

## 香茅油的气相色谱指纹图谱研究\*

# Study on GC Fingerprint Analysis of Essential Oil of *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf

刘布鸣<sup>1</sup>, 林霄<sup>1</sup>, 董晓敏<sup>1</sup>, 刘偲翔<sup>1</sup>, 陈明生<sup>1</sup>, 莫建光<sup>2</sup>, 黄志标<sup>2</sup>

LIU Bu-ming<sup>1</sup>, LIN Xiao<sup>1</sup>, DONG Xiao-min<sup>1</sup>, LIU Si-xiang<sup>1</sup>, CHEN Ming-sheng<sup>1</sup>, MO Jian-guang<sup>2</sup>, HUANG Zhi-biao<sup>2</sup>

(1. 广西中医药研究院, 广西南宁 530022; 2. 广西分析测试研究中心, 广西南宁 530022)

(1. Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning, Guangxi, 530022, China; 2. The Research Center of Analysis and Testing, Nanning, Guangxi, 530022, China)

**摘要:** 采用水蒸气蒸馏法从广西产禾本科植物香茅 [*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf] 中提取挥发油, 利用毛细管气相色谱法对香茅油进行指纹图谱研究, 运用中药指纹图谱相似度评价系统软件生成香茅油的对照指纹图谱, 建立广西香茅油的指纹图谱共有模式, 为广西香茅油提供一种质量评价标准与检测方法。

**关键词:** 香茅草 精油 指纹图谱 毛细管气相色谱

**中图分类号:** O657.71, R284 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2010)04-0343-04

**Abstract:** The essential oil was extracted from *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf by steam distillation, and a capillary GC method was adopted to record the fingerprint of the oil. The standard fingerprint chromatogram of this essential oil was obtained by the similarity evaluation system software of Chinese-medicine spectral fingerprint, and the common pattern of the fingerprint chromatogram of this essential oil was established, which provides a quality standard and testing method for citronella oil in Guangxi.

**Key words:** *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf, essential oil, fingerprint, capillary gas chromatography

香茅 [*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf] 为禾本科香茅属植物, 在我国南方如广西、广东、浙江、福建等地多有栽培<sup>[1]</sup>。香茅具有祛风通络、温中止痛、止泻的作用, 临床用于治疗感冒头身疼痛、风寒湿痹、腕腹冷痛、泄泻、跌打损伤等疾病<sup>[1]</sup>。香茅油为香茅全草经水蒸气蒸馏法提取到的挥发油, 具有浓郁柠檬香味的淡黄色澄明液体。香茅油化学成分复杂, 广西香茅油的主要成分为橙花醛 ( $\beta$ -citral), 香叶醛 ( $\alpha$ -citral)<sup>[2]</sup>。香茅油在日常生活中应用相当广泛, 除用作肥皂、香水和化妆品的香料外, 还用于合成薄荷脑、消毒药剂, 如杀虫剂、驱蚊药等。有文献报道香茅油的

化学成分因产地不同其化学成分有所差异<sup>[2,3]</sup>。关于香茅油气相色谱指纹图谱的研究未见报道。本实验利用气相色谱法对不同的采集地点的广西香茅所提得的挥发油进行指纹图谱研究, 建立广西香茅油的气相色谱指纹图谱, 为广西香茅油提供一种质量评价标准与检测方法。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

香茅原料 13 批, 采自广西不同地区, 经广西中医药研究院中药所赖茂祥研究员鉴定为禾本科香茅属植物香茅 [*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf]。分析仪器有日本岛津 GC-14B 型气相色谱仪, FID 检测器和威玛龙 WM-2010 色谱工作站。对照品为柠檬醛 (顺+反)  $\geq 95.0\%$  (ALDRICH Chemistry Lot. 27450), 试剂为无水硫酸钠 (AR)。

收稿日期: 2010-06-28

作者简介: 刘布鸣 (1956-), 男, 研究员, 主要从事药物化学分析、质量标准与质量控制方法研究。

\* 广西科学基金应用基础研究专项 (桂科基 0832024), 广西创新能力建设项目 (08-05-01-D) 资助。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 挥发油的提取

取新鲜香茅草,按《中华人民共和国药典》2005年版一部附录<sup>[4]</sup>中挥发油测定方法中的水蒸气蒸馏法进行水蒸汽蒸馏得到淡黄色、具有浓郁柠檬香气味的透明液体,用无水硫酸钠干燥后即得香茅挥发油。

### 1.2.2 气相色谱分析条件

SGE BP-10 毛细管色谱柱(30m×0.25mm×0.25 $\mu$ m),FID 检测器;载气:纯氮 $\geq 0.9999$ ,分流比60:1;进样量0.4 $\mu$ l;进样口温度250 $^{\circ}$ C,检测器温度250 $^{\circ}$ C;色谱柱温度:程序升温110 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{1^{\circ}$ C/min}130 $^{\circ}$ C(保持10min) $\xrightarrow{10^{\circ}$ C/min}175 $^{\circ}$ C(保持10min) $\xrightarrow{1^{\circ}$ C/min}190 $^{\circ}$ C。

### 1.2.3 测定方法

取柠檬醛对照品、香茅草挥发油注入气相色谱仪,记录色谱图。

## 2 指纹图谱分析

### 2.1 指纹图谱特征峰选择

比较各批样品的色谱图,从色谱图中选取11个共有峰作为可以构成指纹图谱的稳定的特征峰,将这11个峰确定为共有指纹特征峰(图1),共有指纹峰的峰面积占总峰面积的90%以上。从图1中可以看到橙花醛(顺式柠檬醛)的色谱峰分离较好,而且峰位居中、峰面积所占的比例较大,约为30%。橙花醛、香叶醛为香茅油已知的主要成分,两者互为顺反异构<sup>[2]</sup>。因此,选择橙花醛(S号峰)为内参峰。对照品柠檬醛(橙花醛+香叶醛)的气相指纹图谱见图2。

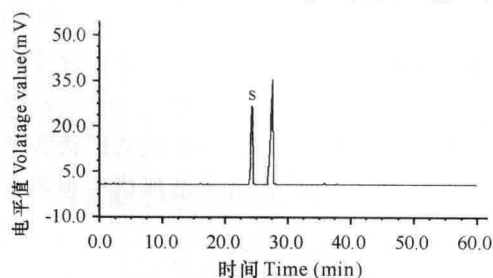


图1 香茅油的GC指纹图谱

Fig. 1 GC fingerprint chromatogram of citronella oil

### 2.2 指纹图谱共有峰的标定

根据《中药注射剂色谱指纹图谱试验研究技术指南(试行)》的要求,单峰面积占总峰面积大于或等于20%的共有峰,其相对峰面积差值不得超过 $\pm 20\%$ ,单峰面积占总峰面积大于或等于10%而小于20%的共有峰,差值不得超过 $\pm 25\%$ ,峰面积占总峰面积10%以下的共有峰相对峰面积不作要求但需标定相对保留时间。以橙花醛色谱峰的相对保留时间和相

对峰面积为1,计算各共有峰的相对保留时间、相对峰面积,共有峰的特征参数见表1。其中2号峰占总峰面积的10%,故其相对峰面积标定为 $(0.294 \pm 25)\%$ ,10号峰占总峰面积的40%,故其相对峰面积标定为 $(1.201 \pm 20)\%$ 。

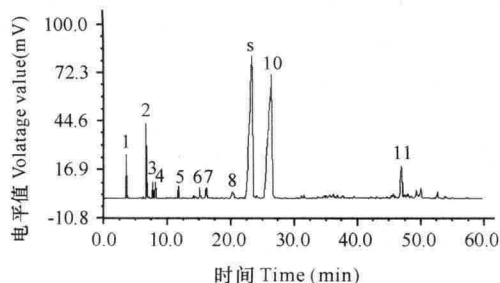


图2 对照品柠檬醛的GC指纹图谱

Fig. 2 GC fingerprint chromatogram of citral

表1 香茅油指纹图谱中11个共有峰的特征参数

Table 1 Parameters of 11 common peaks in fingerprint chromatogram of citronella oil

峰号 No.	相对保留时间 Relative retention time	相对峰面积 Relative peak area	相对峰面积偏差允许范围 Range of variation of relative peak area
1	0.154	0.030	—
2	0.292	0.294	$\pm 25\%$
3	0.333	0.017	—
4	0.353	0.032	—
5	0.508	0.016	—
6	0.651	0.023	—
7	0.694	0.031	—
8	0.870	0.027	—
S 橙花醛 Neral	1.000	1.000	—
10 香叶醛 Geranial	1.138	1.201	$\pm 20\%$
11	1.972	0.126	—

—:代表不作要求。—:No request.

## 3 方法学考察

### 3.1 精密度试验

取同一香茅油样品连续进样6次,获取气相色谱图,记录各共有峰的保留时间和峰面积,并计算相对保留时间和相对峰面积,结果表明相对保留时间(表2)和相对峰面积(表3)的RSD值均小于3%,提示仪器的精密度良好。

### 3.2 稳定性实验

取同一香茅油样品分别于0h,1h,3h,6h,12h,24h进样,12个主要特征峰相对保留时间(表4)及相对峰面积(表5)比值表明,相对保留时间和相对峰面积的RSD值均小于3%。提示香茅油的稳定性良好。

### 3.3 重复性实验

取同一香茅样品,分别提取挥发油样品,获取气

相色谱图谱。结果(表 6,表 7)显示,样品重现性良好,符合指纹图谱技术要求。

表 2 香茅油精密实验指标成分群的相对保留时间

Table 2 Result of precision (relative retention time of parameters)

峰号 No.	1	2	3	4	5	6	均值 Average (%)	RSD (%)
1	0.1537	0.1546	0.1548	0.1545	0.1547	0.1542	0.1544	0.26
2	0.2910	0.2916	0.2925	0.2919	0.2923	0.2928	0.2920	0.22
3	0.3328	0.3333	0.3340	0.3341	0.3340	0.3343	0.3338	0.17
4	0.3525	0.3530	0.3536	0.3537	0.3534	0.3536	0.3533	0.13
5	0.5082	0.5080	0.5084	0.5089	0.5089	0.5095	0.5086	0.11
6	0.6508	0.6503	0.6509	0.6512	0.6510	0.6512	0.6509	0.05
7	0.6947	0.6941	0.6945	0.6943	0.6943	0.6947	0.6944	0.04
8	0.8701	0.8699	0.8697	0.8699	0.8696	0.8699	0.8699	0.02
S	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.00
10	1.1365	1.1378	1.1373	1.1354	1.1377	1.1389	1.1373	0.11
11	1.9783	1.9767	1.9723	1.9707	1.9676	1.9625	1.9714	0.30

表 3 香茅油精密实验指标成分群的相对峰面积

Table 3 Result of precision (relative peak area of parameters)

峰号 No.	1	2	3	4	5	6	均值 Average (%)	RSD (%)
1	0.0301	0.0310	0.0309	0.0304	0.0312	0.0295	0.0305	2.10
2	0.2725	0.2660	0.2625	0.2604	0.2578	0.2579	0.2629	2.14
3	0.0154	0.0145	0.0146	0.0145	0.0141	0.0149	0.0147	2.93
4	0.0312	0.0303	0.0291	0.0293	0.0291	0.0304	0.0299	2.89
5	0.0158	0.0155	0.0154	0.0157	0.0158	0.0165	0.0158	2.45
6	0.0202	0.0192	0.0190	0.0197	0.0195	0.0202	0.0196	2.51
7	0.0271	0.0270	0.0269	0.0261	0.0266	0.0263	0.0267	1.56
8	0.0266	0.0265	0.0260	0.0264	0.0259	0.0278	0.0265	2.62
S	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.00
10	1.2017	1.2085	1.2072	1.2118	1.2089	1.1983	1.2061	0.42
11	0.1148	0.1128	0.1095	0.1149	0.1168	0.1186	0.1146	2.75

表 4 香茅油稳定性试验指标成分群的相对保留时间

Table 4 Result of stability (relative retention time of parameters)

峰号 No.	0	2	4	6	12	24	均值 Average (%)	RSD (%)
1	0.1542	0.1521	0.1543	0.1542	0.1543	0.1546	0.1539	0.59
2	0.2924	0.2904	0.2924	0.2921	0.2918	0.2921	0.2919	0.26
3	0.3332	0.3324	0.3331	0.3335	0.3335	0.3336	0.3332	0.13
4	0.3536	0.3520	0.3534	0.3529	0.3531	0.3531	0.3530	0.16
5	0.5086	0.5077	0.5077	0.5079	0.5082	0.5085	0.5081	0.07
6	0.6513	0.6513	0.6507	0.6503	0.6518	0.6509	0.6511	0.08
7	0.6945	0.6945	0.6937	0.6945	0.6947	0.6945	0.6944	0.05
8	0.8699	0.8707	0.8692	0.8694	0.8702	0.8698	0.8699	0.06
S	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.00
10	1.1378	1.1378	1.1381	1.1387	1.1380	1.1383	1.1381	0.03
11	1.9739	1.9739	1.9687	1.9675	1.9747	1.9719	1.9718	0.15

表 5 香茅油稳定性实验结果指标成分群的相对峰面积

Table 5 Result of stability (relative peak area of parameters)

峰号 No.	0	2	4	6	12	24	均值 Average (%)	RSD (%)
1	0.0302	0.0305	0.0285	0.0298	0.0304	0.0294	0.0298	2.56
2	0.2915	0.2979	0.2939	0.2843	0.2911	0.2923	0.2918	1.52
3	0.0166	0.0178	0.0173	0.0176	0.0166	0.0171	0.0172	2.90
4	0.0306	0.0323	0.0301	0.0315	0.0309	0.0316	0.0312	2.49
5	0.0156	0.0161	0.0153	0.0162	0.0156	0.0158	0.0158	2.09
6	0.0230	0.0235	0.0220	0.0234	0.0222	0.0227	0.0228	2.83
7	0.0313	0.0307	0.0304	0.0323	0.0311	0.0314	0.0312	2.20
8	0.0272	0.0273	0.0259	0.0265	0.0267	0.0265	0.0267	1.97
S	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.00
10	1.2000	1.2018	1.2002	1.1849	1.2008	1.2024	1.1983	0.55
11	0.1245	0.1162	0.1246	0.1183	0.1198	0.1235	0.1212	2.93

表 6 香茅油重复性实验指标成分群的相对保留时间

Table 6 Result of repeatability (relative retention time of parameters)

峰号 No.	1	2	3	4	5	6	均值 Average (%)	RSD (%)
1	0.1540	0.1540	0.1548	0.1537	0.1502	0.1535	0.1534	1.05
2	0.2919	0.2919	0.2925	0.2919	0.2923	0.2911	0.2919	0.17
3	0.3332	0.3332	0.3335	0.3333	0.3337	0.3321	0.3332	0.17
4	0.3535	0.3535	0.3533	0.3528	0.3532	0.3520	0.3531	0.16
5	0.5079	0.5079	0.5085	0.5081	0.5083	0.5067	0.5079	0.13
6	0.6498	0.6506	0.6511	0.6504	0.6508	0.6496	0.6504	0.09
7	0.6940	0.6944	0.6941	0.6943	0.6943	0.6935	0.6941	0.05
8	0.8687	0.8687	0.8699	0.8707	0.8697	0.8689	0.8694	0.10
S	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.00
10	1.1362	1.1378	1.1386	1.1382	1.1380	1.1380	1.1378	0.07
11	1.9660	1.9668	1.9672	1.9695	1.9691	1.9700	1.9681	0.08

表 7 香茅油重复性实验结果指标成分群的相对峰面积

Table 7 Result of repeatability (relative peak area of parameters)

峰号	1	2	3	4	5	6	均值 Average (%)	RSD (%)
1	0.0290	0.0301	0.0283	0.0299	0.0291	0.0282	0.0291	2.71
2	0.2939	0.2946	0.2947	0.2942	0.2939	0.2904	0.2936	0.55
3	0.0171	0.0174	0.0178	0.0173	0.0172	0.0172	0.0173	1.39
4	0.0315	0.0325	0.0328	0.0315	0.0307	0.0329	0.0320	2.82
5	0.0158	0.0160	0.0164	0.0155	0.0154	0.0162	0.0159	2.47
6	0.0232	0.0235	0.0240	0.0227	0.0222	0.0237	0.0232	2.88
7	0.0308	0.0316	0.0325	0.0305	0.0309	0.0323	0.0314	2.64
8	0.0264	0.0269	0.0265	0.0263	0.0262	0.0273	0.0266	1.56
S	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.00
10	1.2022	1.2000	1.1972	1.2048	1.2028	1.1997	1.2011	0.22
11	0.1271	0.1320	0.1226	0.1219	0.1273	0.1276	0.1264	2.95

## 4 共有模式的建立与相似度评价

### 4.1 共有模式的建立

根据《中药注射剂色谱指纹图谱试验研究技术指南(试行)》的要求,将 12 个批次的广西产香茅挥发油的色谱图,导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统

(2004 A)”软件,选取“时间窗”宽度为 0.5,经校准后,生成对照指纹图谱,参与共有模式建立的样品色谱图和生成的对照谱图如图 3 和图 4 所示。

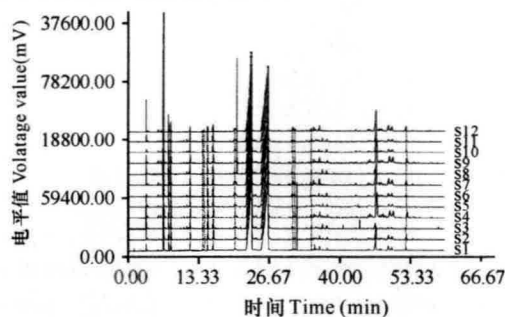


图 3 12 批香茅油的 GC 色谱重叠图(时间窗:0.5)

Fig. 3 Overlay GC chromatogram of 12 batches of citronella oil

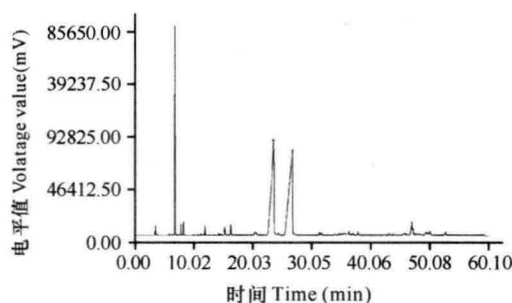


图 4 香茅油 GC 对照色谱

Fig. 4 Preference GC fingerprint chromatogram of citronella oil

#### 4.2 相似度评价

将对照谱图、12 批广西产香茅挥发油和 1 批云南香茅油样品色谱图全谱导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2004A)”软件即可计算出各批样品与对照谱图的相似度数据(见表 8)。参考国家药典委员会颁布的“中药注射剂色谱指纹图谱实验研究技术指南(试行)”的相似度划分界限,将相似度在 0.90 以上的精油,判定为广西香茅油,相似度低于 0.90 的判定为其它药材品种。

从表 8 可以看出,广西产香茅油的主要成分基本相同,具有较好的相似性,而云南香茅油在主成分及含量上与广西香茅油却存在着较大的差异,这些差异可能与香茅的产地、气候、生长环境等有关。

表 8 样品的相似性

Table 8 Similarity of sample

编号 No.	精油来源 Sources	相似度 Similarity
1	广西田林 Tianlin	0.995
2	南宁杨美 Yangmei	0.996
3	广西马山 Mashan	0.998
4	广西邕宁 Yongning	0.997
5	南宁沙井 Shajin	0.996
6	南宁石阜 Shipu	0.999
7	广西武鸣 Wuming	0.997
8	云南 Yunnan	0.446
9	广西钦州 Qinzhou	0.997
10	广西横县 Hengxian	0.997
11	南宁高峰 Gaofeng	0.998
12	广西田阳 Tianyang	0.999
13	广西宾阳 Binyang	0.994

#### 5 结束语

本次实验研究采集广西产香茅草样品经水蒸气蒸馏法提取挥发油,通过毛细管气相色谱法进行指纹图谱研究,建立广西香茅油的气相色谱指纹图谱。由于样品的来源问题,本次实验研究未能对更多的外地样品进行比较,尚有待进行更深入的研究。本次指纹图谱研究可以作为一种检测方法,用于香茅油的品种、产地及其质量的鉴别与检测,实验结果对开发利用广西产香茅这一植物资源有一定的指导作用,也可以为进一步深入研究开发奠定基础。

#### 参考文献:

- [1] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海:上海科技出版社,1999;335(7416).
- [2] 董晓敏,刘布鸣,林霄,等. 广西产香茅草挥发油的化学成分分析[J]. 广西科学,2009,16(3):302.
- [3] 刘家欣,蒋剑波,杨朝霞,等. 毛细管气相色谱-质谱法研究香茅油化学成分[J]. 吉首大学学报:自然科学版,1998,19(3):9.
- [4] 国家药典委员会. 中国药典:2005 年版一部[M]. 北京:化学工业出版社,2005,附录 57.

(责任编辑:邓大玉)