

超临界 CO₂ 萃取-微波辅助提取红景天苷的研究



WANG Dan

王 丹, 薛 娇, 庞海妹, 蒋 芝, **王洪军**

(长春工业大学化学工程学院, 吉林 长春 130012)

摘 要: 采用超临界 CO₂ 萃取-微波辅助法, 研究了从红景天中提取红景天苷的工艺条件。结果表明: 适宜的超临界 CO₂ 萃取工艺条件为: 5.000 g 红景天粉末, 萃取压力 40 MPa, 萃取温度 55 ℃, 萃取时间 5 h, 夹带剂为无水乙醇; 萃取后红景天 1.000 g, 加入 30 mL 超纯水, 浸泡 2.0 h, 微波功率为 180 W, 微波处理 2 min, 红景天苷提取率高于 95 %。

关键词: 红景天; 红景天苷; 超临界 CO₂ 萃取; 微波提取

中图分类号: TQ351.0

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2011)02-0105-04

Supercritical Carbon Dioxide Extraction and Microwave-assisted Extraction of Salidroside from *Rhodiola sachalinensis*

WANG Dan, XUE Jiao, PANG Hai-mei, JIANG Zhi, **WANG Hong-jun**

(School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: The process conditions for the extraction of salidroside from *Rhodiola sachalinensis* were studied using supercritical CO₂ extraction-microwave-assisted extraction. The results showed that the optimum conditions of supercritical CO₂ extraction were: *Rhodiola sachalinensis* powder 5.000 g, extraction pressure 40 MPa, extraction temperature 55 ℃, extraction time 5 h, absolute ethyl alcohol as extrainer. After extraction, 30 mL ultrapure water was added into 1.000 g *Rhodiola sachalinensis* powder and it is soaked for 2.0 h. The it's treated with ultrasonic assisted for 2 min at ultrasonic power of 180 W. The extraction rate of salidroside was higher than 95 %.

Key words: *Rhodiola sachalinensi*; salidroside; supercritical CO₂ extraction; microwave extraction

红景天系草本或亚灌木植物, 因根、茎、花之浸液均为红色而得名^[1]。红景天在我国种类多、分布广、资源丰富, 具有极强的环境适应能力和生命力, 其安全性、有效性及适应原样作用愈来愈被人们所重视^[2]。现代药理研究^[3]表明, 红景天具有抗疲劳^[4]、抗衰老、抗抑郁、抗肝纤维化、抗病毒、免疫调节、增强记忆、改善睡眠等多种药理作用^[5-8], 其提取工艺的优化是国内外学者热衷的课题之一^[9-11]。常见的提取方法有回流法^[12]、水提法^[9]、超声波法^[13-14]、微波法^[15-16]、超临界 CO₂ 萃取法^[17-18]等。本研究采用超临界 CO₂ 萃取-微波提取联用的方法对其有效成分红景天苷进行提取。通过单因素试验, 确定了提取工艺的较佳条件, 并与超临界 CO₂ 萃取-超声波提取法进行了比较, 为红景天苷的研究提供了理论数据。

1 实验

1.1 材料与仪器

1.1.1 试剂与原料 红景天根茎购于吉林省长白山, CO₂ 气体(纯度 ≥ 99.5 %, 长春巨洋气体有限责任公司), 红景天苷标准品(Salidroside, 编号: 110818-200404 购自中国药品生物制品检定所)。超纯水(自制), 甲醇(色谱纯), 无水乙醇(分析纯 ≥ 99.7 %), 乙腈(色谱纯)。

1.1.2 仪器 Spe-ed sfe-2 超临界 CO₂ 流体萃取仪,美国 Applied Separation;S7G88A 微波炉;1100 Series 高效液相色谱仪,美国 Agilent;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司。

1.2 方法

超临界 CO₂ 萃取实验方法:精密称取 5.000 g 红景天原料,置于超临界 CO₂ 萃取釜内,打入相应夹带剂(不同体积分数的乙醇),升温,加压,萃取一定时间后,取出萃取后红景天残渣备用。

微波辅助提取实验方法:精密称取超临界 CO₂ 萃取后的红景天残渣 1.000 g,加入 30 mL 超纯水,浸泡 2.0 h,微波功率为 180 W,微波处理 2 min,抽滤定容,过 0.45 μm 膜,采用 HPLC 测定红景天苷含量并计算其提取率。

超声波提取实验方法:精密称取超临界 CO₂ 萃取后的红景天残渣 1.000 g,加入 15 mL 超纯水,浸泡 2.0 h,在 60 °C 超声功率为 80 W 条件下,超声波处理 20 min,抽滤定容,过 0.45 μm 膜,采用 HPLC 测定红景天苷含量并计算其提取率。

1.3 分析方法

1.3.1 色谱条件 色谱柱:Eclipse XDB-C18(4.6 mm × 150 mm,5 μm),流动相为:乙腈-水体积比为 20:80,流速 0.5 mL/min,检测波长 210 nm,柱温 30 °C,进样量 10 μL。

1.3.2 标准曲线的建立 精密称取红景天苷对照品 5 mg,用甲醇定容至 5 mL,精密吸取上述溶液 1 mL 置于 10 mL 容量瓶中并用甲醇定容,配制成 0.1 g/L 的对照品溶液。精密吸取该溶液 1、2、4、6、8、10 μL,分别进样测定。以红景天苷进样量(μg)为横坐标,峰面积积分为纵坐标,绘制标准曲线,得回归方程: $Y = 124.32959 + 1570.76382x$; $R^2 = 0.9955$

红景天苷在 0.1~1.0 μg 范围内线性关系良好。

1.3.3 提取率计算公式 在水提最优提取条件下,对 1.000 g 超临界 CO₂ 萃取后红景天做多次浸提试验,直至浸提液为无色,收集各次提取液,混均,过 0.45 μm 膜,采用 HPLC 测定其含量,计算红景天苷的质量,以此为基准,计算不同提取条件下红景天苷的提取率(y')。

$$y' = \frac{Y - 124.32959}{1570.76382 \times m \times 10} \times V \times 100\%$$

式中:Y—峰面积;m—原料中红景天苷的质量,mg;V—稀释体积,mL。

2 结果与讨论

探讨超临界 CO₂ 萃取-微波辅助提取联用的方法对红景天苷提取率的影响。通过单因素试验,对超临界 CO₂ 萃取时间、萃取压力、萃取温度、夹带剂质量分数等因素进行了研究,确定提取工艺的较佳条件。同时,对不同提取方法下红景天苷的提取率进行比较。

2.1 萃取压力对提取率的影响

在萃取温度 45 °C,萃取时间 2 h,7 mL 90% (质量分数,下同)乙醇作夹带剂的条件下,考察了萃取压力分别为 30、35、40、45、50 MPa 时对红景天苷提取率的影响,结果如图 1(a)所示。

从图中可以看出:红景天苷的提取率随超临界 CO₂ 萃取压力的升高而增大,当压力达到 40 MPa 时,提取率达到最大 91.5%,而压力继续上升,提取率增加缓慢。这主要是由于在相同温度下,溶质在超临界流体中的溶解度随压力的升高增大较迅速;而在较高压力下,溶解度随压力的升高变化较为缓慢。因此,选择 40 MPa 作为萃取压力。

2.2 萃取温度对提取率的影响

在萃取压力 40 MPa,其他因素同 2.1 节的条件下,考察了萃取温度分别为 45、50、55、60、65 °C 时对提取率的影响,结果如图 1(b)所示。

从图 1(b)可以看出:随着萃取温度的升高,提取率先随温度的升高而增加。在 55 °C 时,提取率较大,而后温度升高提取率下降,这可能是由于随着温度的升高,溶质的挥发性增大占主导地位,导致溶解度增大,因而提取率增加,而继续升温,密度的影响为主要因素,密度随温度的升高而降低,导致了

溶解度的减小,提取率降低。因此,以 55 ℃ 作为萃取温度。

2.3 萃取时间对提取率的影响

在萃取压力 40 MPa,萃取温度 55 ℃,7 mL 90 % 乙醇作夹带剂的条件下,考察了萃取时间分别为 2、3、4、5、6 h 时对提取率的影响,结果如图 1(c) 所示。

由图 1(c) 可以看出:随着萃取时间的增加,红景天苷的提取率升高。当萃取时间达到 5 h,萃取率较大,且萃取时间的继续增加对提取率无显著影响。因此,萃取时间选择 5 h。

2.4 夹带剂质量分数对提取率的影响

在萃取压力 40 MPa,萃取温度 55 ℃,萃取时间 5 h,夹带剂体积为 7 mL 条件下,考察了夹带剂乙醇质量分数分别为 60 %、70 %、80 %、90 %、100 % 时对提取率的影响,结果如图 1(d) 所示。

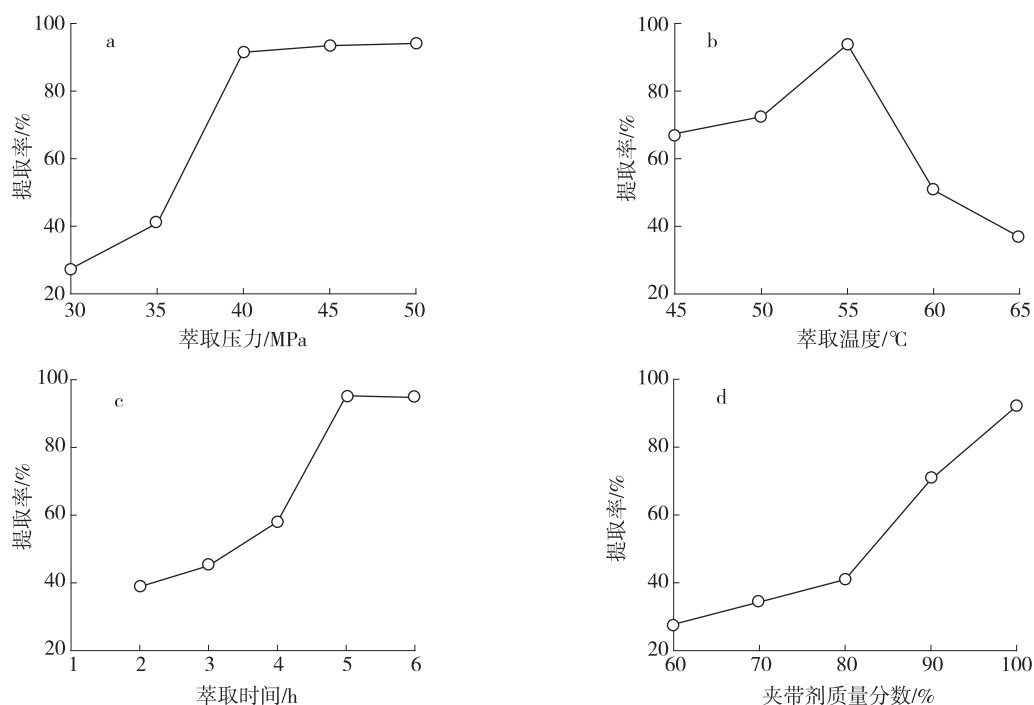


图 1 不同提取条件对提取率的影响

Fig. 1 Effects of different conditions on extraction yield

添加夹带剂可以改变超临界 CO₂ 流体的溶解能力和选择性,常用的夹带剂有水、甲醇、乙醇和丙酮等,它们在超临界 CO₂ 流体中的溶解度较低。较好的溶剂通常也是超临界 CO₂ 萃取溶质的较好夹带剂。研究表明苷元酪醇等成分在乙醇作为夹带剂的超临界 CO₂ 萃取红景天中提取率较高,而红景天苷的含量极少^[19]。因此本实验选用乙醇作为夹带剂对超临界 CO₂ 提取红景天苷进行研究,由图 1(d) 可以看出随着乙醇质量分数的增加,经超临界 CO₂ 萃取,微波辅助萃取后,红景天苷的提取率不断升高,因此,采用无水乙醇作为夹带剂进行萃取,此时,红景天苷的提取率达 92.08 %。

2.5 不同提取方法的比较

考察了超临界 CO₂ 萃取-超声波法与超临界 CO₂ 萃取-微波辅助法对红景天苷提取率的影响,可以得出:超临界 CO₂ 萃取-微波法对红景天苷的提取率为 95.3 %,而超临界 CO₂ 萃取-超声波法对红景天苷的提取率为 85.9 %。由此可见:采用相同条件的超临界 CO₂ 萃取后的红景天,应用微波法提取的红景天苷的率明显高于超声波法对红景天苷的提取率。

3 结论

研究表明,用红景天萃取红景天苷,超临界 CO₂ 萃取-微波提取法较佳工艺条件如下:

3.1 超临界 CO₂ 萃取:红景天粉末 5.000 g, 萃取压力 40 MPa, 萃取温度 55 ℃, 萃取时间 5 h, 夹带剂为无水乙醇。

3.2 微波提取法:1.000 g 超临界 CO₂ 萃取后的红景天残渣, 加入 30 mL 超纯水, 浸泡 2 h, 微波功率为 180 W, 微波处理 2 min, 在此条件下红景天苷提取率高于 95 %。

3.3 通过对超临界 CO₂ 萃取-微波提取法与超临界 CO₂ 萃取-超声波提取法的萃取效果进行比较可以看出, 超临界 CO₂ 萃取-微波提取法的提取率明显高于超临界 CO₂ 萃取-超声波提取法。采用超临界 CO₂ 萃取法, 具有溶剂量少、无污染等优点, 且微波提取法方便而省时。

参考文献:

- [1] 曹晓钢, 于刚, 王立军. 红景天苷研究进展[J]. 食品与药品, 2007, 9(7): 48-51.
- [2] 宋月英, 闫玉仙, 韩慧文, 等. 红景天苷药理研究进展[J]. 武警医学院学报, 2008, 17(7): 635-637.
- [3] 李玉山. 红景天属植物的研究进展[J]. 林产化学与工业, 2009, 29(2): 124-130.
- [4] MA Li, CAI Dong-lian, LI Huai-xing, et al. Anti-fatigue effects of salidroside in mice[J]. Journal of Medical Colleges of PLA, 2008, 23: 88-93.
- [5] 佟力, 席军. 红景天苷的药理作用研究进展[J]. 中外医疗, 2008, 27: 137-139.
- [6] 袁瑜, 张良, 李玉峰. 红景天活性成分及药理作用[J]. 食品与药品, 2007, 9(5): 54-57.
- [7] 贾建昌. 红景天抗疲劳作用机理的研究进展[J]. 甘肃中医, 2005, 18(11): 45-47.
- [8] 王振华, 张红. 红景天苷对 X 射线辐射损伤防护作用[J]. 辐射与环境, 2009, 25: 479-480.
- [9] 刘莱, 王东凯, 顾艳丽. 红景天提取工艺的优化[J]. 时珍国医国药, 2004, 15(4): 221-222.
- [10] PENG Yan, LUO Jing, LU Qing, et al. HPLC analysis, semi-preparative HPLC preparation and identification of three impurities in salidroside bulk drug[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2009, 49: 828-832.
- [11] ZHANG S Q, BIN H M, LIU C J. Extraction of bio-active components from *Rhodiola sachalinensis* under ultrahigh hydrostatic pressure[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(8): 3089-3095.
- [12] 林鹏程, 卢永昌, 祁米香, 等. 大花红景天中红景天苷最佳提取工艺的初步研究[J]. 青海医学院学报, 2004, 25(2): 112-115.
- [13] 程子毓, 洪美花, 陈元涛, 等. 恒温超声波法提取红景天根中红景天苷的工艺及含量测定研究[J]. 青海师范大学学报: 自然科学版, 2008(3): 80-82.
- [14] 王洋, 于涛, 阎秀峰. 红景天属植物根中红景天苷及其苷元酪醇的 HPLC 分析[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(3): 51-54.
- [15] 范明辉, 许时婴. 高山红景天中有效成分的微波辅助提取[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20: 353-356.
- [16] MAO Yu, LI Yan, YAO Ning. Simultaneous determination of salidroside and tyrosol in extracts of *Rhodiola L.* by microwave assisted extraction and high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007, 45: 510-515.
- [17] PAMELA I E, ESTERA S D. Extraction of rosavin from *Rhodiola rosea* root using supercritical carbon dioxide with water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 50: 29-32.
- [18] 陈铁壁, 袁先友, 张敏. 超临界 CO₂ 萃取苍子核仁油的工艺研究[J]. 生物质化学工程, 2009, 43(1): 5-8.
- [19] 王化田, 祖元刚, 毛子军. 超临界 CO₂ 萃取红景天中红景天苷-苷元酪醇的研究[J]. 植物研究, 2004, 24(4): 462-465.