

文章编号: 1674-7054(2016)04-0500-10

5 批化州产沉香挥发性成分的 GC-MS 分析

吴晓鹏, 杨锦玲, 梅文莉, 王军, 马子龙, 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: 为了解同一产地不同结香方法及结香时间对沉香品质的影响, 笔者利用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)分析了广东省化州市5批沉香样品挥发性成分及其相对含量。5批沉香样品中凿洞法结香11个月的沉香挥发油得率最高为4.93%, 冷铁打洞法结香13个月的沉香样品挥发油得率最低为2.29%。5批沉香样品中共鉴定出72个色谱峰, 其中共有峰12个。挥发油成分均主要由倍半萜类、2-(2-苯乙基)色酮类及脂肪酸类化合物组成。从打钉法结香8年的沉香样品中发现具有芳香气味的5,11-环氧愈创木烷倍半萜内酯类化合物——奇楠内酯, 为首次从普通沉香中鉴定出的奇楠内酯。火焰法的结香速度优于打铁钉法及冷铁打洞法。沉香结香时间越长挥发油得率越高, 挥发油成分的种类及相对含量越稳定, 品质越好。

关键词: 沉香; 化学成分; GC-MS; 奇楠内酯

中图分类号: R 248.1 文献标志码: A DOI: 10.15886/j.cnki.rdsxb.2016.04.016

国产沉香是瑞香科沉香属(*Aquilaria*)植物白木香*Aquilaria sinensis*(Lour.) Gilg.中含有树脂的木材, 在我国主产于海南、广东等地。沉香是我国传统的名贵药材和天然香料, 其味辛、苦, 性微温, 具行气止痛、温中止呕、纳气平喘的功效^[1]。健康的白木香只有通过自然因素(雷劈、火烧、虫蛀等)或人为因素(砍伤、打洞、接菌等)的作用, 才能逐渐形成沉香。沉香中的挥发与半挥发性成分主要为多种骨架类型的倍半萜类成分、2-(2-苯乙基)色酮类成分和一些简单挥发性芳香族成分^[2-4]。沉香药材的品质与其挥发油成分的组成及相对含量有直接的关系, 且不同的结香方法和结香时间产生的沉香的挥发油成分有较大差异, 为了初步评价不同结香方法及结香时间对同一产地沉香品质的影响, 笔者采用GC-MS联用法对5批广东化州沉香的挥发油进行了分析。

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; 瑞士梅特勒托利多十万分之一电子秤(New Classic MS); 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 5批沉香样品均采自广东省化州市, 由中国热带农业科学院热带生物技术研究所戴好富研究员鉴定为白木香*Aquilaria sinensis*(Lour.) Gilg.。凭证标本(214, 197, 169, 198, 113)存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。5批沉香图片见图1~5。

1.3 3种人工结香方法 火焰法: 在凿洞法基础上衍变出来的方法, 楔子烧红后用锤子楔穿白木香树体, 每隔20 cm为1排, 每排2~3个孔。分别于10个月和11个月后的取样(S1和S2), 标本编号分别为214

收稿日期: 2016-06-22

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: 吴晓鹏(1981-), 男, 助理研究员, 主要从事大型仪器设备功能开发. E-mail: wuxiaopeng@itbb.org.cn

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

和 197^[5]。冷铁打洞法: 在冬季的梅雨天, 把直径为 0.5 ~ 1.5 cm 的铁棒, 长度按树的直径大小而定, 在树直径为 8 ~ 9 cm 的部位, 上下相距 11 ~ 12 cm, 往同一方向打穿树木, 期间不需要刻意护理, 结香 13 个月后可锯树采收 (S3), 样品编号为 169。打钉法: 用铁钉打入白木香树干 1/3 (1/2) 深度, 钉子与钉子直接的距离为 1 ~ 2 cm, 纵向距离为 10 ~ 15 cm, 然后将铁钉留在树干内让其生锈腐蚀树干, 分别于 15 个月和 8 年后取样 (S4 和 S5), 标本编号分别为 198 和 113。



图1 S1 样品

Fig.1 The sample S1



图2 S2 样品

Fig.2 The sample S2



图3 S3 样品

Fig.3 The sample S3



图4 S4 样品

Fig.4 The sample S4



图5 S5 样品

Fig.5 The sample S5

1.4 样品制备 沉香样品切碎后, 过 40 目筛, 分别精确称取 S1 ~ S5 样品 10.060, 10.082, 8.000, 10.112, 4.310 g, 分别用 30 mL 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, 挥发干后计算其乙醚提取物质量分别占样品干质量的 3.65%, 4.93%, 2.29%, 4.09%, 4.17%。取少量提取物, 准确称重, 分别加入色谱甲醇溶剂溶解为 $1\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 $0.45\ \mu\text{m}$ 有机微孔滤膜滤过, 即为样品溶液, 待分析。

1.5 GC-MS 分析条件 色谱条件 色谱柱: HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane ($30\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$) 弹性石英毛细管柱; 升温程序: 柱温 $50\ ^\circ\text{C}$ 以 $5\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 $310\ ^\circ\text{C}$, 保持 10 min; 汽化室温度 $250\ ^\circ\text{C}$; 载气为高纯 He (99.999%); 载气流量 $1.0\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 不分流, 溶剂延迟时间: 4.0 min。

质谱条件 电子轰击 (EI) 离子源; 电子能量 70 eV; 离子源温度 $230\ ^\circ\text{C}$; 四极杆温度 $150\ ^\circ\text{C}$; 接口温度 $280\ ^\circ\text{C}$; 倍增器电压 1612 V; 质量扫描范围 $m/z\ 29 \sim 500$ 。

2 结果与分析

5 批人工沉香样品乙醚提取物的 GC-MS 总离子流图见图 6~10。将总离子流图中的各峰经质谱计算机数据系统检索及核对 Nist2005 和 Wiley275 标准质谱图,借鉴前人研究和本研究组前期的鉴定方法^[6-12],人工解析鉴定,并参考相对保留时间,从这 5 批人工沉香样品乙醚提取物中共鉴定了 66 种化学成分(表 1),其中倍半萜类化合物 29 个,2-(2-苯乙基)色酮类化合物 10 个,其他类化合物 27 个,用峰面积归一化法测定了这些化学成分在各样品中的相对含量(表 1)。并统计各样品中倍半萜类成分、2-(2-苯乙基)色酮类成分以及未鉴定成分的相对百分含量,具体结果见表 1。这 5 批人工沉香样品乙醚提取物分别检测到 31, 28, 33, 32, 43 个色谱峰,总相对百分含量分别为 69.82%, 70.44%, 81.11%, 64.44% 和 67.62%,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 40.34%, 46.18%, 56.12%, 32.96% 和 49.11%。

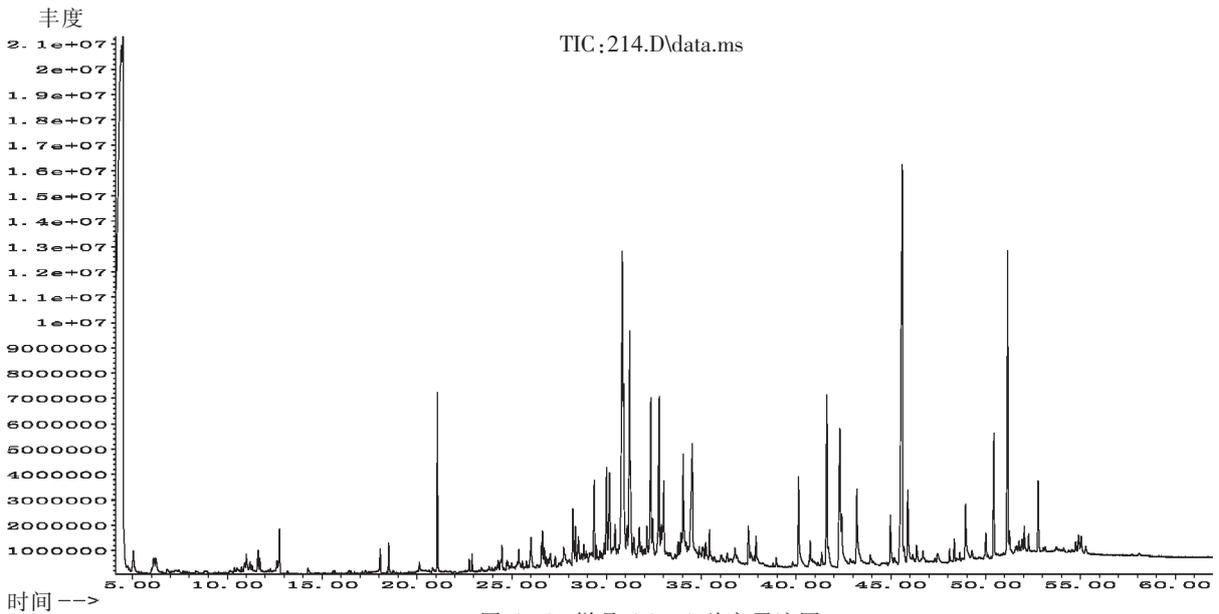


图 6 S1 样品 GC-MS 总离子流图

Fig.6 The GC-MS total ion chromatogram of the sample S1

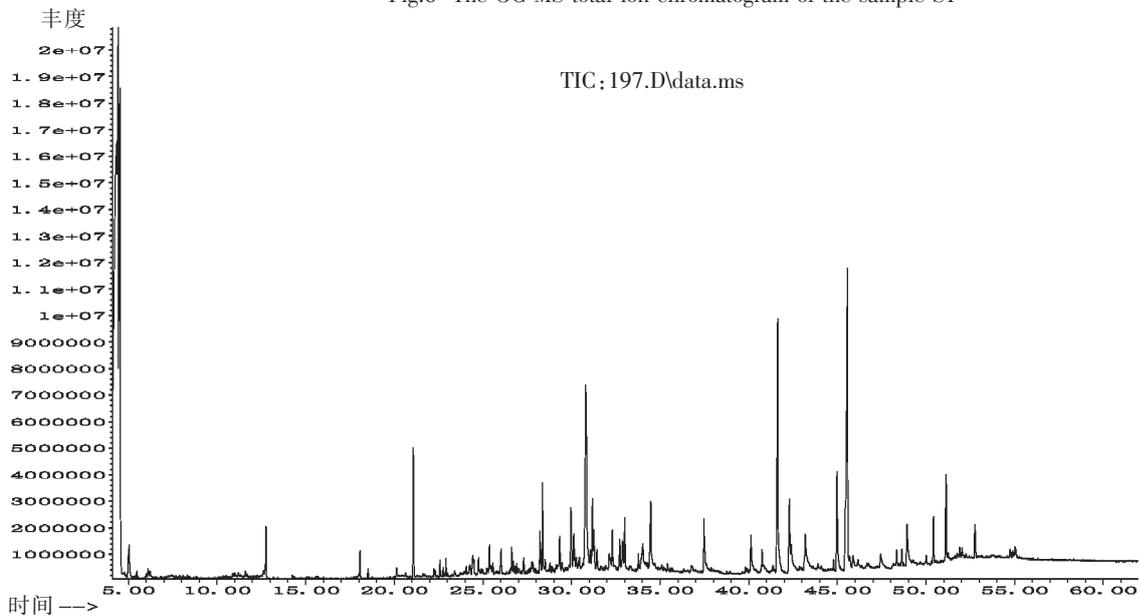


图 7 S2 样品 GC-MS 总离子流图

Fig.7 The GC-MS total iron chromatogram of the sample S2

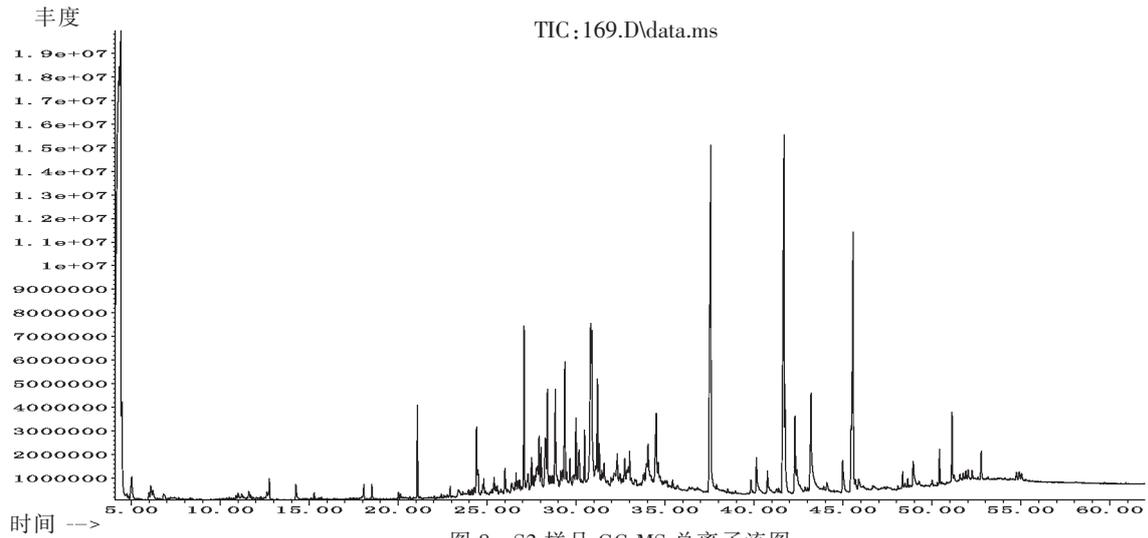


图 8 S3 样品 GC-MS 总离子流图
Fig.8 The GC-MS total ion chromatogram of the sample S3

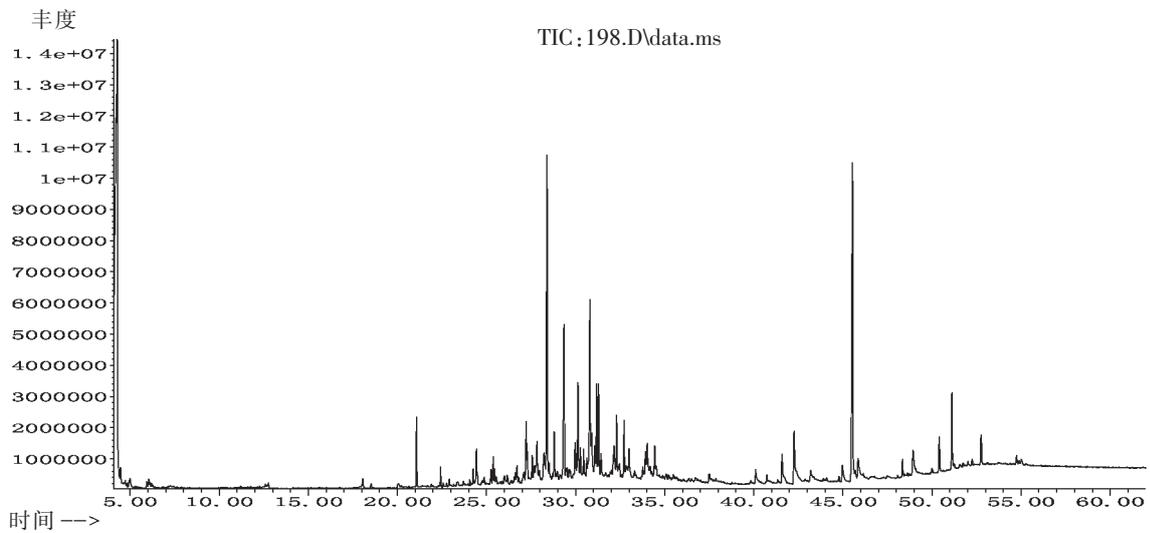


图 9 S4 样品 GC-MS 总离子流图
Fig.9 The GC-MS total ion chromatogram of the sample S4

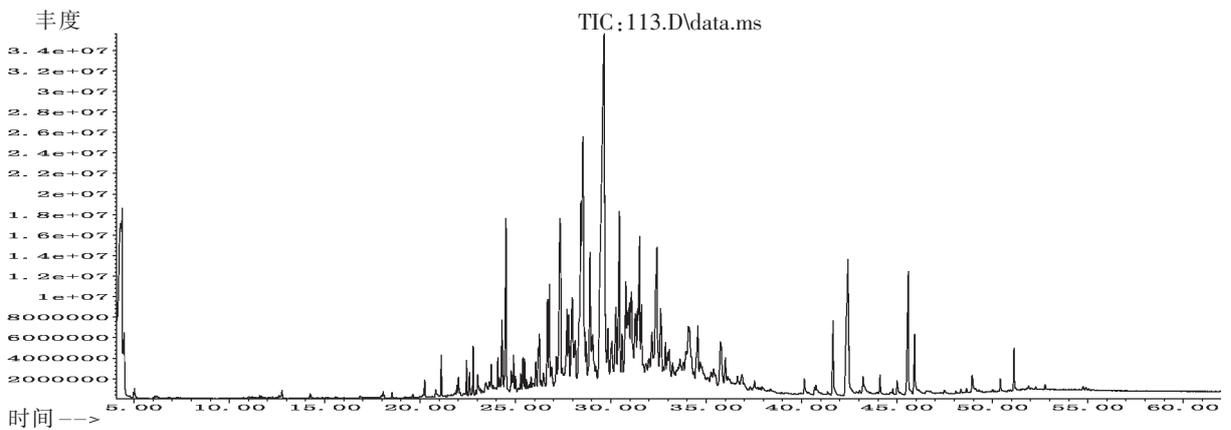


图 10 S5 样品 GC-MS 总离子流图
Fig.10 The GC-MS total ion chromatogram of the sample S5

表 1 5 批沉香乙醚提取物中的化学成分

Tab. 1 Chemical constituents of the ether extracts of the five batches of agarwoods

编号 NO	保留时间 RT(min)	化合物 Compound	分子式 MF	相对 分子 质量 MW	相对含量(%) Relative content (%)				
					S1	S2	S3	S4	S5
1	14. 25	Benzyl acetone 苄基丙酮	C ₁₀ H ₁₂ O	148			0.42		
2	18. 54	Dodecanal 癸醛	C ₁₂ H ₂₄ O	184	0.43		0.26		
3	20. 24	Diepicedrene-1-oxide 二表雪松烯-1-氧化物	C ₁₅ H ₂₄ O	220					0.24
4	21. 08	2,4-Di-tert-butylphenol 2,4-二叔丁基苯酚	C ₁₄ H ₂₂ O	206	2.40	3.26	1.50	1.53	0.41
5	22. 01	α -agarofuran α -沉香呔喃☆	C ₁₅ H ₂₄ O	220					0.18
6	22. 44	Isolongifdan-8-ol☆ C ₁₅ H ₂₆ O	222		0.39		0.55	0.33	
7	22. 78	α -Santalol α -檀香醇☆	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.15				0.46
8	22. 92	1-Hexadecanol 1-十六醇	C ₁₆ H ₃₄ O	242		0.46			
9	24. 40	β -Eudesmol β -桉叶油醇☆	C ₁₅ H ₂₆ O	222			1.60		
10	24. 46	Kusunol = valerianol 枯树醇☆	C ₁₅ H ₂₆ O	222		0.74			2.35
11	24. 50	Viridiflorol 绿花白千层醇☆	C ₁₅ H ₂₆ O	222	0.54				
12	25. 39	(S)-4a-Methyl-2-(1-methylethyl)-3,4,5,6,7-hexahydronaphthalene☆ (S)-4a-甲基-2-(1-甲基乙基)-3,4,5,6,7-六氢化萘☆	C ₁₄ H ₂₂	190				0.42	0.40
13	25. 40	2,5-bis(1,1-dimethylpropyl)-1,4-benzenediol (1,1-二甲基丙基)-1,4-对苯二酚	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	250					0.30
14	25. 99	Longifolenaldehyde 长叶醛☆	C ₁₅ H ₂₄ O	220	0.68				
15	26. 00	(1R,4aR,7R,8aR)-7-(2-hydroxypropan-2-yl)-4a-dimethyldecahydronaphthalen-1-ol (1R,4aR,7R,8aR)-7-(2-羟基丙烷-2-基)-1,4a-二甲基萘烷-1-醇	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240		0.87	0.65		
16	26. 07	2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(2-hydroxy-1-methylethyl)-2-naphthalenol 2,3,4,4a,5,6,7-八氢萘-1,4a-二甲基-7-(2-羟基-1-甲基乙基)-2-萘酚	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238					0.40
17	26. 10	Guaiol☆ 愈创木醇☆	C ₁₅ H ₂₆ O	222				1.09	0.63
18	26. 57	(-)-Selina-3,11-dien-14-al☆ (-)-芹子-3,11-二烯-14-醛☆	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.34				0.63

续表1 Continued Tab. 1

编号 NO	保留时间 RT(min)	化合物 Compound	分子式 MF	相对 分子 质量 MW	相对含量(%) Relative content (%)				
					S1	S2	S3	S4	S5
19	26.72	未鉴定			0.43				1.24
20	27.34	Qinan lactone ☆ 奇楠内酯 ☆	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	266					3.58
21	27.39	10-epi-γ-Eudesmol 10-表-γ-桉叶油醇 ☆	C ₁₅ H ₂₆ O	222					0.27
22	27.44	Agarospinol 沉香螺旋醇 ☆	C ₁₅ H ₂₆ O	222				0.13	0.30
23	27.50	α-kessyl alcohol α-缬草油醇 ☆	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238			0.74		
24	27.71	(-)-7βH-eudesmane-4α,11-diol ☆ (-)-7βH-桉叶烷-4α,11-二醇 ☆	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240			4.40		1.08
25	27.80	Dihydrokaranone ☆ 二氢卡拉酮 ☆	C ₁₅ H ₂₂ O	218	0.29				0.75
26	27.81	Valenca-9-en-12-al ☆	C ₁₅ H ₂₄ O	220				1.83	
27	28.03	未鉴定	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240			1.05		
28	28.27	Baimuxinol ☆ 白木香醇 ☆	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238			1.87		
29	28.82	Eremophila-9-en-12-al ☆ 艾里莫芬-9-烯-12-醛 ☆	C ₁₅ H ₂₄ O	220					1.93
30	28.92	4-hydroxyl-baimuxinol ☆ 4-羟基白木香醇 ☆	C ₁₅ H ₂₆ O ₃	254					2.23
31	28.99	(-)-9-hydroxy-selina-3,11-dien-14-al ☆ (-)-9-羟基-芹子-3,11-二烯-14-醛 ☆	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234		2.30	2.26	0.90	1.11
32	29.36	ent-4(15)-eudesmen-11-ol-1-one	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238	1.26	1.35	2.75	4.97	14.07
33	29.63	Neopetasane ☆ 新紫蜂斗菜烯 ☆	C ₁₅ H ₂₂ O	218					0.98
34	30.00	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5) deca-6,9-diene-2,8-dione 7,9-二叔丁基-1-氧螺[4,5] 癸-6,9-二烯-2,8-二酮	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	276	1.67	2.06	1.39	1.21	1.08
35	31.04	未鉴定		218					1.22
36	30.30	Viridiflorene ☆ 绿化白千层烯	C ₁₅ H ₂₄ O	220				0.85	
37	30.45	(1β,4αβ,7β,8αβ)-octahydro-7-[1-((hydroxymethyl) ethenyl]-1,8α- dimethylnaphthalen-4α(2H)-ol ☆ (1β,4αβ,7β,8αβ)- 八氢-7-[1-(羟甲基)乙基]- 1,8α-二甲基萘-4α(2氢)-醇 ☆	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238	0.65	0.41			3.00
38	30.48	7-H-9(10)-ene-11,12- epoxy-8-oxoeremophilane ☆ 7-H-9(10)-烯-11,12- 环氧-8-氧艾里莫芬烷 ☆	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234		1.65	1.95	3.75	
39	30.82	Estra-1,3,5(10)-triene-17β-ol 雌-1,3,5(10)-三烯-17β-醇	C ₁₈ H ₂₄ O	256			5.49	5.72	

续表 1 Continued Tab. 1

编号 NO	保留时间 RT(min)	化合物 Compound	分子式 MF	相对 分子 质量 MW	相对含量(%) Relative content (%)				
					S1	S2	S3	S4	S5
40	30.89	n-Hexadecanoic acid 正十六酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256			3.58	2.04	1.28
41	31.18	未鉴定	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234	4.49			2.97	1.85
42	31.31	11-hydroxy-valene-1 (10) -en-2-one ☆11 - 羟基 - 缬草烯 - 1 (10) - 烯 - 2 - 酮☆	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236				2.51	4.17
43	31.34	2 , 3-Dimethyl-γ-2-(3-methyl-2- butenyl) -1-cyclohexanone 2 , 3-二甲 基 - γ - 2 - (3 - 甲基 - 2 - 丁烯 基) - 1 - 环己酮	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.95			1.48	3.63
44	31.40	Baimuxinal ☆ 白木香醛 ☆	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	0.52	2.99	2.10	1.72	4.67
45	31.44	[3aS-(3α , 6α , 7β , 7aβ)]-6-ethe- nylhexahydro-6-methyl-3-methylene- 7-(1-methylethenyl) -2(3H) -Benzo- furanone [3aS-(3α , 6α , 7β , 7aβ)]- 6 - 乙基六氢 - 6 - 甲基 - 3 - 亚 甲基 - 7 - (1 - 甲基乙基) - 2 (3H) - 苯并呋喃酮	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	232	0.62	0.79		1.39	
46	32.17	4-(2-Isopropyl-5-methylphenyl) -3- methylbutyric acid 4 - (2 - 异丙基 - 5 - 甲基) - 3 - 甲基正丁酸	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234				1.08	
47	32.31	6-(1-Hydroxymethylvinyl) -4 , 8a- dimethyl-3 , 5 , 6 , 7 , 8 , 8a-hexahydro- 1H-naphthalen-2-one 6-(1 - 羟甲基 乙基) - 4 , 8a - 二甲基 - 3 , 5 , 6 , 7 , 8 , 8a - 六氢 1H - 萘 - 2 - 酮	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234			0.89		
48	32.58	(+) -9-hydroxy-selina-4 , 11-dien- 14-al ☆ (+) - 9 - 羟基 - 芹子 - 4 , 11 - 二烯 - 14 - 醛 ☆	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234	3.90	1.38		3.50	3.62
49	32.74	Methyl palmitate 棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270					0.98
50	32.76	(2aS , 3aR , 5aS , 9bR) -2a , 5a , 9-Tri- methyl-2a , 4 , 5 , 5a , 6 , 7 , 8 , 9b-octa- hydro-2H-naphtho [1 , 2-b] oxireno [2 , 3-c] furan (2aS , 3aR , 5aS , 9bR) - 2a , 5a , 9 - 三甲基 - 2a , 4 , 5 , 5a , 6 , 7 , 8 , 9b - 八氢 - 2 氢 - 萘 [1 , 2 - b] oxireno [2 , 3 - c] 呋喃	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	234	3.11	1.04	0.54	1.59	0.59
51	32.98	未鉴定		202		2.75		1.01	
52	33.02	未鉴定		262	1.05		0.52		
53	33.80	Methyl stearate 硬脂酸甲酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298		0.41			
54	33.82	Palmitic acid 棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256				0.92	
55	34.51	Octadecanoic acid 硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	4.34	3.22	2.31	1.08	

续表1 Continued Tab. 1

编号 NO	保留时间 RT(min)	化合物 Compound	分子式 MF	相对 分子 质量 MW	相对含量(%) Relative content (%)				
					S1	S2	S3	S4	S5
56	34.27	Velleral ☆ 绒白乳菇醛 ☆	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	232	7.95				
57	40.11	8-methoxy-2-(2-phenylethyl) chromone ※ 8-甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮 ※	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	280				0.62	
58	40.14	Hexadecanoic acid 2-hydroxy-4-((hydroxymethyl) ethyl ester 棕榈酸-2-羟基-1-羟甲基乙 基酯	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	330		1.44	0.91		
59	40.76	2-(2-phenylethyl) chromone ※ 2-(2-苯乙基)色酮 ※	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	250	0.85	1.85	11.91		0.11
60	41.74	2-[2-(3-hydroxyphenyl) ethyl] chromone ※ 2-[2-(3-羟基苯)乙基]色酮 ※	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	280			2.41		
61	43.19	6-hydroxy-2-(2-phenylethyl) chromone ※ 6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮 ※	C ₁₇ H ₁₄ O ₃	266	1.23				
62	43.21	8-hydroxy-2-(2-phenylethyl) chromone ※ 8-羟基-2-(2-苯乙基)色酮 ※	C ₁₇ H ₁₄ O ₃	266	2.02	2.46	4.08		
63	44.11	(Z)-9-Octadecenamide (Z)-9-十八碳烯酰胺	C ₁₈ H ₃₅ NO	281					0.21
64	44.88	6-methoxy-2-(2-phenylethyl) chromone ※ 6-甲氧基-2-(2-苯乙基)色 酮 ※	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	280	3.04	11.41	11.33	1.01	1.07
65	45.88	6,8-Dihydroxy-2-(2-phenylethyl) chromone ※ 6,8-二羟基-2-(2-苯乙基) 色酮 ※	C ₁₇ H ₁₄ O ₄	282	3.85	3.30	2.25	2.29	3.11
66	48.24	6-甲氧基-2-[2-(3-羟基 苯)乙基]色酮 ※ 6-methoxy-2-[2-(3-hydroxyphenyl) ethyl]chromone ※	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	310	1.03	3.66	1.00		0.19
67	48.64	Cholesterol 胆固醇	C ₂₇ H ₄₆ O	386			0.20		
68	48.90	6,7-Dimethoxy-2-(2-phenylethyl) chromone ※ 6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙 基)色酮 ※	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	310	11.88	13.04	7.26	11.11	2.13
69	49.40	6,7-Dimethoxy-2-[2-(4-methoxy- phenyl) ethyl]chromone ※ 6,7-二甲氧基-2-[2-(4-甲 氧基苯)乙基]色酮 ※	C ₁₈ H ₁₆ O ₅	312	1.42	2.25	0.96	1.30	0.20
70	51.17	γ-Sitosterol γ-甾醇	C ₂₉ H ₅₀ O		5.38	2.40	1.14	2.07	0.42
71	52.77	γ-Sitostenone γ-甾酮	C ₂₉ H ₄₈ O	412	1.34	1.15	0.66	0.89	0.06

续表 1 Continued Tab. 1

编号 NO	保留时间 RT(min)	化合物 Compound	分子式 MF	相对 分子质量 MW	相对含量(%) Relative content (%)				
					S1	S2	S3	S4	S5
72	53.68	Stigmasterol 甾甾醇	C ₂₉ H ₄₈ O	412	2.01	1.41	0.73	0.91	0.16
		总计 Total			69.82 (31)	70.44 (28)	81.11 (33)	64.44 (32)	67.62 (43)
		色酮 Chromones			25.32 (8)	37.97 (7)	41.2 (8)	15.71 (4)	16.44 (6)
		倍半萜 sesquiterpenes			15.02 (9)	8.21 (6)	14.92 (7)	17.25 (11)	32.67 (20)
		未鉴定 Not identified			3.48 (3)	3.85 (7)	0.52 (1)	1.01 (1)	2.46 (2)

注: ☆倍半萜类化合物; ※2-(2-苯乙基)色酮类化合物。

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

3 讨论

笔者从 5 批人工沉香样品挥发油中均检测到倍半萜类及 2-(2-苯乙基)色酮类等沉香特征性成分,与文献[13-14]报道的沉香挥发油成分基本一致,结果表明,本实验采用的 3 种人工结香方法均可产生沉香。S1~S4 样品由于产香时间不长,样品中仍不同程度地残留有白木香植物中的脂肪酸等成分,而 S5 样品结香 8 年则未检测到脂肪酸等成分。这 5 批人工沉香样品乙醚提取物得率分别为 2.29%、3.65%、4.93%、4.09% 和 4.17%,均在普通沉香的得率范围(1.3%~9.7%)之间^[7,13-16]。2-(2-苯乙基)色酮及 2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮相对含量之和最高为 11.11%,也在普通沉香的得率范围(0.16%~13.30%)之间^[7],说明这 5 批人工沉香样品为普通沉香。

S1 及 S2 样品均为火烙法结香,结香时间分别为 10 个月和 11 个月,虽然两者时间只相差 1 个月,但两者的化学成分及相对含量差异较大。S1 中检测到 31 个色谱峰,其中倍半萜类成分 9 个,相对含量为 15.02%,色酮类成分 8 个,相对含量为 25.32%; S2 中检测到 28 个色谱峰,其中倍半萜类成分 6 个,相对含量为 8.21%,色酮类成分 7 个,相对含量为 37.97%; 2 个样品共有的倍半萜类化合物只有 3 个,分别是(1 β ,4 α ,7 β ,8 α)-八氢-7-[1-(羟甲基)乙基]-1 β -二甲基萜-4 α (2 氢)-醇、白木香醛、(+)-9-羟基-芹子-4,11-二烯-14-醛;而共有的色酮类化合物高达 7 个,说明色酮类化合物的种类相对比较稳定。火烙法结香的时间长短对沉香化合物种类及含量有较大影响,具体多长时间能使沉香化合物的种类及含量趋于相对稳定,还需要进一步研究。S4 和 S5 样品均为打铁钉结香法,虽然两者结香时间相差近 7 年,但挥发油得率相差不大,随着结香时间的延长,样品中所含色酮类和倍半萜类化合物的种类及相对含量都有所增加,尤其是倍半萜类化合物增加了 9 个,相对含量增加了 15.42%,说明结香时间对倍半萜类化合物的影响较大。S5 中检测到了奇楠内酯,该化合物为本研究组在 2014 年从奇楠中分离得到的具有芳香气味的 5,11-环氧愈创木烷倍半萜内酯类化合物,普通沉香中未见报道。但前人报道^[17-18]该类化合物可通过愈创木醇与微生物共培养得到,并用于沉香香水的制备。S4 和 S5 样品中均检测到了愈创木醇,但仅有 S5 中有奇楠内酯,可能是由于 S5 的结香时间长,愈创木醇与微生物之间的作用比较充分所致。

通过比较凿洞法、火烙法及打铁钉法样品中的沉香特征性成分,可以发现沉香螺旋醇只在打铁钉法样品中产生,凿洞法和火烙法均未产生,而本研究组以前的研究发现凿洞法结香 2 年的样品^[14]也含有沉香螺旋醇,推测本次凿洞法样品中未检测到沉香螺旋醇的原因可能是因为沉香的产地气候不同和结香时间短。凿洞法所得样品的挥发油得率最低,但样品中倍半萜类化合物和色酮类化合物的总相对含量显著

高于火焰法样品,说明火焰法的结香速率高于凿洞法,但沉香的品质可能差一些。

本实验结果及本研究组前期的研究结果^[14]表明,白木香结香时间越长,倍半萜类化合物的种类越多,总的相对含量越高,沉香的品质越好,其中白木香需积累结香较长时间才产生沉香螺旋醇,白木香醛则随着积累时间越长含量越高。

参考文献:

- [1] 梅文莉,左文健,杨德兰,等. 沉香结香机理、人工结香及其化学成分研究进展[J]. 热带作物学报, 2013, 34(12): 2513-2520.
- [2] 廖格,赵美丽,宋希强,等. 整树结香法所产沉香的GC-MS分析[J]. 热带作物学报, 2016, 37(2): 411-417.
- [3] Naef R. The volatile and semi-volatile constituents of agarwood, the infected heartwood of *Aquilaria* species: a review[J]. *Flavour Fragr J* 2011, 26(2): 73-87.
- [4] Chen H Q, Wei J H, Yang J S, et al. Chemical constituents of agarwood originating from the endemic genus *aquilaria* plants [J]. *Chemistry & Biodiversity* 2012, 9(2): 236-249.
- [5] 黄俊卿,魏建和,张争,等. 沉香结香方法的历史记载、现代研究及通体结香技术[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(3): 302-306.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Ishihara M, Tsuneya T, Uneyama K. Fragrant sesquiterpenes from agarwood [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(5): 1147-1155.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] Suwannasing C, Paiyabthroma 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.
- [12] 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.
- [13] 梅文莉,曾艳波,刘俊,等. 五批国产沉香挥发性成分的GC-MS分析[J]. 中药材, 2007, 30(5): 551-555.
- [14] 林峰,梅文莉,吴娇,等. 人工结香法所产沉香挥发性成分GC-MS分析[J]. 中药材, 2010, 33(2): 222-225.
- [15] 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(10): 12324-12345.
- [16] 林峰,戴好富,王辉,等. 两批接菌法所产沉香挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(8): 1901-1902.
- [17] Ishii H, Tozyo T, Nakamura M, et al. Microbial transformation of sesquiterpenoids. V. Preparation of 1-epiliguloxide, the sixth stereoisomer of guaiooxide [J]. *Chemical & pharmaceutical bulletin*, 1972, 20(1): 203-205.
- [18] Ishii H, Tozyo T, Nakamura M. et al. Microbial transformation of sesquiterpenoids-I: Structure elucidation of guaiooxide with the aid of microbial hydroxylation [J]. *Tetrahedron*, 1970, 26(11): 2751-2757.

(下转第516页)

- [46] 黄杨敏, 孙晔, 耿思翌, 等. 魔芋葡甘聚糖复合涂膜对鲜切莲藕保鲜效果的影响[J]. 食品科学, 2016(8): 266-271.
- [47] 闫聪聪. 双孢蘑菇可食性涂膜保鲜技术试验研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2012.

Recent Advances in Konjac Glucomannan Composite Membrane

SHI Tingfeng, PAN Tingtiao, YAN Guanghuan

(College of Biological Science and Agriculture, Qiannan Normal University for Nationalities, Duyun, Guizhou 558000)

Abstract: Konjac glucomannan (KGM) is a kind of natural polysaccharide polymer which is separated and extracted from *Amorphophallus konjac* tuber roots. KGM exhibits better functional properties such as hydrophilic, gelatin, edible, antimicrobial properties and film-forming property. The structure and properties of KGM were mainly introduced, with an emphasis on the film-forming mechanism and method of KGM composite membrane, the main factors influencing the performance of the KGM composite membrane and the recent application of the KGM composite membrane. A prospective of the future development trend of the KGM composite membrane is made, which is aimed to provide more new ideas for the development and utilization of the KGM composite membrane.

Keywords: konjac glucomannan; composite membrane; mechanism; performance

(上接第 509 页)

GC-MS Analysis of Volatile Constituents from Five Batches of Artificial Chinese Eaglewood in Huazhou

WU Xiaopeng, YANG Jinling, MEI Wenli, WANG Jun, MA Zilong, DAI Haofu

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

Abstract: The volatile constituents and their relative contents of five batches of Chinese eaglewood sampled from Huazhou, Guangdong, China were analyzed by GC-MS to investigate the influence of different eaglewood inducing methods and time on the quality of Chinese eaglewood from the same region. The highest yield of volatile oil in the five batches of the samples was 4.93% and the lowest was 2.29%. From all the samples were identified 72 peaks, of which 12 peaks were common. The results showed that all the volatile oils of the five samples were mainly composed of sesquiterpenes, 2-(2-phenylethyl) chromones, and fatty acids. A lactone with an aromatic smell of the eaglewood induced from *Aquilaria crassna*, 5,11-epoxy guaiane sesquiterpene lactone, was detected for the first time from the common Chinese eaglewood induced for 8 years by using the iron nailing method. The fire burning method induced eaglewood faster than the iron nailing method and cold iron holing method. The eaglewood with longer inducing time produced a higher yield of volatile oil, and the compounds of the volatile oil and their contents were much more consistent, indicating better quality of the volatile oils.

Keywords: Eaglewood; chemical constituents; GC-MS; 5,11-epoxy guaiane sesquiterpene lactone