

定其果穗质量的重要因素,是关系到五味子果穗质量 的潜在指标,为五味子重要的育种性状。

表 6 五味子心皮性状与果实各性状的相关性

Table 6 Correlations among characteristics of carpellary and fruit of *S. chinensis*

性状	果穗果粒数(A)	果穗长(B)	果穗质量(C)	种子千粒重(D)	果粒种子数(E)	果粒质量(F)	理论果穗粒数(G)	雌花心皮数(H)	心皮坐果率(I)
I	0.589 5	0.481 2	0.427 2	0.033 7	-0.002 5	0.188 1	0.422 5	-0.670 7	1.000 0
H	-0.103 6	-0.275 8	-0.052 4	0.136 0	0.072 9	-0.090 0	0.317 2	1.000 0	
G	0.760 2	0.336 2	0.552 6	0.056 7	0.096 7	0.056 9	1.000 0		
F	0.070 3	0.470 4	0.618 2	0.672 7	0.109 4	1.000 0			
E	0.024 1	0.003 9	0.147 1	-0.181 4	1.000 0				
D	-0.008 6	0.307 9	0.358 4	1.000 0					
C	0.767 2	0.788 0	1.000 0						
B	0.712 1	1.000 0							
A	1.000 0								

df=30  $t_{0.05}=0.349 4$   $t_{0.01}=0.448 7$

五味子的雌花心皮数不但与枝条的生长势强弱有关,还与不同节位的营养状况等有关,因此,加强栽培管理,促进新梢生长和保证不同节位腋芽良好的营养条件,对五味子的丰产稳产有重要意义。另外,在进行五味子雌花心皮数调查时需选取代表性枝类与节位,以中枝和强枝的第 4、5 节雌花心皮数较为适宜。

References:

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edit. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1996.  
 [2] Shi Y S, Luo J X. Study of mensuration for leaf area of persimmon [J]. *J Fruit Sci* (果树科学), 1996, 13(4): 253-254.  
 [3] Qing Z L. Regression equation ways measurate leaf aera of Chinese gooseberry [J]. *North Fruits* (北方果树), 1998 (1): 8-9.  
 [4] Gao Z H, Zhang Z, Lou X M. Regression equation ways measurate leaf aera of different plum varieties. [J]. *Jiangsu Agric Sci Technol* (江苏农业科技), 1999(3): 65-67.  
 [5] Hou L Q, Du Z Y, Li X F, et al. Discussion of measuration for leaf aera of conders [J]. *Hebei J Forest Orch Res* (河北林果研究), 2002, 17(1): 48-51.  
 [6] He W L, Fen Y M, Song Y J, et al. Study of measuration for leaf aera of winemaking prape [J]. *J Hebei Vocation-Techni Teach Coll* (河北职业技术师范学院学报), 2001, 15(2): 40-43.  
 [7] Liu Y H. Flora development morphology and systematology in *Schisandra* [A]. *Dissertation of Doctor Degree of Plant Research Institute of chinese Academy* (中国科学院植物研究所博士论文) [D]. Beijing Plant Research Institute of Chinese Academy, 2000.

遂川产西芎藭本挥发油气相色谱指纹图谱研究

张 凌<sup>1</sup>, 许怀远<sup>1</sup>, 刘隆洪<sup>2</sup>, 张道英<sup>1</sup>, 杨世林<sup>1</sup>

(1. 江西中医学院, 江西 南昌 330006; 2. 江西翔云生物药业有限公司, 江西 遂川 343900)

摘 要:目的 建立遂川产藭本药材气相色谱指纹图谱,对藭本药材规范化种植进行指导。方法 采用水蒸气蒸馏提取,GC 法分析对比 10 批遂川藭本挥发油化学成分,运用 GC-MS 联用技术对挥发油成分进行鉴定。结果 10 批遂川产西芎藭本药材相似度较高,挥发油中含有苯酚类衍生物和烯丙基苯类衍生物。结论 该方法适合于遂川藭本药材质量评价和种植指导。

关键词:遂川藭本药材; 挥发油; GC 指纹图谱; 质量评价

中图分类号:R282.7 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2007)03-0439-04

GC Fingerprint of volatile oils in *Rhizoma Ligustici* from Suichuan

ZHANG Ling<sup>1</sup>, XU Huai-yuan<sup>1</sup>, LIU Long-hong<sup>2</sup>, ZHANG Dao-ying<sup>1</sup>, YANG Shi-lin<sup>1</sup>

(1. Jiangxi College of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China; 2. Jiangxi Xiangyun

Bio-pharmaceutical Co., Ltd., Suichuan 343900, China)

Abstract: Objective To study and establish the GC fingerprint of *Rhizoma Ligustici* from Suichuan to guide the standardization of planting *Rhizoma Ligustici*. Methods Ten batches of volatile oils were extracted by steam distillation, then separated by capillary gas chromatography and determined by GC/

MS. Results The similarity of ten batches of *Rhizoma Ligustici* from Suichuan is higher, all samples contain derivatives of phthalides and allyl-benzene. Conclusion The method is reliable, accurate and can be used to evaluate the quality of Suichuan *Rhizoma Ligustici* and guide the planting.

Key words: *Rhizoma Ligustici*; volatile oils; GC fingerprint; quality evaluation

藁本为伞形科植物藁本 *Ligusticum sinense* Oliv. 或辽藁本 *L. jeholense* Nakai et Kitag. 的干燥根茎及根<sup>[1]</sup>。其功效为散风寒湿邪。主治风寒头痛, 巅顶痛。性味辛、温。藁本药材挥发油的质量直接关系到藁本药材的品质, 据研究藁本药材挥发油中主要药效物质为苯酞类衍生物和烯丙基苯类衍生物<sup>[2]</sup>。本实验以江西遂川县规范化种植西芎藁本药材为样品, 采用水蒸气蒸馏提取、GC 法分析对比 10 批遂川藁本挥发油化学成分, 并使用 GC-MS 联用技术鉴定分离组分, 建立了遂川产区藁本挥发油的共有指纹图谱, 同时对其他产地和不同品种藁本挥发油成分进行比较分析, 为藁本药材的质量研究和质量控制提供依据。

## 1 仪器与药品

1.1 仪器与试剂: Agilent 6890N 型气相色谱仪; 7683 自动进样器; FID 检测器; HP6890-HP5973GC-MS 联用仪。醋酸乙酯: 分析纯; 无水硫酸钠: 分析纯。

1.2 实验药材: 藁本药材共 10 批样品, 以上样品由江西遂川翔云生物药业有限公司提供, 经江西中医学院中药系生药学鉴定教研室罗光明教授鉴定, 见表 1。

表 1 藁本样品名称及来源

Table 1 Name and origin of *Rhizoma Ligustici* samples

编号	样品编号	样品产地	编号	样品编号	样品产地
1	1-3-1	遂川南风面	6	6-1-1	遂川苹果园
2	2-3-1	遂川平水山	7	7-3-1	遂川苹果园
3	3-1-1	遂川平水山	8	8-1-1	遂川苹果园
4	4-3-1	遂川平水山	9	9-1-1	遂川苹果园
5	5-2-1	遂川苹果园	10	10-3-1	遂川苹果园

以上 10 批编号的藁本药材样品由江西翔云生物药业有限公司实施规范化种植, 上述藁本药材在产地、种植海拔高度、施肥等级、种植密度、加工干燥方式、种植节盘等级、种植节盘部位、栽培和采收时间以及种植年限上都有不同, 具有广泛的代表性, 基本上能反映遂川产藁本的整体情况。

## 2 方法与结果

### 2.1 色谱条件

2.1.1 气相色谱条件: 瓦里安-VF-5msGC-MS 色谱柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 载气: 高纯氮, 载

气流量: 1 mL/min; 进样量 1.0 μL, 分流比为 60:1; 程序升温, 初始柱温 70 °C, 以 3 °C/min 升至 160 °C, 再以 1 °C/min 升至 190 °C; 汽化室及 FID 进样口温度均为 260 °C。

2.1.2 GC-MS 条件: 色谱柱 HP-5ms (30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样量 1.0 μL; 分流比为 60:1; 程序升温同气相色谱条件; 离子源: EI (电子轰击源), 电离电压: 70 eV, 倍增电压: 1 106 V, 分辨率: 1 000; 载气: 高纯氮, 载气流速: 1 mL/min; 接口温度: 280 °C, 离子源温度: 230 °C; 扫描质量范围: 30~550 amu; NIST 质谱数据库。

2.2 样品溶液的制备: 将藁本药材打碎制成粗粉, 分别准确称取样品粉末 200 g, 按《中国药典》2005 年版一部 (附录 X D), 用挥发油提取器以水蒸气蒸馏法提取挥发油。挥发油以醋酸乙酯萃取后用无水硫酸钠脱水干燥, 再移入 10 mL 量瓶中, 加醋酸乙酯稀释至刻度, 制得供试品溶液。

2.3 精密性试验: 按照藁本挥发油“样品溶液的制备”项下方法, 制备一份样品溶液, 再按照气相测定项下的色谱条件连续进样 6 次, 各色谱峰保留时间 RSD<0.01%, 各色谱峰面积 RSD<2.19%, 表明仪器的精密性良好。

2.4 重现性试验: 取同一份样品, 按照藁本挥发油“样品溶液的制备”项下方法, 平行制备 5 份样品溶液, 再按照气相测定项下的色谱条件依次连续进样, 得到数据后统计结果, 各色谱峰保留时间 RSD<0.04%, 各色谱峰面积 RSD<4.89%, 表明该方法的重现性良好。

2.5 稳定性试验: 取同一份样品溶液, 按照气相测定项下的色谱条件, 依次在 0、6、12、18、24 h 进样, 各色谱峰保留时间 RSD<0.05%, 各色谱峰面积 RSD<3.51%, 表明样品溶液的稳定性良好。

2.6 样品测定结果: 将以上 10 批遂川藁本挥发油按上述色谱条件进行气相色谱气质联用分析, 得到色谱图和总离子流图见图 1、2。

2.7 指纹图谱的分析: 藁本挥发油样品溶液气相色谱定量测定按面积归一化法计算出质量分数, 解析质谱并参考相关文献, 鉴定出 25 个化学成分, 具体结果见表 2。

对 10 批江西遂川产藁本药材挥发油进行气相色谱分析,实验数据导入国家药典委员会发布的指纹图谱相似度计算软件进行统计,得相似度数据见

表 3。从数据中可以看出,10 批遂川藁本药材挥发油的相似度很高,相似度图谱见图 3,GC 共有指纹图谱见图 4。

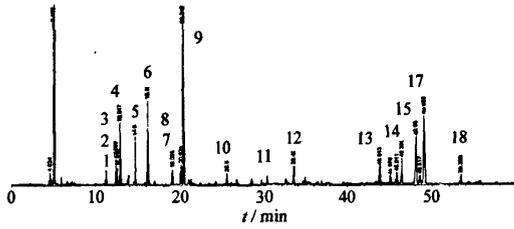


图 1 遂川藁本挥发油气相色谱图  
Fig. 1 GC Chromatogram of volatile oil from Suichuan *Rhizoma Ligustici*

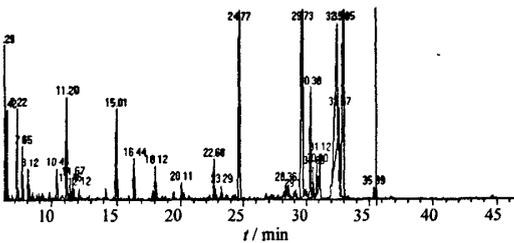


图 2 遂川藁本挥发油总离子流图  
Fig. 2 Total ion current chromatogram (TIC) of volatile oil from Suichuan *Rhizoma Ligustici*

表 2 遂川藁本中挥发油的化学成分

Table 2 Chemical constituents of volatile oils from Suichuan *Rhizoma Ligustici*

峰号	保留时间/min	化学成分	质量分数/%
1	6.29	间异丙基甲苯	0.62
2	6.39	D-柠檬烯	4.2
3	7.64	对甲苯酚	8.36
4	10.41	正戊烯	1.11
5	11.17	萜品烯醇-4	0.46
6	11.66	$\alpha$ -萜品醇	0.21
7	15.00	3-羟基-5-甲基苯乙醇	1.56
8	16.43	4-乙烯基-2-甲氧基苯酚	3.94
9	20.11	甲基丁香酚	3.2
10	24.37	丁烯基甲苯	0.5
11	25.03	肉豆蔻醛	5.1
12	26.11	槐香素	0.29
13	29.62	2-甲基苯并呋	9.85
14	30.28	亚丁基苯酚	4.63
15	30.90	$\alpha$ -甜没药萜醇	2.07
16	31.14	cyclopropane-ethenyl-2-hexenyl	6.65
17	31.20	1,3,5-十一碳三烯	7.74
18	32.31	苯氧基乙酸烯丙基酯(高毒)	11.79
19	32.48	2-甲基苯酚-乙酸酯	3.47
20	33.15	2-甲基-6-(2-烯丙基)-苯酚	6.89
21	36.79	反式-3,4-二甲氧基-2-乙氧基- $\beta$ -甲基苯乙烯	2.61
22	40.78	6,7-二甲氧基-2-四氢萘酮	1.45
23	41.41	4-己基间苯二酚	3.52
24	43.05	Bicyclo[4.1.0]hept-3-ene, 3,7,7	0.91
25	44.70	棕榈酸	1.23

表 3 遂川藁本挥发油成分的相似度比较

Table 3 Similarity of volatile oils from Suichuan *Rhizoma Ligustici*

	1-3-1	2-3-1	3-1-1	4-3-1	5-2-1	6-1-1	7-3-1	8-1-1	9-1-1	10-3-1	相似度
1-3-1	1	0.874	0.917	0.933	0.952	0.979	0.96	0.952	0.965	0.92	0.966
2-3-1	0.874	1	0.894	0.98	0.936	0.888	0.947	0.936	0.947	0.978	0.955
3-1-1	0.917	0.894	1	0.937	0.932	0.947	0.952	0.934	0.954	0.954	0.96
4-3-1	0.933	0.98	0.937	1	0.954	0.939	0.982	0.955	0.981	0.984	0.982
5-2-1	0.952	0.936	0.932	0.954	1	0.949	0.97	1	0.977	0.97	0.986
6-1-1	0.979	0.888	0.947	0.939	0.949	1	0.952	0.951	0.957	0.946	0.971
7-3-1	0.96	0.947	0.952	0.982	0.97	0.952	1	0.971	0.995	0.969	0.991
8-1-1	0.952	0.936	0.934	0.955	1	0.951	0.971	1	0.977	0.971	0.986
9-1-1	0.965	0.947	0.954	0.981	0.977	0.957	0.995	0.977	1	0.974	0.995
10-3-1	0.92	0.978	0.954	0.984	0.97	0.946	0.969	0.971	0.974	1	0.984
对照谱	0.966	0.955	0.96	0.982	0.986	0.971	0.991	0.986	0.995	0.984	1

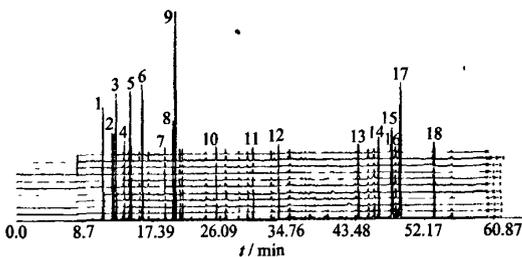


图 3 10 批遂川藁本药材挥发油的 GC 指纹图谱  
Fig. 3 GC Fingerprints in ten batches of samples from Suichuan *Rhizoma Ligustici*

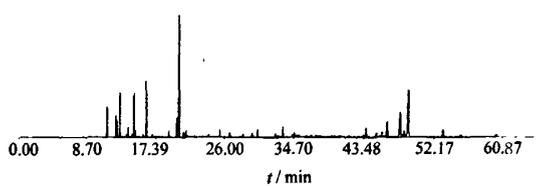


图 4 10 批遂川藁本药材挥发油的 GC 共有指纹图谱  
Fig. 4 GC Common fingerprint in ten batches of samples from Suichuan *Rhizoma Ligustici*

### 3 讨论

3.1 藁本挥发油化学成分复杂,在上述藁本样品鉴

定的成分中,除一般挥发油所含有的共同成分外,含有两类具有较强的生理活性的物质,它们是这类植物挥发油的特征成分。一类是苯酚类衍生物,如 3-丁基苯酚等,具有较强的抗惊厥作用<sup>[3]</sup>和平喘作用<sup>[4]</sup>。另一类是烯丙基苯的衍生物,如肉豆蔻醚、桉香素等,具有麻醉镇痛作用。藁本挥发油中上述两类成分的量高低直接决定了藁本药材的品质。《中国药典》规定的正品藁本药材为伞形科植物藁本 *Ligusticum sinense* Oliv. 或辽藁本 *L. jeholense* Nakai et Kitag. 的干燥根茎及根,上述两正品藁本药材都有较高量的苯酚类和烯丙基苯的衍生物,而其他地方习用藁本药材中苯酚类衍生物量很低。从实验数据可以看出遂川产西芎藁本中苯酚类和烯丙基苯的衍生物的量较高,符合正品藁本的要求,实验结果遂川藁本有 18 个共有峰。

3.2 通过比较全国各产区的西芎藁本挥发油 and 不同习用藁本药材挥发油的气相指纹图谱,发现不同产区和不同品种藁本药材挥发油在化学组成和各成分量上差异较大,故药效上差别相应也比较大。因此,为了保证中药制剂的质量稳定,一定要固定药材的产地和种类,在建立藁本药材挥发油气相指纹图

谱时,应针对不同产地、不同品种的藁本药材分别建立其指纹图谱。

3.3 本实验气相指纹图谱在比较藁本药材正常根茎和空心根茎的实验表明,两者挥发油在整体化学组成上几乎无差异,而化学组成是决定药材药理作用的基础,故认为两者挥发油的药理功能是等效的,这与传统的评价方式是不同的。

3.4 在藁本药材的规范化种植实验中,发现大多数规范化种植的藁本药材挥发油的气相色谱峰面积都远大于本地农家传统种植的藁本药材,这说明藁本药材的规范化种植是非常有意义的,选择理想的种植方式,规范化种植模式将会大大提高并控制藁本药材的品质。

#### References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol I. 2005.
- [2] Huang Y Z, Pu F D. The analysis of the chemical components of essential oils from three *Ligusticum* species [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 1989, 9 (3): 147-151.
- [3] Yu P L. The anti-convulsion function of butylphthalide [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1984, 19 (8): 560-570.
- [4] Cui Z G. The asthma relieving function of *n*-Butyl-tetrahydrophthalide and its derivatives in volatile oils of *Angelica sinensis* Oliv. [J] *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1982, 13 (2): 17-21.

## 三七剪口指纹图谱研究及应用

张敏<sup>1</sup>, 胡坪<sup>1\*</sup>, 罗国安<sup>2,3\*</sup>, 王义明<sup>3</sup>

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 华东理工大学药学院 中药现代化工程中心, 上海 200237;

3. 清华大学生命科学与医学研究院, 北京 100084)

**摘要:**目的 建立三七剪口的 HPLC 指纹图谱,同时用于不同产地药材的皂苷成分定量。方法 采用梯度洗脱法,对三七剪口水提物进行 HPLC 测定,流动相为水-乙腈,检测波长 203 nm,记录时间 65 min。结果 运用梯度洗脱的方法能分离三七剪口的各类组分,并可对其中三七皂苷 R<sub>1</sub>、人参皂苷 R<sub>g1</sub>、R<sub>e</sub>、R<sub>b1</sub> 和 R<sub>d</sub> 进行定量。结论 本实验建立的 HPLC 指纹图谱和测定方法可作为三七剪口有效组分的控制手段。

**关键词:**三七剪口; 高效液相色谱; 指纹图谱

中图分类号:R282.7

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)01-0442-04

### Application of HPLC fingerprint to analysis of rhizome of *Panax notoginseng*

ZHANG Min<sup>1</sup>, HU Ping<sup>1</sup>, LUO Guo-an<sup>2,3</sup>, WANG Yi-ming<sup>3</sup>

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Modern Engineering Center of Traditional Chinese Medicine, School of Pharmacy, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 3. Institute of Biomedicine, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract: Objective** To establish the HPLC fingerprint method of the rhizome of *Panax notoginseng*

收稿日期:2006-05-20

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)(2003AA2Z2021)

作者简介:张敏(1980—),男,博士研究生,专业为制药工程与技术。Tel:(010)62794103

\* 通讯作者 罗国安 Tel:(010)62781688 E-mail:luoga@mail.tsinghua.edu.cn

胡坪 Tel:(021)64252844 E-mail:huping@ecust.edu.cn