

参考文献:

- [1] 刘绣华, 陈伯森, 汪汉卿. 皂甙分离和结构鉴定研究进展[J]. 化学研究, 1997, 8(3): 28-34.
- [2] 魏 决. 优质绞股蓝及其产品研制[J]. 饮料工业, 2001, 4(5): 38-43.
- [3] 韩 丽, 苏艳桃, 杨 明, 等. 泡沫分离技术在皂苷分离中应用的探讨[J]. 世界科学技术—中医药现代化, 2004, 6(6): 60-62.
- [4] 齐 荣, 余兆祥, 李佟茗. 泡沫分离技术及其发展现状[J]. 辽宁化工, 2004, 33(9): 517-522.
- [5] 卫志贤, 冉 敏, 李宝璋, 等. 绞股蓝皂甙在 D101 树脂上的吸附研究[J]. 化学工程, 1998, 26(5): 58-61.
- [6] 陈 悦, 李远志, 于 新. 绞股蓝成分的提取及提取液稳定性研究[J]. 广州食品工业科技, 2002, 18(1): 7-10.

川芎油的气相色谱指纹图谱研究

李秋怡, 宋 恬, 干国平, 王光忠, 刘焱文

(湖北中医学院, 湖北 武汉 430061)

摘 要: 目的 建立川芎油气相色谱指纹图谱的研究方法, 以控制其质量。方法 进样口温度为 250 , 检测器温度为 250 , 载气为氮气, 体积流量为 2 mL/min, 采用程序升温对 10 批川芎油的气相色谱进行分析, 并采用 GC-MS 联用技术鉴定其指纹特征峰, 并对指纹图谱进行相似度分析。结果 60 min 内川芎油成分出峰完全。建立的川芎油指纹图谱共标定了 13 个特征峰, 相似度高。结论 本方法精密度、重现性、稳定性好, 油中各成分分离较好, 所建立的指纹图谱可作为川芎油的质量控制依据。

关键词: 川芎油; 气相色谱; 指纹图谱

中图分类号: R 286. 02

文献标识码: A

文章编号: 0253- 2670(2008)02- 0206- 03

GC Fingerprints of *Ligusticum chuanxiong* essential oil

L I Q iu-yi, SONG Tian, GAN Guo-ping, WANG Guang-zhong, L I U Yan-wen

(Hubei College of Traditional Chinese Medicine, Wuhan 430061, China)

Abstract: **Objective** To establish the method of the GC fingerprints for *Ligusticum chuanxiong* essential oil and its quality control. **Methods** The temperature at both feed inlet and detector was 250 , the carrier gas was nitrogen, and the flow rate was 2 mL/min. GC of the essential oil in ten batches of *L. chuanxiong* was analyzed by adopting temperature programmer and the fingerprint peaks were identified by GC-MS. **Results** To set up the GC fingerprints for *L. chuanxiong* essential oil, 13 peaks were marked out altogether and the GC fingerprints were analyzed by similarity analysis. **Conclusion** The method is of high degree of precision, reproducibility, and stability. The resolving of each component in the essential oil is good. The established fingerprints could be used as one of the quality control index for *L. chuanxiong* essential oil.

Key words: *Ligusticum chuanxiong* Hort. essential oil; GC; fingerprint

川芎为伞形科藁本属植物川芎 *Ligusticum chuanxiong* Hort. 的干燥根茎, 具有行气活血, 祛风止痛之功效。川芎油为川芎的主要有效部位, 含有藁本内酯、阿魏酸、苯酐类等, 具有抑制血小板聚集, 降低血小板表面活性, 增加冠状动脉流量等作用^[1, 2]。在对不同来源川芎样品的主要化学成分比较分析的基础上, 本实验采用 GC 法对其指纹图谱进行研究, 以期为川芎油的质量标准的建立及其质量控制提供依据。

1 仪器与试剂

HA—221—40—11—C 型超临界 CO₂ 萃取装置(江苏南通华安公司), 日本岛津 GC 14C 型气相色谱仪, 氢焰离子化检测器(FID), CLASS GC10 色谱工作站。

阿魏酸对照品(批号 0733-9910)由中国药品生物制品检定所提供, 试剂均为分析纯。

川芎药材共 10 批, 分别购自全国各地, 经湖北中医学院中药鉴定教研室吴和珍博士鉴定均为川芎 *L. chuanxiong* Hort. 的干燥根茎。

收稿日期: 2007-06-04

基金项目: 武汉市科技局专项资金资助项目(20056005130001)

作者简介: 李秋怡(1982—), 男, 湖北随州人, 湖北中医学院硕士研究生在读, 研究方向为中药及其制剂有效成分的研究。

2 方法与结果

2.1 供试品溶液的制备: 取川芎饮片, 粉碎, 过 20 目筛, 称取药粉 300 g, 置于超临界 CO₂ 萃取装置中进行萃取, 压力 35 MPa, 温度 50 , 时间 2 h, 收集萃取物, 得红棕色透明川芎油。精密称取 0.5 g 置 10 mL 量瓶中, 加醋酸乙酯至刻度, 摇匀, 即得。

2.2 气相色谱条件: DB WAX 石英毛细管色谱柱 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 柱温升温程序: 80 以 10 ℃/min 升至 200 , 再以 2 ℃/min 升至 220 , 保持 40 min; 进样口温度: 250 ℃; FID 温度 250 ℃; 载气为高纯度氮气, 体积流量: 2 mL/min; 柱前压为 50 kPa; 分流比为 10 : 1; 进样量为 1 μL; 记录 120 min 色谱图, 其中 60 min 以后没有出峰, 提示 60 min 内川芎油成分出峰完全。

2.3 方法学考察

2.3.1 精密度试验: 取同一供试品溶液, 连续进样 5 次, 测定, 记录其色谱图, 以阿魏酸为参照峰, 计算各共有峰相对保留时间和相对峰面积。结果表明: 各峰相对保留时间 $RSD < 3\%$, 各峰相对峰面积 $RSD < 5\%$ 。

2.3.2 稳定性试验: 取同一供试品溶液, 分别于 0、2、4、8、16、24 h 进样, 测定, 记录其色谱图, 以阿魏酸为参照峰, 计算各共有峰相对保留时间和相对峰面积。结果表明: 各峰相对保留时间 $RSD < 3\%$, 各峰相对峰面积 $RSD < 5\%$ 。

2.3.3 重现性试验: 取同一批川芎油 5 份, 平行制备供试品溶液, 进样, 测定, 记录其色谱图, 以阿魏酸为参照峰, 计算各共有峰相对保留时间和相对峰面积。结果表明: 各峰相对保留时间 $RSD < 3\%$, 各峰相对峰面积 $RSD < 5\%$ 。

2.4 川芎油指纹图谱的建立及共有峰的确认^[3]: 按测定条件记录各批川芎油样品的气相色谱图, 从中选取了 13 个共有峰作为指纹图谱的特征峰, 并利用 GC-MS 联用仪进行确认, 1 号峰为匙叶桉油烯醇 (spathulenol), 2 号峰为 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 (2-methoxy-4-vinylphenol), 5 号峰为阿魏酸 (ferulic acid), 3 号峰为正十四烷 (tetradecane), 4 号峰为 3-丁烯基苯酐 (3-butyldiene phthalide), 5 号峰为 3-丁基苯酐 (3-butylphthalide), 6 号峰为新蛇床内酯 (neocnidilide), 7 号峰为藁本内酯 (ligustilide), 8 号峰为洋川芎内酯 (senkyunolide), 9 号峰为 β 榄香烯 (β -elemene), 10 号峰为棕榈酸 (palmitic acid), 11 号峰为油酸 (oleic acid), 12 号峰为亚油酸 (linoleic acid), 共有指纹峰的峰面积占总峰面积的 90% 以上, 其共有峰指纹图谱见图 1。

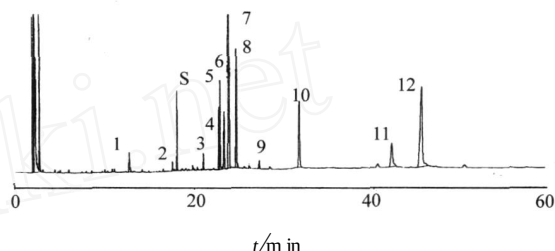


图1 川芎油共有峰指纹图谱

Fig. 1 Fingerprint of common peaks of *L. chuanxiong* essential oil

2.5 共有指纹峰的保留时间和峰面积比较: 分别取不同来源的川芎油样品, 检测其指纹图谱, 记录各共有峰的保留时间和峰面积。以阿魏酸色谱峰的保留时间和峰面积为参照, 计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积。结果见表 1.2。

表 1 各共有峰的相对保留时间

Table 1 Relative retention time for common peakes

[illegible]

表 2 各共有峰的相对峰面积
Table 2 Relative peak area for common peaks

样 品	各峰相对峰面积												
	1	2	S	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	0.724	0.213	1.000	0.378	1.708	2.489	1.697	15.887	7.962	0.286	3.737	1.517	7.621
2	0.675	0.187	1.000	0.318	1.776	2.660	1.722	12.552	7.523	0.232	3.969	2.331	8.726
3	0.544	0.122	1.000	0.270	0.949	1.354	1.281	15.660	6.492	0.246	2.013	1.389	4.899
4	0.635	0.145	1.000	0.317	1.397	2.112	1.434	13.626	7.582	0.224	2.795	1.495	6.114
5	1.122	0.315	1.000	0.561	2.950	4.421	2.737	17.324	10.689	0.277	7.751	5.065	19.351
6	0.604	0.160	1.000	0.342	1.369	1.935	1.290	15.008	7.010	0.229	3.119	1.884	7.243
7	0.564	0.170	1.000	0.370	1.265	1.983	1.270	14.844	7.540	0.233	2.860	1.460	6.335
8	0.636	0.154	1.000	0.355	1.424	1.813	1.359	12.833	7.479	0.209	2.925	1.599	6.463
9	0.734	0.172	1.000	0.373	1.497	2.535	1.446	13.596	8.216	0.237	4.585	2.703	10.918
10	0.885	0.232	1.000	0.399	2.271	3.538	1.638	13.045	8.429	0.253	7.484	3.875	16.750
平均值	0.712	0.187	1.000	0.368	1.661	2.484	1.587	14.438	7.892	0.243	4.124	2.332	9.442
RSD/%	24.5	29.5	0	21.0	34.5	36.3	27.6	10.8	14.3	9.8	47.9	53.0	51.5

2.6 色谱指纹图谱的评价^[4]: 相似度可以量化描述指纹图谱相似性, 体现指纹图谱的整体相关性。本实验采用中国药典委员会推荐中药色谱指纹图谱相似度软件计算 10 批川芎油样品的指纹图谱与它们共有模式图谱(共有模式图谱的建立采用中位数法)的重叠率和相关系数, 结果见表 3。结果表明: 10 批样品中大部分样品指纹图谱相似度高, 符合指纹图谱相似度要求。

表 3 10 批样品的重叠率和相关系数

Table 3 Repeatability and correlation coefficient of ten batches of samples

批号	样品来源	重叠率/%	相关系数
1	蕲春药市	94.25	0.99
2	杭州大红鹰宝丰医药连锁有限公司	90.91	0.98
3	北京嘉事堂药业有限公司	84.75	0.95
4	北京同仁堂威海分店	87.72	0.99
5	桂林腾龙堂药店	92.59	0.83
6	石家庄新兴药房水源店	88.14	0.99
7	上海浦西城隍庙童涵春堂大药店	86.82	0.99
8	北京同仁堂潍坊药店	87.10	0.99
9	新乡市佐今明大药房	80.88	0.94
10	临沂郯城县仁和堂大药房	89.66	0.78

3 讨论

3.1 色谱柱的选择: 选用了 DB-1、ZB-5、DB-17、DB-WAX 4 种不同极性的毛细管柱进行比较, 结果以 DB-WAX 色谱柱得到的色谱峰个数较多, 峰形较好, 因此选用此作为川芎油指纹图谱检测的色谱柱。

3.2 升温方式的选择: 比较了单一速率升温 and 程序升温两种升温方式, 发现程序升温所得到的色谱峰分离度较好, 保留时间适中, 故选择程序升温方式。

3.3 参照峰的选择: 在指纹图谱中一般选择大小位置适中, 分离度好且稳定的峰作为参照峰, 其中阿魏酸为川芎油中主要有效成分, 且其色谱峰符合上述要求, 故选择此峰为参照峰。

致谢: 本研究在湖北中医学院中药资源与中药化学省级重点实验室完成。

参考文献:

[1] 中国药典 [S]. 一部. 2005.

[2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1997.

[3] 刘布鸣, 赖茂祥, 梁凯妮, 等. 岗松油的气相色谱指纹图谱研究 [J]. 中草药, 2005, 36(7): 695-699.

[4] 王 玺, 王文宇, 张克荣, 等. 中药 HPLC 指纹图谱相似性研究的探讨 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(5): 360-362, 366.