

D101 大孔树脂富集白术内酯 I 和 III 工艺研究

周 玫¹, 梁志远^{1,2*}, 甘秀海^{1,2}, 冉晓燕², 何 军²

(1. 贵州师范学院化学与生命科学学院, 贵州贵阳 550018; 2. 贵州师范学院药用植物研究所, 贵州贵阳 550018)

摘要 [目的] 以白术为材料, 研究白术内酯I和III富集工艺条件。[方法] 通过静态吸附和解吸比较6种大孔树脂对2种白术内酯的富集效果, 对效果好的大孔树脂进行动态试验研究。[结果] 用D101大孔树脂富集白术内酯I和III的最佳工艺: 上样液白术内酯I和III质量浓度分别为25.6和59.7 μg/mL, 上样量4 BV, 流速2 BV/h, 依次用16 BV水、6 BV 30%乙醇除杂, 12 BV 75%乙醇以2 BV/h流速洗脱, 白术内酯I和III的回收率分别为100.00%和98.24%。[结论] D101大孔树脂富集白术粗提物中白术内酯I和III的方法简单可行。

关键词 白术; 白术内酯; 富集; 大孔树脂; 工艺条件

中图分类号 R284.1; R282.71 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)24-131-05

Technology of Atractylenolide Enrichment I and III by D101 Macroporous Resin

ZHOU Mei¹, LIANG Zhi-yuan^{1,2*}, GAN Xiu-hai^{1,2} et al (1. School of Chemistry and Life Science, Guizhou Normal College, Guiyang, Guizhou 550018; 2. Research Institute of Medicinal Plant, Guizhou Normal College, Guiyang, Guizhou 550018)

Abstract [Objective] To research the enrichment process of atractylenolide I and III with *Atractylodes macrocephala* Koidz as the research materials. [Method] The enrichment effects of 6 different macroporous resins were compared by static adsorption and desorption experiments. Dynamic test was carried out on the best macroporous resin. [Result] The optimal technology of atractylenolide I and III enrichment by D101 macroporous resin was as follows: mass concentrations of atractylenolide I and III were 25.6 and 59.7 μg/mL, respectively; 4 BV sample volume, 2 BV/h flow rate, eluting with 16 BV water, 6 BV 30% ethanol and 12 BV 75% ethanol in turn. Under this condition, the recovery rate of atractylenolide I and III were up to 100.00% and 98.24%, respectively. [Conclusion] It is a simple and effective enrichment process of atractylenolide from crude extracts of *Atractylodes macrocephala* Koidz by D101 macroporous.

Abstract *Atractylodes macrocephala* Koidz; Atractylenolide; Enrichment; Macroporous resin; Technology condition

白术为菊科(Compositae)植物白术(*Atractylodes macrocephala* Koidz)的干燥根茎, 是我国传统中药之一, 具有健脾、益气、安胎、止汗等功效, 常用于脾虚食少、腹胀泄泻、胎动不安、自汗等症^[1]。随着对白术研究的深入, 证实它还具有降血糖、免疫调节、镇痛、抑制代谢活化酶、抗肿瘤等活性^[2-4]。白术内酯I和III是白术的有效成分, 也是白术质量控制的主要指标^[5-7]。但白术中白术内酯I和III的含量较少, 直接从白术提取的粗提物中白术内酯I和III含量低^[8-9], 不能满足医药行业的要求。因此, 从白术粗提物中高效、快速地富集得到一定含量的白术内酯I和III产品, 具有很高的经济价值与现实意义。

大孔树脂具有吸附容量大、选择性高、可再生循环使用、工艺简单、不存在金属和有机溶剂毒性残留^[10]等优点, 已广泛应用于中药有效成分如黄酮、生物碱、多糖、皂苷等的富集纯化中^[11-14]。从白术中提取白术内酯I和III工艺研究已有不少报道^[15-18], 但用大孔树脂富集纯化白术内酯I和III的相关研究报道很少, 仅李鸿翔等^[19]尝试用AB-8型大孔树脂分离纯化白术水提液中白术内酯III, 且取得良好的效果。该研究以白术为材料, 通过静态吸附和解吸比较6种大孔树脂对白术内酯I和III的富集效果, 对效果好的大孔树脂进行动态试验, 研究2种白术内酯的富集工艺条件。

1 材料与方法

1.1 仪器 Agilent 1260 高效液相色谱仪(美国惠普公司);

基金项目 贵阳市乌当区科学技术计划项目([2012]乌科技合同字第53号)。

作者简介 周玫(1984-), 女, 山东荣城人, 讲师, 硕士, 从事天然产物化学成分研究。*通讯作者, 教授, 从事天然产物化学研究。

收稿日期 2016-06-20

BSA124S型电子天平(北京慧龙环科环境仪器有限公司); KQ3200B型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); QHZ-98B全温光照振荡培养箱(江苏省太仓市美华生化仪器厂)。

1.2 试材 白术内酯I和III对照品(购自贵州省迪大科技有限责任公司, 批号分别为GZ73069-12-3和GZ73030-71-4, 纯度均大于99%); 白术购于贵阳药材市场, 经贵阳中医学院席先蓉教授鉴定为白术(*Atractylodes macrocephala* Koidz)的干燥根茎。D101、NKA-X-5、H107、DM130、AB-8大孔树脂(湖南长沙大禹化工有限公司)。甲醇为色谱纯, 水为娃哈哈纯净水, 乙醇为食用级, 其余试剂均为分析纯。

1.3 方法

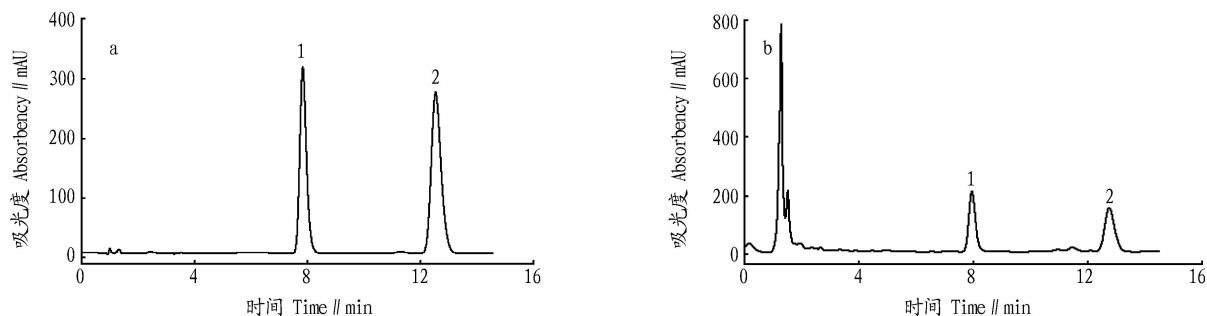
1.3.1 白术内酯含量测定

1.3.1.1 对照品储备液的制备。分别精密称取白术内酯I和III对照品2.0和4.0 mg, 用甲醇溶解并定容至25 mL, 制成白术内酯I和III浓度分别为0.08和0.16 mg/mL的混合对照品储备液。

1.3.1.2 白术内酯粗提液的制备。称取适量白术药材粉末(过20目筛), 加12倍体积分数85%乙醇, 50℃超声提取2次, 每次30 min, 过滤, 合并滤液, 减压浓缩至无乙醇味, 用体积分数为5%乙醇配成所需浓度, 减压过滤, 得黄色稍浑滤液, 即白术粗提液。

1.3.1.3 色谱条件。ZORBAXSB. C₁₈(150 mm×4.6 mm, 5 μm); 流动相为甲醇:水=65:35; 流速1.0 mL/min; 检测波长220 nm; 柱温30℃; 进样量10 μL。在此条件下, 色谱图见图1。

1.3.1.4 标准曲线的绘制。分别精密吸取对照品储备液0.10、0.25、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00 mL置10 mL容量瓶中, 加甲醇至刻度, 摇匀, 得白术内酯I浓度分别为0.8、2.0、



注:1 为白术内酯 III;2 为白术内酯 I。

Note: Peak 1 was atractylenolide III; and peak 2 was atractylenolide I.

图1 白术内酯 I 和 III 对照品 (a) 和供试品 (b) HPLC 色谱图

Fig.1 HPLC chromatograms of reference substance (A) and tested substance (B) of atractylenolide III

4.0、8.0、20.0、40.0、80.0 $\mu\text{g/mL}$ 和白术内酯 III 浓度分别为 1.6、4.0、8.0、16.0、40.0、80.0、160.0 $\mu\text{g/mL}$ 的对照品溶液。在“1.3.1.3”色谱条件下进行分析。以白术内酯质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 为横坐标、峰面积为纵坐标绘制标准曲线,并进行线性回归,求得白术内酯 I 和 III 的回归方程分别为 $Y = 38.822X + 16.016$ ($R^2 = 0.9999$)、 $Y = 27.333X + 31.197$ ($R^2 = 0.9999$),表明白术内酯 I 和 III 分别在 0.8 ~ 80.0、1.6 ~ 160.0 $\mu\text{g/mL}$ 范围内峰面积积分与浓度呈良好的线性关系。

1.3.1.5 方法学考察。

(1) 精密度试验。精密吸取对照品储备液 10 μL , 重复进样 5 次, 白术内酯 I 和 III 的 RSD 分别为 0.77% 和 0.55%, 表明仪器精密度良好。

(2) 稳定性试验。取白术内酯粗提液, 分别于 0、1、2、4、8、12、24 h 内测定, 在 8 h 内白术内酯 I 和 III 的 RSD 分别为 1.63% 和 1.68%, 表明供试品溶液在 8 h 内稳定。

(3) 重复性试验。精密称取同一批次白术药材粉末 5 份, 按“1.3.1.2”制备白术内酯粗提液, 按“1.3.1.3”色谱条件测定其含量, 测得白术内酯 I 和 III 的 RSD 分别为 1.36% 和 1.40%, 表明该方法重复性良好。

(4) 加样回收率试验。精密称取已测知白术内酯 I 和 III 含量的白术药材粉末 0.5 g, 共 6 份, 分别精密加入一定量的白术内酯 I 和 III 对照品, 按“1.3.1.2”制备白术内酯粗提液, 按“1.3.1.3”色谱条件测定其含量, 白术内酯 I 的平均回收率为 99%, RSD 为 1.63%, 白术内酯 III 的平均回收率为 98%, RSD 为 2.13%, 表明该方法的回收率较好。

1.3.2 富集工艺优选。

1.3.2.1 大孔树脂的预处理。新大孔树脂用 95% 的乙醇浸泡 24 h, 过滤, 再用 95% 的乙醇冲洗至洗脱液与蒸馏水以 1:1 混合清亮为止, 然后用水洗至洗脱液无乙醇味, 蒸干后无残余物, 用水浸泡备用。

1.3.2.2 静态法筛选大孔树脂。准确称取 6 种已处理好的大孔树脂各 2.0 g (用注射器抽干水分后称重), 置 250 mL 具塞锥形瓶中, 各加入一定浓度的白术提取液 100 mL, 将具塞锥形瓶置于摇床, 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 24 h (80 r/min), 充分吸附后, 过滤, 测定滤液中白术内酯 I 和 III 的含量。同时称取相同质量的各树脂, 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥至恒重, 测定各树脂的含水率, 并计

算其吸附量。按下列公式计算各种树脂静态吸附率:

$$Q = (C_0 - C_1) V / M$$

$$E = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100\%$$

式中, Q 为吸附量 ($\mu\text{g/g}$); E 为吸附率; C_0 为上样液中白术内酯 I 或 III 的质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$); C_1 为吸附平衡后滤液中白术内酯 I 或 III 的质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V 为上样液体积 (mL), M 为树脂质量 (g)。

将上述吸附饱和的 6 种大孔树脂用适量水洗涤, 除去白术内酯提取液, 然后加入 50 mL 水, 于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 120 min, 过滤, 并用注射器抽干水分。准确加入体积分数 95% 的乙醇溶液 50 mL, 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 (80 r/min) 解吸 24 h, 过滤。精密移取滤液各 10 mL, 减压除尽溶剂, 残余物用 5% 乙醇定容至 10 mL, 测定白术内酯 I 和 III 的含量, 按下列公式计算各种树脂静态解吸率:

$$B = C_2 V_1 / [(C_0 - C_1) V] \times 100\%$$

式中, B 为解吸率; C_2 为解吸液中白术内酯 I 或 III 的质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$); V_1 为解吸剂体积 (mL)。

1.3.2.3 静态吸附动力学测定。根据上述试验结果, 筛选吸附和解吸效果好的 2 种大孔树脂进行动力学考察。精密称取大孔树脂 2.0 g, 放入 250 mL 具塞三角瓶中, 加入白术内酯提取液 100 mL (白术内酯 I 和 III 的含量分别为 9.1 和 32.2 $\mu\text{g/mL}$), 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡 (80 r/min), 在 7 h 内, 每 0.5 h 取 0.5 mL, 取 8 份, 然后每 1 h 取 0.5 mL, 测其白术内酯含量, 绘制静态吸附动力学曲线, 确定静态吸附平衡时间。

1.3.2.4 柱条件的优选。

(1) 上样液浓度考察。称取 D101 大孔树脂 4 份, 湿法装成径高比为 1:6 的树脂柱, 取 4 种不同浓度白术内酯提取液各 4 BV (白术内酯 I 和 III 质量浓度分别为 5.1 和 11.2、11.6 和 27.6、15.3 和 43.9、24.5 和 58.7 $\mu\text{g/mL}$, 试验编号依次为 1、2、3、4), 以 2 BV/h 的流速分别通过 4 根树脂柱, 测定流出液白术内酯含量, 计算白术内酯的吸附率, 优选出最佳上样液浓度。

(2) 上样流速考察。取 4 根径高比为 1:6 的 D101 大孔树脂柱, 分别以 1、2、3、4 BV/h 的流速连续加入 4 BV 白术内酯提取液 (白术内酯 I 和 III 的含量分别为 16.3 和 43.1 $\mu\text{g/mL}$), 待提取液全部通过树脂柱后, 测定流出液白术内酯

含量,计算白术内酯的吸附率,优选出最佳上样流速。

(3)最大上样量考察。取 1 根径高比为 1:6 的 D101 大孔树脂柱,以 1 BV/h 的流速连续加入白术提取液(白术内酯 I 和 III 的含量分别为 11.4 和 29.9 μg/mL),每份收集 1 BV,测定白术内酯含量,以收集份数为横坐标、流出液中白术内酯质量浓度为纵坐标作图,根据泄漏情况得出最大上样量。

1.3.2.5 洗脱条件的优选。

(1)洗脱流速考察。取已知吸附量的 4 根树脂柱,先用适量去离子水(约 16 BV)洗涤树脂至流出液为无色透明,再用 4 BV 体积分数为 75% 的乙醇为洗脱剂,分别以 1、2、3、4 BV/h 流速洗脱,待洗脱剂全部通过树脂后,测定流出液白术内酯含量,计算白术内酯的洗脱率,优选出最佳洗脱流速。

(2)洗脱剂浓度考察。取已知吸附量的 1 根树脂柱,先用适量去离子水洗涤树脂至流出液为无色透明,再依次用 2 BV 体积分数 30%、50% 和 75% 乙醇,以 2 BV/h 流速洗脱,每份收集 1 BV,测定白术内酯含量,计算白术内酯的洗脱率,优选出最佳洗脱剂浓度。

(3)洗脱剂用量考察。取已知吸附量、并用去离子水洗去提取液的树脂柱 1 根,用 75% 乙醇以 2 BV/h 流速进行洗脱,每份收集 1 BV,测定流出液白术内酯含量,以收集份数为横坐标、流出液中白术内酯质量浓度为纵坐标作图,得出洗脱剂用量。

1.3.2.6 大孔树脂重复使用次数的考察。①按优选出工艺

参数进行上样和洗脱,考察大孔树脂重复使用次数。为了提高工作效率,洗脱流程稍作简化,即先用大量水冲洗掉大孔树脂柱中白术提取液,然后只用 3 BV 的 30% 乙醇除杂、8 BV 的 75% 乙醇洗脱。②大孔树脂再生,用 10 BV 95% 乙醇树脂浸泡 3 次,每次 1 h,再用 10 BV 95% 乙醇浸泡 24 h,最后用水洗至无醇味。按①和②重复操作。

2 结果与分析

2.1 大孔树脂的筛选

2.1.1 大孔树脂静态吸附-解吸比较。影响大孔树脂吸附性能的因素有很多,通常大孔树脂的结构、极性、粒径、比表面积、孔径以及被吸附分子大小、结构、极性等是影响吸附性能的重要因素,不同型号的树脂,由于结构、极性等存在差异,导致对被吸附分子吸附、解吸的难易程度也不同。为寻找适合富集白术内酯的树脂,该试验选取 D101、NKA、H107、X-5、DM130、AB-8 大孔树脂对白术粗提液进行处理,运用静态吸附和解吸试验进行筛选。由表 1 可知,6 种大孔树脂对白术内酯吸附率和解吸率存在差异,说明大孔树脂对白术内酯的吸附、解吸有一定的选择性。综合考虑吸附和解吸情况,6 种大孔树脂中 D101、NKA 和 AB-8 对白术内酯 I 和 III 情况相当且效果最佳。李鸿翔等^[19]已用 AB-8 对白术内酯 III 的分离纯化进行了研究,该试验选定 D101 和 NKA 大孔树脂进行进一步考察。

2.1.2 静态吸附动力学考察。单用大孔树脂的静态吸附率

表 1 6 种大孔树脂性能、静态吸附和解吸结果
Table 1 Desorption results,static adsorption and properties of six macroporous resins

树脂型号 Resin type	粒径 Particle size//mm	比表面积 Specific area m ² /g	孔径 Bore diameter A°	极性 Polarity	白术内酯I Atractylenolide I		白术内酯 III Atractylenolide III	
					吸附率 Adsorption rate//%	解吸率 Desorption rate//%	吸附率 Adsorption rate//%	解吸率 Desorption rate//%
NKA	0.30~1.25	570~590	90~100	非极性	90.14	93.34	81.08	91.42
D101	0.30~1.25	500~600	290~300	非极性	95.27	93.86	80.88	91.77
H107	0.30~1.25	800~900	60~80	非极性	82.93	95.46	75.78	92.16
X-5	0.30~1.25	500~600	290~300	非极性	86.10	88.31	78.01	88.31
DM130	0.30~1.25	500~550	130~140	弱极性	83.39	93.33	79.30	90.33
AB-8	0.30~1.25	480~520	130~140	弱极性	89.43	95.48	83.19	90.74

和解吸率来评价其性能不是很全面,还应该考虑其吸附速度,所以需研究其静态吸附动力学特征。由图 2 可知,在 0~0.5 h 内,D101 大孔树脂对白术内酯 I 和 III 的吸附较快,随后吸附速度减缓,白术内酯 III 在 4 h 时吸附基本达到平衡,白术内酯 I 在 4.5 h 时吸附基本达到平衡。NKA 大孔树脂对白术内酯 I 和 III 的吸附情况与 D101 相似,但在 5 h 时吸附才基本达到平衡,因此,确定用 D101 大孔树脂富集白术粗提物中的白术内酯。

2.2 D101 树脂动态吸附试验

2.2.1 上样液浓度对吸附效果的影响。大孔树脂吸附目标分子时存在一个吸附平衡,该平衡与上样液质量浓度有很大关系。试验中所选的 4 种质量浓度白术提取液,D101 大孔树脂对白术内酯 I 的吸附率均达 100.00%,表明树脂吸附量尚未达到饱和状态;对白术内酯 III 的吸附率分别为 100.00%、100.00%、92.48% 和 87.91%,表明在白术内酯 III

浓度较低的情况下,增加浓度(由 11.2 μg/mL 升至 27.6 μg/mL),吸附率仍能达 100.00%。这是因为浓度较低时,提高上柱液浓度可增加白术内酯分子与树脂的接触,加速白术内酯分子进入树脂内部并迅速扩散,随着浓度的提高树脂的吸附量也随之增加,吸附率保持不变。但若浓度再提高,如由 27.6 μg/mL 增加至 43.9 μg/mL 甚至 58.7 μg/mL,吸附率随之而减少。因为随着浓度的再增大,被吸附的杂质也随之加大,同时树脂接触表面白术内酯分子过多,阻碍其他白术内酯分子进入树脂内部,影响白术内酯分子在树脂内部的扩散,导致树脂吸附率有所下降。但即使在第 4 种浓度下,白术内酯 III 吸附率仍能达 87.91%,说明用 4 种浓度上样均可。总体来看,上样液浓度越大,树脂的吸附量越大、利用率也亦高。但试验中发现,上样液浓度越大浑浊度愈越大,不仅给后面的试验带来麻烦,且造成原料浪费。综合考虑,确定以白术内酯 III 质量浓度为主要参考,不宜超过 60 μg/mL。

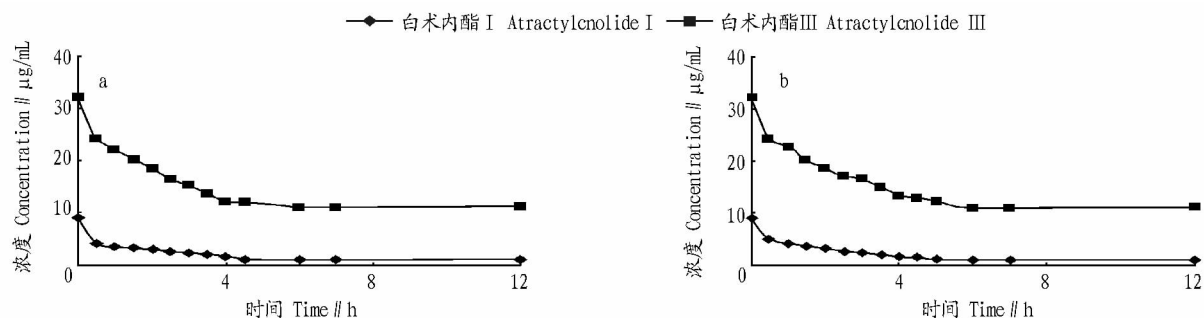


图2 D101(a)和NKA(b)大孔树脂的静态吸附动力学曲线

Fig.2 Static adsorption kinetics curve of D101(A) and NKA(B) macroporous resins

2.2.2 上样流速对吸附效果的影响。试验中所选的4种流速, D101大孔树脂对白术内酯I的吸附率均达100.00%,表明树脂吸附量尚未达到饱和状态;对白术内酯III的吸附率分别为94.43%、92.58%、87.70%和85.15%,表明随上样流速的增加吸附率下降。可能是因为流速较快时,白术内酯III与树脂的接触时间较短,来不及扩散到树脂内部并被吸附便流出,仅仅靠树脂表面的吸附使得吸附率降低。上样流速慢,白术内酯III分子有充足的时间与树脂的内表面接触,增加对白术内酯III的吸附,从而提高吸附率。但流速过慢时,耗时多,导致循环周期延长。上样流速由2 BV/h增加至3 BV/h时,吸附率由92.58%下降至87.70%。综合考虑,确定上样流速为2 BV/h。

2.2.3 最大上样量考察。由图3可知,用白术内酯I和III质量浓度分别为11.4和29.9 μg/mL上样液,以1 BV/h上样,在26 BV时流出液中白术内酯III开始泄露(泄漏点是流出液中白术内酯浓度为上样浓度的1/10),此时白术内酯I尚处于未饱和状态。最终确定该条件下D101的最大上样量(以白术内酯III为准)为26 BV。

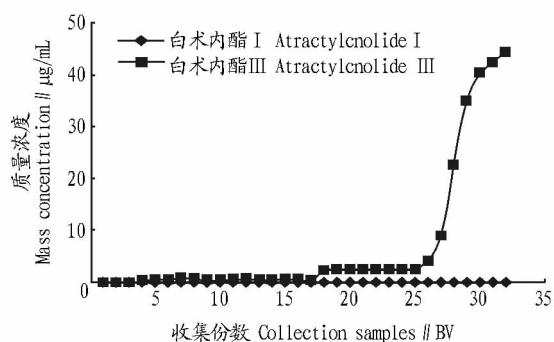


图3 泄漏曲线

Fig.3 Leakage curve

2.3 动态解吸参数考察

2.3.1 洗脱流速对洗脱效果的影响。用4 BV体积分数为75%的乙醇为洗脱剂,以1、2、3、4 BV/h流速进行洗脱,白术内酯I的洗脱率分别为70.95%、70.27%、68.92%和53.38%,白术内酯III的分别为93.69%、87.54%、76.62%和68.86%,表明随洗脱流速的增大洗脱效果下降,白术内酯I的下降较缓,白术内酯III的下降较明显,总体来看,速度越慢洗脱效果越好。这可能是因为流速太快,洗脱剂未能与被吸附的白

术内酯进行充分作用而将其从大孔树脂的吸附位点上置换出。但流速过低,洗脱时间较长。考虑工作效率和综合试验结果,该研究确定洗脱流速为2 BV/h。

2.3.2 乙醇体积分数对洗脱效果的影响。大孔树脂吸附法是根据被分离物质与树脂之间吸附力强弱来选择不同的洗脱剂和相应的洗脱剂浓度。对于极性都小的大孔树脂和被分离的物质分子来说,洗脱剂极性越小,洗脱效果越好。考虑到白术内酯通常应用于医药行业中,因此该试验选用无毒性的乙醇作为洗脱剂。白术内酯I和III均为弱极性分子, D101为非极性大孔树脂,因此,乙醇的体积分数越大洗脱效果越好。

由图4可知,体积分数为30%乙醇不能将白术内酯I和III从树脂上洗脱下来,50%和75%乙醇均能将白术内酯I和III从树脂上洗脱下来,后者的洗脱效果明显好于前者。90%乙醇对白术内酯I和III的洗脱效果更高些,但相应洗脱下的脂溶性杂质增多,产品中白术内酯I和III含量降低且带色。因此,确定洗脱剂用75%乙醇。

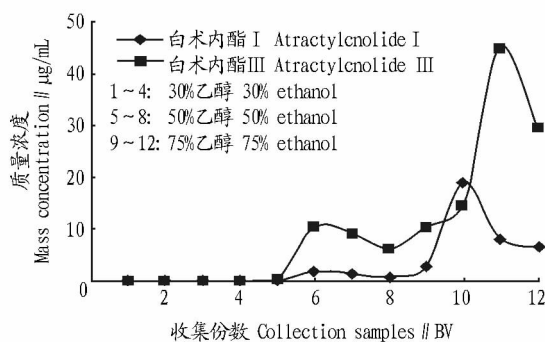


图4 乙醇体积分数对洗脱效果的影响

Fig.4 Effects of volume fraction of ethanol on eluting effect

2.3.3 洗脱剂用量。由图5可知,对于白术内酯III动态洗脱曲线,峰单一、尖锐、对称,且没有明显的拖尾现象,洗脱高峰相对集中在7~12 BV;白术内酯I动态洗脱曲线较平缓,有拖尾现象。用6 BV 75%乙醇基本能将白术内酯III从D101大孔树脂上洗脱下来,回收率98.24%,此时白术内酯I的回收率为96.67%,若再增加5 BV洗脱剂,白术内酯I的回收率>100.00%。

2.4 大孔树脂重复使用次数的考察一般情况下,大孔树脂在重复使用多次后,因吸附物质会引起树脂中毒。从表2

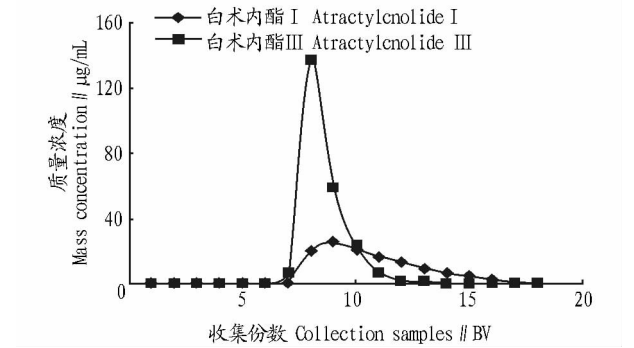


图 5 动态洗脱曲线

Fig. 5 Dynamic elution curve

可看出,树脂随着重复使用次数的增加,白术内酯回收率虽然有所下降,但重复使用了 8 次,白术内酯 III 的回收率仅减少不到 4%,白术内酯 I 稍多些,也减少不到 8%。说明此工艺树脂中毒现象较轻,适合白术内酯的重复分离。

表 2 D101 大孔树脂重复使用结果

Table 2 Reuse results of D101 macroporous resin

使用次数 Using times // 次	回收率 Recovery rate // %	
	白术内酯 I Atractylenolide I	白术内酯 III Atractylenolide III
1	82.85	95.89
2	82.47	95.71
3	81.97	95.44
4	81.77	95.38
5	81.59	94.09
6	81.47	94.10
7	81.32	93.96
8	80.99	93.87

3 结论与讨论

通过比较白术内酯I和 III 静态吸附和解吸效果,从 6 种大孔吸附树脂中筛选出 D101 树脂适用于这 2 种白术内酯的富集。最佳工艺参数:湿法装成径高比 1:6 的树脂柱,白术内酯I和III质量浓度分别为 25.6 和 59.7 μg/mL 的上样液 4 BV,以 2 BV/h 流速上样,依次用大量(15 BV 以上)水和 6 BV 30% 乙醇洗涤树脂,除去上样液和杂质,再用 12 VB 75% 乙醇以 2 BV/h 洗脱,此条件下白术内酯I和 III 的回收率分别达 100.00% 和 98.24%。

(上接第 63 页)

大。减排实施前后,SO₂ 和 CO 日均浓度均未出现超标现象;NO₂、PM₁₀ 和 PM_{2.5} 超标率逐年下降,特别是 PM_{2.5} 下降幅度显著,达到 11.6 个百分点;O₃ 日均值超标率日渐上升。有学者利用 MM5 模式评估减排降低城市 PM_{2.5} 浓度,结果表明,排放强度越大及 PM_{2.5} 浓度越高的区域,采取减排控制措施获得的空气质量改善效益越大^[4-5]。

3 小结

笔者选取 2013~2015 年数据分析了空气质量变化趋势,结果表明:SO₂、PM₁₀、PM_{2.5} 和 CO 年均浓度分别下降 3.8%、12.9%、20.8% 和 30.2%,PM₁₀ 和 PM_{2.5} 下降幅度较大;NO₂ 和 O₃ 年均浓度分别上升 19.2%、19.3%。

该试验与文献[19]的差异是:首先增加了一个考察指标白术内酯I,因为白术内酯I也是白术的主要活性;其次证明了 D101 树脂也适合于白术内酯的分离纯化;第三,白术粗提液的制法不同,该研究用乙醇为溶媒、超声辅助提取法,因为白术内酯I和 III 均为弱极性分子,在乙醇中的溶解度大于在水中的;超声辅助提取法具有快速、省时、节能、高效等优点。该试验证明,欲制备质量浓度相同的白术内酯 III 粗提液,时间和白术药材均比文献[19]的方法极大地节省,操作程序简化。

参考文献

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:2005 年版一部[S]. 北京:化学工业出版社,2005:68.

[2] 李雯,尹华. 白术化学成分的药理作用研究进展[J]. 海峡药学,2012,24(3):9-11.

[3] 刘昶,叶峰,邱根全,等. 白术内酯I对肿瘤恶病质患者细胞因子和肿瘤代谢因子的影响[J]. 第一军医大学学报,2005,25(10):1308-1311.

[4] 邱根全,赵旭升,孙烨,等. 白术挥发油对癌性恶病质的实验研究[J]. 西安交通大学学报(医学版),2006,27(5):477-479.

[5] 张程荣,曹岗,丛晓东,等. 白术化学成分和质量控制研究进展[J]. 中华中医药杂志,2011,26(10):2328-2331.

[6] 丁永明,宋长义,贾天柱. 白术炮制品的质量标准研究[J]. 中成药,2005,27(6):53-56.

[7] 刘玉强,才谦. 50 批不同来源白术药材及饮片 中白术内酯I和白术内酯 III 含量的 HPLC 法测定[J]. 药物分析杂志,2012,32(7):1249-1252.

[8] 林家寿. 不同采收时期白术的质量测定[J]. 药品鉴定,2011,18(2):42-44.

[9] 吴佳,王艳平,刘湘丹,等. 白术内酯I和 III 在不同白术样品中的比较研究[J]. 中国民族民间医药,2009,18(2):4.

[10] 张静泽,颜艳. 吸附树脂分离技术在中药研究中的应用[J]. 中国中药杂志,2004,29(7):628-630.

[11] 易海燕,何桂霞,欧阳文,等. 大孔吸附树脂分离纯化藤茶总黄酮的研究[J]. 中草药,2011,42(1):74-77.

[12] 胡季强,王如伟,吕桑,等. 大孔树脂分离纯化延胡索总生物碱的工艺研究[J]. 中国现代应用药学,2009,26(4):271-273.

[13] 任海伟,陈海秀,唐学慧,等. 大孔树脂纯化薏苡多糖的工艺研究[J]. 食品工业科技,2012,33(3):249-254.

[14] 何珏,李魏林,钱一鑫,等. 青阳参总皂苷大孔树脂分离纯化工艺研究[J]. 时珍国医国药,2012,23(2):366-367.

[15] 杨林,何丹. 白术中白术内酯I的超临界 CO₂ 萃取工艺研究[J]. 中草药,2009,9(9):1331-1333.

[16] 王芳. 白术内酯 III 提取工艺研究[J]. 陕西教育学院学报,2008,24(3):56-58.

[17] 王天宝,贺清源. 超声波提取两种白术内酯的溶剂选择[J]. 现代医药卫生,2009,25(5):755-756.

[18] 卫修来,陈镇,夏泉,等. 索氏提取法提取白术内酯的工艺研究[J]. 时珍国医国药,2009,20(6):1427-1428.

[19] 李鸿翔,邓赞,彭腾,等. 大孔吸附树脂分离纯化白术水煎液中白术内酯 III 的工艺研究[J]. 中药与临床,2011,2(6):25-27.

加强工业污染治理,整治燃煤锅炉,治理机动车污染,管控扬尘污染,执行严格的减排措施是空气质量好转的决定性因素。调整产业结构,夯实大气污染防治工作基础是保证空气质量持续改善的关键。

参考文献

[1] 国务院. 大气污染防治行动计划[Z]. 2013-09-12.

[2] 环境保护部. 长三角地区重点行业大气污染限期治理方案:环发[2014]169 号[A]. 2014-11-17.

[3] 周海茵,李军. 南京市机动车污染物减排因素分析[J]. 环境监控与预警,2014,6(4):43-45.

[4] 刘俊,安兴琴,朱彤,等. 京津冀及周边减排对北京市 PM_{2.5} 浓度下降评估研究[J]. 中国环境科学,2014,34(11):2726-2733.

[5] 吴其重,王自发,徐文师,等. 多模式模拟评估奥运赛事期间可吸入颗粒物减排效果[J]. 环境科学学报,2010,30(9):1739-1748.