

表 1 四味益气胶囊中人参皂苷 Re 和人皂苷 R<sub>G1</sub> 的测定结果 (n=2)

Table 1 Determination of ginsenoside Re and ginsenoside R<sub>G1</sub> in Siwei Yiqi Capsula (n=2)

批号	人参皂苷 Re/(mg·g <sup>-1</sup> )	人参皂苷 R <sub>G1</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )
061401	6.677	2.646
061402	6.752	2.691
061403	6.701	2.622

### 3 讨论

原标准中采用等度洗脱方式,人参皂苷 R<sub>G1</sub> 与人参皂苷 Re 分离效果较差。人参皂苷 R<sub>G1</sub> 与人参皂苷 Re 结构极其相似,是造成二者分离效果较差的主要原因。本实验采用梯度洗脱的方式,克服了上

述现象,使两者的分离度与理论板数均有较大提高,内在质量得以体现。

供试品溶液制备方法的选择与确定分别对提取溶剂(甲醇与 2% 氢氧化钾甲醇溶液)、提取方法(加热回流 1 h, 超声处理 1 h、浸泡过夜后加热回流 1 h 及浸泡过夜后加热回流 2 h)、提取溶剂用量(25、50、75 mL)、正丁醇提取次数(1、2、3、4、5 次)进行了考察,最终确定以甲醇 50 mL 浸泡过夜,加热回流 1 h,水饱和的正丁醇振摇提取 4 次作为最佳提取方式。

#### 参考文献:

- [1] 孙艳,张卫同,陈海滨,等. HPLC 法测定参芪颗粒中人参皂苷 R<sub>G1</sub> 和 Re [J]. 中草药, 2007, 38(7): 1009-1010.
- [2] 中国药典[S]. 一部. 2005.

## 壳聚糖用于山茱萸水提液除鞣质工艺的探讨

安晓娇,康勇\*,范福洲

(天津大学化工学院,天津 300072)

山茱萸是我国传统的中药材,在免疫系统、降血糖、抗休克、强心等方面具有一定的活性。山茱萸中含有苷类、有机酸类、糖类和鞣质类成分,其中苷类为强心作用的主要成分。马钱苷(又名番木鳖苷)是环烯醚萜苷类成分,为山茱萸的主要有效成分,也是重要的心血管活性的物质,在预防心血管疾病方面具有十分有效的作用<sup>[1]</sup>。鞣质是一种相对分子质量较大的多元酚类化合物,许多中药提取物中都含有鞣质。中药制剂中含有鞣质,会影响制剂的稳定性和澄明度,还可能引起一系列的严重不良反应,如某些鞣质一旦注入体内会引起黄疸和肝坏死等一系列临床症状;中药注射液中的鞣质将使血液中蛋白质凝固,从而引起皮下出血,导致组织坏死,造成无菌炎症;鞣质还能加速红细胞的凝聚,并能与血红蛋白形成药物性沉淀<sup>[2]</sup>。此外,在对中药的有效部位进行生理生化活性研究时,鞣质往往为有害或干扰成分。因此,从中药提取物中去除鞣质已经引起广泛关注。本实验采用壳聚糖絮凝法去除山茱萸水提液中的鞣质,保留其有效成分马钱苷,为进一步提纯山茱萸水提液作准备。

### 1 仪器与试药

高效液相色谱仪,LabAlliance Model500 紫外检测器;混凝试验搅拌机(潜江市梅宇仪器有限公司),WGZ-100 型散射式光光度仪(上海珊科仪器厂)。

山茱萸为炙萸肉,由天津市中药饮片厂提供;马钱苷对照品由中日友好医院临床医学研究所提供,HPLC 检测其质量分数为 98.42%;壳聚糖为分析纯,脱乙酰度为 90.58%,玉环县海洋生物化学公司。

### 2 方法与结果

2.1 山茱萸水提液的制备:取山茱萸 400 g,加水 3.2 L,煮沸 1 h 后倒出药液,药渣再加水 3.2 L,煮沸后 1 h 倒出药液。合并两次水煮液,即得(以生药计质量浓度为 0.12 g/mL)。

2.2 壳聚糖絮凝剂的配制:用 0.1% 冰醋酸配制 1% 壳聚糖冰醋酸溶液,溶胀 24 h,备用。

#### 2.3 马钱苷的 HPLC 法测定

2.3.1 色谱条件:色谱柱为 Waters Spherisorb ODS 2(250 nm×4.6 nm,5 μm);流动相:甲醇-水(30:70);体积流量:1.0 mL/min;检测波长:240 nm;柱温:室温;灵敏度:0.05 AUFS。在此条件下马钱苷可以与其他成分达到很好的分离。见图 1。

2.3.2 标准曲线的制备:精密称取马钱苷对照品

收稿日期:2007-09-12

作者简介:安晓娇(1980—),女,河北石家庄人,硕士,研究方向为非均相固液分离以及中药除杂研究。

Tel:(022)87401578 E-mail:anxiaojiao@eyou.com

\*通讯作者 康勇 Tel:(022)27408813 E-mail:ykang@tju.edu.cn

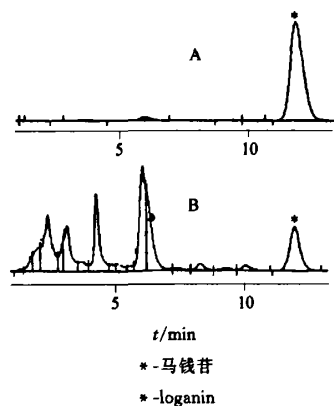


图 1 马钱苷对照品(A)和山茱萸提取物(B)的 HPLC 色谱图

Fig. 1 HPLC Chromatograms of loganin reference substance (A) and Fructus Corni extract (B)

10.32 mg, 置 10 mL 量瓶中, 加甲醇至刻度, 得 1.032 mg/mL 马钱苷对照品溶液。依次进样 3、5、7、10、13、17、20  $\mu$ L 后, 测定峰面积。以进样质量为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 得方程  $Y = 697\ 292\ X + 1\ 031\ 260$ ,  $r = 0.998\ 0$ , 结果表明马钱苷在 3~20  $\mu$ g 与峰面积的线性关系良好。

2.3.3 样品的测定: 精密吸取供试品溶液 5  $\mu$ L, 进样测定, 按照外标法计算马钱苷的质量分数。

2.4 马钱苷保留率和鞣质去除率的计算: 鞣质的测定法按照《中国药典》2005 年版一部附录 XB 测定。

马钱苷保留率 = 絮凝后提取液中马钱苷的质量 / 山茱萸药材中马钱苷的质量  $\times 100\%$

鞣质去除率 =  $(1 - \text{絮凝后提取液中鞣质的质量} / \text{山茱萸药材中鞣质的质量}) \times 100\%$

2.5 正交试验设计与结果: 影响絮凝的因素主要为温度、搅拌速度、絮凝剂用量等。故本试验选用壳聚糖在药液中的温度(A)、壳聚糖的用量(B)、搅拌速度(C)3 个因素, 每个因素选用 3 个水平, 水平因素见表 1, 采用  $L_9(3^3)$  正交表进行试验, 结果见表 2。统计学分析的方差分析见表 3、4。

表 1 因素水平

Table 1 Factors and levels

水平	因素		
	A 温度 / C	B 絮凝剂用量 / (mg · mL <sup>-1</sup> )	C 搅拌速度 / (r · min <sup>-1</sup> )
1	30	0.1	150
2	45	0.5	200
3	60	1.0	250

结果分析可知, 以鞣质去除率为评价指标, 各因素的影响程度依次为  $B > C > A$ , 各因素均有显著性, 其中 B 因素影响有较大显著性, 优水平应选用  $A_1B_1C_2$ ; 以马钱苷的保留率为评价指标时, 各因素的

表 2  $L_9(3^3)$  正交试验的方案与结果

Table 2 Design and result of  $L_9(3^3)$  orthogonal test

试验号	A	B	C	D (空白)	鞣质去除率 / %	马钱苷保留率 / %
1	1	1	1	1	78.42	77.29
2	1	2	2	2	76.68	99.67
3	1	3	3	3	78.55	83.38
4	2	1	2	3	86.38	78.78
5	2	2	3	1	52.39	84.86
6	2	3	1	2	46.16	66.24
7	3	1	3	2	82.62	84.42
8	3	2	2	3	45.95	94.40
9	3	3	1	1	63.63	82.32
鞣质去除率	$k_1$	0.779	0.825	0.568	0.648	
除率	$k_2$	0.616	0.583	0.756	0.685	
	$k_3$	0.641	0.628	0.712	0.703	
	R	0.163	0.242	0.188	0.055	
马钱苷	$k_1$	0.868	0.802	0.793	0.815	
保留率	$k_2$	0.766	0.930	0.869	0.834	
	$k_3$	0.870	0.773	0.842	0.855	
	R	0.104	0.157	0.076	0.040	

表 3 鞣质去除率的方差分析结果

Table 3 Analysis of variance with tannin removal rate

方差来源	偏差平方和	自由度	F 值	显著性
A	0.046	2	9.200	$P < 0.05$
B	0.099	2	19.800	
C	0.058	2	11.600	
D(误差)	0.010	2		

$F_{0.05}(2, 2) = 19.00$   $F_{0.01}(2, 2) = 99.00$

表 4 马钱苷保留率的方差分析结果

Table 4 Analysis of variance with loganin retention rate

方差来源	偏差平方和	自由度	F 值	显著性
A	0.021	2	10.500	$P < 0.05$
B	0.042	2	21.000	
C	0.009	2	4.500	
D(误差)	0.002	2		

$F_{0.05}(2, 2) = 19.00$   $F_{0.01}(2, 2) = 99.00$

影响程度依次为  $B > A > C$ , A 与 B 都有显著性, C 因素无显著性, 其中 B 因素有较大的显著性, 优水平应选用  $A_3B_2C_2$ 。

2.6 验证试验: 将正交试验得到的结果经进一步验证, 分别按照  $A_1B_1C_2$  和  $A_3B_2C_2$  试验, 结果  $A_1B_1C_2$  试验的马钱苷的保留率为 89.66%, 鞣质的去除率为 61.25%;  $A_3B_2C_2$  试验的马钱苷的保留率为 98.87%, 鞣质的去除率为 90.66%, 根据两个指标都较高的原则, 选取最佳的试验条件为  $A_3B_2C_2$ , 与正交试验结果相一致。

2.7 絮凝剂用量对指标的影响: 絮凝剂用量是对马钱苷保留率和鞣质去除率影响最为显著的因素, 为此试验进一步研究了絮凝剂用量对鞣质去除率和马钱苷保留率的影响, 以确定絮凝剂加入量较适宜的

范围,絮凝剂用量分别为0.1、0.5、0.75、1、1.5 mg/mL,结果见图2。可以看出随着絮凝剂用量的增加,对鞣质去除率和马钱苷保留率的影响趋势大体相似,但壳聚糖絮凝剂优先絮凝鞣质大分子胶体粒子。絮凝剂用量既不能过大也不能过小,絮凝剂用量过小时,鞣质去除率很低,不能起到应有的絮凝作用。絮凝剂用量过大时,马钱苷的损失率会较大,同时药液中的微粒子被其包围,以致失去其在颗粒间发挥的架桥作用,使微粒处于再稳定状态,不能很好的絮凝鞣质。实验表明,絮凝剂最佳的加入量在0.4~0.8 mg/mL 较为适宜。

### 3 讨论

实验中综合考虑鞣质去除率和马钱苷保留率,结果1%壳聚糖絮凝山茱萸提取液的最佳絮凝条件为60℃,壳聚糖的用量为0.5 mg/mL,搅拌速度为200 r/min,较适宜的絮凝剂用量为0.4~0.8 mg/mL,且要达到最佳的絮凝效果,搅拌速度、絮凝剂用量和温度都需要一个合适的值。

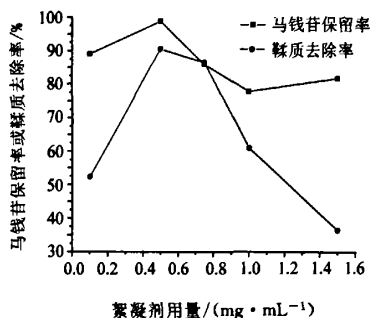


图2 壳聚糖用量对马钱苷保留率和鞣质去除率的影响  
Fig. 2 Effect of chitosan doses on loganin retention rate and tannin removal rate

壳聚糖絮凝山茱萸水提液在除鞣质方面优点突出,这对制剂工业尤其是口服液和注射剂具有现实意义。壳聚糖絮凝工艺除鞣质现实可行。

### 参考文献:

- [1] 徐丽华,彭国平. 山茱萸水煎醇沉工艺的正交实验研究[J]. 南京中医药大学学报:自然科学版, 2000, 16(5): 291-292.
- [2] 王健,徐自升,毛宏亮. 中药注射液中鞣质去除方法的探讨[J]. 基层中药杂志, 2001, 15(5): 51-52.

## 瓦楞子纳米颗粒粒度的测定研究

王磊<sup>1</sup>,张荣新<sup>2</sup>,江亭<sup>1</sup>,陈立宗<sup>1</sup>

(1. 山东省分析测试中心,山东 济南 250014; 山东省卫生厅卫生监督所,山东 济南 250014)

瓦楞子异名坩壳、瓦屋子、瓦堇子、蚶子壳、花壳、瓦堇蛤皮,为蚶壳动物魁蚶 *Arca inflata* Reeve、泥蚶 *A. granosa* Linnaeus 及毛蚶 *A. subcrenata* Lischke 的贝壳。具有消痰化痰、软坚散结、制酸止痛的功效,主治瘰疬、瘰疬、癭瘰、顽痰久咳、胃痛吐酸、牙疳、外伤出血、冻疮<sup>[1]</sup>。其化学成分组成为方解石、文石和石英,其中方解石和文石(CaCO<sub>3</sub>)占大量。纳米粉末材料一般指粒度在100 nm以下的粉末或颗粒,其许多物理性能、化学性能、力学性能都与组成的颗粒度或晶粒度有关。对于纳米微粒的颗粒及颗粒度仍存在概念上和意义上的差异问题<sup>[2]</sup>,如从概念上分有晶粒、一次晶粒,团聚体和二次颗粒等,从定义上分有体积等效直径、投影面积直径等。本实验用X射线衍射线宽法、透射电镜观察法和激光粒度测试法对超微技术结合二次超细制备的瓦楞子纳米粉的颗粒度进行测定,并比较了各种方法的优缺点。

### 1 仪器与药品

日本理学电机 D/max-rB 型 X 射线衍射仪,济南微纳仪器有限公司 winner2000 型激光粒度分析仪,日本 H-800 高分辨电镜透射电子显微镜,济南天宇专用设备有限公司 BFM-6 型振动磨机,日本旭医疗技术有限公司 T108-CT 仪。

瓦楞子购于济南宏济堂大药店,经山东省中医药大学袁久隆教授鉴定为产于山东地区的毛蚶 *A. subcrenata* Lischke 的贝壳。

### 2 方法与结果

2.1 瓦楞子纳米颗粒粉末的制备:取瓦楞子 500 g,先放入粉碎机内进行粉碎,然后采用振动磨机,利用振动使介质产生振动冲击及介质回转,使粉料得到正向撞击的同时又得到剪切力、高速、高能量进行粉碎,从而制备出瓦楞子纳米颗粒粉末 490 g,产品得率为 98% 以上。在干燥器皿中存放,备用。

2.2 X 射线衍射线宽法测定:衍射仪条件为 Cu

# 壳聚糖用于山茱萸水提液除鞣质工艺的探讨

作者: [安晓娇](#), [康勇](#), [范福洲](#)  
作者单位: [天津大学化工学院, 天津, 300072](#)  
刊名: [中草药](#) [ISTIC](#) [PKU](#)  
英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)  
年, 卷(期): 2008, 39(5)  
被引用次数: 4次

## 参考文献(2条)

1. [徐丽华](#), [彭国平](#) [山茱萸水煎醇沉工艺的正交实验研究](#) [期刊论文] - [南京中医药大学学报\(自然科学版\)](#) 2000(05)
2. [王健](#); [徐自升](#); [毛宏亮](#) [中药注射液中鞣质去除方法的探讨](#) [期刊论文] - [基层中药杂志](#) 2001(05)

## 本文读者也读过(10条)

1. [杨学东](#), [丁小军](#) [山茱萸属植物化学成分和药理活性研究进展](#) [期刊论文] - [时珍国医国药](#) 2007, 18(9)
2. [张相洋](#), [钟亮](#), [钱刚](#), [周兴贵](#), [袁渭康](#), [ZHANG Xiangyang](#), [ZHONG Liang](#), [QIAN Gang](#), [ZHOU Xinggui](#), [YUAN Weikang](#) [苹果酸杂质存在条件下的乳酸锌结晶提纯](#) [期刊论文] - [化工学报](#) 2010, 61(7)
3. [励建荣](#), [夏道宗](#) [山茱萸有效成分和药理作用的研究进展及其在食品工业中的应用](#) [期刊论文] - [食品科学](#) 2003, 24(3)
4. [闫滨](#), [张秋红](#), [刘秀芳](#) [植物中鞣质类化合物的化学研究进展](#) [期刊论文] - [山东医药工业](#) 2003, 22(1)
5. [赵庆春](#), [崔承彬](#), [蔡兵](#), [姚新生](#), [长田裕之](#) [粗叶悬钩子 Rubus aleaefolius Poir. 中三个新的细胞周期抑制剂: 一个新的和两个已知的水解鞣质](#) [期刊论文] - [中国药物化学杂志](#) 2001, 11(6)
6. [刘红燕](#), [Liu Hongyan](#) [玫瑰花提取物中鞣质含量测定](#) [期刊论文] - [中国药师](#) 2010, 13(8)
7. [陈随清](#), [王静](#), [董诚明](#), [冯卫生](#) [不同树龄山茱萸药材中鞣质的含量测定](#) [会议论文] - 2009
8. [张江涛](#), [王喆之](#) [山茱萸生物碱提取及含量测定的初步研究](#) [会议论文] -
9. [马庆一](#), [陈丽华](#), [杨海延](#), [王庆玲](#), [MA Qing-yi](#), [CHEN Li-hua](#), [YANG Hai-yan](#), [WANG Qing-ling](#) [山茱萸中  \$\alpha\$ -葡萄糖苷酶抑制活性因子的筛选 \(I\)](#) [期刊论文] - [食品科学](#) 2007, 28(1)
10. [马庆一](#), [陈丽华](#), [杨海延](#), [王庆玲](#), [MA Qing-yi](#), [CHEN Li-hua](#), [YANG Hai-yan](#), [WANG Qing-ling](#) [山茱萸中  \$\alpha\$ -葡萄糖苷酶抑制活性因子的筛选 \(II\)](#) [期刊论文] - [食品科学](#) 2007, 28(2)

## 引证文献(4条)

1. [罗兰](#), [张志福](#), [李启华](#), [曾常青](#) [壳聚糖用于排铅口服液澄清工艺的研究](#) [期刊论文] - [中药材](#) 2011(9)
2. [孙皎](#), [孙泽沾](#), [康勇](#) [絮凝-离心分离法净化养阴清肺糖浆原药提取液](#) [期刊论文] - [过滤与分离](#) 2011(2)
3. [孙皎](#), [秦莉](#), [李桂水](#), [康勇](#) [壳聚糖对小儿咳喘灵原药提取液絮凝除杂效果研究](#) [期刊论文] - [中草药](#) 2013(2)
4. [李艳菊](#), [李琴山](#), [刘洋](#) [贵州产天冬水提液对氧自由基的作用](#) [期刊论文] - [安徽农业科学](#) 2011(28)

本文链接: [http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_zcy200805025.aspx](http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200805025.aspx)