

MAR技术在甜菊糖分离制备中的应用研究

邱多隆

中科院西北特色植物资源化学重点实验室

中国·上海

2012.3.27



Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LIPC, CAS

内容提要

- 概况
- ST提取纯化工艺研究
- RA分离制备工艺研究
- MAR其它应用



Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LIPC, CAS

单位简介

中国科学院兰州化学物理研究所始建于1958年，其前身为中国科学院石油研究所兰州分所。建所以来，研究所获得科技奖励成果180多项，其中国家级奖励成果33项（含第一完成单位获国家科技进步特等奖1项），省部级一等奖26项，为国家经济建设、科技事业发展，特别是我国石油化工及战略高技术发展做出了重大贡献，同时在催化、润滑和摩擦学理论以及分离分析科学与技术等方面做出了一系列创造性的贡献。经过50年的发展，现已成为具有持续科技创新与发展能力，特色鲜明的国家西部“资源与能源化学和新材料高新技术创新研究基地”。



Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LIPC, CAS

单位简介

中科院兰州化学物理研究所目前有两个国家重点实验室和一个中科院重点实验室：

- 固体润滑国家重点实验室
- OSSO国家重点实验室
- 中科院植物资源化学重点实验室

实验室面向我国人口健康、西北区域经济及资源可持续发展的重大需求，以及相关学科的发展前沿，定位于西北特色植物资源化学及其利用的应用基础和高新技术创新研究。以西北特色植物资源为对象，以植物资源开发、保护与可持续利用研究为主线，以分离分析、天然药物化学和化学生物学等为学科基础，重点开展植物成分分离分析新材料和新方法研究，西北特色植物资源化学成分的发现在与表征研究，西北特色植物在医药保健中的应用与资源保护等研究。

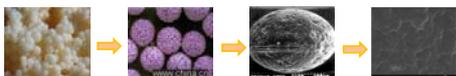


Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LIPC, CAS

1. 概况- MAR简介 (Macroporous Adsorption Resin, MAR)

理化性质稳定，不溶于酸、碱及有机溶剂，对有机物选择性好，不受无机盐等离子和低分子化合物的影响等优异特性。

吸附容量大、吸附速度快、解吸附条件温和、再生处理方便、使用周期长、宜于构成闭路循环。

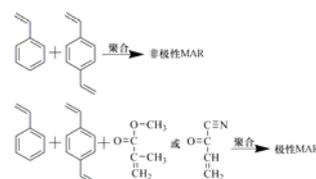


Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LIPC, CAS

1. 概况- MAR简介 (Macroporous Adsorption Resin, MAR)

◆ MAR制备方法：单体+交联剂+致孔剂 悬浮共聚

- 单体：苯乙烯、丙烯酸酯、丙烯腈、异丁烯等。
- 交联剂：二乙烯苯等。
- 致孔剂：甲苯、石蜡、溶剂汽油、碳醇、聚乙烯醇等。
- 分散剂：明胶等。



Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LIPC, CAS

1. 概况- MAR简介 (Macroporous Adsorption Resin, MAR)

◆ MAR类型: 非极性、弱极性、中极性和强极性四种类型

➢非极性MAR: 苯乙烯、二乙烯苯聚合物, 也称芳香族吸附剂。例如: Amberlite XAD-4、Diaion HP-20、D101等。

➢弱极性MAR: 聚丙烯酸酯型聚合物, 以多功能团的甲基丙烯酸酯作为交联剂, 也称脂肪族吸附剂。例如: Amberlite XAD-6、XAD-7、XAD-8等。

➢中极性MAR: 含硫氧、酰胺基团, 如丙烯酰胺。例如: Amberlite XAD-9、X-5、S-8等。

➢强极性MAR: 含氮氧基团, 如氧化氮类。例如: Amberlite XAD-11、Amberlite XAD-12、GDX-402、GDX-403等。

1. 概况- MAR简介 (Macroporous Adsorption Resin, MAR)

◆ MAR分离基本原理: 吸附作用和筛分作用

■ 物理吸附和化学吸附

比较内容	物理吸附	化学吸附
作用力	范德华力和氢键	化学键力
吸附热	较小, 接近液化热	较大, 接近反应热
选择性	很小, 几乎没有	有一定的选择性
吸附速度	较快	较慢
吸附活化能	较小	需要一定的活化能
吸附分子层	单层或多层	单层

■ 筛分作用: 基于MAR多孔性结构和靶标分子的分子尺寸的匹配度。



Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LICP, CAS

1. 概况- MAR简介 (Macroporous Adsorption Resin, MAR)

◆ MAR理论研究重点

- 吸附热力学: 吸附模式。
- 吸附动力学: 吸附机理、活化能、决速步、扩散行为模式
- 构效关系、吸附选择性规律

◆ MAR研究与应用存在的主要问题

- 构效关系及其分离规律的基础研究比较薄弱
- 无成熟的理论指导MAR合成的设计与制备, 导致其选择性和专一性不强
- 无成熟的理论预测和筛选对靶标分子具有最佳分离效能的MAR, 工作量巨大, 且往往出现漏筛、误筛



Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LICP, CAS

1. 概况- MAR简介 (Macroporous Adsorption Resin, MAR)

◆ 主要应用领域



化学工业



环保工业



医药工业



食品工业



Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LICP, CAS

1. 概况- MAR简介 (Macroporous Adsorption Resin, MAR)

◆ 研究平台



实验室装置

中试设备

工业化设备

- ◆ 中科院西北特色植物资源化学重点实验室;
- ◆ 国内专注于MAR在天然产物分离制备方面有重要影响力的科研团队。



Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LICP, CAS

1. 概况- 甜菊糖简介 (Steviol Glycoside, SG)

◆ 甜叶菊



甜叶菊



甜叶菊叶



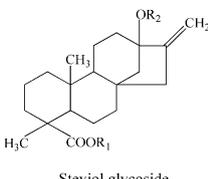
甜菊糖苷



Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LICP, CAS

1. 概况-甜菊糖简介 (Steviol Glycoside, SG)

◆ 甜菊糖苷结构



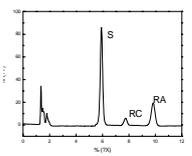
化合物名称	R ₁	R ₂	相对甜度
甜菊醇	-H	-H	0
甜叶菊苷	-Glc	-Glc-Glc	250-300
甜叶菊双糖苷	-H	-Glc-Glc	100-125
莱鲍迪苷A	-Glc	-Glc-Glc-Glc	350-450
莱鲍迪苷B	-H	-Glc-Glc-Glc	300-350
莱鲍迪苷C	-Glc	-Glc-Rha-Glc	50-120
莱鲍迪苷D	-Glc-Glc	-Glc-Glc-Glc	200-300
莱鲍迪苷E	-Glc-Glc	-Glc-Glc	250-350
莱鲍迪苷F	-Glc	-Glc-Xyl-Glc	nd
杜尔克苷A	-Glc	-Glc-Rha	50-120
悬钩子苷	-Glc	-Glc	nd

注: -Glc: 葡萄糖苷; -Rha: 鼠李糖苷; -Xyl: 木糖苷。

Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LICP, CAS

1. 概况-甜菊糖简介 (Steviol Glycoside, SG)

◆ 甜菊糖苷的结构及组成



甜菊糖苷

- 甜叶菊苷 (ST): 甜度为蔗糖的270-280倍, 混合苷中含量为50-60%, 余味长而微苦
- 莱鲍迪苷A (ABA): 甜度为蔗糖的300-330倍, 混合苷中含量为37%左右, 甜味纯正
- 莱鲍迪苷C (CBC): 甜度不到蔗糖的50倍, 混合苷中含量为10-15%, 带苦味

Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LICP, CAS

2. SG提取/纯化工艺研究

◆ 经典工艺路线

```

    graph TD
      A[甜叶菊] --> B[提取工艺]
      B --> C[提取液]
      C --> D[除杂工艺]
      D --> E[浓缩液]
      E --> F[MAR纯化工艺]
      F --> G[洗脱液]
      G --> H[MAR精制工艺]
      H --> I[甜菊糖苷]
    
```

Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LICP, CAS

2. SG提取/纯化工艺研究

◆ 提取工艺

- 水提: 提取甜菊糖苷最常用的方法; 影响因素: 温度、时间、料液比、原料的粒度
- 回流提取: 影响因素: 温度、时间、料液比、原料的粒度
- 酶法提取: 酶能有效破坏植物的细胞壁, 提高苷类的提取率
- 逆流提取: 溶液中存在浓度差, 能提高有效成分的浸出率
- 醇提: 优点: 能减少粘液质、淀粉、蛋白质等杂质; 缺点: 工艺较复杂、成本相对较高

Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LICP, CAS

Acknowledgements

中国科学院!

国家自然科学基金委!

中科院兰州化物所!

Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, LICP, CAS

