

溶剂提取法制备茄尼醇粗品的工艺条件研究

冯佳佳, 林 军, 顾正桂

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 改进了传统的溶剂提纯法, 以混合溶剂 A 为萃取溶剂, 以新鲜烘干后的烟叶为原料提取茄尼醇粗品, 产品提取率明显高于原有溶剂. 确定了合适的工艺条件: 溶剂比为 100 mL 溶剂 / 15 g 烟叶, 萃取浸泡时间为 5 h, 萃取次数为 2 次. 所得茄尼醇产品质量稳定, 有效降低了提取生物质中茄尼醇的生产成本, 为该产品进一步提纯创造了条件.

[关键词] 茄尼醇, 溶剂提取法, 萃取溶剂

[中图分类号] TQ 028.1 [文献标识码] B [文章编号] 1672-1292(2009)03-0051-04

Study on Technics' s Conditions of Extracting Solanesol From Biomass

Feng Jiajia, Lin Jun, Gu Zhenggui

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract A new method of extracting solanesol from biomass (such as fresh tobacco leaves) was proposed in this paper. The effects of main factors on extraction were discussed and the optimum conditions were as following: the solvent was mixed hydrocarbons A, the raw material was dry fresh tobacco leaves, the mass ratio of solvent to dry tobacco crude was 100 mL / 15 g, the times of extraction was twice, and the extracting time was 5 h. The product of solanesol thus obtained is stable in quality, and the producing cost of extracting solanesol from biomasses is greatly reduced, and hence the conditions are created for further purifying the products.

Key words solanesol, solvent extraction, extracted solvent

茄尼醇 (solanisol) 是一种直链型具有全反式结构的四倍半萜烯醇^[1], 具有显著的抗溃疡^[2]和降血压^[3]作用, 同时用作合成辅酶 Q₁₀、维生素 K₂ 等药物的中间体. 近年来的研究表明, 作为天然抗氧化剂的辅酶 Q₁₀ 在治疗心血管系统疾病^[4]、癌症^[5]和肝病^[6]等方面具有独特的疗效. 茄尼醇是合成辅酶 Q₁₀ 的必需原料, 因此建立一种高效提取茄尼醇的方法具有重要的应用价值和实际意义.

茄尼醇合成难度很大, 只能依赖从植物叶等生物质中提取. 它广泛存在于高等植物、哺乳动物和微生物体内, 以烟叶、马铃薯叶和桑叶中含量较高, 其中烟叶中茄尼醇含量高达 0.3% ~ 3%. 因此, 从烟草 (尤其是废次烟草) 中提取茄尼醇, 不仅能获得一种重要的医药原料, 而且能变废为宝, 提高烟草工业附加值, 具有重要的应用价值和实际意义.

烟叶中茄尼醇的提取方法有溶剂提取法^[7,8]、超临界 CO₂ 萃取法^[9]、鲜法匀浆萃取法^[10]等. 其中溶剂提取法较为常见, 是工业上传统的从生物质中提取茄尼醇的方法. 其他方法都是近代才发展起来的方法, 离工业应用尚有距离.

溶剂提取法提取烟叶中的茄尼醇, 传统的方法是首先将烟叶磨细烘干, 再加入所选溶剂 (传统工业化生产所用溶剂为正己烷, 用量通常为烟叶量的 10 倍以上), 搅拌回流后浸泡、抽滤, 反复处理几次后, 将所得滤液合并蒸馏得到粗品茄尼醇. 这种方法的优点是操作方便, 易于大规模工业化生产, 缺点是溶剂消耗量较大, 反复循环过程中有效化合物损失较多, 影响了茄尼醇提取的产率和成本. 如果能找到提取效率更高的萃取溶剂, 减少其循环次数, 则该方法生产成本可大大降低.

收稿日期: 2009-03-04

基金项目: 江苏省普通高校自然科学研究计划 (07KJD530114) 资助项目.

通讯联系人: 林 军, 博士, 副教授, 研究方向: 化工分离. E-mail: linjun@njnu.edu.cn

本文作者在前期研究中,发现混合溶剂 A 提取效果明显优于传统溶剂,在此基础上,进一步探讨及优化萃取条件,以期将来工业化生产提供较完备的基础数据.

1 实验

1.1 实验流程

实验过程中,采用普通的浸泡提取装置.每次实验时,称取一定量的磨细的烟叶,加入所选溶剂,搅拌回流浸泡一定时间,将所得滤液蒸馏得到粗品茄尼醇,同时回收溶剂,滤渣加入新鲜溶剂进行二次萃取,如此循环,直至所得滤渣中茄尼醇含量降至 0.1% 以下.具体流程如图 1 所示.

采用如图 1 所示的间歇流程,是为了实验过程中考察比较每次萃取的具体效果.在确定每一级提取的具体工艺条件后,可以采用将多次提取的滤液合并蒸馏的方法提取粗品茄尼醇并回收溶剂,具体工艺如图 2 所示.

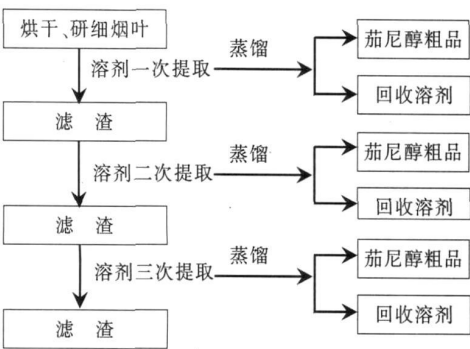


图 1 间歇提取流程
Fig.1 Batch extraction process

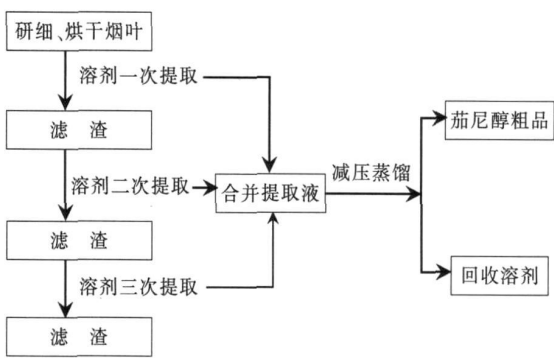


图 2 工业萃取过程
Fig.2 Industry extraction process

实验所用的检测装置是美国安捷伦公司的 LC-1100 型高效液相色谱仪,柱子为 C₁₈ 反向柱,检测器为紫外线检测器,柱温 35℃,柱压 6~8 MPa 大气压.

高效液相色谱实验条件:流动相为甲醇:乙醇(体积比 3:1);流速 1.5 mL/min;检测波长 215 nm;检测时间 10 min;柱温 35℃.图 3 中 a 为购买的纯品茄尼醇(标准物)的谱图,b 为实验中提取的粗品茄尼醇谱图.

1.2 溶剂的确定

茄尼醇是一种弱极性物质,按相似相溶原理,应选择极性较弱的提取溶剂.工业上提取茄尼醇的溶剂通常为 正己烷.作者在研究中发现,某混合溶剂 A 提取效果也很好,同时价格远低于正己烷.为了做比较,实验过程中还采用了其它几种常用溶剂,在相同的工艺条件下进行了茄尼醇的提取实验.工艺条件为:室温,5 h 浸泡,萃取剂与烟叶比为 100 mL 溶剂/15 g 烟叶,一次萃取后的结果如表 1 所示.

表 1 结果表明,在提取率、回收率及产品纯度等方面,溶剂 A 均明显优于传统溶剂.以下实验均采用溶剂 A 为萃取溶剂.

1.3 溶剂比例的确定

实验过程中,进一步考察了萃取剂与烟叶比例以及萃取次数对萃取效果的影响,结果见表 2.从表 2 的结果来看,同样萃取剂用量,当烟叶量增多时,得到的粗品纯度降低;烟叶量减少时,会增加单位产品溶剂的用量和循环量.综合考虑各因素后,选定一次萃取和二次萃取的萃取剂与烟叶比均为 100 mL 溶剂/

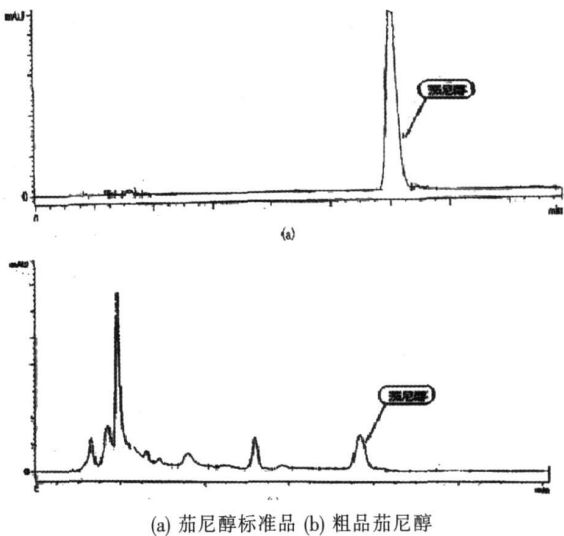


图 3 茄尼醇的高效液相色谱图
Fig.3 HPLC chromatograms of solanesol

15 g烟叶.

表 1 一次间歇萃取流程实验结果

Table 1 Experimental results of batch extraction process				
溶剂	溶剂 A	正己烷	丙酮	乙醇
粗品茄尼醇提取率 $I(w/w)\%$	1. 17	1. 05	0. 53	0. 34
溶剂回收率 $I(V/V)\%$	97. 93	97. 26	81. 41	88. 73
产品纯度 $\%$	17. 59	15. 29	5. 77	9. 90

注: 提取率 $(w/w)\%$ 为 (茄尼醇/烟末) 的重量百分数; 溶剂回收率 $(V/V)\%$ 为体积百分数; 计算提取率时茄尼醇换算为 100% 的纯品茄尼醇; 产品纯度为粗品干燥后所含茄尼醇量; 以上数据均为多次实验平均值.

1. 4 萃取时间与次数的确定

在确定了溶剂种类和合适的比例后, 需要进一步确定合适的萃取浸泡时间和萃取次数, 部分实验结果分别如表 3 表 4 所示.

表 3 确定萃取时间的实验结果

Table 3 Experimental results of determining the time of extraction process				
烟叶重量 /g	萃取浸泡时间 /h	溶剂用量 /mL	粗品量 /g	纯度 $\%$
15	3	100	0. 765 5	16. 41
	4	100	0. 926 7	17. 91
	5	100	1. 003 3	17. 59
	6	100	1. 004 6	17. 63

根据实验结果, 合适的萃取浸泡时间为 5 h 合适的萃取次数为 2 次, 2 次萃取即可将烟叶中绝大多数茄尼醇萃取出来, 也表明该溶剂萃取效果很好.

1. 5 原料的比较 (烟叶和烟梗)

烟叶和烟梗中都含有茄尼醇, 而传统工业化生产是将两种混合提取的. 实验过程考察了烟叶与烟梗分别作为原料时的提取效果, 结果如表 5 所示. 实验中所用烟叶或是烟梗的量都是 15 g 溶剂为 100mL.

从表 5 可以看出, 使用烟叶作为萃取原料时得到的粗品量明显多于烟梗.

2 结论

溶剂提取法提取生物物质中的茄尼醇是目前工业上获取茄尼醇的主要方法, 以混合溶剂 A 为萃取溶剂, 与传统溶剂相比, 在产品纯度、产品提取率、溶剂回收率方面均有所提高. 实验结果表明, 合适的工艺条件为: 溶剂比为 100 mL 溶剂 /15 g 烟叶, 萃取浸泡时间为 5 h 萃取次数为 2 次. 同时研究表明, 使用烟叶作为萃取原料时得到的粗品茄尼醇含量明显多于烟梗.

本文的实验工作为提取茄尼醇工业化生产技术的改进提供了较完备的基础数据.

表 2 确定溶剂比例实验结果

Table 2 Experimental results of determining the mass ratio of solvent to dry tobacco crude				
萃取剂: 烟叶 (mL/g)	第一次萃取		第二次萃取	
	粗品量 /g	纯度 $\%$	粗品量 /g	纯度 $\%$
100/20	0. 667 8	15. 63	1. 366 3	10. 22
100/15	1. 003 3	17. 59	1. 002 9	14. 81
100/10	1. 009 0	17. 25	1. 020 5	15. 60

表 4 确定萃取次数的实验结果

Table 4 Experimental results of determining the times of extraction process				
烟叶重量 /g	萃取次数	溶剂用量 /mL	粗品量 /g	纯度 $\%$
15	1	100	1. 003 3	17. 59
	2	100	1. 002 9	14. 80
	3	100	0. 108 6	2. 31

表 5 确定萃取原料的实验结果

Table 5 Experimental results of determining the raw materials				
原料	第一次萃取		第二次萃取	
	粗品量 /g	纯度 $\%$	粗品量 /g	纯度 $\%$
烟叶	1. 003 3	17. 59	1. 002 9	14. 81
烟梗	0. 432 2	5. 25	0. 301 9	3. 60

[参考文献] (References)

[1] Keene C K, Wagner G J Direct demonstration of divatrienediol biosynthesis in glandular heads of tobacco trichomes[J]. Plant Physiology 1985, 79: 1 026-1 032

[2] Yoshiyuki Tahara, Michiko Nagai, Katsura Kogure, et al. Antiulcer compounds US, 4221810[P]. 1980

[3] Shizumasa Kijima, Isao Yamatsu, Yuichi Inai, et al. Hypertension treating agent containing polyphenyl alcohol US, 4175139 [P]. 1979

[4] Koki Niihori, Hitoshi Yokoyama, Crestanello JA, et al. Acute administration of liposomal coenzyme Q10 increases myocardial

- tissue levels and improves tolerance to ischemia reperfusion injury Crestanello[J]. Journal of Surgical Research 1998, 79: 141-145.
- [5] Oytun Portakal, Özyay Özkaya, Mine Erden Inal et al. Coenzyme Q10 concentrations and antioxidant status in tissues of breast cancer patients[J]. Clinical Biochemistry, 2000, 33(4): 279-284.
- [6] Oytun Portakal, Mine Inal-Erden. Effects of pentoxifylline and coenzyme Q10 in hepatic ischemia/reperfusion injury[J]. Clinical Biochemistry, 1999, 32(6): 461-466.
- [7] 岑波, 段文贵, 赵树凯. 从废次烟草中提取茄尼醇的新工艺研究[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2002, 27(3): 240-242.
Cen Bq, Duan Wengui, Zhao Shukai. Study on new technology of extracting solanesol from abandoned tobacco leaves[J]. Journal of Guangxi University: Nature Science Edition, 2002, 27(3): 240-242. (in Chinese)
- [8] 段文贵, 陈小鹏, 安鑫南. 从烟草中提取茄尼醇的方法[J]. 林产化工通讯, 2000, 34(2): 21-25.
Duan Wengui, Chen Xiaopeng, An Xinnan. Methods of extracting solanesol from tobacco[J]. Journal of Chemical Industry of Forest Products (bimonthly), 2000, 34(2): 21-25. (in Chinese)
- [9] 李烈, 马振元, 丛晓东. 超临界 CO₂ 从烟叶中萃取茄尼醇的工艺研究[J]. 中国药科大学学报, 2002, 33(4): 351-353.
Li Lie, Ma Zhenyuan, Cong Xiaodong. Extraction of solanesol from tobacco leaves by supercritical fluid CO₂[J]. Journal of China Pharmaceutical University, 2002, 33(4): 351-353. (in Chinese)
- [10] 祖元刚, 赵春建, 李春英, 等. 鲜法匀浆萃取烟叶中茄尼醇的研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(6): 757-762.
Zu Yuangang, Zhao Chunjian, Li Chunying et al. Homogenate extraction of solanesol from fresh tobacco leaves[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2005, 19(6): 757-762. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]