

文章编号: 1674-7054(2016)01-0104-07

海南皮油沉香挥发性成分分析

杨锦玲 董文化 梅文莉 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 海口 571101)

摘 要: 为了研究皮油沉香挥发性成分的特点,利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析海南省3批不同产地皮油沉香挥发性成分及其相对含量。结果表明:3批沉香中检测到42个色谱峰,其中共有峰12个。文昌产皮油沉香的乙醚提取物倍半萜类成分相对含量较高;而临高和琼海产皮油沉香以2-(2-苯乙基)色酮类成分为主,其乙醚提取物中2-(2-苯乙基)色酮与2-[2-(4-甲氧基苯乙基)]色酮的相对含量之和在奇楠沉香的范围内。

关键词: 皮油沉香;化学成分;GC-MS

中图分类号: S 796.08 ,O 657.7⁺1

文献标志码: A

DOI: 10.15886/j.cnki.rds wxb.2016.01.018

国产沉香是瑞香科沉香属(*Aquilaria*)植物白木香中含有树脂的木材,产于海南、广东等地^[1-3]。沉香具有广泛的应用价值,是我国传统的名贵药材和天然香料,其中,奇楠沉香因其高雅的香味和丰富的油脂被列为上品^[4]。Mei W L等报道沉香中的挥发与半挥发性成分中主要含有多种骨架类型的倍半萜类成分、2-(2-苯乙基)色酮类成分^[5]和一些简单挥发性芳香族成分。在历代的本草记载中,沉香命名方式较多。宋代谪臣丁谓在《天香传》中,将海南沉香命名为四名十二状^[7-8]。“四名十二状”指在受自然因素的影响下所结沉香的种类与形态,“四名”分别指沉水香、栈香、生结和熟结,是对沉香结香标准的总体分类。“十二状”是包括鸡骨香、小斗笠、青桂、顶盖、包头、倒架、吊口、树心格、虫漏、蚁漏、马蹄香和黄熟香,是植物自上而下不同部位结香的种类^[4]。其中,青桂属于生结沉香,是指白木香树皮受伤,汁液泛出,在树皮处结香,香农称其为皮油。皮油沉香香气清淡,散发出兰花般的优雅香气,令人神清气爽,心旷神怡,倍受沉香爱好者的青睐。因沉香具有广泛的应用价值和珍贵稀有的特性,已成为了国内外学者广泛关注的对象,但至今未见相关皮油沉香化学成分的报道。笔者利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对海南省3个产地(文昌市、临高县和琼海市)的皮油沉香进行分析,对比3个产地皮油化学成分的异同,揭示皮油沉香的化学成分的特点。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂 美国安捷伦 GC/MS 联用仪(HP6890/5975C),色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱;北京赛多利斯天平有限公司万分之一电子秤(BP221S);美国 BRANSONIC-5510E-DTH 超声波清洗仪。气质中使用的试剂均为色谱纯。

1.2 样品 本试验以海南文昌、临高、琼海的沉香样品为材料,3批样品(图1)均由戴好富研究员于2014年5月采集(经其鉴定3批沉香样品源植物均为 *Aquilaria sinensis*)。3批沉香样品源植物均为野生,树龄

收稿日期: 2015-10-12

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,主要从事天然产物化学研究。E-mail: jinlyang@126.com

通信作者: 戴好富(1974-),男,博士,研究员,主要从事天然产物化学研究。Tel: 0898-66961869, E-mail: daihaofu@itbb.org.cn

大约 40 年, 均在树干靠近树皮处取样。凭证标本(201405WCPY, 201405LGPY, 201405QHPY) 存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。

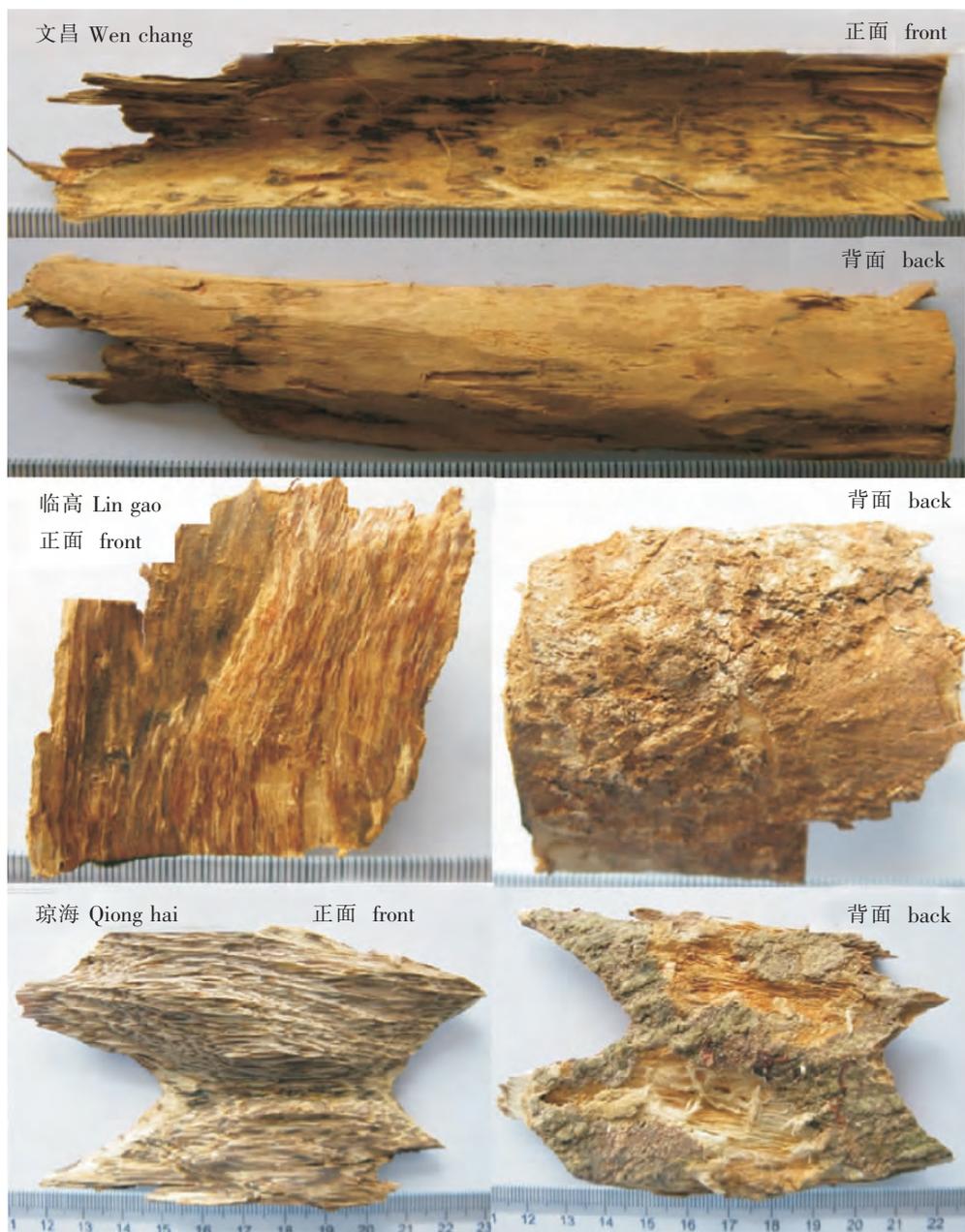


图 1 文昌、临高和琼海沉香样品

Fig. 1 The agarwood samples from Wenchang, Lingao and Qionghai, Hainan

1.3 样品制备 沉香样品切碎后, 分别精确称取文昌、临高和琼海所产皮油沉香 82.24, 38.99, 52.58 g, 分别用乙醚超声提取 3 次, 每次超声 15 min, 静置 5 min 后过滤得到乙醚提取液, 合并 3 次提取液, 挥发干后得到沉香的油状乙醚提取物分别为 3.220, 3.180 和 3.290 g。计算其乙醚提取物质量分别占样品干质量的 3.92%, 8.16% 和 6.26%。

1.4 GC-MS 分析条件 色谱条件为色谱柱: HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱; 升温程序: 柱温 50 °C, 以 5 °C · min⁻¹ 升温至 310 °C, 保持 10 min; 汽化室温度 250 °C; 载气为高纯 He(99.999%); 载气流量 1.0 mL · min⁻¹; 不分流, 溶剂延迟时间: 4.0 min。质谱条件为电子轰击(EI) 离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C, 接口温度 280 °C, 倍增器电压 1 612 V, 质量扫描范围 m/z 29 ~ 500。

2 结果与分析

分别取 3 批沉香样品乙醚提取物,按上述方法制备并检测,得到各样品的总离子流图(图 2)。对总离子流图中的各峰经质谱数据系统检索及核对 Nist2014 和 Wiley275 标准质谱图,并借鉴前人和本研究组前期的鉴定方法^[2,9-13]结合质谱图与文献数据,对比质谱数据做定性分析。3 批国产沉香乙醚提取物中检测到 42 个色谱峰,用峰面积归一化法测定了这些色谱峰在各个样品中的相对含量,并统计各样品中 2-(2-苯乙基)色酮类成分、倍半萜类成分以及未鉴定成分的相对百分含量,结果见表 1。

3 批皮油沉香乙醚提取物中分别检测到 31、21 和 21 个色谱峰,总相对百分含量分别为 82.33%、92.45% 和 93.97%,其中倍半萜和 2-(2-苯乙基)色酮类成分相对含量之和分别为 77.16%、74.07% 和 74.79%。

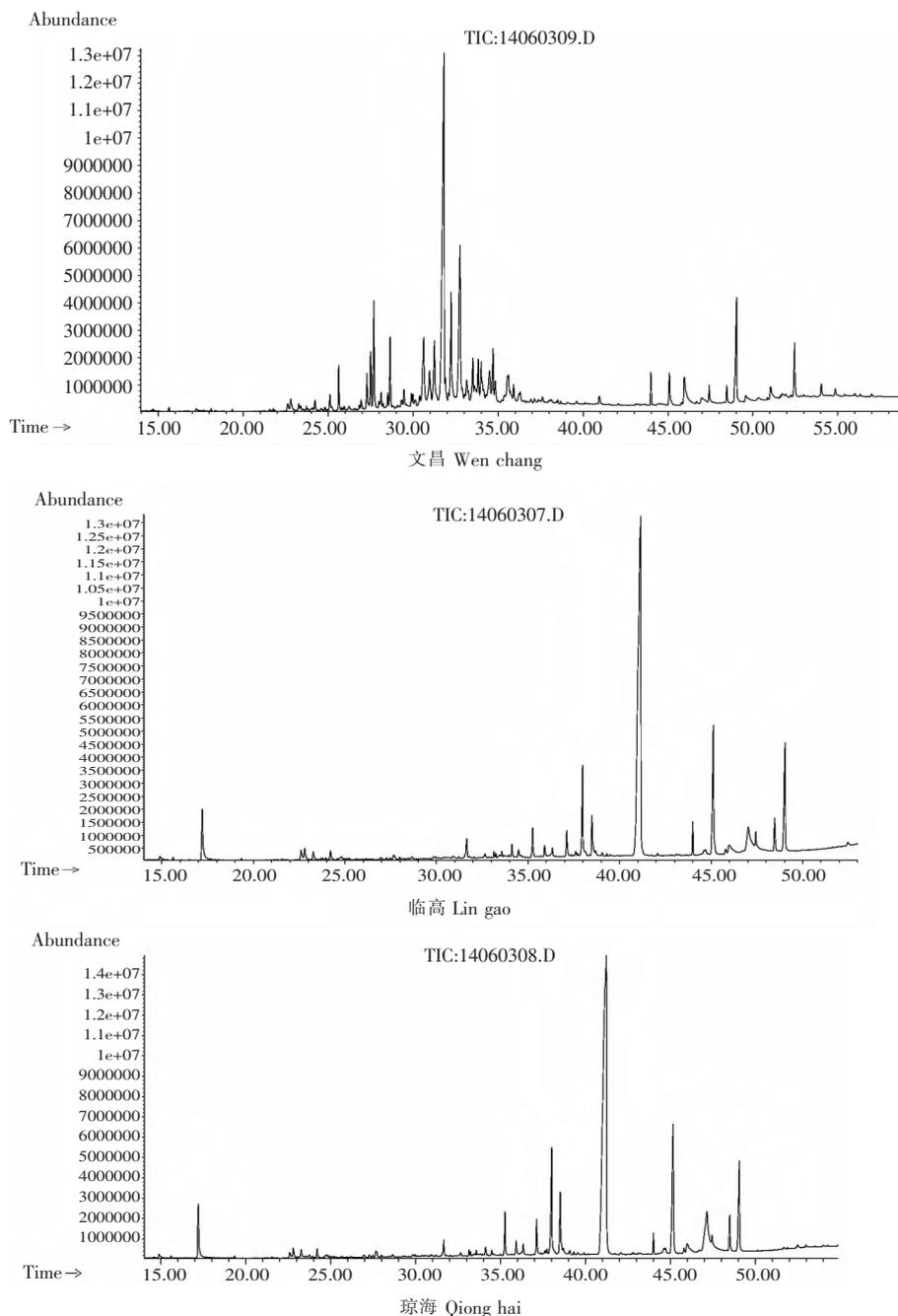


图 2 3 批沉香的 GC-MS 总离子流图

Fig. 2 The GC-MS total ions chart of three agarwood samples

表 1 3 批沉香乙醚提取物中的化学成分

Tab. 1 Chemical constituents of the ether extracts of the three pieces of agarwood

编号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular Formula	相对分子 质量 Molecular Weight	相对含量 Relative content / %		
				文昌 Wenchang	临高 Lingao	琼海 Qionghai
1	1-十二烯 1-Dodecene	C ₁₂ H ₂₄	168	0.12	0.10	0.07
2	苯基丙酮 Benzylacetone	C ₁₀ H ₁₂ O	148	0.18	4.01	3.24
3	十二(烷)醛 Dodecanal	C ₁₂ H ₂₄ O	184	0.14		
4	N-丙基-苯甲酰胺 N-Propyl-benzamide	C ₁₀ H ₁₃ NO	163	0.34	0.79	0.43
5	1,5,9-三甲基-1,5,9-环十二碳三烯☆ 1,5,9-Trimethyl-1,5,9-cyclododecatriene	C ₁₅ H ₂₈	204	0.30	0.62	0.44
6	茴香酮 Anisylacetone	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	178		0.11	
7	2,4-二叔丁基苯酚 2,4-Di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	206	0.40	0.49	0.40
8	2-甲基-色酮 2-Methyl-chromone	C ₁₀ H ₈ O ₂	160		0.15	0.19
9	表麝香醚☆ <i>epi</i> -Ligulyl oxide	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.39		
10	沉香螺旋醇☆ Agarospirol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.33		
11	沉香雅桉蓝醇☆ Jinkoh-eremol	C ₁₅ H ₂₆ O	222	2.09		
12	枯树醇☆ Valerianol	C ₁₅ H ₂₄	204	3.87	0.23	0.32
13	(S)-4a-甲基-2-(1-甲基乙基)-3,4,4a,5,6,7-六氢化萘 (S)-4a-Methyl-2-(1-methylethyl)-3,4,4a,5,6,7-hexa- hydronaphthalene☆	C ₁₄ H ₂₂	190	2.58		
14	沉香呋喃醇☆ Sinenofuranol	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238	2.52		
15	艾里莫芬-9,11(13)-二烯-12-醇☆ Eremophila-9,11(13)-dien-12-ol	C ₁₅ H ₂₄ O	220	2.93		
16	白木香醛☆ Baimuxinal	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	26.14	1.02	0.65
17	异白木香醇☆ Isobaimuxinol	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	4.60		
18	Valenca-1(10)-8-dien-11-ol☆	C ₁₅ H ₂₄ O	220	10.15		
19	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺[4.5]癸-6,9-二烯-2,8-二酮 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-diene-2,8- dione	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	276		0.27	0.23
20	7-H-9(10)-烯-11,12-环氧-8-氧化艾里莫芬烷 7-H-9(10)-ene-11,12-epoxy-8-oxoeremophilane☆	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234	1.95		
21	(4α,7β,8αβ)-3,4,4α,5,6,7,8,8α-八氢-7-[1-(羟 甲基)乙基]-4α-甲基萘-1-羧醛☆ (4α,7β,8αβ)-3,4,4α,5,6,7,8,8α-Octahydro-7-[1- (hydroxymethyl)ethenyl]-4α-methylnaphthalene-1- carboxaldehyde	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234	1.90		
22	未鉴定			2.24		
23	11-Hydroxy-valenca-1(10)-en-2-one☆	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	2.03		
24	1,5-二苯基-3-戊酮 1,5-Diphenyl-3-Pentanone	C ₁₇ H ₁₈ O	238		1.54	1.98
25	1,5-二苯基-2-戊烯 1,5-Diphenyl-2-Pentene	C ₁₇ H ₁₈	222		0.63	0.67
26	未鉴定				1.59	1.50
27	1,5-二苯基-1-戊烯-3-酮 1,5-Diphenyl-1-penten-3-one	C ₁₇ H ₁₆ O	236		4.71	6.11

续表1 Continued Tab 1

编号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular Formula	相对分子 质量 Molecular Weight	相对含量 Relative content / %		
				文昌 Wenchang	临高 Lingao	琼海 Qionghai
28	未鉴定			2.51	3.5	
29	2-(2-苯乙基)色酮* 2-(2-Phenylethyl) chromone	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	250	1.93	49.64	50.87
30	2-苯乙炔基-4H-[1]苯并吡喃-4-酮 2-Styryl-4H-[1]benzopyran-4-one	C ₁₇ H ₁₂ O ₂	248			0.41
31	2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮* 2-[2-(4-Methoxyphenylethyl)]chromone	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	280	1.36	8.97	8.81
32	5,8-二羟基-2-(2-苯乙基)色酮* 5,8-Dihydroxyl-2-(2-phenylethyl) chromone	C ₁₇ H ₁₄ O ₄	282	2.79		
33	6,8-二羟基-2-(2-苯乙基)色酮* 6,8-Dihydroxyl-2-(2-phenylethyl) chromone	C ₁₇ H ₁₄ O ₄	282		4.66	
34	6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮* 6-Hydroxyl-2-(2-phenylethyl) chromone	C ₁₇ H ₁₄ O ₃	266			6.48
35	(Z)-13-二十二烯酰胺 (Z)-13-Docosenamide	C ₂₂ H ₄₃ NO	337	0.65	1.48	0.85
36	6-甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯乙基)]色酮* 6-Methoxy-2-[2-(4-methoxyphenylethyl)]chromone	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	310	1.47	2.06	1.61
37	6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮* 6,7-Dimethoxy-2-(2-phenylethyl) chromone	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	310	3.47	6.87	5.2
38	6,7-二甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯乙基)]色酮* 6,7-Dihydroxyl-2-[2-(4-methoxyphenylethyl)]chromone	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	340	2.36		
39	豆甾醇 Stigmasterol	C ₂₉ H ₄₈ O	412	0.58		
40	穿贝海绵甾醇 Clionasterol	C ₂₉ H ₅₀ O	414	0.33		
41	豆甾-4-烯-3-酮 Stigmast-4-en-3-one	C ₂₉ H ₄₈ O	412	0.10		
42	24S-乙基胆甾-4,22E-二烯-6-酮 24S-Ethylcholesta-4,22E-dien-6-one	C ₂₉ H ₄₆ O	410	0.11		
总计 Total				82.33	92.45	93.97
色酮类成分 Chromones				13.38	72.20	73.38
倍半萜类成分 Sesquiterpenes				63.78	1.87	1.41
未鉴定成分 Unidentified				2.24	4.10	5.00
No. 29 + No. 31				3.29	58.61	59.68

注: ☆为倍半萜类化合物; ※为2-(2-苯乙基)色酮类化合物

Note: ☆ sesquiterpenes; ※ 2-(2-phenylethyl) chromone

3 讨 论

结果表明 3 批(文昌、临高、琼海)皮油沉香的易挥发性成分均主要由色酮和倍半萜类成分组成,它们的化学成分和相对含量存在一定的差异,但仍发现 12 个共有峰,其中相同的芳香族成分有苯基丙酮、N-丙基-苯甲酰胺和 2,4-二叔丁基苯酚;倍半萜类成分有 1,5,9-三甲基-1,5,9-环十二碳三烯、枯树醇和白木香醛;色酮类成分有 2-(2-苯乙基)色酮、2-[2-(4-甲氧基苯乙基)]色酮、6-甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯乙基)]色酮和 6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮;以及 1-十二烯、(Z)-13-二十二烯酰胺成分。临高和琼海产皮油沉香中检测到 1,5-二苯基-3-戊酮、1,5-二苯基-2-戊烯和 1,5-二苯基-1-戊烯-3-酮,Wu B 等^[14]曾报道从沉香中分离到了相同类型的成分 1-羟基-1,5-二苯基戊-3-酮,而在临高和琼海产皮油沉香中检测到的 2 个二苯基戊酮类和 1 个二苯基戊烯类成分则是首次在沉香中发现。

本研究组在前期研究中发现^[2,*],利用 GC-MS 分析沉香提取物,倍半萜类成分通常出现在 2-(2-苯乙基)色酮类成分的前面;GC-MS 总离子流图在 40 min 前后可将其分为倍半萜类成分特征区和色酮类成分特征区。通过 3 批皮油样品的总离子流图,可以发现,文昌产皮油中倍半萜类成分最丰富,但色酮类成分较少;而临高和琼海产皮油样品中倍半萜类成分较少,主要是色酮类成分。定性研究发现 3 个产地(文昌、临高、琼海)的皮油沉香中,倍半萜的相对百分含量分别为 63.78%、1.87% 和 1.41%,色酮类成分的相对百分含量分别为 13.38%、72.20% 和 73.38%,文昌产皮油中相对含量最大的成分是白木香醛(26.14%),临高和琼海产皮油中相对含量最大的成分是 2-(2-苯乙基)色酮(49.64% 和 50.87%)。

进一步对比分析发现,无论是从化合物类型和相对百分含量,还是相对含量最大的成分,临高和琼海产的 2 批皮油沉香相似度较大。2 批样品中均检测到 21 个色谱峰,其中共有峰多达 19 个。根据杨德兰等^[4]报道,普通沉香乙醚提取物中 2-(2-苯乙基)色酮与 2-[2-(4-甲氧基苯乙基)]色酮两者相对含量之和为 0.16%~13.30%,而奇楠沉香乙醚提取物中两者相对百分含量之和在 37.30%~84.71% 之间,临高和琼海皮油中两者的相对百分含量之和分别为 58.61% 和 59.68%,已达到奇楠沉香的范围,但这两批样品仍与奇楠沉香有所不同。奇楠沉香中 2-[2-(4-甲氧基苯乙基)]色酮成分相对含量较高^[4],而本研究的 2 批皮油沉香中则是 2-(2-苯乙基)色酮的相对含量远远高于 2-[2-(4-甲氧基苯乙基)]色酮的相对含量(表 1)。从乙醚提取率分析,普通沉香乙醚提取物得率在 1.3%~9.7% 之间,奇楠乙醚提取物得率高达 34%~45%。本次临高和琼海皮油乙醚提取物得率分别为 8.16% 和 6.26%,在普通沉香之列,原因可能是由于树皮部分的木质素含量高,从而降低了乙醚提取物的得率。

参考文献:

- [1] Naef R. The volatile and semi-volatile constituents of agarwood, the infected heartwood of *Aquilaria* species: a review [J]. *Flav Frag J*, 2011, 26(2): 73-87.
- [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] Chen H Q, Wei J H, Yang J S, et al. Chemical constituents of agarwood originating from the endemic genus *Aquilaria* plants [J]. *Chem Biod*, 2012(9): 236-250.
- [4] 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.
- [5] 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: 12 324-12 345.
- [6] 杨锦玲,梅文莉,余海谦,等. 国产沉香 HPLC 指纹图谱研究 [J]. *中草药*, 2014, 45(23): 3456-3461.
- [7] 魏希望. 崖香十二状 [J]. *海南沉香*, 2014(4): 46-81.
- [8] 杨锦玲,梅文莉,董文化,等. 3 种越南产沉香的 GC-MS 分析 [J]. *热带作物学报*, 2015, 36(8): 1498-1504.
- [9] Ishihara M, Tsuneya T, Uneyama K. Fragrant sesquiterpenes from agarwood [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(5): 1147-1155.

* 杨锦玲,梅文莉,董文化,等. 国产沉香 GC-MS 指纹图谱研究 [J]. *中成药* 待发.

- [10] Okugawa H , Ueda R , Matsumoto K , et al. Effects of agarwood extracts on the central nervous system in mice [J]. *Plant Med* , 1993 , 59(1) : 32 – 36.
- [11] Mei W L , Zeng Y B , Wu J , et al. Chemical composition and anti-MRSA activity of the essential oil from Chinese eaglewood [J]. *J Chin Pharm Sci* , 2008 , 17(3) : 225 – 229.
- [12] Suwannasing C , Paiyabhroma N , Kumphune S. Anti-ischemic effects of the ethyl acetate extract of *Aquilaria crassna* by attenuation of P38 MAPK activation [J]. *J App Pharm Sci* , 2012 , 2(10) : 26 – 30.
- [13] 杨锦玲, 梅文莉, 蔡彩虹, 等. 黄奇楠生物活性和化学成分的研究 [J]. *中成药* , 2015 , 37(8) : 1740 – 1747.
- [14] Wu B , Lee J G , Lim C J , et al. Sesquiterpenoids and 2-(2-phenylethyl) -4H-chromen-4-one (= 2-(2-phenylethyl) -4H-1-benzopyran-4-one) derivatives from *Aquilaria malaccensis* agarwood [J]. *Helvetica Chimica Acta*. 2012 , 95(4) : 636 – 642.

Determination of Volatile Constituents of Bark-agarwood in Hainan , China

YANG Jinling , DONG Wenhua , MEI Wenli , LI Wei , DAI Haofu

(Institute of Tropical Bioscience and Biotechnology , Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences; Hainan Engineering and Technology
Research Center for Agarwood , Haikou , Hainan 571101 , China)

Abstract: Three bark-agarwood samples were collected from Lingao , Qionghai and Wenchang , Hainan Province to determine their characteristics of volatile constituents. The volatile constituents and relative contents of three bark-agarwood samples were analyzed by GC-MS. From the samples 42 chromatographic peaks were detected , of which 12 peaks were shared by the three samples. The ether extract of bark-agarwood in Wenchang city yielded higher relative content of sesquiterpenes than those in the other two locations , while the major constituents of ether extracts from the bark-agarwood samples in Lingao and Qionghai counties were 2-(2-phenylethyl) chromones , and the sum of the relative content of 2-(2-phenylethyl) chromone and 2-[2-(4-methoxyphenylethyl)] chromone fell in the range of ether extract of agarwood Borneo kynam.

Keywords: bark-agarwood; volatile constituents; GC-MS