

# 树脂吸附法去除地黄水煎液中重金属砷

莫静<sup>1</sup>, 刘雳<sup>2</sup>, 陈苓丽<sup>2</sup>, 傅杰<sup>1</sup>, 吕秀阳<sup>1\*</sup> (1.浙江大学化学工程与生物工程学院生物质化工教育部重点实验室, 杭州 310027; 2.正大青春宝药业有限公司, 杭州 310023)

**摘要:** 目的 采用树脂吸附法去除中药提取液中的重金属砷。方法 在大孔吸附树脂和阴离子交换树脂对砷盐溶液的静态吸附实验基础上, 选取 D273、D293、D201、D201×7 4 种阴离子交换树脂, 以砷去除率、固形物量损失率和砷去除率/固形物量损失率 3 个参数为评价指标, 考察了其地对地黄水煎液中砷的去除作用, 进而研究了 D293 树脂吸附过程中的各因素(流速、高径比、温度、药液浓度等)及其交互项对树脂吸附去除砷的影响, 最后对 D293 树脂的重复使用性能进行了评价。结果 D293 树脂对地黄水煎液中的砷的脱除效果最好, 最大的砷去除率接近 100%, 动态吸附实验表明影响 D293 树脂吸附去除砷的主要因素是药液浓度、温度、流速。D293 树脂重复使用了 5 次, 砷去除率没有明显下降。结论 阴离子交换树脂可以用于去除中药提取液中的重金属砷。

**关键词:** 树脂吸附; 砷去除; 地黄水煎液

中图分类号: R284.2 文献标志码: B 文章编号: 1007-7693(2014)10-1190-05

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2014.10.007

## Removal of Arsenic from Aqueous Extract of *Rehmannia Radix* Using Resins

MO Jing<sup>1</sup>, LIU Li<sup>2</sup>, CHEN Lingli<sup>2</sup>, FU Jie<sup>1</sup>, LYU Xiuyang<sup>1\*</sup> (1. Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education, College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. Chital Qingchunbao Pharmaceutical Co., Ltd., Hangzhou 310023, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE** To removal arsenic from Chinese herb extract using resins. **METHODS** On the basis of static adsorption experiments on the absorption of arsenate by macroporous adsorption resins and anion exchange resins, four kinds of anion exchange resins (D273, D293, D201, D201×7) were selected, and removal rate of arsenic, loss rate of dry ointment yield and removal rate of arsenic/loss rate of dry ointment yield were employed to investigate the removal of arsenic from aqueous extract of *Rehmannia Radix*. The effect of operating parameters such as flow rate, height to diameter ratio, temperature and concentration of extract on arsenic removal with D293 resin was investigated in multi-factor experiments. Finally, the reusability of D293 resin was evaluated. **RESULTS** D293 resin had the best arsenic removal ability with about 100% removal rate of arsenic, and the concentration of extract, temperature and flow rate were the main factors that influenced the removal rate of arsenic using D293 in dynamic absorption experiments. D293 resin could be used for 5 times without significant decrease of arsenic removal rate. **CONCLUSION** Anion exchange resin can be used to remove arsenic from Chinese herb extract.

**KEY WORDS:** resin adsorption; removal of arsenic; aqueous extract of *Rehmannia Radix*

砷是一种类金属, 但由于其来源与行为都与重金属相似, 常被归为重金属<sup>[1]</sup>。重金属能在人体内积累, 累积到一定程度将影响人体的正常代谢, 造成慢性中毒。近年来, 国内外对植物提取物中的重金属限量控制日益苛刻, 如美国中药中重金属的限量标准为砷(As) < 3 mg·kg<sup>-1</sup><sup>[2]</sup>, 中国药典 2010 年版中收录了山楂、丹参、甘草、白芍、西洋参、黄芪等部分药材及一些植物提取物(如银杏叶提取物等)中的砷(As)的限量标准为砷(As) ≤ 2 mg·kg<sup>-1</sup><sup>[3]</sup>。随着工矿业无序发展, 国内耕地遭重金属污染严重, 导致中药材中重金属含量超标<sup>[4-5]</sup>。

中药重金属污染问题已经成为国内外普遍关注的问题。

中药提取物中重金属的去除方法有絮凝沉淀法<sup>[6-7]</sup>、超临界流体络合萃取法<sup>[8]</sup>、吸附法<sup>[9]</sup>等, 其中以吸附法应用较为广泛<sup>[10]</sup>, 但这些方法常需要面临二次污染、分离特异性不足、显著改变中药化学组成、影响产品功效等问题。如何在尽量不改变中药提取物化学组成的同时降低重金属含量, 对增强中药产品的国际竞争力具有现实意义。树脂吸附脱除中药提取液中的重金属离子, 具有吸附快、脱除效率高、专一性好、易于工业放大

基金项目: “重大新药创制”科技重大专项(2009ZX09313-036)

作者简介: 莫静, 女, 硕士生 Tel: (0571)87952683 E-mail: 21228150@zju.edu.cn \*通信作者: 吕秀阳, 男, 博士, 教授, 博导 Tel: (0571)87952683 E-mail: luxiuyang@zju.edu.cn

等优点,国内外利用树脂直接吸附脱除中药提取物中重金属的研究较少<sup>[9-11]</sup>。地黄是“四大怀药”之一,有着悠久的历史记载。由于药材产地工矿业发展导致水源及土壤污染,药材在生长过程中吸取了有害元素,导致部分中药材重金属蓄积量增加,六味地黄丸<sup>[12]</sup>、熟地黄<sup>[13]</sup>等中药产品被报道存在不同程度的重金属污染问题。本实验开展了树脂吸附法去除地黄水煎液中重金属砷的研究,取得了较理想的效果。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与仪器

砷酸根溶液标准物质 $[(17.5 \pm 0.4) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}]$ 、亚砷酸根溶液标准物质 $[(75.7 \pm 1.2) \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}]$ 均购自国家标准物质资源共享平台,批号分别为 GBW08667 1109 和 GBW08666 1109;浓硝酸(优级纯);还原剂:25%碘化钾+10%抗坏血酸溶液(临用前配制);氢氧化钠(分析纯);生地药材购自上海华宇药业有限公司(批号:2010080901),经正大青春宝药业有限公司质量部按中国药典 2010 年版一部之相关规定检验合格。DEENA 全自动消解系统(美国 Thomas Cain);氢化物-原子吸收光谱仪(美国 Thermo SOLAAR S4)。

大孔吸附树脂(沧州宝恩吸附材料科技有限公司,型号:HPD100C,HPD80,HPD450A,HPD500,HPD600,HPD850);强碱性阴离子交换树脂(上海华震科技有限公司,型号:D273、D293;南开大学化工厂,型号:D201、D201×7)。树脂的物性数据见表 1 和表 2。树脂的预处理方法如下:树脂用水适当清洗后装柱,然后按如下步骤处理:①用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 缓慢流过树脂,用量约为树脂体积的 2~3 倍,每小时 1.5 倍床层体积流过;②用水冲洗,出水 pH 为 11 左右;③用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 流过树脂,用量与流速与①相同;④用水冲洗至出水 pH 为 4 左右;⑤用  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 将树脂转成  $\text{OH}^-$  型,用量为树脂体积的 3~5 倍,流速与①相同;⑥碱流完后,用纯化水冲洗至出水 pH 为 8~10 即可使用。

### 1.2 方法

**1.2.1 树脂的筛选** 锥形瓶中分别加入预处理过的树脂 1 g, 25 mL 砷盐标准使用溶液(浓度约为  $50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),在  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温水浴摇床中振荡 4 h。取出过滤,取滤液 10 mL 于 25 mL 的量瓶,依次加入 5 mL 1:1 盐酸、1 mL 还原剂,放置 10 min 后

用水定容,用氢化物-原子吸收光谱仪测定溶液中砷含量。同时做空白对照。

表 1 大孔吸附树脂理化性质

Tab.1 Physical and chemical properties of the macroporous adsorption resins

树脂型号	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径 $P_R/\text{Å}$	极性情况
HPD500	500~550	55~75	极性
HPD100C	720~760	80~90	非极性
HPD80	350~400	80~85	非极性
HPD450A	500~550	90~100	中性
HPD600	550~600	80	极性
HPD850	1 100~1 300	85~95	中性

表 2 强碱性阴离子交换树脂理化性质

Tab.2 Physical and chemical properties of the anion exchange resins

树脂名称	骨架	功能基团	全交换量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
D273	丙烯酸	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	-
D293	苯乙烯	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	$\geq 3.3$
D201	苯乙烯	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	$\geq 3.7$
D201×7	苯乙烯	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	$\geq 3.6$

**1.2.2 静态吸附实验** 锥形瓶中按照设定的固液比分别加入经预处理过的树脂和地黄水煎液, $40 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温水浴摇床振荡 4 h。取出过滤,测定滤液中砷含量和固形物量。砷含量测定方法:移取 5 mL 前面收集的滤液,加入消化管,在全自动消解仪上进行消解,消解步骤如下:① $120 \text{ }^\circ\text{C}$  加热蒸干;②冷却 10 min;③加入 10 mL 浓硝酸;④ $120 \text{ }^\circ\text{C}$  加热消解 4 h;⑤ $140 \text{ }^\circ\text{C}$  加热蒸干,蒸干视情况而定,不要蒸干,约 4 h;⑥冷却 10 min,温度在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  以下;⑦加入 1 mL 还原剂;⑧震荡 5 min;⑨2% 稀硝酸定容至 20 mL,用氢化物-原子吸收光谱仪测定其中砷含量。

**1.2.3 动态吸附实验** 根据部分因子实验设计表,称取经过预处理的树脂 150 g 装入层析柱中,量取一定体积地黄水煎液以一定的流速通过树脂层,收集流出液,直到地黄水煎液完全流出。测定流出液中的砷含量和固形物量。

**1.2.4 树脂重复使用实验** 称取经过预处理的树脂 35 g 装入层析柱中,量取 350 mL 地黄水煎液以一定流速通过树脂层,收集流出液。测定流出液中的砷含量和固形物量。对树脂进行再生后再次用于吸附地黄水煎液,重复 5 次。树脂的再生方法如下:①先用大量纯化水冲洗至流出液颜色较

浅；②用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 缓慢流过树脂，用量约为树脂体积的 10 倍，每小时 5 倍床层体积流过；③用水冲洗，出水 pH 为 10 左右；④用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 流过树脂，用量与流速与②相同；⑤用水冲洗至出水 pH 为 4 左右；⑥用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 将树脂转成  $\text{OH}^-$  型，用量为树脂体积的 10 倍，流速与②相同；⑦碱流完后，用纯化水冲洗至出水 pH 为 8~10。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂筛选结果

选择了 6 种大孔吸附树脂和 2 种强碱性阴离子交换树脂进行筛选实验。对三价砷盐和五价砷盐的静态吸附结果见图 1。其中 6 种大孔吸附树脂(型号: HPD500, HPD100C, HPD80, HPD450A, HPD600, HPD850)对 2 种砷盐溶液中砷的去除率都很低,而 2 种阴离子交换树脂(型号: D273, D293)对 2 种砷盐溶液中砷的去除效果都很好,去除率 >90%。由此可见,阴离子交换树脂因为离子交换

作用而对砷盐溶液中的砷具有很好的去除效果,可以用于去除溶液中的砷,而大孔吸附树脂对砷盐溶液中的砷几乎没有去除效果。

### 2.2 树脂对地黄水煎液的静态吸附结果

由“2.1”项下可知强碱性阴离子交换树脂对溶液中砷具有很好的去除效果,因此另增加 2 种强碱性阴离子交换树脂(D201, D201×7),用 4 种树脂(D273, D293, D201, D201×7)对地黄水煎液进行了静态吸附实验,实验中树脂用量(g)和地黄水煎液用量(mL)的固液比分别为 1:20、1:10、1:5,结果见图 2。随着树脂用量的增加,砷去除率有所提高,最高 >95%。从静态吸附结果可推测地黄水煎液中砷的形态应该以离子态的砷盐为主,这与以往研究中发现的中药材中砷形态以无机砷为主的结论相一致<sup>[4]</sup>。同时,树脂用量的增加也会使得固形物量的损失增加,因此实际操作中需要选择一个砷去除率高,同时固形物量损失小的固液比,这里选择固液比为 1:10。

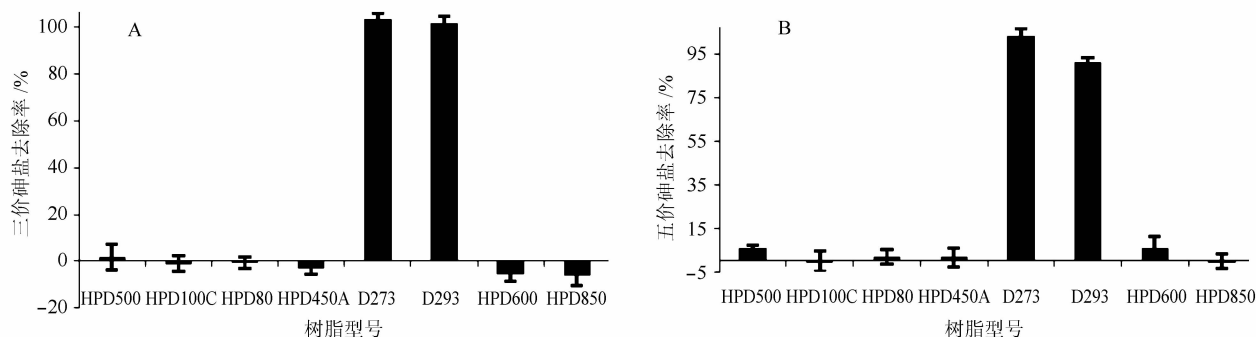


图 1 8 种树脂对砷盐溶液的静态吸附实验结果

A-三价砷盐去除率; B-五价砷盐去除率。

Fig. 1 The result of static adsorption experiments on the absorption of arsenate by eight kinds of resins

A-removal rate of trivalent arsenic salt; B-removal rate of pentavalent arsenic salt.

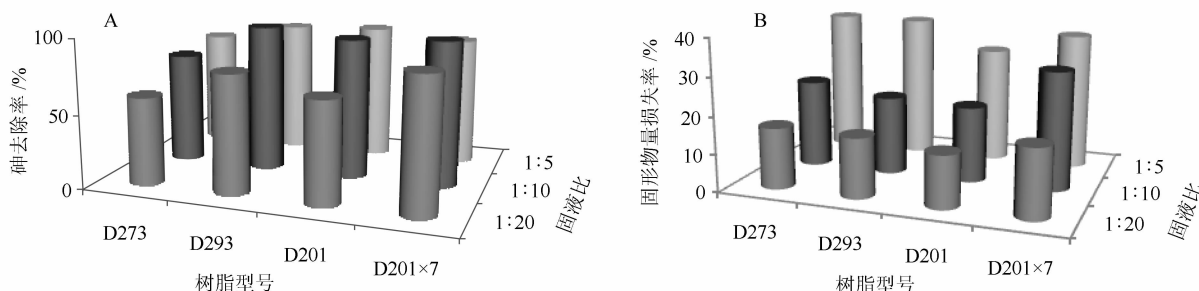


图 2 4 种强碱性阴离子交换树脂对地黄水煎液的静态吸附实验结果

A-砷去除率; B-固形物量损失率。

Fig. 2 The result of static adsorption experiments on the removal of arsenic from aqueous extract of *rehmannia* by four kinds of anion exchange resins

A-removal rate of arsenic; B-loss rate of dry ointment yield.

为了评价 4 种强碱性阴离子交换树脂去除砷的特异性,增加了砷去除率/固形物量损失率(记为 $\beta$ )作为树脂吸附去除砷性能的综合评价指标, $\beta$ 的值越大,表示树脂去除砷的综合效果越好,结果见表 3。由表可知,D293 树脂的 $\beta$ 值相对较大,因此,选择 D293 树脂进行后续实验。

**表 3** 4 种树脂吸附后砷去除率/固形物量损失率( $\beta$ )的值  
**Tab. 3** The values of removal rate of arsenic / loss rate of dry ointment yield ( $\beta$ ) with the absorption by four kinds of anion exchange resins

树脂型号	$\beta$ 值		
	固液比 1:20	固液比 1:10	固液比 1:5
D273	3.70±0.06	3.26±0.03	2.10±0.01
D293	5.07±0.36	4.91±0.01	2.39±0.16
D201	3.57±2.05	4.76±0.01	3.01±0.06
D201×7	4.97±1.22	3.14±0.30	2.41±1.31

### 2.3 树脂的动态吸附工艺参数优化

为了优化 D293 树脂动态吸附地黄水煎液中砷的工艺条件、筛选出主要因子,采用部分因子试验,以 $\beta$ 作为综合评价指标,考察了流速、径高比、温度、药液浓度及其交互项的影响。按 2 水平 4 因素部分试验(4 因素,2 水平,分辨率 IV)进行设计,结果见表 4。

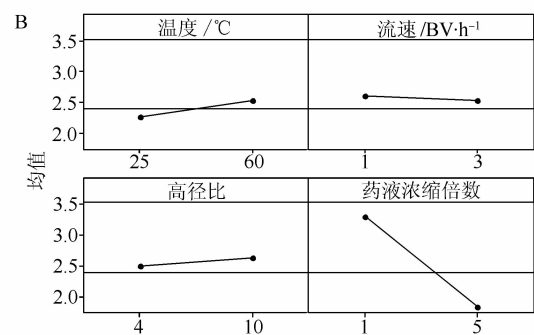
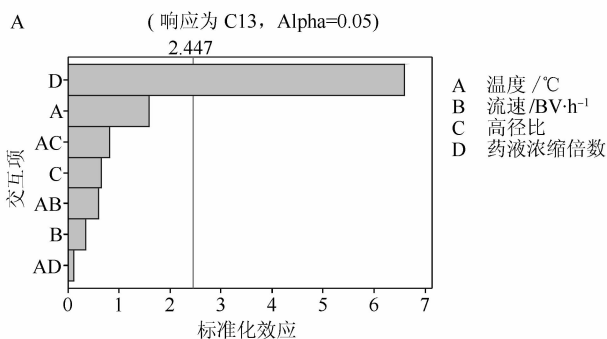
采用 Minitab v16.0 对表 4 中的 $\beta$ 值进行了数据处理和分析,得到了其因素分析图和主效应图。如图 3 中的因素分析图(A)所示,标准化效应值大

**表 4** D293 树脂动态吸附实验结果

**Tab. 4** The result of dynamic adsorption experiments by D293 resin

序列	温度/ °C	流速/ BV·h <sup>-1</sup>	高径比	药液浓 缩倍数	砷去 除率/%	固形物量 损失率/%	$\beta$
1	25	2	7	3	87.9	42.9	2.05
2	60	2	7	3	96.9	43.1	2.25
3	25	2	7	3	94.0	44.9	2.09
4	25	3	10	1	106.5	31.8	3.35
5	25	1	10	5	93.3	50.6	1.84
6	25	1	4	1	94.3	31.8	2.96
7	60	1	10	1	102.1	28.9	3.53
8	60	2	7	3	101.1	46.3	2.18
9	60	3	4	1	94.4	28.1	3.36
10	25	3	4	5	93.2	59.3	1.57
11	25	2	7	3	86.0	44.2	1.94
12	60	3	10	5	95.3	52.3	1.82
13	60	1	4	5	100.5	48.6	2.07
14	60	2	7	3	105.4	42.4	2.48

于图中所示的 2.447 表明该因素为显著性影响因素,从图 3A 中的标准化效应值可以看出各因素及其交互项对于 $\beta$ 值的影响,其中地黄水煎液的浓度对 $\beta$ 值具有显著性影响。如主效应图(B)所示,地黄水煎液浓度越高,除砷的选择性越差(斜率为负)。上述试验各组除砷率均>85%,但固形物的损失也比较严重。



**图 3** 砷去除率/固形物量损失率的因子分析图和主效应图  
A-因子分析图; B-主效应图。

**Fig. 3** Factor analysis diagram and main effects plot of removal rate of arsenic/loss rate of dry ointment yield  
A-factor analysis diagram; B-main effects plot.

### 2.4 树脂的重复使用

为了评价 D293 树脂的重复使用性能,对其进行再生,重复再生了 5 次,结果见图 4。树脂再生后对砷的去除效果依然很好,砷去除率基本保持

不变,但是固形物损失量有所增加,因此随着树脂的不断使用,固形物量损失率成为必须要考虑的问题。从结果上来看,D293 树脂在重复使用 5 次以内具有良好的再生效果。

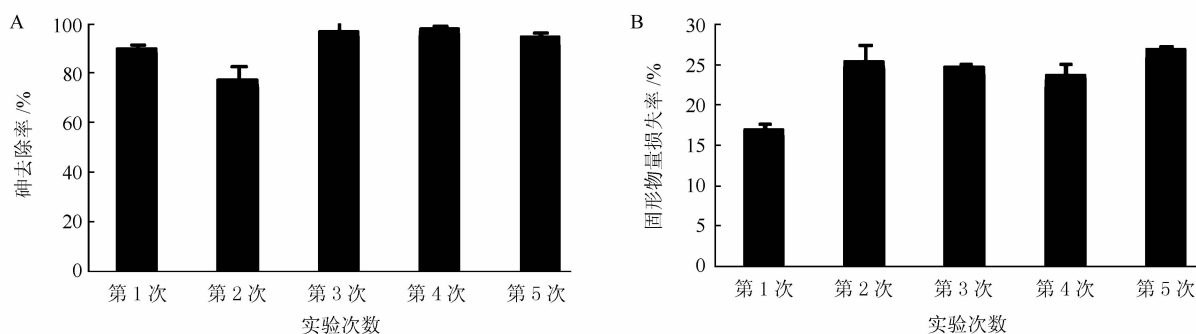


图4 D293树脂重复实验结果

A-砷去除率; B-固形物量损失率。

Fig. 4 Result of experiments on the reusability of D293 resin

A-removal rate of arsenic; B-loss rate of dry ointment yield.

### 3 讨论

本实验以中药地黄水煎液为研究对象,采取树脂吸附处理地黄水煎液,以树脂处理后地黄水煎液中砷含量和固形物量的变化以及砷去除率/固形物量损失率( $\beta$ )来考察树脂对地黄水煎液中砷的去除效果。结果表明,强碱性阴离子交换树脂对砷具有很好的去除效果,可以用于去除中药提取液中的重金属砷,其中以D293树脂用于吸附去除地黄水煎液中砷的效果较优。对D293树脂进行了动态吸附实验,表明药液浓缩程度是影响吸附除砷效果的主要因素。最后考察了D293的再生使用性能,结果表明重复使用5次除砷效果无显著降低。本研究结果表明利用强碱性阴离子交换树脂可以有效降低地黄水煎液中砷的负荷,吸附材料的选择对中药提取物中重金属的去除起着重要的作用,研制更加专一、高效的吸附材料是中药提取液中重金属去除的重要发展方向。

### REFERENCES

- [1] PENG F Q, XIONG Z W, WANG Z Y. Research on the removal of arsenic by ion exchange method [J]. J Hunan Univ Sci Eng(湖南科技学院学报), 2010, 31(4): 94-96.
- [2] LI M, LIU M, ZHOU R, et al. Analysis on limit standards for heavy metals and arsenic salts in traditional Chinese medicine both at home and abroad [J]. Lishizhen Med Mater Med Res(时珍国医国药), 2007, 18(11): 2859-2860.
- [3] Ch.P(2010)Vol I (中国药典 2010年版.一部) [S]. 2010: 29, 71, 80, 97, 122, 284, 392.
- [4] HAN X L, ZHANG X B, GUO L P, et al. Statistical analysis of residues of heavy metals in Chinese crude drugs [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2008, 33(18): 2041-2048.
- [5] TU J B, WANG S W, GAO S B, et al. Determination of arsenic in part of Chinese medicinal herb and its significance [J]. Prog Mod Biomed(现代生物医学进展), 2006, 10(30): 37-39.
- [6] PAN Y F, HUANG D Y. Effects of chitosan sorbet on contents of heavy metal in water-extraction liquid of traditional Chinese herbs [J]. Chem Ind Times(化工时刊), 2005, 19(11): 27-28.
- [7] CHENG H X, LIN Q. Chitosan's adsorption of heavy metal residue in the extract of traditional Chinese herbal medicine [J]. J Beijing Union Univ(北京联合大学学报:自然科学版), 2006, 20(1): 69-72.
- [8] DANG Z, ZHU Z X, WEN Z, et al. Supercritical CO<sub>2</sub> complexing extraction of heavy metals from *Pogostemon cablin* Benth [J]. J South China Univ Technol(Nat Sci Ed)(华南理工大学学报:自然科学版), 2005, 33(6): 59-62.
- [9] WANG X L, WANG X L, XU S Q. Application of macroporous chelating resins in treatment of heavy metals pollution in traditional Chinese medicine [J]. Chin Tradit Pat Med(中成药), 2005, 27(12): 1376-1379.
- [10] MOHAN D, PITTMAN JR C U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review [J]. J Hazard Mater, 2007, 1(142): 1-53.
- [11] WEI J X, ZHANG L G, NI L J. Study on two chelating resins removing heavy metal from extracts of *Radix Isatidis* [J]. Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol(中药新药与临床药理), 2007, 18(2): 139-141.
- [12] YANG C, YANG J D, CHENG H Y. Content determination of Hg, As and Pb in Liuweidihuang pill from different production areas [J]. J Mountain Agric Biol(山地农业生物学报), 2009, 28(5): 425-428.
- [13] ZHANG H F, ZHAO C J, NI N. Determination of heavy metal elements in five beneficial traditional Chinese medicines [J]. J Shenyang Pharm Univ(沈阳药科大学学报), 2003, 20(1): 8-11.
- [14] LIU X J, LIN A J, SUN G X, et al. Arsenic speciation in edible plants: a review [J]. Chin J Appl Ecol(应用生物学报), 2010, 21(7): 1883-1891.

收稿日期: 2013-11-13