

图 2 不同粒度 σ 和溶剂倍量 M 下的浸提时间与丹参酮浓度的关系

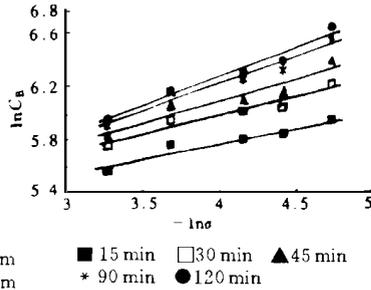


图 3 不同浸提时间下的药材粒度与浸出丹参酮浓度的关系

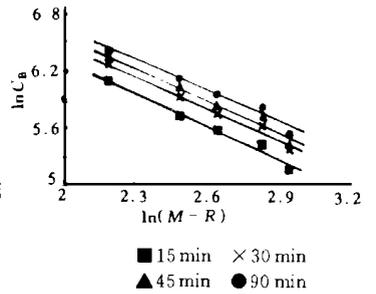


图 4 不同浸提时间下的溶剂倍量 M 与浸出丹参酮浓度的关系

提过程的动力学不再是扩散控制。此外,本模型也不适于溶剂倍量过小的情况,因为过小的溶剂倍量会影响溶质的溶解,从而使模型偏离扩散控制。

4 结论

在假定中草药浸提过程的速率是受扩散控制后,本工作建立了一个动力学模型,它反映了中草药有效成分的浸提浓度与浸提时间、溶剂倍量和药材粒度之间的关系。用无水乙醇浸提丹参中丹参酮的实验结果表明,这个模型能满意地反映实验事实,能为浸提中草药有效成分的工艺设计和操作条件的选

择提供有价值依据

参考文献

- 1 Robert E. T. Mass-Transfer Operattons. Second Edition. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968
- 2 庄楚强,吴亚森.应用数理统计基础.广州:华南理工大学出版社,1992
- 3 戴干策,任德呈,范自晖.传递现象导论.北京:化学工业出版社,1996
- 4 林亚平,卢维伦.药学学报,1997,32(11): 869
- 5 银又新.华东理工大学硕士学位论文,1997

(1999-10-08收稿)

毛细管电泳测定当归饮片中阿魏酸含量[△]

中山医科大学化学教研室(广州 510089) 陈缙光* 张敏生
 中山大学化学与工程学院 莫金垣 蔡沛祥 吴海云
 中山医科大学第一附属医院 张孔

摘要 研究了用反向毛细管电泳分离测定当归中阿魏酸含量的条件。当归饮片用热水提取,电泳缓冲液为 Tris-H₃BO₃(20: 80 mmol/L),并加入 0.8 mmol/L 的 CTAB 作为电渗流改向剂,分离电压为 -10.0 kV,用安培检测器检测。分析结果每克当归饮片含阿魏酸 0.415 mg, RSD 2.3%,回收率为 97.1%。

关键词 毛细管电泳 当归 阿魏酸

Determination of Ferulic Acid in the Root of *Angelica sinensis*

Department of Chemistry, Sun Yat-sen University of Medical Sciences (Guangzhou 510089) Chen Zuanguang and Zhang Minsheng

College of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University Mo Jinyuan, Cai Peixiang and Wu Haiyun

First Hospital, Sun Yat-sen University of Medical Sciences Zhang Kong

Abstract Experimental conditions for the separation and determination of ferulic acid in the root of *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels by capillary electrophoresis were studied. Sliced *A. sinensis* was extracted with hot water, and the ferulic acid in the extract was separated by capillary electrophoresis and detected

* Address: Chen Zuanguang, Department of Chemistry, Sun Yat-sen University of Medical Sciences, Guangzhou

陈缙光 中山医科大学化学教研室副教授,中山大学化学系博士研究生。曾参与国家自然科学基金项目 1 项,主持广东省医药卫生项目 1 项,主持中山医科大学科研项目 2 项。已在国内外发表研究论文 16 篇,参编高校教材 2 本,获中国专利 12 项。获第五届中国新技术新产品博览会银奖,1994 中国专利技术博览会金奖。

[△]国家自然科学基金资助项目(批准号 29675033)

by amperometric detector. Buffer consisted of 20 mmol/L of tris (hydroxymethyl) aminomethane and 80 mmol/L of boric acid. 0.8 mmol/L of cetyltrimethyl ammonium bromide was added as the counter electroosmotic flow agent. Separation voltage was -10.0 kV. Result of the study showed that 1 g of the dry herb contains 0.415 mg of ferulic acid ($RSD=2.3\%$, $V=97.1\%$).

Key words capillary electrophoresis *Angelica sinensis* (Oliv.) Diels ferulic acid

阿魏酸 (ferulic acid) 是中药当归 *Angelica sinensis* 重要的有效成分之一,具有抑制胶原和抑制血小板聚集作用^[1],溶于水。由于其含量较低,而且光度法分析存在干扰,因此一般用 HPLC法进行测定^[2],但该法分析成本较高,且溶剂有一定毒性。

高效毛细管电泳 (HPCE) 以其分析效能高 (塔板数比 HPLC高 1~2 个数量级) 灵敏、运作成本低等特点,已用于药物分析,包括成药、原料、中草药成分测定。

本文研究了 HPCE测定当归饮片 中阿魏酸的分析条件。采用反向毛细管区带电泳的操作模式。由于阿魏酸在碱性条件下有效负电荷较大,正极进样,负极检测时保留时间较长,因此在缓冲液中加入了表面活性剂将电渗流改向,在负极进样,正极检测。由于阿魏酸含有酚羟基,可在较低的电位下用安培检测器检测。本文所用的仪器结构简单,成本低,但灵敏度较高。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与材料: 仪器: 毛细管电泳仪 (自制)^[3]、AD-2A 型极谱仪 (江苏金坛分析仪器厂)、XWT-264 型平台式自动平衡记录仪 (上海大华仪表厂)、石英毛细管 ($100\mu\text{m}$ id, 河北永年光导纤维厂)。

试剂: 三(羟甲基)氨基甲烷 (Tris)、十六烷基三甲基季胺溴 (CTAB) 等试剂均为 AR 级,阿魏酸对照品 (773-92024, 广东省药检所提供) 溶液均用二次蒸馏水配制。当归饮片 (购自广州采芝林药店,产地甘肃)。

1.2 实验操作

1.2.1 电泳条件: 毛细管长 70 cm, 缓冲液: 20 mmol/L Tris+ 80 mmol/L H₃BO₃+ 0.8 mmol/L CTAB (电渗流改向剂), 温度 28℃, 负极进样, 位差 30 cm 虹吸进样 10.0 s, 分离电压 -10.0 kV, 运行方向: 负→正, 正极检测。

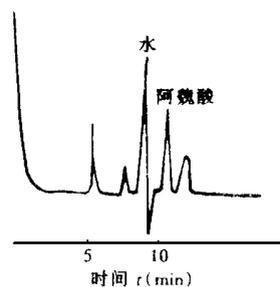
1.2.2 检测条件: 圆盘铂电极 ($300\mu\text{m}$) 做工作电极, 对准毛细管出口。极谱仪二电极系统检测, 设定电压 0.6 V (vs. SCE)。

1.2.3 样品提取: 将当归饮片干燥粉碎, 过 20 目

筛, 称取 1.00 g, 用水提取 3 次, 每次加热回流 1 h, 制成提取液 100.0 mL。提取液用 G₄ 号坩埚式过滤器过滤。

2 结果与讨论

2.1 结果: ① 在设定的电泳条件下, 当归的水提取液的电泳图如图 1 所示。经与对照品对照和用加入法比较, 第 4 个峰为阿魏酸, 保留时间为 10.48 min。



② 以阿魏酸对照品配制标准溶液, 得到校正曲线的线性范围为 0.01~

0.4 mg/mL。③ 测得当归饮片 中阿魏酸的含量为 0.415 mg/g, $RSD 2.3\%$ ($n=6$), 回收率 97.1% ($n=3$)。

2.2 讨论: ① 电泳条件的选择: 缓冲溶液的组成 (包括 pH) 是影响分离效果的重要因素。本文考察了 NaH₂PO₄-Na₂HPO₄ 及 Na₂HPO₄-Na₃PO₄ (pH 5~9) 和 Tris-H₃BO₃ (不同浓度和配比) 缓冲体系对当归提取液的分离效果。发现磷酸盐体系一方面因其电流较大, 引起的热噪音也大, 另一方面分离效果也欠佳。Tris-H₃BO₃ 体系由于分子体积较大, 有效电荷较小, 所以其淌度很小, 在较大的浓度下所产生的电流很小 (只有 2~6 μA), 因此其热噪音很低。实验结果表明, Tris: H₃BO₃=20: 80 mmol/L 时分离效果最好。用甲醛作中性标记物, 研究了 CTAB 电渗流改向剂的最佳用量, 发现其浓度大于 0.2 mmol/L 时电渗流改向, 在 0.6~0.9 mmol/L 时, 电渗流稳定。随着电压升高, 分离效果变好。但超过 -12 kV 时容易放电。

② 检测条件的选择: 制作了铂圆盘和碳糊圆盘微电极, 它们响应差异不大, 但铂电极使用寿命长, 而且可以通过反向电压进行表面清洗。考察了不同检测电压的影响, 发现在 0.4~0.9 V (vs. SCE) 范围内信噪比最高。

致谢: 中山大学化学系杨晓云博士和广东省药品检验所朱炳辉博士给予支持和帮助。

图 1 当归提取液电泳图

参考文献

- 1 尹钟洙,张凌云,徐理纳. 药学学报, 1980, 15(6): 321
2 陈汉平,刘素香,李桂梅. 中草药, 1988, 19(10): 15

- 3 Chen Z G, Mo J Y, Yang X Y, et al. Chin Chem Lett, 1999, 10 (3): 231

(1999-10-12收稿)

大黄游离蒽醌的制备与纯化[△]

南京军区南京总医院 (210002) 袁倚盛* 赵飞浪 谭力

摘要 从中药大黄中提取总蒽醌(结合和游离 2类),经水解后用化学试剂或大孔树脂制备总游离蒽醌(含大黄素、大黄酸、芦荟大黄素、大黄酚和大黄素甲醚),进一步纯化得大黄酸和大黄素。

关键词 大黄游离蒽醌 大孔树脂 大黄酸 大黄素

Preparation and Purification of Free Anthraquinones Extracted from *Rheum*

Nanjing General Hospital of Nanjing-Command PLA (Nanjing 210002) Yuan Yisheng, Zhao Feilang and Tan Li

Abstract Total free anthraquinones extracted from *Rheum palmatum* Linn. was hydrolyzed with hydrochloric acid. The hydrolyzate was separated either with chemical reagents or on macroporus resin to obtain the total free anthraquinone (containing rhein, emodin, aloë-emodin, chrysophanal and physcion), which was further purified to obtain rhein and emodin.

Key words free anthraquinones extracted from *Rheum* macroporus resin rhein emodin

大黄为常用中药,研究表明,对肾功能有显著的药理临床作用^[1-3]。大黄提取物能有效地延缓慢性肾衰的进展,同时发现大黄酸治疗糖尿病肾病^[4],大黄素治疗尿毒症^[5],均有良好的疗效。大黄的诸多制剂均以保存总蒽醌为目的^[6,7]。本课题以总游离蒽醌作为大黄有效部位,研究了制备纯化工艺。

1 仪器与材料

P200型高效液相色谱仪(大连依利特公司),FP800型熔点仪(瑞士Mettler公司),YWGC₁₈柱(淮阴精细化工研究所)。大黄酸、大黄素、芦荟大黄素、大黄酚和大黄素甲醚标准品(中国药品生物制品检定所)。703树脂(上海树脂厂)。

2 有效部位提取

市售掌叶大黄根茎湿润后切片,按1 kg大黄与5 000 mL的5%乙醇比例在室温下浸泡24 h过滤;再用2 000 mL的50%乙醇清洗,合并滤液,减压蒸馏至原液体积的1/2,得稀糖浆状物。按20体积的糖浆状物趁热加入1体积的浓HCl,搅拌,放置30 min。

2.1 化学试剂法:上之水解糖浆状物冷至室温转入

提取罐内,用2倍糖浆体积的乙醚提取1次,静置,放出糖浆状物后用与乙醚等体积的5% KOH提取1次。放出碱液,挥去残余乙醚,浓HCl调碱提取液的pH到2~3,生成黄色沉淀,静置,抽滤至干,反复用水洗至中性,干燥后为深黄色粉末,为总游离蒽醌。以生药大黄计,实验室得率2.2%~2.8%,批量生产得率1.8%~2.5%。

2.2 大孔树脂法:取703弱碱性大孔树脂水浸泡后装柱,柱床高为柱径的6倍,树脂重量与生药大黄重量之比为1:3。10倍树脂体积的水过柱,20倍树脂体积的1 mol/L NaOH溶液过柱,10倍体积的水洗;10倍体积的1 mol/L HCl溶液过柱,10倍体积的水洗。上述过程重复1次。

上之水解糖浆状物用5% KOH调pH到9,过滤。滤液过处理好的树脂柱,弃去流出液,水洗柱近中性,乙醇-5% KOH(4:1)洗脱至洗脱液近无色。收集洗脱液,蒸去乙醇后,用浓HCl调pH到2~3,有黄色沉淀,静置,抽滤至干,反复用水洗至中性,干燥后为深黄色粉末的总游离蒽醌,以生药计,得率2.8%~3.5%。

* Address: Yuan Yisheng, Nanjing General Hospital of Nanjing-Command PLA, Nanjing (210002)

袁倚盛 男,59岁,教授。1966年毕业于南京大学化学系,先后从事有机化学、植物化学、生物化学以及仪器分析研究。任南京大学医学院和镇江医学院兼职教授,中国色谱学会副理事长兼常务理事,全军药物分析专业委员会委员,江苏省色谱委员会副主任等职。出版专著2本,国内外杂志发表学术论文50多篇。获军队医疗成果二等奖1项以及多项科技进步三、四等奖。

[△]国家重点科技项目(攻关)(96-901-5-5-66)