

- [6] 周 欣, 李章万, 张雪琴, 等. 银杏叶片剂中银杏黄酮的 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中国药学杂志, 2005, 40(2): 9295.
- [7] 钱浩泉, 谢培山(中药液相色谱指纹图谱的方法学研究)) 银杏叶总黄酮指纹图谱个例剖析[J]. 分析测试学报, 2004, 23(5): 7211.
- [8] Xu Y P, Yao T W. Study and application of fingerprints of Ginkgo biloba leaves preparations [J]. J Chin Pharm Sci, 2005, 14(1): 43250.
- [9] 汪凤梅, 吴美珍, 周 莉, 等. 血浆中银杏黄酮的高效液相色谱测定方法学研究[J]. 中国中药杂志, 2003, 28(3): 27281.
- [10] Dubber M J, Kanfer I. High performance liquid chromatographic determination of selected flavonols in Ginkgo biloba solid oral dosage forms [J]. J Pharm Sci, 2004, 7(3): 302309.
- [11] Li W, Fitzloff J F. Simultaneous determination of terpene lactones and flavonoid aglycones in Ginkgo biloba by high performance liquid chromatography with evaporative light scattering detection [J]. Pharm Biomed Anal, 2002, 54: 662669.

分子蒸馏法纯化广藿香挥发油中广藿香醇

陈 慧¹, 张金巍², 朱合伟¹, 宋子兰¹

(1. 天津理工大学化学化工学院, 天津 300191; 2. 天津天士力现代中药资源有限公司, 天津 300402)

摘 要:目的 对广藿香挥发油进一步纯化, 得到含广藿香醇更高的产品。方法 采用正交试验法优化分子蒸馏技术纯化广藿香挥发油所需温度、进料速度、刮膜转速的最佳工艺参数, 采用了弹性石英毛细管柱 HP25, 在检测器温度为 280 e , 气化温度为 280 e ; 分流比为 20B1 条件下进行 GC 法测定, 并用内标法定量。考察了蒸发温度对广藿香挥发油提取率的影响以及分子蒸馏技术与传统的水蒸气法的比较。结果 利用分子蒸馏提纯广藿香挥发油的最佳蒸发温度为 65 e 时, 广藿香挥发油的质量分数和提取率分别达到 40.71% 和 76.55%。结论 分子蒸馏法比传统的水蒸气蒸馏法所得产物中有效成分质量分数和转移率要高, 在广藿香挥发油提纯的工业化生产方面有很好的应用前景。

关键词:广藿香挥发油; 广藿香醇; 分子蒸馏; 正交试验

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)02-0060-04

Purification of patchouli alcohol in volatile oil of Pogostemon cablin by molecular distillation

CHEN Hui¹, ZHANG Jinwei², ZHU He2wei¹, SONG Zilan¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191, China;

2. Tianjin Tasly Modern TCM Resources Co., Ltd, Tianjin 300402, China)

Abstract: Objective The volatile oil was further purified to get the patchouli alcohol by molecular distillation taking patchouli oil which contained 23.97% of patchouli alcohol as raw material. Methods The best process parameters, including temperature, feed rate, and scraping rate, of molecular distillation technique for separating patchouli oil were studied by orthogonal test. The content was detected by GC under the conditions of elastic quartz capillary column HP25, detector temperature 280 e , gasification temperature 280 e , distributary refer 20B1. The effects of evaporation temperature on content and extraction rate of the patchouli oil had been investigated and the difference between the molecular and vapor distillations was studied. Results Content and extraction rate of patchouli alcohol under the best evaporation temperature 65 e by molecular distillation reached to 40.71% and 76.55%, respectively. Conclusion The molecular distillation technique that could get the product with higher purity and extracting rate than that by vapor distillation in patchouli oil purification has a very good prospect in industry.

Key words: the volatile oil in Pogostemon cablin (Blanco) Benth. ; patchouli alcohol; molecular distillation; orthogonal test

广藿香是临床上常用的芳香化湿中药, 其有效部位为广藿香挥发油, 有开胃止呕, 发表解暑等功

效, 同时也是藿香正气滴丸的重要组成药物。广藿香醇是广藿香挥发油的标识性成分, 具有钙拮抗作

收稿日期: 200820215

基金项目: 天津市科技发展计划(科技工程)资助项目(0333180411)

作者简介: 陈 慧(1970), 女, 浙江台州人, 副教授, 硕士, 1991 年毕业于天津大学化学系, 主要从事高校教学和药物分离工程, 中药的成分提取以及维生素产品纯化和精制的科研工作。Tel: 13034335909 E2mail: tjge@tjut.edu.cn

用^[1],是促进肠胃吸收和抗菌等药理作用的功效化合物^[2]。广藿香挥发油的提取方法一般采用水蒸气蒸馏法^[3],但难以完全蒸出和收集,而且有效成分的提取率也不稳定。分子蒸馏具有操作温度低、分离一步完成、得率高、产品品质好等诸多优点^[4]。因此本实验采用分子蒸馏装置对广藿香挥发油中广藿香醇提取分离工艺进行了研究,确定了较优的工艺参数,为中试生产提供了理论依据和技术支持。

1 材料与设备

广藿香挥发油(含广藿香醇 231.97%,江西省吉水同仁天然药用油厂);广藿香醇对照品(中国药品生物制品检定所,批号 110772200404)。

VKL70 型刮膜式分子蒸馏装置(德国 VTA 公司);惠普 GC 6890 气相色谱仪。

2 方法与结果

2.1 操作流程:将 500 g 广藿香挥发油由进料器进入分子蒸馏装置中,冷阱中充满液氮以保护真空系统,开冷凝水(20~25 e),当达到所需的 0.2 Pa 真空度后,开启导热油系统,精确控制蒸发表面的温度,当温度接近设定值时,开启马达,将刮膜转子调至适宜转速,将物料均匀刮涂在筒壁的周围。在高空条件下,物料中的轻组分以气体状态进入中间的冷凝器并冷凝成液体,进入轻组分收集器,广藿香

醇留在重组分收集器中。通过改变蒸馏温度、进料速度和刮膜转速等影响因素进行试验,取得重组分收集器中的样品,进行气相色谱的分析。

2.1.2 广藿香醇的 GC 法测定^[5]

2.1.2.1 色谱条件:弹性石英毛细管柱 HP25(30 m@0.32 mm@0.25 Lm, 交联 5% 苯基甲基聚硅氧烷为固定相);初始温度 150 e,保持 23 min, 8 e/min 升温至 230 e,保持 2 min;检测器温度为 280 e,气化温度为 280 e;分流比为 20 B1。理论板数按广藿香醇峰计算不低于 50 000。

2.1.2.2 内标溶液的制备:精密称取正十八烷适量,加正己烷制成 15 mg/mL 的溶液,作为内标溶液。

2.1.2.3 对照品溶液的制备:取广藿香醇对照品约 30 mg,精密称定,置 10 mL 量瓶中,精密加入内标溶液 1 mL,加正己烷至刻度,摇匀,即得。取 1 LL,注入气相色谱仪,计算校正因子。

2.1.2.4 供试品溶液的制备:取分子蒸馏所得重组分样品约 0.1 g,精密称定,置 10 mL 量瓶中,精密加入内标溶液 1 mL,用正己烷溶解并稀释至刻度,摇匀,作为供试品溶液。

2.1.2.5 样品测定:吸取 1 LL 供试品溶液,注入气相色谱仪,通过内标法计算广藿香醇的质量分数和提取率,色谱图见图 1。

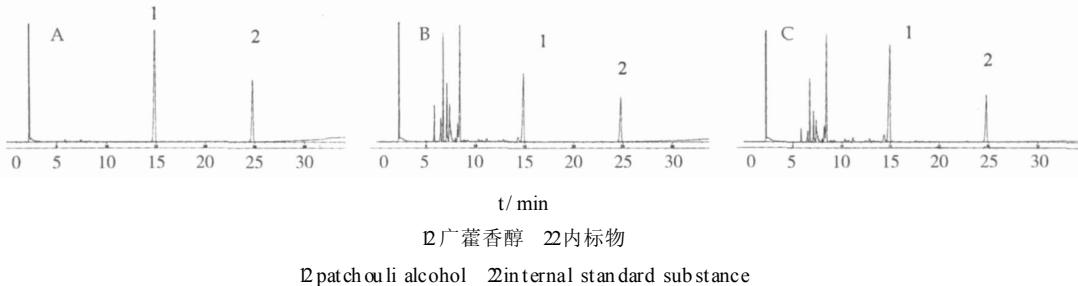


图 1 广藿香醇对照品(A)、广藿香挥发油原料(B)和精制品(C)的气相色谱图

Fig. 1 GC Chromatograms of patchouli alcohol reference substance (A), volatile oil of P. cablin (B), and refined products (C)

2.1.3 正交设计与结果:根据前期试验及关于分子蒸馏设备分离挥发油的研究经验,将真空度 0.2 Pa 和冷凝温度 20~25 e 固定,选用 L₉(3⁴) 正交试验表考察蒸馏温度、进料速度、刮膜速率对广藿香挥发油的提取率和质量分数的影响。试验各因素及水平见表 1,结果见表 2。

当以广藿香醇的质量分数为指标时,经过极差分析可知,蒸馏温度的作用最为显著,要远远大于进料速度和刮膜速率的影响,较优的方案为 A₃C₃B₁;当以广藿香醇的提取率为指标时,经过极差分析可知,蒸馏温度的作用也是最显著,要远远大于进料速

表 1 因素和水平			
Table 1 Factors and levels			
水平	因素		
	A 蒸馏温度/ e	B 进料速度/(mL#h ⁻¹)	C 刮膜速率/(r#min ⁻¹)
1	50	90	120
2	60	120	150
3	70	150	180

度和刮膜速率的影响,其较优的方案 A₁B₂C₂。综合分析可知,蒸馏温度对提纯广藿香醇的影响最显著,而进料速度和刮膜速率的影响则并不明显。

2.1.4 温度对广藿香醇纯化的影响:为了找到最适宜

表 2 正交试验结果与分析

Table 2 Results and analysis of orthogonal test

试验号	A	B	C	D(空白)	质量分数/%	提取率/%
1	1	1	1	1	31.110	82.125
2	1	2	2	2	30.162	85.134
3	1	3	3	3	31.161	83.144
4	2	1	2	3	40.152	80.121
5	2	2	3	1	39.173	82.187
6	2	3	1	2	39.189	82.152
7	3	1	3	2	43.182	43.147
8	3	2	1	3	43.174	45.162
9	3	3	2	1	42.135	47.112
质量分数	K ₁	93.133	115.144	114.173	113.118	
	K ₂	120.114	114.109	113.149	114.133	
	K ₃	129.191	113.185	115.116	115.187	
	k ₁	31.111	38.148	38.124	37.173	
	k ₂	40.104	38.103	37.183	38.111	
	k ₃	43.130	37.195	38.139	38.162	
	R	12.119	0.153	0.156	0.190	
提取率	K ₁	25.103	205.193	210.139	212.124	
	K ₂	245.160	213.183	212.167	211.133	
	K ₃	136.121	213.108	209.178	209.127	
	k ₁	83.168	68.164	70.113	70.175	
	k ₂	81.187	71.128	70.189	70.144	
	k ₃	45.140	71.103	69.193	69.176	
	R	38.128	2.164	0.196	0.199	

的蒸馏温度,在固定的进料速度为 120 mL/h,刮膜速率为 150 r/min 条件下,将 500 g 原料油在不同的温度条件下进行分子蒸馏,计算广藿香醇的提取率和质量分数,结果见图 2。可以看出当温度升高时,产品中广藿香醇的质量分数会随之升高,而产品中广藿香醇的提取率却随之下降。当温度超过 65 e 时提取率急速下降,而质量分数只有非常细微的提高。在广藿香醇的纯化工艺中,产品中广藿香醇的质量分数是衡量产品质量的指标,提取率是衡量纯

化工艺的指标,因此考虑到两方面因素,最终确定 65 e 为最适宜的蒸馏温度。此时,最佳的工艺参数是温度为 65 e,进料速度为 120 mL/h,刮膜速率为 150 r/min。

2.1.5 验证试验:在最佳工艺条件下,对 3 批 500 g 含广藿香醇 23.97% 的广藿香挥发油进行纯化考察,计算得到广藿香醇的质量分数和提取率,见表 3。结果显示,广藿香醇的质量分数和提取率在最佳工艺参数条件下均达到了比较好的效果。

表 3 最佳工艺下的试验结果

Table 3 Result under best test condition

批号	产量/g	广藿香醇质量分数/%	提取率/%
1	22.136	41.104	75.180
2	23.110	40.112	77.103
3	22.472	40.197	76.182

2.1.6 与水蒸气蒸馏法的比较:分子精馏技术应用于广藿香醇的提取,相对于之前的水蒸气蒸馏法,所得产品的形状无明显差异,但广藿香醇的质量分数却有了大幅的提高。通过水蒸气蒸馏法所提取的广藿香醇的质量分数在 20%~25%(根据江西省吉水同

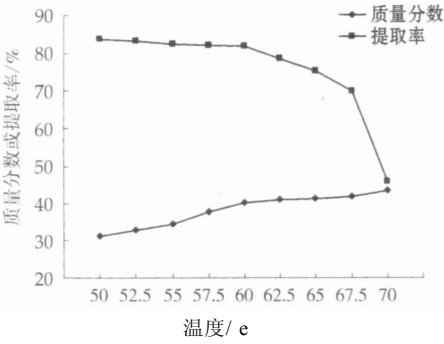


图 2 蒸馏温度对广藿香醇的质量分数和提取率的影响

Fig. 2 Effect of evaporation temperature on content and extraction rate of patchouli alcohol

仁天然药用油厂的出厂检验报告), 而分子精馏方法则可使其质量分数超过 40%, 因而具备了更好的应用前景。

3 讨论

根据正交试验考察了分子蒸馏中进料速度、刮膜速率、蒸馏温度对广藿香挥发油中广藿香醇提取率和质量分数的影响, 经过综合分析可知, 蒸馏温度的影响远远大于进料速度和刮膜速率的影响。

进一步考察温度对广藿香醇的提取率和质量分数的影响, 结果随着温度的升高, 广藿香醇的质量分数逐渐升高, 但提取率却随着质量分数的增加而降低。综合考虑, 蒸馏温度为 65 e, 进料速度为 120 mL/h, 刮膜速率为 150 r/min 时, 广藿香醇质量分数达 401.71%, 提取率为 76.55%, 此参数条件最适

合产业化放大。

分子蒸馏技术与已有提取工艺相结合, 实现药效标识性成分的提取与纯化, 可得到比原有的水蒸气蒸馏法更高的有效成分的量, 是一种有效的中药活性成分纯化方法。

参考文献:

- [1] Kazuo I, Takeshi K. The screening of Chinese crude drugs from Ca antagonist activity: identification of active principles from the aerial part of *Pogostemon cablin* and the fruits of *Prunus mume* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(2): 3452348.
- [2] 胡海燕, 彭劲甫, 黄世亮, 等. 分子蒸馏技术用于广藿香油纯化工工艺的研究[J]. *中国中药杂志*, 2004, 29(4): 3202322.
- [3] 刘廷礼, 丘 琴, 崔兆杰, 等. 气相色谱-质谱联用分析广藿香挥发油成分含量[J]. *中草药*, 1999, 30(12): 9032904.
- [4] 许松林, 徐世民, 干爱华. 天然产物分离的新技术) 分子蒸馏[J]. *中草药*, 2001, 32(6): 562563.
- [5] 黄月纯, 魏 刚. 气相色谱法测定广藿香中百秋里醇的含量[J]. *时珍国医国药*, 2006, 17(4): 503504.

聚酰胺树脂分离纯化复方山楂提取物中总黄酮的研究

张 伟^{1,2}, 葛志强¹, 蒋建兰¹

(1. 天津大学化工学院 制药工程系, 天津 300072; 2. 廊坊师范学院化学与材料学院, 河北 廊坊 065000)

摘 要:目的 研究聚酰胺树脂分离纯化复方山楂提取物的工艺及参数。方法 以总黄酮为考察指标, 研究在静态和动态条件下, 聚酰胺树脂吸附和洗脱总黄酮的行为。结果 聚酰胺树脂对总黄酮为优惠吸附, 在生药质量浓度为 0.255 g/mL、pH 值 4 左右、温度为室温条件下吸附性能最好, 采用 50% 和 75% 乙醇溶液梯度洗脱效果最佳。结论 通过聚酰胺树脂分离纯化后, 纯化物中总黄酮保留率高达 93.0%, 纯化物质量仅为纯化前的 81.12%。说明采用聚酰胺树脂分离纯化复方山楂提取物是可行的。

关键词: 复方山楂提取物; 总黄酮; 聚酰胺树脂; 分离纯化; 吸附; 洗脱

中图分类号: R284.2; R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)02-0063-04

复方山楂提取物系由制何首乌、山楂、泽泻、荷叶、蒲黄、炒决明子 6 味中药经水提醇沉得到, 具有滋肝补肾、活血化瘀的功效。该提取物中含有黄酮类、蒽醌类、生物碱类成分^[1], 其中黄酮类化合物为主要药效成分, 主要来源于山楂、蒲黄、荷叶。山楂黄酮通过增强低密度脂蛋白受体活性和提高抗氧化能力, 抑制血清总胆固醇、低密度脂蛋白胆固醇、APOB 水平升高和防止高密度脂蛋白及 APOAI 水平下降, 从而预防脂代谢紊乱及增强体内胆固醇清除^[2]。蒲黄黄酮是通过提高 tPA 活性、保护 EC、抑制外源性胆固醇吸收等多种途径降低胆固醇和抗动脉粥样硬化^[3]。荷叶黄酮可明显降低血清胆固醇

及甘油三酯^[4]。聚酰胺树脂是由酰胺聚合而成的一类高分子物质, 它对黄酮类化合物有较强的吸附性能^[5], 主要通过氢键和范德华力吸附。本实验研究了复方山楂提取物中总黄酮在聚酰胺树脂上的吸附特性, 包括影响吸附量的单因素试验、静态吸附速率、静态解吸率和动态吸附、动态解吸率等。

1 仪器与材料

TU) 1900 双光束紫外可见分光光度计, 北京普析通用公司; B chi R201 旋转蒸发仪; BS210S 电子天平, 德国赛多利斯; Alpha) 2 冷冻干燥机, 德国 Christ 公司。

复方山楂提取物, 自制; 芦丁对照品, 批号

¹ 收稿日期: 200820423

作者简介: 张 伟 (1976), 男, 河北河间人, 硕士, 2000 年毕业于河北工业大学化学工艺专业, 2007 年毕业于天津大学化工学院, 主要从事中药现代化工程研究。E2mail: zwfriends@163.com

* 通讯作者 蒋建兰 Tel: (022)27400388 E2mail: jiang0202@126.com