

溶剂浮选法分离富集茵陈中总香豆素的研究

刘西茜^{1,2}, 董慧茹^{1*}

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 青海师范大学 化学系, 青海 西宁 810008)

摘要:目的 建立茵陈中总香豆素的溶剂浮选分离富集方法。方法 考察了浮选溶剂、样品溶液浓度、氮气流速、试液 pH 值、浮选时间和电解质 NaCl 对浮选效果的影响, 优选出最佳浮选条件。结果 对最佳条件下的浮选效果进行了评价, 并与溶剂萃取法进行了对照。结论 所建方法简便快速, 明显优于溶剂萃取法。

关键词:茵陈; 总香豆素; 溶剂浮选

中图分类号: R286.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)05-0689-04

Separation of total coumarin in *Artemisia capillaris* by solvent sublationLIU Xi-qian^{1,2}, DONG Hui-ru¹

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Department of Chemistry, Qinghai Normal University, Xining 810008, China)

Abstract: Objective An effective method for separating coumarin from *Artemisia capillaris* by solvent sublation was established. **Methods** The effects of sublation solvent, the concentration of sample solution, N₂ gas flow rate, pH value of solution, sublation time, and electrolyte NaCl etc. on the sublation efficiency were investigated and the optimal conditions of the solvent sublation were obtained. **Results** In the optimal conditions, the results of the solvent sublation were evaluated and compared with the solvent extraction. **Conclusion** The experimental results show that this method is simple and rapid, and the efficiency of coumarin by solvent sublation is far better than that by the solvent extraction.

Key words: *Artemisia capillaris* Thunb.; coumarin; solvent sublation

茵陈为菊科植物滨蒿 *Artemisia scoparia* Waldst. et Kit. 或茵陈蒿 *A. capillaris* Thunb. 的干燥地上部分, 在我国大部分地区有分布, 主产于陕西、山西和安徽等地, 具有清热利湿、利胆退黄之功效, 临床上广泛用于治疗黄疸、肝炎等疾病。茵陈中主要化学成分有香豆素、色原酮、香豆酸等有机酸、黄酮类、烯炔、三萜、甾体和醛酮等^[1,2], 其中多种成分具有利胆、保肝、消炎、镇痛、利尿和降压作用。从茵陈中分离富集香豆素常用的是溶剂萃取和柱色谱法^[3], 最近还报道了反相逆流色谱法^[4]。溶剂浮选法是近 20 年发展起来的一种新型分离富集技术, 它是将一层有机溶剂加在待浮选的试液表面, 当某种惰性气体通过试液时, 利用溶液中存在表面活性差异的各组分在气-液界面的吸附能力不同而将其进行分离, 分离后的组分在有机层得到富集, 而后测定有机相中被捕集的成分。由于它具有分离与富集同时完成的特点, 因此在水处理和化学分析等领域得到了广泛关注, 特别是在水中痕量金属离子以及有机

污染物的测定方面^[5~7]。本实验利用茵陈中总香豆素的疏水亲气性来进行浮选, 即在溶剂浮选过程中, 水相中的总香豆素可被大量气泡所产生的“气-液”界面吸附, 并随气泡上升至浮选柱上部, 待气泡破裂后溶解于上层有机相中, 而后将有机相进行处理, 即得总香豆素。本实验对溶剂浮选分离富集茵陈中的总香豆素进行了研究, 优化了浮选溶剂、样品溶液浓度、氮气流速、试液 pH 值、浮选时间等实验条件。此外, 在相同的前处理条件下与传统的溶剂萃取法进行对比, 结果表明溶剂浮选法具有分离速度快、富集倍数大、回收率高、操作简便、有机溶剂用量少及成本低廉等特点, 为中草药有效成分的分离富集提供了一条新途径。

1 仪器与试剂

752 N 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司); U-3010 紫外可见分光光度计(日本日立公司); PHS-25 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); AB204-N 电子天平(瑞士梅特勒公

收稿日期: 2007-07-06

作者简介: 刘西茜(1962—), 女, 山东寿张人, 副教授, 毕业于北京师范大学化学系, 现为青海师范大学化学系教师, 主要研究方向为有机化学、天然药物化学。Tel: (0971)6309384 E-mail: liuxiqian0971@163.com

* 通讯作者 董慧茹 E-mail: donghr@mail.buct.edu.cn

司);转子流量计(北京市宣武区仪表厂);溶剂浮选柱自制,溶剂浮选装置见图 1。

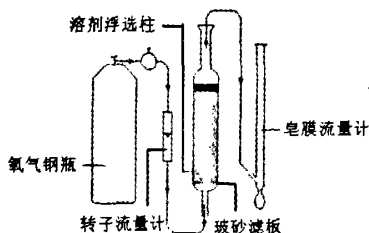


图 1 溶剂浮选装置

Fig. 1 Apparatus of solvent sublimation

试剂均为分析纯,滨蒿内酯对照品由中国药品生物制品检定所提供,茵陈药材购自北京嘉事堂药店,实验用水为去离子水。

2 方法与结果

2.1 样品溶液的制备^[3]:称取 6.186 g 茵陈,用水煎煮 3 次,滤过,合并滤液,滤液以水定容至 100 mL,作为储备液(生药质量浓度为 0.06 g/mL)。再稀释至生药质量浓度为 0.02 g/mL,作为样品溶液。

2.2 溶剂浮选工艺流程:移取样品溶液 10 mL 于 250 mL 烧杯中,加水 180 mL,用 0.1 mol/L 盐酸溶液和 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节试液的 pH 值。搅拌均匀后转移至浮选柱中,加入 10 mL 有机相,以适当流速(用皂膜流量计准确测定通入气体的流速)通入氮气;待浮选结束后,吸出上层有机相,于 10 mL 量瓶中定容。取此液于 1 cm 石英比色皿中,以浮选溶剂为参比,于 320 nm 波长处测其吸光度。

2.3 总香豆素的溶剂浮选分离富集:移取样品溶液 190 mL 于 250 mL 烧杯中,用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液调节试液 pH 值为 9,搅拌均匀后转移至浮选柱中,加入 10 mL 正辛醇,以 40 mL/min 通入氮气,浮选 40 min 后,静置片刻,将上层有机相转移至旋转蒸发仪中,减压蒸发,残留物用甲醇重结晶,得产物总香豆素。

2.4 吸收曲线的确定:按 2.2 项下方法进行样品溶液的溶剂浮选,于 200~400 nm 测其紫外吸收光谱,见图 2。可见峰值吸收分别位于 222、273、320 nm 处,本实验选择 320 nm 为定量分析的测定波长,以总香豆素质量浓度为评价浮选效率的指标。

2.5 标准曲线的绘制:取适量滨蒿内酯配成质量浓度为 0.610 mg/mL 储备液。将储备液稀释成 35.0、61.0、91.5、122、153、183、214 $\mu\text{g/mL}$ 对照品正辛醇溶液,于 1 cm 石英比色皿中,以正辛醇为参比,于 320 nm 波长处测其吸光度。以吸光度为纵坐标,质

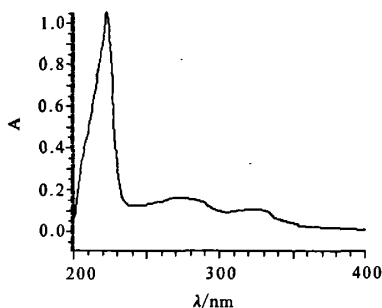


图 2 样品溶液的紫外吸收光谱

Fig. 2 UV Absorption spectrum of sample solution

量浓度为横坐标,绘制标准曲线,得回归方程 $A = 0.00298C - 0.0103$, $r = 0.99994$ 。因 320 nm 不是滨蒿内酯的专属性特征吸收波长,所以式中的 A 应为总香豆素的吸光度,故 C 应为总香豆素的质量浓度。

2.6 总香豆素溶剂浮选条件的优化

2.6.1 浮选溶剂的选择:分别选用正辛醇、异戊醇、正丁醇、甲苯、醋酸乙酯、石油醚为浮选溶剂,其他按 2.2 项下方法进行。实验结果表明,以正辛醇为溶剂时,浮选效果最佳。

2.6.2 pH 值的影响:在 pH 1~12 调整样品溶液的 pH 值,其他按 2.2 项下方法进行,结果见图 3。采用滨蒿内酯对照品溶液为对照,结果见图 4。可见样品溶液的 pH 值为 2 时的浮选效果明显优于 pH 值为 9 时的浮选效果,这与图 4 中滨蒿内酯的最佳浮选 pH 值为 9 似乎有些矛盾;这是因为在 pH 2 条件下,茵陈中除香豆素类被浮选外,香豆酸、对羟基苯乙酮和茵陈色原酮等酸、酮类成分也同时被浮选;在 pH 9 时,茵陈中以滨蒿内酯为主的香豆素类是以分子状态存在,特别适宜于溶剂浮选,而香豆酸类、对羟基苯乙酮和茵陈色原酮等则因解离而不被浮选,故 pH 9 为茵陈中香豆素类的最佳浮选酸度;而当 pH 值大于 9 时,6-羟基-7-甲氧基香豆素和 7-羟基-6-甲氧基香豆素会解离,使浮选效率下降,故本实验选择样品溶液的 pH 值为 9。

2.6.3 氮气流速的影响:改变氮气流速,其他按 2.2 项下方法进行,结果见图 5。可见,随着氮气流速的升高,浮选效率增大,当流速为 40 mL/min 时,浮选效果最佳;若继续升高流速,浮选效率下降。这是因为,在较低流速时,氮气流速升高有利于自水相至有机相的传质速率提高,故浮选效率升高;当氮气流速超过某个临界值时,气泡将沿器壁上升,在水相与空气界面上破裂,气泡上携带的香豆素分子直接返回水相,而不进入有机相,不利于浮选进行。故本实

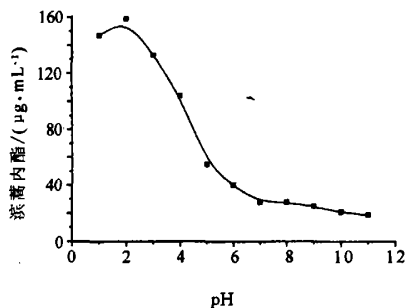


图3 pH值对样品溶液中滨蒿内酯浮选效率的影响

Fig. 3 Effect of pH value on scoparone sublation efficiency in sample solution

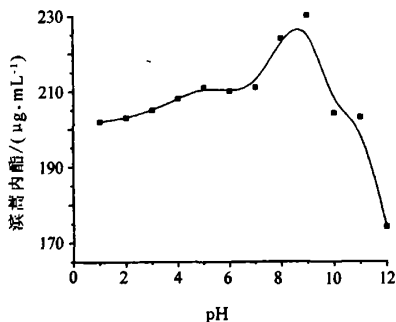


图4 pH值对滨蒿内酯对照溶液浮选效率的影响

Fig. 4 Effect of pH value on scoparone sublation efficiency in reference solution

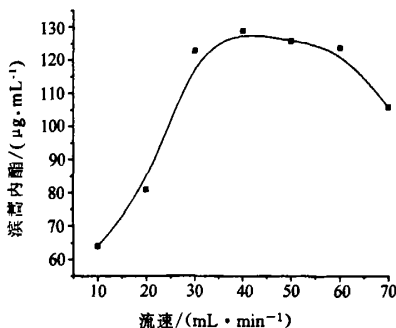


图5 氮气流速对滨蒿内酯浮选效率的影响

Fig. 5 Effect of nitrogen flow rate on scoparone sublation efficiency

验选择氮气流速为 40 mL/min。

2.6.4 浮选时间的选择:改变浮选时间,其他按 2.2 项下方法进行,结果见图 6。可见当浮选时间为 40 min 时,浮选基本达到平衡;若继续增加浮选时间,浮选效率增加不大,故本实验选择浮选时间为 40 min。

2.6.5 电解质 NaCl 的影响:研究了 NaCl 不同加入量对浮选效率的影响。结果表明,电解质 NaCl 的加入对浮选效率影响不大,故本实验不需加入电解质。

2.6.6 样品溶液质量浓度的影响:考察了不同质量

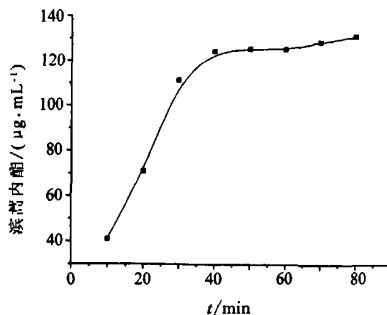


图6 浮选时间对滨蒿内酯浮选效率的影响

Fig. 6 Effect of sublation time on scoparone sublation efficiency

浓度样品溶液对浮选效率的影响,其他按 2.2 项下方法进行,实验结果见表 1。可见当样品溶液的生药质量浓度为 0.02 g/mL 时,浮选效率最佳。

浮选效率 = (1 - 浮选后水相质量浓度 / 浮选前水相质量浓度) × 100%

2.6.7 浮选效果评价:通过上述条件实验,可确定总香豆素的最佳浮选条件为样品溶液的生药质量浓度为 0.02 g/mL,浮选溶剂为正辛醇,试液的 pH 值为 9,氮气流速为 40 mL/min,浮选时间为 40 min,不加入电解质。在最佳条件下进行溶剂浮选,计算茵陈中总香豆素的浮选效率,结果见表 2。

表1 不同质量浓度样品溶液的浮选效果

Table 1 Sublation effects in sample solution at different concentration

序号	样品质量浓度/(g·mL ⁻¹)	浮选效率/%
1	0.02	78.89
2	0.06	65.61
3	0.15	44.78

表2 最佳条件下的浮选结果

Table 2 Sublation results in optimum conditions

序号	浮选效率/%	平均值/%	RSD/%
1	77.78		
2	82.35		
3	78.95	78.89	3.59
4	76.47		

2.7 溶剂浮选法与溶剂萃取法的比较:在相同的前处理条件下,分别采用溶剂浮选法和溶剂萃取法^[3]对茵陈中总香豆素进行分离富集,结果见表 3。可见,溶剂浮选法对茵陈中的总香豆素分离富集效果明显优于溶剂萃取法。这是因为溶剂浮选两相间分配平衡常数远大于溶剂萃取,单位体积的有机溶剂可以富集更多的总香豆素;另外,溶剂浮选加入的有机溶剂量不受母液影响,视浮选柱的横截面积而定,而萃取加入的溶剂量则由母液的体积所决定,因而溶剂浮选的富集倍数高、处理的试样量大,并可节省

表 3 溶剂浮选法与溶剂萃取法的分析结果对照
Table 3 Comparison between solvent sublation
and solvent extraction

方法	茵陈中总 香豆素/%	纯度/%	富集倍数	收率/%	处理时间/h
溶剂浮选法	0.040 1	81.82	6.7	80.18	1
溶剂萃取法	0.012 0	49.16	1	24.09	12

大量有机溶剂。

富集倍数 = 富集液(有机相)中总香豆素的质量浓度/样品溶液中总香豆素质量浓度

收率 = 富集液中总香豆素的质量/样品溶液中总香豆素的质量

纯度 = 所述方法测得的茵陈中总香豆素量/采用高效液相色谱法测得茵陈中总香豆素量

3 讨论

在实验中,发现经前处理后的茵陈样品溶液在溶剂萃取过程中极易乳化,需放置 12 h 后才能分层,这是因为有效的萃取需要合适的接触面,因而就需要足够的萃取剂液滴,而溶剂的液滴太小,又极易导致乳化;而溶剂浮选不存在乳化问题,因此分离时间比溶剂萃取大大缩短,有效地节省了处理时间;此

外,在溶剂浮选中有有机溶剂在水相的溶解损失较溶剂萃取小,这是由溶剂在水相的非平衡溶解所致。由此可见,对茵陈中总香豆素的分离富集,溶剂浮选法比溶剂萃取法更有效。

参考文献:

- [1] 中国药科大学. 中药辞海[M]. 第 2 卷. 北京:中国医药科技出版社,1996.
- [2] 谢 韬,梁敬钰,刘 净. 茵陈化学成分和药理作用研究进展[J]. 海峡药学,2004, 16(1): 8.
- [3] 杨 云,冯卫生. 中药化学成分提取分离手册[M]. 北京:中国中医药出版社,1998.
- [4] Ma C H, Ke W, Sun Z L, et al. Large-scale isolation and purification of scoparone from *Herba Artemisiae Scopariae* by high-speed counter-current chromatography [J]. *Chromatogr A*, 2006, 64(1/2): 83.
- [5] Cheng Q, Dong H R. Solvent sublation using dithizone as a ligand for determination of trace elements in water samples [J]. *Microchim Acta*, 2005, 150(1): 59.
- [6] 董慧茹,张利静,刘国文. 溶剂浮选法分离富集工业废水中痕量有机污染物的研究[J]. 分析试验室, 2005, 24(5): 19.
- [7] 吕玉娟,朱锡海. 溶剂气浮分离技术研究现状与发展方向[J]. 化学进展,2001, 13(6): 441.

星点设计-效应面法优化川西獐牙菜提取工艺

邹小艳^{1,2,3}, 魏立新^{1,3*}, 杜玉枝^{1,3}, 郭松长¹, 韩 青^{1,2,3}, 肖远灿^{1,3}

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049;

3. 青海省青藏高原特色生物资源研究重点实验室, 青海 西宁 810008)

摘要:目的 星点设计-效应面法优化川西獐牙菜的提取工艺。方法 以乙醇体积分数、提取时间、溶媒比为自变量,龙胆苦苷收率和浸膏得率为因变量,通过对自变量各水平的多元线性回归及二项式拟合,用效应面法选取较佳工艺,并进行预测分析。结果 确定最优提取工艺为 86%乙醇 12.4 倍量回流提取 3 次,每次 63 min。结论 星点设计-效应面法优选的川西獐牙菜提取工艺,方法简便,精度更高。

关键词:川西獐牙菜;星点设计;效应面法;龙胆苦苷;浸膏

中图分类号:R286.1 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2008)05-0692-05

Optimum extracting process for *Swertia mussoitii* by central composite design /response surface method

ZOU Xiao-yan^{1,2,3}, WEI Li-xin^{1,3}, DU Yu-zhi^{1,3}, GUO Song-chang¹, HAN Qing^{1,2,3}, XIAO Yuan-can^{1,3}

(1. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. Graduate University, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Qinghai Key Laboratory of Qinghai-Tibet Plateau Biological Resources, Xining 810008, China)

Abstract: Objective To optimize the extracting process for *Swertia mussoitii* by central composite design/response surface method. **Methods** Independent variables were ethanol concentration, reflux time,

收稿日期:2007-09-14

作者简介:邹小艳(1983—),女,湖南祁东县人,在读硕士,主要从事中药提取、纯化工艺和质量控制的研究。

E-mail: dayan2200@163.com

* 通讯作者 魏立新 Tel: (0971)6143668 E-mail: lxwei@nwpb.ac.cn

溶剂浮选法分离富集茵陈中总香豆素的研究

作者: [刘西茜](#), [董慧茹](#), [LIU Xi-qian](#), [DONG Hui-ru](#)
作者单位: [刘西茜, LIU Xi-qian\(北京化工大学理学院, 北京, 100029; 青海师范大学, 化学系, 青海, 西宁 810008\)](#), [董慧茹, DONG Hui-ru\(北京化工大学理学院, 北京, 100029\)](#)
刊名: [中草药](#) **ISTIC** **PKU**
英文刊名: [CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS](#)
年, 卷(期): 2008, 39(5)
被引用次数: 1次

参考文献(7条)

1. [中国药科大学](#) [中药辞海](#) 1996
2. [谢韬](#); [梁敬钰](#); [刘净](#) [茵陈化学成分和药理作用研究进展](#)[期刊论文]-[海峡药学](#) 2004(01)
3. [杨云](#); [冯卫生](#) [中药化学成分提取分离手册](#) 1998
4. [Ma C H](#); [Ke W](#); [Sun Z L](#) [Large-scale isolation and purification of scoparone from Herba Artemisiae Scopariae by high-speed counter-current chromatography](#)[外文期刊] 2006(1-2)
5. [Cheng Q](#); [Dong H R](#) [Solvent sublation using dithizone as a ligand for determination of trace elements in water samples](#)[外文期刊] 2005(01)
6. [董慧茹](#); [张利静](#); [刘国文](#) [溶剂浮选法分离富集工业废水中痕量有机污染物的研究](#)[期刊论文]-[分析试验室](#) 2005(05)
7. [吕玉娟](#); [朱锡海](#) [溶剂气浮分离技术研究现状与发展方向](#)[期刊论文]-[化学进展](#) 2001(06)

本文读者也读过(10条)

1. [范新美](#). [董慧茹](#). [FAN Xin-mei](#). [DONG Hui-ru](#) [溶剂浮选法分离富集葛根中大豆甙元的研究](#)[期刊论文]-[分析试验室](#) 2006, 25(9)
2. [李满结](#) [茵陈与两种混伪品的鉴别](#)[期刊论文]-[时珍国医国药](#)2006, 17(7)
3. [林生](#). [张启伟](#). [张宁宁](#). [张永欣](#). [LIN Sheng](#). [ZHANG Qi-wei](#). [ZHANG Ning-ning](#). [ZHANG Yong-xin](#) [高效液相色谱法测定花蕾期茵陈中黄酮类成分的含量](#)[期刊论文]-[中国中药杂志](#)2005, 30(8)
4. [刘影](#). [于治国](#). [袁璐](#). [王行文](#) [茵陈药材中绿原酸的含量测定](#)[期刊论文]-[西北药学杂志](#)2006, 21(5)
5. [谢韬](#). [梁敬钰](#). [刘净](#). [王敏](#). [魏秀丽](#). [杨春华](#) [滨蒿化学成分的研究](#)[期刊论文]-[中国药科大学学报](#)2004, 35(5)
6. [费洪荣](#). [陈剑钊](#). [朱玉云](#). [FEI Hong-rong](#). [CHEN Jian-zhao](#). [ZHU Yu-yun](#) [不同生长期茵陈水提物的耐缺氧作用](#)[期刊论文]-[泰山医学院学报](#)2007, 28(9)
7. [范新美](#) [溶剂浮选分离富集葛根中大豆甙元及溶剂浮选机理的研究](#)[学位论文]2006
8. [荣蔚](#) [阳春三月采茵陈](#)[期刊论文]-[开卷有益\(求医问药\)](#) 2010(3)
9. [王星](#). [蔡天培](#). [王超](#). [肖海清](#). [张帆](#). [刘柳](#) [化妆品中黄樟素和6-甲基香豆素的气相色谱-质谱测定法](#)[期刊论文]-[环境与健康杂志](#)2007, 24(5)
10. [王倩](#). [王丰](#). [薛松](#). [于治国](#) [茵陈中7-甲氧基香豆素的分离与含量测定](#)[期刊论文]-[沈阳药科大学学报](#)2003, 20(1)

引证文献(1条)

1. [唐睿](#). [张红武](#). [严志红](#). [王坤锐](#). [赵秋明](#). [温金莲](#) [溶剂浮选-HPLC法测定穿心莲片中脱水穿心莲内酯](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2011(9)