

降香及其伪品杠香挥发油成分对比分析

杨丽, 班梦梦, 张丹雁, 曾业达, 范紫颖

(广州中医药大学中药学院, 广东广州 510006)

摘要:【目的】比较分析降香与伪品杠香的挥发油成分。【方法】采用水蒸气蒸馏法提取降香、杠香挥发油, 应用气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术分析二者挥发油成分, 比较二者成分组成及含量差异。【结果】分别从降香和杠香的挥发油中分离鉴定了21、31种化学成分, 二者共有成分5种(橙花叔醇、环氧化蛇麻烯Ⅱ、韦得醇、红没药醇氧化物A、3-乙烯基-3,4,4a,7,8,8a-六氢-1,1,3,6-四甲基-1H-2-苯并吡喃)。降香挥发油中特有成分为2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛、OBM 2979、柠檬烯环氧化物; 杠香挥发油中特有成分为2-亚甲基-(3 β , 5 α)-胆甾烷-3-醇、 β -檀香醇、丙酮香叶酯、木香醇、(-)-异长叶醇。【结论】降香与杠香二者挥发油中主要化学成分相似, 但各自存在差异性成分, 可通过特有成分将二者区分。

关键词: 降香; 杠香; 挥发油; 气相色谱-质谱联用; 鉴别

中图分类号: R282.5

文献标志码: A

文章编号: 1007-3213(2021)11-2492-05

DOI: 10.13359/j.cnki.gzxbtcm.2021.11.033

Contrastive Analysis of Constituents of Volatile Oil from *Lignum Dalbergia Odorifera* and Its Counterfeit *Lignum Dalbergia Yunnanensis*

YANG Li, BAN Meng-Meng, ZHANG Dan-Yan, ZENG Ye-Da, FAN Zi-Ying

(School of Pharmaceutical Sciences, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006 Guangdong, China)

Abstract: **Objective** To compare and analyze the volatile oil constituents from *Lignum Dalbergia odorifera* (*Jiangxiang*) and its counterfeit *Lignum Dalbergia yunnanensis* (*Gangxiang*). **Methods** The volatile oil from *Jiangxiang* and *Gangxiang* was extracted by hydrodistillation and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) to compare the composition and content of the volatile oil between the two subjects. **Results** Twenty-one and thirty-one chemical constituents were isolated and identified from the volatile oil from *Jiangxiang* and *Gangxiang*, respectively. There were five constituents (nerolol, epoxidized homulone II, verdeol, erythromyrh alcohol oxide A, 3-vinyl-3,4,4a,7,8,8a-hexahydro-1,1,3,6-tetramethyl-1H-2-benzopyran) in the two subjects. The special constituents in the volatile oil from *Jiangxiang* were 2,4-dimethylhepta-2,4-dienal, OBM 2979, limonene epoxide; the special components in the volatile oil from *Gangxiang* were 2-Methylene-5 α -cholestan-3 β -ol, beta-Santalenol, nerylacetone, costol, (-)-isolongol. **Conclusion** The main chemical constituents of the volatile oil from *Jiangxiang* and *Gangxiang* are similar, but each has different constituents that can be distinguished from the other by their special constituents.

Keywords: *Lignum Dalbergia odorifera* (*Jiangxiang*); *Lignum Dalbergia yunnanensis* (*Gangxiang*); volatile oil; GC-MS; identification

降香为豆科黄檀属植物降香檀(*Dalbergia odorifera* T.Chen)树干和根的干燥心材, 具有化瘀止血、理气止痛的功效, 用于治疗吐血, 衄血,

外伤出血, 肝郁胁痛, 胸痹刺痛, 跌扑伤痛, 呕吐腹痛等病症^[1]。现代药理研究表明, 降香对心血管疾病有一定的治疗作用, 具有促进血管新生,

收稿日期: 2021-05-13

作者简介: 杨丽(1997-), 女, 在读硕士研究生; E-mail: yangkeling@163.com

通讯作者: 张丹雁(1964-), 女, 硕士, 教授; E-mail: danyan64@gzucm.edu.cn

基金项目: 广州中医药大学“高水平大学建设”项目(编号: A1-AFD018161Z1521)

改善心肌功能, 抗血栓、血小板凝集的功能^[2-6]。

此外, 降香心材亦为名贵的家具木材原料, 花纹美观, 木质坚硬, 又是制作文玩工艺品的上好原材料, 其边角料则用于入药。近几十年来, 随着家具业、文玩业等大量消耗, 加之降香香材形成周期长, 降香原材料资源稀缺, 虽然二十世纪80年代末海南、广东等地开展了大量的人工种植, 但降香药材仍供不应求, 无法满足市场的需求。近十年来, 降香市场出现大量伪劣品, 尤其以同属民间药用中药杠香较为常见, 其香材颜色、花纹、质地及气味等性状特征、显微特征及薄层特征与降香极其相似, 难以区别, 造成市场混乱。杠香为豆科黄檀属植物滇黔黄檀(*Dalbergia yunnanensis* Franch.) 含树脂的根及藤茎^[7], 性温, 味涩, 具有止咳平喘、消食健胃的功效^[8]。二者为功效不同的同属植物中药, 临床疗效存在显著区别, 为本清源, 确保临床用药安全, 本研究应用气相色谱-质谱联用(GC-MS)对二者挥发油进行对比分析, 以期寻找差异性成分, 为降香的真伪鉴别提供科学依据, 现将研究结果报道如下。

1 材料

1.1 药材 降香购于海南鼎臻古玩城, 杠香香材采自缅甸。经广州中医药大学张丹雁教授鉴定, 降香为豆科黄檀属降香檀(*Dalbergia odorifera* T. Chen)树干和根的干燥心材, 杠香为豆科蝶形花亚科黄檀属植物滇黔黄檀(*Dalbergia yunnanensis* Franch.)含树脂的根及藤茎。

1.2 仪器 FA-1004N分析天平(上海菁海仪器有限公司); Agilent7693自动进样器、Agilent7890B气相色谱仪、Agilent5977质谱仪(美国安捷伦公司); 挥发油提取器(北京玻璃仪器厂); TC-15型电加热套(海宁市华星仪器厂); 0.22 μ m微孔滤膜(天津市科亿隆实验设备有限公司)。

1.3 试剂 石油醚(色谱级, 天津市科密欧化学试剂厂, 批号: 20180602); 其余试剂均为分析纯。

2 方法

2.1 挥发油的提取 分别将降香和杠香样品粉碎过三号筛, 取过筛粉末100 g, 精密称定, 置于1 000 mL圆底烧瓶中, 加入500 mL蒸馏水。参照2015年版《中华人民共和国药典》(四部)“通

则2204”中挥发油测定法甲法提取挥发油, 保持微沸提取约4 h, 至挥发油测定器中油量不再增加, 停止加热, 静置冷却后测算各样品挥发油含量, 4 $^{\circ}$ C密闭保存, 备用。

2.2 色谱条件 降香色谱条件: HP-5ms UI型毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 升温程序: 柱初始温度为60 $^{\circ}$ C, 以5 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹的速率升至90 $^{\circ}$ C, 再以10 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹的速率升至130 $^{\circ}$ C, 再以0.5 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹的速率升至135 $^{\circ}$ C, 保持5 min, 最后以20 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹的速率升至250 $^{\circ}$ C; 平衡时间: 3 min; 进样口温度: 250 $^{\circ}$ C; 载气: 高纯度氮气; 流速: 0.8 mL \cdot min⁻¹; 平衡时间: 3 min; 进样口温度: 250 $^{\circ}$ C; 载气: 高纯度氮气; 流速: 0.8 mL \cdot min⁻¹; 进样量1 μ L; 分流比10:1。

杠香色谱条件: HP-5ms UI型毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m); 升温程序: 柱初始温度为100 $^{\circ}$ C, 以10 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹的速率升至140 $^{\circ}$ C, 再以5 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹的速率升至160 $^{\circ}$ C, 再以10 $^{\circ}$ C \cdot min⁻¹的速率升至250 $^{\circ}$ C; 平衡时间: 3 min; 进样口温度: 250 $^{\circ}$ C; 载气: 高纯度氮气; 流速: 0.8 mL \cdot min⁻¹; 进样量1 μ L; 分流比10:1。

2.3 质谱条件 离子源: EI源; 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 四级杆: 150 $^{\circ}$ C; 接口温度: 280 $^{\circ}$ C; 扫描范围(m/z): 50~550; 溶剂延迟3 min。

2.4 供试品制备及测定方法 精密吸取“2.1”项下挥发油20 μ L, 石油醚定容至2 mL, 混匀。经0.22 μ m微孔滤膜过滤后取续滤液作为供试品溶液。精密吸取1 μ L供试品溶液进样, 按照“2.2”与“2.3”项下GC-MS条件进行测定, 利用计算机自动检索功能, 将所得化合物质谱图在NIST14标准谱库中自动检索对照, 对质谱相似度>85%的化合物进行收集整理, 以确定降香与杠香挥发油中主要化学成分, 并用色谱峰面积归一化法计算各组分的相对百分含量。

3 结果

降香与杠香挥发性成分总离子流图见图1~2。挥发油成分结果见表1~3。研究表明, 降香与杠香挥发油含量均不低于1.0%, 二者挥发油颜色、气味相似, 尤以杠香挥发油香气更浓, 并带甜香气。二者挥发油均具醇类、萜类、酮类和醚类化学成分, 类别相近。

降香和杠香挥发油中分别鉴定出21和31种化

学成分。其中,降香与杠香共有成分5种:橙花叔醇、环氧化蛇麻烯Ⅱ、韦得醇、红没药醇氧化物A、3-乙烯基-3,4,4a,7,8,8a-六氢-1,1,3,6-四甲基-1H-2-苯并吡喃。降香挥发油中主成分为2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛(37.42%),特有成分主要有3种,分别为2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛、OBM 2979、柠檬烯环氧化物;杠香挥发油中主成分为橙花叔醇(68.16%),特有成分5种,分别为2-亚甲基-(3 β , 5 α)-胆甾烷-3-醇、 β -檀香醇、丙酮香叶酯、木香醇、(-)-异长叶醇。

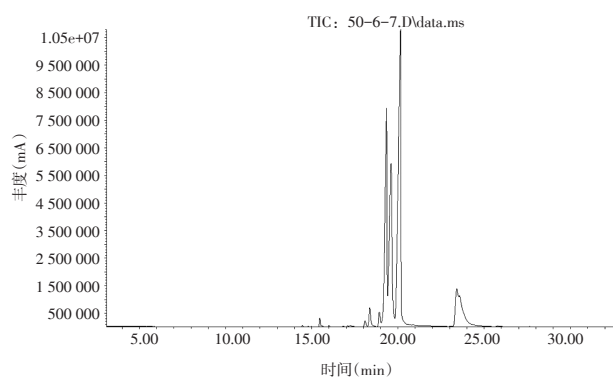


图1 降香挥发性成分总离子流图

Figure 1 Total ion current diagram of volatile components from *Lignum Dalbergia odorifera*

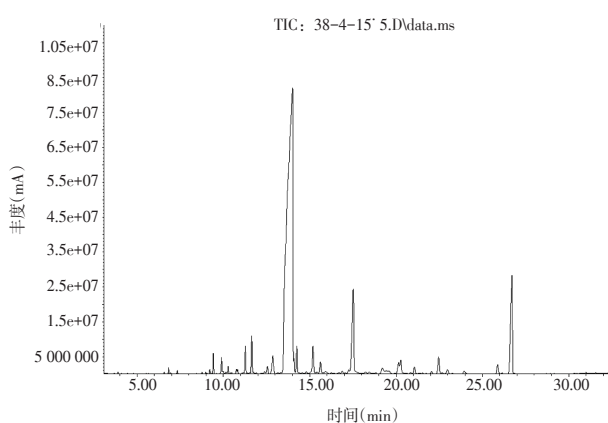


图2 杠香挥发性成分总离子流图

Figure 2 Total ion current diagram of volatile components from *Lignum Dalbergia yunnanensis*

表1 降香与杠香挥发油提取率及颜色

Table 1 Extraction rate and color of volatile oil from *Lignum Dalbergia odorifera* and *Lignum Dalbergia yunnanensis*

挥发油	降香	杠香
含量	2.44%	1.30%
颜色	无色透明	无色透明
气味	芳香	芳香甜腻

表2 降香与杠香挥发油的化学成分及相对含量

Table 2 The chemical constituents of volatile oil from *Lignum Dalbergia odorifera* and *Lignum Dalbergia yunnanensis* and relative content

序号	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对百分含量(%)	
				降香	杠香
1	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.200	22.90	68.16
2	环氧化蛇麻烯Ⅱ	C ₁₅ H ₂₄ O	220.200	13.10	7.99
3	韦得醇	C ₁₅ H ₂₆ O	166.100	0.17	2.55
4	红没药醇氧化物A	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238.193	2.98	1.23
5	3-乙烯基-3,4,4a,7,8,8a-六氢-1,1,3,6-四甲基-1H-2-苯并吡喃	C ₁₅ H ₂₄ O	220.183	0.11	0.19
6	2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛	C ₉ H ₁₄ O	138.100	37.42	—
7	OBM 2979	C ₁₁ H ₂₀ O	168.200	21.58	—
8	2-亚甲基-(3 β , 5 α)-胆甾烷-3-醇	C ₂₈ H ₄₈ O	400.371	—	8.52
9	金合欢醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.198	—	1.58
10	红没药醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.198	—	1.66
11	丙酮香叶酯	C ₁₃ H ₂₂ O	194.167	—	0.61
12	木香醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220.183	—	0.75
13	(-)-异长叶醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.198	—	0.66
14	花生四烯酸甲酯	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	318.256	—	0.30
15	八氢-2,4a,8,8-四甲基-脞环丙烷[D]萘-3-酮	C ₁₅ H ₂₅ NO	235.194	—	0.10
16	3-乙烯基-3,4,4a,7,8,8a-六氢-1,1,3,6-四甲基-1H-2-苯并吡喃	C ₁₅ H ₂₄ O	220.183	—	0.28
17	α -姜黄烯	C ₁₅ H ₂₂	202.172	—	0.15

(续表 2)

序号	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对百分含量 (%)	
				降香	杠香
18	白菖醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.198	—	0.08
19	1,8-二甲基-8,9-环氧-4-异丙基-螺环[4.5]癸-7-酮	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236.178	—	0.11
20	2-(7-十二碳炔基氧基)四氢-2H-吡喃	C ₁₇ H ₃₀ O ₂	266.225	—	0.11
21	(+)-β-雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	204.188	—	0.59
22	(-)-罗汉柏烯	C ₁₅ H ₂₄	204.188	—	0.07
23	(+)-雪松醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.198	—	0.59
24	威士忌内酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	156.115	—	0.08
25	5-乙炔基-5-(1-甲基-3-丁烯基)-六氢嘧啶-2,4,6-三酮	C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₃	222.100	—	0.49
26	4(15),5,10(14)-大根香叶三烯-1-醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220.183	—	0.12
27	1-乙酰基-19,21-环氧基-15,16-二甲氧基-阿司匹林精胺-17-醇	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O ₃	414.215	—	0.25
28	花生四烯酸	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	304.240	—	0.77
29	十氢-1,5,5,8a-四甲基-,[1s-(1.α,3.β,3a.β,4.α,8a.β.)]-1,4-甲基-3-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.198	—	0.08
30	(-)-α-雪松烯	C ₁₅ H ₂₄	204.188	—	0.16
31	丁位壬内酯	C ₉ H ₁₆ O ₂	156.115	—	0.11
32	β-檀香醇	C ₁₅ H ₂₄ O	220.183	—	1.50
33	α-香附酮	C ₁₅ H ₂₂ O	218.167	—	0.17
34	柠檬烯环氧化物	C ₁₀ H ₁₆ O	152.100	0.57	—
35	1,2,3,4,4a,5,8,9,12,12a-十氢-1,4-氨基苯环癸烯	C ₁₅ H ₂₂	202.200	0.49	—
36	法尼醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.200	0.14	—
37	(2R)-6-甲基-2-[(1R)-4-甲基-3-环己烯-1-基]-5-庚烯-2-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	168.100	0.11	—
38	Isoneral	C ₁₀ H ₁₆ O	152.100	0.10	—
39	2-甲基-6-[(1S)-4-甲基环己-3-烯-1-基]庚-2,6-二烯-1-醇	C ₁₅ H ₂₄ O	258.200	0.07	—
40	顺-2-异丙烯基-1-甲基环丁基乙醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154.100	0.07	—
41	2,2-二甲基十氢化萘	C ₁₂ H ₂₂	166.200	0.05	—
42	5-羟基-4-甲基-6-庚烯-3-酮	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.100	0.05	—
43	1,4-二羟基-对薄荷基-2-烯	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	250.200	0.03	—
44	石竹素	C ₁₅ H ₂₄ O	222.200	0.02	—
45	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	C ₁₅ H ₂₆ O	222.200	0.02	—
46	6-甲基-6-硝基-2-庚酮	C ₈ H ₁₅ NO ₃	250.200	0.01	—
47	2-叔丁基-1H-吡啶	C ₁₂ H ₁₅ N	173.100	0.01	—

表 3 降香与杠香挥发油中各类化学成分占总成分百分比

Table 3 The percentage of each chemical component in the total components of the volatile oil from *Lignum Dalbergia odorifera* and *Lignum Dalbergia yunnanensis*

化合物	降香 (%)	杠香 (%)
醇类	47.62	45.16
萜类	19.05	16.13
酮类	9.52	12.90
醚类	9.52	9.68
酯类	0	12.90
醛类	4.76	0
碳氢类	4.76	0
其他	4.76	0
有机酸及酚类	0	3.23

4 讨论

降香与杠香挥发油中均含有橙花叔醇、环氧化蛇麻烯 II、韦得醇、红没药醇氧化物 A。其中,降香中橙花叔醇为其第二主成分,相对百分含量为 22.9%,杠香中橙花叔醇为其主成分,含量高达 68.16%;降香中除主成分橙花叔醇外尚含有另一特有主成分 2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛(37.42%)。降香挥发油特有成分 2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛、OBM 2979、柠檬烯环氧化物与杠香挥发油特有成分 2-亚甲基-(3β,5α)-胆甾烷-3-醇、丙酮香叶酯、木香醇、(-)-异长叶醇是鉴别二者的重要组分,因此,降香和杠香可通过挥发油 GC-MS 成分

分析进行有效鉴别。

降香与杠香共有成分中：橙花叔醇具有抗氧化、抗菌、抗肿瘤、抗溃疡、镇痛、抗炎等活性^[9-10]；环氧化蛇麻烯Ⅱ对烟草甲类昆虫具有一定的触杀毒性^[11]；韦得醇具有抗炎、抗真菌、抗癌等作用^[12-13]；红没药醇氧化物A能够抑制氯化钡诱导的胃肠道痉挛^[14]。此外，降香挥发油中特有主成分2,4-二甲基-2,4-庚二烯醛目前无药理作用报道，需待进一步研究。杠香挥发油特有成分β-檀香醇具有良好的抗菌、抗氧化与抗肿瘤等活性^[15]。

现有研究表明，降香与杠香挥发油均具有良好的抗氧化能力^[16-17]；降香挥发油对金黄色葡萄球菌、MRSA、棉花枯萎病菌有较好的抑菌效果^[18-19]，杠香挥发油对金黄色葡萄球菌、MRSA、粪肠球菌有较好的抑菌效果^[20]，但二者整体综合功效不同。降香在临床方面主要治疗出血疼痛证，与其他中草药配伍可治疗血瘀证与心血管疾病^[21,4]；而杠香在西南地区作药香两用，用于预防治疗心血管、胃肠道疾病，其挥发油可治疗外伤与溃疡等^[17]。结合两者挥发油成分及相关活性研究报告、基础化学成分活性分析可知降香与杠香药用疗效与适应症不同，不可混为一谈，临床应用时应将两者加以区分，才可“药尽其用”。本研究通过挥发油GC-MS分析方法阐明了降香与杠香区别，可为降香真伪鉴别提供科学依据。

参考文献：

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：一部[M]. 北京：中国医药科技出版社，2015：229.
- [2] 王大英. 中药对心肌梗死后大鼠血管新生和心室重构的影响[D]. 上海：复旦大学，2005：16.
- [3] 李剑，张玉英，范维琥，等. 红景天、降香对心肌梗死大鼠血管抑素、内皮抑素表达的影响[C]//第七次全国中西医结合心血管病学术会议论文集[A]. 2005：278.
- [4] 朱庆，谢松强，肖晋芳，等. 复方降香胶囊的抗心肌缺血作用[J]. 沈阳药科大学学报，2006，23(9)：586.
- [5] 杨超燕，唐春萍，沈志滨. 降香挥发油对垂体后叶素致大鼠急性心肌缺血的保护作用及急性毒性实验研究[J]. 时珍国医国药，2011，22(11)：2685.
- [6] 杨志宏，梅超，何雪辉，等. 降香化学成分、药理作用及药代特征的研究进展[J]. 中国中药杂志，2013，(11)：1679-1683.
- [7] 张丹雁，范紫颖，马换换，等. 西南地区民族习用药香龙肝香（杠香）的品种鉴定[J]. 安徽农业科学，2018，46(16)：11-13，43.
- [8] 四川省西昌地革委卫生局. 西昌中草药[M]. 西昌：四川省西昌地革委卫生局，1972：656.
- [9] 赵夏博. 降香中黄酮类化合物与挥发油的分离及其抗菌活性研究[D]. 阿拉尔市：塔里木大学，2012.
- [10] 张丽丽，马晓琳，王冬，等. 高产橙花叔醇的酵母细胞工厂创建[J]. 中国中药杂志，2017，42(15)：2962-2968.
- [11] 吴彦，郭姗姗，黄东业，等. 红球姜挥发油中花姜酮及其类似物对烟草甲的触杀和驱避活性[C]//广西烟草学会. 适应新时代 聚焦新目标 落实新部署——广西烟草学会2018年优秀论文集[A]. 广西烟草学会，2020：14.
- [12] JIN S, YUN H J, JEONG H Y, et al. Widdrol, a sesquiterpene isolated from *Juniperus chinensis*, inhibits angiogenesis by targeting vascular endothelial growth factor receptor 2 signaling[J]. *Oncol Rep*, 2015, 34(3): 1178-1184.
- [13] KANG M R, PARK S K, LEE C W, et al. Widdrol induces apoptosis via activation of AMP-activated protein kinase in colon cancer cells[J]. *Oncol Rep*, 2012, 27(5): 1407-1412.
- [14] MCKAY D L. A review of the bioactivity and potential health benefits of chamomile tea (*Matricaria recutita* L.) [J]. *Phytother Res*, 2006, 20(7): 519-530.
- [15] 王雨辰，文孟良，李铭刚，等. 檀香烯与檀香醇生物合成研究进展[J]. 生物工程学报，2018，34(6)：862-875.
- [16] 刘洋洋，陈德力，何明军，等. 4种芳香植物精油抗氧化能力比较研究[J]. 陕西中医，2014，35(4)：487-490.
- [17] 范紫颖，林如意，张丹雁，等. 杠香挥发油成分及其抗氧化活性研究[J]. 中药新药与临床药理，2019，30(9)：1118-1122.
- [18] 赵夏博，梅文莉，龚明福，等. 降香挥发油的化学成分及抗菌活性研究[J]. 广东农业科学，2012，39(3)：95-96，99.
- [19] 王军，王昊，杨锦玲，等. 7种黄檀属植物心材挥发油的成分分析及其抗菌活性[J]. 热带作物学报，2019，40(7)：1336-1345.
- [20] 林如意，范紫颖，于兵兵，等. 斜叶檀和杠香不同提取物的体外抗菌活性初探[J]. 中药新药与临床药理，2021，32(2)：165-171.
- [21] 陈伟，卢玉山，刘来平，等. 二参降香汤治疗心脉瘀阻型冠心病的疗效观察[J]. 中国继续医学教育，2015，7(4)：248-249.

【责任编辑：侯丽颖】