

雷竹叶多糖与黄酮的联合提取工艺设计

童晓滨

(武夷学院福建省高校绿色化工技术重点实验室, 福建 武夷山 354300)

摘要: 设计了联合提取多糖与黄酮的新工艺, 通过红外光谱鉴定了提取物。竹叶中粗多糖的含量为 8.79%, 黄酮的含量为 26.33 mg/g(竹叶粉)。而精制后多糖(BP₁)占粗多糖的 37.5%, 均与单一提取法的文献报道值接近。

关键词: 竹叶; 多糖; 黄酮; 联合提取

中图分类号: TQ041; TQ110

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)11-0053-03

Technique of combined extraction of polysaccharide and flavanone from CV. Ventricosinternode leaves

TONG Xiao-bin

(Key Laboratory for Greenchemical Industry Technology of Fujian Provincial Higher Education,
Wuyi Faculty, Wuyishan 354300, China)

Abstract: A new technical process is designed to combine the extraction of polysaccharide and flavanone from CV. Ventricosinternode leaves. By FT-IR spectrum the extracts is confirmed. The crude polysaccharide content is determined as 8.79% in bamboo leaves, and flavanone content is 26.33 mg in each gram of bamboo leaves powder. After the process polysaccharide (BP₁) can be obtained as 37.5% of mass ratio of crude polysaccharides, which is close to the value in the literature reports.

Key words: bamboo leaves; polysaccharide; flavanone; combined extraction

我国有明显的植物多样性和资源占有量优势, 闽北地区得天独厚、量大面宽的竹叶资源在此方面尤为突出。竹叶联合提取多种产物的工艺设计的研究报道, 国内目前还尚不多见。笔者对雷竹(CV. Ventricosinternode)竹叶联合提取黄酮及多糖的工艺设计及开发进行了尝试。

1 实验部分

1.1 设计思路

竹叶的利用要形成产业规模, 关键之一在于要由单一利用和提取转变为综合开发。笔者提出联合开发的思路, 探索了联合提取有效成分的方法和条件。新工艺的设计思想是: 依据竹叶中待提取的功能成分在水相和有机相中所溶解的成分不同, 而同为有机相的不同溶剂, 溶解的成分、溶解度又相差较大, 且同一有机溶剂不同浓度提取的成分也不尽相同等特性作为本工艺设计和反应条件选定的依据。利用竹叶成分及溶剂的性质差异, 可将其主要成分和次要成分逐一分离, 且在不同溶剂相中含有的可用成分又可通过回收溶剂的方法得到富集, 并再与

制备的目标产物的相同成分的溶液合并。不仅尽可能多地回收了溶剂, 降低了损耗, 也可一次投料多向开发, 较好地减轻了废液中的溶剂及蛋白质的排放污染, 劳动强度也会相应降低, 降低成本。现以雷竹叶多糖与黄酮的联合提取为例予以说明(见图 1)。

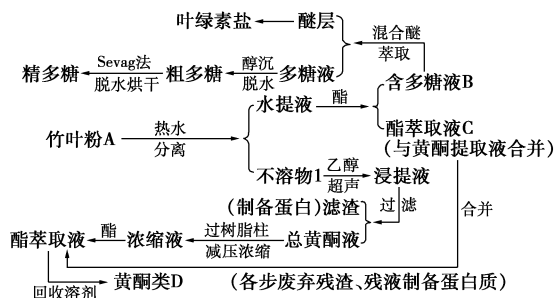


图 1 竹叶提取利用联合工艺设计示意图

竹叶经处理可分为水相(主要含有多糖、叶绿素和部分可溶性黄酮)和不溶物(主要含有黄酮及蛋白质类物质)两大部分, 水相部分先后经酯、醚萃取分离后, 去制备多糖和叶绿素盐类, 可溶性黄酮转入酯溶剂进入制备黄酮工序; 不溶物可换选定的最佳有机溶剂提取黄酮; 各提取物再按各自的性质特点进行

收稿日期: 2009-09-04

基金项目: 南平市科技局资助(N2007Z01-1)

作者简介: 童晓滨(1947-), 男, 大学, 教授, 主要研究方向为生物无机配合物及精细化工, wytxb2003@163.com。

纯化和精制。最后得到的剩余残渣、废液还可合并去提取 δ -OH-Lys 及普通混合蛋白质,或直接作为含蛋白质的饲料添加物而不用废弃。所有步骤中都尽量注意溶剂的回收,尽可能减少损耗,同时得到多种产品。这与文献[1-2]报道的单一提取的工艺设计相差较大,且符合目前高科技产业开发的小型化、多种类、小污染的趋势。

1.2 材料、试剂及仪器

新老雷竹竹叶采自武夷学院校园;竹叶经预处理:洗净、烘干、粉碎、过筛(80 目标准筛),棕色磨口瓶保存备用。石油醚、乙醚、无水乙醇、95%乙醇、氢氧化钠、盐酸、无水硫酸钠等,均为分析纯;实验配剂均用重蒸水。初次浸提可用回收溶剂,精制或纯化过程采用全新试剂。岛津 UV-2550 紫外可见分光光度计;尼高力公司 Avatar FTIR-330 型红外光谱仪。

1.3 实验步骤

1.3.1 竹叶多糖的提取及精制

多糖溶于热水,不溶于氯仿、正丁醇及一定浓度的乙醇,故采用热水浸提、醇沉除杂、分离多糖。因热水会将蛋白类也提取出来,需用氯仿或乙醇除去多糖液中的蛋白质^[3]。准确称取竹叶粉 20.0000 g

转至烧杯,用热水(料液比 1:20)超声处理、浸提 3 次,抽滤,合并滤液。滤液浓缩后用乙酸乙酯萃取,酯萃液可转入后续黄酮工艺。下层水相用醚萃取分离,醚层可去制备叶绿素盐,水相用乙醇(水相/乙醇体积比 1:4)醇沉数次,沉淀物脱水、抽滤、冷冻干燥,即得淡褐色粗多糖,称重 1.5628 g。脱水液可进入后续提取蛋白工艺(下同)。

称取粗多糖溶解,溶液按 10:4 加胰蛋白酶液,37℃ 水浴 5 h 后,加 0.2 倍体积 pH \approx 7.0 的 10% H₂O₂ 反应过夜。用 Sevage 法脱蛋白质。去除蛋白质的多糖液浓缩、脱水、过滤,滤液浓缩近干,移出提取物,干燥,得白色粉末状精多糖固体。粗多糖 BP 中精多糖 BP₁ 的含量为 37.5%。

1.3.2 竹叶总黄酮的提取及精制

黄酮类化合物的结构及存在状态使溶解度有显著差异,可与脂溶性杂质分离而纯化^[4]。

将提取粗多糖过滤所得的含水不溶物置于 250 mL 干燥洁净的具塞锥形瓶中,加入 100 mL 的乙醇溶液(料液比 1:9),浸泡 24 h 后于 80℃ 超声浸提,浸提液过滤,再过大孔树脂柱纯化,在旋转蒸发仪上浓缩并回收乙醇,浓缩液用乙酸乙酯萃取,并与制备多糖的酯萃液合并,回收乙酸乙酯后得亮黄色粉末状

(上接第 52 页)

结晶态向液晶态的转变;到 305℃ 出现另一个吸热峰,代表的是从液晶态向各向同性转变,在相转变的同时也伴随着样品的分解。DSC 测试结果和偏光显微镜的观察结果一致。

3 结语

合成一种新型双液晶基元化合物,其一端为胆固醇酯基,另一端为由三苯环组成的偶氮-亚胺连接基团,2 个液晶基元通过丁二酸酯键连接。并对化合物的化学结构和液晶性能做了表征。该液晶化合物在加热过程很宽的温度范围内(152 ~ 305℃)呈现典型的胆甾相油丝液晶织构。该化合物在信息存储、光转换开关以非线性光学器件有潜在的应用价值。

参考文献

- [1] 王良御,廖松生.液晶化学[M].北京:科学出版社,1988:22-26.
- [2] Zhang Chunbo, Jin Longyi, Yin Bingzhu, et al. Synthesis and properties of non-symmetric liquid crystal dimers containing a cholesteryl moiety[J]. Liquid Crystals, 2008, 35(1):39-44.
- [3] Sharma R K, Gupta V K, Mathews M, et al. Crystal structure of cholesteryl 5-(4'-(n-decyloxy)-2, 3-difluoro-biphenyl-4-ylloxy) pen-

tanoate-liquid crystalline non-symmetric dimer[J]. Liquid Crystals, 2008, 35(9):1161-1167.

- [4] Yelamaggad C V, Hiremath U S. Cholesterol-based dimesogenic bidentate ligands and their Cu(II) and Pd(II) metallomesogens[J]. Liquid Crystals, 2001, 28(3):351-355.
- [5] Mallia V A, Tamaoki N. Photochemically driven smectic-cholesteric phase transition in an inherently photoactive dimesogen[J]. Journal of American Chemical Society, 2003, 125:3237-3241.
- [6] Mallia V A, Tamaoki N. Photoresponsive vitrifiable chiral dimesogens: Photo-thermal modulation of microscopic disordering in helical superstructure and glass-forming properties[J]. The Royal Society of Chemistry, 2003, 13:219-224.
- [7] Carlescu I, Scutaru A M. The liquid crystalline behavior of ferrocene derivatives containing azo and imine linking groups[J]. Liquid Crystals, 2007, 34(7):775-785.
- [8] Henderson P, Cook R, Imrie C. Oligomeric liquid crystals: From monomers to trimers[J]. Liquid Crystals, 2004, 31(11):1427-1434.
- [9] Wu Changcheng. Synthesis and liquid crystalline properties of a series of cholesterol-based dimesogenic compounds[J]. Liquid Crystals, 2007, 34(3):283-288.
- [10] Wu Changcheng. Synthesis and characterization of a novel series of unsymmetric dimesogenic compounds containing cholesteryl ester and nitroazobenzene moieties[J]. Materials Letters, 2007, 61:1380-1383.
- [11] 武长城,杨姗姗,杨学东.一种新型四液晶基元化合物的合成及其液晶性能[J].现代化工,2008,28(10):41-43.
- [12] 武长城.一种新的双液晶基元化合物的合成与表征[J].现代化工,2005,25(10):40-41. ■

黄酮。醇沉分离液及后续脱除蛋白质所得的混合液合并,回收溶剂后用以制备蛋白类物质,或至干后直接与残渣合并作饲料蛋白添加物。

2 提取物的光谱测试

2.1 红外测试

提取物和标准物的红外光谱见图2。图2(a)显示具有较好的拟合度,经对特征基团的谱峰逐一检出并确定归属^[5],二者的归属基团的对应性在90%左右,肯定了提取物确为精多糖,且具有较好的纯度。但也不排除竹叶多糖含有特殊单糖类的可能性。图2(b)经对标准品和其特征基团的谱峰逐一检出并确定归属^[5],其归属基团的对应性在95%以上,说明黄酮提取物与标准品有较高的一致性,肯定了黄酮的纯度和品质。

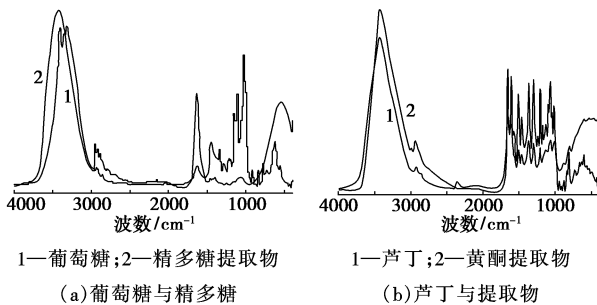


图2 提取物和标准物的红外光谱

2.2 紫外测试

采用硫酸-苯酚法显色^[6],葡萄糖标准曲线法测定多糖含量。标准曲线的回归方程为 $y = 6.67608x - 0.00460$,相关系数为 $r = 0.99969$,估计的标准误差0.00736。实验测得样品中粗多糖含量(质量分数)平均为8.79%,与单一提取的文献值6.87%~8.84%很接近^[7]。

已预处理过的芦丁作标样,以文献^[8]的方法配制标准溶液。标准曲线回归方程为 $y = 0.02350x + 0.0150$,相关系数 $r = 0.99936$,估计的标准误差0.01623。测得到样品中黄酮平均含量为26.33 mg/g,与文献中单一提取法的平均值5.1~14 mg/g^[9]、不同竹类的3.7~39.2 mg/g及平均值16.8

mg/g^[10]、7.24~13.54 mg/g^[11]对比,除说明雷竹叶含较高的总黄酮外,也反映了新工艺设计改进的合理性。与槲皮素作标准品^[8]测得平均含量24.88 mg/g接近。

3 结语

立足于系统和整体开发的视角及思路,在工艺方法、设计上,注重溶剂的回收和循环利用,一次投料尽可能增加提取物的品种(黄酮类、多糖类、叶绿素类、特异蛋白类),实现综合开发的目的,目的在于实现小型产业化。所得提取产物与单一法提取的对应产物相比,其质量、提取产率都接近,工艺设计合理,并在资源利用、溶剂循环、能源消耗、降低污染、减少排放等方面均有一定优势,对实现废弃竹叶利用的小型深加工有一定借鉴意义。

(本文工作得到了谢好、宋卫军、江慧华的帮助和支持,特在此一并致谢)

参考文献

- [1] 金锋.超声波提取竹叶黄酮优化工艺研究[J].中国调味品,2008(4):55-57.
- [2] 何春雷,罗学平,李丽霞,等.竹叶黄酮提取工艺的研究[J].四川农业大学学报,2006,24(4):409-412.
- [3] 李胜华,郁建平.竹叶多糖的提取工艺[J].吉首大学学报:自然科学版,2006,27(3):118-121.
- [4] 王春艳,刘树立,钟耕.竹叶黄酮的生理功能及提取工艺[J].食品与药品,2007,9(4A):59-62.
- [5] 吴瑾光.近代傅里叶变换红外光谱技术及应用(上下卷)[M].北京:科学技术文献出版社,1994.
- [6] 李利军,孔红星,陆丹梅.蒽酮-硫酸法快速测定蔗糖的研究及应用[J].食品工业科技,2003,24(10):145-148.
- [7] 王晋,杜华,王鲁石.淡竹叶多糖的超声提取及含量测定[J].中成药,2004,26(12):1067-1068.
- [8] 童晓滨,谢好,宋卫军.福建雷竹叶总黄酮的提取和测定的研究[J].南平师专学报,2007,26(4):19-23.
- [9] 杨扶林,邓放明,黄群,等.竹叶提取物中功能性成分及效用[J].中国食品与营养,2004(3):54.
- [10] 郑德勇,安鑫南.丛生竹叶提取物的成分与清除自由基的能力[J].福建林学院学报,2004,24(3):195.
- [11] 杨萍,钱俊青,胡用萍.苦竹类竹种总黄酮提取工艺的比较[J].浙江林学院学报,2005,22(1):24-27. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号82—67。