

# SP825 型大孔树脂对栀子苷的吸附性能考察

丁玲<sup>1</sup>, 高俊峰<sup>2</sup>, 张鹏<sup>2\*</sup>, 刘建勋<sup>2</sup>

(1. 北京中医药大学, 北京 100029; 2. 中国中医科学院西苑医院基础医学研究所, 北京 100091)

**[摘要]** 目的: 优选栀子苷的大孔树脂吸附条件, 考察栀子苷在 SP825 型大孔树脂的吸附动力学、热力学过程。方法: 在单因素试验基础上, 以栀子苷吸附率为指标, 采用响应面法优化栀子苷的吸附条件, 确定 SP825 型树脂吸附栀子苷的等温吸附模型、动力学模型和热力学参数。结果: 最佳吸附条件为上样液质量浓度  $83 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 2.79; 最大吸附量  $247 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Freundlich 方程可很好地拟合等温吸附热力学过程, 拟二级方程可很好地描述吸附动力学过程。结论: 栀子苷的吸附过程为自发放热反应, 且低温有利于吸附, 吸附速率主要由液膜扩散控制。

**[关键词]** 栀子苷; 大孔吸附树脂; 响应面分析法; 吸附动力学; 吸附热力学; 单因素试验

**[中图分类号]** R283.6; R284.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)10-0040-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014100040

## Investigation of Static Adsorption Properties for Geniposide with SP825 Macroporous Resin

DING Ling<sup>1</sup>, GAO Jun-feng<sup>2</sup>, ZHANG Peng<sup>2\*</sup>, LIU Jian-xun<sup>2</sup>

(1. Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100029, China;

2. Institute of Basic Medical, Xiyuan Hospital, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100091, China)

**[Abstract]** **Objective:** To optimize adsorption conditions of geniposide on SP825 macroporous resin and investigate its adsorption equilibrium, thermodynamics and kinetics. **Method:** Based on single factor tests, response surface methodology was adopted to optimize adsorption conditions of geniposide with adsorption rate as index, isotherm adsorption model, kinetic curve and thermodynamic parameters of geniposide on SP825 resin were measured. **Result:** Optimum adsorption conditions were as follows: the concentration of sample solution  $83 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH of 2.79; The maximum adsorption capacity was  $247 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Adsorption equilibrium was well fitted by Freundlich formula, and kinetics process could be formulated by pseudo-second equation. **Conclusion:** Adsorption of geniposide was an spontaneous exothermic process, which could benefit from low temperature, adsorption rate was mainly controlled by liquid membrane diffusion.

**[Key words]** geniposide; macroporous resin; response surface methodology; adsorption dynamics; adsorption thermodynamic; single factor test

栀子为茜草科植物栀子 *Gardenia jasminoides* Ellis. 的干燥成熟果实, 具有泻火除烦、清热利尿、凉血解毒的功效。栀子苷作为栀子的主要活性成分之一, 是治疗心血管和肝胆等疾病的原料药物, 经不同条件发酵, 可制成天然食用色素栀子兰和栀子红。本实验运用单因素试验考察栀子苷的吸附条件, 采用响应曲面法考察各因素间交互作用对吸附工艺参数的影响, 并系统考察其吸附动力学和热力学特征,

**[收稿日期]** 20140122(017)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(30772755, 81073060); 国家科技重大专项(2009ZX09103-317)

**[第一作者]** 丁玲, 硕士, 从事中药化学研究, Tel: 010-62835640, E-mail: dingling\_resource@126.com

**[通讯作者]** \* 张鹏, 博士, 副研究员, 从事中药化学研究, Tel: 010-62835640, E-mail: onflown@sina.com

为大孔吸附树脂分离纯化栀子苷的大规模生产提供参考。

## 1 材料

BSZ-40型自动部分收集器(上海青浦泸西仪器厂),SHA-B型恒温振荡器(中国国华企业),AE240型电子分析天平(上海天平仪器厂),1100系列高效液相色谱仪(美国安捷伦公司)。栀子苷对照品(中国食品药品检定研究院,批号11079-200410),栀子苷原料药(自制,纯度>90%),SP825型大孔吸附树脂(日本三菱化学公司),乙腈、甲醇为色谱纯,其他试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

**2.1 大孔吸附树脂的预处理** 称取一定量大孔树脂,湿法装柱,水洗充分,加5% HCl 3 BV 浸泡6 h,水洗至中性,加2% NaOH 3 BV 浸泡6 h,水洗至中性,加95%乙醇5 BV 浸泡24 h,洗脱,至乙醇洗脱液与水1:5混合不呈白色混浊为止,水洗至无醇味,备用。通过前期静态吸附-洗脱试验确定选择具有较大吸附量及良好洗脱能力的SP825型树脂。

**2.2 上样量考察** 取一定量栀子苷,加水溶解并制成供试品溶液,上样于已处理好的大孔吸附树脂柱,选择了2种不同规格玻璃柱,每8 min 收集1份,依次编号,取各收集液适量,经0.45 μm 微孔滤膜滤过,采用HPLC测定,色谱条件为以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂,流动相乙腈-水(15:85),检测波长238 nm,结果显示SP825型大孔树脂对栀子苷溶液的最大吸附量133 mg·g<sup>-1</sup>。

### 2.3 单因素试验考察

**2.3.1 上样液质量浓度** 称取处理好好的SP825型大孔树脂5 g,湿法装柱,考察上样液(pH 3.61)质量浓度63,67,71,77,83 g·L<sup>-1</sup>对大孔树脂吸附性能的影响,收集洗脱液,采用HPLC测定,计算栀子苷吸附率,结果见图1。显示大孔树脂对栀子苷的吸附率随上样液质量浓度的升高先降低后升高再减小,于77 g·L<sup>-1</sup>时达最高值。

**2.3.2 上样液 pH** 称取处理好好的SP825型大孔树脂5 g,湿法装柱,调节上样液pH 2,考察pH对63,67,71,77,83 g·L<sup>-1</sup>栀子苷溶液吸附率的影响,结果见图1,显示当不同质量浓度的上样液调pH至2时,树脂的吸附率明显升高。称取处理好好的SP825型大孔树脂5 g,考察pH 2,3,4,5,6对77 g·L<sup>-1</sup>上样液中栀子苷吸附率的影响,结果吸附率分别为26.37%,26.54%,25.03%,26.15%,23.19%,说明强酸条件下利于栀子苷的吸附,故上样液pH选择2~3。

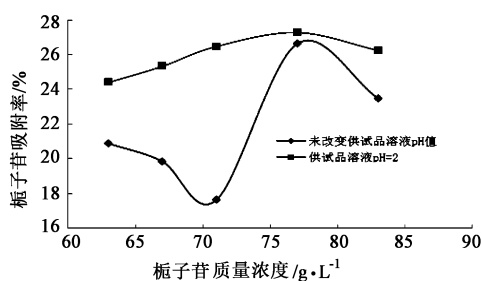


图1 上样液质量浓度对栀子苷吸附率的影响

**2.4 响应面试验** 根据响应面分析软件提供的模型,选择上样液质量浓度及pH为自变量,栀子苷吸附率为响应值,设计二因素三水平试验<sup>[1]</sup>,根据单因素试验结果选定二因素的零水平和波动区,因素水平见表1,试验安排及结果见表2。

表1 SP825型大孔树脂对栀子苷的静态吸附性能响应面试验因素水平

编码水平	X <sub>1</sub> 上样液质量浓度/g·L <sup>-1</sup>	X <sub>2</sub> pH
-1	71	2
0	77	3
1	83	4

表2 SP825型大孔树脂对栀子苷的静态吸附性能响应面试验安排

No.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	栀子苷吸附率/%	
			实测值	预测值
1	-1	-1	25.70	25.61
2	0	-1	26.14	25.99
3	1	-1	26.77	27.00
4	-1	0	26.28	26.32
5	0	0	26.62	26.63
6	1	0	28.19	27.58
7	-1	1	25.00	25.05
8	0	1	25.73	25.31
9	1	1	25.82	26.19
10	0	0	26.46	26.63
11	0	0	26.45	26.63
12	0	0	26.53	26.63
13	0	0	26.54	26.63

利用Design-Expert 8软件对表2试验结果进行多元回归拟合,获得栀子苷吸附率的预测值对自变量二次多项回归模型方程为 $Y = 26.63 + 0.63X_1 - 0.34X_2 - 0.063X_1X_2 + 0.32X_1^2 - 0.98X_2^2$ ,说明模型拟合情况较好,回归方程系数显著性检验见表3。

表 3 回归方程系数显著性检验

方差来源	SS	f	MS	F	P
模型	5.82	5	1.16	9.48	0.005 1
$X_1$	2.41	1	2.41	19.61	0.003 1
$X_2$	0.71	1	0.71	5.76	0.047 4
$X_1X_2$	0.016	1	0.016	0.13	0.731 7
$X_1^2$	0.27	1	0.27	2.24	0.178 1
$X_2^2$	2.68	1	2.68	21.81	0.002 3
残差	0.86	7	0.12		
失拟项	0.84	3	0.28	58.95	0.000 9
纯误差	0.019	4	$4.75 \times 10^{-3}$		
总异变	6.68	12			

方差分析结果显示方程的模型显著性  $P = 0.005 1 < 0.01$ , 说明差异极显著, 模型的校正决定系数  $R^2 = 0.871 3$ , 说明方程拟合度良好, 试验误差小, 可用于对栀子苷吸附率进行预测分析。显著性检验结果表明  $X_1, X_2^2$  均对栀子苷吸附率影响极显著,  $X_2$  影响显著, 其余项均不显著。根据上述回归方程作响应面分析图及等高线, 结果见图 2, 表明  $X_1$  对栀子苷吸附率的影响最大。对回归方程取一阶偏导数求得得上样液质量浓度  $83 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 2.79, 此时栀子苷的吸附率最高。按优选的吸附条件进行 3 次验证试验, 结果栀子苷平均吸附量  $247 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , RSD 4.67%, 说明响应值的试验值与回归方程预测值吻合良好。

**2.5 等温吸附曲线测定** 取处理好的 SP825 型大孔树脂 5 g, 上样液质量浓度分别为 63, 67, 71, 77,  $83 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 分别置于 298, 308, 318 K 恒温摇床上振荡 6 h, 吸附平衡后分别取上层清液测定栀子苷含量, 计算栀子苷吸附量, 结果见图 3, 发现吸附等温线随上样液质量浓度的增加而逐渐趋于平缓, 吸附等温线朝上凸提示在吸附剂表面与吸附质之间存在促进吸附的作用力, 吸附量在 298 ~ 318 K 内随温度的升高而降低, 说明 SP825 型树脂吸附栀子苷为放热过程。

常采用 Langmuir 和 Freundlich 方程描述吸附平衡行为, 前者是基于“吸附剂的表面只能发生单分子层吸附”的假设提出的, 后者是一种单组分吸附平衡的经验描述, 是基于“结合位点的能量依赖于该位点的邻近位点是否被占据”的假设建立的。Langmuir 等温方程式为  $C_e/Q_e = 1/K_L Q_m + C_e/Q_m$ , Freundlich 等温方程式为  $Q_e = K_F C_e^n$ , 线性化形式为  $\ln Q_e = \ln K_F + n \ln C_e$ , 式中  $Q_e$  为平衡吸附量,  $C_e$  为平

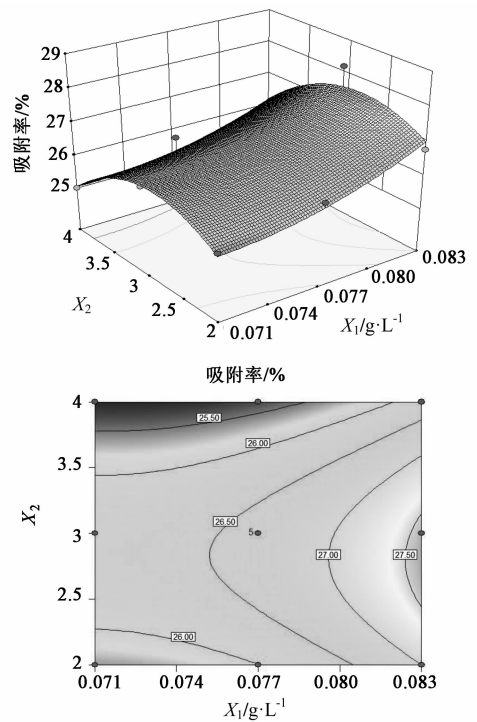


图 2 上样液质量浓度及 pH 对栀子苷吸附率影响的响应面和等高线

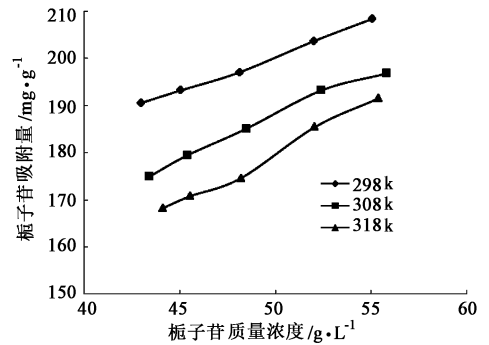


图 3 SP825 型大孔树脂对栀子苷的吸附等温线

衡质量浓度,  $Q_m$  为饱和吸附量,  $K_L$  为结合常数,  $K_F$  和  $n$  为等温吸附特征常数,  $K_F$  可评价吸附量的大小,  $n$  可用来描述等温线的变化趋势。分别采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对吸附平衡数据进行拟合, 结果见表 4。

表 4 SP825 型大孔树脂对栀子苷吸附量的 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数

T/K	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
	$K_L$	$Q_m$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
298	0.035 71	312.500	0.996 8	48.380 6	0.363 8	0.993 6
308	0.022 27	357.143	0.994 6	28.895 9	0.478 4	0.991 7
318	0.014 16	434.783	0.973 0	18.172 3	0.586 5	0.987 9

由表 4 可知, 在 298 ~ 318 K 范围内,  $K_L, K_F$  和  $Q_e$  随温度的升高而降低, 说明该吸附过程为放热过

程,降温有利于吸附。Freundlich 方程能更好地描述梔子苷在 SP825 型大孔树脂上的吸附过程,特征常数  $n$  介于 0.1 ~ 0.5,表明该吸附为“优惠吸附”,SP825 型树脂具有较强的吸附性能。

Freundlich 等温方程中吸附系数  $K_F$  随温度和吸附热而变,关系为  $\ln K_F = \ln K_0 - \Delta H/RT$ ,  $\Delta H$  表示等量焓变<sup>[2]</sup>。由吉布斯方程求得吸附自由能变  $\Delta G = -RT \ln K_F$ ,根据  $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$  可计算不同温度下的自由能变及熵变,热力学参数见表 5。结果说明温度升高,梔子苷吸附量减小;吸附焓变值为负值提示在研究范围内吸附过程为放热过程,降低温度有利于吸附。 $|\Delta H| < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  表明 SP825 型树脂对梔子苷吸附为物理吸附过程。 $\Delta G$  均  $< 0$  且受温度的影响不大,体现了吸附质从溶液到吸附剂表面为自发过程。吸附过程熵减小,必然使得脱附是一个熵增加的过程,系统熵值的变化是溶剂水分子洗脱及吸附梔子苷分子的综合结果。吸附过程  $\Delta S$  为负值说明溶剂水分子吸附过程占主导地位,总熵变为负<sup>[3]</sup>。

表 5 SP825 型大孔树脂对梔子苷的吸附热力学参数

$T/K$	$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
298		-9.656	-99.5
308	-39.3	-8.614	-99.6
318		-7.667	-99.5

**2.6 动力学曲线测定** 取已处理过的 SP825 型树脂 5 g,加入  $83 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  上样液 (pH 3),置于摇床上于  $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  振荡 6 h,吸附平衡后分别取上清液测定梔子苷含量,定时取样分析,考察时间对吸附率的影响,结果见图 4,表明 SP825 型树脂对梔子苷的吸附率随时间的增加而增大,于 360 min 处吸附基本达到平衡。

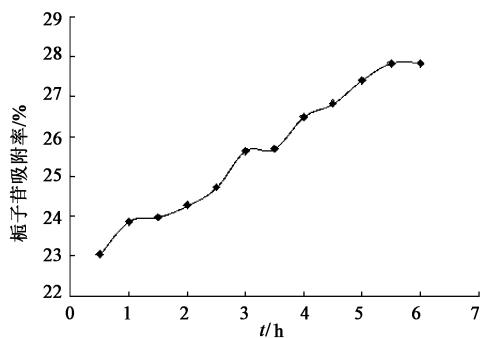


图 4 SP825 型树脂对梔子苷的吸附动力学曲线

**2.7 吸附动力学模型** 吸附动力学考察主要用于描述吸附剂吸附溶质的速率,吸附速率控制了吸附质在固-液界面的滞留时间。采用拟一级和二级吸

附动力学模型对梔子苷吸附过程进行拟合,拟一级 Lagergren 方程为固液吸附体系模拟分析的常用模型之一<sup>[4-6]</sup>,表达式为  $\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1/2.303)t$ ,  $K_1$  为拟一级速率常数,  $t$  为吸附时间,  $Q_t$  和  $Q_e$  分别为  $t$  时刻和达平衡时梔子苷在 SP825 型树脂上的吸附量,以  $\log(Q_e - Q_t)$  对  $t$  作图,若得 1 条直线,则证明拟一级动力学模型可描述该吸附过程。拟二级动力学方程模型可采用 McKay 方程<sup>[4-6]</sup> 描述,表达式为  $t/Q_t = 1/(K_2 Q_e^2) + t/Q_e$ ,  $K_2$  为拟二级速率常数,以  $t/Q_t$  对  $t$  作图,若得一直线,则证明拟二级动力学模型可描述该吸附过程。采用上述 2 种动力学模型对试验数据进行拟合,显示拟一级、拟二级动力学模型中  $Q_e$  分别为  $71.763, 250 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $R^2$  分别为  $0.9515, 0.9975$ ,  $K_1, K_2$  分别为  $0.0067, 0.2289 \text{ min}^{-1}$ ,说明二者均可较好地描述 SP825 型树脂对梔子苷的吸附过程,但拟二级动力学方程更好。

**2.8 控速步骤的确定**<sup>[7-8]</sup> 液相吸附一般由 3 个基本过程组成,吸附质分子穿过液膜扩散到树脂表面(液膜扩散),吸附质分子从树脂表面进入颗粒内部进而扩散到吸附位点(颗粒内扩散),吸附质分子在吸附位点被树脂吸附(吸附反应)。可分别选择  $F = 3C_0 K_t t/aQ_r, 1 + 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 + F) = 6\bar{D}C_0 t/aQ_r^2 = kt, 1 - (1 - F)^{1/3} = K_c C_0 t/r$  进行描述,式中  $F = Q_t/Q_e, r$  为树脂粒径,  $Q$  为树脂交换容量,  $a$  为化学计量常数(8.315),  $K_c$  为化学反应速率常数,  $\bar{D}$  为颗粒扩散常数,  $k$  为液膜传质系数,  $C_0$  为溶液质量浓度。采用上述方程对试验数据进行处理,确定反应的速度控制步骤,结果见图 5。说明  $t$  与  $F$  具有很好的线性关系 ( $R^2 = 0.9975$ ),  $t$  与  $1 + 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 + F)$  和  $1 - (1 - F)^{1/3}$  线性关系良好,  $R^2$  分别为  $0.9219, 0.9116$ , 吸附反应  $R^2$  一般均很快很难成为控速步骤,基本可判断 SP825 型树脂对梔子苷的吸附受液膜控制。

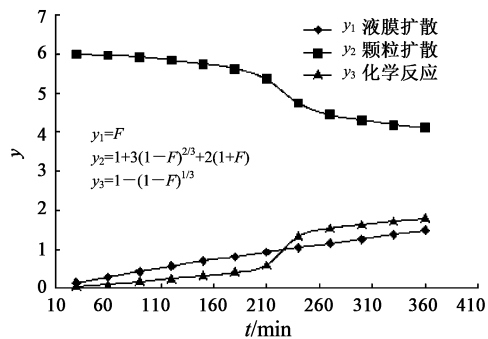


图 5 SP825 型树脂对梔子苷的吸附动力学控制步骤拟合曲线

# 附子中生物碱含量与在胆巴液中浸泡时间变化规律的研究

周林<sup>1,2</sup>, 李飞<sup>1\*</sup>, 任玉珍<sup>2</sup>, 杜杰<sup>2</sup>, 陈彦琳<sup>2</sup>, 梁焕<sup>2</sup>, 白宗利<sup>2</sup>, 张晓莉<sup>3</sup>

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 中国药材公司中药质量控制技术

国家工程实验室, 北京 100195; 3. 四川江油中坝附子科技发展有限公司, 四川 江油 621700)

**[摘要]** 目的: 采用高效液相色谱法检测在胆巴溶液中浸泡不同时间的附子中 6 种生物碱的含量, 分析附子中生物碱成分随浸泡时间的变化规律。方法: 采用 Waters sunfire C<sub>18</sub> 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 流速 0.8 mL · min<sup>-1</sup>, 柱温 30 °C, 检测波长 235 nm, 流动相乙腈-四氢呋喃 (25:15) 和 0.1 mol · L<sup>-1</sup> 醋酸铵溶液 (每 1 000 mL 加冰醋酸 0.5 mL), 梯度洗脱。结果: 泥附子洗净后在胆巴溶液中浸泡, 新乌头碱、次乌头碱、乌头碱和苯甲酰新乌头原碱的含量逐渐降低, 浸泡 20 d 后, 成分变化趋于平缓。浸泡 20 d 样品与生品比较, 其降低率分别为 60.39%, 73.84%, 72.57% 和 88.46%。结论: 泥附子洗净后在胆巴溶液中浸泡, 能达到防止腐烂的目的, 浸泡 20 d 以后胆附子质量稳定, 同时双酯型和单酯型生物碱总量均流失 70% 左右, 为保证临床用药的安全和有效, 有必要改进泥附子产地加工方法。

**[关键词]** 附子; 胆巴溶液; 新乌头碱; 次乌头碱; 乌头碱; 苯甲酰新乌头原碱

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)10-0044-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014100044

## Study on Amount Variation of Alkaloids Components with Marinated Time in Aconiti Lateralis Radix Praeparata

ZHOU Lin<sup>1,2</sup>, LI Fei<sup>1\*</sup>, REN Yu-zhen<sup>2</sup>, DU Jie<sup>2</sup>, CHEN Yan-lin<sup>2</sup>,

**[收稿日期]** 20130507(016)

**[基金项目]** 国家中医药管理局中医药行业科研专项(201107008)

**[第一作者]** 周林, 学士, 执业药师, 从事中药炮制研究工作, Tel: 010-61252955, E-mail: zhoulin415@163.com

**[通讯作者]** \* 李飞, 硕士研究生导师, 教授, 从事中药炮制研究工作, Tel: 010-84738616, E-mail: lf668@sina.com

### 3 讨论

本文采用响应面法优化栀子苷的吸附条件, 确定最大吸附量 247 mg · g<sup>-1</sup>。热力学和动力学研究表明 SP825 型大孔树脂的吸附过程为自发放热反应, 在一定温度范围内降温有利于吸附, 吸附动力学过程符合拟二级方程, 线性相关性较好  $R^2 > 0.99$ , 能真实地反映栀子苷在大孔树脂上的吸附过程, 吸附控速步骤为液膜扩散过程, 试验结果对优化栀子苷的分离纯化工艺有一定指导作用。

### [参考文献]

[1] Montgomery D C. Design and analysis of experiments [M]. 6th International edition. New York: John Wiley and Sons, 2005: 22.  
[2] 魏瑞霞, 陈金龙, 陈连龙, 等. 2-噻吩乙酸在 3 种树脂上的吸附行为研究[J]. 高分子学报, 2004, 8(4): 471.

[3] 陈国华. 应用物理化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 120.  
[4] 秦丽红, 张凤宝, 张国亮. NTS 在大孔吸附树脂上的吸附动力学及机理 [J]. 化学工业与工程, 2007, 24(3): 245.  
[5] Metwally E. Kinetic studies for sorption of some metal ions from aqueous acid solutions onto TDA impregnated resin [J]. J Radioanal Nucl Chem, 2006, 270(3): 559.  
[6] 郭卓, 袁悦. 介孔碳 CMK-3 对苯酚的吸附动力学和热力学研究 [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(2): 289.  
[7] 李海燕, 汪东风, Siaka D, 等. 球状壳聚糖树脂对茶多酚的吸附热力学和动力学研究 [J]. 茶叶科学, 2009, 29(4): 313.  
[8] 王秀芳, 田勇, 钟国英, 等. 氯霉素在活性炭上的吸附平衡与动力学 [J]. 高校化学工程学报, 2010, 24(1): 162.

[责任编辑 刘德文]