

中药减压提取沸点与饱和蒸气压关系影响因素研究

伍振峰, 罗 晶, 万 娜*, 王学成, 罗 莹, 杨 明*

江西中医药大学 现代中药制剂教育部重点实验室, 江西 南昌 330004

摘 要: **目的** 研究减压提取工艺条件下水和不同体积分数乙醇沸点、饱和蒸气压的相关性, 并比较不同药材(穿心莲、红花、白芷、钩藤、黄芩、丹参、陈皮)的加入和不同粒径药材的加入对饱和蒸气压的影响。**方法** 采用理论计算和仪器实验测定结合方法, 获取不同沸点下和饱和蒸气压的理论值及实测值, 并进行统计分析。**结果** 得到饱和蒸气压与溶剂乙醇体积分数和沸点之间的回归方程 $P=76.467\ 1+0.035\ 2\ T^2+1.201\ 0\ TV-30.749\ 4\ V^2-3.123\ 9\ T-14.966\ 7\ V$; 实验条件下, 水和不同体积分数乙醇纯溶剂饱和蒸气压理论值较实测值小; 加入药材后饱和蒸气压实测值比纯溶剂实测值增大; 药材粉碎后, 提取温度达到一定温度后饱和蒸气压会降低。**结论** 药材的加入和粉碎对溶剂饱和蒸气压有影响, 但其变化范围小。

关键词: 减压提取; 沸点; 饱和蒸气压; 回归分析; 相关性; 穿心莲; 红花; 白芷; 钩藤; 黄芩; 丹参; 陈皮

中图分类号: R284.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2016)23-4166-07

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2016.23.009

Study on influence factors on relationship between boiling point and saturated steam pressure in vacuum extraction of traditional Chinese medicines

WU Zhen-feng, LUO Jing, WAN Na, WANG Xue-cheng, LUO Ying, YANG Ming

Key Laboratory of Modern Preparation of TCM, Ministry of Education, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China

Abstract: **Objective** To investigate the correlation of water and different volume fractions of ethanol boiling point and saturated steam pressure when using the vacuum extraction technology, and to compare the impact on saturation steam pressure of the addition of different medicine materials (*Andrographis paniculata*, *Carthamus tinctorius*, *Angelica dahurica*, *Uncaria rhynchophylla*, *Scutellaria baicalensis*, *Salvia miltiorrhiza*, *Citrus reticulata*) or the addition of materials with different particle sizes. **Methods** To obtain the theoretical value and measured value of saturated steam pressure under different boiling points by the combined method of theoretical calculation, experiment measurement, and statistical analysis. **Results** The regression equation for the saturated steam pressure (P) with the volume fraction of ethanol solvent (V) and the boiling point (T) was $P=76.467\ 1+0.035\ 2\ T^2+1.201\ 0\ TV-30.749\ 4\ V^2-3.123\ 9\ T-14.966\ 7\ V$. The results showed that measured values of the saturated steam pressure of pure solvent, water and different concentration of ethanol, was less than the theoretical value. After adding herbs, the measured value of saturated steam pressure was higher than the pure solvent. The saturated steam pressure would reduce exactly as the extraction temperature reaches a certain temperature after the herbs were added. **Conclusion** The addition and crush of herbs have influence on the saturated vapor pressure of solvent with small range.

Key words: vacuum extraction technology; boiling point; saturated steam pressure; regression analysis; *Andrographis paniculata* (Burm. f.) Nees; *Carthamus tinctorius* L.; *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f.; *Uncaria rhynchophylla* (Miq.) Miq. ex Havil.; *Scutellaria baicalensis* Georgi; *Salvia miltiorrhiza* Bge.; *Citrus reticulata* Blanco

收稿日期: 2016-08-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(81173565, 81560657); 江西省青年科学基金项目(20161BAB215211); 江西省重点研发计划项目(20161BBG70073)

作者简介: 伍振峰(1982—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为中药新剂型与新技术/中药制药工艺与装备研究。

Tel: (0791)87118658 E-mail: zfwu527@163.com

*通信作者 万 娜, 女, 讲师, 从事中药新剂型及新工艺研究。Tel/Fax: (0791)87118658 E-mail: wanna988@163.com

杨 明, 教授, 博士生导师, 从事中药新剂型、新技术、新工艺研究。Tel/Fax: (0791)87118118 E-mail: yangming16@126.com

中药减压提取工艺是通过压力调控,在负压条件下,使溶液在低于常压的温度下处于沸腾状态,从而进行低温、动态提取工艺^[1-5]。减压提取能够在降低沸点的同时保证沸腾动态提取,可以保持较大的浓度梯度;实现有效成分在低于溶剂本身沸点状态下的低温动态提取,能够保证有效成分的最大溶出,又能防止高温对其破坏,可提高热敏性药物的提取率^[6-8]。减压提取的温度为溶剂在该压力条件下的沸点,溶剂的沸点与其饱和蒸气压有关,调节体系的真空度能够改变饱和蒸气压,从而改变溶剂的沸点。因此真空度的控制是减压提取工艺溶剂沸点改变的关键步骤。本实验在前期工作基础上,以水和不同体积分数的乙醇溶液为考察对象,采用理论计算值与仪器实验测定值结合的方法,考察水和不同体积分数乙醇溶液沸点与饱和蒸气压的关系,研究不同药材的加入和不同粒径药材对沸点与饱和蒸气压关系的影响,以期中药减压提取技术的应用提供实验和理论支持。

1 仪器与材料

BUCHI B-491 数显恒温水浴锅, V-700 真空泵 V-850 真空度控制器, 瑞士 BUCHI 公司; BT224S 型电子分析天平, Sartorius (北京); DLSB 低温冷却液循环泵, 郑州长城科工贸有限公司; SZ-93A 自动双重纯水蒸馏器, 上海亚荣生化仪器厂; 双层蛇形冷凝管, 郑州长城科工贸有限公司; 三口瓶, 温度计, 酒精计, 乙醇为分析纯。

穿心莲(产地广西, 江西樟树葛玄中药饮片有限公司, 批号 20141001)、红花(产地新疆, 江西樟树天齐堂中药饮片有限公司, 批号 1403003)、白芷(产地安徽, 安徽新兴中药材饮片有限公司, 批号 20121101)、钩藤(产地江西, 江西樟树葛玄中药饮片有限公司, 批号 201309010Q)、黄芩(产地甘肃, 亳州市豪门中药饮片有限公司, 批号 121201)、丹参(产地山东, 江西樟树天齐堂中药饮片有限公司, 批号 1403003)、陈皮(产地浙江, 亳州市中信中药饮片厂, 批号 1009001), 以上药材均经江西中医药大学药学院葛菲教授鉴定, 穿心莲 *Andrographis Herba* 为爵床科穿心莲属植物穿心莲 *Andrographis paniculata* (Burm. f.) Nees 的干燥地上部分、红花 *Carthami Flos* 为菊科红花属植物红花 *Carthamus tinctorius* L. 的干燥花、白芷 *Angelicae Dahuricae Radix* 为伞形科当归属植物白芷 *Angelica dahurica* (Fisch. ex Hoffm.) Benth. et Hook. f. 的干

燥根、钩藤 *Uncariae Ramulus cum Uncis* 为茜草科钩藤属植物钩藤 *Uncaria rhynchophylla* (Miq.) Miq. ex Havil. 的干燥带钩茎枝、黄芩 *Scutellariae Radix* 为唇形科黄芩属植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的干燥根、丹参 *Salviae Miltiorrhizae Radix et Rhizoma* 为唇形科鼠尾草属植物丹参 *Salvia miltiorrhiza* Bge. 的干燥根和根茎、陈皮 *Citri Reticulatae Pericarpium* 为芸香科柑橘属植物橘 *Citrus reticulata* Blanco 的干燥成熟果皮。

2 方法与结果

2.1 减压提取装置

减压提取装置为实验室自制, 结构见图 1。整套装置内部密闭, 配备真空控制器、回流加热装置和低温循环水冷凝系统。真空度控制器调节装置内部压力, 调节范围从 0 到 1 000 mbar (100 kPa), 调节装置内部真空度, 使溶剂在低温下沸腾提取。温度计测定三口瓶内溶剂温度, 配合真空调节器控制提取溶剂在不同温度下沸腾提取。低温冷却液循环泵冷凝温度设置为 -10~-15 °C (溶剂为水时设置为 -5~-10 °C, 防止结冰), 使双层蛇形冷凝管能够快速冷凝蒸气并回流至三口瓶中, 以保证溶剂的量。

2.2 水和不同体积分数乙醇饱和蒸气压理论值的计算

沸点为液体饱和蒸气压等于外界压强时的温度,

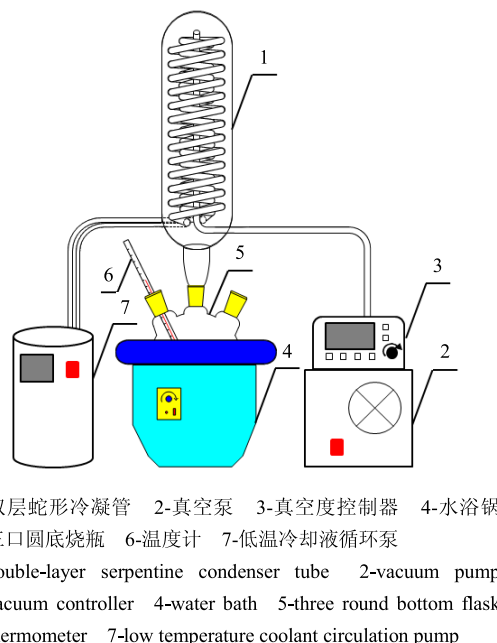


图 1 减压提取装置简图

Fig. 1 Vacuum extraction apparatus

液体在该温度沸腾时其饱和蒸气压与外界大气压相等, 液体的温度与饱和蒸气压的函数关系服从克劳修斯-克拉贝龙 (Clausius-Clapeyron) 方程^[9]。

$$\ln P/P_1 = \Delta_\alpha^\beta H_m / RT_1 T_2 \quad (1)$$

P 为液体的饱和蒸气压 (Pa), T 为液体的绝对温度 (K),

$\Delta_\alpha^\beta H_m$ 为液体的平均摩尔汽化热 (J/mol), R 为气体常数

因此, 可计算出液体不同沸点对应的大气压。积分形式见式 (2)。

$$\ln(P_2/P_1) = \Delta_\alpha^\beta H_m (T_2 - T_1) / RT_1 T_2 \quad (2)$$

若 $\Delta_\alpha^\beta H_m$ 已知, (2) 式可用来计算不同温度下的

蒸气压。

已知水的平均摩尔汽化热为 40.67 kJ/mol, 在外界压力为 101.325 kPa 时沸点为 373.15 K, 100% 乙醇的平均摩尔汽化热为 41.50 kJ/mol, 在外界压力为 101.325 kPa 时沸点为 351.45 K, 通过 (2) 式可计算出水和 100% 乙醇不同沸点下对应的饱和蒸气压。然后, 以拉乌尔定律与道尔顿定律为理论依据, 采用文献报道方法^[10]可分别计算出 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% 乙醇不同沸点下对应的饱和蒸气压, 见表 1。

表 1 水、不同体积分数乙醇沸点-饱和蒸气压对应计算值

Table 1 Calculated values corresponding to saturated vapor pressure and boiling point for water and ethanol with different volume fractions

沸点/°C	饱和蒸气压/kPa										
	水	10%乙醇	20%乙醇	30%乙醇	40%乙醇	50%乙醇	60%乙醇	70%乙醇	80%乙醇	90%乙醇	乙醇
40	8.220	8.539	8.910	9.345	9.863	10.491	11.266	12.250	13.537	15.294	17.837
45	10.507	10.919	11.397	11.959	12.627	13.437	14.438	15.706	17.367	19.634	22.914
50	13.329	13.857	14.469	15.187	16.043	17.079	18.360	19.984	22.109	25.011	29.210
55	16.787	17.457	18.234	19.147	20.234	21.551	23.178	25.241	27.941	31.627	36.961
60	20.996	21.841	22.822	23.973	25.344	27.005	29.057	31.659	35.064	39.713	46.440
65	26.088	27.146	28.374	29.816	31.533	33.613	36.184	39.443	43.708	49.531	57.958
70	32.209	33.526	35.054	36.848	38.985	41.573	44.772	48.827	54.134	61.381	71.866
75	39.527	41.155	43.044	45.263	47.906	51.106	55.061	60.075	66.638	75.598	88.563
80	48.227	50.228	52.550	55.277	58.525	62.458	67.319	73.482	81.548	92.560	—
85	58.515	60.961	63.799	67.131	71.100	75.906	81.846	89.377	99.233	—	—
90	70.622	73.594	77.043	81.092	85.915	91.756	98.975	—	—	—	—
95	84.800	88.392	92.560	97.455	—	—	—	—	—	—	—
100	101.325	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

“—” 表示该温度下饱和蒸气压超过正常大气压

“—” indicates that the saturated vapor pressure at this temperature exceeds the normal atmospheric pressure

2.3 水和不同体积分数乙醇饱和蒸气压的测定

分别量取 200 mL 纯水及 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90% 乙醇于三口瓶中, 水浴锅加热, 通过真空度控制器调节减压装置内气压, 使溶剂在不同温度下沸腾, 分别从真空度控制器和温度计上读取装置内气压和溶剂沸点, 记录纯水及不同体积分数乙醇沸点和大气压值, 见表 2。

以溶剂沸点为横坐标, 对应饱和蒸气压为纵坐标作图, 可得到水和不同体积分数理论值和实际测量值沸点与饱和蒸气压对应关系, 见图 2。以乙醇体积分数为横坐标, 对应饱和蒸气压为纵坐标作图, 可得到水和不同体积分数理论值和实际测量值体积分数与饱和蒸气压对应关系, 见图 3。

2.4 沸点-乙醇体积分数-饱和蒸气压关系分析

根据表 2 测定实验值, 对水和不同体积分数乙醇沸点 (T) - 乙醇体积分数 (V) - 饱和蒸气压 (P) 进行回归分析, 建立沸点、乙醇体积分数和饱和蒸气压之间的函数关系式, 使在确立沸点和乙醇体积分数后能够得到饱和蒸气压。采用 SPSS 20.0 进行线性回归分析, 考虑到温度和乙醇体积分数相互影响, 以沸点 T 、乙醇体积分数 V 、两者交互因素 TV 及各自平方 T^2 、 V^2 5 个因素进行统计分析, 得到回归方程: $P = 76.467 1 + 0.035 2 T^2 + 1.201 0 TV - 30.749 4 V^2 - 3.123 9 T - 14.966 7 V$ 。此方程能够在确定沸点和乙醇体积分数的情况下快速得到对应饱和蒸气压。采用 MATLAB 2012a 对回归方程进行拟

表 2 水和不同体积分数乙醇对应沸点下的饱和蒸气压测定值 (n = 3)

Table 2 Measured values corresponding to the saturated vapor pressure and boiling point for water and different volume fraction of ethanol (n = 3)

沸点/℃	饱和蒸气压/kPa									
	水	10%乙醇	20%乙醇	30%乙醇	40%乙醇	50%乙醇	60%乙醇	70%乙醇	80%乙醇	90%乙醇
40	—	—	—	—	—	—	14.3	14.8	15.2	15.8
45	—	—	12.8	14.8	15.7	17.4	17.9	19.2	19.8	20.5
50	—	13.7	16.8	18.7	20.7	22.7	23.7	24.7	25.7	26.3
55	14.3	17.5	21.3	24.0	26.4	29.2	30.2	31.2	32.5	33.8
60	18.3	22.3	27.2	30.3	33.3	36.7	38.2	39.7	41.3	43.2
65	23.3	28.2	34.2	39.0	43.8	46.2	47.8	49.5	51.2	53.8
70	28.7	36.2	43.8	48.5	54.7	57.5	59.7	62.2	63.8	67.2
75	36.9	45.7	55.8	61.7	68.0	71.3	73.5	77.0	79.2	82.5
80	46.0	57.5	68.7	76.0	84.5	87.9	90.8	94.2	97.0	—

“—” 表示该温度下装置内真空度过低无法测定或该溶剂正常大气压下不能达到该温度
“—” indicates that the vacuum degree of the device under the temperature is too low to be determined or the solvent cannot reach the temperature under normal atmospheric pressure

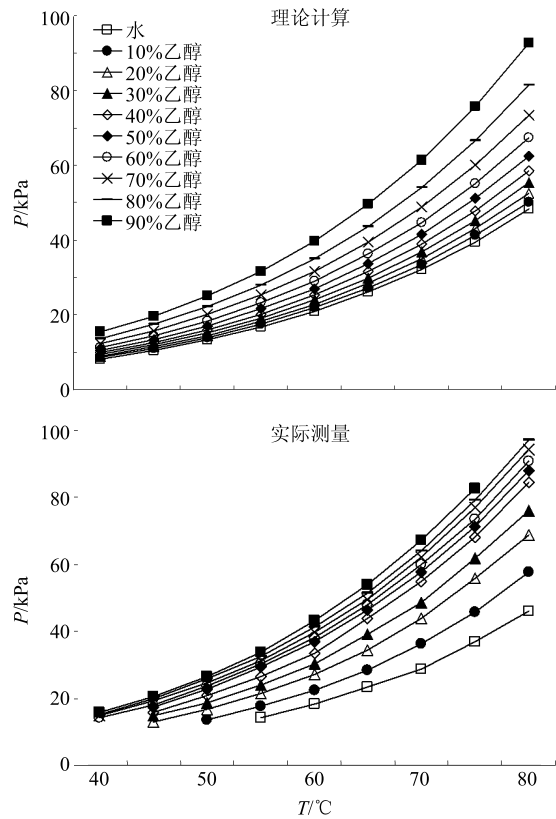


图 2 水和不同体积分数乙醇沸腾温度 (T)-饱和蒸气压 (P) 曲线

Fig. 2 Boiling temperature (T)-saturated vapor pressure (P) curves of water and different volume fractions of ethanol

合, 得到图 4, 曲面为回归方程曲面。

2.5 回归方程的验证

量取 55%乙醇 200 mL 于三口瓶中, 水浴锅加

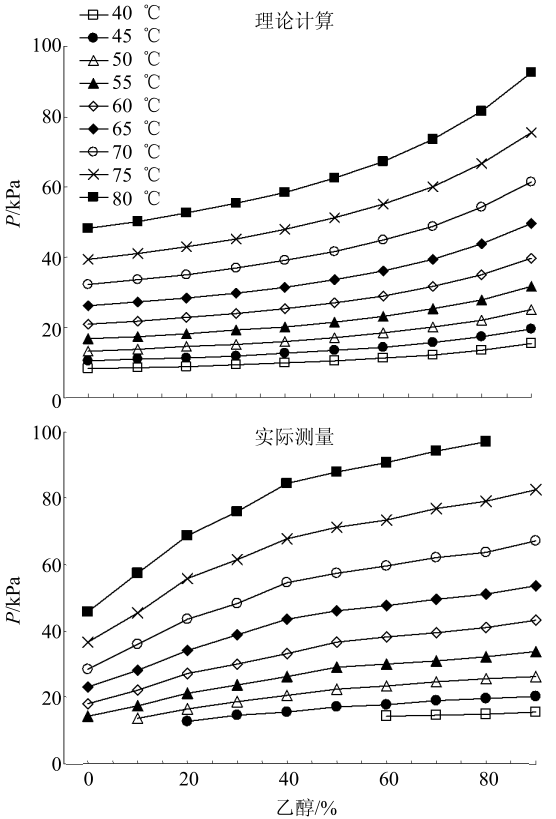


图 3 水和不同体积分数乙醇体积分数-饱和蒸气压 (P) 曲线

Fig. 3 Volume fraction-saturated vapor pressure (P) curves of water and different volume fractions of ethanol

热, 通过真空度控制器调节减压装置内气压, 测定溶剂在 55、60、65、70、75 °C 沸腾时对应饱和蒸气压, 验证 “2.4” 项下得到的回归方程计算值, 结果见表 3。

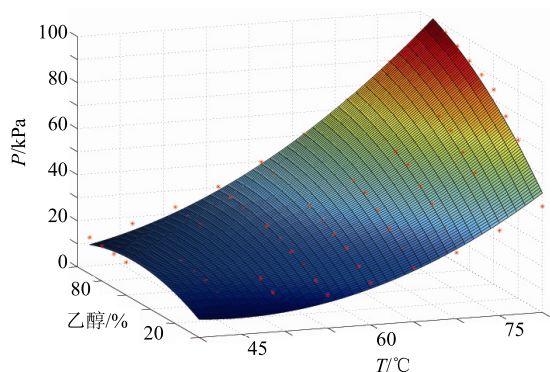


图4 回归方程3D图

Fig. 4 Regression equation of 3D map

表3 回归方程的验证结果

Table 3 Verification results of regression equations

温度/℃	实测值/kPa	回归方程预测值/kPa	偏差
55	29.70±0.25	29.90	-0.2
60	37.00±0.21	37.90	-0.9
65	47.00±0.21	47.50	-0.5
70	58.40±0.31	59.00	-0.6
75	71.40±0.25	72.20	-0.8

2.6 加入不同药材对饱和蒸气压的影响考察

根据药材用药部位不同,取穿心莲、红花、白芷、钩藤、黄芩、丹参、陈皮原药材作为模型药^[1],分别取上述药材 10 g 于三口瓶中,分别加入 200 mL 水及 50%、70%乙醇(药材实际提取过程中这 2 种浓度较为常用,故考察之)溶液,水浴加热,通过真空度控制器调节体系内压力控制溶液沸点在 70 ℃,读取体系内压力($n=3$),分别用不同药材与纯溶剂饱和蒸气压进行比较,以及不同药材之间

的饱和蒸气压进行比较,结果见表 4、5。

2.7 药材不同粒径对饱和蒸气压的影响考察

分别称取不同粒径的丹参、白芷(在上述 7 种药材中,丹参和白芷 2 种属根茎类,且质地较硬,粒径影响更明显)各 10 g,分别加入 70%乙醇(实际提取工艺的常用浓度)溶液 200 mL,水浴锅加热,通过真空度控制器调节体系内压力控制溶液沸点,分别读取 45、50、55、60、65、70、75、80 ℃沸腾条件下体系内压力,不同温度下不同粒径对应饱和蒸气压与原药材进行多重比较,结果见表 6、7。

3 结果与讨论

因乙醇体积分数不同,所以不同体积分数乙醇

表4 不同药材对水及 50%、70%乙醇溶液 70 ℃沸点下对饱和蒸气压的影响 ($\bar{x} \pm s, n=3$)

Table 4 Effects of different herbs on saturated vapor pressure under water, 50% and 70% ethanol solution boiling point of 70 ℃ ($\bar{x} \pm s, n=3$)

药材	饱和蒸气压/kPa		
	水	50%乙醇	70%乙醇
纯溶剂	28.70±1.26	57.50±0.50	62.20±0.76
穿心莲	29.50±0.41	59.60±0.21*	63.30±0.29*
红花	29.60±0.29	59.50±0.24*	64.10±0.17*
白芷	29.50±0.29	59.40±0.29*	64.80±0.25*
钩藤	30.00±0.41*	58.90±0.21*	64.70±0.34*
黄芩	29.90±0.26*	59.60±0.12*	65.20±0.37*
丹参	29.80±0.21*	59.50±0.12*	64.80±0.36*
陈皮	29.70±0.39	59.30±0.17*	64.70±0.12*

与纯溶剂比较有显著性差异: * $P<0.05$

There is significant difference in comparison with pure solvent: * $P<0.05$

表5 加入药材后 50%、70%乙醇 70 ℃时对饱和蒸气压影响的统计分析

Table 5 Statistical analysis of adding herbs after 50% and 70% ethanol at 70 ℃ to saturated vapor pressure effect

组别	50%乙醇							70%乙醇						
	穿心莲	红花	白芷	钩藤	黄芩	丹参	陈皮	穿心莲	红花	白芷	钩藤	黄芩	丹参	陈皮
穿心莲	/	-	-	+	-	-	-	/	+	+	+	+	+	+
红花	-	/	-	+	-	-	-	+	/	-	-	+	+	-
白芷	-	-	/	-	-	-	-	+	-	/	-	-	-	-
钩藤	+	+	-	/	+	+	-	+	-	-	/	-	-	-
黄芩	-	-	-	+	/	-	-	+	+	-	-	/	-	-
丹参	-	-	-	+	-	/	-	+	+	-	-	-	/	-
陈皮	-	-	-	-	-	-	/	+	-	-	-	-	-	/

“+”表示有显著性: $P<0.05$,“-”表示无显著性,“/”表示同种药材

“+” means significant: $P<0.05$,“-” means no significant,“/” means the same herbs

表 6 不同温度下不同粒径丹参饱和蒸气压比较 ($\bar{x} \pm s, n=3$)Table 6 Saturated vapor pressure of *S. miltiorrhiza* with different sizes at different temperatures ($\bar{x} \pm s, n=3$)

粒径	饱和蒸气压/kPa							
	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C	80 °C
原药材	19.50±0.37	24.40±0.25	31.30±0.33	41.00±0.21	51.50±0.21	65.00±0.25	78.70±0.25	96.20±0.55
未过 2 号筛	19.20±0.49	24.50±0.39	31.30±0.55	39.50±0.76*	49.50±0.89*	62.50±1.62*	76.90±1.92*	94.80±1.07*
未过 3 号筛	19.60±0.42	24.60±0.31	31.20±0.69	39.70±0.47*	49.90±0.60*	63.60±0.18*	77.90±0.95*	94.60±1.02*
未过 4 号筛	19.60±0.28	24.70±0.31	31.50±0.43	40.00±0.50*	50.20±0.47*	63.50±0.41*	77.50±1.12*	94.40±1.18*
未过 6 号筛	19.50±0.12	24.50±0.17	30.50±0.17*	39.40±0.28*	49.40±0.09*	63.40±0.31*	76.90±0.05*	93.90±0.21*
通过 6 号筛	19.40±0.26	24.30±0.21	31.10±0.28	39.00±0.21*	49.00±0.12*	61.10±0.14*	75.80±0.12*	93.60±0.12*

与原药材比较有显著性: * $P<0.05$ There is significant difference in comparison with raw materials: * $P<0.05$ 表 7 不同温度下不同粒径白芷饱和蒸气压比较 ($\bar{x} \pm s, n=3$)Table 7 Saturated vapor pressure of *Angelica Dahurica* with different sizes at different temperatures ($\bar{x} \pm s, n=3$)

粒径	饱和蒸气压/kPa							
	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C	80 °C
原药材	19.70±0.17	25.20±0.21	32.20±0.22	41.10±0.12	51.20±0.16	64.60±0.12	78.70±0.17	96.20±0.09
未过 2 号筛	19.70±0.16	24.80±0.21*	31.60±0.21*	39.80±0.12*	50.30±0.21*	63.60±0.29*	77.80±0.12*	94.40±0.17*
未过 3 号筛	19.60±0.12	24.40±0.12*	31.50±0.16*	39.30±0.16*	49.90±0.12*	63.60±0.12*	77.70±0.21*	94.30±0.25*
未过 4 号筛	19.30±0.17	24.60±0.17*	31.30±0.16*	39.20±0.29*	50.30±0.16*	61.20±0.25*	77.20±0.22*	94.30±0.17*
未过 6 号筛	19.70±0.21	23.60±0.29*	30.70±0.24*	39.40±0.21*	50.20±0.34*	63.70±0.37*	77.40±0.33*	93.70±0.53*
通过 6 号筛	19.60±0.21	23.90±0.31*	30.60±0.29*	39.30±0.21*	50.30±0.24*	62.90±0.17*	77.00±0.31*	93.70±0.43*

与原药材比较有显著性: * $P<0.05$ There is significant difference in comparison with raw materials: * $P<0.05$

与沸点相对应的饱和蒸气压不同。由图 3 可知相同体积分数乙醇沸点随着饱和蒸气压升高而升高,不同体积分数乙醇溶液,相同沸点下随着乙醇体积分数的增加饱和蒸气压逐渐增大。相同体积分数乙醇相同沸点下饱和蒸气压实测值较理论计算值大。同时从图 2、3 中可知理论计算值与实际测量值变化趋势不一致。图 2 沸点与饱和蒸气压关系图中同一沸点下理论计算值随着乙醇体积分数降低而饱和蒸气压差值越小;实验测定值却增大。在图 3 乙醇体积分数与饱和蒸气压关系图中,理论计算值曲线为凹型,而实测值曲线为凸型。

沸点-乙醇体积分数-饱和蒸气压关系分析得到回归方程与实际测量值之间偏差均小于 1,表明回归方程预测真实可靠。加入药材后,以水为溶剂时系统饱和蒸气压实测值较纯溶剂实测值比较仅钩藤、黄芩、丹参 3 个药材有显著性差异,但 3 个药材饱和蒸气压增加值很小;加入不同药材之间相互比较无显著性差异。而乙醇为溶剂时,不同体积分

数乙醇实测值较纯溶剂实测值均有增大,呈显著性差异,且不同药材增大值不一致,不同药材之间两两比较仅部分药材之间呈显著性差异,说明不同药材质地对系统饱和蒸气压的影响因药材不同而不同。随着药材粒径的减小,以及提取温度的升高,与原药材相比饱和蒸气压降低呈显著性差异。70%乙醇提取丹参时,控制沸腾温度 60 °C 以上时,粉碎后药材较原药材饱和蒸气压降低成显著性差异,而白芷控制沸腾温度 50 °C 以上时,粉碎后药材较原药材饱和蒸气压降低成显著性差异。

减压提取溶剂在低温沸腾状态下提取能增大浓度差,达到动态提取效果。而不同药材因其性质不同需要选取适宜的提取温度,溶剂的沸点与系统真空度(100 kPa—饱和蒸气压)存在一定对应关系,系统真空度改变,沸点也会发生变化。因而,系统真空度是影响沸点的关键因素。通过真空度控制器调节系统内部压力获得不同饱和蒸气压相对应温度,回归分析得到方程及其对应 3D 图形,能够快

速计算和查找任意体积分数乙醇任意温度下沸腾对应的饱和蒸气压而进行实验。

实验中乙醇与水互溶后体积要小于互溶前两者体积和,在实际中乙醇和水组成体系为非理想的完全互溶双液体系,而理论计算时忽略了两者的互溶时的体积变化,视其为理想的完全互溶双液体系计算值,使得相同体积分数乙醇相同沸点下饱和蒸气压实测值较理论计算值大,同时导致了图2和图3中理论值与实测值变化趋势的不同。加入不同种类药材后,饱和蒸气压的增高,可能加入药材后,药材对溶剂中水和乙醇的吸附,改变了溶剂原本的乙醇体积分数,而不同药材对水和乙醇吸附量不一致,导致不同药材之间饱和蒸气压的差异。药材粉碎后粒径减小、表面积增大、物质溶出加快。粒径减小和物质快速溶出使溶液依数性增大,饱和蒸气压降低。而温度的升高能加速药材中物质溶出,从而加速溶剂依数性的改变。同时不同药材以及药材在不同粒径下对乙醇和水的吸收不一致,会造成溶液中乙醇体积分数的变化,对体系沸点和饱和蒸气压关系有一定影响。虽然不同药材的加入和不同粒径的药材对饱和蒸气压的改变有显著性差异,但其值的变化范围小,对沸点-饱和蒸气压的关系、设备安全性影响小。为达到精确控制,实际中需要根据实验结果,结合实际情况进行沸点-饱和蒸气压的修正。

参考文献

- [1] 韩丽,韦娟,周子渝,等. 栀子减压提取工艺实验研究[J]. 中成药, 2011, 33(1): 160-162.
- [2] 韩丽,黄娟,杨秀梅,等. 丹参水溶性成分丹酚酸B减压提取工艺研究[J]. 中华中医药杂志, 2013, 28(11): 3201-3203.
- [3] 伍振峰,陈伟良,王雅琪,等. 丹参减压提取工艺优化及技术适宜性研究[J]. 中草药, 2014, 45(6): 795-800.
- [4] 柯刚,伍振峰,王雅琪,等. 中药减压提取应用现状与方法分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(20): 230-233.
- [5] 唐岚,计燕萍,钱建华,等. 三生合欢饮减压提取工艺研究[J]. 中草药, 2013, 44(14): 1918-1924.
- [6] 黄元红,李容,陈虹静,等. 淫羊藿减压提取与常规提取工艺比较[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(5): 56-59.
- [7] 徐连明,徐桂红,王振中,等. 金银花减压提取工艺研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(5): 31-33.
- [8] 刘涛,李娟,徐玉玲,等. 红花减压提取工艺优选[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(12): 54-56.
- [9] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [10] 陈晓东. 中药减压提取下溶液沸点与真空度的对应关系[J]. 机电信息, 2010(5): 17-20.
- [11] 中国药典[S]. 一部. 2015.