

## 人参茎叶总皂苷中大孔吸附树脂残留物的测定

张 蓓, 于海瑶, 刘方明

长春市食品药品检验所, 吉林 长春 130012

**摘要:** 目的 采用顶空气相色谱法测定人参茎叶皂苷中大孔树脂残留物的质量浓度。方法 色谱柱初始温度 60 °C, 保持 22 min, 以 50 °C/min 升至 200 °C, 保持 6 min, 氢火焰离子检测器温度为 260 °C, 进样口温度 220 °C; 用质量分数为 40% 的 *N,N*-二甲基甲酰胺作溶剂, 载气为氮气。结果 正己烷、苯、甲苯、对二甲苯、苯乙烯、对二乙基苯 6 种大孔树脂残留物在各自的质量浓度范围内呈良好的线性关系, 且回收率符合要求。结论 该方法操作简便快速, 灵敏度高, 准确度高, 可作为人参茎叶总皂苷中大孔树脂有机溶剂残留量的测定方法。

**关键词:** 人参茎叶皂苷; 大孔吸附树脂; 残留物; 顶空气相色谱法

中图分类号: R927.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376(2013)01-0048-03

DOI: 10.7501/j.issn.1674-6376.2013.01.012

## Determination of macroporous resin residues in saponins from leaves of *Panax ginseng*

ZHANG Bei, YU Hai-yao, LIU Fang-ming

Changchun Institute for Food and Drug Control, Changchun 130012, China

**Abstract: Objective** To establish a headspace gas chromatography method for the determination of macroporous resin residues in the saponins extracted from the leaves of *Panax ginseng*. **Methods** The initial column temperature was 60 °C (for 22 min), and increased to 200 °C at a rate of 50 °C/min (for 6 min); The injector temperature was set at 220 °C and the temperature of FID detector was set at 260 °C; The solvent was 40% *N,N*-dimethyl formamide (DMF); The carrier gas was nitrogen. **Results** All the residues including *n*-hexane, benzene, toluene, 1,4-xylene, styrene, and 1,4-diethyl-benzene had good linearities and the recoveries in their concentration ranges, respectively. **Conclusion** The method is simple, quick, accurate, and sensitive. It could be used for the determination of macroporous resin residues in the saponins from the leaves of *P. ginseng*.

**Key words:** saponins in leaves of *Panax ginseng*; macroporous resin; residues; headspace gas chromatography

皂苷类为人参茎叶中的主要生物活性成分, 根据皂苷类化合物的特点, 常选用大孔吸附树脂分离、纯化人参皂苷<sup>[1]</sup>。为控制人参茎叶皂苷中大孔树脂的残留物, 确保其在医药应用中的安全性, 本实验参照《中国药典》2010年版二部<sup>[2]</sup>和文献<sup>[3-7]</sup>建立样品中正己烷、苯、甲苯、对二甲苯、苯乙烯、对二乙基苯 6 种大孔树脂残留物的测定方法, 为人参皂苷的质量控制及安全使用提供科学依据。

### 1 仪器与材料

6820 型气相色谱仪 (美国 Agilent 公司), 氢火焰离子检测器 (FID), 7694E 型顶空进样器 (美国 Agilent 公司), 20 mL 顶空瓶。 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、正己烷、苯、甲苯、对二甲苯、苯乙烯、对二乙基苯对照品均为分析纯, 水为纯化水, 供试

品由长春中医药大学提供 (批号 081101、081204、090104)。

### 2 方法与结果

#### 2.1 色谱条件与系统适用性实验

HP-WAX 型石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm); 温度选择程序升温, 起始温度为 60 °C, 保持 22 min, 以 50 °C/min 升温至 200 °C, 保持 6 min; 进样口温度为 220 °C; 检测器温度为 260 °C; 以氮气 (体积分数 ≥99.999%) 为载气, 体积流量为 1.0 mL/min; 氢气为燃气, 体积流量为 40 mL/min; 空气为助燃气, 体积流量为 400 mL/min; 进样量为 1 mL。理论板数按苯的色谱峰计算不低于 5 000。

#### 2.2 对照品溶液的制备

称取正己烷、苯、甲苯、对二甲苯、对二乙基

收稿日期: 2012-11-19

作者简介: 张 蓓, 女, 副主任药师。Tel: (0431)85101325 E-mail: gretazp11@163.com

苯、苯乙烯对照品适量, 加入 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶解, 制成含正己烷、甲苯、对二甲苯、对二乙基苯、苯乙烯各 2 mg/mL 和含苯 1 mg/mL 的标准贮备液, 精密量取上述标准贮备液 1 mL, 置于 100 mL 量瓶中, 加 40% DMF 溶液稀释至刻度摇匀。

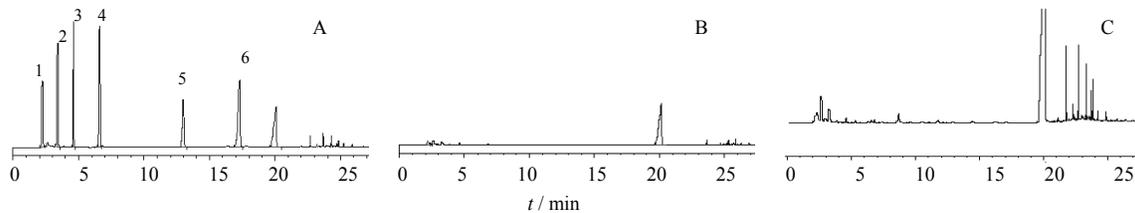
### 2.3 供试品溶液的制备

精密称取供试品 0.5 g, 置于 20 mL 顶空瓶中,

加 40% DMF 液 4 mL, 充分混匀后, 加盖密封, 作为供试品溶液。

### 2.4 测定方法

将对照品溶液和供试品溶液置于 90 °C 水浴中平衡 25 min, 进样环温度 95 °C, 传输管温度 120 °C, 精密吸取顶空瓶上层气体 1 mL, 注入气相色谱仪测定, 以外标法计算质量浓度。色谱图见图 1。



1-正己烷 2-苯 3-甲苯 4-对二甲苯 5-苯乙烯 6-对二乙基苯  
1- *n*-hexane 2- benzene 3- toluene 4- 1,4-xylene 5- styrene 6- 1,4-diethyl-benzene

图 1 对照品 (A)、溶剂 (B)、样品 (C) 色谱图

Fig. 1 Chromatograms of reference substance (A), solvent (B), and sample (C)

### 2.5 方法学考察

**2.5.1 检测限** 在本法所确定的实验条件下, 根据图谱中二乙基苯在气相色谱中响应的最小量 (信噪比  $\geq 3$ ), 按照最终样液所代表的试样量进行计算, 本法的最低检测限为 0.2  $\mu\text{g}$ 。

**2.5.2 线性范围** 精密量取上述标准贮备液 1 mL, 置 100 mL 量瓶中, 加 40% *N,N*-二甲基甲酰胺溶液稀释至刻度, 摇匀, 再精密量取 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mL 上述溶液, 分别置于 10 mL 量瓶中, 加 40% *N,N*-二甲基甲酰胺溶液稀释至刻度, 摇匀, 精密量取上述不同浓度的标准溶液各 4 mL, 分别置于 20 mL 顶空瓶中, 加盖密封, 于 90 °C 平衡 25 min。抽取顶空瓶上层气体 1 mL, 注入气相色谱仪测定。以质量分数与色谱峰面积绘制曲线。测定结果线性关系良好, 见表 1。

**2.5.3 精密度实验** 精密量取上述标准贮备液 1 mL, 置 100 mL 量瓶中, 加 40% *N,N*-二甲基甲酰胺

液溶液稀释至刻度, 摇匀, 精密量取上述标准溶液 4 mL, 置于 20 mL 顶空瓶中, 加盖密封, 放入 90 °C 水浴中平衡 25 min。抽取顶空瓶上层气体 1 mL, 注入气相色谱仪测定。重复测定 6 次, 测定结果正己烷、苯、甲苯、对二甲苯、苯乙烯、对二乙基苯的 RSD 值分别为 2.43%、2.28%、2.66%、4.80%、3.29%、2.40%。

**2.5.4 回收率实验** 精密量取标准贮备液 1 mL, 置 100 mL 量瓶中, 加 40% *N,N*-二甲基甲酰胺溶液稀释至刻度, 摇匀, 使配制成含苯 10  $\mu\text{g/mL}$  和含正己烷、甲苯、二甲苯、二乙基苯、苯乙烯 20  $\mu\text{g/mL}$  的标准溶液。精密称取 0.5 g 供试品 6 份, 分别置于 20 mL 顶空瓶中, 精密加入上述标准溶液 4.0 mL, 充分混匀, 加盖密封, 再充分混匀, 将顶空瓶置 90 °C 平衡 25 min。抽取顶空瓶上层气体 1 mL, 注入气相色谱仪, 测定结果正己烷、苯、甲苯、对二甲苯、苯乙烯、对二乙基苯的平均回收率分别为 97.48%、

表 1 线性关系结果

Table 1 Results of linear relationship

溶剂	回归方程	线性范围 / ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	<i>r</i>
正己烷	$Y=43.451X+16.722$	3.9~19.6	0.996 8
苯	$Y=135.28X-27.983$	2.7~13.3	0.998 0
甲苯	$Y=111.24X-22.013$	2.4~12.2	0.997 3
对二甲苯	$Y=96.632X-65.049$	4.0~20.0	0.994 7
苯乙烯	$Y=53.893X-21.597$	4.2~20.8	0.996 9
对二乙基苯	$Y=577.798X-142.61$	5.9~29.7	0.990 6

100.04%、102.82%、100.46%、99.18%、96.31%，RSD 值分别为 3.92%、4.26%、3.26%、3.40%、3.57%、3.29%。

**2.5.5 样品测定** 取 3 批供试品 (081101、081204、090104)，依本法所确定的实验条件测定，3 批样品中均未检出限定的树脂残留物。

### 3 讨论

由于 D-101 型大孔吸附树脂残留物及裂解物主要为正己烷、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、二乙基苯，均具有较强的挥发性，同时，又由于取样量较大，供试品溶液比较黏稠，不宜直接进样，故采用顶空进样法检测。

本实验进行了供试品重复性及稳定性实验，均未检出上述 6 种残留物。

根据以上供试品的检测结果，考虑到样品在制备中应用了大孔吸附树脂，有树脂残留物或裂解物的可能，故暂定作该项检查。虽然本次检测中未检出限定的残留物，但考虑到所测供试品批数较少，故参照《中国药典》2010 年版二部所规定药物的限量，暂定本品含正己烷、甲苯、二甲苯、二乙基苯、

苯乙烯均不得超过百万分之二十，含苯不得超过百万分之二。

### 参考文献

- [1] 赵凤菊, 来国防, 程 宾. GC 法测定七叶莲提取物中大孔树脂有机残留物 [J]. 中国药事, 2010, 24(5): 438-440.
- [2] 中国药典 [S]. 二部. 2010.
- [3] 黄丽凤, 刘友平, 陈鸿平, 等. 茶多酚中大孔树脂残留物的顶空进样法分析研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(2): 313-315.
- [4] 来国防, 程 宾, 周 兰, 等. 顶空-GC 法检测灯盏花素中大孔树脂残留物的量 [J]. 河南大学学报: 医学版, 2009, 28(2): 81-83.
- [5] 李丽敏, 钱大公, 王 柯, 等. 顶空气相色谱法测定三七叶苷中大孔树脂有机溶剂残留物 [J]. 药物分析杂志, 2007, 27(5): 738-741.
- [6] 何 雷, 崔 涛, 夏伟军, 等. 顶空气相色谱法检测石茶感冒胶囊中的有机溶剂残留 [J]. 现代药物与临床, 2009, 24(6): 347-349.
- [7] 张 宏, 张祝君. 顶空气相色谱法测定水飞蓟提取物中正己烷和醋酸乙酯残留量 [J]. 中草药, 2006, 37(6): 866-867