

知识介绍

药用植物有效成分提取技术

黎海彬 李琳 郭祀远 蔡妙颜
(华南理工大学轻化工研究所, 广州 510640)

摘要:药用植物有效成分提取的研究对充分利用南方植物资源具有重要意义。分析了影响提取过程的主要因素,并论述了该领域国内外研究现状,指出了存在的主要问题及今后的研究前景。

关键词:药用植物;提取;有效成分

中图分类号:TQ461

文献标识码:A

Extraction technology of effective ingredients in medicinal plants

LI Hai-bin, LI Lin, GUO Si-yuan, CAI Miao-yan

(Research Institute of Light Industry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The extraction of effective ingredients from medicinal plants is a crucial process to exploit plant resources in the south of China. Recent developments in extraction and major factors affecting extraction are reviewed. Some academic problems and future research prospects are also pointed out.

Key words: medicinal plant; extraction; effective ingredient

药用植物中具有药效的有效成分的提取在我国有悠久的历史,为提高有效成分的收率,降低生产成本,药用植物的开发利用必须真正完成药剂的提取和纯化,包括浸出、澄清、浓缩、层析、结晶与冻干等许多的单元操作,而其中提取单元运作的优劣直接关系到药用植物中有效成分的得率和后续加工的难易程度,因此提取过程可以视为开发利用药用植物的重要环节,研究并优化药用植物有效成分浸出工艺十分必要。

1 基本原理及影响因素

生物物料中的可溶性物质通常存在于细胞内,细胞膜产生一种不同于一般情况下的扩散阻力,致使提取其中有效成分的浸取速率通常比较小。为了提高提取效率,通常需要对生物体内的细胞进行预处理。以药用植物为例,为了从植物的叶、茎、花和根中浸取药品,在浸取之前先将物料干燥,这样有助于细胞膜的破裂,溶剂也容易进入细胞内部直接溶

解溶质。

药用植物有效成分的提取过程实质是溶质从植物体内部向溶剂中转移的传质过程。溶剂从固体颗粒中浸取可溶性物质,其过程包括以下步骤:溶剂从溶剂主体传递到固体颗粒的表面;溶剂扩散渗入固体内部和内部微孔隙内;溶质溶解进入溶剂;通过固体微孔隙通道中的溶液扩散至固体表面并进一步进入溶剂主体。研究表明,影响这类提取的主要因素是欲提取物质在所使用溶剂中的溶解度大小以及该物质向溶剂扩散的难易程度。

在植物成分中,萜类、甾体等脂环类及芳香类化合物因为极性小,易溶于氯仿、乙醚等亲脂性溶剂中;而糖苷、氨基酸等类成分则极性较大,易溶于水及含水醇中;至于酸性、碱性及两性化合物,因为存在状态(分子或离子形式)随溶液而异,故溶解度将随 pH 值而改变。

固体溶解于液体的扩散速度与温度、溶液黏度、扩散面积以及两相界面之浓度差等有密切关系。一

收稿日期:2002-01-25

基金项目:教育部骨干教师计划(教技司[2000]65)

作者简介:黎海彬,男,1964年生,博士研究生;李琳,男,1962年生,博士,教授,博导,主要从事天然产物中有效成分的提取和分离及活性研究。

般说来,增加温度、降低溶液黏度、增加扩散面积以及保持两相界面的最大浓度差等都有利于提高扩散速度,从而使提取效果增加。固体药物粒度越小,比表面积越大,浸取速度就越快。但粒度过小会使杂质浸出量也增加,导致分离提纯困难,同时亦增加运行成本。此外,固液相对运动速率越高,溶液的湍动越强烈,会导致边界层变薄,从而提高浸出速度。

2 研究现状及成果

2.1 传统提取技术的优化

从药用植物中提取其有效成分的传统方法有溶剂提取法、水蒸气蒸馏法及升华法等。后两种方法的应用范围有限,大多数情况下是采用溶剂提取法。常用的溶剂提取方法有回流法、索氏法、冷浸法、渗漉法等,而原料的粉碎度、提取时间、提取温度等因素也都能影响提取效率。在回流提取法中,溶剂用量较大,提取所需的时间较长,由于药液长时间受热,很容易使其中的有效成分发生改变;在索氏提取法中,虽然溶剂用量不大,但需要进行长时间的加热提取;冷浸法(冷浸、渗漉)则避免了加热,从而使其中的有效成分有了一定的安全性,但冷浸法和渗漉法所用的溶剂量较大,提取时间也较长,操作较麻烦。

针对药用植物有效成分传统提取技术能耗与物耗大、杂质多、效率低的状况,近年来许多学者从不同角度对药用植物有效成分提取工艺进行了摸索与优化,以实现天然药物生产的科学化、规范化和标准化,建立切实可行的提取方法,充分借鉴和利用现代提取分离工程技术。

吴盛贵等人以提取时 pH 值、提取时间、酸化时 pH 值为变量,对穿心莲碱水提取过程进行了优化,发现提取时的 pH 值对提取效果的影响最大,提取时间和酸化时 pH 值的影响则不明显^[1]。李俊等人以提取温度、乙醇浓度、浸提时间和乙醇量作为考察的主要因素,对罗汉果中罗汉果糖苷的乙醇提取过程进行了优化^[2],发现乙醇浓度、乙醇用量及浸提温度对罗汉果糖苷含量有显著影响,并认为采用稀乙醇提取方法时的溶剂用量大、成本较高,但由于蛋白质等杂质被去除,故得到的罗汉果提取物中糖苷含量高、产品颜色浅,质量较好,易于二次开发,是较佳的罗汉果糖苷提取方法。魏凤玲等人考察了提取时间、提取次数、乙醇浓度、乙醇用量、物料粒度等对三七总皂苷提取率的影响,优选出了合理的提取工艺^[3]。

卢起来等人对水提-醇沉-酯萃法、丙酮-盐水提取法、醇提-酯萃法、乙醇提取-树脂吸附法制备银杏提取物进行了比较研究^[4],发现用醇提-酯萃法和醇提-树脂吸附法从银杏叶中提取黄酮苷和萜内酯是可行的,黄酮苷质量分数分别为 26.20% 和 31.62%,萜内酯均为 6%,达到德国同类产品的标准。

在传统的提取技术中,使用不同的提取溶剂会导致其有效成分的提取效果不同。李雁群等人研究了 50% 乙醇水溶液、25% 乙醇水溶液和水 3 种溶剂提取罗汉果中罗汉果皂苷^[5],发现用水作溶剂时皂苷的萃取得率比其他两种溶剂高,用 50% 乙醇溶液作溶剂所得的浸出液比较纯净。乙醇不利于蛋白质、糖的溶解,所以乙醇浓度提高,固形物溶出减少,而且乙醇浓度的变化还会从传质状况和溶剂效应两个方面影响皂苷的溶出,这是因为乙醇对蛋白质的凝聚作用使蛋白质滞留在颗粒的内部孔道中,增大了皂苷扩散的阻力,同时水的减少也削弱了对颗粒细胞的溶胀。另一方面,由 50% 乙醇和 50% 水组成的双组分溶剂对皂苷有较强的溶出作用。

2.2 高新技术在药用植物有效成分提取中的应用

近年来,一些新型分离技术已开始引入药用植物有效成分提取的过程中,如超临界流体萃取(SFE)、超声场强化、微波辅助提取技术等。许多研究表明,与传统技术相比,这些新技术的引入具有产率高、纯度高、速度快、物耗能耗少等特点,有着广阔应用前景。

2.2.1 超临界流体提取技术(SFE)

随着国际上超临界流体提取技术的迅速发展,用该技术提取植物中的有效成分也越来越得到不断的普及。与有机溶剂法相比,超临界流体提取技术具有提取效率高、无溶剂残留、有效成分和热不稳定的成分不易被分解等优点,通过控制温度和压力以及调节改性剂的种类和用量,还可以实现选择性萃取和分离纯化。近年来,国内学者也开始探索和研究用超临界流体提取技术提取银杏叶黄酮类化合物,得黄绿色精提物,收率为 4.1%,其中黄酮苷含量在 35% 以上^[6]。邓启焕等人以银杏叶有效成分为分离对象,建立了一套超临界流体小试、中试装置和实验方法,所得的提取物中银杏黄酮含量为 28%,银杏内酯含量为 7.2%,均高于国际现行公认的质量标准^[7]。夏开元等以乙醇和用大孔树脂提取的银杏叶精提物^[8],在采用 CO₂-SFE 精制前,毒性成分白果酸含量为 2.0%,而用 CO₂-SFE 精制后,白果

酸含量降低到 0.02%。Chen 等人对 SFE 萃取银杏内酯和白果内酯进行研究^[9],认为在萃取过程中必须有改性剂的参与。

超临界流体萃取不适于极性物质的提取分离,对生产设备的工艺要求较高,因此,其运行成本比较高,但其高选择性、高收率、低毒害是其他方法所不能比拟的。

2.2.2 超声波辅助提取技术

超声波是一种高频机械波,它在溶液体系中产生的声空化过程——液体中空腔的形成、振荡、生长、收缩至崩溃,是集中声场能量并瞬间释放的过程。空化泡崩溃时,在极短的时间和在空化泡周围的极小空间内,可产生 5 000 K 以上的高温和大约 50 MPa 的高压,温度变化率可高达 109 K/s,并伴有强烈的冲击波。在这种特殊的物理环境下,处于空化中心附近的细胞受到严重的损伤以至破坏,从而使细胞中的有效成分得以释放,直接与溶剂接触并溶解在其中,从而提高了有效成分的提出率。

宋小妹等人对从绞股蓝中提取绞股蓝总苷的 3 种不同方法,即回流法、低频超声法、高频超声法进行了比较,认为,高频超声法提取最好^[10]。他们进一步研究了高频下不同提取时间对绞股蓝总皂苷提取率的影响,发现提取时间越长,皂苷提取率越高。但如果考虑工业生产的经济成本,则以提取 80 min 为宜。

秦炜等人从化学工程的角度分析,提出了超声场的湍动效应、微扰效应、界面效应和聚能效应等 4 个附加效应^[11]。他们以姜黄素-乙醇水溶液的浸取过程为研究对象,研究了超声场介入对固液体系的浸取速率和提取率的影响,并与升温、机械搅料进行比较,发现,超声波辅助提取不仅加快了动力学过程,还提高了收率,即打破了原有的平衡体系。

2.2.3 微波辅助提取技术

微波是频率介于 300 MHz 和 300 GHz 之间的电磁波。利用微波强化固液浸取过程是颇具发展潜力的一种新型辅助提取技术^[12,13],其原理是微波射线辐射于溶剂并透过细胞壁到达细胞内部,由于溶剂及细胞液吸收微波能,细胞内部温度升高,压力增大。当压力超过细胞壁的承受能力时,细胞壁破裂,位于细胞内部的有效成分从细胞中释放出来,传递转移到溶剂周围被溶剂溶解。

微波辐射辅助提取法具有选择性高、提取时间短、易挥发性成分的提取得率高以及不需要特殊的分离步骤等优点。该技术适用于许多天然物的提

取,不受限制都可达到高效、快速、高度选择性、安全无害环境的要求。近十几年来,国内外不少学者将微波应用于天然产物的浸取过程中,有效地提高了收率^[14]。

从植物中提取天然食用色素最常用的方法是浸取法,但传统的浸取方法存在着浸取时间长、劳动强度大、原料预处理能耗大、热敏性组分易破坏等缺点。李巧玲运用微波从柚皮中辅助提取天然食用色素,取得了较好的提取效果^[15]。李嵘等人报道了微波辅助水提取银杏叶中黄酮苷类物质^[16],与单纯水煮^[17~19]提取效果进行对照。刘重芳等人水煎法黄酮浸出率为 34.91%^[17],王成章等人水法在 65℃ 时的黄酮浸出率为 39.2%^[18],胡敏等人 90℃ 水煮法提取 8 h,总黄酮苷含量为 25%^[19]。而辅助微波辐射 30 min 即可达到 62.3% 的提取率,表明,微波促进银杏叶细胞中有效成分的溶出。郝金玉等人对微波辅助提取西番莲籽进行研究^[20],与传统的索氏提取法相比,具有时间短、溶剂用量少、溶剂回收率高、提取率高、所得油色泽清亮、气味清新等优点。将传统提取工艺与微波技术相结合,可较好地降低生产成本、提高生产率,故而具有广泛的应用价值。

2.2.4 双水相萃取技术^[21]

双水相体系萃取分离技术的原理是生物物质在双水相体系中的选择性分配。当生物物质进入双水相体系后,在上相和下相间进行选择分配,表现出一定的分配系数。不同的生物物质在特定的体系中有不同的分配系数,因此双水相体系对生物物质的分配是有很大的选择性。

尽管采用双水相萃取技术从天然产物中提取有效成分的文献报道不是很多,但已有实例证实其良好的应用前景。例如,从植物中提取酶的过程比较困难,这是由于受到存在于植物中的酚化合物、色素和胶质等的影响。而当采用双水相萃取技术对植物中的酶进行提取时,在得率、产品纯度和操作时间等方面都显示出巨大的优越性,双水相萃取技术在药用植物研究,特别是从植物中获取酶方面开辟了一个新的途径。

2.2.5 高速逆流色谱技术提取法^[22]

高速逆流色谱 (high-speed counter current chromatography, HSCCC) 技术是一种不用任何固定载体或支撑体的液液分离色谱技术,由美国国家医学院 Yiochiro Ito 博士于 20 世纪 60 年代末首创,具有分离效率高、产品纯度高、不存在载体对样品的吸附和污染、制备量大和溶剂消耗量少等优点。20 世纪 80

年代后期被广泛地应用于天然药物成分的分离制备和分析中。目前在分离提取天然药物中黄酮、生物碱、蒽醌类衍生物、皂苷等有效成分方面已获得满意效果。用 HSCCC 技术提取分离银杏叶中黄酮苷及总内酯成分,已引起各国专家的重视。

3 结论与展望

综上所述,药用植物有效成分的提取分离工艺是天然药物开发利用的关键,必须对原有的提取工艺进行优化、革新和强化,而化工分离和传质的强化技术将为此提供强有力的保证。

在药用植物有效成分的提取分离过程中,引入化学工程的概念、理论,充分利用已有的研究成果,从基本影响因素的研究入手,对提取的工艺流程、操作条件等作深入细致的研究。

通过施加外场、采用新型提取工艺等方式进行提取过程强化,研究新工艺对不同药物及其不同组分提取的影响,在进行深入药理研究的基础上,寻找最佳操作条件和可能的作用机理。目前药用植物有效成分提取工艺还有很大的局限性,提取效率不高,这与我国拥有丰富的植物资源极不相称,必须加强技术改造,利用现代高新技术使传统药用植物有效成分提取工艺得到升级,以提高药用植物有效成分的质量和产生更大效益。而要达到此目的,还有大量的工作要开展。

参考文献

- [1] 吴盛贵,黄小光.正交试验优选穿心莲提取工艺[J].中成药,1992,14(3):7~8
- [2] 李俊,陆程,李殿青.用正交法对罗汉果糖苷提取的工艺研究[J].化学世界,1999,40(2):92~94
- [3] 魏凤玲,朱春波,朱立平,等.三七总皂苷提取工艺优选[J].中国中药杂志,2000,25(12):722~723
- [4] 卢起来,蔡文芳,肖启慧.银杏叶中有效成分的提取[J].武汉化工学院学报,1999,21(3):20~21
- [5] 李雁群,王策,王文生.罗汉果皂苷的提取和工艺研究[J].天然产物研究与开发,1995,7(4):87~90
- [6] 姚渭溪.银杏叶中活性成分的提取工艺测定及其进展[J].中草药,1995,26(3):157
- [7] 邓启焕,高勇.第二类超临界流体萃取银杏叶有效成分的实验研究[J].中草药,1999,30(6):419~422
- [8] 夏开元.二氧化碳超临界流体萃取研究进展[J].中成药,1997,19(5):43
- [9] Chen P, Su X L, Nie L H, et al. Analysis of ginkgolides and bilobalide in ginkgo biloba L. Extract for its production process control by high-performance liquid chromatography[J]. J Chromatogr Sci, 1998, 36(1~2):197
- [10] 宋小妹.超声波提取绞股蓝总皂苷的工艺研究[J].中成药,1998(5):4~5
- [11] 秦炜,原永辉,戴猷元.超声场对化工分离过程的强化[J].化工进展,1995(1):1~5
- [12] Vioria L, Yang R. Microwave-assisted extraction of organic compounds from standard reference soils and sediments[J]. Anal Chem, 1994, 66: 1097~1106
- [13] Rodriguez I, Santamarina M, Bollain M H, et al. Speciation of organotin compounds in marine biomaterials after basic leaching in a non-focused microwave extractor equipped with pressurized vessels[J]. J Chromatogr, 1997, 774:379~387
- [14] Pare J R J, Belanger J M R, SlaFords. Microwave-assisted process: a new tool for the analytical laboratory[J]. Trends in Analytical Chemistry, 1994, 13(4):176~184
- [15] 李巧玲.微波辐射下柚皮中天然食用色素的浸取[D].广州:华南理工大学,2001
- [16] 李嵘,金美芸.微波法提取银杏叶黄酮苷的新工艺[J].食品科学,2000,21(2):39~41
- [17] 刘重芳,吴志荣,方青汉.银杏叶总黄酮提取工艺探讨[J].中成药,1992,14(7):7~8
- [18] 王成章,郁青.银杏叶黄酮苷浸提工艺的研究[J].天然产物研究与开发,1997,10(2):66~70
- [19] 胡敏,张艳红.银杏黄酮苷的水浸提取方法研究[J].食品与发酵工业,1998,24(4):31~34
- [20] 郝金玉,黄芳华,邓修,等.微波萃取西番莲籽的研究[J].华东理工大学学报,2001,27(2):117~120
- [21] 陆强,邓修.提取与分离天然产物中有效成分的新方法——双水相萃取技术[J].中成药,2000,22(9):653~655
- [22] 袁黎明,傅吉农,张天佑.高速逆流色谱在植物有效成分分离中的应用[J].药物分析杂志,1998,18(1):60
- [23] Yang F Q, Zhang T T, Mo B X, et al. Preparative separation and purification of baempferol, isorhamnetin, and quercetin by high-speed countercurrent chromatography[J]. J Liq Chromatogr Relat Technol, 1998, 21(1):209
- [24] 蔡定国,缪平,顾明娟.高速逆流色谱法从银杏叶分离异鼠李素、山奈酚和槲皮素对照品[J].中药新药与临床药理,1999,10(1):44

2000 年《现代化工》在《EI》中的收录情况

据中国科学技术信息研究所《2000 年度中国科技论文统计与分析》研究报告,在 2000 年《EI》收录中国科技论文数较多的 100 种期刊中,《现代化工》排在第 43 位,收录论文数为 72 篇。