

超声强化超临界 CO₂ 萃取人参皂苷的研究

罗登林, 聂英, 钟先锋, 辛莉
(河南科技大学食品与生物工程学院, 洛阳 471003)

摘要: 为了探讨超声波对超临界 CO₂ 萃取(SCE)的影响, 考察了在不同萃取温度、萃取压力、萃取时间和流体流量下, 有、无超声时超临界 CO₂ 萃取人参皂苷的萃取率。试验结果发现, 超声强化超临界 CO₂ 萃取(USCE)的合适萃取温度比没加超声(SCE)时的低 10℃; 在各自合适的萃取压力下, USCE 的皂苷萃取率是 SCE 的 1.64 倍; CO₂ 流体的流量大更有利于 USCE。在 SCE 中, 超声的加入能明显提高产物的萃取率和生产效率, 降低生产能耗和节约生产成本。

关键词: 超声; 超临界 CO₂; 萃取; 传质; 人参皂苷

中图分类号: TQ910351.2

文献标识码: B

文章编号: 1002-6819(2007)6-026-03

罗登林, 聂英, 钟先锋, 等. 超声强化超临界 CO₂ 萃取人参皂苷的研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6): 256-258.

Luo Denglin, Nie Ying, Zhong Xianfeng, et al. Ultrasound-assisted extraction of ginsenosides from ginseng in supercritical CO₂[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(6): 256-258. (in Chinese with English abstract)

0 引言

由于超临界流体特别是超临界 CO₂(SC-CO₂) 具有无毒、不燃烧、对环境友好、产品质量高等优点, 在分离、化工、材料、色谱等方面显示出广阔的应用前景^[1-3]。但是 SC-CO₂ 在萃取方面仍存在着压力高、时间长、传质效率低和萃取产率低等缺点, 尤其对于固体物料表现明显, 因而限制了它的工业化应用^[4]。仅靠单独超临界 CO₂ 萃取(SCE)的经济性已受到质疑, 目前将 SCE 技术与其它先进分离技术相结合, 走技术集成的道路来降低 SCE 的生产成本, 逐渐成为研究的热点^[5-8]。

超声波是频率在 $2 \times 10^4 \sim 10^9$ Hz 的声波, 由于具有传播方向性较强, 传播介质质点振动加速度大, 声强大的超声波在液体中传播时能产生空化现象等特点, 因而在分离方面的应用日益受到重视^[9, 10]。

针对 SCE 存在上述缺陷, 目前已有相关文献报道将超声技术引入到 SC-CO₂ 萃取中, 并探讨了超声参数对萃取率的影响, 但均未详细研究在不同萃取条件下超声强化萃取的效果^[11-13]。本文将人参皂苷为萃取对象, 针对这一问题进行深入研究, 以进一步了解超声强化萃取传质效果。

1 材料与方法

1.1 材料与装置

人参, 经广东药学院中药专家鉴定为白参, 烘干后粉碎过 40 目筛, 测得含水率 5.66%; 人参二醇标准品, 中国药品生物制品检定所提供; CO₂, 广州粤港气体公司生产, 纯度(体积分数) > 99.5%; 琥珀酸二(2-乙基己基)酯磺酸钠(bis(2-ethylhexyl)

sodium sulphosuccinate, AOT)、乙醇、香草醛、高氯酸、甲醇均为分析纯; 1 L 的超声强化超临界 CO₂ 萃取装置, 具体结构见文献[13]。

1.2 方法

称取人参 100 g, 用 60 mL 水预浸泡 12 h, 放入 1 L 萃取罐中。140 mL 乙醇用夹带剂泵加入, 设定分离温度和压力分别为 55℃ 和 5 MPa。超声功率密度为 100 W/L, 频率为 20 kHz, 辐照方式为 6 s/6 s(即超声连续辐照时间/超声间歇时间)。萃取物减压浓缩至干, 以人参二醇作标准品, 采用香草醛-冰乙酸-高氯酸法测定萃取固形物中皂苷的含量^[14], 按下式计算人参皂苷的萃取率。

$$E = \frac{m_1}{m_0 \times w} \times 100$$

式中 E ——人参皂苷的萃取率, %; m_0 ——人参原料的质量, g; w ——原料中的人参皂苷质量分数, %; m_1 ——萃取的人参皂苷的质量, g。

2 结果与分析

2.1 萃取温度的影响

试验结果见图 1。萃取温度对 SCE 的影响有两个方面。有利方面: 随着温度的升高, 分子热运动速度加快, 相互碰撞的几率增大, 与溶剂接触的机会增加, 并且温度的升高使 CO₂ 的黏度降低, 扩散系数增大, 传质速度加快; 不利方面: 温度升高引起 CO₂ 的密度降低, 对溶质的溶解度下降, 引起萃取率的下降。因此, 在一定的压力条件下, 温度对萃取率的影响是这两个方面综合影响的结果。图 1 结果表明, 对于 SCE, 在 25 MPa 下, 人参皂苷的合适萃取温度为 50℃, 高于或低于此温度都不利于萃取; 当萃取温度低于 50℃ 时, 随着温度的升高, 皂苷的萃取率增大; 当温度高于 50℃ 时, 皂苷的萃取率开始下降。

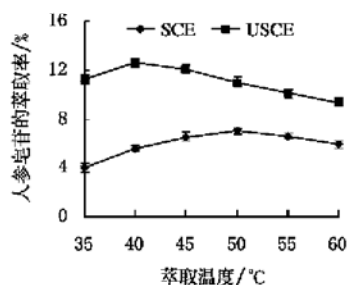
对 USCE, 在一定的压力下, 温度对萃取率的影响遵循单纯 SCE 同样的规律, 但超声场的加入使人参皂苷的萃取率明显升高, 即使在较低的萃取温度下, 仍可获得较高的萃取率。一方面

收稿日期: 2006-09-26 修订日期: 2007-05-17

基金项目: 河南科技大学博士科研启动基金

作者简介: 罗登林(1976-), 男, 湖北省麻城市人, 博士, 主要从事天然产物超声化工技术和超临界流体的研究。洛阳 河南科技大学食品与生物工程学院, 471003。Email: luodenglin@sohu.com

超声在媒质中传播时,其振动能量不断地被媒质吸收转变为热能,导致媒质温度的升高,使得 SC-CO₂ 的温度升高,传质速度加快;另一方面超声产生的机械波动效应能强化传质效果,尤其在临界温度附近这种效果表现得更为明显,从图 1 中也可以得到说明。这是因为在临界温度附近,温度微小的变化能引起超临界流体密度较大的变化。例如,在 25 MPa 下,当温度从 35℃ 上升到 45℃ 时,CO₂ 的密度从 900 kg/m³ 降到 845 kg/m³ 左右。对于 20 kHz、功率密度为 100 W/L 的超声波,若萃取温度为 35℃,则 CO₂ 密度 $\rho = 900 \text{ kg/m}^3$,声速 $c = 627 \text{ m/s}$,声强 $I = 10 \text{ W/cm}^2$,对应的声压幅值 $P_A = (2\rho cI)^{1/2} = 3.36 \times 10^5 \text{ N/m}^2$,即声压值在每秒钟内要在 336 kPa 到 -336 kPa 之间变化 2 万次;当萃取温度为 45℃,则 CO₂ 密度 $\rho = 845 \text{ kg/m}^3$,声速 $c = 574 \text{ m/s}$,声强 $I = 107 \text{ W/cm}^2$,对应的声压幅值 $P_A = 3.11 \times 10^5 \text{ N/m}^2$,即声压值在每秒钟内要在 311 kPa 到 -311 kPa 之间变化 2 万次^[15]。可见低温更利于超声对 SCE 的强化效果,但温度太低则不利于萃取传质效果。由图 1 可知,超声强化 SCE 人参皂苷的合适温度为 40℃,比 SCE 的低。

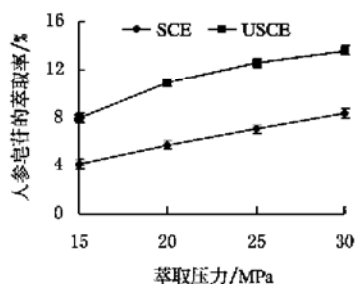


试验条件: 萃取压力为 25 MPa, 萃取时间为 4 h,
CO₂ 流量为 3.0 L/h

图 1 萃取温度对 SCE 和 USCE 萃取人参皂苷的影响
Fig. 1 Effect of extraction temperature on ginsenosides extraction in Supercritical CO₂ Extraction(SCE) and Ultrasound-assisted Supercritical CO₂ Extraction(USCE)

2.2 萃取压力的影响

试验结果见图 2。由图 2 可以看出,对于 SCE 和 USCE,人参皂苷的萃取率均随压力的升高而增大,但两者增加的趋势不同。对于 SCE,皂苷萃取率随压力升高呈近线性上升,说明压力在



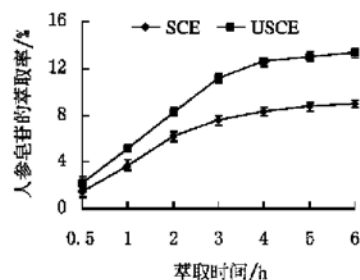
试验条件: SCE 和 USCE 的萃取温度分别为 50℃ 和 40℃,
萃取时间为 4 h, CO₂ 流量为 3.0 L/h

图 2 萃取压力对 SCE 和 USCE 萃取人参皂苷的影响
Fig. 2 Effect of extraction pressure on ginsenosides extraction in SCE and USCE

30 MPa 内对皂苷萃取率的影响十分显著;对于 USCE,萃取压力在 20 MPa 内时,皂苷萃取率与压力的关系与 SCE 相似,但当压力达到 25 MPa 以上时,曲线的斜率已呈明显的下降趋势,说明此时压力对萃取率的影响程度减小。由于试验允许的最大压力为 30 MPa,因此未能对 30 MPa 以上压力对皂苷萃取率的影响进行考察。

2.3 萃取时间的影响

试验结果见图 3。图 3 表明,随萃取时间延长,人参皂苷的萃取率上升,但 USCE 的萃取速率曲线与 SCE 的明显不同,其萃取速率明显要高于 SCE 的,并且随时间的延长两者的差距更加明显。这是因为在萃取初始阶段,物料中人参皂苷含量高,并且有相当部分的皂苷存在于颗粒表面,皂苷从物料表面扩散进入超临界流体中很快,此时超声的强化作用表现不明显,但随着萃取时间的延长,人参原料中皂苷的含量逐渐下降,皂苷从原料内扩散进入超临界流体中的时间延长,此时颗粒内部传质起主导作用。在萃取 4 h 后,USCE 的皂苷萃取率明显高于 SCE 的。在相同的时间内加有 USCE 的人参皂苷萃取过程明显加快,在达到相近的萃取率时,时间较 SCE 缩短了近一半。

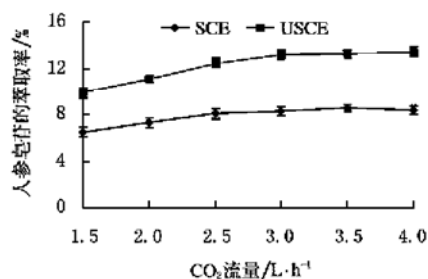


试验条件: SCE 和 USCE 的萃取温度分别为 50℃ 和 40℃,
萃取压力分别为 30 MPa 和 25 MPa, CO₂ 流量为 3.0 L/h

图 3 萃取时间对 SCE 和 USCE 萃取人参皂苷的影响
Fig. 3 Effect of extraction time on ginsenosides extraction in SCE and USCE

2.4 CO₂ 流量的影响

试验结果见图 4。CO₂ 的流量对萃取的影响两个方面,一方面随流体流量的增加,溶质通过料层速度加快,与物料的接触作用增强,溶质与溶剂之间的传质传热效果随之提高,萃取过程加



试验条件: SCE 和 USCE 的萃取温度分别为 50℃ 和 40℃,
萃取压力分别为 30 MPa 和 25 MPa, 萃取时间都为 4 h

图 4 CO₂ 流量对 SCE 和 USCE 萃取人参皂苷的影响
Fig. 4 Effect of carbon dioxide flow rate on ginsenosides extraction in SCE and USCE

快,特别是对于一些溶解度较大,而原料中溶质含量比较丰富的情况,适当增大流量能显著提高萃取率;另一方面,当流量增加到一定程度后,超临界流体与物料之间的传质时间变短,使溶质来不及与溶剂充分作用就通过了萃取床,导致萃取率的下降和流体的耗量增加,增加生产成本^[16]。图4表明,在相同的流体流量条件下,与SCE相比,USCE的萃取率高于SCE法。对于SCE和USCE,CO₂流量分别选择2.5、3.0 L/h较合适,可见流量大更有利于USCE萃取人参皂苷。

3 结 论

与单纯的SCE法相比,USCE法能明显缩短SCE的萃取时间,降低萃取温度,提高萃取萃取产物的得率,在CO₂流体流量大的条件下更有利于超声强化超临界CO₂的萃取。在萃取温度、压力和时间分别为50℃、30 MPa和4 h,CO₂流量为2.5 L/h,分离温度和压力分别为55℃和5 MPa的优化条件下,SCE的人参皂苷萃取率达8.06%;在萃取温度、压力和时间分别为40℃、25 MPa和4 h,CO₂流量为3.0 L/h,分离温度和压力分别为55℃和5 MPa,超声功率密度、频率和辐照方式分别为100 W/L、20 kHz和6 s/6 s的优化条件下,USCE的人参皂苷萃取率达13.20%。超声的加入能明显提高超临界CO₂萃取人参皂苷的萃取率和生产效率,降低生产能耗和节约生产成本。

[参 考 文 献]

- [1] Casal E, Ramírez P, Iba  ez E, et al. Effect of supercritical carbon dioxide treatment on the Maillard reaction in model food systems[J]. *Food Chemistry*, 2006, 97(2): 272– 276.
- [2] Liu J C, Raveendran P, Shervani Z, et al. Synthesis of Ag and AgI quantum dots in AOT-stabilized water-in-CO₂ microemulsions [J]. *Chemistry- A European Journal*, 2005, 11(6): 1854– 1860.
- [3] 许克勇,吴彩娥,李元瑞,等. 超临界二氧化碳萃取蒜汁中大蒜油的研究[J]. *农业工程学报*, 2005, 21(4): 150– 154.
- [4] Berna A, Tarrega A, Blasco M, et al. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel: effect of the height of the bed[J]. *Journal Supercritical Fluids*, 2000, 18(3): 227.
- [5] Riera E, Golas Y, Blanco A, et al. Mass transfer enhancement in supercritical fluids extraction by means of power ultrasound[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004, 11: 241– 244.
- [6] 丘泰球,杨日福,胡爱军,等. 超声强化超临界流体萃取薏苡仁油和薏苡仁酯的影响因素及效果[J]. *高校化学工程学报*, 2005, 19(1): 30– 35.
- [7] 杨日福,丘泰球,罗登林. 超临界CO₂流体中超声空化阈值的研究[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2005, 33(12): 100– 104.
- [8] Balachandran S, Kentish S E, Mawson R, et al. Ultrasonic enhancement of the supercritical extraction from ginger [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(6): 471– 479.
- [9] Kimbaris A C, Siatis N G, Daferera D J, et al. Comparison of distillation and ultrasound-assisted extraction methods for the isolation of sensitive aroma compounds from garlic (*Allium sativum*) [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2006, 13(1): 54– 60.
- [10] 马海乐,肖海芳,骆琳. 条斑紫菜藻红蛋白的脉冲超声辅助提取[J]. *农业工程学报*, 2007, 23(1): 207– 211.
- [11] 罗登林,丘泰球,王睿瑞. 不同强化方法对超临界CO₂萃取人参皂甙的影响[J]. *精细化工*, 2006, 23(3): 269– 272.
- [12] 罗登林,丘泰球,王睿瑞. 超声对超临界CO₂萃取传质的影响[J]. *精细化工*, 2006, 23(4): 368– 371.
- [13] 罗登林,丘泰球,贲永光. 超声对超临界CO₂反相微乳萃取人参皂甙的影响[J]. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2006, 27(3): 202– 206.
- [14] 李波. 人参皂苷检测常用对照品研究[J]. *时珍国医国药*, 2003, 14(1): 11– 12.
- [15] 袁衣全. 近代超声原理及应用[M]. 南京: 南京大学出版社, 1996.
- [16] 廖传华,黄振仁. 超临界CO₂流体萃取技术、工艺开发及其影响[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 28– 29.

Ultrasound-assisted extraction of ginsenosides from ginseng in supercritical CO₂

Luo Denglin, Nie Ying, Zhong Xianfeng, Xin Li

(Food and Bioengineering College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

Abstract: In order to explore the effect of ultrasound on the extraction of ginsenosides from ginseng in Supercritical CO₂ Extraction (SCE), the extraction rates of ginsenosides under with and without ultrasound were compared at different extraction temperatures, pressures, times and fluid flow rates. Results show that the suitable extraction temperature of Ultrasound-assisted Supercritical CO₂ Extraction(USCE) is lower 10 °C than that of without ultrasound. At their suitable extraction pressures, the ginsenosides extraction rate of USCE is 1.64 times of that of SCE. Higher flow rate of CO₂ is beneficial to USCE than to SCE. Ultrasound added in SCE can improve extraction rate and reduce energy consumption and cost.

Key words: ultrasound; supercritical CO₂; extraction; mass transfer; ginsenosides