

· 基础研究 ·

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[△]冯剑¹, 侯文成¹, 陈兰¹, 陈细钦¹, 杨云¹, 刘洋洋^{1*}, 魏建和^{1,2*}

1. 中国医学科学院 北京协和医学院 药用植物研究所海南分所/海南省南药资源保护与开发重点实验室/国家中医药管理局沉香可持续利用重点研究室, 海南 海口 570311;
2. 中国医学科学院 北京协和医学院 药用植物研究所/中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室/濒危药材繁育国家工程实验室, 北京 100193

[摘要] 目的: 分析与评价奇楠种质产沉香的质量。方法: 按《中华人民共和国药典》(以下简称《中国药典》) 2020年版(一部)沉香药材标准, 对奇楠种质产沉香的性状、鉴别、浸出物、含量测定和特征图谱等指标进行全面分析。结果: 10批奇楠种质产沉香的显微结构特征、理化显色反应符合《中国药典》2020年版沉香标准规定, 性状、薄层色谱、特征图谱不符合规定; 醇溶性浸出物质量分数为32.94%~56.69%, 但沉香四醇质量分数仅为0.01%~0.02%。结论: 10批奇楠种质产沉香的质量不符合《中国药典》2020年版沉香标准的规定。

[关键词] 沉香; 奇楠; 质量评价

[中图分类号] R282 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1673-4890(2022)03-0432-06

doi: 10.13313/j.issn.1673-4890.20210703002

Quality Analysis and Evaluation of Agarwood Produced by "Chi-nan" Germplasm Based on Standard of
*Chinese Pharmacopoeia*FENG Jian¹, HOU Wen-cheng¹, CHEN Lan¹, CHEN Xi-qin¹, YANG Yun¹, LIU Yang-yang^{1*}, WEI Jian-he^{1,2*}

1. Hainan Provincial Key Laboratory of Resources Conservation and Development of Southern Medicine & Key Laboratory of State Administration of Traditional Chinese Medicine for Agarwood Sustainable Utilization, Hainan Branch of Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Haikou 570311, China;

2. Key Laboratory of Bioactive Substances and Resources Utilization of Chinese Herbal Medicine, Ministry of Education & National Engineering Laboratory for Breeding of Endangered Medicinal Materials, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100193, China

[Abstract] **Objective:** To analyze and evaluate the quality of agarwood produced by the "Chi-nan" germplasm. **Methods:** All the quality standard indexes of the agarwood defined in *Chinese Pharmacopoeia* (2020 edition, Volume I) were analyzed, including characters, identification, extract, content determination, and characteristic chromatogram. **Results:** The 10 batches of agarwood samples produced by the "Chi-nan" germplasm had the microstructure characteristics and physical and chemical color reaction meeting the requirements, with the alcohol-soluble extract yield of 32.94%-56.69%. However, their characters, thin-layer chromatography profiles, and characteristic chromatograms were different from those of the control medicinal materials, and the content of agarotetrol in the samples is only 0.01%-0.02%.

[△] **[基金项目]** 国家重点研发计划项目(2018YFC1706403); 海南省重点研发计划项目(ZDYF2020163); 海南省自然科学基金高层次人才项目(2019RC340); 中国医学科学院医学与健康科技创新工程项目(2021-I2M-1-032); 2021年国家药品标准提高课题(2021Z14); 财政部和农业农村部: 国家现代农业产业技术体系资助项目

^{*} **[通信作者]** 刘洋洋, 副研究员, 研究方向: 中药质量控制技术及其应用; Tel: 0898-31589007, E-mail: eadchris@163.com
魏建和, 研究员, 教授, 研究方向: 药用植物基因资源、分子育种及次生代谢产物调控; Tel: 010-57833016, E-mail: wjianh@263.net

Conclusion: The quality of 10 batches of agarwood produced by the "Chi-nan" germplasm did not meet the requirements for agarwood in the *Chinese Pharmacopoeia* (2020 edition).

[Keywords] agarwood; Chi-nan; quality evaluation

国产药用沉香为瑞香科植物白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含有树脂的木材, 作为药材始载于汉魏时期《名医别录》, 列为上品^[1], 是我国名贵药材和香料。《中华人民共和国药典》(以下简称《中国药典》) 2020年版(一部)记载沉香具有行气止痛、温中止呕、纳气平喘的功效^[2]。通常健康的白木香树自然情况下不产沉香, 只有受到真菌侵染、物理或化学等外界伤害诱导其发生防御反应而产生防御性物质, 如倍半萜和2-(2-苯乙基)色酮类化合物, 这些防御性物质参与形成树脂以抵御外界伤害对白木香的进一步损伤, 最终形成沉香^[3-4]。

“奇楠”名称最早见于明代《星槎胜览》^[5], 又名伽楠、棋楠、奇南等。据记载, “奇楠”沉香的外观性状呈蟠结, 屑成团, 主产于东南亚国家^[6], 因其独特的气味和性状可与普通沉香进行区分。近年来, 香农们在中国广东和海南等地发现了一类奇楠沉香的种质, 将其芽条嫁接在普通白木香树上4年后, 采用钻孔法处理1~2年即可结出高树脂含量的沉香。因所结沉香香味和性状与记载的“奇楠”沉香相似, 该奇楠种质所产沉香在中国沉香界被认为即是“奇楠”沉香, 已在广东和海南等地大量种植。

已有研究发现, 奇楠种质产沉香的化学成分与普通沉香存在显著差异^[7-8]。但截至目前, 奇楠种质产沉香是否能作为药用沉香尚无研究报道。为此, 基于《中国药典》2020年版沉香标准, 本研究对广东和海南采集得到的10批奇楠种质产沉香开展性状检查, 显微鉴别, 薄层色谱鉴别, 理化显色反应鉴别, 浸出物、沉香四醇含量测定及特征图谱分析。旨在验证市售奇楠种质所产沉香是否符合药用沉香标准, 以及为其能否作为药材在临床上使用提供参考依据。

1 材料

1.1 样品

10批奇楠种质产沉香样品, 4批采自海南, 6批采自广东。同时取3批普通白木香种质产沉香(简称普通沉香)样品作为对比, 见表1。10批次奇楠种质产沉香样品经中国医学科学院药用植物研究所

海南分所刘洋洋研究员鉴定, 均为含有树脂的木材, 且课题组采用DNA条形码技术鉴定其基原植物是白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg。凭证标本保存于中国医学科学院药用植物研究所海南分所沉香鉴定中心标本馆; 沉香对照药材(批号: 121222-201203)购自中国食品药品检定研究院。

表1 沉香样品信息

类别	编号	种质信息	产地
奇楠种质产沉香	QN01	凹身	海南
	QN02	糖结	海南
	QN03	波浪仔	海南
	QN04	汝湖	海南
	QN05	小孔沉水	广东
	QN06	熟结半沉	广东
	QN07	乌身圆叶	广东
	QN08	金丝油	广东
	QN09	绿奇楠	广东
	QN10	乌身圆叶	广东
普通沉香	BM01	普通白木香	海南
	BM02	普通白木香	海南
	BM02	普通白木香	广东

1.2 试剂

对照品沉香四醇(批号: 111980-201601, 纯度: 96.8%)购自中国食品药品检定研究院; GF₂₅₄薄层色谱板(德国Merck公司); 乙腈为色谱级(美国Fisher公司); 香草醛、盐酸、甲酸、水合氯醛、三氯甲烷、乙醚、无水乙醇和95%乙醇等均为国产分析级。

1.3 仪器

1525型高效液相色谱仪(美国Waters公司); Eclipse型生物显微镜(日本Nikon公司); LE104E型电子天平(瑞士Mettler-Toledo公司); JY02S型紫外分析仪(北京君意东方电泳设备有限公司)。

2 方法与结果

参照《中国药典》2020版(一部)沉香标准规定的方法^[2], 分别对13批沉香样品开展性状检查,

显微鉴别,薄层色谱鉴别,理化显色反应鉴别,浸出物、沉香四醇含量测定及特征图谱分析。

2.1 性状检查

奇楠种质产沉香和普通沉香外观性状见图1。10批奇楠种质产沉香样品外观形态基本一致,均呈不规则的条、片块状,表面呈浅黄褐色至黑褐色,凹凸不平,可见纵向黑褐色、棕褐色、黄褐色或棕黄色条纹交替排列,偶见黄绿色,致密,密布有黑褐色、棕褐色或黄褐色树脂斑纹;侧边有孔洞,对称分布,色较深;断面树脂明显,质地较坚硬,易切割,刀切顿感明显,糯软,有光泽,油性足或显油性;气清香浓郁,味苦、辣或微辣,嚼之有麻舌感。奇楠种质产沉香与普通沉香的性状“孔洞、凹窝表面多呈腐木状、质地坚实、气芳香、味苦”相比不一致。可见,奇楠种质产沉香性状与《中国药典》2020年版标准规定的沉香性状不完全一致。

2.2 显微鉴别

沉香样品经水浸泡软化,用刀片切成薄片,置于载玻片上,滴加水合氯醛,盖上盖玻片,显微镜下观察,奇楠种质产沉香和普通沉香显微结构特征见图2。13批样品均可观察到射线、导管和木间韧皮部等显微结构。木间韧皮部扁长椭圆状、条带状

或“岛”状,数量多,细胞壁薄,内填充有棕色或黄棕色树脂。射线宽至1~2列细胞,充满树脂,常与木间韧皮部相交。导管类圆形或多角形,单个散在或多个复合聚集。奇楠种质产沉香的显微结构特征与《中国药典》2020年版标准规定的沉香显微结构特征一致。

2.3 薄层色谱鉴别

取沉香样品粉末0.5 g,加乙醚30 mL,超声处理60 min,滤过,滤液挥干,残渣加三氯甲烷2 mL使其溶解,作为供试品溶液。另取沉香对照药材0.5 g,同法制成对照药材溶液。分别吸取样品溶液和沉香对照药材溶液各10 μ L,分别点于同一硅胶GF₂₅₄薄层色谱板上,以三氯甲烷-乙醚(10:1)为展开剂展开,取出,晾干,在紫外灯365、254 nm下检视,结果见图3。3批普通沉香和对照药材色谱相应的位置上的荧光斑点一致,但10批奇楠种质产沉香样品色谱斑点与3批普通沉香和对照药材色谱相应的位置上的荧光斑点不一致。

2.4 理化显色反应鉴别

取奇楠种质产沉香样品和普通沉香醇溶性浸出物进行微量升华,所有样品均得到黄褐色油状物,较多,香气浓郁。于油状物上加盐酸1滴与香草醛少量,再滴加乙醇1~2滴,显色反应后所有样品的颜色逐渐显

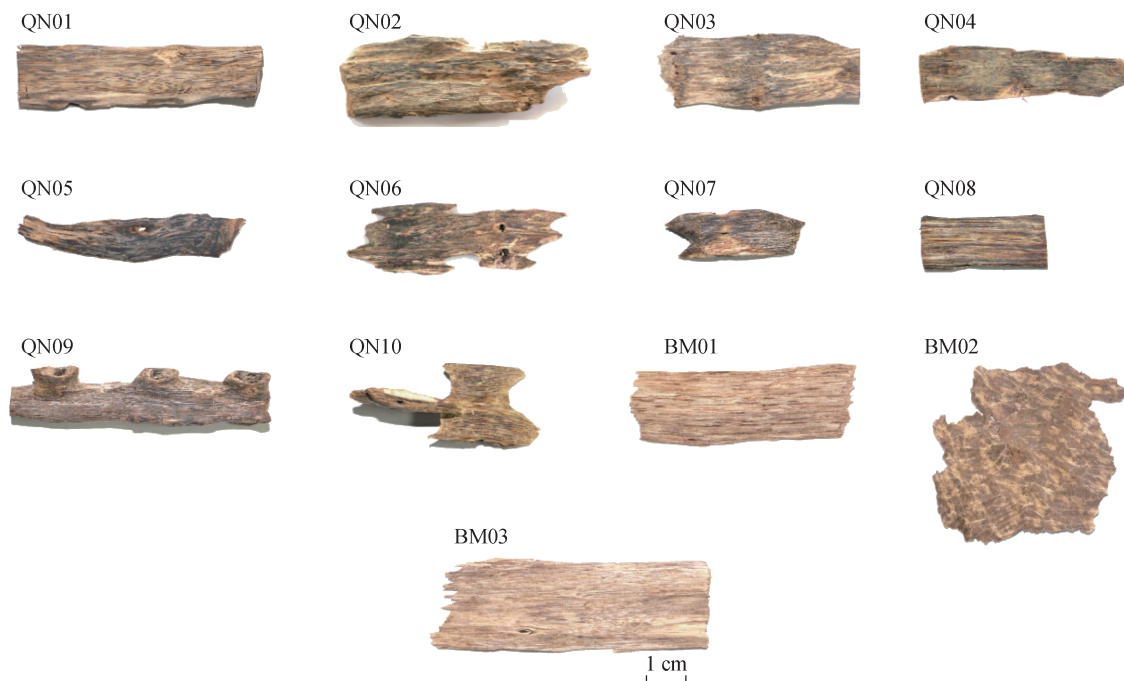
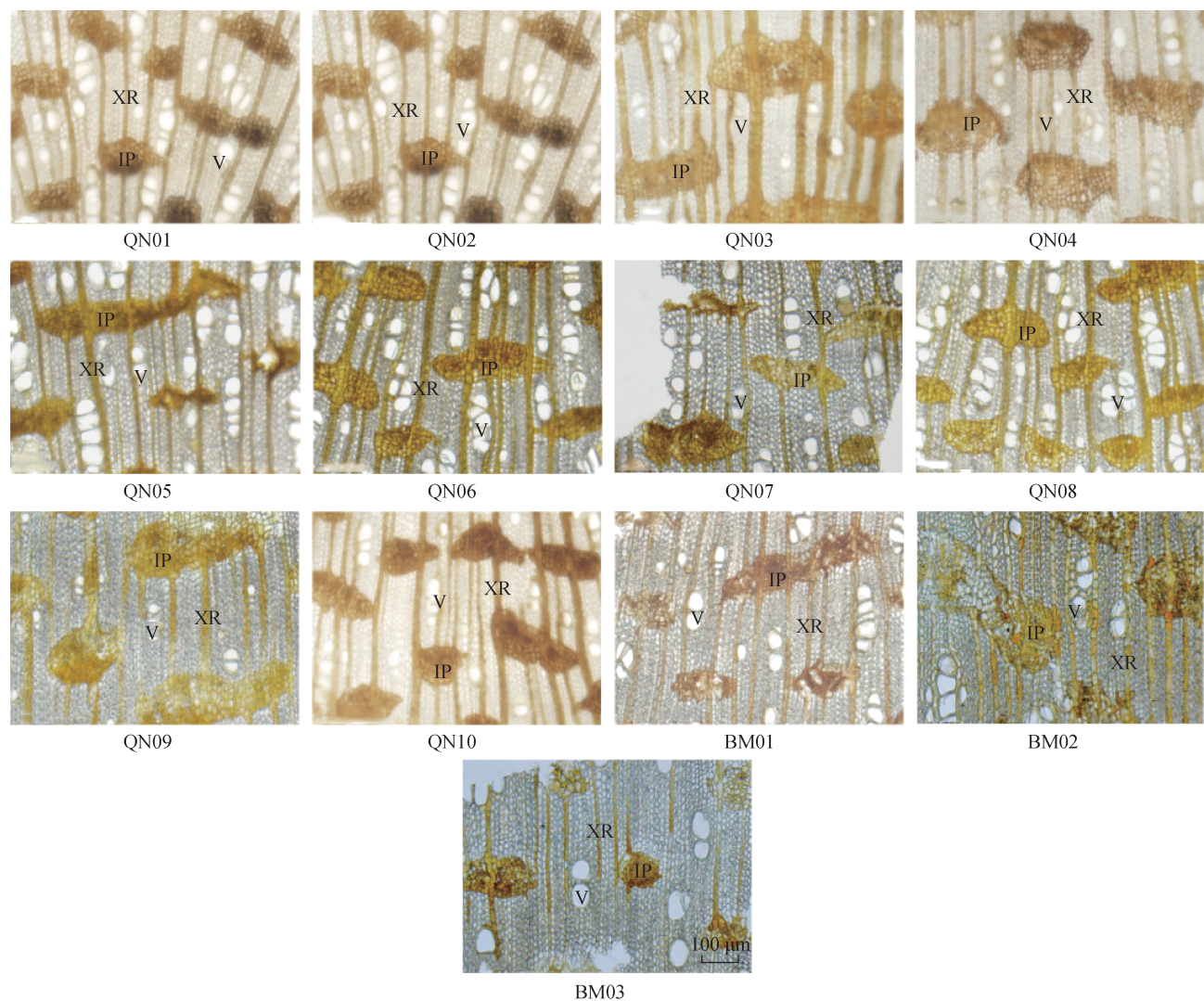
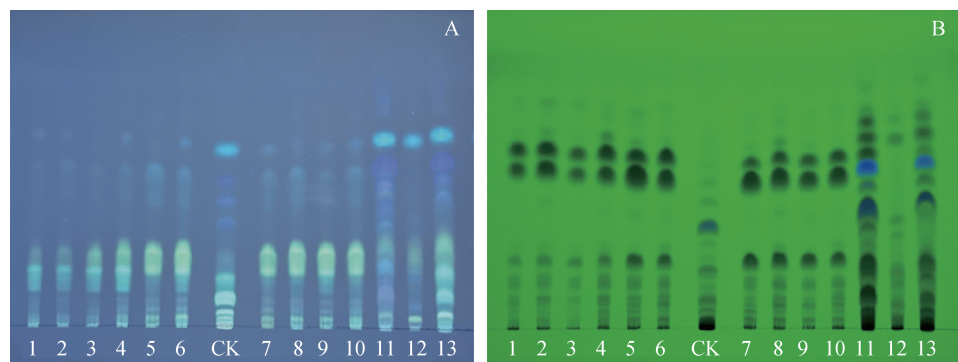


图1 奇楠种质产沉香和普通沉香外观性状



注：IP. 木间韧皮部；XR. 木射线；V. 导管。

图2 奇楠种质产沉香和普通沉香显微结构



注：A. 365 nm；B. 254 nm；1~10. 10批奇楠种质产沉香样品；11~13. 3批普通沉香样品；CK. 沉香对照药材。

图3 奇楠种质产沉香和普通沉香薄层色谱图

樱红色，久置后颜色加深，结果见表2。可见，奇楠种质产沉香和普通沉香的理化显色反应与《中国药典》2020年版标准规定的显色反应结果一致。

2.5 浸出物

精确称取沉香样品粉末 2 g，置具塞锥形瓶中，精密加入 95% 乙醇 50 mL，称定质量，加热回流 1 h，

表2 奇楠种质产沉香和普通沉香醇溶性浸出物、沉香四醇质量分数及理化显色反应现象 (n=3)

编号	醇溶性浸出物	沉香四醇	理化显色反应现象描述
QN01	34.33	0.01	反应后颜色逐渐显樱红色, 久置后颜色加深
QN02	45.43	0.01	反应后颜色逐渐显樱红色, 久置后颜色加深
QN03	40.11	0.01	反应后颜色逐渐显樱红色, 久置后颜色加深
QN04	37.87	0.03	反应后颜色逐渐显樱红色, 久置后颜色加深
QN05	56.69	0.02	反应后颜色逐渐显樱红色, 久置后颜色加深
QN06	46.43	0.02	反应后颜色逐渐显浅樱红色, 久置后颜色加深
QN07	41.35	0.01	反应后颜色逐渐显樱红色, 久置后颜色加深
QN08	53.60	0.02	反应后颜色逐渐显樱红色, 久置后颜色加深
QN09	32.94	0.03	反应后颜色逐渐显樱红色, 久置后颜色加深
QN10	46.22	0.01	反应后颜色逐渐显樱红色, 久置后颜色加深
BM01	20.01	0.62	反应后颜色逐渐显樱红色, 久置后颜色加深
BM02	12.19	0.17	反应后颜色逐渐显浅樱红色, 久置后颜色加深
BM03	16.68	0.53	反应后颜色逐渐显浅樱红色, 久置后颜色加深

冷却后再称定质量, 用95%乙醇补足减失质量, 摇匀, 滤过, 精密量取滤液25 mL, 置恒重的蒸发皿中, 水浴干燥, 于105℃干燥3 h, 置干燥器中冷却30 min, 迅速精密称定质量, 结果见表2。10批奇楠种质产沉香样品醇溶性浸出物质量分数均显著高于3批普通沉香, 且远高于《中国药典》2020年版标准规定的浸出物不低于10%的规定。

2.6 沉香四醇含量及特征图谱测定

精密称取沉香样品粉末0.2 g, 置具塞锥形瓶中, 精密加入95%乙醇10 mL, 称定质量, 浸泡30 min, 超声处理1 h, 放冷, 再称定质量, 用95%乙醇补足减失质量, 摇匀, 静置, 取上清液滤过, 作为供试品溶液。取沉香对照药材约0.2 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入95%乙醇10 mL, 称定质量, 超声处理1 h, 放冷, 再称定质量, 用95%乙醇补足减失的质量, 摇匀, 静置, 取上清液滤过, 作为对照药材参照物溶液。取沉香四醇对照

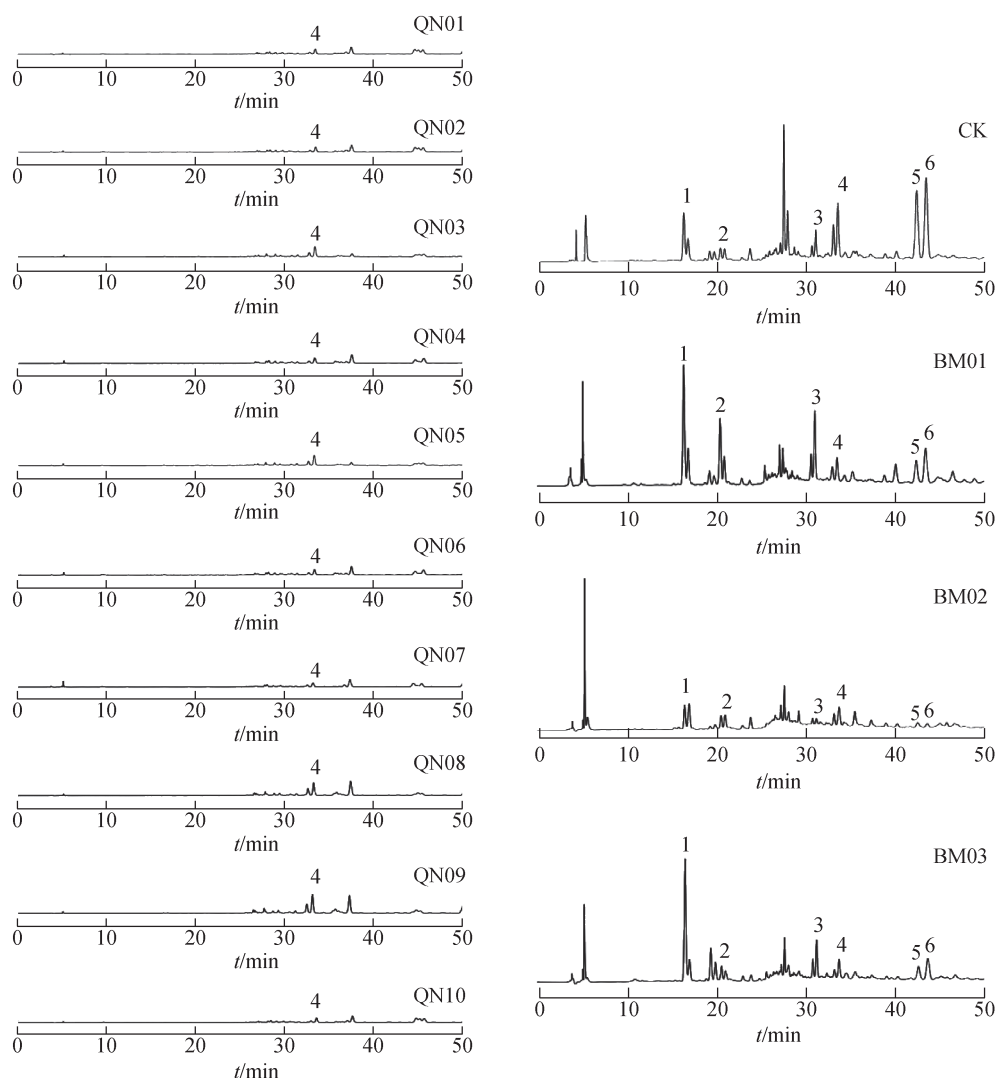
品适量, 精密称定, 加95%乙醇制成60 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的溶液, 作为对照品溶液。10批奇楠种质产沉香样品沉香四醇质量分数为0.01%~0.03%, 3批普通沉香样品沉香四醇质量分数分别为0.62%、0.17%和0.53% (表2)。可见, 奇楠种质产沉香样品中沉香四醇含量均显著低于《中国药典》2020年版中沉香四醇含量 (不低于0.1%) 标准, 而3批普通沉香样品中沉香四醇质量分数均高于0.1%。此外, 奇楠种质产沉香样品特征图谱中仅峰4与普通沉香和对照药材色谱一致, 其余峰不一致, 3批普通沉香样品特征图谱均与对照药材色谱图的6个特征峰一致, 见图4。

3 讨论

本研究基于《中国药典》2020年版对采集于广东和海南的10批奇楠种质产沉香样品的质量进行分析, 结果发现奇楠种质产沉香显微结构特征和理化显色反应符合规定, 醇溶性浸出物质量分数为32.94%~56.69%, 均显著高于《中国药典》2020年版标准要求; 但其性状、薄层色谱鉴别、特征图谱均与普通沉香和对照药材不相同, 且沉香四醇质量分数仅为0.01%~0.03%, 显著低于标准规定的沉香四醇含量要求。可见, 奇楠种质产沉香的质量不符合《中国药典》2020年版标准, 但3批普通沉香均符合标准, 因此, 目前奇楠种质产沉香尚不能作为沉香药材在临床上使用。

从奇楠种质产沉香样品的性状、显微和浸出物可以看出, 其油脂丰富, 搓之粘手, 无朽木状, 气味独特。本研究中10批奇楠种质产沉香的醇溶性浸出物质量分数均超过30%, 可能与其富含2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮和2-(2-苯乙基)色酮有关^[8-10], 而香味独特可能归因于其含有丰富的与香味相关的愈创木烷型和桉烷型倍半萜类化合物^[8]。此外, 《增订伪药条辨》记载: “削之自卷, 咀之柔韧者, 谓之黄蜡沉香, 尤难得, 此即伽楠香也”^[11], 谢宗万^[6]在《中药材品种论述》中通过考证沉香也认为黄蜡沉就是伽楠香。但本研究中奇楠种质产沉香是否为古之黄蜡沉还有待深入研究。

综上, 近年在中国广东和海南等地发现的奇楠种质产沉香质量不符合《中国药典》2020年版沉香的要求, 但因其香味独特、树脂含量高、品质特点, 还有待对其应用及来源开展深入研究与挖掘。



注: CK. 沉香对照药材。

图4 奇楠种质产沉香和普通沉香特征图谱

致谢:部分实验样品由覃武业、温镇先先生提供。

参考文献

- [1] 陶弘景. 名医别录[M]. 尚志钧, 辑校. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 64.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 192.
- [3] 张争, 杨云, 魏建和, 等. 白木香结香机制研究进展及其防御反应诱导结香假说[J]. 中草药, 2010, 41(1): 156-159.
- [4] 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.
- [5] 费信. 星楼胜览[M]. 冯承钧, 校注. 北京: 华文出版社, 2019: 5.
- [6] 谢宗万. 中药材品种论述[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984: 272-279.
- [7] CHEN Y, YAN T T, ZHANG Y G, et al. Characterization of the incense ingredients of cultivated grafting Kynam by TG-FTIR and HS-GC-MS[J]. Fitoterapia, 2020, 142: 104493.
- [8] 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.
- [9] YANG D L, WANG H, GUO Z K, et al. A new 2-(2-phenylethyl)chromone derivative in Chinese agarwood 'qi-Nan' from *Aquilaria sinensis* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2014, 16(7): 770-776.
- [10] 杨德兰. 绿奇楠致香成分研究和沉香品质价[D]. 海口: 海南大学, 2014: 102.
- [11] 曹炳章. 增订伪药条辨[M]. 刘德荣, 点校. 福州: 福建科学技术出版社, 2004: 78.

(收稿日期: 2021-07-03 编辑: 田苗)