

[成分分析]

高效液相色谱-柱后衍生-荧光检测器测定中药材中 13 种氨基甲酸酯类农药残留

毛秀红, 郑征伟, 苗 水, 陆继伟, 王 柯, 季 申*
(上海市食品药品检验所, 上海 201203)

关键词: 中药材; 13 种氨基甲酸酯农药残留; 高效液相色谱法; 柱后衍生

摘要: 目的: 研究中药材中 13 种氨基甲酸酯农药多残留的测定方法。方法: 采用高效液相色谱-柱后衍生法, 荧光检测器, 激发波长为 330 nm, 发射波长为 465 nm。前处理方法为乙腈高速均质匀浆的提取方法和固相萃取柱(SPE)的净化方法。结果: 考察了 6 种不同的中药材样品基质、在 3 水平添加条件下, 13 种农药的回收率在 74.1% ~ 108.8%, 相对标准偏差小于 15%, 检测限在 0.000 3 ~ 0.06 mg/kg。结论: 测定方法经复核表明, 重现性良好, 可作为中药材中氨基甲酸酯类农药多残留测定的方法。

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-1528(2010)03-0454-06

HPLC for the simultaneous determination of 13 pesticides in traditional Chinese herbal medicines

MAO Xiu-hong, JIA Zheng-wei, MIAO Shui, LU Ji-wei, WANG Ke, JI Shen*

(Traditional Chinese Medicine and Natural Medicines Division, Shanghai Institute for Food and Drug Control, Shanghai 201203, China)

KEY WORDS: traditional Chinese medicines; 13 N-methylcarbamate pesticides; HPLC; post-column derivatization

ABSTRACT: **AIM:** To study a method for the determination of 13 N-methylcarbamate pesticides in traditional Chinese herbal medicines (TCHMs). **METHODS:** Thirteen pesticides were extracted by acetonitrile, and purified through solid phase extraction (SPE) cartridges, then detected by HPLC with post-column derivatization and Fluorescence Detector excited wavelength was 330 nm, emissive wavelength was 465 nm. **RESULTS:** The analytical performance was demonstrated by the analysis of 6 TCHMs samples' extracts, spiked at three concentration levels for each pesticide. In general, the recoveries ranging from 74.1 to 108.8%, with relative standard deviations (RSDs) better than 15%, were obtained. The limit of quantification (LOD) of 13 pesticides from 0.000 3 to 0.06 mg/kg. **CONCLUSION:** The method has good extraction efficiency and purification effect, which could be standard of N-methylcarbamate pesticides residues in the routine analysis of TCMs.

氨基甲酸酯类农药作为广谱农药,自 20 世纪 70 年代以来,广泛应用于粮食、蔬菜以及经济作物上的害虫防治。由于氨基甲酸酯类农药毒性大,其残留对公众健康危害极大。但在 2005 年版中国药典中,仅收载了 9 种有机氯,12 种有机磷和 3 种拟除虫菊酯类农药的测定方法,氨基甲酸酯类农药的测定是一项空白^[1]。

在中国药典 2010 年版附录农药残留测定法增修订中,我所系统研究了当今国内外农药测定的种类、前处理技术、检测技术的等多方面的内容^[2-7],选取了 127 种农药,包括有机氯类、有机磷类、拟除虫菊酯类及氨基甲酸酯等大类农药。针对中药材基质较为复杂的特点,采用科学的提取方法与净化手段,分别制订了色谱检测法与质谱检测法。其中色谱法

收稿日期: 2009-11-12

作者简介: 毛秀红(1971-),女,副主任药师,研究方向: 中药质量标准。Tel: (021)38839900-26606 E-mail: Maoxh71@yahoo. cn

* 通讯作者: 季 申(1963-),女,主任药师, Tel: (021)50798195 Fax: 50798195 E-mail: ji_shen2006@yahoo. com. cn

又根据待测农药的类型分别采用气相色谱-电子捕获检测器(ECD)检测有机氯及拟除虫菊酯类农药,气相色谱-火焰光度检测器(FPD)或氮磷检测器(NPD)检测有机磷类农药,液相色谱-柱后衍生荧光检测器检测氨基甲酸酯类农药。在质谱检测方法中,将极性较大或液质响应灵敏度较高的农药,如有机磷与氨基甲酸酯类农药等,采用液相色谱-串联质谱法测定;其余极性较小或气质灵敏度响应较高的农药,如有机氯及拟除虫菊酯类农药,采用气相色谱-质谱联用法测定。本文介绍采用高效液相色谱-柱后衍生-荧光检测器测定中药材中13种氨基甲酸酯类农药残留量的方法,其余方法将另文报道。

1 仪器与试药

1.1 仪器

Agilent-1100 高效液相色谱仪,荧光检测器。多功能真空样品处理器,石墨化碳-氨基串联柱(0.5 g + 0.5 g, 6 mL),N-EVAP 112 型氮吹仪(美国 Organomation 公司),旋转蒸发仪(德国 BüCHI Rotavapor)。

1.2 试药

13 种氨基甲酸酯农药购自德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司和美国 Chem Service 公司;内标物质乙萘酚为分析纯(国药集团化学试剂有限公司,上海);乙腈、甲醇色谱纯(美国 MERCK 公司);无水硫酸钠,分析纯(中国医药集团上海化学试剂公司)。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

十八烷基硅烷键合硅胶色谱柱(4.6 mm × 25 cm, 5 μm)保护柱:C₁₈ 预柱(4.6 mm × 4.5 cm);以甲醇-水梯度洗脱为流动相;衍生溶液分别为 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液和邻苯二甲醛(OPA)溶液衍生试剂,流速均为 0.3 mL/min,氢氧化钠溶液水解温度为 100℃,OPA 反应温度为室温;检测条件:荧光检测器,激发波长为 330 nm,发射波长为 465 nm;进样量:10 μL。

邻苯二甲醛(OPA)衍生试剂的配制方法:称取邻苯二甲醛(OPA)100 mg,加入甲醇 10 mL 使溶解,加入 0.05 mol/L 硼砂溶液 500 mL,加巯基乙醇 0.5 mL,加 0.05 mol/L 硼砂缓冲液至 1 000 mL,摇匀。临用前新配(冰箱冷藏可使用一周)。

2.2 标准品溶液的制备

根据各农药标准品及内标乙萘酚在荧光检测器上的相应值,精密称取各农药标准品和乙萘酚适量,

用甲醇分别制成 100 mg/L 的标准品贮备液,精密吸取各农药标准品贮备液,用甲醇制成浓度分别为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 mg/L 的混合标准品溶液,并分别加入内标贮备液适量,使乙萘酚浓度为 1.0 mg/L。

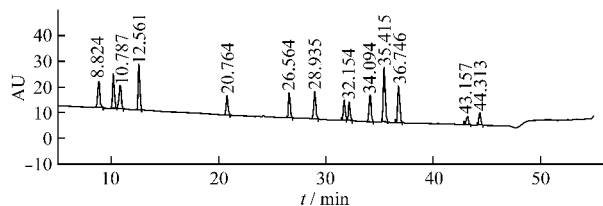


图1 13种氨基甲酸酯农药高效液相色谱图

2.3 供试品溶液的制备

2.3.1 样品提取 取供试品,粉碎,过三号筛,取约 10 g(准确至 0.01 g),精密加入乙腈 50 mL,放置 30 min,均质提取 3 min(15 000 r/min),离心,取上清液,置锥形瓶中,加无水硫酸钠 5 g,放置 30 min,精密量取 5 mL,40℃减压浓缩至近干,加乙腈 1 mL 使溶解,待净化。

2.3.2 样品净化 将上述提取浓缩液置石墨化碳/氨基串联柱(500 mg + 500 mg/6 mL),加样前柱上加无水硫酸钠约 1 cm 高,用乙腈-甲苯(3:1)溶液 5 mL 预淋洗,上容器用乙腈-甲苯(3:1)洗涤 3 次,每次 1 mL,洗液置同一石墨化碳/氨基串联柱上,再用乙腈-甲苯(3:1)溶液 10 mL 洗脱,收集洗脱液,40℃减压浓缩至近干,精密加入内标工作溶液 1.0 mg/L 1 mL 使溶解,摇匀,即得。

2.4 线性关系考察

取 13 种氨基甲酸酯类农药混合标准品溶液,分别制成 5 个不同浓度系列的溶液(分别为 0.02、0.05、0.1、0.2、0.5 μg/mL,内标浓度均为 1 μg/mL),分别进行分析,记录峰面积,以经内标校正后的浓度与峰面积比值为纵坐标 Y,浓度(μg/mL)为横坐标 X,建立标准曲线,计算回归方程。结果(见表 1)表明,上述 13 种氨基甲酸酯类农药在浓度 0.02 ~ 0.5 μg/mL 范围内,其浓度和经内标校正后的浓度和峰面积比值呈良好的线性关系,相关系数均在 0.997 97 ~ 0.999 86 之间。见表 1。

2.5 精密度考察

取浓度为 0.1 μg/mL 的 13 种氨基甲酸酯类混合标准品溶液(其中内标乙萘酚浓度为 1 μg/mL),进样 10 μL,连续进样 6 次,记录峰面积,内标校正后的峰面积比值计算 RSD 值,结果表明,13 种氨基甲酸酯类农药的 RSD 值在 0.2% ~ 1.2% (n = 6)。

表 1 13 种氨基甲酸酯农药线性关系考察、相关系数和检测限

农药标准品	线性方程	相关系数	检测限 /(mg/kg)
涕灭威亚砷	$y = 4.544\ 40x - 8.256\ 14 \times 10^{-3}$	0.998 96	0.001 3
涕灭威砷	$y = 4.854\ 55x - 1.165\ 33 \times 10^{-2}$	0.999 04	0.005 4
杀线威	$y = 3.603\ 02x - 5.838\ 29 \times 10^{-3}$	0.999 45	0.000 8
灭多威	$y = 6.217\ 68x - 2.819\ 15 \times 10^{-2}$	0.999 10	0.000 3
3-羟基克百威	$y = 2.632\ 39x - 8.877\ 38 \times 10^{-3}$	0.999 42	0.006 5
涕灭威	$y = 4.145\ 76x - 1.629\ 11 \times 10^{-5}$	0.999 68	0.019 0
速灭威	$y = 3.909\ 59x - 1.444\ 11 \times 10^{-2}$	0.999 49	0.000 6
残杀威	$y = 2.866\ 98x - 8.375\ 66 \times 10^{-3}$	0.999 56	0.001 4
克百威	$y = 2.664\ 48x - 7.305\ 85 \times 10^{-3}$	0.999 36	0.004 8
甲萘威	$y = 3.824\ 70x - 1.240\ 16 \times 10^{-2}$	0.999 86	0.009 1
抗蚜威	$y = 5.910\ 58x - 3.030\ 06 \times 10^{-4}$	0.997 97	0.068 4
灭虫威	$y = 1.333\ 70x - 3.279\ 07 \times 10^{-3}$	0.999 82	0.001 0
猛杀威	$y = 1.784\ 61x - 5.836\ 34 \times 10^{-3}$	0.999 86	0.000 3

2.6 重复性试验

采用加样回收的方法考察方法的重复性,具体方法如下:

精密量取 1 μg/mL 的 13 种氨基甲酸酯类农药混合标准品溶液(内标浓度为 10 μg/mL)1 mL,一式 6 份,置匀浆杯中,氮吹仪上吹至近干,分别精密加入 10 g(准确至 0.01 g)样品粉末(过三号筛)按 2.3 项下操作制备供试品溶液,进样分析,计算加样回收率(%)及 RSD 值。结果 13 种农药的 RSD 值分别为 4.0%~8.9%(人参样品)、1.4%~4.0%(白果样品)、1.3%~13.9%(地龙样品)、3.0%~11.3%(红花样品)、3.5%~11.0%(广藿香样品)、1.3%~14.7%(银杏叶样品)。

本次重复性试验的测定浓度为 0.1 mg/kg(按照欧盟的有关规定重复性应小于 20%),试验结果表明,各农药成分在不同的样品基质中测得回收率 RSD 均小于 15%,重复性良好,满足农药残留测定

表 2 人参样品加样回收率测定结果(%)及相对标准偏差(%)

农药名称	加样回收率/%			加样回收率/%			加样回收率/%			平均	RSD
	(低浓度 0.02 mg/L)			(中浓度 0.1 mg/L)			(高浓度 0.3 mg/L)			/%	/%
涕灭威亚砷	98.86	94.77	101.04	95.89	100.57	107.00	94.25	95.53	95.41	98.15	4.25
涕灭威砷	104.23	106.35	101.26	98.72	99.97	110.86	95.60	96.45	96.81	101.14	5.06
杀线威	100.71	108.90	101.98	98.83	98.93	109.81	95.57	96.27	96.56	100.84	5.22
灭多威	109.70	105.90	107.30	102.34	103.36	113.52	96.45	97.30	97.88	103.75	5.70
3-羟基克百威	102.56	103.39	101.07	97.40	99.57	108.77	91.64	93.65	94.02	99.12	5.55
涕灭威	109.58	108.36	109.75	102.37	102.84	108.57	94.99	94.82	101.33	103.63	5.70
速灭威	97.13	85.13	94.22	101.22	99.66	116.31	93.15	93.13	93.84	97.09	8.82
残杀威	109.43	108.09	108.24	100.72	100.31	113.36	94.30	95.31	96.23	102.89	6.83
克百威	106.24	105.97	104.98	100.49	100.19	113.68	94.98	95.59	96.61	102.08	6.04
甲萘威	88.53	87.78	90.18	97.99	100.47	91.89	88.65	88.60	89.23	91.48	5.02
抗蚜威	116.47	113.54	116.11	105.55	104.80	117.70	98.94	99.14	100.31	108.06	7.30
灭虫威	97.50	109.28	101.97	94.23	95.54	78.90	88.31	87.84	89.35	93.66	9.48
猛杀威	101.40	98.44	103.31	95.43	95.78	91.23	92.31	91.19	91.83	92.96	2.25

要求。

2.7 加样回收率试验

精密量取 1 μg/mL 的 13 种氨基甲酸酯类农药混合标准品溶液(内标浓度为 10 μg/mL)0.2 mL、1.0 mL、3.0 mL,各一式 3 份(共 9 份,分别作为低、中、高 3 种浓度),置匀浆杯中,氮吹仪上吹至近干,分别精密加入 10 g(准确至 0.01 g)样品粉末(过三号筛)按 2.3 项下操作制备供试品溶液,使供试品溶液中待测农药的浓度分别为 0.02 mg/L、0.1 mg/L、0.3 mg/L,进样分析,计算加样回收率(%)结果见表 2~7。同时以低浓度加样中噪音的 3 倍计算每种农药的检测限,结果见表 1。

3 讨论

3.1 检测方法的确

氨基甲酸酯类农药残留的测定方法可采用气相色谱-氮磷检测器、高效液相色谱-紫外检测器或高效液相色谱-柱后衍生-荧光检测器等方法进行测定。采用气相色谱法检测时有些氨基甲酸酯类农药存在不稳定现象,如涕灭威、甲萘威;高效液相色谱-紫外检测法灵敏度较低,达不到农药残留痕量检测的要求;采用高效液相-柱后衍生-荧光检测法,被测组分稳定,灵敏度高,重现性良好。

3.2 样品前处理方法中提取溶剂的考察

在样品前处理中,提取时首先涉及的就是溶剂的选择。氨基甲酸酯类农药极性较大,能溶于大多数有机溶剂,且在常温和中性条件下稳定。

农药残留常用的萃取溶剂为丙酮、乙腈、乙酸乙酯、石油醚等。考虑到待测农药的极性较大、中药材样品基质的复杂性以及样品的含水量较低,拟从丙酮、乙酸乙酯、乙腈中选择其一或两者混合作为提取溶剂。

表 3 白果样品加样回收率测定结果 (%) 及相对标准偏差 (%)

农药名称	加样回收率 /%			加样回收率 /%			加样回收率 /%			平均	RSD
	(低浓度 0.02 mg/L)			(中浓度 0.1 mg/L)			(高浓度 0.3 mg/L)			/%	/%
涕灭威亚砷	86.99	85.65	87.44	74.31	74.17	72.82	74.12	78.82	82.27	79.62	7.61
涕灭威砷	90.23	79.70	87.05	73.42	76.16	78.61	76.12	81.65	89.75	81.41	7.64
杀线威	97.12	102.42	99.37	73.66	76.32	77.68	75.88	81.02	84.11	85.29	13.20
灭多威	78.62	82.16	78.07	85.73	86.22	87.46	84.28	90.16	88.84	84.62	5.04
3-羟基克百威	75.92	73.76	72.09	81.37	77.83	78.20	76.40	81.23	81.13	77.55	4.32
涕灭威	85.33	88.05	85.96	86.32	88.88	88.38	87.08	89.20	86.04	87.25	1.62
速灭威	80.87	79.47	75.48	80.03	83.17	80.87	77.35	85.20	82.13	80.51	3.64
残杀威	78.23	81.93	77.89	81.11	81.17	84.58	81.13	82.97	84.38	81.49	2.89
克百威	72.47	77.84	75.65	78.58	81.93	83.53	80.31	81.73	81.66	79.30	4.46
甲萘威	79.56	81.61	80.95	83.26	82.99	82.51	82.53	81.09	76.72	81.25	2.53
抗蚜威	86.14	83.40	94.61	71.28	72.36	72.87	72.34	79.06	83.25	79.48	10.10
灭虫威	99.02	89.97	91.56	77.93	81.10	80.46	78.55	78.63	77.47	83.86	9.21
猛杀威	78.83	84.24	98.00	89.89	89.79	83.95	81.81	87.10	89.80	87.06	3.99

表 4 地龙样品加样回收率测定结果 (%) 及相对标准偏差 (%)

农药名称	加样回收率 /%			加样回收率 /%			加样回收率 /%			平均	RSD
	(低浓度 0.02 mg/L)			(中浓度 0.1 mg/L)			(高浓度 0.3 mg/L)			/%	/%
涕灭威亚砷	97.65	100.22	101.98	78.17	84.75	82.53	82.46	83.16	94.59	89.50	10.09
涕灭威砷	80.07	77.28	78.32	76.35	64.78	66.35	73.69	75.46	74.53	74.09	7.04
杀线威	92.12	102.04	83.83	73.97	72.85	75.62	82.79	77.30	82.69	82.58	11.46
灭多威	83.86	84.23	84.38	87.11	84.01	85.42	79.29	78.69	80.15	83.01	3.52
3-羟基克百威	80.16	77.03	76.79	83.81	61.88	62.01	76.61	85.54	71.84	75.07	11.31
涕灭威	97.91	101.72	104.95	109.16	106.80	108.28	95.40	94.38	96.63	101.69	5.70
速灭威	86.69	84.01	74.04	96.08	89.42	95.89	87.84	73.87	74.20	84.67	10.50
残杀威	68.77	69.13	69.08	97.42	93.20	98.87	85.38	84.70	87.60	83.79	14.47
克百威	76.23	78.83	95.85	75.55	69.72	73.61	73.62	73.70	76.30	77.05	9.72
甲萘威	77.69	78.35	78.87	97.37	86.98	92.48	86.82	88.65	84.35	85.73	7.83
抗蚜威	77.77	98.34	77.99	78.24	73.43	74.63	74.79	76.75	81.56	79.28	9.52
灭虫威	102.16	93.38	105.31	81.75	102.64	71.42	94.65	93.45	96.51	93.47	11.56
猛杀威	88.91	82.31	97.34	92.96	76.67	86.10	80.23	79.52	84.64	83.35	7.01

表 5 红花样品加样回收率测定结果 (%) 及相对标准偏差 (%)

农药名称	加样回收率 /%			加样回收率 /%			加样回收率 /%			平均	RSD
	(低浓度 0.02 mg/L)			(中浓度 0.1 mg/L)			(高浓度 0.3 mg/L)			/%	/%
涕灭威亚砷	87.69	90.13	88.65	102.20	106.84	106.25	106.05	104.98	106.71	99.94	10.99
涕灭威砷	114.09	106.74	105.42	85.63	84.65	85.81	92.96	92.77	96.64	96.08	13.07
杀线威	113.47	110.46	99.38	81.79	80.55	81.68	97.87	88.04	93.78	94.11	5.52
灭多威	99.37	99.21	99.91	87.35	87.96	87.65	92.10	93.54	93.61	93.41	4.26
3-羟基克百威	91.53	90.71	91.77	83.51	83.00	84.13	90.55	90.89	90.70	88.53	17.06
涕灭威	103.14	101.41	101.41	75.64	76.39	76.19	79.04	68.50	69.87	83.51	7.50
速灭威	112.38	99.55	108.87	114.29	114.29	114.24	97.30	100.37	95.67	106.33	6.12
残杀威	101.74	101.97	102.18	88.26	88.83	88.76	94.43	93.72	94.45	94.93	3.80
克百威	88.62	89.06	89.32	83.97	84.52	84.52	92.38	91.65	92.02	88.45	4.51
甲萘威	85.51	89.20	85.71	94.54	94.86	94.54	86.77	87.06	86.85	89.45	7.27
抗蚜威	109.67	110.56	98.89	92.61	92.84	92.55	95.09	95.20	94.78	98.02	6.88
灭虫威	110.36	101.67	85.46	96.03	96.13	94.97	96.95	102.84	97.95	98.04	3.19
猛杀威	93.78	89.62	91.23	98.34	95.53	96.29	89.92	92.91	92.79	94.30	10.99

试验证明:丙酮和乙腈因皆可与水混合,提取效率明显优于乙酸乙酯;若使用丙酮作为提取溶剂,得到的萃取液会含有更多的共萃物,不易净化,而乙腈的优点在于样品中大部分的亲脂性物质不会被萃取,作为提取溶剂较为理想。

3.3 样品前处理方法中提取方式的考察

农药残留常用的提取方式有振荡法、匀浆法、超声波提取法、索氏提取法、微波辅助提取法、加速溶剂萃取法等。

根据待测农药的性质、待测样品的种类(中药

材样品大多为固体和半固体)和实验室条件,拟考 取法。
察的提取方法有超声波提取法,匀浆法,加速溶剂萃

表 6 广藿香样品加样回收率测定结果(%)及相对标准偏差(%)

农药名称	加样回收率/%			加样回收率/%			加样回收率/%			平均	RSD
	(低浓度 0.02 mg/L)			(中浓度 0.1 mg/L)			(高浓度 0.3 mg/L)			/%	/%
涕灭威亚砷	91.04	93.79	98.85	107.00	102.66	88.03	92.31	87.08	90.14	94.54	7.24
涕灭威砷	104.17	85.56	84.17	77.48	80.69	85.81	81.22	83.44	88.66	85.69	8.95
杀线威	92.78	89.15	111.52	82.94	77.58	81.59	85.85	84.74	81.17	87.48	11.52
灭多威	93.22	89.64	94.47	71.22	87.34	90.11	83.61	84.99	84.18	86.53	7.99
3-羟基克百威	87.94	91.86	96.81	66.75	82.64	86.15	78.93	80.11	79.74	83.44	10.39
涕灭威	98.51	105.02	103.63	80.83	99.80	101.35	92.64	93.99	93.53	96.59	7.65
速灭威	99.26	97.29	74.06	75.11	92.09	92.30	86.99	88.19	87.51	88.09	9.91
残杀威	86.47	79.55	83.83	72.32	89.35	94.54	95.15	97.01	95.65	88.21	9.59
克百威	92.50	93.29	78.78	86.00	92.46	86.99	88.96	90.91	89.97	88.87	5.10
甲萘威	82.51	72.00	75.88	69.74	85.35	86.28	82.98	84.43	83.46	80.29	7.63
抗蚜威	80.09	78.70	82.94	71.48	71.49	76.47	73.45	74.52	77.54	76.30	5.15
灭虫威	104.73	95.68	100.93	86.09	103.02	104.67	92.04	96.40	93.56	97.46	6.55
猛杀威	79.09	80.63	88.98	81.17	79.92	83.96	87.67	83.75	82.60	83.18	3.23

表 7 银杏叶样品加样回收率测定结果(%)及相对标准偏差(%)

农药名称	加样回收率/%			加样回收率/%			加样回收率/%			平均	RSD
	(低浓度 0.02 mg/L)			(中浓度 0.1 mg/L)			(高浓度 0.3 mg/L)			/%	/%
涕灭威亚砷	91.54	70.17	88.40	114.30	99.69	90.64	89.70	87.94	84.89	90.81	12.96
涕灭威砷	105.61	92.93	101.99	100.17	98.15	88.36	88.30	86.57	83.56	93.96	8.28
杀线威	94.56	92.21	91.32	96.04	105.71	82.82	85.28	83.60	80.70	90.25	8.86
灭多威	109.00	93.92	105.26	90.04	105.47	98.14	98.63	96.69	93.34	98.94	6.45
3-羟基克百威	102.15	105.45	98.65	90.06	92.60	88.84	85.45	83.78	80.87	91.98	9.23
涕灭威	86.19	58.58	83.23	107.47	95.06	99.21	89.77	88.01	84.95	88.05	15.34
速灭威	89.81	73.45	86.73	96.40	103.60	98.43	89.64	87.88	84.83	90.09	9.71
残杀威	101.23	77.97	90.18	84.35	83.10	83.94	81.69	80.08	77.30	84.43	8.75
克百威	99.85	102.58	109.46	103.42	105.71	106.27	90.92	89.14	86.04	99.27	8.50
甲萘威	79.32	104.62	76.60	83.40	83.67	84.95	78.82	77.27	74.59	82.58	10.88
抗蚜威	93.99	116.24	90.77	91.35	94.28	86.02	87.38	85.67	82.69	92.04	10.74
灭虫威	84.18	111.28	104.05	92.20	90.71	93.80	74.13	72.67	70.15	88.13	16.14
猛杀威	90.15	105.88	118.95	145.25	104.67	106.75	101.26	99.27	95.82	108.84	16.77

经试验,匀浆法和加速溶剂萃取法的提取效率较为一致,均优于超声波提取法。加速溶剂萃取法相较于匀浆法,具有溶剂用量少、回收率高、重现性好、自动化程度高等特点,因而得到的共萃物要比匀浆法多,对净化步骤的要求较高,加之自动化的加速溶剂萃取仪价格昂贵,实验室前期需投入的成本较高;而匀浆法(均质提取)作为一个比较成熟传统的提取方式,具有操作简便、快速等特点,适合大批量样品的前处理。综合考虑下,将匀浆法作为氨基甲酸酯类农药测定的提取方法。

3.4 样品前处理方法中净化方式的考察

由于中药基质较为复杂^[8],前处理净化方法尤为重要,参照国际国内的农残前处理方法中的净化方法^[9],采用 C₁₈ 固相萃取柱、氨基固相萃取柱、石墨化碳/氨基串联固相萃取柱、凝胶渗透色谱等各种净化方法进行了摸索。结果显示,选用石墨化碳和

氨基串联柱净化样品。石墨化碳能很好地吸附色素,氨基柱能有效地去除植物样本中的有机酸和糖分,实验证明,回收率和重现性均较好,且洗脱溶剂用量少,便于大批量样品的净化处理,故被采用。

3.5 样品测定

本次实验拟考察的中药材品种为白果、地龙、人参、银杏叶、广藿香、肉桂、红花共 7 种,涵盖根茎、全草、种子、叶类等不同药用部位的中药材品种。经实验发现,肉桂药材采用拟订的前处理方法在内标乙萘酚处有干扰,经增加 GPC 等净化手段后仍无法去除干扰。暂未将肉桂药材的测定结果列入标准,将作进一步研究。

参考文献:

[1] 中国药典[S].一部.2005.
[2] N761-2008 蔬菜和水果中 10 种氨基甲酸酯类农药多残留检测

方法[S]. 2008.

[3] 张 炜,相秉仁,于丽燕,等. 中药中农药残留的研究进展[J]. 南京晓庄学院学报, 2008, 3(5): 37-42.

[4] 陈 燕,邓天龙. 氨基甲酸酯类农药残留分析研究进展[J]. 安徽农学通报 2007, 13(18): 176-178.

[5] Farid E. Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks [J]. *Trends Anal Chem*, 2001, 20: 649-661.

[6] Shimelis O, Yang Yuhui, Stenerson K, et al. Evaluation of a solid-phase extraction dual-layer carbon/primary secondary amine for clean-up of fatty and matrix components from food extracts in multi-residue pesticide [J]. *Anal J Chromatogra A*, 2007, 1165: 18-25.

[7] 黄琼辉,康文斌. 高效液相色谱柱后衍生化法检测玉米粉中的氨基甲酸酯类农药残留[J]. 农药科学与管理, 2006, 25(9): 10-12.

[8] 王丽丽,夏会龙. 我国中草药中农药残留的特点[J]. 中草药, 2007, 38(3): 471-474.

[9] 刘海涛,张本刚,陈建民,等. 中药中农药残留的分析及其新技术的研究进展[J]. 中国中药杂志, 2006, 31(22): 1841-1846.

HPLC 测定肉桂、木香中桂皮醛、木香烃内酯和去氢木香内酯

贾晓斌^{1, 2}, 王丽静^{1, 2}, 陈 彦^{2*}, 宋师花^{1, 2}, 王绪颖^{1, 2}
(1. 江苏大学药学院, 江苏 镇江 212013; 2. 江苏省中医药研究院中药新型给药系统重点实验室/国家中医药管理局中药口服释药系统重点研究室, 江苏 南京 210028)

关键词: 高效液相色谱法; 桂皮醛; 木香烃内酯; 去氢木香内酯; 含量测定
摘要: 目的: 建立以高效液相色谱法测定肉桂、木香 CO₂ 超临界萃取物中桂皮醛、木香烃内酯和去氢木香内酯含量的方法。方法: 色谱柱为 Agilent HC-C₁₈ (150 mm × 4.6 mm 5 μm) 流动相为乙腈-水(梯度洗脱) 检测波长 210 nm 流速 1.0 mL/min 柱温 30 ℃。结果: 桂皮醛进样量在 148.5 ~ 1 732.5 ng 与峰面积有良好的线性关系, 平均回收率为 99.65%, RSD 为 0.72%; 木香烃内酯进样量在 69.42 ~ 809.9 ng 与峰面积有良好的线性关系, 平均回收率为 99.57%, RSD 为 1.28%; 去氢木香内酯进样量在 70.32 ~ 820.4 ng 与峰面积有良好的线性关系, 平均回收率为 98.90%, RSD 为 0.81%。结论: 本方法简便、准确、重复性好, 可用于肉桂、木香 CO₂ 超临界萃取物的质量控制。
中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-1528(2010)03-0459-03

Assay of cinnamaldehyde, costunolide and dehydrocostuslactone in *Cinnamomum cassia* and *Aucklandia lapp* by HPLC

JIA Xiao-bin^{1, 2}, WANG Li-jing^{1, 2}, CHEN Yan^{2*}, SONG Shi-hua^{1, 2}, WANG Xu-ying^{1, 2}
(1. Department of Pharmaceutics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. Jiangsu Provincial Academy of Chinese Medicine, Key Laboratory of New Drug Delivery System of Chinese Materia Medica, Nanjing 210028, China)

KEY WORDS: HPLC; cinnamaldehyde; costunolide; dehydrocostuslactone; content determination
ABSTRACT: **AIM:** To establish an HPLC method for determining cinnamaldehyde, costunolide and dehydrocostuslactone in the supercritical carbon dioxide extraction of *Cinnamomum cassia* and *Aucklandia lapp*. **METHODS:** The assay was performed on an Agilent HC-C₁₈ (150 mm × 4.6 mm 5 μm) column by UV detector at the wavelength of 210 nm with acetonitrile-water (gradient elutio) as the mobile phase at the flow rate of 1.0 mL/min, and the column temperature was 30℃. **RESULTS:** There were good relationships between peak area and sample size of cinnamaldehyde in the range of 148.5 – 1 732.5 ng, between peak area and sample size of costunolide in the range of 69.42 – 809.9 ng, and between peak area and sample size of dehydrocostuslactone in the range of 70.32 to

收稿日期: 2009-04-12
基金项目: 江苏省公益专项(BM2007701); 江苏省中医药领军人才项目(2006-2009)
作者简介: 贾晓斌(1966-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 中药新剂型及新技术。Tel: (025)85637809 E-mail: jxiaobin2005@hotmail.com
* 通讯作者: 陈 彦, 副研究员。Tel: (025)85637809 E-mail: ychen202@yahoo.com.cn