

沉香 GC-MS 指纹图谱分析

杨锦玲， 梅文莉， 董文化， 李 薇， 戴好富*
(中国热带农业科学院热带生物技术研究所，海南省沉香工程技术研究中心，海南 海口 571101)

摘要：目的 建立沉香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 的 GC-MS 指纹图谱，并进行分析。方法 分析采用 HP-5MS 色谱柱；载气 He；进样量 1.0 μ L；离子源温度 230 $^{\circ}$ C；四极杆温度 150 $^{\circ}$ C；质量扫描范围 m/z 29 ~ 500。结果 10 批样品中检测到 90 个色谱峰，鉴定出 75 种成分，其中共有成分 11 种。GC-MS 指纹图谱可分成倍半萜类区间和色酮类区间，相似度 0.48 ~ 0.92。 R^2 为 0.67 时，样品可分为 2 类； R^2 为 0.82 时，样品可分为 3 类。利用建立的指纹图谱对 2 批整树结香法所产的沉香和 2 批未知样品进行分析。发现 2 批整树结香法所产沉香中化合物的类型更接近于黄熟香，色酮类成分含有量明显高于倍半萜类成分。2 批未知样品分别加入了邻苯二甲酸二（2-乙基己）酯和沉香提取物。**结论** GC-MS 指纹图谱能快速检测沉香中挥发性成分，并可用于真伪鉴别。

关键词：沉香；GC-MS；指纹图谱

中图分类号：R284.1 文献标志码：A 文章编号：1001-1528(2016)08-1765-06

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2016.08.022

Analysis of *Aquilaria sinensis* GC-MS fingerprints

YANG Jin-ling, MEI Wen-li, DONG Wen-hua, LI Wei, DAI Hao-fu*
(Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences; Hainan Provincial Engineering Research Center of Agarwood, Haikou 571101, China)

ABSTRACT: **AIM** To establish the GC-MS fingerprints of *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg and to make analysis. **METHODS** The analysis was performed on HP-5MS column, carrier gas was He, injection volume was 1 μ L, ion source temperature was maintained at 230 $^{\circ}$ C, quadrupole temperature was maintained at 150 $^{\circ}$ C, and mass scan range was m/z 29 – 500. **RESULTS** Ninety chromatographic peaks were detected in ten batches of samples, and seventy-five constituents were identified, eleven of which were common constituents. The GC-MS fingerprints can be divided into sesquiterpene area and chromone area, whose similarities were 0.48 – 0.92. When R^2 was 0.67, the samples could be divide into two types. When R^2 was 0.82, the samples could be divide into three types. Two artificial agarwood which produced by whole-tree agarwood-inducing technology and two unknow samples were analyzed by the fingerprint. It found that the types of constituents in two batches of *A. sinensis* produced by whole-tree agarwood-inducing technique were more similar to those in Huangshuxiang, and the contents of chromones were much higher than those of sesquiterpenes. Two batches of samples were added with dioctyl phthalate and *A. Sinensis* extract, respectively. **CONCLUSION** GC-MS fingerprints can rapidly detect the volatile constituents in *A. sinensis*, which can be also used for the identification.

KEY WORDS: *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg; GC-MS; fingerprints

收稿日期：2015-09-23

基金项目：公益性行业（农业）科研专项（201303117）；海南省重大科技项目（ZDZX2013013）；中国热带农业科学院热带生物技术研究所基本科研业务费专项（ITBB2015ZY03）；海南省工程技术研究中心建设专项（gczx2015005）

作者简介：杨锦玲（1990—），女，硕士，研究方向天然产物化学。E-mail: jinlyang@126.com

* 通信作者：戴好富（1974—），男，博士，研究员，博士生导师，研究方向为天然产物化学。Tel:（0898）66961869, E-mail: daihaofu@itbb.org.cn

国产沉香为瑞香科植物白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含有树脂的木材^[1], 主产于海南、广东等地^[2], 在野生森林中只有 7% ~ 10% 的白木香可以产生沉香, 而且形成过程缓慢。随着野生白木香遭受人为破坏与掠夺式砍伐, 再加上自然灾害等因素, 该类种群几乎消耗殆尽, 市场上出现沉香供不应求的现象^[3], 再加上沉香质量标准不完善, 导致假冒伪劣、以次充好的现象屡见不鲜, 而人工栽培是解决沉香资源危机的唯一方法。20 世纪末, 海南、广东等地开始大力种植白木香, 结香技术也随之发展起来^[4], 其中整树结香法是采用输液的方式, 将独特配方的结香剂输入健康白木香树体, 从而诱导其结香, 属于化学结香方法^[4], 其为研究组自主发明, 已获得国家发明专利授权^[5]。

沉香中主要成分是倍半萜类、2- (2-苯乙基) 色酮类和芳香族类^[3]。迄今为止, 利用 GC-MS 法分析沉香的报道很多^[6-10], 但目前尚未有其指纹图谱研究。本研究对 10 批沉香进行分析, 建立 GC-MS 指纹图谱, 并对两批整树结香法沉香和两批未知样品进行分析, 比较两者异同, 为沉香质量标准的建立提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 仪器与试剂 HP6890/5975C GC/MS 联用仪、HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)、弹性石英毛细管柱 (美国安捷伦公司); BP221S 电子天平 (万分之一, 赛多利斯天平北京有限公司); 5510E-DTH 超声波清洗仪 (美国 Branson 公司)。所用试剂均为分析纯。

样品 (G1 ~ G10) 均为课题组分离鉴定得到^[11], 含有量均大于 98%, 分别为 4-羟基白木香醇 (G1)、奇楠愈创木酮 (G2)、7 α -H-9(10)-烯-11, 12-环氧-8-氧艾里莫芬烷 (G3)、ent-4 (15)-eudesmen-11-ol-1-one (G4)、(4 α β , 7 β , 8 α β) -3, 4, 4 α , 5, 6, 7, 8, 8 α -octahydro-7-[1-(hydroxymethyl) ethenyl] -4 α -methylnaphthalene-1-carboxaldehyde (G5)、(1 β , 4 α β , 7 β , 8 α β) -octahydro-7-[1-(hydroxymethyl) ethenyl] -1, 8 α -dimethylnaphthalen-4 α (2H) -ol (G6)、(-)-9-hydroxy-selina-3, 11-dien-14-al (G7)、12, 15-dioxa- α -selinen (G8)、(+) -9-hydroxy-selina-4, 11-dien-14-al (G9)、11-hydroxy -valenc-1 (10) -en-2-one (G10)。

1.1.2 样品 10 批药材均为野生品种, 由中国热带农业科学院热带生物技术研究所在戴好富研究员于 2013 年收集, 并经本人鉴定其源植物为白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg, 凭证标本存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究。两批整树结香沉香 (ZS1 和 ZS2) 所采用的方法为本课题组自主研发, 已获国家发明专利 (ZL201310150138.5), 前者采自海南三亚白木香种植基地, 为 15 年树龄的白木香输入结香剂结香两年; 后者采自广州阳江白木香种植基地, 为 10 年树龄白木香输入结香剂结香两年; 待鉴定样品 FK1 来自台湾, FK2 来自海南, 选取海南产白木香作为对照品。样品详细信息见表 1。

1.2 方法

1.2.1 样品溶液的制备 沉香样品切碎后, 分别精密称取样品, 乙醚超声提取 3 次, 每次 15 min, 静置 5 min, 过滤, 得到乙醚提取液, 合并提取液, 挥干, 得到沉香油状乙醚提取物。精密称取适量, 溶于氯仿中, 配制成 0.1 mg/mL 溶液, 即得。

1.2.2 标准品溶液的制备 称取标准品适量, 溶解于氯仿溶液中, 即得。

1.2.3 GC-MS 分析条件

1.2.3.1 GC 条件 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 弹性石英毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 升温程序为柱温 50 ℃, 以 5 ℃/min 速率升温 310 ℃, 保持 10 min; 汽化室温度 250 ℃; 载气为高纯 He (99.999%); 柱前压 43 kPa; 载气 (He) 体积流量 1.0 mL/min; 进样量 1.0 μL, 不分流; 溶剂延迟时间 4.0 min。

1.2.3.2 MS 条件 电子轰击 (EI) 离子源, 能量 70 eV; 离子源温度 230 ℃; 四极杆温度 150 ℃; 接口温度 280 ℃; 质量扫描范围 m/z 29 ~ 500。

1.3 方法学考察

1.3.1 精密度 取同一样品 (S4) 溶液, 重复进样 5 次, 测得峰面积 RSD 值均小于 1%, 表明仪器精密度良好。

1.3.2 稳定性 取同一样品 (S4) 溶液, 乙醚提取后于 0、2、5、10、20、36 h 进样, 测得峰面积 RSD 值均小于 1%, 表明溶液在 36 h 内稳定性良好。

1.3.3 重复性 称取同一沉香样品 (S4) 5 份, 乙醚提取法制备样品溶液后进样分析, 测得峰面积 RSD 值均小于 1%, 相对含有量 RSD 值均小于 3%, 表明该方法重复性良好。

表 1 样品信息
Tab. 1 Information of samples

编号	品种	样品描述	质量/g	来源	采集时间
S1	板头	不规则条状,长约 13 ~ 17 cm,宽约 4 ~ 8 cm,厚约 0. 8 ~ 1. 8 cm,表面黄白色,散布褐色油脂,较硬,气微香	95. 95	海南	2013. 09
S2	皮油	树皮状薄片藕连在一起,长约 16 ~ 18 cm,宽约 13 ~ 15 cm,厚约 0. 3 cm,表面灰黄色,散布棕褐色油脂,较疏松,气香	42. 48	海南	2013. 04
S3	黄熟香	不规则条状,长约 50 cm,宽约 5 cm,厚约 4. 5 cm,表面黄白色,密布褐色油脂,有刀痕,较硬,气香	86. 73	广西	2013. 09
S4	吊口	不规则吊刺状,高约 8 ~ 11 cm,长约 13 ~ 16 cm,最宽约 10 cm,,表面灰白色,密布棕褐色油脂,较坚硬,气香	42. 90	海南	2013. 04
S5	顶盖	椭圆状薄片,长约 25 ~ 27 cm,宽约 17 ~ 19 cm,厚约 0. 5 cm,表面黄棕色,黑褐色油脂,较硬,干而脆,气微香	42. 19	海南	2013. 04
S6	黄熟香	不规则山峰状,长约 13 cm,宽约 9 cm,高约 6. 0 cm,表面黄棕色,散布褐色油脂,较硬,干而脆,气微香	43. 11	广东	2013. 04
S7	虫漏	不规则薄片,长约 10 ~ 15 cm,宽约 7 ~ 13 cm,厚约 0. 3 ~ 0. 8 cm,表面灰黄色,密布褐色油脂,较硬,干而脆,气香	59. 05	云南	2013. 03
S8	顶盖	不规则条状,长约 8 ~ 12 cm,宽约 3 ~ 6 cm,高约 0. 8 ~ 5 cm,表面黄褐色,密布黑褐色油脂,较坚硬,气香	37. 96	海南	2013. 04
S9	黄熟香	不规则山峰状,长约 12 cm,宽约 10 cm,高约 7 cm,表面黄白色,凹凸不平,散布黄褐色油脂,质硬,气微香	45. 02	海南	2013. 04
S10	虫漏	不规则树枝状,长约 23 cm,表面黄白色,散布黑色油脂,有虫洞,偏硬,气香	43. 15	海南	2013. 09
ZS1	白木香(15 年,整树结香)	整个树干结香,长约 3 m,表面棕黄色,部分区域黑褐色,油脂丰富,干而脆,气香	24. 00	海南	2013. 09
ZS2	白木香(10 年,整树结香)	树枝状,长约 30 cm,表面黑褐色,油脂丰富,干而脆,气香	70. 00	广东	2013. 09
FK1	未知	不规则方形状,表面黑褐色,油脂分布均匀,偏硬,质重	10. 00	台湾	2013. 12
FK2	未知	螺旋状,表面黄绿色,油脂均匀丰富,但看不到油线,偏硬,质重,香味熏人	8. 00	海南	2014. 03
—	白木香(对照品)	不规则片状,黄白色,质硬	18. 35	海南	2014. 06

2 结果与分析

2.1 GC-MS 定性分析结果 取 10 批样品乙醚提取物,按上述方法制备并检测,得到总离子流图,经质谱数据系统及 Nist2005、Wiley275 标准质谱图,借鉴前期鉴定方法^[2,10,12-14],并结合质谱图与

文献数据,进行定性分析。结果,共检测到 90 个色谱峰,峰面积归一化法测定了其相对含有量,并统计色酮类、倍半萜类、芳香类、甾体类、烷烃及其衍生物类成分以及未鉴定成分的相对含有量,具体见表 2。

表 2 GC-MS 分析结果
Tab. 2 Results of GC-MS analysis

样品	Ⅰ类			Ⅱ类		Ⅲ类					整树结香		未知	
	S3	S6	S9	S4	S10	S1	S2	S5	S7	S8	ZS1	ZS2	FK1	FK2
总含有量/%	82. 08	79. 85	79. 72	77. 51	83. 22	78. 40	77. 91	66. 48	76. 47	71. 41	85. 56	87. 56	88. 93	86. 96
(种类/种)	(37)	(39)	(43)	(34)	(38)	(33)	(26)	(27)	(32)	(31)	(34)	(23)	(27)	(32)
色酮类/%	54. 06	60. 42	41. 08	12. 72	9. 90	32. 05	30. 87	36. 07	27. 80	21. 37	71. 61	66. 14	0. 90	5. 14
(种类/种)	(12)	(16)	(13)	(7)	(7)	(9)	(10)	(9)	(7)	(9)	(10)	(7)	(2)	(1)
倍半萜类/%	14. 70	10. 58	23. 71	55. 71	59. 19	33. 23	42. 71	18. 78	30. 88	31. 36	14. 37	17. 34	4. 08	5. 69
(种类/种)	(10)	(9)	(14)	(16)	(19)	(13)	(10)	(8)	(13)	(10)	(17)	(11)	(7)	(5)
烷烃及其衍生物类/%	3. 00	0. 99	4. 17	0. 49	0. 08	0. 29	0	2. 22	2. 73	6. 83	0. 64	0. 83	14. 84	19. 88
(种类/种)	(2)	(1)	(2)	(3)	(1)	(1)	(0)	(3)	(2)	(4)	(1)	(1)	(14)	(10)
甾体类/%	0. 48	2. 20	0. 84	2. 80	1. 96	3. 33	2. 58	8. 48	9. 64	6. 55	0	0	0	0
(种类/种)	(4)	(3)	(4)	(5)	(4)	(4)	(4)	(6)	(6)	(4)	(0)	(0)	(0)	(0)
芳香类/%	1. 03	2. 39	4. 35	3. 27	3. 30	1. 81	1. 75	0. 93	0. 56	1. 57	1. 34	1. 13	0. 21	0. 52
(种类/种)	(6)	(8)	(6)	(2)	(2)	(2)	(2)	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(1)	(2)
未知/%	8. 81	3. 27	5. 57	2. 52	8. 79	7. 69	0	0	4. 86	3. 73	2. 03	0	0	0
(种类/种)	(3)	(2)	(4)	(1)	(5)	(4)	(0)	(0)	(2)	(1)	(3)	(0)	(0)	(0)

由表可知，总相对含有量在 66.48% ~ 83.22% 之间，其中色酮类在 9.90% ~ 60.42% 之间，倍半萜类在 10.58% ~ 59.19% 之间，两者占 52.73% ~ 73.58%，是沉香中最主要的成分，但差异较大，尤其是 S6、S3 和 S9 3 个样品中色酮类成分的总相对含有量明显高于倍半萜类成分，而样品 S10 和 S4 恰好相反。

2.2 GC-MS 指纹图谱的建立与分析 将 10 批样品的 GC-MS 总离子流图转换成文本格式，导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统 2004A 版”软件中，设定 S1 为参照图谱，选取“时间窗宽度”为 0.1 min，经多点校正，自动匹配，建立了 GC-MS 指纹图谱，见图 1。其中，R 为软件生成的对

照指纹图谱，C1 ~ C11 为 11 个共有峰，其相对含有量见表 3。

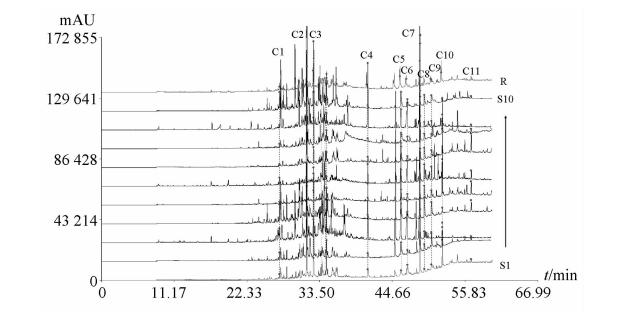


图 1 GC-MS 指纹图谱
Fig. 1 GC-MS fingerprints

表 3 共有成分相对含有量 (%)

Tab. 3 Relative contents of common constituents (%)														
共有成分	S3	S6	S9	S4	S10	S1	S2	S5	S7	S8	ZS1	ZS2	FK1	FK2
白木香醛 (C1)	1. 40	4. 07	0. 83	27. 20	22. 55	15. 88	22. 63	10. 28	16. 50	19. 20	4. 95	3. 35	0. 67	0. 30
ent-4 (15)-eudesmen-11-ol-1-one (C2)	2. 43	1. 22	4. 18	6. 06	7. 44	4. 82	6. 48	3. 06	3. 77	4. 74	0. 59	0. 38	—	—
11-hydroxy-valene-1 (10)-en-2-one (C3)	0. 51	0. 89	0. 36	2. 50	2. 18	3. 16	2. 40	2. 04	2. 20	1. 73	—	0. 58	—	—
2-(2-苯乙基)色酮 (C4)	3. 95	1. 90	8. 64	0. 15	0. 39	2. 74	0. 49	0. 72	0. 78	0. 05	6. 74	4. 42	—	1. 68
5,8-二羟基-2-(2-苯乙基)色酮 (C5)	5. 73	6. 57	2. 51	2. 82	2. 86	2. 00	4. 17	4. 13	5. 20	3. 44	—	—	—	—
6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮 (C6)	4. 99	5. 13	5. 95	1. 45	1. 45	4. 30	1. 52	2. 62	2. 37	0. 85	7. 34	3. 77	—	—
6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮 (C7)	23. 09	19. 92	14. 52	1. 50	1. 40	12. 32	9. 70	10. 88	8. 03	7. 17	29. 00	31. 23	—	5. 14
5,8-二羟基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮 (C8)	0. 36	1. 49	0. 55	3. 30	1. 66	1. 03	2. 14	4. 34	4. 04	0. 75	—	—	—	—
6-羟基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮 (C9)	0. 35	1. 82	0. 70	2. 65	1. 44	2. 37	0. 13	2. 47	2. 42	0. 23	—	—	—	—
6,7-二甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮 (C10)	0. 73	6. 03	1. 08	0. 85	0. 70	5. 39	4. 22	7. 33	4. 96	5. 99	2. 37	9. 95	—	—
豆甾-4-烯-3-酮 (C11)	0. 13	1. 09	0. 29	1. 13	0. 21	0. 63	0. 60	2. 86	3. 36	0. 59	—	—	—	—

注：- 表示未检测出

结合 GC-MS 定性分析可知，指纹图谱按照保留时间可以分为两个区段。其中，Ⅰ区保留时间在 10.0 ~ 40.0 min 范围内，而Ⅱ区在 40.0 ~ 60.0 min 范围内。

在Ⅰ区中，保留时间在 10.0 ~ 25.0 min 之间大多为芳香族成分，而 25.0 ~ 40.0 min 之间大多为倍半萜类成分，色谱峰较多，峰间距较小。在Ⅱ区中，主要是色酮类成分，40.0 ~ 55.0 min 之间均有分布，而且 41.0 ~ 43.5 min 之间有少量烷烃类成分，53.8 ~ 60.0 min 之间大多为甾体类成分，各峰分离度理想。其中，8 个共有成分 (C4 ~ C11) 所占比例较大，除 C11 为甾体类成分外，其余均

为色酮类成分。

2.3 GC-MS 相似度分析 采用国家药典委员会“中药色谱指纹图谱相似度评价系统 2004A 版”系统评价软件，以特征指纹图谱共有模式为对照计算相似度，结果见表 4。

表 4 相似度分析结果
Tab. 4 Analysis results of similarties

编号	S3	S9	S6	S10	S4	S5	S8	S1	S2	S7
相似度	0.48	0.50	0.63	0.81	0.84	0.87	0.88	0.91	0.92	0.92

由表可知，相似度在 0.48 ~ 0.92 之间，从高到低依次为 S2、S7、S1、S8、S5、S4、S10、S6、S9、S3，相似度在 0.80 以上的沉香药材占 70%，

表明S1、S2、S4、S5、S7、S8、S10这7批药材中挥发性成分的相似度较高,但仍然存在一定差异,而S3、S6和S9这3批药材相似度很低。另外,3个样品保留时间在10~25 min左右的峰比其他样品多,而在25~40 min色谱峰的峰面积较小。

2.4 GC-MS 聚类分析 以11个共有峰的相对含量为变量,采用SAS 9.1.3数据处理软件进行聚类分析,聚类方法为类平均法,欧式距离作为样品测度,结果见图2。由图可知, R^2 为0.67时,10批样品可以分为两类,S1、S2、S8、S7、S5、S4和S10聚为一类,S3、S6和S9聚为一类; R^2 为0.82时,可以分为3类,S1、S2、S8、S7和S5聚为一类,S4和S10聚为一类,S3、S6和S9聚为一类。

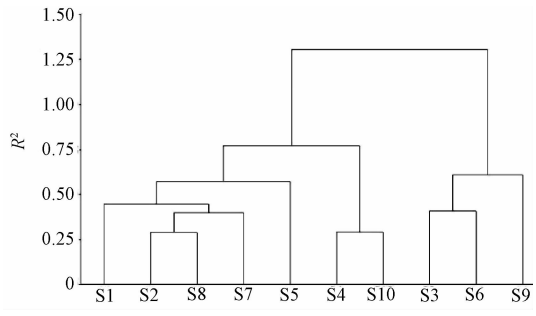


图2 聚类分析树状图

Fig. 2 Dendrogram of cluster analysis

2.5 白木香和样品 GC-MS 分析 取白木香和4批样品乙醚提取物,进行制备和检测,得到总离子流图,见图3。白木香中检测到28种成分,总相对含量79.12%;ZS1中检测到34种成分,总相对含量85.56%;ZS2中检测到23种成分,总相对含量87.56%;FK1中检测到27种成分,总相对含量88.93%;待鉴定样品FK2中检测到32种成分,总相对含量86.96%。

沉香样品中以色酮类和倍半萜类成分为主,而白木香中以甾体类化合物为主,还有少量烷烃类、芳香族类化合物等,但未检测出色酮类和倍半萜类成分。ZS1和ZS2中的主要成分是色酮类,其相对含量分别为71.61%和66.14%,倍半萜类分别为14.37%和17.34%,与黄熟香较为接近。FK1中鉴定成分的总相对含量为90.08%,以邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯最高,为68.60%,常用作增塑剂,同时也检测到了苜蓿基丙酮(0.03%)、 α -沉香呋喃(0.13%)、白木香醛(0.67%)、2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮(0.48%)和6,

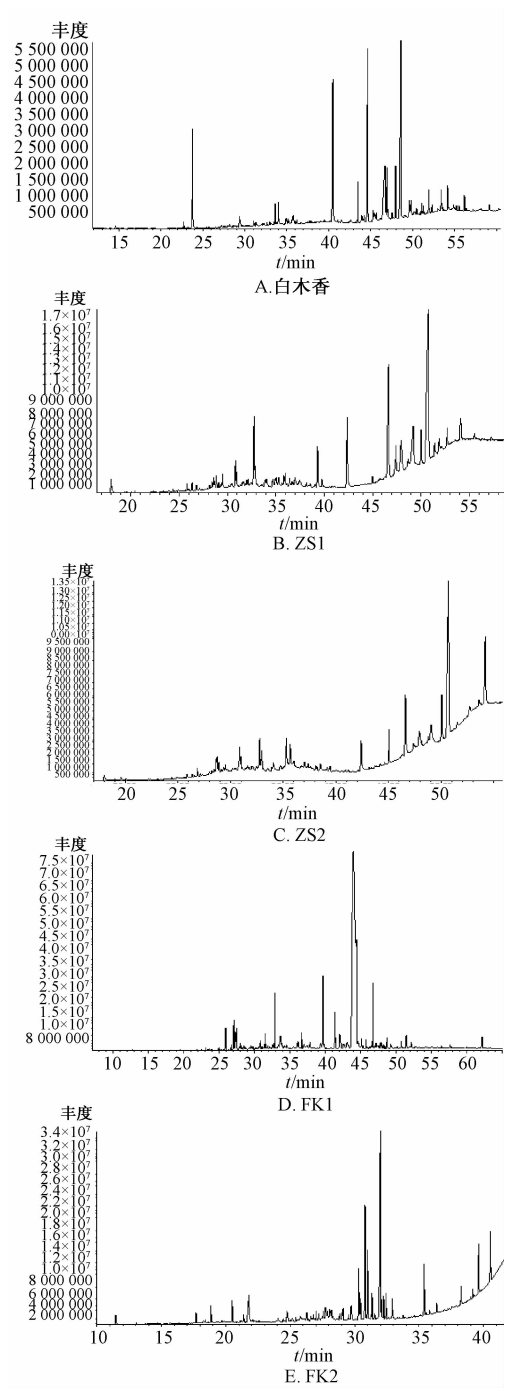


图3 GC-MS 总离子流图

Fig. 3 GC-MS total ion current chromatograms

8-二羟基-2-(2-苯乙基)色酮(0.42%)5个特征性成分,总相对含量为1.73%,其他成分相对含量均较低,大多为烷烃类、烷酸类以及甾体类成分。FK2中鉴定成分的总相对含量为88.69%,其中较高者为2H-1-苯并吡喃-2-酮-6,7-二甲氧基(23.81%)和9-cis-视黄醛(10.63%),也检测到特征性成分苜蓿基丙酮(0.13%)、白木香醛(0.30%)、2-(2-苯乙基)色酮(1.68%)和

6, 7-二甲氧基-2- (2-苯乙基) 色酮 (5. 14%), 但总相对含有量仅为 7. 25%。

3 结论与讨论

本研究通过 GC-MS 法分析了沉香中的挥发性成分, 共检测到 90 个色谱峰, 并鉴定出其中 75 种成分, 其中共有成分 11 种。分析结果表明, 10 批样品中化学成分种类相差不大, 主要是倍半萜类和色酮类成分, 但其数目和相对含有量有较大差异, 特别是 S6、S3 和 S9 3 个黄熟香样品 (Ⅰ类) 中色酮类成分的总相对含有量明显高于倍半萜类成分, 而样品 S10 和 S4 (Ⅱ类) 恰好相反, 而其他样品 (Ⅲ类) 相当, 表明根据化合物的类型和相对含有量, 可以将沉香分为 3 类。11 种共有成分中, 有 7 种为色酮类成分, 其中 6, 7-二甲氧基-2- (2-苯乙基) 色酮在各Ⅰ类样品中相对含有量最高; 倍半萜类成分有 3 种, 其中白木香醛在Ⅱ和Ⅲ类样品中 (除 S5) 相对含有量最高, 而 S5 中两者相当, 说明其均为野生沉香中标志性成分。

然后, 利用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统 2004A 版”软件分析 GC-MS 总离子流图, 建立了指纹图谱, 可将总离子流图分成两个区段, Ⅰ区为倍半萜类成分特征区, Ⅱ区为色酮类成分特征区。而且, 相似度分析和聚类分析结果与定性分析一致, 将 10 批样品分成 3 类。

实验发现, 两批整树结香法所产所产沉香中化合物的类型与野生沉香一致, 色酮类成分含有量明显高于倍半萜类成分, 与Ⅰ类野生的黄熟香更接近。黄熟香^[14]是沉香树经历数百年后本末皆枯朽, 揉之如泥, 中存一块, 色黄质轻者。另外, FK1 和 FK2 中均有少量倍半萜和色酮类特征性成分, 但相对含有量都很低, 推测前者可能是在树脂含有量较低的沉香中加入大量邻苯二甲酸二 (2-乙基己) 酯, 而后者是在非沉香植物中加入了少量沉香提取物。因此, 该方法可以通过定性分析来鉴别样品真伪, 但后期需要通过更多样品来作进一步验证。

综上所述, GC-MS 指纹图谱结合相似度分析

和聚类分析, 可以比较直观地从整体上反映野生沉香的特点, 同时该方法还可以快速有效地对样品进行真伪鉴别, 并初步判断作假手段, 可为沉香质量标准的建立提供了科学依据。

参考文献:

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010: 172-173.

[2] 梅文莉, 杨德兰, 左文健, 等. 奇楠沉香中 2- (2-苯乙基) 色酮的 GC-MS 分析鉴定[J]. 热带作物学报, 2013, 34(9): 1819-1824.

[3] Naef R. The volatile and semi-volatile constituents of agarwood, the infected heartwood of *Aquilaria* species: a review[J]. *Flavour Frag J*, 2011, 26(2): 73-87.

[4] 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): 2513-1520.

[5] 梅文莉, 戴好富, 王 辉, 等. 一种生产沉香的方法: 中国, ZL201310150138. 5[P]. 2013-04-26.

[6] 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.

[7] 林 峰, 戴好富, 王 辉, 等. 两批接菌法所产沉香挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(8): 1901-1902.

[8] 林 峰, 梅文莉, 吴 娇, 等. 人工结香法所产沉香挥发性成分 GC-MS 分析[J]. 中药材, 2010, 33(2): 222-225.

[9] 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): 551-554.

[10] 杨德兰, 梅文莉, 杨锦玲, 等. GC-MS 分析四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.

[11] Yang D L, Wang H, Guo Z K, *et al.* Fragrant agarofuran and eremophilane sesquiterpenes in agarwood ‘Qi-Nan’ from *Aquilaria sinensis*[J]. *Phytochem Lett*, 2014, 8(1): 121-125.

[12] Mei W L, Yang D L, Wang H, *et al.* Characterization and determination of 2- (2-phenylethyl) chromones in Agarwood by GC-MS[J]. *Molecules*, 2013, 18(10): 12324-12345.

[13] 杨锦玲, 梅文莉, 蔡彩虹, 等. 黄奇楠的生物活性和化学成分研究[J]. 中成药, 2015, 37(8): 1740-1747.

[14] 杨锦玲, 梅文莉, 董文化, 等. 三种越南产沉香 GC-MS 分析[J]. 热带作物学报, 2015, 36(8): 1498-1504.