

doi: 10.11707/j.1001-7488.LYKX20220913

沉香多级提取物的化学成分及释香行为*

陈媛¹ 吴德淮² 晏婷婷¹ 赵莹³ 刘宝元³ 李改云¹

(1. 中国林业科学研究院木材工业研究所 北京 100091; 2. 国家燃香类产品质量监督检验中心(福建) 泉州 362600;
3. 海南那大农业开发有限公司 儋州 571724)

摘要:【目的】沉香提取物是其主要应用方式之一。针对不同应用领域对沉香成分需求存在显著差异的问题,在提取过程中对沉香主要成分进行粗犷分离,明确不同提取物的释香行为,为实现沉香在特定领域的定向、高效利用提供参考。【方法】以传统沉香和奇楠沉香为研究对象,通过水蒸气-溶剂多级提取,获得精油、浸膏、醇沉等沉香多级提取物;利用气相色谱质谱联用(GC-MS)和高效液相色谱(HPLC)技术,分析不同品种沉香多级提取物的化学成分差异;采用顶空-气相色谱联用(HS-GC-MS)技术,分析传统沉香和奇楠沉香多级提取物在40~160℃的香气释放规律。【结果】水蒸气-溶剂多级提取可实现传统沉香和奇楠沉香中倍半萜、色酮类成分的粗犷分离;水中蒸馏和隔水蒸馏对精油成分影响较小,均主要含有倍半萜和芳香族小分子物质,相对峰面积≥99%;蒸馏后再进行溶剂提取,获得的浸膏主要含有色酮类成分,相对峰面积≥90%;醇沉可实现对传统沉香浸膏中杂质的有效分离。2种沉香多级提取物的主要化学成分和释香成分存在显著差异:传统沉香、奇楠沉香精油中,分别主要含有檀香醇、 α -檀香醇,40℃时主要释香物质分别为匙叶桉油烯醇、(1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7-Tetramethyl-1,2,3,3a,4,5a,8,9-octahydrocyclopenta[c]benzofuran;传统沉香浸膏中色酮种类更为丰富,160℃后色酮裂解形成大量小分子挥发性物质,出峰数量和强度明显高于奇楠沉香。【结论】通过多级提取方式,可获得富含倍半萜类化合物的沉香精油以及富含色酮类成分的沉香浸膏、杂质较高的醇沉。精油在低温时具有较好的香气释放能力,适合开发香水、日化等常温释香产品;浸膏适用于高温释香,可开发熏香、燃香等产品;奇楠沉香浸膏中主要成分为2-(2-苯乙基)色酮、2-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]色酮,可用于该色酮的单体分离;醇沉中沉香有效物质明显降低,可开发低值化产品。

关键词: 沉香; 奇楠; 多级提取; 化学成分; 释香

中图分类号: S781.4; Q946.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-7488(2024)07-0129-11

Chemical Constituents and Aroma Release Behavior of Multi-Stage Extracts of Agarwood

Chen Yuan¹ Wu Dehuai² Yan Tingting¹ Zhao Ying³ Liu Baoyuan³ Li Gaiyun¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry Beijing 100091; 2. National Incense Products Quality Supervision and Inspection Center (Fujian) Quanzhou 362600; 3. Hainan Nada Agricultural Development Co., Ltd. Danzhou 571724)

Abstract: 【Objective】 Agarwood extract is one of the main applications. According to the problem that there are significant differences in the demand for agarwood ingredients in different application fields, this work focused on the main components of agarwood by crude separation during the extraction process, and clarified the incense release behavior of different extracts, aiming to provide references for the directional and efficient utilization of agarwood in specific fields. 【Method】 Taking the traditional agarwood (CX) and new variety Qinan agarwood (QN) as the research objects, three extracts of essential oil, extractum, and alcohol precipitation were obtained by the steam-solvent multi-stage extraction. The main chemical components of CX and QN's multi-stage extracts were studied by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with high performance liquid chromatography (HPLC). Headspace-gas chromatography (HS-GC-MS) was used to analyze the aroma release rules of CX and QN's multi-stage extracts at 40~160℃. 【Result】 The crude separation of CX and QN sesquiterpenoids and chromones was achieved by the steam and solvent multi-stage extraction. There is little effect on the components of the essential oil obtained by distillation in water and out of water. The relative peak areas of sesquiterpenoids and other small molecules were ≥99%. After distillation, solvent extraction was carried out and the extractum mainly contained chromone, and the relative peak area was ≥90%. The alcohol precipitation method was suitable for CX extract extractum to effectively separate impurities. There were

收稿日期: 2022-12-31; 修回日期: 2023-10-24。

基金项目: 海南省重点研发资助项目(ZDYF2022SHFZ128); 福建省星火计划项目(2023S0036)。

*李改云为通讯作者。

significant differences in the main components and aroma release components between CX and QN. The elemenol and α -santalol were the main component from CX and QN essential oil, respectively. Both of CX and QN had good aroma release ability at low temperatures. The main aroma releasing substances of CX and QN were eucalyptol and (1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4, 7-tetramethyl-1,2,3,3a,4,5a,8, 9-Octahydrocyclopenta [c]benzofuran at 40 °C, respectively. The types of chromones in CX extractum were relatively richer. The chromone could be dissociated to form small molecule volatile substances at 160 °C. Both of the number and intensity of CX's pyrolysis products were significantly higher than those of QN. 【Conclusion】 By multi-stage extraction method, agarwood essential oil rich in sesquiterpenoids, agarwood extract rich in chromones and alcohol precipitation with high impurities were obtained. Essential oil has a good aroma release ability at low temperature, which is suitable for the development of perfumes, daily chemicals and other room temperature fragrance release products. Extractum is suitable for high temperature incense release, and can be developed incense, burning incense and other products. QN extract mainly contains 2-(2-phenylethyl) chromone and 2-[2-(4-methoxyphenyl) ethyl] chromone, which can be used for monomer separation of the chromone. The active substance of agarwood in alcohol deposition is obviously reduced, and low value products can be developed.

Key words: agarwood; Qinan agarwood; multi-stage extraction; chemical components; aroma releasing

白木香(*Aquilaria sinensis*), 瑞香科(Thymelaeaceae)沉香属(*Aquilaria*)植物, 是主要产香树种和经济树种, 在我国广泛生长于南部地区。沉香是白木香含有树脂的木材, 作为一种具有悠久使用历史的珍贵林产品, 不仅是名贵的香料和中药(Hashim *et al.*, 2016), 同时极具文化和收藏价值。然而, 一直以来沉香的形成需要复杂而长期的结香过程(Naef, 2011), 结香周期 7~12 年, 且单株树产量不到 200 g(毛积鹏等, 2017), 严重限制沉香产业的规模化发展。近年来, 随着良种选育和栽培技术的迅速发展, 高产量的新种质白木香品种——人工嫁接奇楠沉香在我国广东、海南两地迅速推广(陈媛等, 2022), 该品种结香树龄可缩短至 3 年左右, 结香 1 年的乙醇提取物质量分数达 40% 以上(Yu *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2020), 沉香的结香周期和产量发生质的飞跃, 为沉香产业的快速发展带来了新的机遇。

沉香中倍半萜类、芳香族类、色酮类、脂肪酸类等几大主要成分(Gao *et al.*, 2019)是沉香药香两用的物质基础。目前, 市场上沉香精油提取工艺主要包括水蒸气蒸馏、有机溶剂提取和超临界萃取。水蒸气蒸馏提取的沉香精油主要是倍半萜类和沉香螺旋醇、苜基丙酮等芳香族类物质(梅文莉等, 2007; Takamatsu *et al.*, 2018), 挥发性强, 品质高, 市价高达每千克 6 万~8 万元, 是沉香精油中的珍贵产品; 但产油率低, 大量色酮类物质残留在渣中, 使得价值较高的沉香原料利用率过低。有机溶剂提取或超临界萃取到的沉香油得率较高, 是当下应用最广泛的提取工艺; 但得到的沉香油除含倍半萜和色酮外, 还含有大量树脂、蜡等, 甚至有少量过敏性成分, 与水蒸气蒸馏提取的精油相比, 化学成分和香气差异较大(耿

天佑等, 2020)。沉香提取物的应用依赖其化学成分, 不同应用领域对沉香成分的需求存在显著差异, 如水蒸气蒸馏获得的主要产物沉香精油和副产物纯露, 其中精油常用于医药、保健领域; 有机溶剂提取或超临界萃取得到的沉香油虽然成分与精油有显著差异, 但也常被用于相同领域。如果在提取过程中能够分离沉香主要成分, 将有助于实现沉香在医药、保健精油、日化、熏香等领域的定向、高值、高效利用。另外, 沉香香气成分是其作为高端香料、日用香薰等应用的物质基础, 然而不同分离产物的发香物质存在显著区别(Yan *et al.*, 2024)。目前, 关于传统沉香和奇楠沉香的化学成分研究较多(Yang *et al.*, 2021; 杨德兰, 2014), 但如何通过优化提取技术实现沉香全成分的高效利用, 解析传统沉香和奇楠沉香多级提取物的化学成分差异及其释香规律, 依然是沉香产业快速发展需要解决的科学问题。

鉴于此, 本研究以传统沉香(CX)和奇楠沉香(QN)为对象, 通过水蒸气-溶剂多级提取, 获得精油、浸膏、醇沉等沉香多级提取物, 并对比研究不同品种沉香、多级提取物中的成分差异和香气释放规律, 以期沉香的高效提取及提取物在香水、香料、燃香、日化等多领域的功能性产品开发与差异化合理利用提供参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与仪器

沉香样品: 选取同一批次 CX 和 QN 各 5 kg, 均源自海南省儋州市; CX 树龄 8 年, 结香 1 年; QN 树龄 3 年, 结香 1 年; 结香方式均采用火钻打洞法。所有样品参考《沉香》(LY/T 2904—2017)木质部构造部分,

经中国林业科学研究院木材工业研究所木材构造研究室鉴定为瑞香科沉香属。

主要试剂: 屈臣氏超纯水, 色谱级乙腈(美国Fisher公司), 无水乙醇, 乙酸乙酯, 甲酸(分析纯), 沉香四醇、4'-甲氧基沉香四醇、异沉香四醇、6-羟基-2-2-苯乙基色酮、6,7-二甲氧基-2-2-苯乙基色酮、2-2-苯乙基色酮对照品(纯度98%)。

主要仪器和辅助材料: 手提式高速万能粉碎机(上海垒固仪器有限公司, DFT-50A), 天平(德国Sartorius公司, R2000), 塔式精油提取机(杭州葫陆实业, DW50), 旋转蒸发仪(IKA, RV10), 高效液相色谱仪(HPLC)(日本岛津, 包括高压二元泵、DAD检测器、柱温箱、自动进样器、工作站), 气相色谱-质谱仪(GC-MS)(日本岛津, QP2010), 顶空-气相色谱-质谱联用仪(HS-GC-MS)(美国安捷伦, 7697A); 4号筛网(65目, 网孔径250 μm), 100目网式滤布。

1.2 研究方法

沉香多级提取物提取方法: 用手提式高速万能粉碎机将CX和QN样品粉碎, 去掉过4号筛网(65目, 网孔径250 μm)部分。取1 kg粉碎样品, 采用水中蒸馏(样品置于水中)和隔水蒸馏(样品置于水上)2种方式提取精油, $m(\text{料}):V(\text{液})=1\text{ kg}:10\text{ L}$ 。10 kg粉碎样品直接或放入滤袋在水中浸泡24 h, 分别用于水中蒸馏和隔水蒸馏。之后将样品和浸泡水直接加入到塔式精油提取机内, 隔水蒸馏用陶瓷网隔开水和样品, 加热蒸馏20 h。收集精油时为防止挂壁损失, 加入一定量乙酸乙酯萃取, 收集萃取液部分, 室温挥干; 称重, 按下式计算精油提取物质量占沉香粉末样品总质量的比例, 即得率:

$$Y(\%) = \frac{m_1}{m_s} \times 100. \quad (1)$$

式中: m_1 为精油提取物质量(g); m_s 为沉香粉末样品总质量(g)。

水提后样品残渣室温干燥, 备用。取水提后干燥的CX和QN粉末样品, 加入到塔式精油提取机内, 再加入10 kg体积分数95%的乙醇水溶液 [$m(\text{料}):V(\text{液})=1\text{ kg}:10\text{ L}$]; 采用循环提取方式, 煮沸提取1 h, 收集乙醇提取物; 再加入同等体积的95%乙醇水溶液, 循环提取3次, 合并乙醇提取物; 使用旋转蒸发仪浓缩提取物, 待有少量乙醇存在时取出, 加热挥发掉乙醇溶剂, 称重。取一定量乙醇提取物, 按 $m(\text{料}):V(\text{液})=1\text{ g}:10\text{ mL}$ 加入乙醇水溶液, 置于-4℃冰箱中保持12 h, 分为上层具流动性的油状浸膏和下层不具流动性的醇沉物质, 取上层浸膏通过水蒸气加热

挥发掉乙醇溶剂得到浸膏, 下层不具流动性醇沉物质为醇沉产物(以下简称醇沉), 称量浸膏和醇沉质量, 分别计算浸膏和醇沉得率。多级提取物得率为2次提取得率的平均值。

沉香中乙醇提取物提取方法及乙醇提取物含量计算方法: 参照《沉香》(LY/T 2904—2017)提取乙醇提取物, 按下式计算沉香中乙醇提取物质量占沉香粉末样品总质量的质量分数, 即乙醇提取物含量:

$$X(\%) = \frac{m_a}{m_0} \times 100. \quad (2)$$

式中: m_a 为乙醇提取物质量(g); m_0 为沉香粉末样品总质量(g)。

沉香各级提取物挥发性化合物成分测定方法: 精准称取0.01~0.03 g各级提取物于20 mL玻璃瓶中, 加入5 mL乙酸乙酯, 密塞, 超声2 min, 过0.45 μm滤膜。GC测试按照文献(陈媛等, 2018)执行; 样品色谱峰、离子碎片匹配NIST谱库(National Institute of Standards and Technology)进行检索; 参照保留指数、匹配度, 结合色酮裂解规律和已发表文献(Mei *et al.*, 2013)对沉香化合物进行定性。

沉香各级提取物非挥发性化合物成分测定方法: 精准称取0.1~0.2 g各级提取物于20 mL玻璃瓶中, 加入5 mL体积分数95%的乙醇水溶液, 密塞, 超声20 min, 过0.45 μm滤膜。选用Phenomenex luna C18(250 mm×4.6 mm i.d.×0.1 μm)色谱柱, 流动相为乙腈-体积分数0.1%的甲酸溶液。HPLC程序按照文献(王茜等, 2021)方法进行。

色酮类化合物定量分析方法: 取沉香四醇、4'-甲氧基沉香四醇、异沉香四醇、6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮、6,7-二甲氧基-2-(苯乙基)色酮、2-(2-苯乙基)色酮6个对照品, 配制成不同质量浓度的对照溶液, 将6个对照品按照“色酮化学成分的测定方法”中的程序进行HPLC分析, 以质量浓度为影响因素、峰面积为评价指标, 计算6个对照品的线性回归方程(表1)。

沉香中各级提取物释香规律分析方法: 精准称取0.1~0.2 g各级提取物于20 mL顶空瓶中, 40、80、120、160℃采集30 min。GC使用DB-5HT色谱柱(30 m×0.25 mm, 安捷伦科技, 美国); 载气为高纯氦气, 载气流速0.5 mL·min⁻¹; 进样量1 μL; 进样口温度250℃; 分流比10:1; 升温程序——起始温度90℃保持1 min, 以2℃·min⁻¹速率升温至150℃保持5 min, 最后以2℃·min⁻¹速率升温至280℃保持10 min; 线速度为35 cm·s⁻¹。MS条件: 电子轰击(EI)离子源; 离子源温度230℃; 电离能70 eV; 接口温度250℃; 质谱

表1 对照品的线性回归方程

Tab. 1 The linear regression of standards

| 化合物 Compound | 保留时间 Retention time/min | 回归方程 Regression | 线性范围 Linear range/(mg·L ⁻¹) | 回归系数 Coefficients (R ²) |
|---|----------------------------|-----------------------|--|--|
| 沉香四醇 Agarotetrol | 14.909 | $y=22\ 801x+57\ 056$ | 20.0~320.0 | 0.999 9 |
| 4'-甲氧基沉香四醇 4'-methoxyagarotetrol | 15.327 | $y=24\ 505x-16\ 597$ | 12.5~200.0 | 0.999 7 |
| 异沉香四醇 Isoagarotetrol | 16.442 | $y=36\ 905x-5\ 677$ | 12.5~200.0 | 0.999 9 |
| 6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮 6-hydroxy-2-phenethylchromone | 55.457 | $y=29\ 754x+37\ 466$ | 10.0~160.0 | 0.998 3 |
| 6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮 6,7-dimethoxy-2-(2-phenylethyl)chromone | 63.400 | $y=18\ 502x+56\ 007$ | 10.0~160.0 | 0.999 4 |
| 2-(2-苯乙基)色酮 2-(2-phenylethyl)chromone | 70.646 | $y=18\ 127x+219\ 614$ | 42.5~680.0 | 0.991 3 |

扫描范围 [质荷比 (m/z)] 50~500。

2 结果与分析

2.1 沉香多级提取过程及提取物

图 1a 所示为 2 种沉香原料外观形貌, QN 质地软弱有弹性、油脂丰富; CX 白木部分明显, 质地坚硬; 测定 CX 样品乙醇提取物含量为 15.89%, QN 样品乙

醇提取物含量为 40.02%。粉碎后的 QN 样品(图 1b)颜色明显较深, 呈暗褐色, 室温时香气明显, 手触有黏性。粉碎后的 CX 样品水蒸气蒸馏提取后颜色略浅于蒸馏前, QN 样品颜色明显较深(图 1c)。进一步经体积分数 95% 的乙醇水溶液提取后, 粉碎样均呈现出木质部颜色, 树脂颜色减少, QN 和 CX 样品颜色无明显差异(图 1d)。

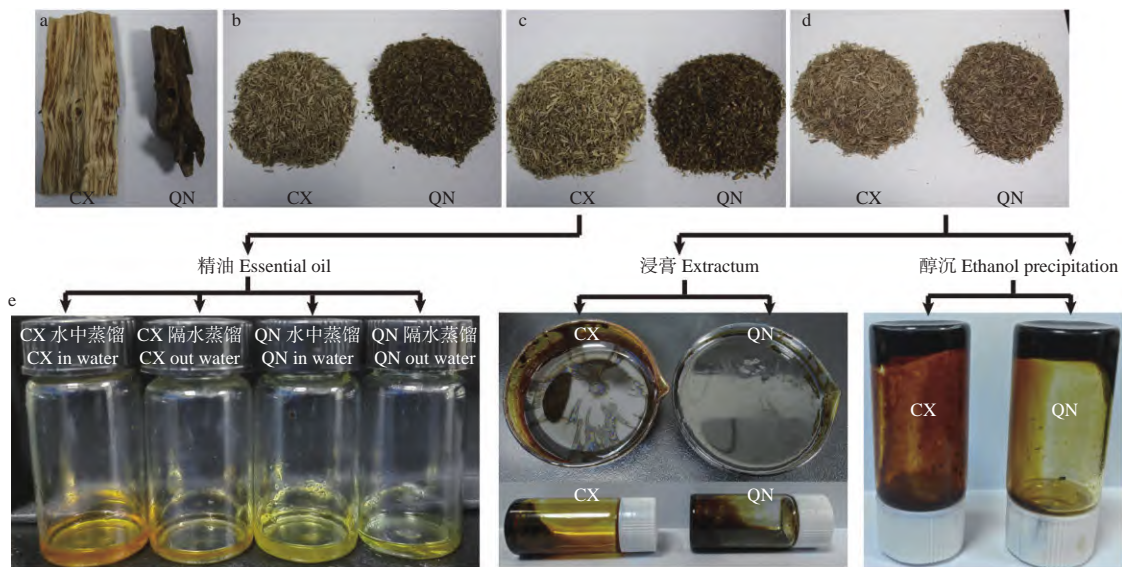


图 1 2 种沉香多级提取过程及提取物

Fig. 1 Multi-stage extraction process and products of CX and QN

a. 传统沉香和奇楠沉香原料外观形貌 Appearance morphology of CX and QN raw materials; b. 粉碎样品 Crushed samples; c. 水中蒸馏提取后样品 Samples extracted by water vapor (in water); d. 体积分数 95% 的乙醇提取后样品 Samples extracted by 95% ethanol; e. 不同提取物, 包括精油、浸膏、醇沉 Different extraction products, including essential oil, extractum, and ethanol precipitation.

在水中蒸气蒸馏提取阶段, 主要高价值产物为沉香精油(图 1e)。精油呈黄色或橘黄色, CX 精油的橘色特征更明显, 2 种沉香的水中蒸馏精油颜色均略深于隔水蒸馏; 2 种沉香均释放出沉香特征香气。2 种沉香的水中蒸馏精油得率均高于隔水蒸馏, CX 水中蒸馏得率达 6.13%, 隔水蒸馏得率仅 1.06%; QN 水

中蒸馏得率(约为 0.6%)明显低于 CX, QN 隔水蒸馏得率仅 0.4%。

在有机溶剂提取阶段, 获得浸膏和醇沉 2 种提取物(图 1e)。浸膏呈金黄色, 黏度大但依然有流动性, 室温时香气不明显; CX 浸膏得率约 5.71%, QN 浸膏得率达 30.45%。醇沉均呈暗黑色, 其中 CX 醇沉呈固

体状,无明显香气,得率为8.59%;QN醇沉有较弱流动性,香气弱,得率为8.81%。

2.2 沉香中提取的精油化学成分分析

水蒸气蒸馏是传统的沉香精油提取方法,该方法提取的精油多含低挥发性倍半萜和芳香族物质,其香味深受消费者喜爱。采用气相色谱-质谱仪(GC-MS)对比2种沉香采用隔水和水中蒸馏工艺得到精油的化学成分差异(图2),保留时间为15~55 min时,主要以倍半萜类为主;55 min后,主要为色酮类物质(陈媛等,2022)。图2a和表2显示,CX提取物中84.02%为色酮类成分(55 min后出峰),隔水蒸馏提取的沉香精油55 min前出峰为100%,水中蒸馏也达99.63%,这说明水蒸气蒸馏可有效富集芳香族小分子和倍半萜类物质,实现与色酮类成分的有效分离。图2b显示,QN本身含有大量2-(2-苯乙基)色酮类成分,色酮类化合物峰面积占提取物总峰面积的92.41%,经隔水或水中蒸馏后,55 min前出峰的挥发性化合物峰面积占精油总峰面积的99.0%以上,同样可实现对QN色酮类成分的有效分离。

不同蒸馏方式对CX和QN精油成分影响较小,CX精油主要含Eudesm-4(14)-en-11-ol、榄香醇、杜烯酚等,隔水蒸馏精油中广藿香烷、匙叶桉油烯醇含量较高,水中蒸馏精油中 β -古芸烯、石竹烯氧化物含量较高;2种蒸馏方式所得QN精油中,均具有较高含量的 α -檀香醇、杜烯酚、榄香醇、石竹烯氧化物,差异性较小(表2)。2种沉香精油的主要成分存在部分差异,这是其释香气味差异的物质基础。

考虑到GC-MS只能检测出部分色酮类成分,进一步采用HPLC对色酮类成分进行分析(图2c)。通过对对照品对主要色酮类成分进行定量发现,相较原料提取物,2种沉香在水中蒸馏和隔水蒸馏提取时,其色酮类成分下降明显(表3),除2-(2-苯乙基)色酮

因原料本身含量较高外,其他几种标品色酮均低于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,进一步说明水蒸气蒸馏可实现沉香色酮和倍半萜类主成分的快速分离。

2.3 沉香中提取的浸膏化学成分分析

浸膏是沉香提取物的主要成分,多级提取能够实现沉香主要成分的快速分离。GC-MS总离子流(图3a)显示,CX浸膏和QN浸膏中倍半萜类等小分子物质不到10.0%和0.5%,主要为色酮类成分,其中CX浸膏中色酮种类较丰富,主要含有2-(2-苯乙基)色酮、6-甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮、6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮、6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮;QN浸膏中含量最多的是2-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]色酮,其次是2-(2-苯乙基)色酮,另外含有少量的2-[2-(4-羟基-3-甲氧基苯基)乙基]色酮(表2)。考虑到GC-MS对色酮的检测具有局限性,进一步采用HPLC对色酮类成分进行分析。由图3b可知,CX浸膏中色酮出峰数量更多,与CX提取物的相似度达0.803,其中四氢色酮部分得到有效富集,峰面积远高于CX提取物,且对对照品对应的色酮质量分数均高于CX提取物。QN浸膏中色酮出峰与QN提取物也保持高度一致,相似度达0.999,其标品色酮的质量分数相较QN提取物也明显提高,甚至含有少量沉香四醇,这充分说明通过多级提取方式能够有效实现色酮类物质的富集。

2.4 沉香中提取的醇沉化学成分分析

醇沉是利用提取物有效成分溶于乙醇而杂质不溶于乙醇的特点,通过沉淀有效去除沉香提取物中蜡和树脂等杂质的方法。CX和QN醇沉GC-MS总离子流(图4a)显示,醇沉中虽主要为树脂和蜡等杂质,但也存在部分色酮和少量倍半萜成分,其主要色酮类成分均与浸膏相似(表2)。2种沉香醇沉和对应提取物的HPLC图谱(图4b)显示,CX醇沉和对应提

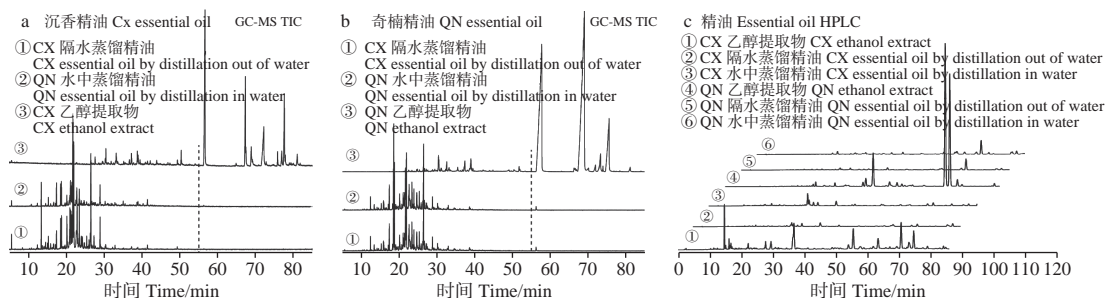


图2 2种沉香中提取的精油化学成分分析结果

Fig. 2 Analysis of chemical constituents of essential oils of CX and QN

a. CX精油和乙醇提取物 GC-MS 总离子流 Total ion current (TIC) of essential oil and ethanol extract of CX by GC-MS; b. QN精油和乙醇提取物 GC-MS 总离子流 TIC of essential oil and ethanol extract of QN by GC-MS; c. CX、QN精油及其乙醇提取物高效液相色谱 HPLC chromatogram of essential oil of CX, QN and their ethanol extracts.

表2 基于GC-MS的沉香各级提取物成分分析结果^①

Tab. 2 Analysis results of classified extracts of agarwood by GC-MS

| 沉香提取物 The extract of agarwood | 峰面积比例 (0-55 min) Peak area percent(%) | 峰面积比例 (55-85 min) Peak area percent(%) | 主要成分(5个) Main component (five) |
|--|--|---|---|
| CX乙醇提取物 CX ethanol extract | 15.98 | 84.02 | 2-(2-苯乙基)色酮(31.07%)、6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮(12.82%)、6-甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮(11.59%)、6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮(10.18%)、β-甲基苯乙胺(1.57%) 2-(2-phenylethyl)chromone(31.07%), 6-hydroxy-2-(2-phenylethyl)chromone(12.82%), 6-methoxy-2-(2-phenylethyl)chromone(11.59%), 6,7-dimethoxy-2-(2-phenylethyl)chromone(10.18%), β-Methylbenzeneethanamine(1.57%) |
| QN乙醇提取物 QN ethanol extract | 7.59 | 92.41 | 2-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]色酮(47.26%)、2-(2-苯乙基)色酮(31.2%)、2-[2-(4-羟基-3-甲氧基苯基)乙基]色酮(8.92%)、2-[2-(3,4-二甲氧基苯基)乙基]色酮(2.23%)、桉叶-4(14)-烯-11-醇(1.21%) 2-[2-(4-methoxyphenyl)ethyl]chromone(47.26%), 2-(2-phenylethyl)chromone(31.2%), 2-[2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethyl]chromone(8.92%), 2-[2-(3,4-dimethoxyphenyl)ethyl]chromone(2.23%), Eudesm-4(14)-en-11-ol(1.21%) |
| CX隔水蒸馏精油 CX essential oil by distillation out of water | 100.00 | 0 | 榄香醇(14.02%)、桉叶-4(14)-烯-11-醇(10.16%)、广藿香烷(5.87%)、杜烯酚(4.78%)、匙叶桉油烯醇(4.74%) Elemol(14.02%), Eudesm-4(14)-en-11-ol(10.16%), Patchoulane(5.87%), Dubnenol(4.78%), Spathulenol(4.74%) |
| CX水中蒸馏精油 CX essential oil by distillation in water | 99.63 | 0.37 | 桉叶-4(14)-烯-11-醇(15.72%)、榄香醇(14.47%)、杜烯酚(8.72%)、β-古芸烯(3.83%)、石竹烯氧化物(3.47%) Eudesm-4(14)-en-11-ol(15.72%), Elemol(14.47%), Dubnenol(8.72%), β-gurjunene(3.83%), Caryophylleneoxide(3.47%) |
| QN隔水蒸馏精油 QN essential oil by distillation out of water | 99.56 | 0.44 | α-檀香醇(13.91%)、杜烯酚(9.89%)、石竹烯氧化物(9.11%)、榄香醇(6.43%)、绿花白千层醇(5.44%) α-santalol(13.91%), Durenol(9.89%), Caryophylleneoxide(9.11%), Elemol(6.43%), Viridiflorol(5.44%) |
| QN水中蒸馏精油 QN essential oil by distillation in water | 99.59 | 0.41 | α-檀香醇(13.44%)、杜烯酚(9.82%)、榄香醇(9.70%)、喇叭茶萜醇(6.85%)、石竹烯氧化物(5.24%) α-santalol(13.44%), Durenol(9.82%), Elemol(9.70%), Ledol(6.85%), Caryophylleneoxide(5.24%) |
| CX浸膏 CX extractum | 9.64 | 90.36 | 2-(2-苯乙基)色酮(49.53%)、6-甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮(16.65%)、6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮(11.09%)、6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮(13.09%)、榄香醇(6.49%) 2-(2-phenylethyl)chromone(49.53%), 6-methoxy-2-(2-phenylethyl)chromone(16.65%), 6,7-dimethoxy-2-(2-phenylethyl)chromone(11.09%), 6-hydroxy-2-(2-phenylethyl)chromone(13.09%), Elemol(6.49%) |
| QN浸膏 QN extractum | 0.42 | 99.58 | 2-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]色酮(55.02%)、2-(2-苯乙基)色酮(39.93%)、2-[2-(4-羟基-3-甲氧基苯基)乙基]色酮(4.19%)、2-[2-(4-羟基-3-甲氧基苯基)乙基]色酮(0.44%)、榄香醇(0.42%) 2-[2-(4-methoxyphenyl)ethyl]chromone(55.02%), 2-(2-phenylethyl)chromone(39.93%), 2-[2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethyl]chromone(4.19%), 2-[2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethyl]chromone(0.44%), Elemol(0.42%) |
| CX醇沉 CX ethanol precipitation | 11.87 | 88.13 | 2-(2-苯乙基)色酮(33.79%)、6-甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮(16.88%)、6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮(13.95%)、6-羟基-2-(2-苯乙基)色酮(12.99%)、邻苯二甲酸2-乙基己基丁酯(5.10%) 2-(2-phenylethyl)chromone(33.79%), 6-methoxy-2-(2-phenylethyl)chromone(16.88%), 6,7-dimethoxy-2-(2-phenylethyl)chromone(13.95%), 6-hydroxy-2-(2-phenylethyl)chromone(12.99%), Phthalic acid, butyl 2-ethylhexyl ester(5.10%) |
| QN醇沉 QN ethanol precipitation | 3.22 | 96.78 | 2-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]色酮(50.99%)、2-(2-苯乙基)色酮(35.55%)、2-[2-(4-羟基-3-甲氧基苯基)乙基]色酮(8.09%)、2-[2-(3-羟基-4-甲氧基苯基)乙基]色酮(1.12%)、愈创-1(10)-烯-11-醇(0.55%) 2-[2-(4-methoxyphenyl)ethyl]chromone(50.99%), 2-(2-phenylethyl)chromone(35.55%), 2-[2-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethyl]chromone(8.09%), 2-[2-(3-hydroxy-4-methoxyphenyl)ethyl]chromone(1.12%), Guai-1(10)-en-11-ol(0.55%) |

①表中“主成分”列括号中的数据为该物质峰面积占总峰面积的比例。The data in the “principal component” column brackets in the table is the proportion of the peak area of the substance to the total peak area.

取物的相似度达0.817, QN醇沉和对应提取物的相似度达0.999, 说明醇沉中含有一定量的沉香色酮成分。定量分析发现, CX醇沉中四氢色酮的质量分数低于对应提取物, 远低于浸膏, Fidersia型2-(2-苯乙基)色酮的质量分数与对应提取物相似, 说明四氢色酮更容易溶于乙醇中, Fidersia型2-(2-苯乙基)色酮难以通过醇沉方式与树脂分离。QN醇沉中2-(2-苯乙基)

色酮的质量分数与浸膏相比没有显著降低, 甚至高于提取物中的质量分数。该结果与QN醇沉有一定流动性相一致(图1e), 说明采用醇沉方式进一步区分沉香多级提取物中的树脂、蜡质和色酮具有可行性; 但是, QN中主要为Fidersia型2-(2-苯乙基)色酮成分, 醇沉易造成该色酮流失, 导致其廉价应用, 故醇沉方法不适用于QN提取物的杂质分离。

表3 沉香各级提取物色酮类成分定量分析结果

Tab. 3 Quantitative analysis of chromone components of classified extracts

| 沉香提取物 The extract of agarwood | 沉香四醇 Agarotretol/ (mg·g ⁻¹) | 4'-甲氧基沉香 四醇 4'-methoxyagarotretol/ (mg·g ⁻¹) | 异沉香四醇 Isoagarotretol/ (mg·g ⁻¹) | 6-羟基-2-(2-苯 乙基)色酮 6-hydroxy-2- phenethyl chromone/ (mg·g ⁻¹) | 6,7-二甲氧基-2- (苯基乙基)色酮 6,7-dimethoxy-2- (2-phenylethyl) chromone/ (mg·g ⁻¹) | 2-(2-苯乙基)色酮 2-(2-phenylethyl) chromone/(mg·g ⁻¹) |
|--|---|---|---|--|--|--|
| CX乙醇提取物 CX ethanol extract | 21.54 | 3.28 | 3.80 | 26.23 | 23.14 | 47.35 |
| QN乙醇提取物 QN ethanol extract | 0 | 0.36 | 0.14 | 5.58 | 0 | 413.60 |
| CX隔水蒸馏精油 CX essential oil by distillation out of water | 0 | 0.06 | 0.03 | 0.03 | 0 | 2.01 |
| CX水中蒸馏精油 CX essential oil by distillation in water | 0.03 | 0.18 | 0.07 | 0.32 | 0 | 2.36 |
| QN隔水蒸馏精油 QN essential oil by distillation out of water | 0 | 0.06 | 0.01 | 0.40 | 0 | 11.04 |
| QN水中蒸馏精油 QN essential oil by distillation in water | 0 | 0.07 | 0.03 | 0.26 | 0 | 6.70 |
| CX浸膏 CX extractum | 28.28 | 6.19 | 4.69 | 39.85 | 35.29 | 55.38 |
| QN浸膏 QN extractum | 0.28 | 1.01 | 0.35 | 16.34 | 0 | 799.26 |
| CX醇沉 CX ethanol precipitation | 5.70 | 1.16 | 1.05 | 26.52 | 28.11 | 43.03 |
| QN醇沉 QN ethanol precipitation | 0 | 0.84 | 0.26 | 9.64 | 0 | 516.17 |

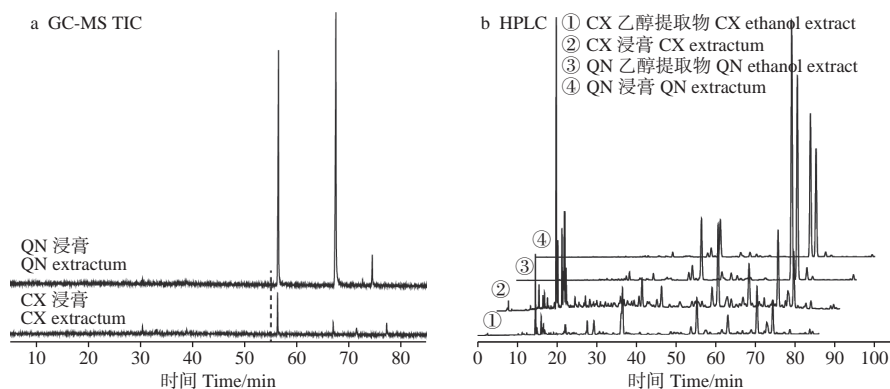


图3 2种沉香提取的浸膏化学成分分析结果

Fig. 3 Analysis of chemical constituents of extractum of CX and QN

a. CX和QN浸膏GC-MS总离子流TIC of extractum of CX and QN by GC-MS; b. CX、QN浸膏及其乙醇提取物高效液相图谱HPLC chromatogram of extractum of CX, QN and their ethanol extracts.

2.5 沉香中各级提取物的释香效果分析

香气是沉香的重要品质属性之一,是大量挥发性香气成分共同作用的结果,对沉香主要成分进行粗犷分离,可根据各提取物成分和挥发特点,为不同品种沉香和不同提取物的定向应用提供科学指导。图5所示为CX和QN水中蒸馏精油、浸膏、醇沉在不同温度时的释香情况。精油主要含倍半萜等小分子易挥发物质,低温时已有较多出峰,CX精油和QN精油在不同温度时的香气分子数量较接近(图5a、b);表4显示,CX精油低温时挥发性物质中含量较高的

是匙叶桉油烯醇(蜜香)、苧丙酮(花香)、二氢-β-沉香呋喃(甜香)、苯甲醛(杏仁味)、β-沉香呋喃(木质的、坚果的气味),随着温度升高,沉香螺醇(带辛香的杉木香味)峰面积占总峰面积的比例增加,温度达160℃时,顺-桉叶-6-烯-11-醇(花香)、沉香螺醇、α-雪松烯氧化物(柔软的柏木香)成为主要成分(Ishihara *et al.*, 1993; Jirovetz *et al.*, 2002; Pripdeevech *et al.*, 2011; Suchatanugal *et al.*, 2021)。QN精油低温时主要释放(1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7-四甲基-1,2,3,3a,4,5a,8,9-八氢环戊二烯并[c]苯并呋喃、匙叶桉油烯醇、二

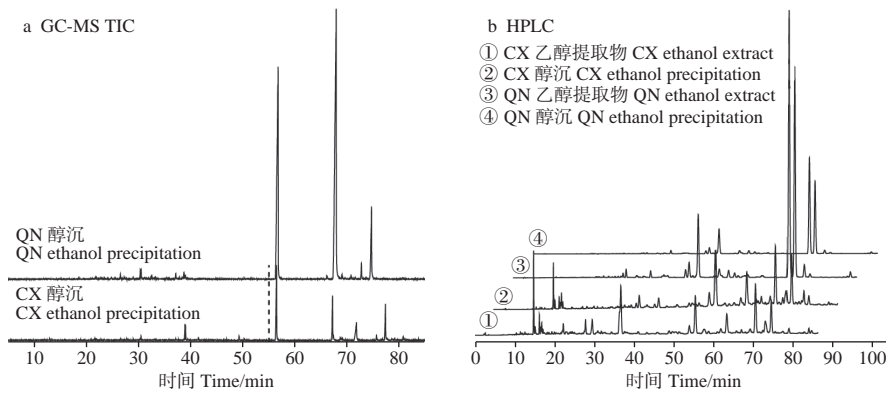


图4 2种沉香提取的醇沉化学成分分析结果

Fig. 4 Analysis of chemical constituents of ethanol precipitation of CX and QN

a. CX和QN醇沉GC-MS总离子流TIC of ethanol precipitation of CX and QN by GC-MS; b. CX、QN醇沉及其乙醇提取物高效液相图谱HPLC chromatogram of ethanol precipitation of CX, QN and their ethanol extracts.

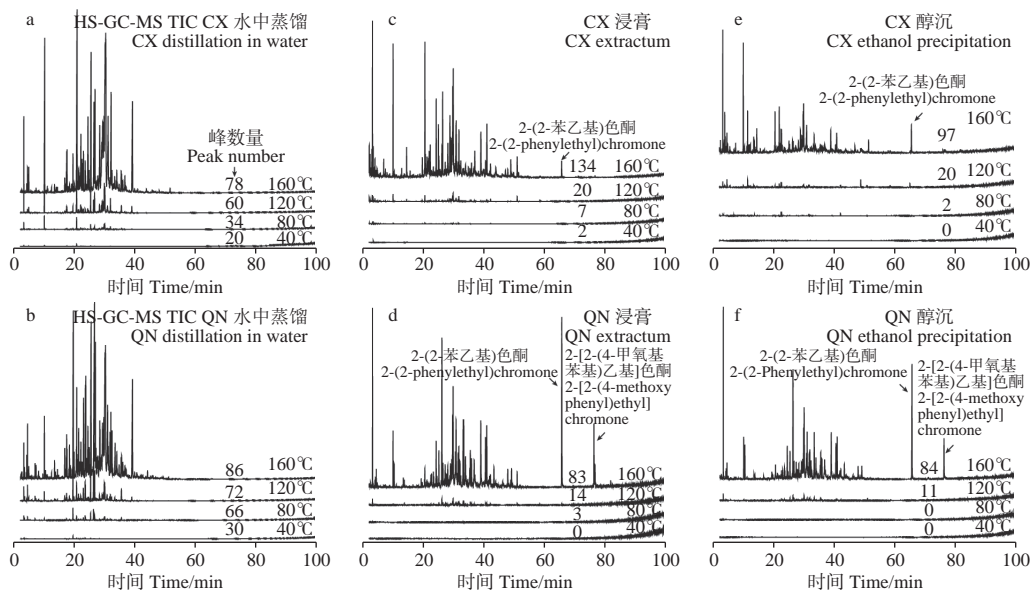


图5 2种沉香各级提取物释香成分的HS-GC-MS分析结果

Fig. 5 Analysis of fragrance releasing constituents of multi-stage extraction products of CX and QN by HS-GC-MS

a, b. CX、QN水中蒸馏提取精油总离子流TIC of essential oils by distillation in water of CX and QN; c, d. CX、QN浸膏总离子流TIC of extractum of CX and QN; e, f. CX、QN醇沉总离子流TIC of ethanol precipitation of CX and QN.

氢- β -沉香呋喃、阔叶缬草醚(青草味)、 β -沉香呋喃,随着温度升高,异香橙烯环氧化物(灰尘)峰面积占总峰面积的比例增加,并出现9-柏木烷酮(橘子皮味)、蓝桉醇(玫瑰花香)。从单位质量总峰面积看,QN精油在各温度的总峰面积均高于CX精油;从出峰数量看,QN精油80℃的出峰数量已达CX精油120℃的出峰数量,说明QN精油中低沸点易挥发性成分多于CX精油,更适合低温时使用;2种沉香精油从120℃升至160℃,其峰数量增加缓慢,主要为峰强度增大,说明精油的使用温度不宜超过120℃。

CX和QN浸膏中主要含有色酮类成分,低温40℃时均不出峰,即使温度升至80℃或120℃,2种沉香浸膏中也只有少量挥发性物质,这些应是残留在浸

膏中的少量倍半萜、芳香族等小分子物质(图5c、d)。但当温度升至160℃,CX浸膏中出峰数量达134个,除少量2-(2-苯乙基)色酮外,主要是50min前出峰的倍半萜类物质和小分子物质,数量远高于CX精油,是80℃时的19.1倍;当温度升至160℃,QN浸膏中出峰数量也增至83个,呈现与CX浸膏相同的规律,是80℃的27.7倍。CX和QN浸膏在40~120℃的单位质量总峰面积非常低,说明浸膏只含有非常少量的倍半萜、芳香族等小分子物质,160℃时出现峰数量和单位质量总峰面积同时大幅度增加的现象,说明色酮类化合物会发生裂解,产生苯甲醛、茴香丙酮等一些具有香气的物质(Takamatsu *et al.*, 2018)。CX浸膏中色酮种类较丰富,裂解产物较多,导致其在

20 min 前出峰数量达 41 个, 远高于 CX 精油 20 min 前的出峰数量, 且增加 2,2-二乙氧基苯乙酮、六呋喃糖苷苯基、1-(2-甲氧基丙氧基)-2-丙醇、2-乙基己醇(柑橘鲜花油甜)、苯乙醇(梔子、紫丁香样香气)、苯乙酮(刺鼻杏儿味)、苯甲酸乙酯(干莓果味甜)、4-苯基-2-丁醇(花甜香)、2-甲氧基-4-乙炔基苯酚(甜辣烟熏味)等物质。QN 浸膏中色酮种类较单一, 主要为 2-(2-苯乙基)色酮、2-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]色酮, 裂

解产物较少, 这是其出峰数量和单位质量总峰面积远少于 CX 浸膏的主要原因; QN 浸膏在 20 min 前仅有 12 个峰, 说明 QN 浸膏高温时的裂解产物较少。总体看, CX 浸膏更适合高温熏香或点燃使用, 色酮裂解产物会极大丰富其香味。

醇沉主要是提取出来的蜡、树脂等杂质, GC-MS 分析显示, CX 乙醇提取物可通过醇沉有效分离杂质和浸膏, 但 QN 提取物分离不彻底。从 HS-GC-MS 的

表 4 基于 HS-GC-MS 的沉香各级提取物释香成分分析结果^①

Tab. 4 Analysis results of fragrance release composition of classified extracts by HS-GC-MS

| 沉香提取物 The extract of agarwood | 温度 Temperature/°C | 单位峰面积 Unit peak area/ (mV·min) | 主要成分(5个) Main component (five) |
|---|----------------------|--------------------------------------|--|
| CX水中蒸馏 精油 CX essential oil by distillation in water | 40 | 9 | 匙叶桉油烯醇(39.23%)、苜丙酮(17.19%)、二氢-β-沉香呋喃(11.34%)、苯甲醛(7.03%)、β-沉香呋喃(5.73%) Spathulenol(39.23%), Benzylacetyl(17.19%), Dihydro-β-agarofuran(11.34%), Benzaldehyde(7.03%), β-agarofuran(5.73%) |
| | 80 | 127 | 匙叶桉油烯醇(16.58%)、苜丙酮(12.64%)、沉香螺醇(9.78%)、二氢-β-沉香呋喃(7.35%)、顺-桉叶-6-烯-11-醇(7.18%) Spathulenol(16.58%), Benzylacetyl(12.64%), Agarospirol(9.78%), Dihydro-β-agarofuran(7.35%), cis-Eudesm-6-en-11-ol(7.18%) |
| | 120 | 881 | 匙叶桉油烯醇(12.28%)、苜丙酮(9.53%)、沉香螺醇(8.83%)、顺-桉叶-6-烯-11-醇(7.14%)、二氢-β-沉香呋喃(6.21%) Spathulenol(12.28%), Benzylacetyl(9.53%), Agarospirol(8.83%), cis-Eudesm-6-en-11-ol(7.14%), Dihydro-β-agarofuran(6.21%) |
| QN水中蒸馏 精油 QN essential oil by distillation in water | 160 | 8 013 | 顺-桉叶-6-烯-11-醇(8.85%)、沉香螺醇(8.80%)、α-雪松烯氧化物(8.19%)、苜丙酮(5.70%)、二氢-β-沉香呋喃(5.15%) cis-Eudesm-6-en-11-ol(8.85%), Agarospirol(8.80%), α-cedrene oxide(8.19%), Benzylacetyl(5.70%), Dihydro-β-agarofuran(5.15%) |
| | 40 | 28 | (1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7-四甲基-1,2,3,3a,4,5a,8,9-八氢环戊二烯并[c]苯并呋喃(32.12%)、匙叶桉油烯醇(9.21%)、二氢-β-沉香呋喃(8.30%)、阔叶缬草醚(8.10%)、β-沉香呋喃(5.79%) (1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7-Tetramethyl-1,2,3,3a,4,5a,8,9-octahydrocyclopenta[c]benzofuran(32.12%), Spathulenol(9.21%), Dihydro-β-agarofuran(8.30%), Kessane(8.10%), β-agarofuran(5.79%) |
| | 80 | 287 | (1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7-四甲基-1,2,3,3a,4,5a,8,9-八氢环戊二烯并[c]苯并呋喃(12.46%)、异香橙烯环氧化物(11.57%)、二氢-β-沉香呋喃(7.57%)、α-木香醇(5.70%)、沉香螺醇(5.49%) (1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7-Tetramethyl-1,2,3,3a,4,5a,8,9-octahydrocyclopenta[c]benzofuran(12.46%), Isoaromadendrene epoxide(11.57%), Dihydro-β-agarofuran(7.57%), α-costol(5.70%), Agarospirol(5.49%) |
| CX浸膏 CX extractum | 120 | 1 555 | 异香橙烯环氧化物(13.12%)、9-柏木烷酮(9.72%)、二氢-β-沉香呋喃(7.32%)、木香醇(5.98%)、沉香螺醇(5.17%) Isoaromadendrene epoxide(13.12%), 9-cedranone(9.72%), Dihydro-β-agarofuran(7.32%), Costol(5.98%), Agarospirol(5.17%) |
| | 160 | 14 976 | 异香橙烯环氧化物(11.30%)、沉香螺醇(6.24%)、二氢-β-沉香呋喃(5.43%)、(1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7-四甲基-1,2,3,3a,4,5a,8,9-八氢环戊二烯并[c]苯并呋喃(5.12%)、蓝桉醇(5.04%) Isoaromadendrene epoxide(11.30%), Agarospirol(6.24%), Dihydro-β-agarofuran(5.43%), (1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7-tetramethyl-1,2,3,3a,4,5a,8,9-octahydrocyclopenta[c]benzofuran(5.12%), Globulol(5.04%) |
| | 40 | 0 | — |
| CX浸膏 CX extractum | 80 | 4 | 沉香螺醇(22.08%)、2,4a,5,8a-四甲基-1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢-1-萘基乙酸酯(17.45%)、苜丙酮(14.49%)、顺-桉叶-6-烯-11-醇(11.32%)、糠醛(7.38%) Agarospirol(22.08%), 2,4a,5,8a-tetramethyl-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1-naphthalenyl acetate(17.45%), Benzylacetyl(14.49%), cis-Eudesm-6-en-11-ol(11.32%), Furfural(7.38%) |
| | 120 | 90 | 沉香螺醇(17.40%)、顺-桉叶-6-烯-11-醇(9.40%)、(1aR,1bS,2aS,5S,5aS,7aS)-2,2,5,7a-四甲基十氢环戊二烯并[2',3']环丁二烯并[1',2'-b]噁丙烯(8.32%)、2,4a,5,8a-四甲基-1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢-1-萘基乙酸酯(8.13%)、苜丙酮(7.15%) Agarospirol(17.40%), cis-Eudesm-6-en-11-ol(9.40%), (1aR,1bS,2aS,5S,5aS,7aS)-2,2,5,7a-Tetramethyldecahydrocyclopenta[2',3']cyclobuta[1',2'-b]oxirene(8.32%), 2,4a,5,8a-tetramethyl-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1-naphthalenyl acetate(8.13%), Benzylacetyl(7.15%) |
| | 160 | 3 087 | 沉香螺醇(6.39%)、雪松烯环氧化物(6.02%)、γ-桉叶油醇(4.42%)、苜丙酮(4.25%)、β-vatirenene(3.81%) Agarospirol(6.39%), Cedrene epoxide(6.02%), γ-eudesmol(4.42%), Benzylacetyl(4.25%), β-vatirenene(3.81%) |

续表 4 Continued

| 沉香提取物 The extract of agarwood | 温度 Temperature/°C | 单位峰面积 Unit peak area/ (mV·min) | 主要成分(5个) Main component (five) |
|-------------------------------------|----------------------|--------------------------------------|--|
| QN浸膏 QN extractum | 40 | 0 | — |
| | 80 | 0 | 苯甲醛 (45.83%)、苄澄茄醇 (43.89%)、3,4-二(甲酯基<甲氧羰基>)苯甲酸 (10.28%) Benzylacetyl (45.83%), Cubebol (43.89%), 3,4-bis(methoxycarbonyl)benzoic acid (10.28%) |
| | 120 | 20 | 沉香螺醇 (17.02%)、异香橙烯环氧化物 (11.75%)、柏木-8,13-二醇 (10.84%)、(2S,3S,4aS,8aR)-3-(2-羟 基丙烷-2-基)-8a-甲基-5-亚甲基十氢萘-2-酚 (7.57%)、(3,8,8-三甲基-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-2-萘基)甲基 醋酸酯 (6.93%) Agarospirol (17.02%), Isoaromadendrene epoxide (11.75%), Cedrane-8,13-diol (10.84%), (2S,3S,4aS,8aR)-3-(2- Hydroxypropan-2-yl)-8a-methyl-5-methylenedecahydronaphthalen-2-ol (7.57%), (3,8,8-trimethyl-1,2,3,4,5,6,7,8- octahydro-2-naphthalenyl)methyl acetate (6.93%) |
| | 160 | 873 | 2-(2-苯乙基)色酮 (10.03%)、异香橙烯环氧化物 (6.45%)、沉香螺醇 (5.56%)、4a,5-二甲基-3-(1-甲基 亚乙基)-4,4a,5,6,7,8-六氢-2(3H)-萘酮 (4.60%)、(2S,3S,4aS,8aR)-3-(2-羟基丙烷-2-基)-8a-甲基-5-亚甲基 十氢萘-2-酚 (4.31%) 2-(2-phenylethyl)chromone (10.03%), Isoaromadendrene epoxide (6.45%), Agarospirol (5.56%), 4a,5-dimethyl- 3-(1-methylethylidene)-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-2(3H)-naphthalenone (4.60%), (2S,3S,4aS,8aR)-3-(2- hydroxypropan-2-yl)-8a-methyl-5-methylenedecahydronaphthalen-2-ol (4.31%) |
| | 40 | 0 | — |
| | 80 | 0 | 苯甲醛 (59.28%)、(1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7-四甲基-1,2,3,3a,4,5a,8,9-八氢环戊二烯并[c]苯并咪唑 (40.72%) Benzylacetyl (59.28%), (1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7-tetramethyl-1,2,3,3a,4,5a,8,9- octahydrocyclopenta[c]benzofuran (40.72%) |
| CX醇沉 CX ethanol precipitation | 120 | 14 | 沉香螺醇 (14.20%)、苯甲醛 (8.23%)、顺-桉叶-6-烯-11-醇 (8.00%)、(1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7-四甲基- 1,2,3,3a,4,5a,8,9-八氢环戊二烯并[c]苯并咪唑 (7.12%)、2,4a,5,8a-四甲基-1,2,3,4,4a,7,8,8a-八氢-1-萘基 乙酸酯 (6.33%)、(2S,3S,4aS,8aR)-3-(2-羟基丙烷-2-基)-8a-甲基-5-亚甲基十氢萘-2-酚 (5.06%) Agarospirol (14.20%), Benzylacetyl (8.23%), cis-Eudesm-6-en-11-ol (8.00%), (1R,3aR,5aR,9aS)-1,4,4,7- tetramethyl-1,2,3,3a,4,5a,8,9-octahydrocyclopenta[c]benzofuran (7.12%), 2,4a,5,8a-tetramethyl-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-1-naphthalenyl acetate (6.33%), (2S,3S,4aS,8aR)-3-(2-hydroxypropan-2-yl)-8a-methyl-5-methylenedecahydronaphthalen-2-ol (5.06%) |
| | 160 | 608 | 苜丙酮 (7.33%)、沉香螺醇 (5.64%)、苯甲醛 (5.57%)、(2S,3S,4aS,8aR)-3-(2-羟基丙烷-2-基)-8a-甲基-5- 亚甲基十氢萘-2-酚 (4.74%)、β-桉叶油醇 (3.90%) Benzylacetone (7.33%), Agarospirol (5.64%), Benzylacetyl (5.57%), (2S,3S,4aS,8aR)-3-(2-hydroxypropan-2-yl)-8a-methyl-5-methylenedecahydronaphthalen-2-ol (4.74%), β- eudesmol (3.90%) |
| | 40 | 0 | — |
| 奇楠醇沉 QN ethanol precipitation | 80 | 0 | — |
| | 120 | 20 | 苄澄茄醇 (18.11%)、α-檀香醇 (14.15%)、柏木-8,13-二醇 (11.56%)、马兜铃酮 (8.70%)、1(2H)-萘酮, 3,4,4a,5,6,7-六氢-4a,5-二甲基-3-(1-甲基乙烯基)-, [3S-(3α,4α,5α)]-(5.10%) Cubebol (18.11%), α-santalol (14.15%), Cedrane-8,13-diol (11.56%), Aristolone (8.70%), 1(2H)- naphthalenone, 3,4,4a,5,6,7-hexahydro-4a,5-dimethyl-3-(1-methylethenyl)-, [3S-(3α,4α,5α)]-(5.10%) |
| | 160 | 964 | 2-(2-苯乙基)色酮 (9.39%)、异香橙烯环氧化物 (6.49%)、沉香螺醇 (5.92%)、苯甲醛 (5.52%)、4a,5- dimethyl-3-(1-methylethylidene)-4,4a,5,6,7,8-hexahydro-2(3H)-naphthalenone (4.55%) |

①表中“主成分”列括号中的数据为该物质峰面积占总峰面积的比例。The data in the “principal component” column brackets in the table is the proportion of the peak area of the substance to the total peak area.

TIC 也可看出,虽然醇沉和浸膏表现出相似的出峰规律,但是 CX 醇沉单位质量总峰面积远低于 CX 浸膏,120 和 160 °C 时仅为 CX 浸膏的 15.5% 和 19.7%,说明 CX 醇沉中虽含有一部分浸膏成分,但含量较低,可用于开发依托高温或燃烧使用的低值化沉香产品。QN 醇沉出峰数量和单位质量总峰面积均与 QN 浸膏相似,说明醇沉方法不适合 QN 提取物的简单纯化。

3 结论

通过多级提取方式,可获得富含倍半萜类化合物的沉香精油以及富含色酮类成分的沉香浸膏、杂质较高的醇沉,为不同提取物的定向应用提供可行

性。水中蒸馏、隔水蒸馏获得的精油成分差异较小,2 种沉香精油中均主要含有倍半萜和芳香族小分子物质,低温时具有较好的香气释放能力,适合开发香水、日化等常温释香产品;但 2 种沉香的主要成分及释香主要成分均存在显著差异,这是其香味不同的物质基础。浸膏中主要含有色酮类成分,CX 浸膏中色酮种类较丰富,经高温裂解后出峰数量和单位质量总峰面积明显高于 QN 浸膏,适用于高温释香,可开发熏香、燃香等产品;QN 浸膏中主要成分为 2-(2-苯乙基)色酮、2-[2-(4-甲氧基苯基)乙基]色酮,可用于该色酮的单体分离。醇沉方法能够有效分离 CX 提取物中的杂质,但不适合 QN 浸膏的杂质分离;CX

醇沉中沉香有效物质明显降低,但可利用少量沉香物质呈现的香气特征开发低值化产品。

参 考 文 献

- 陈媛,晏婷婷,尚丽丽,等. 2018. 人工诱导结香技术所产沉香的质量评价. 木材工业, 32(6): 18–22.
- (Chen Y, Yan T T, Shang L L, et al. 2018. Quality evaluation of agarwood produced with cultivated agarwood-inducing technology. China Wood Industry, 32(6): 18–22. [in Chinese])
- 陈媛,晏婷婷,李汉东,等. 2022. 惠东绿棋楠沉香构造及化学特征分析. 木材科学与技术, 36(1): 49–56.
- (Chen Y, Yan T T, Li H D, et al. 2022. Structure and chemical characteristics of Lyuqinan agarwood from Huidong. Chinese Journal of Wood Science and Technology, 36(1): 49–56. [in Chinese])
- 耿天佑,罗理勇,曾亮,等. 2020. 不同提取方法对沉香精油制备的影响. 西南师范大学学报(自然科学版), 45(2): 59–67.
- (Geng T Y, Luo L Y, Zeng L, et al. 2020. On effect of different extraction methods on preparation of agarwood essential oil. Journal of Southwest China Normal University (Natural Science Edition), 45(2): 59–67. [in Chinese])
- 毛积鹏,蒋开彬,阮唯坚,等. 2017. 沉香产量性状与生长性状的相关性分析. 西南林业大学学报(自然科学), 37(6): 15–22.
- (Mao J P, Jiang K B, Ruan W J, et al. 2017. The correlation analysis between yield traits and growth traits of agarwood. Journal of Southwest Forestry University (Natural Sciences), 37(6): 15–22. [in Chinese])
- 梅文莉,曾艳波,刘俊,等. 2007. 五批国产沉香挥发性成分的GC-MS分析. 中药材, 30(5): 551–555.
- (Mei W L, Zeng Y B, Liu J, et al. 2007. GC-MS analysis of volatile constituents from five different kinds of Chinese eaglewood. Journal of Chinese Medicinal Materials, 30(5): 551–555. [in Chinese])
- 杨德兰. 2014. 绿奇楠致香成分研究和沉香品质评价. 海口: 海南大学.
- (Yang D L. 2014. Study on fragrant constituents in agarwood 'Qi-Nan' and quality evaluation of agarwood. Haikou: Hainan University. [in Chinese])
- 王茜,尚丽丽,晏婷婷,等. 2021. 不同产地沉香的高效液相色谱指纹特征. 林业科学, 57(2): 150–159.
- (Wang Q, Shang L L, Yan T T, et al. 2021. HPLC fingerprint characteristics of agarwood from different origins. Scientia Silvae Sinicae, 57(2): 150–159. [in Chinese])
- Chen Y, Yan T T, Zhang Y G, et al. 2020. Characterization of the incense ingredients of cultivated grafting Kynam by TG-FTIR and HS-GC-MS. Fitoterapia, 142: 104493.
- Gao M, Han X M, Sun Y, et al. 2019. Overview of sesquiterpenes and chromones of agarwood originating from four main species of the genus *Aquilaria*. RSC Advances, 9(8): 4113–4130.
- Hashim Y Z, Kerr P G, Abbas P, et al. 2016. *Aquilaria* spp. (agarwood) as source of health beneficial compounds: a review of traditional use, phytochemistry and pharmacology. Journal of Ethnopharmacology, 189: 331–360.
- Ishihara M, Tsuneya T, Uneyama K. 1993. Components of the volatile concentrate of agarwood. Journal of Essential Oil Research, 5(3): 283–289.
- Jirovetz L, Buchbauer G, Ngassoum M B, et al. 2002. Aroma compound analysis of *Piper nigrum* and *Piper guineense* essential oils from Cameroon using solid-phase microextraction-gas chromatography, solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and olfactometry. Journal of Chromatography A, 976(1/2): 265–275.
- Mei W L, Yang D L, Wang H, et al. 2013. Characterization and determination of 2-(2-phenylethyl) chromones in agarwood by GC-MS. Molecules, 18(10): 12324–12345.
- Naef R. 2011. The volatile and semi-volatile constituents of agarwood, the infected heartwood of *Aquilaria* species: a review. Flavour and Fragrance Journal, 26(2): 73–87.
- Pripdeevech P, Khummueng W, Park S K. 2011. Identification of odor-active components of agarwood essential oils from Thailand by solid phase microextraction-GC/MS and GC-O. Journal of Essential Oil Research, 23(4): 46–53.
- Suchatanugul N, Chedthanorrakul P, Thaveesangsakulthai I, et al. 2021. Thin layer chromatography based extraction approaches for improved analysis of volatile compounds with gas chromatography-mass spectrometry and direct analysis with gas analyzer. Journal of Separation Science, 44(2): 666–675.
- Takamatsu S, Ito M. 2018. Agarotretol: a source compound for low molecular weight aromatic compounds from agarwood heating. Journal of Natural Medicines, 72(2): 537–541.
- Yan T, Ma S, Chen Y, et al. 2024. The odorants profiles and bioactivities of agarwood essential oils from two germplasm of *Aquilaria sinensis* trees by different extraction methods. Industrial Crops & Products, 216: 118719.
- Yang L, Yang J L, Dong W H, et al. 2021. The characteristic fragrant sesquiterpenes and 2-(2-phenylethyl) chromones in wild and cultivated "Qi-Nan" agarwood. Molecules, 26(2): 436.
- Yu M, Liu Y Y, Feng J, et al. 2021. Remarkable phytochemical characteristics of Chi-Nan agarwood induced from new-found Chi-Nan germplasm of *Aquilaria sinensis* compared with ordinary agarwood. International Journal of Analytical Chemistry, 2021: 5593730.

(责任编辑 石红青)