

色谱指纹图谱在精油质量分析中的应用研究进展*

Research Progress of Chromatographic Fingerprint and Its Application in Quality Control of Essential Oil

刘布鸣, 柴 玲

LIU Bu-ming, CHAI Ling

(广西中药质量标准研究重点实验室, 广西中医药研究院, 广西南宁 530022)

(Guangxi Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Quality Standards, Guangxi Institute of Traditional Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning, Guangxi, 530022, China)

摘要:精油是天然活性成分,是由一类化学成分组成的复杂体,通过多组分、多指标的分析检测,对其整体信息予以控制,才能科学有效地评价其质量、品质。指纹图谱技术作为复杂化学体系分析的重要方法,可综合反映出精油组分的色谱特征信息,达到全面质量控制的目的。本文综述了指纹图谱技术及其在精油质量分析中的现状与应用,旨在建立规范的精油色谱指纹图谱并推广应用,这对精油的质量控制和标准完善,以及我国精油植物资源的开发具有十分重要的意义。

关键词: 色谱 指纹图谱 精油 质量分析 质量控制

中图分类号:R917 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2015)02-0135-08

Abstract: Essential oil is a natural active constituent and a complex system, which is composed of a type of chemical components. It is believed that multi-component and multi-index analysis could present whole chemical information and offer a scientifically and effectively quality evaluation of essential oil. Fingerprint technology is an important analysis method for complicated chemical systems, which could reflect the chromatographic characteristic information of essential oils comprehensively and achieve the goal of total quality control. This paper reviews the present situation and application of fingerprint technique in quality analysis of essential oil. It is of significance for the establishment and the popularization of standardized fingerprints to improve the quality control and the Chinese standards of essential oil, as well as develop the essential oil resources of plants in China.

Key words: chromatography, fingerprint, essential oil, quality analysis, quality control

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20150511.002

0 引言

精油是一类天然活性成分,广泛分布在各种植物中,我国含精油植物资源丰富,种类繁多,已发现的有300多种,分属于60多个科,170多个属。精油植物多分布于松柏科、木兰科、芸香科、樟科、唇形科、伞形科、姜科、蔷薇科、菊科、金娘科等。精油是芳香植物含有丰富香腺的发香部位经水蒸气或水蒸馏所得的挥发油,柑橘属果实经冷榨冷磨所得的产品以及芳香植物经热裂所得的挥发性产物也属精油范畴,精油中

收稿日期:2015-01-29

修回日期:2015-02-15

作者简介:刘布鸣(1956-),男,研究员,主要从事中药、天然药化学成分与质量标准研究。

*广西科学基金应用基础研究专项(桂科基 0832024)和广西中药质量标准研究重点实验室系统性研究项目(桂中重系 201306)资助。

主要含有萜烯类、醛类、酯类、醇类等化学成分,同时具有较好的流动性,故亦称之为“油”。精油在植物的不同部位分布,有的是在全株植物,有的是在花、果、叶、茎、根等,不同的植物部位精油的含量不一,如茴香以果实中含量高,薄荷以叶中含量高,松柏科以茎中含量高,不同的植物部位精油的成分与含量也有差异。精油种类繁多,成分复杂,产地分散,加上生长环境、采收季节、加工方法及生产工艺的影响,易造成其内在成分的差异,采用常规检测与技术指标,如色泽、密度、折光、旋光值等难以对精油进行全面的品质分析与鉴别。此外,纯精油产品价格不菲,常出现人为掺杂假冒的现象,以廉价的化工原料调配价格昂贵的精油,严重混淆精油市场,同时还可能对人体产生一定的危害。因此,如何科学有效的评价精油品质一直是分析测试工作者研究的重要课题。气相色谱法(GC)是精油分析的有效手段,是国际通用的评价精油质量的检测方法,通过气相色谱得到的精油色谱图可用来分析精油成分,鉴定精油质量。

1 存在的问题与解决方法

由于对精油成分化学基础研究的滞后,以及受仪器及分离鉴定技术条件的限制,气相色谱得到的精油色谱图中的色谱峰总体分离度较差,因此,早期的许多精油标准对精油的质量指标要求较低。如 GB 11424-1989 山苍子油标准仅规定精油中柠檬醛(图 1)含量不低于 66%,而在实际的精油贸易中则要求更为宽松^[1]。历版《中华人民共和国药典》收载的精油标准质量技术指标要求也并不高,仅以 1~2 个成分为指标并据此建立质量标准。这样的质控方法仅是片面地反映精油的品质,给精油造假掺伪者有机可乘,因为植物精油作为一类化学组成复杂的体系,任何单一的活性成分或指标都难以准确全面的评价精油质量,而且很多精油标准中的检测指标都不具有“唯一性”,同属的它种植物也可含有同种化学成分。因此,对精油质量的控制不能只针对某一种或几种化学成分,必须对其整体信息予以控制。

随着科学技术的不断发展,以现代色谱分离分析技术和化学计量学为基础的指纹图谱技术应运而生,是一种有效可行的监控精油质量的科学方法,气相色谱指纹图谱运用现代分析技术对精油中的化学信息以图形(图像)的方式进行表征并加以描述,通过对图谱的整体综合特征来评价精油质量,并保证指纹图谱的专属性、可重复性与实用性^[2]。精油分析测试中引入指纹图谱技术较好地解决精油复杂体系的分析难题,使分析测试结果具备专属性和唯一性。

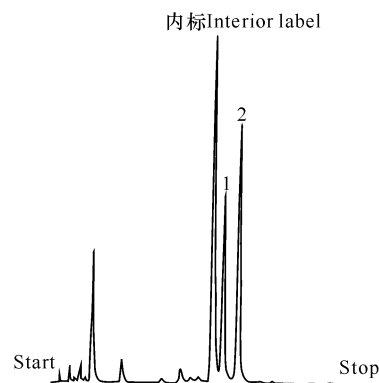


图 1 山苍子油中柠檬醛含量的参考图像

Fig. 1 The reference image of citral content of *Litsea cubeba* oil

1. 橙花醛 Neral; 2. 香叶醛 Geranial

2 精油色谱指纹图谱建立的原则

精油色谱指纹图谱能尽可能全面地反映精油中所含的化学成分信息,进而评价精油的质量。目前精油色谱指纹图谱的建立一般是以系统的化学成分研究为基础,依托色谱分析技术,体现系统性、特征性和重现性 3 个基本原则。“系统性”是指图谱所反映的化学成分应包括精油中的全部或大部分挥发性成分;“特征性”是指图谱中反映的化学成分信息具有高度选择性,能特征区分精油的真伪与优劣;“重现性”是指所建立的指纹图谱在规定的条件和条件下,不同操作人员和不同实验室均能做出误差在允许范围内的相同图谱,这样才可保证指纹图谱的使用具有通用性、实用性和可操作性^[3]。

3 精油色谱指纹图谱技术与分析方法

鉴于精油化学成分的挥发特性,气相色谱技术(GC)是目前应用于精油分析与指纹图谱测定的最主流的方法,多采用毛细管柱与程序升温操作,已有大量的文献报道利用 GC 法对众多精油的分析。高效液相色谱(HPLC)、薄层色谱(TLC)也可作为一种技术手段,但实际应用较少。指纹图谱技术包括色谱的分离分析技术和图谱的信息处理技术。色谱分离分析技术主要是气相色谱与各种检测方式的联用技术,在精油化学成分研究的基础上,进行质量标准与分析方法的研究,包括:气相色谱-氢焰离子化检测器联用(GC-FID)、气相色谱-质谱联用(GC-MS)、气相色谱-红外光谱联用(GC-IR)等,联用分析将精油中的各种复杂成分逐一分离和鉴别,得到各成分的保留时间、峰面积数据以及图谱的数字信号。早期色谱分析采用填充柱,柱效低,获得的信息量较少,精油色谱指纹图谱多采用 GC-FID 技术,同时图谱的信息处理和评

价也比较粗略,其特点在于通过毛细管色谱或填充柱色谱对精油的复杂组分进行分离,并通过标准物质比对、文献值查询来获得精油成分的信息,再选取图谱中特征成分峰的保留时间、峰面积等数据进行标准化处理后,计算重叠率、8强峰等来评价精油品质。洪筱坤、王智华等利用气相色谱建立柴胡^[4]、麝香^[5]及檀香^[6]的气相色谱相对保留值指纹谱(GC-FPS),根据重叠率和8强峰的差异,对不同的中药材品质进行评价。随着科技的进步,GC-MS技术得到高速的发展和普及,由于其灵敏度高,分离得到的色谱峰可与标准谱库中的化合物对比确证,因此GC-MS被公认为目前精油复杂成分定性鉴别的最有效手段,利用GC-MS法建立精油的指纹图谱被国内外广泛采用,同时,化学计量学的方法也被引入精油色谱指纹图谱的评价中。丁艳霞等^[7]采用GC-MS对不同产地草果油的指纹图谱进行比较分析,建立含草果挥发油中10个特征峰的指纹图谱,其精密度、稳定性、重复性均符合有关规定。张桂芝等^[8]建立了姜黄油中27种主要特征成分的GC-MS指纹图谱,所获得的指纹图谱具有较好的重复性,可作为姜黄饮片的鉴定和内在质量评价依据。Li等^[9]运用GC-IR和GC-MS法,并结合相似度评价、主成分分析、聚类分析的化学计量方法对桂皮油的品质进行了评价。

由GC-FID、GC-MS等分离检测技术获得的精油色谱图包含大量的信息,对于这些庞大、多维、分散的信息筛选和提炼,需要借助化学计量学的一些方法进行处理和分析,从而对精油的质量进行监控和评价。通过手动或软件计算将色谱中得到的各种数据和信号进行提取处理,解析图谱中的峰信号,用数字或图像的方式对复杂体系进行相似度的比较和评价的方法,构成精油色谱指纹图谱中的信息处理技术,其中,相似度评价法是运用较多的计算方法,其原理是选定已知的一个或多个参比化合物,将各个组分的色谱信息(保留时间和峰面积)与参比峰的色谱信息进行归一化处理,得到精油中各化合物的相对保留值或保留指数,并通过计算机辅助相似度计算软件获取精油色谱指纹图谱的共有模式,采用夹角余弦值法或相关系数法计算相似度来比较图谱间的相似性^[3, 10]。化学模式识别的分析方法也被运用于精油色谱图的评价中,其特点是可以从原始谱图信息或经前处理后的信息中对精油样品进行分类,并用图像的方式直观地表示出来。两种方法各有特点,前者计算样品间的相似性,后者可以对样品进行归类并对未知样品进行评价。

4 精油色谱指纹图谱的应用

精油色谱指纹图谱可用于精油及其原料的鉴别和品质评价,对精油品种进行类别归属,为精油标准的建立提供参考和依据,有效杜绝精油造假掺假的行为。

4.1 精油及其原料品种的鉴别

受气候、环境、土壤等因素的影响,同一种属植物在不同产地提取得到的精油会存在一定的内在差异,原料的监控也是精油质量控制的重要环节,通过建立不同产地精油色谱指纹图谱共有模式,计算不同批次精油相似度及进行化学模式识别分析可以对精油的品种进行鉴别。如禾本科香茅属草本植物香茅,在广西、云南等地区均有生长,但是其中的化学成分却有较大差异,刘布鸣等^[11]通过对广西香茅油与云南香茅油的指纹图谱分析,计算了13批样品的相似度,发现广西香茅油间的相似度均在0.9以上,而云南香茅油则存在着较大的差异,该方法可用于香茅油的品种、产地的鉴别与检测。广藿香种植于我国广东、海南等地,以广东藿香为道地药材,不同栽培地的广藿香药效不尽相同,但不同产地广藿香经加工后的粗品均十分相似而不易区分,蒙绍金等^[12]用毛细管气相色谱研究广东石牌GAP生产基地及广东湛江等12个栽培产地广藿香挥发油的指纹图谱,12批广藿香样品色谱图上的共有峰很好地表现了南香与牌香2种广藿香油的相似性,亦显示出了不同产地广藿香油指纹特征中的唯一性,为广藿香油的质量控制提供可靠的证据。郁金主产于广西、广东、四川等地,其品种繁多,有温郁金、姜黄、广西莪术等,不同产地的郁金内在成分具有很大差异,但是一般检验很难从性状上鉴别不同品种来源的郁金,王世勇等^[13]采用GC色谱法建立16批郁金挥发油成分的指纹图谱,并用GC-MS色谱法确定指纹图谱特征峰,采用指纹图谱相似度评价软件计算其相似度,很好的鉴别温郁金、姜黄、广西莪术3个不同品种郁金,为郁金药材质量控制标准提供依据。叶崇义等^[14]采用气相色谱法分析挥发油成分,建立了术类药材气相色谱保留指数(GC-RI)指纹谱,并根据色谱峰的重叠率和含量特征图分析对比,以此对术类药用植物种缘关系进行探讨,为生药品种鉴定、内在质量评价及药用植物分类学研究开辟一条新途径。南、北五味子二者成分有着重大区别,但植物学形态却十分相似,市场使用混乱,以南五味子冒充北五味子的现象十分普遍。沈振铎等^[15]建立了评价北五味子和南五味子质量的GC指纹图谱分析和鉴定方法,确定了北五味子挥发油类成

分中的 28 个共有峰,南五味子挥发油类成分中的 16 个共有峰。根据聚类分析和相似度分析结果,可以很好地对南、北五味子进行鉴别。羌活、独活是临床常用中药,由于两者来源相近、外观性状相似,历史上曾被视为同一物,目前商品市场和临床用药中两者极易混淆,易造成严重的不良后果。金海燕等^[16]建立了羌活和独活药材的 GC 指纹图谱,对不同产地药材分别进行相似度计算,指纹图谱和相似度计算结果显示,羌活和独活挥发油含量具有明显区别。该方法可用于羌活、独活药材的定性鉴别,较以往的经验鉴别更具有科学性,同时也为易混淆药材的分析鉴定提供方法学依据。砂仁是中医常用的芳香性药材,正品阳春砂由于资源的紧缺,市场需求大,市场上出现了许多砂仁的混伪品,有些伪品甚至长期作为砂仁用,如长序砂、印度砂在外形上与阳春砂极其相似,有时混充到阳春砂里,以劣充优,很难区别。丁平等^[17]对砂仁及其近缘种的果实所含挥发油的化学成分进行气相色谱指纹图谱的比较研究,发现各品种之间均具有不同的特点,其 GC 色谱面貌构成各品种“指纹特征”的惟一性,通过此特点将不同的混伪品输入计算机中建立标准模式,建立计算机自动识别的数据库,即可方便快速地鉴别真伪品。

4.2 精油及其原料品质的评价

对于含有精油的中药材原料及饮片,可通过对其精油色谱指纹图谱的研究来评价原料药材的品质。凌大奎等^[18]测定了砂仁、当归等 6 种常用中药材及各自相关品种中的挥发性成分,利用 GC-MS 和 GC-FTIR 对各主要成分进行定性鉴别,并计算气相色谱相关指数(GCRIs),结果发现 GCRIs 可作为鉴别中药的依据,各成分含量的差异可评价药材质量的优劣,特别在混乱品种的辨别、栽培品可否代替野生品、指导加工炮制和质量评价等方面均具有实用前景。张翔等^[19]分析了 22 批不同产地花椒挥发油样品,获得 19 个共有峰的特征指纹图谱,进行聚类分析和相似度分析后,将优质花椒与非优质品种很好的区分开来,采用的评价方法简便、可靠、快捷。刘红等^[20]采用气相色谱法测定来自 10 个不同产地益智挥发油,并用 SPSS 软件对气相指纹图谱数据进行聚类分析和相似度分析,比较了 10 种不同产地益智挥发油气相指纹图谱的相似性,很好的将道地的海南产益智药材与非道地药材区别开来,该研究建立的测定益智药材挥发油的气相指纹图谱分析方法准确可靠,可用于益智质量评价。刘玉磊等^[21]对细辛挥发油进行 GC 指纹图谱分析方法,并用在线专家系统推荐的方法进行预实验和优化,对 14 批样品进行测定,确立了 50

个共有峰。根据聚类分析和相似度分析结果,将细辛药材分为推荐药材与非推荐药材,为科学评价细辛药材质量提供了依据。

4.3 精油标准的建立

国际标准化组织精油技术委员会于 20 世纪 90 年代末对精油气相色谱图像通用指南国际标准(ISO 11024)进行修订,ISO 11024 对精油国际标准中的气相色谱图像的建立和利用进行了明确规定,故此后的国际精油标准均附有精油相应的气相特征图谱,色谱特征指纹图谱成为精油标准化、国际化的重要基础和关键。目前我国仅有少数的国家标准或者行业标准参照 ISO 11024,引入指纹图谱技术建立相应的气相色谱指纹图谱,将代表性的、具有指纹特征的精油色谱图收入技术标准中,作为鉴别精油及评价其品质的重要依据,如修订提高后的 GB/11424-2008 山苍子(精)油(图 2),该标准规定了具有 11 个特征峰的典型气相色谱图。目前精油色谱指纹图谱逐渐被具有规范作用的标准所采纳,提高了精油标准的技术含量。

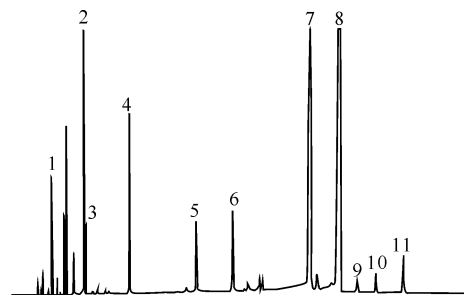


图 2 山苍子精油典型气相色谱图

Fig. 2 The typical gas chromatogram of Litsea cubeba oil

1. α -蒎烯 α -pinene; 2. 柠檬烯 Limonene; 3. 1,8-桉叶素 1,8-cineole; 4. 2-甲基-2-己烯-6 酮 2-methyl-2-hexylene-6-ketone; 5. 香茅醛 Citroellal; 6. 芳樟醇 Linalool; 7. 橙花醛 Neral; 8. 香叶醛 Geranial; 9. 香茅醇 Citronellol; 10. 橙花醇 Nerol; 11. 香叶醇 Geraniol.

高水平的质量标准在贸易中可起到技术壁垒的作用,进一步促进精油的应用与发展,广西组织完成的《中国肉桂(精)油》^[22]和《八角茴香油》^[23]国家标准以及国际标准,收入了气相色谱指纹图谱,技术上占有国际领先的地位,提升了这两种广西精油的国际市场占有率和经济效益,是成功的技术壁垒例证。茶树油是很有开发价值的精油,2002 年版欧洲药典茶树油^[24]和我国的茶树油国家标准^[25],无一例外的都采用了指纹图谱技术,达到了国际精油标准的要求,对该精油的开发利用起到了极大的提高与促进作用。目前国内精油大部分质量标准和分析方法技术含量偏低,国际竞争力不强,这对产品及其制剂的质量控

制、产品的进一步开发以及进入国际市场都不利,据文献整理 131 项我国香料标准,仅有 14 项标准建立了相应的精油色谱指纹图谱^[26],大约为 10%。《中华人民共和国药典》2010 年版中也仅在薄荷素油、莪术油、满山红油 3 种精油的鉴别项下增加了相应的对照指纹图谱。相对于我国的众多精油产品而言,这些标准远远不够,还有很多的精油标准需要进一步提高和完善,有待建立相应的精油色谱指纹图谱。以高新技术的手段来完善和提高精油质量标准,制定规范的、有国际竞争力的质量标准,为特色精油提供技术支持,还可提高相关制剂的产品质量水平,使其能接近或达到国际标准的要求,提高特色精油参与国际市场的竞争力。

通过对精油进行指纹图谱研究,可对精油的内在质量进行监控和评价,为精油标准的提高和完善提供方法和依据。刘布鸣等对岗松油进行了质量分析研究^[27]和气相色谱指纹图谱研究^[28],确定 12 个色谱峰为共有峰,并测试了不同产地和采收期岗松油的指纹图谱,建立的指纹图谱稳定性好,相似度高,可作为岗松油质量控制的指标,通过对岗松(精)油质量标准进行研究^[29],制定出具有指纹图谱的《岗松(精)油》标准^[30]。杨辉等^[31]通过薄层色谱法对 1,8-桉叶素型互叶白千层精油进行定性鉴别,并采用气相色谱测定不同产地精油中的主要成分,研究确定 1,8-桉叶素型互叶白千层精油的相关技术指标及代表性和特征性组分含量范围,参考茶树(精)油标准^[25],提出 1,8-桉叶素型互叶白千层精油的质量标准建议,制定了《互叶白千层(精)油, 1,8-桉叶素型》标准^[32]。杨辉等^[33]采用气相色谱及指纹图谱相似度评价法对巨尾桉挥发油气相指纹图谱进行研究,确定 12 个色谱峰为共有峰。建立的指纹图谱相似性高,特征性和专属性强,相似度分析显示无差异,为巨尾桉挥发油的质量标准研究及《巨尾桉(精)油》标准^[34]的建立提供了理论依据。

4.4 精油化学型的划分

同种植物获得的精油,根据其主成分含量差异可划分为不同的化学类型,如互叶白千层、薰衣草、樟树等,通过开展精油色谱指纹图谱研究,并采用聚类分析和主成分分析,能直观地反映不同化学类型精油间的差异,对不同化学型的精油做出分类归属。林霄等^[35]以 28 批互叶白千层精油为研究对象,利用气相色谱法建立互叶白千层挥发油的指纹图谱,对其主要色谱峰进行归属,抽取并确定了 9 个色谱峰为共有特征峰,同时运用计算机辅助相似性评价、聚类分析及判别分析对其进行模式识别研究,收集的 28 个样品

可分为 3 大类,分别是松油烯-4-醇型、1,8-桉叶素型及 γ -松油烯型,3 种方法得到的分类结果一致,可为区分与评价互叶白千层挥发油以及对植物的质量评价和分类提供科学依据。廖享等^[36]通过 GC-MS 测定 3 个品种共 66 个薰衣草精油样品,应用峰面积归一法确定各成分的相对含量,对构建的特征信息数据进行主成分分析(PCA),建立 48 个样本的分类模型并对 18 个样本进行预测,样本的正确识别率达到 94%以上,该方法具有很好的分类和鉴别作用,可作为薰衣草精油品种区分的有效方法,并为薰衣草精油的质量控制提供有效的科学依据。王静等^[37]通过气相色谱法建立薰衣草精油指纹图谱,并结合化学计量学方法对其进行品种鉴别,31 批薰衣草样本的 GC 指纹图谱相似度均大于 0.9,利用主成分分析法(PCA)和聚类分析法(HCA)对 GC 指纹图谱进行识别后,可将这 31 批样品区分为 3 个薰衣草精油品种,该方法同样可用于薰衣草质量控制及品种鉴别。黄艳等^[38]通过对 64 份广西不同产地樟树枝叶精油指纹图谱的主成分分析,提取出 5 个主成分,主要是 α -蒎烯和 4-萜烯醇、橙花叔醇和 α -蒎草烯、d-松油醇和桉叶油素、樟脑和芳樟醇、月桂烯,对樟树精油主成分进行聚类分析,结果为芳樟醇型、橙花叔醇型、桉叶油素型、樟脑型和蒎烯-萜烯醇型 5 种化学类型,其中芳樟醇型分布最广泛,芳樟醇含量占绝对优势,为樟树枝叶精油研究提供参考。

4.5 精油的掺假造假鉴别

常见的精油掺假造假方式繁多,主要有用植物油、酒精、化学合成油稀释精油;用其它的产地精油,以次充好,如用亚洲薄荷油冒充欧洲薄荷油,用巴尔干地区的薰衣草冒充法国薰衣草精油等;用同种植物其它部位的精油混合,如用丁香叶精油加到丁香苞精油中,用肉桂叶精油加入到肉桂皮精油中等;用同属但不同品种的精油掺假,如把杂薰衣草加到真薰衣草中,把中国肉桂加入到锡兰肉桂中,把野地百里香加到百里香中等;混淆植物名称,把其它廉价的精油掺到高价精油中,以假充真,如把西印度檀香掺到东印度檀香中,把尤加利掺到广藿香中,把柠檬香茅掺到马鞭草中等;为通过精油中某个单一组分的检测,把天然分馏的或人工合成的成分加入到精油中,如在天竺葵中加入香叶醇或香茅醇,尤加利中加入桉油酚,迷迭香中加入樟脑等。精油色谱指纹图谱技术通过监控植物精油的整体化学信息,可以准确全面的评价精油质量^[39]。甄昭世等^[40]在鉴别掺假的香叶油研究中进行了相对密度、折光指数、酸值等理化检验,同时还进行 GC、GC-MS 分析,发现理化检验的方法对

于鉴定掺假的香叶油并不可靠,通过正品与掺假产品的 GC、GC-MS 色谱图的比对分析,可以将两个掺假于天然香叶油中的化学成分丙二酸二乙酯和邻苯二甲酸二丁酯鉴别出来。Dugo 等^[41]采用手性毛细管柱气相色谱,通过比对天然桔子油和人工配制桔子油中(-)-柠烯和(+)-苧烯的比例将二者很好的区分开来。

5 展望

如今随着人们生活水平的不断提高,精油得到了越来越广泛的开发与应用。精油里包含有很多不同的化学成分,由许多小分子组成,是一个复杂的化学体系,这些高挥发性物质,可由鼻腔粘膜组织或由皮肤吸收进入身体,达到作用靶点,因此,其物质基础以及多元的化学成分一直是研究的关键。我国精油植物资源丰富,种类繁多,具有精油植物资源优势和产业优势。精油品种、品质高低不齐,价格不菲,常出现人为造假,以次充好现象,市场鱼龙混杂,产品的安全、有效、质量可控是社会关注的重点,作为精油的研究与使用者,全面了解和认识精油,掌握其成分以及鉴别方法,才能科学地选购和使用精油。随着科学技术的不断发展,以现代色谱、质谱和化学计量学为基础的指纹图谱技术是目前最科学有效的精油品质评价控制手段,建立科学有效的分析测试方法与品质评价体系,色谱指纹图谱成为精油标准化与国际化的基础与保证。目前,仍有很多精油植物尚未进行深入研究,许多精油有待建立科学有效的分析方法和品质评价体系。精油色谱指纹图谱的建立可以全面反映精油所含化学成分的種類和数量,进而反映精油的质量。采用指纹图谱的方式,可有效地表征精油质量,同时指纹图谱也为国际社会所认可,有利于精油及其产品进入国际市场。指纹图谱作为复杂化学体系质量控制的有效方法,对精油及其原料药材的质量控制具有重要作用,将成为精油质量标准中必须的技术手段,但是,在采用指纹图谱技术对精油及其原料药材质量进行评价中,尚有许多理论与实践问题需要研究解决,目前的大量研究还是分散的、缺乏系统规范性。因此,对精油指纹图谱开展深入的研究,对于建立更加完善有效的精油质量评价与鉴别方法十分必要。通过建立和完善精油色谱指纹图谱,并收入精油质量标准,可科学地判断精油产品的优劣真假,对于更好地监控其质量和规范市场以及逐步完善我国精油标准体系,具有现实意义。精油来源于植物,是可持续发展的可再生资源,具有巨大的发展前景和潜在效益,对发展区域经济有重大意义,通过各学科的共同

努力,将来会有更多品质优良的精油及其相关产品造福于人类。

参考文献:

- [1] 叶横直. 山苍子油含醛量分析[J]. 林产化工通讯, 1992(4):18-20.
Ye H Z. Analysis of aldehyde of essential oil in *Litsea cubeba* [J]. Journal of Chemical Industry of Forest Products, 1992(4):18-20.
- [2] 谢培山. 色谱指纹图谱分析是中草药质量控制的可行策略[J]. 中药新药与临床药理, 2001, 12(3):141-151, 169.
Xie P S. A feasible strategy for applying chromatographic fingerprint to assess quality of Chinese herbal medicine [J]. Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology, 2001, 12(3):141-151, 169.
- [3] 周玉新. 中药指纹图谱研究技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002:3-17.
Zhou Y X. Traditional Chinese Medicine (TCM) Fingerprint Research Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002:3-17.
- [4] 洪筱坤, 王智华, 郭济贤, 等. 柴胡属 19 种植物挥发油的气相色谱-相对保留值的指纹分析[J]. 药学学报, 1988, 23(11):839-845.
Hong X K, Wang Z H, Guo J X, et al. The fingerprint spectrum analysis of GC relative retention values for essential oil of 19 species of *Bupleurum* genus[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 1988, 23(11):839-845.
- [5] 洪筱坤, 王智华, 朱孝芸. 麝香质量标准初探[J]. 中国中药杂志, 1991, 16(4):230-232, 255.
Hong X K, Wang Z H, Zhu X Y. A preliminary research on the quality of Musk [J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 1991, 16(4):230-232, 255.
- [6] 王智华, 洪筱坤, 包雪声. 进口檀香木的 GC 比较分析[J]. 中国中药杂志, 1991, 16(1):40-43, 64.
Wang Z H, Hong X K, Bao X S. Comparative GC analysis of essential oil in imported sandalwood[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 1991, 16(1):40-43, 64.
- [7] 丁艳霞, 崔秀明, 李雪玲, 等. 草果挥发油的 GC-MS 指纹图谱[J]. 光谱实验室, 2006, 23(1):141-144.
Ding Y X, Cui X M, Li X L, et al. GC-MS fingerprint of essential oils of *Amomum tsaoko* [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2006, 23(1):141-144.
- [8] 张桂芝, 张立, 孟庆华. 姜黄饮片挥发油的 GC-MS 特征成分及指纹图谱研究[J]. 中成药, 2010, 32(7):1092-1095.
Zhang G Z, Zhang L, Meng Q H. GC-MS characteristic components and fingerprint of essential oils of processed *Rhizoma curcumae longae*[J]. Chinese Traditional Patent Medicine, 2010, 32(7):1092-1095.
- [9] Li Y Q, Kong D X, Wu H. Analysis and evaluation of essential oil components of cinnamon barks using GC - MS and FTIR spectroscopy [J]. Industrial Crops and Products, 2013, 41:269-278.
- [10] 洪筱坤, 王智华. 中药数字化色谱指纹谱[M]. 上海: Guangxi Sciences, Vol 22 No 2, April 2015

上海科学技术出版社,2003:2-9.

Hong X K, Wang Z H. Traditional Chinese Medicine Chromatographic Digital Fingerprint Spectrum [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Press, 2003:2-9.

- [11] 刘布鸣,林霄,董晓敏,等. 香茅油的气相色谱指纹图谱研究[J]. 广西科学,2010,17(4):343-346.
Liu B M, Lin X, Dong X M, et al. Study on GC fingerprint analysis of essential oil of *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf [J]. Guangxi Sciences, 2010, 17(4): 343-346.
- [12] 蒙绍金,曾志,谭丽贤,等. 毛细管气相色谱指纹图谱在广藿香质量控制中的应用[J]. 华南师范大学学报:自然科学版,2006,2(2):80-86,91.
Meng S J, Zeng Z, Tan L X, et al. The application of capillary gas chromatographic fingerprint in quality control of *Pogostemon cablin* (BLANCO) Benth [J]. Journal of South China Normal University: Natural Science Edition, 2006, 2(2): 80-86, 91.
- [13] 王世勇,宋力飞,黄晓玲,等. 郁金的指纹图谱研究[J]. 中药新药与临床药理,2004,15(6):406-409.
Wang S Y, Song L F, Huang X L, et al. Study on fingerprint of *Radix curcumae* [J]. Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology, 2004, 15(6): 406-409.
- [14] 叶崇义,吴祥才,荣有富,等. 木类药材挥发油毛细管气相色谱-保留指数指纹分析研究[J]. 药物分析杂志,1994,14(6):13-16.
Ye C Y, Wu X C, Rong Y F, et al. The fingerprint spectrum analysis of capillary GC chromatographic retention indices for essential oil of the genus *Atractylodes* [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 1994, 14(6): 13-16.
- [15] 沈振铎,陈晓辉,熊丽,等. 评价五味子和南五味子质量的GC指纹图谱的建立与分析[J]. 沈阳药科大学学报,2008,25(8):650-655.
Shen Z D, Chen X H, Xiong L, et al. Establishment and analysis of GC fingerprint for the quality assessment of the fruits of *Schisandra chinensis* (Turcz.) Baill. and *Kadsuralonge pedunculata* Rehd. et Wills [J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2008, 25(8): 650-655.
- [16] 金海燕,陈晓辉,张舒婷,等. 羌活和独活药材气相色谱指纹图谱的建立及鉴别[J]. 沈阳药科大学学报,2009,26(5):369-375.
Jin H Y, Chen X H, Zhang S T, et al. Establishment of chromatographic fingerprint and identification of *Rhizoma et Radix Notopterygium* and *Radix Angelica pubescentis* by GC [J]. Journal of Shenyang Pharmaceutical University, 2009, 26(5): 369-375.
- [17] 丁平,方琴,徐鸿华. 砂仁及其近缘植物化学成分的气相色谱指纹图谱研究[J]. 华西药学杂志,2004,19(5):330-332.
Ding P, Fang Q, Xu H H. GC fingerprint of components of *Anomum villousm* and its counterfeit species [J]. West China Journal of Pharmaceutical Sciences, 2004, 19(5): 330-332.
- [18] 凌大奎,朱永新,王维,等. 气相色谱保留指数谱用于中药材鉴别的研究[J]. 药物分析杂志,1995,15(4):13-20.
Ling D K, Zhu Y X, Wang W, et al. Studies on gas chromatographic retention index spectrum for identification of medicinal herbs [J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 1995, 15(4): 13-20.
- [19] 张翔,魏安智. 花椒挥发油质量的GC指纹图谱分析方法研究[J]. 中国调味品,2011,36(9):87-90.
Zhang X, Wei A Z. GC fingerprint analysis for quality control of essential oil in *Zanthoxylum bungeanum* Maxim [J]. China Condiment, 2011, 36(9): 87-90.
- [20] 刘红,邹童,张连华,等. 益智挥发油的气相指纹图谱的研究[J]. 安徽农业科学,2008,36(36):15961-15962,15997.
Liu H, Zhou T, Zhang L H, et al. Research on the GC fingerprints of volatile oil from *Alpinia oxyphylla* Mique [J]. Journal of Anhui Agriculture Science, 2008, 36(36): 15961-15962, 15997.
- [21] 刘玉磊,孙国祥,陈晓辉,等. 中药气相色谱指纹图谱在线专家系统在细辛挥发油分析中的应用[J]. 中南药学,2008,6(6):743-747.
Liu Y L, Sun G X, Chen X H, et al. GC fingerprint expert system of traditional Chinese medicine online in the analysis of volatile oil from *Asarum heterotropoides* [J]. Central South Pharmacy, 2008, 6(6): 743-747.
- [22] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 11425—2008 中国肉桂(精)油[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization Management Committee. GB/T 11425—2008 Oil of Cassia China [S]. Beijing: China Standards Press, 2009.
- [23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 15068—2008 八角茴香油[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization Management Committee. GB/T 15068—2008 Oil of Star Anise [S]. Beijing: China Standards Press, 2009.
- [24] European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare. European Pharmacopoeia 4.1 [M]. [S. l.]: [s. n.], 2002:2541-2542.
- [25] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. GB/T 26514—2011 互叶白千层(精)油,松油烯-4-醇型[茶树(精)油][S]. 北京:中国标准出版社,2011.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, China National Standardization Management Committee. GB/T 26514—2011 Oil of *Melaleuca alternifolia*, Terpinen-4-ol Type (Tea Tree Oil) [S]. Beijing: China Standards Press, 2011.

- [26] 马艳凤,侯雪丽. 精油标准中气相色谱图像的建立与应用[J]. 香料香精化妆品,2011(5):44-47.
Ma Y F,Hou X L. Preparation and utilization of chromatography profiles of samples of essential oils [J]. Flavor Fragrance Cosmetics,2011(5):44-47.
- [27] 刘布鸣,赖茂祥,梁凯妮,等. 岗松油的质量分析研究[J]. 中国中药杂志,2004,29(6):50-53.
Liu B M,Lai M X,Liang K N,et al. Study on quality analysis of essential oil from twig and leaf of *Baeckea frutescens* [J]. China Journal of Chinese Materia Medica,2004, 29(6):50-53.
- [28] 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(5):695-699.
Liu B M,Lai M X,Liang K N,et al. Study on GC chromatographic finger print of *Baeckea frutescens* essential oil[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs,2005,36(5):695-699.
- [29] 刘布鸣,林霄,白懋嘉,等. 岗松(精)油质量标准研究[J]. 香料香精化妆品,2013(5):13-16.
Liu B M, Lin X, Bai M J, et al. Study on the quality standard of oil of *Baeckea frutescens* L. [J]. Flavor Fragrance Cosmetics,2013(5):13-16.
- [30] 广西壮族自治区质量技术监督局. DB45/T 1064—2014 岗松(精)油[S]. [出版地不详]:[出版者不详],2014.
Guangxi Quality and Technical Supervision Bureau. DB45/T 1064—2014 Oil of *Baeckea frutescens* L. [S]. [S. l.]:[s. n.],2014.
- [31] 杨辉,刘布鸣,韦刚,等. 1,8-桉叶素型互叶白千层精油的质量标准研究[J]. 广西科学,2011,18(1):52-55.
Yang H,Liu B M, Wei G, et al. Study on the quality standard of essential oil of 1, 8-cineole rich *Melaleuca alternifolia* [J]. Guangxi Sciences,2011,18(1):52-55.
- [32] 广西壮族自治区质量技术监督局. DB45/T 889—2012 互叶白千层(精)油,1,8-桉叶素型[S]. [出版地不详]:[出版者不详],2012.
Guangxi Quality and Technical Supervision Bureau. DB45/T 889—2012 Oil of *Melaleuca alternifolia* ,1,8-Cineole Rich [S]. [S. l.]:[s. n.],2012.
- [33] 杨辉,林霄,刘布鸣,等. 巨尾桉挥发油的气相色谱指纹图谱研究[J]. 广西科学,2012,19(3):241-243.
Yang H, Lin X, Liu B M, et al. GC chromatographic finger print of essential oil of *Eucalyptus grandis* × *Eucalyptus urophylla* [J]. Guangxi Sciences,2012,19(3):241-243.
- [34] 广西壮族自治区质量技术监督局. DB45/T 1063—2014 巨尾桉(精)油[S]. [出版地不详]:[出版者不详],2014.
Guangxi Quality and Technical Supervision Bureau. DB45/T 1063—2014 Oil of *Eucalyptus grandis* × *Eucalyptus urophylla* [S]. [S. l.]:[s. n.],2014.
- [35] 林霄,刘布鸣,柴玲,等. 互叶白千层挥发油气相指纹图谱的化学模式识别研究[J]. 香料香精化妆品,2012,6:10-13.
Lin X,Liu B M,Chai L,et al. Pattern recognition of the fingerprint of essential oil of *Melaleuca alternifolia* by GC[J]. Flavor Fragrance Cosmetics,2012,6:10-13.
- [36] 廖享,高晶,唐军,等. 基于气质的主成分支持向量对新疆薰衣草精油判别分析[J]. 新疆农业科学,2014,51(7):1367-1372.
Liao X,Gao J,Tang J,et al. Discrimination of varieties lavender oil by GC-MS based on principal component analysis and support vector machine[J]. Xinjiang Agriculture Science,2014,51(7):1367-1372.
- [37] 王静,王强,唐军,等. 指纹图谱结合化学计量学方法研究新疆薰衣草精油成分[J]. 分析实验室,2013,32(3):68-72.
Wang J,Wang Q,Tang J,et al. Study on essential oil of *lavandula angustifolia* mill. from Xinjiang by fingerprint coupled with chemometrics [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2013,32(3):68-72.
- [38] 黄艳,莫建光,周翔. 广西樟树精油的主成分分析及其化学型的研究[J]. 食品工业科技,2013,34(5):105-108.
Huang Y, Mo J G, Zhou X. Analysis of main component and the essential oil chemotypes of *Cinnamomum camphora* in Guangxi [J]. Science and Technology of Food Industry,2013,34(5):105-108.
- [39] Do T K T, Hadji-Minaglou F, Antonioti S, et al. Authenticity of essential oils[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry,2015,66:146-157.
- [40] 甄昭世,廖超林. 检测掺假香叶油技术方法的探讨[J]. 香料香精化妆品,2001,1:9-12.
Zhen Z S,Liao C L. An approach to the identification technology of the adulterated geranium oil[J]. Flavor Fragrance Cosmetics,2001,1:9-12.
- [41] Dugo G,丁德生. 天然桔子油掺假的检测[J]. 香料香精化妆品,1993,2:48-51.
Dugo G,Ding D S. Detection of adulterated natural orange oil [J]. Flavor Fragrance Cosmetics,1993,2:48-51.

(责任编辑:陆雁)