

氢化物发生-导数光谱法测定中药材中微量锗

北京中医学院中药系(100029) 阎汝南* 马长华 夏开元 潘 飞
杨景柳 王 彤 蔡 申**

摘要 采用氢化物发生-导数光谱法测定了31种中草药中锗的含量。本方法选择性好,灵敏度高,操作简便,适用于植物药和一些含锗保健品中锗的测定。

关键词 锗 导数光谱法 氢化物发生

近年来研究表明,有机锗具有多种生物活性,Ge-132已成为一种防癌、抗衰老保健促进剂^[1]。为研究锗含量与中草药生物活性的相关性,我们测定了31种有补益作用中草药中锗含量。对牛建军等人^[2]方法进行了一些改进,采用氢化物发生分离技术,使溶液中锗转化为气态锗化氢,再用硝酸银、动物胶、有机溶剂混合液吸收显色,采用二阶导数光谱法测定,测定波长426nm,导数值与锗浓度在0~4 μ g/6ml范围内呈线性。本方法选择性好,灵敏度高,操作简便^[3],适用于植物药和一些含锗保健品的测定。

1 仪器与试剂

日立U-2000型分光光度计,马福炉,电磁搅拌器。

锗标准溶液:称取0.1440g GeO₂(99.999%),加适量水,然后加入0.1mol/L NaOH 0.5ml,微热使溶解,用水稀释至500ml,为锗贮备液(200 μ g/ml),试验时稀释为含锗1 μ g/ml的锗工作液。

1.5%明胶溶液:称取3g明胶于烧杯中,加入2ml 0.5% NaOH溶液,用水稀释至200ml。
柠檬酸铵缓冲液:2mol/L柠檬酸溶液中加入适当体积等浓度氨溶液,用pH计调pH值。
硝酸银溶液:0.0556mol/L AgNO₃含硝酸0.075mol/L水溶液。
DMF混合液:DMF-三乙醇胺-无水乙醇按体积1:2:1混合而成。
硼氢化钾片:硼氢化钾-氯化钠按重量比1:4压成0.5g重片。
吸收液:依次加入10ml 1.5%明胶溶液,8ml硝酸银溶液,40ml四氢呋喃,20ml无水乙醇摇匀即得。本试验所用硫酸、硝酸、柠檬酸、氨水为优级纯,其它试剂均为分析纯,所用水均为去离子水。

2 方法与样品测定

2.1 工作曲线的绘制:分别于100ml磨口锥形瓶中(带有磁力搅拌转子)加入0.0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0ml的锗工作液,加1滴0.05%甲基橙指示剂,用1:4氨水中和至刚刚黄,再加15ml柠檬酸铵缓冲溶液,加去离子水至50ml。在3只包氏吸收管内依次加入3、2、1ml吸收液,用胶管连接好气体发生瓶与包氏吸收管后,于锥形瓶中加入3片硼氢化钾片,立即密塞,反应一段时间后,打开电磁搅拌开关,产生大量气泡以赶净锗化氢气体,待吸收液内停止产生气泡时关闭搅拌开关。再加入3片硼氢化钾片,同上操作待反应完毕后,将3只吸收管中吸收液合并,操作装置示意图见图1。以上吸收液移入1cm比色皿中,以原吸收液作参比,在426nm处测其吸收度和二阶导数值,分别绘制工作曲线,其回归方程分别为零阶, $Y = 0.0715 + 0.1119X$ ($r = 0.9999$),二阶 $Y = 0.0685 + 0.1867X$ ($r = 0.9994$)。

* Address: Yan Runan, Department of Traditional Materia Medica, Beijing College of Traditional Chinese Medicine, Beijing

**本院中药系81、82级毕业生

2.2 实验条件

2.2.1 测定波长的选择: 2.0ml 锆工作液吸收显色后其吸收光谱和二阶导数光谱如图2所示, 可见选择426nm作为测定波长较为适宜。

2.2.2 pH值的影响: 据文献报道, 在pH 4~7范围内吸收度基本稳定。我们实验中发现, pH值偏低时, 锆化氢发生过快不易吸收完全; pH值偏高(6.5以上), 常会出现吸收液混浊现象而影响测定。我们选择了缓冲液pH值5.5时测定。

2.2.3 回收试验与精密度: 取人参样品适量, 分别加入1.0、2.0、3.0μg的锆标准液, 按样品测定方法测定, 回收率为90.6% (n=6), 变异系数小于6.12%。

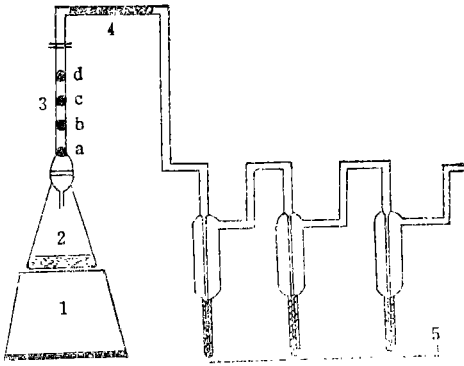


图1 实验装置示意图

1-磁力搅拌器 2-反应瓶 3-磨口玻璃管(a、d为普通脱脂棉, b为醋酸铅脱脂棉, c为DMF脱脂棉, 加2ml DMF混合液) 4-脱胶管(无水Na₂SO₄) 5-包氏吸收管(内装吸收液)

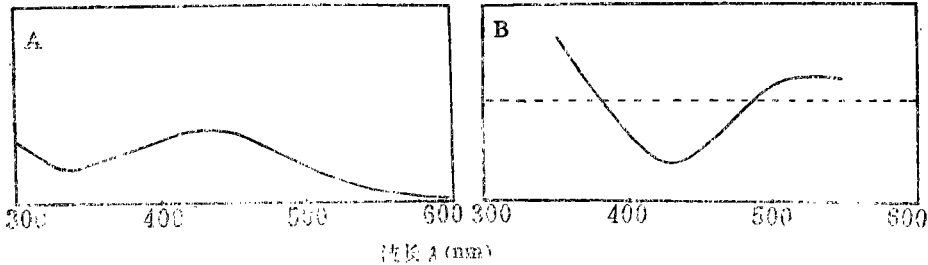


图2 吸收光谱图

A-吸收光谱图 B-二阶导数光谱图

2.3 样品测定: 准确称取干燥的中药粉末(过40目筛)适量置于瓷坩埚中, 加入5滴25mol/L硫酸和少许去离子水, 置控温电炉上炭化至黑烟冒尽炭化完全后, 移入马福炉内逐渐升温至500℃, 恒温2.5h, 待样品完全消化后, 取出冷却, 用5滴25mol/L硫酸、10ml去离子水将其转移入100ml磨口锥形瓶中, 其它操作同工作曲线绘制项下。测定结果见表。

3 结果与讨论

本实验采用氢化物发生吸收显色后测定微量锆, 方法的选择性较好, 适用于干扰较多的样品的测定。用本法测定远志, 党参, 柴胡其锆含量分别是0.64, 0.60, 0.85μg/g, 而用苯芴酮比色法测定同样样品其锆含

表 31种药材中锆含量

样品名	产地	锆含量(μg/g)	样品名	产地	锆含量(μg/g)
人 参	辽宁	1.47	益母草	河北	0.68
西洋参	平谷	0.56	远 志	河北	0.64
黄 芪	内蒙	2.00	地骨皮	山西	2.18
猪 苓	河南	1.17	玉 竹	广西	0.18
五味子	河北	1.07	知 母	广西	1.70
党 参	山西	1.24	桂圆肉	广西	0.53
地 黄	河北	1.24	百 合	广西	0.55
锁 阳	内蒙	0.78	灵 芝	河北	0.10
补骨脂	河北	3.21	茯 苓	江西	0.41
何首乌	河北	1.22	吴茱萸	江西	0.89
枸杞子	宁夏	0.49	洋 葱	北京	0.01
白 芍	河南	0.80	沙蒿籽	河北	5.71
桑寄生		0.48	蒿子皮	河北	0.54
麦 冬	河北	0.15	牛 膝	河北	1.02
沙苑子	河北	5.14	仙鹤草	河北	1.01
柴 胡	河北	0.85			

(下转第83页)

总睡眠时间、I SWS和REM的延长都有非常显著性差异 ($P<0.01$), 而后者只能使ISWS明显延长 ($P<0.01$)。我们对柴胡皂甙的作用与朱砂安神的作用进行比较, 发现柴胡皂甙对总睡眠时间, I SWS和REM的作用明显优于朱砂安神丸; 而朱砂安神丸对I SWS的作用反而明显强于柴胡皂甙。一般认为I SWS属于浅睡, 它反映了开始入睡及由浅睡向深睡的转化过程。II SWS属于深睡, 有利体力的恢复。REM是睡眠特殊时相, 在该时相通过调节脑细胞的功能活动及蛋白质的合成可使精力得以恢复。朱砂安神丸对I SWS的效应, 表明该药可促进入睡, 对II SWS和REM并无明显作用。柴胡皂甙对II SWS和REM的作用, 表明该药有利于体力和精力的恢复。

现代医学研究证明, 柴胡皂甙具有镇静、镇痛和抗惊厥的作用。我国科学工作者发现柴胡制剂对家兔的大脑皮层电活动有抑制作用^[2]。日本学者发现口服柴胡皂甙1ml/kg, 可使大鼠皮层脑电呈抑制反应^[3]。另有学者报道柴胡制剂可压抑由戊四氮引起的动物的兴奋反应, 使行为和脑电均呈压抑性变化。

在神经化学方面的研究, 表明在生理状态下柴胡制剂可使小鼠中脑和延髓内的5-羟色胺 (5-HT) 水平升高^[4], 下丘脑内的去甲肾上腺素 (NE) 升高^[5]。当脑内5-HT升高时, 可使SWS时间延长, NE水平升高, 可使REM时间延长。柴胡皂甙是否通过脑内单胺类物质的变化影响睡眠, 有待进一步研究。

致谢: 本文承吴咸中教授指导和审阅。

参 考 文 献

1 Zhang J, et al. Chinese Journal of Physiological Sciences, 1990, 6(4): 376	4 王建明译. 国外医学中医中药分册, 1988, 10 (3): 62
2 田在善, 等. 中西医结合治疗急腹症专辑. 天津: 中西医结合研究会, 1982. 14	5 自建明译. 国外医学中医中药分册, 1988, 1 (3): 63
3 王建明译. 国外医学中医中药分册, 1988, 10 (3): 61	(1993-01-04收稿)

(上接第71页)

量分别是1.33, 1.24, 2.36μg/g。

本实验测定了31种中草药中锗的含量。结果显示有补益强壮作用的中草药中如补骨脂, 地骨皮、人参、沙苑子等锗含量相对要高于一般药材, 但都处于ppm这一数量级, 差异并不显著。故还不能说这些药材的补益作用与锗含量有关。

参 考 文 献

1 夏开元. 中医药情报, 1991, (68): 1	3 叶英植, 等. 理化检验, 1984, 20(2): 23
2 牛建军, 等. 分析化学, 1988, 16(8): 678	(1993-04-18收稿)

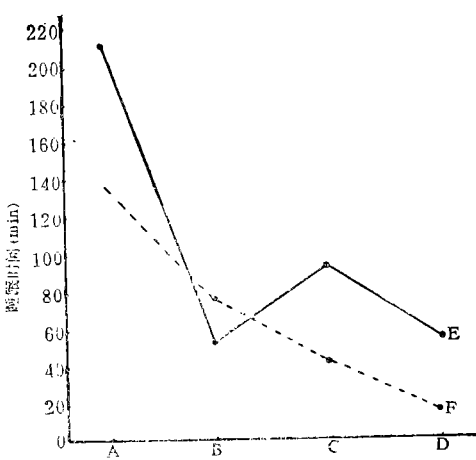


图 柴胡皂甙与朱砂安神丸的作用比较

A-总睡眠时间 B-I SWS时间 C-II SWS时间 D-REM时间 E-柴胡皂甙的作用 F-朱砂安神丸的作用

Hydride Generation-Second Derivative Spectrometry Determination of Germanium in Chinese Herbs

Yan Runan, Ma Changhua, and Xia Kaiyuan

Traces of Germanium in 31 different species of Chinese medicinal herbs were determined by hydride generation-second derivative spectrometry. The method proved to be simple, with high sensitivity and selectivity and can be used for the determination of Germanium in Chinese medicinal herbs and health care preparation containing Germanium.

(Original article on page 70)

Screening for NGF Active Chinese Medicinal Herbs and Their Active Components

Jiang Liming, Li Zhiming, and Han Baoge

It has been revealed that nerve growth factor (NGF) deficiency is the main cause of some kinds of neuron degenerative diseases such as Alzheimer's disease, and NGF administration can protect neuronal function decay and promote nerve regeneration. Moreover, NGF actions are mediated by its receptors. In the present study, ^{125}I -NGF receptor binding assay was used as a model for the screening of NGF receptor active components from 14 Chinese medicinal herbs. It was found that a component from the root of *Achyranthes bidentata* BI. possesses such inhibitory activity with $\text{IC}_{50} = 6.18 \pm 3.43 \mu\text{g/ml}$.

(Original article on page 79)

Studies on the Effect of Saikosaponins on Brain Electrical Activities of Sleep in Cat

Sun Bing, Hao Hongqian, Zheng Kaijun, et al

Effect of saikosaponins on sleep [slow wave-stage I (ISWS), slow wave-stage II (ISWS), rapid eye movement, REM] were studied in cats. Electrophysiological recording of EOG, EEG, EMG and PGO were monitored by polygraph for six consecutive hours. Preparation of saikosaponins was injected intraperitoneally. Results showed that saikosaponins could prolong total sleeping time, ISWS and REM time. The effect of saikosaponins is better than "zhushaanshen pill" by gastric gavage.

(Original article on page 82)

Effects of "Suxiaojiuxin pill" on Isolated Rabbit Aortic Stripes

Zhou Lianfa, Guo Jingsheng, et al

"Suxiaojiuxin pill" at a dose of 2mg/ml obviously inhibited the contraction of isolated rabbit aortic stripes induced by high K^+ , NA, Ach, His and 5-HT. In comparison with phenolamine, the "pill" did not shift the dose-response curve of NA, but depressed maximum response in a none competitive manner. However, similar to verapamil, it shifted high K^+ and Ca^{++} -free high K^+ dose response curve to the right at doses of 0.2~0.4mg/ml. PEG as a solvent did not show any effect in the all tests. These results indicated that "Suxiaojiuxin pill" has a Ca^{++} antagonistic effect in a none competitive manner, mainly by blocking Ca^{++}