

# GCMS 法测定细辛挥发油中黄樟醚和甲基丁香酚含量

## GCMS-551

**摘要：** 本文采用岛津 GCMS-QP2050 气质联用仪，建立了细辛挥发油中黄樟醚和甲基丁香酚含量的定量分析方法。结果表明：在黄樟醚和甲基丁香酚含量均为 1 ~ 50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的浓度范围内建立标准曲线，两个组分的线性相关系数均大于 0.9996，线性关系良好。10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的混合对照品溶液连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD 均小于 3%，仪器精密度良好。对细辛挥发油样品进行浓度为 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的加标，黄樟醚和甲基丁香酚的平均回收率为 107.42% 和 104.78%。本方法操作简单，抗干扰能力强，可为细辛挥发油中的黄樟醚和甲基丁香酚含量的测定提供参考。

**关键词：** 气相色谱质谱联用仪 细辛 挥发油 黄樟醚 甲基丁香酚

### 技术特点：

- ❖ 采用 GCMS 建立两种内源性毒性成分的分析方法，为细辛质量控制提供参考依据。
- ❖ 使用 SIM 方法定量，有效去除基质干扰，定量结果准确。

细辛为马兜铃科植物北细辛、汉城细辛、或华细辛的干燥根和根茎，是中国传统中药，可用于风寒感冒，头痛，牙痛，鼻塞流涕，风湿痹痛，痰饮喘咳等。

细辛的主要成分为挥发油、苯丙素类、木脂素类和黄酮类、菲类、酰胺类等。普遍认为挥发油成分是其主要的药效成分，其中甲基丁香酚是主要药理活性成分，也是判断其质量的重要指标，它具有抗过敏、麻醉、降血压、镇痛等作用。但甲基丁香酚、黄樟醚存在肝损伤、致癌性的报道，黄樟醚具有一定的呼吸麻痹作用和肝脏及肾脏毒性，当“细辛单

用为末”时，有“细辛不过钱”的说法。目前，在 2020 年版《中国药典》中，还未对细辛挥发油中各化学成分的含量进行控制。在科研领域中，研究细辛中甲基丁香酚和黄樟醚的含量，对细辛药理药效、毒性有一定的必要性。

本文按照 2020 年版《中国药典》【2204 挥发油测定法】对细辛中的挥发油进行提取，采用气相色谱质谱联用仪对挥发油中的甲基丁香酚和黄樟醚进行了含量测定，可为细辛研究人员提供参考。

## 实验部分

### 1.1 仪器

GCMS-QP2050 气质联用仪

### 1.2 GCMS 分析条件

色 谱 柱： SH-I-5Sil MS 30 m $\times$ 0.25 mm  $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱 温 程 序： 40 $^{\circ}\text{C}$  (3 min)\_5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_150 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)\_40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)

进 样 方 式： 分流进样

离 子 化 方 式： EI

分 流 比： 10:1

离 子 源 温 度： 230 $^{\circ}\text{C}$

载 气： 氦气

色 谱 质 谱 接 口 温 度： 280 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式： 色谱柱流量

检 测 器 电 压： 调谐电压 +0.1 kV

色 谱 柱 流 量： 1 mL/min

采 集 模 式： SIM，离子信息见表 1

## 挥发油提取

取 20 g 细辛样品，置于圆底烧瓶内，上接挥发油测定器，按 2020 年版《中国药典》【2204 挥发油测定法】甲法，提取挥发油。装置见右图。读取挥发油量，可计算供试品中挥发油含量。

取细辛挥发油适量，用甲醇稀释一万倍，上机测试。



## 结果与讨论

### 3.1 挥发油提取量的读取

挥发油提取量由挥发油提取器上直接读取，20 g 细辛中挥发油提取量为 0.5 mL，计算得 2.5% (ml/g)，符合 2020 年版《中国药典》的要求：本品含挥发油不得少于 2.0% (ml/g)。

### 3.2 标准品谱图

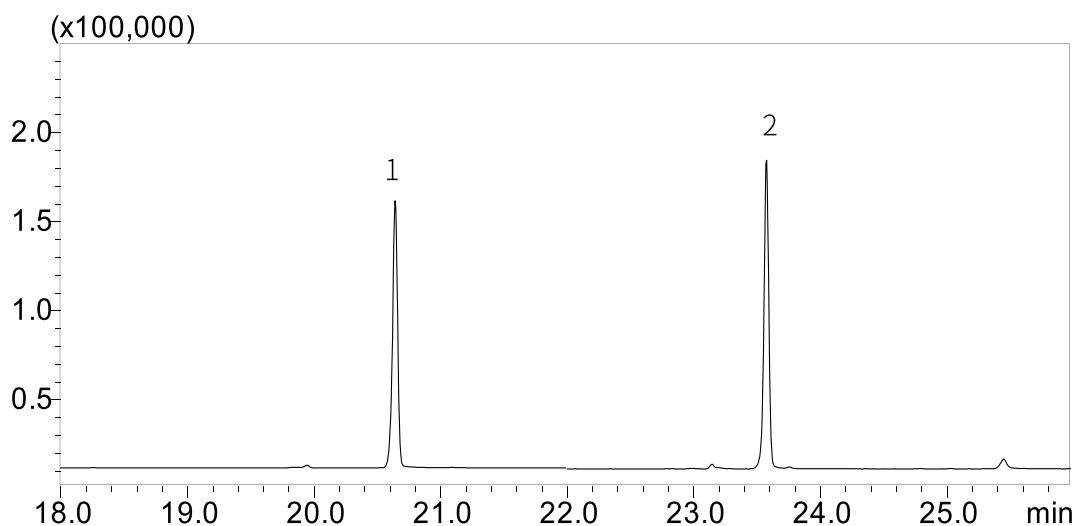


图 1 黄樟醚和甲基丁香酚标准混合液 TIC 图 (1  $\mu\text{g}/\text{mL}$ )

表 1 化合物信息表

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	参考离子 (m/z)
1	黄樟醚	Safrole	94-59-7	20.647	162	131,104,77
2	甲基丁香酚	Methyleugenol	93-15-2	23.579	178	147,163,107

### 3.3 标准曲线与检出限

取黄樟醚和甲基丁香酚混合标液适量，用甲醇配制为 1、2、5、10、20、40、50  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的标准工作液，上机分析。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标拟合标准曲线，黄樟醚和甲基丁香酚的质量色谱图及标准曲线如图 2 所示。根据最低点标样数据，以 3 倍信噪比计算黄樟醚和甲基丁香酚检出限，各化合物检出限以及线性相关系数如表 2 所示。

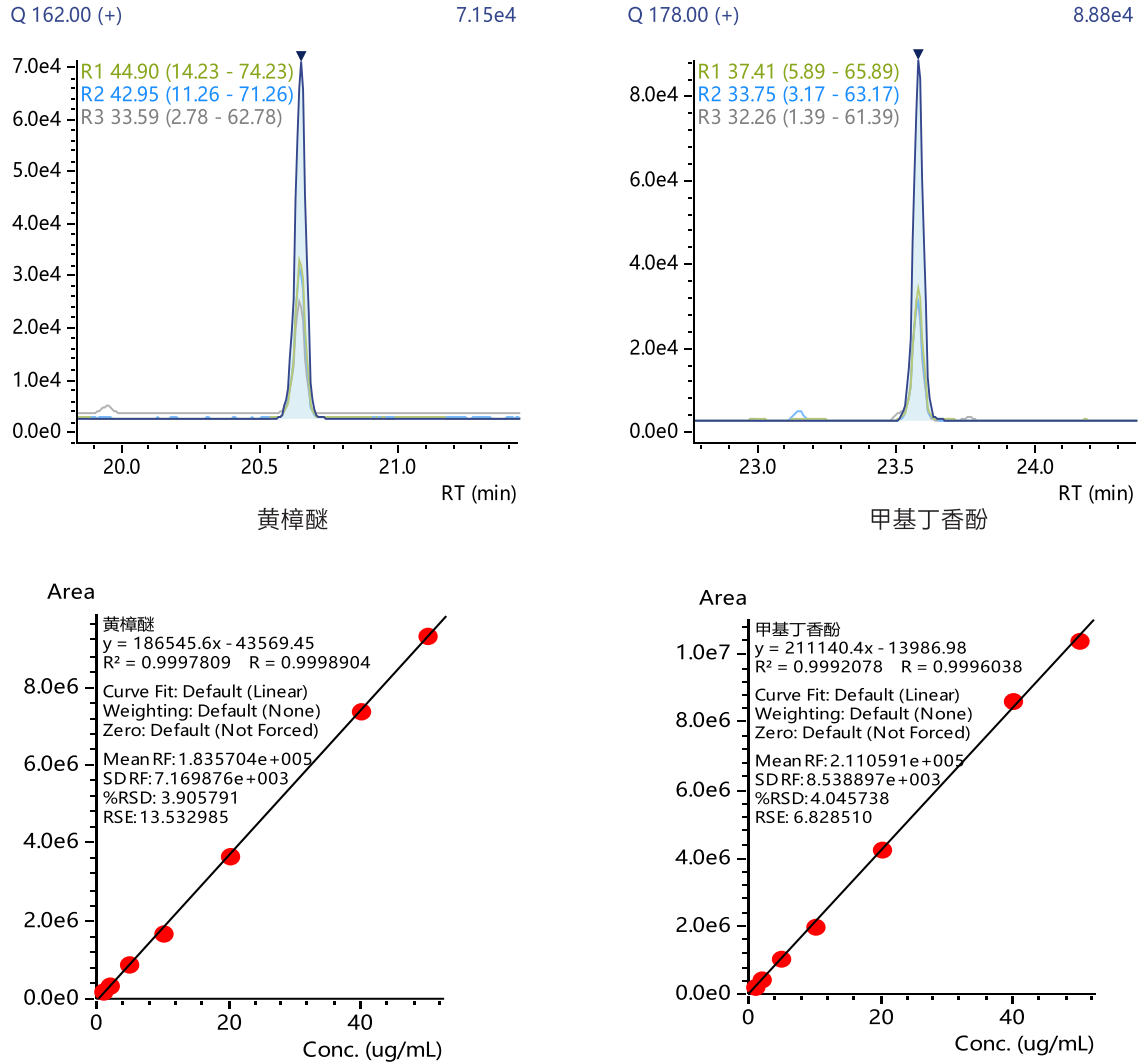


图 2 黄樟醚和甲基丁香酚质量色谱图及标准曲线

表 2 化合物标曲相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 (µg/mL)
1	黄樟醚	0.9999	0.002
2	甲基丁香酚	0.9996	0.003

### 3.4 重复性实验

取黄樟醚和甲基丁香酚含量为 10 µg/mL 的混合标液连续进样 6 次，考察仪器峰面积的重复性，测定结果见表 3。

表 3 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	RSD (%)
1	黄樟醚	1852206	1927187	1848018	1886380	1953132	1886533	2.36
2	甲基丁香酚	2191766	2265326	2164562	2203487	2286053	2219996	2.08

### 3.5 回收率测试

将挥发油样本稀释 10000 倍, 进行 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  浓度加标后, 上机检测, 结果显示, 黄樟醚和甲基丁香酚的平均加标回收率分别为 107.42% 和 104.78%, 回收率良好, 具体结果如表 4 所示。

表 4 加标回收率结果

No.	化合物名称	回收率 1(%)	回收率 2(%)	回收率 3(%)	RSD(%) (n=3)
1	黄樟醚	107.685	108.126	106.450	107.42
2	甲基丁香酚	103.600	106.377	104.352	104.78

### 3.6 样品测试结果

将挥发油样本稀释 10000 倍, 上机检测, 样品谱图如图 3 所示, 检测结果如表 5 所示。

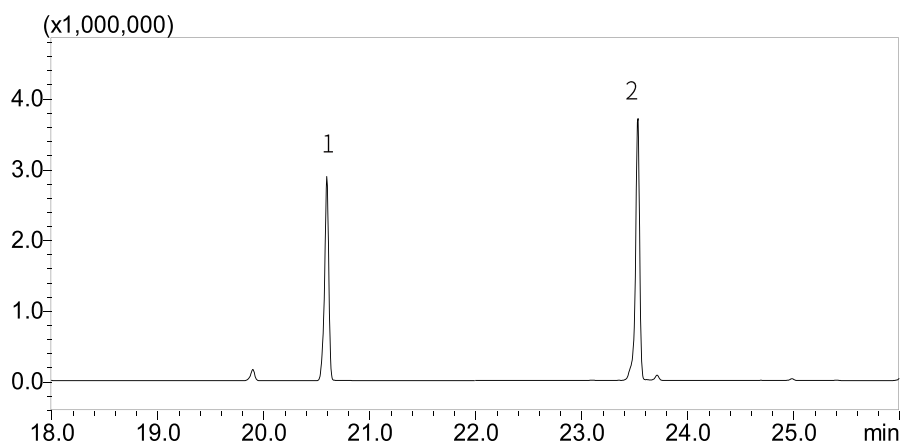


图 3 细辛挥发油样品色谱图

表 5 挥发油样本检测结果

No.	化合物名称	保留时间	挥发油样本中浓度 (g/mL)	细辛样品中含量 (%)
1	黄樟醚	20.602	1.91	4.78
2	甲基丁香酚	23.534	2.35	5.88

## ■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2050 气质联用仪, 建立了细辛挥发油中内源性毒性成分黄樟醚和甲基丁香酚含量的分析方法。按照 2020 年版《中国药典》【2204 挥发油测定法】对细辛中的挥发油进行提取, 使用 GCMS 进行黄樟醚和甲基丁香酚的外标定量分析。根据各成分的保留时间、定性定量离子进行定性检验及定量分析。此外, 采用基质加标方式, 对该方法进行回收率考察, 结果表明, 回收率良好。本方法适用于细辛挥发油中黄樟醚和甲基丁香酚的测定。

岛津应用云

