

# 基于PY-GC-MS技术对沉香挥发性成分的研究

陈福欣<sup>1</sup>, 张军兴<sup>1</sup>, 李立<sup>2</sup>, 张少利<sup>2</sup>, 张会宽<sup>3</sup>, 郑超<sup>1</sup>, 贺诗华<sup>1</sup>

(1. 西安科技大学化学与化工学院, 陕西西安 710054)(2. 药物合成与优化湖北省重点实验室, 湖北武汉 448001)  
(3. 陕西华电榆横煤化工有限公司, 陕西榆林 719000)

**摘要:** 本次实验着重分析沉香热解挥发组分, 同时研究不同热解温度下热解挥发组分含量的差异来确定最佳热解温度。本文采用 PY-GC-MS 法对沉香热解成分直接进行在线分离检测, 并用峰面积归一化法测定了各化学成分占总热解组分的相对含量。最终得出低温沉香热解产物较少, 高温热解产物明显增多, 这可能因为低温条件下沉香热解不充分挥发组分少, 高温时沉香中的纤维素和木质素热解导致的。热解温度 220 °C 时共鉴定出 23 种物质, 其中主要组分有醛、酸和酮, 除此之外基于 PY-GC-MS 快速检测到咖啡因、5-羟基-6,7,8-三甲基-2,3-二甲基色酮、可待因、3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛、2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚等物质。由此得出使用 PY-GC-MS 技术可在线快速检测分析沉香热解组分, 并且采用不同的热解温度对其热解挥发性组分有很大的影响, 在此次实验条件下沉香最佳热解温度为 220 °C。

**关键词:** 沉香; PY-GC-MS; 热解; 热分离

文章篇号: 1673-9078(2018)02-241-245

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.2.037

## Study on Volatile Components of *Aquilaria* by PY-GC-MS

CHEN Fu-xin<sup>1</sup>, ZHANG Jun-xing<sup>1</sup>, LI Li<sup>2</sup>, ZHANG Shao-li<sup>2</sup>, ZHANG Hui-kuan<sup>3</sup>, ZHENG Chao<sup>1</sup>, HE Shi-hua<sup>1</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)(2.Hubei Key Laboratory of Drug Synthesis and Optimization, Wuhan 448001, China)(3.Shannxi Yuheng Coal Chemical co.LTD, Yuling 719000, China)

**Abstract:** This experiment was mainly focused on pyrolysis volatile components of thea*aquilaria*, and the pyrolysis temperature was optimized using pyrolysis volatile component content as the indicator. PY-GC-MS was used to separate and detect the pyrolysis volatile components of the *aquilaria* online directly and the relative content of each chemical component in total pyrolysis components was determined by peak area normalization method. The results showed that there were less pyrolysis volatile components of the *aquilaria* at low temperature and higher pyrolysis products at high temperature, which may be due to the inadequate pyrolysis of *aquilaria* at low temperature and the pyrolysis of cellulose and lignin in *aquilaria* at high temperature. A total of 23 substances were identified (pyrolysis temperature: 220°C, of which the main components were aldehydes, acids and ketones. In addition, caffeine, 5-hydroxy-june-trimethyl-2,3-dimethyl ketone of primary colors, codeine, 3,5-dimethoxy-4-hydroxy cinnamic aldehyde and 2,6-dimethoxy-4-(2-allyl) phenol and other substances were quickly determined by PY-GC-MS. Consequently, PY-GC-MS could be used for online rapid detection and analysis of the pyrolysis volatile components in *aquilaria*, and pyrolysis temperature had a great influence on the components. The optimal pyrolysis temperature of *aquilaria* was 220°C in.

**Key words:** *Aquilaria*; PY-GC-MS; pyrolysis; pyrolysis separation

沉香是瑞香科沉香属 (*Aquilaria*) 植物中含有树脂的木材, 是香料和中药的重要组成成分<sup>[1,2]</sup>。主要分布于我国的两广以及云南和福建等地<sup>[3]</sup>, 此外, 东亚国家以印度尼西亚、马来西亚、新加坡均有沉香 (新

收稿日期: 2017-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目 (81402815); 陕西省自然科学基金项目 (2016JM8074); 药物合成与优化湖北省重点实验室开放基金项目 (OPP2016YB01)

作者简介: 陈福欣 (1981-), 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要从事药物化学方面的研究工作

州香)。沉香具有强烈的抗菌效能、香气入脾、清神理气、补五脏、止咳化痰、暖胃温脾、通气定痛、能入药<sup>[4,5]</sup>, 是我国的传统药材; 同时也是现代食品工业的新贵, 北誉为食品的“类奢侈”化代表, 如沉香榨菜等等<sup>[6]</sup>。由于高需求、低产量, 大量假冒伪劣沉香迅速充斥市场, 因此对于沉香化学成分的简单、快速检测技术一直都是国内外学者关注的热点<sup>[7]</sup>。

梅文莉等<sup>[8]</sup>采用乙醚浸提法提取了 4 种奇楠沉香样品, 通过 GC-MS 已经鉴定了国产沉香的挥发油, 得到主要由倍半萜、芳香族化合物和脂肪酸的组分。

杨德兰等<sup>[9]</sup>采用类似的方法定量研究了4个样品乙醚提取物的化学成分。袁观富等<sup>[10]</sup>由93%乙醇低温-动态-微波技术提取得两种精油,采用GC-MS技术初步分析了不同萃取技术对产物的影响。

总之,提取或萃取技术将固体沉香进行预处理,然后再进行分析是该类物质分析的常用方法,具有操作复杂等缺点。

热裂解-气相色谱-质谱(PY-GC-MS)采用热裂解系统与气相色谱-质谱系统的结合技术,充分发挥各自的技术优点,是一种新型的分析技术<sup>[11]</sup>。热裂解技术将沸点高、分子量大的有机物质裂解或分解为较低分子量或低沸点的有机化合物,并结合气相色谱的强大分离能力和质谱系统便于定性和定量分析的优点,在煤炭、生物质、高分子聚合物、橡胶、石油化工等各个领域均有广泛的应用<sup>[12]</sup>。

其中,低温、快速的PY-GC-MS技术因温度低、重现性好、成本低和环境友好等因素是目前该技术的主要发展方向<sup>[13]</sup>。当热裂解温度降低至300℃以下时,热裂解反应较少,而热分离过程显著增加,因此可以应用于沸点相对较低化合物的在线分离。相对于常规的萃取、提取方法<sup>[14-16]</sup>,该方法无需原料前处理,可直接进样,整个过程操作快速简单,污染小、效率高。热分离后挥发组分直接经GC分离和MS的检测,可以方便的定性和定量分析。本实验降低了热裂解温度、增加了热分离过程,无需繁琐的提取或萃取过程,可直接对沉香的低沸点组分进行分析,为沉香成分分析和质量控制提供一种简单、高效的新方法,同时挥发分中止咳和镇痛等药物作用,同时沉香具有明显的抗癌作用,或可研制抗癌药物,为后续的药物提取和抗癌药物的研制提供快速简单的分析路径。

## 1 材料与方

### 1.1 材料

国产沉香(购于韶远试剂有限公司)。固体沉香或沉香粉末样品,每样1 mg±0.2 mg。

仪器:热裂解炉为日本Frontier公司的PY-2020iS;GC/MS系统是美国Agilent 7890A-5975C。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 热解条件

接口温度230℃,热解温度:150℃、170℃、190℃、220℃、260℃、300℃、400℃和500℃,热解时间0.2 min。

#### 1.2.2 色谱条件

①色谱柱:HP-5MS 5% Phenyl Methyl Silox(30 m×250 μm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱;②升温程序:初始温度40℃,保持3 min,以4℃/min升至180℃,再以10℃/min升至280℃,最后以10℃/min升至310℃;③载气为高纯He气,流速1.0 mL/min,压力5.1 kPa,进样量1.0 μL;④分流比100:1,运行时间57 min。

#### 1.2.3 质谱条件

电子轰击(EI)离子源;电子能量70 eV;全扫描采集模式;溶剂延迟1.2 min;EMV模式;增益系数;增益系数1.00;结果EM电压1412 V;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;检测离子质量范围: $m/z$  20~400 u。

### 1.3 数据分析及处理

利用GC-MS分析,通过化学工作站ChemStation的数据处理系统,利用NIST 08标准质谱库检索鉴定成分(匹配度>85%),按面积归一化法进行定量分析,测得其相对含量,结果如表1所示。

表1 热解温度220℃热解产物

Table 1 Pyrolysis products of *Aquilaria agallocha* at 220℃

编号	保留时间/min	匹配项名称	相对含量/%
1	20.857	1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1,8a-二甲基-7-(1-甲基乙烯基),[1R-(1.alpha.,7.beta.,8a.alpha.)]-茶 <sup>#</sup>	1.59
2	31.228	2-(3,4-二甲氧基苯基)-3,4-二氢-6-甲基-(2π3π4π)-2H-1-苯并吡喃-3,4-二醇	1.60
3	31.51	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚 <sup>§</sup>	2.11
4	36.118	丁香醛 <sup>△</sup>	1.08
5	36.23	4-((1E)-3-羟基-1-丙烯基)-2-甲氧基苯酚 <sup>§</sup>	2.79
6	36.905	1-(对-枯烯基)金刚烷 <sup>§</sup>	0.57
7	37.478	左旋海松酸 <sup>*</sup>	0.58
8	37.726	3,4-二氢-9-氨基-3,3,5-三甲基-吡啶-1(2H)-酮 <sup>+</sup>	0.88
9	37.956	1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苯基)-乙酮 <sup>+</sup>	1.02

转下页

接上页

10	38.623	4-羟基-2-甲氧基肉桂醛 <sup>△</sup>	7.58
12	39.666	咖啡因 <sup>#</sup>	0.36
13	42.855	3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛 <sup>△</sup>	19.21
14	43.061	海松酸 <sup>*</sup>	2.60
15	44.104	脱氢松香酸 <sup>*</sup>	11.72
16	44.514	4-甲氧基-3-乙氧基-苯乙酸 <sup>*</sup>	7.95
17	44.582	松香酸 <sup>*</sup>	1.28
18	46.976	7-氧代脱氢枞酸甲酯 <sup>&amp;</sup>	1.15
19	47.498	5-羟基-6,7,8-三甲基-2,3-二甲基色酮 <sup>#</sup>	1.58
20	47.601	10,11-二氢-10-羟基-2,3,6-三甲基二苯并(b,f)氧杂七环 <sup>#</sup>	0.95
21	48.011	可待因 <sup>#</sup>	19.62
22	49.926	5-氟-1,3-二(苯基甲基)-2,4(1H, 3H)-嘧啶二酮 <sup>†</sup>	7.02
23	50.157	2-(4-甲氧基苄基)-3-甲基-噻唑啉-4(3H)-酮 <sup>†</sup>	1.54

注: §表示酚; ※表示醇; +表示酮; \*表示酸; &表示酯; △表示醛; \$表示烃; #表示其他。

## 2 结果与讨论

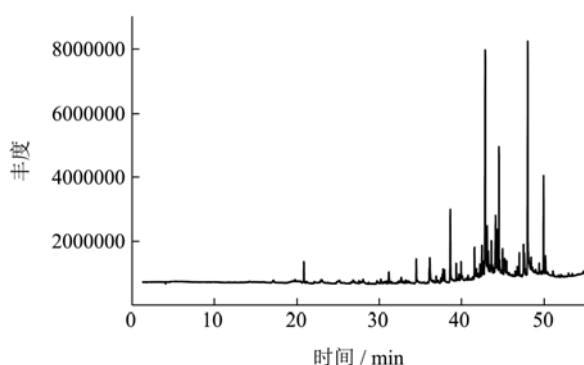


图1 220 °C沉香热解挥发组分总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of the volatile components of *Aquilaria agallocha* at 220 °C

应用 PY-GC-MS 技术对热解时间 0.2 min 不同热解温度的沉香挥发组分进行热分离, 并对其组成成分和含量进行了分析, 结果发现低温沉香热解产物较少, 高温热解产物明显增多, 这可能因为低温条件下沉香热解不充分挥发组分少, 而高温时沉香中的纤维素和木质素热解导致的。通过比较不同热解温度下检测到的组分, 发现本实验条件下沉香的最好热解温度为 220 °C, 热解组分分析结果见表 1。主要热解产物有醛和酮, 挥发组分含量最高的是 3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛和可待因。

比较 8 个热解温度下的产物我们发现: 150 °C 热解温度下, 沉香热解产物中检测到少量的咖啡因、左旋海松酸和脱氢香酸; 170 °C 检测到微量 1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1,8a-二甲基-7-(1-甲基乙烯基), [1R-(1.alpha.,7.beta.,8a.alpha.)]-萘、咖啡因、左旋海松酸、海松酸、脱氢香酸和松香酸; 190 °C 热解温度下

检测到 1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1,8a-二甲基-7-(1-甲基乙烯基), [1R-(1.alpha.,7.beta.,8a.alpha.)]-萘、4-羟基-2-甲氧基肉桂醛、咖啡因、左旋海松酸、3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛、脱氢松香酸、松香酸、和 5-羟基-6,7,8-三甲基-2,3-二甲基色酮, 其中脱氢香酸的相对含量最高, 达到 40.39%; 220 °C 热解温度下可待因相对含量最高, 达到 19.62%。

260 °C 和 300 °C 热解温度下检测到(E)-2-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯酚、2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚、4-羟基-3,5-二甲基苯甲醛、3,4,5-三甲氧基苄基甲基醚、4-羟基-2-甲氧基肉桂、去甲绵马酚和 3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛等组分, 既有沉香热解成分也有纤维素热解成分, 其中 260 °C 热解温度下 3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛相对含量最高, 达到 19.90%, 300 °C 热解温度下 2H-1-苯并吡喃-3,4-二醇, 2-(3,4-二甲氧基苄基)-3,4-二氢-6-甲基-, (2π3π4π-) 相对含量最高, 达到 19.61%;

261 400 °C 和 500 °C 热解温度下主要检测到纤维素热解组分, 醋酸、2-呋喃甲醇、苯酚、1,2,4-三甲氧基苯、2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚和 1-(4-羟基-3,5-二甲氧基苄基)-乙酮等物质, 除此之外还检测到少量沉香热解组分: 丁香醛、4-羟基-2-甲氧基肉桂醛等物质。这说明不同热解温度不仅对挥发组分的种类有影响, 而且对挥发组分的含量也有影响。

通过热解温度挥发产物的对比, 在 150 °C 和 170 °C、190 °C 时挥发物的含量和组成慢慢增加, 而到 220 °C 时组分达到了 23 种, 且 3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛和可待因含量都高达 19% 以上。当温度继续升高时, 260 °C 和 300 °C 组分增加且可以检测出纤维素的热解产物, 表明沉香在此时已经发生了热解反应, 继



续升温热解反应进一步增加,挥发性组分也增加。

图1是220℃沉香热解挥发组分总离子流图,从图中可以看出保留时间20min后开始出峰,30~45min之间检测到的物质较多,本实验检测到一些重要的化合物,化合物5:丁香醛;化合物13:3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛;化合物19:5-羟基-6,7,8-三甲基-2,3-二甲基色酮;化合物21:可待因。其中相对较高两个峰42.89min和48.011min,分别是3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛和可待因检测到的出峰时间,前者是多数药用植物的含量,后者有止咳和镇痛等药物作用。检测到的咖啡因也是一种中枢神经兴奋剂,这也许与沉香药用价值有关。

相对于常规的萃取、提取方法<sup>[11~13]</sup>,该方法无需原料前处理,可直接进样,整个过程操作快速简单,污染小、效率高。热分离后挥发组分直接经GC分离和MS的检测,可以方便的定性和定量分析。

### 3 结论

3.1 本文研究不同热解温度下沉香的挥发组分,基于PY-GC-MS对挥发组分进行热分离,最终得到当温度低于190℃时沉香热解挥发组分较少,温度高于300℃时沉香热解挥发组分明显增多,这可能因为低温条件下沉香热解不充分挥发组分少,温度超过300℃时沉香中的纤维素和木质素热解导致的。

3.2 对热解温度220℃的挥发组分进行分析,共鉴定出23种物质,主要组分有醛、酸和酮,其中1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-1,8a-二甲基-7-(1-甲基乙基),[1R-(1.alpha,7.beta,8a.alpha.)]-萘、丁香醛、2,6-二甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚、脱氢松香酸与之前文献报道的研究一致。除此之外基于PY-GC-MS快速检测到咖啡因、5-羟基-6,7,8-三甲基-2,3-二甲基色酮、可待因、3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛、2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚等物质,不乏有药理作用的组分和沉香中特有的色酮类化合物,沉香挥发油含量较高,具有浓郁的香气,是沉香挥发性药效的主要成分,其挥发油的含量直接与药材的质量有关。比单纯的对沉香萃取后检测到的物质更快更清晰,为沉香的指纹图谱的构建提供宝贵的理论基础和科学依据。

3.3 由于沉香热解挥发组分为极为复杂,不同的热解温度对热解组分有一定的影响,目前有关沉香热组分的研究还不是很多。沉香的药用和使用价值一直是该领域研究的动力和方向,找到一种简单高效、方便快捷的检测、判断市售沉香真伪的方法是非常重要和有意义的。

### 参考文献

- [1] 吴志成,黄维钱,胡广林,等.海南沉香挥发油的气相色谱指纹图谱研究水[J].化学分析计量,2009,18(3):23-25  
WU Zhi-cheng, HUANG Wei-qian, HU Guang-lin, et al. GC finger print of volatile oil from lignum aquil ariacresin atum produced in Hainan Island [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2009, 18(3): 23-25
- [2] Alam J, Mujahid M, Badruddeen, et al. Hepatoprotective potential of ethanolic extract of *Aquilaria agallocha* leaves against paracetamol induced hepatotoxicity in SD rats [J]. J Tradit. Complement. Med., 2016, 7(1): 9-13
- [3] Chen C H, Kuo T C, Yang M H, et al. Identification of cucurbitacins and assembly of a draft genome for *Aquilaria agallocha* [J]. BMC Genomics, 2014, 15: 578
- [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].中国现代医药,2007,9(8):7-9  
LIU Yu-feng, YANG Xiu-wei, LIU Tong-hua. GC-MS analysis of essential oil from the leaves of *Aquilaria Sinensis* [J]. Modern Chinese Medicine, 2007, 9(8): 7-9
- [5] 赵艳艳,王吉文,曾海亮,等.一种新型人工结香沉香挥发性成分 GC-MS 分析[J].亚太传统医药,2013,9(6):6-11  
ZHAO Yan-yan, WANG Ji-wen, ZENG Hai-liang, et al. GC-MS analysis of volatile constituents from Chinese Agilawood by a new artificial method [J]. Asia-Pacific Traditional Medicine, 2013, 9(6): 6-11
- [6] 娄向鹏.食品“类奢侈”化浅析[J].经营管理,2015,2:87-88  
LOU Xiang-peng. The Shallows: Food "luxury" [J]. Business Management, 2015, 2: 87-88
- [7] He M L, Qi S Y, Hu L J. Rapid in vitro propagation of medicinally important *Aquilaria agallocha* [J]. J Zhejiang Univ. Sci., B. 2005, 6(8): 849-852
- [8] 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):551-555  
MEI Wen-li, ZENG Yan-bo, LIU Jun, et al. GC-MS analysis of volatile constituents from five different kinds of Chinese eagle wood [J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2007, 30(5): 551-555
- [9] 杨德兰,梅文莉,杨锦玲,等.GC-MS 分析 4 种奇楠沉香中致香的倍半萜和 2-(2-苯乙基)色酮类成分[J].热带作物学报,2014,35(6):1235-1243  
YANG De-lan, MEI Wen-li, YANG Jin-ling, et al. GC-MS analysis of the fragrant sesquiterpenes and 2-(2-Phenylethyl) chromone derivatives in four types of Agarwood "Qi-Nan" [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2014, 35(6): 1235-

- 1243
- [10] 袁观富,樊亚鸣,何芝洲,等.海南沉香精油挥发性成分的GC-MS测定及呈香分析[J].广州大学学报(自然科学版), 2012,11(5):40-45  
YUAN Guan-fu, FAN Ya-ming, HE Zhi-zhou, et al. GC-MS analysis of volatile constituents and aroma from offcuts of Eagle wood oil in Hainan [J]. Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition), 2012, 11(5): 40-45
- [11] Robert Lee Johnson, Shi-Shen Liaw, Manuel Garcia-Perez, et al. Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry studies to evaluate high-temperature aqueous pretreatment as a way to modify the composition of bio-oil from fast pyrolysis of wheat straw [J]. Energy Fuels, 2009, 23(12): 6242-6252
- [12] Akeem M Azeez, Dietrich Meier, Jurgen Odermatt, et al. Fast pyrolysis of African and European lignocellulosic biomasses using Py-GC/MS and fluidized bed reactor [J]. Energy Fuels, 2010, 24(3): 2078-2085
- [13] Jia-shun Gong, Chao Tang, Chun-xiu Peng. Characterization of the chemical differences between solvent extracts from Pu-erh tea and Dian Hong black tea by CP-Py-GC/MS [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 95: 189-197
- [14] 梅文莉,杨德兰,左文健,等.奇楠沉香中 2-(2-苯乙基)色 GC-MS 分析鉴定[J].热带作物学报,2013,34(9):1819-1824  
MEI Wen-li, YANG De-lan, ZUO Wen-jian, et al. GC-MS analysis and identification of 2-(2-Phenylethyl) chromone Derivatives of Agarwood 'Qi-Nan' [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2013, 34(9): 1819-1824
- [15] 邓红梅,童汉清,周如金.沉香中精油的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取及其 GC-MS 分析[J].华西药学杂志,2008,23(6):633-635  
DENG Hong-mei, TONG Han-qing, ZHOU Ru-jin. SFE-CO<sub>2</sub> and GC-MS analysis of the essential oil from Chinese Eagle wood [J]. West China Journal of Pharmaceutical Sciences, 2008, 23(6): 633-635
- [16] 高晓霞,田佳佳,章卫民,等.一种用松香制伪的沉香药材鉴别研究[J].广东药学院学报,2009,25(6):573-560  
GAO Xiao-xia, TIAN Jia-jia, ZHANG Wei-min, et al. Identification of fake agarwood falsified with rosin [J]. Journal of Guangdong Pharmaceutical College, 2009, 25(6): 573-560