

- [2] Kuang R R, Wang F. Research on fingerprint of Xiangdan Injection [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36 (7): 1006-1008.
- [3] Jiang Y D, Liang H. Traditional Chinese medicine fingerprints of *Cornus officinalis* with capillary electrophoresis [J]. *J Xi'an Jiaotong Univ* (西安交通大学报), 2004, 38 (2): 204-207.
- [4] Lu X M, Zhang D D. Chiral separation of Simendan Enantiomers by capillary zone electrophoresis [J]. *Chin J Anal Chem* (分析化学研究简报), 2005, 33 (7): 1003-1006.
- [5] You S, Wang L. Studies on fingerprint of *Ginkgo Leaves Injection* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33 (3): 216-218.
- [6] Sun G X, Hou Z F. Study on the capillary electrophoresis fingerprints of *Folium isatidis* [J]. *Chin J Anal Chem* (分析化学研究简报), 2005, 33 (6): 853-856.
- [7] Sun G X, Wan Y S. Study on the fingerprints of *Belamcanda chinensis* (L.) DC. by capillary electrophoresis [J]. *Chin J Chromatogr* (色谱), 2004, 22 (3): 206-209.

怀菊花挥发性成分的 GC 指纹图谱研究

刘 伟¹, 邢志霞², 陈志红¹, 王 东¹

(1. 河南中医学院 分析测试中心, 河南 郑州 450008; 2. 漯河医学高等专科学校, 河南 漯河 462002)

摘要:目的 建立怀菊花挥发性成分的 GC 指纹图谱分析方法。方法 采用 GC 法。色谱柱: HP-5 (5%) - 二苯基聚硅氧烷共聚物, 毛细管柱 (30.0 m × 320 μm, 0.25 μm); 检测器: 氢焰离子化检测器 (FID); 检测器温度: 180 °C; 载气: 氮气; 载气流速: 2.3 mL/min; 空气流量: 300 mL/min; 氢气流量: 30 mL/min; 程序升温。建立怀菊花的 GC 指纹图谱。结果 确定了怀菊花的 GC 指纹图谱中 27 个共有峰, 各怀菊花样品指纹图谱与对照指纹图谱相似度均在 0.9 以上。结论 此方法简单、准确、重现性好, 为怀菊花的质量控制标准提供了有效的方法。

关键词: 怀菊花; 挥发性成分; 气相色谱法; 指纹图谱

中图分类号: R286.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)08-1174-04

GC Fingerprint analysis of volatile oil in Huai *Chrysanthemum morifolium* in Henan Province

LIU Wei¹, XING Zhi-xia², CHEN Zhi-hong¹, WANG Dong¹

(1. Center of Analysis and Measurement, Henan College of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450008, China;
2. Luohe Medicine College, Luohe 462002, China)

Abstract: **Objective** To establish a method of fingerprint analysis on Huai *Chrysanthemum morifolium* in Henan Province by GC. **Methods** The GC method was applied with a fiber column (30 m × 320 μm, 0.25 μm) coated with HP-5 (5%) - diphenylpolysiloxane. The detector was FID detector; The temperature of the detector was 180 °C; Nitrogen was used as the carrier gas with its flow rate 2.3 mL/min; The flow rate of atmosphere was 300 mL/min, and the flow rate of hydrogen was 30 mL/min in temperature programmer. The fingerprint of Huai *C. morifolium* in Henan Province was established. **Results** Twenty-seven common peaks were found in GC fingerprint of Huai *C. morifolium* in Henan Province and good similarities with correlation coefficients over 0.9 were found in the fingerprints compared between the fingerprint of Huai *C. morifolium* in Henan Province from different sources and standard fingerprint. **Conclusion** The method is accurate, simple, and can be used for the quality control of Huai *C. morifolium* in Henan Province.

Key words: Huai *Chrysanthemum morifolium* Romat. in Henan Province; volatile oil; GC; fingerprint

菊花为菊科植物菊花 *Chrysanthemum morifolium* Romat. 的干燥头状花序, 味甘、微苦, 微寒, 无毒, 入肝、肺经, 质轻气清, 甘凉益阴, 苦凉泄热^[1], 具有清肝明目、清热解毒、疏风降压等功效。菊花中含有多种挥发性成分和黄酮类、绿原酸、木犀草素、水

苏碱等非挥发性成分。菊花以河南古怀庆府, 今温县、武陟等地所产怀菊花品质优良, 自古形成道地药材。本实验采用气相色谱法建立了怀菊花挥发性成分的指纹图谱分析方法, 操作性强, 重复性好, 可为控制怀菊花的质量提供参考。

收稿日期: 2006-10-12

基金项目: 河南省教育厅科学研究项目 (2003350178)

作者简介: 刘 伟 (1955—), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事中药和药物分析的教学、科研工作。

1 仪器与试药

美国 Agilent 6890N 气相色谱仪, 瑞士 Mettler AE 240 十万分之一天平。樟脑(批号 747-200106)、异龙脑(批号 1512-200201)对照品由中国药品生物制品检定所提供, 石油醚、乙醚为分析纯, 其余试剂均为分析纯, 怀菊花经河南中医学院药学院陈随清教授鉴定。

2 方法与结果

2.1 怀菊花中挥发油的提取: 称取各菊花粉末(过二号筛)100 g, 精密称定, 按照《中国药典》2005 年版一部附录 XD“挥发油测定法”项下甲法测定菊花中挥发油, 结果见表 1。

表 1 怀菊花样品来源和挥发油的测定

Table 1 Sample resources and determination of volatile oil

样品 编号	产地	挥发油/% (n=3)	样品 编号	产地	挥发油/% (n=3)
1	武陟县西陶镇	0.388 9	6	武陟县大虹桥乡	0.430 3
2	武陟县西陶镇	0.390 0	7	温县农科所	0.410 6
3	武陟县西陶镇	0.401 2	8	温县农科所	0.412 2
4	武陟县北郭乡	0.421 1	9	温县祥云镇	0.356 2
5	武陟县大虹桥乡	0.441 5	10	温县祥云镇	0.354 3

2.2 色谱条件: 色谱柱为 HP-5(5%)-二苯基聚硅氧烷共聚物, 毛细管柱(30.0 m×320 μm, 0.25 μm); 检测器: 氢焰离子化检测器(FID); 检测器温度: 180 ℃; 空气流量: 300 mL/min; 氢气流量: 30 mL/min; 载气: 氮气; 载气流量: 2.3 mL/min; 程序升温: 50 ℃持续 5 min, 依次以 2 ℃/min 升至 60 ℃, 0.5 ℃/min 升至 70 ℃, 5 ℃/min 升至 120 ℃, 0.5 ℃/min 升至 130 ℃, 5 ℃/min 升至 190 ℃, 最后以 10 ℃/min 升至 280 ℃。进样体积: 10 μL。

2.3 溶液的制备

2.3.1 供试品溶液的制备: 取 10 批怀菊花样品挥发油作为供试品溶液。

2.3.2 对照品溶液的制备: 精密称取樟脑、异龙脑对照品 5.72、4.06 mg, 分别置于 10 mL 量瓶中, 加乙醚至刻度, 即得各对照品溶液。

2.4 方法学考察

2.4.1 精密度试验: 取同一供试品溶液, 在相同条件下分别进样 5 次, 计算相似度均在 0.99 以上, 主要峰相对峰面积的 RSD 值均小于 4.0%。

2.4.2 稳定性试验: 取同一批供试品溶液, 在相同的条件下分别于 0、2、4、8、12 h 进样分析, 采用国家药典委员会指纹图谱评价软件计算得相似度均在 0.99 以上, 主要峰相对峰面积的 RSD 值均小于 4.0%。

2.4.3 重现性试验: 取同一批样品, 在相同条件下分别称取 5 份, 制备供试品溶液, 进样测定, 记录结

果, 计算得相似度均在 0.99 以上, 主要峰的相对峰面积的 RSD 值均小于 4.0%。

2.5 GC 指纹图谱的建立: 精密吸取各供试品溶液 10 μL, 进样, 以 18 号峰为参照标示出怀菊花的 GC 指纹图谱中 27 个共有峰作为可以构成指纹图谱稳定的特征峰, 样品色谱图见图 1。将所得到的色谱图数据导入国家药典委员会指纹图谱评价系统, 4、12、18、24 号峰作为 Marker 峰, 进行色谱峰匹配, 结果见图 2。共有峰的相对保留时间见表 2, 共有峰的相对峰面积见表 3。10 批怀菊花药材与对照指纹图谱相似度分别为 0.927、0.918、0.940、0.958、0.920、0.911、0.904、0.935、0.930、0.921。

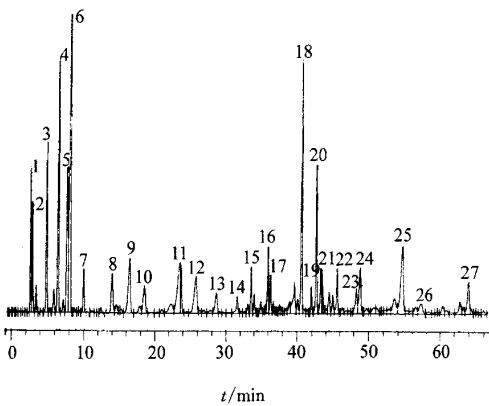


图 1 怀菊花(1 号样品)GC 指纹图谱
Fig. 1 GC Fingerprint of *Huai C. morifolium* in Henan Province (sample 1)

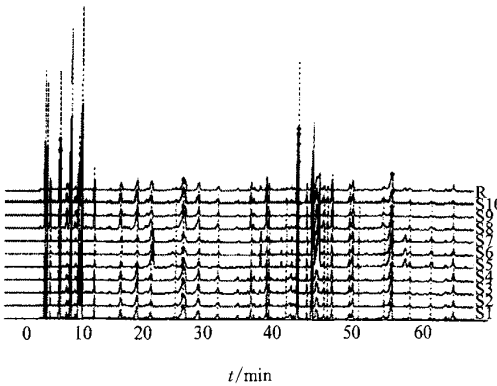


图 2 10 批怀菊花 GC 指纹图谱的比较
Fig. 2 GC Fingerprint comparison of ten batches of *Huai C. morifolium* in Henan Province

2.6 怀菊花与其他产地菊花指纹图谱的比较: 在相同色谱条件下, 将怀菊花 GC 指纹图谱与其他产地菊花(亳菊、贡菊、杭菊、滁菊)GC 指纹图谱进行了比较, 见图 3。结果发现怀菊花与其他产地菊花的指纹图谱差别较大, 各菊花药材与对照指纹图谱相似度分别为 0.710、0.617、0.594、0.924、0.478。说明

表 2 怀菊花指纹图谱共有峰的相对保留时间
Table 2 Relative retention time of common peaks for Huai *C. morifolium* in Henan Province in fingerprint

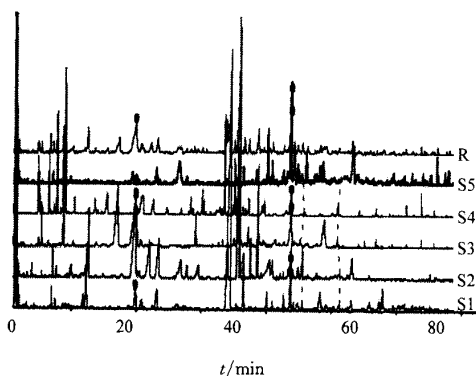
样品	共有峰相对保留时间													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	0.142	0.148	0.159	0.192	0.228	0.255	0.265	0.306	0.398	0.453	0.500	0.612	0.663	0.728
2	0.141	0.147	0.158	0.191	0.229	0.255	0.264	0.306	0.397	0.452	0.499	0.610	0.662	0.725
3	0.142	0.148	0.159	0.190	0.228	0.256	0.266	0.307	0.398	0.453	0.500	0.611	0.661	0.728
4	0.140	0.146	0.158	0.191	0.228	0.255	0.265	0.306	0.397	0.453	0.500	0.613	0.664	0.728
5	0.141	0.147	0.157	0.191	0.227	0.255	0.265	0.307	0.397	0.454	0.501	0.612	0.663	0.728
6	0.140	0.146	0.158	0.192	0.226	0.255	0.265	0.307	0.397	0.453	0.500	0.609	0.663	0.727
7	0.142	0.148	0.159	0.194	0.227	0.256	0.266	0.307	0.398	0.454	0.502	0.614	0.662	0.726
8	0.143	0.149	0.159	0.194	0.228	0.257	0.268	0.308	0.399	0.455	0.503	0.612	0.664	0.728
9	0.142	0.147	0.158	0.191	0.227	0.257	0.266	0.306	0.397	0.453	0.500	0.610	0.662	0.727
10	0.140	0.146	0.158	0.192	0.227	0.257	0.267	0.305	0.396	0.454	0.501	0.610	0.661	0.725
RSD/%	0.71	0.67	0.40	0.63	0.35	0.34	0.41	0.26	0.20	0.18	0.22	0.24	0.15	0.16

样品	共有峰相对保留时间													
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
1	0.840	0.895	0.903	1.000	1.029	1.045	1.060	1.113	1.174	1.186	1.316	1.446	1.528	
2	0.839	0.894	0.902	1.000	1.030	1.046	1.061	1.114	1.176	1.187	1.315	1.446	1.528	
3	0.840	0.895	0.903	1.000	1.029	1.046	1.061	1.113	1.175	1.187	1.316	1.446	1.527	
4	0.840	0.895	0.903	1.000	1.029	1.046	1.061	1.114	1.175	1.187	1.316	1.447	1.529	
5	0.840	0.895	0.903	1.000	1.031	1.045	1.060	1.113	1.175	1.186	1.315	1.447	1.528	
6	0.840	0.894	0.902	1.000	1.029	1.046	1.061	1.113	1.176	1.186	1.316	1.447	1.529	
7	0.839	0.894	0.902	1.000	1.030	1.045	1.060	1.112	1.175	1.187	1.316	1.446	1.527	
8	0.840	0.895	0.903	1.000	1.029	1.045	1.060	1.113	1.175	1.186	1.315	1.446	1.528	
9	0.839	0.894	0.902	1.000	1.029	1.046	1.061	1.114	1.174	1.187	1.316	1.447	1.528	
10	0.839	0.894	0.902	1.000	1.030	1.046	1.061	1.113	1.175	1.186	1.316	1.446	1.527	
RSD/%	0.06	0.06	0.06	0.00	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.05	

表 3 怀菊花指纹图谱共有峰相对峰面积
Table 3 Relative area of common peaks for Huai *C. morifolium* in Henan Province in fingerprint

样品	共有峰相对峰面积													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	0.713	0.523	0.152	0.878	1.362	0.827	1.924	0.276	0.241	0.411	0.289	0.186	0.309	0.135
2	0.649	0.475	0.167	0.807	1.250	0.777	1.779	0.256	0.226	0.385	0.274	0.534	0.298	0.129
3	0.703	0.515	0.163	0.863	1.320	0.844	1.870	0.269	0.236	0.402	0.286	0.134	0.310	0.137
4	0.073	0.081	0.075	0.203	0.353	0.259	0.871	0.123	0.143	0.193	0.771	0.453	0.246	0.117
5	0.066	0.077	0.079	0.187	0.325	0.246	0.811	0.134	0.136	0.184	0.784	0.427	0.244	0.110
6	0.062	0.079	0.086	0.179	0.312	0.237	0.778	0.115	0.141	0.180	0.757	0.433	0.230	0.109
7	0.064	0.078	0.102	0.675	1.078	0.894	1.875	0.196	0.289	0.193	0.246	0.630	0.405	0.177
8	0.475	0.324	0.098	0.682	1.043	1.002	1.885	0.195	0.273	0.184	0.240	0.611	0.396	0.176
9	0.471	0.322	0.100	0.703	1.059	0.925	1.860	0.190	0.277	0.180	0.243	0.646	0.389	0.175
10	0.491	0.327	0.097	0.673	1.036	0.986	1.731	0.189	0.29	0.182	0.265	0.650	0.410	0.179

样品	共有峰相对峰面积													
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
1	0.144	0.225	0.111	1.000	0.118	0.376	0.447	0.353	0.172	0.239	0.410	0.049	0.092	
2	0.140	0.224	0.109	1.000	0.118	0.373	0.465	0.353	0.174	0.241	0.413	0.084	0.092	
3	0.146	0.229	0.113	1.000	0.122	0.381	0.474	0.372	0.178	0.248	0.424	0.056	0.106	
4	0.111	0.180	0.103	1.000	0.117	1.607	2.168	0.217	0.209	0.405	1.336	0.355	0.333	
5	0.105	0.186	0.100	1.000	0.107	1.600	2.159	0.211	0.214	0.409	1.344	0.338	0.318	
6	0.103	0.181	0.098	1.000	0.107	1.601	2.170	0.223	0.218	0.412	1.358	0.332	0.312	
7	0.218	0.298	0.158	1.000	0.102	0.604	0.448	0.245	0.179	0.329	0.712	0.080	0.276	
8	0.204	0.295	0.159	1.000	0.104	0.618	0.437	0.248	0.180	0.330	0.701	0.079	0.264	
9	0.217	0.311	0.160	1.000	0.106	0.635	0.430	0.250	0.175	0.322	0.728	0.083	0.273	
10	0.218	0.319	0.163	1.000	0.105	0.636	0.426	0.240	0.184	0.319	0.733	0.082	0.285	



R-怀菊花对照指纹图谱 S1-贡菊 S2-亳菊
S3-滁菊 S4-怀菊 S5-杭菊
R-Huaiju reference fingerprint S1-Gongju
S2-Boju S3-Chuju S4-Huaiju S5-Hangju

图 3 不同产地菊花 GC 指纹图谱比较

Fig. 3 Fingerprints comparison of *Flos Chrysanthemi* from different habitats

怀菊花中挥发性化学成分的种类和数量与其他产地菊花有较大不同,这可能与产地、气候、炮制及种植方法不同有关,体现了道地性的差别。

3 讨论

3.1 色谱条件的选择:所用气相色谱条件是在文献报道^[1,2]的基础上经过多次优化、筛选而确定的。采用氢焰离子化检测器和程序升温使各个成分尽可能

分离,从而减小误差。

3.2 Marker 峰的选择:怀菊花气相色谱图中,樟脑和异龙脑都得到了较好的分离,但由于其峰高较小,特征性不明显,因此并没有作为 Marker 峰。

3.3 怀菊花指纹图谱与地域的关系:本实验所用怀菊花药材主要采自于河南温县、武陟县的各个乡镇,虽然地域范围不大,但是由于土壤条件和种植方法有别,所得指纹图谱共有峰相对峰面积有一定差别。但是,各图谱共有峰相对保留时间非常严格,同时,各地域相近的药材的指纹图谱共有峰的相对峰面积非常接近。

3.4 怀菊花指纹图谱的专属性:从 10 批怀菊花药材的整体来看,各样品中各个共有峰的相对保留时间严格一致,各个共有峰的相对峰面积变化趋势也一致。因此,可以说明该怀菊花的 GC 指纹图谱具有专属性,可以结合 HPLC 指纹图谱鉴定怀菊花真伪和优劣。

References:

- [1] Lu J Q, Li J. Determination of volatile oil and total flavone from various species of *Dendranthem morifolium* in Hubei [J]. *Lishizhen Med Mater Med Res* (时珍国医国药), 2002, 3(3): 45.
- [2] Zhou H M, Xie P S. Analysis of volatile components from the flowers of *Chrysanthemum morifolium* by GC-MS with solid-phase microextraction [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(13): 986.

GC-MS 法建立都江堰产川芎挥发油的指纹图谱

石世学¹, 潘 勤¹, 元英群², 李梦寅²

(1. 天津中新药业研究中心, 天津 300457; 2. 天津市药材集团公司, 天津 300193)

摘 要:目的 建立川芎挥发油特征指纹图谱,以科学评价和有效地控制川芎药材内在质量。方法 采用 GC-MS 法分析 10 批川芎挥发油化学成分,标定共有峰和确定特征指纹峰。结果 鉴定出 13 个共有峰,确定其中 8 个共有峰为其特征指纹峰。以特征指纹峰作为评价指标,方法的精密度、稳定性、重现性良好。结论 采用 GC-MS 法建立川芎挥发油特征指纹图谱,其特征性和专属性强,可作为川芎药材质量控制的有效手段。

关键词:川芎;挥发油;气相色谱-质谱联用;指纹图谱

中图分类号:R286.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)08-1177-04

Fingerprint of essential oil in *Rhizoma Chuanxiong* from Dujiangyan by GC-MS

SHI Shi-xue¹, PAN Qin¹, YUAN Ying-qun², LI Meng-yin²

(1. Research and Development Center of Tianjin Zhongxin Pharmaceuticals Co., Ltd., Tianjin 300457, China;

2. Tianjin Medicinal Material Group Company, Tianjin 300193, China)

Abstract: Objective To establish characteristic fingerprint of essential oil in *Rhizoma Chuanxiong* and to scientifically evaluate and effectively control the inner quality of *Rhizoma Chuanxiong*. **Methods** Chemical components in essential oil from ten batches of *Rhizoma Chuanxiong* samples were analyzed by GC-MS method and the common peaks and characteristic peaks were identified. **Results** Thirteen common peaks were identified and eight characteristic peaks was established. Precision, stability and repro-