

沉香历代香谱考证和香气成分研究进展^{*}

作者

中国热带农业科学院热带生物技术研究所, 沉香国际联合研究中心, 海南沉香工程技术研究中心, 海南海口 571101

…………… 董文化 王昊 李薇 曾军 黄圣卓
…………… 王雅丽 云翠鸿 梅文莉 戴好富[#]

作者简介

董文化(1983—),男,博士,副研究员,主要从事天然产物化学研究。

[#]通信作者:戴好富(1974—),男,博士后,研究员,主要从事天然产物化学研究。

联系电话:0898-66892679

E-mail: daihaofu@itbb.org.cn

摘要

香气是评价沉香品质的重要指标,沉香因其独特的香气被誉为四大名香之首(沉、檀、龙、麝)。目前,国内外学者已经对沉香的化学成分进行了大量报道,主要包括倍半萜类、2-(2-苯乙基)色酮类和芳香族类成分。然而,对于沉香的香气成分和香气特征缺乏系统的分析和总结。本文旨在综述沉香的历代香谱考证和香气成分的现代研究,并初步构建沉香的香气轮廓图,同时展望沉香后续的分子感官研究,以期揭示沉香致香的奥秘。

关键词

沉香 香气成分 香气特征 香气轮廓 研究进展

Review the Fragrance Recorded of Ancient Documents and Aroma Compounds in Agarwood^{*}

DONG Wenhua WANG Hao LI Wei ZENG Jun HUANG Shenzhuo WANG Yali YUN Cuihong
MEI Wenli DAI Haofu[#]

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

Abstract: Aroma is one of the important indicators for evaluating the quality of agarwood, and agarwood is regarded as the leader among the four famous fragrances (agarwood, sandalwood, ambergris and musk) due to its unique aroma. Currently, both domestic and international scholars have made numerous reports on the chemical components of agarwood, mainly including sesquiterpenes, 2-(2-phenylethyl) chromones and phenolic compounds. However, there is a lack of systematic analysis and summary of the aromatic components and aroma characteristics of agarwood. This article aimed to review the historical authentication of agarwood's fragrance recorded in ancient documents and the modern research on fragrance components. It also presented a preliminary construction of the fragrance profile map of agarwood and looked forward to further molecular sensory research on agarwood, in order to reveal the mystery of agarwood fragrance.

Keywords: agarwood aroma component aroma characteristic fragrant profile research progress

^{*}基金项目:海南省自然科学基金项目(编号221RC633);海南省重大科技计划项目(编号ZDKJ2021031);海南省院士创新平台科研项目资金(编号YSPTZX202037);财政部和农业农村部国家现代农业产业技术体系(编号CARS-21)。

收稿日期:2023-12-14;修回日期:2024-01-09

沉香是瑞香科(*Thymelaeaceae*)沉香属(*Aquilaria*)或拟沉香属(*Gyrinops*)植物,经过自然因素或人为因素创伤后形成的一种含有芳香树脂的木材^[1]。沉香散发着独特的木质甜香,在加热或燃烧时产生的香气浓郁、持久且令人愉悦,

因此被誉为“香中之王”^[2]。自古以来，沉香作为熏香原料广泛应用于宗教、皇宫贵族和文人斗香等领域，后来逐渐发展成为大众消费的燃香产品，如香粉、线香和盘香等。随着现代科技的发展，人们从沉香中提取具有丰富香气且留香持久的精油，广泛应用于香水、化妆品和日用品中，如欧洲国家很早就开始用沉香精油来调配高端香水。此外，沉香在药用、收藏和宗教文化方面也有广泛的应用价值，全球贸易额甚至达到了1500亿美元/年^[3]。

沉香因其在香料和药用方面的重要价值，从20世纪30年代开始便引起了植物化学家的研究兴趣。相关研究发现，沉香的化学成分非常复杂，主要由倍半萜类、2-(2-苯乙基)色酮类和芳香族类化合物组成^[4-6]。倍半萜是沉香独特香气的主要来源，具有挥发性；而2-(2-苯乙基)色酮类成分虽不易挥发，但燃烧或加热时会发生裂解，产生持久的令人愉悦的芳香物质，这些芳香类成分也对沉香独特香气的形成起着重要作用。因此，在沉香中多种香气成分的共同作用下，产生了木香、甜香、清凉和花果香等丰富的香韵，这些香韵层次分明、留香持久，尤其在加热时更加明显^[6]。随着对沉香香气研究的深入，发现了越来越多的香气化合物。

为了更全面地了解沉香的香气特征，综述了沉香在历代香谱考证、沉香分类、香气成分、香气提取和分析方法方面的研究，并为后续对沉香的香气品质评价、香料标准和行业规范等方面的研究提供参考。

1 沉香的历代香谱考证

东汉杨孚《异物志》中最早描述沉香为“木蜜”，名曰香树。生千岁，根本甚大。先伐僵之，四五岁乃往看。岁月久，树材恶者腐败，唯中节坚真，芬香者独在耳^[7]。李时珍在《本草纲目》中引用《南越志》对沉香的释名“交洲人称为蜜香，谓其气如蜜脾也”^[8]，蜜香是以气味为名。清代檀萃在《滇海虞衡志·志香》写道：“沉水香，一名沉香，一名蜜香”^[9]。因此，沉香不仅油脂含量丰富，还具有“蜜脾”气味。

沉香作为名贵香料，位居“沉、檀、龙、麝”四大名香之首，从古至今，其独具特色的香气为众人所喜爱。沉香在我国的出现和使用不晚于西汉，最早在《西京杂记》中有记载，主要用于宗教祭祀。随后魏晋之风开创了文人用香的风气，

至唐代真正成形用香习俗，宋代达到鼎盛时期，用香人群从王公贵族、文人雅士遍及至寻常百姓。在《礼记》提到：“至敬不享味，贵气臭也”^[10]，最高享受不是吃山珍海味，而是鼻子闻到的香味，说明古人对香气十分推崇。古代对香料的研究有专门的文献记载，如丁谓以丰富的香学理论和实践经验创作出《天香传》，介绍了沉香的历史、用途、产地和分类标准。首次以香气品质为标准建立了沉香的评价方法，海南沉香，浓腴浑浑，如练凝淹，芳馨之气，持久益佳；而进口沉香，干而轻，瘠而焦^[10]。范成大在《桂海香志》中详细描述海南沉香的香气，大抵海南香，气皆清淑，如莲花、梅英、鹅梨、蜜脾之类。翻之，四面悉香，至煤尽，气亦不焦；而钦香，气尤酷烈，不复蕴藉，惟可入药，南人贱之；还对进口沉香（越南、柬埔寨等）进行了评价，舶香往往腥烈，不甚腥者，意味又短，带木性，尾烟必焦^[11]。蔡绦在《铁围山丛谈》比较了不同产地沉香的差异，香出占城者不若真腊，真腊不若海南黎峒，黎峒又以万安黎母山东峒者冠绝天下^[12]，认为海南沉香冠绝天下，一片万钱。周嘉胄的《香乘》集成明代以前历代香学著作，全面汇集了香史、香料、香方、香文、香典等诸多内容。不仅总结了沉香的香气，还对不同类型沉香的香气特征进行了描述。如鸕鹚斑沉香，燔之极清烈；青桂沉香，气尤清；自然脱落为上，以其气和；生结虫漏则气烈，斯为下矣；水盘头（板头），气味比较腥烈；蓬莱香（壳料），香气清正绵长^[13]。另外，陈敬的《新纂香谱》、洪刍的《香谱》以及叶廷珪的《名香谱》等香谱著作记载了沉香的香气。这些文献的存在表明，古人对香料的认识和应用已经相当丰富。同时，现代文献中也有许多关于香料的探讨，其中也包括对沉香香气的研究。沉香在常温下散发出淡雅的香气，而在熏烧时则呈现出浓郁、清凉和醇厚的特点，而且这种香气能够长久地保持^[14]。这一点足以说明沉香在古代和现代人们的生活中都是不可或缺的。无论是作为香薰、药用、香水还是用于祭祀和仪式等用途，沉香一直都起着重要的作用。

奇楠是一种高品质沉香^[15]，奇楠沉香外表油润，色泽较深，油脂线清晰细密，香味醇芳，回味悠长^[16]。它与普通沉香的区别，主要在于其香气特征、外观形态、颜色以及油脂含量。奇楠的香韵丰富，层次分明，在常温下能散发出浓郁持

久的香气。《海语》最早将奇楠沉香香气描述为“木蜜之气”^[17]。张燮在《东西洋考》中记载道:奇楠香其香经数岁不歇,为诸香之最^[18]。《香乘》中描述其使用体验:伽南奇南棋等,倘佩少许,缠一登座满堂馥郁,佩去后香犹不散^[13]。可见奇楠的香气浓郁,在常温下就能闻到强烈的香味,穿透力强,能沁人心脾。

2 沉香的分类

《南方草木状》最早对沉香进行分类,首次把沉香分为8类:蜜香、沉香、鸡骨香、黄熟香、栈香、青桂香、马蹄香、鸡舌香。后来各朝代的香学名家都以此为宗,略作修改。丁谓的《天香传》将海南沉香从气味、外观、成香等方式进行分类与分级,将沉香分为“四名十二状”,“名”是对沉香的分级,四名指4种不同品级,“状”则从外观来分类。《崖香十二状》把十二状分为: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、黄熟香^[19]。目前,沉香没有规范的分类标准,市场上通常有以下几种分类:

按产地划分可分为国产沉香和进口沉香,国产沉香又名沉水香、土沉香、海南沉香、女儿香、莞香等,进口沉香别名有燕口香、蜜香、芝兰、青桂香等。根据古代沉香集散地分为莞香系、惠安系和星洲系3个产区。其中莞香系沉香为国产沉香,主要包括海南、广东、广西和云南等地的沉香,俗称莞香,通常具有清甜和凉味;惠安系沉香包括越南、柬埔寨、老挝等地所产沉香,俗称蜜香,其味浊而甜,有药香味;星洲系沉香主要包括新加坡、马来西亚、印度尼西亚、文莱、巴布亚新几内亚等地所产的沉香,俗称鹰木香,气味浓烈、浑厚,木材质地坚硬^[4]。自古以海南沉香为代表的莞香系沉香的品质较高,素有“海南沉香,一片万钱”的说法。

根据结香情况不同可分为6类:倒架、土沉、水沉、蚁沉、活沉和白木。因年代及自然因素,倒伏后经风吹雨淋,剩余不朽之材所结成的沉香为“倒架”,其味清醇;倒伏后埋于土中,受微生物菌分解腐朽,剩余未腐部分为“土沉”,其味厚醇;倒伏后埋于河、湖、沼泽等水中,经生物分解,再从水中捞起为“水沉”,其味温醇;活体沉香树经蚂蚁蛀食后结成的香为“蚁沉”,其味清扬;活体沉香树经砍伐直接取沉香者为“活沉”,其味高

亢;沉香树龄10年以下者,已稍具香气者为“白木”,其味清香^[20-21]。

按油脂含量和比重,可以将沉香分为沉水和不沉水2种,沉水的通称水沉香。之所以沉水,是因为油脂(香脂)含量较高,比重增大,故而沉水,价格也比不沉水者要贵。李时珍在《本草纲目》中则按沉水的程度分为3类,能沉水者名沉香,亦曰“水沉”;半沉者为“栈香”;不沉者为“黄熟香”。

按品质分为普通沉香和奇楠沉香。其中奇楠为高品质沉香,也称棋楠、奇南、琪南,古名琼脂、迦楠、伽蓝等。奇楠的油脂含量比普通沉香要高,而且几乎看不到树木本身的孔洞。奇楠的比重不及水沉,在水中呈半浮半沉状。质地比较柔软且有黏韧性。放入口中以舌尖触摸,口感很芳香并带点甘苦味,甚至微带辛麻。按颜色又可分为白奇楠、紫奇楠、黄奇楠、绿奇楠和黑奇楠等。目前,市场出现了大量栽培奇楠,奇楠沉香逐渐走入大众生活。

不同的沉香都具有相似的化学成分,主要由倍半萜类、2-(2-苯乙基)色酮类衍生物和挥发性芳香族化合物组成^[6]。《中国药典》和国家林业行业标准 LY/T 2904—2017《沉香》以高效液相色谱特征图谱、醇溶性浸出物和沉香四醇含量作为沉香质量的主要评价指标,规定沉香的乙醇浸出物含量不得少于10%(质量分数),并且沉香四醇含量不得低于0.1%(质量分数),用于沉香质量控制^[22-23]。沉香的质量受到产地、结香方法和结香时间等多因素的影响,所形成的沉香品质也有所差异。王茜等^[24]发现莞香系沉香的色酮种类最多,相对含量最高;星洲系沉香的沉香四醇色谱峰较高,其余色酮相对含量较低;惠安系沉香的色酮种类较多,相对含量较莞香系稍低,较星洲系稍高。不同结香方法所产沉香的特征成分也存在差异,陈晓颖等^[25]发现天然沉香的倍半萜类成分种类较多、含量较高;人工结香沉香的2-(2-苯乙基)色酮类化合物种类较多、含量较高,特别是化学试剂刺激法的结香品质更具有优势;刀砍物理法的结香品质较化学结香法更接近天然结香方法。此外,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^[26]。随着结香时间的延长,沉香中普遍存在的6种含量最大的成分随着结香时间的增加而增多,其中

双环氧色酮和单环氧色酮的含量降低,四氢色酮类成分和 flidersia 型色酮的含量却增加^[27]。因此,海南省地方性标准 DB 46/T 421—2017《沉香鉴定》和 DB 46/T 422—2017《沉香质量等级》将乙醇提取物含量与 2-(2-苯乙基)色酮和 2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮 2 种成分的总含量结合,将沉香分为特级、一级、二级、三级、四级 5 个级别^[28-29]。

3 沉香的香气成分研究

香气是沉香感官评价的重要指标,也是传统经验鉴定沉香的主要依据。对于沉香气味的品评,古人提出“鼻观”的思想,从“嗅觉”上升到了“知觉”,建立以“犹疑似”作为判断标准^[30]。古代的这种鼻观方法偏感性,个体差异较大。随着时代的发展,现代研究揭示了嗅觉分子机制,物质释放的气味分子通过空气进入鼻腔,气味分子激活特定嗅觉神经元后被转化为电信号,传递到大脑,产生嗅觉^[31]。气味分子与嗅觉之间的关系,一直是科学家们研究的热点。沉香的独特香气由复杂的气味小分子物质组成,迄今为止,已从沉香中分离得到 620 余种单体化合物,主要包括 260 多个倍半萜类化合物和 330 多个 2-(2-苯乙基)色酮类化合物,以及其他芳香化合物^[6]。

3.1 倍半萜类化合物

该类化合物是沉香的特征性成分,是沉香独特香气的关键成分。具有香气的倍半萜成分 51 个,主要包括艾里莫芬烷型、桉烷型、愈创木烷型、沉香螺旋烷型、沉香呋喃型、杜松烷型、前深冬烷型和菖蒲烷型倍半萜^[6]。

3.1.1 艾里莫芬烷型倍半萜

艾里莫芬烷型倍半萜是沉香中常见的一类倍半萜化合物,已经从沉香中分离和鉴定出了 41 个成分^[32],其中有 15 个呈现香气特征(如表 1 和图 1)。Nagashima 等^[33]在 1983 年首次从柬埔寨沉香中发现并表征了二氢卡拉酮(A1)的香气为浓郁的木香,并带有樟脑和熏蒸的味道,而卡拉酮则带有木香和龙涎香的特征沉香气味。此外,在越南产的奇楠沉香中,研究人员发现了类似二氢卡拉酮的香气成分新紫蜂斗菜烯(A3),它具有甜木香味^[36]。在国产绿奇楠中,杨德兰等^[37]发现了 2 个强烈持久的类似薄荷的凉味成分(A5 和 A6)。在柳叶拟沉香中,邵杭等^[39]发现了 7 个带微甜的清涼味倍半萜成分(A8~A13)。二氢卡拉酮(A1)、新紫蜂斗菜烯(A3)和 7 α -H-艾里莫芬-9(10)-烯-11,12-氧桥-8-酮(A6)是沉香中的重要香气成分,呈现出不同的香气特征。

表 1 沉香中艾里莫芬烷型倍半萜香气特征

| 编号 | 名称 | 香气特征 | CAS | 参考文献 |
|-----|--|-----------------------------|-------------|----------|
| A1 | 二氢卡拉酮 | 浓郁的木香,略带樟脑和熏蒸的香气 | 19598-45-9 | [33-34] |
| A2 | 卡拉酮 | 木香,像龙涎香一样香气优雅 | 91466-22-7 | [33, 35] |
| A3 | 新紫蜂斗菜烯 | 甜木香,类似二氢卡拉酮香气,有典型的东方香韵和熏蒸特征 | 13902-42-6 | [36] |
| A4 | 去氢沉香雅榭蓝醇 | 木香、带有一点脂香和苦香 | 150034-02-9 | [36] |
| A5 | 7 β -H-艾里莫芬-9(10)-烯-11,12-氧桥-8-酮 | 像薄荷的凉味,强烈持久,且有熏蒸香气 | — | [37] |
| A6 | 7 α -H-艾里莫芬-9(10)-烯-11,12-氧桥-8-酮 | 像薄荷的凉香,强烈持久,且有熏蒸香气 | — | [37] |
| A7 | 8,12-氧桥艾里莫芬-9,11(13)-二烯 | 像香根草特征的怡人木香 | 168099-19-2 | [38] |
| A8 | 4 β ,7 α ,8 α -H-艾里莫芬-9(10)-烯-8,12-氧桥-11 α ,13-二醇 4 | 气味微甜,略带凉香 | — | [39] |
| A9 | 4 β ,7 α -H-艾里莫芬-9(10)-烯-12,13-二醇 | 气味微甜,略带凉香 | — | [39] |
| A10 | 艾里莫芬-9(10)-烯-11,12-二醇 | 脂香,带一点辛辣 | — | [39] |
| A11 | 4 β ,7 α -H-艾里莫芬-9(10)-烯-11,12,13-三醇 | 气味微甜,略带凉香 | — | [39] |
| A12 | 4 β ,7 α -H-艾里莫芬-1(2),9(10)-二烯-11,12,13-三醇 | 脂香,带一点辛辣 | — | [39] |

表 1 沉香中艾里莫芬烷型倍半萜香气特征(续)

| 编号 | 名称 | 香气特征 | CAS | 参考文献 |
|-----|---|------------|------------|---------|
| A13 | 4 β ,7 α -H-11,13-二羟基-艾里莫芬-1(10)-烯-11-甲酯 | 气味微甜, 略带凉香 | — | [39] |
| A14 | 10 β ,12-二羟基-艾里莫芬-11(13)-烯 | 木质香, 带一点甜香 | — | [40-41] |
| A15 | 佛术烯 | 草药香 | 10219-75-7 | [41] |

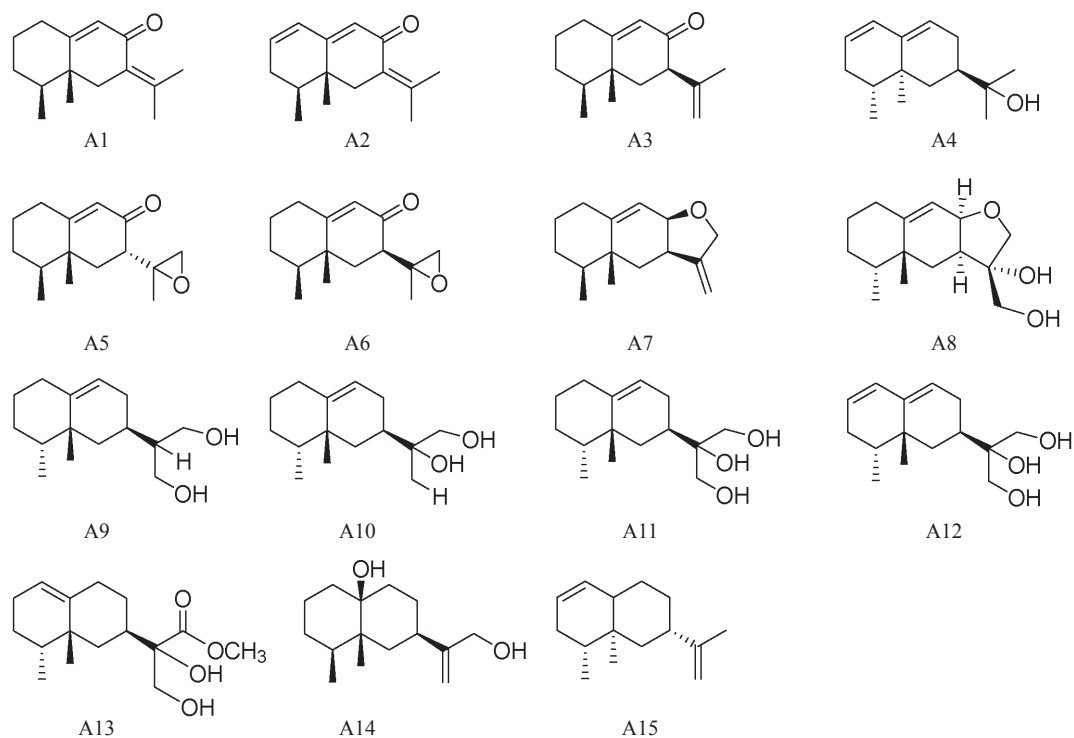


图 1 艾里莫芬烷型倍半萜香气成分

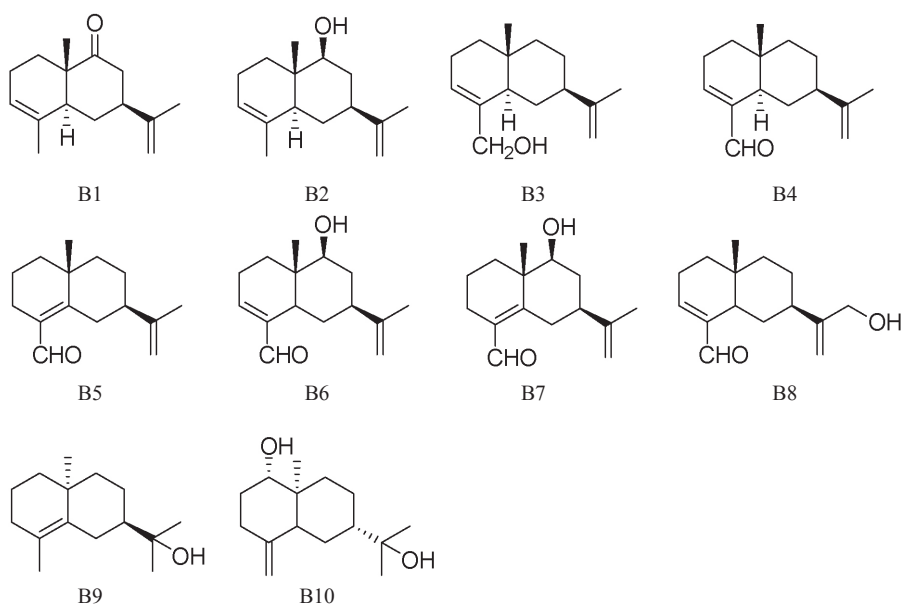


图 2 桉烷型倍半萜香气成分

3.1.2 桉烷型倍半萜

桉烷型倍半萜是沉香中一类重要的化合物,已从沉香中分离和鉴定出55个桉烷型倍半萜成分,其中有10个具有香气(如表2和图2)。在越南奇楠沉香中,研究人员分离鉴定出了重要的花香成分:(5*S*,7*S*,10*S*)-(–)-芹子-3,11-二烯-9-酮(B1)、芹子-3,11-二烯-14-醇(B3)和芹子-3,11-

二烯-14-醛(B4)等化合物^[42]。另外,还发现了含有薄荷凉香的芹子-4,11-二烯-14-醛(B5)^[36]。而在云南打洞沉香中,研究人员分离鉴定出了4个带有甜味的木香成分^[44]。这些成分的存在丰富了沉香的香气,并为沉香带来了各种不同的芳香特性。

表2 沉香中桉烷型倍半萜香气特征

| 编号 | 名称 | 香气特征 | CAS | 参考文献 |
|-----|--|-------------------|-------------|---------|
| B1 | (5 <i>S</i> ,7 <i>S</i> ,10 <i>S</i>)-(–)-芹子-3,11-二烯-9-酮 | 清甜香,好像盛开的鲜花 | 117212-69-8 | [42] |
| B2 | (5 <i>S</i> ,7 <i>S</i> ,9 <i>S</i> ,10 <i>S</i>)(+)-芹子-3,11-二烯-9-醇 | 甜木香,气味较淡 | 133593-96-1 | [42] |
| B3 | 芹子-3,11-二烯-14-醇 | 花香,像草本植物薄荷的香气 | 150034-04-1 | [43] |
| B4 | 芹子-3,11-二烯-14-醛 | 花香,与檀香烟气的木香有点细微差别 | 150034-03-0 | [36] |
| B5 | 芹子-4,11-二烯-14-醛 | 像薄荷一样的凉香 | 150034-05-2 | [36] |
| B6 | (–)-9-羟基-芹子-3,11-二烯-14-醛 | 甜木香 | — | [44] |
| B7 | (+)-9-羟基-芹子-4,11-二烯-14-醛 | 甜木香 | — | [44] |
| B8 | 5 <i>β</i> ,7 <i>α</i> -H-桉-3,11(13)-二烯-12-醇-14-醛 | 淡淡的甜香 | — | [44] |
| B9 | 对映-4(15)-桉烯-1 <i>α</i> ,11-二醇 | 淡淡的甜香 | — | [44] |
| B10 | (–)-10-表- γ -桉叶油醇 | 像樟脑的木香,像天竺葵香 | 15051-81-7 | [45-46] |

3.1.3 愈创木烷型倍半萜

愈创木烷型倍半萜是一种在沉香中数量较多的一类化合物,研究者已经在沉香中鉴定出了47个愈创木烷型倍半萜相关的化合物,其中有12个是具有香气成分的(如表3和图3)。日本学者从越南产的奇楠中分离出来的愈创木烷型倍半萜主要是C-15位被氧化的具有芳香气味的化合物(C1~C3)^[51]。其中,(–)-愈创木-1(10),11-二烯-15,2-内酯(C1)具有强烈持久的杉木香和甜蜜的香气;(–)-愈创木-1(10),11-二

烯-15-醛(C2)具有令人愉悦的类似大马酮的杉木香和花香,并带有淡淡的樟脑的清凉气息。杨德兰等从国产野生奇楠中分离得到以5位和11位成醚而形成环氧的愈创木烷型倍半萜,且它们的C-14甲基被氧化成羟甲基(C7~C12)^[50],这类5,11-环氧倍半萜在常温下就会散发出清凉香、甜沁人心脾的香气,是天然芳香物质。有类似结构的氧化愈创醇已被用于香水的制备^[52-54],这类成分在各种高级、名贵香水的制备中有着广泛的应用前景。

表3 沉香中愈创木烷型倍半萜香气特征

| 编号 | 名称 | 香气特征 | CAS | 参考文献 |
|----|-----------------------------|---------------------------------|-------------|------|
| C1 | (–)-愈创木-1(10),11-二烯-15,2-内酯 | 强烈持久的木质甜香 | 138529-12-1 | [47] |
| C2 | (–)-愈创木-1(10),11-二烯-15-醛 | 像 β -大马烯酮,令人愉悦的木香,有轻微的樟脑香 | 133593-95-0 | [42] |
| C3 | (–)-愈创木-1(10),11-二烯-15-羧酸 | 淡淡的木香,加热后与其他香气成分有协调作用 | 138529-09-6 | [43] |
| C4 | 愈创木醇 | 像玫瑰花的粉香 | 489-86-1 | [48] |
| C5 | α -愈创木烯 | 甜木香,同时具有胡椒香气 | 88-84-6 | [48] |
| C6 | 莎草奥酮 | 强烈的辛辣和胡椒香 | 18374-76-0 | [49] |
| C7 | 奇楠醇A | 有薄荷的凉香,又有蜜香 | — | [50] |

表3 沉香中愈创木烷型倍半萜香气特征(续)

| 编号 | 名称 | 香气特征 | CAS | 参考文献 |
|-----|--------|-------------------------|-------------|------|
| C8 | 奇楠醇 B | 花香, 香淡雅 | — | [50] |
| C9 | 奇楠醇 C | 有薄荷的凉香, 微辛辣, 香气较淡 | — | [50] |
| C10 | 奇楠醇 D | 像清新的花香, 清凉的感觉, 带一点淡淡的蜜香 | — | [50] |
| C11 | 奇楠醇 E | 持久的凉香, 同时又有浓厚的香脂香 | — | [50] |
| C12 | 呋喃白木香醇 | 浓郁的樟脑香和蜜甜香 | 122739-17-7 | [50] |

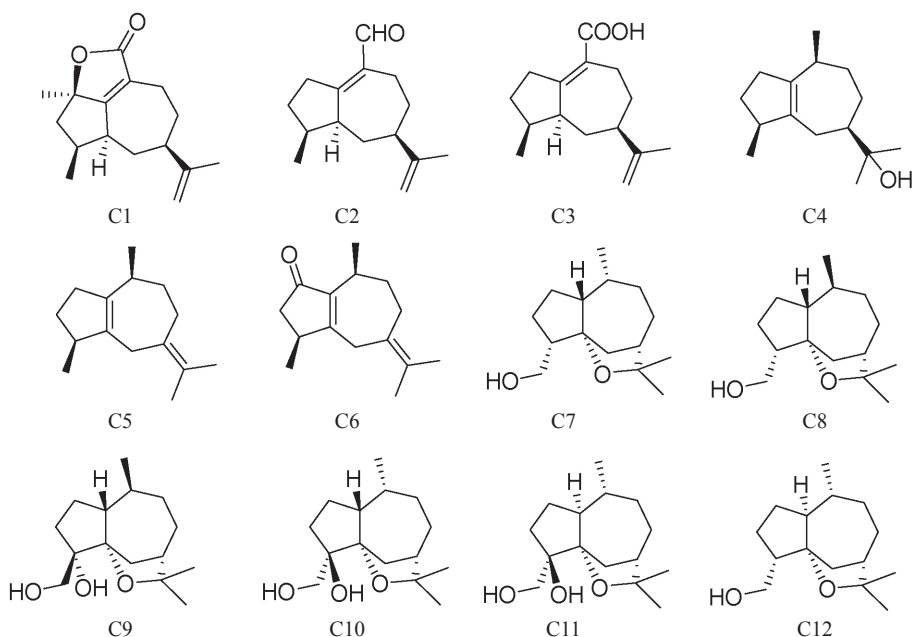


图3 愈创木烷型倍半萜香气成分

3.1.4 沉香螺旋烷型倍半萜

沉香螺旋烷型倍半萜是沉香中的一类特征性倍半萜, 目前已经从沉香中分离鉴定出了14种此类倍半萜^[55-65], 其中有4种是香气成分(如表

4和图4)。第一个被发现的沉香螺旋烷型倍半萜是沉香螺醇(D1), 它是由Varma等^[61]在1965年从进口沉香(*Aquilaria agallocha*)中分离出来的。后来, 在土沉香(*Aquilaria sinensis*)和玛拉

表4 沉香中5种类型倍半萜的香气特征

| 类型 | 编号 | 名称 | 香气特征 | CAS | 参考文献 |
|-----------|----|---------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------|
| 沉香螺旋烷型倍半萜 | D1 | 沉香螺醇 | 像胡椒的辛辣气息, 又有木香 | 1460-73-7 | [55, 61] |
| | D2 | 白木香醛 | 木香, 又有香脂气 | 93133-69-8/ 86408-21-1 | [33, 54] |
| | D3 | 香根螺-2(11),6-二烯-14-醛 | 淡淡的沉香特征香, 有木香、甜香、烟熏和苯酚香气 | 168099-21-6 | [38] |
| | D4 | 2,14-氧桥-香根螺-6-烯 | 沉香的特征香、有甜香、木香、烟熏气、类似橡木的苯酚香气, 但较弱 | 168099-23-8 | [38] |
| 沉香呋喃型倍半萜 | E1 | β -沉香呋喃 | 木质香, 带有坚果味 | 6040-08-0 | [60, 62-65] |
| | E2 | 4-羟基-白木香醇 | 带有淡淡凉感的香脂气, 像樟脑的香气 | — | [37] |
| | E3 | 二氢- β -沉香呋喃 | 香脂气 | 5956-09-2 | [41] |

表4 沉香中5种类型倍半萜的香气特征(续)

| 类型 | 编号 | 名称 | 香气特征 | CAS | 参考文献 |
|----------|----|-----------------|--------------------------|------------|----------|
| 杜松烷型倍半萜 | F1 | 顺式-7-羟基菖蒲烯 | 非常甜的香气 | — | [56, 62] |
| 前深冬烷型倍半萜 | G1 | Jinkohol | 强烈的木香 | 66512-57-0 | [57, 65] |
| | G2 | Jinkohol II | 木香, 带一点樟脑气息, 加热后呈现沉香的特征香 | 86703-03-9 | [58, 66] |
| 菖蒲烷型倍半萜 | H1 | 4-表-10-羟基菖蒲螺环烯酮 | 刺激的辛辣气息, 带一点烟熏气 | — | [69] |
| | H2 | 4-表-15-羟基菖蒲螺环烯酮 | 淡淡的凉香, 像枫树的香气, 有点苦和烟熏气息 | — | [67] |

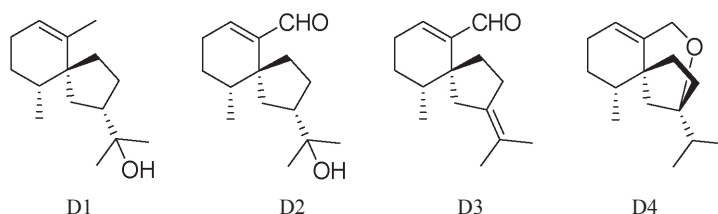


图4 沉香螺烷型倍半萜香气成分

克沉香 (*Aquilaria malaccensis*) 所产的沉香中也陆续发现了一系列沉香螺旋烷型倍半萜, 其中沉香螺醇和白木香醛 (D2) 是沉香典型木香的重要组成部分^[33, 54], 而香根螺-2(11), 6-二烯-14-醛 (D3) 和 2,14-氧桥-香根螺-6-烯 (D4) 只在印度产的沉香精油中发现, 且具有沉香的特征甜木香气^[38]。

3.1.5 沉香呔喃型倍半萜

到目前为止, 已经从沉香中成功分离鉴定出了 15 种沉香呔喃型倍半萜, 其中有 3 种是香气成分 (如表 4 和图 5)。在 *A. sinensis*, *A. agallocha*, *A. crassna* 和 *A. subintegra* 沉香中都发现 β -沉香呔喃 (E1)^[54, 62-65], 具有木香和果香^[55]。Yang 等还从野生奇楠沉香中分离出了稍带皂香的香脂香和清凉气息的 4-羟基-白木香醇 (E2)^[37], 而 Yu 等在人工栽培奇楠中发现了带有香脂香的二氢- β -沉香呔喃 (E3)^[41]。

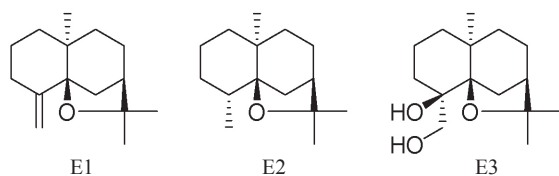


图5 沉香呔喃型倍半萜香气成分

3.1.6 杜松烷型倍半萜

杜松烷型与桉烷型倍半萜在结构上相似, 它

们的区别在于异丙基取代基和两个甲基取代基的位置不同。这类倍半萜在沉香中比较少见, 目前在沉香中只分离鉴定出 5 个。首次从马来沉香中分离鉴定出沉香醇、石梓呔喃和 8β -H-二氢石梓呔喃^[66], 从老挝产沉香 (*A. crassna*) 中发现 (7β , 8β , 9β)-8,9-epoxycalamenen-10-one^[51]。此外, 国产野生奇楠沉香 (*A. sinensis*) 中发现了顺式-7-羟基菖蒲烯 (F1), 它是唯一发现的具有非常多甜香的杜松烷型倍半萜^[56] (如表 4 和图 6)。

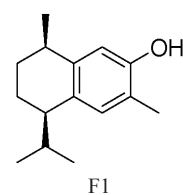


图6 杜松烷型倍半萜香气成分

3.1.7 前深冬烷型倍半萜

Nakanishi 等分别在 1981 年和 1983 年从印尼产沉香 (*A. malaccensis*) 中发现了 2 种罕见的前深冬烷型倍半萜, 分别命名为 Jinkohol (G1)^[52] 和 Jinkohol II (G2)^[67] (如表 4 和图 7)。Jinkohol 具有浓郁的沉香木气息^[57], 而 Jinkohol II 则呈现出沉香特征木香与樟脑气息相结合, 并将其应用到香水中, 以增强香水的木香^[58]。后来直到 2019 年, Yang 等从泰国产的瓦拉沉香中发现了另外 17 个前深冬烷型倍半萜^[60, 68], 但这些成分并没有表现出

明显的香气。

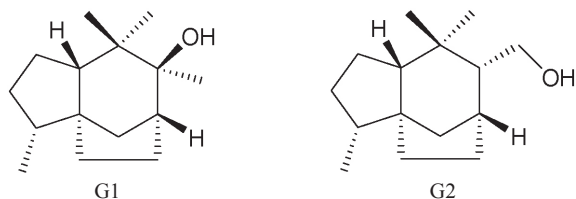


图7 前深冬烷型倍半萜香气成分

3.1.8 菖蒲烷型倍半萜

菖蒲烷型倍半萜在沉香中相对较少见, 目前仅从国产沉香 (*A. sinensis*) 中发现了3种菖蒲烷型倍半萜成分, 分别是4-表-10-羟基菖蒲螺环烯酮 (H1)、4-表-15-羟基菖蒲螺环烯酮 (H2) 和15-羟基菖蒲螺环烯酮。在室温下, 前2种 (H1和H2) 菖蒲烷型倍半萜具有辛辣的烟熏气 (如表4和图8)。

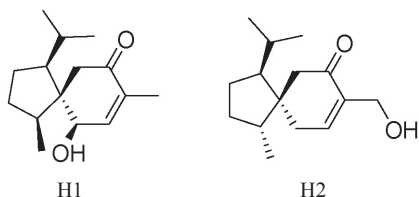


图8 菖蒲烷型类倍半萜香气成分

3.2 2-(2-苯乙基)色酮类化合物

该类化合物是沉香中的重要成分之一, 日本学者在20世纪80年代报道了2-(2-苯乙基)色酮 (I1) 和2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮 (I2)^[69], 它在常温下是没有味道的, 但当被加热到150℃时, 会分解成2种芳香族化合物, 即坚果香的苯甲醛 (J1) 和清凉的对甲氧基苯甲醛 (J3); 沉香四醇 (I3) 在190~200℃分解产生蜜甜香气的苜基丙酮 (J5) 和坚果香的苯甲醛 (J1), 这些裂解

产物是沉香在加热过程中产生持久令人愉悦香气的重要成分^[70] (如图9)。

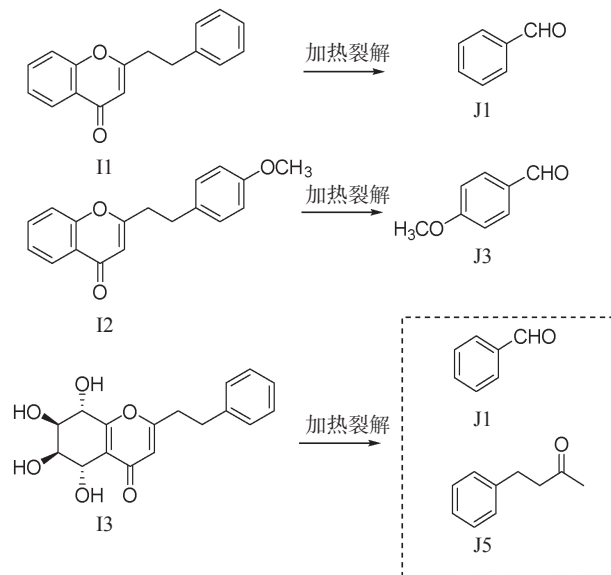


图9 2-(2-苯乙基)色酮加热产生致香成分

3.3 其他香气化合物

沉香在传统的熏香加热或燃烧过程中, 会产生一些简单的芳香族化合物, 它会散发出浓郁、持久的香气 (如表5和图10)^[61, 69-70]。Hashimoto发现沉香加热到150℃时出现苯甲醛 (J1) 与茴香醛 (J3)^[71]。Kaiser发现沉香加热到160℃时产生柔和花果香的茴香基丙酮 (J7), 有类似胡椒辛香气的覆盆子酮 (J6)^[72]。Takamatsu等发现沉香加热到190~200℃时产生香气成分苜基丙酮 (J5) 和苯甲醛 (J1)^[73]。晏婷婷等发现在140~180℃时, 栽培奇楠沉香和普通沉香中的烟气中出现相对分子质量较小的芳香族化合物, 如苯乙酮 (J2)、茴香基丙酮 (J7)、糠醛 (J18)、苜基甲醚 (J15) 和香兰素 (J23) 等, 呈现出沉香的果香和清凉气息^[48]。

表5 沉香的其他香气化合物

| 编号 | 名称 | 香气特征 | CAS | 参考文献 |
|----|--------|-------------------------|-----------|------|
| J1 | 苯甲醛 | 果香, 像杏仁一样的坚果香 | 100-52-7 | [55] |
| J2 | 苯乙酮 | 蜜甜香, 像橙子和香豆类类的香气 | 98-86-2 | [55] |
| J3 | 茴香醛 | 凉香, 像山楂一样的凉味 | 123-11-5 | [41] |
| J4 | 异香兰素 | 像咖啡香, 甜香, 香气较淡 | 621-59-0 | [41] |
| J5 | 苜基丙酮 | 蜜甜香, 有花香、草本香和香脂香 | 2550-26-7 | [70] |
| J6 | 覆盆子酮 | 蜜甜香, 有果香和花香, 像茴香和覆盆子的香气 | 5471-51-2 | [70] |
| J7 | 茴香基丙酮 | 非常柔和的花果香 | 104-20-1 | [70] |
| J8 | 4-乙基苯酚 | 烟熏气, 像苯酚和蓖麻油的香气 | 123-07-9 | [70] |

表5 沉香的其他香气化合物(续)

| 编号 | 名称 | 香气特征 | CAS | 参考文献 |
|-----|--------------------|-----------------|-------------|------|
| J9 | 4-丙基苯酚 | 皮革香 | 645-56-7 | [69] |
| J10 | 愈创木酚 | 烟熏气, 像苯酚香气, 有焦香 | 90-05-1 | [69] |
| J11 | 丁香酚 | 像丁香的辛辣气息 | 97-53-0 | [69] |
| J12 | (E)-异丁香酚 | 像丁香的辛辣气息 | 5932-68-3 | [69] |
| J13 | β -大马烯酮 | 果香, 甜香, 像李子香气 | 23726-93-4 | [69] |
| J14 | 3-丙基苯酚 | 像皮革, 有动物和苯酚的气息 | 621-27-2 | [69] |
| J15 | 苜蓿甲醚 | 果香, 依兰, 绿花风信子 | 538-86-3 | [48] |
| J16 | 2-糠基硫醇 | 炭烧香, 像咖啡香 | 98-02-2 | [69] |
| J17 | 2-甲基-3-呋喃硫醇 | 烤肉香, 像坚果香气 | 28588-74-1 | [69] |
| J18 | 糠醛 | 类似于杏仁果香 | 98-01-1 | [55] |
| J19 | 2-辛基环丙烷-1-羧酸 | 像乳香的香气 | 15898-87-0 | [69] |
| J20 | β -檀香醇 | 蜜甜香, 像檀香香气 | 77-42-9 | [70] |
| J21 | (E)-十一-8,10-二烯-2-酮 | 青草香, 像白松香香气 | 105553-49-9 | [64] |
| J22 | β -榄香烯 | 浓郁的蜜甜香 | 515-13-9 | [41] |
| J23 | 香兰素 | 甜香草奶油巧克力的香气 | 121-33-5 | [48] |
| J24 | 脱氢枞酸甲酯 | 青香, 类似白松香香气 | 1235-74-1 | [54] |

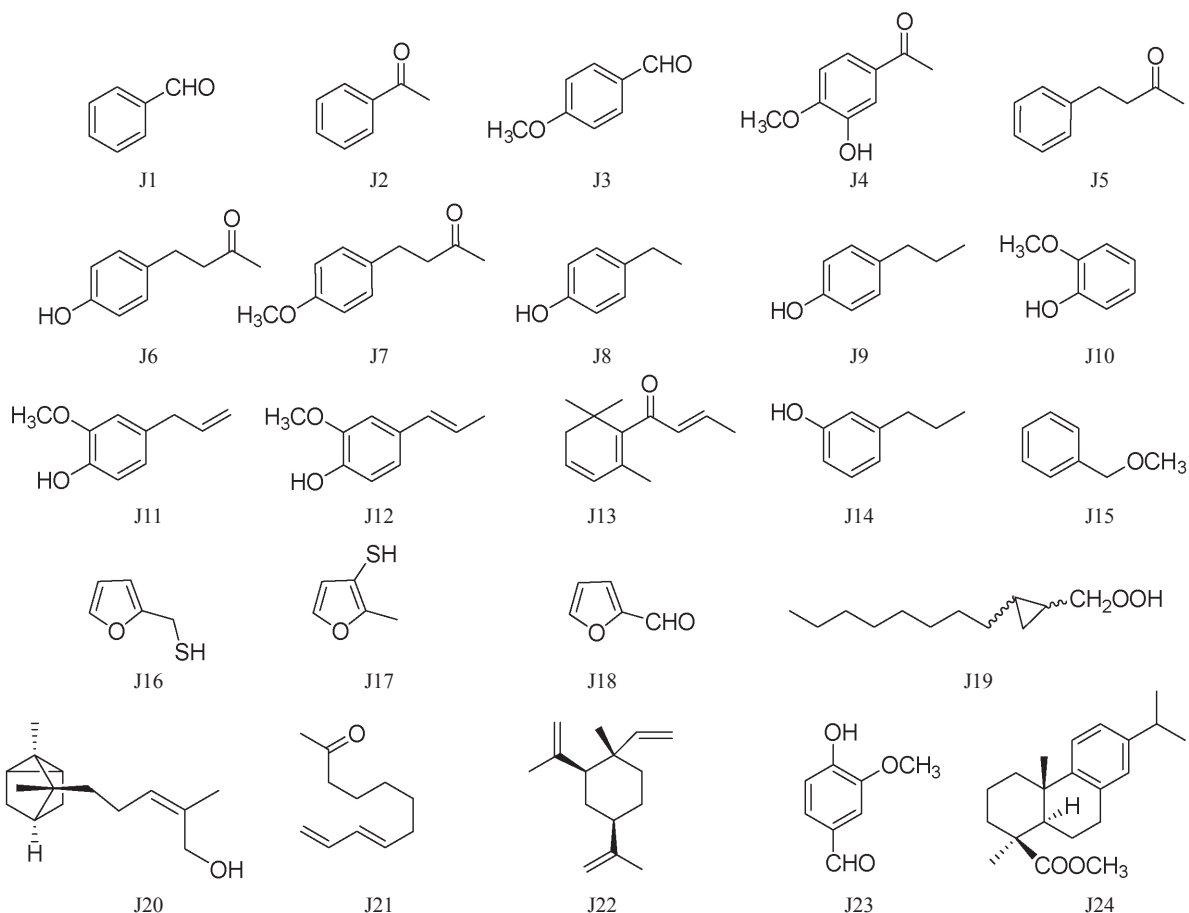


图10 其他香气成分

3.4 沉香香气轮廓图的构建

奇华顿公司的著名芳香化学家 Roman Kaiser 描述沉香的香气为世界上最迷人的香气之一, 是一种经久不散的、神秘且奇妙的香气, 它是由独特的木香、脂香、甜香, 以及淡淡的花香等多种香气混合而成^[74]。虽然已有报道 73 个成分的香气特征描述, 但是目前关于沉香的香气感官描述缺乏一个统一的标准。为了方便今后对沉香的感官描述, 作者团队通过总结文献报道的香气成分 (表 1~5), 发现以二氢卡拉酮为代表的木香成分有 19 个, 顺式-7-羟基萹蒲烯代表的甜香成分有 17 个, 7β-H-艾里莫芬-9(10)-烯-11,12-氧桥-8-酮代表的薄荷清凉成分有 8 个, 芹子-3,11-二烯-14-

醇代表的花香成分有 5 个, 苯甲醛代表的果香成分有 5 个, 沉香螺醇为代表辛香成分有 5 个, 愈创木酚代表的熏烤香成分有 5 个, 二氢-β-沉香呔喃代表的脂香成分有 4 个, 以香兰素代表的奶香成分有 2 个, 以脱氢枞酸甲酯代表的青香成分有 2 个, 4-丙基苯酚代表的皮革香成分 2 个, 佛术烯代表的草药香成分 1 个。根据国内外的香气分类法和描述词使用频率, 筛选出 12 个沉香的关键香气描述词: 木香、甜香、清凉、花香、果香、辛香、脂香、熏烤香、青香、奶香、皮革香和草药香。根据沉香的特征香气成分, 初步建立了沉香的香气轮廓图 (如图 11)。



图 11 沉香香气轮廓图

4 沉香香气成分研究方法

4.1 沉香香气提取方法

近年来对沉香香气成分的提取方法主要包括水蒸气蒸馏法、超临界 CO₂ 流体萃取、溶剂萃取法、同时蒸馏萃取和固相微萃取等，其中水蒸气蒸馏法、超临界 CO₂ 流体萃取和溶剂萃取法在沉香精油的提取应用方面比较广泛，同时蒸馏萃取和固相微萃取主要用于分析检测。

4.1.1 水蒸气蒸馏法

水蒸气蒸馏法是一种古老且广泛应用的精油提取方法^[75]，也被民间称为古法蒸馏。水蒸气蒸馏可以分为3种形式：水中蒸馏（共水蒸馏）、水上蒸馏（隔水蒸馏）和水气蒸馏（直接蒸汽蒸馏）。相比其他提取方法，水蒸气蒸馏提取装置简便、成本较低，而且在提取过程中不使用任何有机溶剂。因此，所得精油具有醇厚、香甜的香气，国内沉香精油多采用此传统技术进行提取。然而，水蒸气蒸馏需要较长的时间，并且只能提取到低沸点的倍半萜和芳香族类成分，导致精油的产量较低。Mei 等^[76]早在2008年就首次使用水蒸气蒸馏法提取国产沉香精油，得率为0.21%。之后，梁永枢等^[77]提取国产沉香精油得率为0.3%，赵艳艳等^[78]提取3批人工结香沉香精油得率为0.23%~0.34%，刘洋洋等^[79]提取4批人工结香挥发油的含量在0.19%~0.36%，王雅丽等^[80]提取栽培奇楠沉香精油得率达到了0.3%，而谷田等^[81]提取野生奇楠沉香精油的得率最高为0.37%。

4.1.2 超临界 CO₂ 流体萃取法

超临界 CO₂ 流体萃取技术是利用超临界 CO₂ 流体作为萃取剂，在低温下将固体物质或液体物质中的特定成分萃取出来的一种技术^[82]。该技术在沉香精油提取方面也得到广泛应用，最大的优点是无溶剂残留、产量高。邓红梅等^[83]利用该方法提取沉香精油，得率达到0.62%。随后，王健松等^[84]将沉香精油得率提高到1.05%，而李响等^[85]通过优化前处理提高沉香精油萃取率达1.89%。这种技术产量高的原因主要是超临界沉香精油含有较高的2-(2-苯乙基)色酮类化合物、树脂和蜡质等成分，这些成分在常温下不挥发，不产生香气，从而影响超临界沉香精油的流动性和整体香气。

4.1.3 溶剂萃取法

溶剂萃取法是沉香精油的经典提取方法，也

是应用最广泛的提取法之一。此法是根据相似相溶的原理，利用低沸点有机溶剂通过冷浸、热回流或超声提取，所得提取液经过滤、减压蒸馏去除溶剂后获得沉香精油^[86]。常用的有机溶剂包括乙醚、石油醚、乙醇等。这些有机溶剂不仅可以提取沉香中的挥发性成分，还可以提取2-(2-苯乙基)色酮类化合物，所以与水蒸气蒸馏法相比，溶剂萃取法的得率通常更高。以乙醚为例，梅文莉等^[87]用乙醚冷浸提取5批沉香油，得率达到1.7%~5.0%，林峰等^[88]采用乙醚冷浸提取3批人工结香所得沉香精油得率分别为1.8%~9.7%，梅文莉等^[89]采用乙醚超声提取奇楠沉香油得率高达10.7%。戴伟杰等^[90]利用水、乙醇和石油醚等溶剂提取沉香精油，比较发现乙醇提取的精油得率最高，达到了10.7%。溶剂萃取法的优点在于可以获得较高的精油产量，然而在精油萃取过程中，常常会夹带着树脂、蜡质及残留溶剂等杂质。有些溶剂也会产生令人不愉快的气味。因此，溶剂萃取法得到的精油需要进行精制处理来去除杂质^[91]。

4.1.4 同时蒸馏萃取法

同时蒸馏萃取法是一种经典方法，常用于提取植物挥发性成分，特别适用于提取天然香料的香气成分^[92]。该方法结合了水蒸气蒸馏和溶剂萃取的特点，既减少了溶剂的使用量，又提高了提取效率。上官京^[93]利用同时蒸馏萃取技术提取了不同结香方法的沉香，提取得到的精油主要成分为芳香族化合物和倍半萜类化合物，未检测出2-(2-苯乙基)色酮类物质，这与水蒸气蒸馏法的结果相一致。Yu 等^[41]对同时蒸馏萃取法进行了优化，并引入了闪式提取的预处理。通过这些优化措施，沉香精油得率提高到了1.479%~2.615%。同时蒸馏萃取法减少了溶剂的使用量，降低了样品在转移过程中的损失，再加上闪式提取的高速剪切和分子渗透能力，因此相比传统的水蒸气蒸馏法，该方法得到的精油得率相对较高。

4.1.5 固相微萃取法

固相微萃取技术是一种集采样、萃取、浓缩、进样于一体的新型样品前处理技术。相比传统萃取方法，固相微萃取具有样品用量少、操作简单、减少溶剂或者不使用溶剂等优点。此外，该技术可以直接在气质联用上进行分析，在食品、香料、制药、环保等领域有广泛应用。侯冬岩等^[94]成功采用固相微萃取法提取国产沉香中挥发性成分。

袁观富等^[95]采用固相微萃取顶空进样结合气相色谱-质谱联用法(GC-MS)技术来评价了2种海南沉香精油的品质。而张静斐^[96]利用固相微萃取技术富集了3种不同人工结香沉香的挥发性成分,并进行品质评价。

4.2 沉香香气成分分析方法

4.2.1 GC-MS

GC-MS是分析和鉴定沉香中挥发性香气成分的常用方法,具有良好的分离能力和高灵敏性。作者团队应用GC-MS分析了5批国产沉香挥发油的化学成分和相对含量,并以此作为评价沉香质量的依据^[87]。研究发现GC-MS数据谱库不完整,因此需要通过文献比对质谱数据和保留时间鉴别沉香中的倍半萜类成分和简单挥发性芳香族成分^[75]。此外,通过分离鉴定国产的绿奇楠沉香中含量较大的2-(2-苯乙基)色酮类成分,并建立沉香色酮的数据库^[89]。通过分析flidersia类型2-(2-苯乙基)色酮成分的大量EI质谱数据,总结了这类成分的质谱裂解规律,为快速鉴定沉香中色酮类成分提供了方法^[97]。2012年谷田等^[81]利用GC-MS分析了野生奇楠沉香精油中的成分,并从中鉴定出66个化合物,其中白木香醛、沉香呔喃醇和沉香螺醇被认为是奇楠沉香的主要香气成分。作者团队分析了22个栽培奇楠沉香和7个野生奇楠沉香的化学成分和芳香成分,发现它们的主要特征性成分相同,但野生奇楠的化学多样性更大,尤其是愈创木烷型和沉香呔喃型倍半萜类成分。大部分倍半萜类成分在常温下呈现出香气,并对其中35个芳香气味的倍半萜进行了香气总结^[98]。同时,还从栽培奇楠精油中发现了13种香气特征成分,其中 α -檀香醇、新紫蜂斗菜烯、二氢卡拉酮和卡拉酮呈现沉香的典型木香,($-$)-愈创木-1(10),11-二烯-15-醛和 γ -桉叶油醇呈现令人愉悦的樟脑型凉香, β -愈创木烯、苜基丙酮和苯甲醛呈现不同程度的花香和果香类甜香^[80]。

4.2.2 气相色谱-嗅闻-质谱联用技术(GC-O-MS)

鉴定沉香混合香气中关键的香气成分是一项非常复杂的任务。日本学者基于对香水的兴趣,而从事沉香的化学成分和香气研究,并利用感官嗅闻描述沉香中分离鉴定的部分单体化合物的香气特征。然而,如果单体化合物纯度不够高,残留的微量未鉴定的强效气味成分可能会显著改变单体化合物的气味。因此,利用GC-O-MS技术可

以为沉香中关键香气成分提供更全面的信息。迄今为止,文献仅报道了为数不多的关于沉香香气的GC-O-MS研究。2011年,Pripdeevech等^[55]对3种沉香进行GC-O-MS分析,发现了74种气味活性成分,并进行了表征,其中主要香气成分包括 β -沉香呔喃、4-苜基-2-丁酮、糠醛和苯甲醛。次要香气成分包括 α -香柠檬烯、 α -蛇麻烯、 α -沉香呔喃、沉香螺醇、沉香雅蓝蒎醇、枯树醇、芹子-3,11-二烯-14-醛等。这些成分被认为是沉香精油特有香气中最重要的成分。2018年法国学者Tissandie^[69]对沉香精油进行了GC-O-MS研究,共检测出53个气味活性成分,鉴定了其中13个气味成分。2023年晏婷婷等^[48]采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-O-MS)和香气提取稀释分析法(AEDA)分析了奇楠和沉香的关键香气成分,包括4,5,9,10-去氢异长叶烯(辛香木香,兼具烟熏气)、1,6-蛇麻二烯-3-醇(甜蜜的花香)、二氢沉香呔喃(甜香香气)以及苜基丙酮(甜蜜的花香)。作者团队采用GC-O-MS法对3种栽培奇楠沉香的香气化合物进行嗅闻和AEDA分析,共鉴定出28种香气活性化合物,其中风味稀释因子(FD) ≥ 4 有20种。其中新紫蜂斗菜烯、二氢卡拉酮、7 α -H-9(10)-烯-11,12-环氧-8-氧艾里莫芬烷、白木香醛、沉香螺旋醇、苜基丙酮和4-甲氧基-苯甲醛分别表现出沉香的甜香、凉香、花香和木香的特征香。日缬草素和二氢- β -沉香呔喃具有香脂香和微微辣香,乙酸阔叶缬草醇酯和芹子-3,11-二烯-12,15-二醛具有沉香木香气,木香醇和艾里莫芬-9,11(13)-二烯-12-醇具有凉香和甜香,(+)-9-羟基-芹子-4,11-二烯-14-醛具有辛辣香。其中,二氢- β -沉香呔喃和4-甲氧基-苯甲醛是奇楠沉香精油中最重要的香气成分^[41]。

5 总结与展望

沉香的用香历史悠久,且应用广泛,在香薰、香水、芳疗、文化等方面都有大量使用。随着学者对沉香芳馨之气产生兴趣并开始探索,已从沉香中发现了73种香气成分,主要包括倍半萜类和简单芳香族化合物,分别呈现出甜香、木香、清凉香、花香、果香、脂香、辛香、熏烤香、青香、奶香、皮革香和草药香12种香气特征。在沉香香气提取方面,主要有水蒸气蒸馏法、超临界CO₂流体萃取和溶剂萃取法等5种,不同的提取技术

所获得的香气成分存在差异。随着越来越多单体化合物从沉香中分离鉴定,建立了沉香化学成分的检测技术和数据库,使得GC-MS方法成为分析鉴定沉香香气成分的主要方法。近年来,GC-MS技术在沉香香气研究方面有了新突破,表征了沉香中的部分关键香气成分。基于前人的研究,初步构建了沉香的香气轮廓图,为后续的沉香致香成分的研究和开发应用奠定了良好基础。但目前研究仍存在局限性,沉香的致香机制还不明确。比如海南沉香的香气“浓腴浑浑,如练凝淹,芳馨之气,持久益佳”,在《天香传》中称为“天香”,但其科学内涵目前还未阐明。沉香香气成分的高效稳定提取技术缺乏,制约了沉香在香料方面的深入开发应用。

通过综述沉香香气成分的国内外研究进展,针对沉香的致香机制和香料产业开发利用存在的问题,提出如下思考与建议:(1)重视沉香的分子感官科学研究,分离鉴定沉香中更多的未知香气成分,建立沉香的香气成分数据库,揭示不同沉香的致香奥秘;(2)比较不同提取技术对沉香香气成分的影响,探索稳定高效的提取技术;(3)挖掘沉香芳香疗法的作用,进一步拓宽沉香的芳香用途,开发沉香香料领域的大健康产品,助力沉香产业的发展。

参考文献

- [1] HASHIM Y Z H, KERR P G, ABBAS P, *et al.* *Aquilaria* spp. (agarwood) as source of health beneficial compounds: a review of traditional use, phytochemistry and pharmacology [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2016, 189: 331-360.
- [2] 戴好富,梅文莉,王佩,等.世界沉香产业[M].北京:中国农业出版社,2017:1-2.
- [3] 王雍.全球沉香产业发展实践及对海南的启示[R].海口:海财经研究院,2022:4-5.
- [4] 尚丽丽,陈媛,晏婷婷,等.沉香的化学成分和品质评价研究进展[J].*木材工业*,2018,32(3):29-33.
- [5] 戴好富.沉香的现代研究[M].北京:科学出版社,2017:1-3.
- [6] LI W, CHEN H Q, WANG H, *et al.* Natural products in agarwood and *Aquilaria* plants: chemistry, biological activities and biosynthesis [J]. *Natural Product Reports*, 2021, 38(3): 528-565.
- [7] 杨孚撰.交州异物志[M].广州:广东人民出版社,2010:175-176.
- [8] 李时珍.本草纲目(下册)[M].点校本.北京:人民卫生出版社,1982:1936-1940.
- [9] 檀萃.《滇海虞衡志·志香》[M].广州:广东人民出版社,2010:177-178.
- [10] 丁谓.天香传[M].上海:上海书店出版社,2018:5-6.
- [11] 范成大.桂海香志[M].上海:上海书店出版社,2018:49-50.
- [12] 蔡條撰,李欣.铁围山丛谈:历代名家小品文集[M].西安:三秦出版社,2005:5.
- [13] 周嘉胄.香乘[M].北京:九州出版社,2014:1-6.
- [14] 傅京亮.中国香文化[M].济南:齐鲁书社,2018:119-120.
- [15] 黄圣卓,梅文莉,曾军,等.奇楠本草及其历史渊源考证[J].*中国热带农业*,2021(1):41-48.
- [16] 戴好富,梅文莉.沉香实用栽培和人工结香技术[M].北京:中国农业出版社,2015:4-9.
- [17] 黄衷,陈伦炯,杨炳南.海语[M].台北:台湾学生书局,1984.
- [18] 张燮.东西洋考[M].北京:中华书局,1981.
- [19] 魏希望.崖香十二状[M].海南沉香收藏协会,2014,4:1-81.
- [20] 戴好富,梅文莉,王军,等.沉香实用栽培和人工结香技术[M].北京:中国农业出版社,2015:7-15.
- [21] 卓金勋.天然沉香分级方法的探究[J].*质量技术监督研究*,2017(3):48-52.
- [22] 国家药典委员会.中华人民共和国药典一部[S].北京:中国医药科技出版社,2020.
- [23] 国家林业局.沉香:LY/T 2904-2017[S].北京:中国质检出版社,2018.
- [24] 王茜,尚丽丽,晏婷婷,等.不同产地沉香的高效液相色谱指纹特征[J].*林业科学*,2021,57(2):150-159.
- [25] 陈晓颖,高英,李卫民.不同结香方法与国产沉香挥发性化学成分的相关性研究[J].*中国药房*,2012,23(11):1017-1020.
- [26] 吴晓鹏,杨锦玲,梅文莉,等.5批化州产沉香挥发性成分的GC-MS分析[J].*热带生物学报*,2016,7(4):500-509.
- [27] YANG J L, DONG W H, KONG F D, *et al.* Characterization and analysis of 2-(2-phenylethyl)-chromone derivatives from agarwood (*Aquilaria crassna*) by artificial holing for different times [J]. *Molecules*, 2016, 21: 911-926.
- [28] 海南省质量技术监督局.沉香鉴定:DB 46/T 421-2017[S/OL].(2017-06-02)[2023-12-14].<https://www.doc88.com/p-6959183402552.html>.
- [29] 海南省质量技术监督局.沉香质量等级:DB 46/T 422-2017[S/OL].(2017-06-02)[2023-12-14].<https://www.docin.com/p-2587301090.html>.
- [30] 姜丽霞.宋代“鼻观”美学思想研究[D].武汉:湖北大学,2021:14-15.
- [31] GUO L L, CHENG J, LIAN S, *et al.* Structural basis of amine odorant perception by a mammal olfactory receptor [J]. *Nature*, 2023, 618: 193-200.
- [32] CHEN S T, RAO Y K. An overview of agarwood, phytochemical constituents, pharmacological activities, and analyses [J]. *Traditional Medicine*, 2022, 3(1): 8.
- [33] NAGASHIMA T, KAWSAKI I, YOSHIDA T, *et al.* New sesquiterpenes from agarwood [C]. Singapore: Proceedings of

- the 9th International Congress On Essential Oils, 1983: 12.
- [34] ISHIHARA M, KITaura T. Method for producing optically active dihydrokaranone: JP2004189643 [P]. 2004-07-08.
- [35] ISHIHARA M, KITaura T. Method for preparing optically active karanone: JP2004231519 [P]. 2004-08-19.
- [36] ISHIHARA M, TSUNeya T, UNEYAMA K, *et al.* Fragrant sesquiterpenes from agarwood [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33: 1147-1155.
- [37] YANG D L, WANG H, GUO Z K, *et al.* Fragrant agarofuran and eremophilane sesquiterpenes in agarwood “Qi-Nan” from *Aquilaria sinensis* [J]. *Phytochemistry Letters*, 2014, 8: 121-125.
- [38] NAF R, VELLUZ A, BRAUCHLI R, *et al.* Agarwood oil (*Aquilaria agallocha Roxb.*): its composition and eight new valencane, eremophilane and vetispirane derivatives [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 1995, 10: 147-152.
- [39] SHAO H, MEI W L, KONG F D, *et al.* Sesquiterpenes of agarwood from *Gyrinops salicifolia* [J]. *Fitoterapia*, 2016, 113: 182-187.
- [40] 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: 636-642.
- [41] YU Z, DONG W H, WANG Y L, *et al.* Identification of aroma-active components from cultivated agarwood “Qi-Nan” based on GC-O-MS combined with aroma extract dilution analysis [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2023, 38(5): 392-403.
- [42] ISHIHARA M, TSUNeya T, SHIGA M, *et al.* Three sesquiterpenes from agarwood [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30: 563-566.
- [43] ISHIHARA M. Identification and synthesis of fragrant sesquiterpenes in agarwood [D]. Okayama, Japan: Okayama University, 1993.
- [44] LI W, CAI C H, GUO Z K, *et al.* Five new eudesmane-type sesquiterpenoids from Chinese agarwood induced by artificial holing [J]. *Fitoterapia*, 2015, 100: 44-49.
- [45] NAKANISHI T, YAMAGATA E, YONEDA K, *et al.* Three fragrant sesquiterpenes of agarwood [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23: 2066-2067.
- [46] TISSANDIE L, VICIANA S, BREVARD H, *et al.* Towards a complete characterisation of guaiacwood oil [J]. *Phytochemistry*, 2018, 149: 64-81.
- [47] ISHIHARA M, MASATSUGU Y, UNEYAMA K. Preparation of (–)-guaia-1 (10), 11-dien-15, 2-olide and (–)-2 α -hydroxyguaia-1(10),11-dien-15-oic acid, fragrant sesquiterpenes in agarwood (*Aquilaria agallocha*) [J]. *Tetrahedron*, 1992, 48: 10265-10276.
- [48] YAN T T, HU Z K, CHEN Y, *et al.* The key odor-active components differed in cultured agarwood from two germplasm of *Aquilaria sinensis* trees [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 194: 116185.
- [49] 贾卫民. 沉香倍半萜香气成分及其合成 [C]. 上海: 首届香料香精和化妆品洗涤用品专题学术论文交流会, 2009: 1-7.
- [50] YANG D L, LI W, DONG W H, *et al.* Five new 5,11-epoxyguaiane sesquiterpenes in agarwood “Qi-Nan” from *Aquilaria sinensis* [J]. *Fitoterapia*, 2016, 112: 191-196.
- [51] ISHIHARA M, TSUNeya T, UNEYAMA K. Guaiane sesquiterpenes from agarwood [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30: 3343-3347.
- [52] JANES J F, JAGGERS B G. Guaioxide perfumes: ZA 6904445 [P]. 1970.
- [53] JANES J F, JAGGERS B G. 5,11-Epoxyguaiane for perfume compositions: DE 1935082 A [P]. 1970.
- [54] NAEF R. The volatile and semi-volatile constituents of agarwood, the infected heartwood of *Aquilaria* species: a review [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2011, 26(2): 73-89.
- [55] PRIPDEEVECH P, KHUMMUENG W, PARK S K. Identification of odor-active components of agarwood essential oils from Thailand by solid phase microextraction-GC/MS and GC-O [J]. *Journal of Essential Oil Research*, 2011, 23 (4): 46-53.
- [56] 李薇, 梅文莉, 董文化, 等. 国产绿奇楠沉香的化学成分研究 [J]. *热带亚热带植物学报*, 2019, 27(2): 196-202.
- [57] KAZUTOSHI S, TAKESHI K, KENJI M. Stereocontrolled synthesis of (–)-prezizanol, (–)-prezizaene, their epimers and (–)-allokhusiol [J]. *Tetrahedron*, 1990, 46(3): 761-774.
- [58] NAGASHIMA T, YOSHIDA T. (+)- or (–)-7-Hydroxymethyl-2,6,6-trimethyltricyclo [6,2,1,0_{1,5}]undecane: US 4444982 [P]. 1984.
- [59] YANG D L, WANG J, LI W, *et al.* New guaiane and acorane sesquiterpenes in high quality agarwood “Qi-Nan” from *Aquilaria sinensis* [J]. *Phytochemistry Letters*, 2016, 17: 94-99.
- [60] YANG Y L, LI W, WANG H, *et al.* New tricyclic prezizaene sesquiterpenoids from agarwood [J]. *Fitoterapia*, 2019, 138: 104301.
- [61] VARMA R K, MAHESHWARI M L, BHATTACHARYYA S C. Terpenoids-LXII: the constitution of agarospirol, a sesquiterpenoid with a new skeleton [J]. *Tetrahedron*, 1965, 21: 115-138.
- [62] 杨峻山, 王玉兰, 苏亚伦, 等. 国产沉香化学成分的研究 III. 异白木香醇的结构测定和低沸点成分的分与鉴定 [J]. *药理学学报*, 1989, 24(4): 264-268.
- [63] MAHESHWARI M L, JAIN T C, BATES R B, *et al.* Terpenoids-XLI: structure and absolute configuration of α -agarofuran, β -agarofuran and dihydroagarofuran [J]. *Tetrahedron*, 1963, 19: 1079-1090.
- [64] NAF R, VELLUZ A, THOMMEN W, *et al.* New compounds identified in agarwood (*Aquilaria agallocha Roxb.*) [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 1993, 8: 307-313.
- [65] YAMAMOTO Y, NAKAHARA S. Study on the volatiles obtained by the pyrolysis of agarwood [C]. Singapore: IXth International Congress on Essential oils, 1983: 17.

- [66] PANT P, RASTOGI R P. Agarol, a new sesquiterpene from *Aquilaria agallocha* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(8): 1869-1870.
- [67] NAKANISHI T, YAMAGATA E, YONEDA K, *et al.* Jinkoh-eremol and jinkohol II, two new sesquiterpene alcohols from agarwood [J]. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*, 1983, 1: 601-604.
- [68] YANG L, YANG Y L, DONG W H, *et al.* Sesquiterpenoids and 2-(2-phenylethyl)chromones respectively acting as α -glucosidase and tyrosinase inhibitors from agarwood of an *Aquilaria* plant [J]. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2019, 34(1): 853-862.
- [69] TISSANDIE L. Analyse et valorisation des matières premières à odeur boisée: ciblage des composés odorants [D]. Nice, France: Université Côte d'Azur, 2018: 304-333.
- [70] BALDOVINI N. The chemistry of agarwood odorants [J]. *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, 2022, 118: 47-100.
- [71] HASHIMOTO K, NAKAHARA S, INOUE T, *et al.* A new chromone from agarwood and pyrolysis products of chromone derivatives [J]. *Chemical & pharmaceutical bulletin*, 1985, 33(11): 5088-5091.
- [72] KAISER R. Meaningful scents around the world: olfactory, chemical, biological, and cultural considerations [DB/OL]. (2006) [2023-12-12]. <http://www.wiley-vch.de/publish/en/books/newTitles200607/3-906390-37-3/>.
- [73] TAKAMATAU S, ITO M. Agarotretol: a source compound for low molecular weight aromatic compounds from agarwood heating [J]. *Journal of Natural Medicines*, 2018, 72(2): 537-541.
- [74] KAISER R. Meaningful scents around the world: olfactory, chemical, biological and cultural considerations [M]. Zürich Switzerland: Wiley-VCH, 2006: 59-64.
- [75] MEYER-WARNOD B. Natural essential oils: extraction processes and application to some major oils [J]. *Perfumer & Flavorist*, 1984, 9: 93-104.
- [76] MEI W L, ZENG Y B, WU J, *et al.* Chemical composition and anti-MRSA activity of the essential oil from Chinese eaglewood [J]. *Journal of Chinese Pharmaceutical Sciences*, 2008, 17(3): 225-229.
- [77] 梁永枢, 刘军民, 魏刚, 等. 沉香药材挥发油成分的气相色谱-质谱联用分析 [J]. *时珍国医国药*, 2006(12): 2518.
- [78] 赵艳艳, 房志坚. 一种新的人工结香沉香挥发油成分 GC-MS 分析 [J]. *中药材*, 2013, 36(6): 929-933.
- [79] 刘洋洋, 杨云, 林波, 等. 四批通体香沉香药材的挥发油成分分析 [J]. *化学与生物工程*, 2014, 31(5): 67-71.
- [80] 王雅丽, 李薇, 曾军, 等. 栽培奇楠沉香精油中致香成分的 GC-MS 分析 [J]. *中国热带农业*, 2021(1): 90-97.
- [81] 谷田, 彭海刚. 奇楠沉香挥发油化学成分分析 [J]. *广东化学*, 2012, 39(4): 257-258.
- [82] 夏芙蓉, 侯双迪, 贾丽娜. 超临界 CO₂ 萃取技术在天然香料工业上的应用研究进展 [J]. *农产品加工*, 2017(12): 58-60.
- [83] 邓红梅, 童汉清, 周如金. 沉香中精油的超临界 CO₂ 萃取及其 GC-MS 分析 [J]. *华西药学杂志*, 2008, 23(6): 633-635.
- [84] 王健松, 李远彬, 王羚娜, 等. 超临界和亚临界提取的沉香精油的气相色谱-质谱联用分析 [J]. *时珍国医国药*, 2017, 28(5): 1082-1085.
- [85] 李响, 王卫飞, 周榕, 等. 超临界二氧化碳萃取沉香精油的工艺优化 [J]. *食品工业科技*, 2014, 35(20): 280-283.
- [86] 檀小辉, 蒙明东, 龙凌云, 等. 沉香精油提取方法、化学成分和生物活性研究进展 [J]. *农业研究与应用*, 2022, 35(5): 1-6.
- [87] 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.
- [88] 林峰, 梅文莉, 吴娇, 等. 人工结香法所产沉香挥发性成分的 GC-MS 分析 [J]. *中药材*, 2010, 33(2): 222-225.
- [89] 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.
- [90] 戴伟杰, 李一峰, 陈志韶, 等. 不同溶剂及提取方式对沉香精油成分的影响 [J]. *药物评价研究*, 2022, 45(08): 1597-1607.
- [91] 杨锦玲, 梅文莉, 左文健, 等. 沉香油研究进展 [J]. *香料香精化妆品*, 2014(6): 59-63.
- [92] 谢建春. 香味分析原理与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2020: 111-112.
- [93] 上官京. 同时蒸馏萃取法提取不同结香方法所得沉香精油的成分分析 [J]. *福建分析测试*, 2022, 31(5): 17-21.
- [94] 侯冬岩, 回瑞华, 肖海燕, 等. 国产沉香的固相微萃取-气相色谱-质谱分析 [J]. *鞍山师范学院学报*, 2010, 12(6): 44-46.
- [95] 袁观富, 樊亚鸣, 何芝洲, 等. 海南沉香精油挥发性成分的 GC-MS 测定及呈香分析 [J]. *广州大学学报(自然科学版)*, 2012, 11(5): 40-45.
- [96] 张静斐. 3 种人工结香方法所得沉香挥发性成分的 SPME/GC-MS 分析 [J]. *分析测试学报*, 2018, 37(1): 10-16.
- [97] MEI W L, YANG D L, WANG H, *et al.* MS characterization and determination of 2-(2-phenylethyl) chromones in agarwood by GC-MS [J]. *Molecules*, 2013, 18(10): 12324-12345.
- [98] YANG L, YANG J L, DONG W H, *et al.* The characteristic fragrant sesquiterpenes and 2-(2-phenylethyl) chromones in wild and cultivated "Qi-Nan" agarwood [J]. *Molecules*, 2021, 26(2): 436-448.