

膜分离技术在天然产物有效成份分离中的应用

白兰莉 蒋柏泉 肖正强 邱宝玉

(南昌大学环境科学与工程学院 江西 南昌 330029)

摘要: 本文综合介绍了各种膜分离技术在中药、食品等领域的天然产物有效成份分离中的重要作用、应用现状及其展望。

关键词: 膜分离 天然产物 有效成分 分离 应用

1 前言

膜分离技术(包括微滤、超滤、纳滤、膜分离技术集成、膜分离与其它技术集成)是21世纪现代分离技术中重点研究、开发和应用的技術之一,因其在常温下操作无相变,能耗低等优点,特别适用于热敏性物质和生物活性物质的处理,因而在天然产物有效成份分离提取中有着极为广阔的应用前景。

2 应用现状

2.1 微滤

微滤是目前应用较广的一种膜滤技术,其膜孔径为0.02-2.0 μm ,所需压力为100kPa左右,主要用于从液相或气相中截留微粒、细菌、污染物等以达到净化除菌的目的。

80年代初日本汉方制剂专利中已采用微滤澄清水煎液再超滤除杂的工艺。刘陶世等人用孔径为0.2 μm 的无机陶瓷膜对部分常用单味中药金银花、白芍、黄连等和复方的水提液进行微滤,发现中药水提液微滤后由浑浊液体变为浅色的澄明液体,液中总固体去除率为15%~38%,总固体中有效成分含量提高率为2%~30%。说明无机陶瓷膜微滤技术对中药水提液具有较好的精制效果^[1]。

2.2 超滤

超滤膜孔径为0.0015-0.02 μm ,所需压力为100-1000kPa,超滤技术在中草药提取分离中的应用主要包括以下方面:①分离纯化,降低药效成分的损失,有效除去非药效成分;②浓缩,提高药效成分浓度,减少剂量;③制剂生产,包括制备注射液、口服液等。

麻黄碱是中药麻黄的主要成分,采用超滤提取麻黄,经过一次处理就可以得到麻黄碱98.1%,色素去除率达96.7%以上。与苯提法、水蒸气蒸馏法和离子交换法等传统工艺相比,不仅收率提高、产品质量好、生产安全可靠、生产成本显著降低,而且避免了对环境的污染。

王世岑研究了超滤法提取黄芩苷的最佳工艺,包括药液经过预处理,选用截留相对分子质量为6000-20000的超滤膜,严格控制pH值(酸化时pH=1.5,碱溶时pH=7.0)等,产率可达6.93%~7.68%,比传统工艺高出近一倍。

何昌生等用超滤法纯化甜菊糖苷,结果表明,采用超薄型板式过滤器和截留相对分子质量为1万的CA膜,工艺流程合理可行,脱色性能和除杂效果均较好,能较好地解决生产中所出现的沉淀问题和灌装时起泡问题。

上海原子核所用截留相对分子质量为1万的超滤膜提取银杏叶中的黄酮苷,得到淡黄色的结晶体,替代了原来用的醇沉工艺。他们还用截留分子量为1万的超滤膜对炒积壳中药液进行超滤除杂的试验,药液含固量下降30%~60%,达到了预期的效果^[2]。

2.3 纳滤

纳滤是近年发展起来的一种介于超滤与反渗透之间的膜过滤过程,可截流能通过超滤的溶质,而让不能通过反渗透膜的溶质通过,填补了由超滤与反渗透留下的空白。

有人用纳滤膜和超滤膜结合对桔子汁和洋李酸浸

液进行浓缩脱盐,对洋李酸浸液的脱盐率达54.5%,有机酸脱除率可达80%,自身可被浓缩到10倍以上。在植物油加工中,可以用一种纳滤膜将20%固含量、2%自由脂肪酸的大豆油浓缩到45%,同时将溶剂正己烷回收循环使用并将部分酸脱除,该方法较用正己烷直接蒸发法节能50%。Nabetani采用反渗透膜和纳滤膜串联技术^[3]获得了更高浓度(40%)的果汁,该系统可适用于各种果汁的浓缩,且能耗较常规法更低。

2.4 液膜法

在液膜分离过程中,萃取与反萃取是同时进行一步完成的。液膜一般由表面活性剂、膜溶剂及添加剂构成的很薄的液体层,其分离机理可分为选择性渗透、滴内反应、膜相反应、萃取和吸附等。按其构型和操作方式主要可分为乳状液膜和支撑液膜^[4]。乳状液膜面积大、传质速率快、可以有目的地控制其选择性,因此得到广泛关注。汤洪等研究了用包有盐酸的乳化液膜从黄柏皮的水浸液中直接提取黄连素,再用水重结晶后,纯度可达99%,超过药用标准。此外,乳状液膜法还被用于提取北豆根总碱和烟碱。

2.5 膜萃取

膜萃取是液液萃取与膜技术的结合。鲁传华等根据溶解扩散机制及中草药成分的特点,研制了一种致密膜,通过选择合适萃取剂,促使有效成分进行不可逆扩散而得到充分提取。他们用此膜从麻黄水提液中萃取分离麻黄碱。结果显示小于8h麻黄水提液的膜分离液为一无色溶液,经纸层析实验表明该溶液几乎为纯净的麻黄碱溶液,8h以后的分离液是一个三组分溶液,说明膜萃取法可分离出较为纯净的麻黄碱,且此膜不存在污染问题^[5]。

2.6 膜蒸馏

近年来膜蒸馏的研究也引起了广泛的重视,成果也逐渐在中药提取液、牛奶、果汁、咖啡等溶液的浓缩中应用。其中真空膜蒸馏是一种新型膜分离技术,可以实现常温条件下的浓缩分离,特别适合于热敏性中药。蔡宇等对益母草提取液进行了真空膜蒸馏浓缩实验,结果表明,益母草有效成分基本没有损失,蒸馏通量随原料的温度和流速增加而增加,浓差极化不很明显,此法是可行的^[6]。

2.7 膜分离技术集成

多种膜分离技术联合应用可获得单种膜分离技术所不能达到的效果。肖文军等人采用微滤、超滤和纳滤集成技术从七叶参中提取皂甙取得了满意的效果^[7]。厦门牡丹香化公司利用微滤、超滤联合膜分离技术将芦荟原汁分离成了芦荟水、芦荟苷浓缩液和芦荟多糖浓缩液三部分,效果较好^[8]。罗龙新等人采用蒸发(EC)、超滤+反渗透(UF+RO)、超滤+蒸发(UF+EC)、反渗透(RO)浓缩工艺分别进行绿茶、红茶、乌龙茶汁的浓缩试验,结果表明UF+RO浓缩工艺是四种浓缩工艺中的最佳工艺^[9]。Takeo等用超滤和纳滤技术联合从菊苣根中精制和浓缩低聚糖,经纳滤后,单糖和二糖含量从原来的9.0%降到了2.6%,且得到的是20的浓缩产物。结果表明这种膜技术联合工艺用于精制和浓缩低聚糖这类附加值好的产品具有很好的前景^[10]。

2.8 膜分离与其它技术集成

膜技术与其他技术集成联用,可充分发挥各自的优势,也将是21世纪新技术研究开发的一个重要方向。

郭立玮等发现陶瓷膜微滤可有效减轻中药水提液对树脂的毒化作用,提高中药精制效果。因此,微滤一大孔吸附树脂联用技术可以有效地除去杂质,提高精制产物有效(指标)成分含量,是中药精制的另一可行方法^[11]。彭国平等人选用单味中药或复方中药,药液先经过离子交换树脂吸附,再经超滤器分离,再对提取物进行物化检验及有效成分含量分析。结果表明膜技术与树脂法的联用是中药复方精制的有效方法。郭立玮等曾考察了大孔树脂吸附与超滤技术联用精制技术对六味地黄丸中丹皮酚和马钱素含量的影响,结果发现该联用技术可有效地减少服用量,保留小分子有效成分^[12]。

3 展望

目前在膜分离技术应用过程中,主要存在的问题是膜通量衰减、膜污染及其清除等,但随着膜材料和膜分离技术不断系统、深入的研究,适合于不同天然产物为对象的新的膜材料、新的膜分离过程及膜集成技术、膜与其他分离集成技术一定会不断开发出来,膜科学

与技术必将在天然产物分离现代化进程中发挥更重要的作用。

参考文献

- [1] 刘陶世, 郭立玮, 金万勤, 等. [J]. 南京中医药大学学报, 2001, 17(5): 301—303
- [2] 姜忠义, 吴洪. [J]. 化工进展, 2002, 21(2): 122—126
- [3] Nabetani. [J]. Membrane, 1997, 22(5): 249~ 256
- [4] 谭天伟. [J]. 化工进展, 2003, 22(7): 665—668
- [5] 鲁传华, 贾勇, 张菊生, 等. [J]. 安徽中医学院学报, 2002, 21(1): 49—50
- [6] 蔡宇, 高增梁, 陈冰冰, 等. [J]. 浙江工业大学学报, 2003, 31(6): 658—662
- [7] 肖文军, 刘仲华, 龚志华, 等. [J]. 食品科学, 2004, 25(2): 52—56
- [8] 林翔云. [J]. 香料香精化妆品, 1999, 12(4): 15—17
- [9] 罗龙新, 尹军峰, 钱晓军. [J]. 茶叶科学, 2000, 20(1): 30—35
- [10] Takeo Kamada, Mitsutoshi Nakajima, Hiroshi Nabetani, et al. [J]. European Food Research and Technology, 2002, 214(5): 435—440
- [11] 郭立玮, 陈丹丹, 高红宁. [J]. 南京中医药大学学报, 2002, 18(1): 24—26
- [12] 彭国平, 朱国元, 郭立玮, 等. [J]. 中成药, 2003, 25(1): 17—19

Applications of membrane technologies in Separations of Effective Components of Natural Products

Bai Lanli Jiang Boquan Xiao Zhengqiang Qiu Baoyu

(Department of Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi, 330029)

Abstract: The important effects, present application situation and prospect of various kinds of membrane technologies in the separations of the effective components of natural products in Chinese traditional medicine and food industry are introduced comprehensively in this paper.

Keywords: membrane separation natural products effective components Separation application