

# GC 测定清凉油中薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚的含量

丁礼琴, 金家骅\*

(上海中华药业有限公司, 上海 200052)

**[摘要]** 目的: 采用 GC 同时测定清凉油中薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚的含量。方法: 使用 HP-INNOWAX 毛细管柱 (0.25 mm × 60 m, 0.25 μm), 检测器 FID, 检测器温度 280 °C, 进样口温度 250 °C, 程序升温, 初始温度 90 °C, 10 °C · min<sup>-1</sup> 升至 250 °C, 保持 10 min。结果: 在同一色谱条件下, 薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚分别在 0.028 6 ~ 2.86, 0.028 52 ~ 2.852, 0.015 784 2 ~ 1.578 42, 0.004 386 8 ~ 0.438 68 μg 呈良好的线性关系; 平均回收率分别为 99.17% (RSD 0.71%), 101.56% (RSD 0.80%), 104.22% (RSD 1.17%), 101.29% (RSD 1.17%)。结论: 该方法简便、准确、重复性好, 可为清凉油的质量控制提供依据。

**[关键词]** 清凉油; 薄荷脑; 樟脑; 桉油精; 丁香酚; 气相色谱

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)13-0085-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014130085

## Determination of Menthol, Camphor, Cineol and Eugenol in Essential Balm by GC

DING Li-qin, JIN Jia-hua\*

(Shanghai Zhonghua Pharmaceutical Co, Ltd, Shanghai 200052, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a GC method for determination of menthol, camphor, cineol and eugenol in essential balm. **Method:** Agilent HP-INNOWAX capillary column and FID detector were used. The temperature of the detector was 280 °C, and the temperature of the entrance of the capillary vessel column was 250 °C. The temperature programming rose from 90 °C to 250 °C by 10 °C per minute, lasting 10 min in the end. **Result:** Under the same chromatogram condition, there was linear relation among menthol, camphor, cineol and eugenol in the range of 0.028 6-2.86, 0.028 52-2.852, 0.015 784 2-1.578 42, 0.004 386 8-0.438 68 μg, respectively. The average recovery rates were 99.17% (RSD 0.71%), 101.56% (RSD 0.80%), 104.22% (RSD 1.17%), 101.29% (RSD 1.17%), respectively. **Conclusion:** The method is simple, accurate, reproducible, which can be applied to quality control of essential balm.

**[Key words]** essential balm; menthol; camphor; cineol; eugenol; GC

清凉油是由薄荷脑、薄荷素油、樟脑、桉油、丁香油等原料组成的非处方药, 具有清凉散热、醒脑提

神、止痒止痛的功效, 主要用于感冒头痛、中暑、晕车、蚊虫蜇咬等。由于药效显著, 且药用范围广泛而沿用至今, 为广大消费者所青睐。

目前国内有 38 家医药企业<sup>[1]</sup> 生产清凉油, 批准文号有 41 个 (见表 1), 另外市场中还有妆字号清凉类产品, 规格品牌均较多。清凉油的质量标准<sup>[2]</sup> (卫生部颁中药标准 WS3-B-0144-89) 中主要检测指标有鉴别、熔点、含量测定、装量差异, 其中含量测定指检测其中总挥发油量。

目前, 有关薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚含量

**[收稿日期]** 20140210(013)

**[基金项目]** 上海市科委中药现代化专项(10DZ197900)

**[第一作者]** 丁礼琴, 博士, 工程师, 从事中药的二次开发研究, Tel: 021-62815460, E-mail: lqding2005@163.com

**[通讯作者]** \* 金家骅, 高级工程师, 从事中药新药开发研究, Tel: 021-62839324, E-mail: jiahua@aliyun.com

测定方法主要是气相色谱法<sup>[3-7]</sup>(GC),如采用气-质联用测定双脑酚溶液中薄荷脑和樟脑的含量,采用气相色谱内标法测定麝香追风膏中薄荷脑等 7 种挥发性成分的含量。到目前为止,未见有关清凉油中

相关成分含量测定的研究报道,因此,本文采用气相色谱外标法对清凉油中薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚进行了含量测定研究,为完善制剂的质量标准提供了依据。

表 1 国内国药准字号清凉油产品情况

No.	批准文号	生产单位	规格
1	国药准字 Z21021143	沈阳修正制药有限公司	每盒装 5 g
2	国药准字 Z36020666	江西众源药业有限公司	每盒装 3 g,19 g,3.5 g
3	国药准字 Z41020108	新乡华青药业有限公司	每盒装 3 g
4	国药准字 Z32020773、国药准字 Z32020631	上海中华药业南通有限公司	每盒装 3 g,10 g
5	国药准字 Z61020339	陕西欧珂药业有限公司	每盒装 3 g
6	国药准字 Z51021917	成都明日制药有限公司	每盒装 3 g
7	国药准字 Z44022065	广州白云山制药股份有限公司白云山何济公制药厂	每盒装 3 g,4 g,19 g
8	国药准字 Z43020769	紫光古汉集团衡阳制药有限公司	每盒装 3 g
9	国药准字 Z36021129	珠海金仁药业股份有限公司	每盒装 3 g
10	国药准字 Z50020064	重庆科瑞制药(集团)有限公司	每盒装 3 g
11	国药准字 Z33020486	浙江康恩贝制药股份有限公司	每盒装 3 g
12	国药准字 Z53020918	云南白药集团大理药业有限责任公司	每盒装 3 g
13	国药准字 Z12020435	天津达仁堂京万红药业有限公司	每盒装 3 g
14	国药准字 Z13022340	唐山红星药业有限责任公司	每盒装 3 g
15	国药准字 Z51021863	四川梓潼宫药业有限公司	每盒装 3 g
16	国药准字 Z31020047	上海中华药业有限公司	每盒装 3 g
17	国药准字 Z61020617	陕西兴邦药业有限公司	每盒装 3 g
18	国药准字 Z37021194	青岛国风药业股份有限公司	每盒装 3 g
19	国药准字 Z32020839、国药准字 Z32020622	南通薄荷厂有限公司	每盒装 3 g,10 g
20	国药准字 Z42021457	马应龙药业集团股份有限公司	每盒装 3 g
21	国药准字 Z41021682	洛阳市沐春药业有限公司	每盒装 3 g
22	国药准字 Z32020268、国药准字 Z32020623	江苏华神药业有限公司	每盒装 3 g,10 g
23	国药准字 Z37020379	济南全力制药有限公司	每盒装 3 g
24	国药准字 Z41021372	河南同源制药有限公司	每盒装 3 g
25	国药准字 Z45021741	桂林天和药业伊维有限公司	每盒装 3 g
26	国药准字 Z45021351	广西恒力宝药业有限公司	每盒装 3 g
27	国药准字 Z45021351	广西恒力宝药业有限公司	每盒装 3 g
28	国药准字 Z45020734	广西百色桂西制药有限公司	每盒装 3 g
29	国药准字 Z44023478	广东恒健制药有限公司	每盒装 3 g
30	国药准字 Z11020687	北京双吉制药有限公司	每盒装 3 g
31	国药准字 Z34020246	蚌埠骄阳药业有限公司	每盒装 3 g
32	国药准字 Z34021005	安徽安科余良卿药业有限公司	每盒装 3 g
33	国药准字 Z21021967	鞍山制药有限公司	每盒装 3 g
34	国药准字 Z42021542	武汉健民集团随州药业有限公司	每盒装 3 g,15 g
35	国药准字 Z32020246	南通海尔斯医药有限公司	每盒装 3 g
36	国药准字 Z34020646	安徽康尔欣生物制药有限公司	每盒装 3 g
37	国药准字 Z34020808	安徽太平湖药业有限公司	每盒装 3 g
38	国药准字 Z33021069	浙江省文成县药业有限公司	-

## 1 材料

7890A型气相色谱仪(Agilent),900B型离心机(TOMOS),AB104-S型分析天平(METTLER TOLEDO)。薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚对照品均购自中国食品药品检定研究院(批号分别为110728-200506,110747-201008,110788-201105,110725-201213),试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

**2.1 色谱条件** HP-INNOWAX毛细管柱(0.25 mm×60 m,0.25 μm),氢火焰离子化检测器(FID),检测器温度280℃,进样口温度250℃;程序升温,初始温度90℃,10℃·min<sup>-1</sup>升至250℃,保持10 min;进样方式分流进样,分流比20:1。

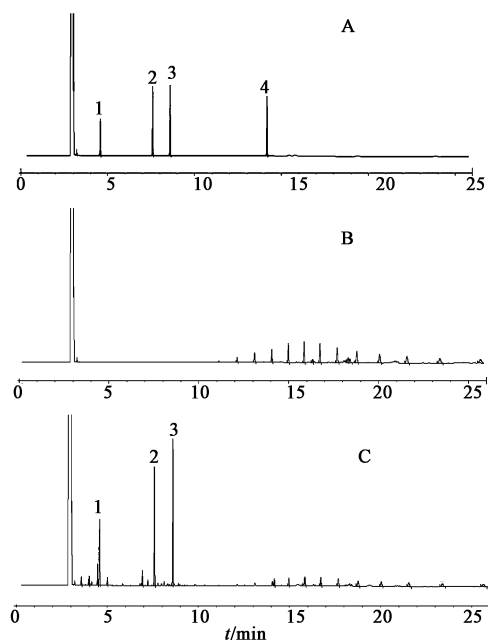
**2.2 对照品溶液的制备** 精密称取薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚对照品适量,精密称定,加石油醚(60~90℃)分别制成每1 mL含薄荷脑1.4 mg、樟脑1.4 mg、桉油精0.8 mg和丁香酚0.2 mg的混合对照品溶液,即得。

**2.3 供试品溶液的制备** 取清凉油约0.2 g,混匀,精密称定,置25 mL量瓶中,加入石油醚(60~90℃)10 mL,在50℃水浴上加热数分钟使融化,取出放冷,加石油醚(60~90℃)稀释至刻度,摇匀,离心,取上清液,即得。

**2.4 阴性对照溶液的制备** 按照清凉油的配制方法,分别配制以下5种阴性样品:①缺薄荷脑和薄荷素油,②缺樟脑和樟脑油,③缺樟脑油和桉油,④缺丁香油,⑤缺薄荷脑、薄荷素油、樟脑、樟脑油、桉油和丁香油,按照上述供试品溶液制备方法同法分别制成阴性对照溶液。

**2.5 专属性试验** 按照上述色谱条件,分别吸取对照品溶液、供试品溶液、阴性对照溶液,注入气相色谱仪,其中薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚对照品的出峰时间分别为8.588,7.581,4.569,14.161 min,理论板数按薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚计算分别为490 000,370 000,170 000,1 350 000,分离度均>2。结果表明,缺薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚的4种单独阴性对照溶液中的组分均不干扰相应对照品的测定。其中混合对照品溶液、全阴性对照溶液和供试品溶液的谱图分别见图1。

**2.6 线性关系的考察** 分别取薄荷脑对照品、樟脑对照品、桉油精对照品和丁香酚对照品适量,精密称定,加石油醚(60~90℃)制成每1 mL含薄荷脑1.43 mg、樟脑1.44 mg、桉油精0.79 mg、丁香酚0.22 mg的高浓度对照品溶液;精密吸取高浓度对



A. 混合对照品;B. 全阴性对照溶液;C. 供试品;

1. 桉油精;2. 樟脑;3. 薄荷脑;4. 丁香酚

图1 清凉油气相色谱图

照品溶液1 mL定容至5 mL,制成每1 mL含薄荷脑0.286 mg、樟脑0.288 mg、桉油精0.158 mg、丁香酚0.044 mg的中浓度对照品溶液;精密吸取高浓度对照品溶液1 mL加石油醚(60~90℃)稀释定容至50 mL,制成每1 mL含薄荷脑0.028 6 mg、樟脑0.028 8 mg、桉油精0.015 8 mg、丁香酚0.004 4 mg的低浓度对照品溶液;低浓度对照品溶液1 μL,中浓度对照品溶液1,2 μL,高浓度对照品溶液1,1.5,2 μL注入气相色谱仪,按上述色谱条件测定,以进样量(X)为横坐标,峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归,得回归方程分别为 $Y_{\text{薄荷脑}} = 690.09X + 4.988 9$  ( $r = 0.999 9$ ),线性范围为0.028 6~2.86 μg; $Y_{\text{樟脑}} = 673.90X + 5.585 4$  ( $r = 0.999 9$ ),线性范围为0.028 52~2.852 μg; $Y_{\text{桉油精}} = 623.98X + 3.680 0$  ( $r = 0.999 9$ ),线性范围为0.015 784 2~1.578 42 μg; $Y_{\text{丁香酚}} = 624.76X + 0.561 0$  ( $r = 0.999 9$ ),线性范围为0.004 386 8~0.438 68 μg。说明薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚在相应范围内均呈良好的线性关系。

**2.7 精密度试验** 精密吸取混合对照品溶液1 μL,注入气相色谱仪中,连续进样6次,记录峰面积结果峰面积RSD分别为薄荷脑0.87%、樟脑0.79%、桉油精0.74%和丁香酚0.77%,表明精密度良好。

**2.8 稳定性试验** 取同一混合对照品溶液分别在

0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24 h 进样 1  $\mu\text{L}$ , 测定薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚的峰面积。结果 RSD 分别为 1.65%, 1.66%, 1.58%, 1.59%, 均  $< 2\%$ , 表明 4 种对照品溶液在 24 h 内稳定性较好。

**2.9 重复性试验** 取同一批号清凉油样品共 6 份, 按 2.3 项方法制备 6 份供试品溶液, 测定, 薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚的平均含量分别为 186.81, 153.19, 80.53, 9.80  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , RSD 分别为 0.77%, 0.62%, 0.43%, 0.99%。上述结果表明本法重复性良好。

**2.10 加样回收率试验** 取已测含量的清凉油样品适量, 混匀, 取约 0.1 g, 精密称定, 精密加入同量的桉油精、樟脑、薄荷脑和丁香酚对照品, 按供试品溶液制备方法制备样品, 计算回收率, 结果见表 2~5。

表2 薄荷脑加样回收率数据

称样量/g	测得量/mg	回收率/%	平均值/%	RSD/%
0.109 5	39.468 1	99.19	99.17	0.71
0.094 7	36.721 5	99.64		
0.094 4	36.452 3	98.50		
0.101 3	37.794 1	98.62		
0.095 4	36.691 3	98.76		
0.106 9	39.181 9	100.32		

注: 样品中量均为 191.23  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 加入量均为 18.680 0 mg。

表3 樟脑加样回收率数据

称样量/g	测得量/mg	回收率/%	平均值/%	RSD/%
0.109 5	33.440 5	101.69	101.56	0.80
0.094 7	31.144 6	102.04		
0.094 4	30.892 6	100.74		
0.101 3	32.023 2	100.96		
0.095 4	31.097 2	101.03		
0.106 9	33.217 0	102.89		

注: 样品中量均为 158.84  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 加入量均为 15.780 6 mg。

表4 桉油精加样回收率数据

称样量/g	测得量/mg	回收率/%	平均值/%	RSD/%
0.109 5	17.491 6	104.89	104.22	1.17
0.094 7	16.313 2	105.49		
0.094 4	16.132 2	103.55		
0.101 3	16.651 8	102.89		
0.095 4	16.172 4	103.01		
0.106 9	17.325 2	105.50		

注: 样品中量均为 82.90  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 加入量均为 8.022 0 mg。

表5 丁香酚加样回收率数据

称样量/g	测得量/mg	回收率/%	平均值/%	RSD/%
0.109 5	2.224 1	100.43	101.29	1.17
0.094 7	2.085 2	102.30		
0.094 4	2.060 3	100.23		
0.101 3	2.133 5	100.16		
0.095 4	2.086 0	101.66		
0.106 9	2.222 5	102.94		

注: 样品中量均为 10.71  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , 加入量均为 1.046 8 mg。

**2.11 样品含量测定** 分别精密吸取对照品溶液、供试品溶液各 1  $\mu\text{L}$ , 注入气相色谱仪, 记录峰面积, 按外标法分别计算桉油精、樟脑、薄荷脑和丁香酚含量, 对市场 8 种不同制药厂家生产的清凉油产品进行测定, 结果见表 6。

表6 清凉油成品的含量测定数据

No.	厂家	规格	桉油精	樟脑	薄荷脑	丁香酚
1	样品 A	每盒装 3 g	79.65	162.87	194.90	11.04
2	样品 B	每盒装 3 g	71.05	158.61	193.76	10.66
3	样品 C	每盒装 10 g	5.20	47.81	33.43	3.91
4	样品 D	每盒装 18.4 g	43.00	216.43	70.99	3.92
5	样品 E	每盒装 3 g	82.89	153.54	66.92	7.93
6	样品 F	每盒装 3 g	60.48	146.69	115.37	10.82
7	样品 G	每盒装 3 g	39.64	156.82	157.22	5.64
8	样品 H	每盒装 19.5 g	31.44	76.47	120.15	5.79

由表 6 可知, 这 8 种市售清凉油产品中该 4 种成分的含量高低不等, 相差较大, 其中样品 A 中薄荷脑、丁香酚含量远高于其他产品, 样品 C、样品 D、样品 H 的薄荷脑、桉油精、丁香酚含量较低, 而样品 D 的樟脑含量特别高。目前清凉油的部颁标准<sup>[2]</sup>中未涉及该 4 种成分的含量标准, 国内有批准文号的清凉油产品有 41 个, 而此次测定的 8 个厂家的清凉油产品样本量较小, 故需要继续采集市售清凉油样品, 以更加全面地拟定清凉油中该 4 种成分的含量标准。

### 3 讨论

薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚均属于中药挥发油类, 是清凉油中的主要药效成分, 具有一定的挥发性, 有文献报道<sup>[8-10]</sup>采用液相色谱法、气相色谱法等进行检测, 为同时测定该 4 种成分, 本实验采用毛细管柱气相色谱外标法进行分析。

试验中曾考察了不同色谱柱即 HP-5MS 毛细管柱[固定相是(5%-苯基)-甲基聚硅氧烷]和 HP-INNOWAX 毛细管柱(固定相是聚乙二醇), 结果发

# 海南桃金娘叶挥发油化学成分 GC-MS 分析

陈丽珍,任芯,李娟,艾朝辉,翟锐锐\*  
(海南医学院药学院,海口 571199)

**[摘要]** 目的:分析鉴定海南桃金娘叶的挥发油化学成分。方法:采用水蒸气蒸馏法提取海南桃金娘叶的挥发油,并用气相色谱-质谱联用技术对其化学成分及其含量进行分析。结果:从海南桃金娘叶的挥发油中共鉴定出 50 种化合物,占挥发油总量的 99.98%,且以萜类为主,其中主要成分有石竹烯(13.96%),石竹烯氧化物(13.15%),2,4,5 三甲基苯甲醛(9.15%),2-十二烯醛醇(8.55%),1,1,4,8-四甲基-4,7,10-环十一三烯(5.05%),反式-1,4-二甲基- $\beta$ -亚甲基-环己醇(4.22%)。结论:海南桃金娘叶挥发油具有良好的应用价值,该研究为其药用功能提供了理论基础,及其综合开发利用提供了一定的理论依据。

**[关键词]** 桃金娘叶;挥发油;气相色谱-质谱;石竹烯

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)13-0089-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014130089

## Chemical Constituent of Volatile Oil in Folium Rhodomyrti Tomentosae from Hainan Province with GC-MS Analysis

**[收稿日期]** 20130906(015)

**[基金项目]** 国家级大学生创新训练项目(2013111810043);校级大学生创新实验计划项目(HYCX201210)

**[第一作者]** 陈丽珍,硕士,实验师,从事药用植物的有效成分分析研究,Tel:15103686573,E-mail:lichen@hqu.edu.cn

**[通讯作者]** \*翟锐锐,硕士,实验师,从事中药、药学有效成分质量控制方法研究,Tel:15607650801,E-mail:zhairunui520@126.com

现采用 HP-5MS 毛细管柱,供试品中薄荷脑和樟脑峰未分开,且峰形较差,HP-INNOWAX 毛细管柱则比较适合此 4 种成分的分析,供试品溶液中的成分均能达到基线分离,阴性无干扰。

按照中药质量标准分析方法验证指导原则<sup>[11]</sup>要求,分别进行了准确度、精密度等相关考察,建立了气相色谱同时测定清凉油中薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚含量的方法,该方法科学合理,简便易行,可适用于清凉油中的薄荷脑、樟脑、桉油精和丁香酚的质量控制,为完善清凉油质量标准提供依据。

### [参考文献]

[1] 国家食品药品监督管理局网站.数据查询[DB].  
[2] 中华人民共和国卫生部药典委员会.卫生部药品标准中药成方制剂.第一册[S].北京:中华人民共和国卫生部药典委员会,1989:55.  
[3] 王爱武,杨柳,张鉴.气-质联用同时测定双脑酚溶液中 3 种成分的含量[J].中国医院药学杂志,2014,34(1):41.

[4] 陈新国,董云平,黄俊忠.GC 法测定琥珀止痛膏中樟脑、薄荷脑、冰片、八角茴香油、桂皮醛和丁香酚的含量[J].药物分析杂志,2013,33(9):1603.  
[5] 张伟,胡世强,陈娟,等.GC 法测定肚痛健胃整肠丸中薄荷脑、愈创木酚和丁香酚[J].中成药,2013,35(2):286.  
[6] 李宜鲜,李彦超,宋汉敏,等.GC 法同时测定麝香追风膏中 7 个挥发性成分的含量[J].上海中医药杂志,2012,46(9):92.  
[7] 陈海滨,池文杰,黄晓珊.气相色谱法测定风油精中 5 种成分的含量[J].海峡药学,2012,24(3):56.  
[8] 何兵,田吉,刘艳,等.HPLC 测定 11 种中药挥发油中桉油精的含量[J].药物分析杂志,2012,32(5):769.  
[9] 宗永辉.高效液相色谱法测定复方氧化锌涂剂中樟脑和苯酚含量[J].中国药业,2009,18(1):16.  
[10] 陈江涛,关自梅.GC 法测定蛇胆川贝液中薄荷脑的含量[J].中国药师,2013,16(6):843.  
[11] 国家药典委员会.中华人民共和国药典.一部[S].北京:中国医药科技出版社,2010:附录 130.

[责任编辑 顾雪竹]