

沉香的化学成分和品质评价研究进展

尚丽丽, 陈媛, 晏婷婷, 李改云

(中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 沉香的香味和药效取决于所含化学成分, 也是决定沉香品质的重要因素。文中总结了沉香化学成分、真伪鉴定及质量分级方法等技术的进展, 提出基于沉香特征化学成分建立真伪识别技术、分级方法和沉香产品的认证体系, 逐步实现野生沉香与人工沉香、原产地及树种的鉴别, 以规范沉香产业健康发展。

关键词: 沉香; 化学成分; 真伪鉴定; 质量分级

中图分类号: S781; R284.1 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654 (2018) 03-0029-05

Review for Chemical Components and Quality Assessment on Agarwood

SHANG Li-li, CHEN Yuan, YAN Ting-ting, LI Gai-yun

(Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: Chemical components of agarwood are contributors to aroma and pharmacological effects and therefore play important roles in quality assessment on agarwood. The authors made a review in chemical components, authenticity identification and quality grading of agarwood. They also proposed to develop authenticity identification technology and to establish grading method and quality certification system, aiming at identifying wild and artificial agarwood, original growing area and tree species for better development of the agarwood industry.

Key words: agarwood; chemical components; authenticity identification; quality grading

沉香是由瑞香科沉香属 (*Aquilaria* spp.) 植物木质部组织及其分泌物共同组成的混合物, 是一种高附加值林产品^[1-3]。沉香属木材通常在健康的状态下并无分泌物产生, 只有在受到自然或人工伤害后, 才会分泌产生多种次级代谢产物, 经过复杂的结香过程后, 与木质部组织共同组成沉香。其中, 分泌物中数量众多的芳香成分和药效活性成分是沉香独特香味和药效的主要贡献者, 也是决定沉香品质的重要因素。

作为一种名贵香料和珍贵药材, 沉香价值高、需求量日益增大。随着传统香文化的继承发展和收藏市场的青睐, 以及沉香资源的匮乏, 沉香价值越显珍贵, 价格也随之攀升。在利益驱使下, 市场上出现大量伪劣沉香, 加上分级方法不统一, 严重阻碍沉香产业的健康发展。

鉴此, 笔者在介绍沉香化学成分的基础上, 重点总结沉香识别技术与分级方法的发展状况, 以期对沉香的品质评价提供科学依据, 进而为沉香质量标准的完善及行业规范化提供参考。

1 沉香的化学成分

大量研究显示, 不同树种、不同产区及不同结香方法的沉香, 化学成分种类相似, 均由挥发性芳

收稿日期: 2017-09-21; 修改日期: 2018-03-26

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金“沉香品质评价和分级技术研究”(CAFYBB2018SY033)。

作者简介: 尚丽丽 (1990—), 女, 中国林科院木材工业研究所硕士研究生。

责任作者: 李改云, 女, 中国林科院木材工业研究所副研究员。

香族化合物、倍半萜化合物和2-(2-苯乙基)色酮类衍生物等化合物组成^[4-5]。

1.1 沉香挥发性化合物

沉香挥发油由倍半萜化合物、芳香族化合物和少量脂肪酸类等组成。其中，倍半萜化合物和芳香族化合物是主要成分，也是研究重点。脂肪酸类化合物来自沉香中残留的白木，含量较少。倍半萜化合物和芳香族化合物决定了沉香的香味和药效。

倍半萜类化合物是沉香挥发油的主要成分，具有沉香呔喃类、桉叶烷类、艾里莫芬烷类、沉香螺烷类和愈创木烷类等多种结构类型^[4]，在中枢神经系统、消化系统、呼吸系统、循环系统等具有多种药理学活性，且具有抗菌活性；芳香族化合物在沉香挥发油中所占比例较小，研究证实，苜基丙酮具有镇咳祛痰、平喘的功效^[4-5]。

在沉香香气方面，国内外研究证明，倍半萜化合物是沉香杉木香、花香和甜香味的来源^[4]。此外， γ -桉叶油醇、瓦伦烯、白菖烯、6-愈创木烯、香橙烯等倍半萜类化合物与沉香等级密切相关，挥发油中倍半萜类化合物和芳香族化合物的比例，为沉香产地及结香方法的识别，提供了重要信息^[6-9]。

1.2 2-(2-苯乙基)色酮类衍生物

2-(2-苯乙基)色酮类衍生物具有不同程度的抗过敏和神经保护方面的活性^[4-5]，根据骨架结构，可分为5,6,7,8-二环氧-2-(2-苯乙基)色酮、5,6-环氧-2-(2-苯乙基)色酮、5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮、2-(2-苯乙基)色酮四种类型^[10]。

2-(2-苯乙基)色酮类衍生物迄今仅从沉香、禾本科白茅、白羊草和葫芦科甜瓜中分离得到，且高度氧化的5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮，是目前仅在沉香中检测到的特定化合物，具有较好的专属性，是沉香鉴别和品质评价的重要特征成分^[4]。

针对色酮类成分的鉴别优势，国内学者进行了大量研究，并以沉香色酮类成分建立了沉香高效液相色谱(HPLC)指纹图谱和部分色酮成分的定量技术，提高了沉香鉴别的专属性^[11-15]。

在沉香质量分级研究方面，野生沉香与人工沉香中，倍半萜类成分和色酮成分所占比例不同，且随结香时间延长，不同类型的色酮成分含量变化具有一定规律性，为野生沉香、人工沉香的识别提供

了参考^[9-10]。此外，部分2-(2-苯乙基)色酮类衍生物受热时，降解为芳香族化合物，对沉香加热时的发香时间长短、香气组成和变化具有重大贡献^[4]。

1.3 其他化合物

沉香中还存在少量萜类化合物及一些杂项化合物，如三萜类化合物羟基何帕酮和常春藤皂苷元，二萜化合物泪杉醇和杂项化合物豆甾类、甾醇类、十六烷醇、十四烷醛等^[4-5]。

2 沉香的品质评价

2.1 沉香的真伪鉴定

目前市场上沉香造假方式多样，根据造假木材分类，主要有：以不含树脂或乙醇提取物含量低于标准的沉香属木材，以其他含有树脂、外观像沉香的木材，如白木香、苏木、樟木、楠木、非洲花梨、鸡翅木等加工制伪；利用乙醇提取物含量满足药典标准，但树脂含量低的沉香，经过物理或化学的方式，改变树脂线颜色、树脂线密集程度、比重等方式，冒充高级沉香。

近年来，国内外沉香鉴别主要有以下几种方法：

2.1.1 木材识别

沉香属树种是形成沉香的前提条件，沉香木材识别以木材特征为依据，包括木材传统识别和基因测序，是鉴定沉香真伪的手段之一。但此方法仅局限于识别是否为沉香属木材，对于沉香的真伪鉴定仍有较大局限。

2.1.2 化学成分识别

沉香中的化学成分是沉香的本质特征，是沉香鉴别的主要方式。目前沉香的化学成分识别主要是通过检测其化学成分进行鉴别，主要包括：

1) 香气鉴定

常温下，正品沉香不发香或微微有香气。但是，伪品沉香通过与正品沉香混放，或涂抹沉香精油等方式，也会带有沉香香气。所以，市场上进行香气鉴定常通过明火燃烧和隔火烘焙两类加热方式。

明火燃烧，又称“火试”，常用于低端的沉香及沉香产品的鉴定；隔火烘焙常用于高级沉香的鉴定，通过近距离嗅闻香气，以发香温度、强度、时间长短、香气组成和变化，进行综合鉴定和评价。沉香香气的独特性，奠定了香气鉴定的可靠性，是经验

鉴别中可靠的鉴定方法。但通过香气鉴定沉香，需操作人员的经验丰富，非常熟悉各种沉香的香气。

2) 乙醇提取物含量

沉香中分泌物含量与香味和药效有直接关系，乙醇提取物是沉香所含分泌物多少的衡量指标，乙醇提取物含量高则沉香的品质好。2015版《中国药典》规定，沉香乙醇提取物含量不得少于10%。据文献报道，造假者常将松香、树脂填充至沉香，致使伪品沉香中提取物含量满足标准甚至有过的现象。因此，乙醇提取物含量的鉴定专属性较差，不能单独作为沉香真伪的评判标准，但可为正品沉香品质提供参考^[11, 16]。

3) 显色反应

显色反应又称微量升华反应，操作简单、结果直观。2015版《中国药典》规定，正品沉香呈现樱红色、放置后颜色加深^[3]。但是，显色反应鉴定主要依据感官对颜色进行判断，主观性强。此外，沉香的显色反应除呈樱红色或浅樱红色反应外，还有紫堇色、浅红色及淡紫色等多样性显色，伪品沉香也有樱红色、淡紫色的颜色呈现^[11, 16]。

4) 光谱法

化学成分种类和含量决定了光谱的形状和吸收峰，为鉴别沉香提供了依据。紫外光谱(UV)和红外光谱(IR)的鉴定结果，需要沉香的性状、显微、薄层色谱结果等辅助判断，具有较大的局限性。

近红外光谱(NIR)以其简单、快速、无损等特点，近些年在树种鉴定领域得到了较多应用。然而，近红外光谱吸收强度较低、谱带重叠严重，数据的处理和解析较难。也有国内外学者尝试用近红外光谱与人工神经网络等化学计量学方法联用建模，作为改进近红外光谱鉴别法，然而，模型的建立需要大量有代表性的样品，且不同仪器的模型通用性差，作为沉香的鉴定技术推广，尚有一定的限制。

5) 色谱法

色谱法具有分离、鉴别、量化的三重功能，通过建立色谱指纹图谱，从各成分色谱峰(斑点)顺序、比例、相互制约关系分析，使多成分、多层次的综合整体特征更接近于真实的质量。利用沉香的色谱指纹图谱，挖掘沉香的质量信息，是今后研究和发展的方向。

薄层鉴定法通过与对照品色谱斑点对比，可直接判别真伪，简单、快速、直观。目前，已建立了倍半萜成分、色酮成分的薄层色谱检测方法，为薄层色谱体系的专属性鉴定提供了依据^[17]。但由于沉香各组分的含量受结香时间、树龄、产地等多因素的影响，薄层色谱鉴定体系中均存在斑点不清晰的现象，鉴别的主观因素更多，影响到鉴别的准确性。

HPLC是一种高效、快速、高灵敏度的质量评价方法。早期，国内外研究多集中在建立沉香色酮类成分的HPLC指纹图谱，为沉香真伪识别提供了科学依据。但HPLC指纹图谱特征峰的定性主要依靠标准品，限制了沉香真伪研究的发展^[13-14]。近年来，国内外学者从液相仪器和质谱联用着手，通过解析质谱数据定性色谱峰的成分，取得了较大突破^[10, 15]。

气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)以灵敏度高、检测速度快的特点，被国内外学者广泛用于沉香挥发油化学成分的定性和定量分析。目前，已有文献报道了沉香的GC-MS指纹图谱，并利用GC-MS鉴定出松香油浸泡白木香伪品、非沉香植物添加沉香提取物的伪品沉香和劣质沉香添加邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯冒充高等沉香等多种造假沉香，并以主成分分析(PCA)将不同等级的沉香、伪沉香成功判别，建立了沉香的识别模型^[18-19]。

但补充色酮类等天然高分子物质质谱库、构建完整的沉香化学指纹图谱数据库，是沉香GC-MS分析亟需解决的问题。

2.2 沉香的质量分级

2.2.1 分泌物含量

沉香中的分泌物决定了沉香的独特香味和药效。通常沉香分泌物含量越高，其品级越好。目前，沉香分泌物含量检测方法包括：密度、油格、乙醇提取物含量及特征化学成分含量。

1) 密度

沉香因沉于水的特质而得名，早期，市场中依据《本草纲目》的描述，以沉香“沉于水、半浮半沉、浮于水面”的沉水程度来衡量沉香密度，并以此将沉香分为三级，此种评级方式市场中称为“水试”。目前，密度是市场中沉香评级常用的方法之一。

近年来，为了沉香密度的可视性和操作的规范性，市场中逐渐利用密度检测替代“水试”。如福建

省地方标准中,根据密度将野生沉香分为特级、A级(≥ 1.00)、B级(0.55~1.00)、C级(0.43~0.55)四个等级^[20]。然而,研究表明,有些品质较好的沉香也有不沉水的现象,因而福建地方标准的特级沉香,仅根据外观和香味评定,对密度无要求^[20]。

同时,据报道,*A.malaccensis*、*A.crassna*、*A.sinensis*、*A.filaria* 四类主要结香树种的木材密度有较大的差异^[21],也会影响到沉香的密度。因此,沉香密度评级方法具有一定的局限性。

2) 油格

市场也有根据沉香表面分泌物占整块样品的比率(俗称油格),将国产沉香划分为80%、60%、40%、25%四个等级^[21]。随着沉香等级的降低,沉香颜色由黑色到浅褐色逐渐变化,且白木木材组织的比例也随之增多。基于这一规律,以沉香外观颜色为基础的图片处理技术分级系统,逐渐建立^[22]。

然而,油格评级方法对操作人员的依赖性强,重复性差,不利于沉香评级方法的推广。另外,图片处理技术虽不损坏样品,适宜高端沉香的品质评价,但油格评级和图片处理技术均不涉及沉香真伪判别,对于浸油的造假沉香很容易造成误判。同时,这两种评级方式均局限于沉香体表,忽视了内里的分泌物,表面白木的残留程度也会导致结果的偏颇。

3) 乙醇提取物含量

乙醇提取物含量是沉香分泌物多少的衡量指标。2015版《中国药典》规定,以95%乙醇做溶剂,提取物的含量不应低于10%。

根据商品经营的情况,进口沉香依据乙醇提取物含量分为三个等级:一级沉香25%~30%,二级沉香20%~25%,三级沉香15%~20%。但是,乙醇提取物含量和沉香等级的相关性较弱,依此进行分级仍需进一步验证^[11,16]。

4) 特征化学成分

在沉香挥发油研究方面,GC-MS技术与统计方法结合,发现了 γ -桉叶油醇、香橙烯等多种倍半萜化合物与沉香等级有着重要的相关性。在沉香色酮类成分研究方面,2015版《中国药典》将沉香四醇含量列入药典检测项,用于控制沉香质量^[3]。

此外,海南省地方性标准将乙醇提取物含量和2-(2-苯乙基)色酮和2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮两

种成分的总含量结合,将沉香分为特级、一级、二级、三级、四级等五个级别^[23]。通过特征化学成分评价沉香的等级,日益成为沉香品质研究的重点。

2.2.2 沉香香气

沉香的香气是由众多差异较大的香味混合而成,并非越浓越好。常温下,单一的甜香气、花草香气和果香气较为常见,加以药香、凉气和苦香综合后,沉香的香味层次和变化更生动。因此,国际市场将苦药香、药香和凉意列为优质香气的表现。在隔火烘焙时,沉香发香的时间越长,香气的“前味”、“中味”、“尾味”变化越丰富,沉香品质越好。

但是,传统的香味评级方式主要依据专业人员嗅闻,容易产生嗅觉疲劳。随着智能感官仿生学的发展,人工嗅觉分析系统(电子鼻)受到研究者的喜爱^[24]。然而传感器阵列的工作原理与人类的嗅觉系统仍存在一定差异,其所敏感的化合物类型也有所不同,电子鼻技术仍需进一步研究。

由于生长的气候和环境不同,不同地区的沉香香气往往具有较大差异。同时,由于收藏爱好者对香气的喜好不同,结合不同产区的沉香产量差异,所以又有根据产区的评级方法。

莞香系是以海南、广东等为主要产香区,惠安系以越南、老挝、缅甸等为主要产香区,这两系沉香均以甜和凉味为主,更为消费者所接受。但国内沉香甜味更清,而越南沉香甜味浊。由于两个产区的沉香香味相似,所以又有将两个产区合并成惠安系的分法。

星洲系以印度尼西亚、马来西亚、菲律宾等为主要产香区,香气浓烈、浑厚。市场上通常认为莞香系、惠安系的沉香品质较高。研究证实,不同产地的沉香GC-MS指纹图谱具有较大的差异,通过主成分分析,可成功判别不同产区的野生沉香^[25],然而,每个产区的沉香都有优劣,不能一概而论。

2.2.3 结香方式

沉香的形成具有特殊性,在受到火烧、雷劈、虫蛀、刀砍等伤害后产生分泌物,沉积于木质中形成沉香。目前,市场上的沉香为野生沉香和人工沉香两类。野生沉香采自野外天然树木,未经人工干预且经历较长时间形成;人工沉香则是按照野生沉香结香机理,人为地促进沉香树加速结香。

根据促香诱导机理的不同,人工促香主要分为物理法、化学法和生物法^[9]。由于人工沉香结香时间较短,市场上普遍认为野生沉香品质优于人工沉香。

研究表明,结香方式、结香时间对沉香中倍半萜类和色酮类化合物的种类和含量具有较大影响。其中,倍半萜类化合物含量,随着结香时间的延长逐渐增加;而色酮类化合物含量则呈现先上升后下降的趋势^[26]。三类人工促香方法中,物理法人工沉香所含的倍半萜类和色酮类化合物的种类和含量比,与野生沉香品质较为接近^[9]。

3 建议

沉香作为一种珍贵的林产品,其市场发展日趋昌盛,依据经验鉴定沉香主观性强、重复性差,不易推广。沉香化学成分和沉香品质密切相关,基于沉香的特征化学成分,建立沉香的真伪、品级评价标准,对沉香行业健康发展具有重要意义。针对目前沉香品质评价存在的问题,提出以下建议:

1) 结合沉香特征化学成分,挑选科学有效的鉴别技术,加强其真伪鉴定技术的科学性和可操作性。

2) 针对沉香等级评价方法混乱、沉香产品缺乏相应的品质评价标准的现象,建议在沉香真伪鉴定标准的基础上,结合沉香的应用领域,建立相应的沉香分级方法和沉香产品的认证体系,完善沉香品质评价标准体系。

3) 沉香价值高,野生林偷伐严重,需拓展新的识别技术,实现野生沉香与人工沉香、原产地及树种的鉴别,为沉香野生林的保护,提供科学依据。

4) 目前的沉香市场较为混乱,政府有关部门应和协会合作,加强行业规范。此外,需提高沉香科技知识普及宣传,制定沉香消费指南,引领沉香行业健康发展。

参考文献:

[1] 董梦好,焦立超,姜笑梅,等. 沉香的资源分布、识别与贸易现状[J]. 木材工业, 2016, 30(4): 20-24.
[2] 中华人民共和国濒危物种进出口管理办公室. 濒危野生动植物种国际贸易公约附录 II. [R/OL]. (2008-10-18) [2018-03-14]. <http://www.forestry.gov.cn/main/4818/content-797732.html>.
[3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 2015 年版[M]. 中国医药科技出版社, 2015: 185-186.
[4] 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): 73-87.
[5] Hashim H Y, 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.
[6] 郭晓玲,田佳佳,高晓霞,等. 不同产区沉香药材挥发油成分 GC-MS 分析[J]. 中药材, 2009, 32(09): 1354-1358.
[7] Jayachandran K, Sekar I, Parthiban K T, et al. Analysis of different grades of Agarwood (*Aquilaria malaccensis* Lamk.) oil through GC-MS[J]. Indian Journal of Natural Products & Resources, 2015, 5(1): 44-47.
[8] Pasaribu G T, Waluyo T K, Pari G. Analysis of chemical compounds distinguisher for agarwood qualities[J]. Indonesian Journal of Forestry Research, 2016, 2(1): 1-7.
[9] 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.
[10] Yang J, Dong W, Kong F, 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(7): 911.
[11] 陈媛,邹献武,李改云,等. 野生沉香的鉴别方法[J]. 林业科学, 2017, 53(9): 91-96.
[12] LY/T 2904-2017, 沉香[S].
[13] 杨锦玲,梅文莉,余海谦,等. 国产沉香 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中草药, 2014, 45(23): 3456-3461.
[14] 张倩,霍会霞,顾宇凡,等. 沉香药材 HPLC-DAD 特征图谱研究[J]. 中国药理学杂志, 2015, 50(3): 213-216.
[15] Li J, Chen D, Jiang Y, et al. Identification and quantification of 5,6,7,8 - tetrahydro - 2 - (2 - phenylethyl)chromones in Chinese eaglewood by HPLC with diode array detection and MS[J]. Journal of Separation Science, 2013, 36(23): 3733.
[16] 陈媛,邹献武,黄洛华,等. 10 批次伪品沉香鉴别方法的相关性[J]. 林业科学, 2017, 53(4): 113-120.
[17] 杨锦玲,梅文莉,李薇,等. 国产沉香 TLC 的指纹图谱分析[J]. 热带生物学报, 2015, 6(2): 189-196.
[18] 杨锦玲,梅文莉,董文化,等. 沉香 GC-MS 指纹图谱分析[J]. 中成药, 2016, 38(8): 1765-1770.
[19] Hung C H, Lee C Y, Yang C L, et al. Classification and differentiation of agarwood by using non-targeted HS-SPME-GC/MS and multivariate analysis[J]. Analytical Methods, 2014, 6(18): 7449-7456.
[20] T/FJEA 001-2017, 天然沉香分级规范[S].
[21] Liu Y, Wei J, Gao Z, et al. A review of quality assessment and grading for agarwood[J]. Chinese Herbal Medicines, 2017, 9(1): 22-30.
[22] Abdullah A, Kamariah N, Ismail N, et al. Agarwood grade determination system using image processing technique[C]. Proceedings of the International Conference on Electrical Engineering and Informatics. 2007, 427-429.
[23] DB46/T 422-2017, 沉香质量等级[S].
[24] Hidayat W, Shakaff A Y, Ahmad M N, et al. Classification of agarwood oil using an electronic nose[J]. Sensors, 2010, 10(5): 4675.
[25] 黄欣佩,樊云飞,陈晓东,等. 天然沉香香气成分的 SHS-GC-MS 指纹图谱研究[J]. 广东药学院学报, 2015, 31(6): 737-744.
[26] 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(11): 1017-1020.

(责任编辑 劳万里、姜征)