

综 述

沉香的资源分布、识别与贸易现状

董梦妤¹, 焦立超¹, 姜笑梅¹, 张淑娟², 李改云¹, 殷亚方¹

(1. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091; 2. 北京天怡利华沉香技术研究院, 北京 101405)

摘要: 通过对沉香树种的资源分布、木材特征、识别技术及市场现状进行分析, 提出现阶段应在构建具有明确身份信息的沉香标准样品库的基础上, 完善沉香化学指纹图谱数据库, 建立标准化的沉香鉴定技术体系, 以实现沉香的资源保护及可持续发展。

关键词: 沉香; 化学分析; 质量分级; 木材解剖

中图分类号: S781; TQ65 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2016) 04-0020-05

Resources, Identification and Utilization of Agarwood

DONG Meng-yu¹, JIAO Li-chao¹, JIANG Xiao-mei¹, ZHANG Shu-juan², LI Gai-yun¹, YIN Ya-fang¹

(1. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

2. Beijing Tian-yi-li-hua Institute of Agarwood, Beijing 101405, China)

Abstract: Agarwood, a compound substance of xylem tissue and its inclusions, is generally formed in the *Aquilari* of Thymelaeaceae during the tree's natural growing process. In this paper, the authors reviewed the status of Thymelaeaceae resources, wood features, identification and markets for agarwood (*Aquilaria*). The authors proposed that a standard agarwood sample library, with clear identifying information and database including agarwood chemical fingerprint, be built. Finally, a standardized system of agarwood identification technology should be established in order to protect the resource and promote sustainable agarwood development.

Key words: Agarwood; chemical analysis; quality classification; wood anatomy

沉香 (*Aquilaria Resin*, Aloeswood, Agarwood 或 Eaglewood), 是指白木香属树木在自然生长过程中, 形成的由木质部组织及其分泌物共同组成的混物质, 是我国、日本、印度以及中东国家的传统名贵药材, 也一直被作为高档香料使用。近年来, 其较高的社会和经济价值, 吸引了化学、生物学、病理学、材料科学等多学科研究人员的关注, 且部

分研究成果已在中医药学等相关领域得到应用。

由于学科背景的差异, 及出于制定符合行业与市场发展要求的标准体系的考虑, 还需要对识别技术不断完善。因此, 笔者在介绍沉香资源分布、市场贸易现状的基础上, 重点分析沉香识别技术的主要发展状况, 以期沉香行业标准的建立, 提供一定的借鉴依据。

1 沉香的资源分布

1.1 全球沉香的资源分布

虽然学术界一直对能够产生沉香的植物物种范围存有争议, 但一般认为沉香主要产自于瑞香科

收稿日期: 2015-10-10; 修改日期: 2016-06-25

基金项目: 国家林业行业标准《沉香》制订项目 (2014-LY-071)。

作者简介: 董梦妤 (1989—), 女, 中国林科院木材工业研究所博士研究生。

责任作者: 殷亚方, 男, 中国林科院木材工业研究所研究员, 博士生导师。

(Thymelaeaceae)，其中白木香属(*Aquilaria*)树种是被国内外广泛认同的最主要结香植物。

有数据统计，目前全球沉香树种的野生资源主要分布在亚洲。其中，东南亚地区沉香树种的多样性最丰富，共有15种；南亚地区有3种沉香树种；东亚地区的沉香树种主要有广泛分布在我国南部的白木香(*A. sinensis*)以及少量分布的云南沉香(*A. yunnanensis*)^[1]。

在出产沉香的各个国家中，菲律宾的沉香树种种类最多，印度尼西亚则是沉香树种资源分布面积最大的国家，另有马来西亚、泰国、越南、缅甸等。但是，由于人为掠夺式的过度砍伐、自然繁殖率低、生存环境恶化等原因，沉香树种的野生资源及其分布急剧减少。因此，2005年1月12日起，瑞香科白木香属的全部物种均列入《濒危野生动植物种国际贸易公约》(CITES)附录II管制^[2]。

为满足国际沉香市场日益增长的贸易需求，人工种植沉香树在马来西亚、印度尼西亚、我国、印度、孟加拉国、越南、缅甸、不丹、巴布亚新几内亚等多国展开，栽培和人工结香技术日趋成熟。

1.2 我国沉香资源的分布

白木香，又称土沉香，是我国中药沉香的唯一植物资源。其野生沉香主要分布在广东、海南、广西和云南的部分地区；云南沉香主要产于勐腊(悠乐山)和双江，是我国境内发现的白木香属的新种。由于近年来过度滥伐，我国沉香树种的野生资源现呈零星状分布，残存于沿海、近海丘陵低山以及少量的自然保护区中。

自2007年开始，地处热带和亚热带的广东、广西、海南、云南、福建五省，因气候条件比较适宜，均已开展人工种植活动。到2011年，全国沉香树种资源的总种植面积已达约5 273 hm²，其中白木香约5 233 hm²，占99.24%；柯拉斯那沉香(*A. crassna*)约40 hm²，占0.76%，是目前引种较为成功的国外沉香树种；另外，还包括极少量的近全缘沉香(*A. subintegra*)^[3]。

广东省作为我国沉香树种人工种植历史最悠久的地区，早在1978年就开始引种柯拉斯那沉香，并于2006年后开始广泛种植白木香，集中分布在东莞、电白、高要、化州等地。云南省人工沉香则以白木

香为主，主要分布在西双版纳州和普洱市。海南省人工沉香种植面积，据2012年的不完全统计，也已超过2 000 hm²，主要分布在定安、儋州、澄迈、屯昌等地^[3]。广西省和福建省虽然起步较晚，但目前也在积极推广人工种植技术。

人工沉香的发展，在一定程度上缓解了市场需求压力，但人工沉香化学成分的变化及对药用、经济价值的影响，还需开展深入研究，人工种植沉香对野生沉香的可替代程度，亦还需进一步分析。

2 沉香的识别技术

2.1 沉香的木材识别

2.1.1 宏观识别

通过对木材特征的识别，判别样品是否属于白木香属木材，是当前鉴定的主要手段之一。

宏观特征，白木香属木材呈黄白色，久露空气后材色转深，心边材无明显区别，有光泽。其结香部位呈黑线或黑斑状；结香多时，整块木材呈黑色或黑褐色。

白木香属木材的重要鉴别特征^[4]：生长轮不明显，微具甜香气味，散孔材，管孔数少，略小至中，放大镜下明显，大小略一致，分布颇均匀，散生。侵填体未见，轴向薄壁组织通常不见。木射线数目中等，极细至略细，放大镜下可见，径切面有射线斑纹。无波痕及胞间道。目测观察可见内含韧皮部甚多，为多孔式(又名岛屿式)，均匀分布于基本组织内。

与白木香属木材构造相似的木材，如野牡丹科(Melastomataceae)的谷木属(*Memecylon* spp.)和马钱科(Loganiaceae)的马钱子属(*Strychnos* spp.)木材，虽然也具有内含韧皮部，但可以通过微观构造特征进行区分。

2.1.2 微观识别

白木香属木材的微观特征识别，是根据横、径、弦三个面切片的特征综合判断。明显可见其内含韧皮部甚多，四周围以薄壁组织，多为两侧呈现突起的不规则椭圆形或长椭圆形，系多孔式，均匀分布，单位面积内的分布数量有所差异，是鉴别的重要特征之一。此外，导管为径列复管孔及管孔团；散生；单穿孔，管间纹孔式互列，导管-射线间纹孔式似管

间纹孔式。轴向薄壁组织甚少;环管状;木纤维胞壁薄,具缘纹孔数多,明显。木射线非叠生;单列射线(少数多列射线,宽2细胞),射线组织主为异形单列,少数III型^[4]。

对结香白木香属木材三个切面的综合观察,发现导管与射线细胞中易观察到内含物,且不同样品中内含物含量存在一定差异,这可能与产地、树龄及采集部位等因素有关。然而,依靠传统木材解剖技术一般只能识别木材到“属”,无法实现木材“种”和“产地”的识别。

目前,DNA条形码技术及稳定同位素技术得到了重点关注和较快发展。国内外学者已有实验表明,沉香树种的新鲜材及其高温干燥样品可以通过DNA条形码准确识别^[5]。但由于GenBank等基因数据库及稳定同位素相关数据库并不完备,木材DNA提取技术还处于摸索阶段,还需进一步完善数据库,及突破木材DNA高效提取的技术瓶颈。

2.2 沉香的化学成分识别

木材构造特征识别,可以初步满足树种鉴定的需要。但为进一步判断沉香及其衍生产品的真伪,国内学者早期在沉香性状、理化、薄层色谱(TLC)等方面集中开展研究。

2015年12月1日前,我国药检部门鉴定沉香,主要参照2010年版《药典》执行,标准要求样品在符合白木香属木材构造特征的基础上,只需分析乙醇抽出物含量、显色反应、TLC即可,其中醇溶性浸出物含量按热浸法测定,不得 $<10.0\%$ ^[6]。上述方法操作简单、分析成本低,可提供直观形象的彩色图谱,适用于日常分析检验,但是存在灵敏度低、微量成分检出困难,无法断定造假用物质的具体名称等问题。

国产沉香化学成分的研究开始于20世纪80年代,目前已报道,沉香中挥发与半挥发性成分,主要有骨架类型倍半萜成分70多个、2-(2-苯乙基)色酮类成分90多个,此外,还有简单挥发性芳香族成分30多个。通过对沉香抽提物及精油进行检验,已发现其中含有沉香呋喃型倍半萜、杜松烷型倍半萜、桉烷型倍半萜、孤木烷型倍半萜、愈创木烷型倍半萜、2-(2-苯乙基)色酮、四氢-2-(2-苯乙基)色酮,以及其他挥发性芳香族化合物等^[7]。

对沉香木材中分离出的132个化学成分的统计发现,2-(2-苯乙基)色酮衍生物可达52%,且在健康的沉香木材组织中,并未发现倍半萜类成分,沉香是少数能产生2-(2-苯乙基)色酮的植物之一。因此,倍半萜及色酮类成分,是当前沉香化学成分的研究重点。

采集沉香的化学指纹图谱,并借助相似度评价系统软件,以标记特征峰的方式进行判断,已成为鉴别沉香真伪的有效手段。

1)气相色谱-质谱联用(GC-MS)具有检测灵敏度高和速度快等优点,被用于对挥发性的倍半萜类及芳香族类化学成分的定性定量分析。如苣基丙酮等有效成分的含量测定,海南沉香挥发油的气相色谱(GC)指纹图谱共有峰等。

2)高效液相色谱(HPLC),适于分析沉香中沸点较高的色酮类等天然高分子化合物,并测定6-羟基-2-[2-(4'-甲氧基苯乙基)]色酮等沉香中活性成分的含量,可以直观、全面地反映沉香的质量^[8]。

2015年版《药典》增加了HPLC测试要求,确定供试样品的特征图谱中应呈现6个特征峰:峰1为沉香四醇($C_{17}H_{18}O_6$),含量不得 $<0.10\%$ ^[6]。

3)美国鱼类及野生动物鉴定试验室(USFWS),使用实时直接分析飞行时间质谱(DART-TOFMS),检出了17个色酮类成分,确定沉香在质荷比(m/z)为319.118或349.129时出现特征离子峰,并具有十个或以上2-(2-苯乙基)色酮成分的标准。当质荷比(m/z)为319.118或349.129时,离子峰为5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮及其他沉香特有成分^[9]。DART-TOFMS检出成分虽然仍以沉香色酮类物质为主,但操作简单,可直接对固体样品进行检测,有深入研究的意义。

总而言之,GC、GC-MS、HPLC、DART-TOFMS等典型化学识别技术,均满足沉香微量成分检出的需要,能够直观全面地反映沉香质量,但各方法检测的主要成分有所区别。因此,建立沉香识别技术标准,需要多种方法结合使用。且样品前处理及实验条件的不同,会使分析结果有所差异,需要优化试验条件,并建立统一的方法。

除了化学指纹图谱技术外,其他识别技术也得到了部分应用。根据沉香及其伪品的紫外吸收光谱

的一阶导数光谱的区别,及两种溶剂提取物的零阶、二阶导数光谱和荧光光谱特征,可对沉香进行直观鉴别。

近红外光谱(NIR)则可以根据不同类别样品的性质分别建立模型,实现沉香快速检测。

电子鼻基于聚类分析法(HCA)和主成分分析法(PCA)可区分不同种类的树脂。由于沉香树脂成分非常复杂,目前仍有许多成分无法得到鉴定,还需要进一步试验,明确其特征性化学成分,并对沉香有效化学指纹图谱进一步系统研究。同时,以化学成分分析为主的沉香识别技术的发展,需要建立具有明确身份信息的沉香标准样品库,对标样的收集提出了更高的要求。

2.3 沉香的质量分级

目前市场上主要包括人工沉香和野生沉香两大类。野生沉香指没有人为干预的沉香树木,经较长时间自然生长形成;人工沉香则多采用物理法、化学法和生物法^[10]等方式,促使沉香树木在较短时间内结香,两者通过化学成分可以加以区分。尽管野生沉香和人工沉香的沉香四醇等特征物质的HPLC指纹图谱存在重叠^[8],但差异特征峰及保留时间的不同,为鉴定区分提供了科学依据。

USFWS通过DART-TOFMS检测发现,质荷比(m/z)为127.041,165.091,192.139,205.189,565.281,583.298,653.236,667.248,669.231,688.226及713.259的离子峰,只存在于海南产野生沉香样品中,而质荷比(m/z)为333.140的离子峰只存在于人工沉香中^[11]。GC-MS研究结果亦表明,野生沉香倍半萜类成分的种类和含量均高于人工沉香,其白木香醛含量为人工沉香的2倍以上^[10]。

不同人为干预方式所获得的人工沉香,其化学成分差异也能够通过GC-MS进行检测。试验表明,三氯甲烷提取获得的野生沉香的2-(2-苯乙基)色酮类化合物含量,与倍半萜类成分含量较接近。刀砍物理法样品中,两者的比例相差不大,而化学试剂刺激法获得的沉香中,2-(2-苯乙基)色酮类化合物的相对含量为倍半萜类成分含量的12.86倍,且2-(2-苯乙基)色酮类化合物的含量,明显高于其他人工沉香^[10]。乙醚提取物分析发现,打钉法样品的沉香挥发油得率最高;凿洞法样品中,白木香醛含量远远高

于刀砍物理法样品,并产生了沉香螺旋醇^[12];综合刺激法(即甲酸刺激结合真菌感染)得到的沉香,相比仅用化学刺激得到的沉香,化学组分更接近于天然沉香^[13]。

值得一提的是,奇楠沉香作为一种优质的野生沉香,其油脂含量明显较高。日本学者从越南沉香属树种(*A. agallocha*)所产的奇楠沉香中,分离出了沉香呋喃型倍半萜、愈创木烷型倍半萜、桉烷型倍半萜、孤木烷型倍半萜、沉香螺旋醇型倍半萜和2-(2-苯乙基)色酮。

在此基础上,国内学者发现,奇楠沉香的乙醚提取物中,富含2-(2-苯乙基)色酮类化合物,其中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高达37.30~84.71%^[14],而目前国内外已有报道,人工沉香和普通野生沉香中,两者相对含量之和仅为0.16~13.30%^[12],因此,未来通过更多的研究验证,可以考虑将其作为区分奇楠沉香与普通野生沉香及人工沉香的重要指标。

此外,通过热重法(TG)和微分热重法(DTG)研究发现,沉香的醇溶性浸出物越少,在536℃时失重率就越高;不含或含少量树脂的沉香,其DTG曲线为单峰,树脂含量越少,其峰越陡,随着树脂含量的增加,形成肩峰至双峰,且后峰顶温度向高温偏移^[15]。

总之,对沉香质量分级的尝试可采用多种技术手段,但以沉香化学成分分析为基础的质量分级,明显受到结香方式、结香时间、生物腐朽、产地等多种因素的影响。因此,具有明确身份信息的国内外沉香样品的收集和分析方法的正确选择,成为首要问题。此外,沉香质量分级还应建立在充分考虑市场因素的基础上,初步得到的结果还需大量实验验证。

3 沉香贸易

沉香作为天然香料,其交易形式多种多样,广泛用于香料、医药、工艺品雕刻等领域。据记载,世界上第一本关于沉香交易的说明来自于公元1200年的我国海关官方,文中记录了我国主要在婆罗洲、印尼的苏门答腊岛、马来半岛和柬埔寨的沉香交易活动。

此外,沉香在我国传统中医学中也有几千年的应用历史,并有“香道”等独特的艺术形式。

在国际贸易中,沉香每年的交易量可达上百 t,交易规模超过数百万美元。其两个主要终端市场分别是东北亚(包括我国台湾、日本和韩国)和西亚(中东地区),新加坡则是沉香进出口贸易的重要交易枢纽。有数据显示,中东地区仅沉香小木片的进口量在 2004—2007 年之间就增长了 300%,而台湾在 1995—1997 年进口量也已达 402 t。

我国内陆地区的沉香进口量也在逐年增加。从 2011 年的 12.53 t,至 2013 年已增加达 81.42 t,涉及马来沉香(*A. malaccensis*)、柯拉斯那沉香、丝沉香(*A. filaria*)三个物种^[16],主要通过新加坡中转进口到我国,并几乎全部销往莆田。福建莆田仅 2007—2011 年上半年,利用沉香就已达 2.75 t 左右,交易金额 2675 万元^[1]。

我国出口的沉香产品则以中成药和木材为主,包括白木香和马来沉香两个物种,主要出口日本、马来西亚、泰国和美国等地。随着我国国内需求量的扩大和沉香资源的限制,2013 年我国仅出口马来沉香 40.22 kg^[16]。

4 建议

面对沉香市场快速发展的现状,以性状、理化、导数光谱、TLC 等为基础方法,辅以 GC-MS、HPLC、DART-TOFMS、TG 等典型化学分析手段,已能满足当前市场鉴别沉香真伪的需要,并正在逐渐完善沉香质量分级体系。

针对当前研究中存在的主要问题,提出以下几点建议:

1) 沉香鉴定的标准技术体系应满足准确、实用等要求,需选择切实有效的实验方法及参数,并合理制定检测步骤。目前,中国林科院木材工业研究所正在开展《沉香》标准的研制工作。

2) 在传统树种识别技术的基础上,可借助 DNA 和稳定同位素等技术方法,实现沉香原产地及树种鉴定的可行性。

3) 完善沉香的化学成分分析技术,确定特征性化学成分,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。

4) 加强全球相关研究领域的技术合作,共同建立具有明确身份信息的沉香标准样品库。

致谢:感谢中华人民共和国濒危物种进出口管理办公室张月、袁良琛,中国热带农业科学院戴好富、北京中医药大学李军予以指导。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国濒危物种进出口管理办公室. 世界沉香属资源综述[R]. 北京:中华人民共和国濒危物种进出口管理办公室, 2013.
- [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 I、附录 II 和附录 III [R/OL]. (2008-10-18) [2015-09-10]. <http://www.forestry.gov.cn/main/4818/content-797732.html>.
- [3] 中华人民共和国濒危物种进出口管理办公室. 沉香保护和贸易状况调查报告[R]. 北京:中华人民共和国濒危物种进出口管理办公室, 2011.
- [4] IAWA Committee. IAWA list of microscopic features for hardwood identification[M]. IAWA Bull, 1989.
- [5] Jiao L, Yin Y, Cheng Y, et al. DNA barcoding for identification of the endangered species *Aquilaria sinensis*: comparison of data from heated or aged wood samples[J]. *Holzforchung*, 2014, 68(4): 487-494.
- [6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 2015 年版 [M]. 我国医药科技出版社, 2015: 185-186.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Lancaster C, Espinoza E. Evaluating agarwood products for 2-(2-phenylethyl) chromones using direct analysis in real time time of flight mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2012, 26(23): 2649-2656.
- [10] 陈晓颖,高英,李卫民,等. 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]. *我国药房*, 2012, 23(11): 1017-1020.
- [11] Espinoza E O, Lancaster C A, Kreitals N M, et al. Distinguishing wild from cultivated agarwood (*Aquilaria* spp.) using direct analysis in real time and time of - flight mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2014, 28(3): 281-289.
- [12] 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.
- [13] Gao X, Xie M, Liu S, et al. Chromatographic fingerprint analysis of metabolites in natural and artificial agarwood using gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometric methods[J]. *Journal of Chromatography B*, 2014, 967: 264-273.
- [14] 杨德兰,梅文莉,杨锦玲,等. GC-MS 分析 4 种奇楠沉香中致香的倍半萜和 2-(2-苯乙基)色酮类成分[J]. *热带作物学报*, 2014, 35(6): 1235-1243.
- [15] 杨小平,郭成坤,屈菊兰. 沉香质量的微分热重法研究[J]. *我国现代应用药学*, 2000, 17(5): 370-371.
- [16] 中华人民共和国濒危物种进出口管理办公室. 2010-2013 年中国大陆进出口年度报告[R]. 北京:中华人民共和国濒危物种进出口管理办公室, 2014.

(责任编辑 姜征、劳万里)