

热裂解-气相色谱-质谱和薄层色谱法 鉴别檀香紫檀木材与染料紫檀木材

刘衡, 马若克, 刘志高, 黄梅虹, 符韵林

(广西大学林学院, 广西南宁 530004)

摘要: 采用热裂解-气相色谱-质谱(PY-GC-MS)和薄层色谱(TLC)法, 通过对比低温快速裂解的总离子流图(TIC)、主要物质的出峰时间、特征产物以及薄层色谱得到的荧光斑点数目和比移值(R_f), 成功鉴别檀香紫檀木材与染料紫檀木材。低温快速裂解所需样品少, 鉴别精度高, 适用于珍贵文物、高档家具的鉴定; 薄层色谱法不需借助大型仪器, 易于操作和普及, 但需辅助其他检测手段。

关键词: 木材鉴别; 檀香紫檀木材; 染料紫檀木材; 热裂解-气相色谱-质谱; 薄层色谱法

中图分类号: S781; S792.29; TS67

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654 (2019) 04-0022-05

Wood Identification of *Pterocarpus santalinus* and *Pterocarpus tinctorius* by PY-GC-MS and TLC

LIU Heng, MA Ruo-ke, LIU Zhi-gao, HUANG Mei-hong, FU Yun-lin

(Forestry College of Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: In order to rapidly and accurately identify *Pterocarpus santalinus* and *Pterocarpus tinctorius* wood, pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PY-GC-MS) and thin layer chromatography (TLC) were used to obtain fluorescence spot numbers and R_f values by contrasting total ions chromatogram produced through rapid pyrolysis at a low temperature, peak time of main components and difference among products of pyrolysis. The two methods were both successful in identifying the two wood species. PY-GC-MS was an effective technique in identifying wood species for precious cultural relics and high-end furniture because of high accuracy and a small sample sizes, while TLC was simple to operate and easy to be applied without aid of large instruments.

Key words: wood identification; *Pterocarpus santalinus* wood; *Pterocarpus tinctorius* wood; PY-GC-MS; TLC

檀香紫檀 (*Pterocarpus santalinus*) 木材, 俗称小叶紫檀木材, 蝶形花科紫檀属, 主产于印度, 具

有材质坚硬、纹理优美、色泽庄重等特点, 主要作为高档家具和工艺品用材^[1]。檀香紫檀木材资源稀有, 价格昂贵, 一些不法商家为谋取暴利, 用染料紫檀木材 (*Pterocarpus tinctorius*) 冒充檀香紫檀木材。染料紫檀木材, 俗称血檀、非洲小叶紫檀木材^[2], 主产于非洲, 其宏观、微观特征均与檀香紫檀木材相似, 但二者每吨价格相差 50 倍以上^[3-4]。以染料紫

收稿日期: 2018-07-12; 修改日期: 2019-05-28

基金项目: 广西林业科技项目“降香黄檀人工林生长特性及其心材形成机理研究”(桂林科字[2016]第 23 号)。

作者简介: 刘衡(1995—), 男, 硕士研究生, Email: lljheng@126.com。

责任作者: 符韵林, 男, 教授, Email: fylin@126.com。

檀木材冒充檀香紫檀木材,不仅给消费者造成经济损失,也严重扰乱红木市场秩序。因此,亟待寻求有效准确的鉴别方法。

目前,相似木材的鉴别有传统的切片构造鉴别法和气相色谱-质谱联用分析法(GC-MS)^[5-6]。檀香紫檀木材和染料紫檀木材的构造区别微乎其微,切片构造鉴别时需要极强的专业知识,鉴别难度较大;GC-MS分析样品的有机溶剂抽提物的鉴别方法^[7],所需样品的量多,对于昂贵的红木,有必要尽可能减少鉴别所需原料的量。另外,有机溶剂抽提增加了试验步骤,延长了检测所需时间,且不同的有机溶剂和抽提方式,会得到不同的检测结果。

热裂解-气相色谱-质谱联用(PY-GC-MS),通过升温使大分子物质裂解为小分子物质,进而实现对大分子物质的分析,所需原料仅几微克,固体样品直接上机检测,无需抽提处理,尤其适用于珍贵文物的鉴定^[8-9],但目前在木材鉴别方面的应用较少。

薄层色谱法(TLC)是基于毛细管的作用,展开剂(流动相)在薄层板上(固定相)移动,经过样品点时,其中的不同组分随展开剂移动的距离不同,达到分离各组分的目的。目前主要用于中草药的研究^[10],在木材鉴别方面的研究亦尚未见报道。

鉴于此,笔者采用PY-GC-MS和TLC两种方法,鉴别檀香紫檀木材与染料紫檀木材;同时采用GC-MS对PY-GC-MS的检测结果进行验证,旨在寻求准确、快速、方便区分两者的方法,为红木的鉴别提供新的方法与思路。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试材:1)檀香紫檀木材:3批次,产地为印度;2)染料紫檀木材:3批次,产地分别为赞比亚和坦桑尼亚。试样均由广西大学林学院质量检测中心提供,并鉴定为檀香紫檀木材、染料紫檀木材心材。

试剂:甲醇,丙酮,乙醚,乙酸乙酯,正己烷,均为分析纯。

1.2 试验装置

热裂解气相色谱质谱联用仪,薄层色谱摄像机,超声波清洗器,毛细管,硅胶薄层板,干燥箱,粉碎机。

1.3 试验方法

1.3.1 热裂解-气相色谱-质谱(PY-GC-MS)分析

样品经粉碎处理,选取粒径0.2 mm木粉0.01 g,置于50℃的烘箱中平衡约5 h,称量0.5 mg备用。

为准确检测木材的特征成分,同时避免木材三大素降解,设定热裂解温度为200℃,热解时间12 s,以高纯氦气为载气。

气相条件:色谱柱为DB-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm),分流比为60:1。采用程序升温:初始温度50℃,保持1 min,以10℃/min升至150℃,再以5℃/min升至280℃,保持5 min;载气流量0.98 mL/min。质谱扫描范围:39~550 amu,电子能70 eV,传输线温度280℃,离子源温度230℃,以高纯氦气为载气。

试验重复测试3次。

1.3.2 气相色谱-质谱(GC-MS)验证

采用GC-MS对样品的甲醇抽提物进行检测,未设置重复组。

样品经粉碎处理,取粒径为0.2 mm左右木粉0.05 g放入玻璃瓶中,加入3 mL甲醇密封超声处理30 min,得到甲醇抽提物溶液。

气相条件:BR-5MS色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气为氦气;流速1.0 mL/min;不分流进样;进样量1 μL。初始温度70℃,以10℃/min升至200℃,再以2℃/min升温至250℃,保持5 min。

质谱条件:电离方式EI,电离能量70 eV,离子源温度230℃,扫描范围5~500 amu,溶剂延迟时间为3 min。

1.3.3 薄层色谱(TLC)法分析

样品处理:在心材表面刮取0.01 g试样放入玻璃瓶中,加入0.2 mL的丙酮密封超声处理20 min,得到待测试溶液。

展开剂制作:分别移取2 mL乙酸乙酯,3 mL乙醚,6 mL正己烷,倒入展开缸中混合均匀。用毛细管吸取样品溶剂各1.5 μL,依次点样于硅胶薄层板同一水平位置,样品点之间的距离约为1 cm,置于展开剂中,展距9 cm;取出展开板吹干,在紫外光(365 nm)下进行检视。

样品重复测试10次。

2 结果与分析

2.1 热裂解-气相色谱-质谱联用分析及验证

用色谱峰面积归一化法计算各主要成分的相对含量,利用 NIST 质谱库并结合相关文献确定产物化学成分。檀香紫檀木材和染料紫檀木材的热解产物见列于表 1; 甲醇抽提物检测的验证试验结果列于表 2; 总离子流图见图 1。

表 1 檀香紫檀木材和染料紫檀木材的热裂解产物及其相对含量

Tab.1 Pyrolysis products and relative contents of *Pterocarpus santalinus* and *Pterocarpus tinctorius* wood samples

样品	序号	保留时间/min	CAS 号	化合物名称	相对含量/%	匹配度
檀香紫檀木材	1	17.252	1460-73-7	(+/-)-agarospirol	1.01	88
	2	17.644	473-15-4	β -桉叶醇	4.69	94
	3	20.164	515-69-5	红没药醇	0.86	78
	4	20.937	63891-61-2	(+)-玫瑰果酚	3.04	77
	5	21.908	495-61-4	(S)- β -红没药烯	3.59	73
	6	22.289	41370-56-3	α -Copaen-11-ol	69.68	86
	7	23.647	60714-01-4	2-Methyl-5-(2,6,6-trimethyl-cyclohex-1-enyl)-pentane-2,3-diol	0.67	72
	8	23.989	21657-90-9	Hedycaryol	8.54	71
	9	24.688	2306-78-7	乙酸橙花叔醇酯	7.92	80
染料紫檀木材	1	12.996	150-19-6	3-甲氧基苯酚	1.41	76
	2	15.908	86-51-1	2,3-二甲氧基苯甲醛	2.07	68
	3	17.243	487-11-6	榄香素	0.95	85
	4	19.796	473-15-4	β -桉叶醇	1.12	95
	5	20.19	515-69-5	红没药醇	1.46	86
	6	21.102	726134-57-2	6-Isopropenyl-4,8a-dimethyl-1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-naphthalen-2-ol	1.66	82
	7	23.615	84-69-5	邻苯二甲酸二异丁酯	0.67	92
	8	24.753	41370-56-3	α -Copaen-11-ol	10.09	85
	9	26.114	60714-01-4	甲基-5-(2,6,6-三甲基-环己-1-烯基)-戊烷-2,3-二醇	1.85	78
	10	26.525	63891-61-2	(+)-玫瑰果酚	3.00	68
	11	29.02	7683-64-9	角鲨烯	51.40	95
	12	33.429	156-38-7	对羟基苯乙酸	5.34	74
	13	34.796	646-31-1	正二十四烷	0.45	94
	14	35.662	131-20-4	二(6-甲基庚基)邻苯二甲酸酯	0.98	93
	15	40.166	111-02-4	反式角鲨烯	7.59	96
	16	41.549	7468-30-6	苄基-3,3-二甲基-4-苄基吡啶-2-酮	9.96	73

表 2 檀香紫檀木材和染料紫檀木材的甲醇抽提物分析

Tab.2 Composition analysis of methanol extracts from *Pterocarpus santalinus* and *Pterocarpus tinctorius* wood samples

样品	序号	保留时间/min	CAS 号	化合物名称	相对含量/%	匹配度
檀香紫檀木材	1	13.109	13822-35-0	Guaiol	1.231	93
	2	13.556	473-15-4	β -桉叶醇	8.091	95
	3	14.049	515-69-5	α -红没药醇 I	1.206	87
	4	16.53	70224-51-0	榄香醇	2.214	86
	5	17.197	234087-63-9	all-(Z)-methyl-5-thia-8,11,14,17-eicosatetraenoate	1.322	70
	6	17.863	41370-56-3	α -Copaen-11-ol	47.76	85
	7	18.202	73097-00-4	(6Z,9Z,12Z,15Z)-十八碳四烯酸甲酯	5.112	78
	8	19.089	98683-12-6	γ -桉叶醇	1.772	80
	9	19.238	639-99-6	(1S,2S,4R)-(-)- α , α -二甲基-1-乙烯基邻薄荷-8-烯-4-醇	8.133	73
	10	19.404	1955-33-5	十八烷-9,12,15-三烯酸	4.993	79
	11	26.678	88-24-4	2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)	1.374	83
	12	29.56	—	4-甲基-2-叔丁基苯酚	10.28	89
染料紫檀木材	1	30.616	119-47-1	2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)	1.231	86
	2	31.967	55520-89-3	三甲硅烷基基棕榈酸酯	0.766	65
	3	33.505	—	4-甲基-2-叔丁基苯酚	89.02	74
	4	33.595	—	(5-Isopropyl-3,4-Dimethoxy-2,4,6-Cycloheptatrienyldiene)Malononitrile	4.665	73
	5	33.655	151297-83-5	4-amino-5-(naphthalen-1-yl-methyl)-3-mercapto-1,2,4-triazole	1.455	74
	6	33.693	57427-55-1	4-(2,4-dimethyl-3-propylheptyl)phenol	1.312	70
	7	33.735	—	2,7-Dimethoxyphenazine 5-Oxide	0.426	71
	8	33.866	—	2-(1-methylhydrazinyl)pyridine-3-carbonitrile	0.153	66

木材低温快速裂解时,虽然 200 ℃ 温度尚未达到三大素的裂解温度,但因试样量少,升温速度快,故纤维素、半纤维素以及木质素仍会发生一定程度的分解。不同的木材所含抽提物的成分存在差异性,因此,抽提物可以作为鉴别木材的特征成分。

表 1 中 α -Copaen-11-ol、 β -桉叶醇、红没药醇等与木材三大素结构单元明显不同,属于挥发油中的萜类物质,该结果与以往利用 GC-MS 分析檀香紫檀木材心材苯醇抽提物所得的主要成分基本一致^[11]。

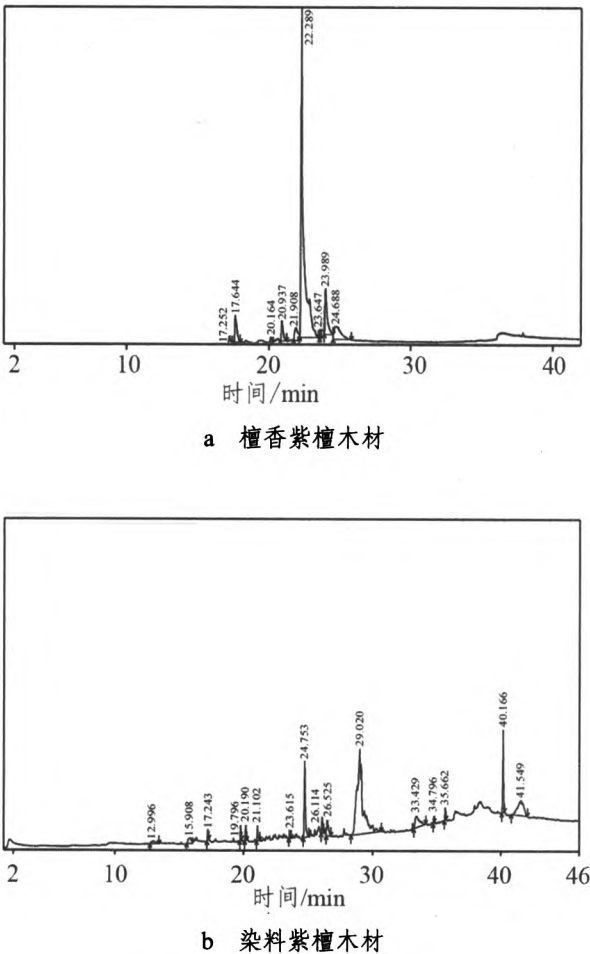


图1 样品热裂解的总离子流图

Fig.1 Total pyrolysis ion diagram of *Pterocarpus santalinus* and *Pterocarpus tinctorius* wood samples

另外，这些特征成分与表2中样品的甲醇提取物成分亦符合，这说明产物来源合理，并且3次试验裂解所得的总离子流图高度一致，说明仪器稳定性良好，且试验具有良好的重复性。

由图1可知，檀香紫檀木材与染料紫檀木材的总离子流图差异明显，檀香紫檀木材的出峰时间主要集中在19~25 min；而染料紫檀木材的主要出峰时间集中在24~34 min和40~42 min。因此，可以通过对比二者的总离子流图进行鉴别。

根据以往的研究结果，如果一种物质在两个样品中含量相差悬殊或仅存在一个样品中，即可作为区分样品的特征化合物^[12-13]。根据该理论，檀香紫檀木材的裂解产物中， β -桉叶醇、 α -Copaen-11-ol、Hedycaryol、乙酸橙花叔醇酯，均为染料紫檀木材不含或含量较少的成分；同样，染料紫檀木材裂解产物中的角鲨烯、反式角鲨烯、1-苄基-3,3-二甲基-4-

苯基吡啶-2-酮，也是檀香紫檀木材不含或含量较少的成分，这些物质均可以作为区分檀香紫檀木材和染料紫檀木材的特征化合物。

2.2 薄层色谱分析法

檀香紫檀木材与染料紫檀木材的薄层鉴别图谱，见图2。

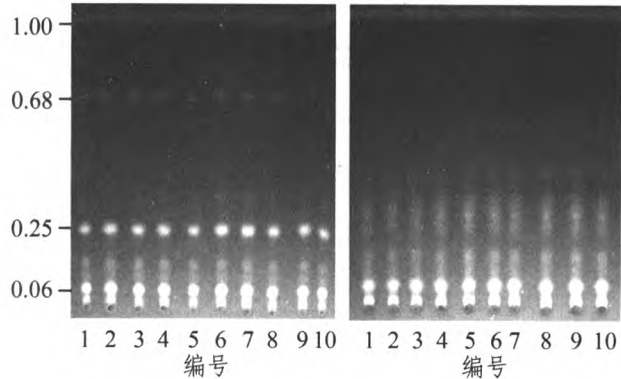


图2 檀香紫檀木材（左）与染料紫檀木材（右）薄层鉴别图谱

Fig.2 TLC identification of *Pterocarpus santalinus* and *Pterocarpus tinctorius* wood samples

对比图2发现，10个檀香紫檀木材样品呈现基本一致的荧光斑点，在比移值 R_f （即原点到斑点中心的距离与原点到溶剂前沿的距离的比值）为0.06、0.25以及0.68处，斑点较明显；10个染料紫檀木材样品亦呈现基本一致的荧光斑点，但仅在比移值 R_f 为0.06处明显呈现荧光斑点。二者的荧光斑点不同，也可以作为鉴别依据。也说明薄层色谱法具有良好的重复性。

此外，图2显示，檀香紫檀木材和染料紫檀木材10个样品的薄层色谱，虽然均呈现基本一致的荧光斑点，但荧光斑点的清晰程度不同，说明同种样品可能受到产地、树龄等因素的影响，某一物质的含量不同，对鉴定结果有一定的影响。因此，薄层色谱法TLC用于木材树种鉴定时，还需要辅助其他手段。

3 结论

1) 檀香紫檀木材与染料紫檀木材裂解得到的特征产物不同，总离子流图也存在差异，故PY-GC-MS可以用来区分檀香紫檀木材与染料紫檀木材。而且该方法鉴别所用样品量少，分析速度快，灵敏度高，

避免了人为因素的影响,结果较准确,但需借助大型仪器,适合珍贵文物、高档家具等的鉴别。

2) 檀香紫檀木材与染料紫檀木材薄层色谱(TLC)的荧光斑点出现位置存在差异,可以根据这一特征实现两种木材的区分。该方法不需要大型仪器,操作简单,速度快,但需辅助其他鉴定手段。

3) 后续还将探究两树种的最佳热裂解温度;以及对PY-GC-MS和TLC这两种方法进行分类验证,从而获得更高的鉴定准确率。

参考文献:

- [1] 李英健,李岩泉,蔡子良.红木[M].北京:中国轻工业出版社,2013.
- [2] 谷儒堂,杜庆生,杨劲松.染料紫檀(血檀)进口现状及对策建议[J].河北林业科技,2016(2): 44-46.
GU R T, DU Q S, YANG J S. Study on the current situation of import and suggestions on countermeasures of the *Pterocarpus tinctorius* wood[J]. The Journal of Hebei Forestry Science and Technology, 2016(2): 44-46.
- [3] 中国木材网. 2017年12月27日小叶紫檀价格行情[EB/OL]. <http://www.chinatimber.org/price/63756.html>.
- [4] 中国木材网. 2018年01月03日染料紫檀价格行情[EB/OL]. <http://www.chinatimber.org/price/63788.html>.
- [5] 颜志成,陈潇.檀香紫檀、染料紫檀木材之辨析[J].科技资讯,2015,13(3): 1-2.
YAN Z C, CHEN Y. Discrimination of *Pterocarpus santalinus* and *Pterocarpus tinctorius*[J]. Technology Information, 2015, 13(3): 1-2.
- [6] 王增,吴翠蓉,于海霞,等.基于GC/MS鉴别真伪檀香紫檀的研究[J].林业工程学报,2015,29(2): 86-89.
WANG Z, WU C R, YU H X, et al. Research on identification of *Pterocarpus santalinus* by GC-MS[J]. Journal of Forestry Engineering,

2015, 29(2): 86-89.

- [7] 梅萍,夏兆鹏,张耀丽,等.檀香紫檀和染料紫檀快速微损鉴别方法[J].福建农林大学学报(自然版),2017,46(2): 154-158.
MEI P, XIA Z P, ZHANG Y L, et al. Micro-loss method of identifying *Pterocarpus santalinus* and *Pterocarpus tinctorius*[J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University(Natural Science Edition), 2017, 46(2): 154-158.
- [8] PENG C X, WANG Q P, LIU H R, et al. Effects of Zijuan pu-erh tea theabrownin on metabolites in hyperlipidemic rat feces by PY-GC/MS[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2013, 104(10): 226-233.
- [9] Park J, Yun E, Kang H, et al. IR and PY/GC/MS examination of amber relics excavated from 6th century royal tomb in Korean Peninsula[J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2016, 165: 114-119.
- [10] 卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典中药薄层色谱彩色图集[M].广州:广东科技出版社,1993.
- [11] 刘嘉慧,钱京,邱墅,等.小叶紫檀和非洲血檀热处理材尺寸稳定性及抽提物研究[J].林产工业,2016,43(10): 15-19.
LIU J H, QIAN J, QIU S, et al. Study on dimensional stability and extractives of thermal-treated *Pterocarpus santalinus* and *Pterocarpus tinctorius*[J]. Forest Industry, 2016, 43(10): 15-19.
- [12] Jm M, Ghazali H M, Che M Y, et al. Distinguishing lard from other animal fats in admixtures of some vegetable oils using liquid chromatographic data coupled with multivariate data analysis[J]. Food Chemistry, 2005, 91(1): 5-14.
- [13] 杨柳,方崇荣,张建,等.气质联用鉴别降香黄檀与越南香枝的研究[J].南京林业大学学报(自然科学版),2016,40(1): 97-103.
YANG L, FANG C R, ZHANG J, et al. The identification of *Dalbergia odorifera* and *D. tonkinensi* by gas chromatography mass spectrometry[J]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Science Edition), 2016, 40(1): 97-103.

(责任编辑 孟凡丹、向琴)

(上接第21页)

参考文献:

- [1] 刘中秋,徐鸿华,刘心纯,等.引种檀香不同部位的质量研究[J].广州中医药大学学报,1996,13(3): 72-75.
LIU Z Q, XU H H, LIU X C, et al. A study on quality of various lignum of *Santalum album* L. Cultivated in Guangdong province[J]. Journal of Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, 1996, 13(3): 72-75.
- [2] Brand J E, Fox D, Pronk G, et al. Comparison of oil concentration and oil quality from *Santalum spicatum* and *S. album* plantations, 8-25 years old, with those from mature *S. spicatum* natural stands[J]. Australian Forestry, 2007, 70(4): 235-241.
- [3] Howes M R, Simmonds S J, Kite G C. Evaluation of the quality of sandalwood essential oils by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1028: 307-312.
- [4] Sciarone D, Costa R, Ragonese C, et al. Application of a multidimensional gas chromatography system with simultaneous mass spectrometric and flame ionization detection to the analysis of

sandalwood oil[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218: 137-142.

- [5] Harbaugh D T, Baldwin B G. Biogeography of the sandalwoods (*Santalum*, *Santalaceae*): repeated dispersals throughout the Pacific[J]. Am J Bot, 2007, 94(6): 1028-1040.
- [6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M].北京:中国医药科技出版社,2015: 380.
- [7] Braun N A, Sim S, Kohlenberg B, et al. Hawaiian sandalwood: oil composition of *Santalum paniculatum* and comparison with other sandal species[J]. Nat Prod Commun, 2014, 9(9): 1365-1368.
- [8] Baldovini N, Delasalle C, Joulain D. Phytochemistry of the heartwood from fragrant *Santalum* species: a review[J]. Flavour & Fragrance Journal, 2011, 26(1): 7-26.
- [9] Verghese J, Sunny T P, Balakrishnan K V. α -santalol and β -santalol concentration, a new quality determinant of East Indian sandalwood oil[J]. Flavour & Fragrance Journal, 1990, 5: 223-226.

(责任编辑 孟凡丹、向琴)