基于GC-MS法构建莞香的指纹图谱和含量测定方法

唐立海，林蔚文*，陈奕纯，易承龙（东莞市食品药品检验所，广东 东莞 523808）

摘要：目的 建立莞香的质量控制方法，为其质量标准提高提供依据。**方法** 建立莞香指纹图谱鉴别方法，采用GC-MS法测定莞香中对4-苯基-2-丁酮、4-甲氧苯基-2-丁酮、诺卡酮含量。**结果** 建立了莞香的对照指纹图谱，25批样品相似度为0.718～0.994。含量测定中4-苯基-2-丁酮、4-甲氧苯基-2-丁酮、诺卡酮分别在0.14～11.58、0.27～21.56和0.65～52.14 μg·mL^{-1}浓度范围内线性关系良好；3个成分平均回收率分别为92.5%（n=9）、92.1%（n=9）、90.2%（n=9）。**结论** 本实验建立的指纹图谱和3种成分的含量测定方法，可用于莞香的多指标质量评价。

关键词：莞香；指纹图谱；4-苯基-2-丁酮；4-甲氧苯基-2-丁酮；诺卡酮

中图分类号：R917　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1674-229X（2026）01-0019-05

Doi：10.12048/j.issn.1674-229X.2026.01.005

The Fingerprint Chromatogram and Content Determination Method of Aquilaria Sinensis were Constructed Based on GC-MS

TANG Lihai, LIN Weiwen*, CHEN Yichun, YI Chenglong (*Dongguan Institute for Food and Drug Control*, *Dongguan*, *Guandong* 523808, *China*)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish a quality control method for Aquilaria sinensis and provide a basis for improving its quality standards. **METHODS** A fingerprint identification method for Aquilaria sinensis was established. The contents of 4-phenyl-2-butanone, 4-methoxyphenyl-2-butanone, and Nootkatone in Aquilaria sinensis were determined by GC-MS. **RESULTS** Reference fingerprint for Aquilaria sinensis was established. The similarity among 25 batches of samples ranged from 0.718 to 0.994. In the content determination, 4-phenyl-2-butanone, 4-methoxyphenyl-2-butanone, and Nootkatone showed good linear relationships within the concentration ranges of 0.14–11.58, 0.27–21.56, 0.65–52.14 μg·mL^{-1}, respectively.The average recovery rates of the three components were 92.5% (n=9), 92.1% (n=9), and 90.2% (n=9). **CONCLUSION** The fingerprint chromatogram and the content determination methods of the three components established in this studyt can be used for multi-index quality evaluation of Aquilaria sinensis.

KEYWORDS: Aquilaria sinensis; fingerprint chromatogram; 4-phenyl-2-butanone; 4-methoxyphenyl-2-butanone; nootkatone

莞香，特指产于广东东莞地区及周边的瑞香科植物白木香[*Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg]树所结的含有树脂。它是既是一种独特的香料，香味持久醇厚，层次丰富；也是名贵中药材，可镇静安神，行气止痛，临床上有很高的药用价值[1,2]。

莞香形成方式特殊通过白木香树自然或人为干扰刺激生成树脂而结香。莞香分类复杂，根据形成的原因可分为熟结（莞香树内自然形成的油脂）、脱落（莞香树枯死后才形成的油脂）和虫漏（昆虫在树表面造成伤口后，树脂凝聚于伤口周围形成的油脂）和生结（人工制造伤口使聚而形成的油脂）。根据结香方式可分为有天然结香和人工结香，结香常见的方法有：砍伤法、凿洞法、人工接菌结香法、化学试剂法、枯树取香法、通体结香法等[2-5]。莞香结香过程漫长且不可控，传统认为结香的时间越长，香气就越醇厚，价格也更高。然而随着市场需求不断扩大，出现供不应求的状况，在利益的驱使下，市场上出现了大量的伪劣莞香[6-11]。因此，建立一套可靠的莞香真伪鉴别和质量评价方法，对于莞香市场的监督管理具有重要意义。

目前国内研究主要集中在沉香的特征化学成分色酮类[12,13]，对主要活性成分挥发油关注较少，对莞香挥发油整体质量控制的研究相对薄弱，而挥发性成分作为评价莞香优劣的重要指标之一[14]。有

基金项目：东莞市社会发展科技项目（20211800904852）；广东省药品监督管理局科技创新项目（2021ZDB05）

作者简介：唐立海，博士，研究方向：中药检验　　*通信作者：林蔚文，主管药师，研究方向：中药检验，E-mail：505188560@qq.com

研究表明药材产地、结香方法和时间的不同，均可导致挥发油主要成分种类，质量成分差异较大[15-19]。因此，指纹图谱构建，在鉴别莞香的真伪和溯源性上是重要的辨证依据。同时，含量测定方法的建立，可为莞香的多指标质量评价提供依据。

1 材料与仪器

1.1 标准物质

4-苯基-2-丁酮（来源：CATO；批号：1103-RE-0063；含量：98.5%）、4-甲氧苯基-2-丁酮（来源：CATO；批号：0522-RF-0017；含量：97.5%）、诺卡酮（来源：麦克林；批号：C16293918；含量：98%）。

1.2 样品信息

S1为人工莞香（人工接菌结香），S2~S4为老树香，S5~S7为吊口香，S8~S10为壳仔香（大），S11~S12为壳仔香（小），S13~S14为天然虫漏香，S15~S17为天然排油香，S18~S25为原始板头香（枯树取香），其中S1、S11~S12、S18、S20、S24为人工干预结香，其余为天然莞香。S1产地为莞香园（东莞桥头镇），S2~S4产地为莞香非遗保护园（东莞寮步镇），S5~S25产地为觅香园（东莞大岭山镇）。

1.3 仪器与试剂

仪器信息：十万分之一电子天平（赛多利斯CPA225D），三重四极杆气质联用仪（岛津GCMS-TQ8040）；试剂：乙酸乙酯（默克，色谱纯），其他试剂分别为分析纯。

2 方法与结果

2.1 仪器参数

2.1.1 GC条件　色谱柱：HP-5MS（30 m×0.25 mm×0.25 μm）；升温程序：起始温度90 ℃，保持1 min；以5 ℃·min^{-1}速率升温至140 ℃，保持5 min；以1 ℃·min^{-1}速率升温至170 ℃，保持5 min；以10 ℃·min^{-1}速率升温至280 ℃，保持15 min；线速度控制模式，线速度37 cm·sec^{-1}；载气高纯氦气，柱流量1 mL·min^{-1}；不分流进样；进样量1 μL。指纹图谱和含量测定方法进样口温度分别为200 ℃和230 ℃。

2.1.2 MS条件　电子轰击（EI）离子源；电离能70 eV；离子源温度230 ℃；接口温度250 ℃；溶剂延迟时间3 min。指纹图谱采用SCAN模式，质谱扫描范围50~500 *m/z*；含量测定采用MRM模式，电压0.3 kV。

2.2 溶液的制备

2.2.1 指纹图谱参照物溶液的制备　分别取4-苯基-2-丁酮、4-甲氧苯基-2-丁酮、诺卡酮标准物质5 mg，分别置5 mL量瓶中，加乙酸乙酯溶解并稀释至刻度，摇匀，即得。

2.2.2 指纹图谱样品溶液的制备　取样品（过3号筛）约0.5 g，置500 mL烧瓶中，加水250~300 mL，玻璃珠数粒，振摇混合后，连接挥发油测定器，加水使充满挥发油测定器的刻度部分，并溢流入烧瓶时为止，自挥发油测定器上端加入乙酸乙酯2 mL，连接回流冷凝管，缓缓加热至沸，并保持微沸约5 h，放冷后，取乙酸乙酯层，置装有无水硫酸钠小瓶中，静置1 h，取上清液，滤过，注入气相-质谱仪。

2.2.3 含量测定标准曲线溶液的制备　取4-苯基-2-丁酮、4-甲氧苯基-2-丁酮、诺卡酮适量，精密称定，加乙酸乙酯分别制备成浓度为0.14~11.58 μg·mL^{-1}、0.27~21.56 μg·mL^{-1}和0.65~52.14 μg·mL^{-1}的系列标曲溶液。

2.2.4 含量测定样品的制备　取样品粉末（过3号筛）0.1 g，精密称定，精密加入乙酸乙酯10 mL，称定重量，静置1 h，加热回流1 h，放冷，用乙酸乙酯补足减失重量，滤过，即得。

2.2.5 空白溶液　取乙酸乙酯作为空白溶液。

2.3 对照图谱建立

2.3.1 重复性考察　取样品粉末，分别平行称量9份，每份0.5 g，按“2.2.2”项下指纹图谱样品溶液的制备，在相同的GM-MS色谱条件下进样分析。将所得的图谱导入软件“中药色谱指纹图谱相似度评价系统”进行分析。参考《国家药品标准（中药）正文各论编写细则》中药标准编写细则中指纹图谱部分要求，设重复性样品1为参照图谱，剪切5~70 min色谱图，设“中位数”为对照图谱生成方法和设时间宽度为0.2，进行多点校正与自动匹配结果，导出相似度报表。结果为0.835、0.996、0.961、0.865、0.906、0.984、1.000、0.998、0.976，*RSD*为6.6%，共有峰保留时间*RSD*为0.03%~0.13%。结果标明，该方法重复性良好。

2.3.2 稳定性考察　取重复性样品1溶液，分别在0、1、2、8、12、24、48 h进样，进样分析。将所得的图谱导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统进行分析。以重复性样品1为参照图谱，同“2.3.1”项设置软件参数，计算所得图谱的的相似度结果。结果为1.0、1.0、1.0、1.0、1.0、0.998、0.998，相似度*RSD*为0.1%，共有峰保留时间*RSD*为0.05%~0.22%。

2.3.3 对照图谱建立　取样品表中25批样品，按

“2.2.2”项下指纹图谱样品溶液的制备样品液，分别进入GC-MS进行分析。导出各样品总离子流图并转换成文本格式，导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统中，设S4为参照图谱，剪切5~70 min色谱图，对照图谱生成方法为中位数和时间宽度为0.2，进行多点校正与自动匹配，自动生成莞香对照特征图谱（见图1），导出相似度报表。S1~S25与生成的对照对照特征图谱相似度分别为0.881、0.913、0.817、0.975、0.956、0.816、0.986、0.942、0.955、0.899、0.919、0.772、0.718、0.890、0.975、0.903、0.834、0.776、0.829、0.908、0.994、0.989、0.954、0.760、0.828。

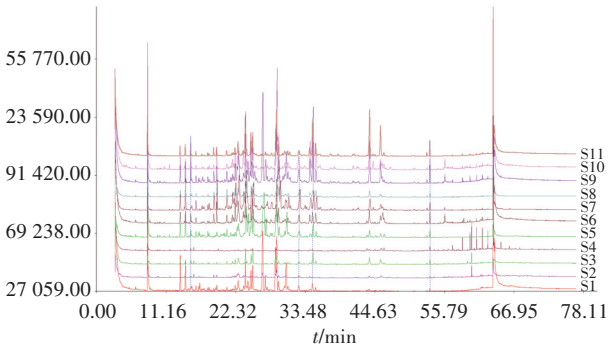


图1　样品与对照图谱匹配后图谱

2.3.4　共有峰的确定　取正构烷烃（C8~C40）标准溶液，在供试品溶液同一色谱-质谱条件下进入GC-MS采集GC-MS数据。所得数据使用岛津GC-MS solution工作站的自动调整保留时间（AART）功能，计算各色谱峰的保留指数（retention indices，RI），所提取的质谱信息于NIST 17标准谱库中配合保留指数RI进行定性，以质谱图和RI值匹配度最高的物质为最佳鉴定结果，进行共有组分的鉴定。样品中有5个共有峰（表1）。

表1　样品中共有峰信息

序号	组分名称	保留时间/min	保留指数
1	4-苯基-2-丁酮	8.241	1 250
2	4-甲氧苯基-2-丁酮	15.206	1 503
3	诺卡酮	32.604	1 796
4	Nootkaton-11,12-epoxide	34.834	1 825
5	3,5,11-Eudesmatriene	53.531	2 078

2.4　含量测定方法学验证

2.4.1　专属性考察　分别取含量测定空白溶液、标准曲线溶液和含量测定样品溶液，进入GC-MS测定，记录色谱图，结果见图2~3。

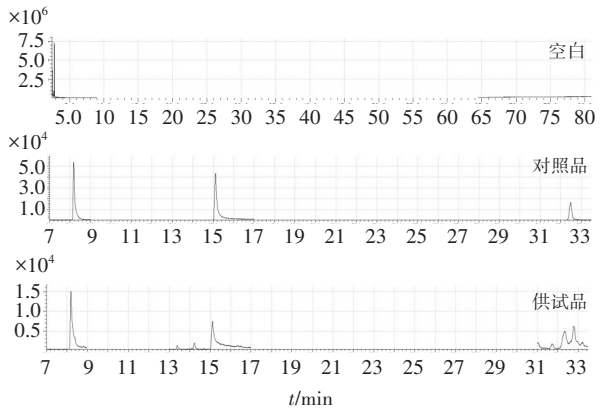
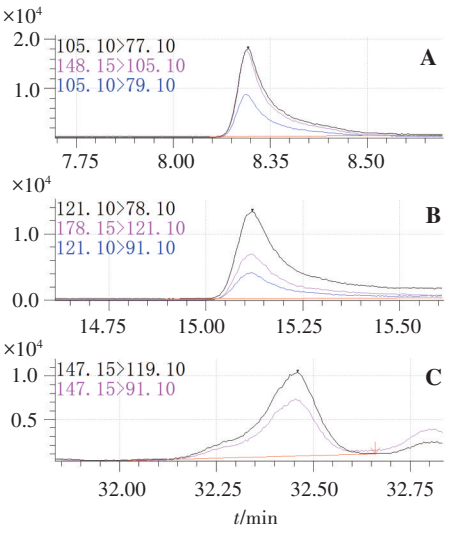


图2　各溶液TIC色谱图



注：A为4-苯基-2-丁酮；B为4-甲氧苯基-2-丁酮；C为诺卡酮。

图3　供试品各组分MIC色谱图

2.4.2　线性关系、检出限及定量限考察　取系列标准曲线溶液，进入GC-MS，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，进行线性回归拟合。各成分线性回归方程分别为4-苯基-2-丁酮：y=478 416x-63 148（0.14~11.58 μg·mL^{-1}，r=0.999 5）；4-甲氧苯基-2-丁酮：y=600 480x-284 238（0.27~21.56 μg·mL^{-1}，r=0.999 0）；诺卡酮：y=92 778x-94 986（0.65~52.14 μg·mL^{-1}，r=0.999 1）。结果标明，各成分在相应浓度范围内线性良好。

分别取不同浓度的标准溶液进入GC-MS，记录色谱图，并计算各成分信噪比。以S/N≈3为检出限，S/N≈10为定量限，各成分的定量限和检出限结果见表2。

表2　各成分检出限和定量限（μg·g^{-1}）

指标	4-苯基-2-丁酮	4-甲氧苯基-2-丁酮	诺卡酮
检出限	0.2	1	25
定量限	0.5	3	65

2.4.3 精密度试验　取同一浓度标准溶液，进入GC-MS，进样测定6次，记录各成分峰面积并计算其*RSD*。各成分*RSD*分别为4.1%、3.9%、2.4%，结果表明，该仪器日内精密度良好。

2.4.4 重复性实验　取一批样品，按供试品的制备方法平行制备6份样品溶液，进入GC-MS，分别测得各成分含量并计算其*RSD*。各成分*RSD*分别为2.3%、2.2%、2.4%，结果表明，该方法重复性良好。

2.4.5 回收试验　取已知含量样品，精密称定9份，每份0.1 g，分别加入标准溶液（含4-苯基-2-丁酮34.74 μg·mL^{-1}、4-甲氧苯基-2-丁酮64.68 μg·mL^{-1}和诺卡酮208.56 μg·mL^{-1}）0.05、0.1和0.2 mL，每个加标量各3份，按供试品溶液制备供试品溶液。进入GC-MS测定，计算回收率。各成分回收率分别为82%～98%、80%～99%、75%～102%。

2.4.6 稳定性试验　取同一份样品溶液，分别在0、1、10、24、48 h，进入GC-MS，记录各成分峰面积，并计算其*RSD*。各成分*RSD*分别为2.9%、1.5%、3.7%，结果表明，该方法稳定性良好。

2.4.7 样品测定　取24批样品粉末，按“3.2”项下方法制备样品溶液，并进入GC-MS测定，结果如下。4-苯基-2-丁酮含量为22.9～206.3 μg·g^{-1}，平均值为65.0 μg·g^{-1}；4-甲氧苯基-2-丁酮含量为0～114.7 μg·g^{-1}，平均值为66.8 μg·g^{-1}；诺卡酮含量为121.3～983.5 μg·g^{-1}，平均值为242.3 μg·g^{-1}。其中有2批样品未检出4-甲氧苯基-2-丁酮（见表3）。

表3　各成分含量表（μg·g^{-1}）

样品编号	4-苯基-2-丁酮	4-甲氧苯基-2-丁酮	诺卡酮
S1	39.7	48.1	121.3
S2	29.1	56.8	132.7
S3	29.4	61.0	123.0
S4	53.7	59.3	158.5
S5	55.6	63.0	163.4
S6	120.9	69.1	983.5
S7	92.8	84.0	250.5
S8	62.0	71.4	204.7
S9	49.6	–	195.4
S10	34.6	53.0	134.3
S11	64.4	63.1	200.6
S12	55.3	56.9	170.5
S13	103.7	93.5	436.9
S14	206.3	114.7	488.2
S15	53.5	57.8	223.5
S16	108.1	77.8	253.5
S17	48.8	65.4	179.3
S18	22.9	53.6	148.7
S19	62.7	64.4	180.7
S20	55.3	56.4	175.7
S21	35.1	–	210.4
S22	65.7	83.6	158.2
S23	39.9	55.7	128.5
S24	70.1	60.2	393.0

注：“–”表示结果为零用“0”。

3　讨论

3.1　指纹图谱提取方法考察

样品前处理比较了以石油醚、正己烷、乙醚、乙酸乙酯和三氯甲烷等不同溶剂为提取试剂，以及超声提取法和水蒸气挥发油提取法的提取效果。结果表明，以乙酸乙酯为提取试剂的水蒸气挥发油提取法检出的成分最高，提取效果最佳。

3.2　指纹色谱条件的考察

3.2.1 进样口温度　取水蒸气挥发油提取法提取的样品溶液，分别于进样口温度为200 ℃和260 ℃时进样分析，其他色谱条件不变。结果发现，260 ℃时，诺卡酮会发生分解，离子碎片不完整。故选择200 ℃作为进样口温度。

3.2.2 升温程序的考察　取水蒸气挥发油提取法提取的样品溶液，分别按下表的升温程序进样分析，其他色谱条件不变。结果表明，2种方法在保留时间分别集中在15～35 min和13～32 min。其中方法2中，与4-苯基-2-丁酮和诺卡酮相应保留时间位置的峰存在干扰，主峰前后出现肩峰。方法1升温较慢，各成分峰峰分离较果较好，因此，采用方法一作为升温程序，见表4和图4。

表4　不同升温程序的考察

方法	速率/℃·min^{-1}	温度/℃	保持时间/min
方法1		90	1
	5	140	5
	1	170	5
	10	280	15
方法2		90	4
	5	160	10
	10	280	1

3.3　含量测定提取方法考察

样品前处理比较了以石油醚、正己烷、乙醚、乙酸乙酯和三氯甲烷等不同溶剂为提取试剂，结果表明乙醇、乙酸乙酯和三氯甲烷的提取溶液中各成分的峰面积明显高于正己烷和石油醚，但乙醇提取液

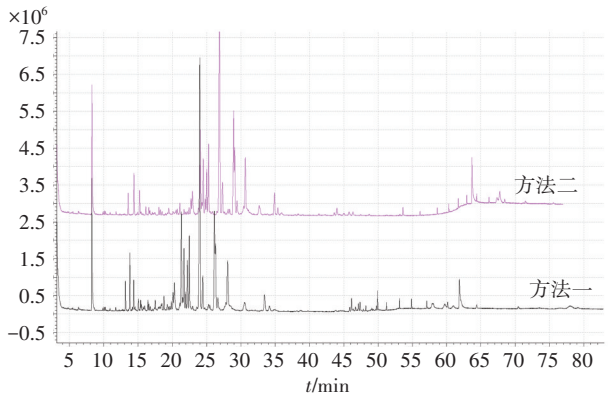


图4　升温程序与总离子流图

中，4-苯基-2-丁酮和4-甲氧苯基-2-丁酮基质干扰较大，因此选用乙酸乙酯为提取溶剂。提取方法中比较了加热回流和冷浸24 h两种不同方式，结果表明以乙酸乙酯加热回流提取溶液中，4-苯基-2-丁酮和诺卡酮含量明显高于其他溶剂和冷浸法，因此选用加热回流提取为提取方法。

通过比较0.02、0.01、0.005、0.002 g·mL^{-1}不同浓度的料药比提取效果，结果表明0.01 g·mL^{-1}提取效率最高，因此，以0.01 g·mL^{-1}为料药比进行提取。

含量测定中，4-苯基-2-丁酮基质效应大，低浓度时回收率不高。后续实验中，将针对该成分理化性质，优化提取方法，降低基质影响，提高准确度。指纹图谱中的Nootkaton-11，12-epoxide和3，5，11-Eudesmatriene也是莞香的主要成分，但未有标准物质供应。后续研究将根据内标法或通过相对校正因子，对相关成分进行一测多评，优化完善莞香质量标准。

4　结论

实验结果显示，25批样品相似度为0.718~0.994，相似度平均值为0.888，低于0.8的批次占比16%。含量测定中，各成分差异较大，4-苯基-2-丁酮平均含量为65.0 μg·g^{-1}，低于平均值80%的占37.5%。4-甲氧苯基-2-丁酮平均含量为66.8 μg·g^{-1}，低于平均值80%的占12.5%，有2批样品未检出，其余样品总体含量差异较小；诺卡酮剔除其中一批含量远高于平均含量数，剩余批次平均含量为242.3 μg·g^{-1}，低于平均值80%的占41%。

综上，市场流通的莞香质量存在参差不齐情况，本研究建立的指纹图谱和含量测定方法，可有效鉴别莞香的真伪与质量优劣，用于莞香的质量评价和控制。

参考文献

[1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典[M].北京：中国医药科技出版社，2025.

[2] 王灿红，弓宝，李银桂，等.沉香药用历史，现代研究及开发利用前景[J].中国医院药学杂志，2025，45(13)：1547-1554.

[3] 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.

[4] 任立华.莞香文化及其产业复兴探究[J].中外企业文化，2020(11)：88-89.

[5] 周帅林，曾军，王雅丽，等.化州市不同结香方法沉香化学成分差异分析[J].中国热带农业，2024(6)：35-45.

[6] 任薇，杜建平，夏能能，等.基于天眼查对岭南道地药材巴戟天、何首乌、沉香生产基地的分析[J].按摩与康复医学，2019，10(15)：49-51.

[7] 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.

[8] 冯剑，刘洋洋，魏建和.44批次不同来源国产沉香药材松香酸类物质的检测[J].中国现代中药，2017，19(8)：1071-1075.

[9] 朱鹏坚，吴胜鸿，刘紫薇，等.沉香外观性状特征与内在指标成分含量的相关性研究[J].药物分析杂志，2023，43(3)：531-542.

[10] 彭淑女，武顺妹，邵文尧.沉香特征物质的提取与鉴定[J].化工技术与开发，2021，50(1)：48-50.

[11] 陈媛，尚丽丽，杨锦玲，等.野生沉香的鉴别方法[J].林业科学，2017，53(9)：90-96.

[12] 曹嘉敏，胡斌，麦德尚，等.沉香中1个新的倍半萜类化合物[J].中国中药杂志，2025，50(8)：2167-2172.

[13] 张倩，霍会霞，顾宇凡，等.沉香药材HPLC-DAD特征图谱研究[J].中国药学杂志，2015，50(3)：213-216.

[14] 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.

[15] 李慧婷，王露露，王雅丽，等.白木香6个不同种质所结沉香的GC-MS分析[J].热带作物学报，2024，45(8)：1727-1741.

[16] 陈品品，陈日忠，吴辉煌，等.白木香不同结香方法所得沉香的精油成分分析[J].热带生物学报，2019，10(2)：190-196.

[17] 晏婷婷，陈媛，王茜，等.气相色谱-质谱与高效液相色谱分析不同品质沉香化学成分[J].木材工业，2020，34(2)：19-23.

[18] 黎嘉茗，黄国凯，李华.超高效液相色谱-质谱联用法测定沉香中白木香酸含量[J].亚太传统医药，2020，16(4)：42-45.

[19] 邓诗敏，朱鹏坚，高田宇，等.基于1H-NMR结合GC-MS评价沉香挥发油品质[J].中国现代应用药学，2023，40(8)：1070-1079.

（收稿日期：2025-09-08；在线出版日期：2025-12-22）