



引用格式:孙雨安,于文浩,王国庆,等. 进口沉香挥发性成分的 HS-GC-MS 分析[J]. 轻工学报,2019,34(2):63-70.

中图分类号:O657.63;R282 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.02.009

文章编号:2096-1553(2019)02-0063-08

进口沉香挥发性成分的 HS-GC-MS 分析

HS-GC-MS analysis of volatile components in imported agilawood

孙雨安,于文浩,王国庆,李振兴,王珂,张钰珠

SUN Yu'an, YU Wenhao, WANG Guoqing, LI Zhenxing, WANG Ke, ZHANG Yuzhu

郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,河南 郑州 450001

College of Materials and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China

关键词:

进口沉香;挥发性成分;顶空气相色谱-质谱联用

Key words:

imported agilawood;
volatile component;
headspace gas
chromatography-mass
spectrum

摘要:采用顶空气相色谱-质谱联用(HS-GC-MS)技术对产自5个国家(加里曼丹、马来西亚、孟加拉国、印度、印度尼西亚)的10个沉香样品的挥发性成分进行分析。结果表明,10个沉香样品的挥发性成分主要是芳香族类和倍半萜类化合物,相同产地但形态不同的沉香样品的挥发性组分种类和相对含量均存在一定差异,不同产地沉香样品的挥发性组分也呈现不同的差异,甘香烯、(+)-环苜蓿烯只在马来西亚沉香样品中检出,可作为该产地沉香的特征性成分; α -古芸烯和 β -愈创木烯只在印度尼西亚沉香样品中检出,可作为该产地沉香的特征性成分;(+) - α - 长叶蒎烯和 α -萜澄茄油烯只在印度沉香样品中检出,可作为该产地沉香的特征性成分;产自印度尼西亚的沉香样品中醇类的种类和含量明显低于其他产地。该研究结果为沉香挥发性成分的快速检测和产地鉴别提供了新的思路。

收稿日期:2018-08-06

基金项目:国家自然科学基金项目(81373462);国家自然科学基金国际合作与交流基金中泰合作项目(8151101082)

作者简介:孙雨安(1964—),男,河南省郑州市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为色谱分析。

Abstract: The volatile components of 10 agarwood samples from 5 countries (Kalimantan, Malaysia, Bangladesh, India, Indonesia) were analyzed by headspace gas chromatography-mass spectrometry (HS-GC-MS). The results showed that the volatile components of 10 agarwood samples were mainly aromatic and sesquiterpenoids. The types and relative contents of volatile components of agarwood samples with the same origin but different morphology were different. The volatile components of the samples also showed certain differences. The mannene and (+)-cyclodecene were only detected in the agarwood samples of Malaysia and could be used as the characteristic components of the agarwood in the producing area; α -cluene and β -Guaiacrox were only detected in Indonesian agarwood samples and could be used as the characteristic component of the agarwood in this area; (+)- α -long-leafene and α -carboene were only detected in Indian agarwood samples and could be used as the characteristic component of agarwood in this area; the types and contents of alcohols in agarwood samples from Indonesia were significantly lower than those in other places. The results could provide a new idea for the rapid detection and identification of the agarwood production area.

0 引言

沉香是名贵的传统中药药材,属于瑞香科植物白木香,是一种含有树脂的木材,其味辛、苦,性微温,归脾、胃、肾经,具有行气止痛、温中止呕、纳气平喘之功效,用于胸腹胀闷疼痛,畏寒呕吐呃逆,肾虚气逆喘急^[1]。沉香的主要化学成分为芳香族化合物、倍半萜类、脂肪酸和脂肪烷类等,其中,倍半萜类、2-(2-苯乙基)色酮类及芳香族化合物中的苜基丙酮与沉香的结香机制有关^[2-6]。世界上沉香产地很多,采集季节、采集部位不同,其中的活性成分种类和含量也不相同^[7-9],这使得其性状及药用价值不同。因此,建立一种不同产地沉香的鉴别分析方法十分必要。目前,大多采用浸提法^[10-11]、超临界萃取法^[12-13]等方法对沉香中的化学成分进行分析研究。而顶空进样法结合气相色谱-质谱联用(HS-GC-MS)技术省去了复杂的前处理过程,结合气相的分离能力和质谱的定性能力,检测方法简单、快速,是一种新兴的检测技术^[14]。故本文拟采用顶空气相色谱-质谱联用(HS-GC-MS)技术对产自5个国家的10个沉香样品的挥发性成分进行分析研究,以期实现对沉香挥发性成分和沉香产地简单、快速的鉴别分析,为业界的研发提供一种新的方法。

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器

进口沉香样品:分别来自加里曼丹、马来西亚、孟加拉国、印度、印度尼西亚5个产地的共10个沉香样品,性状描述见表1。

表1 沉香样品的性状描述

Table 1 Description of the traits of agarwood samples

样品编号	表面特征	质地
加里曼丹-1	深棕色,纵向长条状	干,质轻
加里曼丹-2	棕黑色,不规则块状	硬
马来西亚-1	深棕色,不规则纵长片	干,易碎,质轻
马来西亚-2	棕色,块状,有刀痕	坚硬
孟加拉国-1	棕色,不规则长条状	干,质轻
孟加拉国-2	棕黑色,中空块状	坚硬
印度-1	棕色,纵长片	干,质轻
印度-2	棕褐色,不规则刺状,中空	干,易碎,质轻
印度尼西亚-1	黄棕色,实心不规则块状	坚硬
印度尼西亚-2	棕色,不规则纵长块状	硬

仪器:ISQ 四级杆 GC-MS 联用仪(配置 Triplus 自动进样器),美国 ThermoFisher 公司产;HP-5MS 弹性石英毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μ m),美国 Agilent J&W 产。

1.2 HS-GC-MS 测试条件

HS 测试条件:称取 1.00 g 沉香样品置于 20 mL 顶空瓶中,用硅橡胶隔垫密封压紧,铝盖封口,当孵化器温度为 150 $^{\circ}$ C 时,将装有样品的

顶空瓶放在孵化器中预热 30 min, 然后取 1.0 mL 顶空气体, 进行 GC-MS 分析。

GC 测试条件: 色谱柱为弹性石英毛细管柱, 优化后采用程序升温分离, 即初始温度 50 °C, 保持 2 min, 以 5 °C/min 的速率升温至 280 °C, 保持 10 min; 进样口温度 280 °C, 载气 He, 流量 1.0 mL/min, 分流比 5 : 1。

MS 测试条件: 离子源为电子轰击离子源, 离子化电压 70 eV, 离子传输管温度 280 °C, 离子源温度 250 °C, 质谱扫描范围 10 ~ 600 amu。

1.3 化合物结构分析方法

通过 HS-GC-MS 方法测定进口沉香的挥发性成分, 全程扫描 50 min, 得其总离子流图(简称 TIC 图), 通过仪器自带的工作站分析样本的 TIC 图。利用美国国家标准与技术局(NIST)的质谱图库, 检索分析沉香样品的 TIC 图, 推断出其可能的化学结构; 通过查阅化合物性质及对照相关文献, 最终确定化合物的结构。

2 结果与分析

2.1 进口沉香挥发性成分分析结果

2.1.1 加里曼丹沉香样品挥发性成分分析

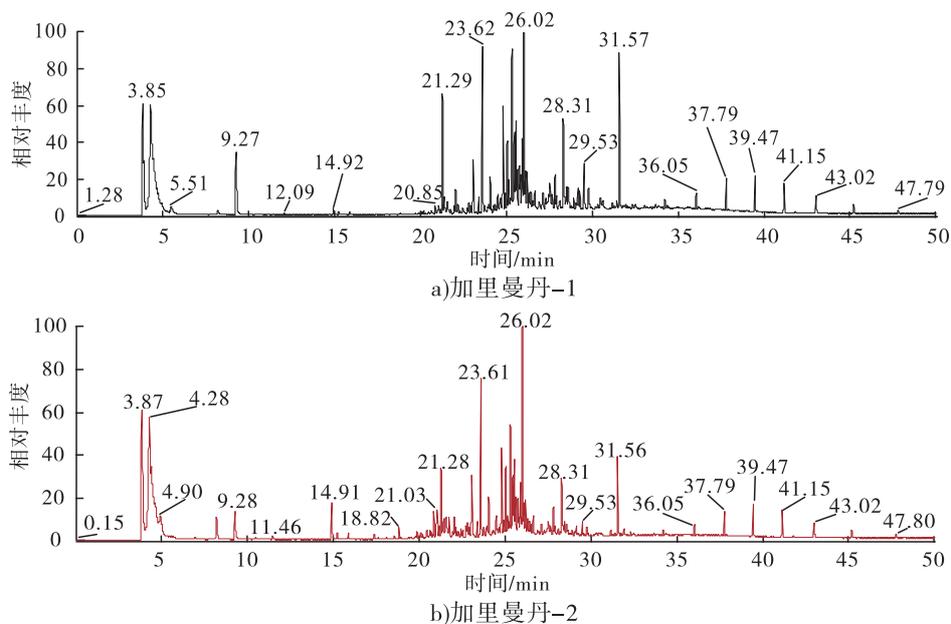


图 1 加里曼丹沉香样品的 TIC 图

Fig. 1 TIC diagram of agarwood samples from Kalimantan

图 1 为加里曼丹沉香样品的 TIC 图。通过质谱图库检索, 分别在加里曼丹-1 和加里曼丹-2 样品中鉴定出 86 种和 90 种挥发性化合物, 主要是芳香族类化合物和倍半萜类化合物, 如: 长叶醛 ($RT = 21.29$ min, $m/z = 220$)、邻苯二甲酸二乙酯 ($RT = 23.61$ min, $m/z = 222$)、(-)-异长叶醇 ($RT = 28.31$ min, $m/z = 222$) 等。对于两个样品的相同组分, 加里曼丹-1 中的异辛醇 ($RT = 9.27$ min, $m/z = 130$)、长叶醛 ($RT = 21.29$ min, $m/z = 220$) 含量均高于加里曼丹-2, 而加里曼丹-2 中的安息香醛 ($RT = 8.22$ min, $m/z = 106$)、苜基丙酮 ($RT = 14.92$ min, $m/z = 148$)、 α -愈创木烯 ($RT = 21.03$ min, $m/z = 204$) 的含量均高于加里曼丹-1。

此外, δ -榄香烯 ($RT = 17.39$ min, $m/z = 204$) 和 (-)-萜澄茄醇 ($RT = 22.50$ min, $m/z = 222$) 只在加里曼丹-1 样品中检出; α -香柑油烯 ($RT = 19.43$ min, $m/z = 204$)、异石竹烯 ($RT = 19.79$ min, $m/z = 204$)、别香橙烯 ($RT = 20.42$ min, $m/z = 204$)、 α -古巴烯 ($RT = 22.14$ min, $m/z = 204$)、去氢白菖烯 ($RT = 22.22$ min, $m/z = 202$) 及圆柚酮 ($RT =$

28.86 min, $m/z = 218$) 只在加里曼丹 - 2 样品中检出。

2.1.2 马来西亚沉香样品挥发性成分分析

图 2 为马来西亚沉香样品的 TIC 图. 通过质谱图库检索, 分别在马来西亚 - 1 和马来西亚 - 2 样品中检索出 92 种和 94 种挥发性化合物, 主要为芳香族类化合物和倍半萜类化合物, 如: 苜基丙酮 ($RT = 14.91$ min, $m/z = 148$)、(-) - 马兜铃烯 ($RT = 25.32$ min, $m/z = 204$). 其中, 马来西亚 - 1 样品中的安息香醛 ($RT = 8.22$ min, $m/z = 106$)、异辛醇 ($RT = 9.27$ min, $m/z = 130$)、 γ - 木香醇 ($RT = 23.07$ min, $m/z = 220$)、凤蝶醇 ($RT = 24.81$ min, $m/z = 222$)、(-) - 马兜铃烯 ($RT = 25.32$ min, $m/z = 204$) 的含量均明显高于马来西亚 - 2. 其中, (+) - 环苜蓿烯 ($RT = 18.48$ min, $m/z = 204$) 和朱栾倍半萜 ($RT = 21.84$ min, $m/z = 204$) 只在马来西亚 - 1 中检出; α - 香柑油烯 ($RT = 19.40$ min, $m/z = 204$)、 α - 衣兰油烯 ($RT = 21.17$ min, $m/z = 204$)、 α - 古巴烯 ($RT = 22.15$ min, $m/z = 204$) 和 4,5 - 脱

氢异长叶烯 ($RT = 22.92$ min, $m/z = 202$) 只在马来西亚 - 2 号中检出。

2.1.3 孟加拉国沉香样品挥发性成分分析

图 3 为孟加拉国沉香样品的 TIC 图. 通过质谱图库检索, 分别在孟加拉国 - 1 和孟加拉国 - 2 样品中鉴定出 87 种和 91 种挥发性化合物, 主要是芳香族类化合物和倍半萜类化合物, 如: 苜基丙酮 ($RT = 14.91$ min, $m/z = 148$)、(-) - 异长叶醇 ($RT = 28.33$ min, $m/z = 222$). 孟加拉国 - 1 号样品中的 γ - 木香醇 ($RT = 23.07$ min, $m/z = 220$)、凤蝶醇 ($RT = 24.80$ min, $m/z = 222$)、(-) - 马兜铃烯 ($RT = 25.32$ min, $m/z = 204$) 的含量均明显高于孟加拉国 - 2 号样品. 其中, 异石竹烯 ($RT = 19.81$ min, $m/z = 204$) 和异水菖蒲酮 ($RT = 27.99$ min, $m/z = 220$) 只在孟加拉国 - 1 中检出. δ - 榄香烯 ($RT = 17.40$ min, $m/z = 204$)、 β - 榄香烯 ($RT = 18.81$ min, $m/z = 204$)、别香橙烯 ($RT = 20.43$ min, $m/z = 204$)、 α - 石竹烯 ($RT = 20.70$ min, $m/z = 204$)、(-) - 萜澄茄醇 ($RT =$

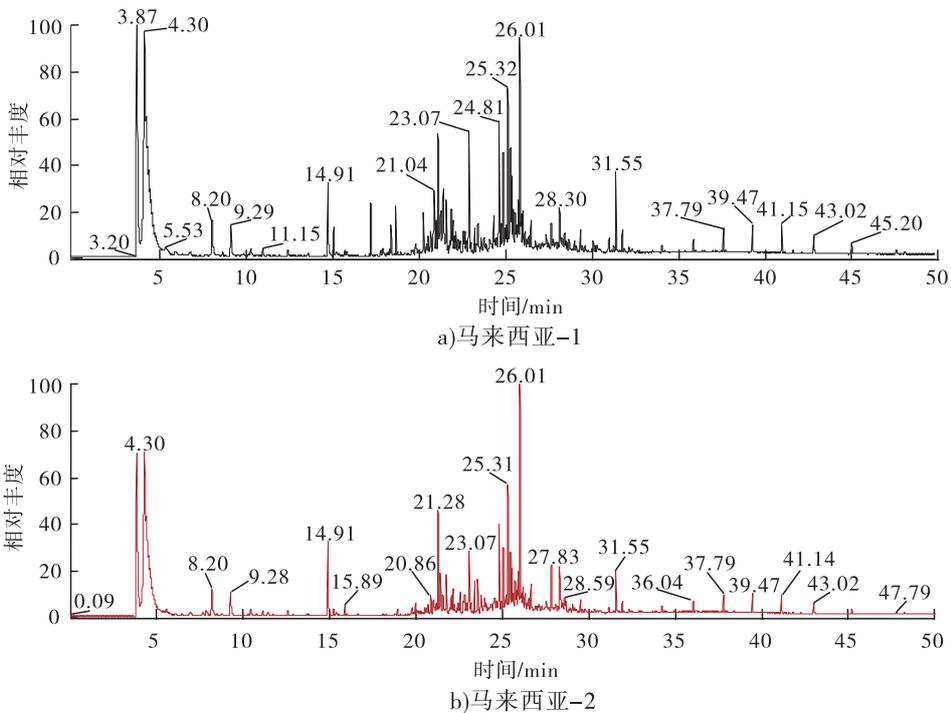


图 2 马来西亚沉香样品的 TIC 图

Fig. 2 TIC diagram of agarwood samples from Malaysia

22.50 min, $m/z = 222$) 及 γ -桉叶醇 ($RT = 24.93$ min, $m/z = 222$) 只在孟加拉国-2 中检出.

2.1.4 印度沉香样品挥发性成分分析 图 4 为印度沉香样品的 TIC 图. 通过质谱图库检索, 分别在印度-1 和印度-2 样品中鉴定出 102 种

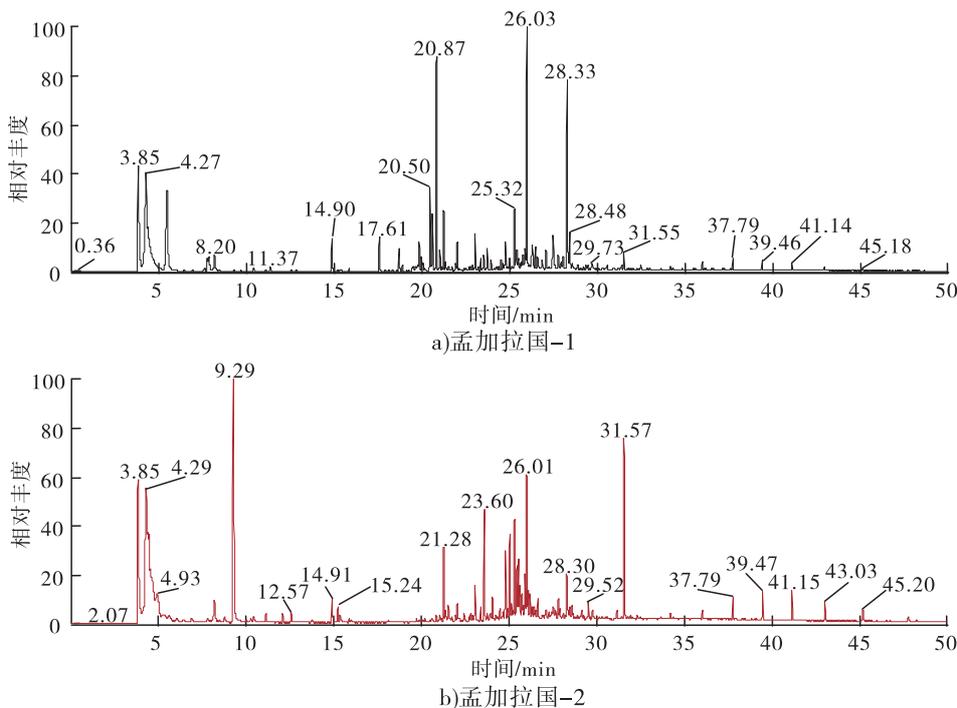


图 3 孟加拉国沉香样品的 TIC 图

Fig. 3 TIC diagram of agarwood samples from Bangladesh

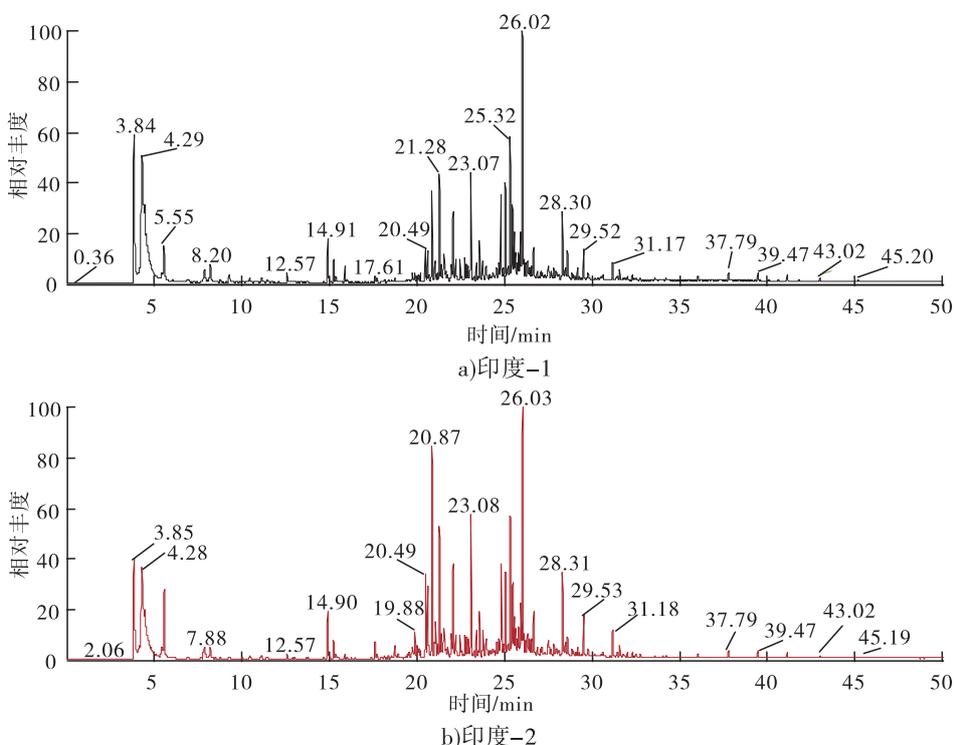


图 4 印度沉香样品的 TIC 图

Fig. 4 TIC diagram of agarwood samples from Indian

和 101 种挥发性化合物,主要是芳香族类化合物和倍半萜类化合物,如: β -广藿香烯($RT = 20.49 \text{ min}$, $m/z = 204$)、 γ -木香醇($RT = 23.07 \text{ min}$, $m/z = 220$)。印度-2 样品中的 β -广藿香烯($RT = 20.49 \text{ min}$, $m/z = 204$)、(+)-苜蓿烯($RT = 20.87 \text{ min}$, $m/z = 204$)和 γ -木香醇($RT = 23.08 \text{ min}$, $m/z = 220$)的含量高于印度-1。其中,(-)-异长叶烯($RT = 22.29 \text{ min}$, $m/z = 202$)只在印度-1 中检出。

2.1.5 印度尼西亚沉香样品挥发性成分分析

图 5 为印度尼西亚沉香样品的 TIC 图。通过质谱图库检索,分别在印度尼西亚-1 和印度尼西亚-2 样品中鉴定出 86 种和 88 种挥发性化合物,主要是芳香族类化合物和倍半萜类化合物,如:(-)-异长叶醇($RT = 28.30 \text{ min}$, $m/z = 222$)、邻苯二甲酸二丁酯($RT = 31.55 \text{ min}$, $m/z = 278$)。其中,印度尼西亚-1 中的苜蓿丙酮($RT = 14.90 \text{ min}$, $m/z = 148$)和(-)-马兜铃烯($RT = 25.33 \text{ min}$, $m/z = 204$)的含量高于印度尼西亚-2,印度-2 中异辛醇

($RT = 9.28 \text{ min}$, $m/z = 130$)的含量高于印度-1。其中, α -香柑油烯($RT = 19.42 \text{ min}$, $m/z = 204$)、 γ -木榴烯($RT = 19.98 \text{ min}$, $m/z = 204$)、 α -愈创木烯($RT = 20.03 \text{ min}$, $m/z = 204$)、 α -古芸烯($RT = 20.37 \text{ min}$, $m/z = 204$)和(+)-苜蓿烯($RT = 20.85 \text{ min}$, $m/z = 204$)只在印度尼西亚-1 中检出。 β -榄香烯($RT = 18.82 \text{ min}$, $m/z = 204$)、4,5-脱氢异长叶烯($RT = 22.29 \text{ min}$, $m/z = 202$)、 γ -木香醇($RT = 23.08 \text{ min}$, $m/z = 202$)、愈创木醇($RT = 25.47 \text{ min}$, $m/z = 222$)、紫堇酮($RT = 25.74 \text{ min}$, $m/z = 236$)、长叶松萜烯($RT = 25.93 \text{ min}$, $m/z = 204$)及(-)-异长叶醇($RT = 28.31 \text{ min}$, $m/z = 222$)只在印度尼西亚-2 中检出。

2.2 不同国家沉香样品挥发性成分的对比分析

不同产地沉香样品的部分挥发性化合物对比分析结果见表 2。由表 2 可知,若以样品中特有组分来表达其特征性,甘香烯、(+)-环苜蓿烯只在马来西亚沉香样品中检出,因此,甘香

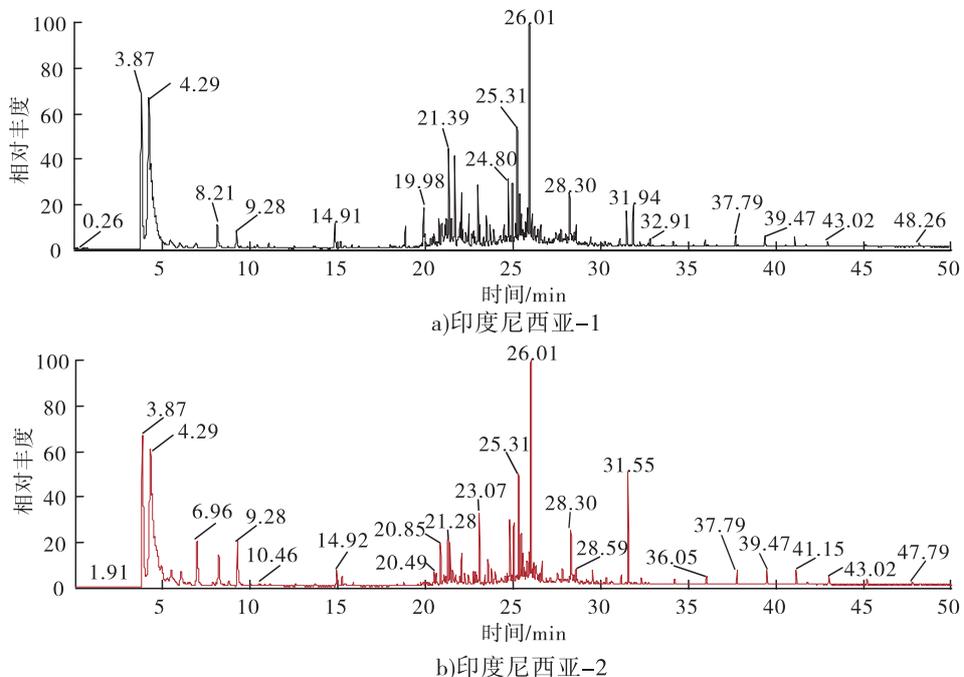


图 5 印度尼西亚沉香样品的 TIC 图

Fig. 5 TIC diagram of agarwood samples from Indonesian

表2 不同产地沉香样品的部分挥发性化合物对比分析结果

Table 2 Comparative analysis results of some volatile compounds in agarwood samples from different producing areas

产地	甘香烯	α -古芸烯	(+)- α -长叶蒎烯	(+)-环苜蓿烯	β -愈创木烯	α -萆澄茄油烯	α -柏木烯	δ -榄香烯	α -香柑油烯	异石竹烯	朱栾倍半萜	别香橙烯	β -花柏烯	α -古巴烯	(-)-异长叶烯	(-)-萆澄茄醇	茅苍术醇	桔利酮
加里曼丹							√	√	√	√		√	√	√	√	√	√	√
马来西亚	√			√			√	√	√	√	√	√	√	√	√		√	√
孟加拉国								√		√		√	√	√	√	√	√	√
印度			√			√		√	√				√	√		√	√	√
印度尼西亚		√			√				√		√			√				

注:“√”表示含有该种成分

烯、(+)-环苜蓿烯可作为马来西亚沉香样品的特征性组分; α -古芸烯和 β -愈创木烯可作为印度尼西亚沉香样品的特征性组分;(+)- α -长叶蒎烯和 α -萆澄茄油烯可作为印度沉香样品的特征性组分。

3 结论

基于 HS-GC-MS 技术,对产自 5 个国家的 10 个沉香样品的挥发性化学组分进行鉴定分析。通过对比发现,相同产地但形态不同的沉香样品的挥发性组分的种类和相对含量均存在一定差异,虽然差异的形成原因还不明确,但仍可以为鉴别同一产地不同形态的沉香样品提供科学依据。

不同产地的沉香样品具有不同的特征性组分,如甘香烯、(+)-环苜蓿烯只在马来西亚沉香样品中检出, α -古芸烯和 β -愈创木烯只在印度尼西亚沉香样品中检出,(+)- α -长叶蒎烯和 α -萆澄茄油烯只在印度沉香样品中检出。因此,甘香烯、(+)-环苜蓿烯可作为马来西亚沉香样品的特征性组分; α -古芸烯和 β -愈创木烯可作为印度尼西亚沉香样品的特征性组分;(+)- α -长叶蒎烯和 α -萆澄茄油烯可作为印度沉香样品的特征性组分。这为鉴

别不同沉香样品的产地提供参考依据。

此外,与其他常见的萃取技术如挥发油萃取技术相比,HS-GC-MS 技术测定沉香样品无需样品前处理,方法简单、快速且具有较高的灵敏度,同时克服了有机溶剂提取法引入杂质的缺点,能够实现沉香样品的挥发性组分的准确测定,为沉香产地的鉴别分析提供一种新方法。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国药典委员会. 中国药典(一部) [M]. 北京:中国医药科技出版社,2010:10.
- [2] 刘军民,徐鸿华. 国产沉香研究进展[J]. 中药材,2005,28(7):627.
- [3] 江向东,粟忠蓉. 沉香质量的快速分析[J]. 中药材,1996,19(12):632.
- [4] 刘玉峰,杨秀伟,刘铜华. 沉香叶挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国现代中药,2007,9(8):7.
- [5] 梅文莉,曾艳波,刘俊,等. 五批国产沉香挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 中药材,2007,30(5):551.
- [6] 戚树源,何厚才. 激素对白木香悬浮培养细胞中萜基丙酮形成的影响[J]. 中药材,2001,24

- (5):318.
- [7] 梅文莉,曾艳波,刘俊,等. 五批国产沉香挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 中药材,2007,30(5):551.
- [8] 郭晓玲,田佳佳,高晓霞,等. 不同产区沉香药材挥发油成分 GC-MS 分析[J]. 中药材,2009,32(9):1354.
- [9] 田佳佳,郭晓玲,赖林城,等. 国产沉香醇浸膏挥发油成分分析[J]. 时珍国医国药,2009,20(10):2505.
- [10] 刘宝峰,高丰展,房强,等. 间接顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法对红花香雪兰天然花香成分的分析[J]. 分析化学,2016,44(3):444.
- [11] 段宙位,李维国,窦志浩,等. 沉香叶黄酮类化合物的提取及其抗氧化活性[J]. 食品科学,2015,36(6):45.
- [12] 沈汝青,陆麒,朱宝璋. 超临界 CO₂ 沉香萃取及高级精油精制工艺[J]. 化工设计通讯,2018,44(1):126.
- [13] 刘明石,崔玮琪,金元宝,等. 超临界 CO₂ 萃取沉香叶挥发油工艺条件优化研究[J]. 中国酿造,2014,33(2):63.
- [14] 王国庆,彩倩杰,刘云,等. 顶空-气相色谱-质谱法测定改性聚硫橡胶中挥发性成分[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版),2015,30(2):1.