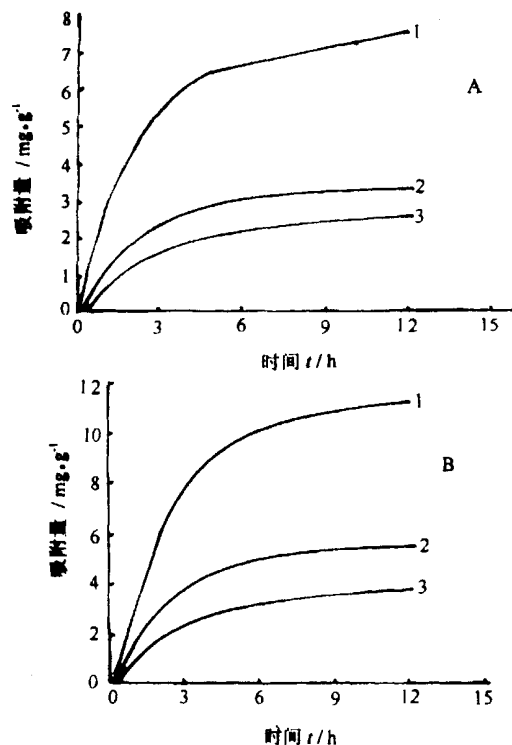




1-X-5 2-AB-8 3-D4020

图 1 吸附树脂对番茄红素 (A) 和 β -胡萝卜素 (B) 吸附动力学曲线

由图 2 可见,随着粗提物浓度的增加,总吸附量增加,但总吸附率在开始时增加,然后达到一个最大值后却下降。因此,在吸附分离时,粗提物的浓度不宜过大,也不宜过小,在 2~4 g/L 之间比较合适。

3 结论

本研究结果表明, X-5 树脂对番茄红素和 β -胡萝卜素具有较大的吸附量和吸附率,同时在石油醚

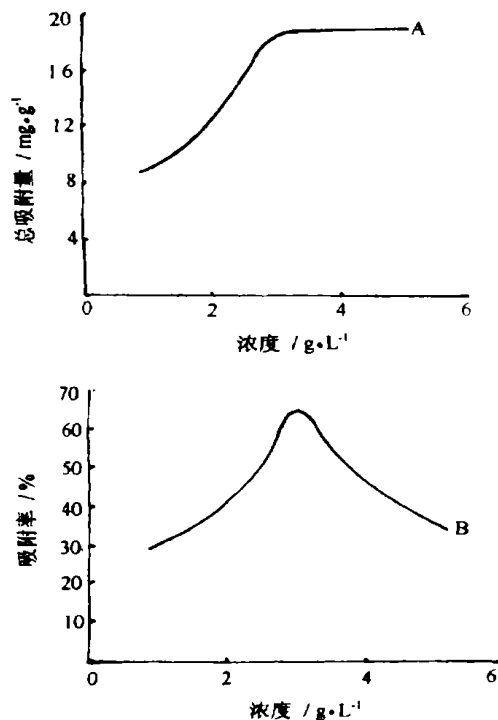


图 2 粗提物浓度与总吸附量 (A) 及吸附率 (B) 的关系

中的解吸率也较高,为树脂法提取纯化番茄红素和 β -胡萝卜素提供了实验依据和工艺,为今后提取分离单一的番茄红素产品提供了科学数据。

参考文献:

- [1] 成 坚. 番茄红素的性质及生理功能研究进展 [J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(2): 75-79.
- [2] 蔡 俊. 番茄红素提取工艺研究 [J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(2): 50-53.
- [3] 钱庭宝. 吸附树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [4] 安登魁. 现代药物分析选论 [M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2001.

微波萃取对不同形态结构中药及含不同极性成分中药的选择性研究

沈 岚,冯年平,韩朝阳,朱沪平,范广平*

(上海中医药大学,上海 200032)

摘要: 目的 探索微波萃取 (ME) 对不同形态结构中药及含不同极性成分中药的提取规律。方法 以大黄、决明子中不同极性的蒽醌类成分及金银花中绿原酸、黄芩中黄芩苷为指标成分,以 HPLC 法测定,采用正交试验设计法分别考察提取率。结果 ME 对大黄中不同极性蒽醌成分的提取选择性并不明显,而同一温度条件下,根茎类中药大黄中大黄素、大黄酚、大黄素甲醚的提取率明显高于种子类中药决明子中相同成分的提取率。结论 ME 对不同形态结构中药的提取有选择性,对含不同极性成分中药的提取选择性不显著。

关键词: 微波萃取;中药;选择性;正交试验设计

中图分类号: R284.02; R286.02

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)07-0604-04

* 收稿日期: 2001-09-03

基金项目: 清华大学化学工程国家联合重点实验室开放课题

Selectivity of microwave extraction on Chinese medicines in different morphological structure and different polar compositions

SHEN Lan, Feng Nian-ping, HAN Chao-yang, ZHU Hu-ping, FAN Guang-ping
(Shanghai University of TCM, Shanghai 200032, China)

Abstract Object To explore the regularity of microwave extraction (ME) on Chinese medicines in different morphological structure and different polar compositions. **Methods** Anthraquinone in *Radix et Rhizoma Rhei* (RRR), *Semen Cassiae* (SC), cholorogenic acid in *Flos Lonicerae*, baicalin in *Radix Scutellariae* were determined as index compositions by HPLC. The extraction rate was measured by orthogonal design. **Results** ME selectivity to different anthraquinone in RRR is not significant, while at the same temperature, the extraction rates of emodin, chrysophanol, physcion in RRR are higher than those in SC. **Conclusion** The ME selectivity to the different morphological structure of Chinese medicines is obvious, but to the different polar compositions is not distinct.

Key words microwave extraction (ME); Chinese medicines; selectivity; orthogonal design

微波是通过分子极化和离子导电两个效应对物质进行加热的,即被加热的极性分子或离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而发热^[1]。因此,不同极性的分子对微波能的吸收是有差异的,其被加热的程度及速度也不相同,且不同形态结构中中药对微波的吸收难易程度可能也各不相同。本实验采用正交试验方法,以大黄、决明子中不同极性的蒽醌类成分及金银花中的绿原酸、黄芩中的黄芩苷为指标成分进行 HPLC 测定,考察提取率,探索微波条件对不同形态结构中中药及含不同极性成分中药的提取规律,为微波萃取 (ME) 应用于中药提取提供科学依据。此方面的研究未见文献报道。

1 仪器、试剂与药材

1.1 仪器: Waters 510 型高效液相色谱仪, Waters 486 检测器; W K 2000 快速微波反应系统 (中科院南方大恒拓方微波研究所)。

1.2 对照品: 大黄酸、大黄素、芦荟大黄素、大黄酚、大黄素甲醚、绿原酸、黄芩苷对照品 (中国药品生物制品检定所, 含量测定用)。

1.3 试剂: 甲醇 (色谱纯)、醋酸、磷酸 (AR), 实验用水均为重蒸馏水。

1.4 中药饮片: 大黄、决明子、金银花、黄芩药材 (购自上海众益达药房, 经本校生药教研室吴赵云副教授鉴定)。

2 方法与结果

2.1 分析方法

2.1.1 大黄、决明子: 参照文献方法进行测定^[2]。色谱条件: 色谱柱: ODS C₁₈ 柱 (250 mm× 4.6 mm, 5 μm), 柱温: 室温, 流动相: 甲醇-0.1% 高氯酸 (80:

20), 流速: 1 mL/min, 检测波长: 254 nm。

标准曲线的绘制: 分别精密称取大黄酸、大黄酚、芦荟大黄素、大黄素甲醚、大黄素对照品 3.09, 0.79, 0.60, 0.83, 0.36 mg, 加甲醇溶解定容于 10 mL 容量瓶中, 并稀释 10 倍后备用。精密吸取混标溶液 5, 10, 15, 20, 25 μL, 在上述色谱条件下, 进行 HPLC 分析, 并以峰面积 (A) 对进样量 (X) 进行回归, 得标准曲线回归方程见表 1。

表 1 各对照品回归方程及线性范围

名称	回归方程	r	线性范围 (μg)
大黄酸	$A = 16\,919\,946X - 27\,185$	0.9999	0.1545~0.7725
大黄酚	$A = 26\,569\,635X - 153\,630$	0.9990	0.0395~0.1975
芦荟大黄素	$A = 18\,699\,767X - 6\,123$	0.9998	0.0300~0.1500
大黄素甲醚	$A = 12\,474\,272X - 589\,584$	0.9992	0.0830~0.2075
大黄素	$A = 16\,147\,539X + 10\,992$	0.9990	0.0180~0.0900

2.1.2 金银花: 参照文献方法进行测定^[3]。色谱条件: Inertsil ODS C₁₈ 柱 (250 mm× 4.6 mm, 5 μm), 柱温: 室温, 流动相: 甲醇-1% 醋酸溶液 (25: 75), 流速: 1 mL/min, 检测波长: 280 nm。

标准曲线的绘制: 精密称取绿原酸对照品 1.69 mg, 配成 10 mL 甲醇溶液, 并稀释 10 倍后备用, 精密吸取上述对照品溶液 10, 15, 20, 25, 50 μL 在上述色谱条件下进行 HPLC 分析, 并以峰面积 (A) 对进样量 (X) 进行回归, 得到标准曲线的回归方程 $A = 5\,472\,794X - 133\,407$, $r = 0.9990$, 线性范围为 0.1690~0.8450 μg。

2.1.3 黄芩: 参照文献方法进行测定^[4]。色谱条件: 色谱柱: Inertsil ODS-3 色谱柱 (250 mm× 4.6 mm, 5 μm), 柱温: 室温, 流动相: 甲醇-0.376% 磷酸溶液 (50: 50), 流速: 1 mL/min, 检测波长: 280 nm。

标准曲线的绘制: 精密称取黄芩苷对照品 2.15

mg,配成 10 mL 甲醇溶液,稀释 10 倍后备用,精密吸取上述对照品溶液 5, 10, 15, 20, 25 μ L,在上述色谱条件下进行分析,以峰面积 (A)对进样量 (X)进行回归,回归方程为 $A=16\,001\,641X-136\,876$, $r=0.999\,9$,线性范围为 $0.107\,5\sim 0.537\,5\,\mu$ g

2.2 正交试验设计:选用正交设计表 $L_9(3^4)$ 及使用表,安排试验设计,见表 2

表 2 因素水平表			
水 平	因 素		
	A微波时间 (min)	B温度 ($^{\circ}$ C)	C提取次数
1	2	60	1
2	10	80	2
3	40	100	3

2.3 样品溶液的制备及含量测定

2.3.1 大黄:精密称取大黄饮片约 2.5 g,加水 30 mL,分别按 2.2 项下设计的条件进行提取后,洗涤残渣,合并滤液定容至 100 mL 容量瓶中;精密移取上述提取液 2 mL,加 40% FeCl_3 2.0 mL,于沸水浴中水解 20 min,加浓盐酸 0.4 mL,继续水解 30 min,冷却后用乙醚萃取至醚层无色,合并醚提液,挥去乙醚,残渣用 0.5% 醋酸镁甲醇溶液溶解,过滤并定容于 10 mL 容量瓶中,精密吸取上清液进行 HPLC 分析,计算提取率,结果见表 3

2.3.2 决明子:精密称取决明子药材约 5 g,加水 30 mL,按 2.2 项下设计的条件进行提取后,过滤,洗涤残渣,定容至 100 mL;经适当浓缩后,按 2.3.1 项下方法处理,进行 HPLC 分析,计算提取率,结果见表 4

2.3.3 金银花、黄芩:精密称取金银花药材约 0.75 g,黄芩饮片约 0.75 g,分别加水 30 mL,分别按 2.2 项下设计的条件进行提取后,过滤,洗涤残渣,定容至 100 mL 容量瓶中,经适当稀释后进行 HPLC 分

析,计算提取率,结果见表 4

表 3 大黄 $L_9(3^4)$ 正交试验结果 ($n=3$) (%)					
试验号	提取率				
	芦荟大黄素	大黄酸	大黄素	大黄酚	大黄素甲醚
1	8.56	7.58	3.75	4.59	7.63
2	23.56	19.49	16.57	18.46	16.45
3	55.47	68.55	36.98	33.05	19.10
4	13.67	15.07	10.46	9.61	17.59
5	30.93	28.51	54.99	41.00	25.64
6	70.00	86.54	80.48	70.98	83.95
7	22.18	33.95	33.03	20.91	22.30
8	39.16	42.11	49.16	43.49	12.10
9	82.49	87.84	78.38	84.23	87.04
优选工艺	40 min	40 min	40 min	40 min	10 min
	100 $^{\circ}$ C、2次	100 $^{\circ}$ C、1次	100 $^{\circ}$ C、1次	100 $^{\circ}$ C、1次	100 $^{\circ}$ C、2次

表 4 决明子、金银花、黄芩 $L_9(3^4)$ 正交试验结果 ($n=3$)					
试验号	提取率 (%)				
	决明子			金银花	黄芩
	大黄酸	大黄酚	大黄素甲醚	绿原酸	黄芩苷
1	4.31	2.14	3.93	12.29	0.37
2	8.28	8.68	11.78	38.78	14.1
3	19.32	24.76	28.47	59.54	52.9
4	4.81	9.00	7.06	15.45	12.71
5	18.68	25.00	16.43	46.89	72.26
6	36.89	38.32	25.26	85.54	85.9
7	15.44	11.49	39.90	18.74	34.49
8	38.75	26.20	15.92	44.73	52.3
9	44.63	50.92	32.30	96.38	69.7
优选工艺	40 min	40 min	40 min	40 min	40 min
	100 $^{\circ}$ C、1次	100 $^{\circ}$ C、1次	100 $^{\circ}$ C、3次	100 $^{\circ}$ C、1次	100 $^{\circ}$ C、1次

2.3.4 最高提取率的比较:为考察不同微波条件对各种极性成分提取的影响,对上述结果中的一次提取液进行了含量测定,并计算提取率 见表 5

表 5 大黄、金银花、黄芩、决明子中各类成分的一次提取最高提取率比较 ($n=3$) (%)										
温 度 ($^{\circ}$ C)	大 黄					金银花	黄 芩	决明子		
	芦荟大黄素	大黄酸	大黄素	大黄酚	大黄素甲醚	绿原酸	黄芩苷	大黄素	大黄酚	大黄素甲醚
60	11.02	10.63	12.29	10.79	10.33	17.07	45.9	6.95	10.08	16.59
80	39.16	42.11	49.16	43.49	12.10	44.73	52.3	38.75	26.20	15.92
100	70.00	86.54	80.48	70.98	83.95	89.94	54.3	36.89	47.17	25.26

3 讨论

3.1 由表 3、4 研究结果可知,不同中药中各组分 ME 工艺优选结果大多为 40 min 100 $^{\circ}$ C、1 次,表明微波条件对不同极性成分(蒽醌、有机酸、苷)提取率的影响大致相同。大黄中 5 种蒽醌类成分之间存在极性差异,但是从表 5 可见,在同一温度条件下,除个别成分外,各组分的最高提取率都比较接近 ($P>0.05$),提取率随温度的变化趋势也基本一致。因此

在本实验条件下,ME 对被提取成分极性的选择性并不明显,提取率与被提取成分本身的极性并不呈明显的正相关性。这可能是由于中药的浸提以水为主要溶剂,而水的极性决定了其对微波能的强吸收分。在 ME 对中药浸提过程中,溶剂对微波能的吸收成为决定因素,而溶质本身的极性是次要的,以水为溶剂时,ME 法可适用于含各种成分的中药浸提。

3.2 表 5 研究结果表明,在同一温度条件下,根茎

类中药大黄中大黄素、大黄酚、大黄素甲醚提取率明显高于种子类中药决明子中相同成分的提取率 ($P < 0.05$); 4种中药中有效成分的提取率为花类 > 根茎类 > 种子类, 这可能是由于中药材表面的质地结构各不相同, 如决明子外种皮坚硬, 含木栓化细胞, 需用水浸泡多时表面才可软化, 而金银花表皮较薄且柔软, 多为薄壁细胞组织, 极易吸水膨胀。这些结构上的差异导致各种中药吸收微波的能力各不相同, 造成 ME 明显的选择性。因此, 在用 ME 对不同

形态结构中药的浸提中应充分考虑到这一点。有关 ME 对不同形态结构中药的浸提规律的影响, 有待于进一步研究证实。

参考文献:

- [1] 金钦汉. 微波化学 [M]. 北京: 中国科技出版社, 1999.
- [2] 安 睿, 王新宏, 范广平, 等. 大黄蒽醌苷元在家兔体内的多组分药动学研究 [J]. 中国药理学杂志, 1997, 32(增刊): 24-26.
- [3] 毛泉明, 张钰泉, 吴 倩, 等. 高效液相色谱法测定银翘解毒片中绿原酸含量 [J]. 黑龙江医药, 1997, 10(1): 19-20.
- [4] 中国药典 [S]. 2000年版. 一部.

差示分光光度法测定广西瑶族藤茶中黄酮类成分的含量

覃洁萍, 梁山丹*, 何翠薇*

(广西中医学院, 广西南宁 530001)

摘要: 目的 建立藤茶中黄酮类成分的含量测定方法, 以控制其质量。方法 采用差示分光光度法, 以双氢杨梅素皮素为指标, 采用差示分光光度法, 测定波长为 (318 ± 1) nm。结果 对照品浓度在 $4.576 \sim 22.88 \mu\text{g/mL}$ 范围内, 吸光度与浓度呈良好的线性关系 ($r = 0.9998$), 回归方程为 $A = 29.56C + 0.0055$, 平均回收率为 100.8%, RSD 为 1.9% ($n = 5$)。结论 本法操作简单、结果准确、重现性好, 可作为该药材的质量控制方法。

关键词: 藤茶; 黄酮类; 双氢杨梅素皮素; 差示分光光度法

中图分类号: R286.02

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)07-0607-03

Determination of flavonoids in tender stem and leaf of *Ampelopsis grossedentata* by differential spectrophotometry

QIN Jie-ping, LIANG Shan-dan, HE Cui-wei

(Guangxi College of TCM, Nanning 530001, China)

Abstract **Object** To develop a method for the determination of flavonoids from the tender stem and leaf of *Ampelopsis grossedentata* (Hand.-Mazz.) W. T. Wang, and for its quality control. **Methods** Differential spectrophotometry was used at the wavelength of (318 ± 1) nm, while taking dihydromyricetin as index. **Results** The regression equation, within the range of the control concentration in $4.576 \sim 22.88 \mu\text{g/mL}$, was $A = 29.56C + 0.0055$, with a good linearity ($r = 0.9998$) between the absorbance and concentration. The average recovery rate was 100.8% and RSD was 1.9% ($n = 5$). **Conclusion** The method is simple, reliable and easy to operate and suitable for the quality control of Chinese medicinal materials with a better reproducibility.

Key words *Ampelopsis grossedentata* (Hand.-Mazz.) W. T. Wang; flavonoids; dihydromyricetin; differential spectrophotometry

广西瑶族藤茶系葡萄科蛇葡萄属植物显齿蛇葡萄 *Ampelopsis grossedentata* (Hand.-Mazz.) W. T. Wang 的嫩茎叶经传统加工揉制、干燥而成。其性味

甘淡, 具清热解毒等功效, 主治黄疸型肝炎、感冒风热、咽喉肿痛, 并具解酒作用^[1,2]。藤茶中主要有效成分为黄酮类化合物, 其中双氢杨梅树皮素含量最

* 收稿日期: 2001-10-30

基金项目: 国家中医药管理局资助项目 (00-01 LM 01)

作者简介: 覃洁萍 (1962-)女, 副教授, 主要研究方向是中药和天然药物及其制剂的成分分析, 现主持国家中医药管理局及省科技厅项目

各 1项。发表论文近 20篇, 多篇获省级优秀论文奖。Tel (0771) 3137043

* 广西中医学院药理学系 2001届毕业生