

黄连饮片中小檗碱的提取和重金属镉去除工艺的研究

高 锐, 杨小方, 汪维云*, 童 心, 王 勇

(安徽农业大学生命科学学院, 合肥 230036)

摘 要: 采用有机溶剂热回流法提取黄连中的小檗碱, 并使用响应面法对提取过程中的提取液乙醇浓度、提取温度、固液比对提取效果的影响进行了研究; 同时采用原子吸收分光光度法测定经过不同处理后黄连饮片中镉的含量和小檗碱含量来研究黄连中重金属镉的去除。结果表明, 黄连中小檗碱的最佳提取工艺为 53% 的乙醇浓度, 提取温度 62℃, 固液比 1:11, 提取次数 2 次, 每次 1 h; 重金属镉去除的工艺以 3% 氨水 6 h + 3% NH₄NO₃ 6 h 混合处理效果最佳, 镉含量为 0.037 6 mg·kg⁻¹, 小于 0.3 mg·kg⁻¹。小檗碱含量为 8.0%。

关键词: 黄连饮片; 小檗碱; 响应面法; 重金属; 镉; 去除

中图分类号: R282.71

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2012)04-0545-07

Extraction of berberine and removal of cadmium from *Coptis chinensis* Franch.

GAO Rui, YANG Xiao-fang, WANG Wei-yun, TONG Xin, WANG Yong

(School of Life Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: The organic solvents refluxing was used to extract berberine from *Coptis chinensis* Franch., and the extraction condition, including concentration of ethanol, extraction temperature, solid-liquid ratio were chosen as indices in the extraction process by the response surface method. In the same time, atomic absorption spectrophotometry was employed to test the contents of cadmium and berberine in *Coptis chinensis* Franch. after removal of cadmium with different treatments. The results showed that the best conditions for extraction berberine were using 53% ethanol, extraction at 62℃, with solid/solvent ratio of 1:11, extraction for 1 h and two times. The best treatment was using 3% ammonia for extracting six hours plus 3% NH₄NO₃ for six hours, and the content of cadmium is 0.037 6 mg·kg⁻¹, less than 0.3 mg/kg, which meets the pharmacopoeia standards(2010 edition). The content of berberine is 8.0%.

Key words: *Coptis chinensis* Franch.; berberine; response surface method; heavy metal; cadmium; removal

黄连为毛茛科植物黄连 (*Coptis chinensis* Franch.)、三角叶黄连或云连的干燥根茎, 为临床常用的重要中药。黄连性寒味苦, 归心、脾、胃、肝、胆、大肠经, 具有清热燥湿、清心除烦、泻火解毒之功能^[1]。现代研究表明, 黄连含有小檗碱、黄连碱等主要成分, 具有较强的抗菌作用。同时还有扩张血管、降血压、降血糖、利胆、解热、抗炎、强心、利尿、镇痛、镇静、降低眼内压、抗癌等^[2-4]作用, 市场前景广阔。然而, 长期以来对黄连有效成分的提取方法研究主要为传统的酸碱法, 也有一些有机溶剂法及水提取法的研究报道, 但都不够系

统也不能为工业生产提供参考价值^[5]。席国萍等^[6-8]使用有机溶剂热回流的提取方法对黄连中的小檗碱的提取工艺进行系统的研究。为此, 作者拟用响应面设计优化选取有机溶剂热回流的提取工艺, 获取最佳提取条件, 为大量提取小檗碱及其药理作用研究奠定了理论基础。

黄连的生产科技水平较为落后、种植方法较为原始、中药材生产缺乏管理规范, 因此导致黄连污染问题的产生, 主要表现在重金属污染情况严重。

《中华人民共和国药典》(2010 版) 规定^[9]: 重金属系指在实验条件下(pH 3.5)能与硫代乙酰胺或硫化

收稿日期: 2012-02-22

基金项目: 安徽省教育厅自然科学研究重点项目 (KJ2011A123) 资助。

作者简介: 高 锐, 女, 硕士研究生。E-mail: gaoruilk@126.com

* 通讯作者: 汪维云, 男, 博士, 教授。E-mail: weiyunw@126.com

钠作用显色的金属杂质。根据此项规定,如银、铅、汞、锡、铜、镉、铋、砷、锑等均属重金属之列。其中镉是一种灰白色金属,不溶于水,密度 $8.64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,熔点 331.03°C ,沸点 767°C 。金属镉毒性很低。但其化合物毒性^[10]很大。人体的镉中毒主要是通过消化道与呼吸道摄取被镉污染的水、食物、空气而引起的。据报道,当水中镉超过 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,居民长期饮水和从食物中摄取含镉物质,可引起“骨痛病”^[11]。黄连中的重金属镉的去除,提高了黄连饮片的质量,得以安全有效地在临床上使用,为其进入国际市场奠定了坚实的理论基础。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

黄连饮片(*Coptis chinensis* Franch.),安徽德昌药业饮片有限公司提供,由安徽农业大学生命科学学院植物学教研室鉴定。

1.2 仪器设备

烘箱、HX-200型高速中药粉碎机、冰箱、分析

天平、SSY-H 不锈钢恒温水浴锅、SHB-III 循环水式真空泵、721型紫外可见分光光度计、磁力搅拌器、原子吸收分光光度计、三角烧瓶、烧杯、量筒、试管架、容量瓶、漏斗、干燥器、刻度吸管

1.3 试验方法

1.3.1 黄连饮片中的小檗碱提取工艺的试验设计
实验材料的前期处理。将购买的黄连放入 60°C 烘箱中烘干变脆,粉碎过 40 目筛,放入冰箱中保存备用。

提取工艺设计。首先选择对黄连中小檗碱提取有影响的因素进行单因素实验,由所得的实验结果选择对提取影响较大的可以连续的相关因素,同时选取合适的水平,进行响应面设计,具体如下:选取乙醇浓度 A、提取温度 B、固液比 C 3 个因素作为自变量,为运算方便将提取液吸光度 $\times 1000$ 作为目的指标 Y 进行三水平 Box-Behnken 响应面优化,自变量的试验水平用-1、0、1 进行编码,试验设计与统计分析数据分析使用 Design Expert 7.1.6 软件进行操作。试验因素水平设计见表 1。

表 1 响应面 3 因素 3 水平试验设计

Table 1 Experimental design of RSM with three factors at three levels

水平 Level	A(乙醇浓度) Concentration of ethonal	B(提取温度) Extraction temperature	C(固液比) Ratio of solid to liquid
-1	45%	50	1:9
0	50%	60	1:12
1	55%	70	1:15

标准曲线的绘制。用 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸小檗碱标准液,无水乙醇作为溶剂,分别配制 3、6、9、12、15 和 $18 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 盐酸小檗碱标准溶液,用分光光度计于 345 nm 处检测。其结果用最小二乘法作线性回归,得盐酸小檗碱浓度 $C(\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1})$ 与吸光度 A 的关系: $A=0.05494C-0.03144$, $R=0.9999$,以此方程计算黄连中小檗碱的浓度,并计算其含量。

黄连中小檗碱含量的测定。提取液过滤后浓缩至无乙醇气味定容至 100 mL ,从中准确量取 0.1 mL 稀释 10 000 倍,蒸馏水作为空白,操作同制作标准曲线,由相应的吸光度计算对应的小檗碱浓度。

1.3.2 黄连饮片中重金属镉去除的试验方案

样品制备。精密称取黄连药材 20.0 g 各 5 份于 250 mL 三角烧瓶中,分别加入 3% H_3PO_4 、5% H_3PO_4 、3% HNO_3 、5% 氨水和 5% NH_4NO_3 浸泡 24 h。用蒸馏水冲去药材表面的残留试剂, 80°C 烘箱中烘干,备用。

标准曲线绘制。吸取镉标准贮备液 ($1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,加 1%硝酸定容,如此

经多次稀释成浓度为 0.0、0.5、1.0 和 $3.0 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准使用液。

镉样品的制备^[12-14]。精密称取粉碎过 0.45 mm 孔径筛(40 目)上述药材样品 1 g (精确到 0.0001 g)于 100 mL 三角烧瓶中,加硝酸 10 mL ,加弯颈漏斗浸泡过夜,于电热板上加热消解,保持液面微沸状态,消化至样品颗粒溶化,取下,放冷至室温。再加入硝酸 5 mL ,高氯酸 3 mL ,摇匀继续加热直至冒白烟,消化液呈无色透明或略带黄色,放冷至室温,用 1%硝酸定容于 25 mL 容量瓶,摇匀备用。同时做试剂空白。

镉测定条件。以原子吸收光谱法^[15-18]测定黄连饮片中镉的含量,根据仪器性能调至最佳状态。参考条件^[19-20]为波长 228.8 nm ,狭缝 0.4 nm ,镉灯电流为 3 mA ,干燥温度及时间为 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 和 15 s ;灰化温度及时间为 400°C 和 25 s ,原子化温度及时间 1800°C , 4 s ,净化温度及时间为 2400°C 和 4 s 。其中石墨管类型为普通型。

黄连饮片中重金属镉及农药残留分析。黄连经

简单处理与对照的重金属及农药残留的情况。为了了解黄连中重金属镉及其它重金属与农药残留情况,对中药黄连饮片进行以下 4 种处理:

处理 1: 黄连药材按常规提取小檗碱的提取方法,提取 4 h,提取后留药渣,待测;

处理 2: 黄连药材按常规提取小檗碱的提取方法,提取 1 h,当快要萃取出小檗碱时终止实验,留药渣,待测;

处理 3: 黄连药材按常规提取小檗碱的提取方法,提取 2 h,到正常一半时间终止实验,留药渣,待测;

处理 4: 黄连药材不粉碎、不提取,即采用原饮片进行测定,即对照处理。

2 结果与分析

2.1 黄连饮片中小檗碱提取的工艺

2.1.1 单因素试验设计 提取溶剂的选择。工业上常用的提取溶剂是水、甲醇、乙醇。然而,甲醇有毒,特别是对人的眼睛伤害较大,故实验室一般选取水和乙醇作为提取溶剂。从实验结果看,水的提取效果较乙醇差,使用乙醇作为提取黄连饮片中小檗碱的溶剂经济有效,且易于回收,所以以下试验均是乙醇作为提取溶剂。

提取溶剂浓度的选择。分别选取乙醇浓度为 40%、50%、60%、70% 和 80% 进行提取试验。试验结果如图 1 所示,当乙醇浓度为 50% 时,提取效果最好。

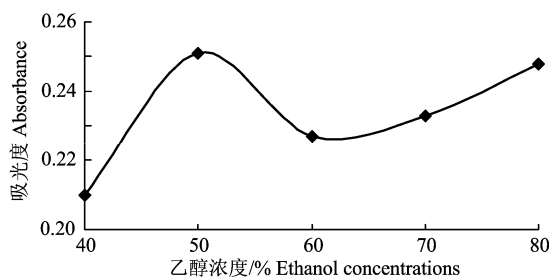


图 1 不同乙醇浓度对提取效果的影响

Figure 1 Effects of different ethanol concentrations on extraction efficiencies

提取温度的选择。分别选取温度为 40℃、50℃、60℃、70℃ 和 80℃ 进行试验,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着温度从 40℃~60℃ 的不断升高,提取效果越好,当温度为 60℃ 时,吸光度达到最大;当温度从 60℃~80℃ 升高时,提取效果反而减弱,原因可能是当温度过高,黄连中的有效成分被破坏了,同时杂质的浸出量也增加了,对小檗碱的提取

有所影响,故以下试验均在温度为 60℃ 下进行。

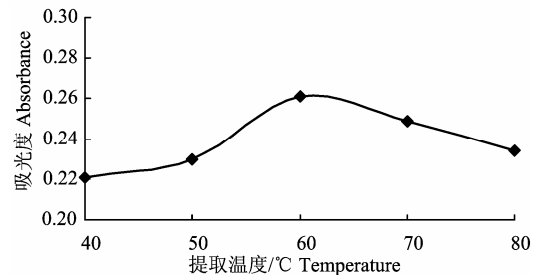


图 2 提取温度对提取效果的影响

Figure 2 Effects of different temperatures on extraction efficiencies

固液比的选择。分别选择固液比为 1:6、1:9、1:12、1:15 进行试验,结果见图 3。从图 3 可以看出,固液比在 1:6~1:15 的范围内,随着提取溶剂量的增加,吸光度随之增加,当固液比为 1:15 时,吸光度增加就不是很明显,考虑到乙醇的节约使用,故选定固液比 1:12 进行以下试验。

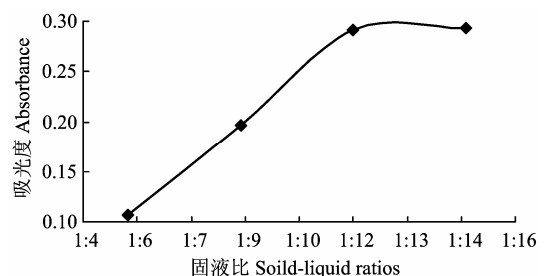


图 3 固液比对提取效果的影响

Figure 3 Effects of different solid-liquid ratios on extraction efficiencies

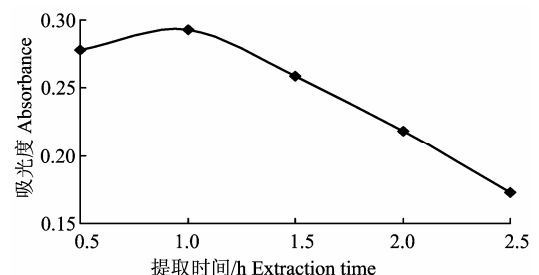


图 4 提取时间对提取效果的影响

Figure 4 Effects of different extraction time on extraction efficiencies

提取时间的选择。选取时间分别为 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h 和 2.5 h 进行提取,试验结果如图 4。从图 4 可以看出,随着提取时间的延长,提取效果反而不好。提取时间为 1 h 时,吸光度最大,即提取效果最好。可能是由于随着浸提时间的延长,其它

杂质也浸出,干扰了小檗碱的吸光度。

2.1.2 Box-Behnken 响应面优化 由单因素试验结果可知,提取温度、提取时间、提取次数、乙醇浓度、固液比对黄连中小檗碱的提取均有较大影响。实际提取过程中,提取次数作为非连续性变量,参与响应面优化的意义不大,且提取3次以上将大量消耗乙醇的使用,且难以浓缩,浓缩时间也较长,不符合工艺实际,因此将提取次数定为2次。由单因素试验可知,提取时间为1 h时提取效果最好,随着提取时间的延长,提取效果反而不好,这样把提取时间作为自变量进行响应面优化的意义也不

大,所以将提取时间定为1 h。试验结果分析如表2所示。

使用二次多项式回归,拟合得到吸光度($\times 1000$) Y 对3个因素乙醇浓度 A 、提取温度 B 、料液比 C 的二次多项式方程为:

$$Y=301.60+25.75A+14.12B+41.63C+17.75AB+9.75AC-21.00BC-32.05A^2-45.80B^2-39.30C^2 (R^2=0.9818)$$

为考察各因素对吸光度的影响,将一个因素设为中心值,描绘出对应两因素的三维响应面图,结果如图5所示。为验证模型方程的有效性,对其进行方差分析,结果如表5所示。

表2 响应面试验安排及结果
Table 2 Design and results of RSM

编号 Code	试验因素 Testing factor			吸光度 ($\times 1000$) Absorbance
	A	B	C	
1	-1	-1	0	198
2	1	-1	0	224
3	-1	1	0	188
4	1	1	0	285
5	-1	0	-1	185
6	1	0	-1	207
7	-1	0	1	234
8	1	0	1	295
9	0	-1	-1	131
10	0	1	-1	204
11	0	-1	1	271
12	0	1	1	260
13	0	0	0	307
14	0	0	0	291
15	0	0	0	299
17	0	0	0	309
17	0	0	0	302

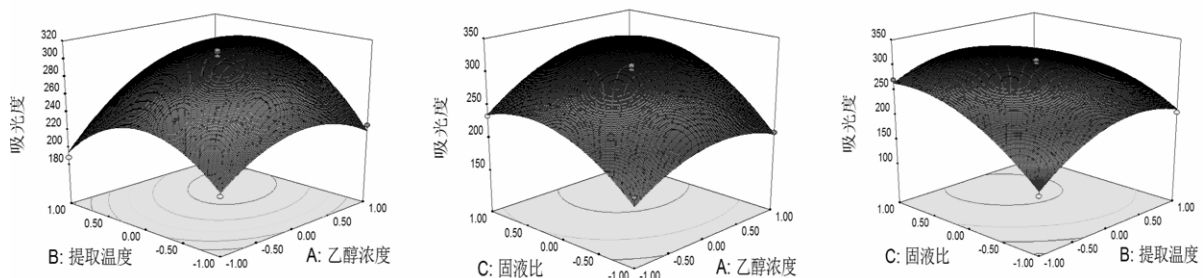


图5 不同因素响应面三维曲面图

Figure 5 3D surface affected by different factors

由表3可知,该模型 $F=41.99$, $P<0.0001$,表明该模型的方程极显著,失拟项 $F=4.27$, $P=0.0974>0.05$,表明失拟项不显著。二次项中 B^2 对浓缩液吸光度影响极显著 ($P<0.01$), A^2 和 C^2 影响显著 ($P<0.05$),表明各因素对浓缩液吸光度的影

响不是简单的线性关系。模型修正后 $R^2=0.9584$,说明该模型能反映95.84%响应值的变化,拟合程度良好,预测性比较高,故可用此模型进行最优提取条件的预测。

表 3 方差分析结果
Table 3 Results of variance analysis

方差来源 Source of variance	平方和 SS	自由度 DF	均方 MS	F	P Prob > F
模型 Model	46 072.79	9	5 119.20	41.99	<0.000 1
A-A	5 304.50	1	5 304.50	43.51	0.000 3
B-B	1 596.12	1	1 596.12	13.09	0.008 5
C-C	13 861.12	1	13 861.12	113.69	<0.000 1
AB	1 260.25	1	1 260.25	10.34	0.014 8
AC	380.25	1	380.25	3.12	0.120 7
BC	1 764.00	1	1 764.00	14.47	0.006 7
A ²	4 325.06	1	4 325.06	35.47	0.000 6
B ²	8 832.17	1	8 832.17	72.44	<0.000 1
C ²	6 503.12	1	6 503.12	53.34	0.000 2
残差 Residual	853.45	7	121.92		
失拟项 Lack of fit	650.25	3	216.75	4.27	0.097 4
纯误差 Pure error	203.20	4	50.80		
总差 Total error	4 6926.24	16			

$R^2=0.981 8$, $Adj R^2=0.958 4$.

由图 5 可知浓缩液吸光度在本试验所设定范围内存在最大值, 即三维曲线的最高点。通过分析得到 Y 取最大值时 $A=-0.52$, $B=0.13$, $C=0.56$, 此时乙醇浓度为 52.6%, 提取温度 61.3℃, 固液比 1:10.06, Y 预测值为 320.882。考虑到可行性, 将其修正为乙醇浓度 53%, 提取温度 62℃, 固液比 1:11, 此时 Y 预测值为 320.62, 考虑到实际测量的精确性,

视为等同于最大值, 可以确认此条件为最佳方案。

为验证结果的可靠性, 以此条件进行 3 次验证性试验, 最终 3 次测定结果萃取液吸光度平均值为 0.295, 与预测值接近, 相对标准偏差为 1.8%, 重现性良好, 说明该数学模型符合设计目标, 具备现实指导意义。

表 4 不同处理的检测结果
Table 4 Test results under different treatments

序号 No.	检测项目 Test items	检测结果 Test results			
		I	II	III	IV
1	二氧化硫/ $g \cdot kg^{-1}$ SO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00
2	镉/ $mg \cdot kg^{-1}$ Cd	0.70	0.70	0.80	0.90
3	砷/ $mg \cdot kg^{-1}$ As	0.21	0.03	0.08	0.06
4	汞/ $mg \cdot kg^{-1}$ Hg	0.00	0.00	0.00	0.00
5	六六六/ $mg \cdot kg^{-1}$ Benzex	未检出	未检出	未检出	未检出
6	乐果/ $mg \cdot kg^{-1}$ Dimethoate	未检出	未检出	未检出	未检出
7	敌敌畏/ $mg \cdot kg^{-1}$ DDVP	未检出	未检出	未检出	未检出
8	甲基对硫磷/ $mg \cdot kg^{-1}$ Parathion-methyl	未检出	未检出	未检出	未检出
9	杀螟硫磷/ $mg \cdot kg^{-1}$ Sumithion	未检出	未检出	未检出	未检出
10	毒死蜱/ $mg \cdot kg^{-1}$ Chlorpyrifos	未检出	未检出	未检出	未检出

注: 药典标准镉含量 $<0.3 mg \cdot kg^{-1}$ 。下同。

Note: Pharmacopoeia standard for cadmium content $<0.3 mg \cdot kg^{-1}$. The same below.

表 5 不同处理的检测结果
Table 5 Test results under different treatments

项目 Item	检测结果 Test results					$mg \cdot kg^{-1}$
	3% H ₃ PO ₄	5% H ₃ PO ₄	3% HNO ₃	5% 氨水 Ammonia water	5% NH ₄ NO ₃	
镉含量 Cadmium content	0.031 45	0.016 31	0.009 4	0.018 76	0.024 21	

2.2 黄连饮片中重金属镉去除的工艺

2.2.1 黄连经简单处理与对照的重金属及农药残留

由表 4 中可以看出, 黄连饮片中仅镉超标, 3

种处理及对照镉均有很大程度的超标, 其它重金属和多种农药残留均符合要求。因此必须添加去除剂进行重金属镉的去除。

2.2.2 不同去除剂处理黄连的结果分析 精密称取黄连药材 20.0 g 各 5 份于 250 mL 三角烧瓶中, 分别加入 3% H_3PO_4 、5% H_3PO_4 、3% HNO_3 、5% 氨

水和 5% NH_4NO_3 浸泡 24 h。用蒸馏水冲去药材表面的残留试剂, 80℃ 烘箱中烘干, 备用。

表 6 不同处理的检测结果

Table 6 Test results under different treatments

处理 Treatment	处理时间 Treatment time/h	镉含量/mg·kg ⁻¹ Cadmium content
3% H_3PO_4	6	0.676 1
5% H_3PO_4	6	0.515 2
3%氨水 Ammonia water	6	0.460 1
5%氨水 Ammonia water	6	0.404 7
3% NH_4NO_3	6	0.675 9
5% NH_4NO_3	6	0.421 6
3% H_3PO_4	12	0.396 1
5% H_3PO_4	12	0.315 2
3%氨水 Ammonia water	12	0.360 1
5%氨水 Ammonia water	12	0.304 7
3% NH_4NO_3	12	0.375 9
5% NH_4NO_3	12	0.321 6
3% H_3PO_4	24	0.031 2
5% H_3PO_4	24	0.017 6
3%氨水 Ammonia water	24	0.033 6
5%氨水 Ammonia water	24	0.018 3
3% NH_4NO_3	24	0.025 4
5% NH_4NO_3	24	0.012 7

表 7 不同处理的检测结果

Table 7 Test results under different treatments

编号 No.	处理 Treatment	镉含量/mg·kg ⁻¹ Cadmium content	小檗碱/% Berberine
20100301	3% H_3PO_4 3 h+ 3%氨水 3 h	0.370 7	8.1
20100302	3% H_3PO_4 3 h + 3% NH_4NO_3 3 h	0.345 1	8.2
20100303	3%氨水 3 h + 3% NH_4NO_3 3 h	0.312 3	8.4
20100304	3% H_3PO_4 6 h+ 3%氨水 6 h	0.072 7	6.2
20100305	3% H_3PO_4 6 h + 3% NH_4NO_3 6 h	0.063 8	7.2
20100306	3%氨水 6 h + 3% NH_4NO_3 6 h	0.037 6	8.0
20100307	3% H_3PO_4 12 h+ 3%氨水 12 h	0.028 4	4.1
20100308	3% H_3PO_4 12 h + 3% NH_4NO_3 12 h	0.023 5	4.5
20100309	3%氨水 12 h + 3% NH_4NO_3 12 h	0.019 6	5.3

注: 小檗碱含量由安徽省药物研究所检测, 按照 2010 版药典方法。

Note: Berberine was tested by the Institute of Pharmacology in Anhui Province in accordance with 2010 version of the official method.

从表 5 可以看出, 磷酸、氨水、硝酸铵均具有去除镉的作用, 其效果最好的为氨水, 随去除浓度增加去除效果有增加趋势。3 种去除剂中磷酸价格较高, 其效果也不好。因此, 后面的试验着重考察氨水、硝酸铵的去除情况。虽然 24 h 的去除时间, 2 种去除剂在 3%和 5%浓度下, 均有较好的效果。但时间过长, 有效成分损失也非常严重。因此下面考察去除时间对去除镉的影响。

2.2.3 不同去除时间处理黄连的结果分析 精密称

取 18 份黄连药材各 20.0 g 于 250 mL 三角烧瓶中, 分别加入 3% H_3PO_4 、5% H_3PO_4 、3% 氨水、5% 氨水、3% NH_4NO_3 和 5% NH_4NO_3 分别浸泡 6 h、12 h 和 24 h。用蒸馏水冲去药材表面的残留试剂, 80℃ 烘箱中烘干, 备用。

从表 6 可以看出, 不同去除剂均有随着时间的增加, 其去除效率也增加, 但 12 小时的处理已反映出接近药典标准。为了去除镉, 也要极大地保留小檗碱的含量, 应当以 12 h 处理为合理。考虑采

用复合去除的方法。

2.2.4 复合去除处理黄连的结果分析 进行以下处理: ①3% H_3PO_4 3 h+ 3%氨水 3 h、②3%氨水 3 h+ 3% NH_4NO_3 3 h、③3% H_3PO_4 3 h+ 3% NH_4NO_3 3 h、④3% H_3PO_4 6 h+ 3%氨水 6 h、⑤3%氨水 6 h+ 3% NH_4NO_3 6 h、⑥3% H_3PO_4 6 h+ 3% NH_4NO_3 6 h、⑦3% H_3PO_4 12 h+ 3%氨水 12 h、⑧3%氨水 12 h+ 3% NH_4NO_3 12 h、⑨3% H_3PO_4 12 h+ 3% NH_4NO_3 12 h 9 种处理方法, 浸泡。用蒸馏水冲去药材表面的残留试剂, 80℃烘箱中烘干, 备用。

通过试验以 3%氨水 6 h+3% NH_4NO_3 6 h 处理结果最好, 镉含量为 $0.0376 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} < 0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 小檗碱 8.0%。

2.2.5 黄连中试 取黄连 100 kg 于浸提罐中先加入 3%氨水, 浸泡 6 h, 从罐体下面排出浸泡液, 再用自来水清洗, 淋干。再加入 3% NH_4NO_3 , 浸泡 6 h, 排出浸泡液, 自来水清洗淋干烘干, 检测镉含量、小檗碱含量, 均达到合格标准。

3 讨论

通过试验, 得出黄连中小檗碱的最佳提取工艺为 53%的乙醇浓度, 提取温度 62℃, 固液比 1:11, 提取次数 2 次, 每次 1 h; 优化了黄连去除重金属镉的最佳的去除工艺为: 3%氨水 6 h+3% NH_4NO_3 6 h, 镉含量为 $0.0376 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} (< 0.3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1})$, 小檗碱 8.0%。从去除试验结果可以看出, 在去除重金属镉的同时, 有效成分小檗碱的含量得以保护, 黄连作为重要的中药材达到了出口标准, 提高了中药材质量, 增加市场竞争力。

传统的正交设计方法是一种用线性数学模型进行设计的设计方法, 可以找出多个因素水平的最佳组合。但正交设计只能分析离散型数据, 具有精确度不高, 预测性不佳的缺点。响应面法采用的是非线性模型, 能得到高精度的回归方程, 进行合理预测来找出最优的工艺条件。

由于本试验仅研究了镉的去除, 如果有其它重金属元素及有机磷农药残留共存, 效果如何, 还未进行研究。后面将在其它重金属元素及有机磷农药残留上进行去除试验, 找寻更好的去除剂、去除工艺。并进一步深入研究其它重金属的去除及化学反应作用的机理, 提高去除率, 最大限度地减少有效成分的损失。

参考文献:

[1] 戴维正, 戴豪良, 竺叶青, 等. 黄连饮片及其细粉中小

檗碱的溶出量和止泻作用[J]. 上海医科大学学报, 1997, 3: 239-240.

- [2] 陈伟. 黄连素的新用途[J]. 中华临床杂志, 2002, 2(2): 77-78.
- [3] 崔学军. 黄连及其有效成分的药理研究进展[J]. 中国药师, 2006, 9(5): 469-470.
- [4] 吴柯, 周岐新. 黄连抗肿瘤作用研究进展[J]. 中国药房, 2007, 18(3): 226-229.
- [5] 方阵, 吴健, 王康才, 等. 正交实验筛选黄连水提工艺[J]. 时珍国医国药, 2001, 12(11): 982-983.
- [6] 席国萍, 何照范. 黄连中小檗碱的提取工艺[J]. 山地农业生物学报, 2004, 23(6): 502-506.
- [7] 席国萍, 宋国斌. 黄连中小檗碱提取方法研究进展[J]. 贵州农业科学, 2009, 37(1): 8-10.
- [8] 肖美凤, 姚沉平, 何飞, 等. 正交实验优选黄连中小檗碱的提取工[J]. 艺怀化医专学报, 2004, 3(2): 26-28.
- [9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 2010.
- [10] Saljooghi A S, Fatemi S J. Clinical evaluation of Deferasirox for removal of cadmium ions in rat[J]. Biometals, 2010, 23(4): 707-712.
- [11] 李大成. 国家饮用水标准与砷、镉去除技术[J]. 污染防治技术, 2009(2): 74-76.
- [12] Li Z, Zhou Z.. Interferences removal for cadmium determination in samples with complex matrices by hydride generation coupled with non-dispersive atomic fluorescence spectrometry [J]. Anal Sci, 2006, 22(1):123-126.
- [13] 班小泉, 田俊, 牟来明, 等. 湖北黄连主产区土壤及药材镉含量的分析[J]. 世界科学技术(中医药现代化), 2010(1): 136-140.
- [14] 伊雄海, 陆贻通, 川芎, 等. 8 种中药材中农药及重金属残留状况研究[J]. 现代中药研究与实践, 2004(3): 7-9.
- [15] kartal S, Özdemir I, Tokaloğlu S, et al. Determination of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) ions by FAAS after eparation/preconcentration using amberlite XAD-1180 chelating resin chemically modified with o-aminophenol[J]. Separation Science &Technology, 2007, 42(14): 3199-3215.
- [16] 范文秀, 荆瑞俊, 王振合, 等. 火焰原子吸收光谱法直接测定食用菌中的铅和镉[J]. 广东微量元素科学, 2004, 11(6): 60-62.
- [17] 王彩虹, 李莉, 赵川, 等. 火焰原子吸收光谱法测定中药中重金属元素铅镉镍[J]. 理化检验(化学分册), 2010(6): 624-625.
- [18] 王志嘉, 尤海丹, 吴志刚. 微波消解-原子荧光光谱法测定中药材中铅、镉、砷、汞、铋的含量[J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(5): 388-392
- [19] 陈晋红, 刘大伟, 汤毅珊, 等. 中药材重金属和农药残留的研究进展[J]. 中药新药与临床药理, 2009, 20(2):187-190.
- [20] 孟萌, 陈涛, 李进, 等. 丹参药材中铅、镉、砷、汞、铜的含量测定[J]. 天津中医药, 2009, 26(3): 248-249.