

天然类黄酮物质的提取工艺研究进展

涂华*,陈碧琼,张燕军
(泸州医学院,四川泸州 646000)

[摘要] 黄酮类化合物具有非常强大的抗氧化和清除活性的能力,可以防止自由基攻击 DNA 而诱导细胞癌变。在心血管系统、内分泌系统、免疫系统和抗肿瘤等多方面具有显著的药理活性,其开发应用的前景非常广泛。本文重点阐述了近年来天然黄酮类物质的提取工艺研究,同时对其进行比较,得出超声波法与微波辅助提取法操作简单易行、提取时间短,可考虑应用于规模化工业生产的结论,并对其研究前景进行了展望。

[关键词] 黄酮;定量分析;提取工艺

[中图分类号] R283.6 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)06-0277-03

Research on Natural Flavonoids Substances Extraction Technology

TU Hua*, CHEN Bi-qiong, ZHANG Yan-jun
(College of Luzhou Medical, Luzhou 646000, China)

[Abstract] The flavonoid compounds have very powerful antioxidant and remove the active ability, can prevent free radicals attackmg DNA and inducing cancer. In cardiovascular system, endocrine system, immune system and antitumor aspects significant pharmacological activities which very ectensive prospect on the duelopment and application the feavondas have. This paper mainly describes the recent natural flavonoids of the extraction process of research, compare to its at the same time. It is concluded that the ultrasonic method with microwave-assisted extraction is simple operation in with short time, can consider to apply in industrial production scale.

[Key words] flavone;quantitative analysis;extraction process

黄酮类化合物是在植物界分布最广的一类成份,它们常以游离态或与糖结合成苷的形式存在。国内外学者研究发现黄酮家族包括黄酮、黄酮醇、二氢黄酮、二氢黄酮醇、查耳酮、双黄酮、异黄酮、二氢异黄酮、黄酮苷等存在于水果、蔬菜和植物中,有很好的抗氧化、抗炎和抗病毒作用;研究证实从植物提取的黄酮类化合物有多种药理作用,包括①清除自由基、抑制细胞膜脂质过氧化;降低过氧化脂质(LPO)含量、提高红细胞超氧化物歧化酶(SOD)活性;②对心肌缺血引起的心功能紊乱有保护作用,增加冠脉血流及颈动脉流量、抗心肌及脑缺血;③防止血栓形成和抗血小板聚集;④对脑部血循环及脑细胞代谢有改善和促进作用;⑤降低血甘油三酯和提高高密度脂蛋白的含量。经过长期的临床使用,其疗效肯定,使用安全性较高,已广泛应用于心血管疾病如动脉硬化、

高血压、冠脉供血不全、心绞痛、心肌梗死、高脂血症、脑梗死、脑血管痉挛及老年性痴呆防治等疾病^[1]。

1 黄酮类化合物的性质^[2-3]

黄酮类化合物多为晶状固体,少数(如黄酮苷类)为无定形粉末。黄酮苷一般能溶于水、稀乙醇、甲醇和乙酸乙酯等极性溶剂中,由于结构中存在酚羟基,尚能溶于吡啶、二甲基甲酰胺等碱性溶剂中,所以可利用此性质对黄酮类化合物进行重结晶。一般来说,查耳酮呈黄色或橙黄色;黄酮、黄酮醇有游离羟基时呈淡黄色;而二氢黄酮、二氢黄酮醇、异黄酮醇则无色。

2 黄酮类常用定量分析方法^[4-7]

2.1 比色法 利用黄酮类化合物结构上的酚羟基特征及其还原性进行显色,有邻二羟基或 3,5 位有羟基取代的黄酮可与金属离子形成黄色或橙色的络合物,这些络合物在特定波长有最大吸收,可由此用比色法进行定量。常用硝酸铝-亚硝酸钠溶液为显色剂,与黄酮类化合物生成铝络合物,在 500 nm 处有最大吸收,常测定的是总黄酮的量。

2.2 紫外分光光度法 黄酮类化合物均含有 α-苯基色原酮

[收稿日期] 2010-10-28

[基金项目] 泸州市重点科技项目(651)

[通讯作者] *涂华,硕士,讲师,研究方向:精细化工工艺,
Tel:18608302866, E-mail:tuhua-525@163.com

基本结构,羰基与 2 个芳香环形成 2 个较强的共轭系统,对紫外光相应有两个区域特征吸收,最大吸收波长范围随各化合物不同而异。可利用最大吸收波长直接用紫外分光光度法定量测定植物中黄酮类化合物的含量。

2.3 薄层扫描法 即利用黄酮类化合物在紫外区的吸收特征,在薄层板上直接用薄层扫描仪取得薄层斑点的面积积分值,由回归方程计算含量。

2.4 高效液相色谱法 精密吸取对照品溶液(或对照提取物溶液)和供试品溶液各适量,注入高效液相色谱仪,用紫外吸收检测器于检测波长处,分别测定其峰面积,从而计算出其含量。

3 黄酮类化合物的提取工艺

植物中常含有水解苷的水解酶,因此在提取黄酮类化合物时一定要先让酶失活,如用沸水、大于 70% 的乙醇来提取或提取时加入石灰等。常用的提取方法主要有溶剂提取法、超声波法、微波辅助提取法等^[8]。

3.1 溶剂提取法 黄酮类以及极性较大的苷元,一般以丙酮、甲醇、乙醇来提取,而利用黄酮类化合物与混入杂质的极性的不同,选用不同溶剂萃取则可达到精制纯化的目的。例如,可用石油醚除去一部分脂溶性杂质,或加入多倍量的浓醇,以沉淀形式除去蛋白质、多糖类等水溶性化合物。

赵浩如、郇凤香等人用渗漉法、浸渍法、煎煮法、回流法提取葛根总黄酮,其结果使用回流法的得率最高,其次为渗漉法,最低的是煎煮法,在渗漉法中所以乙醇为溶剂,速度为 $2\text{ mL}\cdot\text{kg}\cdot\text{min}^{-1}$ 来提取得率是最高的^[9]。杨武英、上官新晨等人使用乙醇来提取柑橘皮中的总黄酮,得到最佳工艺条件为:60% 乙醇,70℃ 提取 3 h,料液比为 1:12,柑橘皮总黄酮的得率为 1.094%^[10]。王贵武等人用回流法提取香椿叶中的总黄酮,得出最佳工艺条件为:70% 乙醇 70℃ 提取 1.5 h,料液比为 1:9,提取 4 次,在该条件下每克香椿叶可提取总黄酮 20.15 mg^[11]。

3.2 超声波提取法 超声波法的原理是:超声空化作用对细胞膜的破坏有助于黄酮类化合物的释放与溶出,超声波使提取液不断震荡,有助于溶质的扩散,同时由于超声波的热效应使水温基本在 57℃,对原料有水浴作用,因此超声波法不仅大大缩短了提取时间,而且提高了有效成分的提取率。

孙金旭等人用超声波法提取覆盆子干果中的总黄酮,研究得到最佳工艺条件为:超声功率 500 W,40℃,提取 50 min 时,覆盆子的提取量理论值为 $0.308\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[12]。钟方丽等人超声波辅助法提取紫苑总黄酮,得到的最佳工艺条件为:65% 乙醇超声 30 min,料液比为 1:25,超声波 3 次^[13]。刘小锐等则采用超声波与酶法相结合,提取菊花中总黄酮,得率比酶解法高了出 19.9%^[14]。

3.3 微波辅助提取法 微波是一种非电离的电磁辐射。微波提取是利用微波能来提高萃取率的新技术。被提取的极性分子在微波电磁场中快速转向及定向排列,从而产生撕裂和相互摩擦,引起发热,易于溶出和释放。微波辅助提取的

研究表明,该技术具有选择性高、操作时间短、溶剂耗量少、有效成分收率高的特点。它能使药材内分子间相互碰撞、挤压,提取过程中,药材不凝聚,不糊化。

史高峰等借助微波辅助提取法提取枸杞中的总黄酮,采用的最佳工艺条件为:96% 乙醇,提取 30 min,固液比 1:12,微波功率 400 W,枸杞浸膏得率 62.72%,浸膏中的总黄酮含量 2.69%^[15]。张玉等人使用微波法提取柑桔皮渣中的总黄酮,确定最佳工艺条件为:40℃ 提取 4 min,功率 700 W,在此条件下,类黄酮得率 1.03%^[16]。赵二劳等采用表面活性剂增效微波提取沙棘叶黄酮工艺,筛选出了具有明显增溶效果的表面活性剂—椰子脂肪酸二乙醇酰胺。得率比仅用微波法提取沙棘叶黄酮的提取率提高了 43.8%^[17]。

3.4 超临界 CO₂ 萃取 超临界 CO₂ 萃取技术是一种不同于传统黄酮类物质的提取工艺,它以 CO₂ 为溶剂进行提取,提取率与提取温度、提取压力、CO₂ 的消耗量等因素有关。

陶清^[18]采用正交设计法考察了 CO₂ 超临界萃取竹叶中黄酮的工艺条件,确定了最佳工艺条件为:萃取压力 40 MPa,60℃ 萃取 60 min,夹带剂的用量 $1\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$,总黄酮提取量 $4.978\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

4 展望

目前对黄酮类化合物的提取研究报道较多,研究内容多为溶剂提取法。但经比较发现溶剂提取法的时间是最长的,而且操作复杂;耗时长,不适合应用于大规模生产。微波辅助提取法的时间是最短的,提取效率也较高;目前多采用醇提。而超声波法所用时间也较短,因不额外加热,而使其操作简单易行,提取效率也很高。而超临界 CO₂ 萃取主要特点是提取率高,产品不含有害物质,无污染,但由于超临界提取所需设备价格昂贵,生产成本低,且提取物中烷基酚的含量较高,目前仍不能进行规模化生产。相对而言,超声波法与微波辅助提取法操作简单易行,提取时间短,可考虑应用于规模化工业生产。此外,利用对黄酮的吸附和解吸能力,分离精制黄酮也取得了很好进展^[19]。同时,一些新兴黄酮提取技术的研究如半仿生提取法、酶解法等也处于探索实验阶段,有待进一步深入研究。

[参考文献]

- [1] 周俊,周德生.天然黄酮类化合物对心脑血管的药理研究进展[J].中西医结合心脑血管病杂志,2010,8(6):725.
- [2] 卢艳花,魏东芝,蒋晓萌,等.中药有效成分提取分离技术[M].2版.北京:化学工业出版社,2008:92.
- [3] 杨云,张晶.天然药物化学成分提取分离手册[M].北京:中国中医药出版社,2003:78.
- [4] 吴寿金.现代中草药成分分析[M].北京:中国医药科技出版社,2002:323.
- [5] 金春雪,上官进.黄酮类化合物的提取与分离[J].信阳师范学院学报,1998(2):186.

脑得生的研究进展

谢仲德^{1,2},郭建生^{2*}

(1. 重庆三峡医药高等专科学校,重庆 404020; 2. 湖南中医药大学,长沙 410208)

〔摘要〕 脑得生由三七、川芎、红花、葛根、山楂五味中药组成,对心脑血管系统具有较广泛的药理作用。现代临床应用非常广泛且具有较好的疗效。根据国内近 20 年对脑得生复方的研究情况,归纳和分析了其在质量控制、药理作用和提取工艺改进方面的文献。

〔关键词〕 脑得生;质量控制;药理作用;提取工艺;综述

〔中图分类号〕 R283 〔文献标识码〕 A 〔文章编号〕 1005-9903(2011)06-0279-04

Progress in Naodesheng Research

XIE Zhong-de^{1,2},GUO Jian-sheng^{2*}

(1. Three Gorges Medical College, Chongqing 404020, China;

2. Hunan University of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410208, China)

〔Abstract〕 Naodesheng is composed of Panax Notoginseng, Rhizoma Chuanxiong, Flos Carthami, Radix Puerariae, Crataegus pinnatifida. It has wide pharmacological actions on the cardiovascular system. Also, it has wide clinical application and good therapeutic effect. The literatures on quality control, pharmacological actions and processing procedure of Naodesheng in recent twenty years are analyzed and discussed.

〔Key words〕 Naodesheng; quality control; pharmacological action; extraction processing; procedure; review

〔收稿日期〕 20101118(010)

〔第一作者〕 谢仲德,讲师,硕士,研究方向:中药学,Tel:13896999763,E-mail: xiezhongde1980@163. com

〔通讯作者〕 * 郭建生,教授,博士,研究方向:中药学,E-mail: gjs7878@126. com

[6] 中国科学院上海药物研究所. 中草药有效成分提取与分离[M]. 上海:上海科学技术出版社,1983:105.

[7] 中国科学院上海药物研究所. 中草药有效成分提取与分离[M]. 上海:上海科学技术出版社,1983:340.

[8] 宋秋华,张磊. 黄酮类化合物提取和纯化工艺研究进展[J]. 山西化工,2007,27(4):24.

[9] 赵浩如,郜凤香. 葛根总黄酮的提取方法研究[J]. 中成药,2000,22(11):756.

[10] 杨武英,上官新晨,周志娥,等. 柑桔皮总黄酮提取工艺的研究[J]. 江西农业大学学报,2009,31(2):345.

[11] 王贵武,陈从瑾,黄克瀛,等. 香椿叶总黄酮提取工艺的优选[J]. 安徽农业科学,2007,35(26):8114.

[12] 孙金旭,朱会霞,肖东光,等. 超声波提取覆盆子干果黄酮工艺研究[J]. 中国酿造,2010,217(4):147.

[13] 钟方丽,王晓林,张义兰,等. 超声波辅助提取紫苑总黄酮的工艺研究[J]. 安徽农业科学,2010,38(16):8662.

[14] 刘小锐,梅林. 超声波-酶法提取菊花中总黄酮工艺优化[J]. 激光杂志,2010(31):95.

[15] 史高峰,李娜,陈学福,等. 微波辅助提取枸杞中的总黄酮工艺研究[J]. 广东化工,2010,37(16):40.

[16] 张玉,曾凡坤,吴剑,等. 微波辅助提取柑桔皮渣中类黄酮的研究[J]. 食品工业科技,2010,31(7):210.

[17] 赵二劳,范建凤,张小燕. 表面活性剂增效微波提取沙棘叶黄酮的研究[J]. 日用化学工业,2009(39):22.

[18] 陶清,吕鉴泉. CO₂ 超临界流体萃取法提取竹叶中黄酮的研究[J]. 湖北师范学院学报:自然科学版,2010,30(1):96.

[19] 李建红. 向日葵盘总黄酮纯化、分离工艺的研究[J]. 当代医学,2010(16):14.

[责任编辑 全燕]