

五倍子中提取单宁的研究

周家茵 易淑纯 文建国

提 要 本文研究了从五倍子中提取单宁时五倍子粉碎程度、浸取溶剂、温度、时间对浸取率的影响。确定了最佳浸取条件。用磷钼钨杂多酸光度法测定了浸取率和产品纯度。此外，还进一步用红外光谱分析和热分析法对产品作了鉴定。

一、浸取条件试验

1. 浸取方法

根据浓差扩散原理，采用罐组逆流浸取法^[1]。其流程图如图1所示。

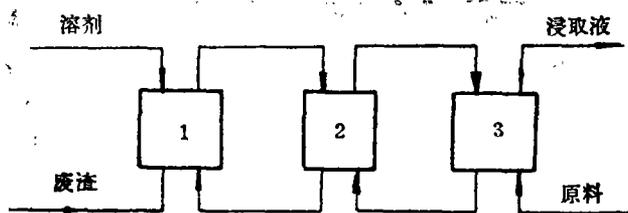


图1. 多罐逆流浸取流程图

2. 最佳浸取条件的确定

根据扩散原理^[1]，研究了原料粉碎程度、浸取温度、时间及溶剂性质等因素对三罐一次浸取率的影响，确定了最佳浸取实验条件。

(1) 原料粉碎程度

试验了原料在不同粒度下与水重量比1:4，浸取温度50℃，每罐浸取时间30分钟时的浸取情况，见表1。

由表1可见，粉碎程度10目左右为宜，粉料太细，浸出液非单宁物增多，粘度增大，透湿性差，易结块，浸取率反而下降。

本文1985年8月收到

表 1 原料粉碎程度对浸取率的影响

五倍子粉碎程度	50目	20目	10目	不均匀碎块(5~10mm)
浸取情况	深褐色胶状物 难过滤	褐色胶体溶液 不易过滤	浅褐色溶液 易过滤	浅褐色溶液 易过滤
浸取率%	22.8	50.1	55.9	32.5

(2) 浸取温度

原料(10目)与水重量比分别为1:4; 1:8; 1:16, 每罐(置于恒温水浴中)在不同温度下浸取30分钟, 试验结果见图2.

由图2可知, 最佳浸取温度(55°C)不受溶剂倍数的影响. 而按文献[1](51页)所述温度(首罐70—80°C, 尾罐95°C)条件浸取时, 浸取液形成深褐色凝胶状物, 与原料结在一起, 很难过滤, 且浸取率低于55°C之值.

(3) 浸取时间

原料(10目)与水重量比1:8, 于55°C用pH为7的 $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{NaHSO}_3$ 水溶液浸取. 测定每罐在不同浸取时间的浸取率, 作出S%-t(分)曲线(见图3).

由图3中可看出: 最佳浸取时间为40分钟.

(4) 溶剂的影响

① 溶剂本性

单宁易溶于水、乙醇、丙酮等溶剂中, 选择适当的溶剂可提高浸取率和降低成本.

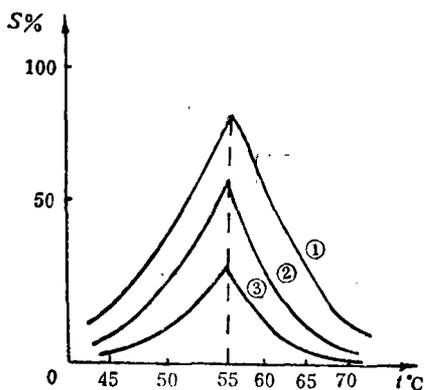


图 2. 浸取率—温度曲线图

① 1:4; ② 1:8; ③ 1:16.

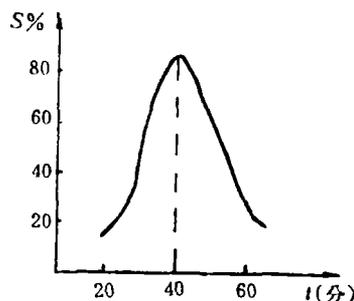


图 3. 浸取率—时间关系

原料(10目)与溶剂重量比1:8, 于55°C, 每罐浸取30分钟. 不同溶剂浸取效果见表2.

表 2 溶剂对浸取率的影响

浸取溶剂	自来水 (长沙市)	蒸馏水	去离子水	70%乙醇溶液	pH=7.5 $\text{NaHSO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_3$ 蒸馏水溶液
浸取率	16.61	43.74	48.10	30.18	51.03

由上表可见: 自来水硬度大, 所含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子可与单宁生成不溶性沉淀

物，不宜作浸取剂。乙醇溶液可溶解某些非单宁胶态杂质，影响纯度，因而浸取率不高。

$\text{NaHSO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液作浸取剂时，可使难溶物转化为易溶物，对提高浸取率有利。

② 浸取剂的 pH 值及亚硫酸化程度的影响

浸取条件同上，只是所加入的是不同 pH 值的溶剂。其 S% - pH 值关系见表 3。

表 3 浸取剂 pH 值对浸取率的影响

浸取剂 pH 值		4.0	5.5	6.0	7.5	9.0
浸取剂成份	NaHSO_3 (mg/ml)	45.71	11.43	0	9.14	2.29
	Na_2SO_3 (mg/ml)	0	0	0	0.57	0.86
S%		44.62	42.36	43.74	51.03	45.74

我们得出的最佳浸取 pH 值范围在 6.5 - 7.5 之间，与文献[1](65页)所述的“pH 值在 5—6 最适宜，不能超过 7”的结论不同。

此外，浸取方法也不同。文献[1]所述方法是先加水浸取，然后在浸取液中加 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \sim \text{NaHSO}_3$ (未报道二者重量比)，其用量只粗略指出“为所含单宁量的 3 - 5%” (此时 pH 值应控制在何范围亦未报道)，我们则直接用 $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{NaHSO}_3$ (1:16 重量比) 的溶液 (pH 控制在 7.5 左右) 进行浸取。此时不仅浸取率较高，浸取液中沉淀物也较少。

必须指出，上述条件是互为制约互相影响的。因原料本性对浸取率有很大影响，产地不同的原料，最佳浸取条件也应不同。

二、单宁的分析——磷钼钨杂多酸光度法^[4]

1. 原理：在碱性介质中，单宁能将磷钼钨杂多酸定量还原成兰色络合物，据此可进行分光光度测定。

2. 仪器与试剂

仪器：751G 紫外可见分光光度计。

试剂：

(1) 标准单宁溶液：准确称取 1.0000 克单宁酸 (A.R) 溶于 1000ml 容量瓶中，其浓度为 1.0mg/ml (保存在棕色瓶中)。

用移液管量取 10.00ml 以上溶液，稀释至 1000ml，使其含单宁为 1.0×10^{-2} mg/ml。

(2) 磷钼钨杂多酸显色剂的制备：称取 100 克 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R)，20 克磷钼酸 (A.R) 和 50ml 85% 磷酸 (A.R) 溶于 750ml 蒸馏水中，将此溶液置于烧瓶中加热回流 2 小时。冷却后用蒸馏水稀释至 1000ml 保存备用。

(3) 饱和 Na_2CO_3 溶液的配制 (略)。

(4) 单宁酸标准系列的配制 (100ml 容量瓶) 见表 4。

表 4

编 号	0	1	2	3	4	5	6	7	8
吸取0.100mg/ml 单宁酸 (ml)	0	2	4	10	15	20	25	30	35
稀释至100ml后的 单宁浓度 (mg/ml)	0	2×10^{-4}	4×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.5×10^{-3}	2.0×10^{-3}	2.5×10^{-3}	3.0×10^{-3}	3.5×10^{-3}

3. 吸收光谱与波长选择

选取标准系列中 2*、4* 为待测液，0* 作参比，分别吸取 25.00ml 上述溶液于 100ml 干净烧杯中，加入 1.0ml 显色剂混匀，5 分钟后加 5.0ml 饱和 Na_2CO_3 溶液，摇匀，放置 10 分钟待其显蓝色后，用 3cm 比色皿，测定 350nm—850nm 波长范围的吸光度。其吸收光谱见图 4。

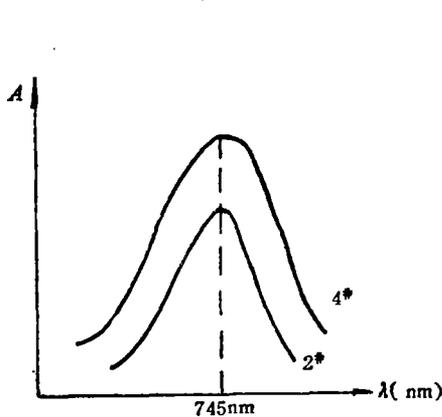


图 4. 单宁酸的吸收光谱图

由图 4 可知：最大吸收波长是 745nm。

4. 单宁酸的工作曲线

以 0* 作参比，在 745nm 处用 3cm 比色皿测单宁酸标准系列的吸光度，作出相应工作曲线（见图 5）。

由图 5 可知：单宁酸浓度在 0.05—0.3mg/100ml 范围内符合比尔定律，其摩尔吸光系数为 1.3×10^4 (升/摩尔·厘米)，桑德尔灵敏度为 0.13 (微克/厘米²)。

5. 浸取率 S% 之测定

吸取 V' ml 浸取液，用水稀释至 250ml 容量瓶刻度处，摇匀。再从中吸取 10.00ml 置于 100ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀后按上述步骤进行测定，测出吸光度后在工作曲线上找出相应浓度 C 值。

浸取率按下式计算：

$$S\% = \frac{25V'}{W \cdot C \cdot V' \cdot N} \times 100\% \quad (1)$$

式中： V 为浸取液总体积 (ml)； V' 为吸取浸取液之体积 (ml)； W 为五倍子原料量 (毫克)； C 为测得之单宁酸浓度 (mg/ml)； N 为五倍子中含单宁百分比。

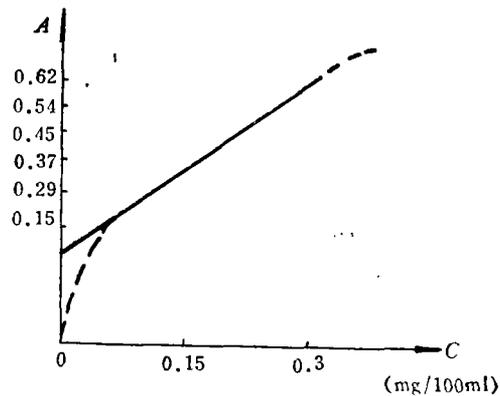


图 5. 单宁酸工作曲线

6. 产品纯度之测定

准确称取产品 0.5000 克, 用蒸馏水溶解并稀释至 500ml (容量瓶中), 从中吸取 10.00ml 溶液于 1000ml 容量瓶中, 稀释至刻度。按标准系列 4* 溶液配制方法配制成待测液后进行测定, 由工作曲线中查出其浓度 C 。

产品纯度% (即产品中含单宁的百分比) 可按下式计算:

$$\text{产品纯度}\% = \frac{10000 \times C}{15} \times 100\% \quad (2)$$

三、结果与讨论

1. 本文通过实验室条件试验, 确定了从湖南某地所产五梧子中提取单宁的最佳条件。用三罐逆流三次浸取时, 其浸取率为 89.5%。产率计算随五梧子中含单宁量 ($N\%$) 不同而异, 本文用 100 克原料可得 48.9 克单宁。按五梧子中含单宁 50—60% 折算, 其产率 ($48.9/N$) 为: 81.5%~97.8%。产品按国家检验标准 [7] A.R 级项目检验均合格, 质量及纯度已达到或超过国内同类产品。

2. 浸取液净化对产品纯度的影响

浸取液中的非单宁成份, 采用物理净化法降温到 $10^{\circ}-0^{\circ}\text{C}$ 后, 使其沉淀而分离之。

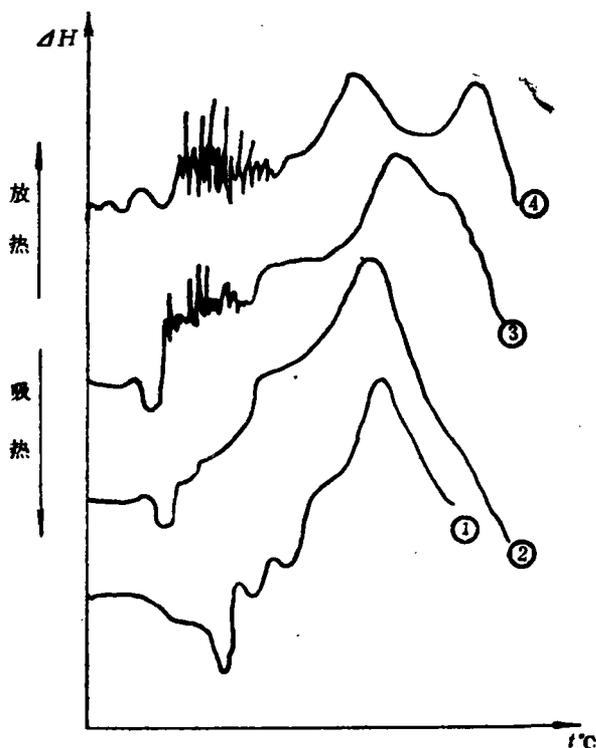


图 6. DSC 热谱图

- ① 试剂单宁 (A.R); ② 净化后所制备的产品;
③ 未经净化所制备的产品; ④ 浸取液物理净化冷至 0°C 时的沉淀物。

本文用热分析法 (DSC) 分别鉴定了未经物理净化及经物理净化后的产品, 并与单宁试剂 (A.R) 进行了比较 (见图 6)。同时又用 WFD-7G 型红外分光光度计对净化后的产品与单宁试剂 (A.R) 进行红外光谱分析 (KBr 压片), 对比谱图后, 发现二者特征峰值具有很好的一致性 (见图 7)。

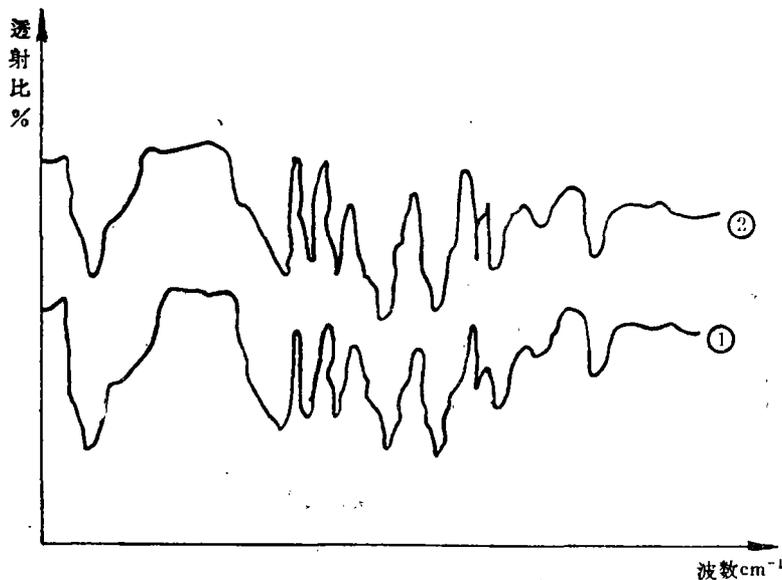


图 7. 单宁的红外光谱图

① 试剂单宁 (A.R); ② 物理净化后的产品。

3. 蒸发温度对产品纯度的影响

蒸发温度宜控制在 60—80℃ 范围内, 超过 80℃ 产品极易分解, 并逐渐焦化, 影响产品纯度。若在常温减压蒸发浓缩, 则效果更好。

4. 用光度法测其吸光度后, 计算浸取率和产品纯度可用计算机根据最小二乘法建立拟合直线计算程序代替标准曲线法处理数据, 1—2 分钟可得出计算结果, 大大缩短数据处理时间 (源程序从略)。

四、致 谢

国防科大五系 82 级学生袁元、宁正波, 湘潭电机制造学校实习生谭强、靳向阳也参加了部份工作。

林梢楣、周旭章二同志分别协助我们进行热分析及红外光谱测定, 在此谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] 南京林学院编, 树木提煉物工艺学, 农业出版社, 1964 年 (7~70 页)。
- [2] R.B. 赫斯洛普和 K. 琼斯著, 高等无机化学 (下册), 人民教育出版社, 1982 年。
- [3] 戴安邦等编著, 无机化学教程 (下册), 人民教育出版社, 1964 年。

- [4] Standard methods of Chem. Anal., p2492~2493.
- [5] SEIDELL, A, ; Solubilities of organic compounds, Vol.2 Van Nostrand N.T(1942) p.746.
- [6] Cereal Chem, 1981, 58(3) 234-8 (Eng)
- [7] 中国国家标准(CNS), K7512号, 化学试剂—鞣酸。

Research on Extrcting Tannin from Gall

Zhou Jiayin Yi Shuchun Wen Jianguo

Abstract

This paper has studied the effects of the gall particle size, the leaching solvent, temperature and time on the leaching percentage while extracting tannin from Chinese gall; found out the best leaching conditions; examined the leaching percentage and the purity of products by using the phosphomolybdotungstic acid(hetero-poly acid) spectrophotometric method; identified the products by using the IR spectrometry and thermal analysis.