

参考文献

- 1 方圣鼎,等. 科学通报,1979,(9):431
- 2 Begona G,et al. J Nat Prod,1981,44(1):111
- 3 Lee K H,et al. J Nat Prod,1981,44(5):530
- 4 Bhattacharyga J,et al. J Pharm Sci,1978,67:1325
- 5 Kurkin V A,et al. Chem Nat Prod,1982,(5):550
- 6 Dervilla M X,et al. J C S,Perkin I,1973,16:1737
- 7 Harbone J B. The flavonoids. Chapman and Hall, London,1982. 111
- 8 Nakanishi T,et al. Phytochem,1958,24:339
- 9 赵玉英,等. 北京医科大学学报,1990,22(4):283
- 10 Horowitz R M,et al. J A C S,1957,79:6561
- 11 Horowitz R M,et al. J O C,1961,26:2899
- 12 Gentili B,et al. Tetrahedron,1964,20:2313
- 13 Ulubelen A,et al. Phytochemistry,1984,23(12):2941
- 14 贾忠建,等. 植物学报,1989,31(3):241
- 15 Krishnamurti M. Indian J Chem,1965,3:270
- 16 Tohuru K,et al. Agri Biol Chem,1990,54(12):3283
- 17 上海药物研究所. 黄酮体化合物手册. 1981. 448 (UV),633(¹HNMR)
- 18 上海药物研究所. 黄酮体化合物手册. 1981. 449 (UV),632(¹HNMR)
- 19 Markham KR,et al. Tetrahedron,1978,34(9):1389

(1996-10-16 收稿)

Flavonoids from Stringy Stonecrop (*Sedum sarmentosum*)

He Aimin, Wang Mingshi

Thirteen flavonoids were isolated from whole herb of *Sedum sarmentosum* Bunge, which were identified as tricetin, tricetin-7-glucoside, luteolin, luteolin-7-glucoside, liquiritigenin, liquiritin, isoliquiritigenin, isoliquiritin, isorhamnetin-7-glucoside, isorhamnetin-3,7-diglucoside, limocitrin, limocitrin-3-glucoside, and limocitrin-3,7-diglucoside by physico-chemical constants, spectroscopic studies and chemical reactions.

甘草渣中大量黄酮类化合物的分离 及甘草的综合开发研究

甘肃省嘉峪关酒钢医院(735100) 乔仲和* 胡自如

摘要 经煎煮过的甘草饮片和提取甘草膏、甘草甜素制品后的甘草渣中含有大量的黄酮类化合物,其量超过甘草甜素1倍以上。作者提供分离这些黄酮类化合物,并回收木质素和纤维素的工艺方法,为甘草的综合利用开发研究打下基础。

关键词 甘草 黄酮 木质素 纤维素

甘草是豆科甘草属植物的根和根状茎,是最常用的中药品种,被医药界誉为“国老、药王、软黄金”。自1964年荷兰Revers发表甘草提取物可医治胃溃疡以来,对甘草化学成分及药理国内外研究十分活跃,然而现代医药学对甘草中三萜皂甙类化合物(甘草甜素类)研究得较清楚,并把它们视为甘草的主要药效成分,随之,甘草的医学应用及医药

工业开发都围绕这个中心。近年来医药界对甘草中黄酮类化合物兴起了新的研究热潮,已发现了10大类,100多个化合物^[1,2,5]药效作用优于甘草甜素^[2~6]。日本已有FM-100成药上市。因为黄酮类化合物与木质素纤维素等分离方法的限制,一些研究报告报道黄酮类化合物含量很少,以次要成分待之。同样原因,中医治疗和医药生产过程除了甘草甜

* Address: Qiao Zhonghe, Gansu Jiayuguan Jiugang Hospital, Jiayuguan

素外的其他成分都随药渣弃之,作者拟就甘草渣中黄酮类化合物的含量、分离方法、木质素、纤维素的提取回收方法,进行试验性研究。

1 材料及设备

1.1 原料:新疆产甘草、甘肃产甘草的药渣,粉碎至40目以下备用。

1.2 设备:50 L 搪玻璃类层反应釜、沉降离心机,1 m² 压滤机。

2 方法及结果

2.1 分离转化剂选择:取甘草渣粉2 kg,投入反应釜中,加10倍量水,夹套通蒸汽,启动搅拌机,加入分离转化剂,当料浆近沸(92℃~95℃)保温搅拌1 h,压滤、滤饼用热水洗至近无色,滤液合并洗水,分离转化剂为重金属,通H₂S;碱土金属加入Na₂CO₃,离心分离出硫化物或碳酸盐沉淀,减压浓缩至1 L以下,盐酸沉淀,离心分离,冷水洗沉淀1次,真空干燥,即得黄酮类化合物。母液还可回收。结果见表1,2。

表1 分离转化剂选择试验

转化剂	甘草黄酮的反应	甘草木质素反应	甘草渣的反应	工艺条件	取舍
重金属(Pb、Zn)	部分沉淀 部分络合	沉淀,但不完全,也不很稳定	本身不反应,加碱后反应,但不完全	复杂 有污染	不可取
Mg(OH) ₂	生成络合物(慢)	部分沉淀	本身不反应,加氨反应,不完全,且慢	简单	不可取
Ca(OH) ₂	生成络合物反应快、彻底	沉淀完全,反应很快	反应较快,能完全提取黄酮类	简单 成本极低	可取
Sr(OH) ₂	部分沉淀,部分络合	沉淀较完全	反应快,黄酮游离不完全	简单 成本高	不可取
Ba(OH) ₂	部分沉淀,部分络合	沉淀较完全	反应快,黄酮游离不完全	简单 成本高	不可取

表2 Ca(OH)₂ 加人量试验

序号	甘草来源	渣处理量(kg)	Ca(OH) ₂ 加入量(g)	CaO黄酮类产量(kg)	渣含黄酮量(%)
1	新		120	439.2	21.96
2	疆	2.0	240	555.6	27.78
3	产		360	562.8	28.14
1	罗		120	468.0	23.40
2	布	2.0	240	560.0	28.00
3	泊		360	553.2	27.66
4	产		480	568.0	28.40
1	玉		120	497.0	24.85
2	门	2.0	240	582.0	29.10
3	镇		360	571.2	28.56
4	产		480	567.0	28.35

2.2 木质素回收:将去除黄酮后的滤饼加入反应釜中,加1倍水,通蒸汽加热到近沸,加

入饼中Ca²⁺等摩尔稍过量的Na₂CO₃,搅拌1 h,压滤,滤饼用热水洗至近无色。滤液和洗水浓缩至原体积1/10,用盐酸小心中和到pH3,微沸5min,离心过滤,烘干,得沉淀木质素(也可蒸干、粉碎、得碱木质素)。结果见表3。

表3 3种甘草渣中木质素回收结果

序号	原料名称	原料量(kg)	木质素回收量(g)	渣含量%
1	新疆甘草渣	2.0	627.7	31.38
2		2.0	668.8	33.44
1		2.0	604.9	30.24
2	罗布泊甘草渣	2.0	590.0	29.5
3		2.0	631.0	31.55
1	甘肃玉门镇甘草渣	2.0	491.2	24.56
2		2.0	526.8	26.34
3		2.0	551.0	27.55

2.3 纤维素的回收:去除黄酮和木质素后的

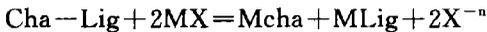
滤饼投入 50 L 反应釜中,加 5 倍量石灰水,启动搅拌器,通入氯气(1 L/min)直到纤维变白,加入盐酸至 pH2 压滤,水洗至中性,(作纸浆或作 CMC 原料)烘干,测定重量,其结果见表 4。

表 4 3 种甘草渣中纤维素回收结果

序号	原料来源	渣处理量 (kg)	纤维素回收量(g)	渣中含 量%
1	新疆甘草渣	2.0	791.2	39.56
2		2.0	774.0	38.70
1	罗布泊 甘草渣	2.0	765.0	38.25
2		2.0	753.4	37.67
3	甘肃玉门镇 甘草渣	2.0	737.6	36.88
1		2.0	773.8	38.69
2		2.0	796.8	39.84
3		2.0	751.2	37.56

3 结果与讨论

3.1 甘草中黄酮类化合物除一部分是细胞内溶物,而大部分则与化学活性很强的细胞壁物质木质素结合在一起,溶剂化作用不能破坏这种结合,所以提取的回收率很低。我们应用化学分离转化法将二者转化为状态不同,更稳定的化合物,进行分离。



Cha-黄酮 MX-转化分离剂 Lig-木质素

我们选择重金属和碱土金属的氢氧化物进行试验,选择氢氧化物的原因是转化分离必须在 pH>7 的条件进行,否则二者都要沉淀。最理想的分离转化剂是 Ca(OH)₂,可把甘草渣中各类成分很容易分离,工艺条件简单,分离彻底,成本极低。

3.2 转化分离发现甘草渣中含有大量的黄酮类化合物,其量超过甘草甜素 1 倍以上。为此大量甘草黄酮的分离,为甘草黄酮从研究阶段进入医学应用和工业开发提供了广泛的前景。

3.3 我们呼吁中医界改变目前甘草饮片入药方式,选择甘草甜素制剂,甘草黄酮制剂或甘草全药效成分制剂(即除去木质素、纤维素外的药效成分甘草霜)作为处方入药,增强疗效,减少甘草资源的巨大浪费。

3.4 由于甘草渣中黄酮类的分离,为甘草中余下工业成分——木质素,纤维素的回收创造了方便条件,这也是甘草宝贵资源真正实现了无渣加工综合利用。我国每年耗 6×10⁴ t 甘草,可回收纯木质素 1.2×10⁴~1.5×10⁴ t,纤维素 1.8×10⁴~2.0×10⁴ t,是一笔巨大的财富,我们呼吁变甘草原草出口为甘草各制剂的出口,增加附加值。在全国三大甘草产区(内蒙、新疆、甘肃和宁夏)建设规模化甘草综合利用加工企业。

3.5 随着黄酮类的分离,与木质素结合的甘草多糖易于分离提纯,还须作进一步研究。

参 考 文 献

- 1 胡金锋,等. 中草药,1995,26(1):39
- 2 刘 勤,等. 中国药学杂志,1989,24(12):705
- 3 C A,1994,120:381289g
- 4 C A,1994,121:312v
- 5 C A,1994,121:53955p
- 6 王曾舟,等. 食品科学,1993,(10):11
- 7 曾 路,等. 药学报,1991,26(10):788
- 8 杨 岚,等. 药学报,1990,25(11):840
- 9 李 强,等. 中药材,1990,13(7):32

(1996-03-18 收稿)

Studies on the Comprehensive Utilization of Licorice (Recovery of Flavonoids from Licorice Waste)

Qiao Zhonghe and Hu Ziru

It was found that residues left over after the extraction of radix glycyrrhizae for glycyrrhizin or preparation of glycyrrhiza extract contained substantial amount of flavonoids which may exceed twice as much as glycyrrhizin. Processes for the separation of the flavonoids and simultaneous recovery of some lignin and cellulose were developed which may provide a basis for the comprehensive utilization of this medicinal herb.