2.6	+Na	217.156 5，	倍半萜
37	甜没药姜黄醇（**5**）*	6.33	252.172 5	275.160 9	$C_{15}H_{24}O_3$	－3.2	+Na	217.156 5，	倍半萜
38	6-（3-hydroxy-4-methylcyclohexa-2,4-dienyl）-2-methylhept-2-en-4-one	13.58	234.162 0	257.150 5	$C_{15}H_{22}O_2$	－2.6	+Na	217.156 3，119.084 3，	倍半萜
39	新莪术二酮	14.64	236.177 6	259.166 0	$C_{15}H_{24}O_2$	－3.3	+Na	145.091 0，131.048 2，119.048 5，	倍半萜
40	莪术烯醇（**4**）*	15.53	234.162 0	257.150 3	$C_{15}H_{22}O_2$	－3.5	+Na	107.047 8，215.123 7，179.013 9，	倍半萜
41	7-（cyclohexa-1,3-dienyl）-5-hydroxy-2,6-dimethylhept-2-en-4-one	18.57	234.162 0	257.150 1	$C_{15}H_{22}O_2$	－4.5	+Na	217.156 7，	倍半萜
42	芳姜黄酮 *[#]	20.52	216.151 4	217.157 7	$C_{15}H_{20}O$	－4.5	+H	115.053 1，103.052 8，91.053 7，	倍半萜
43	α- 姜黄酮 [#]	21.69	218.167 1	219.173 5	$C_{15}H_{22}O$	－3.7	+H	91.053 2，	倍半萜
44	β- 姜黄酮 [#]	22.49	218.167 1	219.173 5	$C_{15}H_{22}O$	－3.8	+H	91.054 2，	倍半萜

注：* 表示经对照品比对鉴定，[#] 表示可用 GC-MS 法鉴定。



A—对照品溶液；B—姜黄提取物（批号 21031841）。

图 9 428 nm 下的 HPLC 色谱图

Fig.9 The HPLC Chromatogram Detected at UV 428 nm

表 3　不同批次姜黄提取物的含量测定结果（*n*=2）

Tab.3　Content Determination Results of Different Batches of Turmeric Extracts (*n*=2)

批号	姜黄素类化合物 /%	**1**/%	**2**/%	**3**/%
2304171	63.09	49.26	10.78	2.23
2304172	66.41	51.57	10.25	2.22
2304173	65.41	50.51	11.39	2.17
2304174	63.42	49.01	10.98	2.19
20051221	64.90	52.22	10.02	2.13
20082121	65.45	51.57	10.44	2.34
20110721	66.32	52.33	10.05	2.41
20123121	65.38	51.03	10.76	2.35
21022321	63.98	49.36	10.88	2.34
21031841	66.12	52.24	10.87	2.42
均值	65.05	50.91	10.64	2.28
RSD	1.83	2.53	4.32	4.26

ether、terpecurcumin D 和 terpecurcumin F）。检测 10 批次姜黄素提取物的结果表明，各批次中姜黄素类含量均一，无显著差异。

本研究较全面地反映了姜黄提取物中的化学成分及其种类，不仅对未来降脂通络软胶囊建立多成分指纹图谱、特征性成分的定量分析奠定了基础，同时为其质量标准提升、作用机制研究和临床合理用药提供了数据参考。

参考文献：

[1] 陈锡峰，杨俊卿，周岐新．姜黄提取物一般药理作用实验研究［J］．医学临床研究，2004, **21**(10)：1206-1208．

[2] 宋玉丹，王书林，余　弦，等．姜黄挥发油两种提取方法比较［J］．医药导报，2015, **34**(2)：240-244．

[3] 强悦越，韦　航，方　灵，等．福建姜黄挥发油化学成分的 HS-SPME-GC-MS 分析［J］．中国食品添加剂，2020, **31**(1)：147-153．

[4] SALEM M A, EL-SHIEKH R A, FERNIE A R, *et al*．Metabolomics-based profiling for quality assessment and revealing the impact of drying of turmeric (*Curcuma longa L*．)［J］．*Sci Rep*, 2022, **12**(1)：10288．

[5] RAHMAN A F M, ANGAWI R F, KADI A A．Spatial localisation of curcumin and rapid screening of the chemical compositions of turmeric rhizomes (*Curcuma longa Linn*．) using direct analysis in real time-mass spectrometry (DART-MS)［J］．*Food Chem*, 2015, **173**: 489-494．

[6] 邓　罡，李晓佩，王际辉．酸性溶液中姜黄素的紫外－可见和荧光发射光谱研究［J］．光谱学与光谱分析，2018, **38**(10)：257-258．

[7] 吴　杰，叶　娟，刘　刚，等．天然姜黄素类化合物的化学结构研究概况［J］．中国药房，2015, **26**(34)：4872-4876．

[8] JIN S N, SONG C W, JIA S L, *et al*．An integrated strategy for establishment of curcuminoid profile in turmeric using two LC-MS/MS platforms［J］．*J Pharm Biomed Anal*, 2017, **132**: 93-102．

[9] JIA S L, DU Z F, SONG C W, *et al*．Identification and characterization of curcuminoids in turmeric using ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time of flight tandem mass spectrometry［J］．*J Chromatogr A*, 2017, **1521**: 110-122．

[10] LI R, LIU F, YANG X, *et al*．Analysis of bisabolocurcumin ether (a terpene-conjugated curcuminoid) and three curcuminoids in Curcuma species from different regions by UPLC-ESIMS/MS and their in vitro anti-inflammatory activities［J］．*J Funct Foods*, 2019, **52**: 186-195．

[11] LIN X, JI S, LI R, *et al*．Terpecurcumins A-I from the rhizomes of Curcuma longa: absolute configuration and cytotoxic activity［J］．*J Nat Prod*, 2012, **75**(12)：2121-2131．

[12] SORNG S, BALAYSSAC S, DANOUN S, *et al*．Quality assessment of Curcuma dietary supplements: complementary data from LC-MS and ^{1}H NMR［J］．*J Pharm Biomed Anal*, 2022, **212**: 114631．

[13] KARIOTI A, FANI E, VINCIERI F F, *et al*．Analysis and stability of the constituents of Curcuma longa and Harpagophytum procumbens tinctures by HPLC-DAD and HPLC-ESI-MS［J］．*J Pharm Biomed Anal*, 2011, **55**(3)：479-486．

[14] 张宽永，沈　燚，张　璐，等．基于 UPLC-Triple-TOF-MS 和网络药理学快速建立郁金潜在中药质量标志物成分库［J］．中草药，2022, **53**(9)：2612-2622．