

八角枝叶提油废水中莽草酸的提取工艺优选

杜正彩¹, 李学坚^{1*}, 黄月细², 林妍², 周振兴², 邓家刚¹, 胡文姬¹

(1. 广西中医药大学, 新药研究开发中心, 南宁 530023; 2. 广西邦尔药业有限公司, 广西百色 531500)

[摘要] **目的:** 优选从八角枝叶提油废水中提取莽草酸的工艺。**方法:** 以莽草酸含量为指标, 通过正交试验优选石灰膏和活性炭脱除废水中杂质的工艺条件, 将除杂后废水通过 201 × 7 (717) 型树脂柱进行阴离子交换, 用 1% HCl 洗脱, 收集洗脱液, 浓缩得粗品; 粗品用冰乙酸重结晶, 得莽草酸产品。**结果:** 石灰膏除杂最佳工艺为石灰膏用量 5%, 混合后 60 °C 保温 20 min; 活性炭除杂最佳工艺为用量 5%, 混合后 50 °C 保温 60 min, 可在任意 pH 下操作。莽草酸平均得率 37.60%, 产品中莽草酸纯度 98.84%。**结论:** 该工艺简单易行, 可有效处理八角枝叶提取挥发油后的废水, 且适于工业化大生产。

[关键词] 八角叶; 莽草酸; 提取工艺

[中图分类号] R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)09-0018-03

[doi] 10.11653/syfy2013090018

Optimization of Extraction Process for Shikimic Acid in Wastewater after Volatile Oil Extraction of Stems and Leaves of Star Anise

DU Zheng-cai¹, LI Xue-jian^{1*}, HUANG Yue-xi², LIN Yan²,
ZHOU Zhen-xing², DENG Jia-gang¹, HU Wen-ji¹

(1. Research and Development Centre of New Drugs, Guangxi
University of Chinese Medicine, Nanning 530023, China;

2. Guangxi Bonger Pharmaceuticals Co. Ltd, Baise 531500, China)

[Abstract] **Objective:** To optimize extraction technology of shikimic acid from wastewater, which was produced after volatile oil was extracted from leaves and stems of Star Anise. **Method:** With the content of shikimic acid as index, orthogonal tests were adopted to optimize technology conditions for removing impurities and pigments by lime paste and powdered activated carbon, then wastewater was enriched by resin 201 × 7 (717) anion exchange resin column, eluted by 1% HCl, collected eluate, concentrated to receive crude products; The crude products was recrystallized by acetic acid, obtained shikimic acid products. **Result:** Optimum impurity removal process of lime paste was as following: added 5% lime paste as per the wastewater volum, incubated for 20 min at 60 °C after mixing; Optimum impurity removal process of activated carbon was: added 5% as per the wastewater volum incubated for 60 min at 50 °C after mixing, operation at any pH. The average yield and purity of shikimic acid were 37.60%, 98.84%, respectively. **Conclusion:** This optimized technology was simple and feasible by deal with wastewater effectively, and it was suitable for industrial production.

[Key words] leaves of Star Snise; shikimic acid; extraction technology

[收稿日期] 20121122(007)

[基金项目] 国家科技部“十二五”科技攻关项目(2011BAI01B04); 广西科技厅项目(桂科攻 11107010-3-6)

[第一作者] 杜正彩, 硕士, 助理研究员, 从事中药新产品研究, Tel: 13978821371, E-mail: duzhengcai@ yahoo. com. cn

[通讯作者] * 李学坚, 博士, 教授, 从事中药新产品研发, E-mail: lixuejian@ tsinghua. org. cn

莽草酸是生产抗击禽流感药物“达菲”的重要原料^[1],大量存在于八角茴香和八角枝叶中^[2-3]。传统生产中一直以八角树的果实(八角茴香)为原料生产莽草酸^[4-5]。近年由于八角茴香市场走俏,造成莽草酸的价格居高不下。为降低莽草酸的生产成本,寻找新的替代生产原料已成研究热点。目前主要以八角树的枝叶为原料生产茴香油^[6-7],在水蒸气蒸馏过程中,部分水蒸气凝结成水,流经枝叶,可溶解、带走枝叶中部分莽草酸,归集于蒸馏釜底,形成含莽草酸的工业废水。为变废为宝,有效利用废水中莽草酸,降低莽草酸的成本,本实验拟开发一种新工艺,从八角枝叶提油废水中提取莽草酸。

1 材料

515 型高效液相色谱仪(美国 Waters),莽草酸对照品(美国 SIGMA 公司,批号 S5375),甲醇、乙腈、三氟乙酸均为色谱纯,含量测定用水为重蒸水,其余试剂均为分析纯。

广西邦尔药业有限公司 2012 年 9 月下旬以八角枝叶为原料提取茴香油过程中产生的废水,黏、稠、黑,莽草酸质量浓度 $39.52 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 方法与结果

2.1 工艺流程 八角枝叶提油后废水→加石灰膏→静置→滤取滤液→加活化后的活性炭→不时搅匀→滤取滤液→上 $201 \times 7(717)$ 树脂柱→用 HCl 洗脱→收集流出液→浓缩成稀膏→用冰乙酸加热溶解→加活化后的活性炭脱色→过滤→浓缩→析出莽草酸→如此反复重结晶 1~2 次→莽草酸产品。

2.2 莽草酸含量测定^[3]。

2.3 石灰膏的制备 生石灰购于广西田东县平马镇,用过量的水熟化,沥干成湿膏,即得。

2.4 活性炭粉的活化 用过量 1% HCl 水溶液浸泡 6~8 h,滤干,即得。

2.5 工艺优选 本提取工艺,其影响因素主要包括石灰膏、活性炭、冰乙酸及 $201 \times 7(717)$ 树脂精制。 $201 \times 7(717)$ 树脂的阴离子交换和冰乙酸精制过程是莽草酸生产的行业内通用方法,技术成熟、稳定,本文不做深入探讨;而石灰膏和活性炭是本文新工艺的关键工序,其参数对工艺的影响至关重要。

2.5.1 石灰膏除杂工艺 预先将八角枝叶提油后的废水(每份 250 mL)加热至预定温度,按正交试验安排加入石灰膏(湿重),保温一定时间,过滤,测定莽草酸含量。因素水平见表 1,试验安排及结果见表 2,方差分析见表 3。

表 1 八角枝叶提油废水的石灰膏除杂工艺正交试验因素水平

水平	A 石灰膏质量 分数/%	B 温度 /℃	C 时间 /min
1	1	20	20
2	5	60	40
3	10	100	60

表 2 八角枝叶提油废水的石灰膏除杂工艺正交试验安排

No.	A	B	C	D (空白)	莽草酸	
					质量浓度 /g·L ⁻¹	备注
1	1	1	1	1	34.72	混合液呈乳白状,难滤
2	1	2	2	2	28.14	少量沉淀,好滤
3	1	3	3	3	24.20	少量沉淀,好滤,滤液黑
4	2	1	2	3	28.43	不易产生沉淀
5	2	2	3	1	26.38	较多沉淀,好滤
6	2	3	1	2	21.44	较多沉淀,好滤,滤液黑
7	3	1	3	2	24.91	混合液呈乳白状,难滤
8	3	2	1	3	22.63	大量沉淀,好滤
9	3	3	2	1	16.57	大量沉淀,好滤,滤液黑
K ₁	87.06	88.06	78.79	77.67		
K ₂	76.25	77.15	73.14	74.49		
K ₃	64.11	62.21	75.49	75.26		
R	22.95	25.85	5.65	3.18		

表 3 石灰膏除杂工艺方差分析

方差来源	SS	f	MS	F	P
A	87.88	2	43.94	47.90	<0.05
B	112.27	2	56.14	61.19	<0.05
C	5.37	2	2.68	2.93	>0.05
D(误差)	1.83	2	0.92		

注: $F_{0.05}(2,2) = 19.00$ (表 6 同)。

由直观分析可知,各因素对石膏灰除杂工艺的影响顺序为 $B > A > C$;方差分析表明 A, B 因素具有显著性影响。但石灰膏用量过少和温度过低,不易与废水中杂质完全反应,虽然莽草酸损失减少,但过滤性和滤液的质量不佳。综合分析最佳工艺为 $A_2B_2C_1$,即石灰膏 5%,混合后 60℃ 保温 20 min。

2.5.2 活性炭除杂工艺 将经石灰膏处理后的废水 9 份,每份 250 mL(莽草酸质量浓度 $27.35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),调节到所需 pH 并加热至预定温度,按比例加入活化后的活性炭粉(按干重计),保温一定时间,过滤,取续滤液,测定莽草酸含量。因素水平见表 4,试验安排及结果见表 5,方差分见表 6。

表 4 八角枝叶提油废水的活性炭除杂工艺正交试验因素水平

水平	A 活性炭质量分数/%	B 温度/℃	C 时间/min	D pH
1	1	20	30	5
2	5	50	60	7
3	10	100	120	9

表 5 八角枝叶提油废水的活性炭除杂工艺正交试验安排

No.	A	B	C	D	莽草酸	
					质量浓度 /g·L ⁻¹	备注
1	1	1	1	1	26.73	好滤,滤液与原液相似
2	1	2	2	2	21.01	好滤,滤液颜色深
3	1	3	3	3	17.08	好滤,滤液颜色深
4	2	1	2	3	20.37	好滤,滤液颜色深
5	2	2	3	1	18.22	好滤,滤液颜色浅
6	2	3	1	2	13.35	好滤,几无颜色
7	3	1	3	2	18.78	好滤,滤液颜色浅
8	3	2	1	3	16.47	好滤,滤液几无颜色
9	3	3	2	1	9.31	好滤,滤液几无颜色
K ₁	64.82	65.88	56.55	54.26		
K ₂	51.94	55.7	50.69	53.14		
K ₃	44.56	39.74	54.08	53.92		
R	20.26	26.14	5.86	1.12		

表 6 活性炭除杂工艺方差分析

方差来源	SS	f	MS	F	P
A	70.09	2	35.05	318.86	<0.05
B	115.74	2	57.87	526.51	<0.05
C	5.77	2	2.89	26.25	<0.05
D(误差)	0.21	2	0.11		

由直观分析可知,各因素对活性炭除杂工艺的影响顺序为 B>A>C>D。以极值最小的 D 因素为误差项进行方差分析,结果表明因素 A、B、C 均对除杂工艺有显著影响。最佳活性炭除杂工艺为 A₂B₂C₂D_{1,3},即活性炭质量分数 5%,混合后 50℃保温 60 min,在任意 pH 下操作。

2.6 验证试验 取八角枝叶提油后废水 3 份,每份 200 L(莽草酸质量浓度 39.52 g·L⁻¹),按上述工艺流程处理,进行 3 次中试验证试验,得莽草酸产品,结果石灰膏处理后莽草酸平均质量浓度 27.46, 27.81, 28.23 g·L⁻¹,活性炭粉处理后则为 21.54, 21.89, 22.17 g·L⁻¹,产品中纯度分别为 98.72%, 99.13%, 98.68%;莽草酸得率分别为 38.21%, 37.34%, 37.27%;说明优选的工艺稳定可行。

3 讨论

以八角枝叶为原料提取精油的历史较为悠久^[7],但对其废水却从未加以利用,本实验为首次报道。提取莽草酸的方法和工艺技术有多种,如吸附法^[4]、微波辅助提取法^[8]、超声辅助提取法^[9]等,本实验采用的石灰膏和活性炭除杂工艺亦为首次报道。

在较高温度时,废水中黏液质和油质能与石灰膏发生反应,生成水不溶物而被除去,但莽草酸不易与石灰膏反应而大部分被保留在溶液中。同时研究中发现,时间的影响甚小,可能是当温度足够高时,石灰膏可在 <20 min 内与废水中杂质发生较完全的反应,从而使时间参数的优选无统计学意义。

中试研究结果表明,莽草酸在石灰膏处理中平均损失率达 29.57%,活性炭粉处理中平均损失率达 21.41%,从而使产品中莽草酸得率偏低。如果不用石灰膏和活性炭粉处理,废水中油质将直接黏附于 201×7(717)交换树脂上,从而使交换树脂失效;同时该工艺是对有害废水的再利用,变废为宝,有较好的经济和社会效益。

[参考文献]

- [1] 郭钦惠. 莽草酸的研究现状[J]. 现代医药卫生, 2009, 25(23): 3586.
- [2] 吴俊珠, 周浓, 周梅, 等. RP-HPLC 测定松龄血脉康胶囊中莽草酸的含量[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(5): 113.
- [3] 袁经权, 许旭东, 许娜, 等. 八角茴香春果和秋果以及不同部位的莽草酸含量分析[J]. 广西植物, 2009, 29(6): 850.
- [4] 黄芳芳, 苏小建. 利用吸附法从八角中提取分离莽草酸的研究[J]. 时珍国医国药, 2010, 21(8): 1977.
- [5] 陈颢, 陈玉冲, 张继光, 等. 八角茴香中莽草酸提取工艺优化研究[J]. 中国调味品, 2011, 36(1): 44.
- [6] 韦静, 李芳耀, 杨新平, 等. 容县八角叶中挥发油成分气质联用分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(24): 58.
- [7] 刘永华. 提高八角茴香油蒸馏得油率的几项措施[J]. 林产化工通讯, 1998, 32(3): 20.
- [8] 林海祿, 彭雪娇, 罗明标. 微波辅助提取八角茴香中莽草酸的工艺研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(3): 137.
- [9] 刘洁, 李秋庭, 陆顺忠, 等. 超声波提取八角莽草酸工艺研究[J]. 粮油食品科技, 2009, 17(5): 47.

[责任编辑 仝燕]