

40-41

大孔吸附树脂

吸附剂

中草药, 提取

化学成分

①②③

23

大孔吸附树脂在药学领域中的应用

中国中医研究院中药研究所(100700) 马振山

R284.2
TQ424.3

大网格吸附剂是70年代发展起来的一项新技术。国外最早用于废水处理、医药工业、化学工业、分析化学、临床检定和治疗等领域。我国主要用于医药工业的药物及生物活性物质的提纯和中草药化学成分中提取分离。

1 大孔吸附树脂在医药工业上的应用

有采用5种型号的大孔吸附树脂,从猪红细胞制取SOD,以SIP-1300的效果为最佳,并考察了最佳条件^[1]。也有报道用TDX-2大孔吸附树脂选择性地吸附白酒中高级脂肪酸乙酯,而不吸附或极少吸附其他溶质。其特点是经树脂处理后的白酒质量明显地得到改善,起到了催动作用^[2]。李氏用不同结构的大孔吸附树脂对亲水性酚类衍生物的吸附作用进行了探讨。结果表明:同类吸附质在各种树脂上的吸附容量均与其极性、水溶性有关。吸附作用随吸附质结构不同而有所差异^[3]。王氏应用大孔吸附树脂提取利福霉素S钠盐,与溶媒法比较,可不经过滤直接从发酵液提取,完善工艺后可降低溶媒消耗,改善劳动保护,提高产品质量^[4]。许氏将大孔吸附树脂应用于争光霉素和其他抗菌素的分离、脱盐、浓缩以及有机杂质的去除,取得了比较满意的效果^[5]。徐氏用不同极性和孔结构的大孔吸附树脂对脲酶的吸附作用,以及脲酶溶液的浓度、纯度和pH等作研究。认为大孔树脂对脲酶吸附容量大,耐碱稳定性好,是一种很有发展前途的固定化脲酶载体^[6]。同时也有采用SIP系列大孔吸附树脂不仅在红霉素、头孢菌素C、青霉素、羟基喜树碱、辅酶A等提取方面取得了显著效果,而且还在中草药甜味剂、农用抗生素的提取、血液解毒、芳香气体的吸附、水处理、脱色以及新抗生素研究等方面取得了良好的进展,为医药工业的发展提供了一个新的分离手段^[7]。并有选用CHA-111型吸附树脂对氨基苯酚生产过程中的含酚废水进行了处理和回收,在进行研究树脂种类吸附流速和脱附剂的类型、浓度、流速、温度的同时,考察了CHA-111型吸附性的实验,在树脂再生的过程中可回收80%的氨基酚,并回用于生产中^[8]。

2 大孔吸附树脂在中草药化学成分提取分离中的应用

大孔吸附树脂在70年代末开始应用于中草药化学成分中提取分离。根据资料统计用于中草药化学成分提取分离的大孔吸附树脂型号有:D-101型、DA-201型、MD-05271、GDX-105型、CAD-40型、KAD-4型、SIP系列、D-1型等。常用的吸附树脂有:D-101型、DA-201型(天津制胶厂),D-1型(天津骨胶厂)。首先试用大孔吸附树脂对糖、生物碱、黄酮进行吸附,并用于天麻中天麻甙的分离^[9]。薄层灵芝中尿嘧啶和嘧啶核甙的分离^[10]。在此基础上,又用于三棱针生物碱的提取及赤芍中甙和糖的分离,从实验结果来看,大孔吸附树脂是提取分离中草药中水溶性成分的一种有效方法^[11]。尚有用大孔吸附树脂法测定三七及其制剂冠心宁总皂甙,试验证明,D-1型吸附树脂对三七、人参三萜皂甙在水溶液中不仅吸附快,解吸也快,而且吸附容量相当可观,方法简便有效,用于分离纯化植物药中皂甙有一定价值^[12]。曾有应用四种不同型号的大孔树脂法提取甜菊甙,均获得较好的效果。其中以Amberlite XDA-4型为最好,其吸附量为6.14%。并认为此方法简便,结晶纯度高,对改进生产工艺有一定作用^[13]。有用D-101型非极性树脂作为吸附剂,提取甜菊总甙,粗品收率在8%左右,精品收率在3%左右。其法操作简单,再生方便,得率恒定,成品质量稳定等特点^[14]。也有采用D-1型吸附树脂分离比色法测定甜叶菊叶中甜叶菊甙含量,用本法与高效液相法测定,两者结果相近,故本方法准确,可靠^[15]。报道用大孔吸附树脂比色法测定气血注射液、生脉注射液、益气活血冲剂等复方制品中人参皂甙的含量。此法重现性好,便于测定复方制剂中人参皂甙的含量^[16]。魏峰在用大孔吸附树脂提取刺玫果皂甙的实验过程中,发现用水洗脱大孔树脂柱上刺玫果中的皂甙是一个更好的方法。优点是:不用有机溶媒,皂甙中杂质少,其吸附规律是在水溶液中,对极性大的吸附力小,对极性小的吸附大^[17]。汤毅等利用大孔吸附树脂法,除去西洋参精口服液的蔗糖、蜂蜜等干扰。用薄层扫描法测定人参皂甙含量^[18]。有用大孔吸附树脂法提取精制三七总皂甙,提取率在88%以上,并能除去糖类水溶性杂质及大部分脂溶性杂质,降低了提取物的吸潮性,色泽好,同时纯

度高,质量稳定^[11]。董林等报道用大孔吸附树脂 DA—201 型提取分离逐瘀化痰汤中人参总皂甙,简便,迅速,三份样品同时操作,半天即可完成。吸附柱用大约 100ml 水洗后,即可重复上样。本法准确可靠,加量回收率可达 99.4%。避免了以往的乳化严重现象和给定量分离带来的困难,该氏认为本法准确可靠,简便,迅速,三份样品同时操作,半天即可完成^[20]。李义侠等用 D—101 大孔吸洗树脂法,将西洋参茎叶粗总皂甙,进行常水洗滌,80%正丁醇洗脱,精制皂甙,其含量在 90%左右^[21]。徐氏报道对绞股蓝原浆与口服液总皂甙含量测定,用正丁醇提取法与大孔吸附树脂分离法进行了比较,试验结果表明,原浆中总皂甙的含量测定两种方法均可适用,但本法较正丁醇法优越,特别对绞股蓝口服液等制剂的测定,大孔树脂法变异小,数据精确、操作简便^[22]。董林等用 DA—201 型大孔吸附树脂法测定三七蜂王浆中三七皂甙及其制剂中总皂甙^[23]。陈刚等将大孔吸附树脂法用于绞股蓝皂甙的分离提取,发现在用碱液冲洗柱子时,绞股蓝皂甙能很好地吸附于柱子上,而用 60%乙醇冲洗柱子时,则很快解吸附,而 30ml 即能将绞股蓝皂甙全部洗脱下来^[24]。钟国华,利用吸附树脂法对龟鹿补肾液的生产工艺进行了改进研究,由原来的酒沉法改为树脂法。对两种工艺试制的口服液成品,通过淫羊藿甙、蛋白质、多糖等成分的含量比较,表明树脂法工艺试制口服液成品的各项指标不仅有明显提高,而且树脂法工艺生产中药品服液制剂省去了大量酒精,工艺中减少了一步浓缩。可达到降低生产成本,提高生产效率的目的^[25]。金继曙等采用 DA—201 型大孔吸附树脂分离白芍总甙,收率为 1.5%,且具有操作简便、树脂再生容易、得率恒定、产品质量稳定等特点^[26]。江林等,用树脂吸附分离—比色法测定三七中总皂甙含量,同时对三七全株不同生长部位、不同规格、不同产地的 22 个样品进行三七总皂甙的含量测定^[27]。周小华等研究用 D—61 树脂吸附和分离萝卜红色素的方法,结果表明:吸附平衡时间为 40min。被吸附的萝卜红色素用含 0.1molHCl/L 的 80%乙醇洗脱,洗脱液温度为 50℃,流速为 2BV/h。D—61 树脂非常稳定,使用 15d 后交换容量仅降低 11%,再生 12 次对其吸附能力无明显影响^[28]。尚有用大孔吸附树脂—比色法考察了绞股蓝药材及合剂中绞股蓝总皂甙的含量。该实验表明:本制剂不需醇沉,即保持传统的中医理论用药特色,又最大限度地保留了其有效成分,工艺简单,且不含蔗糖^[29]。

本文收集了 1979 年至 1996 年 29 篇有关大孔吸附树脂在医药工业方面的应用,但重点报道了大孔吸附树脂在中草药化学成分方面的提纯分离。从选用大孔吸附树脂法进行化学成分的研究应用中表明,大孔吸附树脂在中草药化学成分的提取分离方面确实显示出其独特的作用。尤其是,对中草药化学成分皂甙在水溶液中,不仅吸收快,解吸也快,而且吸附容量大。洗脱下来的成分易结晶,纯度高,有效成分回收完全。小分子糖和无机盐类在水洗过程中即被除去,生药中难溶于稀醇的蛋白质等其它杂质能沉出。此外,在用大孔吸附树脂提取,纯化甙类成分高低的同时,认为与天然产物的质量、密切相关,产地、采集、干燥、贮藏都会影响植物药的含量。总之,大孔吸附树脂的应用,将对中草药制剂工艺的改进有一定的推动作用。

参 考 文 献

- 1 解芳,等.中国医药工业,1995,(1),1
- 2 唐仁兼.离子交换与吸附,1995,(3),74
- 3 李霞,等.北京医科大学学报 1988(6),447
- 4 王德真,等.医药工业,1987,(6),255
- 5 许鸿章,等.医药工业,1979,(3),16
- 6 徐和德,等.离子交换与吸附,1986,(4),42
- 7 屠式玫.医药工业,1987,(4),177
- 8 周日新,等.离子交换与吸附,1995,(5),402
- 9 冯孝章,等.化学学报,1979,(3),181
- 10 于竟光,等.药理学,1979,(6),376
- 11 药物研究所.中草药,1980,(3),138
- 12 章观德.中草药,1981,(11),23
- 13 李洪刚,等.甘肃医药,1986,(1),46
- 14 边守正,等.中草药,1986,(6),12
- 15 耿成国,等.中成药,1987,(12),32
- 16 任天池.中成药,1987,(5),9
- 17 魏峰.中医药学报,1988,(6),32
- 18 汤毅.中草药,1990,(2),17
- 19 唐第光.中成药,1990,(3),5
- 20 董林,等.华西药理学杂志,1990,(4),261
- 21 李义侠.中草药,1991,(4),14
- 22 徐仲仙,等.现代应用药理学,1991,(6),37
- 23 董林,等.中国中药杂志,1991,(7),418
- 24 陈刚,等.华西药理学杂志,1992,(3),149
- 25 钟国华.中药材,1993,(10),526
- 26 金继曙,等.中国中药杂志,1994,(1),31
- 27 江林,等.云南中医学院学报,1995(2),11
- 28 周小华,等.离子交换与吸附,1995(5),455
- 29 郑芙蓉,等.药物分析杂志,1995(增刊),153