

$RSD=2.36\%$ 。

2.6 精密度试验:取同一供试品溶液(批号D00010)连续进样6次,每次 $10\mu\text{L}$,分别测定其峰面积。结果大黄素峰面积 $RSD=1.93\%$,大黄酚峰面积 $RSD=1.19\%$ 。

2.7 稳定性试验:取同一供试品溶液(批号D00010)按上述条件分别在0,1,2,4,24和72h进样,每次进样 $10\mu\text{L}$,结果表明供试品溶液在72h内稳定。大黄素峰面积 $RSD=2.89\%$ ($n=6$),大黄酚峰面积 $RSD=3.36\%$ ($n=6$)。

2.8 供试品溶液的制备及测定^[2]:取胃肠静胶囊内容物1.1g,精密称定,置50mL锥形瓶中,精密加甲醇25mL,称定质量,加热回流30min,放冷,用甲醇补足减失的质量,摇匀,滤过。精密量取续滤液5mL,置50mL圆底烧瓶中,挥去甲醇,加2.5mol/L硫酸溶液10mL,加热水解20min,再加氯仿10mL,加热回流1h,冷却,移至分液漏斗中,用少量氯仿洗涤容器,并入分液漏斗中,分取氯仿层,酸液用氯仿提取2次,每次约8mL,合并氯仿液,以无水硫酸钠脱水,氯仿液移至100mL锥形瓶中,挥去氯仿,残渣精密加甲醇10mL,称定质量,置水浴中微热溶解残渣,放冷后,用甲醇补足减失的质量,摇匀,滤过,取续滤液,即得。分别精密吸取上述两种对照品溶液与供试品溶液各 $10\mu\text{L}$,注入液相色谱仪,照上述色谱条件测定,计算含量。结果见表1。

表 1 胃肠静胶囊中大黄素及大黄酚的含量 ($n=2$)

Table 1 Content of emodin and chrysophanol in Weichangjing Capsule ($n=2$)		
批号	大黄素含量 / ($\text{mg}\cdot\text{粒}^{-1}$)	大黄酚含量 / ($\text{mg}\cdot\text{粒}^{-1}$)
D00010	0.092	0.165
D00009	0.096	0.189
D00008	0.095	0.167

3 讨论

3.1 目前市场上大黄药材质量不稳定,仅用大黄素作为定量指标不足以控制胃肠静胶囊的质量,所以同时以大黄酚作为定量指标,通过对HPLC的方法学考察,认为该含量测定方法准确、可靠、快速、重现性好,可用于控制该药的质量。

3.2 测定波长的选择:检测波长在254nm时^[2],供试品HPLC图基线漂移,组分间分离度不理想,说明此检测波长不适用于本品HPLC测定。经过全波长扫描及进一步摸索,发现被测组份在430nm左右有较好的吸收,经过对此范围内的波长进行选择,最后选定440nm作为本法的检测波长,在此波长下基线较平且稳定,且被测组份无干扰。

References

[1] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Components in Phytomedicines* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.

[2] *Ch P* (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol I .

进口药材西洋参 番泻叶中有机氯类农药残留量分析

李玲玲,袁文杰,张水龙,黄惠琼*
(厦门市药品检验所,福建 厦门 361012)

有机氯农药是一类高效广谱杀虫剂,曾成为世界各国使用量最大的杀虫剂,它属于神经毒物和实质脏器毒物,可致癌。有机氯类农药的全球性环境污染及对人类健康的危害正引起世界各国有关部门的高度重视。虽然日本于1971年起限制使用该类药物,美国于1973年宣布禁用六六六(BHC)和滴滴涕(DDT),我国也于1978年宣布停止生产六六六和DDT,但由于该类农药化学性质稳定,不易分解,能长期在水域、土壤和生物有机体内储存,特别是生物链有极强的富集作用,致使在禁用20年后仍在土壤

以及天然药物和动物脂肪中检出有机氯类农药的残留^[1,2]。因此,对天然药物中农药残留进行检测,预防慢性中毒是十分必要的。

本实验收集口岸进口的西洋参、番泻叶药材,采用GC-ECD检测,对其中的有机氯类农药残留分析测试,以了解国外在禁用BHC、DDT 20余年后,该类农药在天然药材中的残留水平,制订安全措施。

1 仪器与试剂

日本岛津 Shimadzu GC-17A气相色谱仪(包括⁶³Ni电子捕获检测器),DB-5弹性石英毛细管柱(30

* 收稿日期: 2002-11-06

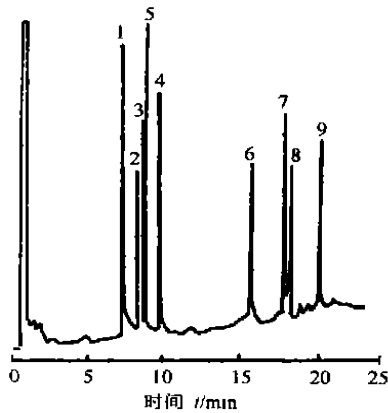
mm× 0.32 mm, 0.25μ m, R W), 超声波清洗器 (和达超声), R-210 旋转蒸发器 (上海申科机械研究所); 试剂均为分析纯, 石油醚 (60℃~ 90℃) 为光谱纯。

农药对照品: 六六六 (BHC) 包括 α-BHC, β-BHC, γ-BHC, δ-BHC 4 种异构体 (各 0.1 mg /mL); 滴滴涕 (DDT) 包括 p, p'-DDE, p, p'-DDD, o, p'-DDT, p, p'-DDT 4 种异构体 (各 0.1 mg /mL), 均购于国家标准物质研究中心。五氯硝基苯 (PCNB), 纯度 98.1%, 购于中国药品生物制品检定所。

实验材料: 西洋参为五加科植物西洋参 *Panax quinquefolium* L 的根, 来源于美国或加拿大, 由口岸药检所提供, 编号 X1~ X11; 番泻叶产于印度, 由口岸药检所提供, 编号 F1~ F9。所有样品经作者鉴定均为正品。

2 色谱条件

进样口温度: 260℃; 检测器温度: 320℃; 柱程序升温: 初始为 140℃, 以 5℃ /min 升温至 210℃, 保持 5 min, 以 8℃ /min 升温至 230℃, 保持 10 min; 载气: 氮气 (纯度 > 99.999%); 采用不分流进样, 不分流时间 3 min, 3 min 后开始分流; 柱前压 100 kPa; 进样量 1μ L; 外标法定量。色谱图见图 1。



1-α-BHC 2-β-BHC 3-γ-BHC 4-δ-BHC 5-PCNB
6-p, p'-DDE 7-p, p'-DDD 8-o, p'-DDT 9-p, p'-DDT

图 1 9 种农药对照品气相色谱图

Fig. 1 GC chromatogram of nine organochlorine pesticide reference substances

3 方法与结果

3.1 线性关系考察: 精密量取一定体积的各农药对照品, 用石油醚分别制成 10μ g /mL 的溶液作为对照品储备液。分别量取一定体积的对照品储备液制成混合农药对照品, 用石油醚逐步稀释成 1, 5, 10, 50, 100, 250, 500μ g /L 浓度系列。依上述色谱条件分析, 化合物的出峰顺序由单一农药对照液在相同色谱条件下予以确证。以峰面积计算, 得到相应农药

的回归方程, 结果见表 1。

表 1 有机氯农药回归方程

Table 1 Regression equation of organochlorine pesticide

组分	t_R /min	回归方程	r
α-BHC	7.36	$Y = 1\,375.5X - 5\,665.7$	0.999 8
β-BHC	8.17	$Y = 304.5X + 61.6$	0.999 9
γ-BHC	8.39	$Y = 1\,105.6X - 4\,439.2$	0.999 9
δ-BHC	9.14	$Y = 1\,255.1X - 9\,730.1$	0.999 2
PCNB	8.57	$Y = 4\,875.4X - 20\,296.7$	0.999 1
p, p'-DDE	16.12	$Y = 1\,101.8X - 7\,911.3$	0.999 1
p, p'-DDD	18.34	$Y = 331.3X + 1\,291.0$	0.999 7
o, p'-DDT	18.49	$Y = 861.9X - 18\,101.2$	0.995 1
p, p'-DDT	20.57	$Y = 385.1X - 15\,327.5$	0.986 2

3.2 供试品溶液的制备: 精密称取样品粉末 (约 2 g, 经 60℃ 干燥 4 h, 过 3 号筛), 置于 100 mL 磨口具塞锥形瓶中, 加入 20 mL 蒸馏水混匀, 浸泡过夜, 再准确加入 40 mL 丙酮, 超声处理 30 min, 补足质量, 再加入 6 g NaCl, 摇匀, 准确加入 30 mL 二氯甲烷, 超声处理 15 min, 补足质量, 静置分层, 倾出上层有机相部分于 100 mL 磨口具塞锥形瓶中, 加入适量无水硫酸钠脱水 4 h。精密量取 35 mL 有机相于 100 mL 旋转蒸发瓶中, 于 40℃~ 45℃ 水浴减压浓缩至近干, 加约 5 mL 石油醚溶解并蒸发, 重复 3 次, 彻底除去样品中的二氯甲烷和丙酮。用石油醚分次溶解并转移至 10 mL 具塞刻度离心管中, 加石油醚定容至 5 mL, 加入浓硫酸 1.0 mL, 振摇 1 min, 离心 (3 000 r/min) 10 min, 精密量取上清液 2 mL 置于具刻度 K-D 浓缩瓶中, 连接旋转蒸发器, 40℃~ 45℃ 水浴将溶液浓缩至适量, 定容至 1.0 mL, 作为供试品溶液, 备用。

3.3 精密度试验: 精密称取一定量的同一样品, 按上述方法操作并测定, 得到 α-BHC, β-BHC, γ-BHC, δ-BHC, PCNB, p, p'-DDE, p, p'-DDD, o, p'-DDT 和 p, p'-DDT 的 RSD 分别为 1.92%, 2.79%, 2.87%, 2.95%, 3.74%, 3.57%, 3.05%, 5.01%, 4.99% ($n = 5$)。

表 2 加样回收率试验 ($n = 6$) %

Table 2 Recovery test ($n = 6$) %

农 药	西洋参		番泻叶	
	回收率	RSD	回收率	RSD
α-BHC	98.27	3.95	87.62	2.30
β-BHC	102.50	4.82	99.06	3.12
γ-BHC	103.12	3.93	95.15	4.75
δ-BHC	89.61	4.89	84.37	5.02
PCNB	116.28	5.02	98.55	3.98
p, p'-DDE	96.84	2.17	83.30	5.17
p, p'-DDD	89.11	3.80	91.62	10.21
o, p'-DDT	121.74	4.05	84.01	8.72
p, p'-DDT	109.32	6.11	82.79	9.13

3. 4 加样回收率试验:精密称取西洋参 番泻叶样品各 6份,分别加入 500μg /L的对照品混合液 200, 400μ L,每水平 3份,混匀,自然晾干,按 3. 2项下操作测定,扣除相应样品的各农药含量,计算各加

样回收率,结果见表 2
3. 5 样品测定:按上述方法操作,经计算得 2种药材 20批次样品中 BHC DDT各异构体和五氯硝基苯的含量及总量,结果见表 3

表 3 样品中 BHC DDT和五 氯硝基苯残留量测定结果 (n= 3) ng° g⁻¹

Table 3 Determination of residues of BHC, DDT and PCNB in samples (n= 3) ng° g⁻¹

编号	α-BHC	β-BHC	γ-BHC	δ-BHC	总 BHC	PCNB	pp'-DDE	pp'-DDD	op'-DDT	pp'-DD T	总 DDT
X1	1. 33	45. 95	51. 36	-	98. 64	716. 04	252. 42	23. 05	126. 36	155. 34	557. 17
X2	2. 73	47. 24	198. 72	-	247. 69	250. 14	41. 20	5. 46	19. 28	27. 31	93. 25
X3	1. 91	127. 09	35. 54	-	164. 54	245. 73	207. 40	19. 52	103. 15	134. 20	464. 27
X4	1. 56	113. 96	69. 36	-	184. 88	225. 26	204. 59	16. 30	84. 04	138. 38	443. 31
X5	0. 48	48. 64	100. 38	-	149. 50	680. 78	274. 81	30. 39	118. 40	150. 84	574. 44
X6	-	52. 78	112. 25	-	165. 03	234. 69	33. 53	1. 80	-	-	35. 33
X7	-	66. 00	-	-	66. 00	144. 56	51. 48	-	-	-	51. 48
X8	3. 88	164. 14	1 955. 65	-	2 123. 67	1 930. 96	770. 02	51. 58	163. 97	230. 11	1 215. 68
X9	-	-	4. 28	-	4. 28	20. 03	869. 73	19. 60	64. 44	145. 98	1 099. 75
X10	-	86. 65	-	-	86. 65	887. 63	92. 06	4. 55	14. 17	49. 96	160. 74
X11	1. 20	85. 40	36. 04	-	122. 64	654. 15	156. 90	25. 04	60. 52	132. 68	375. 14
F1	8. 03	35. 25	18. 31	4. 86	66. 45	-	15. 89	-	-	43. 40	59. 29
F2	13. 18	80. 80	26. 59	26. 01	146. 58	-	7. 80	-	-	-	7. 80
F3	15. 34	62. 51	28. 18	10. 92	116. 95	2. 50	51. 25	-	-	144. 62	195. 87
F4	13. 03	69. 33	30. 80	-	113. 16	2. 28	-	-	-	-	-
F5	28. 22	74. 10	38. 77	19. 27	160. 36	-	28. 96	-	-	34. 45	63. 41
F6	22. 44	43. 30	24. 96	10. 63	101. 33	-	24. 29	-	-	43. 91	68. 20
F7	24. 52	143. 27	55. 06	29. 47	252. 32	-	-	-	-	-	-
F8	12. 64	40. 36	19. 31	11. 20	83. 51	-	9. 52	32. 93	-	37. 92	80. 37
F9	19. 86	52. 87	27. 35	15. 63	115. 71	-	24. 55	48. 26	28. 10	132. 40	233. 31

注:“-”表示未检出
Note “-” not detected

4 讨论

4. 1 从样品测定结果看,有些中药材有机氯类农药含量严重超标,西洋参尤其严重,可能是有机氯农药脂溶性大,西洋参又含有相当数量的挥发油,且为多年生根类,易受有机氯农药污染。另所测样品中西洋参均含有较高的五氯硝基苯残留量,可能与西洋参种植过程中常用五氯硝基苯作土壤消毒剂有关。而番泻叶为叶类药材,相对于西洋参污染程度较小。
4. 2 从西洋参、番泻叶的样品气相色谱中可以发

现,除了本实验所测定的 9种有机氯农药色谱峰外,还有一些未知峰,有可能是其他性质稳定的农药,有待进一步检测

References

[1] Wang X C, Zhou S D, Sheng J F, *et al.* Determination of organochlorine pesticide residues in traditional Chinese medicine by GC [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1996, 27(1): 32-35.
[2] Han G R, Chen T P, Yang J H, *et al.* Quantitative analysis of organochlorine pesticide residues in traditional Chinese drugs [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1996, 21 (10): 581-594.

美国 ALPHA实验室认可
美中国际合作中国企业

葡萄籽提取物
(原花青素≥ 95%)

专业生产厂家

电话: 0086-022-26721040; 26723305; 26737125 传真: 0086-022-26721041

网址: <http://www.jf-natural.com>
Tianjin Jianfeng Natural Product R & D Co., Ltd
天津尖峰天然产物公司
天津北辰科技园园路