

不同溶剂及提取方式对沉香精油成分的影响

戴伟杰¹, 李一峰¹, 陈志韶¹, 郑仲沐¹, 阚启鑫², 曹 庸^{2*}

1. 广东惠尔泰生物科技有限公司, 广东 广州 510700

2. 华南农业大学食品学院 广东省功能食品活性物重点实验室 广东省天然活性物工程技术研究中心, 广东 广州 510642

摘 要: 目的 采用气相色谱-质谱联用法 (GC-MS) 分析沉香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 精油成分, 比较不同溶剂和不同提取方式对沉香精油成分的影响。方法 精密称取 3 份沉香粉 30 g, 分别加入 150 mL 三级水、无水乙醇和石油醚, 在 50 °C 下磁力搅拌 1.5 h, 滤过, 滤渣重复以上步骤 1 次, 合并滤液, 浓缩得精油; 沉香粉分别经超临界提取、连续相变提取、水蒸气提取制备精油; 称量精油质量, 计算得率。通过气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 对挥发性化合物进行鉴定及检测相对含量; 通过 GC-MS 对不同提取方式所得精油中脂肪酸组成进行检测。结果 水、乙醇和石油醚提取精油共检测出 191 种物质, 不同溶剂所得提取物组成差异较大; 乙醇提取精油得率最高, 为 10.70%。超临界、连续相变和水蒸气提取精油共检测出 180 种物质, 连续相变提取所得精油香气成分最多, 为 90 种, 且精油得率最高, 为 1.42%; 3 种提取方法所得精油共检测到 8 种脂肪酸, 连续相变所得精油脂肪酸种类最多, 为 8 种。结论 不同溶剂和不同方式提取所得成分差异较大, 但连续相变提取精油得率高、提取成分多, 有利于还原沉香的本身风味, 是一种新型有效的提取方式。

关键词: 沉香精油; 提取方法; 气相色谱-质谱联用法 (GC-MS); 连续相变萃取; 脂肪酸

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376 (2022) 08-1597-11

DOI: 10.7501/j.issn.1674-6376.2022.08.018

Effects of different solvent and extraction methods on components of agarwood essential oil

DAI Weijie¹, LI Yifeng¹, CHEN Zhishao¹, ZHENG Zhongmu¹, KAN Qixin², CAO Yong²

1. Guangdong Huiertai Biotechnology Co., Ltd., Guangzhou 510700, China

2. School of Food Science, South China Agricultural University, Guangdong Key Laboratory of Functional Food Actives, Guangdong Engineering Technology Research Center for Natural Actives, Guangzhou 510642, China

Abstract: Objective The effect of different extraction methods and solvent used on the composition of agarwood essential oils (EOs) was studied using the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Methods** Three parts of agarwood powder (30 g) were accurately weighed, and 150 mL of three-stage water, absolute ethanol and petroleum ether were added, respectively. The powder was stirred by magnetic force at 50 °C for 1.5 h, filtered, and the filter residue was repeated for one time. The essential oil was prepared from aloes powder by supercritical extraction, continuous phase change extraction and steam extraction. Weigh the essential oil and calculate the yield. The relative contents of volatile compounds were determined by GC-MS. The composition of fatty acids in essential oils obtained by different extraction methods was detected by GC-MS. **Results** A total of 191 compounds were detected in the EOs extracted with water, ethanol and petroleum ether, respectively, indicating the compositions of the EOs extracts highly depended on the extracted solvents. The highest yield of EOs (10.70%) extracted by ethanol was obtained. For the different extraction methods, totally 180 substances were detected in EOs extracted using the supercritical, continuous phase transition and water vapor extraction method. Wherein, the EOs extracted using continuous phase transition method had the most abundant aroma composition (90) and highest yield (1.42%). Totally eight fatty acids were detected in EOs extracted by three extraction methods, where the EOs extracted by continuous phase transition have the highest amounts of fatty acids (eight kinds). **Conclusion** Different solvents and extraction methods strongly affected the composition of agarwood EOs. The continuous phase transition method with

收稿日期: 2022-02-25

基金项目: 中国博士后面上项目(2020M672651); 广东省功能食品活性物重点实验室资助项目(2018B030322010)

第一作者: 戴伟杰(1990—), 男, 研究方向为中药活性成分提取与鉴定。Tel: 15920485823 E-mail: 1779459299@qq.com

*通信作者: 曹 庸(1966—), 男, 博士, 教授, 研究方向为天然活性产物的分离纯化鉴定及活性。E-mail: 2576652397@qq.com

the advantages of high yield and abundant extraction of EOs was conducive to restore the initial flavor of agarwood, which may provide a novel technique to extract the aroma.

Key words: agarwood essential oil; extraction methods; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MC); continuous phase transition extraction; fatty acid

沉香木是一种芳香且极具价值的木材,属于百里香科的沉香属物种。沉香木以各种形式进行交易,包括树干和大树枝、质量均匀的碎片和薄片、粉末和精油^[1]。沉香木已被广泛用作治疗香水、传统医学、宗教和芳香食品成分^[2]。它的常见医学用途包括治疗关节疼痛、炎症相关疾病和腹泻,以及用作兴奋剂、镇静剂和心脏保护剂^[3]。沉香精油的成分主要是倍半萜类化合物等,这些主要化合物和一些低丰度的挥发性芳香代谢物共同构成了沉香的独特芳香。目前水蒸气蒸馏、溶剂提取和超临界流体提取已被广泛应用于沉香精油提取^[4]。耿天佑等^[5]以微波辅助萃取法提取沉香精油,发现该法得到的沉香精油提取率高、精油品质佳。田程飘等^[6]利用超临界提取沉香精油,发现其抗氧化活性和最低抑菌浓度均优于水蒸气蒸馏提取的沉香精油。

中药材提取物常规给药方式多为po和iv注射,然而,芳香疗法最近作为一种替代药物的新型给药方法引起了很多关注,特别是对于压力引起的心身疾病。精油作为芳香疗法的重要表现形式,其提取的方式对成分的影响是首要考虑的。本研究采用不同极性溶剂和不同方法对沉香进行提取,利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)^[7]分析提取物挥发性成分组成,旨在探究不同提取方式对沉香精油特点和差异的影响,为全面解析沉香提取物的成分提供参考意见,同时,也对沉香精油的工业化生产和市场推广提供参考意见。

1 材料

1.1 仪器

Agilent 7890A-5975B单四级杆气相色谱质谱联用仪,美国Agilent公司;固相微萃取器手柄,美国Supelco公司;固相微萃取纤维头(CAR/PDMS/DVB, 50/30 μm),美国Agilent公司;色谱柱DB-5(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),美国Agilent公司;DB-wax毛细管柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),美国Agilent公司;加热电磁搅拌器,美国scilogex公司。

1.2 药材及主要试剂

沉香由广州蓓而泰生物科技有限公司赠送,经华南农业大学食品学院宋明月副教授鉴定为瑞香科植物白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含有树

脂的木材。色谱级甲醇购自Fisher Scientific(Springfield, NJ, USA);石油醚、乙醇等化学品均为分析纯,购自广州化学试剂厂。

2 方法

2.1 不同溶剂提取

将经过干燥的沉香粉碎,过60目筛网,精确称取3份沉香粉30 g,置于烧杯中,分别加入150 mL三级水、无水乙醇和石油醚,在50 $^{\circ}\text{C}$ 下磁力搅拌1.5 h,滤过,滤渣重复以上步骤1次,合并滤液,浓缩至恒质量,称量提取物质量,计算得率(提取物质量/原料质量)。

2.2 不同方法提取沉香精油

(1)超临界提取:准确称取沉香粉680 g,置萃取罐中,以 CO_2 为萃取试剂,20 MPa压力下,45 $^{\circ}\text{C}$ 萃取2 h,体积流量为20 L $\cdot\text{h}^{-1}$;所得萃取液在40 $^{\circ}\text{C}$ 解析,解析压力7 MPa,称量精油质量,计算得率。

(2)连续相变提取:准确称取沉香粉680 g,置于萃取罐中,以丁烷为萃取试剂,0.55 MPa压力下,50 $^{\circ}\text{C}$ 萃取1.5 h,体积流量为20 L $\cdot\text{h}^{-1}$;所得萃取液在60 $^{\circ}\text{C}$ 解析,解析压力0.4 MPa,称量精油质量,计算得率。

(3)水蒸气提取:准确称取沉香粉30 g,置于烧瓶中,加水约120 mL,用电炉加热,使烧瓶中水沸腾,保持微沸8 h,冷凝回收油样,计算得率。

2.3 GC-MS检测挥发性成分

使用配备极性DB-wax毛细管柱并与质量选择检测器Agilent 5973C VL耦合的气相色谱仪从沉香精油中鉴定挥发性化合物。柱温箱温度调节如下:40 $^{\circ}\text{C}$ 保持2 min,以8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至80 $^{\circ}\text{C}$,以4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至100 $^{\circ}\text{C}$,以6 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升至210 $^{\circ}\text{C}$,210 $^{\circ}\text{C}$ 保持5 min。气体为高纯氮气,体积流量1 mL $\cdot\text{min}^{-1}$;分流比1:10;喷油器温度250 $^{\circ}\text{C}$;电子碰撞电离电压70 eV;离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$;质量范围33~550 m/z 。

经计算机质谱数据系统检索,面积归一化法确定各组分相对含量。根据保留时间(t_R)、保留指数(RI)和谱库NIST14鉴定出相似度大于75%以上的挥发性成分,同时采用解卷积技术对共流峰进行数据解析,以更准确地匹配挥发性物质。

2.4 GC-MS检测脂肪酸组成

2.4.1 脂肪酸甲酯化处理 取60 mg提取物至10 mL离心管中,加入4 mL辛烷,混匀。向管中加入100 μ L甲醇钠-甲醇溶液并摇动1 min。按顺序加入1 g碳酸氢钠和1 g无水碳酸钠,分别振摇1 min,过膜。

2.4.2 脂肪酸的检测 Agilent Technologies DB-wax毛细管柱(60 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 mm),以及质量选择检测器(Agilent 5973C VL)耦合的Agilent 6890A气相色谱仪;50 $^{\circ}$ C保持1 min,以22.5 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 的速率升至175 $^{\circ}$ C,以4 $^{\circ}$ C $\cdot$ min $^{-1}$ 的速率升至230 $^{\circ}$ C并保持20 min。氮气体积流量为1.5 mL $\cdot$ min $^{-1}$;分流比1:10;喷油器温度250 $^{\circ}$ C;电子碰撞电离电压70 eV;离子源温度230 $^{\circ}$ C;质量范围33~550 m/z 。

检测结果采用GC-MS分析软件进行分析,脂肪酸甲酯经计算机检索与计算机标准谱图库NIST14进行检索对比,结合各种脂肪酸标准品的保留时间来对比确认脂肪酸的组成,根据面积归一化法计算脂肪酸的相对含量。

3 结果

3.1 不同溶剂提取沉香挥发性有机物的化学组成

水、乙醇和石油醚代表着大、中等和弱极性溶剂,用不同溶剂提取,能全面解析沉香中挥发性成分的组成。如表1所示,水、乙醇和石油醚提取物共检测出191种物质,3种提取物共有成分为布尼

烯、(-)- β -榄香烯、1,1,7-三甲基-4-亚甲基十氢-1H-环丙[e]azulene和 α -石竹烯4种物质,表明不同极性溶剂提取物成分差异很大。水提取物检测出76种物质,其中包括烯烃类20种、醇类12种和烷烃类7种等,主要成分为2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基[4.4.0]癸-1-烯(10.32%)、2-环己基苯甲醚(7.10%)、(Z)- α -檀香醇(6.13%)和1-乙基苯并咪唑啉酮(4.98%)。乙醇提取物检测出77种物质,其中包括烷烃类23种、烯烃类16种和醛类7种等,主要成分为(20S)-20-羟基黄酮(15.68%)、3-苯基-2-丁酮(12.31%)、2,6-二叔丁基对甲酚(6.56%)和3 α -甲氧基-5 α -胆甾烷-6-酮(5.35%)。石油醚提取物检测出79种物质,其中烷烃类29种、烯烃类14种和醛类7种等,主要成分为2,6-二叔丁基对甲酚(29.04%)、苄基丙酮(9.88%)、 β -广藿香(5.89%)和宝丹酮十一烯酸酯(5.35%)。乙醇和石油醚提取物有28种共有物质,而水提取物与它们差异较大,与乙醇和石油醚提取物分别只有7种和6种共有物质。3种溶剂由于极性性质差异较大,所得提取物组成差异较大^[8],水更易提取到极性更大烯烃类和醇类物质,石油醚和乙醇则更易得到烷烃类、烯烃类和醛类物质。

如表2所示,提取物的得率由大到小排列为乙醇>水>石油醚,石油醚提取有利于得到香气更足的提取物,而乙醇提取有利于得到得率和风味物总质量更大的提取物。

表1 不同溶剂沉香提取物的GC-MS分析结果

Table 1 GC-MS analysis results of agarwood extracts with different solvents

编号	化合物	相对分子质量	分子式	质量分数/%		
				水	乙醇	石油醚
1	顺式-3-己烯	84.16	C ₆ H ₁₂	—	0.34	—
2	二氯甲烷	84.93	CH ₂ Cl ₂	—	1.14	0.34
3	噻唑烷	90.17	C ₃ H ₇ NS	0.08	—	—
4	右旋环氧氯丙烷	92.52	C ₃ H ₅ ClO	—	0.19	—
5	苯甲醛	106.12	C ₇ H ₆ O	—	4.75	4.02
6	1-亚甲基-2-乙基环戊烷	108.18	C ₈ H ₁₂	0.08	—	—
7	苯乙酮	120.15	C ₈ H ₁₀ O	—	0.24	0.29
8	2-羟基苯甲醛	122.12	C ₇ H ₆ O ₂	—	—	0.17
9	3-甲基苄醇	122.16	C ₈ H ₁₀ O	0.14	—	—
10	3-氨基-2,6-二甲基吡啶	122.17	C ₇ H ₁₀ N ₂	—	2.34	—
11	双环[6.1.0]非-1-烯	122.21	C ₉ H ₁₄	0.77	—	—
12	5-乙基-2-糠醛	124.14	C ₇ H ₈ O ₂	0.08	—	—
13	4,4-二甲基-2-环己基-1-酮	124.18	C ₈ H ₁₂ O	0.16	—	—
14	顺式-9-氧杂双环[6.1.0]壬烷	126.20	C ₈ H ₁₄ O	—	0.23	—
15	1-硝基-1-环己烯	127.14	C ₆ H ₉ NO ₂	0.24	—	—
16	2-乙基-1,3-二甲基苯	134.22	C ₁₀ H ₁₄	0.09	—	—
17	苯并噻唑	135.19	C ₇ H ₅ NS	—	—	0.17
18	大茴香醛	136.15	C ₈ H ₈ O ₂	—	0.61	0.40
19	山林三烯	136.23	C ₁₀ H ₁₆	0.41	—	—
20	反式-5-甲基-3-(甲基乙基)-环己烯	136.23	C ₁₀ H ₁₆	—	—	0.41
21	2,6-二甲基-3-环己烯甲醚	138.21	C ₉ H ₁₄ O	0.17	—	—
22	(E,E)-2,4-壬二烯醛	138.21	C ₉ H ₁₄ O	—	0.22	—
23	(+)-反式-蒎烷	138.25	C ₁₀ H ₁₈	—	0.19	—

续表1

编号	化合物	相对分子质量	分子式	质量分数/%		
				水	乙醇	石油醚
24	1-异丁基-1-环己烯	138.25	C ₁₀ H ₁₈	—	0.26	—
25	蒎烷	138.25	C ₁₀ H ₁₈	—	—	0.31
26	戊基环戊烷	140.27	C ₁₀ H ₂₀	0.11	—	—
27	壬醛	142.24	C ₉ H ₁₈ O	—	0.43	0.37
28	癸烷	142.28	C ₁₀ H ₂₂	—	—	0.25
29	反式苯亚甲基丙酮	146.19	C ₁₀ H ₁₀ O	—	0.17	—
30	苄基丙酮	148.20	C ₁₀ H ₁₂ O	1.20	—	9.88
31	3-苯基-2-丁酮	148.20	C ₁₀ H ₁₂ O	—	12.31	—
32	1-乙基-2,4,5-三苯	148.24	C ₁₁ H ₁₆	—	1.18	—
33	苯甲酸乙酯	150.17	C ₉ H ₁₀ O ₂	—	—	0.27
34	2-叔丁基苯酚	150.22	C ₁₀ H ₁₄ O	1.82	—	—
35	反式-2,4-癸二烯醛	152.23	C ₁₀ H ₁₆ O	—	0.85	0.22
36	2,4-癸二烯醛	152.23	C ₁₀ H ₁₆ O	—	1.27	—
37	4,8-二甲基-1,7-壬二烯	152.28	C ₁₁ H ₂₀	—	—	0.20
38	新二氢香芹酚	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	3.03	—	—
39	(+)-香茅醛	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	0.34
40	桉叶油醇	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	—	0.41	—
41	2,6-二甲基萘	156.22	C ₁₂ H ₁₂	—	—	0.15
42	癸醛	156.27	C ₁₀ H ₂₀ O	—	—	0.21
43	壬酸	158.24	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.82	—	—
44	1-乙基苯并咪唑啉酮	162.19	C ₉ H ₁₀ N ₂ O	4.98	—	—
45	1,2,4-三乙苯	162.27	C ₁₂ H ₁₈	0.29	—	0.50
46	2-氯-3-甲基丁酯乙酸	164.63	C ₇ H ₁₃ ClO ₂	—	0.29	—
47	4-乙基-1,2-二甲氧基苯	166.22	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1.22	—	—
48	4-乙基藜芦醇	166.22	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1.29	—	—
49	二氧化萘二烯	168.23	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	0.08	—	—
50	十二烷	170.33	C ₁₂ H ₂₆	—	0.19	—
51	3,6-二甲基癸烷	170.33	C ₁₂ H ₂₆	—	—	0.57
52	2-硝基间苯三酚	171.11	C ₆ H ₅ NO ₅	—	—	0.24
53	二叔丁基(甲氧基)硅烷	174.36	C ₉ H ₂₂ OSi	0.17	—	—
54	12-冠醚-4	176.21	C ₈ H ₁₆ O ₄	0.11	—	—
55	6-甲基蝶呤	177.16	C ₇ H ₇ N ₅ O	0.22	—	—
56	3-苯丙酸乙酯	178.23	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	—	1.63	2.33
57	茴香基丙酮	178.23	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	—	2.12	—
58	2-氨基-5,6-二甲基苯并噻唑	178.25	C ₉ H ₁₀ N ₂ S	0.13	—	—
59	2,3-二氮杂双环[2.2.1]庚-2-烯,1-甲基-4-(4-戊烯基)-(9CI)	178.27	C ₁₁ H ₁₈ N ₂	3.96	—	—
60	1-戊基-2-丙基-环戊烷	182.35	C ₁₃ H ₂₆	—	0.38	—
61	(Z)-8-十二碳烯-1-醇	184.32	C ₁₂ H ₂₄ O	0.17	—	—
62	十三烷	184.36	C ₁₃ H ₂₈	—	—	0.40
63	4,7-二甲基十一烷	184.36	C ₁₃ H ₂₈	—	—	0.15
64	1,1,3,3-四甲基-2-茛酮	188.00	C ₁₃ H ₁₆ O	—	—	0.30
65	1-环己基-2-甲氧基苯	190.28	C ₁₃ H ₁₈ O	—	3.86	2.03
66	2-环己基苯甲醚	190.28	C ₁₃ H ₁₈ O	7.10	—	—
67	香叶基丙酮	194.31	C ₁₃ H ₂₂ O	0.10	—	—
68	环十四烷	196.37	C ₁₄ H ₂₈	—	—	0.56
69	十四烷	198.39	C ₁₄ H ₃₀	—	0.30	—
70	β-缬草烯	202.34	C ₁₅ H ₂₂	0.93	—	—
71	姜黄素	202.34	C ₁₅ H ₂₂	0.13	—	—
72	α-姜黄烯	202.34	C ₁₅ H ₂₂	—	0.19	—
73	布尼烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.14	0.88	0.79
74	罗汉柏烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	0.27	—
75	1-甲基-2,4-二(丙-1-烯-2-基)-1-乙基环己烷	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.19	—	—
76	g-古朱烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	2.88	0.31	—
77	嗜热菌素	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	—	0.28
78	爱瑞莫林	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.15	—	—
79	(Z,E)-α-法呢烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	1.44	2.41	—
80	香橙烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.09	—	—
81	(+)-β-蒎烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.08	—	0.45
82	β-广藿香	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	2.62	5.89
83	α-法尼烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.10	—	—
84	α-古朱烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	—	1.69
85	selina-3,11-二烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	—	0.45
86	[1S-(1α,4α,7α)]-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)萘	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	1.14	3.02
87	α-广藿香	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	0.85	1.71

续表1

编号	化合物	相对分子质量	分子式	质量分数/%		
				水	乙醇	石油醚
88	(+)- α -榄香烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	1.08	—
89	1-乙烯基-1-甲基-2-(1-甲基乙烯基)-4-(1-甲基亚乙基)-环己烷	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	—	0.31
90	卡拉烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	1.19	1.80
91	石脑油	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	0.47	—
92	(-)- β -榄香烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.54	0.28	0.89
93	(Z)-石竹烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.23	0.20	—
94	蔡	204.35	C ₁₅ H ₂₄	3.91	—	—
95	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基[4.4.0]癸-1-烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	10.32	—	—
96	1,1,7-三甲基-4-亚甲基十氢-1H-环丙[e]azulene	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.33	0.84	1.24
97	1-石竹烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.09	—	0.53
98	α -石竹烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.82	0.40	0.39
99	4,8-二羟基喹啉-2-甲酸	205.17	C ₁₀ H ₇ NO ₄	0.12	—	—
100	广藿香(7Cl)	206.37	C ₁₅ H ₂₆	1.08	—	—
101	4-[2,2,6-三甲基-7-氧杂二环[4.1.0]庚-1-基]-3-丁烯-2-酮	208.30	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	—	—	0.62
102	环十五烷	210.40	C ₁₅ H ₃₀	—	0.25	—
103	十五烷	212.41	C ₁₅ H ₃₂	—	0.29	0.56
104	十四烷基氟	216.38	C ₁₄ H ₂₉ F	—	—	0.26
105	苦瓜酸	218.29	C ₁₄ H ₁₈ O ₂	0.09	—	—
106	倍半呋喃	218.33	C ₁₅ H ₂₂ O	—	1.61	—
107	异戊二烯	218.33	C ₁₅ H ₂₂ O	3.20	—	—
108	桔利酮	218.34	C ₁₅ H ₂₂ O	2.23	—	—
109	6,7-二甲氧基-2,2-二甲基-3-色烯	220.26	C ₁₃ H ₁₆ O ₃	—	—	0.41
110	2,6-二叔丁基对甲酚	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	6.56	29.04
111	丁子香烯	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.78	—	—
112	α -顺式-檀香醇	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	1.37	0.36	—
113	(-)-(E)-柳杉醇	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.66	—	—
114	2,4-双(1,1-二甲乙基)-6-甲基-苯酚	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.31	—	—
115	氧化石竹烯	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	0.55	—
116	(Z)- α -檀香醇	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	6.13	—	—
117	氧化石竹烯	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	1.01	—	—
118	长叶醛	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	4.20	—	—
119	2-甲基-4-叔辛基苯酚	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.24	—	—
120	芥末酚	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.49	—	—
121	2,5-二特丁基对苯二酚	222.32	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	1.67	—	—
122	甲基丙烯酸异冰片酯	222.32	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	—	—	0.26
123	1,2,3,4,4 α ,5,6,7-八氢- α , α ,4 α ,8-四甲基-(2R-顺式)-2-萘甲醇	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	2.38	—	—
124	(-)-蓝桉醇	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	0.64	—	—
125	喇叭茶醇	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	0.41	—	—
126	(-)-琼脂螺	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	3.32	—	—
127	(-)-海因索尔	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	1.59	—	—
128	α -桉叶醇	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	1.96	—	—
129	球菌素	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	4.48	—	—
130	异丁烯醇	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	1.70	—	—
131	柏木脑	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	—	—	0.20
132	百秋李醇	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	—	3.26	3.46
133	β -桉叶醇	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	2.56	—	—
134	异硫氰酸环十二酯	225.39	C ₁₃ H ₂₃ NS	—	0.23	—
135	(Z)-8-十二烯-1-基醋酸盐	226.36	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	—	0.34	—
136	6-丙基十三烷	226.44	C ₁₆ H ₃₄	—	—	0.83
137	十六烷	226.44	C ₁₆ H ₃₄	—	0.97	1.96
138	2-氧代-1-(4-溴正丁基)哌啶	234.13	C ₉ H ₁₆ BrNO	—	—	0.31
139	2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚	234.38	C ₁₆ H ₂₆ O	—	—	0.34
140	十七烷	240.47	C ₁₇ H ₃₆	—	1.39	1.63
141	己基癸醇	242.44	C ₁₆ H ₃₄ O	—	—	0.43
142	1-乙烯-1,1,3,3-四甲基-3-(2-丙烯基)丙二硅氧烷	243.51	C ₁₂ H ₂₇ OSi ₂	1.36	—	—
143	1,6-二溴己烷	243.97	C ₆ H ₁₂ Br ₂	—	—	0.70
144	辛基三氯化硅烷	247.67	C ₈ H ₁₇ Cl ₃ Si	—	0.54	—
145	溴代十二烷	249.23	C ₁₂ H ₂₅ Br	—	—	0.31
146	(Z)-14-甲基-8-十六碳烯-1-缩醛	252.44	C ₁₇ H ₃₂ O	—	0.37	—
147	1-十八烯	252.48	C ₁₈ H ₃₆	—	—	0.32
148	十八烷	254.49	C ₁₈ H ₃₈	—	0.56	0.69
149	棕榈酸	256.42	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2.75	—	—
150	18-冠醚-6	264.32	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	0.09	—	—
151	2-丁基-5-己基八氢-1H-茚	264.49	C ₁₉ H ₃₆	—	—	0.24
152	十二烯基丁二酸酐	266.38	C ₁₆ H ₂₆ O ₃	—	0.34	0.27

续表1

编号	化合物	相对分子质量	分子式	质量分数/%		
				水	乙醇	石油醚
153	十九烷	268.52	C ₁₉ H ₄₀	—	0.35	0.37
154	14-溴-1-十四碳烯	275.27	C ₁₄ H ₂₇ Br	—	1.01	—
155	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	278.34	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	—	0.26	—
156	邻苯二甲酸二丁酯	278.34	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.44	—	0.72
157	亚油酸	280.45	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	—	0.18	—
158	八氢辛烯	280.53	C ₂₀ H ₄₀	—	0.19	—
159	油酸酰胺	281.48	C ₁₈ H ₃₅ NO	—	0.47	—
160	邻苯二甲酸二甲氧基乙酯	282.29	C ₁₄ H ₁₈ O ₆	0.08	—	—
161	植烷	282.55	C ₂₀ H ₄₂	—	0.53	0.46
162	二十烷	282.55	C ₂₀ H ₄₂	—	0.24	0.32
163	棕榈酸乙酯	284.48	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	—	1.42	—
164	鲸蜡醇聚醚-1	286.49	C ₁₈ H ₃₈ O ₂	—	0.37	—
165	氯代十八烷	288.94	C ₁₈ H ₃₇ Cl	—	0.27	—
166	二十一烷	296.57	C ₂₁ H ₄₄	—	—	0.41
167	2,6,10,15-四甲基-十七烷	296.57	C ₂₁ H ₄₄	—	0.37	—
168	羟基硬脂酸	300.48	C ₁₈ H ₃₆ O ₃	—	—	0.44
169	1-二十二烯	308.58	C ₂₂ H ₄₄	—	0.35	—
170	二十二烷	310.60	C ₂₂ H ₄₆	—	0.37	0.51
171	顺式-9-二十三烯	322.61	C ₂₃ H ₄₆	—	—	0.17
172	二十三烷	324.63	C ₂₃ H ₄₈	—	0.35	0.57
173	1,2-二溴十二烷	328.13	C ₁₂ H ₂₄ Br ₂	—	—	0.28
174	环丙烷羧酸,2,2-二甲基-3-(2-甲基-1-丙基)-,2-甲基-4-氧代-3-(2-戊烯基)-2-环戊烯-1-酯	330.46	C ₂₁ H ₃₀ O ₃	1.14	—	—
175	二十六烷	366.71	C ₂₆ H ₅₄	—	—	0.43
176	秋水仙酰胺	371.43	C ₂₁ H ₂₅ NO ₅	—	1.68	—
177	4,5-环氧-, (4 α ,5 α)-胆甾烷	386.65	C ₂₇ H ₄₆ O	—	0.16	—
178	十八烷基三氯硅烷	387.93	C ₁₈ H ₃₇ Cl ₃ Si	—	—	0.27
179	9-辛基-二十烷	394.76	C ₂₈ H ₅₈	—	—	0.78
180	环芳烃	400.47	C ₃₂ H ₁₆	—	—	0.35
181	(20S)-20-羟基黄酮	400.47	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₅	—	15.68	—
182	3,4-二氢-2,8-二甲基-2-(4,8,12-三甲基十三烷基)取代1-苯并吡喃-6-醇	402.65	C ₂₇ H ₄₆ O ₂	—	1.72	—
183	五味子醇甲	416.46	C ₂₃ H ₂₈ O ₇	—	1.80	—
184	3 α -甲氧基-5 α -胆甾烷-6-酮	416.68	C ₂₈ H ₄₈ O ₂	—	5.35	—
185	苦瓜酚	416.68	C ₂₈ H ₄₈ O ₂	—	—	0.22
186	宝丹酮十一烯酸酯	452.67	C ₃₀ H ₄₄ O ₃	—	—	5.35
187	乙酸三十烷基酯	480.85	C ₃₂ H ₆₄ O ₂	—	0.26	—
188	17-五碳四烯	490.93	C ₃₅ H ₇₀	—	—	0.23
189	1,2-苯二甲酸双十三烷基酯	530.82	C ₃₄ H ₅₈ O ₄	—	—	0.48
190	八(乙二醇)一(十二烷基)醚	538.75	C ₂₈ H ₅₈ O ₉	0.14	—	—
191	1,1-二十二烷氧基十六烷	595.08	C ₄₀ H ₈₂ O ₂	—	—	0.27

表2 不同溶剂沉香提取物的总峰面积与得率

Table 2 Total peak area and yield of agarwood extracts with different solvents

提取溶剂	总峰面积	得率/%
水	304 717 765	7.13
石油醚	528 982 501	0.69
乙醇	270 190 864	10.70

3.2 不同方法提取沉香精油的化学组成

如表3所示,超临界、连续相变和水蒸气提取精油共检测出180种物质,共有成分为二氯甲烷、苯甲醛、苯乙酮、2-苯基-3-丁酮、(+)-香橙烯、g-古朱烯、 α -顺式-檀香醇和亚油酸8种物质。超临界提取精油检测出72种物质,其中包括烯炔类18种、烷烃类11种和酯类9种等,主要成分为4-苄氧基苯甲酸甲酯(16.23%)、蒎烯(12.52%)、3-甲基-1-(苯基甲基)-

氮杂环丁烷(8.43%)和1,3-二苄基-5-氟尿嘧啶(8.11%)。连续相变提取精油检测出90种物质,其中包括烷烃类26种、烯炔类18种、醇类8种和醛类8种等,主要成分为2-苯基-3-丁酮(7.08%)、广藿香(7CI)(3.93%)、苄基苯基砜(3.56%)和g-古朱烯(3.53%)。水蒸气提取精油检测出69种物质,其中包括烯炔类16种、烷烃类14种、醇类6种和酮类6种等,主要成分为2-苯基-3-丁酮(10.02%)、4-苯基-2-丁酮(9.22%)、 β -松香烯(6.26%)、 α -顺式-檀香醇(5.59%)。超临界提取和连续相变提取有30种共有物质,而水蒸气蒸馏与它们差异较大,分别只有15和11种共有物质,3种提取方法所得精油均含有较多的烷烃类和烯炔类,其中连续相变所得精油烷烃种类更多。总体而言,连续相变提取所得精油香气成分更多,有利于还原沉香本身的味。

如表4所示,3种方法所得提取物的得率由大到

小排列为连续相变>超临界>水蒸气蒸馏,可以看出低;而连续相变提取的精油较其他2种方法得率出,水蒸气蒸馏有利于得到香气更浓的精油,但提取率更高。

表3 不同提取方法所得沉香提取物的GC-MS分析结果

Table 3 GC-MS analysis results of agarwood extracts obtained by different extraction methods

编号	化合物	相对分子质量	分子式	相对含量/%		
				超临界	连续相变	水蒸气
1	1-甲基环戊烯	82.14	C ₆ H ₁₀	—	0.41	—
2	二氯甲烷	84.93	CH ₂ Cl ₂	0.27	0.50	0.20
3	2,3-丁二醇	90.12	C ₄ H ₁₀ O ₂	—	0.44	—
4	环己酮	98.14	C ₆ H ₁₀ O	—	0.53	—
5	己醛	100.16	C ₆ H ₁₂ O	0.15	0.62	—
6	正己醇	102.17	C ₆ H ₁₄ O	—	0.96	—
7	苯乙烯	104.15	C ₈ H ₈	0.11	—	—
8	苯甲醛	106.12	C ₇ H ₆ O	3.63	2.54	0.67
9	乙基苯	106.17	C ₈ H ₁₀	0.15	—	—
10	苯甲醇	108.14	C ₇ H ₈ O	0.26	—	—
11	顺-1,3-二甲基环己烷	112.21	C ₈ H ₁₆	—	0.88	—
12	乙基环己烷	112.21	C ₈ H ₁₆	—	0.71	—
13	3-甲基-1-庚烯	112.21	C ₈ H ₁₆	—	0.32	—
14	庚醛	114.19	C ₇ H ₁₄ O	0.11	0.39	—
15	辛烷	114.23	C ₈ H ₁₈	—	1.05	—
16	乙二醇单丁醚	118.17	C ₆ H ₁₄ O ₂	0.25	1.60	—
17	苯乙酮	120.15	C ₈ H ₈ O	0.10	1.40	0.25
18	间羟基苯甲醛	122.12	C ₇ H ₆ O ₂	—	—	0.14
19	水杨醛	122.12	C ₇ H ₆ O ₂	—	0.35	0.15
20	1-乙基-4-甲基环己烷	126.24	C ₉ H ₁₈	—	0.34	—
21	1,1,3-三甲基环己烷	126.24	C ₉ H ₁₈	—	0.87	—
22	1,2,4-三甲基环己烷	126.24	C ₉ H ₁₈	—	0.53	—
23	萘	128.17	C ₁₀ H ₈	—	0.25	—
24	1,2-苯并富烯	128.17	C ₁₀ H ₈	—	—	0.21
25	辛醛	128.21	C ₈ H ₁₆ O	0.10	0.72	—
26	2-甲基辛烷	128.26	C ₉ H ₂₀	—	0.45	—
27	2,3-二甲基庚烷	128.26	C ₉ H ₂₀	—	0.51	—
28	3-甲基辛烷	128.26	C ₉ H ₂₀	—	0.62	—
29	壬烷	128.26	C ₉ H ₂₀	—	1.97	—
30	大茴香醛	136.15	C ₈ H ₈ O ₂	0.18	0.26	—
31	7-(1-甲基亚乙基)双环[4.1.0]庚烷	136.23	C ₁₀ H ₁₆	—	—	0.06
32	茴香烯	136.23	C ₁₀ H ₁₆	—	—	0.06
33	柠檬烯	136.23	C ₁₀ H ₁₆	0.52	0.25	—
34	(-)-柠檬烯	136.23	C ₁₀ H ₁₆	—	1.68	—
35	2,4,6-三甲基-1,3,6-庚三烯	136.23	C ₁₀ H ₁₆	—	—	0.41
36	反式-5-甲基-3-(甲基乙烯基)-环己烯	136.23	C ₁₀ H ₁₆	0.17	—	—
37	异丁基环己烷	140.27	C ₁₀ H ₂₀	—	0.47	—
38	1,2-二甲基-1-戊基环丙烷	140.27	C ₁₀ H ₂₀	—	0.80	—
39	环癸烷	140.27	C ₁₀ H ₂₀	—	0.29	—
40	1-甲基-2-丙基环己烷	140.27	C ₁₀ H ₂₀	—	0.28	—
41	1-甲基萘	142.20	C ₁₁ H ₁₀	—	—	0.44
42	2-甲基萘	142.20	C ₁₁ H ₁₀	—	—	0.15
43	壬醛	142.24	C ₉ H ₁₈ O	0.27	3.29	—
44	3-甲基壬烷	142.28	C ₁₀ H ₂₂	—	0.67	—
45	2-甲基-3-乙基庚烷	142.28	C ₁₀ H ₂₂	—	0.46	—
46	癸烷	142.28	C ₁₀ H ₂₂	—	2.02	—
47	4-苯基-2-丁酮	148.20	C ₁₀ H ₁₂ O	4.43	—	9.22
48	3-苯基-2-丁酮	148.20	C ₁₀ H ₁₂ O	—	2.00	—
49	苯基丙酮	148.20	C ₁₀ H ₁₂ O	—	0.56	4.56
50	2-苯基-3-丁酮	148.20	C ₁₀ H ₁₂ O	2.48	7.08	10.02
51	氢化肉桂酸	150.18	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.30	—	—
52	2-乙基-4,5-二甲基苯酚	150.22	C ₁₀ H ₁₄ O	—	—	0.30
53	香芹酚	150.22	C ₁₀ H ₁₄ O	—	—	1.32
54	2,3,5,6-四甲基苯酚	150.22	C ₁₀ H ₁₄ O	—	2.03	—
55	2-甲基-6-丙基-苯酚	150.22	C ₁₀ H ₁₄ O	1.22	—	—
56	8-(1-甲基亚乙基)双环[5.1.0]辛烷	150.26	C ₁₁ H ₁₈	—	—	4.94
57	2-乙烯-1,3,3-三甲基-环己烯	150.26	C ₁₁ H ₁₈	—	—	0.27
58	水茴香醛	152.23	C ₁₀ H ₁₆ O	1.27	—	—
59	1-亚甲基-5,5-二甲基-7-氧杂螺[5.2]辛烷	152.23	C ₁₀ H ₁₆ O	—	1.21	—
60	新二氢香芹酚	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	0.69	—	—

续表3

编号	化合物	相对分子质量	分子式	相对含量/%		
				超临界	连续相变	水蒸气
61	癸醛	156.27	C ₁₀ H ₂₀ O	—	0.26	—
62	4-甲基癸烷	156.31	C ₁₁ H ₂₄	—	0.28	—
63	十一烷	156.31	C ₁₁ H ₂₄	—	1.86	—
64	3-甲基-1-(苯基甲基)-氮杂环丁烷	161.24	C ₁₁ H ₁₅ N	8.43	1.85	—
65	1-叔丁基-3,5-二甲苯	162.27	C ₁₂ H ₁₈	—	—	2.68
66	6-戊基-2 <i>H</i> -吡喃-2-酮	166.22	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0.17%	—	—
67	十二烷	170.33	C ₁₂ H ₂₆	—	0.50	—
68	5-(2-噻吩基)-4-嘧啶胺	177.23	C ₈ H ₇ N ₃ S	4.97	0.55	—
69	茴香基丙酮	178.23	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	0.56	—	—
70	2-丁基辛醇	186.33	C ₁₂ H ₂₆ O	—	0.43	—
71	2-乙基-1-癸醇	186.33	C ₁₂ H ₂₆ O	—	1.20	—
72	6,7-二甲氧基喹啉	190.20	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₂	—	—	1.05
73	2-氰基-6-甲氧基苯并噻唑	190.22	C ₉ H ₆ N ₂ OS	1.31	—	—
74	4-叔丁基苯丙酮	190.28	C ₁₃ H ₁₈ O	—	—	2.49
75	2-环己基苯甲醚	190.28	C ₁₃ H ₁₈ O	—	1.68	—
76	8,8-二甲基-9-亚甲基-1,5-环十一碳烯	190.32	C ₁₄ H ₂₂	—	—	0.64
77	12-甲基-(<i>E,E</i>)-1,5,9,11-三十四烯	190.32	C ₁₄ H ₂₂	1.27	—	—
78	双(1-甲基丙基)草酸酯	202.25	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	—	0.28	—
79	姜黄素	202.34	C ₁₅ H ₂₂	—	0.68	—
80	<i>N,N</i> -二乙基苯丙烯酰胺	203.28	C ₁₃ H ₁₇ NO	0.58	—	—
81	β -松香烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	—	6.26
82	布尼烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	0.76	2.19
83	1-甲基-2,4-二(丙-1-烯-2-基)-1-乙基环己烷	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.17	1.36	—
84	γ -马来烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	0.47	1.74
85	(+)-香橙烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.45	1.21	0.61
86	(+)- β -蒎烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	0.25	1.15
87	蒎烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	12.52	1.43	—
88	<i>g</i> -古朱烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.57	3.53	2.73
89	嗜热菌素	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	0.30	—
90	卡拉烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	4.27	—	4.04
91	α -蒎烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	0.30	—
92	1,1,7-三甲基-4-亚甲基十氢-1 <i>H</i> -环丙[<i>c</i>]azulene	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.10	—	0.15
93	(-)-3,7,7-三甲基-11-亚甲基螺[5.5]十一烷基-2-烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.17	—	—
94	β -榄香烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	0.75	—
95	[1 <i>S</i> -(1 <i>a</i> ,4 <i>a</i> ,7 <i>a</i>)]-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)萸	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.27	0.40	—
96	十氢-4 <i>a</i> -甲基-1-亚甲基-7-(1-甲基乙烯基)-(4 <i>aR</i> ,7 <i>R</i> ,8 <i>aS</i>)-萜	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.58	—	—
97	α -法尼烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.78	—	—
98	β -广藿香	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	0.64	—
99	α -石竹烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.18	1.86	—
100	(+)-长叶烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	2.16	1.30	—
101	<i>g</i> -蒎烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	1.13	—
102	(-)- α -蒎烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	1.26	0.62
103	4,11,11-三甲基-8-亚甲基-双环[7.2.0]十一烷基-4-烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.39	—	0.62
104	巴伦西亚橘烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.43	—	—
105	β -律草烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	—	1.69	—
106	γ -榄香烯	204.35	C ₁₅ H ₂₄	0.53	—	—
107	广藿香(7CI)	206.37	C ₁₅ H ₂₆	4.26	3.93	—
108	莱丹	206.37	C ₁₅ H ₂₆	—	—	0.14
109	3-(1-吡咯)噻吩-2-羧酸甲酯	207.25	C ₁₀ H ₉ NO ₂ S	—	—	3.32
110	三异丙基亚磷酸酯	208.24	C ₉ H ₂₁ O ₃ P	0.13	—	—
111	4 <i>a</i> -甲基-7-丙-2-基-萜烷-2-酮	208.34	C ₁₄ H ₂₄ O	—	0.82	—
112	十三烷	212.33	C ₁₃ H ₂₈ O ₂	—	—	0.11
113	十五烷	212.41	C ₁₅ H ₃₂	0.43	—	—
114	左旋噻吩	218.33	C ₁₅ H ₂₂ O	—	—	0.42
115	脱氢褐藻酮	218.33	C ₁₅ H ₂₂ O	—	—	0.25
116	早熟素	220.26	C ₁₃ H ₁₆ O ₃	—	—	1.21
117	2,6-二叔丁基对甲酚	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	0.99
118	2,4-双(1,1-二甲乙基)-5-甲基苯酚	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	0.09
119	4,6-二叔丁基邻甲酚	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	0.83
120	长叶醛	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	0.18
121	1-甲酰基-2,2,6-三甲基-3-反式-(3-甲基-丁-2-烯基)-5-环己烯	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	1.90
122	香橙烯氧化物	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	0.25
123	异香树素环氧化物	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	1.93
124	α -顺式-檀香醇	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.58	1.74	5.59
125	2,4-二叔丁基-6-甲基苯酚	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	0.77
126	1-氧化二吡啶二烯	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	2.84

续表3

编号	化合物	相对分子质量	分子式	相对含量/%		
				超临界	连续相变	水蒸气
127	2-亚甲基-6,8,8-三甲基-三环[5.2.2.0(1,6)]十一烷-3-醇	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	3.42
128	2,2,7,7-四甲基-5,6-环氧三环[2.2.1.0(1,6)]十一烷	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	—	2.51
129	2,4,6-三(1-甲基乙基)-苯酚	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.18	—	—
130	2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-甲基-苯酚	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.30	—	—
131	氧化石竹烯	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.10	—	—
132	(Z)- α -檀香醇	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	—	1.55	3.63
133	香橙烯氧化物	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.13	—	—
134	柏木烯醇	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	0.14	—	—
135	(4-叔丁基苯氧基)乙酸甲酯	222.28	C ₁₅ H ₁₈ O ₃	—	—	1.17
136	欧德斯莫尔	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	—	—	4.43
137	琼脂螺醇	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	—	0.91	—
138	法呢醇	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	—	—	0.61
139	2,4-二叔丁基苯硫醇	222.39	C ₁₄ H ₂₂ S	—	—	1.00
140	(Z)-8-十二烯-1-基酯酸盐	226.36	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	0.17	—	—
141	苄基苯基砒	232.30	C ₁₃ H ₁₂ O ₂ S	—	3.56	—
142	贝拉尔	232.32	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	—	2.49	—
143	木香烯内酯	232.32	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	0.36	3.39	—
144	菲咪唑-2-胺	233.27	C ₁₅ H ₁₁ N ₃	—	1.01	—
145	4-苄氧基苯甲酸甲酯	242.27	C ₁₅ H ₁₄ O ₃	16.23	—	—
146	十二烷基缩水甘油醚	242.40	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	—	0.32	—
147	邻苯二甲酸二异丙酯	250.29	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	0.22	—	—
148	1,2-15,16-二环氧十六烷	254.41	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	—	—	0.16
149	十八烷	254.49	C ₁₈ H ₃₈	0.27	—	—
150	棕榈酸	256.42	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	—	—	0.14
151	(13 α)-D-Homo-5 α -雄甾烷	274.48	C ₂₀ H ₃₄	0.20	—	—
152	溴代十四烷	277.28	C ₁₄ H ₂₉ Br	—	—	0.08
153	邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	278.34	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	0.50	0.37	—
154	硼酸三(三甲硅烷基)酯	278.38	C ₃ H ₁₃ BO ₄ Si	0.13	0.38	—
155	亚油酸	280.45	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	0.85	1.50	0.43
156	二十烷	282.55	C ₂₀ H ₄₂	0.32	—	—
157	视黄醇	284.44	C ₂₀ H ₃₂ O	0.10	—	—
158	氯代十八烷	288.94	C ₁₈ H ₃₇ Cl	—	—	0.05
159	1,1',1''-(1-丙烷基-2-亚叉基)三环己烷	290.53	C ₂₁ H ₃₈	—	—	0.16
160	亚油酸甲酯	294.47	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	1.46	—	—
161	二十一烷	296.57	C ₂₁ H ₄₄	0.30	—	0.13
162	八甲基硅油	296.62	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	—	—	0.09
163	N,N-二苄基-L-亮氨酸	297.43	C ₂₀ H ₂₇ NO	—	1.16	—
164	1,3-二苄基-5-氟尿嘧啶	310.32	C ₁₈ H ₁₅ FN ₂ O ₂	8.11	3.31	—
165	邻苯二甲酸双(三甲基甲硅烷基)	310.49	C ₁₄ H ₂₂ O ₄ Si ₂	—	0.31	—
166	二十二烷	310.60	C ₂₂ H ₄₆	—	0.35	—
167	二十三烷	324.63	C ₂₃ H ₄₈	—	—	0.06
168	曲洛斯坦	329.43	C ₂₀ H ₂₇ NO ₃	—	—	0.40
169	二十四烷	338.65	C ₂₄ H ₅₀	—	—	0.09
170	7-氯-5-苄基-1-(三甲基甲硅烷基)-1,3-二氢-2H-1,4-苯并二氮杂-2-酮	342.89	C ₁₈ H ₁₉ ClN ₂ OSi	—	0.61	—
171	8-甲基壬基邻苯二甲酸丁酯	362.50	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	—	—	0.06
172	乙酸二十二烷酯	368.64	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	—	—	0.10
173	四(三甲硅烷基氧基)硅	384.84	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	0.09	0.89	—
174	十二甲基五硅氧烷	384.84	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	—	0.29	—
175	二十八烷	394.76	C ₂₈ H ₅₈	0.49	—	0.14
176	14,15 β -环氧树脂-3 β ,19-二羟基-5 β -布法-20,22-二烯内酯	400.51	C ₂₄ H ₃₂ O ₅	2.39	—	—
177	角鲨烯	410.72	C ₃₀ H ₅₀	0.64	0.31	—
178	白坚木宾	414.49	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O ₅	0.15	—	—
179	1-三十七醇	537.00	C ₃₇ H ₇₆ O	3.10	—	—
180	五(三甲甲基硅烷基)二原硅酸异丙酯	577.20	C ₁₈ H ₅₂ O ₇ Si ₇	0.19	0.25	—

表4 不同提取方法所得沉香精油的总峰面积与得率

Table 4 Total peak area and yield of agarwood extracts obtained by different extraction methods

提取方法	总峰面积	得率/%
超临界	1 529 732 174	0.824
连续相变	703 897 440	1.420
水蒸气	3 061 068 612	0.520

3.3 不同方法提取沉香精油的脂肪酸组成

文献报道^[9],沉香中的脂肪酸成分主要含硬脂酸、油酸、棕榈酸与亚油酸等。通过脂肪酸的甲酯化处理,表5结果表明,共检测出了8种脂肪酸,能看出油酸、棕榈酸、亚油酸和棕榈油酸为主要脂肪酸,这4种脂肪酸在不同提取方法所得提取物中均有检出。值得注意的是,连续相变提取所得脂肪酸种类最多,为8种,包含其他2种提取方式所没有的

表5 不同方法提取沉香精油的脂肪酸组成
Table 5 Fatty acid composition of agarwood essential oil extracted by different methods

名称	结构	质量分数/%		
		超临界	连续相变	水蒸气
棕榈酸	C16:0	25.29	12.62	42.37
棕榈油酸	C16:1	1.00	0.25	13.02
硬脂酸	C18:0	3.11	1.85	—
油酸	C18:1	56.87	71.28	27.26
亚油酸	C18:2	6.53	7.88	17.29
α -亚麻酸	C18:3	7.20	2.02	—
二十碳烯酸	C20:1	—	0.25	—
二十碳二烯酸	C20:2	—	3.84	—

二十碳烯酸和二十碳二烯酸。对于3种提取工艺而言,不饱和脂肪酸为脂肪酸的主要成分(57.63%~85.53%),其中连续相变提取方法中油酸可占总脂肪酸的71.28%。

4 讨论

水、乙醇和石油醚提取物共检测出191种物质,3种溶剂由于极性性质差异较大,所得提取物组成差异较大,水易提取到极性更大的烯炔类和醇类物质,石油醚和乙醇则更易得到烷烃类、烯炔类和醛类物质;乙醇提取物得率最高,为10.70%。研究指出,吸入沉香油蒸气可使小鼠镇静,而发挥作用的主要成分是苜蓿丙酮、古朱烯和卡拉烯^[10]。除此之外,倍半萜类化合物如檀香醇对中枢神经系统有药理作用^[11]。大鼠服用沉香乙醇提取物后,脑中的 γ -氨基丁酸(GABA)水平显著增加^[12],而GABA在降血压、抗失眠、增强免疫力、抗肥胖等方面发挥重要作用。

超临界、连续相变和水蒸气提取精油共检测出180种物质,主要成分均为烷烃类和烯炔类物质;连续相变提取所得精油香气成分最多,为90种,且连续相变所得精油得率最高,为1.42%。3种提取方法所得精油共检测到8种脂肪酸;连续相变所得精油脂肪酸种类最多,为8种。可以看出,连续相变提取精油脂肪酸类化合物种类更多,其次是超临界提取,这可能源于提取时这2种方式赋予一定的压力,压力使沉香的细胞破坏数量增加,提高了脂肪酸类化合物的提取率^[13]。而连续相变提取选用的试剂为丁烷,由于丁烷处于低压液态时,具有和脂肪酸类化合物相近的密度,溶剂分子的极性也会发生改变,使其有更强的扩散能力及传质性能,增加了对脂肪酸类化合物的溶解性^[14-15]。

传统的沉香精油提取方法多采用水蒸气蒸馏提取法,超临界提取工艺近年来引起广泛关注的。水蒸气蒸馏法操作简单,但温度较高,提取时间较长,超临界提取所得精油品质好,但处理量小,设备投入大,对工业化生产有一定的限制性。连续相变萃取技术是一种新型的加工技术。它是利用萃取剂在不同压力和温度下的相变化赋予萃取剂强穿透性,能高效萃取油脂,目前该技术已成功用于茶油^[15]、佛手精油^[16]等植物油脂的萃取,并取得较好的效果。同时连续相变的萃取剂可反复回收利用,而且萃取压力和解析压力比超临界、亚临界低,减少了生产提取过程中的危险性,设备耐压需求和生产成本也大大降低,与常规提取方法相比,具有容积大、处理量大、效率高、污染少、生产成本低的特点。这为精油的提取提供了另一个思路^[13]。

不同溶剂和不同方式提取均有其优势,但连续相变提取作为一种新型有效的提取方式,其得率高、提取成分多等特点,应当引起人们的注意。

利益冲突 所有作者均声明不存在利益冲突

参考文献

- [1] Pornpunyapat J, Chetpattananondh P, Tongurai C. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Aquilaria crassna* by hydrodistillation and quality of agarwood oil [J]. Bangladesh J Pharmacol, 2011, 6(1): 18-24.
- [2] Liu Y Y, Chen H Q, Yang Y, et al. Whole-tree agarwood-inducing technique: An efficient novel technique for producing high-quality agarwood in cultivated *Aquilaria sinensis* trees [J]. Molecules, 2013, 18(3): 3086-3106.
- [3] Hashim Y Z, 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]. J Ethnopharmacol, 2016, 189: 331-360.
- [4] Naef R. The volatile and semi-volatile constituents of agarwood, the infected heartwood of *Aquilaria* species: A review [J]. Flavour Fragr J, 2011, 26(2): 73-87.
- [5] 耿天佑, 罗理勇, 曾亮, 等. 不同提取方法对沉香精油制备的影响 [J]. 西南师范大学学报: 自然科学版, 2020, 45(2): 59-67.
- [6] Geng T Y, Luo L Y, Zeng L, et al. On effect of different extraction methods on preparation of agarwood essential oil [J]. J Southwest China Norm Univ Nat Sci Ed, 2020, 45(2): 59-67.
- [6] 田程飘, 宋雅玲, 许海棠, 等. 超临界和水蒸气蒸馏提取沉香精油成分分析及抗氧化、抑菌活性对比研究 [J].

- 中国中药杂志, 2019, 44(18): 4000-4008.
- Tian C P, Song Y L, Xu H T, et al. Composition analysis, antioxidative and antibacterial activities comparison of agarwood oils extracted by supercritical and steam distillation [J]. China J Chin Mater Med, 2019, 44(18): 4000-4008.
- [7] 杨锦玲, 梅文莉, 董文化, 等. 3种越南产沉香的GC-MS分析[J]. 热带作物学报, 2015, 36(8): 1498-1504.
- Yang J L, Mei W L, Dong W H, et al. GC-MS analysis of three kinds of agarwood from Vietnam [J]. Chin J Trop Crops, 2015, 36(8): 1498-1504.
- [8] 葛德鹏, 李森, 黄凯, 等. 不同溶剂同时蒸馏萃取艾叶挥发油的抑菌活性[J]. 食品与生物技术学报, 2020, 39(3): 41-48.
- Ge D P, Li S, Huang K, et al. Antimicrobial activities of *Artemisia argyi* essential oils extracted by simultaneous distillation using different solvent systems [J]. J Food Sci Biotechnol, 2020, 39(3): 41-48.
- [9] 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.
- Lin F, Mei W L, Wu J, et al. GC-MS analysis of volatile constituents from Chinese eaglewood produced by artificial methods [J]. J Chin Med Mater, 2010, 33(2): 222-225.
- [10] Takemoto H, Ito M, Shiraki T, et al. Sedative effects of vapor inhalation of agarwood oil and spikenard extract and identification of their active components [J]. J Nat Med, 2008, 62(1): 41-46.
- [11] Okugawa H, Ueda R, Matsumoto K, et al. Effects of sesquiterpenoids from "Oriental incenses" on acetic acid-induced writhing and D2 and 5-HT_{2A} receptors in rat brain [J]. Phytomedicine, 2000, 7(5): 417-422.
- [12] Prabhu V, Karanth K S, Rao A. Effects of *Nardostachys jatamansi* on biogenic amines and inhibitory amino acids in the rat brain [J]. Planta Med, 1994, 60(2): 114-117.
- [13] 周国海, 苗建银, 刘飞, 等. 陈皮挥发油的低温连续相变萃取及特性分析[J]. 现代食品科技, 2013, 29(12): 2931-2936.
- Zhou G H, Miao J Y, Liu F, et al. Extraction of volatile oil from tangerine peel by low-temperature continuous phase transition and analysis of its properties [J]. Mod Food Sci Technol, 2013, 29(12): 2931-2936.
- [14] 孔令军. 金花葵籽中油的亚临界萃取工艺及籽粕的品质研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- Kong L J. Research of sub-critical extraction technology and quality of oil and protein from *Hibiscus manihot* L. seed [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016.
- [15] 陈遂, 黄景晟, 张帅, 等. 低温连续相变萃取茶油及其贮藏稳定性研究[J]. 食品科技, 2017, 42(6): 188-192.
- Chen S, Huang J S, Zhang S, et al. Extraction and storage stability of *Camellia* oil by continuous phase transition process under low temperature [J]. Food Sci Technol, 2017, 42(6): 188-192.
- [16] 杨慧, 周爱梅, 夏旭, 等. 低温连续相变萃取广佛手精油及其组成分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(16): 289-293.
- Yang H, Zhou A M, Xia X, et al. Study on the extract technology and component analysis of bergamot essential oil by low-temperature continuous phase transition [J]. Sci Technol Food Ind, 2015, 36(16): 289-293.

[责任编辑 兰新新]