

气相色谱法测定山西产地椒中麝香草酚及香荆芥酚的含量

裴香萍*, 裴妙荣, 李慧峰, 裴晓丽, 卢亚君, 陈元元, 李阳
(山西中医学院, 太原 030024)

[摘要] 目的: 建立气相色谱法同时测定地椒中麝香草酚和香荆芥酚含量的方法。方法: 以毛细管柱(0.25 μm \times 0.32 mm, 30 m), FID 检测器, 氮气为载气, 程序升温, 初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 。结果: 共测定了 8 批样品, 在该色谱条件下, 麝香草酚和香荆芥酚均得到良好的分离。麝香草酚和香荆芥酚的加样回收率分别为 99.29% (RSD 2.51%), 99.07% (RSD 2.92%)。结论: 方法灵敏、准确, 重复性好, 可用于控制地椒的质量。

[关键词] 气相色谱法; 地椒; 麝香草酚; 香荆芥酚; 含量测定

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)14-0132-03

[doi] 10.11653/syjf2013140132

Content Determination of Thymol and Carvacrol from Herba Thyma by GC

PEI Xiang-ping*, PEI Miao-rong, LI Hui-feng, PEI Xiao-li, LU Ya-jun, CHEN Yuan-yuan, LI Yang
(Shanxi University of Traditional Chinese Medicine, Taiyuan 030024, China)

[Abstract] **Objective:** To establish a gas chromatographic method for the simultaneous determination of thymol and carvacrol in Herba Thyma. **Method:** The GC system consisted of capillary column (0.25 μm \times 0.32 mm, 30 m), FID detector, nitrogen as carrier gas, column temperature programmed, the initial temperature of 50 $^{\circ}\text{C}$, detector temperature of 230 $^{\circ}\text{C}$. **Result:** The content of thymol and carvacrol in 8 batches of samples was determined, thymol and carvacrol were separated well under the chromatographic conditions. The recoveries of thymol and carvacrol were 99.29% (RSD 2.51%), 99.07% (RSD 2.92%). **Conclusion:** The method was sensitive, accurate and specific, which is suitable for the quality control of Herba Thyma.

[Key words] gas chromatography; Herba Thyma; thymol; carvacrol; content determination

地椒为唇形科植物百里香的干燥地上部分, 具有祛风解表、行气止痛的功效, 用于治疗感冒、头痛、牙痛、遍身疼痛、腹胀冷痛。地椒为地方习用药材, 收载于《山西省中药材标准》1987 年版, 原标准中仅收载有药材的来源及性状特征。为更好地控制其质量, 本试验参考其他有关文献报道^[1-5], 采用毛细管柱气相色谱法测定了山西产地椒中麝香草酚及香荆芥酚, 并进行了方法学考察。

1 材料

Agilent 6890 气相色谱仪(美国 Agilent 公司), FID 检测器。香荆芥酚对照品(批号 100621-

200302), 麝香草酚对照品(批号 100508-200301) 均购自中国药品生物制品检定所; 地椒分别采自山西榆社县山区、山西交城、山西左权、山西太原崛围山, 经山西中医学院平莉莉讲师鉴定为唇形科植物百里香 *Thymus mongolicus* Ronn., 甲醇为色谱纯(天津四友精细化学品有限公司, 批号 090503101), 水为超纯水, 其他试剂均为分析纯。

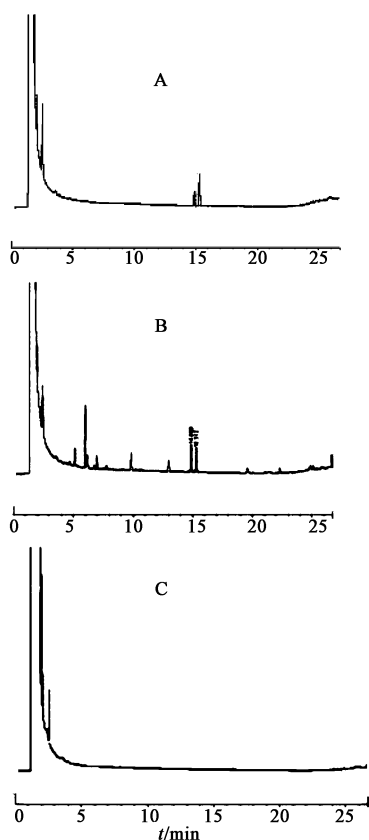
2 方法与结果

2.1 色谱条件 HP-5 型毛细管色谱柱(0.25 μm \times 0.32 mm, 30 m), 进样器温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 检测器温度 230 $^{\circ}\text{C}$, 分流比 12:1, 氮气 2.4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 氢气 40.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 空气 380.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 程序升温(初始温度 50 $^{\circ}\text{C}$, 50 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$, 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 90 ~ 125 $^{\circ}\text{C}$, 2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 125 ~ 210 $^{\circ}\text{C}$, 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 升至 210 $^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min), 进样量 1 μL 。在此条件下, 麝香草酚、香荆芥酚和其他峰之间能达到基线分离。见图 1。

[收稿日期] 20121126(014)

[基金项目] 山西省食品药品监督管理局项目(2011010A)

[通讯作者] *裴香萍, 硕士, 副教授, 从事中药鉴定及质量标准研究, Tel: 0351-2272284, E-mail: peixp69@163.com



A. 麝香草酚、香荆芥酚对照品;

B. 供试品溶液 GC(批号 20111002);C. 空白溶液

图1 地椒 GC 色谱

2.2 对照品溶液的制备 精密称取对照品麝香草酚 1.24 mg, 香荆芥酚 1.02 mg, 置 10 mL 的量瓶中, 加无水乙醇使溶解, 摇匀, 制成麝香草酚为 $0.124 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、香荆芥酚为 $0.102 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备 取地椒 1.0 g, 研细, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 10 mL, 称重, 超声提取 30 min, 放冷, 补足失重, 滤过, 吸取续滤液, $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜滤过, 作为供试品溶液。

2.4 线性关系考察 分别精密量取 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2 mL 麝香草酚对照品储备液, 加无水乙醇稀释至 2 mL 量瓶中, 得麝香草酚质量浓度为 0.006 2, 0.015 5, 0.031, 0.046 5, 0.062, 0.093, 0.124 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对照品溶液, 香荆芥酚质量浓度为 0.005 10, 0.012 75, 0.025 5, 0.038 25, 0.051 00, 0.076 50, 0.102 00 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对照品溶液, $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜滤过, 分别吸取 1 μL 注入气相色谱仪, 以进样量为横坐标, 以峰面积值为纵坐标, 作标准曲线图, 麝香草酚 $Y = 5247.4X - 5.1418 (r = 0.9992)$, 表明麝香草酚在 0.006 2 ~ 0.124 μg 呈良好的线性关系; 香荆芥酚 $Y = 10284X - 6.5884 (r = 0.9993)$, 表

明香荆芥酚在 0.005 1 ~ 0.102 μg 呈良好的线性关系。

2.5 精密度试验 取同一质量浓度对照品溶液 (麝香草酚 $0.031 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、香荆芥酚 $0.0255 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 1 μL 连续进样 6 次, 按 2.1 项下的色谱条件进行测定, 记录色谱峰面积值, RSD 分别为 1.94%, 1.83%。表明仪器精密度良好。

2.6 稳定性试验 取同一供试品溶液 (批号 20111002) 分别在 0, 2, 4, 8, 12 h 内按 2.1 项下的色谱条件测定色谱峰面积值, 分别进样 1 μL , 麝香草酚 RSD 1.49%, 香荆芥酚 RSD 1.62%, 表明供试品溶液在 12 h 内稳定。

2.7 重复性试验 取同一样品 (批号 20111002), 按 2.3 方法制备供试品溶液 6 份, 分别注入气相色谱仪 1 μL , 按 2.1 项下的色谱条件进行测定, 测得麝香草酚的平均值为 $0.254 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, RSD 2.02%; 香荆芥酚的平均值为 $0.124 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, RSD 2.13%。表明本方法重复性较好。

2.8 加样回收率试验 取已知含量样品 (批号 20111002) 0.50 g 6 份, 精密称定, 分别精密加入麝香草酚对照品 0.126 mg、香荆芥酚 0.059 mg, 按 2.3 方法制备, 分别注入气相色谱仪 1 μL , 按 2.1 项下的色谱条件进行测定, 结果麝香草酚平均回收率为 99.29%, RSD 2.51%; 香荆芥酚平均回收率为 99.07%, RSD 2.92%。测定结果见表 1。

表1 地椒中麝香草酚及香荆芥酚加样回收率测定

成分	称样量 /g	样品中 含量 /mg	加入量 /mg	测得量 /mg	回收率 /%	平均 回收率 /%	RSD /%
麝香草酚	0.509 5	0.129 4	0.126	0.257 7	101.83	99.29	2.51
	0.522 6	0.132 7	0.126	0.259 3	100.48		
	0.511 8	0.130 0	0.126	0.253 9	98.33		
	0.504 1	0.128 0	0.126	0.256 5	101.98		
	0.519 1	0.131 9	0.126	0.253 8	96.75		
香荆芥酚	0.519 8	0.132 0	0.126	0.253 4	96.35		
	0.509 5	0.063 2	0.059	0.120 2	96.61	99.07	2.92
	0.522 6	0.064 8	0.059	0.124 4	101.02		
	0.511 8	0.063 5	0.059	0.121 0	97.46		
	0.504 1	0.062 5	0.059	0.123 9	104.07		
	0.519 1	0.064 4	0.059	0.121 8	97.29		
	0.519 8	0.064 5	0.059	0.122 3	97.97		

2.9 样品测定 取不同产地及不同采收时期的样品, 按 2.3 方法制备供试品溶液, 分别注入气相色谱仪 1 μL , 按 2.1 项下的色谱条件进行测定, 记录麝

香草酚的峰面积值,计算出样品的测得量,测定结果见表 2。

表 2 地椒中麝香草酚及香荆芥酚样品测定 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

No.	批号	产地	麝香草酚	香荆芥酚	总含量
1	20111002	采于山西榆社	0.255	0.121	0.376
2	20111003	采于山西榆社	0.243	0.134	0.377
3	20111004	采于山西榆社	0.239	0.118	0.357
4	20110926	采于山西交城	0.216	0.147	0.363
5	20110927	采于山西左权	0.240	0.131	0.371
6	20111008	采于山西太原崛围山	0.238	0.122	0.360
7	20120601	采于山西榆社	0.102	2.520	2.622
8	20120725	采于山西榆社	0.212	1.298	1.510

3 讨论

挥发油是地椒中主要有效成分,主要含有麝香草酚和香荆芥酚,二者互为同分异构体,所以选定麝香草酚和香荆芥酚及二者总和来评价地椒的质量。

从测定结果可以得出,所采集的样品中同一月份的含量基本一致,但在同一地点(山西榆社)不同月份(样品 201206016 月份采集、样品 201207257 月份采集)所采集的样品,6 月份采集的样品中香荆芥酚含量较高,而麝香草酚的含量较低,7 月份采集的样品中麝香草酚含量有所下降,香荆芥酚含量较 6 月份提高,由于二者为同分异构体,可能存在相互转化的原因。

比较了采用了甲醇与无水乙醇两种不同的提取溶剂,以甲醇所提取后所得的样品中挥发油含量较高,故试验采用甲醇作为提取溶剂。

在进行色谱条件的选择时,曾考察文献报道^[6-15],考察了不同的程序升温条件,经过不同条件的反复比对,发现麝香草酚与香荆芥酚的出峰时间大约在 110~120℃,故在此过程中升温条件设定的比较缓慢,结果表明麝香草酚、香荆芥酚的色谱峰能够达到较好分离。

本条件对地椒中挥发油主要成分麝香草酚和香荆芥酚进行含量测定,结果表明该方法的线性关系、稳定性、重复性、精密密度、加样回收率等均符合要求,可作为地椒的质量控制方法。

[参考文献]

- [1] 郭晓玲,韩亮,冯毅凡,等. GC 法测定香薷感冒滴丸中麝香草酚和香荆芥酚的含量[J]. 药物分析杂志, 2007,27(10):1660.
- [2] 黄家卫,盛振华,张蓓,等. HPLC 法测定银黄喷雾剂中麝香草酚及香荆芥酚的含量[J]. 中华中医药杂志,2011, 26(11):2693.
- [3] 刘红兵,孙丽娟,许汉林,等. 我国不同产地牛至中麝香草酚和香荆芥酚的分析[J]. 中草药, 2006, 37(5):778.
- [4] 李鹏,陈根顺,徐丽芳,等. HPLC 法测定香薷中 4 种成分的含量[J]. 中药材, 2009, 32(8):1236.
- [5] 武谷,刘军玲. 气相色谱法测定无极膏中 5 种成分的含量[J]. 安徽医药,2005,9(4):266.
- [6] 吉力,全燕,李先端,等. 香薷止泻胶囊的质量标准研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2004,10(4):1.
- [7] 李运,郭泉生,段博文,等. 甘肃产百里香挥发油成分的 GC/MS 的分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2010, 16(11):83.
- [8] 刘峰,马久太,单娜,等. GC 法同时测定冠心舒通胶囊中丁香酚、龙脑和异龙脑[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(18):56.
- [9] 张一鸣,王洁,胡明勋,等. 毛细管气相色谱法测定红药贴膏中 4 中活性成分的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2011,17(7):47.
- [10] 阎卉,靳文仙,王成港. 气相法同时测定不同产地藏茴香中葛缕酮和柠檬烯含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(11):97.
- [11] 方颖,赵希贤,赵鸣舒,等. 气相色谱法同时测定醒脑静注射液中麝香酮、龙脑、樟脑、异龙脑的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(8):96.
- [12] 刘吉金,黄服喜,熊英. 毛细管气相色谱法同时测定活络油中 7 中成分的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2006,12(10):16.
- [13] 吉力,汪芳,刘元艳,等. 高效液相色谱法测定香薷药材中香芹酚和麝香草酚的含量[J]. 中国中药杂志, 2004,29(11):1031.
- [14] 郑其萍,丰艳梅. 止痒药水中薄荷脑和麝香草酚的含量测定[J]. 西北药学杂志, 2007,22(5):232.
- [15] 冯国庆,白音夫,党晓菊,等. GC 测定气味广枣胶囊中丁香酚的含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2009,15(12):30.

[责任编辑 顾雪竹]