

微波辅助提取淫羊藿中淫羊藿苷工艺条件的研究

黄瑞华¹, 韩伟¹, 施超欧², 崔建¹, 邓修^{1X}

(1. 华东理工大学化学工程研究所, 上海 200237; 2. 华东理工大学 分析测试中心, 上海 200237)

淫羊藿具有补肾阳、强筋骨、祛风湿之功效, 可治疗阳痿遗精、风湿痹痛、麻木拘挛、更年期高血压等症。目前淫羊藿补肾壮阳的功效已得到药理证实, 作为一种抗衰老的中草药, 淫羊藿具有广泛的应用前景。淫羊藿提取工艺常以淫羊藿苷质量分数为质量指标。目前, 淫羊藿苷的提取工艺有有机溶剂提取、水提取等。水提取较有机溶剂提取在降低成本、保证操作安全性及降低环境污染方面都有优势。因此研究以水为溶剂具有重要的意义^[1,2]。

近年来, 微波用于天然药用植物的提取方面受到日益重视, 微波用于植物提取主要是利用其强烈的热效应, 微波对物料内外介质分子的直接加热导致整个体系升温迅速。目前大多数工作集中在以非极性介质为溶剂进行微波辅助提取^[3,4], 且一般都能取得明显优势, 如省时、省溶剂、提取率高等。但用强极性溶剂作介质在微波场下直接进行植物有效成分的提取方面, 未见相关文献报道。鉴于中药有效成分中能用水提取的水溶性组份所占比例也不少, 因此用微波促进水提取中药有效成分的溶出具有重要意义。本实验采用微波效应, 以水为溶剂提取淫羊藿苷, 对影响其提取率的各因素进行研究, 并与传统方法进行比较。

1 材料与仪器

淫羊藿饮片购自上海浦东新区医药药材有限公司养和堂饮片厂, 经鉴定为箭叶淫羊藿 *Epimedium sagittatum* Maxim. 的地上部分, 饮片筛选去梗去茎, 备用。淫羊藿苷对照品购自上海市药品检验所, 批号: 0737-200111, 供测定用, 按归一化法计算纯度为 99.4135%。水为去离子水, 乙醇为分析纯。

微波设备由 ER—692 型微波炉改装而成, 具有冷凝回流及鼓泡搅拌装置, 产生的微波频率为 2 450 MHz, 功率为 650 W。

2 方法与结果

2.1 淫羊藿苷的测定: 按《中华人民共和国药典》2000 年版一部方法测定。色谱条件: 色谱柱为

LiChrosorb Rp-C₁₈(150 mm×4 mm, 5 Lm); 流动相为乙腈-水(27:73); 检测波长为 270 nm; 柱温为 25℃; 体积流量为 1.0 mL/min。

2.2 实验方法: 称取一定量的淫羊藿饮片, 按预先设定液固比加入溶剂, 浸泡一定时间后置于微波炉中进行微波辐射, 提取结束后, 将提取液冷却至室温, 真空滤过, 定容, HPLC 分析。

2.3 原料粒度的选择: 淫羊藿提取过程首先是提取介质从固体原料外部扩散进固体原料内部和在细胞内溶解淫羊藿苷, 然后由于内外淫羊藿苷浓度的差异, 淫羊藿苷再扩散进入主体溶液。一般说来, 原料越细, 与溶剂接触的面积越大, 因而原料的粉碎程度不同对提取是存在影响的。本实验分别以 5 g 淫羊藿粗粉和淫羊藿饮片为试验对象, 加水量 150 mL, 进行 5 次辐射, 累计总辐射时间为 450 s。实验中发现, 用淫羊藿粗粉的提取液无法进行滤过。原因是以水作溶剂提取时, 水溶性杂质(如鞣质、无机盐、蛋白质、糖类、淀粉、酚类等)也随之提出。用粗粉为原料进行提取时, 由于与溶剂接触的面积更大, 使得提取的杂质也大大增加, 导致溶出的大分子阻塞了滤过的孔道, 造成了分离的困难。为降低后工序操作的困难, 本实验采用未经粉碎的淫羊藿饮片。

2.4 溶剂的选择: 目前, 文献报道^[5]提取淫羊藿苷方法多为有机溶剂浸提, 如用甲醇或乙醇。由于甲醇毒性大, 因此一般采用乙醇作为浸取剂。乙醇作为浸取剂具有选择性高, 渗透性强, 提取率高等优点, 但乙醇具有蒸气压高、易燃易爆的缺点, 对设备工艺有特殊的要求, 造成生产成本较高。淫羊藿苷属于黄酮类化合物, 根据黄酮类化合物在水中具有一定溶解度的性质, 因此可考虑用水提分离淫羊藿苷, 且水是最常用最便宜的溶剂, 能大大降低生产成本且产品安全, 无环境污染, 水提的较大缺点是提取率较低。本实验考察在微波的介入下, 不同溶剂对淫羊藿苷提取率的影响。分别以 5 g 饮片, 200 mL 溶剂, 微波总辐射时间控制为 5 min。结果见表 1。可见: 最好的

X 收稿日期: 2004-03-17

作者简介: 黄瑞华(1974—), 女, 广西贺州市人, 博士, 从事中药提取与分离过程的研究。

Tel: (021) 64253329 E-mail: rui81@sina.com

结果是 70% 乙醇作萃取溶剂, 提取量可达 2. 43 mg/g。以水为溶剂时的提取量为 2. 25 mg/g。与 70% 乙醇的提取率相差不大, 考虑到水的价廉、安全、无污染。本实验选用水作为提取溶剂。

表 1 溶剂的选择

Table 1 Solvent selection	
溶剂	淫羊藿苷/(mg · g ⁻¹)
水	2. 25
30% 乙醇	2. 06
50% 乙醇	2. 15
70% 乙醇	2. 43
90% 乙醇	2. 27

2. 5 液固比的选择: 分别以不同的液固比进行提取, 结果见表 2。可见, 液固比越大, 淫羊藿苷的提取率越高。但液固比不宜太大, 否则会增加后序的浓缩困难, 故液固比选择 200 : 2。

表 2 液固比对提取量的影响

Table 2 Effect of solvent to solid ratio on icariin extraction	
液固比/(mL · g ⁻¹)	淫羊藿苷/(mg · g ⁻¹)
200 : 8	2. 30
200 : 6	2. 52
200 : 4	2. 82
200 : 2	3. 07

2. 6 浸泡时间的选择: 微波作用下, 介质快速升温的原理是极性分子在微波电磁场作用下产生瞬时极化, 由于电磁场的交变性, 极性分子以极快的速度作变换运动, 从而产生分子之间相互摩擦、碰撞, 同时产生大量的热能。因此要使原料更好的吸收微波, 必须使其含有一定的湿度。为使饮片升温均匀, 需对原料进行浸泡。一般来说, 药材浸泡越充分效果越好。但淫羊藿中的淫羊藿苷及其水解酶共存同一细胞的不同部位, 长时间的浸泡会使淫羊藿苷水解严重。文献报道, 对于叶类药材, 宜浸泡 30 min 左右^[6]。实验考察了不同浸泡时间对淫羊藿苷提取量的影响, 结果见表 3。可看出, 浸泡 20 min, 提取量最高。达 30 min 时, 提取量下降, 说明已经水解, 故选择 20 min。

表 3 浸泡时间对提取量的影响

Table 3 Effect of soaking duration on icariin extraction	
浸泡时间/min	淫羊藿苷/(mg · g ⁻¹)
0	2. 69
10	3. 14
20	3. 67
30	2. 86

2. 7 微波辐射时间的选择: 不同提取时间对提取结果的影响见表 4。随提取时间的延长, 提取量显著上

表 4 微波辐射时间对提取量的影响

Table 4 Effect of microwave radiation duration on icariin extrction	
辐射时间/min	淫羊藿苷/(mg · g ⁻¹)
4	1. 91
8	2. 59
12	3. 03
16	3. 35
20	3. 61
30	3. 65

升。显然, 在时间从 4 min 到 20 min, 提取量增加很快, 超过 20 min 以后则变化缓慢, 故微波辐射时间选择 20 min。

2. 8 微波辅助提取与常规热提取比较: 各取 5 g 饮片和 200 mL 水分别按表 5 处理。可见, 同样的处理量, 微波辅助提取 10 min 与水浴浸提 2 h 的浸膏产量差不多, 但提取量要略高一些。因此微波辅助提取所需的时间要比水浴浸提所需时间大大减少。

表 5 微波辅助提取与传统方法的比较

Table 5 Comparison of MAE to traditional extraction method			
提取方法	提取时间 / min	浸膏产量/ (g · g ⁻¹)	淫羊藿苷/ (mg · g ⁻¹)
水提法	120	0. 52	2. 11
微波辅助提取法	10	0. 57	2. 69

3 结论

在微波的介入下, 采用不同溶剂对淫羊藿苷提取的结果表明, 以水作溶剂能取得较高的提取率。并通过考察微波辅助水提的单因素研究提出较佳的提取条件为: 采用饮片, 浸泡时间为 20 min, 提取时间为 20 min, 液固比控制在 200 : 2。本实验结果可为进一步研究强极性介质的微波辅助提取提供一些依据。

References:

[1] Hu M, Zhang Y H. Studies on the water extraction of Ginkgo flavone glycosides [J]. Food Ferment Ind (食品与发酵工业), 1998, 24(4): 31-34.

[2] Zhang C X, Hu X L. Extract of flavones from Ginkgo leaves. Ⅱ. Water leaching of Ginkgo flavone [J]. Chem Res Appl (化学研究与应用), 2001, 13 (4): 454-456.

[3] Ganzler K, Salgo A, Valko K. Microwave extraction- a novel sample preparation method for chromatography [J]. J Chromatogr, 1986, 371: 254-299.

[4] Pare J R. Microwave-assisted natural products extraction [P]. US: 5002784, 1991-02-26.

[5] Ma H P, Jia Z P. Studies on extraction and separation of total flavonoid of Herba Epimedii [J]. West China J Pharm Sci (华西药科学杂志), 2002, 17(1): 1-3.

[6] Min Y S. Study on the dipping time of Chinese medicine before decoction [J]. Gansu J Tradit Chin Med (甘肃中医), 1995, 8 (4): 42.