

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, 范卫峰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

甲醚对照品适量,分别加甲醇制成大黄素 6 $\mu\text{g/mL}$ 和大黄素甲醚 1.4 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液,作为对照品溶液。

2.3 供试品溶液的制备:取红穿破石粉末(通过4号药筛)0.4 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入甲醇50 mL,称定质量,超声处理30 min,放冷,再称定质量,用甲醇补足减失的质量,摇匀,滤过,滤液用微孔滤膜(0.45 μm)滤过,取续滤液,作为供试品溶液。

2.4 线性关系考察:分别精密吸取大黄素对照品溶液(6.3 $\mu\text{g/mL}$)、大黄素甲醚对照品溶液(1.4 $\mu\text{g/mL}$)1、2、4、6、8、10 mL,置于10 mL量瓶中,加甲醇稀释至刻度,摇匀,各进样10 μL ,连续进样2次,测定峰面积,以对照品进样量(μg)为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,得回归方程:大黄素, $Y = 4172.28A + 0.46$, $r = 0.9999$,在0.0063~0.063 μg 呈良好的线性关系;大黄素甲醚, $Y = 4482.55A + 0.24$, $r = 0.9995$,在0.0014~0.014 μg 呈良好的线性关系。

2.5 精密度试验:取大黄素和大黄素甲醚对照品溶液,各重复进样6次,测定峰面积,结果大黄素峰面积值 $\text{RSD} = 0.4\%$;大黄素甲醚峰面积值 $\text{RSD} = 0.73\%$ 。表明具有较好的精密度。

2.6 重现性试验:取同一批的样品6份,按“2.3”项下制备供试品溶液,测定峰面积,结果大黄素峰面积 $\text{RSD} = 0.5\%$;大黄素甲醚峰面积 $\text{RSD} = 1.17\%$ 。表明该法重现性良好。

2.7 稳定性试验:取同一供试品溶液,分别于配制后0、4、8、12 h,依法测定峰面积,结果大黄素的 RSD 为0.25%,大黄素甲醚的 RSD 为1.85%,表明样品溶液在12 h内基本稳定。

2.8 加样回收率试验:取已知大黄素和大黄素甲醚量的红穿破石粉末约0.2 g,精密称定,平行称取6份,各精密加入一定量的大黄素和大黄素甲醚对照品,按“2.3”项下制备供试品溶液,按上述色谱条件测定峰面积,计算回收率。结果大黄素的平均加样回收率为102.0%, RSD 为1.58%;大黄素甲醚的平均加样回收率为103.5%, RSD 为1.54%。

2.9 样品测定:取红穿破石样品,按“2.3”项下制备供试品溶液,在上述色谱条件下进行测定,色谱图见图1,结果见表1。

3 讨论

3.1 大黄素、大黄素甲醚标准品在紫外光扫描下,最大吸收波长为221、285、434 nm,在选定的流动相下,其中波长为285 nm时,大黄素、大黄素甲醚的

峰最高,大黄素峰附近没有杂峰,基线平稳。故选定285 nm为检测波长。

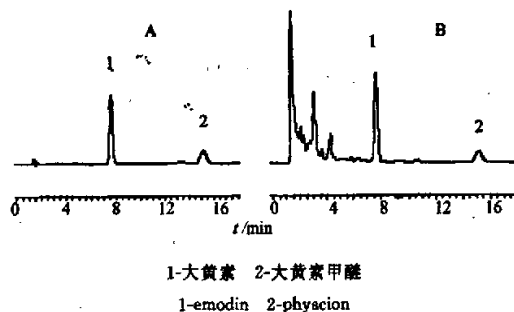


图1 对照品(A)和样品(B)的色谱图

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

表1 样品测定结果($n=3$)

Table 1 Determination of samples ($n=3$)

产地	大黄素/%	大黄素甲醚/%
广西桂林	0.135 3	0.005 3
广西靖西	0.064 6	0.024 6
广西天峨	0.030 3	0.010 3
广西钦州	0.057 6	0.017 6
广西那坡	0.065 5	0.015 5
广西河池	0.036 7	0.016 7
广西百色	0.043 2	0.013 2
广西大新	0.068 5	0.018 5
广东	0.081 1	0.011 1
海南	0.075 4	0.015 4

3.2 本实验考察回流、超声、振荡、静置4种提取方法,提取效果基本相同,其中超声提取效果最好。

3.3 本实验考察了广西、广东、海南等地的红穿破石,不同产地的红穿破石的大黄素、大黄素甲醚量差异较大,广西桂林的大黄素量最高,广西靖西的大黄素甲醚量最高。

3.4 红穿破石药材标准原收载于《广西中药材标准》1990年版,只有简单的化学反应鉴别,本实验首次建立了HPLC法同时测定红穿破石的大黄素和大黄素甲醚的分析方法,同时检测两个主成分,方法简便、快速、准确、重现性好。可为红穿破石的质量控制提供依据。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. Dictionary of Chinese Materia Medica (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1975.
- [2] Wang X F, Lu W J, Chen J Y, et al. Studies on the chemical constituents of *Ventilago leiocarpa* Benth [J]. Acta Pharm Sin (药学报), 1993, 28(2): 122-125.
- [3] Ding Y L. General situation in *Radix et rhizoma rhei* anthraquinones [J]. Lishizhen Med Mater Med Res (时珍国医国药), 2005, 16(11): 1160-1162.
- [4] Wang H, Chen H T, Xu C H. Determination of phylacon in Shenshui Pills by RP-HPLC [J]. Chin J Hosp Pharm (中国医院药学杂志), 2005, 25(9): 833-855.