东北农业科学　2022,47(5):141-145
Journal of Northeast Agricultural Sciences　DOI: 10.16423/j.cnki.1003-8701.2022.05.032

壳聚糖螯合-絮凝法去除中药内Cu^{2+}及杂质的研究

冯　颖,李齐雪,王新文,张建伟
(沈阳化工大学能源与动力工程学院,沈阳 110142)

摘　要:利用壳聚糖螯合-絮凝法处理含有Cu^{2+}的薄荷水提液,采用单因素实验,以Cu^{2+}去除率为主要指标,考察了Cu^{2+}初始浓度、壳聚糖用量、溶液pH值对壳聚糖去除薄荷水提液中Cu^{2+}效果的影响。在此基础上,对反应后的薄荷水提液进行紫外光谱分析,并对析出物进行红外光谱分析。结果表明:当Cu^{2+}初始浓度为50 mg/L,壳聚糖用量为1.5 mL,在溶液pH值为8.09的偏弱碱环境时,薄荷水提液中的Cu^{2+}去除效果最好,Cu^{2+}去除率达到76.4%;紫外光谱显示,经过壳聚糖螯合-絮凝法处理过的薄荷水提液中有效成分保留良好,且对其他杂质有较好去除效果;红外光谱表明壳聚糖与Cu^{2+}发生螯合反应的主要官能团是$-NH_2$和-OH。

关键词:壳聚糖;铜离子;薄荷水提液;螯合;絮凝
中图分类号:X703　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:2096-5877(2022)05-0141-05

Study on Removal of Cu^{2+} and Impurities from Traditional Chinese Medicine by Chitosan Chelating Flocculation

FENG Ying, LI Qixue, WANG Xinwen, ZHANG Jianwei
(*College of Energy and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang* 110142, China)

Abstract: Mint water extract containing Cu^{2+} was treated by chitosan chelation-flocculation method, using a single factor experiment, taking Cu^{2+} removal rate as the main indicator. The effects of Cu^{2+} initial concentration, chitosan dosage and pH value on the removal of Cu^{2+} in the removal process of mint water extract were investigated. On this basis, the water extract of mint after reaction was analyzed by UV spectrum, and the precipitates were analyzed by IR spectrum. Results showed that when the initial concentration of Cu^{2+} was 50 mg/L, the amount of chitosan was 1.5 mL and the pH value of the system was 8.09 in a weak alkaline environment, the removal of Cu^{2+} in the extract of peppermint was the best, the removal rate of Cu^{2+} reached 76.4%; Ultraviolet spectroscopy showed that the active ingredients in the extract of mint water treated by chitosan chelate-flocculation method retained well and had good removal effect on other ineffective ingredients; Infrared spectroscopy indicated the main functional group to determine the chelating reaction of chitosan is $-NH_2$ and -OH.

Key words: Chitosan; Cu^{2+}; Mint water extract; Chelation; Flocculation

随着我国工业的快速发展,重金属污染已经对土壤生态环境造成严重影响,中药植物通过新陈代谢吸收重金属,如铜、铅、铬等,并通过中药制剂进入人体,造成严重的危害[1-3];而中药中的杂质如鞣质、蛋白质、淀粉、油脂、树脂等则会使中药制剂口感苦、颜色暗沉、澄清度低[4]。因此去除中药内重金属离子及杂质的研究具有重要意义。

目前,国内传统去除中药内的重金属离子以及其他杂质的主要方法有煎煮熬制法[5]、回流提取法[6-7]、渗漉法[8]、大孔树脂吸附法[9]、超临界萃取法[10]、硅胶螯合片段吸附法[11]等。但是传统的中药处理方法具有诸多缺点:有效成分损失大、中药的质量难以控制等。随着科技的不断进步,出现了以壳聚糖为絮凝剂的中药絮凝技术作为新的中药液净化除杂方法[12-13]。此方法可以保留有效成分、去除杂质及金属离子等有害成分,使药液品质向稳定可控的方向发展[14]。程红霞等[15]采用壳聚糖对中草药水提液中铜、镉、铅等重金属离子的吸附特性进行了研究,研究得出壳聚糖对大青叶、茯苓和黄芪等7种中药内铜和铅离子有很

收稿日期:2019-12-17
基金项目:辽宁省教育厅重点实验室基础研究项目(LZ2016002);辽宁省"兴辽英才计划"项目(XLYC1808025);沈阳化工大学科学研究项目(XXLJ2019004)
作者简介:冯　颖(1975-),女,教授,博士,主要从事非均相分离技术研究。

好的去除效果，吸附率达90%以上。江伟等[16]采用分子印迹技术，制备了铅印迹壳聚糖包覆硅藻土微球，研究得出其对铅离子和铜离子的去除率分别达到了73.3%和71.1%。张建伟等[17]利用壳聚糖对甘草水提液进行絮凝除杂，实验结果表明当絮凝剂投加量0.9 mL、pH=5时，药液的澄清度最高，絮凝率可达94.53%。潘育方等[18]采用壳聚糖去除川芎、巴戟天水提液中重金属离子，实验结果表明经壳聚糖处理后，川芎和巴戟天两种中药内砷和镉的含量明显降低，壳聚糖对川芎药液中铜离子去除率远高于巴戟天。虽已取得了一些成就，但是利用壳聚糖螯合絮凝技术去除中药中的重金属离子仍存在诸多不足，因此优化实验条件，提高重金属离子去除率的研究仍具有重要意义。

本研究利用壳聚糖的絮凝、螯合性对含有Cu^{2+}和悬浮杂质的薄荷水提液进行处理，考察Cu^{2+}初始浓度、壳聚糖用量、体系pH值等对净化除杂效果的影响，为推动壳聚糖螯合-絮凝法去除中药中金属离子技术的应用奠定理论基础。

1 材料和方法

1.1 实验试剂

壳聚糖$(C_6H_{11}NO_4)_n$（脱乙酰度≥90%，上海博奥生物科技设备有限公司），五水硫酸铜（$CuSO_4\cdot5H_2O$，分析纯，国药化学试剂有限公司），盐酸（分析纯，天津市大茂化学试剂厂），氢氧化钠（分析纯，国药化学试剂有限公司），实验用水为去离子水。

1.2 实验仪器

高压密闭煎药机（JY-G20L，济南玖延机械有限公司），紫外-可见光分光光度仪（U2800，日本日立公司），精密电子天平（ESJ120-4，上海雷磁仪器设备公司），HACH离子浓度检测仪（DR890，美国哈希仪器公司），pH计（PHS-3C，上海雷磁仪器设备公司），红外光谱仪（Nicolette Impact 420，赛默飞世尔科技）。

1.3 实验溶液配制

薄荷水提液配制：精确称取薄荷200 g，加去离子水浸泡20 min，向电煎密闭煎药机内加入去离子水2216 mL，将浸泡好的薄荷饮片加入煎药机内，设定在110 ℃下煎煮60 min，制取生药质量浓度为0.1 g/mL的薄荷水提液。制取中药饮片水提液的经验公式为：

$$W = 200 + 1.08 \times W_y + N \times 1.8\left(1/2 \times W_c\right) \quad \cdots\cdots \quad (1)$$

式中W为加水量，W_y为中药饮片总重量（200 g），N为一次煎药的付数（1付），W_c为每付药液量的一半（1000 mL）。

壳聚糖溶液配制：精确称量1.0 g壳聚糖，用体积分数为1%的乙酸溶液配制成质量浓度为10 g/L的溶液，充分溶胀后备用。Cu^{2+}溶液的配制：精确称量0.1718 g五水硫酸铜粉末，与去离子水在500 mL容量瓶中充分混合并定容，配制成质量浓度为300 mg/L的溶液。盐酸和氢氧化钠配制成摩尔浓度为0.01 mol/L的溶液，用于调节pH值。

1.4 实验方法

利用单因素试验考察Cu^{2+}初始浓度、壳聚糖用量、体系pH值对实验效果的影响，并确定最适宜的条件参数，具体实验方法为：

向6组10 mL的薄荷水提液中各加入1.5 mL壳聚糖絮凝剂，再分别加入浓度为300 mg/L的Cu^{2+}溶液0.5、1.0、2.0、3.3、4.0、5.0 mL，定容至20 mL，初始Cu^{2+}浓度分别为7.5、15、30、50、60、75 mg/L。静置2 h后过滤，取上清液计算出Cu^{2+}去除率。

分别向6组10 mL的薄荷水提液中投入0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mL壳聚糖絮凝剂再分别加入3.3 mL浓度为300 mg/L的Cu^{2+}溶液，定容至20 mL，进行试验（药液中的初始Cu^{2+}浓度为50 mg/L），静置2 h后过滤，取上清液计算出Cu^{2+}去除率。

分别向6组10 mL的薄荷水提液中加入1.5 mL壳聚糖絮凝剂分别为0.75 g/L，3.3 mL浓度为300 mg/L的Cu^{2+}溶液，用去离子水定容至20 mL（药液中的初始Cu^{2+}浓度为50 mg/L）。用NaOH或HCl溶液调节原药液的pH值并进行实验，静置2 h后，取上清液计算出Cu^{2+}去除率。

1.5 薄荷水提液中有效成分确定

由表1可知，吸收峰位于近紫外区的物质多为薄荷水提液的有效成分，可见光区的物质以杂质或无效成分居多。

表1 基于UV谱图的薄荷水提液成分分析

波长范围	近紫外区			可见光区		
	挥发油类	黄酮类	氨基酸类	油脂类	色素	鞣质类
λ_{max}(nm)	230	240~280 300~400	200~220 280	450	530	760

2 结果与讨论

2.1 Cu^{2+}初始浓度对Cu^{2+}去除率的影响及紫外光谱分析

如图1可知，随着Cu^{2+}初始浓度的增大，虽然残留于上清液中的Cu^{2+}浓度也在增加，但Cu^{2+}去除率逐渐提高。当初始浓度为50 mg/L时，去除率达

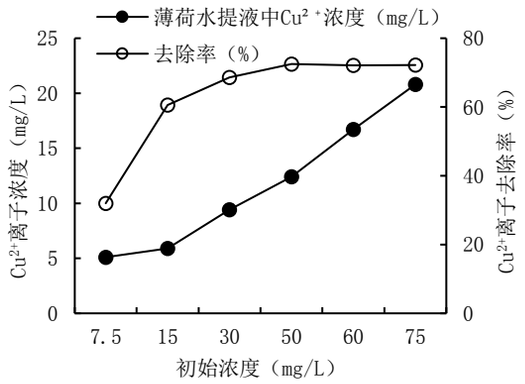

图1　Cu^{2+}初始浓度对薄荷水提液中Cu^{2+}去除率的影响

到72%,且效果基本稳定,之后去除率不再随着初始浓度的增加而提高。分析原因为:在螯合反应过程中,Cu^{2+}作为反应物,其浓度大小影响着反应的进行方向,在Cu^{2+}初始浓度为7.5~15 mg/L时,由于壳聚糖对Cu^{2+}不敏感,发生螯合反应较少,导致Cu^{2+}的去除率不高,因此该方法不适用于金属离子浓度较低时的去除;而当Cu^{2+}初始浓度超过50 mg/L之后,壳聚糖已反应完全,因此铜离子去除率无法继续提高;由于壳聚糖去除Cu^{2+}的量低于初始Cu^{2+}的增加量,致使水提液中的Cu^{2+}浓度不断增加。

反应后上清液的紫外吸收光谱见图2。由图2可知,200~400 nm的近紫外区,各试验条件下的曲线基本重合,即Cu^{2+}的加入以及浓度大小并未对该波段区域内的物质产生影响,有效成分保留良好。在400~800 nm的可见光区,杂质的吸收峰都比原药液明显降低,说明Cu^{2+}的存在并未影响到壳聚糖对杂质的絮凝效果,甚至可以看到,随着Cu^{2+}初始浓度的增加,去除效果有所增强。由此可见,虽然壳聚糖上的$-NH_2$与金属离子结合,但其通过吸附、架桥等作用仍然保持良好的絮凝性。

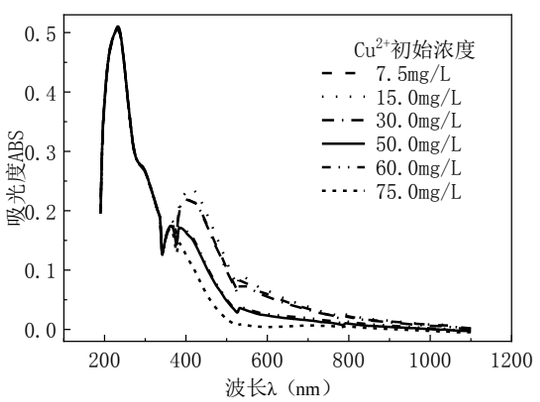

图2　不同Cu^{2+}初始浓度对薄荷水提液的紫外吸收图谱

2.2　壳聚糖投加量对Cu^{2+}去除率的影响及紫外光谱分析

由图3可知,随着壳聚糖投加量的增加,薄荷水提液中Cu^{2+}去除率呈现先升高后下降的趋势,当壳聚糖用量为0.75 g/L(投加壳聚糖体积为1.5 mL)时,薄荷水提液中铜离子浓度最低为17.5 mg/L,去除率为65%。分析原因为:当壳聚糖加入量较少时,薄荷水提液中Cu^{2+}含量较高,使得壳聚糖上的$-NH_2$提供孤对电子,铜离子提供空轨道,二者以共价键结合发生了螯合反应,从而实现铜离子从薄荷水提液中去除,当壳聚糖用量大于1.5 mL后,随着壳聚糖投加量的增加,薄荷水提液中的Cu^{2+}去除率却有所下降,这是由于过量的壳聚糖包裹在胶体表面,产生了空间位阻现象,阻碍了薄荷水提液中螯合物的沉降,导致薄荷水提液中Cu^{2+}略有上升。

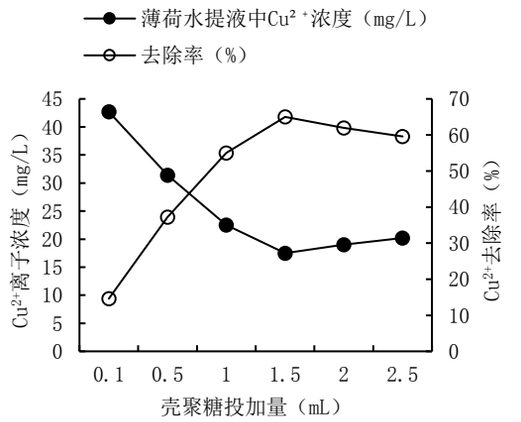

图3　壳聚糖用量对薄荷水提液中Cu^{2+}去除率的影响

由图4可知,加入不同剂量壳聚糖后并没有对在200~400 nm的近紫外区域有吸收特性的物质产生影响,薄荷水提液中的挥发油类、黄酮类、氨基酸类等有效成分得到了很好的保留。在400~800 nm的可见光区,各扫描曲线出现了明显的差异,并呈现出随着壳聚糖的增加吸收峰先降低后升高的趋势。当壳聚糖用量为1.5 mL时,对应的吸收峰最低,其对脂类、色素、鞣质等杂质的去除率最高。

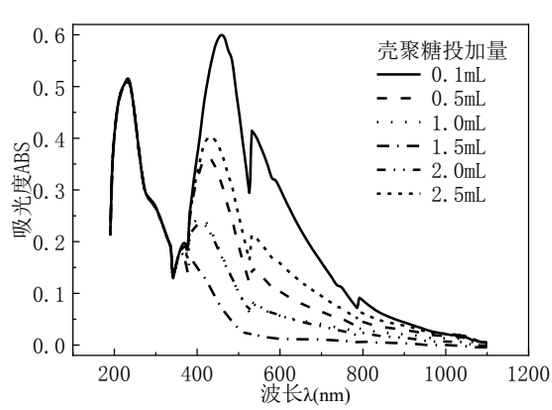

图4　不同壳聚糖投加量下薄荷水提液的紫外吸收图谱

2.3 pH值对Cu^{2+}去除率的影响及紫外光谱分析

由图5可知，薄荷水提液中Cu^{2+}去除率随着pH值的升高而逐渐上升，当反应体系内的pH值为8.09时，薄荷水提液中Cu^{2+}浓度最低为11.8 mg/L，去除率为76.4%。分析原因：当在酸性条件下，溶液中含有大量的H^+，由于发生质子化作用，使壳聚糖氨基上的孤对电子结合H^+生成NH_3^+，促使壳聚糖无法与Cu^{2+}形成配位键。并且较大的酸性条件容易使壳聚糖分子长链发生水解反应，也会导致絮凝效果变差，Cu^{2+}去除率降低。随着pH的升高，溶液环境由酸性过渡到碱性，在碱性条件下有利于$-NH_2$的去质子化作用，故随着pH的升高，壳聚糖螯合Cu^{2+}的能力逐渐增强，Cu^{2+}去除率升高。

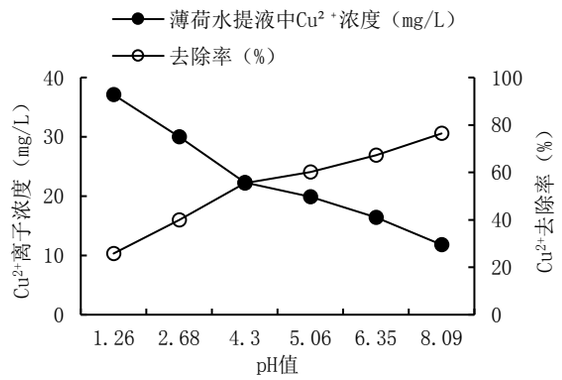

图5 不同pH值对薄荷水提液中Cu^{2+}去除率的影响

由图6可知，体系酸碱度的变化并未对200~400 nm的近紫外区域内的物质产生影响，薄荷水提液中的有效成分保留良好。在400~800 nm的可见光区，pH为8.09的曲线吸收峰值最低，去除效果明显优于其他条件，即使是与pH=6.35的曲线相比，也存在较大的变化幅度，说明此处物质对中性范围内pH的变化很敏感，偏碱性的条件更适于被絮凝去除。

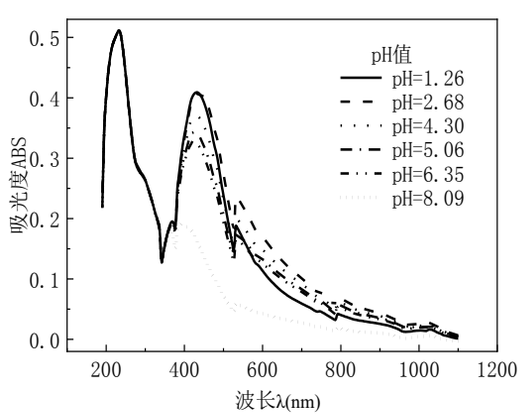

图6 不同pH值薄荷水提液的紫外吸收图谱

2.4 析出物红外光谱分析

由图7可知，壳聚糖在3443 cm^{-1}处是氢键缔合的-OH伸缩振动峰与$-NH_2$伸缩振动吸收峰重叠而增宽的多重吸收峰，壳聚糖-铜光谱中此峰向低频移动，并且减弱；壳聚糖在1596 cm^{-1}处为氨基变形振动吸收峰，在壳聚糖-铜光谱中向低频移动，且吸收略有增强。在指纹区内，壳聚糖在1093 cm^{-1}处为醇羟基(-OH)的变角振动吸收峰，而壳聚糖-铜在此处向低频移动且吸收减弱，另外在指纹区的614 cm^{-1}处出现尖峰，推测是沉淀物中含有的少量强氧化铜氧化成氧化铜后的特征吸收峰。上述吸收峰位置以及强度的变化均可有效说明在含有铜离子的薄荷水提液中，壳聚糖中$-NH_2$和-OH都发生了变化，可以判定其与铜离子发生了螯合作用。

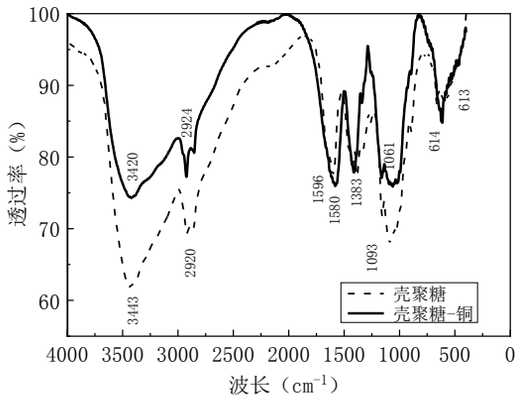

图7 析出物红外光谱图

3 结 论

通过壳聚糖螯合-絮凝法对含有Cu^{2+}的薄荷水提液进行处理，得出结论如下：(1)当Cu^{2+}初始浓度为50 mg/L，壳聚糖用量为0.75 g/L(投加壳聚糖体积为1.5 mL)，体系pH值为8.09的偏弱碱环境时，壳聚糖螯合-絮凝法对薄荷水提液中Cu^{2+}的去除效果最好，Cu^{2+}去除率可以达到76.4%。(2)采用紫外光谱对螯合-絮凝后的薄荷水提液进行分析，得出壳聚糖螯合-絮凝法不仅对薄荷水提液中的Cu^{2+}具有去除能力，并且对薄荷水提液中其他无效杂质(油脂类、色素、鞣质类)也有很好的去除效果。(3)对薄荷水提液中析出物进行红外光谱分析，得出壳聚糖上的活性基团$-NH_2$和-OH与薄荷水提液中Cu^{2+}发生螯合反应。

参考文献：

[1] Ren H, Li B, Neckenig M, et al. Efficient lead ion removal from water by a novel chitosan gel-based sorbent modified with glutamic acid ionic liquid[J]. Carbohydrate polymers, 2019, 207: 737-746.

[2] 韩小丽.土壤重金属污染及其化学修复对中药材生长及质

量的影响[D].郑州:河南大学,2008.
[3] Li Z, Shao L, Ruan Z, et al. Converting untreated waste office paper and chitosan into aerogel adsorbent for the removal of heavy metal ions[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 193: 221-227.
[4] 张建伟,王中原,范红伟,等.中药水提液的絮凝和选择性絮凝[J],中草药,2006,37(8):1271-1274.
[5] 王森业,殷博迪,王玉宁,等.不同方法提取地榆总三萜含量的比较及其抗氧化活性研究[J].食品研究与开发,2019,40(6):111-115.
[6] Chua L S, Latiff N A, Mohamad M. Reflux extraction and cleanup process by column chromatography for high yield of andrographolide enriched extract[J]. Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 2016, 3(2): 64-70.
[7] 娄涛涛,金　玲,陀扬凌,等.BBD-响应面法优化黑果枸杞色素的渗漉法提取工艺及其纯化工艺研究[J].食品科技,2017,42(3):244-250.
[8] 徐玉玲,谭清红,伍利华,等.地龙渗漉工艺参数优选[J].中国实验方剂学杂志,2014,20(21):41-43.
[9] 梁贺升,陈少瑾.大孔树脂脱除中药水煎液中铅、镉和铜的研究[J].广东微量元素科学,2010,17(3):46-49.
[10] 李　琼,梁成满,吴　婷.超临界CO_2萃取法去除橘红中重金属Cu、As、Pb的研究[J].中草药,2006,37(7):1005-1008.
[11] 邝才志,陈两绵,高慧敏,等.γ-巯丙基硅键合胶脱除黄连药液中重金属[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(18):20-23.
[12] 叶利民,赖志平.壳聚糖对铬胁迫下豌豆种子萌发的影响[J].吉林农业科学,2011,36(5):16-18.
[13] 刘　杰.中药水提液典型杂质果胶絮凝效果与机理研究[D].天津:天津大学,2015.
[14] 张忠国,康　勇,冯　颖,等.絮凝技术在中药提纯中的应用[J].化学工业与工程,2003,20(6):377-386.
[15] 程红霞,林　强.壳聚糖对中药水提液中重金属残留的吸附特性研究[J].北京联合大学学报,2006,20(1):69-72.
[16] 江　伟,苏海佳,谭天伟.分子印迹吸附剂对红景天水煎液中重金属的吸附[J].化工学报,2008,59(5):1179-1183.
[17] 张建伟,丁晓光,冯　颖,等.壳聚糖对中药甘草水提液的絮凝效果及沉降模型[J].过程工程学报,2015,15(2):236-241.
[18] 潘育方,黄丹莹.壳聚糖去除中药水煎液中重金属的初探[J].化工时刊,2005,19(11):27-28.

(责任编辑:王丝语)

(上接第13页)

[13] Amarawathi Y, Singh R, Singh A K, et al. Mapping of quantitative trait loci for basmati quality traits in rice (*Oryza sativa* L.)[J]. Molecular Breeding, 2008,21(1):49-65.
[14] 罗玉坤,林榕辉,陈玉英,等.NY147-88 米质测定方法[S].北京:中国标准出版社,1988.
[15] 高修吾,杨浩然,吴艳霞,等.GB/T 5497-85 粮食、油料检验水分测定法[S].北京:中国标准出版社,1986.
[16] 凌家煜.LS/T6101-2002 谷物粘度测定快速粘度仪法[S].北京:中国标准出版社,2002.
[17] 刘三才,郑殿升,曹永生,等.中国小麦选育品种与地方品种的遗传多样性[J].中国农业科学,2000,33(4):20-24.
[18] 张宏纪,王广金,孙　岩,等.春小麦航天诱变入选后代的变异研究[J].核农学报,2007,21(2):111-115.
[19] 郑康乐,庄杰云.我国水稻推广品种的遗传变异性和种质资源的开发利用[J].中国农业科技导报,2000,2(3):69-72.
[20] 张继峰,刘玉梅,方智远,等.青花菜相同亲本的DH与F_2群体遗传多样性的比较[J].园艺学报,2012,39(6):1090-1098.
[21] 徐振东,兰秀红,杨　曼,等.Co^{60}-γ辐射对2种高羊茅染色体核型的影响[J].东北农业科学,2016,41(3):18-24.
[22] 姜　昱,李毅丹,刘相国,等.EMS诱变技术在我国玉米育种中的研究与应用[J].吉林农业科学,2012,37(6):21-24.
[23] 黄永相,郭　涛,蔡金洋,等.空间环境和^{60}Co-γ辐照对水稻稻米品质的诱变效应[J].核农学报,2013,27(6):709-714.
[24] 曲　龙,卢夏茹,李阳生,等.水稻辐射诱变突变体的种子蛋白质成分分析[J].核农学报,2015,29(2):209-214.
[25] 李　斌,顾万春.松属植物遗传多样性研究进展[J].遗传,2003,25(6):740-748.
[26] 郑文凯,陈光辉,周清明,等.两系杂交水稻稻米品质性状及相关性研究[J].湖南农业大学学报(自然科学版),2004,30(4):313-315.
[27] 李　欣,张　蓉,隋炯明,等.稻米淀粉粘滞性谱特征的表现及其遗传[J].中国水稻科学,2004,18(5):384-390.
[28] 姚月明,沈新平,沈明星,等.太湖流域水稻地方种的稻米品质RVA谱多样性[J].江苏农业学报,2009,25(6):1213-1218.

(责任编辑:刘洪霞)

(上接第131页)

[34] D C Wolf, J Gan. Influence of rhamnolipid biosurfactant and Brij-35 synthetic surfactant on ^{14}C-Pyrene mineralization in soil [J]. Environmental Pollution, 2018, 243(Part B): 1846-1853.
[35] Mena E, Villaseñor J, Rodrigo M A, et al. Electrokinetic remediation of soil polluted with insoluble organics using biological permeable reactive barriers: effect of periodic polarity reversal and voltage gradient[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 299:30-36.

(责任编辑:刘洪霞)