

3 次洗涤仪器和残渣,用水饱和的正丁醇(10 mL × 5 次)萃取,合并萃取液,挥干溶剂,用甲醇溶解,定量转移至 25 mL 容量瓶中,加甲醇稀释至刻度,摇匀,微孔滤膜过滤,取续滤液备用。

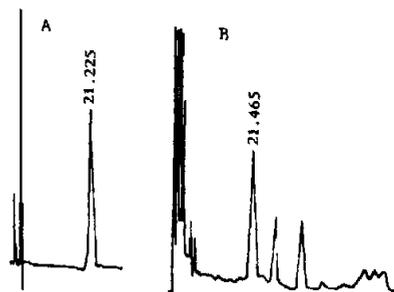
2.4 精密度试验:精密称取 1 g 川牛膝样品(No. 13)5 份,按样品溶液制备法制备,在上述色谱条件下取 20 μL 进样分析,计算精密度,结果杯苋甾酮含量为 2.24×10^{-2} mg/g ($n=5$), $RSD=1.9\%$ 。

2.5 回收率试验:精密称取 1 g 川牛膝样品(No. 13)6 份,分别精密加入对照溶液 0.2, 0.2, 0.2, 0.4, 0.4 和 0.4 mL,按样品溶液制备法制备,在上述色谱条件下取 20 μL 进样分析,计算回收率,结果为 93.1%, $RSD=2.7\%$ ($n=6$)。

用本法对 16 个不同产地的川牛膝中所含的杯苋甾酮进行含量测定,结果见表 1,色谱图见图 1。

表 1 不同产地川牛膝中杯苋甾酮的含量测定

样品	来源	含量(mg/g)
1	江西丰城	2.62×10^{-2}
2	四川雅安	4.70×10^{-3}
3	云南昆明	2.87×10^{-2}
4	江苏扬州	1.90×10^{-2}
5	四川彭县	5.43×10^{-3}
6	浙江金华	3.32×10^{-2}
7	辽宁沈阳	3.19×10^{-2}
8	内蒙	3.07×10^{-3}
9	陕西西安	1.61×10^{-2}
10	江西南昌	1.97×10^{-2}
11	山东济宁	2.07×10^{-2}
12	湖北	3.48×10^{-2}
13	四川合川	2.24×10^{-2}
14	四川资中	1.50×10^{-2}
15	云南	2.81×10^{-2}
16	山西长治	7.60×10^{-3}



A-对照品 B-样品

图 1 样品色谱图

3 讨论

3.1 根据文献^[3]对称样量和提取时间进行考察。称样量考察了 1, 2, 3 g, 提取时间考察了 12, 14, 16 和 18 h。结果表明,1 g 样品回流提取 16 h 使杯苋甾酮提取完全。考察稳定性发现,放置一周对含量测定无影响,表明杯苋甾酮很稳定。

3.2 比较不同系统和比例的流动相,如甲醇-水,乙腈-水系统,结果表明以乙腈-水(1:4.9)为流动相,分离效果较好。

3.3 从样品含量测定结果看,不同产地的样品中杯苋甾醇含量不同。道地川牛膝中杯苋甾醇含量并不最高,是否能以杯苋甾酮含量的多少来评价药材质量的优劣有待于进一步研究。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上册. 上海:上海人民出版社, 1997: 227
- 2 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 上册. 上海:上海科学技术出版社, 1996: 414
- 3 舒元瑜, 等. 中成药, 1992, 14(1): 37

(1999-07-07 收稿)

膜材质及截留值对中药超滤通量影响的研究

中国中医研究院基础理论研究所(北京 100700) 欧兴长* 李淑莉
天津纺织工学院膜天公司 杜启云

摘要 用两种材质和 3 种截留值的超滤膜,超滤 5 种中药提取液以及鞣质、果胶和蛋白溶液,测量了相对通量的变化,结果表明,膜材质和膜孔径对超滤通量有重要的影响。

关键词 超滤 膜材质 膜截留值

* Address: Ou Xingchang, Basic Institute, Chinese Academy of Traditional Chinese Medicine, Beijing

欧兴长 1964 年毕业于北京大学,留校。1980 年调入中国中医研究院基础所,现任中药化学室主任、研究员。由 WHO 资助,1983~1984 年赴美国进修一年。长期从事中药化学研究工作,先后主持过“八·五”攻关、国家自然科学基金及部局级研究课题。主要著作有《活血化瘀药化学、药理与临床》、《水蛭的临床及研究进展》等。共发表论文 50 多篇。

本文系国家自然科学基金会项目研究内容(批准号 39470844)

超滤,作为膜分离技术之一,是分离、提纯和浓缩物质的有效方法。近年来,在中药制剂纯化领域中的应用正在逐渐展开。^[1-3]

超滤膜是超滤系统装置中的核心部分,而膜材质及其截留值大小的选择,则是在应用超滤技术时首先所面临的问题。选用不同材质及同一材质不同截留值的超滤膜究竟对超滤效果有何影响,我们在本实验中针对这一问题进行了研究。

我们用两种材质及同一种材质 3 种不同截留值的膜,超滤了 2 个中药复方和 3 种单味药的煮提液以及蛋白质、鞣质和果胶 3 种物质的溶液,用相对通量的变化来对比评价超滤效果,考察了超滤膜的材料和截留值对中药超滤通量的影响。

1 材料和仪器

1.1 实验材料: 中药复方: 黄连解毒汤(黄连 9 g, 黄柏 6 g, 黄芩 6 g, 栀子 9 g); 四妙勇安汤(金银花 9 g, 玄参 9 g, 当归 3 g, 甘草 1.5 g); 单味药: 五倍子、黄芪、水蛭(药材均购自北京市药材公司)。

果胶(SIGMA 公司出品), 鞣质(化学纯, 购自北京化学试剂商店), 蛋白质为鸡蛋清。

超滤膜为聚砜膜(截留值为 1 万、2 万、5 万, 由核工部北京化冶院提供)和聚砜-磺化聚砜共混膜

(截留值 2 万, 购自中科院生态环境中心)。

1.2 仪器: 小型平板超滤装置(天津纺织工学院)。

2 实验方法

2.1 超滤料液的制备: 中药提取液: 准确称取每味中药(复方则按处方配伍比例称取), 分别加 15 倍量的水, 煎煮 1.5 h, 冷却, 滤出药渣, 加水将药液调到 0.067 g(生药)/mL, 置于 4℃ 冰箱中过夜, 离心(15 min, 3 000 r/min), 各取上清液, 作为超滤料液。

鞣酸、果胶和鸡蛋清分别加蒸馏水配制成溶液, 其浓度分别为 5%、0.5%、5%。

2.2 超滤实验: 将料液装入料槽中, 开泵超滤, 超滤液返回料槽中。在整个超滤过程中, 控制压力为 0.1 MPa, 料液温度为(35±1)℃。超滤开始, 测通量为 J_0 , 然后每隔一定时间, 测通量(J_t) 1 次, 直到相对通量(J_t/J_0) 基本稳定为止。

3 结果与讨论

3.1 截留值为 20 000 的聚砜膜和聚砜-磺化聚砜共混膜, 分别超滤了蛋白、鞣酸和果胶溶液, 其相对通量的变化列于表 1。

3.2 3 种截留值(1 万、2 万、5 万)的聚砜膜, 分别超滤了四妙勇安汤、黄连解毒汤以及黄芪、水蛭和五倍子煮提液。结果见表 2。

表 1 两种材质的膜对超滤通量的影响

超出液体积 (mL)		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
鸡蛋清	截留值 2 万共混膜	1.00	0.70	0.62	0.57	0.52	0.56	0.51	0.48	0.43	0.41
	截留值 2 万聚砜膜	1.00	0.77	0.66	0.66	0.64	0.62	0.67	0.62	0.59	0.57
果 胶	截留值 2 万共混膜	1.00	1.00	1.00	0.98	0.98	0.98	0.97	0.97	0.97	0.95
	截留值 2 万聚砜膜	1.00	0.94	0.94	0.90	0.89	0.87	0.87	0.87	0.86	0.84
超出液体积 (mL)		10	18	20	25	30	35	40	45	50	
鞣 质	截留值 2 万共混膜	1.00	0.72	0.46	0.46	0.40	0.36	0.33	0.31	0.30	
	截留值 2 万聚砜膜	1.00	0.90	0.72	0.59	0.51	0.51	0.43	0.43	0.38	

表 2 3 种截留值的膜对超滤通量的影响

超出液体积 (mL)		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
四妙勇安汤	聚砜—5 万膜	1.00	0.96	0.90	0.90	0.93	0.95	0.94	0.88	0.89	0.85
	聚砜—2 万膜	1.00	1.23	1.03	0.97	0.90	0.86	0.80	0.73	0.69	0.61
	聚砜—1 万膜	1.00	0.83	0.73	0.60	0.52	0.48	0.42	0.38	0.36	
黄连解毒汤	聚砜—5 万膜	1.00	0.77	0.73	0.71	0.70	0.68	0.66	0.64	0.62	0.64
	聚砜—2 万膜	1.00	0.91	0.88	0.83	0.79	0.81	0.73	0.66	0.68	0.64
	聚砜—1 万膜	1.00	0.71	0.71	0.67	0.61	0.59	0.56	0.54	0.48	0.44
黄芪煮提液	聚砜—5 万膜	1.00	0.83	0.78	0.75	0.73	0.73	0.72	0.70	0.70	0.70
	聚砜—2 万膜	1.00	0.78	0.71	0.72	0.69	0.71	0.69	0.65	0.62	0.62
	聚砜—1 万膜	1.00	0.77	0.73	0.66	0.61	0.58	0.53	0.50	0.48	0.47
水蛭煮提液	聚砜—5 万膜	1.00	0.69	0.61	0.52	0.48	0.49	0.47	0.43	0.42	
	聚砜—2 万膜	1.00	0.79	0.68	0.64	0.54	0.55	0.52	0.48	0.46	
	聚砜—1 万膜	1.00	0.88	0.77	0.71	0.60	0.60	0.56	0.53	0.51	0.49
超出液体积 (mL)		10	15	20	25	30	35	40	45		
五倍子煮提液	聚砜—5 万膜	1.00	0.86	0.86	0.82	0.82	0.72	0.66	0.66		
	聚砜—2 万膜	1.00	0.65	0.56	0.56	0.48	0.44	0.40	0.42		
	聚砜—1 万膜	1.00	0.36	0.25	0.17	0.13	0.11	0.11	0.08		

由表 1 看出,用 3 种不同材质的膜,超滤同一种物质,其相对通量的变化是不同的。对蛋白质和鞣质来说,用聚砜膜相对通量衰减较缓慢,而聚砜膜超滤果胶时,相对通量则衰减得较快。

表 2 表明,用 3 种孔径的聚砜膜超滤 5 种中药煮提液,相对通量的变化趋势不一致,对于 4 种植物药(2 个复方,2 个单味药),随截留值的增大,相对通量的变化较缓慢,即随着超滤的进行,通量降低得较少。而对于动物药水蛭的煮提液,用 3 种截留值的膜,其相对通量变化的趋势较接近,且截留值较大的膜,相对通量衰减得似乎更快一些,这可能是由于截留值较大的膜孔径较大,超滤过程中膜孔内吸附增

多所致。水蛭煮提液含大量蛋白,研究表明^[4]随着膜孔的增大,蛋白质对膜污染的程度增加,因为膜孔内吸附量随孔径增大而增加,结果膜通量降低较快。

本实验结果表明,膜材质和孔径对中药超滤通量有重要影响。因此,在应用超滤的第一步,就要根据超滤体系的特点,通过实验选择合适的超滤膜(材质及孔径),以保证超滤能顺利地进行。

参考文献

- 1 欧兴长,等. 水处理技术,1999,25(3):125
- 2 王列容,等. 中草药,1989,20(4):15
- 3 贺立中. 中草药,1996,27(12):719
- 4 陆晓峰,等. 膜科学与技术,1997,17(1):37

(1999-09-08 收稿)

3 种饮片中川芎嗪含量的测定

泰山医学院(泰安 271000) 袁伯勇

泰山医学院附属医院 袁慧

泰山医学院第一教学医院 赵铭

川芎为伞形科植物川芎 *Ligusticum chuanxiong* Hort. 的干燥根茎,能活血行气、祛风止痛。国内对该中药在心血管系统的作用有较多的研究,临床上使用的川芎有生品、酒炙品、炒品 3 种饮片^[1,2]。川芎嗪是川芎中主要有活性的生物碱,制剂中川芎嗪含量的测定已有报道^[3,4]。为了探讨川芎炮制前后川芎嗪的变化,用 RP-HPLC 法测定了 3 种饮片中川芎嗪的含量。

1 试药与仪器

川芎:购于滕州市药材公司,经本院中医教研室秦庆云鉴定为 *Ligusticum chuanxiong* Hort. 的干燥根茎。洗净处理后备用。

川芎炒品、酒炙品:参照文献^[1,5]制备。上述各样品均粉碎过 40 目筛。

试剂:盐酸川芎嗪对照品由中国药品生物制品检定所提供,试剂均为分析纯;重蒸水。

仪器:岛津 LC-6A 高效液相色谱系统,SCL-6A 系统控制器,7125 型进样阀,LC-6A 溶剂泵,CTO-6A 色谱柱箱,SPD-6AV 可见-紫外检测器,C-R3A 数据处理机。岛津 UV-265 型紫外分光光度计。

2 实验方法和结果

2.1 样品液的制备:精密称取样品粉末约 0.6 g,置 10 mL 具塞试管中,加无水乙醇 7 mL,放置 12 h 以上,超声提取 25 min,离心 5 min (4 000 r/min),上

清液移到 25 mL 量瓶中。按上法将残渣用无水乙醇再提取 2 次,上清液转入量瓶中,用无水乙醇定容。精取 6 mL 样品的提取液置 50 mL 烧杯中,加 1 mol/L 的盐酸甲醇溶液适量,混匀,pH=1.2,置恒温水浴 45℃ 蒸干。加 1 mol/L 盐酸 9 mL 溶解残渣,过滤。滤液用浓氨水(7.5 mol/L)调 pH=9~10 后,再用二氯甲烷提取 2 次(9 mL,7 mL)。将二氯甲烷提取液置 50 mL 烧杯中,用 1 mol/L 盐酸甲醇液调 pH=1.2,置恒温水浴上 45℃ 蒸干。精加甲醇 5 mL 溶解残渣,将溶解液转入 5 mL 具塞离心试管中,离心 5 min (4 000 r/min),待测样品液。

2.2 色谱条件:岛津 Shim-Pack CLC-ODS (150 mm × 6 mm, 5 μm) 柱,流动相甲醇-0.1 mol/L 醋酸、醋酸钠缓冲液=32:68 (pH4.0,比较实验确定),流速 1.0 mL/min,检测波长 278 nm,灵敏度 0.08 AUFS,纸速 2 mm/min,柱温室温。

2.3 对照品纯度检查:取对照品甲醇溶液(18.30 μg/mL) 4.5 μL,按上色谱条件测峰面积,除去溶剂峰后,用归一化法计算盐酸川芎嗪的含量为 100% (n=5),对照品符合该色谱分析的要求。

2.4 标准曲线:称对照品 3.66 mg,置 10 mL 量瓶中,用甲醇定容为 A 液(含川芎嗪 288.6 μg/mL)。取 A 液 1.25 mL,置 25 mL 量瓶中,用甲醇定容,为 B 液。分别取 B 液 0.25, 0.75, 1.25, 1.75, 2.25 mL