

泡沫分离技术在皂苷分离中应用的探讨

□韩丽* 苏艳桃 杨明 (成都中医药大学新区 502 实验室 成都 611730)
邹文铨 (四川大学化学学院 成都 610064)

摘 要: 本文分析了泡沫分离技术的应用现状及其分离原理, 着重探讨了该技术应用于分离皂苷类成分的可行性、优越性, 并分析了该技术的应用前景。

关键词: 泡沫分离 皂苷 分离 应用

皂苷是一类在水溶液中经振摇能产生大量持久泡沫的复杂分子, 由糖链与三萜类、甾体或甾体生物碱通过碳键相连而成。它们广泛存在于植物的茎、叶和根中, 如人参、三七、绞股蓝、黄芪、甘草、毛冬青、远志、无患子等。经大量研究表明, 这些皂苷具有广泛的药理作用和生物活性如免疫作用、抗肿瘤、抗真菌、灭螺、杀血吸虫、防治心血管疾病等, 而且还可以作为食品天然甜味剂、保护剂、发泡剂、增味剂、抗氧化剂等^[1]。由于皂苷类化合物极性大、水溶性强, 分离、精制有一定难度。近年来, 随着分离手段的显著进步, 国内外除使用经典的皂苷分离方法外又发展了一些对皂苷有效的新分离技术, 如超临界流体萃取技术、半仿生提取法、超声提取法、大孔吸附树脂技术等提取技术及高效液相色谱法、液滴逆流色谱法等分离、精制方法。本文试引用一种

新型分离技术——泡沫分离技术于皂苷成分的提取、分离中。下面对泡沫分离技术在皂苷提取、分离中应用的可行性、优越性及前景作一简单探讨。

一、泡沫分离技术的应用情况

所谓泡沫分离法就是指采用鼓泡的方式, 向溶液中通入大量微小气泡, 在一定条件下使呈表面活性的待分离物质吸附或粘附于上升的气泡表面而浮升到液面, 从而使某一组分或某些组分得以分离。它是分离和富集痕量物质的一种有效方法。

泡沫分离技术的研究开发已经有近一个世纪的历史。20 世纪初泡沫浮选就已经广泛应用于冶矿工业; 20 世纪 70 年代以前, 泡沫吸附分离技术主要应用于从溶液中吸附分离离子、分子、胶体、沉淀物、表面活性剂和染料等; 自 80 年代中期以来, 随着生物工程技术的发展, 细胞培养与发酵工艺水平的不

收稿日期: 2004-09-13

修回日期: 2004-10-19

* 联系人: 韩丽, 副教授, 从事新技术研究及新药开发, Tel: 028-87825696, E-mail: suyantao1@163.com。

断提高与改善,泡沫分离技术在蛋白质、酶提取及发酵产物的提取、菌物去除等方面的应用逐渐从实验室走向工业化;近几年来,有报道泡沫分离技术应用于中药有效成分的提取、分离中,主要应用于中药皂苷类成分的提取分离。

二、泡沫分离的原理

泡沫分离是根据表面吸附的原理,借助鼓泡使溶液中的表面活性物质聚集在气-液界面,随气泡上浮至溶液主体上方,形成泡沫层,将泡沫和液相主体分开,从而达到浓缩表面活性物质(泡沫层),净化液相主体的目的。从液相主体中浓缩分离的既可以是表面活性物质,也可以是能与表面活性物质相互亲和的任何溶质,比如金属离子、染料等^[2]。另外,还有一个原理(待分离组分的传质过程),即泡沫在上升过程中,水分与皂苷等组分均要从泡沫相中析出。但水流出的速度比皂苷快,因此可以在泡沫液中富集皂苷等组分。

三、泡沫分离技术应用于皂苷分离的可行性

泡沫分离在其他行业(如冶矿业、化工、生物工程等)已经是一种成熟、可行的技术。它的研究历史已接近一个世纪,对泡沫分离的机理探讨、装置研发、工艺研究等都比较成熟。大量实验研究表明,泡沫分离是从极稀溶液中分离或浓缩表面活性物质及能与表面活性物结合的成分的一种可行的技术。因此,我们完全可以借鉴在化工等领域应用较成熟的泡沫分离技术,并将之成功应用于皂苷等天然表面活性成分的提取、分离中。

溶液中含有表面活性物质是泡沫分离的必要条件之一,而中草药中的皂苷及其它高分子化合物具有表面活性剂的特性,能够在强烈搅拌或沸腾时产生泡沫,因此中药水提液具备了泡沫分离的必要条件。但至今将泡沫分离技术应用于中药有效成分提取、分离的报道甚少,目前只有两篇:其中一篇报道了将该技术应用于三七总皂苷和多糖的分离^[3];另一篇是将该技术应用于人参皂苷的分离^[4]。人参皂苷和三七皂苷均属于三萜皂苷,具有天然表面活

性。文献报道表明,泡沫分离技术应用于三萜皂苷类成分的提取、分离具有很好的效果,且无须添加表面活性剂,较之该技术在处理废水、污水等领域有较大的优势。下面从原理、工艺、设备等方面着手,分析泡沫分离技术应用于皂苷提取、分离的可行性。

1. 泡沫分离技术的原理

根据泡沫分离的原理,表面活性剂极性的一端向着水相,非极性的一端向着气相,含有待分离的离子、分子的水溶液中的表面活性剂的极性端与水相中的离子或其极性分子通过物理(如静电引力)或化学(如配位反应)作用连接在一起。当通入气泡时,表面活性剂就将这些物质连在一起定向排列在气-液界面,被气泡表面吸附,并在浮力作用下气泡被带到液面形成泡沫层,从而达到分离的目的。皂苷具有亲水性的糖体和疏水性的皂苷元,是一种优良的天然非离子型表面活性成分,具有良好的起泡性。一些三萜类皂苷已经作为表面活性剂用于高级洗涤用品、灭火剂、乳化剂等。因此,运用泡沫分离技术分离、提纯中草药中的皂苷是合理、可行的。

2. 泡沫分离技术的提取工艺

传统的水煮法和水醇法提取皂苷等有效成分所制得的制剂总是又黑、又大、又粗,服用极不方便,且有效成分损失严重;有机溶剂萃取的方法,溶剂耗费量大,且易造成环境污染,因此不宜采用。随着新型分离技术的不断涌现,超临界流体萃取技术、超声提取技术、半仿生提取法、大孔吸附树脂技术等纷纷应用于皂苷成分的提取、分离当中。这些技术的引用,尤其是大孔吸附树脂技术用于提取皂苷取得了很好的效果,提高了分离效率。但这些新技术都存在着各自的缺陷,并不是不可替代的最佳工艺。超临界流体萃取技术设备的一次性投资太大,提高了成本;超声提取技术目前仍局限于中药质量分析和少量提取中,用于大规模生产还有待进一步对其设备等作摸索;半仿生提取法在应用当中,要获得稳定可行的工艺,并实现工业化生产仍需做大量实验研究,目前该技术尚未实现工业化应用。大孔吸附树脂技术存在吸附选择性差、技术难度较大、树脂再生困难等缺点。据文献报道,泡沫分离用

于人参皂苷及三七皂苷的分离工艺稳定、可行、分离效果好,且运行成本低。

3. 泡沫分离设备

泡沫分离器, 又称蛋白质分离器。国内外已有不少单位, 已成功研制出了泡沫分离装置。目前, 用于离子浮选、矿物浮选的是选矿机, 工业化生产设备及相关技术已成熟。用于废水、污水处理工业的泡沫分离器也已成功开发, 也实现了工业化。用于浓缩、分离蛋白质的泡沫分离装置目前基本上实现了由实验室走向工业化, 而用于提取、分离中药有效成分皂苷等的泡沫分离器目前尚未见报道。但从它在其它行业的研发与工业化应用规模来看, 泡沫分离法用于中药有效成分提取、分离具有可行性, 完全可以开发相应的设备来支持该技术, 并实现其产业化、规范化生产。

四、泡沫分离技术用于皂苷分离的优越性

从前面的可行性分析可以看出, 泡沫分离技术应用于皂苷类成分的提取、分离不仅工艺稳定、可行、分离效果好, 而且设备简便, 可以实现工程放大。该技术在中草药皂苷类成分的提取中相对于其它分离方法有一系列优点:

(1) 特别适合于对低浓度的产品进行分离, 如低浓度的皂苷、蛋白质等的粗提液。

(2) 富集率高。

(3) 运行成本低。由于此过程不使用无机盐或有机溶剂, 仅仅是有一些动力消耗, 它的运行成本一般要比其它方法低。

(4) 操作简便, 技术难度低。

(5) 设备简单, 制造及维修的费用都低, 且无工程放大的障碍, 有利于普及使用该技术, 可望实现工业化生产规模^[5]。

此外, 泡沫分离技术用于皂苷成分的提取、分离工程的一个很大的优势就是: 皂苷类成分是天然的表面活性成分, 因此, 在皂苷成分的提取工艺中无须另外添加表面活性剂, 这样就不存在表面活性剂的筛选及用量考察问题, 也不存在表面活性剂的回收及其所带来的污染问题。较之该技术在废水、污

水处理及冶矿等行业中的应用更方便, 更有优势。

五、展 望

皂苷是一类比较复杂的苷类化合物, 由皂苷元和糖两部分组成, 其水溶液易引起肥皂样泡沫, 由于分子量大、极性较高且粘性较强, 难以分离提纯。近年来皂甙分离技术有了很大的进展, 显著提高了分离效果, 促进了皂苷结构、药理等方面的研究。这些新技术目前尚未普及应用, 还有待于进一步的努力。今后的发展方向仍是寻找有效的能够大量处理皂苷的新提取方法和简便、快速、实用的纯化方法, 随着分离困难的解决和结构测定方法的完善, 皂苷的研究必将成为天然药物化学中更加诱人的领域。

泡沫分离技术作为一种新型的分离技术, 越来越受到人们的广泛关注。近几十年来, 泡沫分离技术在工业领域的应用日益广泛。在环保工业中, 可用于废水处理、回收有机化合物等, 也可以富集各种金属离子。在冶矿工业中, 用于矿物浮选等, 已有较久的历史。在生物工程中, 可用于蛋白质、酶等的分离纯化, 生物活体中金属含量的检验, 以及病毒的浓缩分离等。而它在医药行业的应用相对来说, 目前还是个空白。但根据文献报道, 它在中药皂苷分离纯化中的应用, 具有良好的前景。今后必将在稀溶液的浓缩、贵重物质的回收及表面活性物质的提取、分离工程等方面有着更加广泛的应用。也有望成为代替水煮法或溶剂法用于皂苷工业化生产的一种有效方法。

参考文献

- 1 刘美正, 郭忠武. 皂苷研究新进展. 天然产物研究与开发, 1997, 9 (2): 81 ~ 85.
- 2 周长春. 泡沫分离技术研究进展. 生物技术通讯, 2003, 14(1): 85 ~ 88.
- 3 王良贵, 孙小梅, 李步海. 三七粗提液中皂苷与多糖泡沫分离的研究. 分析科学学报, 2003, 19(3): 267 ~ 269.
- 4 修志龙, 张代佳等. 泡沫分离法分离人参皂苷. 过程工程学报, 2001, 001(003): 289 ~ 292.
- 5 杨博, 王永华等. 蛋白质的泡沫分离. 食品与发酵工业, 2001, 27 (2): 76 ~ 79.

(责任编辑: 左 向)

Li Hanmin

(Hupei Provincial Hospital of Traditional Chinese Medicine, Wuhan 430061)

This article presents the progress in the study of syndrome in traditional Chinese medicine and investigates its methodology and proposes, aiming at the basic research of molecules in the classification of syndrome types of chronic hepatitis B in traditional Chinese medicine, a basic thought of carrying out this study by modern bio – chip technology, i. e., probing into the genic networks of regulation and control in the classification of syndrome types of chronic hepatitis B in traditional Chinese medicine by the application of the technology of gene expression spectrum chip to comparatively study the difference between gene expression spectra of different "syndromes" emerging in the process of chronic hepatitis B.

Key Words: classification of syndrome types in traditional Chinese medicine, chronic hepatitis B, expression spectrum of gene

Application of Multiphase Flow and Granule Fluidization Technologies to Pharmaceutical Industry

Liu Mingyan, Yang Yang, Wang Zhigang and Hu Zongding

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Multiphase flow and granule fluidization Technologies originate from the advanced theories of the disciplinary series of Chemical engineering. As ripe cross – disciplinary technologies they are able to play an important party in the pharmaceutical process and are discussed in detail in this article. In combination of typical pharmaceutical process this article analyzes the phenomena of multiphase flow and granule fluidization occurring in their technological process, and illustrates with examples how to resolve the problems existing in many links from the production of medicinal materials to that of the preparations of medicaments by the application of the theories and technologies of multiphase flow and fluidization. It also points out that multiphase flow and granule fluidization technologies can be used in the pharmaceutical process widely and importantly and their further study is hoped to provide greatly theoretical guidance for the practice of pharmaceutical engineering.

Key Words: *multiphase flow, fluidization, granule technology, technology of pharmaceutical engineering*

Probing into Application of Foam separation Technology to Saponin Separation

*Han Li, Su Yantao and Yang Ming (502 Laboratory, New District of Chengdu University
of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica, Chengdu 611730)*

Zou Wenquan (Analysis and Testing Centre, Sichuan University, Chengdu 610064)

This article analyzes the status quo of the application of foam separation technology and the principles of its separation.

86 [*World Science and Technology / Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica*]

tion, emphatically probes into the feasibility and superiority of this technology in its application to the separation of the elements of saponin, and analyzes the prospects of the application of this technology as well.

Key Words: foam separation, saponin, separation, application

Studies on Preparation and Quality Standard of Tannin Reference Substance

Song Guangzhi, Liu Jing and Xie Dao gang

(Institute of Tradition¹ Chinese Medicine, Sichuan Academy of Tradition Chinese medicine¹, Chengdu 610031, China)

Objective: To prepare purified products (reference substances) of tannin from *Galla Chinensis* and formulate their quality standards. **Method:** To prepare tannin from *Galla Chinensis* with macropore high molecular absorption resin and analyze the quality of the purified tannin by HPLC method and LC/MC spectra. **Result:** The purified tannin product obtained from *Galla Chinensis* contains NLT 98% of tannic acid and less than 0.2% of gallic acid, and has stable HPLC characteristic spectrum. The yield of purification processing is 64% and relevant quality standards are formulated. **Conclusion:** Tannin prepared with macropore high molecular absorption resin can be used as reference substance in the substitution method of tannin assay (Appendix XB, Volume I, CP2000).

Key Words: macropore high molecular absorption resin, tannin, galla, reference substance, quality standard, preparation

A Personal View of Quality Control of Traditional Chinese Medicine

Li Zhonghong and Du Guanhua

*(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences
and Peking Union University of Medical Sciences, Beijing 100050)*

On the basis of the examination and testing of the label components of some Chinese medicines and the analysis of their mode of quality control by fingerprint and in combination of the authors' study in this area this article proposes that the examination and control of the effective components of traditional Chinese medicine (TCM) should be the direction of TCM quality control. It also expounds the way and feasibility of putting in practice the mode of the testing and control of TCM effective components.

Key Words: testing and control of effective components, testing of label components, fingerprint, quality control of Chinese medicine

Study on Quality Standards of Composition of Major Constituents of *Rhizoma Coptidis*

Zhong Guoyue, Huang Xiaoping, Chen Shijiang, Li Longyun and Ma Kaisen

(Chongqing Academy of Chinese Materia Medica, Chongqing 400065, China)