

陕西师范大学学术文库

超声提取及其应用

郭孝武 著

CHAOSHENGTIQU JIQI
YINGYONG

陕西师范大学出版社

序 一

广义上讲,超声提取是指利用超声波的能量,加速或加强从植物、动物、矿物等物质中提取特定成分过程的一种处理技术。是功率超声引入药物、化工提取而形成的一个新的应用领域。

众所周知,虽然功率超声早已在工业、农业、军事、医疗、环保、美容等各方面获得了广泛的应用,相关著作也多有出版;然而,超声对药物、食品、油料、香料等特定成分的提取,国内外一直很少有人涉足,国内这方面的专著也从未看到。究其原因,不外以下几点:处理对象品种繁多、形态各异;影响因素各具其效、互相交织;作用机制错综复杂、尚在探索。可以想见,这方面的研究,无论在理论和实验上,均具有相当难度且短期难见成效,这未免使不少人在其面前望而却步。

然而,本书作者,陕西师范大学应用声学所郭孝武副教授,适时把握住了这一具有重要学术与应用价值的研究方向,投入全部精力,踏实细致地进行了16年潜心研究,终于取得突破性进展和丰硕成果。自1986年以来,他在《中草药》、《中国中药杂志》、《中国油脂》、《食品动态》及各种学报、杂志上发表了一系列文章,引起国内外同行专家和相关企业家的极大关注。现在,他适应开发祖国医药资源,使中草药走向世界的发展趋势,以及满足广大读者对这方面知识的需求,历时五年,撰写了本书。应该说,这是我国第一部系统、全面介绍超声提取及其应用的专著。

本书第一章,简明介绍了声学和超声学的基本知识,着重于超声提取有关的物理概念和声学参量的诠释以及超声波的产生及其

声场测量方法。语言通俗易懂,内容由浅入深,为非声学专业的读者阅读本书提供了必要的预备知识。第二章,以中草药的提取为主,具体列述了由我国中草药炮制技术发展形成的几种传统提取方法,并介绍了用现代科学仪器进行提取效果检验的检测技术。这又为非医药学专业人士了解超声提取打开了方便之门。以上论述,不仅为全书做了很好的铺垫;也体现出本书交叉学科的鲜明特色。

本书第三至五章是全书的主体部分,精华所在。详细介绍了超声提取在中草药以及相关的油脂、食品、香料、环境检测等方面的提取中,取得的显著成效。尤其是中草药中生物碱类、甙类及其他有效成分的提取,与传统提取法技术相比,称得上成效突出,乃至奇特,集中反映了作者在这方面取得的一系列研究成果,其中包括 1998 年陕西省教委颁发的科技成果奖。可以设想,这当中每一种药物的提取,都是在大量扎实细致的实验和效果检验基础上,反复实践、不断探索、改进、归纳,才得到这不说最佳,也称得上最适合的工艺流程与处理参数。而作者在书中均奉献出来,为进行这方面工作的有志人士提供了一条捷径。对于公认难度较大的作用机理问题,作者并未追求理论上的完整和精确模型的建立,而是着眼于实际效果的实验观察。通过书中展示的,他对植物药材的皮、茎、叶处理前后电镜和显微照片对比分析,至少在细胞水平上,充分证明了超声空化气泡运动机械效应是作用机理中的最主要因素。这不但为超声参数的选定提供了依据,也为机理的更深入研究积累了重要数据。

本书的最后部分,展望了超声提取令人鼓舞的应用前景。由于超声提取的研究已经解决了推向工农业生产的关键技术,可以预计,将来的推广应用必将给我国中药制备技术带来根本性变化。开辟出一条采用超声提取等先进科学技术,高速、高效、高质量、低成本制备中药的新途径。

笔者于 20 世纪 90 年代中期,通过成果评议和学术交流,得识本书作者。随后,拜读了他馈寄的十余篇反映其在超声提取方面科研成果的文章。承蒙不弃,这次又以本书全稿见示,使笔者得以先睹为快。读后深感本书的确是声学、医药、食品等领域从事提取的科研和生产人员的一本好书。无疑,本书的出版将对我国药物制备与检验起重要的推动作用。遂不揣冒昧,乐为之序。并真诚地将本书推荐给正在或打算进行超声提取研究及其应用的同道以及广大读者朋友。相信诸君有此书在手,定会开卷有益,多有收获与启迪。

张德俊

2002 年 3 月 于中国科学院武汉物理与数学所

序 二

随着医药事业的逐步发展,化学药品毒副作用日渐显现,人们产生了回归自然的渴望,产生了对中医中药的极大兴趣,中药现代化自然会落到中药材的化学成分上,因为它是防病治病的物质基础。所以有效成分提取和作用的深入研究,在目前的中医药现代化中显得尤为重要。

中药材化学成分的提取,经历了一个漫长的发展过程。从原始到现代,从神农氏日尝百草,到尹伊首创汤液,已开创了中药提取的先河,但这些传统的煎煮、浸泡等方法提取时间长、繁复、效率低。而现在的中药提取的方法和设备都有很大的进步,且将有关先进的各种科学技术和设备都已广泛地应用在了中药材的提取工艺之中,如超声提取、超临界 CO_2 萃取、微波等技术,按不同的情况选择使用,而超声提取在提取工艺之中,克服了传统提取法的缺点,且方法简单、快速、高效。

陕西师范大学声学研究所郭孝武先生最近编著的《超声提取及其应用》一书比较全面地介绍了超声技术在中药提取中的应用。他在简要介绍了声学的基本知识,超声波的基本原理和传统提取法应用情况之后,着重介绍了超声提取包括中药材成分提取在内的有关应用及内在机理,可谓匠心独具,为药检部门的提取和医药工业大生产提取提供了一定的理论依据,确有一定的学术价值和研究意义。从中国药典上超声提取用于样品处理的品种逐步增多可见,超声提取不但能加速药品检测和生产速度,而且对中药科研和生产的发展会产生一定的推动作用,同时也为超声波的应用拓

宽了领域。

本书作者本身就是长期从事声学研究的多学科科技人员,多年来一直致力于超声提取这方面的研究工作,积累了丰富的学术经验和研究体会,相继发表了这方面的不少学术论文,开展了一系列的学术研究,本书就是他研究工作的总结。从理论、实验到应用,皆论述详实、深入浅出,使工作在声学、医药、油脂、食品等提取领域及从事超声提取的读者,均可获益,因此它将有力地推动超声技术在中药材提取中应用的发展。

我因工作关系与作者交往较早,相知甚深,作者完稿后,便将文稿交我审阅作序,我有幸先睹全稿,有感于作者的一番辛勤和努力,欣然为之作序,以荐读者。

孙文基

2002年5月于西北大学

前 言

我在《中草药》杂志发表“超声技术在中草药成分提取中的应用”、“超声技术在提取中药甙类成分中的应用”及在《中国油脂》、《食品动态》等杂志上发表超声的应用后,国内企业、研究所等三十多个单位的同志及泰国、柬埔寨、古巴、荷兰等国外同仁纷纷来信索取资料,并欲购超声提取设备,都认为:“超声技术是对中药提取采取的捷径”,“很可能引起制剂领域的一场改革。”“超声提取有新意,且提出率明显提高,这对当前国内普遍采用大量水提醇提法的中药生产工艺是一个突破”。都要求将超声提取的资料汇编成一本书。

提取是制药和检测药品含量的前期工作,是在化学中研究将某种物质里所含的成分,用适宜的溶剂和适当的方法,尽可能完全地提取出来的过程。提取的方法设计合理与否,操作正确与否,将会影响后期的分离、精制工作,影响有效成分的产额等以后的几个环节。所以提取是一个取其精华、去其糟粕的重要步骤,也为进一步分离精制提供了原料。

所谓超声提取,是指利用超声振动加速物质中有机成分溶于溶剂的过程,以提高所提成分提出率的一个新兴的学科。它是超声技术在提取中应用的一种新方法。超声提取是通过声空化过程进行的,伴随着空化泡崩溃瞬间释放出来的能量产生的力量,使物质中的细胞壁破裂,使细胞中的有机成分很快地溶于溶剂之中,以加速化学成分的提取速度。

超声提取的兴起不仅引起了制药和药检界的极大关注,而且

也激发了油料、食品、环保等企业界的浓厚兴趣。各个公司、厂家、研究所等单位纷纷联系购买超声提取设备。

1997年10月在南京召开的全国超声生物医学工程会议,我作了关于“超声对植物性药材中提取机理研究的探讨”的报告,受到与会代表的好评。我的研究环境和能力有限,但在置身超声提取的研究工作的16年里,自己搜集了大量的素材并进行了大量的实验,愿把这一门新兴方法的有关内容编纂成书,使我国从事中药、食品、油料等研究、制作以及超声学工作的广大读者,能尽快地,较全面系统地了解这门具有强大生命力的新学科,以促进我国科学技术和经济的发展。于是我于1996年8月在所掌握的现有资料和多年工作实践的基础上开始了编纂,经过5年多的辛勤劳作,《超声提取及其应用》一书已完成,愿能对各部门从事成分提取和含量检测工作的同仁有所裨益。

本书从介绍声学基本知识、超声波特点、产生、接收及应用开始,这是因为超声波是超声提取的物理基础,超声提取是超声技术应用发展的必然产物。因而,为超声提取的机理研究打下了良好的基础;继而介绍了超声提取法的简况和化学中的传统提取方法、原理、检测方法等知识,看来,这章内容与超声提取范畴有一定的差距,但作者认为,没有对比,就没有优劣,超声提取的优劣是相对传统方法而言的,所讲的传统提取方法的原理是为超声提取的机理分析作铺垫,进而为超声提取的应用所显出的优势找出原因所在,因而把它们包括在本书之内有其重要的相关意义;然后介绍了迄今所用的几种类型的超声提取设备;又详细地介绍超声提取在中药材、油脂、食品、环境监测、香料等提取中的应用,进一步阐述超声提取的机理,汇集了各种显微照片和实物照片,阐明超声提取的作用原理,给出超声提取能提高提出率和缩短时间的原因,为超声提取进一步应用提供了理论依据。最后介绍了超声提取的优势及专家学者对超声提取的评价和超声提取发展的应用前景,以供

读者在实际应用中了解超声提取作为参考。在书中提到的超声提取工艺,有些写的简单,请读者参考,若要按此工艺做实验请阅读参考文献中的原文。我在本书编著过程中考虑到声学、医药及其他专业特点,结合超声提取的主要内容,相互照顾,力求做到语言通俗,概念清晰,以满足不同专业人士的需求。

本书承蒙中国科学院武汉物理与数学研究所张德俊研究员执笔作序,并在写作方面给予指导,且在审阅中详批密改,耗费了不少心血;西北大学生命科学学院药理学系主任、陕西省生物医药重点实验室主任孙文基教授执笔作序;西北大学生命科学院院长赵桂仿教授予以审阅;在撰稿和清稿过程中得到陕西师范大学物理学与信息技术学院院长、声学博士林书玉教授以及郭教礼硕士、肖娅萍副教授等许多同志热忱帮助和提供资料,尤其在实验方面得到了浙江宁波振国制药设备制造有限公司冯岳松董事长的有力支持,在出版方面又得到了陕西师范大学出版基金的资助,在此一并谨致谢忱。由于本书内容涉及领域广泛,知识面宽,而笔者水平有限,错漏之处在所难免,敬请各位专家、读者不吝赐教。

作 者

2001年8月8日于西安

目 录

第一章 超声提取的物理基础	(1)
1.1 声学的基本知识	(1)
1.1.1 声波的基本参数及传播形式	(2)
1.1.2 声场的描述	(7)
1.2 超声波的基本原理	(10)
1.2.1 超声波的特性	(10)
1.2.2 超声波的产生与接收	(18)
1.2.3 超声波的应用	(35)
参考文献	(49)
第二章 超声提取与传统提取法	(51)
2.1 超声提取法	(53)
2.2 传统提取方法	(53)
2.2.1 传统提取法的类型	(54)
2.2.2 传统提取法的原理	(56)
2.2.3 传统提取法的应用	(59)
2.3 提取后的分离检测方法	(68)
2.3.1 色谱法	(69)
2.3.2 光谱法	(74)
2.3.3 核磁共振法	(77)
参考文献	(79)
第三章 超声提取的设备	(80)
3.1 槽式超声提取器	(80)
3.2 探头式超声提取器	(83)

3.3 浸没式超声提取器	(84)
3.4 液哨式超声提取器	(85)
参考文献	(86)
第四章 超声提取的应用	(87)
4.1 超声提取在中草药材成分提取中的应用	(88)
4.1.1 超声提取药材中生物碱类成分	(88)
4.1.2 超声提取药材中甙类成分	(108)
4.1.3 超声提取药材中糖类成分	(147)
4.1.4 超声提取药材中其他有效成分	(151)
4.2 超声提取在油脂工业提取中的应用	(165)
4.2.1 植物油的加工提取	(165)
4.2.2 动物油的加工提取	(173)
4.3 超声提取在食品工业提取中的应用	(174)
4.3.1 果汁、蔬菜汁的加工提取	(175)
4.3.2 食品加工检测中的提取	(181)
4.4 超声提取在环境检测提取中的应用	(188)
4.4.1 在大气方面的提取应用	(189)
4.4.2 在土壤方面的提取应用	(193)
4.4.3 在水质检测方面的提取应用	(200)
4.5 超声提取在香料工业提取中的应用	(202)
参考文献	(204)
第五章 超声提取的机理研究	(215)
5.1 超声提取机理问题的实验研究	(215)
5.2 超声提取过程及原理	(225)
5.2.1 超声提取过程	(226)
5.2.2 超声提取原理	(226)
5.3 超声提取中影响化学成分产率的因素	(229)
5.3.1 超声参数对化学成分产率的影响	(229)
· 2 ·	

5.3.2	超声提取时间对化学成分产率的影响	(230)
5.3.3	溶剂的选择和浓度、用量对提取化学成分 产率的影响	(230)
5.3.4	酶对提取化学成分产率的影响	(231)
5.3.5	超声在提取工艺过程中对化学成分产率的影响	(232)
	参考文献.....	(233)
第六章	超声提取的优势及其应用前景.....	(236)
6.1	超声提取的优势	(236)
6.1.1	超声提取是检测药材中成分含量的简便方法	(236)
6.1.2	超声提取是工业提取生产的捷径	(244)
6.2	超声提取的应用前景	(246)
6.2.1	超声提取在实际生产中应用的可能性	(247)
6.2.2	超声提取在实际生产中应用的前景	(248)
	参考文献.....	(250)
	后记.....	(252)

第一章 超声提取的物理基础

超声提取是超声波在医药方面应用的重要组成部分,是将超声能量作用于药材和其他物质上,以达到使其化学成分快速地被提取出来的目的,也是将超声技术应用于物质的化学成分提取过程的一种提取方法。

1.1 声学的基本知识^[1-9]

声学是研究物质在空间振动而形成的机械波——声波的产生、传播、接收、效应及其应用的一门科学。

声学也是物理学科中的一个部分,自从无线电技术与电声换能器有了更大的发展后,声学已冲破了研究它本身规律的界限,而发展成为近代科学技术,并渗透到通信广播、电影、房屋建筑、工业生产、医药卫生、航海、渔业、语言、音乐、戏剧、生理等各种生产、生活与科学领域中。由于各个领域研究的对象和频率范围的不同,声学中又逐渐形成了许多分支,主要有电声学、建筑声学、语言声学、音乐声学、生理声学、分子声学、水声学、超声学、噪声控制、检测声学、次声学等。随着时代的进步和科学技术的发展,声学也逐渐进入了其他学科,形成了相互交叉的新的声学分支。如声化学,把声学与化学学科结合起来,使化学有更新的应用;超声医学,把声学与医学学科结合起来,使医学、诊断、治疗更准确;超声检测学,把声学与工业检测结合起来,使工业材料与零件,成为无缺陷、无伤痕的合格品,而声学检测仪器被称为工业的眼睛;还有超声生

物学,超声电子学等等,这些都充分显示出了声学的发展及应用具有强大的生命力和广阔的前景。

1.1.1 声波的基本参数及传播形式

声音每天都伴随着我们,如交谈时的说话声、读书声、人们在步行时的脚步声、风的呼啸声、广播声、音乐声……有的听起来低沉、微弱,有的感到高亢、响亮,即音调有低有高,强度有大有小。总之人们在自然界中生活,时刻离不开声,犹如生活在声的世界之中,可见声是客观上普遍存在的一种自然现象。

认识来源于实践。人们在生活中通过耳朵这个感觉器官和客观事物(声音)接触,得到一种感觉,把这种感觉建立起来的概念,叫做声音;把发出声音的物体(发声体)叫做声源;把传播声音的物质(空气)叫做介质。人们经过长期生活、生产实践,分析、总结出了一个规律:所有的发声物体都是在振动着,即声音来源于物体的振动。但这里所说的声音是指人耳听到的,所以说凡是人耳能听到的声音对于相应的发声体都是振动着的。这正确地反映了听得见的声音和发声体振动的客观规律。但是人的认识是通过实践在不断地发展,听到的声音都是由于发声体在振动;而反过来,所有发声体振动发出的声音就不一定都能被人耳听得见,如高于20kHz或低于20Hz的声音,人耳就听不见了。例如,我们站在一座桥上,手扶着桥的栏杆,一辆车从桥上开过,我们明显地感到桥在振动,但我们并没有听见振动的声音,这是因为桥的振动是缓慢的。由此说明自然界中存在着各种声音,无论是人耳听得见的,还是听不见的,都是由物体或物质的质点发生振动所产生的。可见声音是以波的形式传播到接收器——人的耳朵的。

实践出真知。既然声音是由物体振动产生的,那么声音的高低也就决定于发声物体振动的快慢,即由每秒钟内振动的次数决定的。通常把每秒钟振动的次数称为频率(f),单位是周/秒,即

赫兹(Hz);每振动一次所需要的时间称为周期(T),单位是秒(s)。故有

$$T = \frac{1}{f} \quad (1.1)$$

周期越短,频率越高。可见在声学中整个频率范围是相当宽广的。

声音是以波的形式在介质中传播的,所以称为声波。声波以频率高低可分为:次声波,即频率低于 20Hz 的声波($10^{-3}\text{Hz} \sim 10\text{Hz}$),这是人耳感受不到的声波,在自然界如火山爆发、地震、台风、海啸等产生的振动,都属于次声波频率范围;可听声,即频率为 $20\text{Hz} \sim 2 \times 10^4\text{Hz}$ 的声波,这是人耳听得见的声波范围,如乐器、声带等振动产生的音乐声、说话声,凡是人耳听得见的声波都属于可听声频率范围;超声,即频率为 $2 \times 10^4\text{Hz} \sim 10^9\text{Hz}$,诸如蝙蝠、蟋蟀、蝗虫等昆虫不但能发出人耳能听见的鸣声,还能发出人耳听不见的每秒振动 10 万次左右的超声波。还有微波超声、光波超声,即频率在 10^9Hz 以上。如表 1.1 所示。

表 1.1 声学频率范围(Hz)

次 声	可听声	超 声	微波超声	光波超声
$10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4} \sim 10^4$	$10^4 \sim 10^9$	$10^9 \sim 10^{12}$	$10^{12} \sim 10^{14}$

声波是机械振动能量的传播形式,因此在弹性介质(气体、液体、固体)中的传播形式各有不同,故可分为:纵波,其特点是声波在介质中传播时,介质质点的振动方向和声波的传播方向相平行。即发声体振动后,其声以介质质点形成周期性的稀疏和稠密相间状态向前传播而形成的声波,称为纵波。一般说来,纵波可在气体、液体和固体中传播,如图 1.1 所示。横波,其特点是声波在介质中传播时,介质质点的振动方向与声波的传播方向相垂直。即发声体振动后,其声以介质质点形成排列均匀的状态向前传播而形成的声波,称为横波。因横波只能在具有切变弹性的介质中传

播,所以横波只在高粘滞性液体和固体介质中传播,如图 1.2 所示。

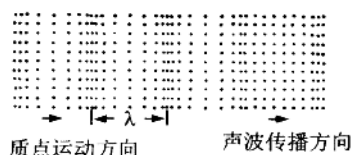


图 1.1 纵波

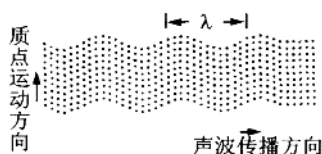


图 1.2 横波

由图 1.1 及图 1.2 所示,声波是依靠介质传播,在传播过程中两个相邻的同位质点之间的距离,称为声波的波长(λ)。其频率为 f 的声波,如果完成一个波长(λ)的距离所需的时间为周期(T),那么声波传播的速度:

$$c = \frac{\lambda}{T} = \lambda f \quad (1.2)$$

在通常条件下,一定介质中的声速是固定常数。可见频率越高,波长越短。例如金属中,频率为 10^{12}Hz 的声波波长只有 5nm 。

科学家以大量的测量证明:声波在气态物质中传播速度很慢,在液体中则较快,在固体中特别是金属中就很快。具体数据如下:

表 1.2 在各物质中声波传播速度

物 质	空气	CO ₂	氧	水蒸气	淡水	海水	木	玻璃	钠	铝
温度(°C)	0	0	0	100	17	17	20	20	20	20
传播速度(m/s)	331	250	316	405	1430	1500	1010	4500	5160	5250

实践证明,声波是通过介质将声源振动所产生的声波传播至接收器。由此看出没有介质,声波就不能传到接收器上。如在真空中就不能传播声波,所以声波传播的方式是:

声源(振动源)→介质→接收器

由此引申可知在介质中,声波所占的空间,叫声场。

声场是声波所在的空间,此空间充满了传播声波的介质。描述介质声学特性的一个重要参量是声特性阻抗 Z ,它等于介质的密度 ρ 和声在介质中传播速度(声速) c 的乘积,即 $Z = \rho c$ 。当声在同一介质中(即传声的介质特性阻抗到处是均匀不变的)传播时,其传播方向将保持不变。但当声在不同介质(即由一种介质到另一介质时)中传播时,在两介质的平面界面上其传播方向将会改变,部分声波将被界面反射,反射波仍以同样的传播速度回到第一介质中;其余的声波将通过界面进入第二介质,且传播速度亦随之变为第二介质的声速前进。如同几何光学那样,遵循于几何光学的反射和折射定律,如图 1.3 所示。

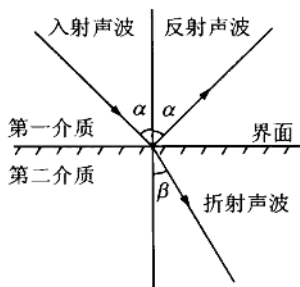


图 1.3 声波在介质界面上的传播

图中超声波射线入射到两种介质平面界面上时,部分能量被界面反射,而反射的能量遵守众所周知的反射定律:反射回的反射波在入射波的同一种介质中传播,其反射角 α' 等于入射角 α ,即 $\alpha = \alpha'$;部分能量通过界面进入第二介质,改变了传播方向,称为折射波。折射波偏离界面法线的方向角(即折射波与界面法线的夹角,称为折射角 β)的大小,遵守几何光学的折射定理:入射波和折射波在两种介质中传播,其入射角 α 和折射角 β 的正弦之比等于两介质中的声速之比: