

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

用)、硅胶(200目,130℃灼烧2h,冷至室温,加10%蒸馏水脱活)均为分析纯。色谱纯甲醇、乙腈,二次重蒸馏水。

吡虫啉对照品(98.0%,德国Ehrenstorfer公司,41125)。10%吡虫啉可湿性粉剂(20051015,苏州华源农用生物化学制品有限公司)。

1.2 供试物:杭白菊,2005年、2006年在浙江省桐乡市采集,经嘉兴市药检所副主任中药师朱山寅鉴定为菊科植物菊 *Chrysanthemum morifolium* Ramat. 的头状花序。

2 方法与结果

2.1 色谱条件:色谱柱为ZORBAX Extend-C₁₈柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相:乙腈(A)和0.2%磷酸溶液(B);梯度洗脱程序:0~5 min, A为10%~20%;5~10 min, A为20%~30%;10~15 min, A为30%~40%;15 min后, A均为40%;体积流量0.8 mL/min;柱温20℃;检测波长270 nm;进样量为20 μL。吡虫啉的保留时间为12.43 min,最低检出量为5 ng,最低检出质量浓度为0.02 mg/kg。色谱图见图1。

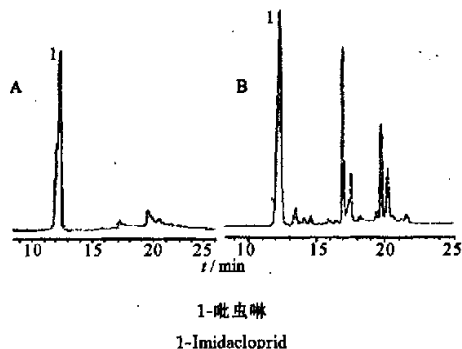


图1 对照品(A)和样品(B)HPLC图
Fig. 1 HPLC Chromatograms of reference substance (A) and samples (B)

2.2 残留动态试验方法:试验于2005年、2006年在浙江省桐乡市进行。施药剂量为10%吡虫啉可湿性粉剂600 g/hm²(有效成分60 g/hm²),采用1次施药多次取样方式进行,在杭白菊花期蚜虫发生时,用喷雾器于晨间均匀喷雾1次,在施药后的当天(待药液干后)和晚上以及以后每天多点随机采集杭白菊0.5 kg,采满7 d,再于施药第9、11、13、15、17、19、21、28、35天同法采集菊花,贮于-20℃低温冰柜内待分析测定。

2.3 样品的提取和净化:称取研磨均匀的杭白菊样品5 g,置于具塞三角瓶中,加入混合溶剂(甲醇-蒸馏水=7:3)50 mL和1 mL稀硫酸(1 mol/L),超

声提取30 min,静置15 min,用布氏漏斗抽滤,然后用45 mL混合溶剂分3次洗残渣,抽滤后合并提取液,将提取液转移至250 mL分液漏斗,再加入60 mL 2% Na₂SO₄水溶液,用60 mL二氯甲烷分2次萃取,弃水相收集有机相,用无水硫酸钠脱水,40℃水浴减压浓缩近干,用氮气吹干。

在洁净的色谱柱(1.5 cm×15 cm)中装入脱脂棉,加入约1 cm高的无水硫酸钠,然后用洗脱液(醋酸乙酯-正己烷=1:1)湿法装入10%水脱活的硅胶3 g,平衡10 min后,再加入1 cm左右的无水硫酸钠,待洗脱液流至液面,用5 mL洗脱液分两次洗涤烧瓶,将洗涤液转入柱中,再加入洗脱液15 mL洗脱,弃去洗脱液。最后加入淋洗液醋酸乙酯40 mL淋洗,并收集淋洗液,在40℃水浴中减压浓缩近干,然后用氮气吹干,用甲醇定容为2 mL,供HPLC测定。

2.4 标准曲线:取吡虫啉对照品0.0210 g,精密称定,加甲醇溶解并稀释至200 mL,作为标准贮备液。将吡虫啉标准储备液稀释成0.515、1.03、2.06、4.12、5.15、6.18、10.30、20.60 mg/L的标准溶液系列,依2.1色谱条件进样20 μL测定。以峰面积为纵坐标,进样量为横坐标绘制标准曲线,线性方程为 $y=5.2112x+3.8682$, $r=0.9999$,线性范围为10~400 ng,结果表明线性关系良好。

2.5 精密度试验:精密吸取对照品溶液20 μL重复进样6次,记录峰面积,测得吡虫啉的RSD为0.24%($n=6$)。

2.6 重现性试验:精密称取同一批样品6份,按2.3项下操作,测定吡虫啉残留量,其RSD为2.12%($n=6$)。

2.7 稳定性试验:精密吸取供试品溶液(按2.3项下制备)20 μL于0、2、4、8、12、24 h测定峰面积,计算RSD为0.87%($n=6$),表明供试品溶液在24 h内稳定。

2.8 加样回收率试验:称取研磨均匀的杭白菊样品5 g,共9份,分别加入低、中、高3种质量浓度的吡虫啉对照品溶液,按2.3项下操作,计算平均回收率为87.49%,RSD为2.87%($n=9$),满足农药残留分析的要求。

2.9 吡虫啉在杭白菊中的消解动态:按照上述方法测定不同时间采集的杭白菊样品中吡虫啉残留量,结果见表1。对表中数据进行分析,可得吡虫啉按 $C=12.353e^{-0.255t}$ 降解($r=0.9747$),其在杭白菊中的半衰期为2.71 d。

3 讨论

本实验采用硅胶柱净化、液相色谱法测定杭白

表1 吡虫啉残留动态

Table 1 Dynamics of Imidacloprid residues

时间/d	残留量/(mg·kg ⁻¹)	消解率/%	降解速率/%
0	11.611		
1	10.168	12.43	12.43
2	6.387	44.99	37.19
3	5.946	48.79	6.90
4	4.774	58.88	19.71
5	3.564	69.30	25.35
6	2.166	81.35	39.23
7	1.951	83.20	9.93
9	1.596	86.25	18.20
11	1.227	89.43	23.12
13	0.553 6	95.23	54.85
15	0.131 1	98.87	76.35
17	0.121 2	98.96	7.48
19	0.101 7	99.12	16.09
21	0.074 2	99.36	27.04
28	未检出		
35	未检出		

菊中吡虫啉残留量,结果表明该方法符合农药残留检测技术要求。

对吡虫啉在杭白菊上施药后的取样测定,施药两周后其残留量低于FAO对蔬菜作物规定的最高残留限量(0.5 mg/kg)^[4],吡虫啉在杭白菊中的最终残留量在0.02 mg/kg以下。因此,施药两周后杭白菊中吡虫啉的残留量已很低,可以保证其安全性,该结果为施药后杭白菊的采收提供了科学依据,但吡虫啉对杭白菊有效成分的影响还有待于进一步试验验证。

References:

- [1] Li W, Wu Y J, Qiu S P, et al. Dissipation and residues of Imidacloprid in radish and soil [J]. *Chin J Pesticides* (农药), 2006, 45(12): 840-841, 855.
- [2] Lou J Q, Cheng J L, Zhu G N. Residues of Imidacloprid in cabbage and soil [J]. *Chin J Pesticides* (农药), 2004, 43(1): 40-42.
- [3] Wu L Q, Wu S G, Liu Y. Residue study of Imidacloprid by HPLC [J]. *Mod Sci Instr* (现代科学仪器), 2003(1): 52-55.
- [4] *Evaluations of Pesticide Residues* [S]. JMPR, 2002.

HPLC法测定红穿破石中大黄素和大黄素甲醚

蒙毅¹, 范卫锋¹, 钟一雄¹, 黄维安²

(1. 广西玉林制药有限责任公司, 广西 玉林 537001; 2. 广西玉林巨安保健品有限公司, 广西 玉林 537001)

红穿破石又名血风藤、铁牛入石、青筋藤,为鼠李科植物翼核果 *Ventilago leiocarpa* Benth. 的干燥根和老茎,主产于广西、广东等地^[1]。具有清热利湿、利尿通淋的作用,特别是对泌尿系统结石具有特殊功效,民间常用于尿路感染、急慢性肾炎、肾结石的治疗,现已有多个制药厂家把其作为治疗结石症的重要组方。据文献报道,其主要成分含有大黄素、大黄素甲醚、1,2,4,8-四羟基-3-甲基蒽醌、翼核果酮-I、翼核果素等^[2]。而大黄素和大黄素甲醚具有抗菌消炎、抗病毒、保肝利胆、延缓肾衰等药理作用^[3]。有关红穿破石的成分测定尚未见有文献报道,本实验采用HPLC法对红穿破石中大黄素和大黄素甲醚进行测定,为药材的使用和质量控制提供科学的依据。

1 仪器与试剂

Agilent1100系列高效液相色谱仪(包括四元泵,自动进样器,脱气机,紫外可见检测器,柱温箱和

Agilent1100化学工作站),日本岛津UV-2001紫外分光光度计,BUG40型超声清洗器(上海必能信有限公司)。

大黄素对照品(批号110756-200110,定量测定用),大黄素甲醚对照品(批号110758-200509,定量测定用)均由中国药品生物制品检定所提供;水为重蒸馏水,甲醇为色谱纯,其余试剂均为分析纯;红穿破石由广西玉林制药有限责任公司提供,经广西中医学院中药鉴定教研室何报作教授鉴定为鼠李科植物翼核果 *V. leiocarpa* Benth. 的干燥根和老茎。

2 方法与结果

2.1 色谱条件: Agilent Eclipse XDB-C₁₈柱(150 mm×4.6 mm, 5 μm),流动相为甲醇-0.1%磷酸溶液(75:25);体积流量:1.0 mL/min;检测波长:285 nm;柱温:30℃;进样量:10 μL。理论塔板数按大黄素计算应不低于3 000。

2.2 对照品溶液的制备:精密称取大黄素和大黄素

收稿日期:2006-12-15

作者简介:蒙毅(1968—),女,广西玉林人,工程师,主要从事中药质量分析和标准研究。 Tel:(0775)3892053 Fax:(0775)3892983

E-mail:houteshu@yulinjuan.com