

越南奇楠沉香 GC-MS 研究

杨锦玲, 梅文莉, 董文化, 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: 为了研究越南产白奇楠挥发性成分的特点以比较绿奇楠化学成分的同, 利用气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 分析越南产白奇楠和绿奇楠挥发性成分及其相对含量。结果表明: 两批沉香中共检测到 24 个色谱峰。其乙醚提取得率和 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。研究发现奇楠沉香乙醚提取物中 2-[2-(4-甲氧基苯乙基)] 色酮的相对含量比 2-(2-苯乙基) 色酮的相对含量大; 白奇楠乙醚提取物中 (-)-愈创-1(10), 11-二烯-15, 2-内酯是相对含量最大的倍半萜。

关键词: 奇楠沉香; 化学成分; 2-(2-苯乙基) 色酮

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2016.S.010

Study on Agarwood 'Qi-nan' in Yuenan by GC-MS

YANG Jin-ling, MEI Wen-li, DONG Wen-hua, LI Wei, DAI Hao-fu*

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

Abstract: In order to study the characteristic of volatile constituents from 'bai-qinan' sample in Yuenan, and compared the similarities and differences with 'lv-qinan', the volatile constituents and relative contents of 'bai-qinan' and 'lv-qinan' samples in Yuenan were analyzed by GC-MS. The results were as follows: twenty-four chromatographic peaks were detected in the two samples. The ether extract yields and the total relative amounts of 2-(2-phenylethyl) chromone and 2-[2-(4-methoxyphenylethyl)] chromone were in the range of Qi-nan agarwood. It was found that the relative amounts of 2-[2-(4-methoxyphenylethyl)] chromone was higher than the relative amounts of 2-(2-phenylethyl) chromone in the ether extract of Qinan agarwood. The relative amount of (-)-guaia-1(10), 11-dien-15, 2-olide was maximum of sesquiterpenes in the ether extract of 'bai-qinan' agarwood.

Key words: Qi-nan agarwood; volatile constituents; 2-(2-phenylethyl) chromone

沉香是瑞香科沉香属 (*Aquilaria*) 植物带有树脂的木材^[1,2]。奇楠是沉香中最上等和最珍贵的品种, 又名奇南、伽南、伽楠、伽羅等, 英文名有 Kanankoh, Kyara, Chi-Nan, Qi-Nan 等, 因其神秘优雅的香味和丰富的油脂含量, 市场上价格最为昂贵^[3]。据谢宗万^[4]记载奇楠外表油润光滑, 油性重, 以指甲刻之, 如锥画沙, 油随即溢出, 用刀刮削, 能捻捏成丸、成饼, 能散发持久的幽香, 味微苦麻辣, 嚼之粘牙, 燃之出油。而普通沉香质坚, 雕刻之, 如刀刮竹。

上世纪 80 到 90 年代, 日本学者 Ishihara 等^[5,6]、Nakanishi 等^[7]、Hashimoto 等^[8]和 Ueda 等^[9]

对产自越南的奇楠进行化学成分分离和鉴定, 2013 年杨德兰等^[10-12]对广东产绿奇楠化学成分进行了分离鉴定, 报道了一系列倍半萜和 2-(2-苯乙基) 色酮类化合物, 其中报道的倍半萜包括沉香呋喃型、桉烷型、艾里莫芬烷型、愈创木烷型、菖蒲螺烷型、杜松烷型和沉香螺旋烷型, 2-(2-苯乙基) 色酮包括 Flid-ersia 类型、四氢-2-(2-苯乙基) 色酮和 2-(2-苯乙基) 色酮聚合物。另外, 日本学者 Ishihara 等^[13]和国内学者梅文莉等^[14]、杨德兰等^[3]、谷田等^[15]还应用 GC-MS 分析了几批奇楠, 包括广东绿奇楠、海南绿奇楠、海南白奇楠、海南紫奇楠和越南绿奇楠乙醚提取物的化学成分。目前未见越南产白奇楠相关 GC-MS 分析报道, 本研究利用 GC-MS 揭示越南产白奇楠和绿奇楠中的易挥发性化学成分, 比较与前人报道的异同。

收稿日期: 2016-01-08 修回日期: 2016-03-07

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201303117); 海南省重大科技计划项目(ZDKJ2016004-03); 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)

* 通讯作者 Tel: 86-898-66961869; E-mail: daihaofu@itbb.org.cn

1 材料与amp;方法

1.1 材料

1.1.1 仪器与试剂

美国安捷伦公司的 HP6890/5975C GC/MS 联用仪, 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 BP221S 万分之一电子秤; 美国 Branson-5510E-DTH 超声波清洗仪。

气质中使用的试剂均为分析纯。

1.1.2 样品

两批奇楠样品于 2015 年 10 月由张晓武先生惠赠, 经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, 其源植物均为 *Aquilaria agallocha*。凭证标本 (201510YNBQ 和 201510YNLQ) 存放于中国热带农业科学院热带生物技术研究所。样品的外观, 气味, 手感及刀切时成卷状态见表 1, 样品图片见图 1。

表 1 两种奇楠沉香样品描述

Table 1 Description of the two types of agarwood 'Qinan'

样品名 Sample	外观 Extrinsic feature	气味 Smell	手感 Feeling	刀切状态 Status by cutting
绿奇楠 lv-qinan	呈黄褐色带墨绿色, 长条状和卷曲状, 大量深浅不一的黄褐色油脂条带分布其上, 油脂条立体感明显	香味浓郁醇厚, 带有乳香味和蜂蜜般的甜味	质地厚重, 手捏表面黏感明显	极易成卷
白奇楠 bai-qinan	呈黄白色, 卷曲状, 大量黄白色油脂条带分布其上	香味浓郁、醇厚, 带有蜂蜜的香甜味和花草香味	质地厚重, 手捏表面黏感明显	极易成卷



越南绿奇

越南白奇

图 1 奇楠沉香样品

Fig. 1 The photos of 'Qi-Nan' agarwood

1.2 方法

1.2.1 样品制备

沉香样品切碎后, 精确称取绿奇 5.650 g, 白奇 5.590 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, 合并三次提取液, 挥干后得到沉香的油状乙醚提取物分别为 1.080 g 和 0.990 g。计算其乙醚提取物质量分别占样品干重的 19.12% 和 17.71%。

1.2.2 GC-MS 分析条件

色谱条件: 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 升温至 310 °C, 保持 10 min; 汽化室温度 250 °C; 载气为高纯 He(99.999%); 柱前压 7.62 psi, 载气流量 1.0

mL/min; 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 °C; 四极杆温度 150 °C; 接口温度 280 °C; 发射电流 34.6 μA; 倍增器电压 1612 V; 质量扫描范围 m/z 29 ~ 500。

2 结果与分析

分别取两批样品乙醚提取物, 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, 并借鉴前人和本课题组前期的鉴定方法^[2,3,5,6,9,14,16], 结合质谱图与文献质谱数据做定性分析。两批奇楠乙醚提取物中检测到 24 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含量, 具体结果见表 2。

两批奇楠中分别检测到 18 和 13 个色谱峰, 总相对含量分别为 93.37% 和 95.94%, 其中 2-(2-苯乙基) 色酮类化合物相对含量分别达到 88.91% 和 86.24%, 是样品中易挥发成分的主要成分; 鉴定的倍半萜类成分较少, 相对含量分别仅占 3.59% 和 7.92%。

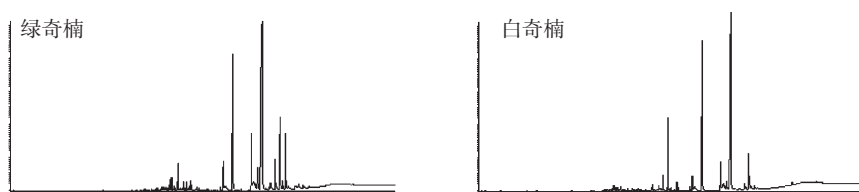


图2 2种奇楠沉香的GC-MS总离子流图

Fig. 21 The GC-MS total ion chart of two types of agarwood "Qi-Nan"

表2 两种奇楠沉香乙醚提取物中的化学成分

Table 2 Chemical constituents of the ether extracts of the two types of agarwood "Qi-Nan"

编号 No.	化合物 Compound	分子式 MF	分子量 WM	相对含量 RC(%)	
				越绿 lv-qinan	越白 bai-qinan
1	艾里莫芬-9,11-二烯-12-醇 [▲]	C ₁₅ H ₂₄ O	220		0.54
2	沉香螺旋醇 [◆]	C ₁₅ H ₂₆ O	222		0.49
3	ent-4(15)-艾里莫芬-11-醇-1-酮 [▲]	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	238	0.47	
4	未鉴定			0.37	
5	2,3-二甲基-2-(3-甲基-2-丁烯基)-1-环己酮 [▲]	C ₁₃ H ₂₂ O	194	0.61	
6	白木香醛 [*]	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	0.64	
8	Valenca-1(10),8-dien-11-ol [△]	C ₁₅ H ₂₄ O	220	1.35	
9	6-乙烯基-2,4,5,6,7,7(-六氢-3,6-二甲基-(-亚甲基-2-氧-5-苯并呋喃)乙酸甲酯	C ₁₆ H ₂₀ O ₄	276	0.50	
10	(+)-9-羟基-芹子-4,11-二烯-14-醛 [△]	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	236	0.52	
11	未鉴定				0.98
12	(-)-愈创-1(10),11-二烯-15,2-内酯 [*]	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	234		6.89
13	未鉴定				0.80
14	2-(2-苯乙基)色酮 [■]	C ₁₇ H ₁₄ O ₂	250	19.45	25.69
15	2-[2-(2-甲氧基)苯乙基]色酮或2-[2-(3-甲氧基)苯乙基]色酮 [■]	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	280	6.56	6.18
16	2-[2-(2-甲氧基)苯乙基]色酮或2-[2-(3-甲氧基)苯乙基]色酮 [■]	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	280	2.93	1.68
17	2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮 [■]	C ₁₈ H ₁₆ O ₃	280	44.47	45.72
18	2-[2-(2-羟基)苯乙基]色酮或2-[2-(4-羟基)苯乙基]色酮 [■]	C ₁₇ H ₁₄ O ₃	266	1.33	0.76
19	2-[2-(3-甲氧基-4-羟基苯)乙基]色酮 [■]	C ₁₈ H ₁₆ O ₄	296	2.21	0.79
20	2-[2-(3-羟基-4-甲氧基苯)乙基]色酮或 2-[2-(2-羟基-3-甲氧基-苯)乙基]色酮 [■]	C ₁₈ H ₁₆ O ₄	296	6.26	4.74
21	6-甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮 [■]	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	310	0.88	
22	6-甲氧基-2-[2-(3-甲氧基苯)乙基]色酮 [■]	C ₁₉ H ₁₈ O ₄	310	4.03	0.68
23	6-甲氧基-2-[2-(3-甲氧基-4-羟基苯)乙基]色酮 [■]	C ₁₉ H ₁₈ O ₅	326	0.44	
24	6-甲氧基-2-[2-(3-羟基-4-甲氧基苯)乙基]色酮 [■]	C ₁₉ H ₁₈ O ₅	326	0.35	
	总计			93.37	95.94
	2-(2-苯乙基)色酮类成分			88.91	86.24
	No. 14 + No. 17			63.92	71.41
	倍半萜类成分			3.59	7.92
	未鉴定成分			0.37	1.78

注: * 愈创木烷型倍半萜; ◆ 沉香螺旋醇型倍半萜; ▲ 孤木烷型倍半萜; ☆ 沉香呋喃型倍半萜; △ 桉烷型倍半萜; ■ 2-(2-苯乙基)色酮类化合物。

Note: * guaiane sesquiterpenes; ◆ agarospirane sesquiterpenes; ▲ eremophilane sesquiterpenes; ☆ agarofuran sesquiterpenes; △ eudesmane sesquiterpenes; ■ 2-(2-phenylethyl)chromone derivatives.

3 讨论与结论

本研究采用乙醚超声法提取两批奇楠沉香,得率为 19.12% 和 17.71%。杨德兰等^[3]报道,普通沉香乙醚提取物得率在 1.3% ~ 9.7% 之间。而文献报道的奇楠沉香乙醚提取得率在 10.7% ~ 48.0% 之间^[3,14],说明本研究的两批奇楠沉香油脂含量在奇楠沉香等级中处于中等。

两批奇楠沉香乙醚提取物中均以 2-(2-苯乙基)色酮类成分为主,其中 2-(2-苯乙基)色酮和 2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮两者之和分别为 63.92% 和 71.41%,与杨德兰等^[3]报道的奇楠沉香中两者相对含量之和在 37.30% ~ 84.71% 范围之间相符合。对已报道的文献^[3,13-15]进行分析后发现,奇楠乙醚提取物中 2-(2-苯乙基)色酮的相对含量在 16.1% ~ 34.20% 之间,2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮的相对含量在 21.1% ~ 61.08% 之间,同一样品中 2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮的相对含量均大于 2-(2-苯乙基)色酮的相对含量。报道的红土沉香^[16]乙醚提取物中 2-(2-苯乙基)色酮和 2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮的相对含量分别为 22.63% 和 28.94%。而普通沉香^[16-21]乙醚提取物中 2-(2-苯乙基)色酮的相对含量在 0.05% ~ 50.87% 范围之间,2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮的相对含量较低,在 0.29% ~ 8.97% 之间,说明奇楠沉香与其他普通沉香相比,2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮的相对含量有较大差别。在奇楠品质评价中,除规定 2-(2-苯乙基)色酮和 2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮两者在乙醚提取物中的相对含量之和外,建议将化合物 2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮在乙醚提取物中相对含量不低于 20% 列入考察指标。

两批奇楠中共检测到 11 个 2-(2-苯乙基)色酮类成分,其中 8 个为共有成分,主要差别在于色酮母核 6 位有取代的色酮成分,绿奇楠中检测到 4 个,而白奇楠中只检测到 1 个,为 6-甲氧基-2-[2-(3-甲氧基苯)乙基]色酮,其余色酮均只在苜基基团有取代,说明该批次绿奇楠较白奇楠中色酮母核受氧化程度更高。分析已报道^[3,7,8,10,11,13,14]的奇楠成分以及本次的研究发现,奇楠沉香中色酮类成分多只在苜基基团上有取代,其次是仅在色酮母核的 6 位有取代,而 6 位和 7 位均有取代的色酮较少,目前只报道了两个成分,6,7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮^[14]和 6,7-二甲氧基-2-[2-(4-羟基苯)乙基]色酮^[3]。

此外,还发现一个在色酮母核的 8 位有取代的,即 8-羟基-2-(2-苯乙基)色酮^[11]。推测奇楠中色酮类化合物在色酮母核上的取代基类型与该样品结香时间有关,具体关系有待进一步分析。

两批样品中检测到的倍半萜类成分较少,报道具有香味的成分仅检测到(-)-愈创-1(10),11-二烯-15,2-内酯和白木香醛,前者具有强烈而持久的杉木香和蜜香气息^[3],后者具有木香气息,香脂味^[6]。对本次研究的越南产白奇楠与报道的海南产白奇楠^[3]的化学成分进行对比分析,发现相对含量最大的倍半萜均为愈创木烷型(-)-愈创-1(10),11-二烯-15,2-内酯,推测该成分可能是白奇楠中的特征性倍半萜,另外,两批样品均检测到了倍半萜类成分艾里莫芬-9,11-二烯-12-醇。

参考文献

- 1 Naef R. The volatile and semi-volatile constituents of agarwood, the infected heartwood of *Aquilaria* species; a review. *Flav Frag J*, 2011, 26(2): 73-87.
- 2 Mei WL, Yang DL, Wang H, et al. Characterization and determination of 2-(2-phenylethyl) chromones in agarwood by GC-MS. *Molecules*, 2013, 18: 12324-12345.
- 3 Yang DL(杨德兰), Mei WL(梅文莉), Yang JL(杨锦玲), et al. GC-MS analysis of the fragrant sesquiterpenes and 2-(2-phenylethyl) chromone derivatives in four types of agarwood 'Qi-Nan'. *Chin J Trop Crops*(热带作物学报), 2014, 35: 1235-1243.
- 4 Xie ZW(谢宗万). Chinese Herbal Medicine Varieties. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(上海科学技术出版社), 1984. 274.
- 5 Ishihara M, Tsuneya T, Shiga M, et al. Three sesquiterpenes from agarwood. *Phytochemistry*, 1991, 30: 563-566.
- 6 Ishihara M, Tsuneya T, Uneyama K. Fragrant sesquiterpenes from agarwood. *Phytochemistry*, 1993, 33: 1147-1155.
- 7 Nakanishi T, Inada A, Nishi M, et al. A new and a known derivatives of 2-(2-phenylethyl) chromone from a kind of agarwood ("Kanankoh," in Japanese) originating from *Aquilaria agallocha*. *J Nat Prod*, 1986, 49: 1106-1108.
- 8 Hashimoto K, Nakahara S, Inoue T, et al. A new chromone from agarwood and pyrolysis products of chromone derivatives. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33: 5088-5091.
- 9 Ueda J, Imamura L, Tezuka Y, et al. New sesquiterpene from Vietnamese agarwood and its induction effect on brain-derived neurotrophic factor mRNA expression *in vitro*. *Bioorganic Med Chem*, 2006, 14: 3571-3574.