

人参等中药材真伪的裂解气相色谱鉴别

药学系分析化学教研室

吴永江 陈启琪 徐宗藩 刘志强

内容提要 本文用裂解高分辨气相色谱法对人参等中药材进行了分析,并对其中几种中药材和它们的伪品进行了比较。结果表明,每种中药材在特定条件下均有不同的裂解色谱图,可以用于鉴别,并具有操作简便,样品用量少、预处理简单、分析速度快等优点。

关键词 人参/分析;气相色谱法;中药鉴定学

中药是我国人民长期以来防病治病的重要武器,道地中药材被以假乱真的现象常有发生,误用伪品延误病情甚至中毒死亡之事并不鲜见。因此,鉴别中药材的真伪对于保证用药安全、有效,具有重要意义。目前中药材的鉴别方法很多^[1],各种方法有其特点和适用对象、范围,有时还需几种方法配合使用,显得较烦琐。

本文所用裂解高分辨气相色谱法^[2],将样品在高温下进行热裂解,裂解产物用毛细管气相色谱法进行分析,可得到被分析样品的组成和结构信息。在一定条件下,不同样品具有各自特征的裂解气相色谱图,称为“指纹图”,通过样品“指纹图”的比较,即可区别不同的样品,这种方法称“指纹法”。本文用此法对人参、党参等中药材进行了分析,并与几种伪品进行比较。结果表明,不同的中药材之间及中药材真伪品之间的“指纹图”均有明显区别。因此,用裂解气相色谱法进行中药材的真伪鉴别是可行的。

1 实验部分

1.1 仪器 日本岛津 GC-15A 气相色谱仪,

配 PYR-2A 管式裂解炉和 C-R4A 色谱数据处理机。

1.2 样品(括弧内为原植、动物学名) 人参〔*Panax ginseng* C. A. Mey.〕、太子参〔*Pseudostellaria heterophylla* (Miq.) Pax et Hoffm.〕、甘草〔*Glycyrrhiza uralensis* Fisch.〕、党参〔*Codonopsis Pilosula* (Franch.) Nannf.〕、白术〔*Atractylodes macrocephala* Koidz.〕、苍术〔*Atractylodes lancea* (Thunb.) DC.〕、天麻〔*Gastrodia elata* Bl.〕、人参的伪品商陆〔*Phytolacca acinosa* Roxb.〕,由杭州医药采购供应站提供,并经该站质管科胡松梅、陈文安鉴定。哈蟆油〔*Rana temporaria chensinensis* David.〕、哈蟆油伪品〔动物中华大蟾蜍 *Bufo buto gargarizans* Canter 的干燥输卵管〕、天麻的伪品紫茉莉〔*Mirabilis jalapa* L.〕,由本校生药教研室提供,经曾宪武副教授鉴定。所有样品经直接粉碎或切片后粉碎,过 100 目筛,混匀,备用。

1.3 实验条件 OV-101WCOT 石英毛细管柱,25m × Φ0.22mm,柱温 35℃(5min) 5℃/min 85℃ 8℃/min 180℃(2min),汽化室温度 200℃,检测器为 FID,温度 250℃,载气

为 N_2 , 50ml/min, 分流比为 50 : 1, 尾吹气 N_2 , 40ml/min, 燃气为 H_2 , 50ml/min, 助燃气为空气, 500ml/min, 裂解温度 700℃, 裂解时间 0.6min, 进样量 1mg 左右。

1.4 样品分析 称取 1mg 左右中药材粉末样品, 置于铂舟中, 将铂舟放在推杆前端, 再将推杆固定在裂解器上, 打开气路截止阀, 慢慢推入推杆置于冷却区内, 待气流稳定后, 把推杆推入裂解炉加热区, 使样品裂解, 同时开始气相色谱分析, 0.6min 后再把推杆拉出, 使铂舟置于冷却区。气相色谱分析结果由色谱数据处理机记录。

2 结果与讨论

2.1 不同种中药材裂解色谱分析结果比较

在裂解毛细管气相色谱条件下, 对人参、太子参、甘草、党参、白术、苍术、天麻、哈蟆油等中药材进行了分析, 得到各自的裂解气相色谱指纹图, 见图 1~图 2, 比较这些图谱可以发现, 不同种中药材的裂解气相色谱行为各不相同, 有明显区别。在实际工作中, 只要比较相同条件下得到的指纹图, 即可进行鉴别。

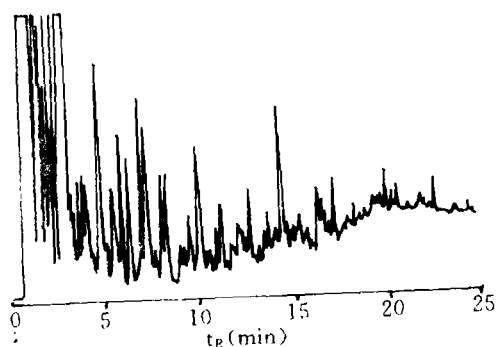


图 1 人参的裂解气相色谱图

2.2 几种中药材真伪品裂解气相色谱分析

在上述相同的实验条件下, 将人参和其伪品商陆、天麻和其伪品紫茉莉、哈蟆油与其来自中华大蟾蜍的伪品分析比较, 它们真伪品的裂解气相色谱图(图 1 与图 3, 图 2 与图

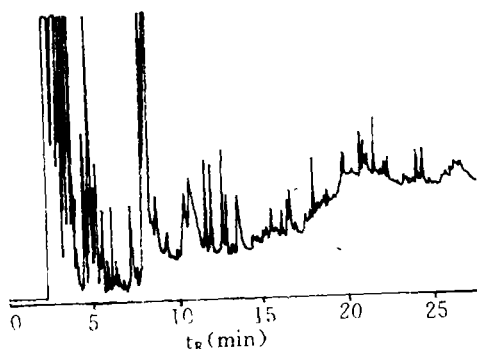


图 2 天麻的裂解气相色谱图

4), 可发现它们之间差别明显, 所以用裂解气相色谱法鉴别中药材的真伪是可行的。

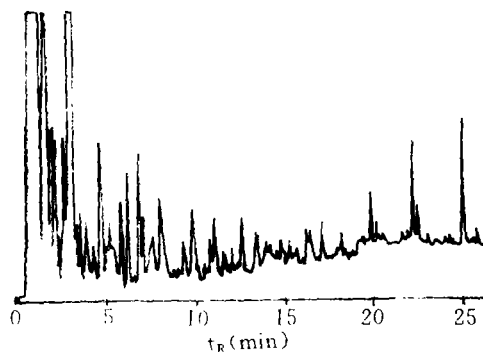


图 3 商陆(人参伪品)的裂解气相色谱图

2.3 关于裂解气相色谱法的重现性 裂解气相色谱法的重现性与样品复杂程度、进样量、裂解炉的类型、裂解时间与温度、气相色谱条件选择、色谱法所用检测器等有关^[3]。在裂解炉、样品及检测器已定的情况下, 裂解温度、时间、进样量、色谱条件就成为主要因素。作者对各种条件进行了摸索, 发现本文实验条件较为理想。在严格控制操作条件的情况下, 对同一样品进样三次以上, 所得指纹图是稳定的, 能符合鉴别要求。作者曾将某些样品在半年和一年后在同样条件下进行分析, 结果其指纹图与以前一致。所以用指纹法鉴别中药材其重现性是足够好的。

2.4 其它 影响中药材分析的因素较多, 如产地、生长期、药用部位等。作者对不同产地、不同加工方法的人参、白术进行了分析, 发现

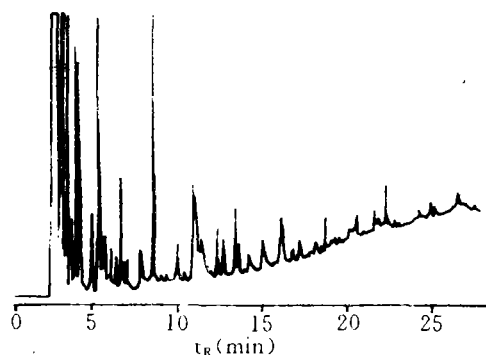


图4 紫茉莉(天麻伪品)的裂解气相色谱图

产地不同、加工方法不同的同种中药材的裂解色谱指纹图相同,只是有些成分的含量有

差异。由于样品采集困难,天麻等其它中药材只采用了一个产地的一种样品,其中天麻为四川产,但从人参、白术的结果来看,产地及加工方法对真伪鉴别影响不大。由于条件限制,其它因素尚未作进一步研究,拟在今后再作探讨。本法所用仪器复杂、设备昂贵,普遍推广目前尚有困难。

参 考 文 献

1. 成都中医学院主编. 中药鉴定学. 上海人民出版社, 1977:12~18
2. 孙传经主编. 气相色谱原理与技术. 化学工业出版社, 1979:380~398
3. Walker JQ. J Chromatogr Sci 1977;15(7):267
(1992年4月30日收稿,同年11月20日修回)

(上接第162页)滴定法验证该值,结果表明样品值与方程式的拟合较为理想。因此,在今后的研究中,可用特性粘度法确定特性粘滞系数 $[\eta]$ 后,计算得到较为直观的分子量 M 。

参 考 文 献

1. 陈义镛. 功能高分子. 上海科学技术出版社, 1989:587
2. 程起陆. 国外医学“合成药生化药制剂分册” 1986:7(3):167
3. Tanger. 国外医学“生物医学”分册 1991;11(11):14
4. 卓仁禧,等. 功能高分子学报 1988;11(9):9
5. 陈华春,等. 药物分析杂志 1992;12(4):214
6. 陈启琪,等. 浙江医科大学学报 1992;21(2):58
7. 杨江丰,等. 浙江医科大学学报 1992;21(6):248
8. 洪啸吟,等. 高分子合成. 化学科学出版社, 1987;11:24
9. 虞志光. 高聚物分子量及其分布的测定. 上海科学技术出版社, 1984;105~116
10. Antonl G. Biopolymers 1974;13:1721
(1992年11月9日收稿,1993年3月4日修回)