

选择性脱除丹参提取液中重金属的吸附剂制备研究

余金鹏^{1,2}, 唐 英³, 张艳红³, 徐华胜^{1,2}, 樊敏伟³, 王鹏飞^{1,2*}

1. 上海化工研究院, 上海 200062

2. 上海绿强新材料有限公司, 上海 201608

3. 国家中药制药工程技术研究中心, 上海 201023

摘要: 目的 以分子筛为主要原料, 开发出能选择性脱除丹参提取液中 5 种重金属的吸附剂。方法 从 4 种原料铁红粉末、快脱粉(活性氧化铝)、13X 分子筛原粉、硫化锌粉末中筛选出 13X 分子筛原粉、活性氧化铝为原料, 使用混料均匀试验方法, 筛选吸附剂配方。再选用壳聚糖、乙二胺四乙酸(EDTA)为扩孔剂, 制备了扩孔型吸附剂。结果 经混料均匀试验, 可得吸附剂中 13X 分子筛原料比例处于 0.275 6~0.465 5 时, 对水中 5 种重金属 Cu、Pb、Cd、Hg、As 均有较好脱除效果。将混料设计优选的吸附剂用于脱除丹参提取液中 5 种重金属, 吸附时间 4 h, Cu、Pb、Cd、Hg、As 脱除率分别为 14.4%、74.5%、54.6%、13.4%、8.8%。而相同组成的扩孔型吸附剂对丹参提取液中 5 种重金属脱除率有明显提升, Cu、Pb、Cd、Hg、As 的脱除率分别提高至 21.0%、91.5%、97.5%、60.3%、46.8%。结论 所制备的扩孔型吸附剂, 能在较短时间内脱除丹参提取液中 5 种重金属, 具有一定工业应用前景。

关键词: 丹参; 重金属; 13X 分子筛; 选择性脱除; 铁红; 活性氧化铝; 硫化锌; 吸附剂; Cu; Pb; Cd; Hg; As

中图分类号: R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2018)05-1068-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.05.012

Preparation of adsorbents for selectively removal of heavy metals from *Salvia miltiorrhiza* extract

YU Jin-peng^{1,2}, TANG Ying³, ZHANG Yan-hong³, XU Hua-sheng^{1,2}, FAN Min-wei³, WANG Peng-fei^{1,2}

1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China

2. Shanghai Luqiang New Materials Co., Ltd., Shanghai 201608, China

3. National Engineering and Research Center for TCM, Shanghai 201023, China

Abstract: **Objective** Taking molecular sieve as a main component, to develop adsorbents which can selectively remove five kinds of heavy metal in *Salvia miltiorrhiza* extract solution. **Methods** The 13X zeolite powder and active alumina powder were selected to compose adsorbent from four materials including iron red powder, fast powder (activated alumina), 13X molecular sieve powder, and zinc sulfide powder. The adsorbent formula was optimized with uniform design for mixture experiment. Pore-expanding agents, such as Chitosan and EDTA, were added to improve adsorbent pore structure. **Results** With uniform design for mixture experiment, adsorbents with 13X zeolite ratio 0.275 6—0.465 5 could effectively remove five heavy metals (Cu, Pb, Cd, Hg, and As) in water solution. The optimal adsorbents from uniform design were hard to remove heavy metal in *S. miltiorrhiza* extract solution in 4 h, and removal ratios of Cu, Pb, Cd, Hg, and As were 14.4%, 74.5%, 54.6%, 13.4%, and 8.8%, respectively. With the same formula, pore-expanding adsorbents could effectively remove five heavy metals in *S. miltiorrhiza* extract solution in 4 h, and removal ratios of Cu, Pb, Cd, Hg, and As increased to 21.0%, 91.5%, 97.5%, 60.3%, and 46.8%, respectively. **Conclusion** Pore-expanding adsorbents prepared in this study could remove five heavy metals in *S. miltiorrhiza* extract solution in short time, exhibiting industrial application prospect. **Key words:** *Salvia miltiorrhiza* Bunge.; heavy metal; 13X zeolite; selective removal; iron red powder; activated alumina; zinc sulfide powder; adsorbent; Cu; Pb; Cd; Hg; As

收稿日期: 2017-09-15

基金项目: 上海市科技人才计划项目(15XD1522300)

作者简介: 余金鹏(1984—), 男, 博士, 主要从事分离过程研究, 新型吸附剂开发等领域。

Tel: 13501826084 (021)52383012 E-mail: freyujinpeng@126.com

*通信作者 王鹏飞, 教授级高级工程师。Tel: (021)52383012 E-mail: wpf@sricims.com

中医是中华民族传统文化瑰宝, 中医用药称为中药, 中药品种绝大部分为中草药。但随着我国工业发展, 环境污染日益严重, 使得中草药产品质量难以保障, 特别是重金属含量超标问题^[1-3]。重金属对人体多种正常生理功能具有明显抑制作用。长期服用重金属超标的药物会引发多种疾病^[4]。必须采取有效手段去除中药产品中超标的重金属, 以使其处于安全使用范围内^[5]。

丹参是中医常用中药材, 由于其需求量大, 野生药材已无法满足需求。现在市场上丹参以人工种植为主, 常施用化肥、农药等, 易造成重金属含量超标。颜慧等^[6]对我国所产丹参重金属含量进行测定, 发现 Cu 含量超标现象相当普遍, Cd、Pb 含量个别超标^[7-8]。本课题拟选丹参作为模型中药材, 用以开发能选择性脱除其中重金属的吸附剂。

目前, 中药重金属脱除技术主要有 4 种: 絮凝沉淀法^[9]、超临界 CO₂ 络合萃取法^[10]、膜分离法^[11]、吸附法^[12-17]等。前 3 种方法相关文献不多, 对重金属的脱除效果有限。吸附法是目前最常用的技术, 所用吸附剂包括大孔树脂^[12]、改性硅胶^[13-14]、改性壳聚糖^[15]等。吸附法在脱除重金属的同时, 易引起中药有效成分的流失。

分子筛是天然或人工合成的具有一定骨架结构的微孔晶体材料, 主要由硅铝酸盐组成。分子筛具有择形吸附性能, 分子筛孔径 < 2 nm, 重金属离子能通过微孔被吸附, 而中药有效成分分子较大, 无法进入微孔。分子筛材料还具有离子交换性能, 常用于处理含重金属污水, 可考虑将分子筛用于中药重金属的脱除, 以期能选择性脱除中药提取液中重金属。陈卫平^[16]采用 13X 分子筛处理含有 Cu²⁺、Pb²⁺ 等电镀废水, 去除率可达 95% 以上。本课题组已尝试 13X 分子筛涂层材料脱除丹参提取液中重金属 Pb 和 Cd, 并取得良好效果^[8]。本实验将进一步考察 13X 分子筛材料对丹参提取液中 Cu、Pb、Cd、Hg、As 5 种重金属的脱除效果。

本实验拟以 13X 分子筛为主体材料制备出能选择性脱除中药提取液重金属的吸附剂, 并用于脱除丹参提取液中的重金属。

1 仪器与试剂

1.1 试剂

丹参由上海中药制药技术有限公司提供, 购于上海华宇药业有限公司, 经上海中医药大学陶建生教授鉴定为唇形科植物丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge.

的根和根茎; 13X 分子筛原粉由洛阳建龙化工有限公司生产; 快脱粉由淄博贝尔化工科技有限公司生产; 铁红粉末购于上海鹤鸣颜料有限公司; 硫化锌粉末为实验室自制; Cu、Pb、Cd、Hg、As 标准溶液 (质量浓度均为 1.000 g/L, 批号依次为 148030-1、148028-2、148012-1、13A25-2、147045-2) 购于国家有色金属及电子材料分析测试中心; 对照品丹酚酸 B 购于中国食品药品检定研究院, 质量分数 > 98%, 批号 111562-201514; 对照品迷迭香酸购于上海源叶科技有限公司, 质量分数 > 98%, 批号 YY900004-20mg。

1.2 仪器

Agilent 1260 高效液相色谱仪, 安捷伦科技有限公司; TAS-990 原子吸收分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; HG-A 氢化物发生器, 北京曙光明电子光源仪器有限公司; SCIENTZ-18N 冷冻干燥机, 宁波新芝生物科技股份有限公司。

2 方法与结果

2.1 分析方法

2.1.1 丹参提取液有效成分测定

(1) 固含量及其回收率的测定: 量取吸附处理前后的提取液各 10 mL, 冷冻干燥后, 在精确度为 0.1 mg 天平上称定质量, 得固体粉末质量 m (g), 则固含量 $S = m/10$ (g/mL)。固含量回收率 (R_S) 为经吸附处理后的丹参提取液固含量 (S_1) 与吸附前丹参提取液固含量 (S_0) 的比值, 即 $R_S = S_1/S_0$ 。

(2) 丹酚酸 B 含量及其回收率测定: 使用 HPLC 法测定, 色谱条件参考《中国药典》2015 年版一部“丹参总酚酸提取物”^[18], 使用十八烷基硅烷键合硅胶色谱柱 (Eclipse Plus-C₁₈ 柱, 250 mm × 4.6 mm, 5 μm); 流动相为乙腈-0.05% 磷酸水溶液, 采用梯度洗脱, 其中乙腈体积比依次为 0~15 min, 10%~20% 乙腈; 15~35 min, 20%~25% 乙腈; 35~45 min, 25%~30% 乙腈; 45~55 min, 30%~90% 乙腈; 55~70 min, 90% 乙腈; 检测波长为 286 nm; 理论板数按迷迭香酸峰计算应不低于 20 000。配制丹酚酸 B 质量浓度 20.2 mg/L 对照品溶液, 依次量取对照品溶液 0.1、0.2、0.5、1.0 mL 稀释至 10 mL。注入色谱仪, 测定其峰面积, 确定标准曲线^[19]。称取样品质量 m (g), 配制成 10 mL 溶液, 使用 HPLC 测定样品丹酚酸 B 的峰面积, 根据上述标准曲线计算出丹酚酸 B 的质量浓度 C_1 (mg/L)。再根据下式计算丹参提取物中丹酚酸 B 的质量分数 $P_1 = 10 C_1/m$

(mg/kg)。丹酚酸 B 回收率 (R_1) 为经吸附处理后的丹参提取液中丹酚酸 B 的质量浓度 (C_{11}), 与吸附前丹参提取液中丹酚酸 B 的质量浓度 (C_{10}) 的比值, 即 $R_1 = C_{11}/C_{10}$ 。

(3) 迷迭香酸含量及其回收率测定^[18]: 测定方法同丹酚酸 B。仅对照品溶液为迷迭香酸 7 mg/L。根据标准曲线计算出迷迭香酸质量浓度 C_2 (mg/L)。丹参提取物中迷迭香酸质量分数 $P_2 = 10 C_2/m$ (mg/kg)。迷迭香酸回收率 (R_2) 为经吸附处理后的丹参提取液中迷迭香酸质量浓度 (C_{21}), 与吸附前丹参提取液中迷迭香酸质量浓度 (C_{20}) 的比值, 即 $R_2 = C_{21}/C_{20}$ 。

(4) 指纹图谱的测定: 参考《中国药典》2015 年版中通则 0512 部分^[18], 并利用软件《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》A 版计算经吸附处理前、后的丹参提取液高效液相指纹图谱相似度。

每个样品测定 3 次, 结果丹酚酸 B 质量分数 RSD < 3.7%, 迷迭香酸质量分数 RSD < 5.5%。

2.1.2 原子吸收分光光度法测定重金属含量 使用原子吸收分光光度计测定样品中 Cu、Pb、Cd、As、Hg 的重金属含量。参考《中国药典》2015 年版中通则 0406 部分^[18], Cu 使用火焰法; Pb、Cd 使用石墨炉法; As 使用氢化物发生法; Hg 使用冷原子法。每次测定都需重新绘制标准曲线。5 种元素的基本测定条件如下。

Cu 测定条件: 检测波长 324.7 nm, 空气压力 0.22 MPa, 乙炔压力 0.05 MPa, 乙炔体积流量 1 600 mL/min。

Pb 测定条件: 检测波长 283.3 nm, 氩气压力 0.4 MPa, 冷却水循环压力 0.4 MPa, 进样体积 10 μ L, 干燥、灰化、原子化、净化温度依次为 110、450、1 800、1 900 $^{\circ}$ C。

Cd 测定条件: 检测波长 228.8 nm, 氩气压力 0.4 MPa, 冷却水循环压力 0.4 MPa, 进样体积 10 μ L, 干燥、灰化、原子化、净化温度依次为 120、500、1 700、1 800 $^{\circ}$ C。

As 测定条件: 检测波长 193.7 nm。氢化物发生器加热电压 100 V, 氩气压力 0.3 MPa, 体积流量 200 mL/min, 空气开关打开。还原液中含 1.5% 硼氢化钾、0.3% 氢氧化钾。

Hg 测定条件: 检测波长 253.7 nm, 氢化物发生器加热电压为零, 氩气压力 0.3 MPa, 体积流量 200 mL/min, 空气开关关闭。还原液中含 1% 硼氢化钾、

0.1% 氢氧化钾。

每个样品测定 3 次, Cu、Pb、Cd、Hg、As 含量 RSD 依次小于 2.3%、4.9%、2.1%、4.5%、3.7%。

2.1.3 重金属脱除率 (E) 的测定 使用上述方法测定吸附前后重金属离子浓度变化, 计算重金属 E 。

$$E = 20(H_1 - H_0) \times 10^{-6} / M$$

H_1 、 H_0 分别为吸附前、后重金属质量浓度 (mg/L), M 为吸附剂质量 (g)

2.2 丹参提取物的制备

取丹参药材 10 kg, 粉碎成粗颗粒, 80 $^{\circ}$ C 回流提取 2 次, 每次加水 80 L、提取时间 1 h, 将提取液滤过, 合并, 浓缩、真空干燥、粉碎, 得到丹参提取物粉末 3.6 kg。经测定提取物中丹酚酸 B 的质量分数约为 7%。

2.3 吸附材料的筛选

以含单种重金属离子水溶液的静态吸附实验来筛选吸附材料 (以 Cu 离子为例): 取铜标液 (Cu 质量浓度 1.000 g/L), 用去离子水稀释至 50 mg/L, 制备成待处理 Cu 溶液。取 0.2 g 吸附材料置于 50 mL 具塞三角烧瓶中, 加入 20 mL 待处理 Cu 溶液, 25 $^{\circ}$ C 恒温水浴振荡, 转速 200 r/min, 吸附时间 48 h。Pb、Cd、Hg、As 单种重金属吸附实验流程与上述过程相同, 使待处理溶液重金属质量浓度依次为 20、6、5、10 mg/L。使用“2.1.3”中方法测定重金属 E 。

利用上述方法, 考察 13X 分子筛、快脱粉、铁红粉末、硫化锌粉末等对水溶液中单种重金属离子的脱除效果, 如表 1 所示。随着吸附时间的延长, 重金属离子的吸附趋于平衡。

铁红粉末对于 As 的脱除效果较好, 可达 90.9%; 对于 Pb 和 Hg 的脱除效果一般, 分别可达 54.7%、57.1%; 对于 Cu 和 Cd 的脱除效果较差。铁红主要为 Fe_2O_3 , 能部分水解电离出 Fe^{3+} , 能与 As 结合而使之脱除。此外, 铁红还可以与部分二价阳离子形成铁氧复合体, 因此对部分二价阳离子也具有吸附脱除效果。

快脱粉是氢氧化铝悬浮液快速脱水制得的产品, 为无定形态, 又称活性氧化铝。快脱粉对于 Cu、Pb、Cd、As 都有较好的脱除效果, E 分别可达 97.9%、99.0%、97.9%、96.4%, 对于 Hg 也具有一定的脱除效果, E 可达 75.7%。快脱粉的主要成分为无定形氧化铝-氢氧化铝混合物, 为两性化合物, 既能与金属阳离子 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 结合, 也能与阴离子 AsO_3^{3-} 、 AsO_4^{3-} 结合。结合后形成难溶复合物,

表 1 4 种吸附材料对 5 种重金属 *E*

Table 1 Removal ratio of five heavy metal for four adsorbents

吸附材料	Cu <i>E</i> /%			Pb <i>E</i> /%			Cd <i>E</i> /%		
	4 h	24 h	48 h	4 h	24 h	48 h	4 h	24 h	48 h
铁红粉末	12.8±0.1	12.8±0.1	14.6±0.2	37.9±0.1	52.6±0.5	54.7±0.1	6.8±0.2	0	0.7±0.0
快脱粉	86.3±0.2	97.3±0.9	97.9±0.2	96.8±0.6	91.9±1.1	99.0±0.1	98.2±0.2	95.7±0.1	97.9±0.2
13X 分子筛	93.3±0.6	94.4±1.1	67.0±0.5	67.4±0.9	92.6±1.6	97.5±1.3	79.4±1.0	98.9±0.4	98.6±0.8
硫化锌粉末	89.8±0.3	93.8±0.9	96.8±1.5	91.9±0.9	94.2±0.3	97.9±0.4	91.9±0.4	94.2±0.5	97.9±0.8
吸附材料	Hg <i>E</i> /%			As <i>E</i> /%					
	4 h	24 h	48 h	4 h	24 h	48 h			
铁红粉末	24.3±0.1	46.8±0.1	57.1±2.0	64.4±1.6	85.3±3.7	90.9±0.3			
快脱粉	64.6±0.9	67.3±1.1	75.7±1.0	92.4±1.8	94.5±0.8	96.4±2.0			
13X 分子筛	70.1±0.3	66.8±3.5	82.0±1.7	20.2±0.1	25.4±0.7	26.4±0.5			
硫化锌粉末	68.3±1.1	72.9±0.5	80.1±0.7	63.5±1.9	82.4±0.6	88.5±1.8			

而使之脱除。

13X 分子筛原粉对于 Cu、Pb、Cd、Hg 均有较好的脱除效果, *E* 分别可达 94.4%、97.5%、98.6%、82.0%, 对于 As 的脱除效果稍差, 仅为 26.5%。13X 分子筛原粉为硅铝氧化物晶体, 具有微孔结构, 孔径约为 1 nm, 孔道内部结合有 Na⁺, 以保持电荷平衡。当金属阳离子进入孔道后, 可与 Na⁺发生交换反应而被吸附。因此, 13X 分子筛原粉对于 Cu、Pb、Cd、Hg 有较好的脱除效果。13X 分子筛表面的铝羟基能结合阴离子 AsO₃³⁻和 AsO₄³⁻, 因此对于 As 也有一定的脱除效果。

硫化锌粉末对于 Cu、Pb、Cd、Hg 均有较好的脱除效果, *E* 分别可达 96.7%、97.9%、97.9%、80.1%, 对于 As 也具有一定的脱除效果, 达到 88.5%。硫化锌可与 Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺等反应, 转化为更难溶的金属硫化物而将其脱除。硫化锌粉末表面的 Zn²⁺对于阴离子 AsO₃³⁻和 AsO₄³⁻具有一定脱除效果。另一方面, 硫化锌粉末交换 Cu²⁺、Pb²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺等离子时, 会释放 Zn²⁺, 对溶液造成二次污染。

综上所述, 优选出快脱粉、13X 分子筛原粉作为吸附剂配方的原料, 以期制备出对 5 种重金属具有较好脱除效果的吸附剂。

2.4 吸附剂配方的混料设计^[20-21]

根据“2.3”项中筛选出来吸附材料快脱粉与 13X 分子筛原粉, 利用混料设计方法优化吸附剂配方, 所用混料设计配方如表 2 所示。根据配方, 使用挤条法制备出吸附剂条(直径 1.8 mm), 经老化、干燥、500 °C 高温活化处理后, 得到具有一定强度

的吸附剂条。将吸附剂条粉碎成颗粒, 筛分, 取 20~40 目部分, 进行后续吸附实验。

以含 5 种重金属离子水溶液的静态吸附实验来筛选吸附剂配方: 制备含有 Cu、Pb、Cd、Hg、As 5 种重金属离子水溶液, 重金属质量浓度依次为 50、20、6、5、10 mg/L。取 0.2 g 不同吸附材料置于 50 mL 具塞三角烧瓶中, 加入 20 mL 待处理重金属离子水溶液, 25 °C 恒温水浴振荡, 转速 200 r/min, 吸附时间 48 h 以上。参考“2.1.3”中方法计算 5 种重金属元素的 *E*。所得结果列于表 2。由表 2 可知, 7 个吸附剂配方对于 5 种重金属均有较好的 *E*。Cu、Pb、Cd、Hg、As 的最高 *E* 分别可达 98.4%、98.5%、98.3%、97.5%、90.3%。

由于 7 个配方中, 13X 分子筛原粉比例各有不同, 将 5 种重金属的 *E* 与 13X 分子筛原粉比例关系排序, 并列于表 3。由表 3 可知, Cu、Pb、Hg 的 *E* 随着 13X 分子筛原粉比例的变化不大, 均在 80% 以上; Cd 的 *E* 随着 13X 分子筛原粉比例的升高而增大至平衡值, 当 13X 分子筛原粉比例>0.275 6 时, Cd 的 *E* 达到最大值; As 的 *E* 随着 13X 分子筛原粉比例的升高而减小, 当 13X 分子筛原粉比例>0.481 1 时, As 的 *E* 迅速下降。

综上所述, 当 13X 分子筛原粉的比例处于 0.275 6~0.465 5 的区间内时, 对 5 种重金属均有较好的脱除效果。在后续“3.3”项应用研究中, 将选用处于该区间的配方(N5、中心点)。

2.5 吸附剂的应用

根据“2.4”项下的研究结果, 选用吸附剂配方

表 2 二元混料均匀设计表

Table 2 Uniform design for mixture experiment of tow components

编号	干质量/g		E/%				
	13X 原粉	快脱粉	Cu	Pb	Cd	Hg	As
N1	0.682 1	0.317 9	93.4±1.5	87.6±3.1	96.0±2.1	95.4±4.1	76.9±0.9
N2	0.008 2	0.991 8	94.3±0.8	96.3±2.5	56.0±1.3	89.5±3.7	88.8±1.8
N3	0.481 1	0.518 9	96.1±1.3	92.5±2.1	97.9±0.9	95.8±1.7	87.1±1.0
N4	0.939 9	0.060 1	98.4±1.1	98.5±2.9	98.3±1.8	97.5±3.5	10.9±0.3
N5	0.275 6	0.724 4	98.0±2.1	98.0±0.5	97.7±1.2	97.2±1.3	88.8±0.5
中心点	0.465 5	0.534 5	95.2±0.5	92.8±2.5	97.9±0.5	90.2±3.1	85.5±2.3
补充点	0	1	95.6±0.3	92.0±1.9	66.4±0.7	90.2±2.6	90.3±3.2

13X 原粉比例 0~0.95, 快脱粉比例 0.05~1.00

13X powder ratio: 0—0.95, active alumina powder ratio: 0.05—1.00

表 3 重金属 E 与 13X 分子筛原粉比例之间关系

Table 3 Relationship between heavy metal removal rate and 13X zeolite ratio

13X 分子筛 原粉比例	E/%				
	Cu	Pb	Cd	Hg	As
0	95.6±0.3	92.0±1.9	66.4±0.7	90.2±2.6	90.3±3.2
0.008 2	94.3±0.8	96.3±2.5	56.0±1.3	89.5±3.7	88.8±1.8
0.275 6	98.0±2.1	98.0±0.5	97.7±1.2	97.2±1.3	88.8±0.5
0.465 5	95.2±0.5	92.8±2.5	97.9±0.5	90.2±3.1	85.5±2.3
0.481 1	96.1±1.3	92.5±2.1	97.9±0.9	95.8±1.7	87.1±1.0
0.682 1	93.4±1.5	87.6±3.1	96.0±2.1	95.4±4.1	76.9±0.9
0.939 9	98.4±1.1	98.5±2.9	98.3±1.8	97.5±3.5	10.9±0.3

N5、中心点作为研究对象。另外, 选择补充点作为参考对象。以添加 5 种重金属离子丹参提取液的静态吸附实验, 来考察吸附剂的应用效果。

添加 5 种重金属离子丹参提取液的配制: 取“2.2”项下制备的丹参提取物 2.25 g, 溶解于 100 mL 去离子水中, 使用快速滤纸, 抽滤, 得到澄清溶液, 加入适量 Cu、Pb、Cd、Hg、As 的标准液, 使其质量浓度依次为 50、20、6、5、10 mg/L。溶液 pH 值约 5.6, 呈澄清状。

取 0.2 g 不同吸附材料置于 50 mL 具塞三角烧瓶中, 加入 20 mL 上述丹参提取液, 25 °C 恒温水浴振荡, 转速 200 r/min, 吸附时间 4 h。由于丹酚酸 B 易变性失活, 因此选用较短的吸附时间, 仅为 4 h。

参考“2.1.3”项中方法测定各种重金属的 E。参考“2.1.1”项中方法测定丹参提取液的固含量、丹酚酸 B 质量分数、迷迭香酸质量分数、指纹图谱

相似度的变化。

经上述 3 种吸附剂(N5、中心点、补充点)处理后, 丹参提取液中固含量、丹酚酸 B、迷迭香酸回收率见表 4; 吸附处理前、后的丹参提取液指纹图谱如图 1 所示, 指纹图谱相似度也列于表 4。

由表 4 可知固含量回收率高于 97.6%, 丹酚酸 B 回收率高于 94.5%, 迷迭香酸回收率高于 92.2%; 经吸附处理前后的丹参提取液指纹图谱相似度接近 100%。可见经过 3 种吸附剂处理后, 丹参提取液的活性成分均无明显损失。

但是, 3 种吸附剂(N5、中心点、补充点)对丹参提取液中 5 种重金属元素的脱除效果均较差, 见表 5。Cu、Pb、Cd、Hg、As 的最高 E 分别仅为 14.4%、74.5%、54.6%、13.4%、8.8%。这主要是由 2 方面的原因造成的: (1) 重金属元素可能与丹参有效成分形成络合物, 难以解离成游离态; (2) 丹参提取液会析出少量的物质, 包裹住吸附剂外表面, 影响重金属向吸附剂内部的传质扩散。

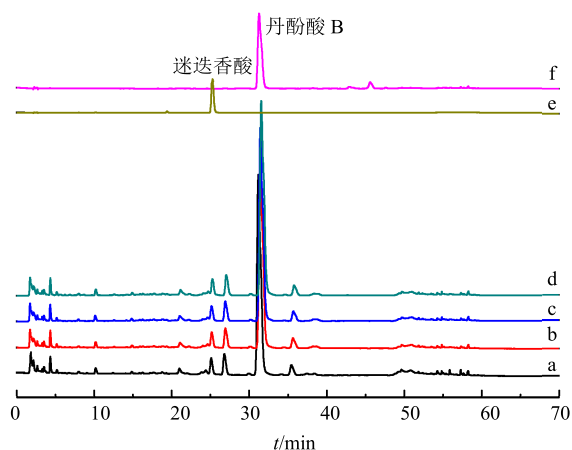
2.6 扩孔吸附剂的制备与应用

为进一步提高吸附剂在 4 h 内脱除重金属的能力, 可以参考“2.4”项, 在吸附剂成型过程中加

表 4 丹参提取液有效成分回收率

Table 4 Active components recovery ratio of *Salvia miltiorrhiz* extract

编号	回收率/%			指纹图谱
	固含量	丹酚酸 B	迷迭香酸	相似度/%
N5	98.8	94.5	93.9	100
中心点	97.6	94.6	92.5	100
补充点	98.0	97.5	92.2	100



a-处理前丹参提取液 b~d-依次为吸附剂(N5、中心点、补充点)处理后丹参提取液 e、f-依次为迷迭香酸、丹酚酸 B 对照品溶液
a-extract solution before treatment b—d-were extract solution after treatment with adsorbents (N5, center point, added point, respectively) e, f-were *Rosmarinci* Acid solution and *Salvia miltiorrhizanol*ic Acid B solution respectively

图 1 吸附处理前、后丹参提取液的 HPLC 指纹图谱

Fig. 1 HPLC fingerprint spectrum of *S. miltiorrhiza* extract treated with adsorbents

表 5 混料设计吸附剂对丹参提取液中 5 种重金属的 *E*

Table 5 Removal ratio of five heavy metal in *S. miltiorrhiz* extract solution treated with adsorbents in uniform design

编号	<i>E</i> /%				
	Cu	Pb	Cd	Hg	As
N5	0.80±0.05	62.20±1.80	42.90±0.50	0	7.80±0.03
中心点	8.50±0.30	74.50±2.10	54.60±0.80	0.70±0.06	8.10±0.08
补充点	14.40±0.80	49.20±0.90	33.70±0.90	13.40±0.40	8.80±0.06

表 6 扩孔型吸附剂对丹参提取液中 5 种重金属的 *E*

Table 6 Removal ratio of five kinds of heavy metals in *S. miltiorrhiz* extract solution for pore-expanded adsorbents

扩孔 吸附剂	<i>E</i> /%				
	Cu	Pb	Cd	Hg	As
壳聚糖	21.0±0.5	91.5±0.9	96.7±2.3	60.3±0.9	43.2±1.6
EDTA	15.0±0.8	90.9±1.7	97.5±1.4	49.5±1.1	46.8±2.3

3 讨论

吸附剂对丹参提取液中 5 种重金属的脱除效果受吸附热力学与吸附动力学 2 方面因素的影响。吸附材料的筛选，主要是从吸附热力学角度考量。当吸附材料对重金属的吸附能较大时，则相应的脱除效果也越好。而制备扩孔型吸附剂，则是从吸附动力学的角度考量。通过对吸附剂内部孔道优化，增强了短时间内吸附剂对重金属的脱除效果。

入 5% 扩孔剂，以改善吸附剂的内部孔道结构，并在后续高温活化过程中，扩孔剂将被氧化而除去，形成孔道结构，有利于重金属向吸附剂内部扩散传质。

按照配方 N5，使用上述方法，制备了 2 种扩孔吸附剂。并使用这 2 种扩孔型吸附剂脱除丹参提取液中的重金属，实验过程参考“2.5”项。所得结果见表 6。由表 6 可知 5 种重金属的 *E* 均有不同程度的提高。Cu、Pb、Cd、Hg、As 的 *E* 分别提高至 21.0%、91.5%、97.5%、60.3%、46.8%。这是由于扩孔型吸附剂的内部孔道较大，重金属离子能较快扩散进入内部，并被吸附脱除。

比较表 6 与表 1 数据可知，丹参提取液中重金属脱除难度高于水中重金属的脱除难度。这可能是由于重金属与丹参有效成分发生络合作用引起的。尤其是 Cu，在丹参提取液中 Cu 的 *E* 仅为 21.0%；而水中 Cu 的 *E* 可达 93.4% 以上。这说明 Cu 元素与丹参有效成分具有较强的络合作用。这与丹参药材中 Cu 超标率高于其他重金属是一致的^[4]。

本实验首先从 4 种吸附材料中筛选出 2 种吸附材料 13X 分子筛原粉、快脱粉。以将这 2 种材料作为配方原料，使用二元混料均匀试验方法优化吸附剂配方，当 13X 分子筛原粉比例处于 0.275 6~0.465 5 时，对水中 5 种重金属均有较好的 *E*。将上述配方制备的 3 种吸附剂用于脱除丹参提取液中重金属时，处理时间 4 h，经处理后的丹参提取液固含量、丹酚酸 B、迷迭香酸等有效成分均无明显损失，吸附处理前后的丹参提取液的指纹图谱相似度接近 100%。但这 3 种吸附剂对 5 种重金属脱除效果都较差。进一步用壳聚糖、EDTA 为扩孔剂，制备了扩孔型吸附剂，用于脱除丹参提取液中 5 种重金属，4 h 内的 *E* 有明显的提升，Cu、Pb、Cd、Hg、As 的 *E* 分别提高至 21.0%、91.5%、97.5%、60.3%、46.8%。该扩孔型吸附剂对于丹参提取液 Pb、Cd 脱除效果较好，具有一定的工业应用前景。

目前,市场上还没有选择性脱除中药提取液中重金属的吸附剂产品。其原因在于中药成分的多样性与复杂性,很难找到通用的吸附剂。无机吸附材料在该领域展示了一定的应用前景,改性硅胶^[10-11]对丹参提取液中 As、Hg、Cu 具有较好的脱除效果,对于刺五加提取液中重金属 Pb、Cd、Cu、Hg 也具有较好脱除效果。后续实验中,将考虑对 13X 分子筛原粉、快脱粉等无机吸附材料进行改性,以进一步提高其对 5 种重金属的脱除效果。

参考文献

- [1] 何 畅. 从英国禁令分析中药出口欧盟的重金属超标问题及对策 [J]. 中草药, 2016, 47(10): 1820-1824.
- [2] 宗良纲, 李嫦玲, 郭巧生. 中药材中重金属污染及其研究综述 [J]. 安徽农业科学, 2006, 34(3): 495-497.
- [3] 罗红丽, 胡一晨, 骆骄阳, 等. 荧光探针量子点检测重金属与有害元素的研究进展及其应用于中药材安全性评价的展望 [J]. 中草药, 2015, 46(18): 2809-2815.
- [4] Eric S J H, Cao S, Bruce A L, *et al.* Heavy metal and pesticide content in commonly prescribed individual raw Chinese herbal medicines [J]. *Sci Total Environ*, 2011, 409(6): 4297-4305.
- [5] 赵连华, 杨银慧, 胡一晨, 等. 我国中药材中重金属污染现状分析及对策研究 [J]. 中草药, 2014, 45(9): 1199-1206.
- [6] 颜 慧, 冯 会, 黄 玮, 等. 丹参主要产地的土壤及药材重金属污染评价 [J]. 中国农学通报, 2012, 28(4): 288-293.
- [7] 张春秀, 王鹏飞, 徐华胜, 等. 13X 分子筛涂层制备及用于脱除丹参中铅和镉 [J]. 精细化工, 2017, 34(8): 858-867.
- [8] 王万慧. 丹参提取物指纹图谱研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- [9] 张 彤, 徐莲英, 蔡贞贞. 壳聚糖澄清剂对中药水提液中锌、锰、钙及重金属元素铅的影响 [J]. 中成药, 2001, 23(4): 11-13.
- [10] 张晖芬, 赵春杰. 熟地黄中重金属超临界 CO₂ 净化技术研究 [J]. 药物分析杂志, 2005, 25(8): 895-898.
- [11] 陆宇照, 龚跃刚, 王兴文, 等. 中药提取物中重金属的研究 [J]. 云南中医学院学报, 2001, 24(1): 1-2.
- [12] 王先良, 王小利, 徐顺清. 大孔螯合树脂可用于处理中药重金属污染 [J]. 中成药, 2005, 27(12): 16-19.
- [13] 张 硕, 刘利亚, 郭红丽, 等. 烷基硫脲功能化硅胶脱除刺五加提取物中重金属的技术适应性研究 [J]. 中草药, 2017, 48(8): 1561-1570.
- [14] 张艳红, 蓝闽波, 唐 英. 重金属吸附材料用于丹参水提液脱除重金属的研究 [J]. 中国现代中药, 2017, 19(3): 419-421.
- [15] 任 泳, 孙明慧, 彭 红, 等. EDTA 修饰的壳聚糖磁性吸附剂对当归提取液中的重金属的去除 [J]. 中国中药杂志, 2013, 38(21): 3709-3712.
- [16] 陈卫平. 13X 分子筛处理电镀废水 [J]. 材料保护, 2001, 34(2): 45-46.
- [17] 郭红丽, North C, 刘利亚, 等. 新型固体吸附技术去除灵芝提取物中重金属的初步研究 [J]. 中草药, 2015, 46(12): 1764-1767.
- [18] 中国药典 [S]. 一部. 2015.
- [19] 邱星安. 高效液相色谱法检测心宁片中丹酚酸 B 的含量 [J]. 实用临床医药杂志, 2011, 15(7): 94-95.
- [20] 刘清飞, 罗国安, 王义明. 混料均匀设计法在灯盏花素骨架片处方配比中的应用研究 [J]. 中成药, 2006, 28(5): 632-635.
- [21] 吴东盼, 田雪峰, 蔡学军, 等. D-最优混料设计优化寒痹舒凝胶膏剂的基质组成及其体外评价 [J]. 中草药, 2015, 46(10): 1445-1453.