

# 沉香指紋圖譜及化學成分分析之研究

蔡承翰、楊博文

E-mail: 9805939@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

沉香，瑞香科 (Thymelaceae)，沉香屬 (Aquilaria) 植物，帶有棕黑色或黃褐色樹脂，沉香樹脂香味濃郁且為貴重香料。沉香因過度砍伐以致瀕臨絕種，華盛頓公約已列為瀕臨絕種之保護植物。傳統沉香治嘔吐呃逆，心腹痛，大腸氣滯，腰膝虛冷，胸膈痞塞，氣喘，也用在抗發炎、止痛等療效。沉香所含化學成分可分為四大種類，即為倍半萜類 (Sesquiterpene)、芳香族類 (Aromatic)、2-苯乙基色酮類 (2-Phenylethylchromone)、三萜類 (Triterpene)。

在本研究中，首先建立各類沉香萃取物之傅利葉轉換遠紅外線光譜 (FTIR)、高效液相層析 (HPLC) 指紋圖譜，以提供一種分辨各沉香差異的方法。且從感官品評中顯示出越南奇楠皮與芽莊沉香5具有最佳的香氣。但從乙醇溶解度及總三萜 (total triterpenoids) 含量與感官品評之比對均無法對沉香之品質優劣作分級。

以HPLC分析沉香成分，樣品豆甾醇 (stigmasterol) 含量大都相近，而從偵測癒瘡木烯 (guainene) 的有無可將樣品分類為有結香和無結香二大類。且此二大類之對-茴香酸 (p-anisic acid) 含量也差異甚大。在β-基丙酮 (benzylacetone) 含量分析中，芽莊沉香2 (1.09 mg/g) > 芽莊沉香6 (0.11 mg/g) > 越南奇楠皮 (0.05 mg/g) 呈遞減的趨勢，但其感官品評由3分，4分至5分逐漸增加，此表示出在有結香的沉香樣品中β-基丙酮含量愈少，感官品評就愈好。綜合本研究的各項分析結果，就可提供辨別沉香優劣的一套方法。

在殖菌結香試驗方面，殖菌A可於約10個月後結香，經FTIR及HPLC指紋圖譜鑑定後，知與印尼加里曼丹下水沉香及芽莊沉香2之成分相似，可說殖菌A為一促使結香成效較佳的方法。

關鍵詞：倍半萜類、芳香族類、2-苯乙基色酮類、三萜類、傅利葉轉換遠紅外線光譜 (FTIR) 指紋圖譜、高效液相層析 (HPLC) 指紋圖譜

## 目錄

封面內頁
簽名頁
授權書iii
中文摘要iv
英文摘要vi
誌謝viii
目錄ix
圖目錄xiii
表目錄xvi
附錄xvii

1. 緒論1
2. 文獻回顧3
2.1 沉香之介紹3
2.1.1 沉香簡介3
2.1.1.1 沉香樹型態特徵4
2.1.1.2 生態學和生物學特性7
2.1.1.3 沉香之分佈7
2.1.2 沉香育苗與栽培技術7
2.1.2.1 育苗技術7
2.1.2.2 栽培及管理技術9
2.1.2.3 種植後管理10
2.1.2.4 病蟲害10
2.1.3 沉香之結香與採收加工11
2.1.3.1 結香之介紹11

2.1.3.2採收加工	13
2.1.4沉香的分級	13
2.2 沉香之研究與應用	14
2.2.1沉香化學成分	14
2.2.2沉香之傳統用藥與藥理作用	18
2.2.3沉香其它方面之應用	21
2.2.4索氏萃取法	23
2.3華盛頓公約	25
3. 材料與方法	27
3.1 材料	27
3.1.1 沉香材料	27
3.1.2 藥品清單	28
3.1.3 儀器清單	29
3.2 實驗方法	30
3.2.1 樣品前處理	30
3.2.2 感官品評測試	31
3.2.3 索氏萃取分析方法	31
3.2.4 乙醇溶解度測試	32
3.2.5 總三萜分析	32
3.2.6 沉香FTIR及HPLC指紋圖譜建立	33
3.2.7 沉香成分分析	34
4. 結果與討論	38
4.1 感官品評測試	38
4.2 乙醇溶解度測試	39
4.3 總三萜分析	40
4.3.1 建立標準曲線	40
4.3.2 樣品總三萜分析	41
4.4 建立FTIR傅利葉轉換遠紅外線以及HPLC指紋圖譜	43
4.4.1 建立FTIR指紋圖譜	43
4.4.1.1 紅外光譜原理	43
4.4.1.2 以KBr錠片方式偵測分析樣品指紋圖譜	43
4.4.1.3 FTIR指紋圖譜之比較	51
4.4.2 建立HPLC指紋圖譜	52
4.4.2.1 HPLC光譜原理	52
4.4.2.2 HPLC光譜分析設定條件	52
4.4.2.3 HPLC指紋圖譜之比較	61
4.5 沉香成分分析	62
4.5.1 訂定各標準品最佳吸收波長	62
4.5.2 各成分標準品HPLC偵測之設定條件	62
4.5.3 建立標準曲線	64
4.5.4 沉香樣品所含豆甾醇、癩瘡木烯、 $\beta$ -基丙酮、對-茴香酸、 $\alpha$ -葎草烯及(+)-香橙烯之產量	69
4.6 探討感官品評與乙醇溶解度、總三萜測試及HPLC分析成分結果之相對綜合比較	74
5. 結論	78
參考文獻	80

## 圖目錄

圖2.1 沉香	4
圖2.2 沉香樹	1 5
圖2.3 沉香樹	2 5
圖2.4 沉香花	6
圖2.5 沉香蒴果	6
圖2.6 2-(2-苯乙基)色酮化合物	16

圖2.7 索氏萃取示意圖	24
圖4.1 各樣品乙醇溶解度之比較	40
圖4.2 熊果酸之標準曲線	41
圖4.3 各樣品總三?之比較	42
圖4.4 印尼加里曼丹下水沉香FTIR指紋圖譜	44
圖4.5 越南奇楠皮FTIR指紋圖譜	44
圖4.6 芽莊沉香1 FTIR指紋圖譜	45
圖4.7 芽莊沉香2 FTIR指紋圖譜	45
圖4.8 芽莊沉香3 FTIR指紋圖譜	46
圖4.9 芽莊沉香4 FTIR指紋圖譜	46
圖4.10 芽莊沉香5 FTIR指紋圖譜	47
圖4.11 芽莊沉香6 FTIR指紋圖譜	47
圖4.12 蜜香樹1 FTIR指紋圖譜	48
圖4.13 蜜香樹2 FTIR指紋圖譜	48
圖4.14 關西沉香FTIR指紋圖譜	49
圖4.15 屏東高樹沉香樹殖菌A結香十個月後之FTIR指紋圖譜	49
圖4.16 屏東高樹沉香樹殖菌B結香十個月後之FTIR指紋圖譜	50
圖4.17 屏東高樹沉香樹殖菌C結香十個月後之FTIR指紋圖譜	50
圖4.18 印尼加里曼丹下水沉香HPLC指紋圖譜	53
圖4.19 越南奇楠皮HPLC指紋圖譜	54
圖4.20 芽莊沉香1 HPLC指紋圖譜	54
圖4.21 芽莊沉香2 HPLC指紋圖譜	55
圖4.22 芽莊沉香3 HPLC指紋圖譜	55
圖4.23 芽莊沉香4 HPLC指紋圖譜	56
圖4.24 芽莊沉香5 HPLC指紋圖譜	56
圖4.25 芽莊沉香6 HPLC指紋圖譜	57
圖4.26 蜜香樹1 HPLC指紋圖譜	57
圖4.27 蜜香樹2 HPLC指紋圖譜	58
圖4.28 關西沉香HPLC指紋圖譜	58
圖4.29 屏東高樹沉香樹殖菌A結香十個月後之HPLC指紋圖譜	59
圖4.30 屏東高樹沉香樹殖菌B結香十個月後之HPLC指紋圖譜	59
圖4.31 屏東高樹沉香樹殖菌C結香十個月後之HPLC指紋圖譜	60
圖4.32 豆甾醇之標準曲線	65
圖4.33 癒瘡木烯之標準曲線	66
圖4.34 ?基丙酮之標準曲線	67
圖4.35 對-茴香酸之標準曲線	68
圖4.36 各樣品豆甾醇之比較	70
圖4.37 各樣品癒瘡木烯之比較	71
圖4.38 各樣品?基丙酮之比較	72
圖4.39 各樣品對-茴香酸之比較	73

## 表目錄

表2.1 沉香揮發性成分	17
表4.1 感官品評測試評分表	38
表4.2 乙醇溶解度與感官品評	39
表4.3 熊果酸對照品配製濃度	40
表4.4 總三?與感官品評	42
表4.5 豆甾醇標準品配製濃度	65
表4.6 癒瘡木烯標準品配製濃度	66
表4.7 ?基丙酮標準品配製濃度	67
表4.8 對-茴香酸標準品配製濃度	68
表4.9 豆甾醇與感官品評	70

表4.10 癒瘡木烯與感官品評71  
表4.11 3-基丙酮與感官品評72  
表4.12 對-茴香酸與感官品評73  
表4.13 分析數據與感官品評77

## 附錄

附錄1 樣品圖片89  
附錄2 標準品全波長掃描95  
附錄3 標準品HPLC層析圖譜98  
附錄4 樣品HPLC層析圖譜102  
附錄5 標準品之結構138

## 參考文獻

1. 壤及廢棄物中油分(脂)檢測方法 - 索氏萃取重量法。中華民國94年12月14日環署檢字第0940101169號公告。
2. 王秀華。復文書局出版。2002。木材化學及其應用 209。
3. 王昌祿、?穎、陳志強、夏廉法。2008。薄層分析-分光光度法測定棟科植物中三?皂?含量。安徽農業科學36(14):5708-5710 ; 5712。
4. 王凌、季申。2003。氣相色譜法測定進口沉香中?基丙酮的含量。中草藥Chinese Traditional and Herbal Drugs 34(3):226-228。
5. 王國任 台糖研究所。印尼沉香生產技術及發展現況。
6. 付新岩、金曉玲。2002。淺談沉香中醇溶性浸出物的檢查質量分析。河南中醫藥學刊 17(2):25。
7. 台北野生貿易調查委員會。行政院農業委員會 出版。2000。常見華盛頓公約植物指南 1-10 , 46-47。
8. 田耀華、原慧芳、倪書邦、李國華。2009。沉香屬植物研究進展。熱帶亞熱帶植物學報 17(1):98-104。
9. 朱超雲、宋偉。豆甾醇與豆甾醇琥珀酸單酯的反相高效液相色譜分析測定。高校理科研究。
10. 自動索氏萃取法。中華民國97?3月31日環署檢字第0970023977A 號公告。
11. 行政院衛生署中醫藥委員會。2002。中藥對照用指標成分物理化學資料彙編。
12. 何夢玲、戚樹源、胡藍娟。2007。白木香懸浮培養細胞中2-(2-苯乙基)色酮化合物的誘導形成。廣西植物Guihaia 27(4):627-632。
13. 呂明方、王福大。中國醫藥雜誌社 出版。1995。常用中藥材圖鑑 115。
14. 宋細福。沉香木現況與臺灣繁殖之探討。
15. 李時珍 撰。世一文化事業股份有限公司 出版。2005。新訂本草綱目(下) 1108-1109。
16. 李萍、劉麗芳、華志明等。化學工業出版社 出版。2005。常用中藥液相與氣相色譜鑑定。
17. 周開。2007。白木香的研究概況。中國中藥現代遠程教育 5(10):46-48。
18. 林立東、戚樹源、胡厚才。2000。白木香中色酮?化合物的形成。中草藥 Chinese Traditional and Herbal Drugs 31(9)。
19. 林立東、戚樹源。2000。國產沉香中的三?成分。中草藥 Chinese Traditional and Herbal Drugs 31(2):89-90。
20. 林怡貞。2006。中藥製劑指紋圖譜平台建立-八味地黃丸指紋圖譜。勝昌藥誌 38(3):35。
21. 林麟、呂華東。2008。分光光度法測定靈芝孢子粉中總三?含量。海峽預防醫學雜誌 14(3):46-47。
22. 姜大成、王永生、翁麗麗等。化學工業出版社 出版。2006。常用中藥光譜鑑定 78-79。
23. 姚承京、姜志萍。2004。進口沉香及其偽品的鑑別。中國藥師 7(1)。
24. 胡媛。2006。遠志三?酸類成分的提取純化工藝及質量標準研究。成都中醫藥大學碩士學位論文。
25. 苗利軍、劉孟軍、劉曉光、耿建暖、王靜、寧強。2008。?果中三?類化合物提取工藝研究。河北農業大學學報 31(4):68-70 ; 75。
26. 食品中粗脂肪之檢測方法。中華民國68年11月23日中華民國國家標準 CNS 5036公告。
27. ?氏萃取法。中華民國91 ?1月16日環署檢字第0910003755 號公告。
28. 高木村。南天書局出版。1990。台灣藥用植物手冊 295。
29. 高瑞隆、賴瑞聲、林義恭 農試所農藝組。2004。白木香 沉香之簡介。農業試驗所技術服務57期27-30。
30. 崔曉瑩。2007。靈芝中的三?類化合物(靈芝酸)的提取條件優化及其結構分析。東北師範大學碩士學位論文。
31. 張定霖、吳昭祥、洪進雄 著;周明燕、王小華 編。行政院農業委員會種苗改良繁殖場 出版。2002。香藥草植物圖鑑 162。
32. 張高銘。世一文化事業股份有限公司 出版。1993。本草備要(上) 544-545。
33. 張盛龍、符二英、馮家平。2007。淺談白木香育苗和栽培技術。熱帶林業 35(3):25-27。
34. 張惠華、顧沛潔、林怡貞。2007。中藥方劑指紋圖譜平台建立-補中益氣湯指紋圖譜。勝昌藥誌 19(2):37。
35. 張雁冰、王克讓、劉宏民。2006。馬桑葉中總三?酸的含量測定。時珍國醫國藥 17(4):529-530。
36. 戚樹源、林立東、胡厚才。2000。白木香中色酮類化合物的形成。中草藥 Chinese Traditional and Herbal Drugs 31(9):658-659。
37. 戚樹源、林立東、葉勤法。1998。沉香中?基丙酮及其在黃綠墨耳真菌中的生物轉化。生物工程學報 14(4):464-467。
38. 戚樹源、胡厚才。2001。激素對白木香懸浮培養?胞中?基丙酮形成的影響。中藥材 24(5):318-319。
39. 梁永樞、劉軍民、魏剛、徐鴻華。2006。沉香藥材揮發油成分的氣相色譜-質譜聯用分析。時珍國醫國藥 17(12):2518。
40. 郭桂明。2006。名貴中藥材沉香的資源現狀與真偽鑑別。北京中醫 25(5):293-294。
41. 陳亞。2005。沉香化學成分和質量評價研究。廣州中醫藥大學碩士學位論文。
42. 陳俊明。2007。高貴中藥材炮製與臨床應用。勝昌藥誌 19(1):44。
43. 陳彥君、程素霞、龍躍、侯欽東。2008。中草藥雀兒舌頭中總三?含量的紫外分光光度法測定。鄭州大學學報(醫學版) 43(3):602-603。
44. 陳美璇。2008。台灣產之不同筋骨草屬蛻皮甾酮, 總黃酮及抗氧化能力的分析比較。大葉大學碩士學位論文。
45. 陳學福。2006。岷山紅三葉草化學成分及異黃酮提取工藝的研究。蘭州理工大學碩士學位論文。
46. 陳學福。2006。岷山紅三葉草化學成分及異黃酮提取工藝的研究。蘭州理工大學碩士學位論文。
47. 陸震鳴、陶文沂、許泓瑜、敖宗華、許正宏。2008。樟芝菌粉三?類化合物含量的測定。中成藥 30(3):402-405。
48. 傅立國 主編。淑馨出版社 出版。1996。中國稀有瀕危植物 第三冊 198-199。
49. 黃如棟、陳明、吳家寧。2001。進口沉香與劣沉香的紫外光譜鑒別。福建學院學報 11(3):47-48。
50. 黃秀香。2006。藥用植物毛老虎揮發油和?三?酸提取工藝及化學成分研究。廣西大學碩士學位論文。
51. 黃珊珊、高英、李衛民、關紅暉。2008。分光光度法測定紫菀中總三?成分的含量。時珍國醫國藥 19(6):1406-1407。
52. 楊劍芳、路福平、黃明勇、高文遠、杜連祥。2008。分光光度法?定山茶茱及其保健酒中三?酸的含量。食品科學 29(6):321-323。
53. 裘漢

幸。2003。正品沉香與偽製沉香的鑑別。中國藥業 12(10):65。54.農委會林務局自然資源與生態資料庫網站。2009.3.12。55.鄒壽青。2008。奇南沉香及其育苗栽培技術。林業實用技術 第1期 53-54。56.劉軍民、徐鴻華。2005。國產沉香研究進展。中藥材 28(7):627-632。57.劉軍民、高幼衡、徐鴻華、徐梓勤。2007。沉香化學成分研究( )。中草藥 Chinese Traditional and Herbal Drugs 38(8):1138-1140。58.劉軍民、高幼衡、徐鴻華、陳宏揚。2006。沉香的化學成分研究( )。中草藥 Chinese Traditional and Herbal Drugs 37(3):325-327。59.劉軍民。2005。沉香(白木香)藥材规范化種植(GAP)研究。廣州中醫藥大學博士學位論文。60.劉海霞、趙雁武、王峰、仇農學。2008。植物甾醇中三?類化合物的含量測定。食品工業科技 29(6):280-283。61.厲蘭娜、戴蕾、朱惠芳、余永紅、漢江才、李玉芳、林家樂、陳煒。2002。沉香化氣膠囊治療功能性消化不良的臨床研究。浙江中醫雜誌。62.蔡春玲、康志英、孔顏霜、符方非。2006。沉香藥材GC指紋圖譜的研究。廣東藥學院學報 22(6):610 ; 623。63.鄭武燦。茂昌圖書公司出版。2000。台灣植物圖鑑 上冊 687-688。64.謝海、熊麗、肖英華、葉立紅。2001。沉香及其偽品的比較鑑別。時珍國醫國藥 12(9):803。65.謝培山。人民衛生出版社出版。2005。中藥色譜指紋圖譜。66.嚴偉。2003。超臨界CO<sub>2</sub>萃取天然薯蓣皂素潔淨工藝研究。天津大學碩士學位論文。67.Ammanamanchi S.R. Anjaneyulu, Vadali Lakshmana Rao. 2000. Five diterpenoids (agallochins A – E) from the mangrove plant *Excoecaria agallocha* Linn. *Phytochemistry* 55:891-901.68.Ammanamanchi S.R. Anjaneyulu, Vadali Lakshmana Rao. 2003. Seco diterpenoids from *Excoecaria agallocha* L. *Phytochemistry* 62:585-589.69.Ana Gutiérrez, José C. del Río and Francisco J. González-Vila, Javier Romero. 1998. Variation in The Composition of Wood Extractives from *Eucalyptus globulus* During Seasoning. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 184(4):439-446.70.Cultivated agarwood. United States Patent 6848211.71.HE Meng-ling, QI Shu-yuan, HU Lan-juan. 2005. Rapid in vitro propagation of medicinally important *Aquilaria agallocha*. *Journal of Zhejiang University SCIENCE* 6B(8):849-852.72.Hideaki HARA, Yasuaki ISE, Yasuaki ISE, Masamitsu SHIMAZAWA, Koji ICHIHASHI, Masayoshi OHYAMA, Munekazu IINUMA. 2008. Laxative Effect of Agarwood Leaves and Its Mechanism. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 72 (2):335 – 345.73.Hiroaki Takemoto, Michiho Ito, Tomohiro Shiraki, Toru Yagura, Gisho Honda. 2008. *J Nat Med* 62:41-46.74.Ito Michiho, Okimoto Ken-ichiro, Yagura Toru, Honda Gisho. 2005. Induction of Sesquiterpenoid Production by Methyl Jasmonate in *Aquilaria sinensis* Cell Suspension Culture. *Journal of Essential Oil Research*.75.Ji-Dong Wang, Wen Zhang, Zhen-Yu Li, Wen-Sheng Xiang, Yue-Wei Guo b, Karsten Krohn. 2007. Elucidation of excogallochols A – D, four unusual diterpenoids from the Chinese mangrove *Excoecaria agallocha*. *Phytochemistry* 68:2426-2431.76.Joseph K. L. Yip, Patrick C.C. Lai. 2005. The Nationally Rare and Endangered Plant, *Aquilaria sinensis*: its status in Hong Kong. Hong Kong Herbarium.77.Jun-ya Ueda, Lisa Imamura, Yasuhiro Tezuka, Quan L. Tran, Masaaki Tsuda, Shigetoshi Kadota. 2006. New sesquiterpene from Vietnamese agarwood and its induction effect on brain-derived neurotrophic factor mRNA expression in vitro. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 14:3571-3574.78.Keiji Hashimoto, Sachiko Nakahara, Takehisa Inoue, Yoshio Sumida, Mutsuko Takahashi, Yoshiro Masada. 1985. A New Chromone from Agarwood and Pyrolysis Products of Chromone Derivatives. *Pharmaceutical Society of Japan Chem. Pharm. Bull.* 33(11):5088-5091.79.LI Xiang, LEI Jun, ZHENG Yi-nan, Sattler Isabel, LIN Wen-han. 2007. New ent-Isopimarane Diterpene from Mangrove *Excoecaria agallocha* L.. *CHEM. RES. CHINESE U.* 23(5):541-543.80.Minhua Zhou, Honggang Wang, Suolangjiba, Junping Kou, Boyang Yu. 2008. Antinociceptive and anti-inflammatory activities of *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg. Leaves extract. *Journal of Ethnopharmacology* 117:345-350.81.Tenji Konishi, Takao Konoshima, Takashi Maoka, Yasuhiro Fujiwara. 2000. Novel diterpenes, excoecarins M and N from the resinous wood of *Excoecaria agallocha*. *Tetrahedron Letters* 41:3419-3422.82.Tenji Konishi, Takao Konoshima, Yasuo Shimada, Shiu Kiyosawa. 2002. Six New 2-(2-Phenylethyl)chromones from Agarwood. *Chem. Pharm. Bull.* 50(3):419-422.83.Tenji Konishi, Kiyonori Yamazoe, Takao Konoshima, Yasuhiro Fujiwara. 2003. Seco-labdane type diterpenes from *Excoecaria agallocha*. *Phytochemistry* 64:835-840.84.Tonny Soehartono, Adrian C. Newton. 2000. Conservation and sustainable use of tropical trees in the genus *Aquilaria* I. Status and distribution in Indonesia. *Biological Conservation* 96:83-94.85.Tony Burfield. 2005. Agarwood Chemistry.86.Toru Yagura, Michiho Ito, Fumiyuki Kiuchi, Gisho Honda, Yasuo Shimada. 2003. Four New 2-(2-Phenylethyl)chromone Derivatives from Withered Wood of *Aquilaria sinensis*. *Chem. Pharm. Bull.* 51(5):560-564.87.Toru Yagura, Naomi Shibayama, Michiho Ito, Fumiyuki Kiuchib, Gisho Honda. 2005. Three novel diepoxy tetrahydrochromones from agarwood artificially produced by intentional wounding. *Tetrahedron Letters* 46:4395-4398.88.Y.C. Kim, E.H. Lee, H.K. Kim, B.K. Song, E.J. Lee, H.M. Kim. 1997. Effect of the aqueous extract of *Aquilaria agallocha* stems on the immediate hypersensitivity reactions. *Journal of Ethnopharmacology* 58:31-38.89.Yasuo Shimada, Takae Tominaga, Tenji Konishi, Shiu Kiyosawa. 1982. Studies on Agarwood(Jinko). I. Structure of 2-(2-Phenylethyl) chromone Derivatives. *Pharmaceutical Society of Japan Chem. Pharm. Bull.* 30(10):3791-3795.90.Yasuo Shimada, Tenji Konishi, Shiu Kiyosawa. 1986. Structures of Three 2-(2-phenylethyl)-5,6,7,8-tetrahydrochromone Derivatives, AH1A, AH1a and AH2b. *Pharmaceutical Society of Japan Chem. Pharm. Bull.* 34(7):3033-3037.