

活性炭吸附对参芪扶正稀释液四种指标成分含量的影响

刘学华¹, 欧志煌¹, 周卫², 汤志龙^{3*}, 龚行楚^{2,3,4}

¹丽珠集团利民制药厂, 广东 韶关

²浙江大学金华研究院, 浙江 金华

³浙江大学药学院, 浙江 杭州

⁴现代中药创制全国重点实验室, 浙江 杭州

收稿日期: 2024年7月9日; 录用日期: 2024年7月19日; 发布日期: 2024年8月21日

摘要

为探索不同批次活性炭对参芪扶正稀释液中指标成分的吸附规律, 本文首先建立了腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷、黄芪甲苷等四种指标成分含量的HPLC检测方法, 并进行了方法学考察。结果表明腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷、黄芪甲苷分别在2.5~15 $\mu\text{g/mL}$ 、5~30 $\mu\text{g/mL}$ 、5~30 $\mu\text{g/mL}$ 、0.1~0.8 mg/mL 范围内线性关系良好。吸附动力学实验研究结果表明, 不同批次活性炭吸附速率及平衡吸附量均存在较大差异。另外采用拟一级动力学和拟二级动力学对活性炭吸附过程进行建模, 发现拟二级动力学能更好地拟合活性炭吸附过程。

关键词

活性炭, 参芪扶正稀释液, 检测方法, 吸附动力学

The Effect of Activated Carbon Adsorption on Content of Four Indicative Constituents in Shenqi Fuzheng Diluent

Xuehua Liu¹, Zhihuang Ou¹, Wei Zhou², Zhilong Tang^{3*}, Xingchu Gong^{2,3,4}

¹Livzon Group Limin Pharmaceutical Factory, Shaoguan Guangdong

²Jinhua Institute of Zhejiang University, Jinhua Zhejiang

³College of Pharmaceutical Sciences, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang

⁴National Key Laboratory of Modern Chinese Medicine Innovation, Hangzhou Zhejiang

Received: Jul. 9th, 2024; accepted: Jul. 19th, 2024; published: Aug. 21st, 2024

*通讯作者。

文章引用: 刘学华, 欧志煌, 周卫, 汤志龙, 龚行楚. 活性炭吸附对参芪扶正稀释液四种指标成分含量的影响[J]. 药物化学, 2024, 12(3): 239-249. DOI: 10.12677/hjmce.2024.123027

Abstract

To explore the adsorption law of different batches of activated carbon on the indicative constituents in the dilution of Shenqi Fuzheng Diluent, HPLC method for the detection of the content of four indicative constituents, including adenine, adenosine, calycosin 7-o-glucoside, and astragaloside A, was established, and the methodology was evaluated. The results showed that adenine, adenosine, calycosin 7-o-glucoside, and astragaloside A had a good linear relationship in the ranges of 2.5~15 $\mu\text{g/mL}$, 5~30 $\mu\text{g/mL}$, 5~30 $\mu\text{g/mL}$ and 0.1~0.8 mg/mL , respectively. The results of adsorption kinetic experiments showed that there were great differences in the adsorption rate and equilibrium adsorption amount of different batches of activated carbon. In addition, the activated carbon adsorption process was modeled by pseudo-first-order kinetics and quasi-second-order kinetics, and it was found that the quasi-second-order kinetics could better fit the activated carbon adsorption process.

Keywords

Activated Carbon, Shenqi Fuzheng Diluent, Detection Method, Adsorption Kinetics Format

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

参芪扶正注射液是以党参、黄芪为主要原料,经水提醇沉工艺处理后制成的纯中药注射剂,具有益气扶正的功效[1][2]。目前中药注射剂生产中去除热原主要采用活性炭吸附法,活性炭对热原有较强的吸附能力,同时又有去除色素的作用,但是也会造成活性成分含量下降[3]。虽然已经有文献研究了活性炭吸附对于如注射用芪红脉通[4]、生脉注射液[5]等体系中活性成分含量的影响,但是仍未见活性炭吸附对参芪扶正注射液体系中活性成分含量影响的报道。

本文旨在通过检测活性炭参芪扶正稀释液中腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷和黄芪甲苷等四种指标成分的吸附效果,进一步探究不同批次活性炭对参芪扶正稀释液中指标性成分的吸附规律。

2. 材料与方法

2.1. 仪器与试剂

本实验所用仪器:高效液相色谱仪配 ELSD 检测器(1260, Agilent);电子天平(Quintix65-1CN, 赛多利斯);超声波清洗仪(XM-P102H, 小美超声仪器有限公司)。

本实验所用试剂:腺嘌呤(lot: D09S10S97125, $\geq 98\%$)、腺苷(lot: J08HB173656, $\geq 99\%$)、毛蕊异黄酮苷(lot: J19HB174062, $\geq 98\%$)、黄芪甲苷(lot: N13HB201030, $\geq 98\%$),均购自上海源叶,均为含量测定用。乙腈(色谱纯, MERCK 公司);甲酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司);甲醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司);氨溶液(分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司);C18 固相萃取小柱(2 g/12mL, Welch)。

本实验所用样品:参芪提取物(丽珠集团利民制药厂提供),其批号分别为 221101 和 230222。8 批活性炭均由丽珠集团利民制药厂提供,其批号分别为 221104、230403、211005、220803、221205、211106、Y230301、Y230302。

2.2. 实验方法

2.2.1. 配制方法

取参芪提取物, 每个批号 6 个样品, 每个样品取 25 mL, 用纯化水稀释 20 倍, 混合均匀, 得未经活性炭吸附的参芪扶正稀释液。

2.2.2. 吸附方法

每个批号活性炭称取 0.107 g, 加入到 500 mL 参芪扶正稀释液中, 在常温下磁力搅拌, 搅拌速度 250 r/min, 每间隔一段时间取样, 样品经 0.45 μm 滤膜过滤, 收集样品, 备用。

3. 检测方法与数据处理

3.1. 腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷液相色谱含量测定

3.1.1. 色谱条件

用以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂(Waters Atlantis T3, 100 mm \times 2.1 mm, 3 μm); 以 0.05% 甲酸溶液为流动相 A, 以乙腈为流动相 B, 流量 0.25 mL/min, 检测波长为 260 nm; 柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$, 梯度洗脱条件为: 0~7 min, 100% A; 7~15 min, 100%~95% A; 15~20 min, 95%~90% A; 20~30 min, 90%~75% A; 30~35 min, 75%~50% A; 35~40 min, 50%~5% A; 40~50 min, 5% A。

3.1.2. 混标溶液的制备

分别取腺嘌呤、毛蕊异黄酮苷、腺苷对照品适量, 精密称定, 加水制成每 1 mL 含毛蕊异黄酮苷和腺苷 5 μg 、10 μg 、15 μg 、20 μg 、30 μg 和含腺嘌呤 2.5 μg 、5 μg 、7.5 μg 、10 μg 、15 μg 的溶液作为参照物溶液。

3.1.3. 供试品溶液的制备

分别取批号 221101、230222 的参芪提取物适量, 用纯化水稀释 20 倍, 混合均匀, 得未经活性炭吸附的参芪扶正稀释液, 滤过, 即得。

3.1.4. 测定法

分别精密吸取参照物溶液与供试品溶液各 5 μL , 注入液相色谱仪, 测定。计算腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷的含量, 即得。

3.1.5. 线性实验

精密吸取不同浓度混标液, 注入液相色谱仪, 以色谱峰峰面积(Y)为纵坐标, 进样量(X , g/mL)为横坐标绘制标准曲线, 计算回归方程和线性范围。腺嘌呤线性方程为 $Y = 97.63X - 130.82$, $R^2 = 0.9936$, 腺苷线性方程为 $Y = 51.17X - 100.29$, $R^2 = 0.9906$, 毛蕊异黄酮苷线性方程为 $Y = 58.14X - 167.89$, $R^2 = 0.9989$, 线性范围: 腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷分别在 2.5~15 $\mu\text{g/mL}$ 、5~30 $\mu\text{g/mL}$ 、5~30 $\mu\text{g/mL}$ 范围内呈良好的线性关系。

3.1.6. 精密度实验

精密吸取同一供试品, 按上述色谱条件重复进样 6 次, 以色谱峰的峰面积计算相对标准偏差(RSD), 结果腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷 RSD 均小于 1%, 表明仪器精密度良好。

3.1.7. 重复性实验

取同一批活性炭吸附后的参芪吸附液, 共 6 份, 按供试品制备方法制备供试品溶液, 注入液相色谱仪, 按上述色谱条件测定腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷峰面积。结果显示, 腺嘌呤峰面积 RSD 值为 1.4%

($n = 6$), 腺苷峰面积 RSD 值为 0.8% ($n = 6$), 毛蕊异黄酮苷峰面积 RSD 值为 1.0% ($n = 6$), 表明该方法重复性良好。

3.1.8. 准确度实验

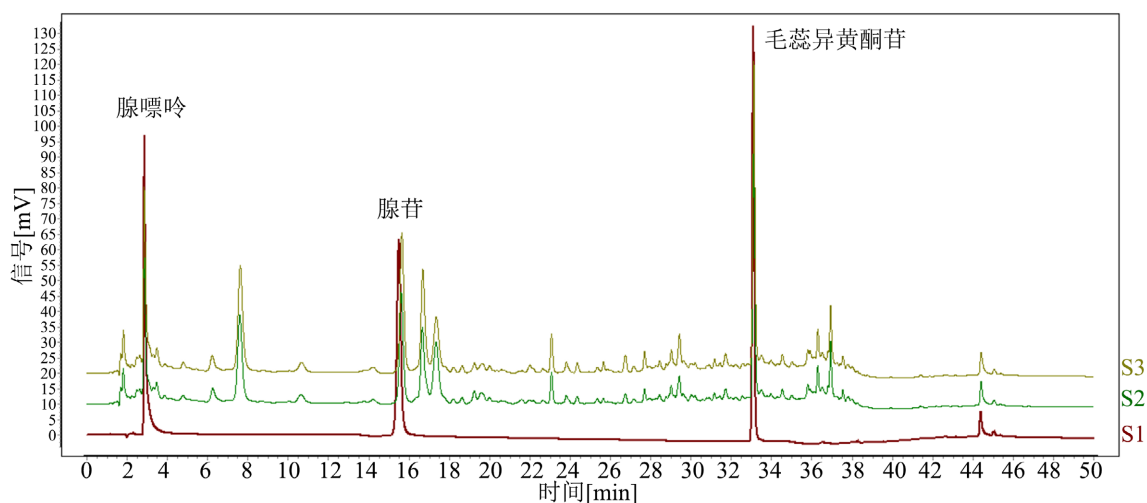
取参芪扶正稀释液(批号: 221101) 6 份, 分成 3 组, 每组分别加入浓度为 1 mg/mL 的腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷各 50 μ L, 再定容到 10.0 mL 容量瓶中, 按供试品溶液制备方法制备, 并按上述色谱条件进行分析, 计算回收率和 RSD。结果表明, 参芪扶正稀释液中腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷的平均回收率分别为 98.2%、98.2%、97.2%, 见表 1; 试验结果回收率均在 95.0%~105.0%, 回收率符合要求。

Table 1. Results of recovery test of the diluent of Shenqi Fuzheng Diluent (221101) ($n = 2$)

表 1. 参芪扶正稀释液(221101)加样回收试验结果($n = 2$)

| 成分 | 已知浓度 (μ g/mL) | 加入浓度 (μ g/mL) | 测得浓度 (μ g/mL) | 回收率 (100%) | 平均回收率 (100%) |
|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|-----------------|
| 腺嘌呤 | 6.45 | 5 | 11.20 | 95.0% | 98.2% |
| | 6.44 | | 11.51 | 101.4% | |
| 腺苷 | 13.72 | 5 | 18.56 | 96.8% | 98.2% |
| | 13.69 | | 18.67 | 99.6% | |
| 毛蕊异黄酮苷 | 15.73 | 5 | 20.56 | 96.6% | 97.2% |
| | 15.68 | | 20.57 | 97.8% | |

采用上述方法对两批参芪提取物进行检测, 所得谱图见图 1。



注: S1 指的是对照品; S2 指的是 221101 批参芪提取物; S3 指的是 230222 批参芪提取物。

Figure 1. Chromatogram of Adenine, Adenosine, and Calycosin 7-o-glucoside detection

图 1. 腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷检测色谱图

3.2. 黄芪甲苷的液相色谱含量测定

3.2.1. 色谱条件

用以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂(色谱柱 ZORBAX SB-C18 250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m); 流动相为

0.2%甲酸-水(A)和乙腈(B);柱温 30℃;流量 0.8 mL/min,蒸发光散射检测器(ELSD)检测,雾化温度 30℃;漂移管温度 80℃;氮气流量 1.6 L/min,梯度洗脱条件为: 0~16 min, 85%~77% A; 16~20 min, 77%~72% A; 20~25 min, 72%~70% A; 25~30 min, 70% A; 30~40 min, 70%~45% A; 40~50 min, 45%~5% A。

3.2.2. 对照品溶液的制备

取黄芪甲苷对照品适量,精密称定,加甲醇制成每 1 mL 含黄芪甲苷 0.1 mg、0.2 mg、0.4 mg、0.8 mg 的溶液作为参照物溶液。

3.2.3. 供试品溶液的制备

固相萃取小柱活化:C18 固相萃取柱依次用 12 mL 甲醇和 12 mL 纯化水处理。取待测样品溶液 12 mL,加氨水 0.5 mL,离心混匀,备用。将调碱样品加入已活化的固相萃取小柱,吸附 30 分钟。然后水洗 2 个柱体积,再用甲醇洗脱,洗至洗脱液颜色不再改变,收集甲醇洗脱液。将甲醇洗脱液水浴蒸干,加 1 mL 甲醇溶解,即得。

3.2.4. 测定法

分别精密吸取标准溶液与供试品溶液各 10 μ L,注入液相色谱仪,测定。

3.2.5. 线性实验

精密吸取不同浓度标准溶液,注入液相色谱仪,以色谱峰峰面积(Y)为纵坐标,进样量(X, mg/mL)为横坐标绘制标准曲线,计算回归方程和线性范围。线性方程为 $Y = 11849X - 1322$, $R^2 = 0.9957$,线性范围为 0.1~0.8 mg/mL。

3.2.6. 精密度实验

精密吸取同一供试品,按上述色谱条件重复进样 6 次,以色谱峰的峰面积计算相对标准偏差(RSD),结果 RSD 小于 1%,表明仪器精密度良好。

3.2.7. 重复性实验

取同一批活性炭吸附后参芪扶正吸附液,共 6 份,按供试品制备方法制备供试品溶液,注入液相色谱仪,按上述色谱条件测定黄芪甲苷峰面积。结果表明,黄芪甲苷峰面积 RSD 值为 1.3% ($n = 6$),表明该方法重复性良好。

3.2.8. 准确度实验

取未经活性炭吸附的参芪扶正稀释液(批号: 230222)9 份,分成 3 组,每组分别加入浓度为 1 mg/mL 的黄芪甲苷各 50 μ L、100 μ L、150 μ L,按供试品溶液制备方法制备,并按上述色谱条件进行分析,计算回收率和 RSD。结果表明,参芪提取物中黄芪甲苷的平均回收率分别为 96.7%、97.6%、98.8%,见表 2;试验结果回收率均在 95.0%~105.0%,回收率符合要求。

Table 2. Results of accuracy test of astragaloside A in Shenqi Fuzheng Diluent (230222)

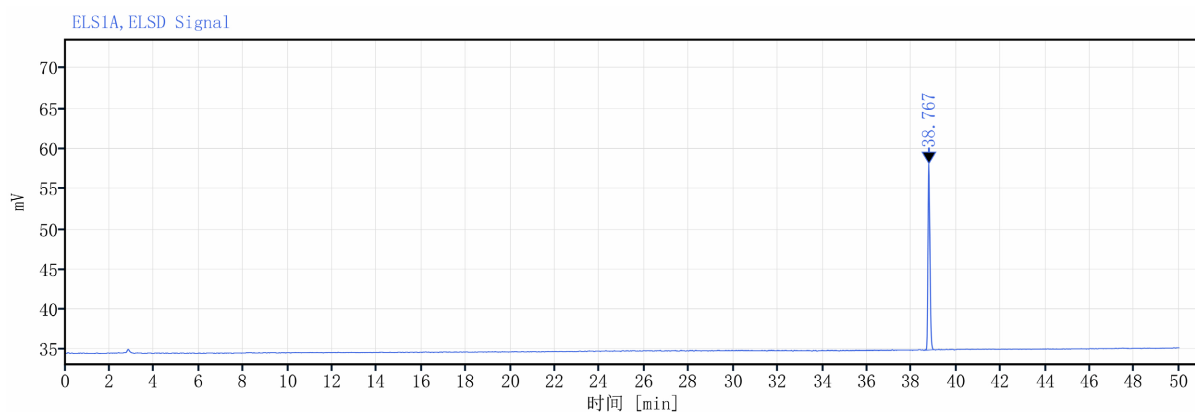
表 2. 参芪扶正稀释液(230222)黄芪甲苷准确度试验结果

| 成分 | 已知浓度 (mg/mL) | 加入浓度 (mg/mL) | 测得浓度 (mg/mL) | 回收率 (100%) | 平均回收率 (100%) |
|------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|
| 黄芪甲苷 | 0.165 | | 0.213 | 96% | 96.7% |
| | 0.164 | 0.05 | 0.212 | 96% | |
| | 0.164 | | 0.213 | 98% | |

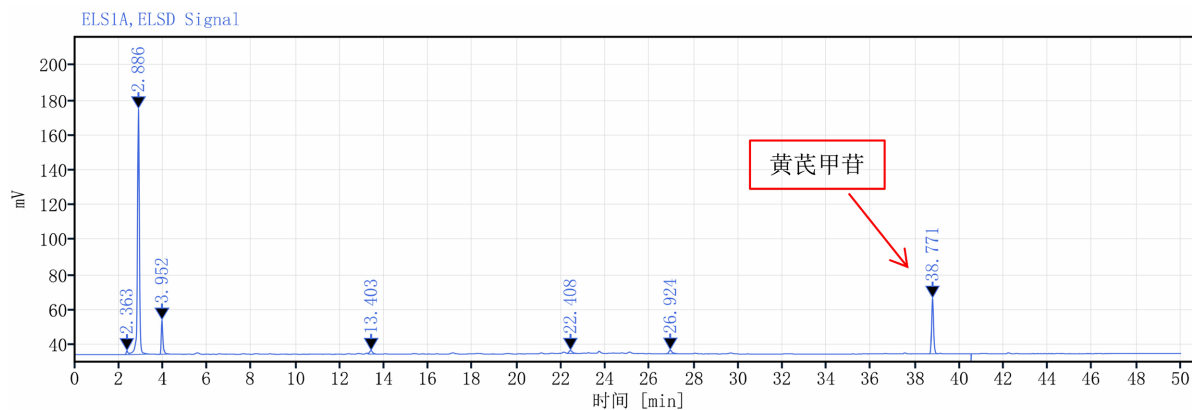
续表

| | | | | |
|-------|------|-------|-------|-------|
| 0.166 | | 0.264 | 98% | |
| 0.166 | 0.10 | 0.265 | 99% | 97.6% |
| 0.164 | | 0.262 | 96% | |
| 0.166 | | 0.314 | 98.6% | |
| 0.164 | 0.15 | 0.313 | 99.3% | 98.8% |
| 0.164 | | 0.312 | 98.6% | |

采用以上建立的黄芪甲苷含量检测方法所得对照品谱图及参芪扶正稀释液(批号 230222)检测谱图见图 2。



(a) 对照品色谱图



(b) 参芪扶正稀释液(批号 230222)色谱图

Figure 2. Detection chromatogram of astragaloside A

图 2. 黄芪甲苷检测谱图

3.3. 吸附动力学

吸附过程的动力学研究主要是用来描述吸附剂吸附溶质的速率快慢, 通过拟一级动力学模型对数据进行拟合, 从而探讨其吸附机理。本节选用拟一级动力学模型、拟二级动力学模型来拟合腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷在活性炭上的吸附。

拟一级动力学模型其方程为:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

式中 k_1 为拟一级吸附速率常数(min^{-1}); q_e 为平衡时间的活性炭吸附量(mg/g); q_t 为 t 时刻活性炭吸附量 mg/g 。

拟二级动力学模型其方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

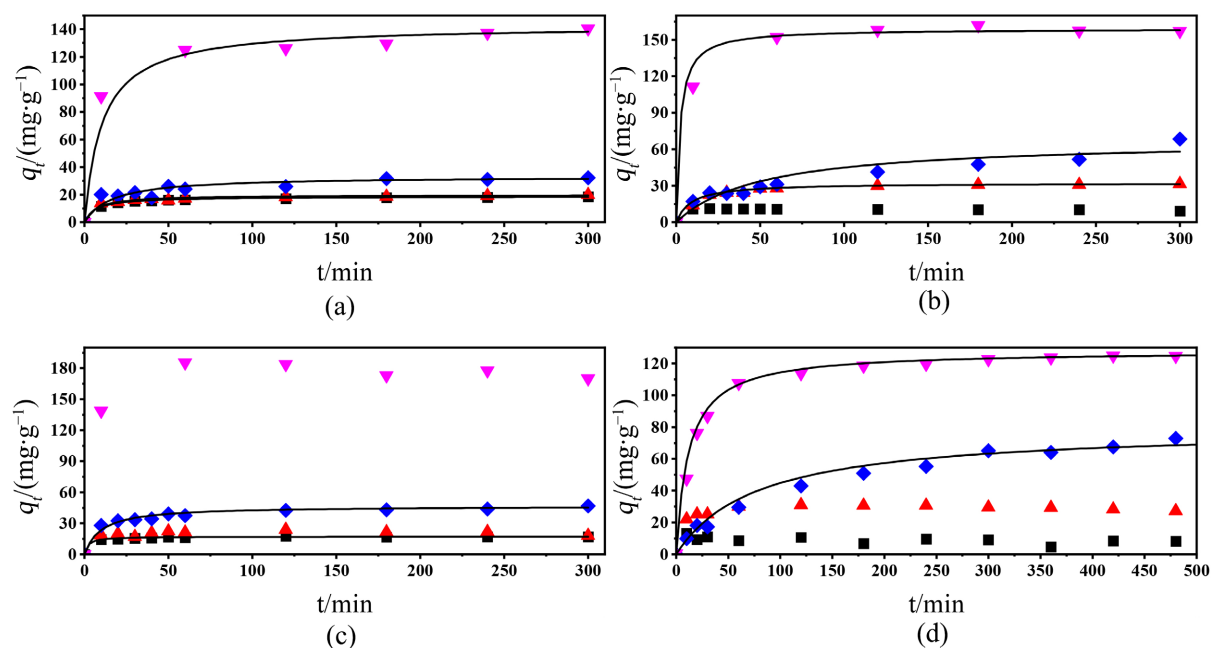
式中 k_2 为拟二级吸附速率常数(min^{-1}); q_e 为平衡时间的活性炭吸附量(mg/g); q_t 为 t 时刻活性炭吸附量 mg/g 。拟二级动力学模型可进行公式变换, 即将 $\frac{t}{q_t}$ 作为 y , t 仍为自变量, 即

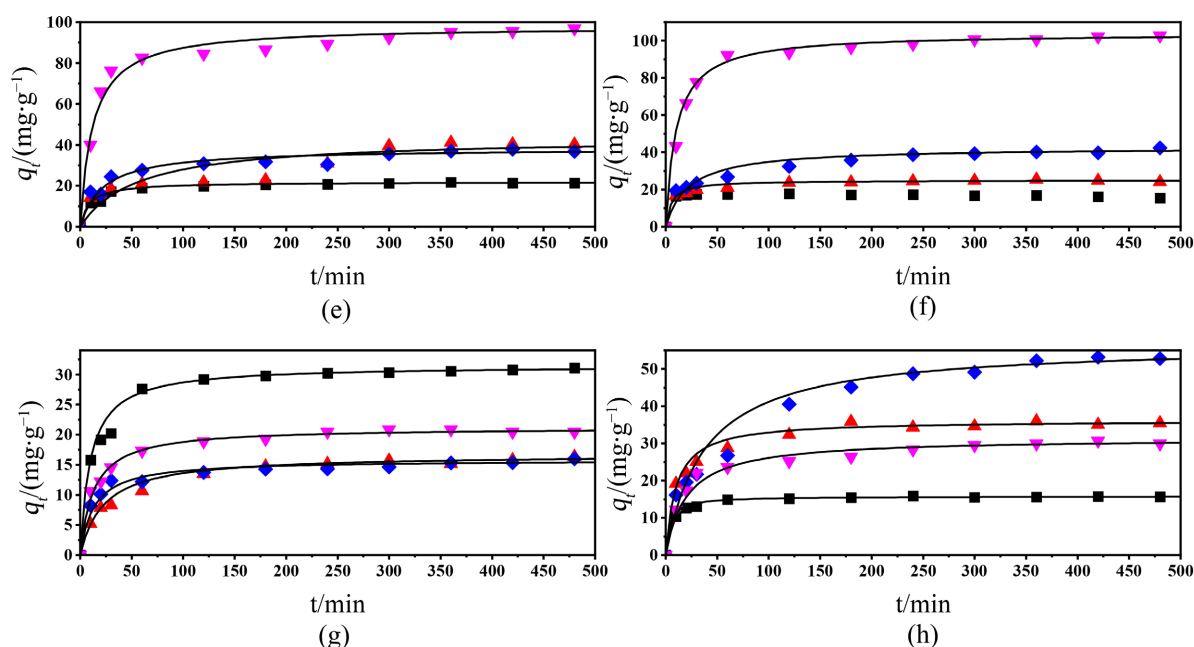
$$y = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (3)$$

4. 结果与讨论

4.1. 吸附结果

活性炭吸附结果见图 3。可以发现活性炭对不同组分的吸附性能差异较大, 大部分批次活性炭对黄芪甲苷的吸附量大于其他组分, 如 211005 批活性炭对黄芪甲苷的吸附量是其他组分的四倍以上, 这可能是由于该批次活性炭表面存在亲和黄芪甲苷的基团更多导致的。不同成分达到吸附平衡所需时间也有不同, 如黄芪甲苷的吸附在 100 分钟后才趋于平衡而其他组分在 25 分钟左右时便已达到平衡状态, 这可能与分子进入活性炭孔道的速度与在孔道中的扩散快慢有关。另外不同批次间活性炭对同一组分的吸附能力也有较大差异, 如 220803 批活性炭对毛蕊异黄酮苷的吸附量在 65 mg/g 以上, 但 211005 批活性炭只有 30 mg/g 左右。





■为腺嘌呤；▲为腺苷；◆为毛蕊异黄酮苷；▼为黄芪甲苷；(a) 211005、(b) 230403、(c) 221104、(d) 220803、(e) 221205、(f) 211106、(g) Y230301、(h) Y230302。

Figure 3. Activated carbon adsorption results and fitting curve of pseudo second order kinetic equation

图 3. 活性炭吸附结果及拟二级动力学方程拟合曲线

另外部分批次的一些组分的吸附量在吸附后期有随时间增长而下降的趋势，这可能是该组分在吸附开始阶段被迅速吸附，而在吸附后期与其他组分产生了竞争吸附所导致的。

4.2. 拟合结果

用拟一级动力学方程对活性炭吸附实验数据进行非线性拟合得到动力学参数，结果如表 3 所示。用拟二级动力学方程对活性炭吸附实验数据进行线性拟合得到动力学参数，结果如表 4。

Table 3. Pseudo first order kinetic parameters of different batches of activated carbon

表 3. 不同批活性炭拟一级动力学参数

| 活性炭批号 | 指标成分 | 拟一级动力学拟合 | | |
|--------|--------|------------------|---|-------|
| | | q_e (mg/g) | $k_1 \times 10^2$ (min^{-1}) | R^2 |
| 211005 | 腺嘌呤 | 17.1 ± 0.363 | 9.58 ± 1.22 | 0.971 |
| | 腺苷 | 17.9 ± 0.495 | 12.4 ± 2.46 | 0.946 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 28.4 ± 2.00 | 5.46 ± 1.62 | 0.787 |
| | 黄芪甲苷 | 132 ± 2.75 | 11.8 ± 1.58 | 0.987 |
| 230403 | 腺嘌呤 | 10.7 ± 0.188 | 458 ± 0.00 | 0.970 |
| | 腺苷 | 30.2 ± 0.622 | 5.73 ± 0.511 | 0.981 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 57.6 ± 5.05 | 1.44 ± 0.330 | 0.879 |
| | 黄芪甲苷 | 157 ± 1.35 | 12.28 ± 0.689 | 0.998 |

续表

| | | | | |
|---------|--------|--------------|-------------------------------|-------|
| 221104 | 腺嘌呤 | 16.5 ± 0.241 | 18.0 ± 2.61 | 0.983 |
| | 腺苷 | 20.8 ± 0.667 | 21.3 ± 8.16 | 0.919 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 41.3 ± 1.54 | 7.85 ± 1.53 | 0.923 |
| | 黄芪甲苷 | 178 ± 2.69 | 15.1 ± 1.61 | 0.993 |
| 220803 | 腺嘌呤 | 9.12 ± 0.680 | 2.48 × 10 ⁴ ± 0.00 | 0.600 |
| | 腺苷 | 29.3 ± 0.573 | 11.9 ± 1.72 | 0.965 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 69.2 ± 2.62 | 0.846 ± 0.103 | 0.980 |
| | 黄芪甲苷 | 121 ± 1.46 | 4.60 ± 0.274 | 0.991 |
| 221205 | 腺嘌呤 | 20.8 ± 0.438 | 5.79 ± 0.634 | 0.968 |
| | 腺苷 | 37.7 ± 3.48 | 1.16 ± 0.405 | 0.772 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 34.1 ± 1.26 | 3.96 ± 0.698 | 0.919 |
| | 黄芪甲苷 | 90.8 ± 1.56 | 6.02 ± 0.543 | 0.979 |
| 211106 | 腺嘌呤 | 17.0 ± 0.211 | 35.6 ± 14.4 | 0.984 |
| | 腺苷 | 23.9 ± 0.585 | 8.89 ± 1.35 | 0.949 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 37.9 ± 1.59 | 3.59 ± 0.707 | 0.897 |
| | 黄芪甲苷 | 98.8 ± 1.03 | 5.40 ± 0.289 | 0.992 |
| Y230301 | 腺嘌呤 | 30.1 ± 0.621 | 5.03 ± 0.520 | 0.971 |
| | 腺苷 | 15.2 ± 0.401 | 2.75 ± 0.329 | 0.965 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 14.5 ± 0.358 | 6.65 ± 0.895 | 0.954 |
| | 黄芪甲苷 | 19.9 ± 0.453 | 5.09 ± 0.580 | 0.964 |
| Y230302 | 腺嘌呤 | 15.3 ± 0.216 | 9.47 ± 0.855 | 0.983 |
| | 腺苷 | 34.2 ± 0.886 | 5.41 ± 0.714 | 0.952 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 50.6 ± 1.82 | 1.64 ± 0.247 | 0.953 |
| | 黄芪甲苷 | 28.3 ± 0.711 | 4.77 ± 0.593 | 0.960 |

Table 4. Pseudo second order kinetic parameters of different batches of activated carbon

表 4. 不同批活性炭拟二级动力学参数

| 活性炭批号 | 指标成分 | 拟二级动力学拟合 | | | q_e (mg/g) | $k_2 \times 10^3$ (min ⁻¹) |
|--------|--------|-----------------------|-----------------------------|----------------|-----------------|---|
| | | $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ | $\frac{1}{q_e} \times 10^3$ | R ² | | |
| 211005 | 腺嘌呤 | 0.356 ± 0.0754 | 53.5 ± 0.554 | 0.999 | 18.7 | 8.04 |
| | 腺苷 | 0.356 ± 0.0910 | 50.2 ± 0.669 | 0.998 | 19.9 | 7.08 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 0.493 ± 0.146 | 30.0 ± 1.07 | 0.989 | 33.3 | 1.83 |
| | 黄芪甲苷 | 0.0734 ± 0.0321 | 7.00 ± 0.176 | 0.997 | 143 | 0.668 |

续表

| | | | | | | |
|---------|--------|----------------------|-------------------|-------|------|-------|
| 230403 | 腺嘌呤 | -0.544 ± 0.390 | 104 ± 2.87 | 0.993 | 9.60 | -19.9 |
| | 腺苷 | 0.271 ± 0.0477 | 30.95 ± 0.350 | 0.999 | 32.3 | 3.53 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 0.750 ± 0.200 | 14.7 ± 1.47 | 0.917 | 67.9 | 0.289 |
| | 黄芪甲苷 | 0.0144 ± 0.0139 | 6.27 ± 0.0763 | 0.999 | 159 | 2.73 |
| 221104 | 腺嘌呤 | 0.116 ± 0.0546 | 58.3 ± 0.401 | 1.00 | 17.1 | 29.3 |
| | 腺苷 | -0.207 ± 0.301 | 51.0 ± 2.21 | 0.983 | 19.6 | -12.6 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 0.212 ± 0.0557 | 21.4 ± 0.409 | 0.997 | 46.7 | 2.17 |
| | 黄芪甲苷 | -0.0159 ± 0.0234 | 5.83 ± 0.128 | 0.998 | 172 | -2.14 |
| 220803 | 腺嘌呤 | -0.568 ± 1.07 | 119 ± 4.57 | 0.987 | 8.42 | -24.8 |
| | 腺苷 | -0.141 ± 0.170 | 35.4 ± 0.687 | 0.996 | 28.3 | -8.86 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 0.979 ± 0.180 | 12.5 ± 0.729 | 0.967 | 79.7 | 0.161 |
| | 黄芪甲苷 | 0.094 ± 0.0155 | 7.84 ± 0.0627 | 0.999 | 128 | 0.654 |
| 221205 | 腺嘌呤 | 0.404 ± 0.0864 | 45.8 ± 0.349 | 0.999 | 21.9 | 5.18 |
| | 腺苷 | 1.28 ± 0.498 | 22.9 ± 2.01 | 0.929 | 43.6 | 0.411 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 0.574 ± 0.192 | 26.2 ± 0.776 | 0.991 | 38.2 | 1.19 |
| | 黄芪甲苷 | 0.125 ± 0.0332 | 10.3 ± 0.134 | 0.998 | 98.0 | 0.841 |
| 211106 | 腺嘌呤 | -0.386 ± 0.289 | 62.5 ± 1.17 | 0.997 | 16.0 | -10.1 |
| | 腺苷 | 0.220 ± 0.109 | 40.0 ± 0.441 | 0.999 | 25.0 | 7.27 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 0.529 ± 0.129 | 23.4 ± 0.520 | 0.995 | 42.7 | 1.04 |
| | 黄芪甲苷 | 0.0982 ± 0.0186 | 9.61 ± 0.075 | 0.999 | 104 | 0.940 |
| Y230301 | 腺嘌呤 | 0.312 ± 0.0573 | 31.7 ± 0.231 | 0.999 | 31.5 | 3.22 |
| | 腺苷 | 1.37 ± 0.272 | 59.9 ± 1.10 | 0.997 | 16.7 | 2.62 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 0.827 ± 0.261 | 63.1 ± 1.05 | 0.997 | 15.8 | 4.82 |
| | 黄芪甲苷 | 0.606 ± 0.105 | 47.1 ± 0.407 | 0.999 | 21.2 | 3.66 |
| Y230302 | 腺嘌呤 | 0.256 ± 0.0629 | 63.3 ± 0.254 | 1.00 | 15.8 | 15.6 |
| | 腺苷 | 0.273 ± 0.0699 | 27.6 ± 0.282 | 0.999 | 36.2 | 2.79 |
| | 毛蕊异黄酮苷 | 0.664 ± 0.132 | 17.6 ± 0.531 | 0.991 | 56.7 | 0.468 |
| | 黄芪甲苷 | 0.646 ± 0.119 | 31.9 ± 0.462 | 0.998 | 31.4 | 1.57 |

从表 3 和表 4 可以看出, 分别用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程进行拟合时, 拟二级动力学决定系数 R^2 明显较拟一级动力学高, 因此相比之下拟二级动力学方程能更好地描述活性炭对参芪提取液的吸附过程, 具体的动力学拟合曲线见图 3。但表 4 中拟二级动力学方程拟合时部分实验中有成分的吸附速率常数为负数, 这可能是因为存在竞争吸附现象, 导致随时间延长, 该成分吸附量有少量下降。因为拟二级动力学方程不适用于描述这种情形, 所以在图 3 中未画出吸附速率常数为负数的拟合曲线。

从表 4 中拟合的拟二级动力学方程参数可以发现不同批活性炭对参芪扶正药液体系指标成分的吸附

速率和平衡吸附量均有显著差异。如活性炭对腺嘌呤的平衡吸附, 其中 Y230301 批活性炭对腺嘌呤吸附最多达 31.5 mg/g, 而 220803 批活性炭最少, 只有 8.42 mg/g。从吸附速率常数来看, 如 221104 批活性炭对腺嘌呤的吸附速率常数高达 29.3 min^{-1} , 而 Y230301 批活性炭却低至 3.22 min^{-1} 。这说明活性炭吸附对参芪扶正药液体系中化学成分含量的影响比较复杂, 还需要进一步结合活性炭批次间性质差异开展深入研究。

5. 结论

本文主要建立了参芪扶正稀释液中腺嘌呤、腺苷、毛蕊异黄酮苷、黄芪甲苷四种指标性成分的分析方法, 为吸附前后药液中化学成分检测提供了分析手段, 因为分析时间较短, 操作容易, 也有应用于工业样品检测的前景。采用多批活性炭对参芪扶正稀释液进行了吸附动力学研究, 发现不同批活性炭对不同化学成分的吸附平衡时间和平衡吸附量差异较大, 其中大部分批次活性炭对黄芪甲苷的吸附量最大, 这可能是活性炭的非极性特性导致的。用拟一级动力学方程和拟二级动力学方程分别对吸附过程进行拟合时, 发现拟二级动力学方程所得决定系数更高。拟合所得吸附速率和平衡吸附量均有显著的差异, 说明活性炭自身性质对于吸附结果有较大影响, 需要进一步深入研究, 以明确活性炭吸附过程对参芪扶正稀释液体系成分含量高低的影响规律。

基金项目

国家中医药现代化专项“黄芪补气和红花补血‘功效-物质’解析及深度开发”(2022YFC3501600)。

参考文献

- [1] 盛龙生, 宋敏, 刘兴华. 参芪扶正注射液成分分析[J]. 中国处方药, 2004(8): 45-47.
- [2] 张声源, 范春林, 王磊, 等. 参芪扶正注射液的化学成分研究[J]. 中成药, 2011, 33(10): 1743-1747.
- [3] 邢希旺, 李永吉, 冯宇飞, 刘筱清, 吕邵娃. 中药注射剂致敏性与生产工艺相关性探讨[J]. 中医药信息, 2012, 29(6): 52-54.
- [4] 祝倩倩, 萧伟, 孙永成, 等. 注射用芪红脉通配液除杂工艺研究[J]. 中草药, 2013, 44(6): 696-700.
- [5] 陈前进, 冯淡开. 活性炭对生脉注射液人参皂苷 Re 的吸附作用[J]. 基层中药杂志, 2002(5): 23-24.