

超临界 CO₂ 萃取烟叶中茄尼醇的影响因素分析徐晓芳¹, 吕惠生¹, 张敦华¹, 刘宝菊²

(1. 天津大学 石油化工技术开发中心, 绿色化学合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072;

2. 天津天大天久科技股份有限公司, 天津 300072)

茄尼醇(solanesol)是一种四倍半萜烯醇,具有抗菌、消炎、止血等药理作用,同时作为一种医药中间体,是合成维生素 K₂ 和辅酶 Q₁₀ 的重要原料。烟叶、马铃薯叶中都含有茄尼醇,烟叶在加工过程中茄尼醇的量一般不会随加工过程发生显著变化,这就为使用烟草工业中的废弃原料生产茄尼醇提供了可能。中药有效成分的传统提取方法为溶剂提取法,但其存在操作温度高、溶剂消耗大、污染环境等问题。采用现代化工分离技术,改进传统的提取茄尼醇生产工艺,获取高收率和高质量的茄尼醇产品,使之符合现代医药生产和产品的严格要求。

超临界流体萃取技术在天然植物药用有效成分提取应用中的发展愈来愈受到人们的关注。本实验用超临界 CO₂ 萃取工艺替代传统的有机溶剂提取工艺,以茄尼醇收率为指标,经正交试验,对各因素的影响程度进行分析,并确定茄尼醇提取的适宜工艺条件。

1 仪器与材料

美国 Thar 公司 SFE-200 超临界萃取装置, Agilent1100 高效液相色谱仪,真空干燥箱(上海实验仪器厂);甲醇、异丙醇为色谱级,乙醇及其余试剂为分析纯;实验原料为卷烟厂废弃碎烟叶,产地湖北。

2 方法与结果

2.1 原料预处理:将原料粉碎过筛,去掉 60 目筛下物和 20 目筛上物,处理后的原料用真空干燥箱,80℃烘干 8 h,密封待用。

2.2 超临界 CO₂ 萃取试验:称量 20 g 烟叶放入 500 mL 萃取釜内,连接好各管路,打开 CO₂ 气瓶,检查系统气密性;开启装置控制系统,输入设定萃取压力、温度、CO₂ 流量和夹带剂流量等;启动 CO₂ 进料泵,系统升压;启动温控系统,系统升温;系统温度和压力达到设定值后,启动夹带剂进料泵,开始计时;萃取到设定时间后,依次关掉温控系统、夹带剂进料泵、CO₂ 进料泵,系统降温泄压;关闭实验装置

控制系统;取出分离釜中萃取物,对样品进行分析。

2.3 萃取物中茄尼醇的测定

2.3.1 色谱条件:色谱柱:ZorbaxC₁₈ (250 mm × 4.6 mm, 5 μm);流动相:甲醇-异丙醇(8:2);体积流量:1 mL/min;检测波长:213 nm;柱温:30℃;茄尼醇的保留时间约为 9.3 min。

2.3.2 标准曲线的制备:称取茄尼醇对照品 5 mg,用甲醇定容于 10 mL 量瓶中,摇匀。分别取 1、2、3、4 μL 进样。以峰面积对茄尼醇质量进行线性回归,得标准曲线方程为 $Y = 3\ 847.094 X + 31.598$, $r = 0.9999$ 。

2.3.3 供试品溶液的制备:将萃取液在 75℃水浴加热,使萃取液中固体溶解,量取 1 mL 溶液,用乙醇定容于 10 mL 量瓶中,用 0.45 μm 滤膜滤过,取滤液,即得。

2.4 萃取工艺影响因素的分析:采用 4 因素 4 水平进行正交试验优选,其中 CO₂ 流量 10 g/min,时间 3 h,以茄尼醇收率(收率=萃取物中茄尼醇质量/烟叶的质量×100%)为指标,结果见表 1。

表 1 正交试验结果

Table 1 Results of orthogonal test

试验号	萃取压力 /MPa	萃取温度 /℃	夹带剂流量 /(g·min ⁻¹)	茄尼醇收率 /%
1	15	50	2	0.404 7
2	15	55	3	0.408 5
3	15	60	4	0.425 2
4	15	65	5	0.273 5
5	20	50	3	0.463 5
6	20	55	2	0.466 7
7	20	60	5	0.364 7
8	20	65	4	0.326 7
9	25	50	4	0.332 3
10	25	55	5	0.238 2
11	25	60	2	0.251 7
12	25	65	3	0.403 6
13	30	50	5	0.124 7
14	30	55	4	0.250 5
15	30	60	3	0.267 5
16	30	65	2	0.228 5
k ₁	0.378 0	0.331 3	0.337 9	
k ₂	0.405 4	0.341 0	0.385 8	
k ₃	0.306 5	0.327 3	0.333 7	
k ₄	0.217 8	0.308 1	0.250 3	
R	0.187 6	0.032 9	0.135 5	

各个因素对收率影响的程度按极差值大小排列为压力>夹带剂流量>温度,即在实验所考察范围内,萃取压力对提取率的影响最明显,其次是夹带剂流量,萃取温度提取率的影响最小。最佳提取工艺为压力 20 MPa,萃取温度为 55 ℃,夹带剂流量为 3 g/min。

2.5 相关水平的考察

2.5.1 压力的影响:茄尼醇收率随压力变化见图 1。可明显看出:当压力从 15 MPa 上升到 18 MPa 时,茄尼醇收率提高,说明随压力的升高,CO₂ 的密度增大,提高了茄尼醇的溶解度,当萃取压力达到 18 MPa 时茄尼醇收率达到了最大值;压力继续上升时,CO₂ 的扩散和传质系数下降,则茄尼醇在 CO₂ 溶剂中的扩散和溶解阻力增大,茄尼醇收率迅速下降。压力对萃取效果的影响是对 CO₂ 密度和传质系数综合影响的结果。适宜萃取压力为 18 MPa。

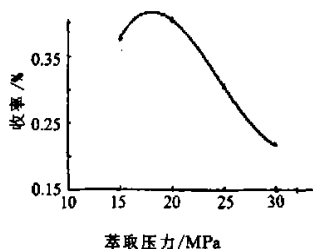


图 1 萃取压力对茄尼醇提取率的影响

Fig. 1 Effect of pressure on solanesol extracting yield

2.5.2 温度的影响:茄尼醇收率随温度的变化曲线见图 2。温度对溶质在 CO₂ 中溶解度的影响也是两方面的:一方面随着温度的升高,CO₂ 密度降低,溶剂化效应减弱,使溶质在 CO₂ 中的溶解度下降;温度的上升使溶质的蒸气压增大,提高了溶质的挥发性,有利于萃取。

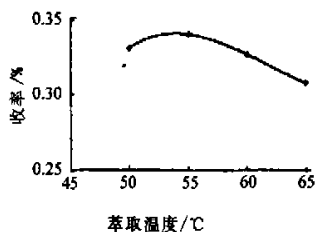


图 2 萃取温度对茄尼醇提取率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on solanesol extracting yield

可以看出,当温度从 50 ℃上升到 54 ℃时,随着温度的上升,茄尼醇收率呈上升趋势,说明此阶段温度对茄尼醇挥发性的影响是影响收率的主导因素;从 54 ℃上升到 65 ℃时,茄尼醇收率下降幅度较大,说明此时随着萃取温度的升高,CO₂ 密度下降的较

快,降低了萃取溶质的溶解度,并成为影响收率的主导因素。则适宜的萃取温度为 54 ℃。

2.5.3 夹带剂流量的影响:夹带剂是为了使非极性溶剂 CO₂ 更好的溶剂极性物质而加入的溶剂,夹带剂的加入一方面是会降低 CO₂ 密度,对萃取效果产生不利影响;另一方面是夹带剂与萃取溶质的相互作用,夹带剂和溶质分子之间除了范德华力外,还会产生如氢键、酸碱等特殊的分子间作用力,使得溶质从原料基体中扩散移出较易,并可提高溶质在 CO₂ 中的溶解度,有时甚至可以提高几个数量级。

茄尼醇收率随乙醇夹带剂流量的变化见图 3。可以看出,当乙醇夹带剂流量从 2 g/min 增加到 3 g/min 时,茄尼醇收率随夹带剂流量的增大而提高,说明夹带剂与待萃溶质的相互作用为影响萃取收率的主导因素,随着夹带剂浓度的增大,茄尼醇在超临界溶剂里的溶解度不断增加;当夹带剂流量从 3 g/min 增加到 5 g/min 时,茄尼醇收率随夹带剂流量的增大而下降,此时原料基体周围的夹带剂已基本饱和,再进一步增加夹带剂流量,会造成萃取剂的密度降低,使茄尼醇在超临界 CO₂ 中的溶解度降低。适宜的夹带剂流量为 3 g/min。

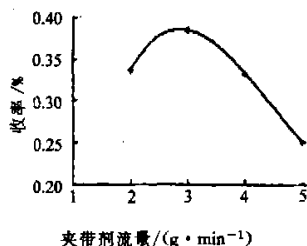


图 3 夹带剂流量对茄尼醇提取率的影响

Fig. 3 Effect of entrainer flow rate on solanesol extraction yield

2.6 最佳工艺条件的验证试验:在 CO₂ 流量为 10 g/min,时间 3 h,温度 54 ℃,压力 18 MPa,夹带剂流量 3 g/min 条件下萃取得到茄尼醇收率为 0.466 7%,是实验条件下所获得的最高收率。

3 讨论

本实验采用乙醇为夹带剂,CO₂ 萃取烟叶中的茄尼醇,通过正交试验对萃取过程中的温度、压力和夹带剂流量对茄尼醇的收率的影响及程度进行了分析。实验结果表明:各个影响因素的影响程度:压力>夹带剂流量>温度;适宜的工艺条件为压力 18 MPa、温度 54 ℃、夹带剂流量为 3 g/min;采用超临界 CO₂ 萃取烟叶中茄尼醇的工艺具有较强的技术优势和良好的工业应用前景。