

Analysis of Components in Agarwood Essential Oil by On-Line Solid Phase Extraction with Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Li Pi¹, Zhengxun Wang², Liang Tan¹, Yuancaan Xiao¹, Xiaofeng Chi¹, Qi Dong¹, Tao Chen¹, Yulin Li^{1*}

¹Key Laboratory of Tibetan Medicine Research, Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining Qinghai

²Xi'an Ruidan Electronic Technology Co., Ltd., Xi'an Shaanxi

Email: *liyulin@nwipb.cas.cn

Received: Jun. 14th, 2018; accepted: Jun. 28th, 2018; published: Jul. 5th, 2018

Abstract

For analysis of composition of perfumery product, two detection technologies, one-dimensional gas chromatography-mass spectrometry (1DGC-MS) and On-line SPE with comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry (GC-SPE-GC-MS) were applied. Conventional components in perfumery product were identified and classified. Results showed that 1DGC-MS can identify 45 compounds with high matched results with MF > 800 when matched with dedicated standard library. Among these compounds, they are constituted of 7 terpenes, 17 alcohols, 4 esters, 6 ketones, 4 aldehydes, 7 acids and other heterocyclic compounds. While by the help of automatic processing of software and manually deduct background, GC-SPE-GC-MS can identify 95 compounds with matched results MF > 800, and those compounds are classified 10 terpenes, 27 alcohols, 12 esters, 14 ketones, 6 aldehydes, 26 heterocyclic and alkane compounds. The investigation showed that the eight characteristic components, including 4-phenyl-2-butanone, agarospirol, agarofuran, nootkatone, guaial, eudesmol, hinesol and baimuxinal, could be used as the quality evaluation index of Agarwoods essential oil.

Keywords

Agarwood Essential Oil, Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography, Volatile Components, Online Solid Phase Extraction (Online SPE), Sesquiterpenes Compounds

*通讯作者。

基于全二维气相色谱在线SPE技术分析沉香精油挥发性香气成分

皮立¹, 王正邈², 谭亮¹, 肖远灿¹, 迟晓峰¹, 董琦¹, 陈涛¹, 李玉林^{1*}

¹中国科学院西北高原生物研究所, 中国科学院藏药研究重点实验室, 青海 西宁

²西安睿德安电子科技有限公司, 陕西 西安

Email: liyulin@nwipb.cas.cn

收稿日期: 2018年6月14日; 录用日期: 2018年6月28日; 发布日期: 2018年7月5日

摘要

采用一维气相色谱-质谱法(1DGC-MS)和全二维气质联用在线SPE装置(GC-SPE-GC-MS)分析了沉香精油的组成情况, 对部分常见物质进行了定性分析。结果表明, 对于同一沉香精油样品, 1DGC-MS只鉴定出样品中匹配度大于800的共45种化合物, 分别为萜烯类7种、醇类17种、酯类4种、酮类6种、醛类4种、酸和其他杂环烃类7种; GC-SPE-GC-MS装置结合标准谱图辅助定性和手动扣除, 定性出匹配度大于800的共95种化合物, 分别为萜烯类10种、醇类27种、酯类12种、醛类6种、酮类14种、其他杂环和饱和长链长链烃类等26种。研究表明以苜蓿丙酮、香柏酮、愈创木醇、沉香呋喃、桉叶醇、沉香螺旋醇、苍术醇、白木香醛8种特性组分可以作为沉香精油的质量评价指标。

关键词

沉香精油, 全二维气相色谱, 挥发性成分, 在线固相萃取, 倍半萜化合物

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

沉香不仅药用保健价值高, 也是广受欢迎的传统名贵香料, 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[1]。沉香是瑞香科植物白木香[*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg]含树脂的木材, 为《中国药典》收载的品种; 味辛、苦、温, 归脾、胃、肾经, 具有降气、温中、暖肾助阳的功能; 主治胸腹胀闷疼痛、胃寒呕吐呃逆、肾虚气逆喘急等症[2]。白木香是中国沉香的惟一植物资源, 主要分布于广东、海南、云南、福建等省, 均称国产沉香, 其主要芳香成分为倍半萜及其含氧衍生物、芳香族化合物、脂肪酸及其脂类和色原酮类[3]。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、苜蓿丙酮等指标性成分的含量测定等[4] [5]。香气是沉香感官分析的重点, 也是传统经验鉴别法主要依据。

(GC × GC)是 20 世纪 90 年代发展起来的一种新的分析方法[6] [7], 它克服了传统一维色谱峰容量低的局限性, 通过一维色谱柱(1DGC)、二维色谱柱(2DGC)连续分离, 达到了 GC × GC 分离能力, 其具有

高峰容量、高分辨率、高灵敏度、族分离和分析速度快等特点,与传统的一维色谱相比,在复杂组分的试样分析方面具有独特的优势,使之成为当前复杂混合物的最强分离分析技术之一[8]。目前,该分析方法已经在天然药物、兴奋剂、石油、烟草、白酒、烟用香精、中药挥发油和环境等领域用于分析复杂样品分析[9]-[18]。

在线固相萃取(SPE)技术首先出现在液相色谱中,近年来发展很快,尤其在分离和分析复杂样品中崭露头角,和联用技术结合使其使用将更加广泛,是一种前景广阔的应用技术。它有以下优点:1) 简化了实验室工作流程,减少了手工操作,提高了工作效率;2) 最大限度地减少了操作人员误差,提高了结果的置信度;3) 加快了样品周转,提高了实验室效能;4) 节约人力和物力,为实验室节约资源。在气相色谱中的应用,仅见文献报道。本研究采用运用自行开发的基于全二维气相色谱技术的在线 SPE 装置分析沉香精油中的挥发性成分,揭示沉香香气的物质基础,以期对沉香精油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理论支持。

为其资源的研究与开发利用提供了科学的理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 材料与试剂

沉香精油,品牌市售,样品精密称取约 20 mg 于 2 mL 量瓶中,用正己烷溶解并定容。正己烷,农残级,美国 Fisher Scientific 公司。

2.2. 仪器与设备

Agilent7890A/5975C GC-MS 型气相色谱-质谱联用仪,(美国 Agilent 公司产品);全二维气相色谱技术在线 SPE 装置为自行研制;调制时间 6 s(冷气持续冷喷,热喷气时间 1 s);一维气相色谱使用 DB-5 MS 色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),全二维气相色谱中采用 DB-1ms 一维色谱柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)和 DB-WAX 二维色谱柱(2 m × 0.1 mm × 0.1 μm),美国 Agilent 公司,载气氦气,纯度为 99.9999%。

全二维气相色谱技术的在线 SPE 装置如图 1 所示[19],由柱温箱 1、柱温箱 2、冷阱控温箱和检测器组成。

2.3. 实验方法

色谱条件:一维柱 DB-1ms, 0.25 mm × 0.5 μm × 30 m;二维柱 DB-WAX, 0.10 mm × 0.10 μm × 2.0 m;一维流量 1 mL/min;二维流量 2 mL/min;调制周期 6 s;分流比 100:1;进样量 0.5 μL。1 维 GC 柱温箱的升温程序为初始温度 35℃,保持 5 min,以 5℃·min⁻¹ 升温速率升至 150℃;以 2℃·min⁻¹ 升至 200℃;再以 10℃/min 升至 280℃(保持 9 min)。GC × GC 的柱温箱升温程序为初始温度 60℃,保持 5 min,以 5℃·min⁻¹ 升温速率升至 100℃,以 2℃·min⁻¹ 升温速率升至 250℃保持 10 min。离子源温度:230℃;传输线温度:280℃;进样口温度:280℃;扫描离子范围:m/Z 35-600。溶剂延迟 300 s。

调制周期为 6.0 s,热持续时间为 1 s,热喷嘴温度为 300℃,冷喷嘴氮气流速为 6 L/min;NIST08 质谱数据库鉴定各色谱峰的化学成分,面积归一化法测定各成分的相对含量。

3. 结果与讨论

3.1. 色谱柱和程序升温条件的选择

色谱柱的选择上,待测物在非极性的一维柱上按沸点规律分离,经在线 SPE 聚焦后以脉冲方式进入极性的二维柱按物质极性分离。本实验中沉香精油的组成成分具有差异但都不强,在比较了 DB-1MS,

带有固相萃取的二维色谱原理框图

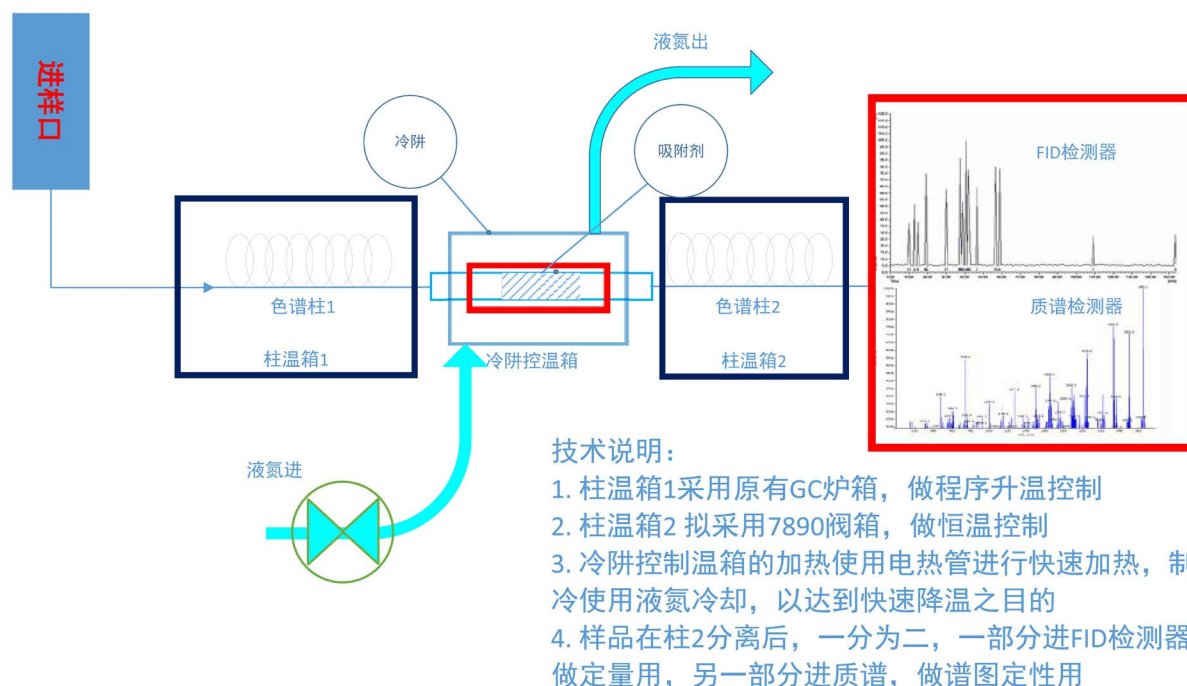


Figure 1. Schematic diagram of the apparatus for online solid-phase extraction of GC of comprehensive two-dimensional
图 1. 全二维气相色谱在线固相萃取装置图

DB-5MS, DB-17, DB-WAX 四根柱子的四种柱组合后，选择 DB-1MS 和 DB-WAX 的柱系统。

选择合适的柱温是实现沉香精油各种化学成分良好分离的关键。由于多数倍半萜类化合物在 100°C 之后分离，所以柱温达到 100°C 之后，再以较小的速率 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温。程序升温条件：初始温度 60°C ，保持 5 min，以 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升至 100°C ，以 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率升至 250°C 保持 10 min。结果显示，色谱峰得到了较好的分离，虽然时间更长了，但分离效果有了较大的改善。

3.2. 1DGC-MS 分离

采用 1DGC-MS 和全二维气质联用在线 SPE 装置分析同样一瓶沉香精油成分的目的在于评价自行开发的全二维气相色谱在线固相萃取装置的分离能力。使用非极性柱 DB-5 MS 分析该样品，分析时间 90 min。经与谱库匹配并手动去除柱流失峰后，共定性出 76 个化合物，其中匹配度均大于 800 的共 45 种化合物，分别为萜烯类 7 种、醇类 17 种、酯类 4 种、醚类 3 种、酮类 6 种、醛类 4 种、酸和其他环烃类 9 种，其总离子流图见图 2。

3.3. 全二维气质联用在线 SPE 装置分离

图 3 为 GC $\times$ GC-MS 分离沉香精油的总离子流图，谱库匹配并手动去除柱流失峰和杂质后，共定性出 268 种化合物，分析时间 110 min。在这些化合物中，鉴定出峰面积相对百分比 0.01% 以上的 95 种，匹配度大于 800 的有萜烯类 10 种、醇类 27 种、酯类 12 种、酮类 14 种、醛类 6 种、其他杂环和饱和长链烃类等 19 种，经过对沉香精油中部分常见组分进行定性后，这些组分的定性结果见表 1 和表 2 (见下文)。

Table 1. Analysis result of eaglewood essential oil by one-dimensional GC-MS
表 1. 一维气质联用分析沉香精油鉴定结果

编号	化合物	分子量	分子式	含量%
1	20.804 2-Butanone, 4-phenyl 苄基丙酮	148	C ₁₀ H ₁₂ O	0.723
2	26.424 α -Agarofuran 沉香呋喃	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.526
3	27.074 α -cedrene epoxide α -环氧柏木烯	220	C ₁₅ H ₂₄ O	3.532
4	27.382 β -caryophyllene β -石竹烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.290
5	27.561 β -Elemene β -榄香烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.434
6	27.783 Dihydro- β -agarofuran 二氢- β -沉香呋喃	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0.649
7	28.182 2-methyl-4,6-di-tert-butyl-phenol 4,6-二叔丁基-2-甲基-苯酚	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.767
8	28.860 α -costol α -木香醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.823
9	29.295 α -vetivone α -香根(草)酮	218	C ₁₅ H ₂₂ O	2.371
10	29.421 Valerianol 枯树醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0.221
11	29.545 β -Elemenone β -榄烯酮	218	C ₁₅ H ₂₂ O	0.561
12	29.755 Isoaromadendrene epoxide 环氧异香树烯	220	C ₁₅ H ₂₄ O	3.474
13	30.135 Longipineneepoxide 长叶蒎烯环氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.998
14	30.406 (2,6-Dimethyl-4-propoxyphenyl)propan-1-one (2,6-二甲基-4-丙氧基苯)丙烷-1-酮	204	C ₁₅ H ₂₄	0.588
15	31.003 (-)Globulol 兰桉醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.001
16	31.196 Epi- γ -Eudesmol 表- γ -桉叶醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	2.328
17	31.578 γ -Eudesmol 丁香油酚	222	C ₁₅ H ₂₆ O	3.155
18	31.725 Agarospirol 沉香螺萜醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.495
19	31.852 Hinesol 苍术醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.531
20	31.948 Jinkoh-eremol 沉香雅槛蓝醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0.741
21	32.112 Guaiol 愈创木醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	3.593
22	32.459 α -Eudesmol α -桉叶醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	8.063
23	32.630 Neointermedeol 十氢二甲基甲乙烯基萘酚	222	C ₁₅ H ₂₆ O	3.788
24	33.017 isovalencenol	220	C ₁₅ H ₂₄ O	2.452
25	33.280 α -copaen-11-ol α -古巴烯-11-醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O	5.493
26	33.455 Isooualencenyl formate 甲酸异蒎烯酯	248	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	0.764
27	33.809 α -Costal α -木香醛	218	C ₁₅ H ₂₂ O	2.219
28	33.916 5-cyclodecen-1-ol,4,10-bis(methylene)-7-(1-methylethyl)- 5-环癸烯-1-醇,4,10-二(亚甲基)-7-(1-甲基乙基)-	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.692

Continued

29	34.152	Sinenofuranol 沉香呋喃醇	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	7.713
30	35.136	Eremophila-, 9.11(13)-dien-15-al 艾里莫芬-9.11(13)-二烯-15-醛	220	C ₁₅ H ₂₄ O	1.269
31	35.611	Valerenol 缬草烯醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O	3.294
32	35.895	Nootkatone 香柏酮	218	C ₁₅ H ₂₂ O	2.930
33	36.477	7-isopropenyl-1,4a-dimethyl-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-2(3H)-naphthalenone 7-异丙烯基-1,4a-二甲基-4,4a,5,6,7,8-六氢-2(3H)-萘酮	218	C ₁₅ H ₂₂ O	4.222
34	36.883	γ -Gurjunenepoxide-(2) γ -古芸烯氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.510
35	37.206	Guaia-1(10),11-dien-15-al 愈创木-1(10),11-二烯-15-醛	218	C ₁₅ H ₂₂ O	1.486
36	37.702	Cis-Valerenyl acetate Cis-缬草基乙酸酯	262	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	1.203
37	38.083	Isobaimuxinol 异白木香醇	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	0.818
38	39.137	Baimuxinal 白木香醛	236	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	6.795
39	39.967	7-H-9(10-ene-11,12-epoxy-8-Oxoeremophilane 7-H-9(10)-烯-11,12-环氧-8-氧化艾里莫芬烷	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	0.468
40	46.660	β -cyclodihydrocostunolide β -环二氢木香烯内酯	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	0.989
41	48.478	β -cyclocostunolide β -环木香烯内酯	232	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	0.690
42	49.207	n-hexadecanoic acid 棕榈酸	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	9.138
43	52.912	(-)-Guaia-1(10),11-diene-15,2-olide (-)-愈创木-1(10),11-二烯-15,2-内酯	230	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	0.781
44	53.423	Baimuxifuranic acid 白木香呋喃酸	252	C ₁₅ H ₂₄ O ₃	1.912
45	58.462	Oleic acid 油酸	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1.915

Table 2. Analysis result of eaglewood essential oil by on-line SPE with two-dimensional GC-MS

表 2. 全二维气质联用在线 SPE 装置分析沉香精油鉴定结果

编号	化合物	分子量	分子式	含量%
1	Butanal, 3-methyl-3-甲基-丁醛	86	C ₅ H ₁₀ O	0.026
2	Cyclopentanol 环戊醇	86	C ₅ H ₁₀ O	0.023
3	Benzene,(2-methoxy-2-propenyl), (2-甲氧基-2-丙烯基)-苯	148	C ₁₀ H ₁₂ O	0.063
4	Benzaldehyde,4-(1-methylethyl)-4-(1-甲基乙基)苯甲醛	148	C ₁₀ H ₁₂ O	0.07
5	1-naphthalenamine,3,6,7,8-tetrahydro-1-3,6,7,8-四氢-萘胺	147	C ₁₀ H ₁₃ N	0.033
6	Butylated hydroxytoluene 丁基羟基甲苯	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.257
7	γ -selinene γ -芹子烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.277
8	2-butanone,4-phenyl-苯基丙酮	148	C ₁₀ H ₁₂ O	0.148
9	α -Agarofuran 沉香呋喃	220	C ₁₀ H ₂₄ O	1.845
10	β -cryophyllene β -石竹烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.171

Continued

11	β -Elemene β -榄香烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.169
12	β -agarofuran, dihydro-二氢- β -沉香呋喃	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0.267
13	Phenol, 4,6-di(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-4,6-二叔丁基-2-甲基-苯酚	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.318
14	α -copaen-11-ol α -胡椒烯-11-醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.102
15	2-isopropenyl-4 α ,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene 2-异丙基-4 α ,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘	204	C ₁₅ H ₂₄	0.258
16	Cedranoxide, 8,14-8,14-环氧柏木烷	220	C ₁₅ H ₂₄ O	2.018
17	β -Elemenone β -榄烯酮	218	C ₁₅ H ₂₂ O	0.228
18	Ledene 喇叭烯	204	C ₁₅ H ₂₄	0.281
19	Valerianol 枯树醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0.182
20	Longipinocarveol, trans 反式-长松香醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.101
21	β -vatiene β -朱桉	202	C ₁₅ H ₂₂	0.271
22	Kessane 日缬草素	204	C ₁₅ H ₂₄	0.096
23	Isoaromadendrene epoxide 环氧异香树烯	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.198
24	Longipineneepoxide 长叶蒎烯环氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.255
25	α -costal α -木香醛	218	C ₁₅ H ₂₂ O	1.106
26	Ledene, oxide 喇叭烯氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.184
27	Isovalenonyl formate 甲酸异戊烯酯	248	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	0.15
28	Valerenol 缬草烯醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.112
29	α -vetivone α -香草酮	218	C ₁₅ H ₂₂ O	1.267
30	Longiborneol 长叶龙脑	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0.25
31	(E)-valerenyl isovalerate 异戊酸缬草烯酯	304	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	0.227
32	Trans-valerenyl acetate 反式-缬草烯醇乙酯	262	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	0.173
33	Gemazone	218	C ₁₅ H ₂₂ O	0.263
34	Cedran-diol(8S,14) (8S,14)柏木二醇	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	0.575
35	Cembrene 西松烯	272	C ₂₀ H ₃₂	0.41
36	Ledene oxide 喇叭烯氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O	2.356
37	Epi- γ -Eudesmol 表- γ -桉叶油醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.069
38	Caryophyllene oxide 石竹烯氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O	2.554
39	2[(2s,4ar)-4a,8-dimethyl-1.2.3.4.4a.5.6.7-octahydronaphthalen-2-yl]propan-2-ol 2[(2s,4ar)-4a,8-二甲基-1.2.3.4.4a.5.6.7-八氢萘-2-基]丙-2 醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.028

Continued

40	γ -Eudesmol γ -桉叶醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.531
41	hinesol 苍术醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.395
42	Agarospinol 沉香螺萜醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	0.795
43	hinesol 苍术醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	1.968
44	Jinkoh-eremol 沉香雅桉蓝醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	2.575
45	2-hexen-1-one,1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-1-(2-羟基-5-甲基苯基)-2-己烯-1-酮	204	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	2.762
46	β -Eudesmol β -桉叶醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	2.263
47	Guaiol 愈创木醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	3.217
48	α -Eudesmol α -桉叶醇	222	C ₁₅ H ₂₆ O	7.158
49	α -copaen-11-ol α -古巴烯-11-醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O	4.428
50	neointemediol	222	C ₁₅ H ₂₆ O	2.6
51	α -Costal α -木香醛	218	C ₁₅ H ₂₂ O	1.487
52	(+)-isovalencenol (+)-异瓦伦醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O	1.373
53	5-hydroxy-3-methyl-1-indanone 5-羟基-3-甲基-1-吲哚酮	162	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	2.801
54	(Z)-isovalencenal (Z)-异瓦伦醛	218	C ₁₅ H ₂₂ O	1.629
55	6,7-dimethyl-1,2,3,5,8,8a-hexahydronaphthalene 6,7-二甲基-1,2,3,5,8,8a-六氢萘	162	C ₁₂ H ₁₈	2.316
56	6-(1-(hydroxymethyl)vinyl)4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-2-naphthalenal 6-(1-(羟基甲基)乙烯基)4,8a-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-2-萘醛	236	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	2.651
57	Methyl isocostate 异可可酸甲酯	248	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	2.068
58	Methyl hinokiate 海诺酸甲酯	248	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	0.94
59	Ylangenal 依兰醛	218	C ₁₅ H ₂₂ O	1.834
60	8-Amino-6,7-dimethoxy-4-methylquinoline 9-8-氨基-6,7-二甲氧基-4-甲基喹啉	218	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂	0.638
61	Aceticacid,3-Hydroxy-6-isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydronaphthal 乙酸,3-羟基-6-异丙烯基-4,8a-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢萘酚	278	C ₁₇ H ₂₆ O ₃	1.689
62	Sinenofuranol 沉香呋喃醇	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	2.056
63	Eremophila-, 9,11(13)-dien-15-al 艾里莫芬-9,11(13)-二烯-15-醛	220	C ₁₅ H ₂₄ O	2.124
64	Valerenol 缬草烯醇	220	C ₁₅ H ₂₄ O	2.454
65	Nootkatone 香柏酮	218	C ₁₅ H ₂₂ O	1.948
66	Isobaimuxinol 异白木香醇	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	2.068
67	Baimuxinal 白木香醛	236	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	2.25
68	γ -Gurjunepoxide-(2) γ -古芸烯氧化物	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.436

Continued

69	1,4-benzenediol,2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-2,6-二(1,1-二甲基乙基)-1,4-苯二醇	222	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	0.614
70	7-isopropenyl-1,4a-dimethyl-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-2(3H)-naphthalenone 7-异丙烯基-1,4a-二甲基-4,4a,5,6,7,8-六氢-2(3H)-萘酮	218	C ₁₅ H ₂₂ O	0.808
71	6-(1-(hydroxymethyl)vinyl)-4,8a-dimethyl- 6-(1-(羟甲基)乙烯基)-4,8a-二甲基-4a.5.6.7.8.8a-六氢-2(1H)-萘	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	0.797
72	Ethylestrenol 乙基雌烯醇	288	C ₂₀ H ₃₂ O	0.366
73	Nootkaton-11,12-epoxide 11,12-环氧香柏醇	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	0.458
74	Longifolenal 长叶醛	220	C ₁₅ H ₂₄ O	0.445
75	Guaia-1(10),11-dien-15-al 愈创木-1(10),11-二烯-15-醛	218	C ₁₅ H ₂₂ O	0.637
76	7-H-9(10)-ene-11, 12-epoxy-8-oxoeremophilane 7-H-9(10)-烯-11, 12-环氧-8-氧化艾里莫芬烷	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	0.236
77	3-hydroxy-6-isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-2-naphthalenyl acetate 3-羟基-6-异丙烯基-4,8a-二甲基-1,2,3,5,6,7,8,8a-八氢-2-萘基乙酸酯	278	C ₁₇ H ₂₆ O ₃	0.296
78	1, 2-benzenedicarboxylic acid, dibutylester 二丁基邻苯二甲酸酯	278	C ₁₇ H ₂₆ O ₃	0.193
79	Heptano[a]purin-2,6-dione,1,3-dimethyl- 1,3-二甲基-庚烷并[a]嘌呤-2,6-二酮	248	C ₁₂ H ₁₆ N ₄ O ₂	0.102
80	β -cyclodihydrocostunolide β -环二氢木香烯内酯	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	0.373
81	β -cyclocostunolide β -环木香烯内酯	232	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	0.138
82	6,6,9a-trimethyl-4,5,5a,6,7,,8,9,9a-octahydronaphtho[1,2-c]furan-1,4-dione 6,6,9a-三甲基-3,5,5a,6,7,,8,9,9a-八氢萘并[1,2-c]呋喃-1,4-二酮	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	0.287
83	4-[3,3-dimethyl-1-butynyl]4-hydroxy-3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one 4-[3,3-二甲基-1-丁炔基]4-羟基-3,5,5-三甲基-2-环己基-1-酮	234	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	0.212
84	Androstan-17-one,3-ethyl-3-hydroxy-(5 α)-3-乙基-3-羟基-(5 α)-雄甾-17-酮	318	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	0.401
85	Estran-3-one,17-hydroxy-[5 α .17 β] 17-羟基-[5 α .17 β]-雌甾-3-酮	276	C ₁₈ H ₂₈ O ₂	0.292
86	n-hexadecanoic acid 棕榈酸	256	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	3.765
87	(-)-Guaia-1(10),11-diene-15,2-olide (-)-愈创木-1(10),11-二烯-15,2-内酯	230	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	2.271
88	Baimuxifuranic acid 白木香呋喃酸	252	C ₁₅ H ₂₄ O ₃	1.355
89	Estra-1,3,5[10]-trien-17 β -ol 雌甾-1,3,5[10]-三烯-17 β -醇	256	C ₁₈ H ₂₄ O	1.168
90	Trans-13-octadecenoic acid 反式-13-十八碳酸	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.416
91	9-octadecenoic acid 9-十八碳酸	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.43
92	Oleic acid 油酸	282	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.445
93	Linoleic acid 亚油酸	280	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0.186 0.335
94	Methyl, 7.10.13.16.19-docosapentaenoate 7.10.13.16.19-二十二碳五烯酸甲酯	344	C ₂₃ H ₃₆ O ₂	

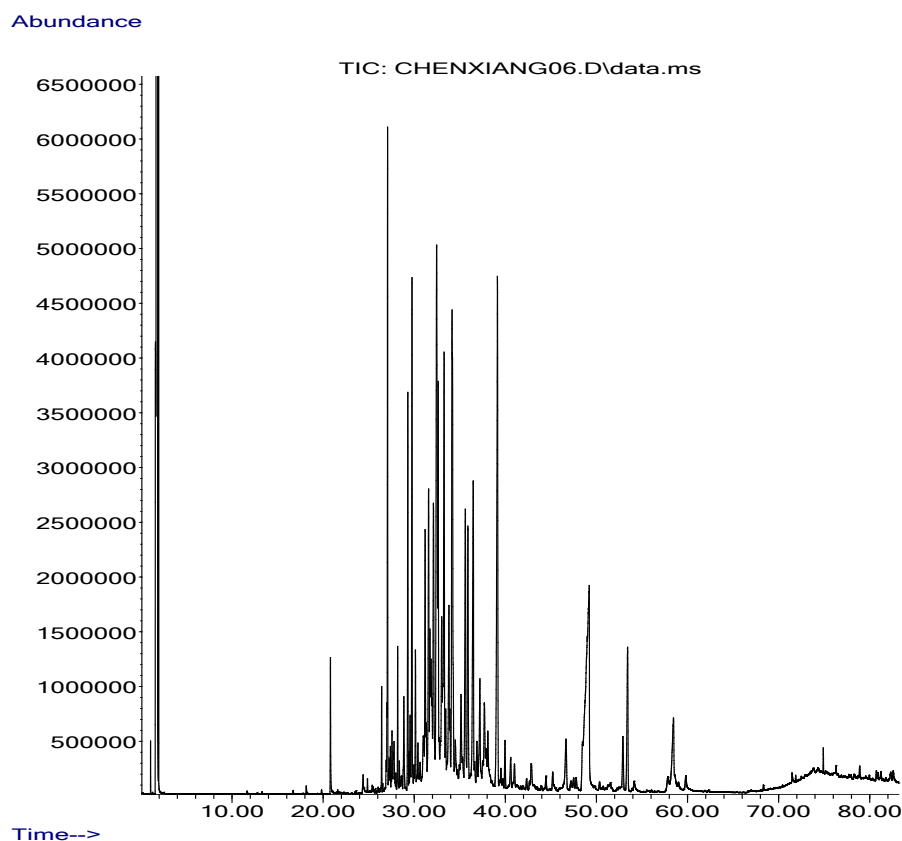


Figure 2. TIC of eaglewood essential oil analyzed of by 1DGC-MS

图 2. 1DGC-MS 分析沉香精油成分的总离子流图

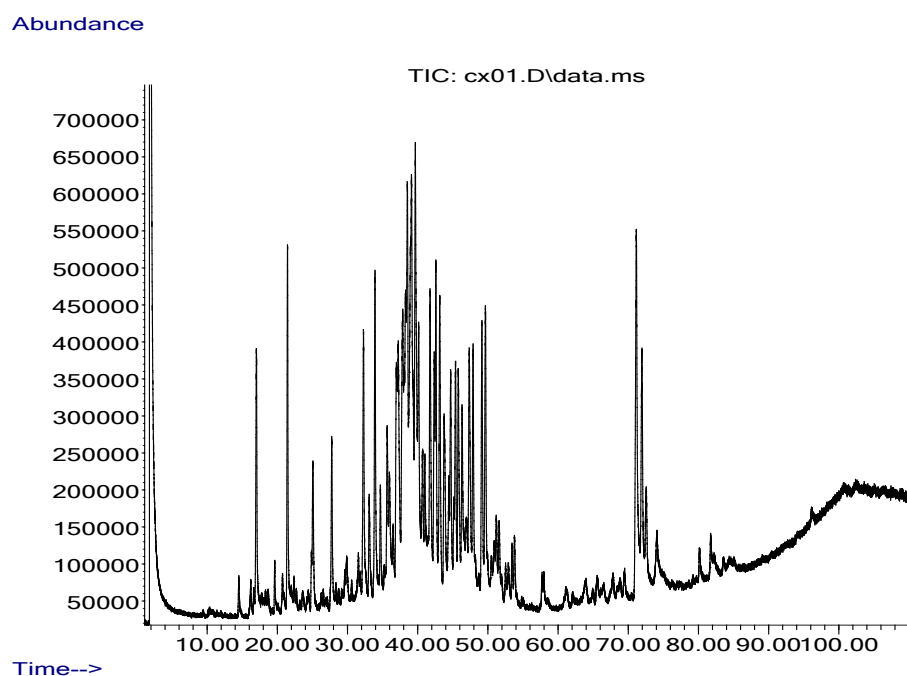


Figure 3. TIC of eaglewood essential oil analyzed by on-line SPE device for two-dimensional gas chromatography

图 3. 全二维气质联用在线 SPE 装置分析沉香精油成分的总离子流图

3.4. 1DGC-MS 与全二维气质联用在线 SPE 装置分离结果的比较

通过一维 GC-MS 与全二维气质联用在线 SPE 装置分析同一沉香精油样品比较可知,前者定性出化合物共 76 种,后者则能分析出 268 种;在分析时间上,二维分析时间只比一维多出 20 min 左右,其柱容量、分辨率和灵敏度却大大得到了提高。由于全二维气质联用在线 SPE 装置使用的第二根色谱柱为极性柱,由第一维柱中共流出化合物或部分重叠组分被调制多次后,在二维极性柱中则按照极性的不同得到了有效分离。全二维气质联用在线 SPE 装置分离的组分更多和具有很强大的分离能力。同时在线 SPE 装置由于具有捕集和聚焦的作用,相当于对组分进行浓缩进样,因此各组分的灵敏度也都得到了很大程度的提高,故一些一维 GC-MS 未分析出的痕量组分在全二维气质联用在线 SPE 装置上也得到了一定的响应,因此分析的目标物组分从一维 GC-MS 的 45 种化合物到全二维气质联用在线 SPE 的 268 种。

用一维 GC-MS 与全二维气质联用在线 SPE 分析沉香精油均含有苜基丙酮、香柏酮、愈创木醇、沉香呋喃、桉叶醇、沉香螺旋醇、苍术醇、白木香醛,这些化合物都是沉香挥发性成分中的特征成分[20],可以作为评价沉香精油品质的评价指标。其中苜基丙酮有止咳功效;沉香螺旋醇具有氯丙嗪样的安定作用;苍术醇具有抗胃溃疡作用;沉香呋喃具有催眠活性与中枢镇静作用[21][22]。沉香所具有的行气止痛、温中止呕、纳气平喘的药用功效与共有成分中的苜基丙酮、沉香呋喃、沉香螺旋醇、苍术醇、白木香醛相关。

4. 结论

分别采用 1DGC-MS 和全二维气质联用在线 SPE 装置分析了沉香精油的组成,在定性上,匹配度大于 800,1DGC-MS 只鉴定出 45 种成分,而全二维气质联用在线 SPE 装置则定性出 268 种,分析时间上,全二维气质联用在线 SPE 只比 1DGC-MS 多出 20 min 左右,但柱容量和分辨率等都得到了极大提高。通过 1DGC-MS 与全二维气质联用在线 SPE 装置分析能力和灵敏度的比较得知,全二维气质联用在线 SPE 装置具有高分离能力、高分辨率和高灵敏度等特点,表明全二维气质联用在线 SPE 装置对复杂成分具有强大的分离能力。

基金项目

青海省重点研发项目(2017-NK-153);兰州区域中心 2016 年度仪器功能开发项目:基于全二维气相色谱技术在线 SPE 装置的开发(No. 2018gI13)。

参考文献

- [1] 钟秋萍,钟兆健,陈晓东,等. SHS-GC-MS 联用结合保留指分析沉香香气成分[J]. 医药导报, 2016, 35(11): 1243-1249.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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, 50(3): 226-228.
- [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] Wilson, R.B., Hoggard, J.C. and Synovec, R.E. (2012) Fast, High Peak Capacity Separations in Gas Chromatography-Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **84**, 4167-4173. <https://doi.org/10.1021/ac300481k>
- [7] Gallacher, C., Thomas, R., Taylor, C., Lord, R. and Kalin, R.M. (2017) Comprehensive Composition of Creosote Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry (GCxGC-TOFMS). *Chemosphere*, **178**, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.050>
- [8] Omais, B., Courtiade, M. Charon, N., Thiebaut, D., Quignard, A. and Hennion, M.C. (2011) Investigating Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Conditions to Optimize the Separation of Oxygenated Compounds in a Direct Coal Liquefaction Middle Distillate. *Journal of Chromatography A*, **1218**, 3233-3240.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.12.049>

- [9] 高偲博, 常振阳, 代威, 等. 全二维气相色谱在石油地质样品分析中的应用进展[J]. 色谱, 2014(10): 1058-1065.
- [10] 许泓, 李淑静, 何佳, 等. 二维色谱-质谱联用检测食品中残留物的应用[J]. 食品研究与开发, 2013(6): 114-120.
- [11] 潘怡, 林长青. 全二维气相色谱-质谱法定性分析燃煤飞灰中的多环芳烃及其同源物[J]. 环境化学, 2014(5): 870-871.
- [12] 姚林江, 王林, 陈玲, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析香水中的化学成分[J]. 日用化学工业, 2014(3): 174-179.
- [13] 王汇形, 魏彩云, 张水昌, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱在石油地质实验中应用初探[J]. 现代科学仪器, 2008(6): 21-23.
- [14] 李莉, 蔡君兰, 蒋锦锋, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析烟草挥发和半挥发性酸性成分[J]. 烟草化学, 2006(5): 25-31.
- [15] 徐占成, 陈勇, 莫凯, 等. 剑南春酒中萜烯类生理活性物质的 GC×GC-TOFMS 研究[J]. 酿酒科技, 2009(9): 48-49.
- [16] 朱书奎, 路鑫, 邢钧, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱用于烟用香精化学组分的分析[J]. 分析化学, 2006, 34(2): 191-195.
- [17] 武建芳, 路鑫, 唐婉莹, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱用于莪术挥发油分离分析特性的研究[J]. 分析化学, 2004, 32(5): 582-586.
- [18] Diehl, J.W. and Di Sanzo, F.P. (2005) Determination of Aromatic Hydrocarbons in Gasolines by Flow Modulated Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1080**, 157-165.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.11.054>
- [19] 皮立. 一种气相色谱在线固相萃取装置[P]. 中国专利, 2017210811199.0. 2017-08-28.
- [20] 吴惠勤, 侯思润, 黄晓兰, 等. SPME/GC-MS 鉴别沉香真伪方法研究[J]. 分析测试学报, 2016, 35(11): 1369-1375.
- [21] 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.
- [22] 易博, 张力军, 冯世秀, 等. 国产沉香挥发性化学成分的研究[J]. 解放军药学学报, 2015, 31(2): 100-105.

Hans 汉斯

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-5665, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: br@hanspub.org