

# 皮类胶与骨胶的理化特性比较研究

上海中医学院 汪宗莹 蔡金莲 陈瑞华

**提 要** 由于采用通常的鉴别和分析方法区别真假阿胶未获满意结果。本文根据阿胶类药自身内在的高分子特性,测定其运动粘度、特性粘度、凝冻度、总氨基酸及微量元素并加以比较,以区别阿胶(驴皮胶),新阿胶(猪皮胶)、黄明胶(牛皮胶)和骨胶。实验结果证明上述方法是可行的。

在运动粘度、特性粘度和凝冻度方面,阿胶、新阿胶、黄明胶是近似的,而与骨胶相比较则有明显区别,骨胶中所含微量锌元素也明显高于其他胶类。

关键字: 阿胶、动物胶、鉴定

对阿胶类药商品的真伪,通常不易从性状或一般理化分析方法进行鉴别。本文旨在以阿胶类药是天然高分子胶类这一结构特征出发,利用胶的分子量是该物质的内在特性为前提,测定了阿胶的特性粘度、运动粘度、凝冻度,总氨基酸,人体必需氨基酸及其微量元素等,并与新阿胶(猪皮胶)、黄明胶、骨胶(伪品阿胶)进行对比分析,试图把胶类物质的内在质量、结构与性能等联系起来,以期作为区分皮类胶与骨胶的鉴别手段,并研究探讨阿胶类药的资源利用。

天然高分子化合物由于其分子量,分

布的不均匀性,以及阿胶类药加工工艺的不统一,带来测试过程中可能出现的复杂情况,对阿胶特性测试的条件、方法提出了更高的要求,有关阿胶类药的特性的深入研究及不同加工工艺对其影响,将另文报导。

## 实验部分

### 一、粘度测定

#### 1. 实验材料

驴皮阿胶 河南周口药胶厂生产 批号:  
840625

驴皮阿胶 山东东阿胶厂生产 批号:

新阿胶 山东车阿胶厂生产 批号830415

黄明胶 河南周口药胶厂生产 批号7449

骨 胶 上海静安区建筑材料商店

## 2. 实验方法

### (甲) 运动粘度的测定方法:

将供试品配成15%的测试液,按中国药典(75年版)Ⅱ部附录中运动粘度测定法测定。<sup>[1]</sup>测得的流出时间需重复三次,每次测定值与平均值的差数不得超过平均值的5%,另取一份供试样操作,以先后二次取样测得的总平均值按下式计算,即为供试品的运动粘度。

$$\text{运动粘度 } U = Kt$$

$K =$  用已知的某温度时水的粘度测得的粘度计常数。

$t =$  测得的平均流出时间。

### (乙) 特性粘度的测定方法

将供试品配成1%的测试液作为初始浓度( $C_1$ g/ml),用3号垂熔玻璃漏斗滤过,弃去初溶液精密量取续滤液10ml,按中国药典Ⅱ附录Ⅱ特性粘度测定法测定,测得流出时间( $T_1$ ),然后精密加入经3号垂熔玻璃漏斗过滤的空白溶剂5ml使溶液浓度为 $C_2$ ,同法测定流出时间 $T_2$ ,再依次精密加入溶剂5ml,10ml使成浓度分别为 $C_3$ , $C_4$ 的溶液,分别测定其流出时间 $T_3$ , $T_4$ ,每个浓度的流出时间测定两次,两次续数差不得超过0.2秒,取两次平均值及溶剂流出时间 $T_0$ 进行计算。

相对粘度

$$\eta_{r_1} = \frac{T_1}{T_0}, \quad \eta_{r_2} = \frac{T_2}{T_0},$$

$$\eta_{r_3} = \frac{T_3}{T_0}, \quad \eta_{r_4} = \frac{T_4}{T_0}$$

增比粘度

$$\eta_{sp_1} = \eta_{r_1} - 1, \quad \eta_{sp_2} = \eta_{r_2} - 1,$$

$$\eta_{sp_3} = \eta_{r_3} - 1, \quad \eta_{sp_4} = \eta_{r_4} - 1$$

比浓粘度

$$\eta_{sp_1}/C_1, \quad \eta_{sp_2}/C_2, \quad \eta_{sp_3}/C_3, \quad \eta_{sp_4}/C_4$$

令 $C'$ 为相对浓度,则 $C'_1 = 1, C'_2 = 2/3, C'_3 = 1/2, C'_4 = 1/3$ ,以 $\eta_{sp}/C'$ 为纵坐标, $C'$ 为横坐标作图,可得一直线,延长直接使与纵轴相交,截距 $A$ 即为相对浓度接近于零时的比浓粘度。(即为特性粘度)。或根据 $\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + KC$ 为回归方程,将 $\frac{\eta_{sp}}{C}$ ;  $C$ 输入

计算器中,求 $C=0$ 时的 $[\eta]$ 。

## 3. 结果与讨论

表1 几种胶类的特性粘度、运动粘度比较

编号	胶类名称	厂名	批号	特性粘度 (ml/g)	K	运动粘度 (厘斯)
1	驴皮阿胶	周口药胶厂	840625	0.18	-0.044	2.9
2	驴皮阿胶	山东东阿厂	831211	0.17	-0.044	2.7
3	新阿胶	同上	830415	0.18	-0.045	2.6
4	黄明胶	周口药胶厂	7449	0.22	-0.066	4.9
5	骨 胶	工业用		0.27	-0.038	8.2

从表1可见,不同牌号的驴皮胶其运动粘度,特性粘度的数据是一致的。( $[\eta] = 0.17 \sim 0.18$   $K = -0.044$   $V = 2.7 \sim 2.9$ ),猪皮胶与驴皮胶的运动粘度、特性粘度也一致( $[\eta] = 0.18$   $K = -0.045$   $V = 2.6$ ),与黄明胶比较则稍有差别( $[\eta] = 0.22$   $K = -0.066$   $V = 4.9$ ),而骨胶与上述几种胶相比较,其运动粘度、特性粘度均有明显差别( $[\eta] = 0.27$ ,  $K = -0.038$ ,  $V = 8.2$ )。

上述数据表明:阿胶类药作为一种天然高分子化合物,通过测定高聚物特性粘度的方法测其平均分子量的方法是可行的。同种胶类的运动粘度,特性粘度是相同的;不同种胶类的运动粘度,特性粘度是各不相同的,有的近似、有的有区别、有的有明显差别(见表1)。工业用骨胶的 $[\eta]$ ,  $V$ 与药用胶类的 $[\eta]$ ,  $V$ 明显差别可用以作为鉴别真假阿胶的一种指标。猪皮胶、黄明胶与驴皮胶 $[\eta]$ 的一致性、对扩大阿胶类药源可获有益

的启示。

## 二、凝冻度测定

### 1. 实验材料 同上

### 2. 测定方法

称取胶样分别配成 4%, 7%, 10% (g/g) 浓度的胶液, 室温放置膨胀 2 小时后放在 60°C ± 3°C 的水浴上使完全溶解, 然后将三角烧瓶取出擦干, 置天平上加蒸馏水, 补足因蒸馏水蒸发而损失的水分, 将胶液摇匀, 取上述三种浓度的胶液各 10ml, 分别倒入三支玻璃试管中, 置冰浴中冷冻, 每隔 1 小时取出记录试管倒置 10 秒钟, 以不流下时的溶液浓度和温度, 即为该胶样的凝冻浓度和凝冻时间。

### 3. 结果与讨论

表 2 几种胶类的凝冻度比较

编号	胶类名称	厂名	批号	4%	7%	10%
1	驴皮阿胶	周口药胶厂	840625	6 hr 未冻	6 hr 未冻	3 hr 冻
2	驴皮阿胶	山东东阿厂	831211	6 hr 未冻	6 hr 未冻	3 hr 冻
3	新阿胶	同上	830415	6 hr 未冻	6 hr 冻	3 hr 冻
4	黄明胶	周口药胶厂	7449	6 hr 未冻	6 hr 冻	3 hr 冻
5	骨胶	工业用	—	1 hr 冻	1 hr 冻	1 hr 冻

从表 2 表明: 驴皮胶、新阿胶、黄明胶与骨胶的凝冻度明显不同。10% 的骨胶液在 1hr 以内即凝冻, 而 10% 的驴皮胶液、新阿胶液、黄明胶液在 3hr 以内才凝冻, 4%, 7% 的骨胶液在 1hr 内也凝冻, 而 4%, 7% 的驴皮阿胶都不凝冻, 4%, 7% 的新阿胶液、黄明胶液有的凝冻、有的需要长达 6 小时才凝冻。它表明驴、猪、牛皮胶的凝冻度与骨胶完全不同, 而前二者之间虽有一定差别, 但较接近。这一结果与前述特性粘度运动粘度的结论是相一致的。

## 三、氨基酸测定

### 1. 实验材料

除猪皮用文亭阿胶厂生产 (810420) 的外, 其他与前相同。

2. 实验仪器: 日产 Hitachi 50 型自动化高压液相层析氨基酸分析仪

### 3. 实验方法:

① 水解: 取待测样品适量 (x mg) 加 6N HCl (分析纯) 1ml, 于安瓿瓶中, 冲氮气、抽气、封口、100—110°C 水解 24 小时, 于蒸发皿中挥去 HCl, 残渣蒸发至干后置 NaOH 干燥器中, 放置过滤, 备用。

② 待测样品的浓度配制: 将上述干燥样品溶于 0.02N HCl 1ml 中, 经高速离心 1 万/min 离心 5 分钟, 取 y μl 至样品杯中, 加 0.02N HCl 至容量刻度。(为 500 μl)。

③ 上机进样量 (μl) 本实验每次为 50 μl。

④ 计算: 样品浓度 = x mg/ml = x r / μl

$$\text{进样量} = y \mu\text{l} \cdot \frac{1}{10} \cdot x r / \mu\text{l}$$

### 4. 结果与讨论

表 3 几种胶类的氨基酸含量比较

编号	胶类名称	厂名	批号	人体必需氨基酸 (%)	总氨基酸 (%)
1	驴皮阿胶	周口药胶厂	840625	11.9	66.0
2	驴皮阿胶	山东东阿厂	831211	10.5	58.4
3	新阿胶	同上	830420	10.9	68.5
4	黄明胶	周口药胶厂	7449	11.3	69.7

表 3 表明: 各种阿胶类药中所含氨基酸的量无明显差异。即同种驴皮阿胶、新阿胶、黄明胶中所含总氨基酸大体相近 (58—70%), 其中人体必需氨基酸的含量也相近 (10—12%), 这一数据既与前述二种实验结论相一致, 又启示可扩大阿胶类用药药源。

## 四、微量元素

### 1. 实验材料

见前。

### 2. 实验仪器

岛津 AA-646 原子吸收分光光度计

### 3. 实验方法:

试样在60℃左右干燥二小时、在干燥器中放置半小时,除去表面水份。在光电天平上称取样品1克左右,称准至0.0002克,用去离子水溶解(如不溶可在水浴上适当加

温),加去离子水在25毫升容量瓶中弯稀释到刻度。

在岛津 AA-646 原子吸收分光光度计上选用各元素最佳测定条件测定之。

### 4. 结果与讨论

表4 几种胶类的微量元素含量比较

编号	胶类名称	厂名	批号	Mn <sup>++</sup>	Cu <sup>++</sup>	Cr <sup>6+</sup>	Fe <sup>+++</sup>	Co <sup>++</sup>	Zn <sup>++</sup>	Mo <sup>6+</sup>	V <sup>5+</sup>
1	驴皮阿胶	周口药胶厂	840625	4.6	10.6	0	143.7	10.3	10.1	0	+
2	驴皮阿胶	山东东阿厂	831211	3.3	5.5	0	26.1	40.8	5.9	0	++
3	新阿胶	同上	830415	1.1	8.2	0.7	50.3	22.6	6.8	7.5	++
4	黄明胶	周口药胶厂	7449	1.7	17.5	0	34.1	0	13.6	0	+
5	骨胶	工业用	—	0.7	20.2	1.7	35.3	31.2	225.4	9.2	++++

表4揭示出真假阿胶类药中所含微量元素有明显不同。伪品阿胶(骨胶)中所含Zn<sup>++</sup>的含量为225.4ppm,约大于正常胶类药的15—40倍,同时所含Cu<sup>++</sup>,Cr<sup>6+</sup>,Co<sup>++</sup>,Mo<sup>6+</sup>,V<sup>5+</sup>量都大于药用胶,因此测定Zn<sup>++</sup>,V<sup>6+</sup>等微量元素可作为鉴别是否以骨胶冒充阿胶的重要指标之一。

## 结 论

1. 实验结果表明:利用运动粘度,特性粘度,凝冻度及其微量元素,特别是Zn<sup>++</sup>的含量和胶的相对分子量大小是鉴别皮类胶与骨胶的有效方法之一。

2. 测试数据提示:驴皮胶、猪皮胶,

黄明胶有相近似的人体必需氨基酸的含量,这与特性粘度,运动粘度的数据相一致,它为扩大新药源提供了有益的启示。

3. 本文实验应用中国药典Ⅱ部(75年版)规定的测定粘度方法,应用于阿胶类药的测试获得较为满意结果,可为修改新药典提供依据。

## 参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国卫生部药典委员会“中华人民共和国药典”二部 北京 人民卫生出版社 1977附录 P24—26
- [2] 钱人元等“高聚物的分子量测定 北京 科学出版社 1959 P25—45