

Supplementary Materials

Chemical Characterization and Quality Assessment of Copaiba Oil-Resin Using GC/MS and SFC/MS

Joseph Lee¹, Mei Wang^{2*}, Jianping Zhao¹, Zulficar Ali¹, Mohammed F. Hawwal³, Ikhlas A. Khan^{1,4*}

¹National Center for Natural Products Research, School of Pharmacy, University of Mississippi, University, MS, 38677, USA

²Natural Products Utilization Research Unit, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, University, MS, 38677, USA

³Department of Pharmacognosy, College of Pharmacy, King Saud University, Riyadh 4545, Saudi Arabia

⁴Division of Pharmacognosy, Department of BioMolecular Sciences, School of Pharmacy, University of Mississippi, University, MS, 38677, USA

Table S1 Tentative compound identification and concentration (peak area %) of Copaiba oil-resin.

No.	Compound ^a	RRI ^{Cal}	RRI ^{Lit}	613	614	615	616	860	327	617	618	621	622	623	624	625	626
				Authentic Samples					Unknown Samples								
1	δ-Elemene	1342	1338	1.92	1.00	0.84	0.99	0.99	0.36	2.25	0.90	0.20	1.02	0.83	1.29	1.59	2.10
2	α-Cubebene	1355	1351	1.45	0.69	0.65	0.70	0.68	0.50	1.91	0.13	-	0.71	0.05	0.74	1.19	1.44
3	α-Ylangene	1379	1375	0.25	0.19	0.13	0.19	0.16	0.09	0.27	0.42	0.15	0.13	0.51	0.63	0.24	0.25
4	α-Copaene	1384	1376	11.25	9.27	7.33	9.29	9.24	5.36	11.25	9.57	3.66	7.84	7.14	10.11	11.96	10.52
5	7-epi-Sesquithujene	1395	1391	0.21	0.14	0.14	0.13	0.12	0.12	0.17	0.25	0.03	0.15	0.16	0.16	0.16	0.12
6	β-Elemene	1399	1390	1.85	1.93	1.43	1.94	1.92	0.87	1.95	1.20	0.47	1.55	1.24	1.23	2.23	1.80
7	Cyperene	1409	1398	0.70	0.80	0.64	0.80	0.80	0.31	0.60	0.59	0.16	0.62	0.62	0.64	0.73	0.72
8	α-Cedrene	1419	1411	0.20	0.20	0.19	0.20	0.15	-	0.15	0.20	0.11	0.21	0.17	0.14	0.21	0.18
9	β-Caryophyllene	1427	1419	38.58	45.68	42.77	45.77	45.76	43.46	39.56	35.49	67.71	44.93	41.29	39.35	45.85	41.42
10	cis-β-Copaene	1433	1432	0.31	0.23	0.23	0.22	0.22	0.12	0.21	0.46	0.21	0.20	0.74	0.94	0.17	0.16
11	γ-Elemene	1435	1436	1.46	1.82	1.79	1.85	1.86	-	1.68	1.92	0.56	1.58	1.68	1.65	1.36	1.21
12	trans-α-Bergamotene	1437	1434	7.87	7.55	8.31	7.57	7.58	6.57	6.88	7.53	3.46	8.32	6.70	4.75	6.96	6.32
13	Aromandendrene	1443	1441	0.44	0.37	0.42	0.37	0.38	0.43	0.36	0.48	0.12	0.38	0.66	0.57	0.34	0.33
14	trans-β-Farnesene	1454	1456	0.43	0.33	0.32	0.31	0.30	0.22	0.29	0.41	0.06	0.36	-	-	0.30	0.30
15	α-Humulene	1458	1454	6.26	7.24	7.56	7.20	7.23	7.79	7.38	7.74	10.57	7.87	8.50	7.83	6.07	6.86
16	allo-Aromadendrene	1465	1460	0.50	0.47	0.50	0.46	0.46	0.39	0.41	0.70	0.20	0.43	0.51	0.71	0.41	0.40
17	Cadina-1(6),4-diene	1477	1463	0.65	0.57	0.50	0.56	0.56	0.34	0.48	1.10	0.28	0.51	0.73	0.66	0.53	0.56
18	γ-Murolene	1480	1479	3.02	2.98	3.46	2.97	2.99	3.74	3.08	3.85	1.06	3.07	3.78	4.15	2.35	2.89
19	α-Amorphene	1484	1484	0.34	0.26	0.33	0.25	0.25	-	0.29	0.37	-	-	-	-	-	-
20	Germacrene D	1486	1481	1.34	1.66	2.73	1.74	1.71	2.00	2.46	-	-	1.85	-	0.08	2.42	2.08
21	9-epi-β-Caryophyllene	1488	1466	0.62	0.56	0.69	0.55	0.54	0.55	0.53	0.60	-	0.66	0.41	0.29	0.35	0.49
22	β-Eudesmene	1492	1490	0.65	0.57	0.47	0.57	0.57	0.38	0.44	0.55	0.32	0.58	0.40	0.26	0.56	0.41
23	Viridiflorene	1499	1496	1.58	1.49	1.64	1.50	1.49	1.96	1.57	1.63	-	1.51	1.41	-	1.46	1.58
24	α-Selinene	1501	1498	0.61	0.59	0.52	0.57	0.57	0.55	0.46	0.61	0.31	0.59	0.54	0.40	0.54	0.45
25	Bicyclogermacrene	1504	1500	0.10	0.11	0.22	0.14	0.13	0.15	0.22	-	-	0.14	-	-	0.16	0.18
26	α-Murolene	1506	1500	1.40	0.98	1.18	0.98	0.99	0.75	1.01	2.18	0.19	-	2.49	2.54	0.68	0.93
27	β-Bisabolene	1513	1505	3.78	2.78	3.42	2.84	2.85	2.26	2.86	5.38	1.59	2.64	3.38	4.33	1.73	2.69
28	β-Curcumene	1516	1515	0.17	0.10	0.18	0.14	0.14	0.19	0.12	0.27	0.12	0.17	0.17	0.10	0.10	0.13
29	γ-Cadinene	1521	1513	1.43	0.95	1.57	1.20	1.21	2.09	1.36	1.94	0.66	1.35	1.71	1.90	0.97	1.33
30	δ-Cadinene	1534	1523	5.61	4.41	5.65	4.62	4.64	6.15	0.17	0.24	2.46	4.88	6.54	6.82	3.94	5.02
31	trans-Cadina-1,4-diene	1541	1534	0.19	0.11	0.15	0.12	0.13	0.19	0.14	0.36	0.07	0.13	0.25	0.20	0.11	0.14
32	α-Cadinene	1546	1538	0.33	0.33	0.42	0.33	0.32	0.52	0.30	0.41	0.16	0.32	0.37	0.30	0.27	0.33
33	trans-γ-Bisabolene	1550	1531	0.33	0.21	0.27	0.21	0.20	0.17	0.22	0.49	0.12	0.21	0.27	0.27	0.12	0.22
34	Selina-3,7(11)-diene	1551	1564	-	0.13	0.17	0.13	0.12	0.12	0.16	-	-	-	0.29	-	0.11	0.17
35	Caryophyllenyl alcohol	1578	1572	0.14	0.14	0.19	0.14	0.14	0.26	0.18	0.20	0.11	0.20	0.24	0.08	0.09	0.19
36	Caryophyllene oxide	1590	1583	0.22	0.23	0.18	0.21	0.23	0.27	0.54	0.24	0.31	0.27	0.94	0.89	0.13	0.37
37	Gleenol	1619	1587	0.22	0.17	0.13	0.16	0.17	0.11	0.22	0.23	0.09	0.15	0.23	0.25	-	0.23
38	Junenol	1627	1619	0.31	0.13	0.25	0.10	0.14	0.62	0.26	0.55	0.10	0.15	0.55	0.27	0.09	0.25
39	τ-MuuroloI	1652	1642	0.16	0.06	0.12	0.06	0.07	0.49	0.12	0.28	0.03	0.09	0.34	0.13	0.06	-
40	δ-Cadinol	1657	1646	0.12	0.04	0.09	0.05	0.05	0.50	0.10	0.20	0.09	0.07	0.26	0.08	0.03	0.09
41	α-Cadinol	1686	1654	0.23	0.19	0.13	0.16	0.16	0.10	0.19	0.24	0.07	0.15	0.20	0.24	0.17	0.23
42	Eudesm-7(11)-en-4-ol	1691	1700	0.14	0.24	0.25	0.21	0.21	0.60	0.17	0.13	0.10	0.20	0.07	0.09	0.16	0.19
43	16-Kaurene	2035	2043	-	-	-	-	-	0.22	-	-	-	-	-	-	-	-
44	Manool	2038	2057	-	-	-	-	-	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-
45	Kolavelool	2043	-	-	-	-	-	-	1.34	-	-	-	-	-	-	-	-
46	Kolavenol	2323	2297	-	-	-	-	-	1.07	-	-	-	-	-	-	-	-
47	Methyl kolavenate	2395	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-
Total				97.37	97.90	98.16	98.50	98.43	94.48	92.97	90.04	95.91	96.19	96.37	95.07	96.90	95.28

Table S1 Continue...

No.	Compound*	RRI ^{Cal}	RRI ^{Lit}	629	630	863	865	871	873	878	880	888	889	890	891	892
				Unknown Samples								Unknown Samples with Known Location				
1	δ-Elemene	1342	1338	1.43	0.86	0.42	0.86	1.28	0.77	0.88	-	0.31	0.30	0.31	0.06	0.05
2	α-Cubebene	1355	1351	0.57	0.09	0.43	1.25	1.71	0.76	0.92	-	0.26	0.33	0.48	0.20	0.24
3	α-Ylangene	1379	1375	0.24	0.51	0.11	0.15	0.20	0.16	0.17	0.29	0.06	0.06	0.05	0.04	0.04
4	α-Copaene	1384	1376	9.90	7.45	6.14	7.24	8.57	7.51	8.87	11.20	5.96	5.72	5.93	5.32	5.16
5	7-epi-Sesquithujene	1395	1391	0.22	0.19	0.07	0.26	0.26	0.31	0.17	1.95	0.23	0.24	0.24	0.24	0.26
6	β-Elemene	1399	1390	1.74	1.29	0.98	1.48	1.70	1.49	1.73	-	1.36	1.33	1.41	1.13	1.14
7	Cyperene	1409	1398	0.73	0.64	0.51	0.65	0.62	0.49	0.62	0.72	0.38	0.38	0.40	0.26	0.25
8	α-Cedrene	1419	1411	0.21	0.17	0.09	0.20	0.18	-	0.21	0.21	-	0.22	0.23	0.31	0.32
9	β-Caryophyllene	1427	1419	49.92	40.96	40.66	42.23	41.23	40.91	38.83	39.07	38.50	38.25	37.20	12.57	11.61
10	cis-β-Copaene	1433	1432	0.57	0.67	0.14	0.22	0.19	0.21	0.23	0.31	0.07	0.09	0.08	0.04	0.05
11	γ-Elemene	1435	1436	1.74	1.53	-	1.70	1.81	2.18	2.00	1.54	-	-	-	-	-
12	trans-α-Bergamotene	1437	1434	7.84	6.20	4.49	8.28	7.22	8.94	8.70	7.67	9.68	11.61	11.22	14.24	13.75
13	Aromandendrene	1443	1441	0.36	0.67	0.45	0.48	0.42	0.27	0.46	0.49	0.27	0.32	0.37	0.34	0.32
14	trans-β-Farnesene	1454	1442	0.23	0.19	0.19	0.21	0.18	0.13	0.46	0.27	0.44	0.45	0.48	0.59	0.60
15	α-Humulene	1458	1454	7.73	8.90	7.73	7.47	7.25	7.76	6.69	6.23	7.09	6.84	7.06	1.94	1.91
16	allo-Aromadendrene	1465	1460	0.45	0.57	0.53	0.48	0.49	0.39	0.57	0.50	0.39	0.38	0.38	0.45	0.46
17	Cadina-1(6),4-diene	1477	1463	0.69	0.81	0.78	0.32	0.25	0.18	0.52	0.30	0.47	0.42	0.39	0.21	0.18
18	γ-Murolene	1480	1479	2.31	3.92	3.72	4.06	3.81	2.97	3.31	3.21	2.85	2.75	2.89	1.85	1.81
19	α-Amorphene	1484	1482	-	0.47	-	-	-	-	0.32	-	0.32	0.30	0.32	-	-
20	Germacrene D	1486	1481	0.22	-	0.54	0.95	1.09	-	2.38	0.77	-	-	0.12	-	-
21	9-epi-β-Caryophyllene	1488	1466	0.36	0.51	0.29	0.72	0.64	0.64	0.76	0.64	1.14	1.09	1.20	2.74	-
22	β-Eudesmene	1492	1490	0.27	0.45	0.42	0.47	0.52	0.35	0.97	0.66	1.67	1.59	1.68	2.36	2.28
23	Viridiflorene	1500	1500	1.20	1.42	2.01	-	-	-	1.62	-	0.56	0.54	-	-	-
24	α-Selinene	1501	1498	0.35	0.51	0.61	0.59	0.60	0.44	1.02	0.64	1.39	1.32	1.42	2.15	2.06
25	Bicyclogermacrene	1504	1500	-	-	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06
26	α-Murolene	1506	1500	1.17	2.45	1.00	1.31	1.32	1.15	1.30	1.47	1.15	1.09	1.14		
27	β-Bisabolene	1513	1505	1.80	3.60	2.84	3.41	3.51	3.19	4.64	3.79	7.33	6.96	7.25	8.43	10.10
28	β-Curcumene	1516	1515	0.12	0.19	0.08	0.16	0.14	0.24	0.18	0.16		0.19	0.31	0.75	0.89
29	γ-Cadinene	1521	1513	0.81	1.80	1.85	1.82	1.84	1.75	1.49	1.53	1.57	1.46	1.53	4.25	4.88
30	δ-Cadinene	1534	1523	3.57	6.91	6.08	5.89	5.87	5.53	5.57	5.32	5.22	4.95	5.02	7.28	7.13
31	trans-Cadina-1,4-diene	1541	1534	0.11	0.28	0.11	0.19	0.19	0.19	0.16	0.22	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
32	α-Cadinene	1546	1538	0.17	0.39	0.59	0.50	0.49	0.40	0.37	0.34	-	-	-	0.17	0.14
33	trans-γ-Bisabolene	1550	1531	0.10	0.29	0.21	0.29	0.31	0.22	0.40	0.34	0.80	0.78	0.81	1.73	1.42
34	Selina-3,7(11)-diene	1551	1564	-	-	0.35	0.19	0.25	0.34	0.17		0.41	0.36	0.30	0.50	0.37
35	Caryophyllenyl alcohol	1578	1572	0.10	0.24	0.58	0.21	0.20	0.36	0.15	0.13	0.26	0.25	0.26	0.12	0.16
36	Caryophyllene oxide	1590	1583		0.51	1.97	0.26	0.73	3.53	0.18	0.23	0.37	0.35	0.36	0.18	0.16
37	Gleenol	1619	1587	0.22	0.20	0.10	0.20	0.25	0.35	0.15	0.26	0.31	0.28	0.22	0.34	0.34
38	Junenol	1627	1619	0.10	0.55	0.99	0.26	0.35	0.36	0.24	0.34	0.41	0.37	0.38	0.70	0.74
39	τ-MuuroloI	1652	1642	0.06	0.35	0.73	0.14	-	0.20	0.12	0.17	0.34	0.35	0.34	0.11	0.13
40	δ-Cadinol	1657	1646	0.04	-	0.66	0.09	0.13	0.20	0.09	0.12	0.58	0.55	0.57	0.12	0.14
41	α-Cadinol	1686	1654	0.23	0.18	0.10	0.14	0.17	0.25	0.15	0.19	0.21	0.19	0.16	0.18	0.19
42	Eudesm-7(11)-en-4-ol	1691	1685	0.10	0.08	0.50	0.37	0.34	0.32	0.21	0.19	0.48	0.41	0.45	-	-
43	16-Kaurene	2035	2043	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	0.07	0.09	0.40	0.40
44	Manool	2038	2057	-	-	0.33	-	-	-	-	-	0.11	0.08	0.11	0.07	0.05
45	Kolavelool	2043	-	-	-	1.05	-	-	-	-	-	0.11	0.08	0.11	0.02	0.03
46	Kolavenol	2323	2297	-	-	0.52	-	-	-	-	-	-	-	-	0.34	0.33
47	Methyl kolavenate	2395	-	-	-	0.52	-	-	-	-	-	0.04	0.07	0.10	0.06	0.05
Total				97.98	97.00	92.55	95.70	96.31	95.44	97.98	91.47	93.35	93.53	93.53	72.95	70.36

Table S1 Continue...

No.	Compound*	RRI ^{Cal}	RRI ^{Lit}	893	894	895	896	897	898	899	619	620	628	862	874	877
Unknown Samples with Known Location											Sample from Commercial Source					
1	δ-Elmene	1342	1338	0.06	0.18	0.17	0.18	0.72	0.96	0.89	0.05	-	0.07	0.07	-	0.06
2	α-Cubebene	1355	1351	0.23	0.59	0.54	0.54	0.25	0.26	0.29	0.03	-	4.65	-	-	0.02
3	α-Ylangene	1379	1375	0.04	0.09	0.08	0.09	0.13	0.16	0.13	0.15	-	0.01	0.15	-	0.18
4	α-Copaene	1384	1376	5.13	5.35	5.28	5.29	3.55	3.86	3.56	0.57	-	32.93	1.27	0.28	0.63
5	7-epi-Sesquithujene	1395	1391	0.25	0.21	0.22	0.22	0.08	0.09	0.07	0.16	-	0.01	0.08	-	0.08
6	β-Elmene	1399	1390	1.13	1.15	1.10	1.14	1.53	1.64	1.52	0.61	-	6.20	1.06	-	0.65
7	Cyperene	1409	1398	0.26	0.45	0.45	0.45	0.44	0.49	0.45	-	-	0.02	-	-	-
8	α-Cedrene	1419	1411	0.31	-	-	0.22	0.08	0.08	0.07	0.03	-	-	-	-	-
9	β-Caryophyllene	1427	1419	12.10	40.26	40.23	39.99	54.77	56.87	53.74	39.06	-	9.07	33.66	-	43.40
10	cis-β-Copaene	1433	1432	0.05	0.15	0.14	0.14	0.09	0.09	0.08	0.02	-	0.03	0.05	-	0.05
11	γ-Elmene	1435	1436	-	-	-	-	0.96	0.61	0.95	-	-	-	-	-	-
12	trans-α-Bergamotene	1437	1434	13.65	9.73	9.64	9.61	2.66	2.29	2.66	5.52	-	0.08	5.18	-	6.09
13	Aromandendrene	1443	1441	0.32	0.54	0.52	0.40	0.15	0.13	0.16	-	-	0.08	0.03	-	0.06
14	trans-β-Farnesene	1454	1442	0.60	0.34	0.33	0.30	0.05	0.04	0.05	0.18	-	0.06	0.13	-	0.20
15	α-Humulene	1458	1454	1.91	7.26	7.20	7.10	10.37	8.93	10.38	7.52	-	1.08	5.00	-	7.84
16	allo-Aromadendrene	1465	1460	0.45	0.42	0.38	0.40	0.23	0.20	-	-	-	2.95	-	-	-
17	Cadina-1(6),4-diene	1477	1463	0.19	0.35	0.36	0.35	0.21	0.18	0.22	0.05	-	0.19	-	-	0.03
18	γ-Murolene	1480	1479	1.80	3.96	4.01	3.94	2.95	2.48	2.91	0.24	-	0.63	0.29	-	0.25
19	α-Amorphene	1484	1482	-	-	-	-	-	-	-	0.10	-	0.04	-	-	-
20	Germacrene D	1486	1481	-	0.72	0.24	0.44	0.05	-	0.06	-	-	1.96	-	-	-
21	9-epi-β-Caryophyllene	1488	1466	-	0.89	0.88	0.90	0.17	0.13	0.15	0.38	-	0.15	0.69	-	0.37
22	β-Eudesmene	1492	1490	2.26	0.74	0.74	0.75	0.48	0.41	0.46	0.71	-	11.04	1.96	0.05	0.74
23	Viridiflorene	1500	1500	-	-	-	-	-	-	-	0.19	-	-	-	-	-
24	α-Selinene	1501	1498	2.07	0.91	0.91	0.93	0.41	0.35	0.41	0.45	-	6.19	1.26	-	0.46
25	Bicyclogermacrene	1504	1500	-	-	-	-	-	-	-	0.28	-	-	0.43	-	0.25
26	α-Murolene	1506	1500	1.90	1.15	1.12	1.14	0.60	0.52	0.59	0.29	-	0.44	-	-	0.22
27	β-Bisabolene	1513	1505	10.11	4.51	4.50	4.49	0.72	0.63	0.72	8.30	-	-	9.31	-	7.12
28	β-Curcumene	1516	1515	0.91	0.25	0.26	0.26	0.06	0.06	0.07	0.35	-	-	0.51	-	0.32
29	γ-Cadinene	1521	1513	4.85	2.16	2.24	2.22	1.63	1.44	1.63	7.24	-	0.73	6.91	-	6.98
30	δ-Cadinene	1534	1523	7.10	6.30	6.49	6.39	4.52	3.99	4.50	1.09	-	8.10	1.65	-	1.26
31	trans-Cadina-1,4-diene	1541	1534	0.16	0.19	0.20	0.20	0.10	0.09	0.10	-	-	0.31	0.02	-	0.01
32	α-Cadinene	1546	1538	-	0.62	0.65	0.65	0.69	-	-	0.68	-	0.02	-	-	-
33	trans-γ-Bisabolene	1550	1531	1.71	0.47	0.45	0.48	-	-	-	0.21	-	-	0.28	-	0.43
34	Selina-3,7(11)-diene	1551	1564	0.53	0.29	0.32	0.31	0.94	1.11	0.91	-	-	-	0.10	-	-
35	Caryophyllenyl alcohol	1578	1572	0.14	0.33	0.41	0.42	0.75	0.81	0.75	0.11	-	0.03	0.05	-	0.11
36	Caryophyllene oxide	1590	1583	0.18	0.25	0.28	0.29	0.34	-	-	1.03	-	0.62	0.72	-	1.45
37	Gleenol	1619	1587	0.31	0.17	0.19	0.19	0.17	-	0.16	0.02	-	0.11	-	-	-
38	Junenol	1627	1619	0.69	0.41	0.40	0.42	0.49	0.53	0.47	1.11	-	0.01	-	-	0.19
39	τ-Murolol	1652	1642	0.11	0.79	0.77	0.78	0.45	0.54	0.47	-	-	0.40	0.03	-	0.02
40	δ-Cadinol	1657	1646	0.13	0.72	0.69	0.73	0.57	0.66	0.58	0.01	-	0.07	-	-	0.01
41	α-Cadinol	1686	1654	0.17	0.11	0.13	0.12	0.10	0.16	0.11	-	-	-	0.03	-	0.01
42	Eudesm-7(11)-en-4-ol	1691	1685	-	0.67	0.70	0.70	0.56	0.64	0.57	-	-	0.05	0.06	-	0.06
43	16-Kaurene	2035	2043	0.39	0.06	-	0.07	0.10	0.11	0.11	-	-	0.15	-	-	-
44	Manool	2038	2057	0.06	-	-	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-
45	Kolavelool	2043	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
46	Kolavenol	2323	2297	-	0.14	0.14	0.14	-	-	0.14	-	-	0.18	-	-	-
47	Methyl kolavenate	2395	-	0.03	-	0.02	-	-	0.02	-	2.47	-	3.68	-	-	1.67
Total				72.32	93.88	93.38	93.39	93.12	91.57	91.09	79.21	0.00	92.34	70.98	0.33	81.22

*: Names of compound were provided according to the NIST mass spectral library. The isomer was specified when possible.

RRI^{Cal}: relative retention indices calculated against n-alkane.RRI^{Lit}: relative retention indices data from literature.

-: compound not detected or only contain trace amount.