

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2024)01-0072-09

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2024010072

大孔树脂吸附裸花紫珠苯乙醇苷的动力学与热力学研究*

潘章超, 邹明明, 王勇**

(海南医学院药学院, 海南省热带药用植物研究开发重点实验室, 热带转化医学教育部重点实验室, 海口 571199)

摘要: 考察不同类型大孔树脂吸附裸花紫珠苯乙醇苷的动力学与热力学特性, 为该化合物的分离纯化提供参考。以吸附率、解吸率为综合评价指标, 通过静态吸附-解吸附试验从6种大孔树脂中筛选出最适合纯化裸花紫珠苯乙醇苷类成分的大孔树脂类型, 建立大孔树脂纯化裸花紫珠苯乙醇苷的吸附动力学模型和等温吸附模型, 探究其吸附过程。根据初步筛选结果, 选择SP-827、SP-207和X-5型大孔树脂进一步考察, 3种树脂具有大致一样的吸附过程: 0~60 min为快速吸附阶段; 60~360 min为缓慢吸附阶段; 360~1080 min为吸附平衡阶段。准二级动力学方程能很好地模拟3种型号的大孔树脂对裸花紫珠苯乙醇苷的吸附动力学过程, 吸附速率受液膜扩散和颗粒内扩散共同影响; Langmuir模型和Freundlich模型都能较好地拟合吸附等温线数据, 3种类型的大孔树脂对裸花紫珠苯乙醇苷都具有良好的吸附性能, 吸附过程属于“优惠吸附”。动力学模型与热力学模型都能很好地拟合这3种类型大孔树脂纯化裸花紫珠苯乙醇苷的吸附过程, 其中国产树脂X-5可以用来代替进口树脂SP-825或SP-207用于裸花紫珠苯乙醇苷类成分的分离和纯化研究, 也是纯化裸花紫珠苯乙醇苷类成分性能良好的树脂。

关键词: 裸花紫珠, 苯乙醇苷, 大孔吸附树脂, 吸附动力学, 吸附热力学

中图分类号: O647 **文献标志码:** A

1 前言

裸花紫珠 (*Callicarpa nudiflora* Hook.et Arn.) 为马鞭草科紫珠属植物的干燥叶, 主产于我国的海南、广东、江西等地, 具有消炎、解肿毒、化湿浊、止血等功效, 主治化脓性炎症、急性传染性肝炎、呼吸道及消化道出血、创伤出血等症, 外用治烧、烫伤及外伤出血等, 其片剂、胶囊等在临床上广泛用于细菌感染引起的炎症, 急性传染性肝炎, 呼吸道和消化道出血等^[1], 已被2020版《中国药典》收录^[1,2]。据文献报道, 裸花紫珠含有多种化学成分, 包括黄酮类、苯

乙醇苷类、萜类、酚酸类、挥发油类等; 现代药理学研究表明, 裸花紫珠具有抗炎、止血、抗脂质过氧化、抑菌等多种功效^[3-5]。

苯乙醇苷类 (PhGs) 是裸花紫珠中含量较高的一类化合物, 主要有连翘酯苷 B (FB)、毛蕊花糖苷 (类叶升麻苷, AS)、异毛蕊花糖苷 (异类叶升麻苷, IAS) 等, 这些苯乙醇苷类成分具有抑菌、抗炎、抗肿瘤、抗氧化、免疫调节、增强记忆力等药理活性^[6]。部分 PhGs 可穿过血脑屏障靶向分布于脑组织中, 从而表现出良好的改善认知障碍活性^[7]。如毛蕊花糖苷具有改善老年痴呆模型动物认知障碍、降低动物脑内氧化

* 收稿日期: 2023-03-30

项目基金: 海南省自然科学基金 (基金号 813192)。

作者简介: 潘章超 (1998~), 硕士研究生。

**通信联系人: Email: wangyong1982_2004@163.com

引用本文: 潘章超, 邹明明, 王勇. 大孔树脂吸附裸花紫珠苯乙醇苷的动力学与热力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(1):72-80.

Citation: PAN Zhang-chao, ZOU Ming-ming, WANG Yong. Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Phenylethanoid Glycosides from *Callicarpa Nudiflora* by Macroporous Resins[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(1):72-80.

应激水平、升高单胺类神经低水平等抗老年痴呆作用^[8,9]。异毛蕊花糖苷是裸花紫珠改善认知障碍的直接药效成分之一,裸花紫珠改善认知障碍和神经元保护作用的药效物质是以异毛蕊花糖苷为代表的苯乙醇苷类成分^[10]。

目前,学者们对中药活性成分在大孔树脂上的吸附行为、分离理论等的研究主要集中在其热力学与动力学两方面。大孔树脂吸附动力学研究主要涉及靶标分子在大孔吸附树脂表面吸附过程中的吸附机理、活化能、决速步及靶标分子在颗粒内的扩散行为模式等内容。通常采用准一级动力学方程、准二级动力学方程和颗粒内扩散方程对吸附过程进行拟合。大孔吸附树脂吸附热力学的研究主要通过考察靶标分子在树脂表面吸附的吸附等温线,结合Langmuir与Freundlich等模型判断靶标分子在大孔吸附树脂表面的吸附方式^[11]。

何则强等^[12]以吸附量、吸附率、解吸能力为综合评价指标,通过静态吸附和解吸实验,从6种大孔吸附树脂中筛选适合纯化湖南黑茶中茶多酚的大孔树脂类型,最终选择D-101型大孔树脂。研究表明,大孔吸附树脂D-101对黑茶茶多酚的吸附符合Freundlich等温吸附方程,且 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta G < 0$ 、 $\Delta S < 0$;吸附动力学研究结果表明,吸附过程可用准二级动力学方程描述。孙磊等^[13]以香草醛-冰醋酸-高氯酸为显色剂,采用可见光分光光度法测定了不同温度时的吸附等温线和不同起始浓度下的吸附动力学曲线,结果表明吸附平衡数据符合Freundlich方程、Lagergren一级速率方程和Dumwald-Wagner颗粒内扩散方程,相关性均良好。证明该吸附过程为吸热过程,自发进行,高温有利于吸附,吸附速率主要由颗粒内扩散控制。

由于苯乙醇苷类化合物具有多种药理活性,其应用前景非常广阔,其分离纯化技术越来越成为研究的热点。目前国内对裸花紫珠苯乙醇苷的研究大部分只停留在成分分析与含量测定,对其纯化工艺的研究较少。本研究以毛蕊花糖苷和异毛蕊花糖苷含量等效代替裸花紫珠中总苯乙醇苷含量作为考察指标,以吸附率-解吸率为综合考察指标,筛选出纯化裸花紫珠苯乙醇苷最优类型的大孔树脂,考察大孔树脂纯化裸花紫珠苯乙醇苷的吸附动力学与热力学特征,

为裸花紫珠中苯乙醇苷类成分的分离纯化工艺研究提供参考。

2 实验部分

2.1 材料、试剂与仪器

材料与试剂:裸花紫珠采自海南省白沙县,经海南医学院药学院曾念开教授鉴定为马鞭草科紫珠属植物裸花紫珠(*Callicarpa nudiflora* Hook. et Arn.)的干燥叶。大孔吸附树脂:AB-8、X-5,杭州普修生物技术科技有限公司;SP-207、SP-825,上海摩速科学器材有限公司;D101,国药集团化学试剂有限公司;HP-20,四川百斯特化学试剂有限公司。对照品:毛蕊花糖苷、异毛蕊花糖苷,购于四川维克奇生物技术有限公司;壳聚糖澄清剂,山东奥康生物科技有限公司;甲醇、乙醇和醋酸为分析纯;乙腈为色谱纯。

仪器:LC-2010AHT高效液相色谱仪(配有紫外检测器,自动进样器,LC solution色谱工作站),日本岛津公司;V650紫外分光光度计,日本分光光度公司;XS105DualRange分析天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;RE-52A型旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;SHA-CA恒温振荡器,常州澳华仪器有限公司。

2.2 方法

2.2.1 供试液的制备

称取裸花紫珠干燥叶300 g,剪碎,置圆底烧瓶中,分别以20倍、15倍水加热回流提取两次,第一次2 h,第二次1 h,过滤后合并滤液,减压浓缩至约0.25 g/mL(按生药量计),按12%加入1%壳聚糖澄清剂,3000 r/min离心10 min后取上清液,4 °C冷藏备用^[14,15],取适量加水或50%甲醇稀释后作为供试液。

2.2.2 对照品溶液的制备

称定毛蕊花糖苷2.68 mg,置于50 mL量瓶中,加50%甲醇超声0.5 h溶解后定容,4 °C冷藏备用,用于紫外分光光度法测定总苯乙醇苷的含量。

称取毛蕊花糖苷和异毛蕊花糖苷对照品,置25 mL量瓶中,加50%甲醇溶解至刻度,摇匀,配成每1 mL含毛蕊花糖苷0.1032 mg、异毛蕊花糖苷0.1036 mg的混合对照品溶液,用于HPLC法测定毛蕊花糖苷和异毛蕊花糖苷含量。

2.2.3 苯乙醇苷的含量测定

2.2.3.1 总苯乙醇苷的含量测定

吸取毛蕊花糖苷对照品溶液 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 mL 至 10 mL 量瓶中, 分别加入 50% 甲醇稀释至刻度, 摇匀后在 332 nm 处分别测定其吸光度值。以毛蕊花糖苷的含量 ($\mu\text{g/mL}$) 为横坐标, 吸光度值 (A) 为纵坐标, 绘制标准曲线, 得到毛蕊花糖苷的线性回归方程 $A=0.0283C-0.0506$, $r^2=0.9998$; 表明毛蕊花糖苷在 5.36~37.52 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好。

以毛蕊花糖苷为对照品, 采用紫外分光光度法在 332 nm 测定裸花紫珠中总苯乙醇苷的含量。

2.2.3.2 毛蕊花糖苷和异毛蕊花糖苷的含量测定

色谱条件: 色谱柱: Luna C_{18} (150 mm \times 4.6 mm, 5 μm), 流动相: 乙腈-0.1% 醋酸溶液 (15:85); 流速: 1.0 mL/min, 检测波长: 332 nm; 柱温: 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

HPLC 标准曲线参照之前已发表的论文^[14]。以毛蕊花糖苷和异毛蕊花糖苷为对照品, 采用 HPLC 法测定裸花紫珠提取液的主要成分毛蕊花糖苷和异毛蕊花糖苷, 以及吸附、解吸附后提取液中主要苯乙醇苷的含量之和。

2.3 树脂型号筛选

2.3.1 大孔树脂预处理

将大孔树脂用乙醇浸泡过夜, 湿法装柱, 先用乙醇洗至流出液加数倍量水无白色浑浊, 再加水洗至无醇味后备用。

2.3.2 料液比考察

准确称取 SP-825 型大孔树脂进行料液比 (1:5、1:12.5、1:25) 考察, 分别精密加入裸花紫珠供试液, 32 $^{\circ}\text{C}$ 、120 r/min, 恒温振荡吸附 6 h。吸附后取上清液加水稀释, 以水为空白, 332 nm 处测定吸光度值并计算含量, 按公式 (1) 和公式 (2) 计算吸附率与解吸附率。

$$A(\%) = \frac{C_0 - C_c}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$D(\%) = \frac{C_d}{C_0 - C_c} \times 100\% \quad (2)$$

式中, C_0 为振荡吸附前供试液中总苯乙醇苷的浓度, mg/mL ; C_c 为振荡吸附后溶液中残留总苯乙醇苷的浓度; C_d 为解吸附之后所得溶液中总苯乙醇苷的浓度; $A(\%)$ 为吸附率 (%); $D(\%)$ 为解吸附率。

2.3.3 振荡速率考察

选择 SP-825 型大孔树脂作为振荡速率考察树脂, 在 32 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 分别以 80、120、160 r/min 速率大小进行恒温振荡吸附, 每 10 min 吸取锥形瓶内溶液, 加水稀释一定倍数, 在 332 nm 下测定总苯乙醇苷残留浓度。

2.3.4 静态吸附与解吸附

将预处理好的各型树脂抽干, 精密称取 2 g 置于 50 mL 干燥锥形瓶中, 加入供试品溶液 25 mL, 置于恒温振荡器中, 于 32 $^{\circ}\text{C}$, 120 r/min 条件下恒温振荡吸附 6 h, 分别吸取吸附后上清液, 加水稀释后定容, 于 332 nm 处, 以水为空白测定其吸光度值, 用水洗涤并抽干树脂, 加入 25 mL 70% 乙醇, 同条件下振荡解吸 6 h 后测定吸光度值, 同时取供试品溶液, 同法测定总苯乙醇苷含量; 分别取吸附、解吸附后的上清液进行 HPLC 分析, 按公式 (1) 和公式 (2) 计算吸附率与解吸附率。

2.4 静态吸附热力学

称取已经预处理并抽干的 SP-825、SP-207 和 X-5 大孔树脂 1 g 置于 50 mL 锥形瓶中, 将供试液浓缩后分别稀释至 23.859、13.581、5.505、2.499 mg/mL 共 4 个浓度, 量取各浓度供试液 20 mL, 置于恒温振荡器中, 分别在 23、30、37 $^{\circ}\text{C}$ 下以 120 r/min 振荡吸附 12 h, 振荡吸附结束后取上清液加水稀释一定倍数, 以水为空白, 在 332 nm 处测定吸光度值, 按公式 (3) 计算平衡吸附量 q_c 。

$$q_c = \frac{C_0 - C_c}{W} \times V \quad (3)$$

式中, q_c 为平衡吸附量, mg/g ; C_c 为振荡吸附后溶液中残留苯乙醇苷的浓度, mg/mL 。

2.5 静态吸附动力学

动力学模型方程如公式 (4)、(5)、(6):

$$\text{准一级动力学模型 } \ln(q_c - q_t) = -k_1 t + \ln q_c \quad (4)$$

$$\text{准二级动力学模型 } 1/q_t = 1/k_2 q_c^2 \times 1/t + 1/q_c \quad (5)$$

$$\text{颗粒内扩散动力学模型 } q_t = k_d \times t^{1/2} + C \quad (6)$$

式中, q_c 为吸附平衡后树脂的平衡吸附量; q_m 为单纯单层吸附的最大吸附量; k_1 、 k_2 、 k_d 分别为准一级动力学模型、准二级动力学模型、颗

粒内扩散模型过程中的速率常数。

称取经过预处理并抽干的 SP-825、SP-207 和 X-5 大孔树脂 2 g 置于 50 mL 锥形瓶中, 加入供试品溶液 20 mL, 于 32 °C、120 r/min 条件下恒温振荡 18 h, 分别于 5、10、15、20、25、30、45、60、90、120、180、240、300、360、1 080 min 取样, 加水稀释一定倍数后, 以水为空白, 在 332 nm 处测定吸光度值, 按公式 (7) 计算 t 时间的吸附量 (q_t)。

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{W} \times V \quad (7)$$

式中, q_t 为 t 时间大孔树脂的吸附量, mg/g; C_t 为 t 时间溶液中总苯乙醇苷的浓度, mg/mL; V 为实验中加入供试液的体积, mL; W 为干树脂的重量, g。

3 结果与讨论

3.1 苯乙醇苷的含量测定

紫外分光光度法测定得到毛蕊花糖苷的线性回归方程 $A=0.0283C-0.0506$, $r^2=0.9998$; 表明毛蕊花糖苷在 5.36~37.52 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好。

对照品和供试品溶液的 HPLC 色谱图如图 1 (A) 和 (B) 所示。比较供试品与对照品的 HPLC 色谱图发现, 裸花紫珠提取液的主要成分是毛蕊花糖苷和异毛蕊花糖苷, 采用紫外分光光度法 (332 nm) 测定时, 其他成分含量相对较低, 可以用于裸花紫珠提取液中总苯乙醇苷的含量测定, 两者测定的含量结果趋势基本一致。

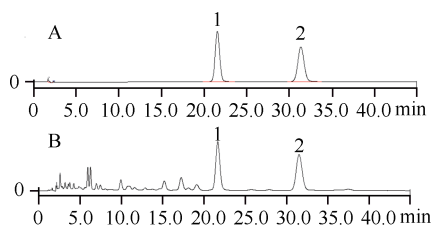


图1 对照品(A)和供试品(B)溶液的HPLC色谱图
注:1为毛蕊花糖苷 2为异毛蕊花糖苷。

Figure 1 HPLC chromatograms of reference substance (A) and test substance (B) solution
Note : 1 Acteoside 2 Isoacteoside.

3.2 大孔吸附树脂的筛选

大孔吸附树脂在分离纯化方面的应用根据是吸附的可逆性。根据被分离物质的极性不同, 树脂对其吸附作用力强度不同, 解吸难易程度

亦不同。因此, 吸附率及解吸附率的测定是证明树脂型号选择合理的重要环节。

根据霍清等人^[6]在静态下考察了7种大孔吸附树脂, 其中SP-825吸附量最大。本实验首选SP-825作为料液比、振荡速率考察树脂。

3.2.1 料液比考察

选择SP-825型大孔树脂作为料液比进行考察, 结果见表1。

表1 料液比考察结果

料液比	吸附率 (%)	吸附量 (mg/g)
1 : 5	47.12	171.64
1 : 12.5	70.94	129.16
1 : 25	94.47	68.80

由表1可知, 不同料液比下的吸附率与吸附量具有显著差异, 料液比1 : 5时吸附量最大, 但吸附率最低; 料液比1 : 25时吸附率最高, 但吸附量最小, 料液比1 : 12.5时具有较高的吸附率与较大的吸附量, 故选择1 : 12.5作为料液比进行静态吸附与解吸附实验。

3.2.2 振荡速率考察

选择SP-825型大孔树脂作为振荡速率考察树脂, 结果见图2。

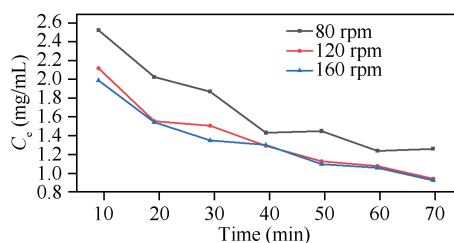


图2 不同振荡速率对苯乙醇苷类成分的吸附影响。
Figure 2 Effect of different oscillation rates on the adsorption of phenylethanoid glycosides.

由图2可以看出, 80 r/min 速率大小下溶液中苯乙醇苷的残留浓度较高, 吸附率较低, 120 r/min 与 160 r/min 速率大小下溶液中苯乙醇苷的残留浓度较低且几乎接近, 从吸附率与节能的角度考虑, 选择120 r/min作为大孔树脂吸附裸花紫珠苯乙醇苷类成分的振荡速率。

3.2.3 静态吸附与解吸附

选取6种不同型号的大孔吸附树脂进行静态吸附和解吸附实验, 结果见表2。

表2 吸附-解吸附实验结果
Table 2 Adsorption-desorption experimental results

树脂型号	AS		IAS		(AS+IAS)	
	峰面积 (A)	含量 (mg/mL)	峰面积 (A)	含量 (mg/mL)	含量 (mg/mL)	
原液		487934	0.985	960276	1.486	2.471
D101	吸附后	1558919	0.637	2636929	0.818	1.455
	解吸附后	711152	0.577	1520392	0.942	1.519
HP-20	吸附后	119412	0.487	1959328	0.608	1.095
	解吸附后	699237	0.568	1768401	1.097	1.665
X-5	吸附后	486399	0.196	648137	0.200	0.396
	解吸附后	812961	0.661	1697305	1.052	1.713
SP207	吸附后	668387	0.271	1200739	0.372	0.643
	解吸附后	711152	0.577	1520392	0.942	1.519
SP825	吸附后	238630	0.094	443176	0.137	0.231
	解吸附后	939456	0.765	1768401	1.097	1.862
AB-8	吸附后	895569	0.365	1152115	0.357	0.722
	解吸附后	709934	0.576	1479049	0.917	1.493

注:AS为毛蕊花糖苷;IAS为异毛蕊花糖苷

表3 不同类型大孔树脂对裸花紫珠苯乙醇苷的
吸附-解吸附结果

Table 3 Adsorption-desorption results of different types
of macroporous resins on phenylethanoid glycosides from
Callicarpa nudiflora

树脂型号	类型	吸附率 (%)	解吸率 (%)	比解吸率 (%)
D101	非极性	48.94	59.62	29.18
HP-20	非极性	60.96	83.90	51.14
X-5	非极性	85.26	70.21	59.86
SP-207	非极性	77.17	61.81	49.50
SP-825	弱极性	91.52	72.13	66.01
AB-8	弱极性	73.66	62.17	45.86

由表3可以看出, X-5、SP-207、SP-825三种树脂具有较高的比解吸率, 即综合吸附率与解吸率较高, 故可作为适合纯化裸花紫珠苯乙醇苷类成分的树脂类型, 在接下来的实验中, 选择这三种大孔树脂进行动力学与热力学研究。

3.3 静态吸附热力学

3.3.1 等温吸附模型

图3结果显示, Q_e 随着 C_e 增大而升高, 且随着温度的升高, Q_e 先增大后减小, 故适当增加温度、质量浓度有利于吸附, 32 °C时的吸附量均大于另外两个温度, 故吸附温度设置为32 °C最为适宜。

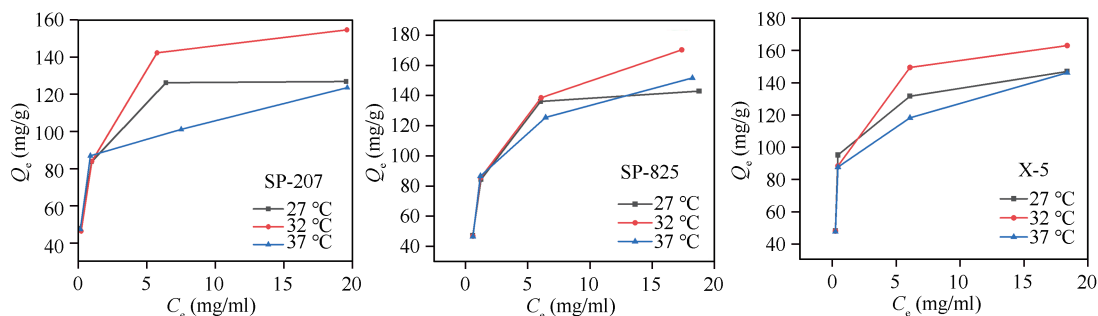


图3 不同温度条件下SP-207、SP-825和X-5大孔吸附树脂对裸花紫珠苯乙醇苷的吸附等温线。

Figure 3 Adsorption isotherms of SP-207, SP-825, and X-5 macroporous adsorption resins for phenylethanoid glycosides from *Callicarpa nudiflora* at different temperatures.

等温吸附模型的拟合常采用 Langmuir 方程 (8) 和 Freundlich 方程 (9)^[17,18]。

$$\text{Langmuir 方程} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m k_L} \quad (8)$$

$$\text{Freundlich 方程} \quad \ln q_e = \frac{\ln C_e}{n} + \ln k_F \quad (9)$$

式中, C_e 为振荡吸附后溶液中残留苯乙醇苷的

浓度, mg/mL; q_e 为吸附平衡后树脂的平衡吸附量; k_L 为树脂与苯乙醇苷间的结合常数, mL/mg; k_F 为平衡吸附系数, 表示吸附量的大小, $1/n$ 为特征常数, 表明吸附剂表面的不均匀性和相对强度的大小。

Langmuir 方程中的 q_m 和 k_L 是由 C_e/q_e 对 C_e 的线形图计算得到, 结果如表 4。

表 4 SP-825、SP-207 和 X-5 型大孔树脂 Langmuir 等温方程参数

Table 4 Parameters of Langmuir isothermal equation of SP-825, SP-207, and X-5 macroporous resins

树脂型号	温度 (°C)	q_m	k_L	R_L	r^2
SP-825	23	163.934	0.7922	0.0502	0.9963
	30	147.059	1.0462	0.0385	0.9986
	37	169.492	0.8939	0.0448	0.9977
SP-207	23	123.457	1.2462	0.0325	0.9934
	30	108.696	4.6000	0.0090	0.9990
	37	125.000	2.5000	0.0165	0.9999
X-5	23	151.515	1.7368	0.0023	0.9991
	30	172.414	1.2609	0.0032	1.0000
	37	153.846	1.0000	0.0040	0.9946

根据线性回归方程系数 (r^2) 可知, 方程 (10) 能很好地模拟 3 种大孔树脂纯化裸花紫珠苯乙醇苷的吸附过程, 通过引进一个无量纲的常数-分离系数 R_L (用来反映 Langmuir 吸附等温线的类型) 来说明大孔树脂对苯乙醇苷的吸附性能^[19]。 R_L 表达式如公式 (10):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (10)$$

式中, C_0 为总苯乙醇苷的最高初始浓度, mg/mL, K_L 为 Langmuir 方程中参数 k_L , R_L 为等温吸附模型中的一个指征量, 三个不同区域大小表示不同的吸附行为: $R_L > 1$ 表示某类型大孔树脂不适合吸附目标化合物; $R_L = 1$ 表明为线性吸附, $0 < R_L < 1$ 则表示某类型大孔树脂适合作为纯化目标化合物的树脂类型, $R_L = 0$ 表明该吸附过程为不可逆吸附^[20,21]。从表 4 结果可以看出, R_L 的数值都在 0 到 1 之间, 说明 3 种大孔树脂均属于适合分离纯化裸花紫珠苯乙醇苷的树脂类型。

Freundlich 方程中的参数 k_F 与 n 是从 $\ln q_e$ 对 $\ln C_e$ 所得的线性回归方程中计算得到的, 结果如表 5 所示。

根据线性回归方程系数 (r^2) 的数值大小, 可以看出 Freundlich 模型也能表现出与吸附等温

表 5 SP-825、SP-207 和 X-5 型大孔树脂 Freundlich 等温方程参数

Table 5 Parameters of Freundlich isothermal equation of SP-825, SP-207, and X-5 macroporous resins

树脂型号	温度 (°C)	k_F	n	r^2
SP-825	23	66.934	3.0779	0.9301
	30	67.256	3.4578	0.8974
	37	71.572	3.0892	0.9304
SP-207	23	60.788	4.5331	0.9094
	30	68.108	5.0429	0.8431
	37	73.530	4.6882	0.9074
X-5	23	82.616	4.3611	0.7731
	30	78.965	3.2787	0.9196
	37	72.755	3.8314	0.9197

线很好的一致性。数值 n 的大小可以表明吸附强度的大小或者树脂表面的不均一性^[21], 计算得到的 n 值都大于 1, 表明这三种大孔树脂纯化裸花紫珠苯乙醇苷的吸附过程为“优惠吸附”。

3.4 静态吸附动力学

以吸附时间为横坐标, 吸附量为纵坐标, 绘制静态吸附曲线, 吸附量随着吸附时间的变化如图 4 示。

从图 4 可以看出, 3 种树脂对裸花紫珠苯乙醇

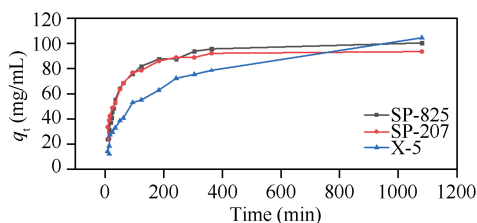


图4 SP-825、SP-207和X-5的静态吸附动力学曲线。

Figure 4 The static adsorption kinetic curves of SP-825, SP-207, and X-5.

昔的吸附具有大致一致的吸附趋势，其中 SP-825

和 SP-207 的吸附趋势更为接近，X-5 在 360 min 之前的吸附比 SP-825 和 SP-207 稍弱，但在 360~1080 min 时，对裸花紫珠总苯乙醇昔仍具有吸附。表明 X-5 更适用于长时间吸附。但 SP-825、SP-207 和 X-5 总的来说可以分为 3 个吸附过程：快速吸附过程 (0~60 min)、缓慢吸附过程 (60~360 min) 和吸附平衡过程 (360~1080 min)。

大孔吸附树脂动力学研究常采用准一级方程、准二级方程和颗粒内扩散模型对吸附过程进行拟合^[11,22]，拟合结果见表 6。

表6 准一级动力学方程、准二级动力学、颗粒内扩散模型及动力学参数

Table 6 Quasi-first-order kinetic equation, quasi-second-order kinetic equation, intra-particle diffusion model and kinetic parameters

树脂型号	动力学方程	拟合方程	r^2	动力学参数
SP-825	$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e$	$y = -0.007x + 4.0382$	0.9472	$q_e = 56.724$ $k_1 = 0.007$
	$1/q_t = 1/k_2 q_e^2 \times 1/t + 1/q_e$	$y = 0.1472x + 0.0121$	0.9418	$q_e = 82.645$ $k_2 \times 10^3 = 0.9946$
	$q_t = k_d \times t^{1/2} + C$	$y = 0.9183x + 72.902$	0.7964	
SP-207	$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e$	$y = -0.0091x + 4.0078$	0.9414	$q_e = 55.026$ $k_1 = 0.0091$
	$1/q_t = 1/k_2 q_e^2 \times 1/t + 1/q_e$	$y = 0.1641x + 0.0123$	0.9474	$q_e = 81.301$ $k_2 \times 10^3 = 0.9219$
	$q_t = k_d \times t^{1/2} + C$	$y = 0.7149x + 73.576$	0.7038	
X-5	$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e$	$y = -0.00358x + 4.1534$	0.9592	$q_e = 63.43$ $k_1 = 0.0034$
	$1/q_t = 1/k_2 q_e^2 \times 1/t + 1/q_e$	$y = 0.01515x + 0.00663$	0.6217	$q_e = 150.82$ $k_2 \times 10^3 = 2.902$
	$q_t = k_d \times t^{1/2} + C$	$y = 2.452x + 115.9$	0.9278	

通常认为，吸附速率主要受液膜扩散或颗粒内扩散或两者共同作用影响。结果表明，准二级动力学方程能很好地模拟 SP-825 和 SP-207 型大孔树脂对裸花紫珠苯乙醇昔的吸附动力学过程 (r^2 分别为 0.9418、0.9474)，而 X-5 型大孔树脂对裸花紫珠苯乙醇昔的吸附动力学采用准一级动力学方程能更好地模拟 (r^2 为 0.9592)，求得的 q_e 理论值更接近实验值；SP-825 与 SP-207 在对裸花紫珠苯乙醇昔吸附过程 0~60 min 时， q_t 对 $t^{1/2}$ 呈良好线性关系 ($r^2 > 0.99$)，但 60~1080 min 时线性关系不好 (r^2 分别为 0.7748、0.6866)，而 X-5 在这两个时间段均具有较好的线性关系 (r^2 分别为 0.9286、0.9501)，且上述拟合的扩散方程均不通过原点，可以初步判定 SP-825、SP-

207 和 X-5 型大孔树脂对裸花紫珠苯乙醇昔类成分的吸附速率受液膜扩散和颗粒内扩散共同影响。

4 结 论

- (1) 通过静态吸附-解吸试验，选择 SP-827、SP-207 和 X-5 型三种大孔吸附树脂进行动力学与热力学研究。
- (2) Langmuir 模型和 Freundlich 模型都能较好地拟合吸附等温线数据，SP-827、SP-207 和 X-5 型大孔树脂对裸花紫珠苯乙醇昔都具有良好的吸附性能，吸附过程属于“优惠吸附”。
- (3) 两种树脂具有大致一样的吸附过程：0~60 min

为快速吸附阶段; 60~360 min 为缓慢吸附阶段; 360~1080 min 为吸附平衡阶段。

- (4) 准二级动力学方程能很好地模拟 SP-827 和 SP-207 大孔树脂对裸花紫珠苯乙醇苷的吸附动力学过程, 而准一级动力学方程能更好地模拟 X-5 型大孔树脂对裸花紫珠苯乙醇苷的吸附动力学过程, 吸附速率均受液膜扩散和

颗粒内扩散共同影响。

- (5) 综上所述, SP-827、SP-207 和 X-5 型大孔树脂对裸花紫珠苯乙醇苷均具有良好的吸附性能, 并且在成本上 X-5 比 SP-825 和 SP-207 要低。因此, 国产树脂 X-5 可以用来代替进口树脂 SP-825 或 SP-207 用于裸花紫珠苯乙醇苷类成分的分离和纯化研究。

参考文献

- 1 陈倩倩, 邹献亮, 俞桂新. 裸花紫珠的化学成分研究 [J]. 中草药, 2023, 54(1): 15-28.
- 2 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, 2020, 1816-1817.
- 3 符健, 邝少轶, 王世雄. 裸花紫珠片的抗菌消炎和止血作用研究 [J]. 海南大学学报: 自然科学版, 2002, 20(2): 154-157.
- 4 Yang Y, Li ZY, Shao JJ, Wang G, Wen R, Tian JZ, Hou L. *Callicarpa nudiflora* Hook. & Arn.: a comprehensive review of its phytochemistry and pharmacology [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2021, 264: 113123.
- 5 Li Y, Yang Y, Kang X, Li X, Wu Y, Xiao J, Ye Y, Yang J, Yang Y, Liu H. Study on the anti-inflammatory effects of *Callicarpa nudiflora* based on the spectrum-effect relationship [J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2022, 12: 806808.
- 6 李秀敏, 王勇, 张俊清, 赖伟勇, 张旭光. HPLC 法同时测定裸花紫珠中 3 种苯乙醇苷类成分的含量 [J]. 广州化工, 2019, 47(11): 104-106.
- 7 夏玉英. 南药“裸花紫珠”中苯乙醇苷类成分在大鼠体内的药物动力学研究 [D]. 广州中医药大学, 2015.
- 8 Lee KY, Jeong EJ, Lee HS, Kim YC. Acteoside of *Callicarpa dichotoma* attenuates scopolamine-induced memory impairments [J]. *Biological and pharmaceutical bulletin*, 2006, 29(1): 71-74.
- 9 胡航. 毛蕊花糖苷对阿尔茨海默病小鼠神经治疗作用研究 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2016, 18(12): 21-24.
- 10 Shiao YJ, Su MH, Lin HC, Wu CR. Acteoside and isoacteoside protect amyloid β peptide induced cytotoxicity, cognitive deficit and neurochemical disturbances *in vitro* and *in vivo* [J]. *International Journal Science*, 2017, 18(4): 1-16.
- 11 娄嵩, 刘永峰, 白清清, 邸多隆. 大孔吸附树脂的吸附机理 [J]. 化学进展, 2012, 24(8): 1427-1436.
- 12 何则强, 朱满香, 谢彪, 熊利芝. 大孔吸附树脂对湖南黑茶茶多酚的吸附热力学和动力学研究 [J]. 离子交换与吸附, 2020, 36(2): 117-124.
- 13 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): 772-775.
- 14 王勇, 文苑, 李永辉. 正交试验优选裸花紫珠叶中苯乙醇苷类成分的水提取工艺 [J]. 中成药, 2015, 37(8): 1856-1858.
- 15 霍清, 林强. SP825 大孔吸附树脂分离提取苦参碱的研究 [J]. 食品科学, 2007, (11): 134-138.
- 16 马鹏程, 郭明, 李博斌, 姚焯岑. D201 大孔吸附树脂对料酒中蛋白质的吸附平衡及热力学与动力学研究 [J]. 酿酒科技, 2021, (6): 17-22.
- 17 宗晨冉, 时振伟, 丁冲, 张馨洁, 刘占军, 李洋. D-101 大孔吸附树脂吸附楮实子总黄酮的热力学、动力学研究 [J]. 中成药, 2021, 43(10): 2779-2783.
- 18 Hall K, Eagleton L, Acrivos A, Vermeulen T. Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1966, 5: 212-223.
- 19 Hu X J, Wang J S, Liu Y G. Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine- modified cross-linked magnetic chitosan resin: isotherm, kinetics and thermodynamics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185: 306-314.
- 20 Liu Y, Bai Q, Lou S, Di D, Li J, Guo M. Adsorption characteristics of (-)-epigallocatechin gallate and caffeine in the extract of waste tea on macroporous adsorption resins functionalized with chloromethyl, amino, and phenylamino groups [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 59: 9629-9636.
- 21 刘兴赋, 程盛勇, 陈慧, 付洋, 杨军, 罗喜荣. 大孔树脂对蜘蛛香总酚酸的吸附热力学和动力学研究 [J]. 离子交换与吸附, 2020, 36(5): 443-450.

Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Phenylethanoid Glycosides from *Callicarpa nudiflora* by Macroporous Resins

PAN Zhang-chao, ZOU Ming-ming, WANG Yong*

(Key Laboratory of Tropical Translational Medicine of Ministry of Education, Hainan Provincial Key Laboratory for Research and Development on Tropical Herbs, School of Pharmacy, Hainan Medical University, Haikou 571199, China)

Abstract The kinetics and thermodynamics for the adsorption of phenylethanoid glycosides (PhGs) from *Callicarpa nudiflora* (*C. nudiflora*) by different types of macroporous resins were investigated, and thereby guiding the separation and purification of such compounds. With adsorption and desorption ratio as indexes, optimal macroporous resins for purification of PhGs were selected from six categories by estimating the static adsorption and desorption features. This also allows for establishment of adsorption kinetics and adsorption isotherm models for PhGs to investigate their adsorption processes. According to the preliminary screening results, resins SP-825, SP-207, and X-5 were utilized for further investigation, and they exhibited comparable adsorption processes for PhGs. The three resins showed the fast adsorption, slow adsorption and equilibrium adsorption stages during the periods of 0~60 min, 60~360 min, and after 360 min, respectively. Adsorption dynamics was well simulated by quasi-second-order equation for three macroporous resins, and adsorption rate was simultaneously controlled by liquid film diffusion and intraparticle diffusion. Equilibrium adsorption data were well fitted by Langmuir and Freundlich isotherm equations. PhGs were efficiently adsorbed by the three kinds of resins with favorable adsorption characteristics. The adsorption process of PhGs from *C. nudiflora* by the three types of macroporous resins can be fitted by both kinetic and thermodynamic models. Experimental results demonstrate that the domestic resin X-5 can be used to replace the imported resin SP-825 or SP-207 for the separation and purification study of *C. nudiflora* with good purification performance.

Keywords *Callicarpa nudiflora*, Phenylethanoid glycosides (PhGs), Macroporous adsorption resin, Adsorption kinetics, Adsorption thermodynamics

* Corresponding author: WANG Yong, E-mail: wangyong1982_2004@163.com