

## 咪唑类离子液体在天然产物黄酮类成分提取中的应用

田 刚<sup>1</sup>, 潘文慧<sup>1</sup>, 贺国旭<sup>1\*</sup>, 师晓强<sup>2</sup>, 彭效明<sup>2\*</sup>, 冯 靖<sup>2</sup>, 居瑞军<sup>2</sup>

1. 平顶山学院化学与环境工程学院, 河南 平顶山 467000

2. 北京石油化工学院化学工程学院, 北京 102600

**摘 要:** 黄酮类化合物具有多方面的生理和药理活性, 而离子液体因其独特的性质在天然产物黄酮类成分的提取中应用越来越多。综述了目前天然产物中黄酮类成分的提取方法, 以及离子液体特别是咪唑类离子液体的阴阳离子类型、碳链长度、键合作用等对天然黄酮类化合物提取的影响规律, 提出了应用于黄酮类化合物离子液体萃取剂选择的建议, 并指出离子液体的绿色回收和可食用型离子液体的开发是未来的发展方向, 为离子液体在天然黄酮类成分开发中的基础研究和工业应用奠定基础。

**关键词:** 天然产物; 黄酮; 离子液体; 咪唑类离子液体; 提取

**中图分类号:** R284; O6-332 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2019)07-1713-06

**DOI:** 10.7501/j.issn.0253-2670.2019.07.033

## Application on imidazolium ionic liquid in extraction of flavonoids from natural products

TIAN Gang<sup>1</sup>, PAN Wen-hui<sup>1</sup>, HE Guo-xu<sup>1</sup>, SHI Xiao-qiang<sup>2</sup>, PENG Xiao-ming<sup>2</sup>, FENG Jing<sup>2</sup>, JU Rui-jun<sup>2</sup>

1. School of Chemical and Environmental Engineering, Pingdingshan University, Pingdingshan 467000, China

2. School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102600, China

**Abstract:** Flavonoids have many physiological and pharmacological activities. Ionic liquids are increasingly used in the extraction of flavonoids from natural products due to their unique properties. In this paper, various extraction methods of natural flavonoids were reviewed and summarized. The effects of anion and cation type, length of carbon chain, and bond cooperation on the extraction of natural flavonoids in ionic liquids, especially imidazole type ionic liquids, were also reviewed. Suggestions on selection of extractant for ionic liquid extraction of flavonoids were given. The advice of the green recovery of ionic liquids and the development of edible ionic liquids for the future direction of development were suggested. This study will lay the foundation for the basic research and industrial application of ionic liquids in the extraction of natural flavonoids.

**Key words:** natural products; flavonoids; ionic liquids; imidazolium ionic liquid; extraction

迄今, 已发现的天然黄酮类化合物(flavonoids)近万种, 且其大多存在于芸香科、唇形科、豆科、伞形科、银杏科与菊科等植物中, 是植物的重要次生代谢产物之一<sup>[1]</sup>。其中, 甘草<sup>[2]</sup>、银杏<sup>[3]</sup>、金银花<sup>[4]</sup>、葛根<sup>[5]</sup>等植物中的黄酮提取研究较多。天然黄酮类化合物在植物体中通常与糖结合成苷, 小部分以游离态(苷元)的形式存在, 可分为黄酮、黄酮醇、黄烷酮和异黄酮等<sup>[6-7]</sup>。其结构中常连接有酚羟基、

甲氧基、甲基、异戊烯基等官能团, 因此具有多方面的生理和药理活性<sup>[8]</sup>。黄酮类化合物通常具有抗氧化、抗炎、抗癌、抗动脉粥样硬化、抗过敏、抗突变、抑制血小板凝聚等多种生物学活性<sup>[9]</sup>, 还具有调血脂、抗氧化和清除自由基、抗菌、抗肿瘤、保护神经系统等作用, 且毒副作用较低<sup>[10-11]</sup>。

黄酮类化合物在医学领域具有重要价值, 天然产物是黄酮类化合物的重要来源。从天然产物中提

收稿日期: 2018-10-20

**基金项目:** 国家自然科学基金青年科学基金项目(21406015); 北京市教委科研计划项目(KM201510017006); 北京石油化工学院校内学科平台建设项目(2018XK002); 北京市大兴区科技发展计划项目(KT201806402); 平顶山学院高层次人才科研启动经费资助项目(PXY-BSQD-2015007); 河南省科技厅项目(172102310210)

**作者简介:** 田 刚, 男, 博士, 主要从事天然产物活性成分研究。Tel: (0375)2579600 E-mail: gangty@126.com

**\*通信作者** 贺国旭, 男, 副教授, 主要从事天然产物提取与分离研究。Tel: (0375)2579600 E-mail: hgx6391993@163.com

彭效明, 男, 博士, 硕士生导师, 主要从事天然产物活性成分研究。Tel: (010)81292387 E-mail: pengxiaoming@bipt.edu.cn

取黄酮类化合物的方法很多,但都离不开提取剂的选择,一般采用有机溶剂作为提取剂,但因易燃、易爆、有毒等缺点,对环境和安全造成影响。离子液体的出现恰好可以弥补有机溶剂的缺陷,有望取代有机溶剂作为提取剂在工业发展中发挥重要作用<sup>[12-15]</sup>。本文着重从天然黄酮的提取方法、离子液体在协同提取黄酮类化合物过程中的影响规律等方面进行系统综述和分析,为离子液体在天然黄酮高效提取中的应用奠定基础。

## 1 从天然产物中提取黄酮类化合物的方法

### 1.1 传统提取方法

天然产物中黄酮的传统提取方法有加热回流提取、有机溶剂提取、超声波和微波辅助提取、酶和超临界流体提取等方法<sup>[16]</sup>。这些方法都各有特点:热水提取法具有方法简单易掌握,提取设备要求不高,提取成本低等优点,但黄酮提取率相对较低,对资源的利用程度不高<sup>[17]</sup>;有机溶剂提取法提取液的滤过、溶剂回收、干燥等过程易于进行,工艺简单,工业化生产较易实现等,但过程中有机溶剂易挥发、损耗及对环境易造成污染<sup>[18]</sup>;超声波和微波辅助提取法具有提取率高、溶剂损耗少、省时、无有机溶剂残留等优点,但在大规模应用上受装置、装备的一些限制<sup>[1,19]</sup>;酶法是在提取过程中加入特效生物酶从而加速有效成分的释放,具有专属作用强、无有机溶剂消耗和环境污染小、提取效率高等优点,但该方法需要在严格的无菌环境中进行,且发酵过程长达十几个小时,生产过程周期较长,从整体来看,提取效率不高<sup>[20]</sup>;超临界流体提取法具有高效、无残留、不易分解生物活性成分的优点,其中 CO<sub>2</sub> 的超临界条件较容易实现,经常被应用,但 CO<sub>2</sub> 是线性分子,没有极性,因此在应用超临界 CO<sub>2</sub> 流体提取需要加入携带剂如乙醇等,才能达到较好的提取效果且提取工艺相对较复杂,对提取设备的要求较高<sup>[21]</sup>。综合来看,超声波和微波辅助提取法因具有提取时间短、提取率高、操作方便等优点,在天然产物黄酮提取中应用较多<sup>[22-23]</sup>。

### 1.2 离子液体协同提取法

离子液体是一种新型的绿色溶剂,作为全新的介质和软功能材料,具有饱和蒸气压低、液程宽、溶解度强、可设计调节等优良特性<sup>[14-15]</sup>。近年来,离子液体作为传统易挥发、有毒有机溶剂的替代品在有机合成、电化学、化学反应、分析化学和分离过程等领域得到了广泛的应用。离子液体不仅对环

境友好、成本低,而且可增加提取化合物的范围,提高提取总收率,是潜在的优良提取剂之一。与传统有机溶剂相比,离子液体具有灵敏度高、不易挥发、用量少、重现性好等优点,因此,近年来关于离子液体作为提取溶剂应用于从天然产物中提取高附加值化合物的研究不断增多<sup>[24-25]</sup>。其中在离子液体的协同作用下从天然产物中提取黄酮类化合物的文献报道尤为突出<sup>[24-25]</sup>。

## 2 离子液体在天然产物黄酮提取中的应用

### 2.1 离子液体阴离子种类对黄酮提取的影响

咪唑类离子液体在天然产物黄酮提取中的应用较多,其中 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐([Bmim]Br)因合成简单、成本低且符合提取黄酮类化合物的条件,因此应用最广泛。[Bmim]Br 的结构见图 1。

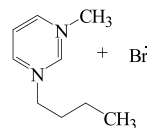


图 1 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐([Bmim]Br)的结构

Fig. 1 Structure of 1-butyl-3-methyl imidazolium bromide ([Bmim]Br)

冯纪南等<sup>[26]</sup>以 1.0 mol/L [Bmim]Br 水溶液为提取剂,在微波功率 500 W、提取温度 70 °C、pH 8.0、提取时间为 5 min 条件下,对臭牡丹中黄酮类化合物进行提取,结果表明 [Bmim]Br 的提取率为 4.318%,70%乙醇溶液的提取率为 3.353%,与传统乙醇提取法相比,提取率明显提高。杜芳艳等<sup>[27]</sup>采用 0.6 mol/L [Bmim]Br 水溶液为提取剂,在 70 °C、微波提取 15 min 条件下,从海红果渣中提取总黄酮,提取率为 0.259%,表明离子液体微波辅助法具有提取时间短、离子液体可回收利用、降低实验成本、不会造成环境污染等优点。李倩<sup>[28]</sup>采用 1.0 mol/L [Bmim]Br 水溶液为提取剂,微波辅助提取 8 min,从葛根中得到总黄酮的提取率为 8.05%,与传统的乙醇提取方法相比,提取率提高 13.5%。陈君等<sup>[29]</sup>采用 1.0 mol/L [Bmim]Br 水溶液,固液比 1:100 超声辅助提取桑叶中的桑色素(0.29 mg/g)、槲皮素(0.53 mg/g)和山柰酚(0.16 mg/g),提取效果良好;同时还发现当 [Bmim]Br 水溶液浓度为 1.50 mol/L,固液比为 1:50 时,从白花杜鹃叶中提取芦丁、槲皮素和山柰酚的效果最好,其质量分数分别为 1.26、0.13、0.033 mg/g<sup>[30]</sup>。表明与传统的有机溶剂甲醇、乙醇等相比,[Bmim]Br 溶液为提取溶

剂时, 桑色素、槲皮素和山柰酚的提取率明显升高, 该法绿色环保、操作简单、定量准确可靠, 为桑叶、白花杜鹃叶黄酮的提取提供了有效的方法。

采用不同种类的咪唑离子液体作为萃取剂, 分别从三白草、槐米、柽柳中提取得到芦丁, 发现对芦丁提取效果最好的离子液体是 [Bmim]Br, 不同咪唑类离子液体对芦丁的提取效果见表 1<sup>[31-33]</sup>。

表 1 不同咪唑类离子液体对芦丁提取的影响

Table 1 Effects of different imidazole ionic liquids on extraction of rutin

| 植物种类 | 离子液体                  | 芦丁含量                     | 参考文献 |
|------|-----------------------|--------------------------|------|
| 三白草  | [Bmim]Br              | 4.53 mg·g <sup>-1</sup>  | 31   |
|      | [Bmim]Cl              | 2.89 mg·g <sup>-1</sup>  |      |
|      | [Bmim]BF <sub>4</sub> | 2.50 mg·g <sup>-1</sup>  |      |
|      | [Bmim]MBS             | 4.51 mg·g <sup>-1</sup>  |      |
| 槐米   | [Bmim]Br              | 168.4 mg·g <sup>-1</sup> | 32   |
|      | [Bmim]Cl              | 149.5 mg·g <sup>-1</sup> |      |
|      | [Bmim]BF <sub>4</sub> | 143.2 mg·g <sup>-1</sup> |      |
|      | [Bmim]MBS             | 167.6 mg·g <sup>-1</sup> |      |
| 柽柳   | [Bmim]Br              | 0.047 2%                 | 33   |
|      | [Bmim]BF <sub>4</sub> | 0.045 3%                 |      |
|      | [Hmim]Br              | 0.041 2%                 |      |
|      | [Hmim]BF <sub>4</sub> | 0.038 3%                 |      |

通过实验结果发现, [Bmim]Br 对芦丁的萃取率分别高于 [Bmim]BF<sub>4</sub>、[Hmim]Br、[Hmim]BF<sub>4</sub> 萃取率的 4.2%、14.6%、14.6%, 通过比对 [Bmim]BF<sub>4</sub> 和 [Bmim]Br 发现离子液体阴离子种类影响芦丁的提取率, 其影响的大小关系为 Br<sup>-</sup>>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>。说明对芦丁提取的效果与离子液体溶液所具有的强提取能力及自身的性质有关: 离子液体是强溶解剂, 芦丁含有多个羟基和芳香环, 它们之间存在多种分子作用力(氢键作用、碱性作用、极性作用等), 提高了芦丁在离子液体溶液中溶解度, 进而提高了芦丁的提取率; 离子液体是由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的有机盐, 能有效提高溶液对微波的吸收和转化, 因此提高了芦丁的提取率。

Du 等<sup>[34]</sup>选择了 11 种离子液体([Bmim]Cl、[Bmim]Br、[Bmim]BF<sub>4</sub>、[Emim]BF<sub>4</sub>、[Bmim]DCA、[Bmim]H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、[Bmim]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、[N<sub>1,1,1,1</sub>]Cl、[BPy]Cl、[Emim]Br、[Hmim]Br) 作为萃取剂, 从番石榴叶和菝葜块茎中提取槲皮素, 结果表明从番石榴叶和菝葜块茎中得到槲皮素萃取率最高的离子液体是

[Bmim]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 [Bmim]Br。Xu 等<sup>[35]</sup>采用 [Bmim]Br、[Bmim]Cl、[Bmim]PF<sub>6</sub>、[Bmim]BF<sub>4</sub>、[Bmim]H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、[Bmim]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、[Bmim]HSO<sub>4</sub>、[Hmim]Br、[Emim]Br、[HOOCCH<sub>2</sub>mim]Cl 10 种离子液体从龙须藤中提取槲皮素、杨梅酮和茨非醇, 结果发现 [Bmim]Br 对黄酮化合物的提取效果最好, 对槲皮素、杨梅酮和茨非醇的最佳收率分别为 38.1、135.2、47.4 μg/g。

郭燕燕等<sup>[36]</sup>采用 3 种离子液体 [Bmim]PF<sub>6</sub>、[Bmim]Cl、[Bmim]BF<sub>4</sub> 分别对鹿藿中的异黄酮化合物进行提取, 实验结果显示, 木豆酮不溶于疏水性离子液体 [Bmim]PF<sub>6</sub>, 而溶于亲水性离子液体 [Bmim]Cl 和 [Bmim]BF<sub>4</sub>。又对 2 种亲水性离子液体选择性进行分析, 发现 [Bmim]Cl 比 [Bmim]BF<sub>4</sub> 亲水性更强, 在非水相中分配比过小, 容易造成液-液提取分离困难, 所以选择 [Bmim]BF<sub>4</sub> 进行液-液分离。

## 2.2 离子液体阳离子的种类及碳链长度对黄酮提取的影响

李雪琴等<sup>[37]</sup>和李晓月等<sup>[38]</sup>以离子液体作为萃取剂提取光甘草定, 分别对不同离子液体(表 2)进行筛选, 发现 [Bmim]PF<sub>6</sub>、[Hmim]N(CN)<sub>2</sub> 对光甘草定的提取效果好。对不同阴、阳离子离子液体在提取光甘草定的性能研究结果表明, 离子液体的阴离子比阳离子对光甘草定提取的影响更大, 阴离子对光甘草定的疏水作用明显强于阳离子; 同时还发现阳离子碳链长度的增加会使离子液体疏水性增加, 但黏度会增加, 降低传质推动力, 对提取不利; 分析不同阴阳离子碱性的离子液体对光甘草定的影响, 发现阴离子型碱性离子液体对光甘草定提取率明显高于阳离子型碱性离子液体。离子液体碱性越强, 其对光甘草定的提取效果越好。

表 2 提取光甘草定的离子液体

Table 2 Ionic liquids for extracting glycyrrhizin

| 离子液体类型  | 离子液体                     | 参考文献 |
|---------|--------------------------|------|
| 两性离子液体  | [Bmim]HSO <sub>4</sub>   | 38   |
|         | [Emim]Ac                 | 38   |
| 碱性离子液体  | [Emim]Ac                 | 38   |
|         | [Bmim]Ac                 | 38   |
|         | [Bmim]HCOO               | 38   |
|         | [Hmim]N(CN) <sub>2</sub> | 38   |
|         | [Hmim]OTf                | 38   |
| 疏水性离子液体 | [Hmim]NTf <sub>2</sub>   | 37   |
|         | [Bmim]PF <sub>6</sub>    | 37   |
| 亲水性离子液体 | [Bmim]BF <sub>4</sub>    | 37   |

黄好<sup>[39]</sup>对 5 种阴离子不同阳离子相同 ([C<sub>4</sub>mim]NO<sub>3</sub>、[C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub>、[C<sub>4</sub>mim]Br、[C<sub>4</sub>mim]Cl、[C<sub>4</sub>mim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) 及 2 种阳离子碳链长度不同而阴离子相同 ([C<sub>2</sub>mim]BF<sub>4</sub>、[C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub>) 的离子液体进行筛选。黄酮类化合物中含有多个酚羟基, 当阳离子为 [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>而阴离子不同时, 离子液体的氢键接受 (HBA) 能力 (*P* 值) 的大小为 [C<sub>4</sub>mim]Cl > [C<sub>4</sub>mim]Br > [C<sub>4</sub>mim]NO<sub>3</sub> > [C<sub>4</sub>mim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> > [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub>; 阴离子的类型影响阳离子的氢键给予 (HBD) 能力。在同种双水相体系成相盐作用下, [C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>为阳离子与不同阴离子组成的离子液体, 对芦丁与木犀草素的选择性系数由大到小的顺序为 [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> > [C<sub>4</sub>mim]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> > [C<sub>4</sub>mim]NO<sub>3</sub> > [C<sub>4</sub>mim]Br > [C<sub>4</sub>mim]Cl。以此推测木犀草素与离子液体形成氢键作用, 为木犀草素在两相间的分配提供了一定的驱动力。芦丁与木犀草素在两相间的提取率以及分配比先随着离子液体阳离子碳链长度的增加而增大, 但随着碳链从 C<sub>4</sub> 增大到 C<sub>6</sub> 时, 提取率及分配比反而降低。同样阳离子的碳链越长, 离子液体的疏水性越强<sup>[40]</sup>。

李敏等<sup>[41]</sup>以 [Bmim]Br、[Bmim]BF<sub>4</sub>、[Hmim]Br、[Hmim]BF<sub>4</sub> 离子液体作为萃取溶剂, 与微波辅助法结合提取酸枣仁中的黄酮。实验结果表明, 在 4 种离子液体中, [Hmim]Br 对黄酮的提取效果最好。还发现, 当离子液体的阳离子结构相同时, 阴离子对黄酮提取率影响的大小是 Br<sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup>。曾珊<sup>[42]</sup>采用 0.50 mol/L 的 [C<sub>2</sub>mim]Br、[C<sub>4</sub>mim]Br、[C<sub>8</sub>mim]Br、[C<sub>10</sub>mim]Br、[C<sub>4</sub>mim]Cl、[C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> 6 种离子液体溶液对芹菜中的芹菜素进行提取, 发现 [C<sub>8</sub>mim]Br 对芹菜素的提取效果最好, 提取率高达 21.51%。从阴离子角度分析, [C<sub>4</sub>mim]Br、[C<sub>4</sub>mim]Cl 和 [C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> 具有相同的阳离子而含有不同阴离子, 这些阴离子可能与芹菜素的酚羟基存在某种相互作用, 特别是氢键、 $\pi$ - $\pi$  共轭、 $\pi$ -n 和离子/电荷-电荷等作用力, 有利于芹菜素的溶解和提取; 另一方面, Br<sup>-</sup> 的离子半径较大, 在外加电场作用下容易极化变形, 产生的诱导偶极矩增强了溶液体系吸收外加磁场能量的能力。从阳离子角度分析, [C<sub>2</sub>mim]Br、[C<sub>4</sub>mim]Br、[C<sub>8</sub>mim]Br 和 [C<sub>10</sub>mim]Br 为具有相同阴离子不同阳离子的离子液体, 发现烷基链的长度对芹菜素的提取率影响较大, 其中 [C<sub>8</sub>mim]Br 的提取效率比 [C<sub>10</sub>mim]Br 更好, 这也可能是由芹菜素与离子液体之间的相互作用决定的,

虽然碳链越长疏水性越强, 范德华力越强, 但碳链的增长会使离子液体的黏度增加, 传质受到阻碍, 综合考虑, 选择 [C<sub>8</sub>mim]Br 离子液体作为最佳的萃取剂。通过 [C<sub>2</sub>mim]Br、[C<sub>4</sub>mim]Br、[C<sub>8</sub>mim]Br、[C<sub>10</sub>mim]Br、[C<sub>4</sub>mim]Cl、[C<sub>4</sub>mim]BF<sub>4</sub> 6 种不同离子液体对花生壳中木犀草素的提取发现, [C<sub>10</sub>mim]Br 提取率可达 31.69%, 优于其他 5 种离子液体, 与从芹菜中提取芹菜素的结论相似。

李敏等<sup>[41]</sup>研究发现阳离子结构对黄酮提取率的影响更大, 其影响大小关系为 [Hmim]<sup>+</sup> > [Bmim]<sup>+</sup>, 分析其原因可能是由于 [Hmim]<sup>+</sup> 比 [Bmim]<sup>+</sup> 碳链长, 碳链越长非极性越强, 利于黄酮的提取。秦红英等<sup>[43]</sup>分别采用离子液体 [Bmim]PF<sub>6</sub>、[Hmim]PF<sub>6</sub>、[Omim]PF<sub>6</sub> 以及甲醇溶液为提取剂, 结果表明, [Bmim]PF<sub>6</sub> 对紫丁香苷、芦丁、绿原酸和咖啡酸的提取率均比 [Omim]PF<sub>6</sub>、[Hmim]PF<sub>6</sub> 高, 但并未说明原因, 笔者认为可能与上述的 [C<sub>4</sub>mim]Br 作用结果类似。Sun 等<sup>[44]</sup>用咪唑类离子液体作为提取剂从鸢尾根茎中提取 3 种异黄酮类化合物 (鸢尾黄酮苷、鸢尾甲黄 B 和鸢尾甲黄素 A), 这 3 种异黄酮的提取率分别为 37.45、2.88、5.28 mg/g。通过对比 [Bmim]BF<sub>4</sub>、[Hmim]Br、[Omim]Br 这 3 种离子液体和甲醇、NaCl 对异黄酮的提取效果, 结果发现 [Omim]Br 提取率最高。

在黄酮类化合物的提取过程中, 咪唑类离子液体的碳链长度影响趋势明确, 整体而言, 随着阳离子碳链长度的增加, 黄酮类化合物的提取率明显提高, 但到了 C<sub>8</sub> 和 C<sub>10</sub> 的时候, 提取率提升不明显甚至降低, 碳链的增长加大了离子液体与溶质之间的作用位点, 分子间力明显增强, 但碳链过长时黏度增大, 传质推动力减弱, 反倒不利于提取率的升高<sup>[45]</sup>。另外, 在选择碳链长度的时候, 还需要综合考虑阴离子的结构及离子液体的合成成本。

### 3 结语与展望

离子液体的结构对黄酮的提取有明显影响。对于离子液体阳离子的碳链长度来说, 碳链越长, 溶质与碳链之间作用力增强, 提取率有所提高, 但当碳链过长时, 氢键碱性增强, 亲水性降低, 传质推动力降低, 提取率随之降低。对于离子液体阴离子来说, 离子液体与黄酮化合物存在某种相互作用力, 如氢键作用,  $\pi$ - $\pi$  共轭作用、 $\pi$ -n 作用和离子/电荷-电荷作用等, 这些作用力越强越有利于提高黄酮的提取率, 阴离子的自身结构需要关注。

离子液体作为一种新型的绿色溶剂,因其独特的性质在天然产物黄酮类化合物的提取过程中逐渐被采用。为了大幅度地提高离子液体提取的实际效果,在考虑离子液体作为黄酮类化合物的萃取剂时,需要从溶质的结构出发,综合设计离子液体阴离子的结构、阳离子的结构和碳链长度。另外,还要充分考虑离子液体的合成和回收成本,再确定选取离子液体。天然产物中的黄酮类化合物种类众多,需要对不同的黄酮类化合物的结构进行联合筛选。总体而言,离子液体有望在黄酮化合物的提取过程中发挥重要作用。在离子液体用作为黄酮类化合物的提取剂时,还需要考虑随后的食品或药品开发,离子液体的绿色回收工艺和可食用型的离子液体开发可能是今后发展的方向。

#### 参考文献

- [1] 刘璐,付明哲,王侠,等.植物黄酮类化合物提取及测定方法研究进展[J].动物医学进展,2011,32(6):151-155.
- [2] 刘洋,金玉姬,吴湘军,等.甘草黄酮的研究现状及进展[J].吉林医药学院学报,2014,35(2):135-139.
- [3] 张永红,李艳.银杏叶黄酮类化合物提取方法探讨[J].实用中医药杂志,2007,23(6):397-398.
- [4] 张百霞,周凤琴,郭庆梅.金银花中黄酮类化合物的研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(23):349-352.
- [5] 高靖,陈继红.葛根及葛根异黄酮的研究现状[J].畜牧与饲料科学,2013,34(6):44-45.
- [6] 曹秦,吴辉,张蓓蓓,等.黄酮类化合物在防治神经退行性疾病中作用的研究进展[J].中国药理学与毒理学杂志,2015,29(3):457-463.
- [7] 孙晓润,陈苹苹,林悦,等.天然黄酮类化合物抗肿瘤作用靶点研究进展[J].中国实验方剂学杂志,2017,23(6):218-228.
- [8] 苏艳杰,陈亚辉,崔燎.植物黄酮抗骨质疏松作用研究进展[J].中国骨质疏松杂志,2014,20(5):562-568.
- [9] 俞文英,张欢欢,吴月国,等.黄酮类化合物的构效关系及其在肺部炎症疾病中的应用[J].中草药,2018,49(20):4912-4918.
- [10] 方一杰,徐岩成,安毛毛,等.黄酮类化合物的药动学和药理作用研究进展[J].药学服务与研究,2015,15(1):6-9.
- [11] 徐学君,张秀芳,徐德琴,等.黄酮类化合物调节血脂作用的研究进展[J].中国药房,2016,27(1):114-117.
- [12] Lin Z, Ravipati A S, Koyyalamudi S R, et al. Antioxidant and anti-inflammatory activities of selected medicinal plants containing phenolic and flavonoid compounds [J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(23): 12361-12367.
- [13] Nagaraja Y P, Krishna V. Hepatoprotective effect of the aqueous extract and 5-hydroxy, 7,8,2'-trimethoxyflavone of *Andrographis alata* Nees. in carbon tetrachloride treated rats [J]. *Achiev Life Sci*, 2016, 5(2): 5-10.
- [14] Wang W, Li Q, Liu Y, et al. Ionic liquid-aqueous solution ultrasonic-assisted extraction of three kinds of alkaloids from *Phellodendron amurense* Rupr and optimize conditions use response surface [J]. *Ultrason Sonochem*, 2014, 24(5): 13-18.
- [15] Severa G, Edwards M, Cooney M J. Bio-oil extraction of *Jatropha curcas* with ionic liquid co-solvent: Fate of biomass protein [J]. *Biores Technol*, 2017, 226(2): 255-261.
- [16] 赵子龙,薛培凤,倪佩东,等.天然药物中总黄酮的提取工艺研究进展[J].内蒙古医学院学报,2012,34(6):512-516.
- [17] 吉惠杰,薛俊礼,程振玉,等.仙人掌总黄酮提取工艺及抗氧化活性研究[J].河南工业大学学报:自然科学版,2016,37(6):62-66.
- [18] 陈建平,罗素琴,王金辉,等.中蒙药黄酮的提取方法研究进展[J].内蒙古医学院学报,2012,34(5):417-422.
- [19] 张艳,张传智,徐淼,等.微波辅助法提取紫苏油粕黄酮工艺及其抗氧化性的研究[J].粮油食品科技,2017,25(6):21-25.
- [20] 王海燕,赵晓宇,王继双,等.“药食同源”植物葛根中总黄酮提取方法的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2017,8(10):3931-3934.
- [21] 焦岩,常影,刘井权.沙棘黄酮提取与分离技术研究综述[J].食品工业,2012,33(8):115-118.
- [22] 卢丞文,王玲.大豆异黄酮提取方法的研究进展[J].吉林农业,2017(15):111.
- [23] 譙康全,郑兴文,刘新露.竹叶总黄酮微波-超声协同提取工艺研究[J].安徽农业科学,2011,39(30):18516-18517.
- [24] Passos H, Freire M G, Coutinho J A P. Ionic liquid solutions as extractive solvents for value-added compounds from biomass [J]. *Green Chem*, 2014, 16(12): 4786-4815.
- [25] Wang Y Y, Zhang L H, Wang D D, et al. Room temperature ionic liquids-based salting-in strategy for counter-current chromatography in the separation of arctiin [J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1478(12): 26-34.
- [26] 冯纪南,冯斯宇,邓斌.离子液体微波辅助提取臭牡丹中黄酮类化合物的研究[J].商丘师范学院学报,2015,31(3):51-55.
- [27] 杜芳艳,邓保炜,高立国,等.离子液体/微波萃取海红果渣中总黄酮工艺[J].光谱实验室,2013,30(5):

- 2231-2234.
- [28] 李倩. 离子液体微波辅助提取葛根总黄酮及纯化的研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2012.
- [29] 陈君, 周光明, 杨远高, 等. 离子液体-超声辅助提取/高效液相色谱法测定白花杜鹃叶中的黄酮 [J]. 分析测试学报, 2013, 32(3): 341-345.
- [30] 陈君, 周光明, 杨远高, 等. 离子液体-超声辅助萃取-高效液相色谱测定桑叶中黄酮 [J]. 食品科学, 2012, 33(24): 215-218.
- [31] Zeng H, Wang Y, Kong J, *et al.* Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of rutin from Chinese medicinal plants [J]. *Talanta*, 2010, 83(2): 582-590.
- [32] 曾欢. 中草药中活性成分芦丁的分离分析方法研究与应用 [D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- [33] 王阳光, 欧阳小琨, 杨立业, 等. 离子液体微波辅助萃取桉柳中芦丁的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2011, 25(3): 411-415.
- [34] Du F Y, Xiao X H, Luo X J, *et al.* Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of polyphenolic compounds from medicinal plants [J]. *Talanta*, 2009, 78(3): 1177-1184.
- [35] Xu W, Chu K, Li H, *et al.* Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of flavonoids from *Bauhinia championii* (Benth.) [J]. *Molecules*, 2012, 17(12): 14323-14335.
- [36] 郭燕燕, 尹卫平, 刘普, 等. 离子液体提取分离鹿藿中异黄酮化合物 [J]. 应用化学, 2011, 28(5): 537-541.
- [37] 李雪琴, 郭瑞丽. 疏水性离子液体萃取甘草定 [J]. 化学研究与应用, 2013, 25(2): 169-173.
- [38] 李晓月, 郭瑞丽, 张建树. 碱性离子液体萃取甘草定的研究 [J]. 石河子大学学报: 自然科学版, 2015, 33(2): 145-148.
- [39] 黄好. 离子液体对几种天然活性物质的萃取分离 [D]. 南宁: 广西大学, 2016.
- [40] Chowdhury S A, Vijayarhavan R, Macfarlane D R. Distillable ionic liquid extraction of tannins from plant materials [J]. *Green Chem*, 2010, 12(6): 1023-1028.
- [41] 李敏, 王秀玲, 王力川, 等. 微波辅助离子液体提取酸枣仁中黄酮的研究 [J]. 安徽农业科学, 2015, 43(27): 225-227.
- [42] 曾珊. 微波辅助离子液体提取黄酮类化合物的研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
- [43] 秦红英, 周光明, 彭贵龙, 等. 离子液体超声辅助萃取 HPLC 法测定天山雪莲中的 4 个有效成分 [J]. 药物分析杂志, 2014, 34(5): 844-847.
- [44] Sun Y, Li W, Wang J. Ionic liquid based ultrasonic assisted extraction of isoflavones from *Iris tectorum* Maxim and subsequently separation and purification by high-speed counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr B*, 2011, 879(13/14): 975-980.
- [45] 杨启炜. 离子液体为介质萃取分离天然活性同系物 [D]. 杭州: 浙江大学, 2010.