

剂的作用,因此水分子辅助质子迁移比分子内直接质子迁移容易的多.在2-氯烟酰胺及其水合物中,C,N和O原子一般采取 sp^2 或 sp^3 杂化方式,其理想的键角分别为 109.5° 和 120.0° ,在分子内直接质子迁移的过渡态TS1中,相关 $\angle C8O9H11$ 和 $\angle C8N10H11$ 的键角分别只有 74.9° 和 73.8° ,在水分子辅助质子迁移的过渡态TS1W中, $\angle C8O9H14$ 和 $\angle C8N10H11$ 的键角分别为 104.8° 和 106.5° .比较可以看出,与质子迁移有关的角

度越接近理想的键角,其质子迁移越容易进行.

3 结论

在气相中,无论是孤立的2-氯烟酰胺分子或者是其一水合物,酮式结构总是比烯醇式结构稳定.分子内直接质子迁移过程需要较大的活化能,而水分子辅助质子迁移过程由分子内质子迁移转变为分子间质子交换过程,活化能远远小于分子内直接质子迁移过程的活化能.

参考文献

- [1] Li P, Bu Y X. Investigations of Double Proton Transfer Behavior between Glycinamide and Formamide using Density Functional Theory[J]. J. Phys. Chem. A, 2004, 108(46): 10288-10295.
- [2] Barone V, Adamo C. Density Functional Study of Intrinsic and Environmental Effects in the Tautomeric Equilibrium of 2-Phyridone[J]. J. Phys. Chem. 1995, 99(41): 15062-15068.
- [3] Contreras J G, Alderete J B. Ab initio SCRF study of thtautomer equilibrium of 2-thiopyrimidine[J]. Chem Phys Lett, 1995, 232: 61-66.
- [4] 张慧,薛英,谢代前,等.2-羟基咪唑在气相和水中的异构平衡和质子迁移的从头算计算和 Monte Carlo 模拟[J].化学学报,2005,63(9):791-796.
- [5] 张慧,薛英,徐凯来,等.2,4-二巯基胸腺嘧啶的异构化和质子迁移的理论研究[J].化学学报,2003,61(12):1926-1929.
- [6] Parr R G, Yang W. Density-functional Theory of Atoms and Molecules[M]. Oxford:Oxford University Press, 1989.
- [7] 陈文凯,许娇,章永凡,等.2-羟基吡啶质子迁移过程的理论研究[J].物理化学学报,2002,18(9):802-807.
- [8] 国永敏,李宝宗.2-巯基苯并咪唑及其类似物互变异构体的理论研究[J].化学学报,2007,65(16):1561-1567.
- [9] Mezey P G., Ladik J J. A Non-Empirical Molecular Orbital Study on the Relative Stabilities of Adenine and Guanine Tautomers[J]. Theor. Chim. Acta, 1979;52, 129.
- [10] Mezey P G., Ladik J J, Barry M. Non-Empirical SCF MO Studies on the Protonation of Biopolymer Constituents[J]. Theor. Chim. Acta, 1980; 54, 251.

编辑:琳莉

分子蒸馏提取橘皮中D-柠檬烯工艺的研究

张芸兰,王文渊

(湖南永州职业技术学院,湖南 永州 425006)

摘要:利用超临界 CO_2 萃取橘皮中的挥发油,从中分离得到D-柠檬烯,本文对比提取工艺、条件进行研究.超临界流体提取橘皮中D-柠檬烯的最佳工艺条件为: CO_2 超临界萃取150 min,萃取压力25 MPa, CO_2 流量20 L/h,萃取温度 $46^\circ C$.

关键词:D-柠檬烯;分子蒸馏;超临界萃取

[中图分类号] TP4

[文献标识码] A

[文章编号] 1003-6180(2009)01-0035-03

橘皮为芸香植物橘及其栽培变种的成熟果皮,从挥发油中分离出来的主要成分D-柠檬烯是一种单萜烯类化合物,是食品、饮料等的调香剂,也是医药、化妆品的重要原料,在家庭日化、纺织印染、工业洗涤剂、油漆涂料等行业中有广泛的用途^[1].

本研究采用超临界 CO_2 萃取的方法,从橘皮中提取挥发油,然后用分子蒸馏器分离出D-柠檬烯.本研究成果对充分利用湖南丰富的橘皮资源,将橘皮变废为宝有积极意义.

1 试剂与仪器

收稿日期:2008-10-08

基金项目:湖南省永州市科技局2006年重点资助课题(编号:2006-23)

1.1 原料与试剂

将无核蜜桔的皮晾干, 粉碎成粉末, 过 40 目筛备用. CO₂, 食用级(永州市医用氧气厂, 纯度 ≥99.5%), D-柠檬烯(永州市药品检验所提供).

1.2 仪器

HA221-40-48 型超临界萃取装置(江苏南通华安超临界萃取有限公司), H-8 型分子蒸馏器(广州汉维冷气机电有限公司), UV-1700 紫外可见分光光度计(日本岛津), WZZ-1 型自动指示旋光仪(上海精密科学仪器有限公司), 2W 型双目阿贝折射仪(福安仪斯特电子有限公司), 30-B 微型高效粉碎机(湖南长沙中南药机厂), 40 目标标准分样筛(浙江中拓仪器有限公司), Mettler AE-240 电子天平(梅托上海仪器有限公司).

2 实验方法

2.1 CO₂ 超临界萃取挥发油

精确称取粉碎过 40 目筛的橘皮粉 200 g, 装入 500 mL 的萃取釜内, 将橘皮粉均匀夯实, 对萃取釜、分离釜、冷却釜分别进行加热和冷却, 设定分离釜 I 的压力为 7~8 MPa, 温度 55 °C; 分离釜 II 的压力 4~6 MPa, 35 °C. 控制温度和压力, 当萃取釜、两个分离釜的温度和压力达到设定的条件时, 保持恒温、恒压, 开始超临界 CO₂ 循环萃取, 3 h 内从分离釜中收集萃取的挥发油.

2.2 从挥发油中提取 D-柠檬烯

将分子蒸馏柱加热, 对冷凝器冷却, 当加热温度达到 55 °C, 冷凝温度达到 5 °C 时, 开启真空泵. 当真空度达到 500 Pa 时, 将超临界萃取得到的挥发油加热到 55 °C 融化后, 从分子蒸馏顶部进料口缓慢加入, 当真空度为 40 Pa 时, 开启扩散泵, 继续降低真空度. 调整转子刮膜的转速、流速、真空度, 加热器的温度从 55 °C 起, 对挥发油进行单级多次分子蒸馏. 收集 85 °C 馏分, 即 D-柠檬烯, 称其质量, 计算提取率.

将蒸馏得到的产物用乙醇配制成 5% 的溶液, 与 D-柠檬烯标准样在相同条件下分别测定其旋光度和折光率. 其折光率和比旋光度与 D-柠檬烯的标准值基本吻合, 可初步判断提取的产物为 D-柠檬烯.

将分馏得到的产物与 D-柠檬烯标准样用乙醇配成溶液, 在相同条件下进行紫外光谱扫描. 其光谱特征值完全一致, 因此可进一步证明提取的产物为 D-柠檬烯.

3 结果与讨论

3.1 单因素试验

压力对提取率的影响 压力和温度是超临界萃取中两个最重要的参数^[2]. 在临界点附近, 温度和压力的微小改变就可引起流体密度的显著变化, 从而影响其溶解能力. 图 1 为恒定 CO₂ 流量、萃取时间、43 °C 和 40 °C 条件下, 绘制的不同萃取压力下提取率变化的曲线.

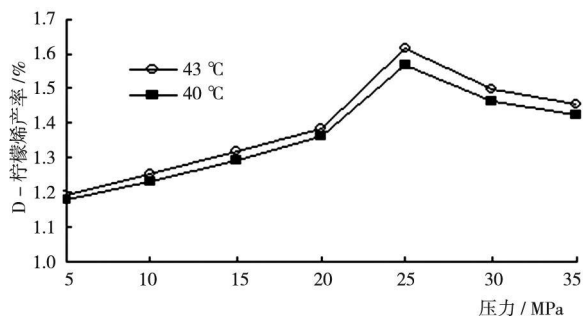


图 1 压力对提取率的影响

从图 1 可以看出, 在压力较低时, 随着压力增大提取率提高, 25 MPa 时提取率最高, 超过 25 MPa 后, 压力再升高, 提取率反而呈下降趋势. 这是因为压力增加, CO₂ 密度增大, 对溶质的溶解能力增强, 有利于萃取. 但压力过大, 流动性变差, 扩散系数减小, 阻碍传质, 减少了超临界流体在物料中的传质时间, 提取率反而下降^[3].

温度对提取率的影响 温度对提取率的影响是两方面的^[4], 温度升高, 使得 CO₂ 流体的扩散系数增大, 传质速率加快, 有利于萃取. 但温度升高的同时, 造成 CO₂ 流体密度的减小, 从而降低了其溶解能力, 导致提取率降低. 图 2 为恒定 CO₂ 流量和萃取时间, 在 20 MPa 和 25 MPa 压力下, 绘制的萃取温度对提取率影响的变化曲线.

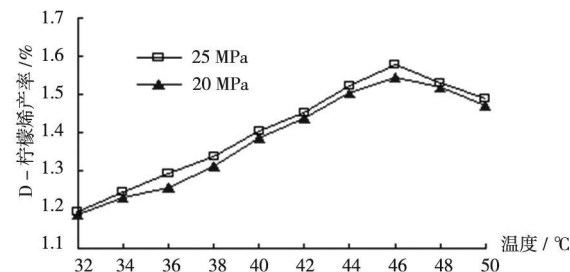


图 2 温度对提取率的影响

由图 2 可以看出, 随着温度的升高, 提取率增大, 当温度达到 46 °C 时, 提取率达到最大值, 超过 46 °C 时, 提取率又有所下降.

CO₂ 流量对提取率的影响 将萃取时间、萃取温度、萃取压力固定, 改变 CO₂ 流量, 实验得到

提取率曲线见图 3. CO₂ 流量从 20 L/h 增至 25 L/h 时, 提取率达到最大值; 超过 25 L/h 时, 提取率随 CO₂ 流量增加而下降. CO₂ 流量增大, 相当于萃取溶剂与被萃取物的质量比增大, 有利于被萃取物向溶剂扩散, 提高提取率, 但是, 当 CO₂ 流量过大时, 由于流速过快, CO₂ 不能与物料充分接触, 提取率明显降低^[5]. 因此, CO₂ 流量应选择 25 L/h.

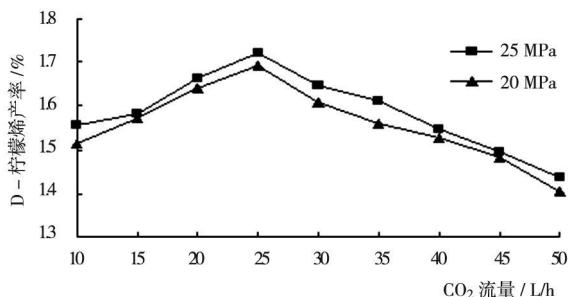


图 3 CO₂ 流量对提取率的影响

萃取时间对提取率的影响 恒定萃取压力、萃取温度、CO₂ 流量, 绘制不同萃取时间的提取率曲线(图 4). 从图 4 可知, 随着时间的增加, 提取率增大, 在 60 min 至 150 min 之间, 提取率迅速增加, 超过 150 min, 提取率增加缓慢, 到 210 min 时, 提取率已基本达到极限.

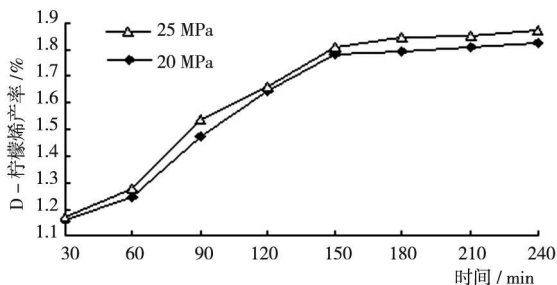


图 4 萃取时间对提取率的影响

3.2 正交试验

固定萃取时间为 150 min, 试验萃取压力、萃取温度和 CO₂ 流量对 D-柠檬烯提取率的综合影响, 采用正交设计的三因素四水平表进行 16 次实验, 以 D-柠檬烯得率为指标, 来确定超临界 CO₂ 萃取提取橘皮中 D-柠檬烯的最佳工艺条件, 见表 1.

表 1 正交试验因素水平表

| 水 平 | 因 素 | | |
|-----|--------|------|--------|
| | 压力/MPa | 温度/℃ | 流量/L/h |
| 1 | 21 | 40 | 20 |
| 2 | 23 | 43 | 25 |
| 3 | 25 | 46 | 30 |
| 4 | 27 | 49 | 35 |

对正交试验得到的数据极差分析表明, 萃取压力、萃取温度、CO₂ 流量对 D-柠檬烯的提取率均有显著影响 ($P < 0.05$). 超临界萃取压力对提取率的影响最大, 其次是 CO₂ 流量和萃取温度. 因此在本实验条件下, 提取橘皮中 D-柠檬烯的最佳工艺条件为: 萃取压力 25 MPa, 萃取温度 46 ℃, CO₂ 流量 30 L/h, 萃取时间 150 min, 橘皮中 D-柠檬烯的提取率为 1.873%.

3.3 结论

超临界流体提取橘皮中 D-柠檬烯的最佳工艺条件为: CO₂ 超临界萃取 150 min, 萃取压力 25 MPa, 萃取温度 46 ℃, CO₂ 流量 25 L/h, 萃取率可达到 1.873%.

D-柠檬烯为热敏性物质, 采用 CO₂ 超临界流体萃取并分子蒸馏技术, 由于蒸馏温度低, 受热时间短, 可以避免因常规蒸馏温度高、受热时间长造成的分解或聚合, 无溶剂残留, 对进一步开发利用橘皮提供理论依据, 为我国南方丰富的橘、柚皮资源在工业上的开发应用提供实验基础.

参考文献

- [1] Florida Chemical. The using of D-Limonene [J]. Aerosol Cormntmicmion, 1999, 2: 33-35.
- [2] 谢建春, 孙宝国, 郑福平, 等. 荆条叶精油的 CO₂ 超临界流体萃取工艺研究 [J]. 中药材, 2005, 8(12): 1100-1102.
- [3] 贡济学, 赵启铎, 蔡广知, 等. 超临界萃取酸枣仁油及其成分的研究 [J]. 长春中医学院学报, 2005, 21(1): 58-59.
- [4] 张玉祥, 邱蔚芬. CO₂ 超临界萃取银杏叶有效成分的工艺研究 [J]. 中国中医药科技, 2006, 13(4): 255-256.
- [5] 刘学武, 李志义, 夏远景, 等. 超临界二氧化碳萃取大蒜油实验研究 [J]. 上海化学工业, 2004, 3: 21-24.

编辑: 琳莉