

同商品桔梗饮片测得结果见表 1。

表 1 不同商品桔梗饮片中去除糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 的量($n=3$)

Table 1 Contents of deapio-platycodin D and platycodin D in different *Platycodi Radix* ($n=3$)

编 号	去芹糖桔梗皂苷 D/%	RSD/%	桔梗皂苷 D/%	RSD/%
2008062301	0.138	1.21	0.229	1.35
2008062302	0.196	1.05	0.201	1.19
2008062303	0.145	0.96	0.278	1.03
2008092101	0.113	1.18	0.233	1.15
2008101101	0.125	0.98	0.211	1.00
2008101102	0.146	1.31	0.269	1.27

3 讨论

桔梗皂苷系具有双糖链的五环三萜齐墩果酸型皂苷,大都连接 5~6 个糖基,极性较大且分离困难。笔者曾报道桔梗皂苷 D 对照品的分离制备工艺^[2],并提供给国内多家科研单位作为对照品使用。从以往桔梗皂苷类成分的分析测定来看,目前仅见以桔梗皂苷 D 和桔梗皂苷 E 作为对照品的 HPLC 报道^[3,7~9],未见去芹糖桔梗皂苷 D 用于桔梗质量控制。本实验结果表明:不同商品桔梗饮片中均含有去芹糖桔梗皂苷 D,质量分数在 0.113%~0.196%,由此可见,以去芹糖桔梗皂苷 D 作为桔梗质量控制的指标性成分是可行的。

目前,从桔梗中先后获得近 40 种皂苷类成分,单以某一种皂苷量作为桔梗质量评价依据,似乎不能完全客观地反映桔梗内在质量。鉴于此,在分离得到去芹糖桔梗皂苷 D 基础上,成功应用 RP-HPLC 同时测定了商品桔梗中去芹糖桔梗皂苷 D 与桔梗皂苷 D 的量,方法简单,结果可靠,为桔梗质量评价做出了积极的尝试。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部, 2005.
- [2] 李 伟, 张 晶, 李慧萍, 等. 桔梗皂苷 D 对照品的制备[J]. 中药新药与临床药理, 2007, 18(1): 55.
- [3] 夏 泉, 董婷霞, 詹华强, 等. HPLC-ELSD 法测定不同来源桔梗中桔梗皂苷 E 的含量[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(5): 637.
- [4] 李 伟. 桔梗中皂苷类化学成分及药理活性研究[D]. 吉林农业大学, 2007.
- [5] Xu B J, Han L K, Zheng Y N, *et al.* *In vitro* inhibitory effect of triterpenoidal saponins from platycodi radix on pancreatic lipase[J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28(2): 180.
- [6] Kim Y C, Kim J S, Choi S U, *et al.* Isolation of a new saponin and cytotoxic effect of saponins from the root of *Platycodon grandiflorum* on human tumor cell lines[J]. *Planta Med*, 2005, 71: 566.
- [7] 郭 丽, 肖永庆, 张 村, 等. 桔梗药材中桔梗皂苷 D 的定性定量方法研究[J]. 北京中医药大学学报, 2007, 30(3): 200.
- [8] 李喜凤, 刘素梅, 李振国, 等. 桔梗的高效液相指纹图谱研究[J]. 中成药, 2007, 29(9): 1341.
- [9] 张 晶, 李 伟, 王 梓, 等. RP-HPLC 测定桔梗地上部分桔梗皂苷 D 的含量[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(9): 1497.

GC-ECD 法测定白术中有有机氯农药残留量

段 启¹, 许冬瑾², 李彩萍³

(1. 广东食品药品职业学院, 广东 广州 510520; 2. 广东康美药业股份有限公司, 广东 普宁 515300;
3. 甘肃省金昌市第二人民医院, 甘肃 金昌 737100)

我国在 20 世纪六七十年代有机氯农药的大量使用,造成有机氯农药在土壤中的大量残留,而中药材的种植期较长,尤其是多年生的根类药材,易受有机氯农药的污染。而有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)化学性质稳定,脂溶性大,残留期长,易在脂肪组织中蓄积,造成慢性中毒,危及人体健康^[1]。本研究用白术为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的干燥根,主产于浙江、安徽、湖北、湖南等省。其性甘、苦、温,具有健脾益气,燥湿利水,止汗,安胎的功效^[2],是我国最常用的中药之一。本实验建立气相色谱-电子捕获检测

(ECD) 法测定白术中六六六(BHC)、滴滴涕(DDT)和五氯硝基苯(PCNB) 3 种有机氯农药残留方法,为中药材有机氯农药残留检测提供借鉴。

1 材料与仪器

Agilent 6890N 气相色谱仪, Ni⁶³ 电子捕获检测器, 自动进样品, Agilent 化学工作站, KQ3200B 型超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司), RE-52AA 旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂), 800B 台式离心机(上海安亭科学仪器厂), 氮吹仪, 刻度浓缩瓶。

丙酮(分析纯, 广州化学试剂厂), 石油醚(分析纯, 天津福晟化学试剂厂, 60~90℃); 二氯甲烷

收稿日期: 2009-02-20

作者简介: 段 启(1969—), 硕士, 主要从事中药质量标准研究。Tel: (020) 28854960 13610211616 E-mail: duanq2005@163.com

(HPLC级,天津科密欧化学试剂开发中心);氯化钠和无水硫酸钠均为分析纯(广州化学试剂厂);硫酸(分析纯,洛阳市化学试剂厂)。石油醚、丙酮均经过全玻璃蒸馏装置重蒸馏(其中石油醚收集79~81℃馏分),经气相色谱法确认符合农药残留量检测的要求,其他均为分析纯,水为去离子水。六六六(BHC)包括 α -BHC、 γ -BHC、 β -BHC、 δ -BHC 4种异构体(质量分数大于99.0%);滴滴涕(DDT)包括PP'-DDE、PP'-DDD、OP'-DDE和PP'-DDT 4种异构体(质量分数大于99.0%);五氯硝基苯(PCNB)(质量分数大于98.1%);质量浓度均为100 mg/mL,均购自国家标准物质研究中心。

白术药材样品采自全国白术主产地,具体见表1,经广东食品药品职业学院中药标本馆鉴定为菊科植物白术 *Atractylodes macrocephala* Koidz. 的干燥根。

表1 13批药材产地批号

Table 1 Sources of 13 batches of *Rhizoma Atractylodis Macrocephalae*

编号	来源	批号	编号	来源	批号
1	江西修水	051110	8	浙江磐安	041012
2	江西修水	060615	9	重庆酉阳	051126
3	浙江东阳	060602	10	湖南岳阳	050605
4	浙江缙云	060602	11	湖北利川	051130
5	浙江磐安	060526	12	浙江金华	050625
6	浙江新昌	060526	13	湖北恩施	051201
7	浙江缙云	051225			

2 方法与结果

2.1 色谱条件:DB-35MS弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μ m),升温程序:初始温度100℃,10℃/min升至220℃,再以8℃/min升至250℃,保持10 min;进样口温度230℃,检测器温度300℃,采用不分流进样,进样量:1.0 μ L;载气为高纯氮(质量分数>99.99%),总压力:100 kPa,总流量:14 mL/min,电流:1 nA。理论塔板数按 α -BHC峰计算不低于 3.9×10^5 ,两个相邻色谱峰的分离度大于2。

2.2 混合对照品溶液的制备:精密量取有机氯混合对照品0.5 mL、PCNB 0.25 mL置25 mL量瓶中,加石油醚(60~90℃)至刻度,即得质量浓度均为1 mg/L的混合对照品贮备液。精密量取1 mg/L的混合对照品贮备液适量,加石油醚(60~90℃)制成10 μ g/L的混合对照品溶液。

2.3 标准曲线的绘制:分别精密量取适量混合对照品贮备液,用石油醚(60~90℃)稀释成0、1、5、10、50、100、250 μ g/L 7个质量浓度梯度的对照品溶液。各取1 μ L注入气相色谱仪,依2.1色谱条

件。分别以各组分峰峰面积为横坐标,质量浓度(μ g/L)为纵坐标绘制标准曲线,计算标准曲线方程和相关系数,结果见表2。

表2 标准曲线方程

Table 2 Equations of standard curve

农药名称	回归方程	r	线性范围/(μ g·L ⁻¹)
α -BHC	$Y=169.16 X-170.86$	0.999 9	0~250
β -BHC	$Y=60.875 X+25.497$	1.000 0	0~250
γ -BHC	$Y=148.57 X-122.02$	0.999 9	0~250
δ -BHC	$Y=139.17 X-175.10$	0.999 9	0~250
PP'-DDE	$Y=118.45 X-78.937$	0.999 9	0~250
PP'-DDD	$Y=75.198 X+86.774$	0.999 8	0~250
OP'-DDT	$Y=60.727 X-117.43$	0.999 8	0~250
PP'-DDT	$Y=75.484 X-244.49$	0.999 4	0~250
PCNB	$Y=31.41 X-69.537$	0.999 9	0~250

2.4 供试品溶液的制备:取样品于60℃干燥4 h,粉碎,过5号筛,取约2 g,精密称定,置100 mL具塞锥形瓶中,加入20 mL蒸馏水浸泡过夜,精密加丙酮40 mL,称定质量,超声处理30 min,放冷至室温,用丙酮补足减失的质量,再加氯化钠约6 g精密加二氯甲烷30 mL,称定质量,超声处理15 min,放冷,用二氯甲烷补足减失的质量,静置使分层,将有机相迅速转入装有适量无水硫酸钠的100 mL具塞刻度离心管中。加适量石油醚(60~90℃)反复除净二氯甲烷及丙酮,用石油醚(60~90℃)溶解并转移至10 mL具塞刻度离心管中,精密稀释到5 mL。小心加入硫酸2 mL,震荡1 min,3 000 r/min离心10 min。精密量取2.0 mL上清液,置具刻度的浓缩瓶中,氮吹浓缩至适量,精密稀释至1.0 mL即得供试品溶液。

2.5 精密度试验:精密吸取10 μ g/L混合对照品溶液,连续进样6次,每次进样1 μ L,测定峰面积,结果RSD分别为 α -BHC 2.78%,PCNB 2.03%, β -BHC 1.85%, γ -BHC 1.08%, δ -BHC 1.99%,PP'-DDE 3.40%,OP'-DDT 3.36%,PP'-DDD 4.60%,PP'-DDT 2.97%。

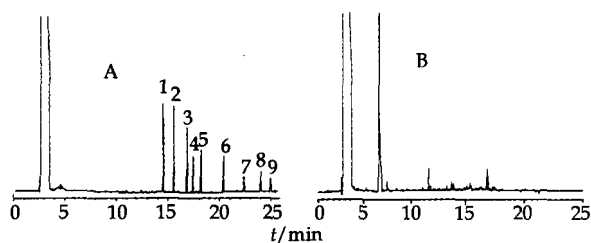
2.6 重现性试验:精密称取041012号白术样品6份,各约2 g,制备供试品溶液,进样测定,结果 α -BHC的质量分数为0.08 ng/g,RSD为1.89%。PCNB 1.188 ng/g,RSD 1.76%, β -BHC 0.04 ng/g,RSD为1.89%, γ -BHC 0.016 ng/g,RSD为1.54%, δ -BHC均未检出,PP'-DDD、OP'-DDT、PP'-DDT、PP'-DDE均未检出。

2.7 稳定性试验:精密吸取同一批号供试品溶液(041012号样品),分别制备后于0、2、4、6、8 h(每隔2 h进样1 μ L),依法测定峰面积,结果表明,供试品溶

液在 8 h 内稳定, RSD 分别为 α -BHC 1.89%, PCNB 1.76%, β -BHC 1.89%, γ -BHC 1.54%。

2.8 加样回收率试验: 取同一批白术粉末 6 份, 各约 2 g, 精密称定, 分别加入 100 ng 对照品, 制备供试品溶液, 进样测定峰面积, 计算其回收率。结果 α -BHC、PCNB、 γ -BHC、 β -BHC、 δ -BHC、PP'-DDE、OP'-DDT、PP'-DDD、PP'-DDT 的平均回收率分别为: 86.8%、94.7%、90.0%、98.1%、86.4%、94.1%、93.2%、90.8%、94.7%, RSD 分别为: 1.78%、1.89%、3.56%、4.12%、1.23%、3.45%、5.00%、4.65%、1.86%。

2.9 样品测定: 取样品, 制备供试品溶液, 进样, 每份样品进样 3 次, 每次 1 μ L, 用 10 μ g/L 对照品溶液作随行对照, 采用外标法测定。色谱图见图 1, 结果见表 3。



1- α -BHC 2-PCNB 3- γ -BHC 4- β -BHC 5- δ -BHC
6-PP'-DDE 7-OP'-DDT 8-PP'-DDD 9-PP'-DDT
图 1 有机氯混合对照品溶液(A)和 041012 样品的 GC 图谱
Fig. 1 GC Chromatograms of mixed pesticide residues reference substance with organic chlorine (A) and *Rhizoma Atractylodis Macrocephalae* with No. 041012 (B)

4 讨论

样品实验结果表明 7 号和 8 号样品 PCNB 残

表 3 白术药材有机氯农药测定结果
Table 3 Determination of pesticide residues in *Rhizoma Atractylodis Macrocephalae*

批号	质量分数/($\times 10^{-3}$ mg $\cdot$ kg $^{-1}$)			批号	质量分数/($\times 10^{-3}$ mg $\cdot$ kg $^{-1}$)		
	总 BHC	总 DDC	PCNB		总 BHC	总 DDC	PCNB
1	—	—	—	8	0.136	—	1.188
2	—	—	0.001	9	—	—	—
3	—	—	0.000	10	—	—	—
4	0.012	—	—	11	—	—	0.025
5	—	—	—	12	—	—	0.005
6	—	—	—	13	—	—	0.011
7	—	—	0.122				

— 为未检出
— undetected

留量较高, 超过了我国外贸行业《药用植物及制剂进出口绿色行业标准》中的小于 0.1 mg/kg 的要求。

本实验对色谱柱进行了选择, 使用 HP-5 分析以上 10 种农药, 发现 HP-5 柱对 PP'-DDD、OP'-DDT 的分离度只达到 1.16, 而使用 DB-35MS 柱, 可在较短时间内完成分析, 分离度达到 3.0 以上。对样品处理采用超声提取-硫酸磺化法, 在用浓硫酸净化时, 可适当增加振摇时间和磺化次数, 直至硫酸层近无色, 实验证明该方法对测定白术有机氯农药残留的测定简便、结果科学可靠。

《中国药典》2005 年版并未规定白术农药残留, 但随着人们生活水平的逐步提高, 对中药的质量必然有更高的要求, 研究制定白术有机氯农药的检测方法, 为更好控制白术质量提高科学依据。

参考文献:

- [1] 张曙明, 郭怀忠, 陈建民. 甘草中有机氯类农药残留量的毛细管气相色谱测定 [J]. 药学学报, 2005, 35(8): 596-600.
- [2] 中国药典 [S]. 一部, 2005.

HPLC 法同时测定红景天中红景天苷和酪醇

易智彪¹, 赖小平¹, 许冬瑾²

(1. 广州中医药大学新药开发研究中心, 广东 广州 510006; 2. 广东康美药业股份有限公司, 广东 普宁 515300)

红景天药用历史久远, 为藏族常用药之一, 其性寒, 味甘, 涩, 具有活血止血, 清肺止咳之功效^[1]。20 世纪 70 年代, 红景天才逐渐成为我国中医的较常用药物, 并为 1977 年版《中国药典》所收录。红景天的主要有效成分是红景天苷及其苷元酪醇等^[2]。本研

究系统地考察了 HPLC 同时测定红景天中红景天苷及酪醇的方法学, 为红景天的质量标准建立提供基础。

1 仪器与试剂

安捷伦 LC1100 液相色谱仪 (G1354A 四元泵,

收稿日期: 2009-01-18

作者简介: 易智彪 (1979—), 男, 博士后, 研究方向为系统生物学及中药质量控制。

Tel: (020)39358103 E-mail: zhibiao@163.com