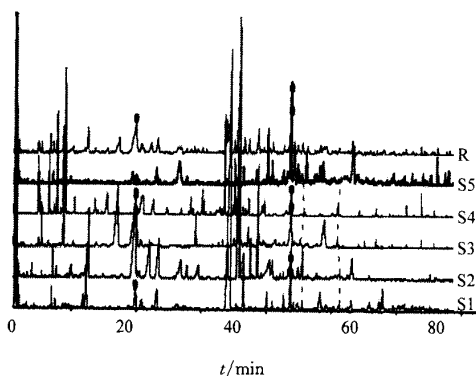




R-怀菊花对照指纹图谱 S1-贡菊 S2-亳菊
S3-滁菊 S4-怀菊 S5-杭菊
R-Huaiju reference fingerprint S1-Gongju
S2-Boju S3-Chuju S4-Huaiju S5-Hangju

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,方法的精密性、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-

ducibility tests had good results with the characteristic peaks as indexes. **Conclusion** The established characteristic fingerprint is very exclusive and can be used for the quality control of *Rhizoma Chuanxiong*.

Key words: *Rhizoma Chuanxiong*; essential oil; GC-MS; fingerprint

川芎为伞形科植物川芎 *Ligusticum chuanxiong* Hort. 的干燥根茎, 味辛, 性温, 具有活血行气、祛风止痛之功效, 用于月经不调、经闭痛经、胁肋刺痛、跌打肿痛、头痛、风湿痹痛等^[1]。川芎中的主要有效成分为挥发油类成分, 川芎的质量和道地性均与其挥发油类的量和种类相关。中药质量评价一直是中药研究与应用中的难点与重点问题, 而建立在中药成分系统研究基础上的中药指纹图谱分析是一种综合、有效的评价手段, 已成为国际公认的控制中药或天然药物质量的最有效的方法之一^[2]。所以为了对川芎的质量进行有效地控制, 本实验采用 GC-MS 联用法对其挥发油特征指纹图谱进行了研究。

1 仪器与试药

岛津 GC MS-QP2010 气相色谱质谱联用仪。川芎药材样品均由四川省都江堰中新药业川芎基地提供, 经检验均符合《中国药典》2005 年版一部川芎项下的质量要求; 无水乙醇等试剂均为分析纯, 藁本内酯对照品为自制。

2 方法与结果

2.1 仪器条件: DB-1 石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm); 进样室温度 250 °C、接口温度 250 °C、离子源 (EI) 温度 200 °C; 柱温条件: 50 °C 保持 2 min, 以 4 °C/min 升至 140 °C, 保持 1 min, 以 8

°C/min 升至 250 °C, 保持 25 min; 分流进样, 分流比 30, 载气为氦气, 体积流量 1.5 mL/min; 质荷比扫描范围为 33~500; 检测器电压 1.1 kV, 电子轰击电压 70 eV。

2.2 供试品溶液的制备: 取川芎粉碎药材 50 g, 加 10 倍量的水, 按《中国药典》2005 年版一部附录挥发油测定甲法收集挥发油于 25 mL 量瓶中, 加无水乙醇至刻度, 避光备用。

2.3 GC-MS 测定方法: 取川芎挥发油供试品溶液, 进样 0.5 μL, 得挥发油供试品总离子流图。以藁本内酯峰作为对照, 计算总离子流图中各色谱峰的相对保留时间和峰面积比值。

2.4 记录谱图: 取川芎挥发油样品 (批号 04060706) 进行分析, 总离子流 (TIC) 图见图 1。结果显示 60~120 min 没有出峰, 60 min 内挥发油成分出峰完全, 各主要色谱峰间分离良好。经谱图检索和与文献报道对照, 各主要色谱峰的相对峰面积、相对保留时间和可能结构见表 1。

2.5 指纹图谱的建立

2.5.1 共有峰的标定: 通过对 10 批川芎样品 GC-MS 总离子流图数据比较, 确定 13 个主要色谱峰为共有峰, 以 12 号峰 (藁本内酯) 为参照峰, 见表 1。其中 8 批川芎样品的 TIC 图比较见图 2。

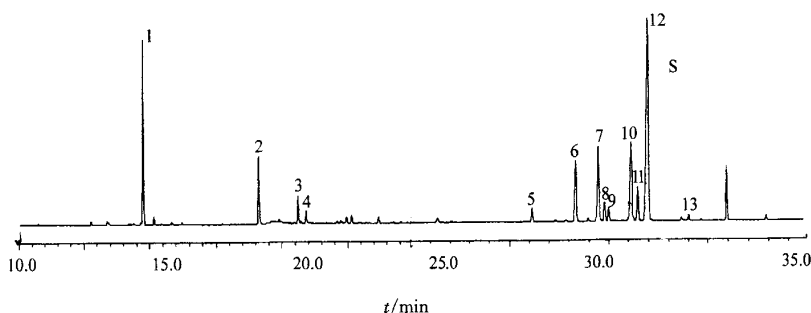


图 1 川芎挥发油样品的 TIC 图

Fig. 1 TIC Chromatogram of essential oil in *Rhizoma Chuanxiong*

2.5.2 特征指纹峰的确定: 通过比较 10 批川芎样品谱峰的相对峰面积变化情况, 发现其中 1、2、3、4、13 号峰相对峰面积较小, 且 1、2、3 号峰的相对峰面积批间差异较大, 不适合作为特征指纹峰进行进一步的分析和质量控制。因此选择 5、6、7、8、9、10、11、12 号峰作为特征指纹峰。

2.6 方法学考察

2.6.1 精密度试验: 取川芎样品 (批号 04060706), 制备供试品溶液, 连续进样分析 5 次, 结果 8 个主要成分的相对保留时间一致, RSD 均小于 0.05%, 峰面积比值的 RSD 均小于 3%。

2.6.2 重现性试验: 取川芎样品 (批号 04060706) 5 份, 制备供试品溶液, 进行分析, 结果 8 个主要成分的相对保留时间一致, RSD 均小于 0.05%, 峰面积

表 1 川芎挥发油中各主要色谱峰的鉴定

Table 1 Identification of main peaks in essential oil of *Rhizoma Chuanxiong*

峰号	相对保留时间	相对峰面积	名 称	分子式	相对分子质量
1	0.475 8	0.063 7	松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154
2	0.616 7	0.025 5	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	150
3	0.665 0	0.009 5	1-苯基-1-戊酮	C ₁₁ H ₁₄ O	162
4	0.674 6	0.005 1	2,2-二甲基-1-苯基,3-丁烯-1-酮	C ₁₂ H ₁₄ O	174
5	0.905 3	0.042 3	斯巴醇/匙叶桉油烯醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220
6	0.940 9	0.197 5	丁基苯酚	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190
7	0.959 2	0.243 5	丁烯基酯内酯	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	188
8	0.964 2	0.056 6	未鉴定		
9	0.967 4	0.042 1	蛇床内酯	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194
10	0.986 2	0.328 7	东川芎内酯	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	192
11	0.991 4	0.107 3	新蛇床内酯	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	194
12	1.000 0	1.000 0	藁本内酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190
13	1.032 0	0.013 4	藁本内酯异构体	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	190

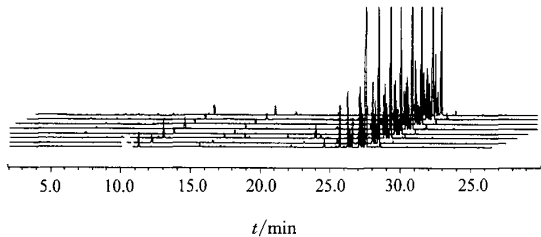


图 2 川芎样品的 TIC 图比较

Fig. 2 Comparison of TIC chromatograms of *Rhizoma Chuanxiong*

比值的 RSD 均小于 5%。

2.6.3 稳定性试验:取同一批川芎样品(批号 04060706),制备供试品溶液,分别在 5、15、20、40、48 h 进样分析,结果 8 个主要成分的相对保留时间

一致,RSD 均小于 0.05%,峰面积比值的 RSD 均小于 3%,说明供试品溶液在 48 h 内稳定性较好。

2.7 共有模式的建立和相似度计算:进行相似度计算时,必须先确定对照指纹图谱。而对照指纹图谱的选择和确定可以选择典型样品的指纹图谱,也可选择共有模式。共有模式的算法主要采用平均矢量和中位数矢量法进行^[3]。相似度是样品指纹图谱与对照样品指纹图谱共有模式的相似性的量度^[4],一般使用相关系数法和夹角余弦法 2 种数学模型进行计算^[5]。分别通过平均矢量法计算共有模式对照指纹图谱,相关系数法和夹角余弦法进行相似度计算,结果表明 2 种计算方法的结果非常接近,10 批川芎挥发油指纹图谱与共有模式对照指纹图谱有非常好的相似度,结果见表 2。

表 2 10 批川芎挥发油共有模式指纹图谱和峰面积比值指纹图谱相似度

Table 2 Similarity of common pattern and relative peak area in fingerprint of ten batches of *Rhizoma Chuanxiong*

峰号	峰面积比值										共有模式
	1 批	2 批	3 批	4 批	5 批	6 批	7 批	8 批	9 批	10 批	
1	0.043 0	0.014 1	0.019 9	0.045 4	0.024 1	0.068 8	0.041 9	0.055 0	0.063 7	0.019 0	0.039 5
2	0.042 9	0.018 3	0.022 1	0.017 5	0.023 0	0.019 0	0.013 4	0.015 4	0.025 5	0.030 0	0.022 7
3	0.015 7	0.002 9	0.005 3	0.003 6	0.005 3	0.013 5	0.005 1	0.007 4	0.009 5	0.004 5	0.007 3
4	0.005 3	0.001 7	0.003 3	0.004 3	0.003 0	0.005 8	0.002 9	0.003 7	0.005 1	0.001 6	0.003 7
5	0.031 2	0.020 0	0.025 6	0.020 7	0.022 3	0.036 3	0.021 5	0.031 5	0.042 3	0.013 2	0.026 5
6	0.142 6	0.129 4	0.098 7	0.083 6	0.176 0	0.107 6	0.113 4	0.148 1	0.197 5	0.095 3	0.129 2
7	0.174 4	0.190 4	0.138 5	0.154 1	0.206 2	0.189 3	0.177 6	0.200 6	0.243 5	0.141 2	0.181 6
8	0.080 0	0.034 6	0.054 1	0.024 9	0.054 7	0.036 4	0.029 7	0.041 4	0.056 6	0.032 7	0.044 5
9	0.045 2	0.034 2	0.033 0	0.030 0	0.049 9	0.038 1	0.038 9	0.040 0	0.042 1	0.037 1	0.038 8
10	0.313 5	0.238 3	0.245 7	0.211 4	0.337 1	0.238 7	0.227 4	0.314 6	0.328 7	0.237 8	0.269 3
11	0.097 7	0.144 4	0.087 0	0.092 6	0.131 9	0.090 9	0.081 4	0.141 3	0.107 3	0.087 6	0.106 2
12	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0
13	0.015 4	0.016 3	0.015 0	0.013 4	0.014 4	0.012 3	0.012 1	0.013 6	0.013 4	0.016 4	0.014 2
夹角余弦	0.998 3	0.998 5	0.998 3	0.997 2	0.996 8	0.998 8	0.998 8	0.998 4	0.995 2	0.998 0	1.000 0
相关系数	0.998 3	0.998 1	0.998 4	0.997 5	0.996 4	0.998 4	0.998 9	0.998 3	0.995 3	0.998 4	1.000 0

3 讨论

利用气相色谱-质谱联用技术在选定的仪器测

定条件下,川芎挥发油成分分离良好。通过对 10 批川芎药材挥发油成分的相对保留时间、相对峰面积

及变化情况确定 13 个共有峰和 8 个特征指标指纹峰。以 8 个指标成分峰作为评价指标,在精密度与稳定性试验中,其相对保留时间 RSD 均小于 0.05%,峰面积比值的 RSD 均小于 3%;在重现性试验中,其相对保留时间 RSD 均小于 0.05%,峰面积比值的 RSD 均小于 5%,方法的精密度、稳定性和重现性良好。通过平均矢量法计算共有模式,相关系数法与夹角余弦法进行相似度计算,10 批川芎挥发油指纹图谱与共有模式对照指纹图谱间相似性非常好。

目前,国内已有不少关于川芎中药材指纹图谱的研究文章报道,但大多是采用高效液相色谱进行指纹图谱的研究,同时也有采用 GC-MS 法进行川芎挥发油成分指纹图谱研究的文章报道,如杨光明等^[6]采用 GC-MS 和指纹图谱对川芎不同溶剂提取物、川芎与当归的石油醚提取物进行了比较;梁明金等^[7]报道了川芎有效部位的 GC-MS 研究和指纹图谱分析,实验对川芎有效部位共有峰进行了确定,并进行了方法学考察,但仅给出了相对保留时间的 RSD,没有给出相对峰面积的 RSD,也没有进行特征指纹峰的确定,只能对川芎药材进行鉴别,并不能评价川芎药材的内在质量。

在中药指纹图谱研究中,色谱-质谱法可以提供化合物的结构信息,比单一的色谱法有更好的专属性,能为中药的质量控制提供更为可靠的依据。本实验通过 GC-MS 法对川芎挥发油特征指纹图谱的研究,通过特征指纹峰的确定以及共有模式指纹图谱的建立,不仅可以对川芎药材进行有效的鉴别,而且能对川芎药材的内在质量进行评价,确认川芎药材质量的优劣问题。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol I. 2005.
- [2] Jiang J. Fingerprint is a new method of evaluation the quality of Chinese traditional medicine [J]. *J Hubei Coll Tradit Chin Med* (湖北中医学院学报), 2001, 3(4): 11.
- [3] Miao A D, Sun D J. Application of Microsoft Excel 2002 to calculate the similarity in fingerprints of Chinese herbs [J]. *Pharm Prog* (药学进展), 2003, 27(1): 52-54.
- [4] Wang X, Wang W Y. Approaching the study on the similarity analysis of HPLC fingerprints spectra for traditional Chinese medicines [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2003, 20(5): 360-366.
- [5] Zhang N P, Xiao X Y. Study on the establishing of reference fingerprint for traditional Chinese medicine [J]. *Chin Pharm Aff* (中国药事), 2003, 17(6): 347-350.
- [6] Yang G M, Cai B C. Studies on GC-MS and fingerprint of the components of *Chuanxiong* [J]. *Northwest Pharm J* (西北药学杂志), 2002, 17(4): 147-150.
- [7] Liang M J, He L C. Analysis of the components and fingerprint of effective part of *Ligusticum chuanxiong* Hort. by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chin Mass Spectro Soc* (质谱学报), 2004, 25(3): 150-154.

蜜远志与生远志水煎液的 HPLC 指纹图谱对比研究

田 徽^{1,2}, 王 建^{1*}, 夏厚林¹, 刘贤武¹, 吴晖晖¹, 赵海平¹

(1. 成都中医药大学药学院 中药教研室, 四川 成都 610075; 2. 绵阳师范学院生命科学与技术学院, 四川 绵阳 621000)

摘 要:目的 对比蜜远志与生远志水煎液的指纹图谱,探索生远志的毒性物质基础。方法 采用 HPLC 法测定了蜜远志与生远志水煎液指纹图谱,运用中药色谱指纹图谱相似度评价系统 A 版进行图谱分析。结果 蜜远志与生远志水煎液的指纹图谱出峰位置基本相同,但峰形高低具有一定差异。结论 生远志在蜜制过程中,其大类成分并无显著变化,但某些成分的量则存在差异。

关键词:蜜远志;生远志;指纹图谱;HPLC

中图分类号:R286.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)08-1180-04

Comparison of HPLC fingerprints between honey-stir-roasted *Radix Polygalae* and water-decocted solution from crude *Radix Polygalae*

TIAN Hui^{1,2}, WANG Jian¹, XIA Hou-lin¹, LIU Xian-wu¹, WU Hui-hui¹, ZHAO Hai-ping¹

(1. Department of Chinese Materia Medica, College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 610075, China; 2. College of Life Science and Biotechnology, Mianyang Normal University, Mianyang 621000, China)

收稿日期:2006-10-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(30371778)

作者简介:田 徽(1980—),男,四川绵竹人,绵阳师范学院生命科学与技术学院任教,成都中医药大学 2003 级硕士研究生,研究方向为中药理论与应用。Tel:(0816)2200065 E-mail:tianhui1009@yahoo.com.cn

* 通讯作者 王 建 E-mail:wangjian-81@sina.com