

# 黄芩中黄芩苷微波提取的实验研究

郭振库<sup>1</sup>, 金钦汉<sup>1</sup>, 范国强<sup>2</sup>, 段豫平<sup>2</sup>, 秦晨<sup>2</sup>

(1. 吉林大学 化学系, 吉林 长春 130023; 2. 北京同仁堂集团公司 技术中心, 北京 100011)

**摘要:** 目的 微波提取黄芩中黄芩苷的研究。方法 应用国产具有压力控制附件的 MSP-100D 专用微波制样系统, 进行黄芩中有效成分黄芩苷的微波提取研究。微波提取的溶剂选择、加热的溶剂压力和微波辐射时间, 用正交实验设计进行了考察。结果 通过对实验结果的分析, 综合经济因素和实验过程的方便性, 在 70% 微波功率 (微波炉的最大功率 850 瓦) 下, 微波最佳提取条件为 35% 乙醇作溶剂, 溶剂倍量 30, 提取压力 0.15 MPa 恒压时间 30 s 即可获得好的黄芩苷提取率。结论 微波法提取不仅所需时间短, 平行性好, 而且提取率比超声波法高近 10%。

**关键词:** 微波提取; 正交实验; 黄芩; 黄芩苷

中图分类号: TQ461 文献标识码: B 文章编号: 0253-2670(2001)11-0985-03

## Experimental studies on microwave-assisted extraction of baicalin from root of *Scutellariae baicalensis*

GUO Zhen-ku<sup>1</sup>, JIN Qin-han<sup>1</sup>, FAN Guo-qiang<sup>2</sup>, DUAN Yu-ping<sup>2</sup>, QIN Chen<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Jilin University, Changchun Jilin 130023, China; 2. Technology Center of TONG REN TANG Group, Beijing 100011, China)

**Abstract Object** To study the microwave assisted procedure for the extraction of baicalin from root of *Scutellariae baicalensis* Georgi. **Methods** An MSP-100D domestically made microwave sample preparation system with a maximum power of 850 watts was used. The effects of solvents, pressure/temperature of solvents and microwave radiation time on the yield of baicalin were studied by orthogonal experimental design. **Results** The optimal experimental conditions were extraction at 70% of microwave power with 30 times of 35% ethanol at a constant heating pressure/temperature of 0.15 MPa for 30 s. **Conclusion** The microwave assisted extraction not only takes a shorter time with better parallel results, but also gave an increased yield of about 10% as compared with ultrasonic extraction.

**Key words** microwave-assisted extraction; orthogonal test; root of *Scutellariae baicalensis* Georgi; baicalin

中药黄芩为唇形科植物黄芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi 的干燥根。药理研究证明黄芩苷 (baicalin) 是黄芩根中的主要有效成分<sup>[1]</sup>。由于微波具有特殊的促进化学反应的特性, 有利于加速提取植物中的有效成分, 并提高其提取产率<sup>[2-3]</sup>。本文利用具有压力控制附件的微波制样系统, 通过正交设计方案, 考查了微波提取黄芩中黄芩苷时溶剂性质、加热时间、微波处理压力及其 3 种条件相互作用对提取率的影响, 然后选择最佳微波提取条件, 考查了黄芩中黄芩苷的提取率和多次实验结果的重复性, 并与超声法提取结果进行了比较。研究表明, 微波提取法不仅所需时间短, 在 0.15 MPa 压力下仅需 30 s, 而且提取率比超声法高近 10%, 重复性也好于超声法。这为中药分析提供了一个新且快速的样品

前处理技术。而且对于改进一般中药中有效成分的提取方法也有一定的借鉴意义。

### 1 实验部分

1.1 仪器: MSP-100D 具有压力控制部件和 1 s 设置的微波样品制备系统, 微波功率 1% ~ 100% 可调, 微波炉最大功率 850 W, 压力控制每步可调节 0.01 MPa。UV-365, UV-VIS-NIR 分光光度计 (日本岛津); CX-250 超声波清洗器 (北京医疗设备二厂); HP1090M 型高效液相色谱仪 (美国惠普), 二极管阵列检测器, 自动进样器, 300 系列微处理机, ECLIPES-XDB-C<sub>18</sub> 柱 (4.6 mm × 150 mm), 流动相 甲醇-水-冰醋酸

1.2 试剂和材料: 70% 医用乙醇, 黄芩苷标准品 (中国药品生物制品检定所), 黄芩药材 (北京市售

饮片)

1.3 样品制备及测定:微波法提取:准确称取 0.5 g 磨碎(粒度 1~ 2 mm)的黄芩样品,置于特制 PFA(氟塑料)内杯中,根据实验要求加入选取的提取溶剂,并确保溶剂完全淹没样品,加入溶剂时注意把可能粘在内杯内壁上的样品冲洗到内杯的溶剂中。把装有样品的制样罐按微波制样操作说明书要求准备好后,放入微波制样系统中,按要求连接压控部件,设定加热功率、时间、压力和恒压时间,然后开始运行微波制样系统。处理结束后,待制样罐内溶剂冷却至沸点以下(即压力显示屏压力为“0”或接近“0”)时,取出制样罐,把样品转移到 50 mL 容量瓶中,并用同样的溶剂清洗 PFA 内杯并定容。

超声法提取:准确称取 0.5 g 样品,置于 50 mL 容量瓶中,按超声法处理要求,超声处理 30 min,然后用同样溶剂定容。

样品中的黄芩苷于 278 nm 处测定。由于 0.5 g 样品处理后只定容于 50 mL 容量瓶中,其黄芩苷浓度的吸光度值一般都高于紫外分光光度计的测定上限,因此,测定前样品还用 30% 乙醇加以稀释。

同批样品中黄芩苷的含量,用本实验室常规超声波提取法提取后,用液相色谱法测定,其值为 13.1%。用同样方法提取后的样品也用紫外分光光度计在 278 nm 处测定吸光度值,并求出吸光系数。再以此吸光系数计算微波法提取样品中黄芩苷的提取率。样品中黄芩苷的百分比浓度则由下式计算而得:  $C_{\text{百分}} = k_{\text{吸光系数}} \times (V_{\text{样}} \times A_{\text{样}} / W_{\text{样}}) \times 100\% \dots (1)$

式中  $C_{\text{百分}}$  为黄芩样品在不同处理条件下测得的黄芩苷百分含量;  $k_{\text{吸光系数}}$  (不是摩尔吸光系数)由已知含量黄芩苷所测得的吸光度值计算出的该特定体系的吸光系数;  $V_{\text{样}}$  样品稀释体积 (mL);  $A_{\text{样}}$  样品稀释后测得的吸光度值;  $W_{\text{样}}$  实际样品质量 (g)

## 2 结果和讨论

2.1 黄芩苷最大吸收波长的确定:用超声波提取黄芩中的黄芩苷后,用液相色谱紫外检测器测定时,黄芩苷的最大吸收波长为 278 nm,与文献<sup>[1]</sup>报道一致,但与药典 2000 年版中提到的测定波长 280 nm 不一致。后用分光光度计在波长 200~ 350 nm 之间扫描观察到黄芩苷的最大吸收在 276~ 278 nm 故在以下的实验中,均选取 278 nm 波长处测定所提取黄芩苷的吸光度值。

2.2 正交实验考查微波提取中不同条件的影响:从文献<sup>[5]</sup>和我们的工作经验知道,黄芩样品的粒度、溶剂倍量、加热时间、提取次数对黄芩中黄芩苷的提取

均有影响。我们在微波提取葛根中的葛根素<sup>[6]</sup>,金银花中的绿原酸实验中观察到,样品颗粒在 0.2~ 2 mm,溶剂倍量在 5~ 50 倍时,提取产率基本相近,因此,在本研究中,仅选取溶剂性质、微波处理压力(间接地说,为溶剂温度)和处理时间 3 个因素进行显著性影响的研究,溶剂倍量 30 由于选取溶剂、压力和时间三个因素,且每个因素取三个水平,考虑到三个因素的相互作用,因此选  $L_{18}(3^7)$  正交表,因素水平和表头设计见表 1 和表 2

表 1 微波提取的正交实验因素和水平表

水平	因素		
	A 溶剂含乙醇浓度 (%)	B 压力 (MPa)	C 时间 (s)
1	0	0.05	30
2	35	0.10	60
3	70	0.15	120

表 2 表头设计  $L_{18}(3^7)$

因素	A	B	A × B	C	A × C	B × C	误差
列号	1	2	3	4	5	6	7

在不同条件下用微波法提取黄芩中黄芩苷时,按  $L_{18}(3^7)$  正交表的实验号,根据试验号中压力 (B) 相同的列为一批实验,每个实验号进行一次实验,共 3 批实验,当天处理的样品,当天测定完毕,避免样品放置过程中因时间长而使提取结果趋同。实验结果见表 3

表 3 不同条件下微波法提取黄芩中黄芩苷的产率(提取率) (%)

试验号	黄芩苷含量	提取率
1	11.41	87.10
2	10.85	82.82
3	11.30	86.26
4	11.88	90.69
5	10.73	81.91
6	13.13	100.2
7	9.49	72.44
8	12.76	97.40
9	12.36	94.35
10	10.58	80.76
11	12.82	97.86
12	12.17	92.90
13	10.67	81.45
14	13.19	100.7
15	13.00	99.24
16	10.30	78.63
17	12.70	96.95
18	13.28	101.4

$$y_i = 212.6, y_i^2 = 2534.87$$

$$CT = 1/18(y_i)^2 = 2511.04, SS_{\text{总}} = y_i^2 - CT = 23.83$$

$$f_{\text{总}} = 18 - 1 = 17$$

方差分析表 3 中试验结果的总离均差平方和  $SS_{\text{总}}$  为 23.83 按照方差处理要求,各因素及相互作

用结果的极差、离均差平方和见表 4

由于各因素及其相互作用的极差和离均差平方和均大于误差的极差和离均差平方和,所以,各因素和误差的自由度均相等。

即  $f_A = f_B = f_{A \times B} = f_C = f_{A \times C} = f_{B \times C} = f_{\text{误差}} = 2$

各因素及相互作用对试验结果影响的显著性检验见表 4 表明提取压力或温度对微波提取黄芩中的黄芩苷影响显著,溶剂与压力的相互作用及溶剂与处理时间的相互作用也有一定影响。通过交互作用(表 5),可知选择  $A_2 B_3 C_1$  条件,即用 35% 乙醇作溶剂,提取压力 0.15 MPa 恒压时间 30 s 即可获得好的黄芩苷提取率

表 4 各因素及相互作用的显著性检验表

方差来源	离均差平方和	自由度	方差	F 值	显著性
A	1.48	2	0.74	2.11	
B	11.58	2	5.79	16.54	
A × B	4.57	2	2.29	6.54	
C	2.54	2	1.27	3.63	
A × C	3.13	2	1.57	4.49	
B × C	1.33	2	0.67	1.91	
误差	0.70	2	0.35		

F 检验的临界值:  $F_{0.10}(2, 2) = 9.00, F_{0.05}(2, 2) = 19.00$

表 5 有交互作用因素的选择表

因素	B1	B2	B3	C1	C2	C3
A1	21.99/2	23.67/2	21.88/2	24.23/2	23.02/2	21.88/2
A2	22.55/2	23.92/2	26.13/2	26.32/2	24.88/2	21.40/2
A3	19.79/2	25.46/2	25.46	22.77/2	23.06/2	25.06/2

### 2.3 微波法和超声法提取结果的比较: 微波法和超

声法均用 35% 乙醇作溶剂,超声法处理 30 min(溶剂倍量 60),微波法在 0.15 MPa 下处理 30 s(溶剂倍量 30),同批样品每个试验均取 0.5 g,其他条件均相同,提取结果列于表 6 可见微波法提取产率高于超声法,且实验精度也好于超声法。

表 6 超声法和微波法提取黄芩苷的结果比较

	超声法	微波法
测定次数	6	6
平均得率(%)	12.10	13.12
标准偏差	0.415	0.27
RSD(%)	3.43	2.06

### 3 结论

实验表明,用微波提取黄芩中的黄芩苷,不仅处理时间短,而且提取率高,平行性好。这一结果不仅为中药有效成分的测定提供了一种新的样品前处理方法,而且说明微波提取技术在中药生产中有很好的应用前景

参考文献:

- [1] 郭孝武. 超声提取黄芩苷成分的实验研究[J]. 中药现代应用药学杂志, 1999, 16(3), 18-20.
- [2] 王浴生. 中药药理与应用[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1983.
- [3] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [4] 卜玉兰, 郭振库. 微波萃取技术[J]. 色谱, 1997, 15(6), 499-501.
- [5] 高卫华, 李静, 杨静, 等. 正交试验法优选黄芩煎煮工艺[J]. 北京中医药大学学报, 1998, 21(4), 40-41.
- [6] Guo Z, Jin Q, Fan G, et al. Microwave-assisted extraction of effective constituents from a chinese herbal medicine *Radix puerariae* [J]. Anal Chim Acta, 2001, 436 41-47.

## 引种紫锥菊有效成分菊苣酸含量研究

窦德明<sup>1</sup>, 崔树玉<sup>1</sup>, 曹永智<sup>1</sup>, 严亚娟<sup>1</sup>, 帅 绯<sup>2</sup>

(1. 西安天诚医药生物工程有限公司, 陕西 西安 710075; 2. 四川川村中药材有限公司, 四川 成都 610031)

摘要: 目的 研究引种紫锥菊中菊苣酸的含量, 为开发利用紫锥菊资源提供依据。方法 对不同生长期、不同部位的紫锥菊提取物进行 HPLC 测定。结果 盛花期前后的地上部分菊苣酸含量最高(1.108%), 产物的得率亦高(23.0%)。结论 引种栽培在北京地区的紫锥菊中菊苣酸含量优于原生长在北美洲的紫锥菊。

关键词: 引种; 紫锥菊; 菊苣酸

中图分类号: R927.2 文献标识码: B 文章编号: 0253-2670(2001)11-0987-02

### Assaying of cichoric acid in introducing plant of *Echinacea purpurea*

DOU De-ming<sup>1</sup>, CUI Shu-yu<sup>1</sup>, CAO Yong-zhi<sup>1</sup>, YAN Ya-juan<sup>1</sup>, Shuai Fei<sup>2</sup>

(1. Xi'an TIANCHENG Medicinal Bioengineering CO., Ltd., Xi'an Shanxi 710075, China; 2. Chuancun Chinese Medicinal Material CO., Ltd., Chengdu Schuan 610031, China)