

## SHS-GC-MS 联用结合保留指数分析沉香香气成分\*

钟秋萍<sup>1</sup>, 钟兆健<sup>1</sup>, 陈晓东<sup>1</sup>, 袁宁<sup>2</sup>, 詹松<sup>2</sup>, 高晓霞<sup>1</sup>, 陈晓颖<sup>1</sup>

[1. 广东药科大学药学院, 广州 510006; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司广州分析中心, 广州 510010]

**摘要 目的** 建立静态顶空进样-气相色谱-质谱(SHS-GC-MS)联用技术结合保留指数(RI)分析沉香香气成分。**方法** 以白木香、人工沉香和天然沉香为材料, 采用 SHS-GC-MS 技术不经任何化学处理, 直接加热提取香气成分进行分析, 并应用自动去卷积系统结合保留指数对香气成分进行鉴定。**结果** 天然沉香、人工沉香和白木香中共检出 55 种挥发性成分, 主要为醛、酮、酚醇、酯、萜、炔、2-(2-苯乙基)色酮等化合物。天然沉香、人工沉香中出现 7 种共有成分, 主要为酮类和酚醇类化合物; 天然沉香独有 7 种成分, 分别属于酚醇类、酮类和萜类化合物; 人工沉香中酮类化合物含量较高, 而天然沉香中含量最高的为酚醇类化合物, 两者的香气成分存在明显差别。**结论** 该法体现了人工沉香和天然沉香的香气物质基础, 可为沉香品质评价提供有效、可行的方法。

**关键词** 沉香; 香气成分; 气相色谱-质谱联用, 静态顶空进样

中图分类号 R286; R927

文献标识码 B

文章编号 1004-0781(2016)11-1243-07

DOI 10.3870/j.issn.1004-0781.2016.11.021

## Analysis of Aroma Components in Agarwood by SHS-GC-MS Combined with Retention Index

ZHONG Qiuping<sup>1</sup>, ZHONG Zhaojian<sup>1</sup>, CHEN Xiaodong<sup>1</sup>, YUAN Ning<sup>2</sup>, ZHAN Song<sup>2</sup>, GAO Xiaoxia<sup>1</sup>, CHEN Xiaoying<sup>1</sup> [1. School of Pharmacy, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China; 2. Shimadzu Analytical Applications Center Guangzhou, Shimadzu (China) Co., LTD., Guangzhou 510010, China]

**ABSTRACT Objective** To analyze aroma components of agarwood by static headspace sampling gas chromatography-mass spectrometry(SHS-GC-MS) combined with retention index (RI). **Methods** Aroma components of white-wood, artificial agarwood and natural agarwood were heated and extracted directly for analysis by SHS-GC-MS without any chemical process, and the components were identified by using automated mass spectral deconvolution & identification system (AMDIS) combined with retention index. **Results** There were 55 aroma components identified in this study, like aldehydes, ketones, phenol alcohols, esters, naphthalenes, hydrocarbons, and 2-(2-phenylethyl) chromones. There were seven common components present in the artificial and natural agarwood, mainly belong to ketones, alcohols and phenols. And the 7 components only present in the natural agarwood belong to phenol alcohols, ketones and naphthalenes. Ketones and phenol alcohols possess the highest content in artificial agarwood and natural agarwood, respectively. There were significant differences in aroma components between artificial agarwood and natural agarwood. **Conclusion** This method is effective and feasible for quality evaluation of agarwood.

**KEY WORDS** Agarwood; Aroma components; Gas chromatography-mass spectrometry, static head space sampling

《中华人民共和国药典》2015 年版收载的沉香为瑞香科植物白木香[*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg] 含树脂的木材, 其性辛、微温, 具有行气镇痛、温中止呕、纳气平喘的功效<sup>[1]</sup>。在我国、日本以及东南亚国家, 沉香不仅供药用历史悠久, 同时还是广受欢迎和广泛

应用的传统名贵香料, 其独有的龙涎香与檀香混合的香味, 为众香之首, 目前无法人工合成, 因而稀有珍贵。沉香中主要化学成分包括倍半萜类、2-(2-苯乙基)色酮类和芳香族化合物<sup>[2]</sup>。

正品或优质沉香一般质地坚实, 较沉重<sup>[3]</sup>。传统的沉香品质评价主要以香气和沉香树脂量为指标, 而目前市场上的沉香含树脂量差异较大, 且多为劣质品, 甚至为香料浸泡、涂布的伪品沉香。现代沉香品质评价多集中在显微鉴别、萜类化合物的理化鉴别、薄层色谱鉴别、醇溶性浸出物含量测定、挥发性成分 GC-MS 分析、苄基丙酮等指标性成分的含量测定<sup>[4-7]</sup>。2015 年版《中华人民共和国药典》(一部)除性状、显微、薄层、醇溶性浸出物测定等指标外, 新增加了 HPLC 特征图谱<sup>[8]</sup>和沉香四醇的含量测定等项目。沉香特征图

收稿日期 2015-09-06 修回日期 2015-10-16

**基金项目** \* 广东省基础与应用基础研究专项资金(2014A030313583); 广东省科技计划项目(2012A030100014); 广东药学院大学生创新创业训练计划项目(1057313018); 广东药学院药科学院青年教师科研培育基金(2014No.5)

**作者简介** 钟秋萍(1992-), 女, 广东珠海人, 研究方向: 药物分析。电话: 020-39352136, E-mail: gdpuzhongqp@163.com。

**通信作者** 陈晓颖(1971-), 女, 福建安溪人, 副教授, 博士, 研究方向: 中药制剂质量控制。电话: 020-39352136, E-mail: gycxycn00@163.com。

谱中以 2-(2-苯乙基)色酮衍生物为特征峰,包括沉香四醇、8-氯-2-(2-苯乙基)-5,6,7-三羟基-5,6,7,8-四氢色酮和 6,4'-二羟基-3'-甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮,尚缺乏体现沉香香气特征的质量控制方法。

香气是沉香质量评价的第一表现,是沉香感官分析的重点,也是传统经验鉴别法主要依据。笔者在本实验中模拟沉香熏烧使用过程,利用静态顶空进样-气相色谱-质谱(static headspace sampling-gas chromatography-mass spectrometry, SHS-GC-MS)联用技术<sup>[9]</sup>,将感官经验转化为数字化信息,通过对天然沉香、人工沉香和白木香木的香气成分的分析,找到沉香特有的香气成分,揭示沉香香气的物质基础,以期对沉香感官品质评价提供科学依据,并且为沉香药材质量评价提供补充数据。

## 1 仪器与试剂

**1.1 试剂** 白木香为种植于广东省信宜市珍稀沉香发展有限公司白木香苗圃基地(广东省信宜市金垌镇)的 6 龄白木香,经广东药科大学中药学院严寒静副教授鉴定为瑞香科植物 [*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg],人工割取木质松软的心材部位,阴干,作为“白木”,即沉香空白对照(1 号样品)。取上述金垌镇的 6 龄白木香进行人工诱导造香,在白木香树干距离地面约 1 m 位置钻一直径约 0.5 cm 并且斜向下的小孔作为造香口。将适宜浓度的化学造香剂,采用一次性注射器将试剂注入白木香树干内<sup>[10]</sup>。人工诱导 12 个月后,砍伐白木香,人工割取含树脂的心材,阴干,制成人工沉香(2,3 号样品)。天然沉香 6 批(4~9 号样品),其中 4 号由广东省信宜市珍稀沉香发展有限公司提供,5~9 号购自广东省广州市君元工艺品公司,均由广东药科大学中药学院药用植物教研室严寒静副教授鉴定为瑞香科植物白木香 [*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg] 含有树脂的木材。经性状、理化鉴别、醇溶性浸出物含量测定和 GC-MS 指纹图谱分析<sup>[6]</sup>,鉴定为天然沉香。

正构烷烃混合对照品 C<sub>7</sub>~C<sub>40</sub>(色谱纯,美国 AccuStandard 公司,DRH-008S-R2);三氧化二铝(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末,差热分析标准物质,日本岛津公司, Lot. NO JF4A.);正己烷(分析纯,天津基准化学试剂有限公司,批号:20121116)。

AOC-5000 Plus 型顶空进样器, AUW220D 型分析天平, GCMS-QP2010 Ultra 型气相色谱质谱联用仪(日本岛津公司); CNW 20 mm 钳口 20 mL 平底透明顶空样品瓶(上海安普实验仪器有限公司)。

## 2 方法

**2.1 性状、理化鉴别和醇溶性浸出物含量测定** 按《中华人民共和国药典》(2015 年版一部)关于沉香的

检验标准<sup>[1]</sup>对样品进行检验。

### 2.2 实验条件

**2.2.1 挥发性成分的提取** 取沉香粉末(过 80 目筛) 10 mg,准确称定,置于 20 mL 顶空瓶中,加入相当于样品量 2 倍量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,密封,置顶空进样器中按如下条件进样:顶空加热温度 180 ℃;进样针温度:100 ℃;顶空加热时间:30 min;振荡器振荡频率:250 r·min<sup>-1</sup>;进样针冲洗时间:2 min。

**2.2.2 色谱条件** 色谱柱: Rtx-5MS 型毛细管柱(30.0 m×0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度:250 ℃;载气:高纯氦气,流量:1 mL·min<sup>-1</sup>。升温程序条件:初始温度 60 ℃,以 10 ℃·min<sup>-1</sup>升至 140 ℃,保持 10 min,以 2 ℃·min<sup>-1</sup>升至 160 ℃,保持 5 min,再以 15 ℃·min<sup>-1</sup>升至 280 ℃,保持 5 min。分流比 10:1。进样体积:1 mL。

**2.2.3 质谱条件** 调谐方式:标准调谐方式;离子源:EI;离子源温度:230 ℃;电子能量:70 eV;检测器电压:1.0 kV;接口温度:250 ℃;质量扫描范围:45~500 m/z,采集时间:2.50~46.00 min。

**2.3 重复性实验** 取 2 号样品粉末 5 份,分别按“2.2”项实验条件进行 GC-MS 测定,并采用《中药指纹图谱相似度评价(2004 A 版)》进行评价,相似度均大于 0.997,表明方法重复性良好。

## 3 结果

**3.1 性状、理化鉴别和醇溶性浸出物含量测定** 4~9 号天然沉香样品性状均符合《中华人民共和国药典》2015 年版<sup>[1]</sup>要求,萜类化合物理化鉴别均显樱红色,醇溶性浸出物含量 17.66%~30.42%。1 号“白木”与 2~3 号人工沉香样品萜类化合物理化鉴别均不显樱红色,醇溶性浸出物含量均低于 10%(表 1)。

**3.2 沉香挥发性成分分析结果** 按“2.2”项下实验条件,对 9 批样品的挥发性成分进行 GC-MS 测定,9 批样品挥发性成分的总离子流色谱图叠加图见图 1。

取正构烷烃混合对照品适量,按“2.2.2”与“2.2.3”项下条件分析,记录总离子流图。使用岛津 GCMSsolution 工作站的自动调整保留时间(automatic adjustment of retention time, AART)功能,计算数据文件中各成分的保留指数(retention indices, RI)。采用 AMDIS 处理沉香挥发性成分总离子流色谱图,去除噪声和图谱叠合的干扰<sup>[11]</sup>,提取每一成分的图谱信息与 NIST 05 质谱库中的标准质谱图进行比对,以质谱图匹配最高且保留指数<sup>[12]</sup>最接近的化学结构为最佳鉴定结果。

表 1 样品的来源信息、性状、理化鉴别及浸出物含量

Tab.1 Source, description, physical and chemical identification and the content of extraction of the samples						
编号	产地/ 采集地	收集时间	性状	显色反应	醇浸出物 含量/%	备注
1	广东	2008 年 12 月	不规则的片块形,剖面木质白色,木质纹理稍粗,气微香, 味淡	淡黄色	3.29	沉香空白对照,本文中称为“白木”
2	广东	2008 年 11 月	大扁块状,质硬,不规则,槽深,有刀刮痕,以棕黄色为主, 间有一些棕褐色斑块,味淡	淡黄色	8.25	化学法-造香 12 个月
3	广东	2008 年 11 月	大扁块状木块,质硬,有刀刮痕,表面黄褐色斑纹相间,底 部为黄色木质,味淡	黄色	5.26	化学法-造香 12 个月
4	广东	2011 年 6 月	黑褐色,质地坚硬,味淡	淡樱红色-持久	22.60	天然沉香
5	海南	2011 年 8 月	不规则块状,表面凹凸不平,正面有清晰黑褐色树脂与黄 白色木部相间的斑纹,背面黄褐色,呈朽木状,质较坚 实,气芳香	樱红色-持久	28.21	天然沉香
6	海南	2011 年 8 月	不规则片状,表面凹凸不平,黑褐色树脂与黄白色木部相 间的斑纹清晰,背面可见虫洞,呈朽木状,质坚实,气 芳香	樱红色-持久	25.73	天然沉香
7	海南	2011 年 8 月	竹壳状,表面平滑,可见清晰的黑褐色树脂与黄白色木质 相间条纹,质较疏松,气微香	樱红色-持久	17.66	天然沉香
8	中国香港	2011 年 8 月	牛耳块状,表面凹凸不平,偶见孔洞,可见黑褐色与树脂 与黄白色木部相间的斑纹,孔洞及凹窝表面呈朽木 状,质较坚实,气芳香	樱红色-持久	30.42	天然沉香
9	海南	2011 年 8 月	不规则块状,表面凹凸不平,偶见孔洞,表面黑褐色,树 脂与黄白色木部相间的斑纹清晰,且可见很多细 细小坑,质较坚实,气芳香	樱红色-持久	18.16	天然沉香

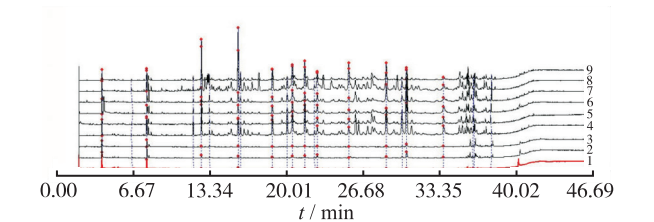


图 1 9 批样品挥发性成分总离子流色谱图叠加图

Fig. 1 Overlapped GC - MS total ion current chromatogram for aroma components in nine batches of samples

本实验从沉香挥发性成分中共检出 55 个化合物,以面积归一化法计算各成分的相对百分含量,结果见表 2。由表 2 可见,白木、人工沉香和天然沉香的挥发性成分差异明显,白木的醛类化合物含量最高,达 26.97%;人工沉香的酮类化合物含量最高,达 19.54%和 17.87%,是人工沉香的主要香气成分。天然沉香中化合物含量最高的是酚醇类化合物,含量达 11.79%~19.01%。

为进一步探讨 3 类不同样品之间的差异,以挥发性成分平均相对百分含量为指标,分别对 3 类样品均具有的组分、仅天然沉香和人工沉香中具有

及仅天然沉香中具有

的组分进行比较分析(图 2)。

由图 2 可见:①有 4 种成分在白木中含量最高,人工沉香次之,天然沉香中含量最低,尤其是 1 号苯甲醛和 10 号苄基丙酮。高晓霞等<sup>[5]</sup>报道,当镰刀菌诱导沉香形成时,随着诱香时间的增加,苄基丙酮的含量呈下降趋势。戚树源等<sup>[13]</sup>报道苄基丙酮可能参与沉香色原酮类化合物 B 环的生物合成。这 4 种成分均为醛类和酮类,提示它们可能为沉香形成过程中的前体或中间体化合物。②人工沉香和天然沉香共有 7 种成分,在白木中未检出。其中,4-(4-甲氧基苯基)-2-丁酮(15 号)、Platambin(33 号)、1,5-二甲基-3-羟基-8-(1-甲基-2-羟乙基)-[4.4.0]-双环-5-十二烯(36 号)在人工沉香中的含量高于天然沉香,尤其是 36 号;另外 4 种成分—— $\alpha$ -檀香醇(25 号)、桉叶油醇(26 号)、沉香螺旋醇(27 号)和(2,3-二甲苯基)-(环己基)-甲醇(30 号)在天然沉香中的含量高于人工沉香。 $\alpha$ -檀香醇与沉香螺旋醇是沉香的主要特征性成分,在相关沉香成分研究中均有报道<sup>[2,14-16]</sup>。③天然沉香独有 7 种成分,其中白木香醛(38 号)的含量最高,与文献报道<sup>[2,14,16]</sup>结果一致。这些成分未在人工沉香中出现,可能与人工沉香结香时间较短、香气成分积累不够有关。白木香醛

表 2 9 批样品挥发性成分 GC-MS 分析结果

Tab.2 GC-MS analysis results of volatile compounds in nine batches of sample

%

类别与 序号	名称	化学式	保留 时间/min	RI <sup>a</sup>	RI <sup>b</sup>	相对含量								
						1	2	3	4	5	6	7	8	9
醛类														
1	苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	4.02	959	968	21.64	9.89	10.60	1.03	1.14	2.57	2.51	0.54	1.34
2	辛醛	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	4.48	1002	1008	—	—	—	0.02	0.07	—	—	—	—
3	2-羟基-苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5.09	1048	1051	2.03	0.69	0.83	0.11	0.04	0.15	0.23	0.05	0.08
4	壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	5.84	1104	1106	0.22	0.13	0.14	0.04	0.14	0.09	0.10	0.02	0.07
5	苯丙醛	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	6.69	1162	1166	1.62	0.22	—	—	—	—	—	—	—
6	4-甲氧基-苯甲醛	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	8.04	1262	1261	0.97	1.61	2.06	0.65	0.83	1.14	1.35	0.49	0.75
7	香兰素	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	10.76	1447	1418	0.49	0.19	0.34	0.02	—	0.11	0.16	0.11	0.08
8	长叶醛	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	35.30	1876	1927	—	—	—	1.51	1.93	1.46	2.57	—	1.03
酮类														
9	苯乙酮	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	5.42	1078	1075	1.62	0.41	0.33	0.07	0.07	0.10	0.11	0.05	0.09
10	苊基丙酮	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	7.87	1243	1249	8.83	4.49	4.00	0.55	0.47	0.87	0.94	0.34	0.50
11	5-甲基-2-羟基-苯乙酮	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	9.22	1336	1333	—	—	—	0.11	—	—	—	—	0.06
12	4-甲氧基-苯乙酮	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	9.65	1369	1357	—	—	—	—	—	0.06	0.12	0.07	—
13	3,4-二氢-2H-1-苯并吡喃-2-酮	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	10.34	1398	1394	0.83	0.36	0.45	0.06	—	0.12	0.09	—	0.07
14	9-柏木烷酮	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	12.00	1564	1459	0.30	0.82	—	1.66	0.54	1.05	0.50	0.30	0.68
15	4-(4-甲氧基苯基)-2-丁酮	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	13.33	1462	1503	—	1.14	1.96	0.58	1.02	1.10	1.30	1.13	1.14
16	3,4,8,8a-四氢-8a-甲基-1,6(2H,7H)-萘二酮	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	16.35	1528	1571	—	0.60	—	1.13	1.09	0.67	0.71	1.16	0.92
17	桔利酮	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	25.27	1694	1735	0.52	0.43	0.27	1.42	1.59	0.97	1.12	3.73	3.94
18	5,6,6-三甲基-5-(3-碳基-1-丙烯基)-[2.5]-螺氧杂环-4-酮	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	27.40	1746	1774	—	—	—	2.34	3.59	1.64	0.79	2.46	2.79
19	4a,5-二甲基-3-(1-甲基亚乙基)-4,4a,5,6,7,8-六氢-2(3H)-萘酮	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	28.54	1678	1797	0.74	1.42	0.73	3.96	—	2.05	5.42	4.49	2.77
20	[4R-(4α,4aα,6β)]-4,4a,5,6,7,8-六氢-4,4a-二甲基-6-(1-甲基乙烯基)-2(3H)-萘酮	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	30.19	1822	1822	1.63	7.81	4.23	—	—	—	—	—	—
21	3,5,6,7,8,8a-六氢-4,8a-二甲基-6-(1-羟甲基乙烯基)-1H-2-萘酮	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	33.71	1916	1883	—	—	—	1.99	2.15	3.43	0.97	0.76	0.98
22	3a,4,4a,5,6,7,9,9a-八氢-3-亚甲基-4a,5-二甲基-4-羟基-3H-[2,3-b]-苯并呋喃-2-酮	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	36.20	1989	1974	2.03	2.06	5.90	0.77	—	1.93	3.06	0.97	0.89
酚醇类														
23	苯甲醇	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	4.94	1036	1040	0.88	0.40	0.36	0.12	—	0.11	0.13	0.03	0.08
24	4,6,10,10-四甲基-5-[4.4.0.0(1,4)]-氧杂三环-2-烯-7-癸醇	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	10.95	1457	1418	—	0.22	—	0.12	0.10	0.12	0.09	0.48	0.27
25	α-檀香醇	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	16.69	1624	1579	—	0.23	0.11	0.85	0.16	0.51	0.73	0.57	0.44
26	γ-桉叶油醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	18.82	1619	1622	—	0.21	0.27	2.52	2.57	2.23	1.34	2.41	3.10
27	沉香螺旋醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	19.65	1690	1636	—	0.49	0.34	0.55	1.28	0.74	1.30	0.58	0.31
28	愈创木醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	20.57	1614	1652	0.72	0.63	—	3.96	4.29	4.70	4.40	3.60	3.99
29	2-(1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢-4a,8-二甲基萘基)-1-丙烯醇	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	24.71	1745	1725	—	—	—	0.78	0.64	—	—	0.70	—
30	(2,3-二甲基苯基)-(环己基)-甲醇	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	25.91	1842	1750	—	1.47	0.65	1.78	1.25	1.09	3.61	1.76	0.66
31	5β,7βH,10α-桉烷-11-萜醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	26.20	1651	1750	—	—	—	2.10	0.97	0.75	1.35	0.78	0.25
32	8S,13-柏木烷二醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	26.98	1786	1766	—	—	—	1.78	—	0.73	1.02	1.21	0.68
33	Platambin	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	30.10	1813	1820	—	2.23	1.36	1.78	2.16	0.40	2.18	1.05	0.77
34	1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-4,8a-二甲基-6-异丙烯基-2,3-萘二醇	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	31.25	1878	1841	—	—	—	1.81	0.42	0.29	0.47	0.57	0.63



续表 2 9 批样品挥发性成分 GC-MS 分析结果														
Tab.2 GC-MS analysis results of volatile compounds in nine batches of sample														%
类别与 序号	名称	化学式	保留 时间/min	RI <sup>a</sup>	RI <sup>b</sup>	相对含量								
						1	2	3	4	5	6	7	8	9
35	2-(3,7-二甲基-2,6-二烯辛基)-苯酚	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O	34.96	1879	1911	—	0.62	1.28	—	—	—	—	—	—
36	1,5-二甲基-3-羟基-8-(1-甲基-2-羟乙基)- [4.4.0]-双环-5-十二烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	35.86	1933	1954	—	3.01	6.22	0.55	1.34	1.57	2.39	1.46	0.61
酯类														
37	1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢-2,4a,5,8a-四甲基- 1-萘酚乙酸酯	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	22.49	1709	1690	0.67	3.05	1.50	1.60	1.92	2.45	2.16	2.64	2.45
38	白木香醛	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	30.50	1820 <sup>*</sup>	1827	—	—	—	10.06	7.88	13.53	11.13	2.66	3.53
39	10-甲基-8-十四碳烯-1-醇乙酸酯	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	30.83	1822	1833	0.10	0.53	0.23	1.81	1.41	1.09	1.29	0.68	0.59
40	1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-4,8a-二甲基-6-异丙 烯基-3-氧代-3-羟基-2-萘甲醇乙酸酯	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	36.49	2018	1983	—	—	—	0.91	0.83	1.30	1.30	0.85	—
41	2,3,4,4a,5,6,7,8-八氢-1,4a-二甲基-7-异丙 烯基-3-氧代-2-萘甲醇乙酸酯	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	37.01	2001	2020	—	0.64	1.16	0.47	0.34	0.84	0.56	0.68	0.67
42	5,6,7,8-四氢-3,7-二甲基--1-甲氧基-5-氧代- 2-乙酸甲酯	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	37.75	2081	2070	1.20	1.14	3.71	0.06	0.81	0.26	0.13	0.24	0.08
萘类														
43	1,2,3,5,8,8a-六氢-6,7-二甲基-萘	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	7.92	1273	1253	—	—	—	0.94	0.59	0.66	0.34	0.79	0.92
44	1,2,3,4-四氢-1,4-二甲基-萘	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	8.30	1289	1279	—	—	—	0.18	0.28	0.19	0.11	0.19	0.25
45	1,2,3,4-四氢-1,1,2,4,4,7-六甲基-萘	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	21.62	1610	1671	0.67	1.90	0.83	4.96	4.27	3.83	2.39	3.65	3.92
烃类														
46	1-乙烯基-4-甲氧基苯	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	6.59	1159	1159	—	0.33	—	0.07	0.12	0.17	0.19	0.12	0.12
47	苯丙酸	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	9.12	1344	1332	—	0.23	0.22	—	—	0.31	0.24	—	—
48	脱氢香橙烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	9.58	1396	1354	—	—	—	0.06	—	—	0.06	0.07	0.03
49	脱氢香橙烯环氧化物	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	12.66	1462	1479	0.79	1.63	0.70	2.89	4.32	5.07	0.75	4.24	6.70
50	杜松-1(10),6,8-三烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	15.24	1526	1546	—	1.02	0.21	1.08	0.97	0.56	1.13	0.46	0.52
51	(4-异丙基-6-羟基-7-氧代-1,3,5-环庚三烯 基)乙酸	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	35.03	1856	1914	—	—	—	1.41	1.17	1.46	0.83	1.59	—
52	二十四烷	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	40.40	2400	2377	1.16	0.66	1.32	0.10	0.12	0.28	0.22	0.07	0.27
53	二十五烷	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	41.01	2500	2473	2.25	1.64	3.07	0.18	0.04	0.21	0.35	—	0.16
54	11-丁基-二十二烷	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	41.62	2542	2571	—	1.69	2.38	—	0.09	—	0.09	—	0.05
2-(2-苯乙基)色酮类														
55	2-(2-苯乙基)色酮	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	40.17	2314	2343	11.33	2.56	1.95	—	—	—	—	—	—
	醛类					26.97	12.73	13.97	3.38	4.15	5.52	6.92	1.21	3.35
	酮类					16.50	19.54	17.87	14.64	10.52	13.99	15.13	15.46	14.83
	酚醇类					1.60	9.51	10.59	18.70	15.18	13.24	19.01	15.20	11.79
	酯类					1.97	5.36	6.60	14.91	13.19	19.47	16.57	7.75	7.32
	萘类					0.67	1.90	0.83	6.08	5.14	4.68	2.84	4.63	5.09
	烃类					4.20	7.20	7.90	5.79	6.83	8.06	3.86	6.55	7.85
	2-(2-苯乙基)色酮类					11.33	2.56	1.95	0	0	0	0	0	0
	检出物总相对百分含量					63.24	58.80	59.71	63.50	55.01	64.96	64.33	50.80	50.23
a.NIST 库检索出的化合物的 RI 值;b.计算的 RI 值														
a.RI in NIST retention index database;b.calculative RI														

作为沉香的主要成分,仅在天然沉香中可见,且含量较高,提示可将白木香醛作为评价沉香香气成分的指标。天然沉香、人工沉香中出现的共有或独有成分大多属于酚醇类、酮类和萘类化合物。酚醇类成分具有似花香的气味,可能是由脂肪酸二级氢过氧化物分解产生的<sup>[17]</sup>;萘类化合物具有特殊的气味;酮类,如 4-

(4-甲氧基苯基)-2-丁酮,别名茴香丙酮,具鲜花和水果香气<sup>[18]</sup>。两者化学成分的差异直接导致天然沉香和人工沉香香气的差别,是沉香感官评价的基础。

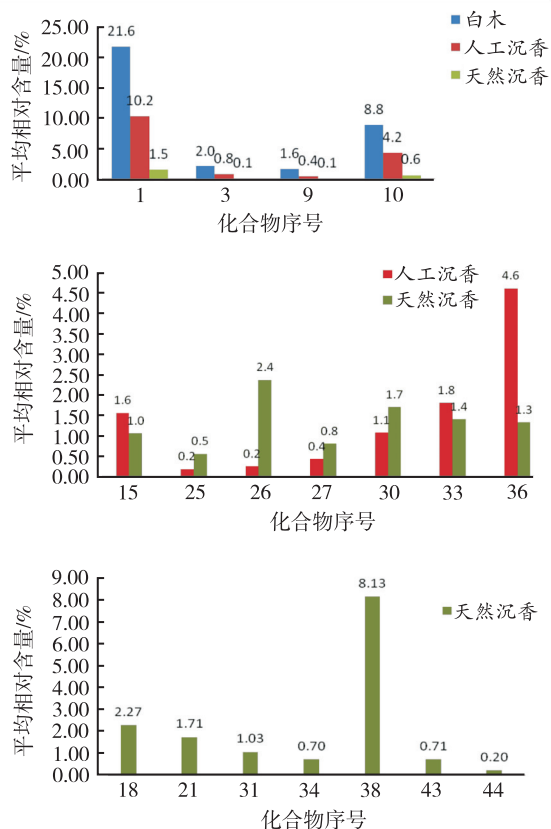


图2 白木、人工沉香和天然沉香中主要挥发性成分比较 (化合物序号与表2中的序号相同)

Fig.2 Comparison of main volatile components in white-wood, artificial agarwood and natural agarwood (Compound serial number equaled to the one in table 2)

#### 4 讨论

药材的粉碎粒度对其挥发性成分总离子流的丰度具有显著影响<sup>[19]</sup>。笔者在本实验中考察了40目与80目两种粉末粒度,结果表明,总离子流丰度随目数的增加而增大,峰数也相应增加,这可能与粉末越细受热越充分有关。

市售沉香电子香薰炉加热温度一般130~200℃,笔者在本实验考察了100、150和180℃顶空加热温度对分析结果的影响。结果表明,100℃顶空加热的沉香粉末总离子流丰度较低,检出率和检出准确度均较低。随着顶空加热温度的升高,峰数及检出率均相应增大。沉香实际香薰温度均较高,因此笔者在本实验采用180℃作为顶空加热的温度。苗成林等<sup>[20]</sup>曾以动态顶空进样-气质联用法分析国产沉香的化学成分,

其对成分的提取是在室温下的吸附捕集,无法充分体现沉香的香气成分,且样品量大(10 g)。笔者在本实验选择的方法能从少量的沉香样品(10 mg)中有效提取香气成分,更为经济实用,可行。

将沉香粉末直接进行加热会在瓶底出现不同程度的粘附和结块现象,无法获得重复性良好的色谱图。参考中药制剂分析中蜜丸添加分散剂的原理,笔者在实验中采用差热分析标准物—— $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末作为分散剂。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的熔点、沸点分别为2045与2980℃,理化性质稳定。作为分散剂,大大减少粉末在加热时的粘附和结块现象,同时 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有氧化性,有助于沉香加热过程的氧化反应。笔者考察 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的加入量,分别在同一批号样品粉末中加入相当于样品量1倍量与2倍量的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,各平行分析5份。加入1倍量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的相似度结果为0.971~0.989,加入2倍量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的则为0.997~0.999,因此笔者选择加入2倍量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为分散剂。

通过比较白木、人工沉香和天然沉香香气成分的差异可见,沉香具有一些特征的香气成分,且人工沉香与天然沉香存在较大差异,这可能与结香时间长短有关。现阶段,人工沉香已成市售沉香的主要来源,但由于诱导结香方法的不同和结香时间的区别,人工沉香的品质差异较大,通过对其香气成分的研究,有助于评价人工沉香的品质。本法中沉香用量少,且不经任何化学处理,保留了沉香真实的香气组成,为沉香的品质评价提供了快速、简便、有效的新方法。

#### 参考文献

- [1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[M].北京:中国医药科技出版社,2015:185-186.
- [2] 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):1354-1358.
- [3] 吕浩然,陈代贤,郭月秋.沉香真伪质量的考查[J].中国实用医药,2007,2(32):127-128.
- [4] 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):573-578.
- [5] 高晓霞,周伟平,钟兆健,等.沉香中苜基丙酮与浸出物含量相关性研究[J].中药材,2012,35(6):919-924.
- [6] GAO X X, XIE M R, LIU S F, et al. Chromatographic fingerprint analysis of metabolites in natural and artificial agarwood using gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometric methods[J].J Chromatogr B, 2014,967:264-273.
- [7] 王凌,季申.气相色谱法测定进口沉香中苜基丙酮的含量[J].中草药,2003,30(3):226-228.
- [8] 张倩,霍会霞,顾宇凡,等.沉香药材HPLC-DAD特征图谱研究[J].中国药理学杂志,2015,50(3):213-216.

- [9] 蒋海强,张莹,容蓉.顶空静态进样 GC-MS 分析羌活挥发性成分[J].药物分析杂志,2011,31(4):735-738.
- [10] 王磊,章卫民,高晓霞,等.一种人工诱导白木香产生沉香的方法:中国,CN102302041A[P].2012-01-04.
- [11] 张伟国,雷宏洲,韩天祥,等.自动质谱退卷积定性系统(AMDIS)用于重叠农药峰的 GC/MS 质谱图退卷积处理[J].质谱学报,2005,26(3):155-159.
- [12] 张莹,刘朋,容蓉,等.顶空进样 GC-MS 结合保留指数分析墨旱莲挥发性成分[J].化学分析计量,2010,19(5):32-34.
- [13] 戚树源,林立东,叶勤法.沉香中苧基丙酮及其在黄绿墨耳真菌中的生物转化[J].生物工程学报,1998,14(4):464-467.
- [14] 林峰,梅文莉,吴娇,等.人工结香法所产沉香挥发性成分的 GC-MS 分析[J].中药材,2010,33(2):222-225.
- [15] 梅文莉,左文健,杨德兰,等.沉香结香机理、人工结香及其化学成分研究进展[J].热带作物学报,2013,34(12):2513-2520.
- [16] 陈晓颖,高英,李卫民.不同结香方法与国产沉香挥发性化学成分的相关性研究[J].中国药房,2012,23(11):1017-1020.
- [17] 麦雅彦,杨锡洪,连鑫,等.SDE/GC-MS 测定南美白对虾的挥发性香气成分[J].现代食品科技,2014,30(1):206-210.
- [18] 沈德渊,聂昕,郑青平.茴香醛、茴香丙酮的合成改进[J].香料香精化妆品,1994,(2):9-11.
- [19] 于生,单鸣秋,池玉梅,等.猫爪草药材顶空气相色谱指纹图谱研究[J].江苏中医药,2007,39(4):47-48.
- [20] 苗成林,孙宝腾,罗丽萍,等.动态顶空进样-气质联用法分析国产沉香化学成分[J].食品科学,2009,30(8):215-217.

## 西洋参滴丸制备工艺

燕继永<sup>1</sup>,李爱云<sup>2</sup>,冯坤苗<sup>1</sup>,张强<sup>1</sup>,崔耀天<sup>1</sup>,张盼盼<sup>1</sup>,韩春超<sup>1</sup>

(1.山东中医药大学药学院,济南 250355;2.山东中医药大学第二附属医院药剂科,济南 250002)

**摘要** 目的 优选西洋参滴丸的最佳制备工艺。方法 在单因素实验的基础上,以药物与基质的比例、滴制温度、冷凝液的温度为考察因素,以滴丸的成型率作为指标,响应面优化西洋参滴丸的制备工艺。结果 西洋参滴丸的最佳制备工艺条件为:聚乙二醇 4000 和聚乙二醇 6000(1:1)为基质,药物与基质的比例为 1:6,液体石蜡为冷凝剂,滴制温度为 90℃,冷凝温度为 2℃。结论 制备的滴丸硬度和圆整度较好,成型率高,符合滴丸的质量要求,可用于西洋参滴丸的制备。

**关键词** 西洋参滴丸;制备工艺;响应面优化法

中图分类号 R286;TQ460.1

文献标识码 B

文章编号 1004-0781(2016)11-1249-05

DOI 10.3870/j.issn.1004-0781.2016.11.022

## Preparation Technology of American Ginseng Dropping Pills

YAN Jiyong<sup>1</sup>, LI Aiyun<sup>2</sup>, FENG Kunmiao<sup>1</sup>, ZHANG Qiang<sup>1</sup>, CUI Yaotian<sup>1</sup>, ZHANG Panpan<sup>1</sup>, HAN Chunchao<sup>1</sup>

(1. College of Pharmacy, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China; 2. Department of Pharmacy, the Second Affiliated Hospital, Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250002, China)

**ABSTRACT Objective** To optimize the preparation technology of American ginseng dropping pills. **Methods** Based on preliminary experiments, the ratio of drugs/matrix, temperature of dripping, and condensing as inspective factors. Chosen dropping pills forming as optimizing index, optimized the preparation technology of American ginseng dropping pills by response surface methodology. **Results** The optimized preparation condition was as follows; matrix PEG4000 to PEG6000 at 1:1, drug to matrix at 1:6, condensing agents used as liquid paraffin, dripping temperature at 90℃, and condensing temperature at 2℃, respectively. **Conclusion** The American ginseng dropping pills made by this method have better properties of hardness, roundness, and forming rate, and complies with the quality requirements. The process can be used for the preparation of American ginseng dropping pills.

**KEY WORDS** American ginseng dropping pills; Preparation technology; Response surface methodology

西洋参(*Panax quinquefolius*)是五加科人参属多年生草本植物,别名花旗参、洋参、西洋人参、American ginseng,原产于加拿大魁北克与美国威斯康辛州,中国北

京怀柔与长白山等地也有种植。西洋参味苦,性凉,入心、肺、肾经,功能以补益为主,可滋阴降火、益气生津<sup>[1]</sup>。近代研究表明<sup>[2]</sup>,西洋参含有人参皂苷 Rg1、Re 等 17 种