

УДК 582.093

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДОБЫЧИ ОЛЕУПРОПИНА ИЗ СЕТЧАТОЙ СИРЕНИ НА БАЗЕ ТЕОРИИ TRIZ

Ван Хуа, Чжоу Липин, ЧжуЛяньюй, Ли Мэнша, Чжан Юе
Природно-экологический исследовательский институт Хэйлуцзянской Академии Наук,
провинция Хэйлуцзян, г.Харбин, КНР

Олеуропеин – один из главных активных компонентов сетчатой сирени, важнейшего экономического растения в Китае, обладает высокой ценностью с медицинской точки зрения. Производство олеуропеина не очень высоко, но при комплексном решении и исследовании проблемы его производства можно добиться более продуктивного выпуска олеуропеина до 95,81%, сократить срок экстракции до 1 часа, а также освоить экономную и экологически безопасную технологию олеуропеина в промышленных объемах.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ТЕОРИЯ TRIZ, СИРЕНЬ СЕТЧАТАЯ, ОЛЕУПРОПИИН.

UDC 582.093

STUDY ON THE EXTRACTION TECHNOLOGY OF OLEUROPEIN FROM THE SYRINGA RETICULATA BRANCH BASED ON TRIZ THEORY

Wang Hua, Zhou Liping, Zhu Liangyu, Li Mengsha, Zhang Yue,
Institute of Natural Resources and Ecology, Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin, China

Oleuropein is one of the main active ingredients of the economic plants, *Syringa reticulata*. It has good pharmaceutical value. In view of the present situation of oleuropein extraction efficiency, based on the TRIZ theory, the following problems are studied. research of the problem, introduce the known model, choose the invention goal principle and check of potential realization ability. Put forward the technical scheme from add environment-friendly intermediary substances, which can effectively improve the efficiency of oleuropein, shorten extraction time to 1 h, and increase the extraction rate to 95.81%. It has theoretical and practical significance in oleuropein industrial production of energy saving and environmental protection.

KEYWORDS: TRIZ THEORY , SYRINGA RETICULATA, OLEUROPEIN

Олеуропеин (Oleuropein) – это вид нетоксичного соединения secoiridoid glycoside, один из главных активных компонентов сетчатой сирени. Обладает рядом фармацевтических свойств, например, антиоксидантными [1], противовоспалительными [2], протовоатеросклерозными [3], предотвращает вероятность развития рака [4], обладает антибактериальными свойствами [5], оказывает противовирусное действие [6] и т.д., кроме того, защищает сердце от адриамицина [7], снижает сахар [8] и холестерин [9] в крови.

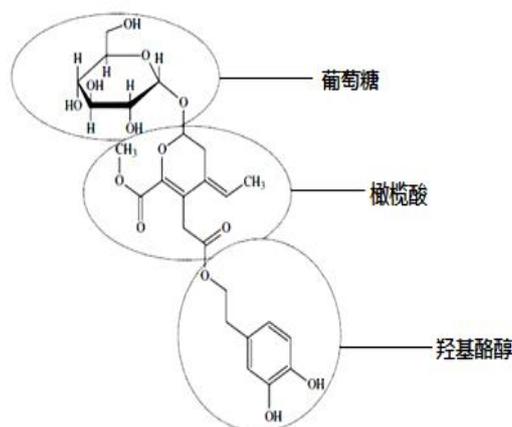


Рис. 1. Молекулярная структура олеуропеина

В промышленном производстве олеуропеина чаще всего используется традиционный метод – растворение (экстракция) этиловым спиртом. Этот метод является простым в эксплуатации, но энергозатратным, требует расхода материалов и времени при низком выходе и загрязнении окружающей среды. «Способ ARIZ» в теории TRIZ – это полный набор методов и анализа, основанный на правилах эволюции технической системы, направлен на решение сложных и противоречивых проблем [10]. На первой стадии осуществляется невычислительный логический процесс по видоизменению и переоценке первоначальной проблемы, затем происходит пошаговый глубокий анализ и вносятся изменения для решения всей проблемы. При исследовании производства олеуропеина мы провели следующие исследования:

1. Диагностика: исследование общей ситуации по данному вопросу

1.1 Установление проблемы: основная проблема в процессе исследования процесса экстракции олеуропеина из древесины сетчатой сирени – низкая эффективность. Экстракция (растворение) – самый распространенный метод производства олеуропеина: сырье пропитывают подходящим растворителем в условиях комнатной или более высокой температуры. Преимущество этого способа – его простота в эксплуатации; недостатком является низкий процент выхода ингредиента при низкой степени чистоты, высокое содержание примесей при выходе, длительность процесса, высокий расход экстрагента (растворителя), а также низкий коэффициент использования. Растворителем является нетоксичный этиловый спирт с сильными гидрофильными свойствами и высокой степенью растворения, но процент выхода олеуропеина низкий. При пропорции сырья к жидкости 1:20 и экстракции в течение 8 час., выход олеуропеина 21,63 мг/г, коэффициент выхода составляет 46,96%.

1.2 Цели исследования: сокращение периода технологического процесса олеуропеина, повышение выхода готового олеуропеина.

2. Разработка известной модели

2.1 Формирование окончательного решения.

По современной технологии, для повышения эффективности производства время должно быть сокращено до 1 часа без увеличения расхода растворителя, коэффициент выхода олеуропеина должен возрасти до 100%.

2.2 Технические и физические противоречия.

Недостаток времени – недостаток материала – энергия, необходимая для перемещения объектов – недостаток материала.

3. Выбор основных изобретений

На основании матрицы противоречий Альтшуллера предлагается 6 приемов, которые можно применить:

5) Объединение законов.

10) Закон заблаговременного действия.

18) Закон механического приведения в движение.

24) Посреднический закон.

35) Закон способности изменения.

39) Закон инертности окружающей среды.

Для нашей ситуации приемлемы приемы: 10, 18, 24, 35.

3.1 Обоснование трансформации ресурсов и выбранных объектов.

10. Закон заблаговременного действия – предметы заранее разместить надлежащим образом, чтобы они могли выполнять свои функции в наиболее удобном месте. В нашем эксперименте с сиренью сетчатой сырье необходимо растереть в порошок и просеять через 40 сит.

18. Закон механического приведения в движение – приведение тела в движение ультразвуковыми волнами.

24. Посреднический закон – использование посредника для передачи предмета предмету. Основываясь на этом законе, при добыче олеуропеина с помощью этилового спирта можно добавить вспомогательное вещество. Данное вещество должно быть растворимо в этиловом спирте, увеличивать растворяющую способность этилового спирта, экономично, легко в употреблении, безопасно, а также повышать полезный выход олеуропеина. Основываясь на принципе схожести и взаиморастворимости, мы выбрали поверхностно-активное вещество нового поколения схожее по структуре, экологичное, из возобновляемых ресурсов, являющееся составной частью виноградного сахара – АРГ.

35. Закон способности изменения – изменение положения системы физических законов, изменение концентрации и температуры. В исследовании изменены объёмная доля этилового спирта и температура получения для более эффективной добычи олеупропеина.

4. Контроль и проверка потенциальной возможности осуществления задач

4.1 Оборудование и методы.

4.1.1 Оборудование и сырьё.

Ветки сетчатой сирени, собранные в 2014 г. в Северо-восточном лесном университете; эталонное вещество олеупропеина ($\geq 98\%$, Тяньцзиньское научно-техническое общество с ограниченной ответственностью Фани); APG ($\geq 50\%$); метиловый спирт (без примесей); этиловый спирт (чистый реактив); деионизированная вода собственного изготовления.

Аппарат для ультразвуковой очистки (KQ3200DE, выпускающийся компанией по изготовлению ультразвуковой измерительной аппаратуры, г. Куньшань); высокоэффективная жидкостный хроматограф Waterse2695-2998; хроматографическая колонка C 18 (4.6mm×150mm, 5 μ m, фирма Waters).

4.1.2 Методы.

HPLC метод измерения содержания олеупропеина. Хроматографические условия: температура колонки 30°C, подвижная фаза метилового спирта -0.5%, водный раствор фосфорной кислоты (36:64), измерение длины волны 200 нм, скорость течения потока 1мл/мин.

Коэффициент олеупропеина = [масса олеупропеина (г)]/[общий вес олеупропеина в сетчатой сирени (г)]×100%.

Согласно теории TRIZ при разработке эксперимента выбрали 5 различных факторов: вид APG, объёмная доля этилового спирта, температура, время, количество экспериментов с помощью ультразвука.

4.2 Результаты и обсуждение.

4.2.1 Выбор вида APG.

Результаты смешения 4 разных видов APG с этиловым спиртом показаны на рисунке 2. При добавлении APG 0810 и 0814 в этиловый спирт коэффициент полезного выхода олеупропеина повысился на 7,45% и 5,21% соответственно. В следующих испытаниях при введении APG 0810 выход олеупропеина увеличился на 0,5%.

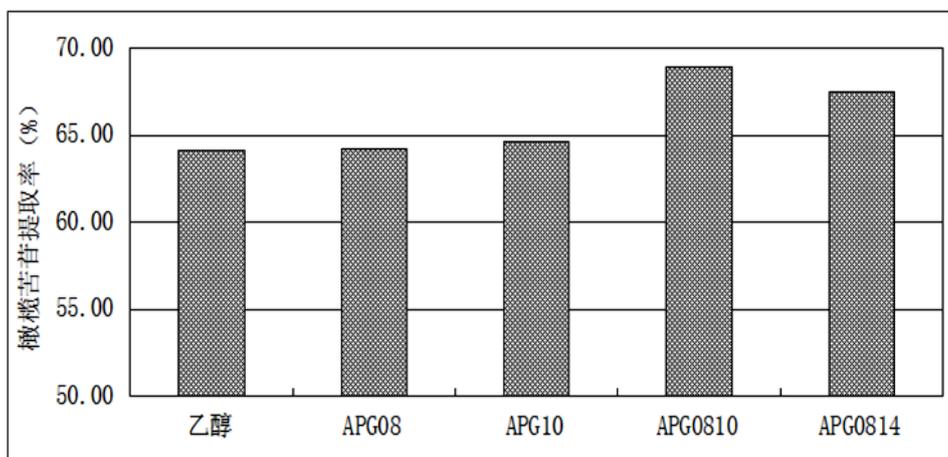


Рис. 2. Влияние различных видов APG на коэффициент добычи олеупропеина

4.2.2 Объёмная доля этилового спирта.

При температуре 40°C в течение 40 минут, при пропорции сырья к жидкости 1:20, содержании APG 0,5%, добавляли 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100% этилового спирта. Раствор исследовали ультразвуковым методом, результаты показаны на рисунке 3. При объёмной доле этилового спирта 80%, отмечался наивысший показатель коэффициента полезного выхода олеупропеина – 85,65%; когда объёмная доля этилового спирта превысила 80%, коэффициент стал снижаться. Причина в том, что при объёмной доле этилового спирта 80%, близка полярность растворителя и олеупропеина. Когда объёмная доля превышает 80%, полярность растворителя снижается, что приводит к тому, что коэффициент добычи олеупропеина тоже снижается. Таким образом, оптимальная объёмная доля этилового спирта составляет 80%.

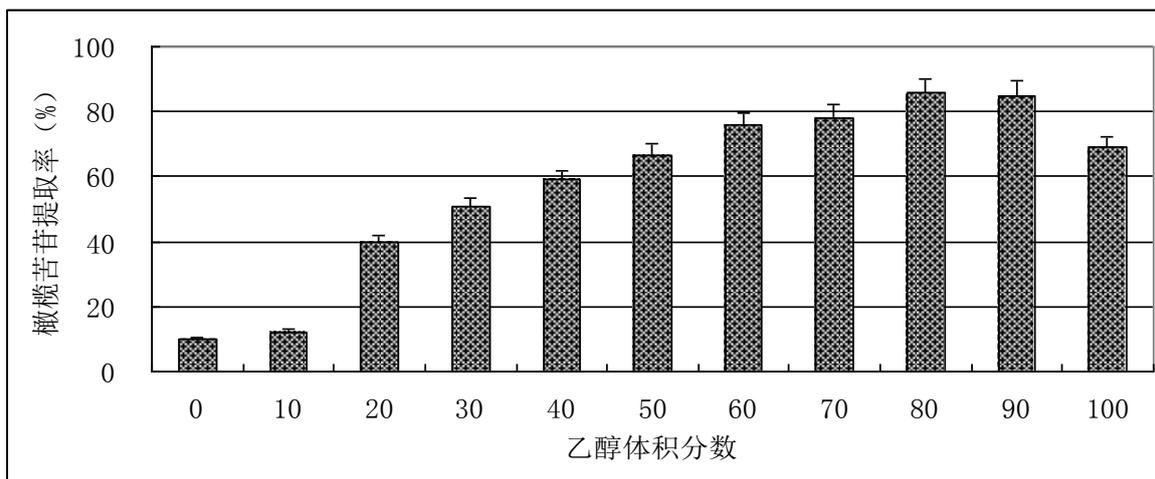


Рис. 3. Влияние объемной доли этилового спирта на полезный выход олеуропеина

4.2.3 Температурный режим

При объемной доле этилового спирта 80%, пропорции сырья к жидкости 1:20, содержании АРГ 0,5%, в течение 40 минут изменяли температурный режим: 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C. Результаты эксперимента показаны на рисунке 4. В интервале 40-70°C не замечено больших изменений, следовательно, исходя из экономии энергетических ресурсов, температура 40°C является оптимальной, полезный выход олеуропеина при этом достигает 85,43%.

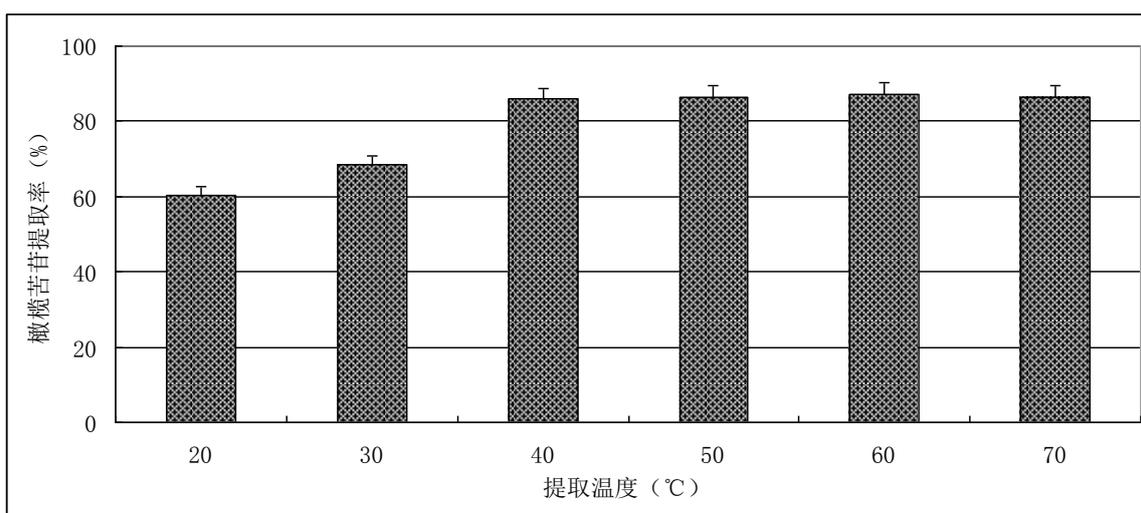


Рис. 4. Влияние изменения температуры на коэффициент добычи олеуропеина

4.2.4 Временной режим

При температуре 40°C, объемной доле этилового спирта 80%, пропорции сырья к жидкости 1:20, изменяли время технологического режима: 10, 20, 30, 40, 50, 60 мин., результаты показаны на рисунке 5. При времени добычи в 60 минут коэффициента добычи олеуропеина доходит до 93,96%.

При установлении времени добычи 30 мин. и вторичной переработке полезный выход олеуропеина за два этапа достигает 95,81%. При одинаковом времени добычи, но вторичной переработке результаты исследования наиболее приближены к идеальному решению.

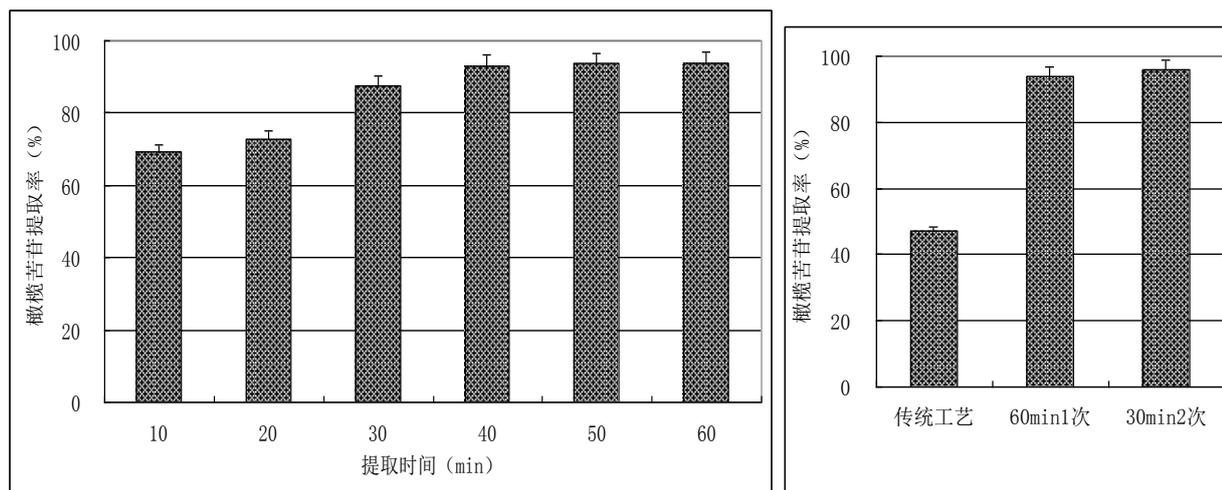


Рис. 5. Влияние изменения временных рамок на выход олеуропеина

5. Заключение

Данное исследование показало, что используя теорию TRIZ для анализа эксперимента, результаты становятся близкими к идеальным, для оптимизации технических условий при добыче олеуропеина из сетчатой сирени можно использовать метод дополнительной экстракции, добавляя APG0810 объемом 0,5% при объемной доле этилового спирта 80%, пропорции сырья к жидкости 1:20, времени ультразвука 30 мин., используя вторичную переработку, можно повысить полезный выход олеуропеина до 95,81%.

Сведения об авторе:

Ван Хуа, доктор наук, младший научный сотрудник, Исследовательский институт естествознания и экологии провинции Хэйлунцзян, г. Харбин, КНР; e-mail:wangh30@126.com

UDC 582.093

基于TRIZ理论的暴马丁香树枝中橄榄苦苷提取工艺研究

王化 周丽萍 朱良玉 李梦莎 张悦

黑龙江省科学院自然与生态研究所，黑龙江省哈尔滨市

摘要: 橄榄苦苷是我国重要林下经济植物——暴马丁香的主要活性成分之一，具有较好的药用价值。针对橄榄苦苷提取过程中存在的提取效率不高的现状，基于 TRIZ 理论，通过研究问题的情况、引入已知模型、选择发明原理及验证检查潜在的目标实现能力，从添加环保型中介物质等方面提出技术方案，可有效提高橄榄苦苷的提取效率，缩短提取时间至 1 h，提高橄榄苦苷提取率至 95.81%，在实现节能环保的橄榄苦苷工业生产方面具有提供理论和现实意义。

关键词: TRIZ 理论；暴马丁香；橄榄苦苷

前言

橄榄苦苷 (Oleuropein) 是一种无毒的裂环烯醚萜苷类化合物，是暴马丁香的主要活性成分之一。具有许多药理活性，包括：抗氧化活性^[1]、抗炎活性^[2]、抗动脉粥样活性^[3]、抗癌活性^[4]、抗菌活性^[5]、抗病毒活性^[6]等，此外其还表现出对阿霉素所致心脏损害的保护作用^[7]及降血脂^[8]、降糖作用^[9]。

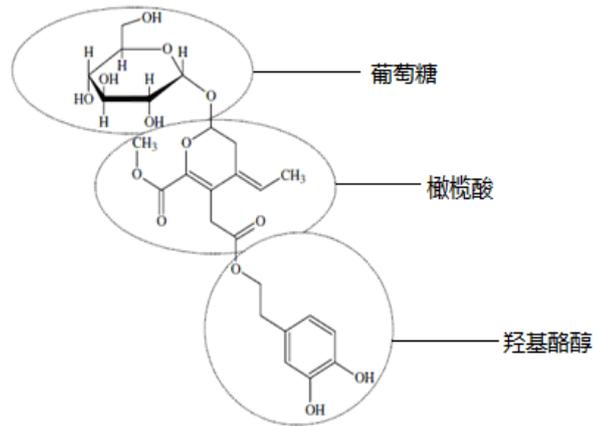


图 1 橄榄苦苷分子结构图

目前，工业提取橄榄苦苷最常用方法是传统的浸提法，提取溶剂为乙醇，简单易操作但耗能大，耗材多，耗时长，提取率低，工艺污染大。

TRIZ 理论中“解决问题的 ARIZ 算法”是基于技术系统进化法则的一套完整的分析问题、解决问题的方法，该算法主要针对问题情境复杂、矛盾及其相关部件不明确的技术系统^[10]。它是一个对初始问题进行一系列变形及再定义等非计算性的逻辑过程，实现对问题的逐步深入分析和转化，最终解决问题。本研究采取 TRIZ 理论解决橄榄苦苷提取过程中遇到的问题，根据 ARIZ 的方法，我们有如下研究：

1 诊断：研究问题的情况

1.1 确定问题：暴马丁香树枝中橄榄苦苷提取工艺的研究过程中遇到的主要问题是传统的提取方法得率低，浸提法是橄榄苦苷工业提取过程中常用的方法，是将原料用适当的溶剂在常温或温热条件下浸泡出有效成分的一种方法，具有操作简便的优点，属于典型的传统提取方法，其局限性在于所得产物提取率不高且纯度低、杂质多、所需的提取时间长、溶剂用量大且利用率不高。溶剂是乙醇，乙醇无毒，是亲水性比较强、溶解性能比较好的溶剂，但提取率差强人意，用体积分数 80% 的乙醇，料液比 1: 20 浸提暴马丁香树枝 8 h，橄榄苦苷得率 21.63mg/g，提取率为 46.96%。

1.2 发展目标：缩短橄榄苦苷提取所用时间,提高橄榄苦苷提取率。

2 转化：引入已知模型

2.1 最终理想解的形成

将研究的最终理想解定义如下：

为了提高生产效率，最终橄榄苦苷提取理想工艺减少提取时间至 1 h 以内，不增加提取溶剂，提高橄榄苦苷提取率至 100%。

2.2 确定技术物理矛盾

分析所要解决的矛盾是：

时间损耗——物质损耗，移动物体所需能量——物质损耗。

3 转换：在应用相关原理基础上获得解决问题的思路

3.1 选择发明原理

根据阿奇舒勒矛盾矩阵检索采用相关发明原理 6 项：

- 5. 组合原理
- 10. 预先作用原理
- 18. 机械震动原理
- 24. 中介原理
- 35. 性能转换原理
- 39. 惰性环境原理

根据项目具体情况在本研究中选取其中 4 项，为原理 10、18、24、35。

3.2 考虑目标及资源的转化模型解释

10. 预先作用原理 预先将物体安放妥当,使它们能在现场和最方便地点立即完成所起的作用。对暴马丁香树枝预先进行粉碎,过40目筛。

18. 机械震动原理 使物体振动,使用超声波振动法。

24. 中介原理 采用中介物质传递某一物体或中间过程。本项研究考虑在提取溶剂乙醇中加入一种物质辅助提取橄榄苦苷,该物质应能溶解于乙醇、对橄榄苦苷溶解度大、经济、易得、使用安全,利于提高橄榄苦苷的提取率。根据相似相溶的原理,选择与目的物结构相近的添加剂,我们选择了一种由可再生资源 and 葡萄糖合成的,新一代温和、绿色、环保型表面活性剂——APG。

35. 性能转换原理 改变系统的物理状态,改变浓度和温度。研究中调节乙醇的体积分数、提取温度改善橄榄苦苷的提取效率。

4 验证: 检查潜在的目标实现能力

4.1 材料与方法

4.1.1 材料

暴马丁香枝条于2014年采集于东北林业大学;橄榄苦苷对照品($\geq 98\%$,天津一方科技有限公司);APG($\geq 50\%$);甲醇(色谱纯),乙醇(分析纯),去离子水自制。

超声波清洗器(KQ3200DE,昆山市超声仪器有限公司);Waters e2695-2998 高效液相色谱;C18 色谱柱(4.6mm \times 150mm, 5 μ m, waters 公司)。

4.1.2 方法

HPLC 法测定橄榄苦苷含量

色谱条件:柱温 30 $^{\circ}$ C, 流动相甲醇-0.5%磷酸水溶液(36:64) 检测波长 200 nm, 流速 1 mL/min。

橄榄苦苷提取率 = 橄榄苦苷质量 (g) / 暴马丁香中橄榄苦苷总量 (g) \times 100%。

工艺条件分析

根据 TRIZ 理论设计实验,选取了5个因素分别为 APG 型号选择、乙醇体积分数、提取温度、提取时间、提取次数,进行超声波法提取试验。

4.2 结果与讨论

4.2.1 APG 型号的选择

4种不同型号 APG 添加到乙醇中辅助提取橄榄苦苷结果如图2所示。与乙醇相比 APG0810、0814 均提高了橄榄苦苷的得率,分别提高了 7.45%、5.21%。以下实验选取 APG0810 辅助提取橄榄苦苷,添加量 0.5%。

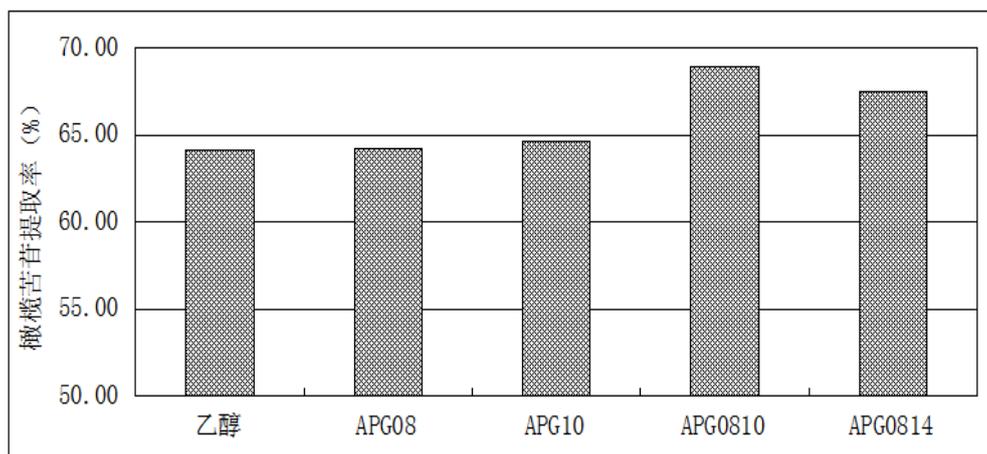


图2 不同型号 APG 对橄榄苦苷提取得率的影响

4.2.2 乙醇体积分数的选择

在温度为 40 $^{\circ}$ C, 时间 40 min, 料液比 1: 20, APG 含量 0.5% 的条件下,选择 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100% 乙醇进行超声提取试验,结果见图3。乙醇体积分数为 80% 时,橄榄苦苷提取率最高可达 85.65%;乙醇体积分数超过 80% 时,得率反而下降。原因是当乙醇体积分数达到 80%,溶剂与橄榄苦苷极性相近,当超过体积分数 80% 时,溶剂的极性降低,导致橄榄苦苷提取得率也降低。因此,选择体积分数 80% 乙醇较为合适。

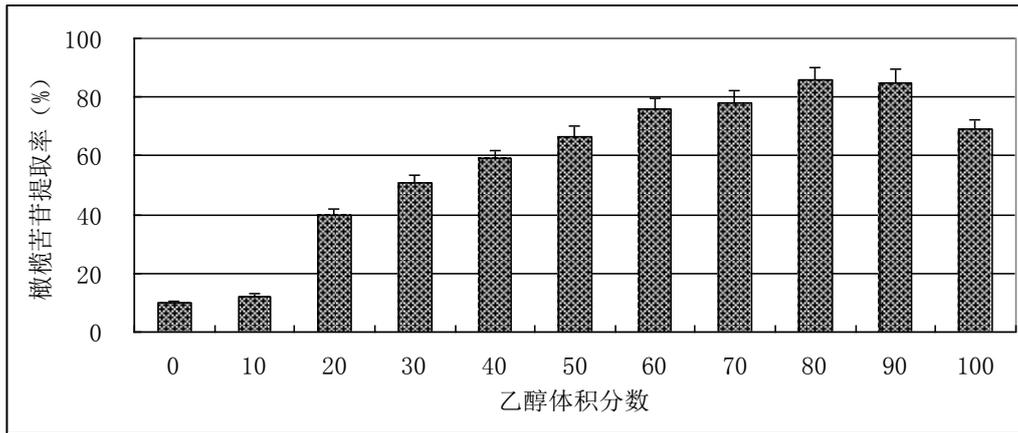


图3 乙醇体积分数对橄榄苦苷提取得率的影响

4.2.3 提取温度选择

在乙醇体积分数 80%，时间 40 min，料液比 1: 20，APG 含量 0.5% 的条件下，选择 20℃，30℃，40℃，50℃，60℃，70℃ 进行超声提取试验，结果见图 4。40-70℃ 之间橄榄苦苷提取率变化差异不显著，考虑节省能源因素，选择提取温度为 40℃ 较为合适，橄榄苦苷提取率可达 85.43%。

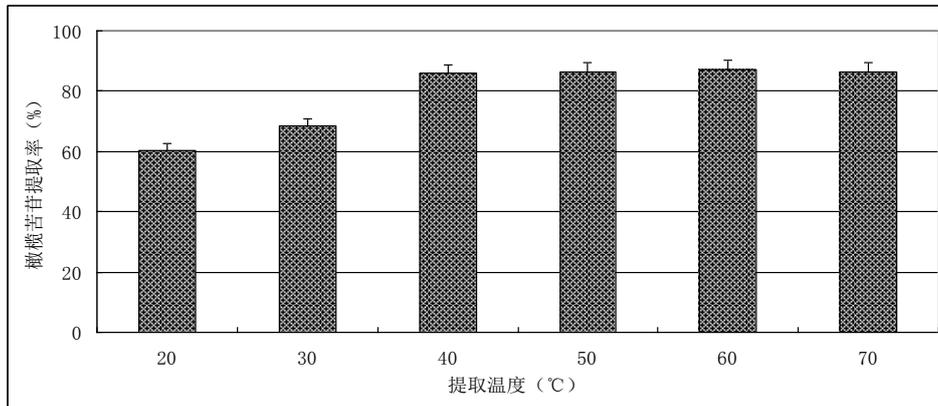


图4 提取温度对橄榄苦苷提取得率的影响

4.2.4 提取时间、次数的选择

设定条件为温度 40℃，乙醇体积分数 80%，料液比 1: 20，提取时间分别为 10、20、30、40、50、60 min 进行超声提取试验，得到结果见图 5。提取时间 60 min 时，橄榄苦苷提取率最高 93.96%。

实验设定另一提取时间分配方法为提取时间 30 分钟，提取 2 次，两次提取橄榄苦苷提取率之和为 95.81%。相同提取时间，选择提取次数为 2 次更接近本研究的最终理想解。

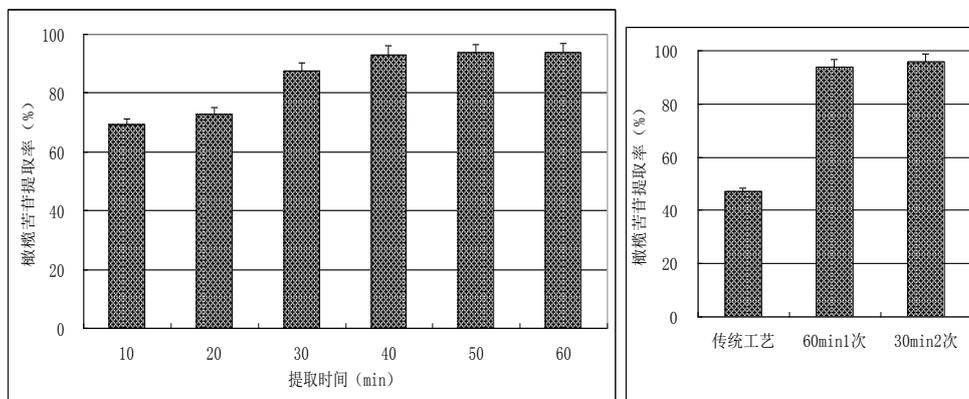


图5 提取时间对橄榄苦苷提取得率的影响

5 结论

根据 TRIZ 理论分析设定的实验方案方法有效, 结果接近理想解, 在采用超声波辅助提取法提取暴马丁香树枝中橄榄苦苷提取优化工艺条件为选取 APG0810, 添加量为 0.5%, 乙醇体积分数为 80%, 料液比 1: 20, 超声时间 30min, 提取次数为 2 次条件下, 橄榄苦苷提取率 95.81%。

参考文献:

1. Visioli F, Poli A, Galli C. Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil. *Med Res Rev*, 2002, 22: 65-75.
2. Visioli F, Bellosta S, Galli C. Oleuropein, the bitter principles of olives, enhances nitric oxide production by mouse macrophages. *Life Sci*, 1998, 62: 541-546.
3. Carluccio MA, Siculella L, Ancora MA et al. Olive oil and red wine antioxidant polyphenols inhibit endothelial activation: antiatherogenic properties of mediterranean diet phytochemicals. *Arterioscler Thromb Vasc Biol*, 2003, 23: 622-629.
4. Owen RW, Giacosa A, Hull WE, Haubner R, Würtele G, Spiegelhalder B, Bartsch H. Olive oil consumption and health: the possible role of antioxidants. *Lancet Oncol*, 2000, 1: 107-112.
5. Tripoli E, Giammanco M, Tabacchi G et al. The phenolic composition of olive oil: structure, biological activity, and beneficial effects on human health. *Nutr Res Rev*, 2005, 18: 98-112.
6. Fredrickson WR, F and S Group, Inc. Method and Composition for Antiviral Therapy with Olive Leaves. U.S. Patent, 2000, 6: 117,884.
7. Andreadou I, Sigala F, Iliodromitis EK et al. Acute doxorubicin cardiotoxicity is successfully treated with the phytochemical oleuropein through suppression of oxidative and nitrosative stress. *J Mol Cell Cardiol*, 2007, 42: 549-558.
8. Andreadou I, Iliodromitis EK, Mikros E et al. The olive constituent oleuropein exhibits anti-ischemic, antioxidative, and hypolipidemic effects in anesthetized rabbits. *J Nutr*. 2006; 136: 2213-2219.
9. Al-Azzawie HF, Alhamdani MS. Hypoglycemic and antioxidant effect of oleuropein in alloxan-diabetic rabbits. *Life Sciences*, 2006, 78 (12): 1371-1377.
10. 曹福全. 创新思维与方法概论——TRIZ 理论与应用. 黑龙江教育出版社, 2009.

王化, 助理研究员, 博士, 电话 15945189296, 邮箱 wangh30@126.com,
通信地址: 黑龙江省哈尔滨市哈平路 103 号自然与生态研究所, 150040。

УДК 630*5

**РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПИХТОВО-ЕЛОВЫХ ЛЕСОВ
В НИЖНЕЙ ЧАСТИ БАСЕЙНА РЕКИ БУРЕЯ**

Волков Е.В.,

Приморская государственная сельскохозяйственная академия, г. Уссурийск, Россия

В составе пихтово-еловых лесов нижней части бассейна реки Бурея преобладает ель сибирская, проявляющая экологическую пластичность в выборе мест произрастания. Ель аянская распространена вдоль водораздела между реками Бурея и Архара. Пихтово-еловые леса сформировались на месте уничтоженных рубками и пожарами еловых и кедрово-елово-широколиственных лесов. В их составе много видов неморальной флоры.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ПИХТОВО-ЕЛОВЫЕ ЛЕСА, PICEA OBOVATA, РЕКА БУРЕЯ, РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ.

UDC 630*5

**RATIONAL USING OF FIR-SPRUCE FORESTS IN THE LOWER PART
OF THE BUREYA RIVER-BASIN**

Volkov E. V.,

Primorskaya State Academy of Agriculture, postgraduate (student)

Picea obovata Ledeb. prevails in the composition of spruce-fir forests at the lower part of the Bureya river-basin. It shows ecological plasticity in choosing habitat. Picea ajanensis (Lindl. et Gord.) Fisch. ex Carr. grows along the watershed between the Bureya and the Arkhara rivers. The spruce-fir forests were