

分类号：
学号：20212007113

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



设计制备多孔碳吸附剂用于毛蕊花糖苷 分离性能的研究

学位申请人	熊峰
指导教师	李雪琴教授
申请学位门类级别	工学硕士
学科、专业名称	化学工程与技术
研究方向	天然产物分离
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2024年6月

分类号：
学号：20212007113

密级：
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



设计制备多孔碳吸附剂用于毛蕊花糖苷 分离性能的研究

学位申请人	熊峰
指导教师	李雪琴教授
申请学位门类级别	工学硕士
学科、专业名称	化学工程与技术
研究方向	天然产物分离
所在学院	化学化工学院

中国·新疆·石河子
2024年6月

**Design and prepare of multihole carbon adsorbent for the
separation of acteoside**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master of Engineering

By

Feng Xiong

(Chemical Engineering and Technology)

Dissertation Supervisor: Prof.

Xueqin Li

June, 2024

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：熊峰

时间：2024年5月17日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：熊峰

时间：2024年5月17日

导师签名：李百琴

时间：2024年5月17日

摘要

毛蕊花糖苷 (ACT) 是管花肉苁蓉中重要的有效成分之一, 具有多种生物活性, 包括抗炎、抗病毒、保肝护肝等。然而, ACT 在管花肉苁蓉中的含量较低, 而且分子结构与其它化合物相似。这给 ACT 的分离带来极大的挑战。因此, 开发能够高效吸附 ACT 的吸附剂对于从管花肉苁蓉中提取这一化合物至关重要。本论文的目标是开发和制备一系列多孔碳吸附剂, 用于分离 ACT。探究多孔碳吸附剂的形貌、比表面积以及所含官能团对 ACT 吸附性能的影响。以下是本论文的主要内容总结:

(1) 通过一锅法成功制备了具有蛋黄壳结构的多孔碳吸附剂 (YSMC), 并将其用于 ACT 的吸附分离。其中, YSMC-700 对 ACT 展现出较高的吸附性能。这主要归因于: 首先, 所制备的 YSMC-700 呈现出最大的层间空腔, 这种特殊的结构为 ACT 提供了充足的吸附空间, 从而增加了 YSMC-700 对 ACT 的吸附容量。其次, YSMC-700 壳层上具有多孔通道, 有利于 ACT 的扩散。此外, YSMC-700 上的功能基团 (羟基) 增强了与 ACT 之间的吸附作用力, 进一步提升了 YSMC-700 对 ACT 的选择性。实验结果表明, YSMC-700 对 ACT 的吸附容量为 253.24 mg/g, 选择性为 2.19; 经过 8 次吸附和解吸循环后, YSMC-700 仍保持了良好的再生性能。

(2) 采用碳化-刻蚀-氧化策略, 设计并合成了具有猕猴桃结构的多孔碳吸附剂 (ACMC) 用于 ACT 的吸附分离。所制备的 ACMC 系列中, ACMC-2 对 ACT 表现出最优的吸附性能。其主要原因: 首先, 猕猴桃结构的 ACMC-2 具有放射状的多孔通道, 有助于吸附过程中 ACT 的扩散和传质。其次, 丰富的孔道结构赋予了 ACMC-2 较高的比表面积和孔容, 有利于吸附和容纳 ACT, 从而提高了 ACMC-2 对 ACT 的吸附容量。此外, ACMC-2 上丰富的功能基团 (羟基、氨基) 有利于与 ACT 产生强氢键作用, 这进一步增强了 ACMC-2 对 ACT 的选择性。实验数据表明, ACMC-2 对 ACT 的吸附容量和选择性分别达到 201.49 mg/g 和 5.74; 在 8 次吸附和解吸循环实验中, ACMC-2 展现了出色的再生性能。

(3) 基于碳化-刻蚀-氧化策略, 开发了一种新型的具有向日葵结构的多孔碳吸附剂 (SFMC), 以实现 ACT 的有效吸附分离。其中, 制备的 SFMC-2 对 ACT 表现出最优的吸附性能。这主要归因于: 首先, SFMC-2 具有向日葵结构。该结构赋予 SFMC-2 大容量的空腔, 在吸附过程中为 ACT 的容纳提供了丰富的存储空间, 从而有助于提升 SFMC-2 对 ACT 的吸附容量。其次, SFMC-2 具有放射状的多孔通道和大孔径结构, 有利于 ACT 的扩散。此外, SFMC-2 内、外表面丰富的功能基团 (羟基) 形成的羟基层, 强化了其与 ACT 分子间的相互作用, 这有利于增强 SFMC-2 对 ACT 的选择性。实验数据显示, SFMC-2 对 ACT 的吸附容量达到 427.84 mg/g, 选择性为 4.20; 循环性能研究实验表明, SFMC-2 对 ACT 表现出良好的可重复利用性。

关键词: 多孔碳; 孔结构; 吸附; 毛蕊花糖苷; 管花肉苁蓉

Abstract

Actoside (ACT) is one of the important active ingredients in *Cistanche tubulosa*, it has various biological activities, including anti-inflammatory, antiviral, hepatoprotective. However, the content of ACT in *Cistanche tubulosa* is relatively low, and its molecular structure is similar to other compounds. This poses a great challenge to the separation of ACT. Therefore, the development of adsorbents capable of efficiently adsorbing ACT is essential for the extraction of this compound from *Cistanche tubulosa*. The objective of this study was to develop and prepare a series of multihole carbon adsorbents for the separation of ACT. Exploring the effects of morphology, specific surface area and functional groups contained in the multihole carbon adsorbents on the adsorption properties of ACT. The main points of this study were summarized below:

(1) The multihole carbon adsorbents (YSMC) with yolk shell structure were designed and prepared by one pot method for the adsorption and separation of ACT. Among them, YSMC-700 exhibited high adsorption performance for ACT. This was mainly attributed to as follows: firstly, the as-prepared YSMC-700 exhibited the largest interlayer cavity, which provided the large space for ACT, improving the adsorption capacity of YSMC-700 for ACT. Secondly, the YSMC-700 shell had multihole channels that facilitated the diffusion of ACT. In addition, the functional groups (hydroxyl groups) on YSMC-700 enhanced the adsorption force with ACT, which further improving the selectivity of YSMC-700 for ACT. The experimental result showed that the adsorption capacity of YSMC-700 for ACT reached 253.24 mg/g, and the selectivity was 2.19. Moreover, after 8 cycles of adsorption and desorption, YSMC-700 still maintained good regeneration performance.

(2) The multihole carbon adsorbents (ACMC) with *Actinidia chinensis* structure were designed and prepared based on the carbonization-etching-oxidation strategy for the adsorption and separation of ACT. Among the prepared ACMC series, ACMC-2 showed the optimal adsorption performance for ACT. This was mainly attributed to as follows: firstly, the *Actinidia chinensis* structure of ACMC-2 had the radial multihole channels, which facilitated the diffusion and mass transfer of ACT during the adsorption process. Secondly, the abundant pore structure endowed ACMC-2 with the higher specific surface area and pore volume. It was conducive to the adsorption and accommodation of ACT, improving the adsorption capacity of ACMC-2 for ACT. In addition, the abundant functional groups (hydroxyl groups, amino groups) on ACMC-2 facilitated the formation of strong hydrogen bond with ACT, which further enhanced the selectivity of ACMC-2 for ACT. The experimental data showed that the adsorption capacity of ACMC-2 for ACT was 201.49 mg/g, and the selectivity of ACMC-2 for ACT was 5.74. Additionally, In 8 cycles of adsorption and desorption experiments, ACMC-2 demonstrated excellent regeneration performance.

(3) The novel multihole carbon adsorbent (SFMC) with sunflower structure were developed based on the carbonization-etching-oxidation strategy to achieve effective adsorption and separation of ACT. Among them, the prepared SFMC-2 showed the optimal adsorption performance for ACT. This was mainly attributed to the fact that: firstly, SFMC-2 had a large capacity cavity due to its sunflower-like structure. It provided a large space for the accommodation of ACT during the adsorption process, improving the adsorption capacity of SFMC-2 for ACT. Secondly, SFMC-2 had the radiative multihole channels and large pore structure, it was conducive to the diffusion of ACT. In addition, there was a hydroxyl substrate on SFMC-2, which enhanced the interaction between SFMC-2 and ACT molecules, which was conducive to enhancing the selectivity of SFMC-2 to ACT. The experimental data showed that the adsorption capacity of SFMC-2 for ACT reached 427.84 mg/g, and the selectivity was 4.20. The cyclic performance research experiment showed that SFMC-2 exhibited good reusability for ACT.

Key words: Multihole carbon; Pore structure; Adsorption; Acteoside; *Cistanche tubulosa*

目录

摘要.....	I
Abstract	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 植物中活性成分的分离方法概述.....	3
1.2.1 吸附法.....	3
1.2.2 分子印迹技术.....	4
1.2.3 膜分离法.....	5
1.2.4 双水相萃取法.....	5
1.2.5 高速逆流色谱法.....	6
1.3 吸附法用于分离植物中活性成分的研究进展.....	7
1.3.1 多孔碳.....	7
1.3.2 大孔树脂.....	8
1.3.3 复合材料.....	8
1.3.4 多孔有机聚合物.....	9
1.4 吸附剂与植物中活性成分之间的吸附机理.....	10
1.5 论文选题与主要研究思路.....	11
第 2 章 实验部分.....	13
2.1 实验试剂与实验设备.....	13
2.1.1 实验原料与试剂.....	13
2.1.2 实验仪器与设备.....	14
2.2 实验方法.....	14
2.2.1 表征方法.....	14
2.2.2 实验测试方法.....	15
2.2.3 吸附剂的性能测试.....	16
第 3 章 YSMC 的制备及其对 ACT 分离性能的研究.....	19
3.1 引言.....	19
3.2 YSMC 的制备.....	19
3.3 结果与讨论.....	20

3.3.1 YSMC 的表征.....	20
3.3.2 YSMC 合成条件的优化.....	25
3.3.3 YSMC-700 吸附条件优化.....	26
3.3.4 YSMC-700 的吸附动力学研究.....	28
3.3.5 YSMC-700 的吸附热力学研究.....	29
3.3.6 吸附机理的研究.....	31
3.3.7 YSMC-700 的循环性能研究.....	33
3.4 本章小结.....	33
第 4 章 ACMC 的制备及其对 ACT 分离性能的研究.....	35
4.1 引言.....	35
4.2 ACMC 的制备.....	35
4.3 结果与讨论.....	36
4.3.1 ACMC 的表征.....	36
4.3.2 ACMC 合成条件的优化.....	39
4.3.3 ACMC-2 吸附条件优化.....	40
4.3.4 ACMC-2 的吸附动力学研究.....	42
4.3.5 ACMC-2 的吸附热力学研究.....	44
4.3.6 吸附机理的研究.....	46
4.3.7 ACMC-2 的循环性能研究.....	48
4.4 本章小结.....	49
第 5 章 SFMC 的制备及其对 ACT 分离性能的研究.....	50
5.1 引言.....	50
5.2 SFMC 的制备.....	50
5.3 结果与讨论.....	51
5.3.1 SFMC 的表征.....	51
5.3.2 SFMC 合成条件的优化.....	55
5.3.3 SFMC-2 吸附条件优化.....	56
5.3.4 SFMC-2 的吸附动力学研究.....	58
5.3.5 SFMC-2 的吸附热力学研究.....	59
5.3.6 吸附机理的研究.....	61
5.3.7 SFMC-2 的循环性能研究.....	63
5.4 本章小结.....	63
第 6 章 结论与展望.....	65
6.1 结论.....	65

6.2 展望.....	66
参考文献.....	67
致谢.....	75
作者简介.....	76

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

管花肉苁蓉 (*Cistanche tubulosa* (Schrenk) Wight), 在中国也被称为大芸, 是一种传统的食用和药用植物, 主要分布在内蒙古自治区、新疆维吾尔自治区、宁夏回族自治区、甘肃、青海等地^[1-4]。作为列当科寄生植物中的一种, 管花肉苁蓉在《神农本草》中被记载为滋补中药, 广泛应用于传统制剂、功能性食品配料或食品补充剂中^[5]。随着 2016 年 CFSA 通过阿拉善沙漠肉苁蓉安全性评价, 管花肉苁蓉正式进入食品领域^[6-9]。目前, 管花肉苁蓉的研究主要集中在提取、分离纯化和药理作用方面, 其神经保护作用、免疫调节作用、抗氧化、抗癌和保肝护肝等药理作用引起了研究人员的广泛关注^[10-14]。经过研究发现, 管花肉苁蓉中含有多种化合物成分, 各成分含量如图 1-1 所示^[15-17]。

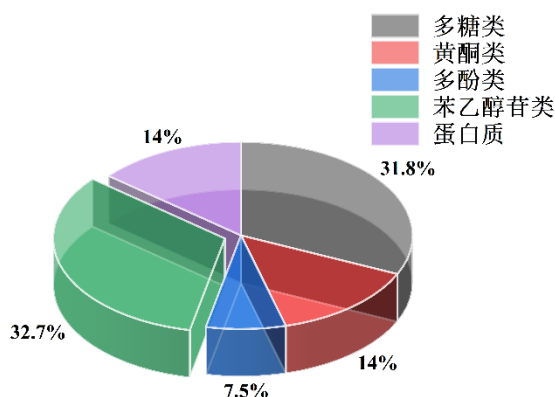


图 1-1 管花肉苁蓉的成分含量

Fig. 1-1 The component content of *Cistanche tubulosa*

苯乙醇苷类化合物 (PhGs) 作为植物来源中的天然药用化合物, 存在于许多中药和其他药用植物中。其特征是苯乙醇 (C_6-C_2) 部分通过糖苷键连接到 β -吡喃葡萄糖/ β -异吡喃糖上, 核心结构通常分别通过酯或糖苷键被取代基大量修饰。PhGs 的结构多样性及其产生的生物特性, 包括神经保护、抗炎、抗氧化、抗衰老、增强记忆、抗菌、抗病毒、免疫调节和酶抑制作用等, 对从事药物发现的研究人员有很大的吸引力^[18-26]。大量的研究发现表明, PhGs 包括毛蕊花糖苷 (ACT)、松果菊苷 (ECH)、异麦角甾苷、2-乙酰辛烯苷和肉苁蓉苷 A 等。其中, ACT 和 ECH 是 PhGs 的两种指标性成分, 其总含量测定可用于评价管花肉苁蓉的品质^[27-33]。

ACT作为PhGs的主要指标性成分，分子式为 $C_{29}H_{36}O_{15}$ ，分子量为624.59道尔顿，其特征是咖啡酸和羟基酪醇分别通过形成酯键和糖苷键与葡萄糖部分结合。ACT具有多种生物活性，例如抗炎作用、抗病毒作用、抗癌作用、肾脏保护和肝脏保护等^[34-37]。

(1) 抗炎作用

研究表明，ACT可以通过降低炎症因子的表达来抑制炎症的发生。Lim等人^[38]发现ACT在不降低正常小鼠成纤维细胞L929和原代大鼠软骨细胞的活性的前提下，能抑制IL-1 β 处理的原代大鼠软骨细胞中炎症介质如诱导型一氧化氮合酶、环氧合酶-2、一氧化氮和前列腺素E2的表达。在用IL-1 β 处理的原代大鼠软骨细胞中，ACT成功抑制促炎细胞因子的表达，从而抑制炎症的发生。

(2) 抗病毒作用

研究发现ACT选择性地增强T细胞中IFN- γ 的产生以对抗病毒的感染。Song等人^[39]评估了ACT增强淋巴细胞产生IFN- γ 的能力，以剂量依赖的方式增强小鼠淋巴细胞中IFN- γ 的产生，特别是在T淋巴细胞的CD4⁺和CD8⁺亚群中。结果表明，ACT能有效刺激T细胞分泌IFN- γ 。更为重要的是，ACT在翻译和转录水平上诱导淋巴细胞中IFN- γ 的表达。在分子水平上，ACT能激活T-bet，T-bet的激活能促使T细胞中IFN- γ 的产生，从而起到抵御病毒感染的作用。

(3) 抗癌作用

到目前为止，已经报道了多种天然化合物在治疗不同类型的癌症方面的疗效。Khan等人^[40]发现ACT通过在体内和体外模型中抑制多种癌症相关途径的产生，在癌症治疗中发挥着重要作用。研究发现，ACT通过阻断包括S/G0/G1停滞在内的各种细胞周期阶段来抑制细胞增殖。它还可以通过激活STAT3/Wnt/-连环蛋白通路和改变Bax、Bcl-2/p53等引起细胞凋亡。以剂量依赖的方式，ACT分别通过激活TGF、NF- κ B/VEGF和EGFR/PI3K/Akt信号通路抑制侵袭、转移和血管生成，从而起到抗癌的作用。

(4) 肾脏保护

据报道，ACT可抑制大鼠肾小球中总白细胞、ED-1阳性细胞、CD4阳性细胞、CD8阳性细胞、IL-2受体阳性细胞和Ia阳性细胞的积聚^[41]，通过抑制体内细胞中炎症因子的表达，从而起到保护肾脏的作用^[42]。

(5) 肝脏保护

研究发现ACT可以有效抑制酒精导致的肝炎引起的一系列不良反应^[43]，通过ACT处理可以显著减弱HepG2细胞中NF- κ B信号的激活^[44]。Sun等人^[45]研究了ACT对HepG2细胞脂质积累的影响，RNA-seq检测结果表明，ACT通过AMPK信号传导和脂肪酸降解来改善脂质积累。

1.2 植物中活性成分的分离方法概述

具有“沙漠人参”之称的管花肉苁蓉因其具有多种药理作用受到研究者的广泛青睐^[46-50]。目前，管花肉苁蓉已经被大量应用，如将管花肉苁蓉添加到茶、咖啡、酒和膳食补充剂等，以提高免疫力、抗衰老和抗疲劳^[51]。然而，管花肉苁蓉成分复杂，ACT 在其内的含量低^[52,53]。此外，ACT 的稳定性受环境影响较大。在强酸性环境中，ACT 容易降解；而在强碱条件下，ACT 可以转化（高达 62.4%）为异毛蕊花糖苷或其他氧化产物^[54]。这给分离 ACT 带来极大的挑战。再者，近年来，高纯度的 ACT 的价格在市场上居高不下。因此，选择一种合适的方法对于 ACT 的分离极其重要。

到目前为止，分离 ACT 的常用方法有吸附法、分子印迹技术、膜分离法、双水相萃取法、高速逆流色谱法等^[55-59]。其中，吸附法由于具有效率高、对目标组分的吸附容量大和操作简单等优点而被研究者大量应用于多个领域。接下来，将对这些分离方法进行详尽的描述。

1.2.1 吸附法

吸附法通常被理解为利用吸附作用将目标组分从复杂体系中分离出来，使目标组分和其他物质分离的一种常用方法^[60,61]。

近几十年以来，众多种类的吸附材料被设计和制备出来，用以从植物中提取和分离生物活性成分。Wei 等人^[62]通过溶剂的方法合成了两种新型的亚胺连接的 COFs（TFPPy-CB 和 TFPPy-ODH）用于黄酮类化合物的吸附。通过对实验结果分析得出所合成的 TFPPy-CB 和 TFPPy-ODH 对黄酮类化合物具有较好的吸附效果。COFs 可以选择性地吸附茶碱混合物中的黄酮类化合物。在 5 次吸附和解吸循环后，COFs 的性能略有下降，表现出良好的可重复使用性。黄酮类化合物在 COFs 上的吸附机制可能是疏水相互作用、氢键和 π - π 相互作用。这些新型的 COFs 在黄酮类化合物的快速富集方面具有很好的应用前景。

Fu 等人^[63]通过两个连续的 Friedel-Crafts 反应合成了酚羟基改性的超交联聚合物。第一个 Friedel-Crafts 化学反应在聚合物上接枝了大量的酚羟基，第二个 Friedel-Crafts 化学反应在聚合物链中插入了大量的亚甲基。吸附实验表明，中间体聚合物 PS-CA（聚苯乙烯邻苯二酚）对盐酸小檗碱（BBH）具有良好的吸附性能，在 298 K 下最大吸附容量为 505.42 mg/g。静电相互作用、 π - π 堆积和氢键作用是吸附过程中的主要驱动力。实验中设计制备的酚羟基改性的超交联聚合物吸附剂是一种非常有前途的从草药提取物中分离纯化 BBH 和其他同源生物碱的特异性吸附剂。

Wang 等人^[64]通过胺化木质素与铝簇基 MOF（UIO-66-NH₂）的希夫碱反应制备了木质素基金属-有机骨架（UIO-g-NL）吸附剂用于吸附甲基橙（MO）。结果表明，

UIO-g-NL 保持了原有的晶体结构, 功能化后成功引入了胺化木质素。在 250 mg/L MB 和 250 mg/L MO 的混合溶液中, UIO-g-NL 对 MO 的吸附量达到 961.54 mg/g。氢键、 π - π 和 NH- π 相互作用以及静电吸引有助于 UIO-g-NL 对 MO 的吸附, 而且胺化木质素的加入改善了 UIO-g-NL 与 MO 之间的 π - π 相互作用和静电相互作用。研究表明, 具有高吸附能力的 UIO-g-NL 可用于处理大量复杂染料废水。

Ye 等人^[65]设计制备的吸附剂能够从含有甜菊糖苷 (S) 和莱鲍迪苷 A (RA) 的溶液中选择性吸附 S。实验表明, RA 和 S 在 DA-1M 上的分离系数为 0.631, RA 和 S 的纯度分别达到 96.3%和 96.0%, 回收率分别为 86.1%和 89.9%, 这表明改性吸附剂 DA-1M 对 RA 和 S 具有良好的吸附性能。

1.2.2 分子印迹技术

分子印迹技术是一种以合成聚合物为基础, 通过模板分子的作用, 制备出具有特异性识别能力的人工受体。这种方法通过在聚合物中引入目标分子, 然后将其除去, 从而留下与目标分子匹配的空腔结构, 从而实现了对特定分子的高度选择性识别和捕获。实验中通过分子印迹技术能特异性识别目标分子从而提高对目标分子的选择性^[66,67,68]。

Zhang 等人^[69]以 4-乙烯基苯基硼酸和 4-乙烯基吡啶为功能单体, 胆酸衍生物为两性分子, 合成了具有选择性识别功能的芦丁磁性胶束分子印迹聚合物 (RMMMIP)。胶束内部疏水和外部亲水的特性削弱了芦丁的溶剂化作用, 增强了功能单体与芦丁之间的非共价相互作用。实验结果表明, RMMMIP 对芦丁的吸附容量和识别比因子分别为 11.9 mg/g 和 3.55。RMMMIP 用于分离槐花粗提物中的芦丁, 其选择性吸附能力优于槲皮素、柚皮苷和花青素-3-O-葡萄糖。这表明 RMMMIP 作为一种特殊的吸附剂, 有可能成为未来从芦丁粗提物中纯化芦丁的一种实用方法。

Li 等人^[70]以甲基丙烯酸和丙烯酰胺为二元功能单体, 制备了分子印迹聚合物 (Bi-MIP), 用于分离和富集白杨素。Bi-MIP 对甲醇溶液中的白杨素具有优异的吸附性能。实验中测定了 Bi-MIP 在不同温度下的吸附性能, 在 303 K 时 Bi-MIP 对白杨素的吸附性能最佳。经过 5 次吸附和解吸循环实验后, Bi-MIP 的吸附性能仅下降 7%。与单功能单体分子印迹聚合物 (Si-MIP) 相比, Bi-MIP 显示出优异的选择性, 印迹因子为 1.54。Bi-MIP 具有吸附能力高、成本低、环境友好等优点, 是分离和富集白杨素的一种很有前途的材料。

Kuang 等人^[71]以甲基丙烯酸 (MAA) 为功能单体, 有机硅烷改性磁性粒子为基体, HC 为模板分子, 构建了一种新型的磁性表面分子印迹聚合物 (HC/SMIPs)。由于 HC/SMIPs 上有许多特定的印迹空腔, HC/SMIPs 对 4-羟基香豆素的最大吸附容量在 20 min 内可达 22.78 mg/g。与其他活性药物分子 (蛇床子素和芦丁) 相比, HC/SMIPs 对 4-羟基香豆素表现出高度选择性吸附, 并表现出优异的再生性能。经过 8 次吸附和解吸

循环实验后, HC/SMIPs 的吸附能力仅下降 6.64%。HC/SMIPs 对生物样品中 4-羟基香豆素的有效选择性去除和易于回收, 为推进印迹聚合物在复杂实际环境中的应用提供了很好的理论依据。然而, 分子印迹技术中的功能单体选择有限, 模板分子限制较大且难以除去, 再加上植物中生物活性成分的结构相似、组成复杂, 进一步限制了分子印迹技术的使用。

1.2.3 膜分离法

使用膜分离法进行分离的过程中目标分子被吸附在膜上, 溶剂通过膜的孔隙渗透。根据其所具有的孔径大小不同, 膜可以被细分为不同类型, 包括但不限于微滤膜 (MF)、纳滤膜 (NF)、超滤膜 (UF) 以及反渗透膜 (RO)。这些不同类型的膜在分离过程中发挥着关键作用, 具有各自独特的特性和应用领域^[72-74]。

Tang 等人^[75]采用膜分离法从香菇水提物中分离纯化多糖成分。结果表明, 用分别为 2.5 kDa、5 kDa 和 10 kDa 的超滤膜成功纯化了 LE-UF-1、LE-UF-2 和 LE-UF-3 三个多糖组分。其中, LE-UF-1 (136 kDa, 86.11%) 的分子量和多糖含量最高, 其次是 LE-UF-2 (14-16 kDa, 49.82%) 和 LE-UF-3 (14-15 kDa, 22.44%)。LE-UF-2 具有 11.73% 的氨基酸, LE-UF-3 具有 19.64% 的氨基酸。三个组分中的多糖均为杂多糖。LE-UF-1 和 LE-UF-2 中可能存在更多的 β 糖残基, 而 LE-UF-3 中可能有更多的 α 糖残基。此探究为多糖的大规模精制找出了一条更加环保和高效的潜在途径。

Borujeni 等人^[76]采用超滤、纳滤和反渗透等膜过滤工艺对木樨 (Weld plant) 中的色素进行提取, 用以制备染料粉末。结果表明, 提取的最佳条件是: 温度为 80°C, 时间为 30 min, pH 值为 6.7。研究结果表明, 采用膜分离法可以从木樨中提取制备染料粉末, 并将其应用于纺织染色工业。然而, 膜分离法除了成本高, 还存在膜的寿命有限、清洗和维护较为困难等问题。

1.2.4 双水相萃取法

双水相体系 (ATPS) 作为一种新的萃取剂, 通常是由单一聚合物和无机盐的混合物或有机物质与无机盐的水溶液组成的。当两种溶剂的浓度比例被调节到一定范围时, 导致双水相体系中将形成一个清晰而不相容的界面。在这个界面上, 可以观察到明显的分离现象。两个互不混合的相, 各自具有不同的化学性质和物理特性, 从而进行分离^[77-79]。

Li 等人^[80]采用乙醇/盐水两相体系提取了卷柏中的多糖 (SDP)。在最佳的实验条件下提取的蛋白质、多糖和糖醛酸的含量分别为 4.25%、85.32% 和 8.72%。研究结果表明, 乙醇-无机盐双水相适合于从卷柏中提取多糖。

Ruan 等人^[81]提出一种基于乙醇-盐的双水相系统 (ATPS) 的提取方法来回收果胶提取过程中经常丢失的生物活性成分, 即多酚、类黄酮和柠檬苦素。结果表明, ATPS 在富集逃逸的生物活性成分方面表现出优异的选择性。富含乙醇的相富集了生物活性成分, 不溶性化合物作为残留物被去除, 而亲水性废物保留在富含柠檬酸盐的水相中。基于乙醇-柠檬酸钠的 ATPS 以 50% 的富集效率回收了 80.61% 的柠檬苦素、84.11% 的类黄酮和 88.09% 的多酚。ATPS 作为一种绿色、高效、经济的提取方法, 具有巨大的潜力, 为废液回收在其他行业的应用提供了理论依据。然而双水相体系去分离植物中的生物活性成分时仍然存在一些缺陷, 如溶剂消耗量大、回收困难等。

1.2.5 高速逆流色谱法

高速逆流色谱法 (HSCCC) 已被证明是一种通用的动态分离方法, 比大多数传统方法更快、更有效。与传统的固-液柱色谱法不同, HSCCC 是一种连续高效的液-液分配色谱分离技术, 其固定相和流动相都是溶液。在高速旋转的螺旋管中建立了两相溶剂系统的流体动力学平衡。由于不需要固体载体, 避免了不可逆吸附引起的样品损失和变性, 并通过连续洗脱过程提高了产品的纯度。因此, 近年来 HSCCC 已被广泛用于从植物中分离和制备天然活性成分^[82-85]。

Zhang 等人^[86]采用 HSCCC 对桑叶提取物进行分离纯化, 并对所得的黄酮类化合物进行了检测。实验中系统性探究了影响分离纯化桑叶黄酮类化合物的纯度的影响因素, 为后续桑叶黄酮的分离纯化提供了理论参考。

Tao 等人^[87]首次采用 HSCCC 从香樟固体发酵培养物中制备分离抗肿瘤化合物葱醌醇。实验发现, 最佳提取条件为: 液固比: 49.57:1; 提取时间: 55.76 min; 提取温度为 44.21°C。同时, 选择了一种含有石油醚、乙酸乙酯、甲醇和水 (v/v/v/v, 4:1:4:1) 的优化溶剂体系, 用于在 2.0 mL/min 的流速下选择性分离葱醌醇。从 0.67 g 乙酸乙酯提取物中测定分离的葱醌醇的量为 6.0 mg。该方法得到的葱醌醇纯度达 97.12%, 与传统的植物化学方法相比, 具有简便、快速、试剂消耗低的优点。但是, HSCCC 存在实验条件要求高、仪器价格昂贵等缺点, 这也在一定程度上限制了 HSCCC 的实际应用。

从上述对吸附法和其他分离方法的比较分析可以得出结论: 吸附法被证明是一种非常有效且广泛适用于分离和纯化天然产物的方法。此外, 吸附法还可以根据实际需要进行调节和优化, 以满足不同规模和种类的实验需求, 在化学和生物技术领域都得到了广泛的应用和认可。