

不同产地檀香木心材挥发性化学成分比较及识别

晏婷婷, 陈媛, 尚丽丽, 王茜, 李改云

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 采用气相色谱-质谱 (GC-MS) 结合化学计量学方法, 分析檀香木心材的可挥发性化学成分。结果显示, 檀香木心材精油与石油醚提取物的总离子流图基本一致, 且挥发性成分相同, 表明石油醚提取物能够表征檀香木心材中挥发性成分的化学特征; 四个产地的檀香石油醚提取物的化学成分含量存在差异, 以 α -檀香醇和 β -檀香醇等 5 个主要成分的含量建立判别模型, 可用于檀香产地识别。

关键词: 檀香; 挥发性成分; 气相色谱-质谱; 多变量分析; 识别

中图分类号: S781; TS67

文献标识码: A

文章编号: 1001-8654 (2019) 04-0018-04

Discrimination of Volatile Components in *Santalum album* Heartwood from Different Habitats

YAN Ting-ting, CHEN Yuan, SHANG Li-li, WANG Qian, LI Gai-yun

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) combined with chemometrics methods were used to analyze volatile components in *Santalum album* Heartwood.

The results showed that GC-MS chromatographs of petroleum ether extracts were similar to those of the essential oils distilled from *Santalum album* heartwood, which meant that the petroleum ether extracts could profile volatile components in *Santalum album* heartwood. The volatile components profiles of *Santalum album* from 4 habitats were similar in components but different in concentrations. A discriminate analysis (DA) model based on the percentiles of α -santalol, β -santalene, Z- α -trans-bergamotol, epi- β -santalol and β -santalol was proposed to identify Indian *Santalum album*.

Key words: *Santalum album*; volatile components; gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS); multivariate analysis; discrimination

檀香树 (*Santalum album*) 是檀香属半寄生热带阔叶树种, 其心材散发浓郁芳香气味, 是一种名贵香料及药材, 具有很高经济价值。檀香原产印度和印度尼西亚, 由于生长缓慢, 加之过度采伐, 导致

资源匮乏, 目前各檀香产地已严格控制原木出口。

为满足市场需求, 20 世纪 70 年代, 我国热带地区多个省份开始引种檀香, 并成功获得含精油的心材^[1]。檀香心材中含有的檀香醇等倍半萜类化合物, 是其特征化学成分^[2], 其成分及含量与檀香品质密切相关^[3-4]。而檀香属植物具有遗传多态性, 产地和生长环境的改变, 均能引起檀香心材挥发性化学成分的变化^[5]。对这类特征化合物进行分析, 是檀香木材产地识别和品质评价的重要依据。

收稿日期: 2018-07-03; 修改日期: 2019-05-21

基金项目: 浙江省与中国林科院林业科技合作项目“基于植物化学分类学的印度檀香识别技术研究”(2016SY14)。

作者简介: 晏婷婷 (1979—), 女, 助理研究员, Email: yanttt@criwi.org.cn。

檀香精油的成分分析通常采用气相色谱-质谱法 (GC-MS), 通过判断是否存在倍半萜类化合物, 从而达到鉴别檀香的目的^[1, 3, 6]。但传统的精油提取法费时、耗能, 并需要较多原料样品, 不适用于檀香等珍贵木材的鉴别。

鉴于此, 笔者用檀香的有机溶剂抽提物代替传统的檀香精油进行分析鉴定, 尝试了乙醚、乙酸乙酯、石油醚三种有机溶剂抽提。其中乙醚提取物的挥发性成分量太少; 乙酸乙酯的沸点较高, 使 GC-MS 初始温度较高; 石油醚的沸点低, 且其图谱和精油最相近, 故笔者采用 GC-MS, 对檀香石油醚提取物中的倍半萜类成分进行比较, 并用主成分分析法 (principle component analysis, PCA) 和判别分析 (discriminate analysis, DA), 建立檀香产地的识别模型, 为印度产檀香的甄别提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

檀香 (*Santalum album*) 样品: 34 批次, 分为测试组 (编号 S1~S30) 和验证组 (编号 T1~T4), 其中验证组样品随机选取。产地: S1~S5, T1 海南尖峰、东方; S6~S13, T2 广东湛江; S14~S26, T3 印度; S27~S30, T4 东帝汶, 印尼。所有样品经中国林科院木材工业研究所鉴定, 均为檀香属檀香。

试剂: 分析纯石油醚; 正构烷烃混标; 无水硫酸钠。

1.2 仪器设备

GC-MS 2010 气相质谱仪, DB-5MS 色谱柱, 超声波清洗器, 微量移液器。

1.3 GC-MS 测定样品的制备

首先比较檀香石油醚提取物和传统檀香精油挥发性成分的差异。

1) 檀香石油醚提取物: 檀香木样品粉碎, 取 60 目筛下样品 1 g 置于玻璃管中, 加入 20 mL 石油醚, 室温下静置 1 h, 40 Hz 超声 1 h, 滤纸过滤溶液, 待用。

2) 檀香精油: 取檀香木心材刨花 30 g, 根据《中国药典》^[6] 中的挥发油测定法, 加入 500 mL 蒸馏水, 保持微沸 5 h 至油量不再增加, 放置 1 h, 用微量移液器量取精油。精油用石油醚稀释 1 000 倍; 正构烷烃混标 1 μ L 稀释于 2 mL 石油醚中。

待测样品加入无水硫酸钠, 脱水过夜。上清液用 0.45 μ m 有机微孔过滤膜过滤, 用于 GC-MS 测定。

1.4 检测和数据处理

GC-MS 分析条件: 检测器温度 230 $^{\circ}$ C, 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 进样量 1 μ L, 分流比 1:100, 载气为氦气, 流速 0.7 mL/min。

检测程序: 70 $^{\circ}$ C 保持 10 min 后, 以 2 $^{\circ}$ C/min 升到 220 $^{\circ}$ C, 保持 10 min。

质谱条件: 离子源温度 250 $^{\circ}$ C, 扫描范围 50~500 m/z。溶剂延迟时间 5 min。

化合物测定: 1) 定性: 根据质谱相似度 (>85%) 和保留指数 (± 20) 确认谱峰代表的化合物。2) 定量: 檀香石油醚提取物的成分较少且结构类似, 检测中总离子流图 (TIC) 每个谱峰经解卷积 (ADMIS) 分析, 纯度在 93% 以上, 故以该色谱峰面积与色谱图峰面积总和的百分比, 表示该谱峰中组分的含量。

多变量分析: 使用 Origin 9 进行 PCA 和 DA 分析。以 GC-MS 中测定的檀香石油醚提取物主要成分的面积百分比作为变量, 构建 PCA 模型, 选择交互验证模式, 根据 PC1 和 PC2 贡献率、模型的校正均方根误差、交互验证均方根误差, 确定主成分的数量, 获得最优 PCA 模型。根据 PCA 模型结果, 选取与主成分相关性最大的变量建立 DA 模型, 得到以 5 个变量建立的 DA 模型。

2 结果与讨论

2.1 檀香石油醚提取物与精油成分比较

用 GC-MS 分析比较 4 个样品的石油醚提取物和精油, 结果显示, 同一样品石油醚提取物和精油的总离子流图 (TIC) 基本一致, 两者检出的挥发性成分相同, 定量结果见表 1。

表 1 檀香精油和石油醚提取物 GC-MS 峰面积百分比
Tab.1 GC-MS percentiles of main chemicals in essential oils and petroleum ether extracts from *Santalum album*

样品 编号	α -檀香醇含量%		β -檀香醇含量%	
	精油	石油醚提取物	精油	石油醚提取物
S1	50.12 $\pm$ 0.98	52.14 $\pm$ 1.13	16.76 $\pm$ 1.21	18.25 $\pm$ 0.95
S14	50.25 $\pm$ 1.37	51.67 $\pm$ 1.44	17.21 $\pm$ 1.08	19.23 $\pm$ 1.04
S25	51.43 $\pm$ 0.98	53.09 $\pm$ 1.67	20.29 $\pm$ 1.53	21.36 $\pm$ 1.24
S26	50.21 $\pm$ 1.23	51.97 $\pm$ 1.36	21.32 $\pm$ 1.24	22.94 $\pm$ 1.22

ISO 3518-2002 “Oil of sandalwood (*Santalum album*)” 中明确规定, 檀香精油的主要成分为: α -檀香醇占 40%~55%, β -檀香醇占 17%~24%。表 1 显示, 所测 4 个样品的石油醚提取物和檀香精油中, α -檀香醇和 β -檀香醇百分含量均符合标准要求, 且无明显差异, 表明石油醚提取物能够用于檀香木材挥发性成分分析, 且石油醚提取法比与传统精油提取法所用样品质量少、操作更为简便实用。因此, 确定后续试验均采用石油醚提取物进行分析。

2.2 不同产地檀香的GC-MS图谱分析

檀香心材石油醚提取物 GC-MS 分析的 TIC (图

1) 显示, 不同产地的檀香心材挥发性主要成分谱图 (出峰时间 44~48 min) 基本一致, 表明这 30 批次檀香样品主要挥发性成分受产地影响较小; 但次要成分在不同产地样品间有区别。如在 29~33 min 之间, 多数国产檀香样品可见三个峰, 而在多数印度和印尼、东帝汶产檀香样品中均未见, 表明产地对 30 批次样品心材的次要成分有影响。

为进一步明确檀香产地对其挥发性成分的影响, 对图 1 中的 9 个峰进行定性分析, 并统计其百分含量 (表 2)。其中, α -檀香醇, 香柠檬醇, epi- β -檀香醇和 β -檀香醇是檀香的主要特征峰。

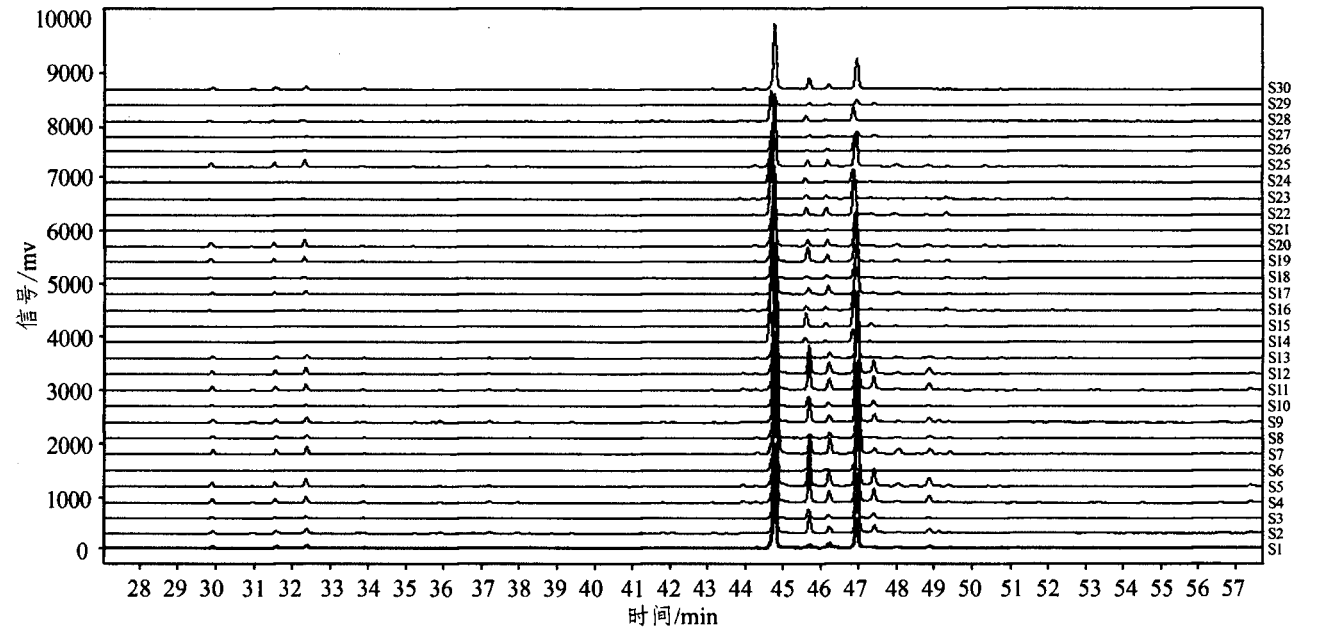


图 1 30 个檀香样品石油醚提取物 GC-MS 总离子流图
Fig.1 GC-MS TIC of petroleum ether extracts from *Santalum album*

表 2 檀香中主要挥发性成分
Tab.2 Main volatiles components in *Santalum album*

序号	保留时间/ min	试验保留 指数	MS 库 保留指数	相似度/ %	名称	S1~S5/ %	S6~S13/ %	S14~S26/ %	S27~S30/ %
1	29.855	1428	1418	96	α -檀香烯 ^[4,7]	<1.14	0.91~1.32	<2.53	0.17~3.50
2	31.515	1439	1432	97	Epi- β -檀香烯 ^[4,7]	<1.15	0.99~1.53	<2.53	0.10~2.65
3	32.330	1445	1459	96	e β -檀香烯 ^[4,7]	<1.71	1.58~2.49	0.16~4.35	0.26~4.30
4	44.734	1664	1674	93	α -檀香醇 ^[4,8-9]	43.31~53.85	42.67~49.68	49.36~53.82	46.25~55.70
5	45.647	1683	1688	95	香柠檬醇 ^[4,8]	6.82~10.90*	6.40~9.53*	2.47~5.10	3.91~9.44
6	46.168	1718	1702	87	epi-beta-santalol epi- β -檀香醇 ^[4,8]	2.39~3.71	2.94~4.43	2.79~4.91	2.70~4.51
7	46.906	1748	1738	89	β -檀香醇 ^[4,8-9]	23.46~31.47	24.96~30.20	22.09~28.79	24.01~25.28
8	47.349	1766	1754	88	反式香桉醇 ^[4,8]	0.83~5.55	1.03~5.60	<2.07	0.76~0.81
9	49.330	1843	1823	94	顺式澳白檀醇 ^[4,8]	<0.62	<0.99	<2.24	0.43~0.97

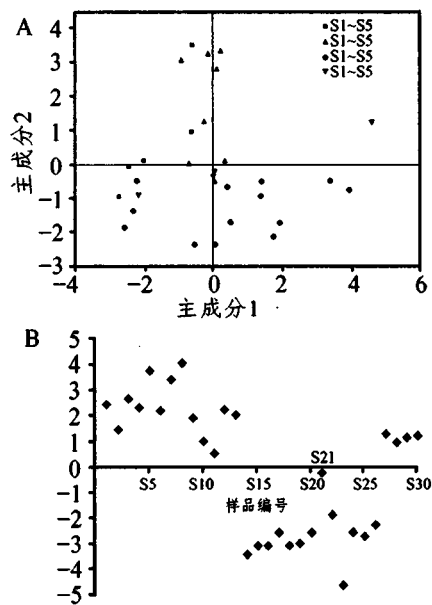
注: *表示与印度产檀香比有显著差异, $p<0.05$ 。

印度产檀香中，香柠檬醇含量（2.47%~5.10%）比海南和广东产檀香略低（表 2），其他成分含量在不同产地的样品间则没有显著差别。说明通过单一组分很难判别檀香产地，需要用多变量分析方法。

2.3 不同产地檀香的识别模型

以 GC-MS 分析每个样本的主要挥发性组分的面积百分比为变量，建立判别模型。首先用 PCA 分析，观测样品在无监督分析情况下，能否较好地区分，同时对变量进行筛选。

PCA 模型选择交互验证模式，最终选取 4 个主成分变量，其中 PC1 和 PC2 能够解释 77.91% 的样本方差。结果如图 2A 所示，印度产檀香样品分布在第三、第四象限，其他产地的则多分布于第一、第二象限，说明在无监督分析中，挥发性成分的含量差别有区分印度产檀香和其他檀香样品的可能性。因此，对模型中的变量进行筛选，并采用有监督分析方法建立判别模型，用于识别印度产檀香。



A—以不同产地檀香心材 9 种挥发性成分面积百分比为变量的 PCA 载荷图；B—以 α -檀香醇等 5 种成分的面积百分比为变量建立的印度产檀香判别模型

图 2 多变量统计识别印度产檀香

Fig.2 Discriminate of *Santalum album* heartwood from India by multivariate analysis

根据 PCA 模型结果，保留特征值大于 1 的三个主成分，根据各组分含量与主成分的相关系数，对变量进行选择， α -檀香烯， $\text{epi-}\beta$ -檀香烯和 β -檀香烯与 PC1 正相关系数最高，均在 0.5 以上。由于这三组

数据的数值范围和数据组方差接近，拟以这三个平均值或和作为一个新的变量； α -檀香醇与 PC2 的负相关系数最高，香柠檬醇和香榧醇则是正相关系数最高的变量，从中选取一到两组数据； β -檀香醇和 $\text{epi-}\beta$ -檀香醇与 PC3 正相关系数最高，分别为 0.59 和 0.51，从中选取一到两组与主成分相关性最大的变量建立 DA 模型，得到用 5 个变量建立的 DA 模型。

将以上选取的数据进行组合，用于拟合建立印度产檀香木判别模型。在保证模型识别正确率的前提下，进一步减少变量，最终选取 5 个变量： β -檀香烯、 α -檀香醇、香柠檬醇、 β -檀香醇和 $\text{epi-}\beta$ -檀香醇，将样品分为印度产檀香和其他产地檀香两组，分别赋值为 0 和 1，作为训练组数据，建立典则判别模型（图 2B），能够较好的区分印度产檀香（ $Y < -1$ ）和其他产地的檀香。

30 个样本中仅有一个印度产檀香（S21）被误判为其他产地，识别正确率达到 96%。说明这 5 种成分的含量差异与产地有关，可以用于印度产檀香的识别。

将 S21 从建模组中剔除，对验证组样品（T1~T4）进行预测（表 3），只有 T3 被认为是印度产檀香，4 个样本判断正确，说明该模型能够较好地区分印度产檀香与其他产地檀香。

表 3 印度产檀香识别模型验证

Tab.3 Validation of discrimination model for sandalwoods from India

样品编号	样品来源	是否为印度檀香
T1	海南	N
T2	广东	N
T3	印度	Y
T4	东帝汶	N

3 结论

1) 檀香木心材石油醚提取物能够代替传统檀香精油，用于分析挥发性成分特征，方法简便，耗用原料量少。

2) 通过 GC-MS 分析檀香石油醚提取物的化学特征，建立以 β -檀香烯、 α -檀香醇、香柠檬醇、 β -檀香醇和 $\text{epi-}\beta$ -檀香醇五个成分百分含量为变量的判别模型，可用于区分印度产檀香和其他产地檀香，为檀香产地识别及品质评价提供了科学参考。

（下转第 26 页）

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)