

· 综述 ·

沉香品质分级及关联因素研究进展[△]

林婉婷, 刘亮锋^{*}, 李波, 黄曦, 梁玉龙

丽珠集团利民制药厂 广东省高端液体药物制剂研发及产业化企业重点实验室, 广东 韶关 512000

[摘要] 沉香为传统名贵中药、天然高级香料, 但市场流通中常见以次充好, 质量差距大, 缺乏统一的等级划分标准。对比现行的沉香品质等级划分标准, 通过查阅文献, 探讨基原、产区、结香方式、结香时间、树龄等对沉香质量的影响, 以期揭示沉香性状、化学成分与自身品质的相关性, 为后续建立科学、合理的沉香品质评价方法提供参考。

[关键词] 沉香; 质量等级; 性状; 特征性成分; 品质评价

[中图分类号] R282 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2023)10-2246-09

doi: 10.13313/j.issn.1673-4890.20221128005

Research Progress on Quality Grading and Related Factors of Agarwood

LIN Wan-ting, LIU Liang-feng^{*}, LI Bo, HUANG Xi, LIANG Yu-long

Guangdong Enterprise Key Laboratory for Development and Industrialization of High-end Liquid Pharmaceutical Preparations, Livzon Group Limin Pharmaceutical Factory, Shaoguan 512000, China

[Abstract] Agarwood (*Aquilariae Lignum Resinatum*) is a traditional and precious Chinese herbal medicine and a natural high-grade spice. However, it is often substandard in the market, with a large quality gap, and lacks a unified grading standard. By comparing the current quality grading standards for agarwood and reviewing the literature, the effects of origin, production area, formation method, formation time, and tree age on the quality of agarwood were explored to reveal the correlation between the physical and chemical properties of agarwood and its quality and to provide a reference for establishing a scientific and reasonable agarwood quality evaluation method in the future.

[Keywords] agarwood; quality grade; traits; characteristic constituents; quality evaluation

沉香为四大名香“沉檀龙麝”之首, 在药用、宗教、收藏领域应用多样, 市场需求日益增长。沉香的价格是由质量决定, 次等品质沉香价格约100美元/kg, 优质沉香价格高达10万美元/kg^[1]。目前, 沉香市场以次充好、贗品丛生、哄抬价格等现象频繁发生, 且标准体系尚不健全^[2]。因此, 建立稳定可靠的鉴别方法和完善的质量分级标准对保证沉香质量、科学评价沉香品质、做到“按质论价”具有重要意义。近年来发布了多个沉香等级划分的地方标准或团体标准, 但各标准划分依据差异较大。因此, 本文简述沉香研究现状, 对比现行的等级划分标准, 探讨沉香基原、产区、结香方式、树龄、结香部位、结

香时间等对沉香质量的影响, 阐明沉香自身质量及品质分级的关系。

1 研究概述

沉香是具有结香能力的植株在受到外源刺激时, 分泌具有特殊香味的油脂所形成的具芳香味的混合物质, 并非单一树种的名称, 可结香树种的范畴可拓展至橄榄科、樟树科、大戟科、瑞香科四大类, 现在市场流通的正品多出自瑞香科的沉香属(*Aquilaria*)和拟沉香属(*Gyrinops*)^[3]。本文从来源及用途、分类、主要化学成分、质量标准4个方面介绍沉香的研究现状。

[△] [基金项目] 广东省科技计划项目(2020B121202009)

^{*} [通信作者] 刘亮锋, 博士, 研究方向: 药品工艺和质量控制; E-mail: liuliangfeng@livzon.cn

^a 并列第一作者

1.1 来源及主要用途

市场上的沉香来源于瑞香科的多种植物,包括沉香属、拟沉香属、棱柱木属(*Gonystylus*)、环薇木属(*Aetoxylon*),公认的是沉香属和拟沉香属植物^[4]。目前全世界鉴定出31种沉香树种,有19种可形成沉香^[1,5],主要用于商品交易的有4种:白木香*A. sinensis* (Lour.) Gilg(别名土沉香)、马来沉香*A. malaccensis* Lam.[别名*A. agallocha* (Lour.) Roxb. ex Finl.、*A. secundaria* DC.],奇楠沉香*A. crassna* Pierre(别名越南沉香、柯拉斯那沉香)、丝沉香*A. filaria* (Oken) Merr.,其中前3种是沉香主要的来源树种^[5-6]。

沉香在香水、香料、医药等领域已有上千年的使用历史,具有行气止痛、温中止呕、纳气平喘的功效。佛教、道教、基督教、伊斯兰教和天主教仪式中用沉香制成香料,视其为圣品。印度阿育吠陀医学使用沉香消除诅咒,传统的阿拉伯医学中沉香精油可用于芳香疗法^[6-7]。

1.2 分类

沉香有多种分类方法,分类依据包括基原、产地、沉水性、形状、结香方法、集散地等^[8],下文介绍基原和产区、结香方式2个主要的分类方法。

1.2.1 按基原和产区分类 沉香属野生资源全部分布在亚洲,分布物种数量从多到少依次是东南亚、南亚、东亚、西亚。东南亚地区沉香属物种最丰富的是马来西亚和菲律宾,含沉香属的1/2左右物种;其次是印度尼西亚,接近1/3;泰国的物种也较丰富;我国本土植物仅有白木香和云南沉香*A. yunnanensis* S. C. Huang 2种^[9]。行业内习惯依据原产地和气味特征将沉香产地划分3个香系产区:莞香系沉香,主要来源是*A. sinensis*,主产于中国的海南、广东、广西等地,习称国产沉香,具有清而甜的药香味;惠安系沉香,主要来源是*A. crassna*、*A. baillonii* Pierre ex Lecomte和*A. banaense* P. H. Hô,主产于越南、柬埔寨、老挝等国,味浊而甜,有药香味;星洲系沉香,主要来源是*A. malaccensis*和*A. filaria*,主产于印度尼西亚、马来西亚、菲律宾、文莱等地,质地坚硬且气味浓烈、浑厚^[7,10],这是由于星洲系沉香挥发油中芳香化合物的比例大于其他种类^[11]。惠安系和星洲系沉香习称进口沉香,主要用作香料和首飾,一般认为其药用价值不及国产沉香^[12]。

1.2.2 按结香方式分类 目前认为沉香形成机制主

要有4种:1)真菌侵染诱导结香;2)物理、化学伤害诱导结香;3)逆境胁迫结合微生物转化结香;4)伤害诱导防御反应结香。国际研究多认为沉香形成与微生物侵染有关,但近年不少学者提出外界伤害或者胁迫诱导子可以通过调控植物本身的免疫信号,促进下游次生代谢产物形成,从而结香^[4]。一般情况下将结香方法分成自然结香和人工结香2类。自然结香是指沉香树在受到雷击、断枝、动物啃食、害虫或者微生物的侵扰后形成沉香过程,需要30年以上才能形成高品质的沉香^[13],但具有偶然性、产量低等不足之处。因此,常以人工结香的方式为主,人工种植的沉香树需要生长7年后才能进行人工刺激造香,结香至少需要2~3年。人工结香方法包括传统方法和非传统方法,传统结香方法主要是物理创伤法,包括砍伤法、半断杆法、凿洞法、火烙法、打钉法,对沉香树体造成物理性损伤,经过一段时间后形成沉香,这种方法简单易行,但形成时间长,且仅在伤口附近形成。非传统结香方法包括生物法、化学法、综合法等。生物法主要借助微生物或者昆虫对树体进行处理,这种方法形成的沉香与天然沉香较为接近且价格便宜,但处理方法较为复杂,不同菌株处理的沉香质量差异明显。化学法是指采用植物激素、盐、矿物质、生物提取液、甲酸、NaCl、H₂O₂、结香液等处理树体,让树体快速结香的方法,这种方法形成的沉香速度较快、产量较高,但其处理浓度与剂量较难统一^[14]。

1.3 主要化学成分

沉香化学成分一直是研究热点,其主要香味成分均为色酮及其衍生物、萜烯类、芳香族类化合物,倍半萜类和2-(2-苯乙基)色酮类分别占52%与41%,还有少量沉香会有残留的肉豆蔻酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸和乙酸等脂肪酸类^[15-16]。研究者已从白木香、马来沉香、奇楠沉香、丝沉香和柳叶拟沉香*G. salicifolia* Ridl.^[17]树种所产沉香中分离出182种倍半萜和240种2-(2-苯乙基)色酮。

1.3.1 色酮类化合物 2-(2-苯乙基)色酮类化合物是沉香专属的特征性成分,也是其主要生物活性成分,具有多种药理活性。目前已发现2-(苯乙基)色酮类和2-(苯乙基)色酮聚体类两大类,其中2-(苯乙基)色酮类按其色酮骨架的差异又可分为4类:2-(2-苯乙基)色酮类、5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮类、5,6-环氧-(2-苯乙基)色酮类和5,6,7,8-二环

氧-(2-苯乙基)色酮类^[18]。其中,5,6,7,8-四氢-2-(2-苯乙基)色酮是沉香中发现的独有成分^[19-20],2-(苯乙基)色酮聚体类分别有二聚体及三聚体^[21]。

1.3.2 萜烯类化合物 倍半萜烯和单萜烯类化合物是香气成分常见的特征物质,是沉香结香过程中重要的次生代谢产物,其挥发油中的萜烯类化合物按其基本骨架可划分为萜烯烃类、醇类、酮类和醛类等。研究最多就是倍半萜类成分,按基本骨架主要分为9种类型:愈创木烷型、桉叶烷型、艾里莫芬烷型、沉香呋喃烷型、沉香螺烷型、prezizane型、杜松烷型、zizaane型和蛇麻烷型,其中前6种骨架最常见^[4]。

1.3.3 芳香族类化合物 芳香族类化合物是沉香另一类特征成分,在沉香挥发油中所占比例较小。从香气物质分离鉴定的芳香族类化合物主要有苜基丙酮、亚苜基丙酮、糠醛、香草醛和安息香醛等,这些具有挥发性的芳香物质对马来沉香、奇楠沉香和近全缘沉香 *A. subintegra* Ding Hou 香气的贡献率比较大,沉香所散发出来的花果香、杏仁味和甜味都归功于该类物质的存在^[22]。

1.4 质量标准

瑞香科植物白木香是《中华人民共和国药典》(以下简称《中国药典》)2020年版规定的唯一可以入药的基原植物,其对沉香的质量评价和控制方法包括性状、显微、理化鉴别和醇溶性浸出物等项目,规定沉香中醇溶性浸出物不得少于10.0%,沉香四醇不得少于0.10%,高效液相色谱法的特征图谱应呈现6个特征峰^[23]。《中国药典》2020年版对沉香药材质量的判定时只有合格、不合格之分,无法进行优、劣区分。

2 现有分级标准

沉香的质量分级最早记载于宋代香学典籍《天香传》,按“四名十二状”谈优劣,“四名”依沉水程度分为沉水香、栈香(半沉者)、黄熟香(不沉者)、生结香;“十二状”依树脂形成方式和性状划分,是“四名”之下更细微的划分,沉占八状(乌文格、黄蜡、牛眼、牛角、牛蹄、鸡嘴、鸡腿、鸡骨),栈占二状(昆仑梅格、虫镂),黄熟占二状(伞竹格、茅叶),生结无状有名(鹧鸪斑)^[24]。《本草纲目》^[25]也依沉水程度将沉香划分3个等级,《海外逸说》则依据颜色划分5个等级^[26]。早期的沉香质

量分级标准大都以颜色、树脂比例、沉水与否、气味、形状等指标为依据,以经验识别为主,主观性较强。随着结香方法多样化,“十二状”的划分方法已不完全适用。为了增加定量判定依据,近年发布的划分标准也将乙醇提取物和/或色酮类作为化学分级的依据。按评价思路和指标分类可将沉香品质分级方法分成2类:基于传统感官的分级方法、基于化学成分及含量的分级方法。综合传统感官、化学成分及含量的分级标准有3个:国家林业和草原局发布的行业标准(LY/T 3223—2020,以下简称林业行标)^[27]、广东省东莞市地方标准(DB 4419/T 1—2018,以下简称东莞市标)^[28]、中山市沉香协会团体标准(T/ZSCX 001—2018,以下简称中山市沉香协会团标)^[29]。基于传统感官的分级标准有2个:中华中医药学会发布的团体标准(T/CACM 1021.59—2018,以下简称中华中医药团标)^[30]和福建沉香协会团体标准(T/FJEA 001—2017,以下简称福建省沉香协会团标)^[31]。基于化学成分及其含量的分级标准仅有海南省地方标准(DB46/T 422—2017,以下简称海南省标)^[32]。目前常用的分级方法是在传统的分级方法基础上逐步加入现代分析技术,量化沉香性状指标,评价指标由定性分析向定性和定量综合分析转变。

2.1 基于传统感官的分级方法

传统的分级方法是通过物理感官来分级。虽然不同国家有不同的沉香分级标准,但树脂、沉水性、颜色、气味/香气等指标已被世界各地用作沉香的分级依据^[6]。福建省沉香协会团标从外观、气味、滋味、密度等方面将天然沉香分4个等级^[31]。黄国凯等^[33]指出,沉香性状鉴别要点是树脂比例、气味、颜色、组织构造。快速鉴别方法可以用手摩擦样品表面,不粘手且散发沉香特有的芳香气味,样品横切面周围与内部应颜色均匀,在放大镜下应观察到木间韧皮部。《中药材商品规格等级标准编制通则》^[34]规定中药材规格等级划分遵循《中国药典》原则、市场原则、简便实用原则,所以中华中医药团标要求沉香药材仅使用感官性状进行分级。该标准鉴别对象是白木香所结沉香,依据来源分为野生沉香、栽培沉香2个规格,根据色泽、气味等将栽培沉香选货规格分为一等、二等2个等级^[30]。

2.1.1 沉水率 “沉水与否”仍是目前市场沉香分级最重要的指标。沉水沉香被认为有较高的树脂比

例和密度,普遍认为沉水率或相对密度反映了沉香的品质。《本草纲目》按沉水程度将沉香分为三类,“能沉水者名沉香,亦曰水沉;半沉者为栈香;不沉者为黄熟香”^[25]。卓金勋^[35]根据密度将天然沉香分为特级(奇楠沉)、A级(≥ 1.00 ,沉水)、B级(0.52~1.00,半沉水)、C级(0.38~0.52,浮水)4个等级。然而,研究表明,有些品质较好的沉香也有不沉水的现象,如上等的奇楠沉香或者气味芳香的二级星洲沉香、马来沉香不一定完全沉水,而可沉水的沉香一定是特级或一级。因此,只靠“沉水性”对沉香分级不完全准确。福建省沉香协会团标中的特级沉香仅根据其外观和香味评定,对密度无要求^[30]。

2.1.2 树脂比例 一般情况下,沉香木的树脂比例越高,等级就越高,据此来判断沉香的质量。《中药商品学》^[36]根据树脂占整块干货药材的比例(即黑色油格大小)将沉香分为4个等级,分别为一级(80%以上)、二级(60%以上)、三级(40%以上)和四级(25%以上),此外,燃烧1小块沉香样品是进一步确定等级的最常用的方法,优质沉香由于含有较多的树脂,燃烧时能分泌较多的树脂泡。上好的沉香含油量不只表现于体表,更注重内里的油脂度,据此可将沉香分为4级:一级油脂均匀分布;二级油脂主要集中在树心部位;三级油脂主要集中在体表;四级油脂不规则分布^[37]。中华中医药团标规定^[30]树脂比例 $\geq 50\%$ 的沉香为一等, $< 50\%$ 为二等。

2.1.3 颜色 颜色是间接反映沉香等级高低的另一重要因素,一般认为颜色越深,等级越高。《海外逸说》中将沉香分为绿色、深绿色、金丝色、黄土色、黑色5个等级。日本的分类方法认为紫色和绿色是最高级的颜色。中华中医药团标规定规定,结香面颜色为红褐色、褐色或黑褐色为一等,浅褐色、浅红褐色或浅色为二等^[30]。在一些国家的市场上,沉香通常经过抛光,并上色以吸引买家,或将未成熟的沉香木在土壤中燃烧几个月,以加速腐烂。由此产生的产品变成黑色,可以作为高级沉香出售。因此,根据沉香样品的颜色来评估沉香或识别假沉香越来越困难^[17]。

2.1.4 香味 香味也是沉香鉴别的重要依据之一,由于沉树种、生长环境及结香方法的不同,会产生了不同的香味成分。油脂含量较高的沉香,燃烧时产生的香味较清醇并带凉气,味道温和,不带任何辛辣刺激。不同质量等级的沉香的香韵各异,可通

过香味识别其品质。不同结香技术沉香香气也不同,如凿洞法所产沉香香气相对浓郁而持久;火烧法所产沉香散发淡香;人工接菌种生产的沉香香味香甜,采用输入结香液方式获得的沉香香气略带辛香味,香韵持久性稍差^[15]。中华中医药团标规定沉香燃烧时无木质味为一等,有木质味为二等^[30]。卓金勋^[35]依据香味明显程度将天然沉香分为4个等级:特级(常温自然状态发香,有清凉感、乳香味或蜜香味)、A级(常温略明显,加热明显)、B级(常温略明显,加热较明显)、C级(常温微弱、加热较明显)。

由于个人对香味的感受和喜好不同,受主观影响大,用香味来判别沉香的品级仅作为辅助。目前我国还未成立专门的沉香鉴定机构,对于沉香的真伪鉴别主要依赖鉴香师的感官判别,没有量化指标,专属性不强。已有研究表明电子鼻技术可用于沉香的香味鉴别。李志远^[38-39]运用电子鼻检测和主成分分析法判别沉香和伪劣沉香,经参数优化后准确率可达96.3%,电子鼻和人工神经网络技术可有效区分沉香和沉香曲,识别正确率可达100%。

2.2 基于化学成分含量的等级评价

随着分析技术的发展和化学成分及活性研究的深入,沉香的分级标准逐步完善。近年发布的沉香标准主要是针对沉香属和/或拟沉香属树种的鉴定与分级,以乙醇浸出物和2-(2-苯乙基)色酮、2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮的含量为等级划分的指标,但分级标准各不相同。

沉香四醇为色酮类成分,其含量高低在一定程度上能反映沉香内在质量差异^[40]。醇溶性浸出物的多少可能与结香时间和含脂量有关^[41-42],倍半萜类、2-(2-苯乙基)色酮类、芳香族化合物中的苜蓿丙酮与沉香的结香机制有关^[43]。2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮和2-(2-苯乙基)色酮作为行业内普遍认可的高价值野生奇楠沉香的主要成分,可以作为其区别于其他沉香的指标^[44],对沉香的质量分级具有重要的作用。2017年海南省对世界上市场流通沉香数量较大的种类出具地方鉴定标准,即是《沉香鉴定》和《沉香质量等级》。中山市沉香协会团标仅将沉香分为三级,其他标准分为五级,化学成分分级标准见表1。

上述沉香质量分级仍存在一定局限性,如醇溶性浸出物的等级划分结果与性状、沉香四醇的含量存在不相关情况。李远彬等^[45]依据沉香四醇质量分

表1 基于化学成分含量的沉香等级评价标准

%

级别	林业行标 ^a		东莞市标 ^b	中山市沉香协会团标 ^c		海南省标 ^d
	乙醇浸出物	2-(2-苯乙基)色酮和2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮相对质量分数之和	乙醇浸出物	乙醇浸出物	乙醇浸出物	2-(2-苯乙基)色酮和2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮总质量分数
特级	≥30	≥25	≥30	≥20	≥30	≥1
一级	[20,30)		[25,30)	[15,20)	≥30	<1
	≥40	<25			[20,30)	≥1
二级	[30,40)		[20,25)	合格	[20,30)	<1
三级	[20,30)		[15,20)	[10,15)	[10,20)	
四级	[10,20)		[10,15)		[4,10)	
感官评价指标	分泌物丰富程度、有无白木、气味、咀嚼后有否木渣		色泽与质地、滋味与口感、杂质	感官特征(外观、手感、气味)与木质部构造特征		

注:乙醇浸出物中主要包括2-(2-苯乙基)色酮类、倍半萜类、芳香族化合物和脂肪酸等; a.沉香属; b.沉香属白木香; c.沉香属白木香; d.沉香属、拟沉香属。

数将52批沉香样品分为一级(>2.0%)、二级(1.0%~2.0%)、三级(0.1%~1.0%)，发现不同等级间沉香四醇平均含量差异有统计学意义，乙醇浸出物仅一级与三级间有差异，其他级别差异无统计学意义，认为乙醇浸出物不能很好地反映沉香的内在品质，仅可作为沉香品质分类的辅助指标，按沉香四醇进行分级更具合理性。吕浩然等^[46]从性状和乙醇浸出物2个方面鉴别17批沉香的真伪，正品一般质地坚实、相对沉重，醇溶性浸出物质量分数一般为15%~20%，性状离正品较远的伪品乙醇浸出物也能达到《中国药典》2020年版标准，有的甚至高达39%。因此，要想准确划分沉香等级还需结合性状及理化鉴别。Ismail等^[47]使用Z-score模型筛选出 γ -桉叶油醇可作为识别高品质沉香挥发油的标志物。

3 化学品质关联因素研究

由于沉香化学成分及含量受基原、产区、结香方式、结香时间、结香部位、树龄等多个因素交叉影响，笔者查阅大量文献，分析各因素对沉香化学品质的影响，对比发现结香方式对其化学成分种类和含量的影响大于基原和产地，且市场流通的大部分沉香等级都是四级，小部分是二级和三级。

3.1 不同基原和产区对沉香化学品质的影响

Yu等^[48]发现，奇楠沉香与普通沉香的区别在2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮和2-(2-苯乙基)色酮的平均含量上，奇楠沉香比普通沉香分别高出170、420倍，属上等之品^[8]。付跃进等^[49]发现，传统野生奇楠沉香中的2-[2-(4-甲氧基)苯乙基]色酮和2-(2-苯乙基)色酮

相对质量分数之和为27.35%~61.26%，明显高于人工和野生沉香(0~3.45%)，而沉香四醇色谱峰值明显较低。冯剑等^[50]发现，虽然奇楠沉香的醇溶性浸出物质量分数为32.94%~56.69%，但性状、薄层色谱鉴别、特征图谱与普通沉香及对照药材不同，且沉香四醇质量分数仅为0.01%~0.03%，显著低于《中国药典》2020年版标准。

沉香喜高温，平均气温为20℃，最高气温约37℃以上才能发育好，大部分生于海拔400m以下，主要分布于我国N24°以南。不同产区对沉香特征性成分的种类及含量均有较大影响，王茜^[7]对比了36批莞香系、惠安系、星洲系3个产区样品，发现2-(2-苯乙基)色酮类化合物相对含量的比值分别为1.3、1.5、1.9，具有逐渐递增的趋势，依其产地地理位置分布，体现出一定过渡性，乙醇浸出物质量分数为10%~60%，没有明显的地域差异，仅有含量区间比例差异。市场上通常认为莞香系、惠安系的沉香品质较高^[51]，化学成分特征更为相似，星洲系样品的沉香四醇平均质量分数为1.97%，远高出其他2个产区，这也是星洲系沉香的一个重要特征^[7]。李远彬^[45]发现，天然马来沉香(星洲系)和奇楠沉香(惠安系)中沉香四醇平均质量分数分别为2.57%、0.70%；与白木香0.15%(莞香系)差异有统计学意义。不同基原和产区对沉香化学成分与含量的影响结果见表2。

不同产地对沉香的性状也有较大影响，其中对沉香性状影响最大的是海拔，其次是平均气温和降雨量^[54]，高温多雨的气候条件可能影响2-(2-苯乙基)

表2 不同基原与产区对沉香化学品质的影响

基原	产区	主要研究结果	等级	参考文献
<i>A. sinensis</i>	莞香系	莞香系、惠安系、星洲系样品的倍半萜化合物平均相对质量分数分别为54.86%、59.53%、63.84%，2-(2-苯乙基)色酮化合物平均相对质量分数分别为41.66%、38.04%、32.64%	特级和一级约占93%	[7]
<i>A. crassna</i>	惠安系		特级和一级约占73%	
<i>A. malaccensis</i>	星洲系		特级和一级约占70%	
<i>A. sinensis</i>	广东(莞香系)	1) 乙醇浸出物质量分数为11.69%; 2-(2-苯乙基)色酮类质量分数为14.4%，高于中国海南和印度尼西亚样品3倍以上; 2) 芳香族化合物为主要成分，倍半萜类含量低	四级	[43]
	海南(莞香系)	1) 3个样品乙醇浸出物质量分数分别为11.99%、18.62%和34.27%; 2) 倍半萜类成分为主要成分	二级和四级	
<i>A. malaccensis</i>	印度尼西亚(星洲系)	1) 乙醇浸出物质量分数为14.12%; 2) 芳香族化合物为主要成分，倍半萜类含量低	四级	
<i>A. sinensis</i>	广东(莞香系)	1) 越南产地样品结香率(2.49%)显著优于中国广东样品(0.79%); 2) 越南产地样品乙醇浸出物质量分数(13.02%)显著高于中国广东样品(18.49%)	四级	[52]
<i>A. crassna</i>	越南(惠安系)		四级为主，少数三级	
<i>A. sinensis</i>	海南(莞香系)	1) 乙醇浸出物质量分数: 海南产地样品为11.50%、17.87%，广东产地样品为15.22%、24.02%; 2) 乙醇浸出物含量与结香时间长短并无正向相关性，可能受产地、气候等影响	四级	[53]
	广东(莞香系)		三级和四级	

注: 等级是根据林业行标的划分标准中化学成分含量划分, 表3同。

色酮的生物合成过程^[10]。白木香可以通过病理表现和环境(如土壤、地形、气候和矿石的比例等)因素影响结香能力, 地势陡峭、矿石比例越大结香能力越强^[55]。

3.2 不同结香方式对沉香化学品质的影响

不同结香方式对沉香树要求也不一致, 最终形成沉香的化合物成分、数目、药理作用均有较大差异, 从而影响沉香的品质, 如化学诱导和生物接种诱导的沉香中2-(2-苯乙基)色酮类成分占60%^[56]。陈晓颖等^[57]发现天然沉香中白木香醛含量远高于人工沉香。Gao等^[21]发现, 天然沉香的化学组成为倍半萜类化合物占主导, 而人工沉香则为2-(2-苯乙基)色酮类化合物占主导。姚诚^[18]筛选出用于区分野生和栽培沉香的20个特征性差异成分, 并根据沉香代谢产物组成差异筛选出14个特征差异化学成分可用于区分结香方法。黄圆圆^[57]通过随机森林模型对128批沉香进行判别, 分析天然沉香的形成方法, 可能有57.1%的天然沉香由综合法诱导形成、22.9%可能由化学法诱导形成、17.1%可能由物理法诱导形成、2.9%可能由真菌法诱导形成。人工沉香中倍半萜类化合物相对百分含量由高到低分别为化学法、综合法、真菌法、物理法; 2-(2-苯乙基)色酮类化合物的相对百分含量则相反。不同人工促香对沉香化学成分和含量的研究结果见表3。

凿洞法、打钉法所得沉香质量优于砍伤法, 乙醚提取物香味浓郁、持久, 挥发油得率由高到低依

次为打钉法、凿洞法、砍伤法, 这可能是洞内相对潮湿, 有利于微生物的生长, 从而促进沉香结香^[57]。凿洞法一般结香3~5年, 油脂厚度可达到沉水^[14]。陈怀琼^[59]发现通体结香法和火烙法制得沉香质量达到药用要求, 苜基丙酮、2-(2-苯乙基)色酮、6,7-二甲氧基-2(2-苯乙基)色酮3个成分高于野生沉香。Shivanand等^[65]发现, 化学诱导生产的沉香中倍半萜含量高于其他诱导剂, 相当于野生沉香。接菌法及半断杆法的样品只有部分指标合格, 尤其是浸出物含量未达到药用要求^[59]。从通体结香技术产沉香的醇溶性浸出物和沉香四醇的含量可推测, 中国产通体香质量较优, 这可能与沉香树种和生长环境有关^[62]。

3.3 树龄与结香时间、结香部位对沉香化学品质的影响

结香是一个长期积累和演变的复杂过程。向盼等^[60]证实了结香时间的长短对特征性成分的形成影响较大。一般情况下, 结香时间越长, 其中所含的沉香螺旋醇、白木香醛等成分含量越高, 残留的脂肪酸含量对应降低。沉香四醇的高低也可能与结香时间长短相关^[44]。树龄对结香效果也有一定影响, 树龄越长, 成分类型与野生沉香更接近, 即倍半萜总相对含量远高于色酮类的总相对含量^[60]。庄志玲等^[66]发现, 天然沉香浸出物含量与结香的组织部位有一定相关性, 除皮油外, 浸出物含量从树皮到髓依次递减, 推测可能与白木香茎干的输导能力有关。

表3 不同人工促香方法对沉香化学品质的影响

结香方法	主要研究结果	等级	参考文献
物理创 砍伤法 伤法	1) 化学成分、品质与野生沉香较相似, 醇浸出物质量分数为19.2%, 2-(2-苯乙基)色酮类化合物相对质量分数为22.24%, 与倍半萜类成分的相对质量分数之比为2.43; 2) 挥发油成分以脂肪酸为主, 倍半萜、芳香族、脂肪酸成分相对总质量分数分别为14.40%、13.53%、41.80%, 未产生沉香螺旋醇	四级	[57-58]
半断杆法	1) 醇浸出物质量分数<10%; 2) 未检出2-(2-苯乙基)色酮、6,7-二甲氧基-2(2-苯乙基)色酮	未达到 药用级	[59]
凿洞法	1) 挥发油成分以倍半萜成分为主, 倍半萜、芳香族、脂肪酸成分相对总质量分数分别为34.26%、12.31%、12.75%; 2) 白木香醛含量远高于砍伤法, 且产生沉香螺旋醇	二级	[58]
火烙法	1) 火烙打洞法所产沉香质量优于冷铁打洞法和常规打洞法; 2) 火烙打洞法检测到的倍半萜类相对质量分数为22.62%~58.15%, 色酮类相对质量分数为17.02%~36.68%, 与野生沉香相当	二级~特 级	[60]
打钉法	挥发油成分以倍半萜成分为主, 倍半萜、芳香族、脂肪酸成分相对总质量分数分别为22.52%、2.49%、7.71%; 2) 有10个成分不同于砍伤法和凿洞法, 可能是铁钉生锈导致部分成分发生氧化	三级	[58]
接菌法	1) 接菌半年即可结香, 接菌1年后挥发油中2-(2-苯乙基)色酮原类化合物总质量分数达29%, 且脂肪酸类大幅度减少; 2) 一般3年左右即可得二等、三等沉香	二级或 三级	[14, 61]
化学伤害法	醇浸出物质量分数为18.5%, 2-(2-苯乙基)色酮类质量分数为53.08%, 品质优于野生沉香	四级	[58]
通体结香法	中国及东南亚国家样品平均乙醇浸出物质量分数分别为18.0%、16.1%, 色酮类平均质量分数分别为11.49%、8.9%, 均略高于外周结香和火烙法结香; 沉香四醇平均质量分数分别为0.38%、0.34%, 略低于外周结香和火烙法结香, 这可能是结香时间的差异导致了沉香四醇含量的累积; 20个月品质(化学成分、乙醇提取物、挥发油质量分数)与野生沉香极为相似, 乙醇浸出物质量分数分别为19.65%和22.13%; 感官特征较为稳定, 沉香四醇质量分数为0.12%~0.39%, 醇溶性浸出物质量分数为10.0%~31.7%, 且受外界影响低于其他结香方式	四级 三级和 四级 三、四 级居多	[62] [63] [64]
综合法	依据指纹图谱相似度, 与甲酸诱导相比, 甲酸刺激和真菌综合诱导的沉香更接近天然沉香		[21]

4 结语与展望

4.1 品质分级指标的合理性

沉香四醇可能是药用级沉香的特征性成分, 可作为质量评价的适用指标^[19,56], 并被证实更能直接反映内在沉香品质, 作为质量分级指标更具合理性。市场流通的性状离正品较远的伪品中醇溶性浸出物也能达到《中国药典》2020年版标准, 说明醇溶性浸出物仅可作为辅助指标^[7,45], 这可能是由于沉香分泌物大部分可溶于95%乙醇^[7]。已有研究表明, 苜基丙酮、沉香螺旋醇、马兜铃烯、愈创木醇和白木香醛5个成分在不同品质沉香中的相对含量存在差异^[62,67], 气相色谱-质谱法(GC-MS)指纹图谱丰度越小, 相似度、沉香四醇和白木香醛含量越高, 沉香品质越好^[66], 后续可以对此积累研究数据, 进一步分析可否用作等级划分的评价指标。为满足可操作性原则, 等级区分指标可以选择能够体现沉香内在品质和质量的在外性状特性, 如油格大小、内在油脂度与质量有高度关联, 也直接反映结香的内在品质, 可以作为外观特征进行初筛。另外, 也可以借助仿生鉴别技术和仪器设备来量化性状鉴别的感官指标, 如利用电子鼻进行气味鉴别, 减少经验依赖和主观性。

沉香用途多样, 根据上述品质关联因素分析, 可尝试从产区和用途这个2个方向作为分级原则:

1) 以产区为分级原则, 沉香化学成分和含量与产区有较大关联性, 可以通过产区对沉香进行功能划分, 如莞香系沉香有药香味且内在质量指标更符合药用要求; 星洲系沉香含芳香类物质多、倍半萜类物质少, 味道燥烈, 更适用于香料和艺术品。2) 以用途为分级原则, 不同国家的消费者对沉香用途侧重点不一样, 如沉香在中东和印度常用作香水和香料, 认为气味是其最重要的品质; 沉香在中国大量用作药材, 有效成分含量和安全性才是最重要的品质。对于精油厂家来说, 沉香中精油含量是批量采购时要考虑的重要指标, 树脂比例、颜色或形状是次要因素。对于工艺品来说, 沉香的树脂比例、质地、颜色、形状是优秀作品的基础。因此, 不同用途的沉香品质分级不完全相同, 可以结合各自应用领域, 建立相应的分级方法和产品认证体系。

4.2 品质评价方法

虽然沉香品质与种源、结香方式并无明显的相关性^[45], 但受产地、生长环境、结香时间、结香部位、树龄等多个因素共同影响, 需要综合考量性状特征、化学成分、生物活性等方面的差异, 基于综合分析结果进行质量等级评价, 即将多个评价指标整合为一个复合指数来划分等级。中药质量常数方法是比较成熟的复合指数, 已被用于黄芩、牡丹皮、甘草等多个药材的等级划分^[68], 这也为沉香的等级划

分标准提供借鉴。目前发布的多个沉香质量等级标准多采用片面的或单个划分指标,后续还需结合商品市场的变化进一步完善,发展快速、无损的鉴定技术,如液体萃取表面分析质谱^[20],以期制定能全面、准确体现不同等级沉香的质量差异的团体标准。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 刘继云,陈海东. 基于价格形成机制的沉香产业发展问题研究[J]. 海派经济学, 2019, 17(4):135-143.
- [3] 吴清宇,李伟. 海南沉香产业标准化现状研究[J]. 中国标准化, 2022(22):72-78.
- [4] 刘娟. 全球沉香资源的分布与结香方法的研究现状[J]. 中国食品药品监管, 2020(12):100-104.
- [5] 吕晓萍. 沉香油的提取及其在芳香纸中的应用研究[D]. 广州:华南理工大学, 2021.
- [6] LIU Y Y, WEI J H, GAO Z H, et al. A review of quality assessment and grading for agarwood[J]. Chin Herb Med, 2017, 9(1):22-30.
- [7] 王茜. 不同产区沉香的化学成分特征及其可识别性研究[D]. 北京:中国林业科学研究院, 2020.
- [8] 范会云,黄勇,邓乔华,等. 沉香家世[J]. 生命世界, 2021(6):12-17.
- [9] 高志晖,赵文婷,孙佩文,等. 世界各国(地区)沉香资源与保护[J]. 中国现代中药, 2017, 19(8):1057-1063.
- [10] 王茜,尚丽丽,晏婷婷,等. 不同产地沉香的高效液相色谱指纹特征[J]. 林业科学, 2021, 57(2):150-159.
- [11] TAJUDDIN S N, YUSOFF M M. Chemical composition of volatile oils of *Aquilaria malaccensis* (Thymelaeaceae) from Malaysia [J]. Nat Prod Commun, 2010, 5 (12) : 1965-1968.
- [12] 刘鹏,高慎淦,陈念,等. 沉香资源与利用研究进展[J]. 时珍国医国药, 2013, 24(3):734-737.
- [13] 陈晓颖. 沉香、檀香评价体系的优化及对沉香结香方法的评价[D]. 广州:广州中医药大学, 2012.
- [14] 黄俊卿,魏建和,张争,等. 沉香结香方法的历史记载、现代研究及通体结香技术[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(3):302-306.
- [15] 鹿圣江,周再知,黄桂华,等. 沉香香气物质研究进展[J]. 世界林业研究, 2022, 35(5):59-64.
- [16] CHEN H Q, WEI J H, YANG J S, et al. Chemical constituents of agarwood originating from the endemic genus *aquilaria* plants[J]. Chem Biodivers, 2012, 9(2): 236-250.
- [17] LI W, CHEN H Q, WANG H, et al. Natural products in agarwood and *Aquilaria* plants: Chemistry, biological activities and biosynthesis [J]. Nat Prod Rep, 2021, 38(3):528-565.
- [18] 姚诚. 沉香品质特征性成分的筛选及药效比较研究[D]. 成都:成都中医药大学, 2021.
- [19] TAKAMATSU S, ITO M. Agarotretrol as an index for evaluating agarwood in crude drug products [J]. J Nat Med, 2022, 76(4):857-864.
- [20] XIE Y Q, LI L N, CHEN Y L, et al. Rapid authentication of agarwood by using liquid extraction surface analysis mass spectrometry (LESA-MS) [J]. Phytochem Anal, 2020, 31(6):801-808.
- [21] GAO X X, XIE M R, LIU S F, et al. Chromatographic fingerprint analysis of metabolites in natural and artificial agarwood using gas chromatography-mass spectrometry combined with chemometric methods[J]. J Chromatogr B, 2014, 967:264-273.
- [22] PRIPDEEVECH P, KHUMMUENG W, PARK S K. Identification of odor-active components of agarwood essential oils from Thailand by solid phase microextraction-GC/MS and GC-O[J]. J Essent Oil Res, 2011, 23(4):46-53.
- [23] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[J]. 北京:中国医药科技出版社, 2020:192.
- [24] 刘凡. 丁谓《天香传》与海南沉香论述[J]. 南海学刊, 2019, 5(2):109-114.
- [25] 李时珍. 本草纲目[M]. 北京:人民卫生出版社, 1979:1939.
- [26] 黄圣卓,梅文莉,曾军,等. 奇楠本草及其历史渊源考证[J]. 中国热带农业, 2021(1):41-48.
- [27] 国家林业和草原局. 沉香质量分级:LY/T 3223—2020[S]. 北京:中国标准出版社, 2021.
- [28] 东莞市质量技术监督局. 地理标志产品 莞香:DB 4419/T 1—2018[S]. 东莞:东莞市质量技术监督局, 2018.
- [29] 中山市沉香协会. 沉香鉴定及质量分级:T/ZSCX 001—2018[S]. 中山:中山市沉香协会, 2018.
- [30] 中华中医药学会. 中药材商品规格等级沉香:T/CACM 1021. 59—2018[S]. 北京:中华中医药学会, 2018.
- [31] 福建省沉香协会. 天然沉香分级规范:T/FJEA 001—2017[S]. 莆田:福建省沉香协会, 2018.
- [32] 海南省质量技术监督局. 沉香质量等级:DB46/T 422—2017[S]. 海口:海南省质量技术监督局, 2017.
- [33] 黄国凯,陈钰婷,黎嘉茗,等. 流通领域沉香及其常见伪品的鉴别[J]. 今日药学, 2019, 29(11):769-772.
- [34] 中华中医药学会. 中药材商品规格等级标准编制通则:T/CACM 1021. 1—2016[J]. 北京:中华中医药协会, 2016.
- [35] 卓金勋. 天然沉香分级方法的探究[J]. 质量技术监督

- 研究,2017(3):48-52.
- [36] 张贵君. 中药商品学[M]. 北京:人民卫生出版社, 2022:205-207.
- [37] 黄圆圆. 天然沉香形成方式判别分析与国产沉香商品规格等级划分研究[D]. 广州:广东药科大学,2020.
- [38] 李志远. 基于电子鼻技术的沉香气味识别及其物质基础研究[D]. 北京:北京中医药大学,2015.
- [39] 李志远,舒涵,靳梦亚,等. 基于电子鼻和人工神经网络的沉香与沉香曲鉴别[J]. 中国现代中药,2021,23(2):286-289.
- [40] 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 Commun Mass Spectrom, 2012,26(23):2649-2656.
- [41] 高晓霞,周伟平,钟兆健,等. 沉香中苜基丙酮与浸出物含量相关性研究[J]. 中药材,2012,35(6):919-924.
- [42] 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.
- [43] 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(9):1354-1358.
- [44] 张巧叶. 奇楠沉香品种及其品质分析[J]. 南方农业, 2019,13(32):142.
- [45] 李远彬,王羚邴,邓幸运,等. 沉香的醇浸出物和沉香四醇含量测定及品质分类[J]. 中国实验方剂学杂志, 2017,23(15):70-75.
- [46] 吕浩然,陈代贤,郭月秋. 沉香真伪质量的考查[J]. 中国实用医药,2007,2(32):127-128.
- [47] ISMAIL N, ALI N A M, JAMIL M, et al. Major volatile chemical compounds of agarwood oils from Malaysia based on Z-score technique[J]. Chem Nat Compd, 2015, 51(4):776-779.
- [48] YU M, LIU Y Y, FENG J, et al. Remarkable phytochemical characteristics of Chi-Nan agarwood induced from new-found Chi-Nan germplasm of *Aquilaria sinensis* compared with ordinary agarwood[J]. Int J Anal Chem, 2021,2021:5593730.
- [49] 付跃进,唐利娜,陈媛,等. 基于化学成分分析的沉香质量分级方法[J]. 林产工业,2020,57(10):26-30.
- [50] 冯剑,侯文成,陈兰,等. 基于《中华人民共和国药典》的奇楠种质产沉香的质量分析与评价[J]. 中国现代中药,2022,24(3):432-437.
- [51] 尚丽丽,陈媛,晏婷婷,等. 沉香的化学成分和品质评价研究进展[J]. 木材工业,2018,32(3):29-33.
- [52] 毛积鹏,蒋开彬,阮唯坚,等. 不同产地沉香结香率及醇提取物含量变异分析[J]. 西南林业大学学报(自然科学),2017,37(4):35-40.
- [53] 刘洋洋,杨云,魏建和,等. 不同产地通体香沉香药材的质量分析[J]. 中国现代中药,2014,16(3):183-186.
- [54] 黄少伟,李耀光,罗峰,等. 沉香10种化学成分的变异及其与生长性状的相关性[J]. 林业与环境科学,2016, 32(4):12-16.
- [55] TAMULI P, BORUAH P, NATH S C, et al. Essential oil of eaglewood tree: A product of pathogenesis [J]. J Essent Oil Res, 2005, 17(6):601-604.
- [56] TAKAMATSU S, ITO M. Agarotetrol in agarwood: Its use in evaluation of agarwood quality [J]. J Nat Med, 2020,74(1):98-105.
- [57] 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,2012,23(11):1017-1020.
- [58] 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.
- [59] 陈怀琼. 白木香通体结香技术的初步评价[D]. 北京:北京协和医学院,2011.
- [60] 向盼,梅文莉,杨锦玲,等. 不同打洞结香法所产沉香挥发性成分的GC-MS分析[J]. 热带作物学报,2016, 37(7):1413-1418.
- [61] 林峰,戴好富,王辉,等. 两批接菌法所产沉香挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析[J]. 时珍国医国药,2010,21(8):1901-1902.
- [62] 杨云,冯剑,朱杰霄,等. 中国及东南亚国家沉香树采用通体结香技术产沉香的质量比较[J]. 中国药学杂志,2019,54(23):1988-1994.
- [63] ZHANG X L, LIU Y Y, WEI J H, et al. Production of high quality agarwood in *Aquilaria sinensis* trees via whole tree agarwood induction technology [J]. Chin Chem Lett, 2012,23(6):727-730.
- [64] 李浩洋,张宪臣,张小花,等. “通体结香技术”所结人工沉香的质量评价[J]. 理化检验(化学分册),2017,53(4):470-473.
- [65] SHIVANAND P, FADHILA ARBIE N, KRISHNAMOORTHY S, et al. Agarwood the fragrant molecules of a wounded tree [J]. Molecules, 2022, 27(11):3386.
- [66] 庄志玲,邓诗敏,吴胜鸿,等. 不同类型的天然沉香品质评价研究[J]. 中药材,2022,45(5):1169-1177.
- [67] 刘洋洋,杨云,林波,等. 四批通体香沉香药材的挥发油成分分析[J]. 化学与生物工程,2014,31(5):67-71.
- [68] 钱秀玉,聂黎行,戴忠,等. 中药质量等级评价研究进展[J]. 药物分析杂志,2019,39(10):1724-1737.

(收稿日期:2022-11-28 编辑:王笑辉)