

## 高比表面季铵基树脂的结构调控及在三七叶总皂甙 纯化中的应用研究\*

刘 睿 武春密 王春红\*\* 施荣富 史作清

(功能高分子材料教育部重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

**摘 要** 利用 Davankov 后交联反应,合成了一类兼具高比表面积和高功能基含量的季铵基( $-N^+(CH_3)_3$ )吸附树脂,考察了树脂比表面积和功能基含量的调控规律,并将其用于三七叶总皂甙的进一步纯化.结果表明,当树脂比表面积为  $692\text{ m}^2/\text{g}$ ,交换量为  $2.1\text{ mmol/g}$  时,树脂具有最佳的纯化效果,只通过吸附—解吸一步工艺,产品纯度即可从  $32.0\%$  提高到  $90\%$  以上,皂甙的回收率高于  $95\%$ .最后,初步探讨了树脂对皂甙和色素的吸附机理,认为树脂对皂甙的吸附是单纯的疏水性作用力,而对色素的吸附应为疏水-离子交换双重作用的协同效应.

**关键词** 三七皂甙, 疏水作用, 离子交换, 协同作用

三七 *Panax Notogenseng* (Burk.) F. H. Chen 为五加科植物,是传统的名贵中药,其主要的活性成分为具有不同取代基的达玛烷型四环三萜类化合物<sup>[1]</sup>,统称为三七皂甙(*panax notoginsenoside*, PNS).PNS 对心血管系统、血液和造血系统、中枢神经系统、免疫系统均有很好的生理和药理活性<sup>[2~4]</sup>,特别是现代药理研究发现,某些皂甙及其次生甙具有很高的抗肿瘤活性<sup>[5,6]</sup>,因此三七植物中皂甙类有效成分的提取方法及三七皂甙提取物的药用研究引起了人们极大的兴趣.目前,三七皂甙提取物的主要来源仍是三七根,这与我们传统中医药用药方式有关,但是三七根资源有限,价格也较为昂贵,而据文献报道<sup>[7]</sup>和本课题组的研究发现,三七茎叶中含有与三七根中几乎相同的皂甙类有效成分,且三七茎叶的生物量远大于三七根,但是目前为止,三七茎叶资源中只有  $5\%$  左右被利用,其余绝大部分白白浪费,造成三七茎叶未能被充分利用的重要原因是三七茎叶提取物中离子性有机色素、有机酸、鞣质等含量远高于三七根,常需额外步骤进行活性炭脱色、脱鞣质等纯化处理,生产工艺复杂,有效成分严重损失,成本大大提高.近年来,吸附树脂因其吸附容量大、选择性好、稳定性高、容易再生等特点,被广泛应用在中草药有效成分提取、纯化中<sup>[8,9]</sup>,特别是带有季铵基、羧基等离子性基团的树脂,因其与色素等具有特殊的相互作用被越来越多的用于天然植物提

取的脱色工艺中<sup>[10]</sup>.但是目前商品化的交换树脂使用中普遍存在两方面问题,一是树脂交换容量较小,通过一步处理不能达到要求,仍需在纯化工工艺中辅助活性炭脱色,这主要是因为树脂虽然有较高含量的可交换基团,但是比表面积很低,有些凝胶型离子交换树脂甚至没有可产生物理吸附的内表面.另一方面是高交联的大孔吸附树脂虽然具有较大的比表面积,可有效的吸附色素等杂质,但是由于吸附机理与皂甙相同,均为疏水性物理吸附,因此树脂对皂甙和色素等杂质没有吸附选择性,两类组分常同时被吸附、又同时被洗脱,无法达到脱色的目的.因此,高比表面积、高功能基含量的新型孔结构吸附树脂的制备成为解决这一问题的关键.直接在高交联的大孔吸附树脂上引入离子性基团,由于树脂骨架结构的限制,功能基化反应困难,为此,我们采用了 Danvankov 后交联反应<sup>[11]</sup>,在低交联的聚苯乙烯骨架上引入高含量、具有反应活性的苄基氯,它一方面可以叔胺反应形成离子性季铵基团,另一方面可发生 Friedel-Craft 烷基化反应,在低交联的树脂骨架间形成刚性亚甲基交联桥,保证了树脂具有高的比表面积和高的功能基含量.

本文研究了树脂合成控制方法,选择了最适宜的树脂,用于三七叶皂甙粗提物的进一步纯化,并对吸附机理进行了初步探讨.

\* 纪念何炳林院士逝世 1 周年约稿 2008-03-05 收稿,2008-03-13 修稿 国家自然科学基金(基金号 50203005)资助项目; \*\* 通讯联系人,

E-mail: wch2004@nankai.edu.cn

# 1 实验部分

## 1.1 试剂与仪器

商品化树脂, AB-8, 201 × 2, D280 (南开大学化工厂); 交联度为 1% 的凝胶型聚苯乙烯树脂 (编号为 x1, 天津南开和成科技有限公司)。

氯甲醚, 二氯甲烷, 氯化锌, 无水  $\text{SnCl}_4$ , 三甲胺, 乙醇 (天津南开和成科技有限公司); 氢氧化钠, 盐酸 (天津市化学试剂三厂); 乙腈, 色谱纯 (天津康科德科技有限公司); 高纯水, 自制; 三七叶皂甙粗提物 (昆明同德众源生物科技有限公司, 其中三七叶总皂甙纯度为 32.0%); 人参皂甙 Re 对照品、人参皂甙 Rg1 对照品、人参皂甙 Rb1 对照品、三七皂甙 R1 对照品 (中国药品生物鉴定所)。

Waters 高效液相色谱仪, 486 紫外检测器, Waters 510 泵 (美国 Waters 公司); TU-1810 紫外-可见分光光度计 (北京普析通用仪器公司); THZ8821 型台式恒温多用振荡器 (江苏太仓市实验设备厂); HL-2 恒流泵 (上海沪西仪器); Autosorb-1-MP 气体吸附仪 (美国康塔仪器公司); BSZ-100 自动分部收集器。

## 1.2 皂甙和色素的含量测定

1.2.1 三七叶总皂甙分析测定方法 采用高效液相色谱仪进行检测, 色谱条件为 Kromasil C18 色谱柱 (5  $\mu\text{m}$ , 4.6 mm × 150 mm) 流动相为乙腈: 水 = 31:69 (V: V) 检测波长 210 nm 进样量为 20  $\mu\text{L}$  流速为 0.8 mL/min; 柱温为室温 采用外标法<sup>[12]</sup>。

1.2.2 三七叶提取物中色素的测定方法 按文献<sup>[13]</sup>测定三七叶提取物中色素在 420 nm 处的吸收强度, 并用  $E_{420}$  表示。由于样品中杂质的不确定性, 我们无法准确计算杂质的绝对质量, 因此本文近似以  $E_{420}$  间接表征样品溶液中色素杂质的含量 (实验中确保对比的样品定容成相同体积)。

## 1.3 高比表面季铵基树脂的合成

1.3.1 氯甲基化反应 在 1000 mL 三口瓶中加入 x1 树脂 100 g (x1 为交联度 1% 的凝胶型聚苯乙烯树脂), 以 500 mL 二氯乙烷充分溶胀, 加入 30 g 无水  $\text{ZnCl}_2$  作催化剂, 200 mL 氯甲醚为氯甲基化试剂, 开动搅拌, 充分混匀后, 升温至 40℃ 反应一定时间后, 取样, 测定树脂氯含量, 氯含量每克干树脂高于 5.0 mmol 时停止反应, 制得氯甲基化聚苯乙烯树脂 (简称氯球)。

1.3.2 Friedel-Craft 烷基化后交联反应 在 500 mL 三口瓶中加入上述氯球 30 g, 以 200 mL 二氯

乙烷充分溶胀, 开动搅拌并滴加催化剂无水  $\text{SnCl}_4$  18 mL, 混合均匀后, 升温至 85℃, 在不同反应时间时取样, 测定树脂残留氯含量, 得到残留氯含量不同的一系列树脂 (简称后交联树脂)。

1.3.3 季铵化反应 分别取上述残留氯含量不同的后交联树脂, 与三甲胺混合均匀后, 升温至 35℃ 反应一定时间后, 取样, 测定残留氯含量每克干树脂均低于 0.1 mmol 保证后交联树脂上的苄基氯与三甲胺反应完全, 本实验中季铵化反应是苄基氯和三甲胺的反应, 反应速度很快, 难以控制, 因此为了得到不同季铵基含量的树脂, 我们通过控制氯甲基化反应间接地控制季铵化反应。

本实验制备了 3 个高比表面季铵基树脂, 编号为 QAX0.5-1、QAX0.5-2、QAX0.5-3。

1.3.4 树脂性能的测定 树脂的氯含量、季铵基树脂的交换量依据文献测量<sup>[14]</sup> 树脂比表面、孔径分布和平均孔径基于 BET 原理由氮气吸附仪测定。

## 1.4 初始吸附溶液的制备

准确称取三七叶皂甙粗提物 0.502 g, 溶于去离子水中, 定容至 1000 mL, 即为初始吸附溶液, HPLC 法测定其中 PNS 的含量为 163 mg/L, 紫外-可见分光光度法测定其 420 nm 处的吸光度 ( $E_{420}$ ) 为 0.36。

## 1.5 静态吸附实验及商品化树脂吸附性能考察

准确称取干重 0.2 g 的树脂, 于 250 mL 具塞磨口锥形瓶中, 加入 100 mL 上述初始吸附溶液, 于恒温摇床上振荡 ( $25 \pm 0.1$ )℃ 至达吸附平衡, 按下式计算树脂对 PNS 的平衡吸附量:

$$Q_{e, \text{PNS}} = \frac{(c_0 - c_e) \times V \times 10^{-3}}{W}$$

式中,  $c_0$  为初始吸附溶液中 PNS 浓度 (mg/L),  $c_e$  为吸附达平衡后溶液中 PNS 浓度 (mg/L),  $V$  为吸附溶液体积 (L),  $W$  为干树脂重量 (g),  $Q_{e, \text{PNS}}$  为树脂对 PNS 的平衡吸附量 (mg/g)。

为了考察树脂孔结构与吸附性能的关系, 首先选择了有代表性的不同结构的商品化树脂进行静态吸附实验。分别准确称取商品化树脂 AB-8、201 × 2、D280 各 0.2 g, 静态吸附达平衡后, 测定平衡溶液的  $Q_{e, \text{PNS}}$  和  $E_{420}$ 。

## 1.6 树脂对皂甙和色素吸附机理的初步探讨

由于树脂与皂甙和色素的吸附作用力不同, 因此我们可以选择不同的解吸条件, 考察解吸剂的性质对皂甙和色素解吸行为的影响规律, 以此

判断树脂的吸附机理. 我们分别为选择了 5 wt% 氢氧化钠水溶液, 80 vol% 乙醇水溶液, 含 5% 氢氧化钠的 80% 乙醇水溶液作解吸剂. 分别用 5 BV (BV 为床体积, 1 BV = 30 mL) 的上述溶液解吸, 收集解吸液, 分别测定皂甙和色素的含量.

1.7 QAX0.5 树脂吸附性能研究

分别准确称取 QAX0.5-1、QAX0.5-2、QAX0.5-3 树脂 0.2 g, 加入 100 mL 初始吸附溶液, 按照 1.5 节的方法进行静态吸附, 测定不同树脂对皂甙和色素的吸附能力.

1.8 动态吸附实验

在内径为 1.2 cm 的玻璃交换柱中湿法装填树脂 30 mL, 初始吸附溶液以 1 BV/h 的流速通过树脂柱, 进行动态吸附, 分步收集流出液, 分别检测流出液中 PNS 浓度和  $E_{420}$  值, 分别以流出液 PNS 浓度、 $E_{420}$  值对流出液体积做图, 得到吸附过程中 PNS 和色素的动态吸附曲线.

吸附结束后先用 2.0 BV 的水清洗树脂床层, 再用 80% 乙醇溶液解析, 解吸速度为 1.0 BV/h, 解吸剂用量为 2.0 BV. 收集解析液, 浓缩, 真空干燥, 得所需样品, 测定样品中 PNS 纯度. 将纯化后的样品配制成与初始吸附溶液 PNS 浓度相同的水溶液(即 PNS 浓度为 163 mg/L), 测定其  $E_{420}$ , 以此间接评价树脂对色素的去除能力.

1.9 树脂的再生和稳定性考察

树脂依次用 5% NaOH-80% 乙醇水溶液、去离子水洗至流出液为中性, 即完成树脂的再生过程. 为了考察树脂再生后纯化性能的稳定性, 我们选择再生不同次数的 QAX0.5 树脂, 在相同条件下吸附、解吸, 测定样品中 PNS 纯度, 并用 1.8 节的方法评价树脂去除色素的能力.

2 结果与讨论

2.1 商品化树脂的吸附性能研究及吸附机理的初步探讨

为了考察树脂孔结构与吸附性能的关系, 我们选择了几种有代表性的商品化树脂进行吸附实验, 结果如表 1 所示. 由表中结果可知, 树脂结构对三七皂甙和色素吸附能力的影响规律并不相同, 树脂的比表面积对 PNS 吸附能力有显著的影响, 比表面积越大, PNS 的吸附量越大, 而树脂交换量对 PNS 的吸附没有明显影响, 这主要是由于皂甙分子结构上没有可反应的离子性基团, 与树脂的吸附只有疏水性作用力, 树脂的比表面积就

成为影响其吸附能力的唯一因素. 相反地, 由于三七叶粗提物中含有大量的离子性有机色素, 它们可与树脂上的季铵基发生离子交换反应, 因此树脂的交换量对色素吸附能力有显著的影响, 但是树脂交换量并不是影响色素吸附的唯一因素, 树脂的比表面积也显著影响了树脂对色素的吸附能力, 这主要是由于天然植物中的色素分子虽然有离子性基团, 但其分子骨架仍是疏水性结构, 所以 AB-8 树脂仍可单纯以疏水作用吸附色素, 由于 AB-8 的比表面远高于 D280 和 201 × 2, 因此 AB-8 树脂对色素表现出最强的吸附能力, 201 × 2 树脂虽然交换量最高, 但由于它是凝胶型树脂, 没有比表面积, 因此对色素的吸附量低于 D280.

Table 1 Physical parameters and adsorption capacity of some kinds of commercial adsorbent

| Adsorbent | Specific surface area (m <sup>2</sup> /g) | Anion exchange capacity (mmol/g) | Particle size (m/m) | $Q_{e, PNS}$ (mg/g) | $E_{420}$ of the equilibrium solution |
|-----------|-------------------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|
| AB-8      | 480                                       | 0                                | 0.21 ~ 0.55         | 52.4                | 0.023                                 |
| D280      | 95                                        | 3.0                              | 0.21 ~ 0.55         | 25.8                | 0.126                                 |
| 201 × 2   | —                                         | 3.8                              | 0.21 ~ 0.55         | 1.5                 | 0.21                                  |

AB-8 和 D280 对 PNS 和色素都表现出较强的吸附能力, 但是两者的吸附机理并不完全相同, 为了验证两个树脂吸附能力的不同, 我们分别考察了不同解吸剂对 AB-8 和 D280 树脂的解吸性能, 结果如表 2 所示. 由表 2 可知, 当以 80% 乙醇水溶液为解吸剂时, AB-8 树脂上吸附的皂甙和色素均被有效的解吸, 两者无法分离, 而对 D280 树脂而言, 只有皂甙被解吸, 色素仍吸附在树脂上, 两者达到了有效分离. 当在 80% 乙醇水溶液中加入 NaOH 时, 由于 NaOH 破坏了树脂和吸附质之间的离子交换作用, 因此 D280 树脂上的色素也被有效解吸. 作为对照, 我们选用 5% 的 NaOH 水溶液作解吸剂时, 无论对于 AB-8 还是 D280 树脂, 皂甙和色素均难以解吸. 综上, 通过不同解吸剂的解吸实验, 间接判断了 AB-8 树脂单纯以疏水作用力吸附皂甙和色素, 而 D280 树脂以疏水作用力吸附皂甙, 以疏水和离子交换的协同作用吸附色素.

由上述商品化树脂吸附和解吸实验的结果后发我们, 如能合成高比表面积、高功能基含量的吸附树脂, 不仅可以分离三七叶提取物中的皂甙和色素, 同时大大提高树脂对色素的吸附能力.

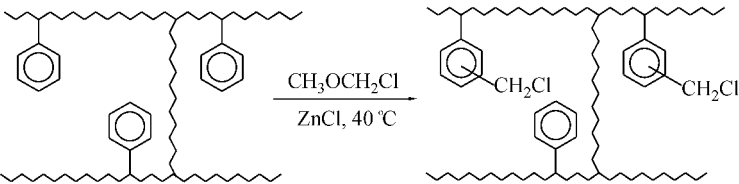
**Table 2** Influence of eluting agent on removal of PNS and pigment from AB-8 and D280

| Eluting agent              | AB-8 adsorbent               |                      | D280 adsorbent               |                      |
|----------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
|                            | Ratio of elution for PNS (%) | $E_{420}$ of elution | Ratio of elution for PNS (%) | $E_{420}$ of elution |
| 80% EtOH aqueous           | 95.6                         | 0.28                 | 94.9                         | 0.004                |
| 5% NaOH + 80% EtOH aqueous | 96.2                         | 0.32                 | 94.22                        | 0.28                 |
| 5% NaOH aqueous            | 10.1                         | 0.006                | 12.2                         | 0.012                |

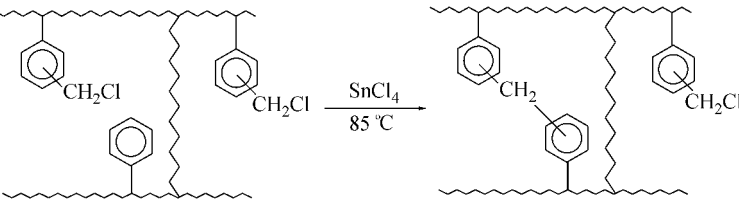
2.2 自制 QAX0.5 树脂的合成反应原理和树脂孔结构参数的测定

QAX0.5 树脂的合成采用了 Davankov 后交联法,即利用 Friedel-Craft 烷基化反应首先在聚苯乙烯树脂骨架上引入苄基氯,然后使其与相邻苯环反应,即在树脂骨架的相邻聚合物链中形成亚甲基交联桥,由于刚性亚甲基交联桥的支撑,树脂骨架形成了致密的多孔性结构,区别普通大孔树脂在致孔剂存在下的一步相分离成孔过程,这步反应常被称为后交联反应.若能控制后交联反应的程度,使得树脂中残留一定量的苄基氯,使其与三甲胺进行季铵化反应,在树脂骨架上很方便地引入了季铵基团.树脂合成过程如示意图 1 所示.

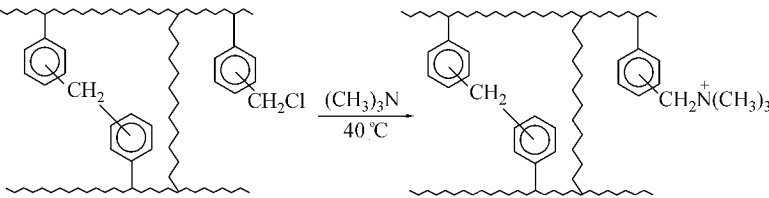
Step 1, Chloromethylation reaction



Step 2, Post-crosslinking reaction



Step 3, Quaternarization



Scheme 1 Reactive steps of synthesize QAX0.5 resin

表 3 为合成的 QAX0.5 系列树脂的结构参数.由表 3 可知,树脂交换量增加到一定程度,树脂的比表面大幅度降低,这可以从树脂的合成过程得到合理解释,苄基氯既参与了树脂的后交联反应,同时也是季铵化反应的反应基团,后交联的程度越高,树脂的比表面积越大,但是需要消耗更多的苄基氯,这就会造成后续的季铵化反应程度降低.但是从表 3 也发现,在一定程度内,虽然参与后交联反应的苄基氯减少,但对树脂比表面的影响不大,这可能与树脂结构有关,树脂骨架是相对刚性的高交联结构,因此基团的活动性很差,只

有位置合适的相邻苄基氯能够发生傅氏烷基化反应,形成亚甲基交联桥,此时,即使苄基氯数量增加,由于空间位置的阻碍,并非所有的苄基氯都可参加反应,因此当苄基氯含量高到一定程度,再增加其含量,并不能增加后交联反应程度,所以 QAX0.5-1 和 QAX0.5-2 树脂虽然交换量差别较大,但是比表面却基本相同.当然,如果苄基氯含量过低,使得后交联反应不能完全进行,则会造成树脂比表面积的大幅度降低.综上,我们可以通过综合调控树脂的比表面积和交换量,合成兼具高比表面积和高功能基含量的新型孔结构的吸附树脂.

| Table 3 Physical parameters of synthesized QAX0.5 adsorbent |                                  |                                           |                     |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|
| No. of adsorbent                                            | Anion exchange capacity (mmol/g) | Specific surface area (m <sup>2</sup> /g) | Particle size (m/m) |
| QAX0.5-1                                                    | 1.0                              | 786                                       | 0.21 ~ 0.55         |
| QAX0.5-2                                                    | 2.1                              | 692                                       | 0.21 ~ 0.55         |
| QAX0.5-3                                                    | 2.7                              | 405                                       | 0.21 ~ 0.55         |

2.3 QAX0.5 系列树脂吸附性能的研究

表 4 为 QAX0.5 树脂静态吸附、解吸性能的测定结果. 由表 4 可知, 如我们所预期的, QAX0.5-2 对 PNS 和色素均具有最强的吸附能力, 吸附量均高于其他两个树脂, 因此应综合调控树脂的比表面积和功能基含量, 才能使树脂的吸附性能达到最佳. 同时, 从表中发现, 当用乙醇水溶液解吸时, PNS 的解吸效率高于 90%, 且色素几乎完全保留在树脂上, 与表 1 中的 D280 树脂相比, 虽然树脂的交换量明显降低, 但是由于比表面积的大幅提高, 使得树脂对色素吸附量大大提高的同时, 作用力强度也显著增加, 这也从另一侧面证明了 QAX0.5 系列树脂对色素的吸附机理应是疏水和离子交换的协同作用. 综合考虑树脂的吸附和解吸能力, QAX0.5-2 是最适宜的树脂, 可进行下面的纯化实验.

Table 4 Adsorption and desorption properties toward adsorbent QAX0.5

| No. of adsorbent | Adsorption         |                                   | Desorption                   |                      |
|------------------|--------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------------|
|                  | $Q_{e,PNS}$ (mg/g) | $E_{420}$ of equilibrium solution | Ratio of elution for PNS (%) | $E_{420}$ of elution |
| QAX0.5-1         | 76.8               | 0.018                             | 92.7                         | 0.002                |
| QAX0.5-2         | 75.4               | 0.002                             | 93.2                         | 0.001                |
| QAX0.5-3         | 62.1               | 0.016                             | 95.4                         | 0.002                |

2.4 QAX0.5-2 树脂对三七叶皂甙粗提物纯化性能的研究

图 1 为 QAX0.5-2 树脂对 PNS 和色素的动态吸附曲线. 由图中结果可知, 当吸附溶液体积为 5 BV 时, PNS 开始从树脂上泄漏, 流出液中可以检测到 PNS, 对于色素的吸附, 吸附溶液体积为 12 BV 时才开始泄漏, 这与三七叶皂甙粗提物中 PNS 和色素的含量不同有关, 因此, QAX0.5-2 树脂的处理量为 5 BV 吸附溶液(吸附溶液浓度为 163 mg/L).

图 2 为 80% 乙醇水溶液为解吸剂, 解吸速度为 1.0 BV/h 时 QAX0.5 树脂的动态解吸曲线. 从图中可知, 用 2.3 BV 的解吸剂可将吸附在树脂上的 PNS 有效解吸. 收集解吸液, 按照 1.8 节的描述处理样品, 纯化结果列于表 5. 由表 5 可知, 经

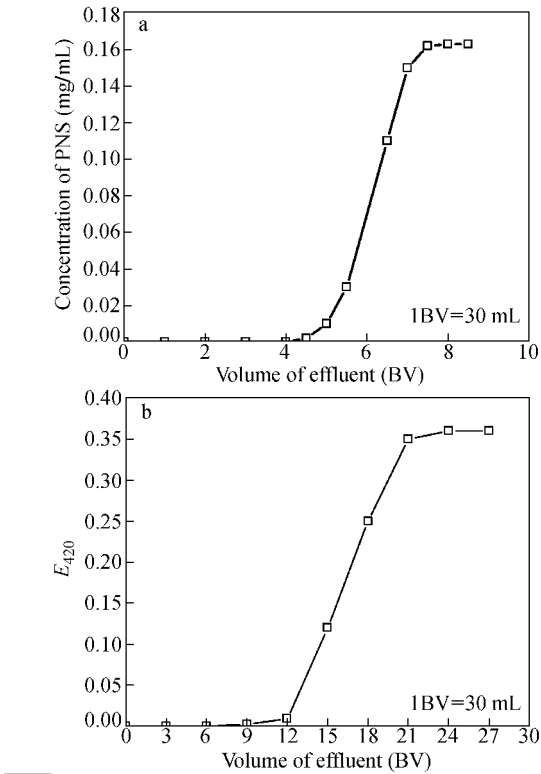


图 1 QAX0.5-2 树脂动态吸附曲线  
a) 吸附曲线 for PNS ; b) 吸附曲线 for pigment

QAX0.5-2 树脂纯化后, PNS 纯度从 32.0% 提高到 93.8%, 且 PNS 回收率高于 95%, 样品  $E_{420}$  也由粗提物的 0.36 降低至 0.008. 综上, 通过高比表面积季铵基吸附树脂, 经吸附—解吸一步工艺, 即可达到色素和 PNS 的完全分离.

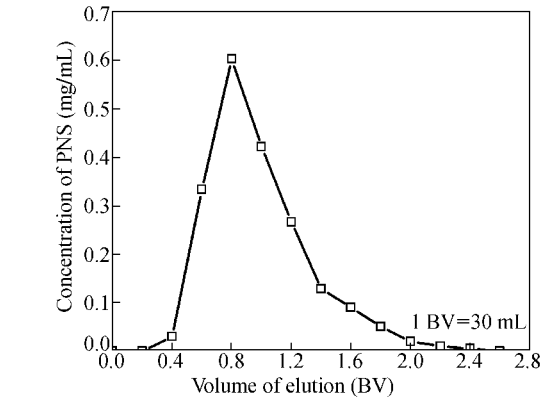


图 2 Desorption curve of PNS with 80% aqueous ethanol solution

当然, 吸附、解吸过程中诸多操作条件均可对纯化效果产生影响, 如吸附溶液浓度、吸附流速、解吸剂浓度、解吸速度等, 限于篇幅, 本文着重探讨树脂合成的方法、纯化机理及在三七叶皂甙粗提物纯化中的可行性, 关于操作条件的优化将另文发表.

| Table 5 Results of purification through QAX0.5-2 adsorbent |                        |                       |
|------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------|
|                                                            | Before<br>purification | After<br>purification |
| PNS content (%)                                            | 32.6                   | 93.8                  |
| $E_{420}$                                                  | 0.36                   | 0.008                 |
| Recovery (%)                                               | 95.6                   |                       |

| Table 6 Stability of purification ability of QAX0.5-2 adsorbent |                               |                             |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Experiment times                                                | PNS content<br>in product (%) | $E_{420}$ of<br>the product |
| The first time<br>for regeneration                              | 1 cycle                       | 93.8                        |
|                                                                 | 2 cycle                       | 92.6                        |
|                                                                 | 3 cycle                       | 94.2                        |
|                                                                 | 4 cycle                       | 91.5                        |
|                                                                 | 5 cycle                       | 90.8                        |
|                                                                 | 6 cycle                       | 87.2                        |
| The third time for regeneration                                 | 93.6                          | 0.008                       |
| The fifth time for regeneration                                 | 92.5                          | 0.004                       |
| The ninth time for regeneration                                 | 91.8                          | 0.012                       |

2.5 树脂的再生和稳定性考察

表 6 为树脂重复进行‘吸附—80%乙醇水溶液解吸’多次后,纯化效果的比较.由表中结果可

知,重复 5 个周期后,树脂对色素的吸附能力开始下降,因此,我们确定再生时间为使用 5 个周期后.再生后的树脂纯化效果是否变化,关系到树脂在实际使用中的寿命、纯化效果的稳定问题,因此我们也进行了树脂不同再生次数后,纯化性能的比较.由表中结果可以看出,树脂再生后性能稳定,可重复使用,这对于工业化大生产具有更为重要的实际意义.

综上所述,通过综合调控树脂的比表面积和功能基的含量,合成了一类兼具高比表面积和高功能基含量的季铵基吸附树脂,考察了树脂对 PNS 和色素的吸附—解吸过程后,认为树脂对皂甙的吸附是单纯的疏水性作用力,而对色素的吸附应为疏水-离子交换双重作用的协同效应.并且这种具有高比表面积和季铵基的吸附树脂,可只通过吸附—解吸一步工艺提纯三七茎叶皂甙,使产品纯度从 32.0% 提高到 90% 以上,皂甙的回收率高于 95%.为提纯三七茎叶皂甙提供了一种工艺简单,成本低,适合大规模生产的技术.

REFERENCES

1 Xu Rensheng(徐任生),Ye Yang(叶阳),Zhao Weimin(赵为民). Natural Product Chemistry,2<sup>nd</sup> edition(天然产物化学,第 2 版). Beijing(北京) Science Press(科学出版社),2004.423 ~ 425

2 Wan J B,Li P,Li S P,Wang Y T,Dong T T X,Tsim K W K. J Sep Sci,2006,29 2190 ~ 2196

3 Konoshima T,Takasaki M,Tokuda H. Biol Pharm Bull,1999,22 1150 ~ 1152

4 Cicero A F,Vitale G,Savino G,Arlett R. Phytother Res,2003,17 174 ~ 178

5 Kim S Y,Kim D H,Han S J,Hyun J W,Kim H S. Biochem Pharmacol,2007,74 1642 ~ 1651

6 Chen Yingjie(陈英杰),Dou Deqiang(窦德强),Zhao Chunjie(赵春杰),Pei Yuping(裴玉萍),Qiu Feng(邱峰),Zhang Youwei(张有为),Hou Wenbin(候文彬),Yao Xinsheng(姚新生). Ren Shen Yanjiu(人参研究),2002,14(1) 2 ~ 19

7 Ge Jialing(耿家玲),Shen Yong(沈勇),Song Xingwu(宋兴武),Wang Xingwen(王兴文),Gong Yuegang(龚跃刚). Journal of Yun Nan TCM College(云南中医学院学报),2001,24(3) 7 ~ 8

8 He Wei(何伟),Li Wei(李伟). Journal of Nanjin TCM University(南京中医药大学学报),2005,21(2) 134 ~ 136

9 Wang Hongwu(汪洪武),Liu Yanqing(刘艳清). Zhong Yao Cai(中药材),2005,28(4) 353 ~ 356

10 Shi Rongfu(施荣富),Shi Zuqing(史作清),Fan Yunge(范云鸽),Wang Chunhong(王春红),Lu Yanling(路延龄),He Binglin(何炳林). Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附),2001,17(2) 117 ~ 122

11 Davankov V A,Rogoshin S V,Tsyurupa M P. J Polym Sci Part C Polym Symp,1974,47 95 ~ 101

12 Liu Rui(刘睿),Gao Ju(高巨),Wang Chunhong(王春红),Shi Rongfu(施荣富). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药),2007,(7) 1026 ~ 1028

13 Jackman L R,Yada Y R,Tung A M,Speers A R. J Food Biochem,1987,11(3) 201 ~ 247

14 He Binglin(何炳林),Huang Wenqiang(黄文强). Resins for Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附). Shanghai(上海) Shanghai Scientific and Technical Education in the Press(上海科技教育出版社),1995.43 ~ 45

# SYNTHESIS OF POLYMERIC ADSORBENT WITH QUATERNARY AMMONIUM GROUP AND HIGH SPECIFIC SURFACE AREA AND ITS APPLICATION IN PURIFICATION OF EXTRACT OF *PANAX NOTOGINSENOSIDE* LEAVES

LIU Rui, WU Chunmi, WANG Chunhong, SHI Rongfu, SHI Zuoqing

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education,  
Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 30007)

**Abstract** Mechanism of adsorption for *panax notoginsenoside* (PNS) and pigment was studied by comparing with the static adsorption capacity and the influence of eluting agent on removal of PNS and pigment among three kinds of commercial resins, such as macroporous adsorbents AB-8, gel ion-change resins 201 × 2 and macroporous ion-change resins D280, respectively. The result of pilot study revealed that adsorption of PNS was based on the hydrophobic interactions, and that of pigment was based on the synergistic effect of ion exchange effect and hydrophobic interactions. Hereby a series novel polymeric adsorbents with high specific surface area and high content of quaternary ammonium groups (*e. g.*  $-N^+(CH_3)_3$ ) were synthesized using Davankov post-crosslinked reaction. Then adsorbents were used to purify the *panax notoginsenoside* (PNS) in the extract of leaves. Adsorption-desorption properties of the quaternary ammonium polymeric adsorbents were investigated. It was showed that the adsorbent with 692 m<sup>2</sup>/g specific surface area and 2.1 mmol/g content of  $-N^+(CH_3)_3$  groups exhibited the best purification effect. The content of PNS increased from 36.2% in crude extract of Sanqi leaves to 90.0% and  $E_{420}$  down to 0.008. And the recovery of PNS was over 95%. Since the mechanism for adsorption of PNS and pigment was different, PNS and pigments can be eluted from the adsorbent using different eluting agent, respectively. Thus, the adsorptive purification procedure of PNS in the extract of leaves by using this adsorbent is much simpler as compared with conventional purification methods, the purify processes are combined in one step. Moreover, the stability and the regeneration of the quaternary ammonium polymeric adsorbents are evaluated. The results showed that pigments on the adsorption can be removed by elution with 80% aqueous ethanol solution containing 5% of sodium hydroxide, and the adsorbent should be regenerated to remove the pigments after it had been used for five circles. The purifying performance of the adsorbent was very stable after regeneration, and it can be used repeatedly. So, the quaternary ammonium polymeric adsorbent with high specific surface area can be used to purifying PNS in the extraction of leaves with high quality.

**Keywords** *Panax notoginsenoside*, Hydrophobic interactions, Ion exchange, Synergistic effect