

中薯蓣皂素与杂质的比例,最佳分离条件下,粗品中目标物的含量最高。

将 SFE法提得的薯蓣皂素粗品进行薄层层析,绝大部分是薯蓣皂素,只是在斑点前有还带有少量的杂质;对该粗品用 GC 分析,薯蓣皂素含量在 75%~ 95. 9%之间,说明本实验已达到较高的分离效果。由于杂质少,采取简单的洗涤等方法即可得到合格产品。

3. 6 夹带剂的选择:在不加夹带剂时,薯蓣皂素的萃取效果很差,难以提出。加入丙酮或药用酒精均可得到满意的提取效果。由于丙酮挥发易燃,危险性较大,从工业化方面考虑,选择药用酒精作夹带剂。

3. 7 超临界 CO₂ 萃取薯蓣皂素中试放大:在 50 L 装置上进行薯蓣皂素的萃取,见表 2。结果表明,收率基本和小试一致,证明薯蓣皂素超临界 CO₂ 萃取进行工业化生产是可行的。

表 2 超临界 CO₂ 萃取薯蓣皂素的中试放大结果

	投料量 (kg)	产品收率 (%)	萃取时间 (h)	全流程时间 (h)
1	12	6. 28	3	10
2	12	5. 02	3	10
3	12	6. 05	3	10

3. 8 两种工艺比较:见表 3。由表 3可见,SFE-CO₂ 法和汽油法相比,前者收率高,生产周期短,产品质量高,成本相差不多,还节约大量的有机溶剂,避免易燃易爆的危险,减少三废污染,工艺简便,节约劳

动力等。

表 3 超临界 CO₂ 萃取法与汽油法的比较

项 目	SFE-CO ₂ 法 (按水解物计)	汽油法 (按水解物计)
产品收率(%)	5. 78	2. 36
产品质量	纯度 95. 9%,熔点 184℃~ 189℃	纯度 94. 2%,熔点 182℃~ 192℃
生产周期(h)	10	30

4 小结与讨论

4. 1 超临界 CO₂ 从黄山药中萃取薯蓣皂素的最佳条件是萃取压力为 29 MPa,温度 55℃;分离I 压力为 10 MPa,温度为 60℃;分离II 压力为 5. 6 MPa,温度 45℃;分离柱压力为 18 MPa,温度 70℃;CO₂ 流量为 12 kg/kg 原料· h;萃取时间 3 h;夹带剂为药用酒精。

4. 2 超临界 CO₂ 从黄山药中萃取薯蓣皂素和传统的汽油法相比,收率提高 1. 5 倍,生产周期大大缩短,避免使用汽油有易燃易爆的危险。和云南永胜映华植物厂成本比较,两者相差不大。

4. 3 SFE-CO₂ 从黄山药及其它同属植物中萃取薯蓣皂素的试验表明^[3],用 SFE-CO₂ 萃取薯蓣皂素是可行的。

参 考 文 献

- 葛发欢,等. 中药材, 1995, 18(6): 316
- 孙文基,等主编. 天然药物成分提取分离与制备. 北京: 中国医药科技出版社, 1994. 120
- 葛发欢,等. 超临界流体萃取法从薯蓣植物提取薯蓣皂素的新工艺,发明专利 98113267. 7

(1999-01-20收稿)

葛根素和大豆苷元提取纯化工艺探讨

陕西师范大学化学系(西安 716200) 张尊听*

摘 要 根据葛根中葛根素衍生物和大豆苷元衍生物能水解成葛根素和大豆苷元的性质,采用盐酸溶液对野葛根异黄酮提取物进行水解,将酸水解液用氯仿萃取,可分离出葛根素和大豆苷元。利用薄层扫描法以水解液中葛根素的含量为指标考察了水解的最佳盐酸浓度和时间。在最佳条件下,葛根素收得率为 1. 2%,纯度为 93. 4%,大豆苷元收得率为 0. 5%,纯度为 89. 2%。

关键词 太白野葛 葛根素 大豆苷元

野葛根 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi 为豆科葛属植物,我国资源广泛,是中医常用的祛风解表药,其中含有葛根素、大豆苷元、大豆苷、4, 7-二葡萄糖大豆苷、葛根素-3'-甲氧基葛根素-7-木糖-葛根素、4, 6"-二乙酰基-葛根素等异黄酮类化合物^[1, 2]。葛根素和大豆苷元是葛根的主要活性成分,在临床上已广泛使用。我们采用甲醇冷浸法从野葛根中提

取葛根总黄酮,以盐酸水溶液水解总提物,使其中的葛根素衍生物、大豆苷元衍生物转化成葛根素和大豆苷元,将水解液用氯仿萃取分离出大豆苷元,萃取后的酸水解液再稀释可析出葛根素,我们对提取纯化工艺进行了研究。

1 实验仪器与材料

WRS-1 数字熔点仪, 7550 紫外可见分光光度

* Address Zhang Zuntong, Department of Chemistry, Shanxi Normal University, Xi'an

计,CS-9000薄层扫描仪,三用紫外分析仪,定量毛细管(Drummond,美国)。太白野葛根购于陕西太白县药材公司,葛根素和大豆苷元标准品(中国药品生物药品检定所),薄层层析硅胶G(青岛海洋化工厂)40 μ m

2 实验方法与结果

2.1 野葛根总黄酮的提取:参照文献^[3]采用冷浸法以甲醇为溶剂从野葛根中提取总黄酮,冷浸2kg葛根得总提取物362g

2.2 葛根素衍生物和大豆苷元衍生物的水解

2.2.1 水解方案的设计:葛根总黄酮中葛根素衍生物和大豆苷元衍生物的水解主要取决于水解液的盐酸浓度和水解时间,一般情况下水解的酸浓度越大和时间越长,水解反应进行得越彻底,但该水解反应酸度太大,萃取过的酸水解液稀释量加大,不利于葛根素产率的提高,故选择水解的盐酸浓度最大为8%,同样为了控制葛根素析出时酸水解液的体积,水解时盐酸溶液的用量不能过大,经试验每1g提取物加3mL盐酸溶液葛根素的收得率最高。

2.2.2 水解液中葛根素的薄层扫描

① 葛根总黄酮的薄层色谱:取薄层硅胶G2.5g,加0.1%的CMC钠盐溶液(1∶3)搅拌均匀,制备10cm×10cm薄层板,自然晾干后,在105℃下活化1h,置干燥器中备用。对野葛根总黄酮进行TLC分析,在展开剂为氯仿-甲醇-甲酸(4∶2∶3)展开时对葛根素的分离效果最佳,R_f为0.35

② 葛根素标准曲线的绘制:扫描条件:反射法双波长锯齿扫描:λ_s=250nm,λ_R=360nm,狭缝1.2mm×1.2mm,线性参数S_X=3

精密吸取以甲醇溶解的2.00mg/mL葛根素对照溶液1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 μ L分别点于同一薄层板上,按条件展开,定位,扫描测定。以对照品量X(μ g)为横坐标,峰面积积分值为纵坐标,绘制标准曲线,得一条不通过原点的直线。回归方程为Y=17511.06X-302.15,r=0.9991

③ 水解液中葛根素含量的测定:分别称取10g葛根总黄酮提取物,加30mL不同的盐酸溶液按表1所示的时间回流水解,水解液过滤后,准确移取1mL至100mL容量瓶中,用甲醇稀释至刻度。取2 μ L点于薄层板上展开,扫描出葛根素的峰面积积分值,通过标准曲线求出葛根素的量,换算成水解液中葛根素的含量,结果见表1

可以看出,盐酸浓度愈大,水解时间愈长,水解液中的葛根素含量愈高。当盐酸浓度为6%,水解时

间3h,水解基本上已进行彻底,故选择盐酸浓度为6%,水解3h为最佳水解条件。

表1 野葛根总黄酮在各不同酸度、温度水解液中葛根素的含量

HCl浓度(%)	时间(h)	水解液葛根素的含量(mg/mL)
2	1	6.52
	2	7.28
	3	8.87
	4	9.32
	5	9.75
4	1	7.93
	2	9.02
	3	9.95
	4	11.51
	5	12.68
6	1	8.15
	2	11.38
	3	13.38
	4	13.62
	5	13.95
8	1	8.27
	2	12.80
	3	13.85
	4	14.35
	5	14.50

2.3 葛根素和大豆苷元的分离:称取156g葛根总黄酮提取物(相当1kg野葛根原药),在最佳条件下加入468mL盐酸溶液水解,水解完全后过滤,弃去酸水溶液中的不溶物,滤液用500mL氯仿二等分萃取两次,氯仿萃取液减压浓缩物采用50%的乙醇溶液重结晶3次,得灰白色结晶0.5g;氯仿萃取的酸水解液加水稀释1倍,放置4d可析出葛根素粗晶,将其用HAc-CH₃OH(1∶1)重结晶两次,得葛根素产品1.2g

2.4 产品鉴定与分析^[4]

2.4.1 定性鉴定:葛根素:白色粒状,mp327.8℃~328.2℃,红外光谱与葛根素标准图吻合,故产品为葛根素。大豆苷元:白色针状,mp209.0℃~209.1℃,红外光谱与大豆苷元标准品吻合,故产品为大豆苷元

2.4.2 定量分析:按照文献^[4],采用紫外-分光光度计,分别以葛根素和大豆苷元为标准样品,对产品进行定量分析,葛根素在250nm波长处测定吸光度,纯度为93.4%,大豆苷元在249nm处测定吸光度,纯度为89.2%。

3 小结与讨论

3.1 葛根中存在大量淀粉等水溶性杂质,采用有机溶剂热回流提取易溶出,本文采用甲醇冷浸法从葛根中提取总黄酮杂质含量少,有利于大豆苷元及葛

根素的分离

3.2 葛根素为含碳-碳苷的葡萄糖衍生物,在酸性水溶液中很难水解,而葛根总黄酮中的葛根素衍生物和大豆苷元衍生物在酸性条件下都能被水解成葛根素和大豆苷元,据此可以把总提取物中的异黄酮主要转化成葛根素和大豆苷元,这样不仅有利于提高葛根素和大豆苷元的产率,更有利于两者的分离与纯化。

3.3 水解后的酸性溶液中,葛根素和大豆苷元以钾盐的形式存在,葛根总黄酮中的其它酸性成分和

脂溶性成分以沉淀的形式存在,过滤可以除去。

3.4 该工艺从葛根中提取分离葛根素和大豆苷元,操作简便,步骤少,容易实现产业化。

参考文献

- 1 方启程,等. 中华医学杂志, 1974, 54(5): 271
- 2 Jun-ri Kinjo, *et al.* Chem Pharm Bull, 1987, 35(12): 4846
- 3 郭建平,等. 中草药, 1995, 26(10): 552
- 4 上海卫生局编. 上海市药品标准. 上海: 上海科学技术出版社, 1993 288, 289

(1999-01-25收稿)

黄连上清丸质量控制

天津中医学院(300193) 张丽娟* 宋新波 夏广萍 李 锦
天津中医研究所 郭俊华

黄连上清丸由天津达仁堂制药厂生产,为传统中成药大蜜丸。用于上焦风热,头晕脑胀,牙龈肿痛,口舌生疮,咽喉红肿,耳痛耳鸣,暴发火眼,大便干燥,小便黄赤等症。对黄连上清丸进行显微鉴定,检出其主要组成药物 17种,避开交叉,排除干扰,描述各药具鉴别价值的显微特征,并绘图。同时进行薄层析,检出其中川芎和甘草,与显微鉴定结论吻合,为黄连上清丸质量控制提供参考。

1 显微鉴定^[1]

① 黄连: a)石细胞: 鲜黄色,类长方形,边缘不平整,直径约 $31\mu\text{m}$,长 $65\mu\text{m}$,壁厚 $10\sim 14\mu\text{m}$,层纹明显,纹孔小,孔沟细。 b)韧皮纤维: 鲜黄色,较短,纺锤形,末端钝圆,长 $102\sim 105\mu\text{m}$,直径 $15\sim 20\mu\text{m}$,壁厚,纹孔较稀,孔沟较粗。

② 栀子: a)种皮石细胞: 淡黄色,类长方形,直径约 $61\mu\text{m}$,长约 $112\mu\text{m}$,壁厚约 $24\mu\text{m}$,呈瘤状伸入胞腔;孔沟较宽,末端常膨大呈囊状;胞腔不规则,充满棕色物。 b)果皮表皮细胞: 淡黄色,表面观呈类长方形或方形,垂周壁稍厚,胞腔内含棕色物。

③ 连翘: 石细胞,绿色,胞腔黄棕色,类长方形,直径约 $34\mu\text{m}$,壁厚 $12\sim 14\mu\text{m}$,长约 $71\mu\text{m}$,一侧壁较薄。

④ 蔓荆子: 外果皮细胞,表面观呈类多角形,表面具细密角质条纹,可见圆形毛茸脱落痕。

⑤ 防风: a)油管: 多破碎,管道中含黄棕色条块状分泌物,直径约 $20\mu\text{m}$,周围薄壁细胞细长而皱

缩,细胞界限不明显。 b)韧皮薄壁细胞: 纵长,末端渐尖,多不完整,直径 $14\sim 17\mu\text{m}$ 壁薄。

⑥ 荆芥穗: a)非腹毛: 基部直径约 $17\mu\text{m}$,长约 $78\mu\text{m}$,壁稍厚,上部细胞具细小疣状突起,下部一细胞有角质纵条纹。 b)果皮石细胞: 黄色,表面观呈类多角形,直径约 $21\mu\text{m}$,垂周壁深波状弯曲,纹孔稀疏。

⑦ 白芷: 草酸钙簇晶,存在于薄壁细胞中,呈圆簇状或类圆形,半透明,直径 $7\sim 9\mu\text{m}$ 。

⑧ 黄芩: a)石细胞: 淡黄色,呈椭圆形,直径约 $37\mu\text{m}$,长 $68\mu\text{m}$,壁厚约 $11\mu\text{m}$,孔沟有的较宽。 b)韧皮纤维: 淡黄色,呈梭形,两端稍钝圆,长约 $68\mu\text{m}$,直径约 $17\mu\text{m}$,壁甚厚,孔沟明显。

⑨ 菊花: 花粉粒,黄色,类圆形,直径 $24\sim 25\mu\text{m}$,表面有网状纹饰并有刺,刺长约 $3\mu\text{m}$ 。

⑩ 薄荷: 叶片碎片,下表皮细胞垂周壁弯曲,气孔较多,副卫细胞 2个,直轴式。

⑪ 大黄: 草酸钙簇晶,较大,直径 $37\sim 54\mu\text{m}$,棱角多明显,短钝。

⑫ 黄柏: a)晶鞘纤维: 鲜黄色,成束,直径约 $24\mu\text{m}$,壁极厚,孔沟一般不明显,胞腔线形。含晶细胞密集。 b)石细胞: 鲜黄色,呈不规则分枝状,形大,长约 $149\mu\text{m}$,壁较薄,胞腔甚大,层纹明显,孔沟较少。

⑬ 桔梗: 菊糖,用乙醇装片,菊糖团块类圆形或不规则形,有的有放射状纹理。

⑭ 川芎: 木栓细胞,黄棕色,表面观呈类多角形

* Address Zhang Lijuan, Tianjin College of Traditional Chinese Medicine, Tianjin