

# 减肥中成药中非法添加酚酞的拉曼光谱快速检测

甘盛<sup>1</sup>, 韩婷<sup>2</sup>, 李志成<sup>3</sup>, 施晓光<sup>1</sup>, 吴超权<sup>1</sup>

(1. 广西壮族自治区食品药品检验所, 南宁 530021; 2. 河北联合大学 基础医学院, 河北 唐山 053009; 3. 广西大学 轻工与食品工程学院, 南宁 530004)

**[摘要]** **目的:**研究采用拉曼光谱法快速检测减肥中成药中非法添加的酚酞。**方法:**本文首先对 4 份减肥中成药样品各加入 5 mL 甲醇, 超声 10 min 进行提取, 接下来对提取液进行过滤, 最后直接进行拉曼光谱的测试。**结果:**建立了酚酞-甲醇溶液的标准曲线, 并且对添加不同质量浓度酚酞的减肥中成药进行拉曼光谱检测, 所得结果与酚酞实际添加量一致。酚酞在 0.1% 以上浓度时, 浓度与拉曼信号强度呈良好的线性关系 ( $r = 0.998\ 1$ ), RSD 3.7%。**结论:**结合简单的前处理方法, 拉曼光谱法可对减肥中成药中非法添加的酚酞进行快速筛查, 并可进行定量分析; 该方法快速、简便、成本低, 检测限达 1%, 可同时得到定性与定量结果。

**[关键词]** 拉曼光谱; 减肥中成药; 酚酞; 非法添加

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)21-0063-03

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014210063

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20140915.1129.019.html>

**[网络出版时间]** 2014-09-15 11:29

## Rapid Detection of Adulterated Phenolphthalein to Chinese Pattern Diet Drugs by Raman Spectroscopy

GAN Sheng<sup>1</sup>, HAN Ting<sup>2</sup>, LI Zhi-cheng<sup>3</sup>, SHI Xiao-guang<sup>1</sup>, WU Chao-quan<sup>1</sup>

(1. Guangxi Institute for Food and Drug Control, Nanning 530021, China;  
2. Basic Medical College, Hebei United University, Tangshan 053009, China;  
3. Institute of Light Industry and Food Engineering, Nanning 530004, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the rapid detection of phenolphthalein content adulterated to Chinese pattern diet drugs by Raman Spectroscopy. **Method:** In this paper, 4 portions of Chinese pattern diet drugs were extracted by 5 mL of methanol, sonicated for 10 min, then filtered and tested directly by raman spectroscopy. **Result:** Calibration curve was defined and analysis was performed on samples with different contents of Phenolphthalein. Results were in accordance with real amount of adulteration. The concentration of phenolphthalein and the intensity of its raman signal was in good linear at the concentration above 0.1% ( $r = 0.998\ 1$ , RSD 3.7%). **Conclusion:** Samples adulterated with phenolphthalein, pretreated by a suitable method could be fast screened by raman spectroscopy. This method is fast, simple and low-cost with the detection limit at 1% for phenolphthalein. Either qualitative or quantitative results can be obtained simultaneously.

**[Key words]** raman spectroscopy; Chinese pattern diet drugs; phenolphthalein; adulteration

近年来,随着人们生活水平的日益提高,肥胖也成为很多人面临的健康问题,相比于西药成分的副作用,更多人倾向于购买中药减肥类产品。但由于

中药成分见效慢,很多不法商家在中药成分中大量添加酚酞等化学添加剂,以达到快速见效的目的。酚酞会对人的神经系统造成严重损害,甚至致癌,多

**[收稿日期]** 20131226(008)

**[基金项目]** 中国食品药品检定研究院“中青年发展研究基金”项目(2013WC3);广西自然科学基金项目(2014GXNSFBA118059)

**[第一作者]** 甘盛,博士,副主任药师,从事食品药品检验与质量安全研究, Tel:15994436944, E-mail:gansheng@hotmail.com

省市药监局已经开始严厉打击减肥药中的非法添加行为。实验室中常采用高效液相色谱法或薄层色谱法对减肥中成药中的酚酞进行检测<sup>[1]</sup>, HPLC 检测灵敏度高<sup>[2]</sup>, 但过程繁琐, 耗时长, TLC 需要使用大量挥发溶剂<sup>[3]</sup>, 并不适合大规模的快速检测。目前较为常用的快检方法是使用酚酞快筛试剂盒<sup>[4]</sup>, 但显色法受环境温度等影响较大, 假阳性率高, 并且成本较高<sup>[5]</sup>; 因此开发一种快速、准确、低成本的方法具有很大的实际意义<sup>[6]</sup>。

分子光谱法是快检领域常用的手段, 特别是近红外光谱在药品打假中扮演了重要角色<sup>[7]</sup>, 但是由于中药、中成药的复杂性, 近红外光谱无法建立通用的模型<sup>[8]</sup>。即使对于同一个厂家的产品, 由于中药产地等影响, 近红外光谱也无法获得好的效果<sup>[9]</sup>。拉曼光谱是分子光谱的一种, 近年来越来越多的应用于快检领域, 相比于近红外光谱, 拉曼光谱特征峰明显, 无需复杂、大量的建模过程, 非常适合于假药的筛查<sup>[10]</sup>。通常中药样品(粉末、片剂等)会产生严重的荧光干扰, 使得拉曼光谱无法直接应用, 限制了拉曼光谱在这方面的应用。本文中采用溶剂提取的方法, 从中药、中成药中提取非法添加成分进行检测, 即避免了荧光干扰, 又能够检测到酚酞的信号, 成功将拉曼光谱用于中药、中成药的检测<sup>[11]</sup>。

### 1 仪器与试剂

拉曼光谱仪采用英国 Metage 公司生产的 OPAL-3000 型便携式拉曼光谱仪, 激发功率 400 mW, 激发光为 785 nm, 分辨率 4.5 cm<sup>-1</sup>。

酚酞对照品(中国食品药品检定研究院, 批号 1009-199601), 两个厂家的减肥中成药样品为广西壮族自治区食品药品检验所抽检样品(分别标记为样品 A, 批号 20120516; 样品 B, 批号 120701/3), 采用 HPLC 对样品进行检测, 检验结果为样品 A 不含酚酞; 样品 B 中含有 107 mg·g<sup>-1</sup> 酚酞。

### 2 方法与结果<sup>[12]</sup>

**2.1 拉曼光谱仪器测定条件及方法** 扫描范围 200~1 800 cm<sup>-1</sup> 波长段, 扫描时间 60 s, 扫描次数每份样品扫描 3 次, 以基线平滑的最清晰图谱为准。

**2.2 酚酞对照品与减肥药固体的拉曼测试** 分别取少量的酚酞对照品和样品 A 粉末进行拉曼测试, 称量 5 mg 酚酞对照品与 100 mg 样品 A 粉末, 混合、研磨后, 进行拉曼测试。图 1 中分别是酚酞对照品(曲线 a)、样品 A(曲线 b)和 100 mg 样品 A 掺入 5 mg 酚酞(曲线 c)的拉曼光谱。可以看出, 酚酞对照品具有非常明显的拉曼信号; 减肥中成药 A 的拉曼

光谱则呈现非常明显的荧光, 并且在测试时样品点很容易被激光烧焦(见图 1 中插图); 在掺入 5% 的酚酞后, 获得的拉曼光谱仍然主要为荧光, 无法分辨出酚酞的信号, 因此拉曼光谱无法直接用于减肥中成药粉末的测试。

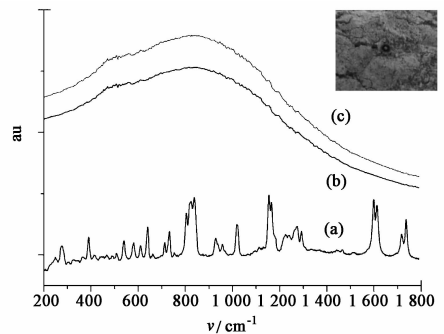


图 1 酚酞粉末(a), 样品 A(b), 100 mg 样品 A 混合 5 mg 酚酞(c)的拉曼光谱

**2.3 建立酚酞-甲醇标准曲线** 分别配置质量浓度为 0.1%、0.25%、0.5%、0.75%、1% 的酚酞-甲醇溶液, 测试拉曼光谱, 并计算标准曲线; 实验中使用甲醇对减肥中成药进行提取, 首先建立酚酞-甲醇溶液的标准曲线, 图 2 为甲醇和 1% 酚酞的甲醇溶液的拉曼光谱。从图中可以看出, 尽管甲醇的拉曼信号非常强, 但仍然能够看到酚酞的拉曼信号。以酚酞质量浓度  $C$  作为横坐标、拉曼信号强度  $I$  为纵坐标, 计算并作出酚酞的标准曲线, 得出线性回归方程  $C = 4.275 \times 10^5 I + 3.862 \times 10^5$ ,  $r = 0.9981$ 。

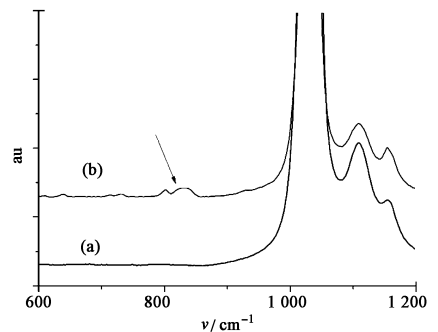


图 2 甲醇中甲醇(a)与酚酞(b)的拉曼光谱

**2.4 样品 A 制备与检测** 称量 4 份样品 A, 每份 0.5 g, 取其中 3 份分别与 5, 10, 25 mg 的酚酞混合、研磨, 得到 4 份含酚酞量分别为 0.1%、2%、5% 的样品 A; 上述 4 份样品分别加入到 5 mL 甲醇溶液中, 超声 10 min, 静止取上清液, 直接测试拉曼光谱。见图 3。

4 份样品 A 提取液的拉曼光谱与酚酞-甲醇标准光谱非常相似, 并且能够看到酚酞的拉曼信号, 表

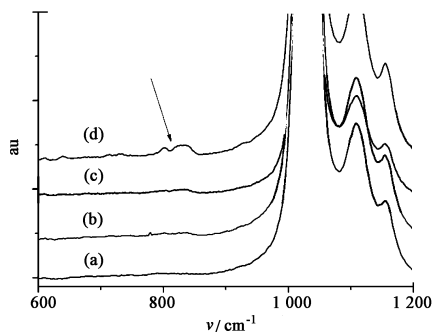


图3 样品A(a)、样品A加入1%的酚酞(b)、样品A加入2%的酚酞(c)、样品A加入5%的酚酞(d)的拉曼光谱

明使用甲醇能够从样品中提取出酚酞成分,并且没有受到其他成分干扰。

4种样品的预测浓度分别为0.0042%,0.1080%,0.1804%,0.5035%,即实际减肥产品中的酚酞浓度为0.042%,1.08%,1.804%,5.035%,与实际添加值(0.1%,2%,5%)接近;在酚酞-甲醇溶液体系中,酚酞浓度为0.1%时,仍然能够准确定量(RSD 3.7%)。拉曼光谱的检测下限为0.1%,因此对于实际减肥产品中的酚酞检测下限为1%。

**2.5 样品B的制备与检测** 取0.5g样品B加入5mL甲醇,超声10min,静止取上清液测量拉曼光谱,见图4。样品B的拉曼光谱中,甲醇中预测浓度为1.2472%,减肥药片中的预测浓度为11.16%,按拉曼光谱图计算,减肥药片中的真实浓度为10.6%,而利用HPLC法检测值为10.7%,酚酞预测值与HPLC值较为接近。

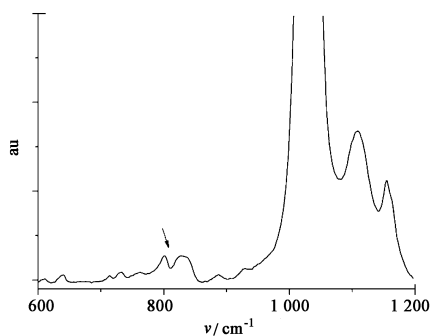


图4 样品B的拉曼光谱

需要指出的是,拉曼光谱在灵敏度上无法与HPLC方法媲美,但是由于不法厂商为了使产品获得明显的疗效,通常添加酚酞的含量很高(1%以上),因此拉曼光谱法完全能够满足要求,并且由于拉曼光谱法制样简单,成本低,整个检测过程不超过15min,这使得拉曼光谱法非常适合大量样品或者现场快速检测<sup>[13]</sup>。

### 3 讨论

本文对酚酞-甲醇体系进行拉曼光谱测试并建立定量曲线,对HPLC检测不含酚酞的样品认为添加不同含量的酚酞,拉曼光谱检测结果与实际添加含量一致;再对HPLC检测含有酚酞的样品进行拉曼检测,预测结果与HPLC检测含量接近;这表明结合简单适当的预处理过程,拉曼光谱能够对减肥中成药中非法添加的酚酞进行检测,检测下限达到1%,并且整个检测过程不超过15min,检测成本低,适合大量样品快速筛查及现场检测<sup>[14]</sup>。

#### [参考文献]

- [1] 黄诺嘉,杨文红,黄奕滨. 减肥类中成药、保健食品、食品中非法添加酚酞、西布曲明等化学成分的快筛检测方法研究[J]. 食品与药品, 2011, 13(3): 114.
- [2] 黄奕滨,黄诺嘉,杨文红. HPLC法测定减肥类保健食品中非法添加酚酞的研究[J]. 齐鲁药事, 2011, 1(30): 12.
- [3] 许凤,杨莹,李莉,等. TLC-FTIR联用技术检测减肥类保健食品中非法添加酚酞[J]. 卫生研究, 2013, 42(2): 302.
- [4] 胡青,崔益冷,王柯,等. 减肥类保健食品中非法添加酚酞定性定量检测方法的研究[J]. 中国药学杂志, 2007, 42(8): 624.
- [5] 马微,王海波,马强,等. 减肥保健食品中非法添加酚酞和西布曲明的同时检测[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 156.
- [6] 黄诺嘉,杨文红,黄奕滨. 减肥产品中非法添加酚酞的检测方法研究[J]. 今日药学, 2010, 20(12): 23.
- [7] 李盈,杨小川,张卓. 利用药品快检车近红外系统快速鉴别三金片的真伪[J]. 中国药师, 2009, 23(12): 826.
- [8] 曾焕俊,韩莹. 近红外光谱法在伊曲康唑胶囊打假中的应用[J]. 今日药学, 2010, 20(10): 34.
- [9] 柳怀智. 药检车建立感冒类药品近红外模型探析[J]. 中国食品药品监管, 2008, 59(12): 69.
- [10] 柳艳,尹利辉,陆峰. 拉曼光谱法在假药快检中的研究进展[J]. 药学实践杂志, 2012, 30(6): 401.
- [11] 张延会,吴良平,孙真荣. 拉曼光谱技术应用进展[J]. 化学教学, 2006, 4: 32.
- [12] 赵瑜,王军,张学博,等. 拉曼光谱法在快速鉴别复方拉米夫定/齐多夫定/奈韦拉平片(Zidolam-N)中的应用[J]. 中国药事, 2012, 26(9): 939.
- [13] 高群,臧兴禹,陆峰. 基于拉曼光谱法的药用辅料掺假快检方法研究[C]. 韶关:中国光学学会、中国化学会. 第十七届全国分子光谱学学术会议论文集, 2012: 2.
- [14] 柳艳. 基于拉曼光谱法的假药快速检测新方法的研究[D]. 上海:第二军医大学, 2012.

[责任编辑 顾雪竹]