

泽泻药材的GC指纹图谱研究

张敏娜, 王少云*

(山东大学药学院, 山东 济南 250012)

摘要:目的 建立泽泻药材的GC指纹图谱。方法 采用毛细管气相色谱法测定了16个不同批次的泽泻样品。色谱条件:SGE 30QC3/AC20 石英毛细管色谱柱,程序升温 65~185℃,进样口温度 250℃,检测器(FID)温度 250℃,分流比为 10:1。结果 泽泻药材的GC指纹图谱由18个特征峰构成,不同产地药材的GC指纹图谱有一定差异。结论 本研究建立的GC指纹图谱有较好的稳定性和重现性,能反映不同来源泽泻药材中挥发性成分的差异。

关键词:泽泻;挥发性成分;GC;指纹图谱

中图分类号:R282.7 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2007)09-1406-03

GC Fingerprint of *Rhizoma Alismatis*

ZHANG Min-na, WANG Shao-yun

(College of Pharmacy, Shandong University, Ji'nan 250012, China)

Key words: *Alisma orientalis* (Sam.) Juzep; volatile component; GC; fingerprint

泽泻为泽泻科植物泽泻 *Alisma orientale* (Sam.) Juzep. 的干燥块茎,主产于福建、四川,是常用中药,具有利尿、调血脂、降血糖等作用^[1]。文献报道^[2,3]泽泻中的化学成分主要为萜类、挥发油、生物碱及淀粉等。《中国药典》2005年版(一部)对泽泻的质量控制方法仅为显微鉴别法,而显微鉴别无法反映泽泻中所含的多种化学成分。目前国内对于泽泻的质量研究多采用HPLC法^[4,5],未见有关气相色谱(GC)的文献报道,基于泽泻中的萜类成分具有多种药理活性^[6]及多数倍半萜化合物具有挥发性的特点,本实验采用毛细管GC以16个不同批次的泽泻药材为研究对象,建立泽泻GC指纹图谱,为其质量评价提供参考。

1 仪器与试剂

岛津GC-14C型气相色谱仪,FID检测器,ANASTAR色谱工作站。正己烷(色谱纯,天津科密欧化学试剂开发中心);水为蒸馏水。泽泻药材来源见表1,经山东大学药学院生药学教研室陈沪宁副教授鉴定均为正品。

2 方法与结果

2.1 色谱条件:SGE 30QC3/AC20 石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm, 0.5 μm);程序升温:初温 65℃(保持 5 min),以 6℃/min 的速度升温至 125℃,

表1 样品产地及来源

Table 1 Habitats and sources of samples

样品号	产地	来源	样品号	产地	来源
1	四川乐山 I	四川西南药材行	9	广西 I	广西玉林
2	四川夹江	四川西南药材行	10	广西 II	安徽亳州药材市场
3	四川彭县	四川西南药材行	11	江西一級	江西广昌
4	四川灌县	四川荷花池药材市场	12	江西二級	江西广昌
5	四川彭山 I	四川荷花池药材市场	13	福建建瓯 I	福建厦门
6	四川彭山 II	四川荷花池药材市场	14	福建建瓯 II	厦门本草园医药公司
7	四川乐山 I	四川荷花池药材市场	15	福建龙海	福建龙海
8	四川眉山	四川荷花池药材市场	16	云南	云南昆明

再以 1.5℃/min 的速度升温至 185℃(保持 20 min);进样口温度 250℃,氢火焰离子化检测器(FID)温度 250℃;载气: N₂,柱前压 25 kPa;分流比 10:1,空气 50 kPa,氢气 60 kPa;进样量 1 μL,记录 70 min 色谱图。见图 1。

2.2 供试品溶液的制备:取泽泻药材粗粉 30 g,置圆底烧瓶中,加蒸馏水 240 mL,浸泡 2 h,连接挥发油提取器,自测定管上端加水,使充满刻度部分,再准确加入正己烷 1 mL,回流提取 6 h,放冷,精密吸取正己烷溶液 0.5 mL 置具塞玻璃管中,准确加入正己烷 1 mL 稀释,即得。

收稿日期:2006-12-25

作者简介:张敏娜(1981—),女,内蒙古乌兰察布市人,山东大学药学院在读硕士研究生,主要从事中药质量标准的研究。

E-mail:zmn01@sina.com

*通讯作者 王少云 Tel:(0531)88382010 E-mail:shaoyunw@sdu.edu.cn

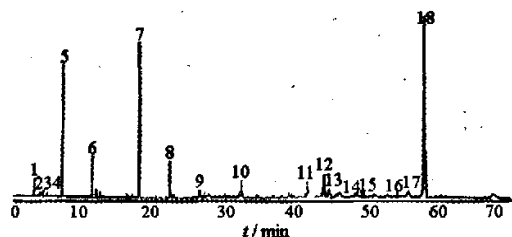


图1 泽泻药材 GC 指纹图谱

Fig. 1 GC Fingerprint of *Rhizoma Alismatis*

2.3 方法学考察

2.3.1 重现性试验:取7号样品6份,制备供试品溶液,按上述色谱条件测定,结果见图1。各主要色谱峰相对保留时间和相对峰面积的RSD分别小于0.4%和2.4%。

2.3.2 稳定性试验:取7号样品制备供试品溶液,按上述色谱条件,分别在0、2、4、8、12、24、48 h测定,各主要色谱峰相对保留时间和相对峰面积的RSD分别小于0.5%和2.6%,表明样品在48 h内稳定。

2.3.3 精密度试验:取7号样品制备供试品溶液,进样6次测定,各主要色谱峰相对保留时间和相对峰面积的RSD分别小于1.0%和2.6%。

2.4 指纹图谱的建立:按上述方法制备16批泽泻药材的供试品溶液并测定,比较各样品色谱图,确定18个共有峰,不同产地样品叠加图见图2。由图可见,7号峰分离度较好,强度较高且为所有样品共有,因此将其作为参照峰。其余各共有峰均与其比较,计算各共有峰的平均相对保留时间依次为:0.173、0.220、0.245、0.269、0.392、0.622、1.000、1.239、1.475、1.812、2.333、2.467、2.506、2.712、2.768、3.047、3.140、3.257, RSD均小于0.6%,符合指纹图谱要求^[7]。

2.5 数据处理

2.5.1 聚类分析:以16个不同批次泽泻药材为研究对象,将18个共有峰的峰面积相对于7号峰的峰面积量化,得到16×18阶原始数据矩阵,运用SPSS软件对其进行数据处理,采用类间平均链锁法(Between-groups linkage),以夹角余弦(Cosine)为测度进行系统聚类分析,结果见图3。由图可知,16批样品可分为3类,1~8号及11~15号样品聚为一类(I类),10、9号样品聚为一类(II类),16号样品自成一类(III类)。

2.5.2 相似度计算:采用Excel 2003软件,以夹角余弦为测度,以I类样品作为标准,以其均值为共有

模式,计算16批药材的相似度^[8],结果见表2。I类样品(四川、福建、江西产)的相似度为0.962~0.996,II类样品(广西产)相似度为0.856~0.949,III类(云南产)样品的相似度为0.436。

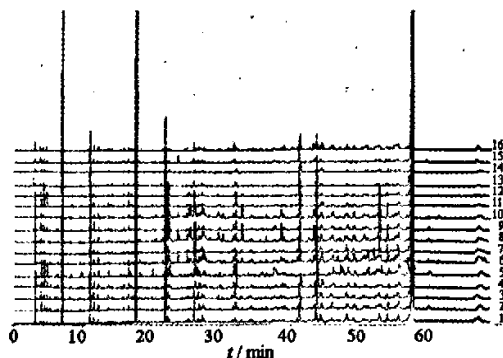


图2 不同产地泽泻药材 GC 指纹图谱

Fig. 2 GC Fingerprint of *Rhizoma Alismatis* from different habitats

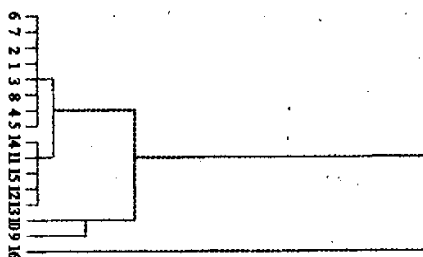


图3 泽泻药材聚类树状图

Fig. 3 Dendrogram of *Rhizoma Alismatis* clustering analysis

表2 泽泻药材相似度计算结果

Table 2 Similarity of *Rhizoma Alismatis*

样品号	相似度	样品号	相似度
1	0.991	9	0.949
2	0.985	10	0.856
3	0.996	11	0.970
4	0.991	12	0.967
5	0.992	13	0.971
6	0.976	14	0.962
7	0.979	15	0.964
8	0.996	16	0.436

3 讨论

3.1 考察了水蒸气蒸馏法、索氏提取法及加热回流3种方法,结果表明,水蒸气蒸馏法制备的供试品溶液出峰较多,故选用水蒸气蒸馏法。分别考察石油醚、乙醚、醋酸乙酯、正己烷、正庚烷作为溶解挥发性成分的溶剂,结果表明,以正己烷为溶剂时出峰较多。

3.2 比较了不同的升温程序、载气流速及分流比的影响,在本实验采用的色谱条件下出峰个数较多,且

各峰达到较好的分离。

3.3 由于难以获得泽泻中倍半萜类成分的对照品,所以选择分离度及峰形较好且为所有样品共有的7号峰作为内参照峰。

3.4 本实验建立了泽泻药材的GC指纹图谱,系统地反映了泽泻药材中挥发性成分的全貌。从图2可知,各产地药材的色谱图整体面貌相似,各共有峰都存在,但不同产地药材之间有一定差异,因此本实验建立的GC指纹图谱可以反映不同产地泽泻的差异。

References:

- [1] Xu H. Advances in studies on pharmacological activities of *Alisma orientalis* [J]. *Hunan J Tradit Chin Med* (湖南中医杂志), 2004, 20(3): 77-78.
- [2] Liang X T. *Elementary Study on Commonly Used Traditional Chinese Medicine* (常用中药基础研究) [M]. Beijing: Science

- Press, 2003.
- [3] Peng X, Huang S, Li J X, et al. Chemical constituents and pharmacological activities of *Alisma orientalis* (Sam.) Juzep [J]. *World Notes; Phytomed* (国外医药·植物药分册), 2000, 15(6): 245.
- [4] Wang X W, Li X D, Tang R. Quantitative methods of some chemical constituents in *Alisma orientalis* [J]. *Chin Hosp Pharm J* (中国医院药学杂志), 2003, 23(1): 45-46.
- [5] Jiang Y L, Han C, Qiu Z C, et al. Dynamic study of Zexie by HPLC fingerprinting technique [J]. *Anal Lab* (分析试验室), 2006, 25(3): 70-74.
- [6] Gong S S, Zhang J J, Cao G Z, et al. Advances in studies on history and biological activity component of *Alisma orientalis* [J]. *J Shanxi Coll Tradit Chin Med* (山西中医学院学报), 2000, 1(3): 25-28.
- [7] *Technical Requirements of the Fingerprint in Injection of Chinese Materia Medica (Tentative Standard)* [中药注射剂色谱指纹图谱研究的技术要求(暂行)] [S]. 2001.
- [8] Miao A D, Sun D J. Application of microsoft excel 2002 to calculate the similarity in fingerprints of Chinese herbs [J]. *Prog Pharm Sci* (药学进展), 2003, 27(1): 51-54.

吡虫啉在杭白菊中残留的动态研究

盛 静^{1,2}, 屠捷红², 陈伟光², 黄 佳², 吴永江^{1*}

(1. 浙江大学药学院, 浙江 杭州 310058; 2. 嘉兴学院医学院, 浙江 嘉兴 314000)

摘 要:目的 采用HPLC法测定吡虫啉在杭白菊中的残留动态。方法 杭白菊中的吡虫啉以有机溶剂提取,经硅胶柱净化处理,以HPLC法定量。结果 吡虫啉在杭白菊中的平均回收率为87.49%,RSD为2.87%,吡虫啉在杭白菊中的半衰期为2.71 d。结论 吡虫啉在杭白菊中的最终残留量低于最低检出浓度(0.02 mg/kg),此值大大低于FAO规定的吡虫啉在蔬菜作物上的最高残留限量(0.5 mg/kg)。

关键词:高效液相色谱法;吡虫啉;杭白菊;残留量

中图分类号:282.6

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)09-1408-03

Dynamics of Imidacloprid residues in *Chrysanthemum morifolium*

SHENG Jing^{1,2}, TU Jie-hong², CHEN Wei-guang², HUANG Jia², WU Yong-jiang¹

(1. College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. School of Medicine, Jiaxing College, Jiaxing 314000, China)

Key words: HPLC; Imidacloprid; *Chrysanthemum morifolium* Ramat.; residues

吡虫啉(Imidacloprid)是一种吡啶类杀虫剂,具有广谱、高效、低毒、低残留的特点,能有效防治杭白菊花期蚜虫的侵害,是有关部门向菊花推荐使用的有效防治蚜虫的农药。目前国内已有关于吡虫啉在萝卜、甘蓝等蔬菜中的残留动态研究的报道^[1-3],但尚未有中药杭白菊中吡虫啉的研究报道和限量规定。为评估吡虫啉在杭白菊上施用的安全性,笔者在杭白菊花期蚜虫发生时施以吡虫啉,经提取、净化,

用高效液相色谱法进行定量,对抗白菊中的吡虫啉进行了残留动态和最终残留试验。

1 仪器与材料

1.1 仪器与试剂:Agilent 1100 高效液相色谱仪、Agilent Chemstation 化学工作站,电子分析天平(BS110S,北京赛多利斯天平有限公司)。

甲醇、二氯甲烷、醋酸乙酯、正己烷、硫酸、无水硫酸钠(650℃灼烧4 h,放冷至室温,置于干燥器中备

收稿日期:2006-12-13

基金项目:嘉兴市科技局基金资助项目(2006AY2045)

* 通讯作者 吴永江(1962-),男,浙江新昌人,教授,博士生导师,研究方向为药品质量评价与控制及中药化学。

Tel:(0571)88208455 E-mail:yjwu@zju.edu.cn