

⑧ 494-498

酶-膜法药用植物有效成分提取分离过程应用研究^{*}薛伟明 张效林[✓] 刘袖洞 亢茂德 R284.2

(西北大学化工系, 710069, 西安; 第一作者31岁, 女, 讲师)

R931.71

摘要 提出了酶法提取与超滤膜法精制相结合的药用植物有效成分提取、分离新工艺。采用电导率测试法瞬时动态反馈提取过程的传质规律, 根据多种物系的实验结果确定提取、分离过程的优化条件, 对提取过程传质规律进行了分析, 建立了膜法超滤过程的传质模型。

关键词 药用植物; 有效成分; 酶法提取; 超滤; 电导率

分类号 TQ028.468; R931.71; TQ460.6

1 工艺原理

酶法, 超滤膜法

1.1 酶法提取工艺原理

在药用植物有效成分提取过程中, 当存在于细胞原生质体中的有效成分向提取介质扩散时, 必须克服细胞壁及细胞间质的双重阻力。本文应用纤维素酶作用于药用植物材料, 使细胞壁及细胞间质中的纤维素、半纤维素等物质降解, 减小细胞壁、细胞间质等传质屏障对有效成分从胞内向提取介质扩散的传质阻力, 促进有效成分提取率提高^[1]。过程的实质是通过酶解反应强化传质过程。

1.2 膜法超滤工艺原理

药用植物提取液除含有效成分之外, 还含有植物蛋白、鞣质、菌体、酶以及常规过滤未能除去的微粒。传统工艺采用溶剂分离法、溶剂萃取法、沉淀法、透析等方法进行药物提取液的除杂精制, 它们不同程度地存在过程繁复、生产周期长、溶剂消耗大且回收困难、设备投资大等缺点。超滤是一种新型分离技术, 分离过程无相变, 无需加入其他试剂, 产品质量高, 操作条件温和, 设备简单, 费用较低。根据提取液特点, 通过制备具有适当孔径的超滤膜, 达到对提取液除杂精制的目的。本文应用西北大学膜研究室开发的 CA-Ti 复合超滤膜(简称 CATUFM)技术^[2], 对药用植物提取液分离精制, 取得满意效果。

2 工艺流程、实验及分析方法

2.1 工艺流程

工艺流程如图1所示。

2.2 实验方法

提取釜 a, b 中加入等量提取介质水和待提取药用植物材料, a 釜加入适量纤维素酶, 将 a, b 两釜 pH 值调节一致, 在相同搅拌条件下提取。定时取样, 用孔径 0.45 μm 的 MF 膜处理后, 在恒温水浴 B 中测提取液电导率值。提取液输送至超滤装置分离精制。

2.3 分析方法

药用植物细胞中含无机盐、有机酸及生物硷等物质。在提取过程中, 这些物质向提取介质水中扩散,

* 国家自然科学基金资助课题

收稿日期: 1997-07-10

使提取介质显示电导。有关实验表明,植物有效成分提取过程为细胞内各种成分向提取介质匹配扩散的过程,因此,利用电导率测定法对提取液中显示电导成分的提取规律进行研究,可以类推有效成分的提取规律。由于电导率测定法具有快速、简便的特点,本文将之作为基本测试方法瞬时、动态地反馈有效成分提取规律,为提取过程传质研究提供基本数据。

3 结果与讨论

3.1 药用植物有效成分酶法提取过程研究

3.1.1 纤维素酶对药用植物有效成分提取过程的影响 纤维素酶对红花、西洋参提取过程的影响如图2所示。图2表明,纤维素酶对此二物系有效成分提取具有促进作用。与传统水提工艺相比,提取率分别提高13.6%和14.4%。

3.1.2 温度对酶法提取的影响 图3为提取温度对侧柏叶酶法提取过程的影响。结果表明,对照组水提样品的提取率与温度呈正相关,而酶提样品的提取率在50℃有最大值,且该值高于水提样品在60℃的提取率。在此温度下提取,既可获得高提取率,又可避免过高温对有效成分活性的影响,体现了酶法低温提取的优越性。纤维素酶对各体系进行提取的最适温度是50℃。

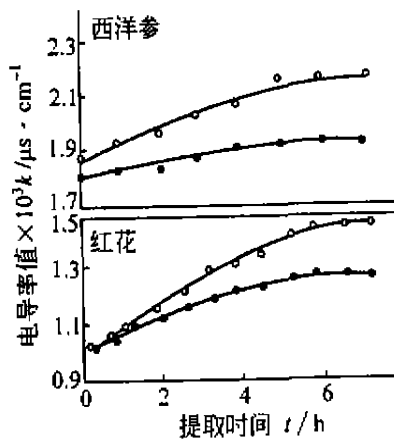


图2 纤维素酶对红花、西洋参有效成分提取的影响

Fig. 2 Influence of Cellulase on Extracting Effective Components from Safflower and Occident Ginseng

$T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4.4$; ○ 酶提样品; ● 水提样品

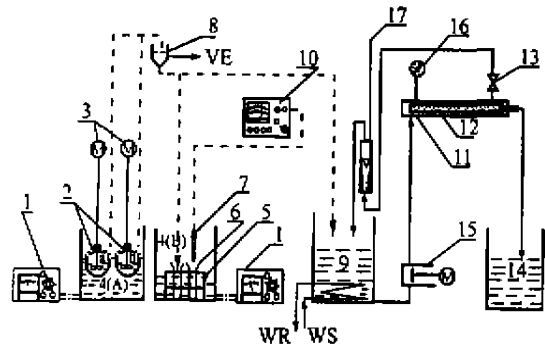


图1 酶-膜法药用植物有效成分提取分离工艺流程图

Fig. 1 Flow Scheme of Extracting and Separating Effective Components from Medicinal Plant by Enzyme-membrane Method

- 1 温度控制仪; 2 提取釜; 3 搅拌器;
4 恒温水浴槽; 5 试管架; 6 提取液样品;
7 电导电极; 8 抽滤装置; 9 提取液贮槽;
10 电导率仪; 11 超滤膜组件; 12 CATUFM;
13 阀门; 14 透过液贮槽; 15 柱塞泵; 16 压力表

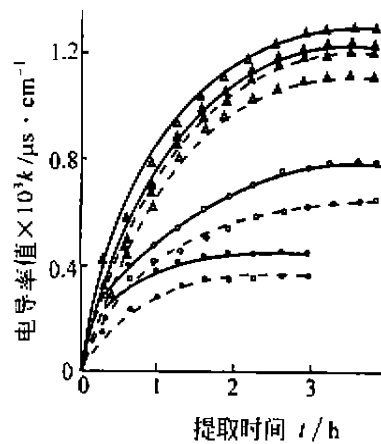


图3 温度对侧柏叶有效成分酶法提取的影响

Fig. 3 Influence of Temperature on Enzyme-extracting Effective Components from Arborvitae Leaf

实线 酶提样品; 虚线 水提样品; $\text{pH}=4.4$

● 30℃; ○ 45℃; △ 50℃; ▲ 60℃

3.1.3 pH值对酶法提取的影响 图4为提取介质pH值对红花有效成分酶法提取的影响, $\text{pH}=4.4$ 时体系具有最高提取率。提取介质pH值对侧柏叶、枸杞子和西洋参提取实验也得到了相同结果。实验表明, $\text{pH}=4.4$ 是酶法提取的最适pH值。

3.1.4 纤维素酶浓度对酶法提取的影响 图5为纤维素酶浓度对西洋参有效成分酶法提取的影响。结果表明,当 $T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=4.4$ 时,体系具有最大提取率的纤维素酶浓度为0.5 mg/mL。可见,在植物有效成分提取过程中,应选择与各体系相应的最适酶用量。

3.2 药用植物有效成分提取液膜法分离精制过程研究

3.2.1 CATUFM的制备及特征参数的测定 以二醋酸纤维素(CA)为膜材料,丙酮为溶剂,甲酰胺为

添加剂, 配制铸膜液。采用旋转刮膜法制备 CATUFM。采用自制 CATUFM 性能评价装置, 在不同操作压力测定 CATUFM 纯水透过通量 J , 计算膜的标准纯水透过系数 A 。膜压力敏感系数 a 和膜平均孔径 $r^{(3,0)}$, 用以表征膜性能, 并为膜的筛选提供参数。

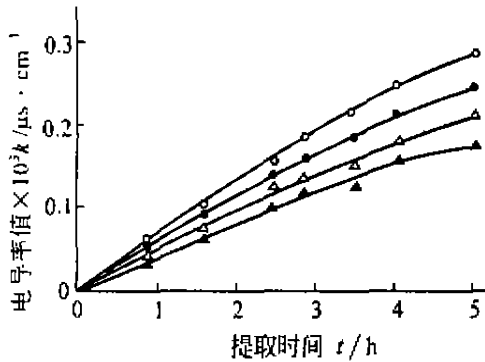


图4 pH 值对红花有效成分酶法提取的影响
Fig. 4 Influence of pH on Enzyme-extracting Effective Components from Safflower

$T=50^{\circ}\text{C}$;
 $\Delta\text{pH}=3.5$;
 $\blacktriangle\text{pH}=4.0$; $\circ\text{pH}=4.4$;
 $\bullet\text{pH}=5.0$

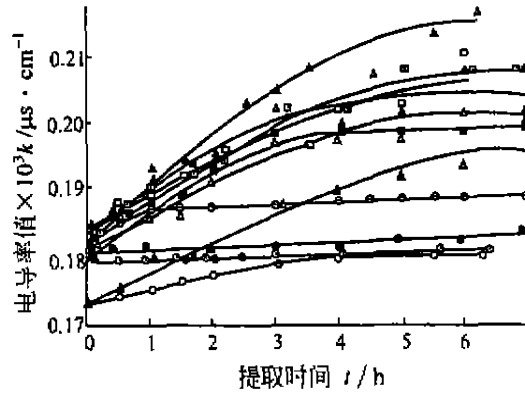


图5 纤维素酶浓度对西洋参有效成分酶法提取的影响
Fig. 5 Influence of Cellulase Concentration on Enzyme-extracting Effective Components from Occident Ginseng

$T=50^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=4.4$; \circ 0 mg/mL; \odot 0.1 mg/mL;
 \bullet 0.2 mg/mL; $\textcircled{1}$ 0.3 mg/mL; \triangle 0.4 mg/mL;
 Δ 0.5 mg/mL; \triangleleft 0.6 mg/mL; \blacktriangle 0.7 mg/mL;
 \square 0.8 mg/mL; \boxplus 0.9 mg/mL; \blacksquare 1.0 mg/mL

3.2.2 操作压力对超滤性能的影响 以侧柏叶、枸杞子、红花提取液为分离对象, 在不同压力下超滤。对侧柏叶、枸杞子提取液体系, 超滤器采用 25AFB-41 型离心泵加压, 料液在膜面平均流速为 2 m/s; 对红花提取液体系, 超滤器采用 HSB-600/100 型三联柱塞泵加压, 料液在膜面流速为 0.4 m/s。以稳定的膜通量 J 对超滤膜两侧的压力差 ΔP 作图, 结果如图 6 所示。

图 6 表明, 在超滤压差较低范围内, 膜通量以较快速率增大, J 与 ΔP 呈直线关系。这是由于此阶段超滤压差低, 膜通量小, 可忽略浓差极化对超滤过程的影响; 随着 ΔP 增大, J 增大, 膜面溶质浓度急剧升高, 形成浓差极化层, 膜面阻力增大, 导致 J 增加速率降低, 形成曲线段; 对枸杞子和红花体系, 膜通量最后趋于稳定, 形成水平段, 表明此超滤阶段已转为凝胶层控制阶段, 超滤压力达到临界压力。

为了减轻浓差极化及凝胶层对超滤性能的影响, 超滤过程应在较高膜面流速下操作, 以提高料液湍动程度。超滤压力应控制在接近而未达到临界压力。药用植物提取液的优惠超滤压差为 0.3~0.4 MPa。

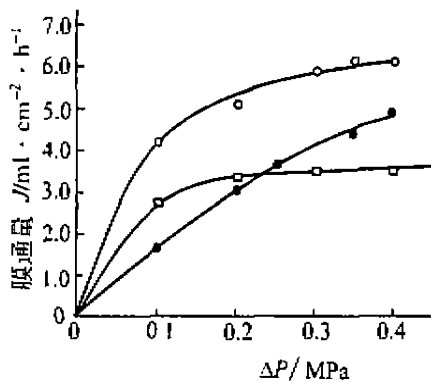


图6 操作压力对 CATUFM 超滤性能的影响
Fig. 6 Influence of Operation Pressure on Ultrafiltration Performance of CATUFM

\circ 枸杞子, 3*膜; \bullet 侧柏叶, 2*膜; \square 红花, 2*膜

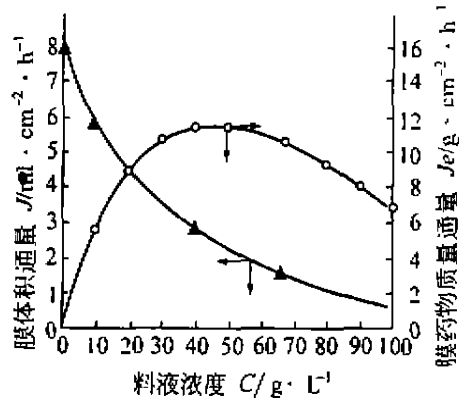


图7 枸杞子提取液浓度与 CATUFM 通量的关系
Fig. 7 Relation between Concentration of Medlar and Flux of CATUFM

$\Delta P=0.3$ MPa; 3*膜

3.2.3 提取液浓度对超滤性能的影响 提取液浓度以单位体积提取液所含生药的质量数计。以枸杞子

提取液为分离对象,提取液浓度与体积通量 J 和质量通量 Je 之间的关系如图7所示。结果表明,提取液浓度增大,其杂质含量与粘度相应增大,导致超滤过程体积通量 J 下降,体积通量 J 与提取液浓度呈负相关。但提取液浓度增大,单位体积透过液中有有效成分含量增大。对于枸杞子提取液,当提取液浓度为 40~45 g/L 时, Je 出现极大值,此为超滤过程的优惠浓度。该浓度与料液性质及超滤过程膜面流速有关。

3.2.4 提取液温度对超滤性能的影响 以红花提取液为分离对象,不同提取液温度超滤实验结果如图8所示。结果表明,提取液温度升高,膜通量增大。根据 Andrade 关系式: $\eta_L = Ae^{B/T}$ 及关系式: $\mu D/T = \text{常数}$, 可知,提高料液温度,液体粘度降低,溶质扩散系数增大。提高料液温度,既可使料液透过膜的流动阻力下降,又可使被截留溶质由膜面边界层向液相主体的反相扩散通量增大,减小了浓差极化的不利影响。因此,在条件允许情况下超滤过程可采用较高操作温度以提高膜通量。为了保持提取液中有效成分的活性,提取液的超滤温度以 40~50℃ 为宜。

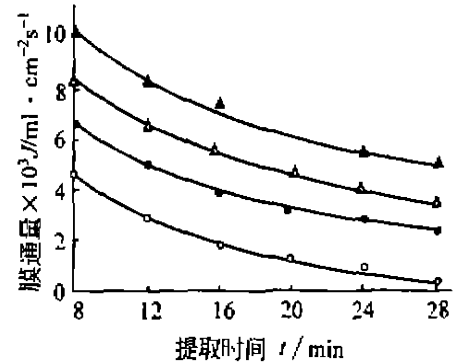


图8 红花提取液温度对 CATUFM 通量的影响
Fig. 8 Influence of Temperature of Extracted Fluid of Safflower on CATUFM Flux

$\Delta P = 0.3 \text{ MPa}$; 3^μ膜; ○ 30℃
● 35℃; △ 40℃; ▲ 45℃

4 药用植物有效成分提取液超滤过程传质模型

根据实验结果,认为提取液超滤过程分3个阶段:无浓差极化段、浓差极化段和凝胶层控制段。

4.1 无浓差极化段(第 I 段)

此阶段超滤通量 J 与膜两侧压差 ΔP 成正比,其传质特性可用 Darcy's 定律描述:

$$J = (Km/\mu) \cdot \Delta P \quad (1)$$

式中, J , 膜通量 ($\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$); μ , 料液粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$); ΔP , 膜两侧压力差 (MPa); Km , 传质系数 ($\text{mL} \cdot \text{cm}^{-2}$).

据实验测定的 J , ΔP , μ , 计算(1)式中的 Km . Km 与膜结构及料液性质有关,为第 I 段特征参数。

4.2 浓差极化段(第 II 段)

随着超滤过程的进行, CATUFM 高压侧形成浓差极化层,此时传质模型为:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{C_m - C_f}{C_b - C_f} = k \ln \frac{C_m - C_f}{C_b - C_f} \quad (2)$$

式中, D , 溶质在溶剂中的扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C_b , 主体溶液中的溶质浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); C_f , 透过液中的溶质浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); δ , 浓差极化层厚度 (cm); k , 超滤传质系数 ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).

当 CATUFM 为完整膜时, $C_f = 0$, 则:

$$J = k \ln \frac{C_m}{C_b} \quad (3)$$

以 J 为纵坐标, $\ln C_b$ 为横坐标,可绘制一条直线,直线斜率为(3)式中的 k 值,即超滤传质系数. k 为第 I 段的特征参数。

4.3 凝胶层控制段(第 III 段)

当超滤压差进一步增大,膜面被截留大分子溶质的浓度增大到凝胶浓度时,膜通量 J 不再随操作压力变化,超滤曲线进入水平段,该阶段的传质模型为:

$$J = k \ln \frac{C_g}{C_b} \quad (4)$$

式中, C_g , 凝胶层浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).

在 $J - \ln C_b$ 关系图中,直线在横坐标上的截距为 $\ln C_g$,故可用作图法求出膜面凝胶浓度 C_g 值. C_g 是第 III 段的特征参数,它与溶质性质及超滤体系特性有关。

根据以上超滤过程模型,可确定药用植物有效成分超滤过程特性参数及进行超滤过程设计计算。

5 结 论

(1)本研究提出了药用植物有效成分的酶—膜法提取、分离新工艺。酶法提取采用纤维素酶分解细胞壁及细胞间质的纤维素等物质,减小有效成分的扩散阻力,增大有效成分提取率。该提取过程属于反应—扩散过程。分离部分采用 CATUFM 技术,分离效果良好。

(2)确立电导率测定法为瞬时、动态反馈有效成分提取规律的基本方法,研究提取过程的传质规律。

(3)与对照样品相比,酶法提取的提取率可提高14%左右,实验论证了酶法提取的优越性。

(4)酶法提取最适温度 $T=50^{\circ}\text{C}$,最适 $\text{pH}=4.4$ 。根据不同物系,应采用相应的最适酶用量。

(5)确定了各提取液物系超滤过程的优惠工艺条件。

(6)根据对提取液超滤过程曲线分析,将超滤过程分为无浓差极化段、浓差极化段和凝胶层控制段,建立了各阶段的传质模型。

参 考 文 献

- 1 张树政. 酶制剂工业. 北京: 科学出版社, 1984. 596
- 2 亢茂德, 张效林. 醋酸纤维素—钛复合超滤膜技术研究. 膜分离科学与技术, 1982, 2(4): 35~39
- 3 Kesting R E. Synthetic Polymeric Membranes. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1989. 166
- 4 高以炬, 叶凌碧. 膜分离技术基础. 北京: 科学出版社, 1989. 26~32

责任编辑 时亚丽

Application Study on Extraction and Separation Process of Effective Components from Medicinal Plants by Enzyme-membrane Method

Xue Weiming Zhang Xiaolin Liu Xiudong Kang Maode

(Department of Chemical Engineering, Northwest University, 710069, Xi'an)

Abstract Extracting with enzyme and separating with ultrafiltration membrane, a new technique of extracting effective components from medicinal plants is developed. The regularity of enzyme-extracting process is feedbacked dynamically and instantaneously by testing the specific conductance of the extracting solution. According to a number of experimental results the optimum technological conditions are determined. The mass transfer regularity of extracting process is analyzed. The mass transfer models of the ultrafiltration process are also analyzed and set up.

Key words medicinal plant; effective component; enzyme-extracting; ultrafiltration; specific conductance

·学术动态·

西北大学“211工程”重点建设项目

现代生物技术与秦巴山区植物资源保护和开发学科

(1)项目的定义:①项目名称:现代生物技术与秦巴山区植物资源保护和开发学科;②项目所属领域:生物学。

(2)承担本项目的重点学科点:现代生物技术;资源分子植物学。

(3)涉及的其他学科点:生物化学、植物化学、微生物学、生物医学、分析化学、化学工程、环境科学等。

(4)整体目标:本项目的整体目标:根据陕西经济发展的需要,在现代生物技术和秦巴山区重要资源植物的保护与开发两个方向上开展高水平的研究。争取在5年或稍长一段时间内,使本学科在科学研究和人才培养方面达到国内先进水平。力争把本学科建成陕西和西北地区现代生物技术与秦巴山区植物资源保护和开发的研究中心,建成掌握现代生物科学和生物技术的高层次人才培养基地。

(薛 鲍)