

[3] Xu H, Liu J, Wang Z T, *et al.* The scavenging of reactive oxygen species by crude drugs and cultured tissues of five species of *Herba Dendrobii* [J]. *J Plant Res Environ* (植物资源与环境学报), 2001, 10(2): 35-37.

[4] Qin M J, Liu J, Ji W L, *et al.* Scavenging capacities on radicals of *Rhizome Belamcandae* and *Rhizome Iris* determined by chemiluminescence [J]. *J Pharm Pract* (药学实践杂志), 2000, 18(5): 304-306.

喜树果实油脂的超临界 CO₂ 萃取

殷丽君¹, 李再贵¹, 李 宽^{2*}

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100086; 2. 北京百事(中国)有限公司北京分厂, 北京 102600)

喜树 *Camptotheca acuminata* Decaisne 为蓝果树科喜树属(*Camptotheca* Decne.) 多年生亚热带落叶阔叶树, 此属仅喜树一种植物, 是我国特有种, 现广泛分布于长江流域及其以南诸省区。喜树可全株用药, 用于治疗恶性疔毒、肿瘤^[1]。喜树资源相对短缺, 单纯从喜树中提取喜树碱使得珍贵的喜树资源无法有效利用。研究表明: 喜树是富含有人体必需脂肪酸 α -亚麻酸的植物新资源。 α -亚麻酸及其代谢产物能够多选择性地参与动物的某些器官如大脑皮质、视网膜、睾丸和精子的乙醇胺磷脂和神经磷脂中, 在人体内对于稳定细胞膜功能、调节基因表达、维持细胞因子和脂蛋白平衡、抗心血管疾病、抗炎症、抑制肿瘤并保持癌症患者正常代谢和体能、增强自身免疫能力、促进生长发育等方面具有重要的作用^[2]。

传统的植物油脂溶剂提取工艺流程长, 设备复杂, 操作麻烦, 油脂的品质在加工中受到一定的影响。超临界 CO₂ 萃取技术的发展为油脂加工提供了一个全新的工艺。近 30 年来, 国内外在超临界 CO₂ 萃取植物油脂方面的基础理论研究和应用开发上都取得了一定的进展, 并在油脂工业化生产上得到应用^[3,4]。到目前为止, 尚未见到有关喜树果实油脂的萃取方法、工艺条件方面的报道。

1 材料与设备

喜树种采自四川都江堰, 经东北林业大学森林植物生态学开放研究实验室聂绍权教授鉴定。自然干燥粉碎后于 60 °C 的恒温干燥箱中干燥 24 h, 贮于塑料袋中。

HA121-01-50 超临界 CO₂ 萃取仪(南通华安超临界萃取设备有限公司), Platform 气相色谱-质谱仪(英国 VG 公司)。

2 超临界 CO₂ 萃取喜树果实油脂

在半连续超临界 CO₂ 萃取设备上对喜树果实油脂萃取的实验研究。实验参数: 粉碎粒度: 40~60 目; 萃取压力/温度: 27.5 MPa/40 °C; 分离压力/温度: 5.5 MPa/45 °C; CO₂ 流量: 10 kg/h; 萃取时间: 120 min。在本研究中除为了考察参数对超临界 CO₂ 萃取喜树果实油脂萃取效果的影响而特殊说明需要变更参数外, 其余的参数均与上述参数相同。

出油率的计算公式为:

$$\text{出油率} = \frac{\text{出油量(g)}}{\text{原料质量(g)}} \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 温度和压力对萃取结果的影响: 见图 1。

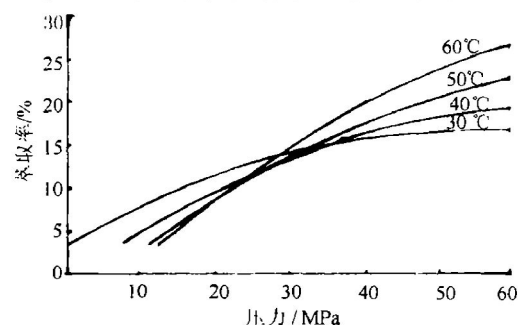


图 1 压力和温度对喜树果实油脂出油率的影响

Fig. 1 Effects of pressure and temperature on ratio of extracted oil of *C. acuminata* fruit

从图 1 可见, 在相同的温度下随着压力的提高喜树果实油脂的萃取得率明显提高; 但是温度对超临界 CO₂ 溶剂性质的影响是两个竞争因素的综合结果, 在压力为 25 MPa 以下时, 随着温度的提高, 喜树种子出油率降低; 而当压力高于 30 MPa 后, 喜树种子出油率随着温度的上升而提高, 说明超临界 CO₂ 萃取喜树果实油脂系统的出油率在 27.5 MPa 的压力附近具有一个转折点。尽管实验结果表明高温高压有利于喜树果实油脂的萃取, 但是高压操作

* 收稿日期: 2002-09-10

基金项目: 国家林业局引进国际先进林业技术项目资助(96-4-10/11)

给设备的安全性以及系统的设计强度都提出更高要求。因此选择超临界 CO₂ 与喜树果实油脂萃取系统的转折点处的转变压最佳。

3.2 原料含水量对萃取结果的影响: 为了考察水分含量对喜树种子脂肪油萃取效果的影响, 称取一定量的喜树果粉并按照其原有的含水量分别进行干燥或另补充水分使得各样品的含水量达到实验要求, 进行超临界 CO₂ 萃取。结果见图 2。

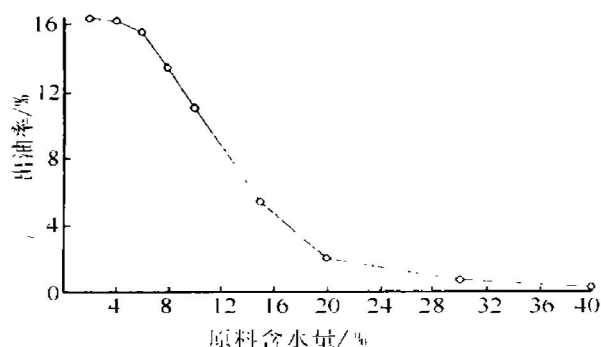


图2 原料含水量对喜树种子脂肪油出油率的影响

Fig. 2 Effect of water on ratio of extracted oil of *C. acuminata* seed

由图 2 可见, 原料含水量对萃取效果影响显著, 当喜树含水量低于 6% 时, 具有较好的萃取效果。随着喜树果粉含水量的增加, 喜树果实油脂的萃取出油率迅速减小, 尤其是在含水量为 6% ~ 10% 时递减加剧; 当含水量达到 20% 时, 喜树种子脂肪油的萃取出油率降至 2.04%; 当水分含量大于 30% 以后, 出油率几乎为零。因此, 进行超临界 CO₂ 萃取喜树种子脂肪油时应控制原料含水量小于 6%。

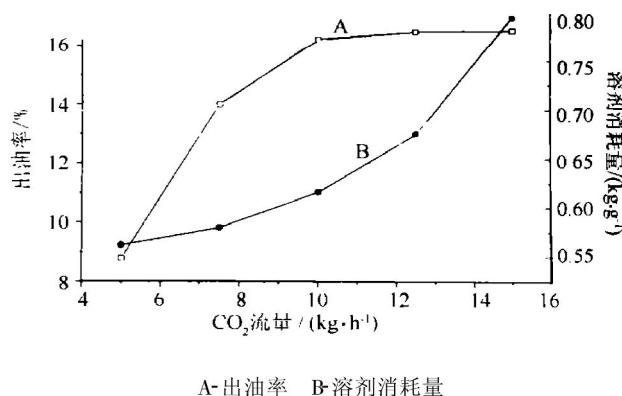
3.3 CO₂ 流量对萃取效果的影响: 分别以萃取出油率(萃取时间 2 h)和单位溶质消耗的溶剂量(萃取率为 90%)为考察指标, 研究 CO₂ 流量对萃取效果的影响。结果见图 3。

CO₂ 流量对超临界 CO₂ 萃取能力有两方面的影响。首先, 由于 CO₂ 流量增加, 超临界 CO₂ 在萃取器中的停留时间相应减少, 不利于萃取率的提高。但是另一方面, 随着流量的增加, 超临界流体通过原料床层的速度加快, 与物料的接触搅拌作用增强, 传质系数和传质面积都相应增大, 从而提高了传质效率, 使之能够较快的达到平衡溶解度, 提高萃取能力。

从图 3 可见, 随着 CO₂ 流量的增加, 萃取出油率明显提高, 但是当 CO₂ 流量大于 10 kg/h 以后, 出油率增加缓慢; 然而, 随着 CO₂ 流量的增加, 单位质量 CO₂ 的溶解能力呈现明显的下降趋势, 表明萃取单位质量的物质需要消耗更多的溶剂, 尤其是当

CO₂ 流量高于 10 kg/h 以后, 溶剂的消耗量迅速递增, 溶剂消耗量的增加会提高泵系统的工作强度。因此确定 10 kg/h CO₂ 为最佳流量。

3.4 投料量对喜树种子脂肪油出油率的影响: 其他条件一定时, 改变投料量来考察其对出油率的影响。实验中采用的超临界萃取装置的萃取罐容积为 1 L。结果见图 4。



A- ratio of extracted oil B- consumption of solvent

图3 CO₂ 流量对喜树果实油脂萃取效果的影响

Fig. 3 Effect of CO₂ velocity on ratio of extracted oil of *C. acuminata* fruit

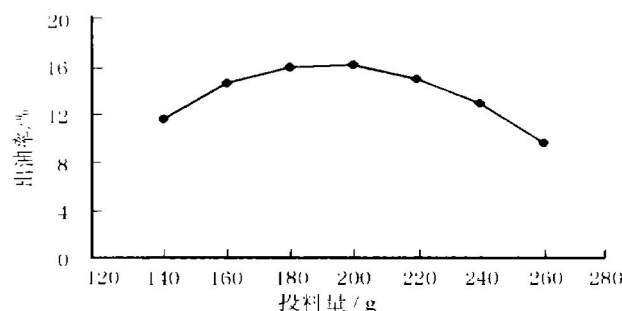
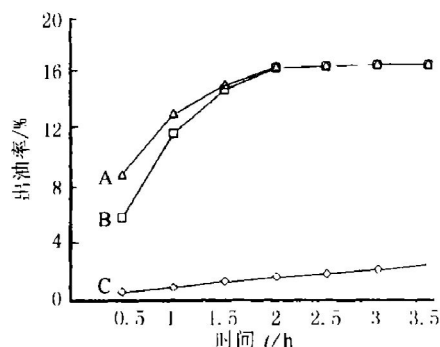


图4 投料量对喜树果实油脂出油率的影响

Fig. 4 Effect of material weight of input on ratio of extracted oil of *C. acuminata* fruit

提高萃取器的投料量有利于减少生产周期, 然而投料量的增大会在萃取器内形成过大的物料堆积密度, 甚至造成物料在萃取器内结块, 这将给溶剂与溶质间的相互渗透增加难度, 即增加了传质的难度; 溶剂 CO₂ 在泵的压力下为保证流量经常会在萃取器内原料床层最薄弱处穿孔, 形成溶剂的短路现象, 影响溶剂与原料的接触而降低萃取得率。另一方面, 装料量过小, 当溶剂以很大流量通过物料时, 溶剂的迅速流动在萃取器内能够起到搅拌的作用, 易于使物料在萃取器内处于运动漂浮状态, 影响溶剂的渗透而难于获得好的萃取效果。因此, 确定最佳装料量为 200 g。

3.5 原料粒度对喜树种子脂肪油出油率的影响: 见图 5。由图 5 可见, 粒度为 20 目以下时, 萃取出的



A-80 目以上 B-40~ 60 目 C-20 目以下

A-above 80 meshes B-40~ 60 meshes C-below 20 meshes

图 5 原料粒度对喜树种子出油率的影响

Fig. 5 Effect of material granularity on ratio of extracted oil of *C. acuminata* seed

油脂很少,这主要是由于此时喜树种子的种皮、种仁有相当一部分未被破碎,影响出油率的提高。而当粒度大于 40 目以后,在 2 h 即可萃取出含油量的 90% 以上,此时粒度再增加已无意义,相反粒度过小,物料很容易随着溶剂一起由细不锈钢砂制造的料筒盖进入分离器,影响产品的品质。因此确定原料粒度为

40~ 60 目最佳。

4 结论

通过超临界 CO₂ 萃取技术研究喜树果实油脂的萃取过程,对影响萃取过程中溶解度及传质过程的因素进行研究,确定萃取过程的最佳工艺参数:原料粉碎粒度:40~ 60 目;萃取压力/温度:(25~ 30) MPa/(35~ 40) °C;投料量:200 g/罐;CO₂ 流量:10 kg/h;萃取时间:120 min;原料含水量:≤6%。

References:

- [1] Yin L J, Wang Y, Zu Y G. Study on purification of α -linolenic acid from *Camptotheca acuminata* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(1): 22-23.
- [2] Liu Y J. Biological effect and mechanism of α -linolenic acid [J]. *Rev Physiol Sci* (生理科学概论), 1987, 18(3): 230-235.
- [3] Chen W N. *Principle and Application of Supercritical Fluid Extraction* (超临界流体萃取的原理和应用) [M]. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 1998.
- [4] Arne S. Solubility and partition coefficients of fish oil esters in supercritical carbon dioxide [J]. *J Chem Eng Jpn*, 1994, 27(1): 132-134.

RP-HPLC 法测定葫芦素滴丸中葫芦素 B 的含量

黄哲[✉], 张莉, 李海生*

(天津市药品检验所, 天津 300070)

葫芦素系从甜瓜 *Cucumis melo* L. 瓜蒂中提取纯化而得,其中含葫芦素 B 80% 以上。主要用于因湿热毒盛所致迁延性肝炎、慢性肝炎及原发性肝癌的辅助治疗^[1]。有关 HPLC 测定葫芦素 B 的方法已有报道^[2,3],但均使用甲醇为主的流动相系统。由于葫芦素 B 的最大吸收波长为 228 nm,而色谱纯甲醇在 230 nm 的吸光度约为 0.15,本底吸收大,不同程度地影响到测定结果。我们建立了乙腈-0.1 mol/L K₂HPO₄ 为流动相的色谱系统,使葫芦素 B 与其他成分达到良好分离。

1 仪器与试药

岛津 LC-10A 型高效液相色谱仪, G-R6A 积分仪。葫芦素 B 对照品购自天津药物研究院, TLC 检查为单一斑点,归一化法计算纯度为 97.63%。葫芦素滴丸(规格 0.1 mg/丸)由北京某生物医药有限公司提供,批号分别为 020201, 020202, 020203, 020204, 020205, 020206。乙腈为色谱纯, K₂HPO₄ 为分析纯,水为重蒸水。

2 方法与结果

2.1 色谱条件: 色谱柱为 Vercopak C₁₈ 柱 (4.6 mm × 250 mm, 7 μm), 以乙腈-0.1 mol/L K₂HPO₄ (50: 50) 为流动相,流速为 1.0 mL/min,检测波长为 228 nm,柱温为 40 °C,在上述条件下对照品与供试品的典型分离见图 1。

2.2 检测波长的选择: 取葫芦素 B 对照品适量,用流动相溶解并制成 5 μg/mL 的溶液,在 200~ 400 nm 波长扫描,其最大吸收峰为 228 nm,故选作检测波长。

2.3 流动相配比的选择: 考察了流动相中乙腈与缓冲液不同配比对分离的影响,结果乙腈-0.1 mol/L K₂HPO₄ (50: 50) 获得较满意的分离及适宜的保留时间。

2.4 对照品溶液的制备: 取葫芦素 B 对照品适量,加流动相稀释并制成 0.1 μg/mL 的溶液。

2.5 供试品溶液的制备: 取本品 30 粒,置 25 mL 量瓶中,加流动相适量,振摇使溶解,加流动相稀释至刻度,摇匀,用 0.45 μm 微孔滤膜滤过,取续滤液即得。