

利用互溶溶剂交替浸取强化植物提取过程

王 伟, 吕阳成, 骆广生

(清华大学化学工程系 化学工程联合国家重点实验室, 北京 100084)

摘要:利用互溶溶剂交替浸取的方法,在室温下对中药大黄进行了浸取实验。实验结果显示,利用水和乙醇对大黄进行交替浸取能够极大的提高提取速率。水和乙醇的浸泡能够可逆的改变大黄颗粒的尺度和微观结构,经过水浸润的大黄颗粒体积增大,且颗粒表面呈现明显的多孔状结构。在使用互溶溶剂进行交替浸取时,微尺度上溶液组成分布的不均会引起局部湍流,从而极大的加强传质过程。

关键词:植物提取物;溶剂交替;提取;膨胀;大黄

中图分类号:TQ051.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)06-0031-04

Study on process for plant extraction intensified by solvent displacement

WANG Wei, LU Yang-cheng, LUO Guang-sheng

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Using water or ethanol to make up solvent, changing the composition distribution of solvent by programmed addition, the solid-liquid extraction of rhubarb, a kind of Chinese herb, is carried out at room temperature. It reveals that the extraction scheme involving the displacement of ethanol and water has distinct advantage of high relative extraction rate. Using ethanol and water to soak the rhubarb particles alternatively can change their macroscopic size and microstructure reversibly, and the particles which swell in water exhibit larger size and obvious porous surface. A clear composition difference at micro scale in solvent system which consists of miscible solvents with moderate viscosity exists, the mass transfer enhancement can be obtained due to turbulent solvent displacement.

Key words: plant extracts; solvent displacement; extraction; swelling; rhubarb

植物提取物作为一种极富潜力的治疗药剂越来越受到重视,对于利用天然植物提取物的混合物作为药剂的研究也越来越多^[1],在功能性食品、饲料添加剂以及植物源农药等方面^[2-3]也有了较多的应用。植物提取的传统工艺主要是固液浸取法,即将溶剂浸入植物,然后将有效成分从固相转移到液相。通过调节影响浸出的工艺因素,如溶剂、温度、压力、固体植物粒度及其与溶剂的接触方式等,可以优化浸取速率和强度。但是这种方法的缺点是资源利用率低、生产成本低、产品粗糙、质量不稳定。通常在室温条件下,该过程甚至需要几十乃至数百小时^[4]。提高温度能够较好地加快传质过程,但是对于很多温度敏感性的植物提取物却难以适用^[5]。近年来,一些新型的分离技术逐渐开始应用于植物提取物的研究和开发,如超临界萃取^[6-7]、超声场强化^[8-9]、微波辅助提取技术^[10-11]等,这些技术普遍具有产

率高、纯度高、速度快、物耗和能耗低等优点,普遍对设备要求高,适用范围小,资金投入较大,工业化条件不成熟,因此传统的固液浸取法作为一种基础的方法,在大规模的植物提取过程中仍然是不可替代的。而且对于影响固液浸取过程的另一重要可控因素,即溶剂组成的空间分布,其研究还很少。笔者以中药大黄为对象,研究了室温下中药大黄的固液浸取过程,通过水和乙醇的交替浸取,调控溶剂组成的空间分布,极大地强化了提取过程,对于这一现象的可能机理也进行了讨论。

1 实验部分

1.1 大黄中游离蒽醌的提取

中药大黄饮片购自北京同仁堂药店,粉碎、筛分至 20~40 目。称取 1 g 大黄颗粒入锥形瓶,放入 HSZ-H 型水浴振荡器中,提取温度为 40℃。具体提

收稿日期:2007-04-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20406008)

作者简介:王伟(1982-),男,硕士生;骆广生(1964-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事分离技术与分离材料、微结构化工系统、超细颗粒的可控制备等方面的研究,通讯联系人,010-62783870, gsluo@tsinghua.edu.cn。

取步骤如表 1 所示。

表 1 大黄的提取方案

方案	预处理	提取溶剂
1	3 mL 水浸润 30 min	30 mL 水
2	3 mL 水浸润 30 min	30 mL 乙醇
3	3 mL 乙醇浸润 30 min	30 mL 乙醇
4	3 mL 乙醇浸润 30 min	30 mL 水
5	3 mL 水和乙醇的混合溶液 (体积比 1:10) 浸润 30 min	30 mL 水和乙醇的混合溶 液(体积比 1:10)
6	3 mL 水和乙醇的混合溶液 (体积比 10:1) 浸润 30 min	30 mL 水和乙醇的混合溶 液(体积比 10:1)

加入提取溶剂后开始计时,预定时间到达时,取 0.2 mL 提取液,加入染色剂 0.6% 的醋酸镁甲醇溶液染色,用紫外分光光度计(Agilent 8453 型)于 510 nm 处测定游离蒽醌的浓度。实验所用标准溶液为 1,8-二羟基蒽醌(>95%, Alfa Aesar 公司)的甲醇溶液。由于标准溶液及染色剂皆为甲醇溶液,所以提取液中水或乙醇的含量可能会对游离蒽醌的浓度测定造成一定的影响,在该实验中由于染色剂的量远大于提取液的量,其影响可以忽略。

1.2 大黄颗粒的表征

将大黄颗粒置于溶剂中充分浸润,经冻干后,制备扫描电子显微镜(SEM)样品,拍摄颗粒照片。

(上接第 30 页)

由于仍有部分中间产物没有完全转化,所以阴阳极气体体积比为(10~20):1,这个结果与气体分析结果一致。煤电解液中的组分也有待更深入的研究。

3 结语

在使用自制 Pt-Ir/Ti 电极、1 mol/L 硫酸、煤质量浓度 0.12 g/mL、控温 65℃ 的情况下,神府煤、神木煤比下峪口煤更适合电解制氢。在实验涉及的 4 种溶液催化剂中,催化效果最好的是 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, 其次是 Fe^{3+} , Ce^{4+} 在 1.2 V 以下的槽电压下催化效果并不如 Fe^{3+} 系催化剂。电解煤的反应机理较复杂,阳极气体中主要是 CO_2 及少量的 CO,此外还有微量的低沸点小分子有机物,阴极则是较纯净的氢气,其中阳极 CO_2 与阴极 H_2 的体积比大约为 1:(10~20),这降低了该方法引起温室效应的预期。

参考文献

- [1] Coughlin R W, Farooque M. Hydrogen production from coal, water and electrons[J]. Nature, 1979, 279: 301 - 303.
- [2] Coughlin R W, Farooque M. Electrochemical gasification of coal-simul-

1.3 刚性微通道中的传质实验

利用长 100 mm、直径 0.5 mm 的毛细管作为刚性微通道,酸性铬蓝甲为示踪物进行传质实验。首先将毛细管浸入溶液中,放置一段时间以吸上溶液;然后将毛细管取出,擦去外表面附着的溶液;把毛细管顶端封住,将其插入大体积纯溶剂中,同时开动搅拌器,定时取样分析。利用紫外分光光度计(Agilent 8453 型)测定大体积溶剂中酸性铬蓝甲的浓度。具体实验方案如表 2 所示。

表 2 刚性微通道传质实验方案

方案	毛细管内的 溶剂	初始质量分数 $c_0/10^{-6}$	毛细管外的 溶剂	时间/s
1	水	1750	水	60
2	水	1750	乙醇	60
3	水	1750	甲醇	60
4	水	1750	丙酮	60

在管内外溶剂相同情况下,提出如下假设:

- (1)管内传质为单纯的分子扩散传质;
- (2)主体溶液浓度均匀,且远远小于毛细管内溶液的平均浓度;
- (3)毛细管中的液柱高度在整个过程中保持稳定,即不存在静压差引起的宏观流动。

taneous production of hydrogen and carbon dioxide by a single reaction involving coal water, and electrons[J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1980, 19(2): 211 - 219.

- [3] Coughlin R W, Farooque M. Hydrogen production from coal, water and electrons[J]. Ind Eng Chem Process, 1982, 21: 559 - 564.
- [4] Dhonge P M, Stilwell D E, Park Su-Moon. Electrochemical studies of coal slurry oxidation mechanisms[J]. J Electrochem Soc, 1982, 129(8): 1719 - 1724.
- [5] Dhonge P M, Park Su-Moon. Electrochemical studies of coal slurries: III. FTIR studies of coal oxidation mechanisms[J]. J Electrochem Soc, 1983, 130(7): 1539 - 1542.
- [6] Okada G, Guruswamy V, Bockris J O'M. On the electrolysis of coal slurries[J]. J Electrochem Soc, 1981, 128: 2097 - 2102.
- [7] Kawakami Koei, Fujio Kazunori, Kusunoki Koichiro, et al. Kinetic study of coal slurry electrolysis oxidation and desulfurization of Illinois No. 6 coal by aqueous ferric chloride[J]. Fuel Processing Technology, 1988, 19: 15 - 29.
- [8] Patil P, Botte G G. 206th Electrochemical Society Meeting[C]. Hawaii: The Electrochemical Society Inc, 2004: 559 - 565.
- [9] Patil P, De Abreu Y, Botte G G. Electrooxidation of coal slurries on different electrode materials[J]. J Power Sources, 2006, 158: 368 - 377.
- [10] 鲁道夫·安东尼奥·M·戈麦斯. 从烃化合物工业电解生产氢: 中国, 1478056A[P]. 2004 - 02 - 25.
- [11] Murphy O J, Bockris J O'M. On the splitting of water[J]. Int J Hydrogen Economy, 1985(10): 453 - 474. ■

毛细管内的传质方程为:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1)$$

密封端的边界条件为:

$$\frac{\partial c}{\partial x^2} = 0 \quad (2)$$

由质量守恒有:

$$c_b V_b + \bar{c} V_c = c_0 V_c \quad (3)$$

其中 c_b 是主体溶液的浓度, \bar{c} 是毛细管内的平均浓度, V_b 是主体溶液的体积, V_c 是毛细管的容积。

定义传质分数 X 如下,以表征传质过程:

$$X = \frac{c_0 - \bar{c}}{c_0} = \frac{V_b c_b}{V_c c_0} \quad (4)$$

对于管内外溶剂不同的情况,搅拌充分时基本假定(2)仍成立。另外,将毛细管顶端密封,在上端气柱体积很小的情况,假定(3)也是近似成立的。仍按扩散方程的形式表征管内传质,(1)式中的分子扩散系数 D 用表观扩散系数 D_{app} 代替。

2 结果与讨论

大黄提取实验的结果如图1所示。经过足够长时间的提取(1700 min),不同方案的提取液中游离蒽醌的含量从高到低顺次为 5 > 2 > 3 > 4 > 6 > 1 (曲线编号即为方案编号),其中方案5和2的结果相近,4和6的结果相近,这与提取所用的溶剂中乙醇含量顺序基本一致,说明乙醇对于游离蒽醌的溶解能力要优于水。另外,方案1、2、4、6在20 min后,其浓度基本保持不变,这和方案3和5是非常不同的。

方案3和5中所用的提取液的最终组成基本相同,都使用了乙醇或者高含量的乙醇水溶液进行预先的浸润和提取。这证明乙醇相比较于水,接近其最大提取量的过程更为缓慢。但是方案2却和两者不同,虽然方案2中最终提取液的组成也是高含量的乙醇水溶液,但是却极快地达到了它的最大提取量。

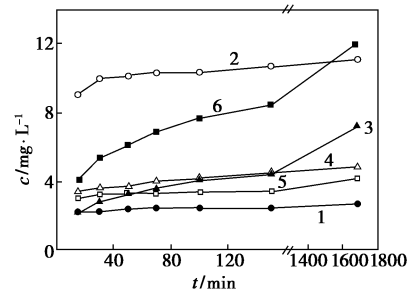


图1 提取液中游离蒽醌的浓度随时间的变化

为了解释这一现象,笔者利用扫描电镜拍摄了大黄颗粒在不同方案下的电镜照片,如图2所示。所用浸润溶液的不同导致了大黄颗粒表面结构的不同。未经浸润的大黄颗粒的表面相对较为平滑而且没有明显的孔状结构,而经过水浸润的大黄颗粒呈现明显的多孔结构。比较图2中的(a)和(d)可以看出,先经乙醇浸润再经水浸润的大黄颗粒的表面结构和一直用水浸润的大黄颗粒的表面结构非常相似,对于图2(b)和(c)也可以得到类似的结论,这意味着大黄颗粒的结构取决于最终的浸润溶剂,即水和乙醇对于大黄颗粒结构的影响是可逆的。

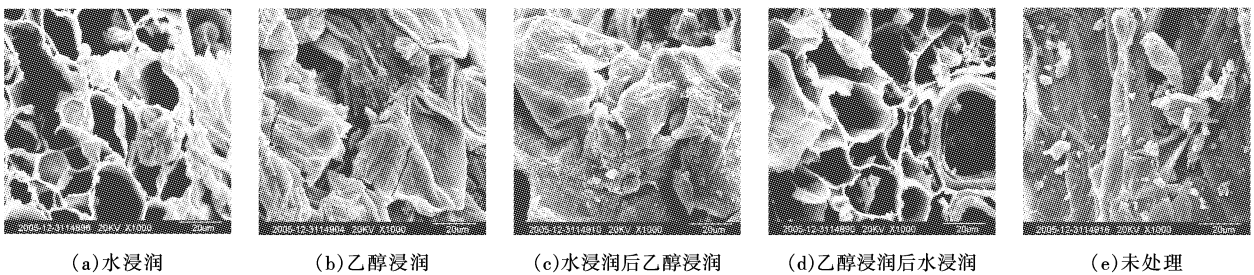


图2 大黄颗粒的扫描电镜照片

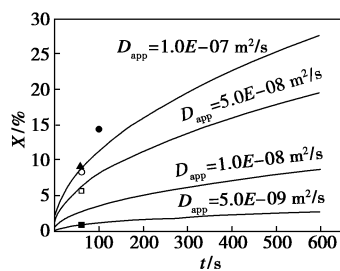
在之前的工作^[12]中笔者研究了大黄的溶胀,结果显示乙醇对于颗粒的体积和表面结构没有明显的影响,但是水对于大黄颗粒有明显的溶胀作用,颗粒体积会在水的作用下明显增大,而且室温下大黄颗粒的形变发生在1 min以内,要远小于提取所用的时间。

颗粒的多孔结构非常有利于传质的进行,因此在游离蒽醌的提取过程中,以水作为提取溶剂能够

更快的接近最大提取量,从方案1、4、6可以看到这一点。而对于方案2,在预处理中笔者用水对大黄颗粒进行了浸润,使其溶胀而具有了多孔结构,当颗粒放入乙醇中进行提取时,在乙醇的作用下,颗粒结构会很快地收缩,从而使颗粒相内溶解在溶剂中的溶质随浸润溶剂较快地排出颗粒相,从而极大的提高了初始的提取速率。但是这还不能完整的解释为何在方案2中,游离蒽醌的提取能够在20 min内迅

速达到最大提取量,因为作为初始浸润溶剂的水对于游离蒽醌的溶解能力是有限的,而和方案 2 的最终溶液组成相同的方案 5 也未能达到如此快的提取速率。除此之外,方案 4 中大黄结构的形变过程应该是和 2 中相反的,这将会导致提取速率的降低,但是方案 4 的提取速率明显优于方案 6,这是从结构变化角度所不能解释的。因而除了颗粒结构变化的原因,还有另外的原因导致了溶剂交替变化过程中传质的增强。

从 1.3 小节的实验可以理解这一过程,实验结果如图 3 所示。示踪物的表观扩散系数在单一的水体系中时约为 $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,这在数量级上和多数水中的分子扩散系数是相同的,符合 1.3 中实验所作的假设。当毛细管外的溶剂不是水,而是和水互溶的乙醇、甲醇或者丙酮时,示踪物的表观扩散系数达到 $(5 \sim 10) \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 的数量级,是单一的水体系的 10~20 倍,反映了湍流扩散的效果。笔者认为这一现象是由于互溶溶剂的溶解引起的。



● △ □ ○ 分别对应表 2 中的 No.1 ~ 4
图中的点为实验值,曲线为理论值

图 3 传质分数随时间变化

以表 2 中的方案 2 为例,当毛细管浸入乙醇中时,毛细管中水和管外的乙醇将会由于热力学的原因立刻互相溶解,由于毛细管外的大体积溶剂在强烈的搅拌作用下始终接近纯乙醇,而毛细管内的溶剂为水,所以在毛细管的端口,会形成一个物质组成差异很大的微小区域,在这一区域内的微小尺度上具有很高的浓度梯度,在这一高浓度梯度的作用下,由于水醇的互溶,会在微观尺度上形成湍流,从而极大地强化了示踪物的传质过程。这一过程的原理和 Maragani 效应类似,都是由于界面处的高浓度梯度引起的。在大黄颗粒的提取过程中,先用一种溶剂浸润,再用另一种互溶溶剂进行提取,就会在大黄颗粒内外形成溶剂组成梯度,从而导致游离蒽醌提取过程的强化。由此可见,当由互溶溶剂组成的溶剂

体系中微观尺度上存在明显的组成不同时,就会由于溶剂的互溶效应引起溶剂的微观湍流,从而大大地强化目标组分的传质过程。这一过程中的流动特性和互溶溶剂在微观尺度上的传质过程还需要进一步的研究。

3 结语

互溶溶剂的交替浸取对于植物的提取具有明显的强化作用,可能的作用机理包含两部分:一方面由于互溶溶剂强烈的互溶作用引起湍流从而加强传质,另一方面植物骨架结构随着溶剂环境的变化而发生可逆的形变从而加强传质。由于互溶溶剂交替浸取具有快速、灵活和适用范围广的特性,可能为低能耗、低投入、高速率的植物提取过程提供一条潜在途径。

参考文献

- [1] Koeh F E, Carter G T. The evolving role of natural products in drug discovery[J]. *Nature Rev Drug Discov*, 2005(4):206.
- [2] Michael W F. Plants, medicines and man[J]. *J Sci Food Agri*, 2006, 86:1797.
- [3] Donald P B. Medicinal plants and phytomedicines: Linking plant biochemistry and physiology to human health[J]. *Plant Physiol*, 2000, 124: 507.
- [4] Szabolcs N. Separation strategies of plant constituents-current status[J]. *J Chromatogr B*, 2004, 812:35.
- [5] Denery J R, Dragull K, Li Q X, et al. Pressurized fluid extraction of carotenoids from *Haematococcus pluvialis* and *Dunaliella salina* and kavalactones from *Piper methysticum*[J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 501: 175.
- [6] Marr R, Gamse T. Use of supercritical fluids for different processes including new developments: A review[J]. *Chem Eng Process*, 2000, 39: 19.
- [7] Lang Q Y, Wai C M. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies: A practical review[J]. *Talanta*, 2001, 53: 771 - 782.
- [8] Vinatoru M. An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs[J]. *Ultrason Sonochem*, 2001(8):303.
- [9] Toma M, Vinatoru M, Paniwnyk L, et al. Investigation of the effects of ultrasound on vegetal tissues during solvent extraction[J]. *Ultrason Sonochem*, 2001(8):137.
- [10] Kaufmann B, Christen P, Veuthey J L. Parameters affecting microwave-assisted extraction of withanolides[J]. *Phytochem Analysis*, 2001(12): 327.
- [11] Kaufmann B, Christen P. Recent extraction techniques for natural products: Microwave-assisted extraction and pressurized solvent extraction[J]. *Phytochem Analysis*, 2002, 13: 105.
- [12] 吕阳成, 骆广生, 戴猷元. 溶剂中大黄颗粒的溶胀行为[J]. *清华大学学报: 自然科学版*, 2003, 43: 742. ■