

超声法提取槐米中芦丁的动力学研究

杨凯, 丛景香, 胡耀云, 邓湘华

(辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁鞍山 114051)

摘要: 以芦丁为研究对象, 对采用超声波从槐米中提取芦丁的动力学过程进行研究, 并建立其提取过程的动力学模型。分别考察芦丁浓度随超声提取过程中的因素——提取时间、提取温度、液固比的变化情况, 建立温度为 20, 30, 35, 40, 50℃, 液固比为 10, 20, 30, 40, 50 g/mL 条件下芦丁提取过程的二阶动力学模型, 最终确定超声法提取芦丁的最佳条件为: 提取时间 30 min, 提取温度 40℃, 液固比 10 g/mL。通过实验验证了所建立模型的有效性, 该研究可为芦丁的有效提取提供理论指导。

关键词: 化学分离工程; 超声提取; 芦丁; 动力学

中图分类号: TQ460.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2016)01-0021-05

Study on the dynamics of extracting rutin from *Sophora japonica* by ultrasonic extraction

YANG Kai, CONG Jingxiang, HU Yaoyun, DENG Xianghua

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning 114051, China)

Abstract: Rutin was used as the target, the dynamic processes of extracting rutin were studied by using ultrasonic extraction, and then the corresponding dynamics models were established. The changing of rutin concentrations with ultrasonic extraction time, extraction temperature, and the ratio of liquid and solid was investigated. Through a large number of experimental data, the second-order kinetic models of ultrasonic extracting rutin were established under different condition processes, such as at 20, 30, 35, 40, 50℃ and the ratio of liquid and solid were 10, 20, 30, 40, 50 g/mL, respectively. The optimum ultrasonic extraction conditions was as follows, extract time 30 min, extract temperature 40℃, liquid to solid ratio 10 g/mL. Validity of the models was verified by experiments. The experimental results can provide theoretical guidance for the effective extraction of rutin.

Key words: chemical separation engineering; ultrasonic extraction; rutin; dynamics

0 引言

芦丁是槲皮素(3, 5, 7, 3', 4'-五羟基黄酮醇)C3位上与一分子芸香糖结合成的双糖苷, 其化学结构式如图1所示。芦丁是槐米中重要的活性成分之一, 具有降低毛细血管脆性、改善微循环的作用, 在临床上主要用于糖尿病、高血压、高血糖等的辅助治疗^[1]。在中草药开发利用中, 探索提高有效成分提取率的理论依据是中草药现代化研究的一个重要方面。超声波提取法因具有提取温度低、速度快等优点, 在中药提取方面的应用日益增多。

超声波是一种弹性机械波, 在超声辅助提取过程中, 通过超声振动能产生并传递能量, 在产生强烈

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(新教师基金)(20122120120003); 辽宁省教育厅科研项目(L2014106)

作者简介: 杨凯(1992—), 男, 本科生, 主要研究方向: 中药成分提取与分离

通信联系人: 丛景香, 讲师, 主要研究方向: 制备色谱与应用. E-mail: congjingxiang@126.com

空化作用的同时, 伴有机械振动、乳化、扩散、击碎等次级效应, 从而破坏植物药材细胞, 促进提取溶剂及溶质的内外扩散, 最终使提取效率及目标物提取率得到提高。目前, 利用超声的综合效应提取中草药成分在实验研究方面取得了不少成果^[2-4]。但是, 有关超声提取中草药成分的机理研究较少, 有效成分的提取大多通过实验方法, 根据影响提取率的因素选取不同的水平条件设计实验, 优化工艺条件, 尚缺少理论指导^[5-6]。对于有效成分的浸提过程, 其中内扩散是整个浸提过程中传质阻力最大的步骤, 对传质起重要作用。这里以二阶动力学为基础, 建立不同条件下超声提取芦丁的动力学模型, 并对模型进行验证, 旨在为中药活性成分的超声提取提供参考。

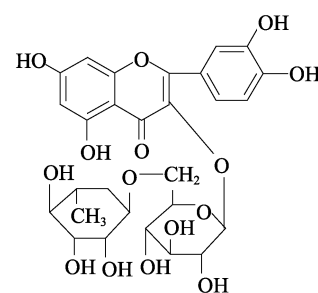


图1 芦丁的结构式

Fig. 1 Chemical structure of rutin

1 实验

1.1 实验仪器

KQ-300GVDV 型三频恒温数控超声器, 昆山市超声仪器有限公司; BS210S 电子天平 (0.1 mg~210 g), Startorius; LC-10AT 液相色谱输液泵, 日本岛津有限公司; SPD-10A 紫外检测器, 日本岛津有限公司; N2000 色谱数据工作站, 浙江大学智达信息工程有限公司; FW100 高速万能粉碎机, 天津泰斯特仪器有限公司。

1.2 实验试剂

槐米 (购于鞍山市站前大药房); 甲醇 (分析纯, 北京化工厂); 无水乙醇 (分析纯, 天津市大茂化学试剂厂); 二次蒸馏水 (自制)。

1.3 HPLC 检测条件

检测器: SPD-10AVP 紫外检测器; 检测波长: 257 nm; 色谱柱: 150 mm×4.6 mm; 固定相: 5 μm, ODS; 流动相: 甲醇:水 (体积比)=45:55; 流速: 1 mL/min; 检测柱温度: 20℃。

1.4 芦丁标准曲线的制作

配制一系列芦丁标准样品, 浓度分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30 g/L, 各取 2 μL 进行 HPLC 检测, 以芦丁的浓度为横坐标, 峰高为纵坐标, 绘制芦丁的标准曲线。

1.5 超声提取芦丁的动力学实验

将 1 g 槐米粉末用 10 mL 甲醇自然浸泡 10 min, 在温度 20℃ 下进行超声波提取, 以 2.5 min 为超声时间间隔取样, 对不同提取时间的超声提取样液进行 HPLC 检测, 对各提取样本中的芦丁含量数据进行分析, 建立 20℃、料液比为 1:10 (g/mL) 条件下, 芦丁超声提取的二级动力学模型。重复上述步骤, 依次在 30, 35, 40, 50℃ 4 个温度下进行超声提取实验, 分别对不同温度下芦丁的提取动力学过程进行分析, 建立各温度下芦丁超声提取的二阶动力学模型方程。

类似上述操作, 将 1 g 槐米分别用 20, 30, 40, 50 mL 的甲醇浸泡 10 min, 再分别在 20, 30, 35, 40, 50℃ 条件下超声提取, 以 2.5 min 为超声时间间隔取样, 重复上述实验步骤, 计算芦丁在各料液比下的二级动力学模型方程。

2 结果与讨论

2.1 芦丁标准曲线

图 2 为不同浓度下芦丁的检测结果，采用线性回归，得到芦丁浓度 C 与峰高 Y 的关系为 $Y=77.48+29.72C$ ，相关系数 $r=0.995 0$ 。本文中不同超声条件下、不同提取时刻对应的芦丁浓度即可根据该标准曲线计算得到。

2.2 超声时间与温度的影响

图 3 为不同提取温度下，芦丁浓度 C_t 与提取时间 t 的关系曲线。由图 3 可知，在同一温度下，芦丁的浓度随超声时间的增加而逐渐增大，当提取接近 30 min 时，芦丁浓度变化曲线趋于平缓，说明芦丁从槐米中提取过程渐渐达到动态平衡。而芦丁浓度随提取温度的增加呈先增大后减小的趋势，说明超声温度可增加芦丁成分的溶解及加快扩散过程，但温度为 50℃ 时，其他成分溶出，与芦丁分子竞争溶剂分子，反而使芦丁浓度降低。在提取温度为 40℃ 时，相比于同一时刻，芦丁浓度最大，提取率亦最大。

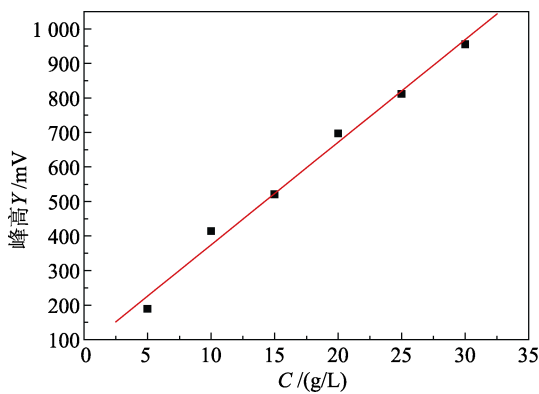


图 2 芦丁标准曲线
Fig. 2 Standard curve of rutin

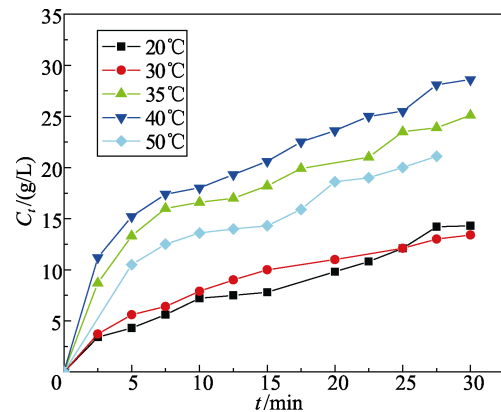


图 3 芦丁浓度 C_t 与提取时间 t 的关系曲线
Fig. 3 Relationships between rutin's concentration and extract time

2.3 芦丁提取的二阶动力学过程分析

若芦丁的超声提取过程满足二阶动力学速率方程，则

$$\frac{dC_t}{dt} = K(C_e - C_t)^2, \quad (1)$$

其中， t 为提取时间 (min)； C_t 为 t 时刻芦丁的浓度 (g/L)； C_e 为平衡浓度 (g/L)； K 为传质速率常数 [L/(min·g)]。将式 (1) 积分，代入边界条件 $t=0, C_t=0$ ，可知

$$C_t = \frac{t}{\left(1/KC_e^2\right) + (t/C_e)}, \quad (2)$$

式 (2) 也可写成

$$\frac{t}{C_t} = \frac{1}{KC_e^2} + \frac{t}{C_e}. \quad (3)$$

由式 (3) 可知，若芦丁提取满足二阶动力学速率方程，则 t/C_t 与 t 应呈直线关系，通过该直线的斜率与截距可求得平衡浓度 C_e 和二

表 1 不同温度下的回归方程

Tab. 1 Regression equations at different temperatures

温度/℃	斜率	截距	相关系数 r
20	0.043 98	0.966 7	0.906 0
30	0.029 69	0.235 8	0.993 6
35	0.054 57	0.667 6	0.991 4
40	0.029 58	0.223 4	0.984 1
50	0.035 97	0.382 2	0.968 4

阶速率常数 K 的值。采用 origin 软件作线性回归, 求得当液固比为 10 mL/g 时, 不同温度下的回归结果如表 1 所示。根据表 1 的结果可知, 在该液固比下, 超声时间与芦丁浓度的比值 (t/C_t) 随超声时间 (t) 的增大基本呈直线上升趋势, 说明芦丁的超声提取过程符合二级动力学特征。

2.4 液固比的影响

改变液固比 R (10~50 mL/g), 按照上述方法计算不同温度下的芦丁提取二阶动力学方程, 方程中平衡浓度 C_e 及传质速率常数 K 的计算结果分别如表 2 所示。由计算结果可知, 平衡浓度及传质速率常数 K 随液固比的增加没有明显的规律可循, 当液固比为 10 mL/g、提取温度为 40℃ 时, 芦丁平衡浓度最大, 提取率最高。

2.5 模型的验证

为验证模型 (二阶动力学方程) 的有效性, 以料液比为 1:20 (g/mL) 为例, 将提取温度 35℃ 下未进行模型计算的实验点与理论计算值进行比较。当超声提取时间为 17.5 min, 实验测得该时刻芦丁的浓度为 10 g/L; 通过获得的芦丁提取二阶动力学模型计算得到的理论值为 10.6 g/L, 比较两者, 有

$$(C_{t \text{ 理论}} - C_{t \text{ 实测}}) / C_{t \text{ 实测}} \times 100\% = 5.7\% \quad (4)$$

即此时此刻芦丁的实测浓度与模型预测值相差 0.6 g/L, 计算相对误差为 5.7%。分别对不同温度下得到的从槐米中提取芦丁的动力学模型进行验证, 结果显示理论值与实际值最大误差不超过 9.3%, 可知在实验范围内, 超声提取芦丁的动力学模型符合二阶动力学方程。

3 结论

建立适合中药材提取的动力学数学模型是定量研究中成药成分溶出规律的基础。这里对从槐米中超声提取芦丁的动力学过程进行分析, 考察了超声时间、超声温度、液固比对提取过程的影响。在考察的范围内, 对实验数据进行拟合, 建立了不同条件下, 超声提取芦丁的二阶动力学方程, 且方程可以较好地符合实际情况。确定了在提取时间为 30 min、提取温度为 40℃、液固比为 10 g/mL 的条件下, 超声提取芦丁的效果最佳。此外, 超声提取芦丁的过程是多种因素综合作用的结果, 对于未考虑因素的影响, 还有待进一步研究。

致谢

感谢辽宁科技大学精细分离中心各位老师及研究生同学在实验过程中的指导与帮助!

表 2 不同液固比 R 下的 C_e 和 K 值

Tab. 2 Values of C_e and K at different liquid to solid ratios

超声温度/℃	R /(mL/g)	C_e /(g/L)	K /[L/(min·g)]
20	10	22.74	0.002 00
30		33.68	0.003 74
35		18.33	0.004 46
40		33.81	0.003 92
50		27.80	0.003 39
20	20	16.70	0.068 0
30		14.70	0.134 0
35		14.30	0.132 0
40		20.40	0.057 2
50		29.40	0.025 8
20	30	11.60	0.130 0
30		11.40	0.171 0
35		13.20	0.068 3
40		12.10	0.096 0
50		11.80	0.180 0
20	40	13.50	0.161 0
30		14.60	0.125 0
35		18.60	0.059 0
40		17.90	0.062 0
50		20.40	0.057 2
20	50	18.60	0.059 0
30		18.00	0.062 0
35		19.80	0.051 0
40		20.30	0.049 0
50		19.10	0.059 0

[参考文献] (References)

- [1] 曹素萍, 李静. 槐米中芦丁的提取方法研究进展[J]. 海峡药学, 2014, 26 (11): 44-47.
CAO S P, LI J. The research progress on the extraction method of rutin from *Sopho japonica*[J]. Strait Pharmaceutical Journal, 2014, 26(11): 44-47. (in Chinese)
- [2] 茹丽叶, 李德生, 翁喜娇, 等. 超声提取日本槲木叶片芦丁工艺优化[J]. 食品工业科技, 2015, 36 (8): 282-285.
RU L Y, LI D S, WENG X J, et al. Optimizing ultrasonic-assisted extraction of rutin extraction from leaves of *Aralia elata* var. *inermis*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(8): 282-285. (in Chinese)
- [3] 王占一, 张立华, 王玉海, 等. 超声提取石榴皮多酚的传质动力学模型研究[J]. 中药材, 2015, 38 (5): 1063-1068.
WANG Z Y, ZHANG L H, WANG Y H, et al. Mass transfer kinetics model of ultrasonic extraction of pomegranate peel polyphenol[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials, 2015, 38(5): 1063-1068. (in Chinese)
- [4] 江慎华, 刘梦莹, 杜余辉, 等. 诃子总多酚恒温超声辅助提取与过程动力学研究[J]. 农业机械学报, 2015, 46 (2): 213-221.
JIANG S H, LIU M Y, DU Y H, et al. Extraction technology and dynamics of total polyphenols from *Terminalia chebula* Retz based on ultrasound assisted extraction with constant temperature[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(2): 213-221. (in Chinese)
- [5] 苏辉, 王伯初, 刘玮琦, 等. 天然药物提取过程的动力学数学模型[J]. 中草药, 2011, 42 (2): 384-391.
SU H, WANG B C, LIU W Q, et al. Kinetic mathematical models for extraction process of natural medicines[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2011, 42(2): 384-391. (in Chinese)
- [6] CHARPE T W, RATHOD V K. Extration of glycyrrhizic acid from licorice root using ultrasound: process intensification studies[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2012, 54: 37-41.