

文章编号: 1000-5862(2014)05-0481-04

微波联用超临界萃取菊三七生物碱工艺的实验研究

卢琴芳 徐常龙* 潘丽芳 陈 明 邱 勇 谢宝华

(九江学院化学与环境工程学院 江西 九江 332005)

摘要: 采用微波联用超临界 CO_2 萃取菊三七生物碱,将菊三七粉末用乙醇水溶液浸泡、微波辐照处理后,再用超临界 CO_2 萃取,对乙醇浓度、浸泡时间和微波辐照时间等实验条件进行单因素实验,得出浸泡液乙醇浓度为 90%、浸泡时间为 10 h、微波处理时间为 2 min 为优化条件,并与单一采用超临界 CO_2 萃取的试验进行了比较。结果表明,微波联用超临界萃取技术用于菊三七生物碱的提取效率优于单一采用超临界萃取技术。

关键词: 微波; 超临界 CO_2 萃取; 菊三七生物碱

中图分类号: TQ 23.9

文献标志码: A

0 引言

菊三七是一种具有较高经济价值的药用植物,为鄱阳湖生态经济区特色地产中药材^[1]。其药性成分菊三七生物碱具有止痛、抗疟、消炎、局麻、镇痛、阿托品样及抗肿瘤活性等功效^[2-3],可广泛应用于医药行业、日用化工等多个不同领域。

传统的菊三七生物碱提取工艺如回流提取、索氏提取等工艺落后,经济效益不高,更重要的是使用有机溶剂,对环境污染较重。目前,超临界 CO_2 流体萃取技术被广泛用于中草药有效成分的萃取^[4-10],是一种发展潜力巨大的高新分离技术,具有分离效率高、无溶剂残留和环境污染、产品纯净安全、保持生物活性、色味纯正等优点,但单一采取超临界萃取工艺萃取速率低^[11-12],而微波辅助萃取技术具有回收率高、加热速度快、溶剂消耗低、设备尺寸小、无污染等一系列优点^[13]。为此,本文着眼于地方特色资源,采用微波联用超临界 CO_2 萃取菊三七生物碱,有望为企业生产需要提供一种新工艺。

本实验对微波联用超临界 CO_2 萃取菊三七生物碱进行研究,考察了微波处理时间、浸泡液浓度和浸泡时间等因素对萃取收率的影响,并与单一超临界

流体萃取方法做比较,为微波联合超临界流体萃取新工艺提供依据。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

实验原料: 菊三七药材(江西省都昌菊三七开发有限公司),液体 CO_2 (纯度 > 99.9%,江西九江制氧机厂),无水乙醇、碘化钾(A. R.,天津市大茂化学试剂厂),95%乙醇(A. R.,天津市恒兴化学试剂制造有限公司),氨水(A. R.,天津市登科化学试剂有限公司),冰乙酸(A. R.,湖北大学化学试剂厂),次硝酸铋(A. R.,天津市津科精细化工研究所)。

实验仪器: 超临界萃取装置(HA121-50-01,南通华安超临界萃取有限公司),超纯水机(KL-RO-20,康宁实验专用纯水设备厂),中草药粉碎机(FW135,天津泰斯特仪器有限公司),微波炉(G8023CSL-K3,佛山市顺德区格兰仕微波炉电器有限公司)。

1.2 实验方法

本实验按图1工艺流程进行菊三七生物碱的提取。

收稿日期: 2014-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(21161009),江西省自然科学基金(20132BAB203004)和江西省科技支撑计划(20121BBE50013)资助项目。

通信作者: 卢琴芳(1974-),女,江西上饶人,副教授,主要从事化学工艺和环境工程研究。

徐常龙(1974-),男,江西九江人,副教授,硕士,主要从事有机合成和绿色化学研究。

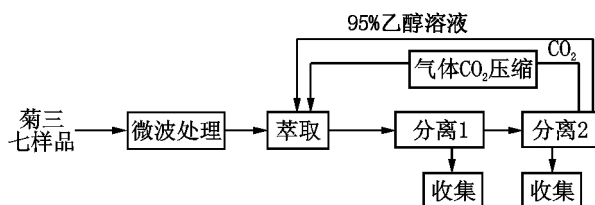


图1 菊三七生物碱提取工艺流程

1.2.1 菊三七样品的预处理 菊三七物料经烘箱干燥、粉碎机粉碎,筛分为一定粒度备用。

1.2.2 微波联用超临界 CO_2 萃取菊三七生物碱的单因素实验研究 称取一定量的菊三七粉末,用一定量的某浓度乙醇浸泡,经过微波处理一定时间后,装于萃取釜吊篮中,密封后开启超临界流体萃取装置进行萃取实验。分别在赵宋亮等^[11]试验中确定的最佳操作条件(萃取压力、萃取温度、解析压力、解析温度、物料粒度下)进行乙醇浓度、浸泡时间、微波处理时间等试验条件的单因素实验研究,确定最佳萃取收率下各因素的试验条件。

1.2.3 微波联用超临界萃取菊三七生物碱与单一采用超临界萃取的对比实验 采用微波联用超临界 CO_2 萃取菊三七生物碱,并与菊三七粉末物料经乙醇浸泡后而未经微波处理而直接进行超临界萃取的试验相对照。

1.3 菊三七生物碱含量的测定^[3]

在收集的提取物中取样 25 mL,以质量浓度为 0.1% 的 HCl 溶液调成酸性(pH 值为 3~4),氯仿提取 3 次,每次 5 mL,弃去下层有机层。再用氨水调水相的 pH 值为 9~10,氯仿提取 3 次,每次 5 mL,收集下层有机相。将收集到的液体经旋转蒸发仪蒸发浓缩,除去氯仿。将浓缩后的产品倒入锥形瓶中,精密加入 15.00 mL 硫酸滴定液($0.0114 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)及 15.00 mL 去离子水,摇匀,加 2 滴甲基橙指示液,以 NaOH 滴定液($0.0103 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)滴定,记录其消耗碱液体积,计算含量: $n_{\text{生物碱}} = 2 \times C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} - C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$ $m_{\text{生物碱}} = n_{\text{生物碱}} \times M_{\text{生物碱}}$ 。

2 结果和讨论

2.1 微波处理时间对菊三七总生物碱收率的影响

准确称取 100 g 粉碎后过 60 目筛的干燥菊三七粉末,用 90% 乙醇浸泡 1 h 后,分别用微波照射时间为 1、2、3、4 min,萃取条件为萃取时间 0.5 h,夹带剂 95% 乙醇的用量 200 mL, CO_2 流量为 $25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,在萃取压力为 25 MPa、萃取温度为 60°C 下进行实验。实验结果见图 2。

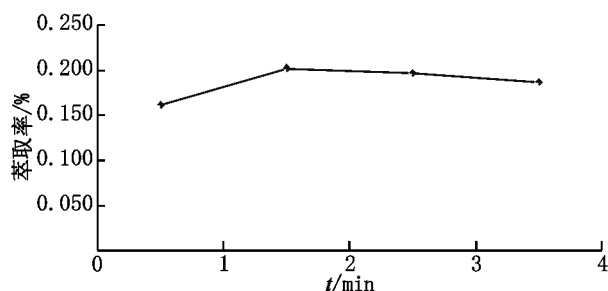


图2 微波处理时间与菊三七总生物碱萃取率的关系

由图 2 可知:随着微波照射时间的增长,曲线有上升的趋势,说明微波照射有利于菊三七总生物碱的提取。微波处理^[13-15]是利用高频电磁波穿透萃取介质,到达菊三七的内部维管束和腺细胞内,由于菊三七内的水分大部分是在维管束和腺细胞内,水分吸收微波能后使细胞内部温度迅速上升,连续的高温使其内部压力超过细胞壁膨胀的能力,从而导致细胞破裂,细胞内的物质自由流出,萃取介质就能在较低的温度条件下捕获并溶解,通过进一步分离获得萃取物料。另一方面,微波所产生的电磁场,加速被萃取部分向萃取溶剂界面的扩散速率,用水作溶剂时,在微波场下,水分子高速转动成为激发态,这是一种高能量不稳定状态,或者水分子汽化,加强萃取组分的驱动力;或者水分子本身释放能量回到基态,所释放的能量传递给其他物质分子,加速其热运动,缩短萃取组分的分子由物料内部扩散到萃取溶剂界面的时间,从而使萃取速率提高数倍,同时还降低了萃取温度,最大限度保证萃取的质量。但从图 2 中也看出照射时间不能过长,由于随着照射时间的增长,菊三七细胞里面的待提取物质结构可能会被破坏分解,菊三七也会烧焦。因此,最佳微波照射时间为 2 min。

2.2 浸泡液浓度对菊三七总生物碱收率的影响

准确称取 100 g 粉碎后过 60 目筛的干燥菊三七粉末,分别用 75%、90%、100% 乙醇浸泡 1 h 后,微波照射 2 min,其余萃取条件为萃取时间 0.5 h,夹带剂 95% 乙醇的用量 200 mL, CO_2 流量为 $25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,在萃取压力为 25 MPa、萃取温度为 60°C 下进行实验。实验结果见图 3。

由图 3 可知:随着浸泡液浓度的增大,100 g 菊三七中总生物碱的质量逐渐增多,但当浸泡液浓度达到一定时,随着浓度的继续增大,菊三七的总生物碱质量逐渐减少。由图 3 可见,最佳浸泡液浓度为 85%~90%。浸泡液浓度适宜时,菊三七细胞里面的物质较容易渗出来,当浸泡液浓度大于菊三七细胞里面物质的浓度时,根据渗透压原理,里面的物质很

难再渗出来.因此,浸泡液浓度不能过小也不能过大,当具备最适宜的浸泡液浓度时才能提高萃取收率.

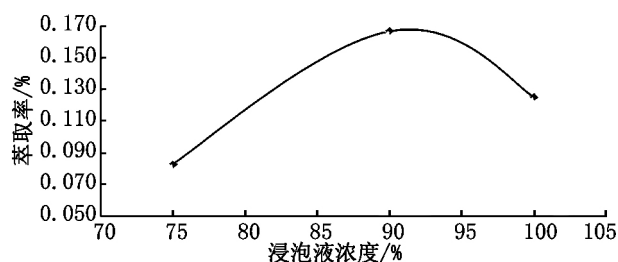


图3 乙醇浸泡液浓度与菊三七总生物碱萃取率的关系

2.3 浸泡时间对菊三七总生物碱收率的影响

准确称取100 g粉碎后过60目筛的干燥菊三七粉末,分别用90%乙醇浸泡1、5、10 h后,微波照射时间2 min,其余萃取条件为萃取时间0.5 h,夹带剂95%乙醇的用量200 mL, CO_2 流量为 $25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,在萃取压力为25 MPa、萃取温度为 60°C 下进行实验.实验结果见图4.

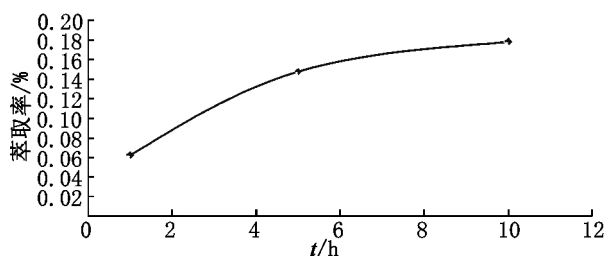


图4 浸泡时间与菊三七总生物碱萃取率的关系

由图4可知:随着浸泡时间的增长,100 g菊三七中提取的生物碱质量逐渐增多,但随着浸泡时间的继续延长,菊三七生物碱质量增长的趋势变得更平缓了.根据本实验所选择水平,其最佳浸泡时间为10 h.

传统方法如溶剂提取法中的浸渍法,就是将适当粒度的菊三七粉末放入适当的容器中,加入乙醇,以能浸透碎片稍有过量为度,时常振摇或搅拌,静置1 d以上,过滤,残渣另加新乙醇,如此再提取2次,第2、第3次浸渍时间可缩短.合并提取液,浓缩后可作提取物.因此可知浸泡时间对菊三七总生物碱的提取有影响,且开始时浸泡时间比较长.

2.4 微波联用超临界萃取和单一超临界萃取时间的对比

为进一步考察对比微波联用超临界萃取与单一超临界萃取的萃取效率,准确称取100 g粉碎后过60目筛的干燥菊三七粉末,以90%乙醇浸泡后,微波照射2 min,萃取条件为夹带剂95%乙醇的用量200 mL, CO_2 流量为 $25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,在萃取压力为25 MPa、

萃取温度为 60°C 下,分别在萃取时间为5、10、15、20、25 min的条件下进行实验.实验结果见图5.

另准确称取100 g粉碎后过60目筛的干燥菊三七粉末,萃取条件为夹带剂95%乙醇的用量200 mL, CO_2 流量为 $25 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,在萃取压力为25 MPa、萃取温度为 60°C 下,分别在萃取时间为0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 h的条件下进行实验.实验结果见图6.

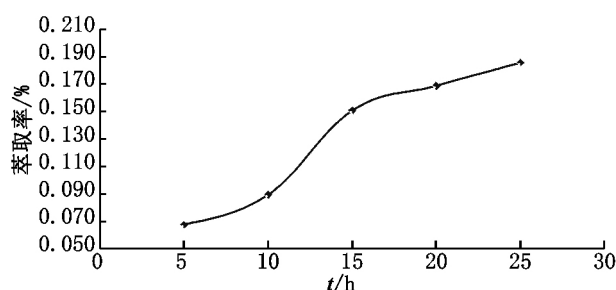


图5 微波联用超临界萃取时间与菊三七总生物碱萃取率的关系

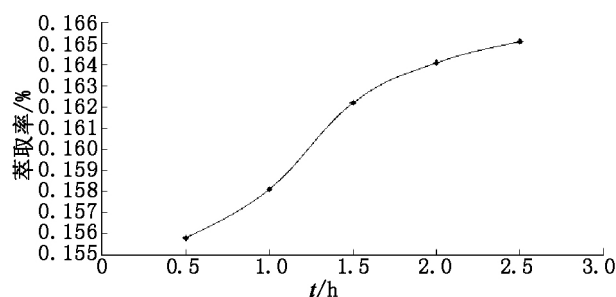


图6 单一超临界萃取时间与菊三七总生物碱萃取率的关系

由图5与图6对比可以看出,采用微波联用超临界萃取技术可以在很短时间内(最多25 min)达到萃取率为0.18%的效果,而单一采用超临界萃取方法至少需要3 h才完成同等萃取率,微波联用超临界萃取技术可以大大提高生产效率,对工业生产是有意义的.

3 结论

在微波联用超临界 CO_2 流体萃取工艺提取菊三七生物碱实验中,通过单因素实验考察了微波照射、浸泡液浓度、浸泡时间等条件对菊三七生物碱萃取率的影响,所得到的最佳微波辅助工艺条件为:微波照射2 min,浸泡液(乙醇溶液)浓度80%~90%,浸泡时间10 h,并且通过比较可以得出,采用微波联用超临界 CO_2 流体萃取法萃取菊三七中的生物碱比单一使用超临界 CO_2 流体萃取法萃取菊三七中的生物碱效率更高,所以微波联用超临界流体萃取工艺对生产更具有实用价值.

4 参考文献

- [1] 彭财英,舒积成,刘建群.鄱阳湖生态经济区地产中药菊三七研究进展[J].江西中医药,2011,42(11):58-60.
- [2] 李莹,雨田,龙艳群,等.民族药菊三七的生药学研究[J].时珍国医国药,2010,21(2):418.
- [3] 国家药典委员会.中华人民共和国药典(一部)[M].北京:化学工业出版社,2000:附录53.
- [4] 丁一刚,霍旭明.超临界流体的技术与应用[J].医药工程设计,2002,23(4):1-4.
- [5] Verma,Arvind. Optimisation of supercritical fluid extraction of indole alkaloids from *Catharanthus roseus* using experimental design methodology comparison with other extraction techniques [J]. J Phy Tochemical Analysis, 2008, 1(19):52-63.
- [6] Rincon J,De Lucas A,Garcia M A. Preliminary study on the supercritical carbon dioxide extraction of nicotine from tobacco wastes [J]. Sep Sci Technol, 1998, 33(3):411-423.
- [7] 张良,袁瑜,李玉峰. CO₂ 超临界萃取川贝母游离生物碱工艺研究 [J]. 西华大学学报:自然科学版,2008,27(1):39-41.
- [8] 谭明臣,邢存章,高菲.超临界流体萃取工艺优化[J].山东轻工业学院学报,2007,21(4):91-94.
- [9] 梁宝钻,李菁,梁卫萍,等.亚东乌头总生物碱的超临界二氧化碳萃取及含量测定[J].中药材,2002,25(5):332-333.
- [10] 张龙,张曜武,杨浩.生物碱的超临界 CO₂ 萃取研究进展[J].天津化工,2012,26(1):1-4.
- [11] 赵宋亮,陶春元,谢宝华.超临界 CO₂ 萃取菊三七生物碱的工艺研究[J].中药材,2008,31(11):1749-1751.
- [12] 赵宋亮,陶春元,吴海英,等.超临界萃取技术在生物碱提取中的研究新进展[J].江西化工,2008,25(9):1-4.
- [13] 董汉清,海金萍,梁忠城,等.微波技术在超临界萃取胡椒油中的应用研究[J].中国调味品,2009,34(11):70-74.
- [14] 赵二芳,贾楠,陈静超,等.微波辅助 H₂O₂ 降解水中苯酚的研究[J].江西师范大学学报:自然科学版,2014,38(4):350-352.
- [15] 徐任生,赵维民,叶阳.天然产物活性成分分析[M].北京:科学出版社,2010:63-72.

The Experimental Study on Radix Gynurae Segeti Alkaloids Extracted by Microwave/Supercritical Fluid

LU Qin-fang, XU Chang-long*, PAN Li-fang, CHEN Ming, QIU Yong, XIE Bao-hua
(College of Chemistry and Environmental Engineering, Jiujiang University, Jiujiang Jiangxi 332005, China)

Abstract: Radix Gynurae Segeti alkaloids were extracted by the microwave/supercritical fluid extraction. A certain Radix Gynurae Segeti powder soaked into some certain ethanol with different concentration and then dealt with it using microwave, after that extracted by supercritical CO₂. Experimental conditions such as ethanol concentration, time of soak and time of microwave dealing with were optimized. Optimal conditions: ethanol concentration was 90%; soak time was 10 h; time of microwave dealing was 2 min. Comparison of microwave/supercritical CO₂ extraction and supercritical CO₂ extraction was carried out. The results showed that microwave/supercritical CO₂ extraction is better than supercritical CO₂ extraction.

Key words: microwave; supercritical carbon dioxide extraction; Radix Gynurae Segeti alkaloids

(责任编辑:刘显亮)