

# GC法测定川芎等 7味中药材中六六六的残留量

杨书良<sup>1</sup>, 凌宁生<sup>2</sup>, 种宏国<sup>2</sup>, 苏明海<sup>2\*</sup>

(1. 哈尔滨商业大学, 黑龙江 哈尔滨 150076 2. 天津中新药业集团有限公司, 天津 300122)

农药是中药的重要污染物, 且对药材成分含量有一定的影响。世界卫生组织在制定植物药一般检测方法和质量标准时, 提出了农药残留量的测定问题。新药报批中规定了部分中药在质量标准中须有农药残留量的测定结果。

农药按化学成分可分为有机氯类、有机磷类、氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类等。其中有机氯类农药使用历史长, 用量大, 严重危害人们的身体健康。虽然现在我国已经禁止生产和使用该类农药, 但它可以在停止使用后的几年、十几年甚至更长的时间内仍能在环境中存在。因此, 建立有机氯农药残留量的检测方法, 对有机氯农药进行限量就显得十分必要。

本研究采用在线提取法<sup>[1]</sup>和 GC法对川芎等中药材中六六六的残留进行了提取测定, 结果表明方法简便易行, 快速准确。

## 1 仪器和材料

日本岛津 GC-17A 气相色谱仪, C-R7A plus 积分仪; <sup>63</sup>Ni-ECD 电子捕获检测器; 超声波清洗机 (北京天鹏电子新技术有限公司); 电子分析天平 (METTLER AE-240 瑞士)。

六六六 (BHC) 标准品 (纯度大于 99.0%, 农业部药检所提供); 所用试剂均为分析纯。黄芪、甘草、菟丝子、白芍、生晒参购自天津中药饮片厂, 川芎由天津第六中药厂提供, 丹参 (河南省产)。

## 2 实验方法与结果

2.1 色谱条件: SE-54 弹性石英毛细管 (25 m × 0.22 mm × 0.25 μm), 检测器温度 300 °C, 进样口温度 230 °C, 毛细管流量 0.4 mL/min, 分流进样, 分流比 10:1, 灵敏灵 RNG 0, 纸速 5 mm/min, 程序升温: 初始 100 °C, 10 °C/min 升至 200 °C, 8 °C/min 升至 250 °C, 保持 4 min。在上述条件下, 理论塔板数按 α-BHC 峰计算不低于 7 × 10<sup>5</sup>, 两个相邻色谱峰分离良好。

2.2 对照品溶液的制备: 精密称取一定量六六六对照品置量瓶中, 用石油醚稀释至刻度, 摇匀, 得 52

μg/mL 的对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备: 取药材约 2 g, 加水 20 mL 浸泡过夜, 加丙酮 40 mL 称重, 超声处理 30 min, 放冷, 用丙酮补足损失的重量, 再加氯化钠约 6 g 及二氯甲烷 30 mL, 称重, 超声处理 15 min, 用二氯甲烷补足损失的重量。静置使分层, 将有机相迅速移入装有适量无水硫酸钠的 100 mL 具塞锥形瓶中, 放置 4 h 精密量取 35 mL, 于 40 °C 水浴减压浓缩至二氯甲烷及丙酮除净, 用石油醚溶解并转移至 10 mL 具塞刻度离心管中, 加石油醚至 5 mL, 加入浓硫酸 1 mL, 振摇 1 min, 离心 (3 000 r/min) 10 min 精密量取上清液 2 mL, 置具刻度的浓缩瓶中浓缩至适量, 稀释至 1 mL, 即得供试品溶液。

2.4 线性关系考察: 精密吸取不同浓度的对照品溶液, 测定 α-BHC β-BHC γ-BHC δ-BHC 峰面积。以浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 计算得回归方程, 见表 1 结果说明 BHC 中各异构体在线性范围内有良好的线性关系。

表 1 标准曲线的回归方程

农药	标准曲线	r	线性范围 (μg/mL)
α-BHC	Y = 446.68X + 381.11	0.9995	0.87~86.2
β-BHC	Y = 420.33X + 30	0.9994	0.12~11.56
γ-BHC	Y = 436.78X + 150.02	0.9992	0.22~21.74
δ-BHC	Y = 432.06X + 28.28	0.9995	0.10~9.78

2.5 干扰实验: 不加药材, 按供试品制备项下的操作制成空白对照溶液, 用与供试品相同色谱条件测定, 结果表明空白对照溶液在标准品六六六各异构体出峰位置上无干扰峰。

2.6 精密度试验: 精密吸取浓度 20.8 μg/mL 的六六六对照品溶液, 重复进样 5 次, 每次 1 μL 按上述色谱条件测定峰面积, 测定结果见表 2。

表 2 精密度实验结果

	α-BHC	β-BHC	γ-BHC	δ-BHC
平均峰面积	7018.4	778.4	180.5	718
RSD (%)	1.78	3.03	2.78	2.35

2.7 重现性试验: 按供试品制备项下操作, 制得川

\* 收稿日期: 2001-10-26

作者简介: 杨书良 (1951-), 男, 副教授, 硕士生导师, 执业中药师, 编辑出版了《中国实用中成药大全》、《中药材商品大辞典》等书籍 4 部, 直接参与制药企业的多项新产品开发、质量标准的研制, 研究方向为中药化学、中成药分析及药事管理。

芎样品溶液 5份,分别进样  $1\mu\text{L}$  测定。 $\alpha\text{-BHC}$ 的平均含量为  $6.258\mu\text{g/g}$ ,  $RSD$  为  $3.46\%$  ( $n=5$ ),

2.8 稳定性试验:精密吸取川芎供试品溶液,按上述色谱条件间隔  $1\text{h}$  进样,测定  $\alpha\text{-BHC}$  的峰面积,计算含量,得平均含量为  $6.25\mu\text{g/g}$ ,  $RSD$  为  $1.47\%$  ( $n=6$ ),

2.9 回收率试验:称取川芎细粉样品约  $2\text{g}$ ,精密称定 6份,分别加入浓度为  $130, 260\mu\text{g/mL}$   $\alpha\text{-BHC}$  对照品溶液  $1\text{mL}$ ,各 3份,按供试品制备项下操作测定峰面积值,计算其回收率,平均加样回收率为  $98.25\%$ ,  $RSD$  为  $0.48\%$  ( $n=6$ ),

2.10 样品测定:按供试品制备项下的操作,制得样品溶液,每份样品进样两次,每次  $1\mu\text{L}$  用  $20.8\text{ng/mL}$  标准品溶液做随行标准,用外标法测定,结果见表 3

表 3 川芎等 7味药材中 BHC 的含量 ( $\mu\text{g/g}$ )

药材	$\alpha\text{-BHC}$	$\beta\text{-BHC}$	$\gamma\text{-BHC}$	$\delta\text{-BHC}$	总 BHC
川芎	6.75	4.27	3.86	2.89	17.77
丹参	28.46	12.90	21.36	8.27	70.99
人参	3.77	5.87	0.03	4.22	13.89
黄芪	0.12	3.44	2.35	6.00	11.91
菟丝子	5.70	2.24	3.95	7.62	19.51
白芍	85.86	265.28	111.04	31.27	493.45
甘草	99.64	49.50	65.73	21.57	236.44

### 3 讨论

《中华人民共和国药典》(2000年版一部)规定甘草、黄芪六六六含量不得高于  $200\mu\text{g/g}$ 。实验结果表明,丹参、白芍、甘草中总六六六含量较高,而川芎、人参、黄芪、菟丝子中总六六六含量较低,可能与样品的取样有关。同时,丹参、白芍、甘草采用的是原料药,而川芎、人参、菟丝子、黄芪用的是炮制品,提示,中药材经炮制能有效地降低六六六残留量。

实验采用的提取方法,主要参考 Steimwandter 提出的在线提取法<sup>[1]</sup>。其主要原理是采用电解质的作用,根据盐析的原理,使农药从水相进入有机相。本实验以丙酮作为提取剂,在丙酮萃取液中加入固体氯化钠,在分离农药的同时,加入二氯甲烷进行液液分配,提取和分离在同一个三角瓶中进行。该方法的优点在于不需要对样品进行多次的提取和过滤,液液分配也不需转移到分配漏斗中进行。样品提取液中的水经无水硫酸钠干燥后,不会影响测定结果,同时减少农药的损失。

有机氯农药的净化多采用磺化法<sup>[2-5]</sup>。本实验采用的磺化法去掉了分液漏斗的操作,直接将浓硫酸加入提取浓缩液中,减少了实验操作步骤,提高了实验的安全性和准确性。样品提取液只加浓硫酸 1次,即可达到净化目的。

我国已经禁止生产和使用六六六,而所测 7种中药材中均有一定的残留,其原因可能是:药材植物体在生长期对土壤或水中吸收了六六六,并且在植物体内细胞中得到富集。

#### 参考文献:

- [1] Steimwandter H. Fresenius's universal 5-min on-line method for extracting and isolating pesticide residues and industrial chemicals [J]. J Anal Chem, 1985, 332: 754.
- [2] 王会丽,陈建明,张曙明.有机氯农药的气相检测方法研究 [J].中草药,1998,29(6): 381-383.
- [3] 吴德康,陈建伟,任仁安.红花等 5种药材中农药(666, DDT)残留量的分析研究 [J].南京中医药大学学报,1997,13(12): 87-88.
- [4] 周长征,王嘉琳,高瑞勇.气相色谱法测定细辛道地药材中有机氯类农药残留量 [J].中国中药杂志,1998,23(10): 588-590.
- [5] 陈建明,张曙明,王会丽,等.中药中有机氯农药残留量检测方法及其限量标准研究 [J].中国药学杂志,2000,35(2): 79-82.

## 苍耳丸中桉油精的含量测定

姚立娟,王雨萍,戴洁\*

(天津市儿童医院 药剂科,天津 300074)

苍耳丸是我院根据名老中医之验方制成的医院制剂,由苍耳、辛夷等 7味中药组成的复方制剂。具有清热解毒、通鼻开窍的功效。经多年的临床应用该药在治疗儿童鼻窦炎方面,疗效很好。为控制该产品

的质量,本实验采用 GC法测定君药辛夷中主要有效成分之一桉油精的含量。研究表明,本法稳定可靠,简便快捷,重现性好。

### 1 仪器与试剂