

# 大孔树脂吸附南五味子总三萜的动力学和热力学分析

董媛媛, 邓翀\*, 柴思佳

(陕西中医学院药学院, 陕西 咸阳 712046)

**[摘要]** **目的:**考察大孔树脂吸附南五味子总三萜的动力学与热力学特征,为该类化合物的分离纯化提供参考。**方法:**以吸附率、洗脱率为综合评价指标,通过静态吸附-洗脱试验从 11 种大孔树脂中筛选最适合纯化南五味子总三萜的大孔树脂类型,建立 AB-8 型树脂纯化南五味子总三萜的吸附动力学模型和等温吸附模型,并计算热力学参数。**结果:**选择 AB-8 型树脂,该树脂对南五味子总三萜在 0~50 min 为快速吸附阶段,50~200 min 为缓慢吸附阶段,200 min 后为吸附饱和阶段。AB-8 型树脂对南五味子总三萜的吸附行为符合准二级吸附动力学方程,吸附速率由液膜扩散和颗粒内扩散共同控制;平衡吸附数据符合 Freundlich 等温方程,属于多分子层吸附;高温有利于吸附。**结论:**AB-8 型树脂对南五味子总三萜的吸附为熵推动过程,固-液界面上分子运动更为混乱,有更多水分子杂乱地由固体表面向溶液中运动,为南五味子总三萜的纯化工艺优选具有一定指导意义。

**[关键词]** 南五味子; 总三萜; 大孔树脂; 吸附动力学; 吸附热力学

**[中图分类号]** R283.6; R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2014)17-0005-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2014170005

## Adsorption Kinetics and Thermodynamics Analysis of Macroporous Resin for Total Triterpenoids in Schizandrae Sphenantherae Fructus

DONG Yuan-yuan, DENG Chong\*, CHAI Si-jia

(Shaanxi University of Chinese Medicine, Xiayang 712046, China)

**[Abstract]** **Objective:** To investigate adsorption kinetics and thermodynamic characteristics of macroporous resin for total triterpenoids from Schizandrae Sphenantherae Fructus, in order to provide a reference for separation and purification of these compounds. **Method:** With adsorption and elution rate as indexes, optimum type of macroporous resin for purification of total triterpenoids was selected from 11 kinds of macroporous resin by static adsorption and desorption test, then adsorption kinetics model and adsorption isotherm model of total triterpenoids were established by AB-8 resin and calculated thermodynamic parameters. **Result:** AB-8 resin was selected, resin adsorption processor for total triterpenoids showed fast adsorption stage in 0-50 minutes and slow adsorption stage in 50-200 minutes, adsorption after 200 minutes was saturation stage. Adsorption dynamic behavior was well described by quasi-second-order kinetics equation, adsorption rate was mainly controlled by liquid film diffusion and intraparticle diffusion; equilibrium adsorption data were fitted Freundlich isotherm equation which was belonging to multi-molecular layer adsorption; high temperature was advantageous to adsorption. **Conclusion:** Adsorption process of AB-8 resin for total triterpenoids was driven by entropy, solid-liquid interface molecular motion was more confusion, more water molecules promiscuously moved from solid surface to solution, which had a certain guiding significance for optimizing purification process of total triterpenoids from Schizandrae Sphenantherae Fructus.

**[收稿日期]** 20140109(008)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(30902002,81374028);陕西省中医药管理局项目(13-ZY014);陕西省重点科技创新团队计划项目(2013KCT-26)

**[第一作者]** 董媛媛,在读硕士,从事中药化学研究, Tel:029-38185165, E-mail:414898702@qq.com

**[通讯作者]** \* 邓翀,博士,副教授,从事中药炮制化学及中药炮制原理研究, Tel:029-38185165, E-mail:fmmudz217@126.com

[Key words] Schisandrae Sphenantherae Fructus; total triterpenoids; macroporous resin; adsorption kinetics; adsorption thermodynamics

南五味子具有收敛固涩、益气生津、补肾宁心的功效,临床用于久嗽虚喘、梦遗滑精、遗尿尿频等证<sup>[1]</sup>。其主要化学成分包括木脂素类、三萜类、有机酸类、挥发油类等化合物,以往研究主要集中于木脂素类成分<sup>[2]</sup>。近年研究发现南五味子中总三萜对中枢神经系统具有抑制作用,还具有抑制艾滋病毒、抗癌等生物活性<sup>[3-4]</sup>,但目前对总三萜的提取纯化技术较薄弱。故本实验拟考察大孔树脂纯化南五味子总三萜的吸附动力学和热力学,为三萜类成分的提取纯化提供参考。

## 1 材料

UV-1102型紫外分光光度计(上海天美仪器有限公司),GB204型1/10万电子天平(瑞士梅特勒-托利多公司)。南五味子药材采自陕西省南郑县,经陕西中医学院生药教研室王继涛高级实验师鉴定为木兰科植物华中五味子 *Schisandra sphenanthera* Rehd. et Wils. 的干燥成熟果实;人参皂苷 Re 对照品(中国食品药品检定研究院,批号 110754-200822),HPD-100,HPD-300,HPD-500,HPD-700,D101,X-5,AB-8,HPD-100,DA201A,YWD01G<sub>3</sub>,YWD03F型大孔树脂(陕西蓝深特种树脂有限公司),水为纯净水,其他试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

### 2.1 溶液的制备

**2.1.1 供试品溶液** 称取南五味子粉末 50.03 g,加 12 倍量 75% 乙醇回流提取 3 次,每次 1 h,抽滤,合并滤液,回收至无醇味,加水定容至 1 L,即得,4 °C 冷藏备用<sup>[5]</sup>。

**2.1.2 对照品溶液** 精密称取人参皂苷 Re 对照品 5.10 mg,加无水乙醇溶解并定容至 25 mL 量瓶中,即得。

**2.2 树脂的预处理** 分别取适量 HPD-100,HPD-300,HPD-500,HPD-700,D101,X-5,AB-8,HPD-100,DA201A,YWD01G<sub>3</sub>,YWD03F 型大孔树脂,加乙醇浸泡过夜,装柱,用乙醇洗脱至洗脱液加水后无白色浑浊出现,用水洗至无醇味,备用。

### 2.3 方法学考察

**2.3.1 线性关系考察** 精密量取 2.1.2 项下对照品溶液 0.20,0.30,0.40,0.50,0.60 mL,分别置于 10 mL 试管中,水浴蒸干,加 5% 香草醛乙酸溶液(现用现配)0.2 mL,超声溶解,加入高氯酸溶液

0.8 mL,混匀,于 70 °C 水浴 15 min,迅速冰浴 5 min,加入乙酸 4 mL,充分混匀,于 540 nm 处测定吸光度(A)<sup>[6]</sup>。以 A 为纵坐标,质量为横坐标,得回归方程  $Y = 5.6078X - 0.0014$  ( $R^2 = 0.9998$ ),线性范围 0.0408 ~ 0.1224 mg。

**2.3.2 精密度试验** 精密量取人参皂苷 Re 对照品溶液 0.5 mL 于 10 mL 试管中,照 2.3.1 项下方法连续测定 6 次 A,计算得 RSD 1.23%,表明仪器精密度良好。

**2.3.3 稳定性试验** 精密量取供试品溶液 20 μL 于 10 mL 试管中,照 2.3.1 项下方法测定 A,每间隔 10 min 测定 1 次,连续测定 1 h,计算得 RSD 0.89%,表明供试品溶液在显色后 1 h 内稳定性好。

**2.3.4 重复性试验** 精密称取南五味子粉末约 1 g,照 2.1.1 项下方法提取,过滤,蒸干,加水定容至 25 mL,平行制备样品溶液 5 份。分别量取样品溶液 25 μL 于 10 mL 试管中,照 2.3.1 项下方法测定 A,计算得 RSD 2.38%,表明该方法重复性良好。

**2.3.5 加样回收率试验** 取已知含量的样品 6 份,每约份 0.5 g,精密加入一定量对照品溶液,照 2.1.1 项下方法提取,过滤,蒸干,加水定容至 25 mL。分别量取 25 μL 于 10 mL 试管中,按 2.3.1 项下方法平行测定 6 份样品,计算平均加样回收率 94.24%,RSD 4.18%。

### 2.4 南五味子总三萜纯化工艺的树脂筛选

**2.4.1 不同型号树脂的初筛** 将预处理好的各型号树脂抽干,各取 2 g 置于 25 mL 具塞锥形瓶中,加入 2.1.1 项下供试品溶液 20 mL,置电热恒温振荡槽中,于 25 °C,100 r·min<sup>-1</sup> 条件下振荡吸附 12 h,滤过,各取 50 μL 按 2.3.1 项下方法测定吸附残液中总三萜含量。抽干树脂表面水分,精密加入 95% 乙醇 20 mL,同条件下振荡 12 h,滤过,各取 25 μL 测定洗脱液中总三萜含量。同时取 2.1.1 项下供试液(稀释 1 倍)25 μL 测定总三萜含量,计算各树脂的吸附率及洗脱率<sup>[7]</sup>,见表 1。结果发现 AB-8 型大孔树脂对南五味子总三萜的综合静态吸附-洗脱效果较好,故选用 AB-8 型大孔树脂进行吸附热力学和动力学特征考察。

**2.4.2 静态吸附动力学考察** 量取处理好的干燥 AB-8 型大孔树脂 4.5 mL 于 25 mL 具塞锥形瓶中,加入 2.1.1 项下供试品溶液 30 mL,置电热恒温振

表1 不同型号大孔树脂对南五味子总三萜的吸附-洗脱情况 %

型号	吸附率	洗脱率	比解析率
HPD-100	70.20	66.64	46.78
HPD-300	68.44	71.78	49.13
HPD-500	68.65	73.77	50.64
HPD-700	73.37	84.62	62.08
D101	70.47	84.38	59.47
X-5	59.17	79.41	46.99
AB-8	72.30	99.31	71.80
DA201A	71.96	78.71	56.64
D4020	73.06	88.75	64.84
YWD01G3	83.09	79.04	65.67
YWD03F	67.65	76.49	51.75

荡槽中,于25℃,100 r·min<sup>-1</sup>条件下振荡吸附,分别于5,10,15,20,30,60,90,120,180,240,300,360,420,480 min各取50 μL测定总三萜含量,以吸附量<sup>[8]</sup>为纵坐标,采样时间为横坐标,绘制静态吸附曲线,见图1。结果表明AB-8型大孔树脂对南五味子总三萜在0~50 min为快速吸附阶段,50~200 min为缓慢吸附阶段,200 min后为吸附饱和阶段。

采用准1级,2级吸附动力学模型和颗粒内扩散Kannan方程<sup>[9]</sup>对该吸附过程进行拟合,预测吸附动力学行为。准1级方程是进行固液吸附体系模拟分析的常用模型之一,表达式为 $\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$ ( $K_1$ 为准一级速率常数, min<sup>-1</sup>),式中 $Q_e$ 和 $Q_t$ 分别平衡吸附量和 $t$ 时间对应的吸附量。准2

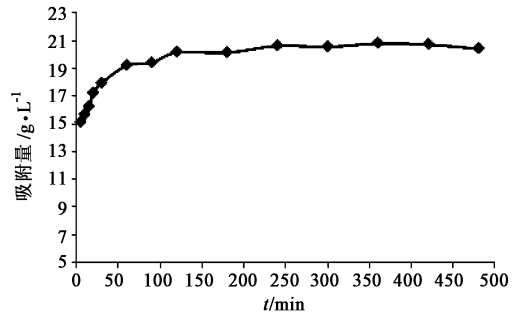


图1 南五味子总三萜的AB-8型大孔树脂静态吸附动力学曲线

级动力学方程模型表达式为 $1/(Q_e - Q_t) - 1/Q_e = K_2 t$ ( $K_2$ 为准二级速率常数, mL·mg<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>),颗粒内扩散Kannan方程表达式为 $Q_t = K_p t^{0.5} + C$ ( $K_p$ 为颗粒内扩散速率常数, mg·min<sup>-0.5</sup>·mL<sup>-1</sup>;  $C$ 为常数)。

吸附动力学方程主要为受液膜扩散控制的一级动力学方程和受吸附剂颗粒内部的内扩散控制二级动力学方程。如果吸附过程为颗粒内扩散控制,则 $Q_t$ 应与 $t^{0.5}$ 呈直线关系,斜率即 $K_p$ 。AB-8型大孔树脂吸附南五味子总三萜过程分别以准一级和准二级动力学模型拟合,见表2。结果表明准二级动力学方程能很好地描述该吸附动力学行为( $R^2 > 0.99$ ),且 $Q_e$ 的理论值与试验值更为接近;在吸附过程中0~30 min时, $Q_t$ 对 $t^{0.5}$ 呈良好线性关系( $R^2 = 0.986$ ),但30~240 min时线性关系不好( $R^2 = 0.894$ ),且上述拟合的扩散方程均不通过原点,故可初步判定AB-8型大孔树脂吸附南五味子总三萜的吸附速率受液膜扩散和颗粒内扩散共同控制。

表2 AB-8型大孔树脂吸附南五味子总三萜的准一级和准二级动力学模型参数

拟合模型	动力学方程	$Q_e/g \cdot L^{-1}$	$K_1$	$K_2$	$R^2$
准一级动力学	$\ln[(0.2799 - Q_t)/0.2799] = -0.0244t$	0.2799	0.0224		0.9894
准二级动力学	$1/(19.0840 - Q_t) - 1/19.0840 = 0.0123t$	19.0840		0.0123	0.9970

**2.4.3 静态吸附热力学考察** 分别量取2.1.1项下供试液2.5,5.0,7.5,10.0,12.5,15.0 mL于25 mL量瓶中,加水稀释至15.0 mL,混匀,各加入已处理好的干燥AB-8型大孔树脂1.5 mL,置电热恒温振荡槽中,分别于20,25,30,35℃以100 r·min<sup>-1</sup>振荡吸附12 h,滤过,各量取50 μL测定吸附残液中总三萜含量。以 $Q_e$ 为纵坐标,吸附平衡后的残留质量浓度( $C_e$ )为横坐标,绘制热力学吸附曲线,见图2。

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/vM^{[8]}$$

式中 $C_0$ 表示供试液起始质量浓度, $V$ 为供试液体积, $v$ 为树脂体积, $M$ 为人参皂苷Re的摩尔质量

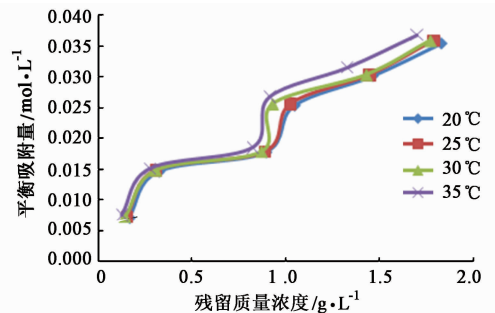


图2 AB-8型大孔树脂对南五味子总三萜的静态吸附等温线

(947.12 g·mol<sup>-1</sup>)。由图2可知,在不同温度条件下,AB-8型树脂吸附南五味子总三萜的等温线呈相

似变化趋势,即  $Q_e$  随着  $C_e$  的增大而增大,随温度的升高而升高,表明 AB-8 型树脂对南五味子总三萜的吸附属于吸热过程。

等温吸附模型的拟合常采用 Langmuir 方程 ( $C_e/Q_e = 1/Q_m \times C_e + 1/Q_m \times K_L$ ) 和 Freundlich 方程 ( $\log Q_e = 1/n \times \log C_e + \log K_f$ )<sup>[10]</sup>, 式中  $K_L, Q_m, n$  和  $K_f$  均为等温吸附特征常数。拟合 AB-8 型大孔树脂

吸附南五味子总三萜过程的等温吸附模型见表 3,4。结果表明 Freundlich 模型能很好地拟合 AB-8 型树脂对南五味子总三萜的等温吸附过程 ( $R^2 > 0.99$ ), Freundlich 系数( $K_f$  和  $n$ )均随温度的升高而升高,表明吸附属于吸热过程,提示高温有利于吸附,说明 AB-8 型树脂对南五味子总三萜的吸附为多分子层吸附,且吸附表面存在一定的不均匀性<sup>[11-12]</sup>。

表 3 AB-8 型大孔树脂在不同温度下对南五味子总三萜吸附的 Langmuir 等温方程参数

模型	$T/^\circ\text{C}$	拟合方程	模型参数		
			$Q_m/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R^2$
Langmuir	20	$C_e/Q_e = 19.4796C_e + 18.2956$	0.0513	1.0647	0.975
	25	$C_e/Q_e = 19.2709C_e + 17.8968$	0.0519	1.0768	0.968
	30	$C_e/Q_e = 18.7361C_e + 16.6874$	0.0534	1.1228	0.983
	35	$C_e/Q_e = 18.5099C_e + 16.1984$	0.0540	1.1427	0.987

表 4 AB-8 型大孔树脂在不同温度下对南五味子总三萜吸附的 Freundlich 等温方程参数

模型	$T/^\circ\text{C}$	拟合方程	模型参数		
			$K_f/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$n$	$R^2$
Freundlich	20	$\log Q_e = 0.6764 \log C_e - 1.6244$	0.0237	1.4784	0.999
	25	$\log Q_e = 0.6536 \log C_e - 1.6123$	0.0244	1.5300	0.999
	30	$\log Q_e = 0.6356 \log C_e - 1.5934$	0.0255	1.5733	0.999
	35	$\log Q_e = 0.6257 \log C_e - 1.5705$	0.0269	1.5982	0.998

吸附热力学参数包括吸附焓变 ( $\Delta H$ )、吸附自由能变 ( $\Delta G$ )、吸附熵变 ( $\Delta S$ ), 分别采用 Vant Hoff 方程 ( $\ln C_e = \Delta H/RT - \ln K_0$ ), Gibbs 推导方程 ( $\Delta G = -nRT$ ) 和 Gibbs-Helmholtz 方程 ( $\Delta S = (\Delta H - G)/T$ ) 计

算<sup>[13]</sup>, 式中  $R$  为理想气体常数 ( $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $n$  为 Freundlich 方程中参数,  $T$  为绝对开尔文温度,  $K_0$  为常数。AB-8 型树脂对南五味子总三萜的吸附热力学参数见表 5。

表 5 AB-8 型树脂对南五味子总三萜的吸附热力学参数

$C_0$ / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Delta H$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$				$\Delta S/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$			
		20 $^\circ\text{C}$	25 $^\circ\text{C}$	30 $^\circ\text{C}$	35 $^\circ\text{C}$	20 $^\circ\text{C}$	25 $^\circ\text{C}$	30 $^\circ\text{C}$	35 $^\circ\text{C}$
0.863	12.145					0.0537	0.0535	0.0532	0.0527
1.725	6.770					0.0354	0.0354	0.0354	0.0353
2.587	4.023					0.0260	0.0262	0.0264	0.0264
3.445	7.455	-3.601	-3.791	-3.963	-4.093	0.0377	0.0371	0.0373	0.0375
4.312	4.374					0.0272	0.0274	0.0275	0.0275
5.175	3.392					0.0239	0.0241	0.0243	0.0243

由表 4 可知, 不同初始质量浓度下的  $\Delta H$  均为正值, 表明该过程为吸热过程, 高温有利于吸附的进行, 与吸附等温线得出的结论一致,  $\Delta H$  绝对值  $< 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 表明吸附为物理吸附过程<sup>[14]</sup>。不同温度下的  $\Delta G$  均为负值, 表明吸附为自发进行的过程,  $\Delta G$  随温度的升高而降低, 说明升温有利于吸附。

试验范围内  $\Delta S > 0$ , 表明吸附为熵推动过程, 固-液界面上分子运动更为混乱, 有更多水分子杂乱地由固体表面向溶液中运动。

### 3 讨论

吸附动力学研究表明, 拟一级动力学方程和拟二级动力学方程均能较好地拟合不同操作条件下的

动力学数据,且相关系数均 $>0.95$ ;可初步判定南五味子总三萜的在 AB-8 型大孔树脂的吸附过程为液膜扩散和颗粒内扩散共同作用。原因可能是由于溶液质量浓度较低、吸附剂粒度较小时,吸附速率倾向于由液膜扩散控制;反之,吸附速率倾向于由颗粒内扩散控制<sup>[15]</sup>。

吸附方程优选结果显示 Freundlich 方程是描述 AB-8 型大孔树脂吸附南五味子总三萜的最佳模型方程,表明 AB-8 型大孔树脂表面是不均匀的,吸附属于多层分子吸附模式; Freundlich 方程显示总三萜的吸附热均随吸附量的增大而减小,可能是由于吸附开始时吸附仅发生在最活泼的活性中心上,此时所需活化能最小,而产生的吸附热最大,随着吸附量的增加,活泼中心逐渐被占据,吸附转到那些较不活泼的吸附中心,此时的活化能增大,吸附热变小的缘故。

#### [参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:297.

[2] 陈佩东,吴玉,殷放宙. 醋蒸五味子化学成分研究[J]. 中药材,2011,34(11):1718.

[3] 张汝波. 华中五味子的化学成分研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2007.

[4] 王薇丹,周大铮,叶正良. 五味子属植物降三萜成分研究进展[J]. 中成药,2009,31(12):1912.

[5] 邓翀,颜永刚,田卜荣,等. 南五味子总三萜类化合物提取工艺的正交实验设计优化[J]. 时珍国医国药,2011,22(10):2492.

[6] 卢莉娜,赵伟春,沈婵娟,等. D101 和 AB-8 树脂对湖州铁线莲总皂苷吸附能力的比较[J]. 中成药,2013,35(2):282.

[7] 刘红梅,李丹,郭冠亚,等. 大孔树脂对灰树花子实体酶解液色素的吸附性能研究[J]. 中成药,2012,34(11):2248.

[8] 孙磊,王玉蓉,李维峰. 大孔吸附树脂吸附远志总皂苷的吸附热力学与动力学研究[J]. 北京中医药大学学报,2006,29(11):772.

[9] 张英,李卫民,高英. 大孔树脂 AB-8 对黄柏提取液中总生物碱的吸附行为研究[J]. 南方医科大学学报,2010,30(6):1455.

[10] 胡洋叶,王玉蓉,韩振蕴. 大孔树脂吸附知母总皂苷的动力学与热力学研究[J]. 中医药信息,2011,28(5):36.

[11] 胡绳,刘云,董元华,等. 改性长石对磷的吸附热力学和动力学研究[J]. 环境工程学报,2009,3(11):2100.

[12] 邱碧菡,李欢,潘林海,等. 不同大孔树脂组合精制黄连解毒汤复方水提液的吸附-解吸动力学比较研究[J]. 中国中药杂志,2011,36(15):2056.

[13] 张涵,索绪斌. 两种大孔吸附树脂对柚皮苷的吸附动力学及热力学研究[J]. 中国新药杂志,2011,20(5):459.

[14] 唐文. 大孔树脂分离纯化岩黄连生物总碱的工艺研究[D]. 南宁:广西大学,2009.

[15] 陶祖贻,赵爱民,郑成法. 离子交换平衡及动力学[M]. 北京:原子能出版社,1989:85.

[责任编辑 刘德文]

## 欢迎订阅 2015 年度《中国实验方剂学杂志》

《中国实验方剂学杂志》由国家中医药管理局主管,中国中医科学院中药研究所和中国中西医结合学会中药专业委员会主办的学术刊物,已成为“中国中文核心期刊”、“中国科技论文统计源期刊(2013 年扩刊版)”、“中国学术期刊综合评价数据库来源”期刊、“中国期刊网、中国学术期刊光盘版”全文收录期刊、美国《化学文摘》统计源期刊;并被评为“中国中医药优秀期刊”及“中国学术期刊优秀期刊”。本刊创建于 1995 年 10 月,主要设置栏目:学术专论、综述、工艺与制剂、化学与分析、药物代谢、药理、毒理、临床、数据挖掘等。本刊的读者对象是从事中西医药,尤其是方剂教学、科研、医疗、生产的高、中级工作者,以及中医药院校的高年级学生等。

本刊现为半月刊,16 开本,242 页,标准刊号:ISSN1005-9903;CN11-3495/R。每期定价 35 元,全年 840 元。国内外公开发行,国内由北京市报刊发行局办理总发行,邮发代号:2-417;国外由中国国际图书贸易总公司办理发行,代号:SM4655,欢迎订阅。本刊编辑部也办理邮购。地址:北京市东直门内南小街 16 号,《中国实验方剂学杂志》编辑部,邮编:100700,联系电话:(010)84076882,电子邮件:syfjx\_2010@188.com,网址:www.syfjxzz.com。