



# 国产沉香醇浸膏挥发油成分分析\*

田佳佳<sup>1\*</sup> 郭晓玲<sup>1</sup> 章卫民<sup>2</sup> 高晓霞<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> 广东药学院, 广州 510006; <sup>2</sup> 广东省微生物研究所, 广州 510070)

**摘要:**目的 研究分析国产沉香醇浸膏挥发油成分。方法 采用水蒸气蒸馏法提取沉香醇浸膏挥发油, 气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)进行成分分析。结果 气相色谱分离得到93个色谱峰, 检出53个化合物。其中芳香族化合物含量占总挥发油的19.59%; 倍半萜类占18.62%; 脂肪酸与脂肪酸酯的总相对含量为40.52%; 同时检出一个2-(2-苯乙基)色酮类和一个二萜类成分。结论 首次在沉香挥发油中检出异长叶烯、 $\alpha$ -雪松醇、 $\beta$ -马阿里烯和泪衫醇。

**关键词:** 国产沉香; 挥发油; 醇浸膏; GC-MS

**Abstract:** **Objective** To study the chemical constituents of the volatile oil of Chinese eaglewood. **Method** The volatile oil was extracted by water -steam distillation from the alcoholic extracts. The components were analysed by the GC-MS technique. **Result** GC-MS gave 93 peaks and 53 compounds have been identified. The contents of the benzene compounds and the sesquiterpenes accounted 19.59% and 18.62% respectively of the volatile oil and the total contents of the fatty acids and the fatty acid esters accounted 40.52%. **Conclusion** More compounds were analysed with less sample by extracting volatile oil from the alcoholic extracts;  $\alpha$ -Cedrol,  $\beta$ -Maaliene, Isolongifolene and Manool were found in the volatile oil of Chinese eaglewood for the first time.

**Key words:** Chinese eaglewood; volatile oil; alcoholic extract; GC-MS

沉香是瑞香科(Thymelaeaceae)植物白木香(*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg.)含树脂的木材, 称国产沉香、土沉香、沉水沉香, 其颜色呈黄绿色至黑色, 气香味苦, 具行气止痛、温中止呕、纳气平喘之功效<sup>[1]</sup>。沉香化学成分研究始于近20年, 主要成分为挥发油和色酮类, 其中挥发油以倍半萜类和芳香族化合物为主, 而健康白木香的化学成分主要为脂肪酸类<sup>[2]</sup>。本文首次使用水蒸气蒸馏法提取沉香醇浸膏挥发油, 应用气相色谱-质谱(GC-MS)联用进行成分分析, 为沉香药材的质量评价及其深加工产品的开发利用提供研究基础。

## 1 材料与方法

**1.1 材料与仪器** 国产沉香醇浸膏由广东省“信宜市珍稀沉香发展有限公司”提供。HP5890GC-HP5972MS气相色谱质谱联用仪; 三氯甲烷为AR。

**1.2 沉香醇浸膏挥发油的提取** 按《中国药典》(2005年版I部附录)挥发油提取法操作。取沉香醇浸膏10g, 剪碎, 精密称定, 置烧瓶中, 加水500ml, 冷浸24h, 连接挥发油提取器与回流冷凝管, 自冷凝管上端加水至刻度, 并溢入烧瓶为止, 再在其上方精密加入三氯甲烷3ml, 缓缓加热至沸, 保持微沸8h, 至测定器中油量不再增加, 收集三氯甲烷层, 并用三氯甲烷定容至5ml量瓶中, 稀释5倍供分析用。

**1.3 气相色谱条件** 色谱柱为Varian Cpsil 5CB (30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25mm)弹性石英毛细管柱; 进样口温度260 $^{\circ}$ C; 载气为高纯度氮气, 流速1.0ml $\cdot$ min<sup>-1</sup>; 不分流进样, 进样量为1 $\mu$ l。升温程序: 90 $^{\circ}$ C保温4min, 1 $^{\circ}$ C $\cdot$ min<sup>-1</sup>升至145 $^{\circ}$ C, 保温30min, 再以2 $^{\circ}$ C $\cdot$ min<sup>-1</sup>升至180 $^{\circ}$ C, 最后以2 $^{\circ}$ C $\cdot$ min<sup>-1</sup>升至230 $^{\circ}$ C,

\*基金项目: 广东省自然科学基金项目(7301571); 广东省微生物应用新技术公共实验室开放基金项目; 广东药学院人才引进科研启动基金项目(2006YKX15)

\*作者简介: 田佳佳(1984~), 女(汉族), 广东汕头人, 广东药学院药物分析专业在读研究生。

\*通讯作者: 高晓霞(1972~), 女(汉族), 吉林长春人, 现任广东药学院药物分析教研室副教授, 博士学位, 主要从事中药制剂分析和中药材指纹图谱研究工作。联系地址: 广州市广州大学城外环东路280号 邮编: 510006 Tel: 13828488103, 020-39352136, 020-89239517 E-mail: gaomia91@yahoo.com.cn



保温 60 min。

1.4 质谱条件 离子源为 EI 源；电子能量 70eV；溶剂延时 4 min，质量扫描范围 50-500m/z 全程扫描。

## 2 结果

通过 HPMSD 化学工作站，应用 Wiley 138 质谱图库进行鉴定，采用峰面积归一化法计算各化合物相对含量。结果见表 1 与图 1。共分离得到 93 个色谱峰，检出 53 个化合物，检出成分总含量占挥发油总量的 75.12%，主要成分为：芳香族化合物，共检出 9 个，总相对含量为 19.59%；倍半萜类，检出 14 个，含量占总挥发油的 18.62%；脂肪酸与脂肪酸酯，共检出 19 个，总相对含量为 40.52%，其中，脂肪酸类 5 个，相对含量为 1.98%；脂肪酸酯 14 个，相对含量 38.54%。同时检出一个 2-（2-苯乙基）色酮类和一个二萜类，相对含量分别为 0.103%和 0.288%。

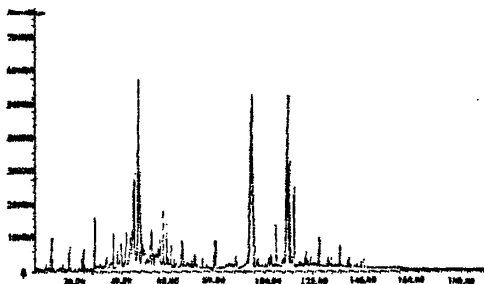


图 1 沉香醇浸膏挥发油总离子流图

## 3 讨论

杨友宝等<sup>[3]</sup>等用 GC-MS 分析了沉香挥发油的成分，检出 39 个化合物，以石竹烯氧化物、桉油醇与沉香螺旋醇等萜类化合物为主。梁永枢等<sup>[4]</sup>在沉香药材挥发油中检出包括苄基丙酮、桉油醇、沉香螺旋醇和愈创木醇在内的六个组分。梅文莉等<sup>[5]</sup>在五批国产沉香药材中检出 45 个化合物，并首次报道在沉香挥发油中发现了苍术醇、 $\gamma$ -蛇床烯、 $\alpha$ -木香醇等化合物。本研究用醇浸膏提取沉香挥发油，共检出 53 个化合物，包括前人检出的白木香醛、苍术醇、 $\gamma$ -蛇床烯、 $\alpha$ -木香醇等倍半萜类化合物，并首次检出异长叶烯、 $\alpha$ -雪松醇、 $\beta$ -马阿里烯和泪衫醇。

目前研究表明，已结沉香挥发油成分以倍半萜类为主，而健康白木香化学成分以脂肪酸类化合物为主<sup>[6]</sup>，并认为倍半萜类为沉香药材有效成分。本文共检出 14 个倍半萜类成分，包括已知的香橙烯、马兜铃酮、檀香醇、 $\gamma$ -蛇床烯、 $\delta$ -蛇床烯、愈创醇、苍术醇、广木香醇和白木香醛，以及首次在沉香药材中检出的异长叶烯、 $\alpha$ -雪松醇和  $\beta$ -马阿里烯。据报道，沉香药材的止痛、止呕功效可能与  $\alpha$ -雪松醇与檀香醇的中枢抑制作用以及香橙烯的抗炎作用有关<sup>[7-9]</sup>；而其平喘功效可能不仅与苄基丙酮有关<sup>[4]</sup>，而且与愈创木醇的解痉作用也有关<sup>[10]</sup>。另外，Dwivedic<sup>[11]</sup>等人研究发现檀香醇有拮抗 UV 辐射引起的皮肤癌的作用；蒋继宏<sup>[12]</sup>等发现  $\alpha$ -雪松醇对肺癌细胞有明显的抑制作用；许多以蛇床烯为主要成分的植物均有降血脂和抗氧化作用，提示蛇床烯可能具有这两方面的药理作用<sup>[13-15]</sup>。本实验首次在沉香药材中检出具具有抗菌作用<sup>[16]</sup>的二萜类化合物泪衫醇，又称迈诺醇。而广木香醇和白木香醛是国产沉香的特征性倍半萜成分，其活性尚待研究。

表 1 沉香醇浸膏挥发油化学成分及相对含量

峰号 No.	RT	化合物		A %
1	11.05	2-Butanone, 4-phenyl-	苄基丙酮 +	1.130
2	15.34	Nonanoic acid, ethyl ester	壬酸乙酯 ▲	0.179
3	17.90	Ethyl 3-phenylpropionate	苯丙酸乙酯； 3-苯丙酸乙酯 +	0.604
4	23.24	Isolongifolene	异长叶烯*	0.362



7	29.07	2-Butanone, 4-(4-methoxyphenyl)-	对甲氧基苄基丙酮 +	0.166
8	30.98	Aromadendrene	香橙烯*	0.214
9	33.50	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	2,4-二叔丁基苯酚 +	0.681
10	36.47	Aristolone	马兜铃酮*	0.816
11	38.38	Santalol	檀香醇*	0.983
12	39.67	alpha-Cedrol	$\alpha$ -雪松醇*	2.030
13	41.91	beta-Maaliene	$\beta$ -马阿里烯*	1.570
14	43.64	(+)-Aromadendrene	(+) 香橙烯*	2.919
15	44.64	(+)-delta-Selinene	$\delta$ -蛇床烯*	2.293
17	45.53	gamma-Selinene	$\gamma$ -蛇床烯*	4.609
18	47.40	Benzene, 1,2,4-triethyl-	1,2,4-三乙基苯酚 +	10.496
19	48.24	Guaiol	愈创(木)醇*	0.281
20	52.53	Benzene, 2-(2-methoxy-1-propenyl)-1,4-dimethyl-	2-(2-甲氧基-1-丙烯基)-1,4-二甲基-苯 +	1.292
22	54.31	(+)-gamma-Costol	(+) - $\gamma$ -广木香醇*	0.687
23	56.01	Hinesol [微软用户1]	苍术醇*	0.380
24	56.51	(-)-alpha-Costol	(-) - $\alpha$ -木香醇*	1.003
25	58.08	2,3-Dihydro-4,5-dimethoxy-6-methyl-3-methyl-1-one	2,3-二氢-4,5-甲氧基-6-甲基-3-吡啶-1-酮 +	2.868
26	59.90	Tetradecanoic acid	十四烷酸 $\Delta$	0.334
28	60.51	Baimuxinal	白木香醛*	0.474
29	65.79	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	邻苯二甲酸二异丁酯 +	0.798
30	66.57	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	0.418
31	68.28	Hexadecadienoic acid, methyl ester	十六碳二烯酸甲酯 $\Delta$	0.440
32	68.92	Pentadecanoic acid, ethyl ester	十五酸乙酯 $\Delta$	0.324
34	69.93	Hexadecanoic acid, ethyl ester	棕榈酸 $\Delta$	0.322
35	74.45	Tetradecanoic acid, ethyl ester	十四烷酸乙酯 $\Delta$	0.568
36	79.59	1,2-Benzenedicarboxylic acid, dibutyl ester	邻苯二甲酸二丁酯 +	1.439
37	88.06	ethyl 9-Hexadecenoate	9-乙基-十六碳烯酸 $\Delta$	0.664
38	94.81	Hexadecanoic acid, ethyl ester	棕榈酸乙酯 $\Delta$	15.783
40	97.01	Manool	泪杉醇*	0.288
41	104.75	Heptadecanoic acid, ethyl ester	十七(烷)酸乙酯 $\Delta$	1.068
42	108.41	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester	9,12-十八碳二烯酸甲酯 $\Delta$	0.570
43	109.38	ethyl Linoleate	亚油酸乙酯 $\Delta$	5.832
44	110.38	9-Octadecenoic acid (Z)-, ethyl ester	9-十八碳烯酸乙酯 $\Delta$	11.220
45	110.92	Octadecanoic acid	硬脂酸 $\Delta$	0.493
46	112.32	Octadecanoic acid, ethyl ester	硬脂酸乙酯 $\Delta$	1.665
47	114.99	2-(2-Phenyl ethyl) Chromen-4-one	2-(2-苯乙基)色原酮 $\circ$	0.103
48	122.87	ethyl ester of Eicosanoic acid	二十(烷)酸乙酯 $\Delta$	0.431
49	128.02	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	邻苯二甲酸二辛酯 +	0.116



50	131.26	Octadecanoic acid, ethyl ester	硬脂酸乙酯▲	0.225
51	134.95	Octadecanoic acid, 2-hydroxy-1,3-propanediyl ester	2-羟基-1,3-丙二醇硬脂酸酯▲	0.135
52	135.25	Heptadecanoic acid, ethyl ester	十七(烷)酸乙酯▲	0.103
53	141.46	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene, 2,6,10,15,19,23 hexamethyl-	角鲨烯△	0.170
		芳香族化合物	(9) 19.59%	
		倍半萜类	(14) 18.62%	
		二萜类	(1) 0.288%	
		2-(2-苯乙基)色酮类	(1) 0.103%	
		脂肪酸	(5) 1.98%	
		脂肪酸酯	(14) 38.54%	
		检出物总含量	75.12%	

\*倍半萜类：+芳香族化合物；△脂肪酸类；▲脂肪酸酯类；○色酮类

## 参考文献[微软用户2]:

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典, 2005年版(一部)[S]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 128.
- [2] 杨峻山. 沉香化学成分的研究概况[J]. 天然产物研究与开发, 1998, 10(1): 99-103.
- [3] 杨友宝, 宁德山. 中药沉香挥发油成分分析[J]. 湖南中医杂志, 2004, 20(5): 48-49.
- [4] 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, 17(12): 2518.
- [5] 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.
- [6] 刘玉峰, 杨秀伟, 刘铜华. 沉香叶挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 中国现代中药, 2007, 9(8): 7-11.
- [7] 国外医药-植物药分册年[M]. 2004, 19(6): 256.
- [8] Okugawa H, Ueda R, Matsumoto K, *et al.* Effects of sesquiterpenoids from "Oriental incenses" on acetic acid-induced writhing and D2 and 5-HT<sub>2A</sub> receptors [微软用户3] in rat brain. *Phytomedicine*, 2000, 7(5): 417-422.
- [9] 陈涛, 余楚国, 夏雪奎等. 山稔子挥发油化学组成研究[J]. 山东大学学报(自然科学版), 2007, 46(6): 135-137.
- [10] Hassan MM, Muhtadi FJ, Al-Badr AA. GLC-mass spectrometry of *Teucrium polium* oil[J]. *Pharm. Sci.*, 1979, 68(6): 800-801.
- [11] Dwivedi C, Valluri HB, Guan X, Agarwal R. Chemopreventive effects of alpha-santalol on ultraviolet B radiation-induced skin tumor development in SKH-1 hairless mice[J]. *Carcinogenesis*. [微软用户4] 2006, 27(9): 1917-1922.
- [12] 蒋继宏, 李晓储, 高雪芹等. 侧柏挥发油成分及抗肿瘤活性的研究[J]. 林业科学研究, 2006, 19(3): 311-315.
- [13] Cheng MC, Lin LY, Yu TH, Peng RY. Hypolipidemic and antioxidant activity of mountain celery (*Cryptotaenia japonica* Hassk[微软用户5]) seed essential oils[J]. *J. Agric Food Chem.* [微软用户6] 2008, 56(11): 3997-4003.
- [14] Singh G, Marimuthu P, de Heluani CS, Catalan CA. Antioxidant and biocidal activities of *Carum nigrum* [微软用户7](seed) essential oil, oleoresin, and their selected components[J]. *J. Agric Food Chem.* [微软用户8] 2006, 54(1): 174-181.
- [15] Juteau F, Masotti V, Bessière JM, *et al.* Antibacterial and antioxidant activities of *Artemisia annua* essential oil[J]. *Fitoterapia*. [微软用户9] 2002; [微软用户10] 73(6): 532-535.
- [16] Boussaada O, Ammar S, Saidana D, *et al.* Chemical composition and antimicrobial activity of volatile components from capitula and aerial parts [微软用户11] of *Rhaponticum acule DC* growing wild in Tunisia. *Microbiol Res*[J]. 2008, 163(1): 87-95.