

山茱萸中马钱素的提取工艺研究

(杭州商学院食品、生物与环境工程学院, 杭州 310012) 励建荣 夏道宗

摘要 通过溶剂法和超声波法对山茱萸中马钱素的提取工艺进行了研究, 以提取温度、提取时间、95%乙醇用量等为因素, 选用 $L_{16}(4^3 \times 2^6)$ 和 $L_9(3^4)$ 正交表进行试验。结果表明, 超声波的提取效率高于溶剂提取, 优化工艺条件是: 提取温度为 75℃, 提取时间为 240min, 95%乙醇用量为 50ml。在此条件下, 马钱素提取效率较高, 可达 14.05mg/g。

关键词 山茱萸 马钱素 超声波 提取

Abstract This paper studies the extraction of loganin from *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc. by solvent extraction and ultrasonic wave extraction. Orthogonal test table $L_{16}(4^3 \times 2^6)$ and $L_9(3^4)$ were used with the factors of extracting temperature, extracting time, 95% ethanol volume, etc. The results showed that ultrasonic wave extraction was more efficient than the solvent extraction and the optimum condition was as follows: extraction temperature was 75℃, extracting time was 4 hour, 95% ethanol volume was 50ml. Under the condition, an extract with loganin concentration as high as 14.05mg/g was obtained.

Key words *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc.; loganin; ultrasonic wave; extraction

中图分类号: TS202.3 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2002)10-045-03

山茱萸(*Cornus officinalis* Sieb. et Zucc.)是一种重要的野生植物资源, 也是我国传统的中药材。山茱萸中含有多种具有药用价值的物质, 从果肉中分离得到的主要成分包括有机酸及其酯类、五环三萜及其酯类、环烯醚萜类、鞣质类、多糖、维生素、氨基酸和矿物质等^[1,2]。

马钱素(又名番木鳖甙)及其脱氢异构体 7-脱氢马钱素是两种环烯醚萜甙类成分, 也是重要的心血管活性物质, 在预防心血管疾病方面具有十分有效的作用^[3]; 另外, 还具有明显抑制小鼠淋巴细胞转化、白细胞介素-2(IL-2)的产生和淋巴因子激活的杀伤细胞(LAK)生成的作用^[1,4]。

本实验以溶剂提取和超声波提取为对照, 对山茱萸中马钱素的提取工艺进行了研究。实验结果表

收稿日期: 2002-05-05

作者简介: 励建荣(1964-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 食品高新技术, 天然产物研究与开发。

明, 超声波提取要优于传统的溶剂提取。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

山茱萸 浙江省淳安县林岐镇提供, 去核、日晒干燥、粉碎后过 40 目筛备用; 马钱素对照品 96.964%, 南京中医药大学中药研究所提供; 色谱甲醇 杭州高晶精细化工有限公司; 二次蒸馏水 自制; 其余试剂均为分析纯。

高效液相色谱仪 Waters 泵, Waters486 紫外可见可变波长检测器, Echrom98 色谱数据处理工作站 for windows 大连依利特分析仪器有限公司; Hypersil BDS-C₁₈ 柱 ID4.6mm × 250mm, 10μm R-201 旋转蒸发器 上海申科机械研究所; 78HW-1 型恒温磁力搅拌器 杭州仪表电机厂; DKS-12 型电热恒温水浴锅 上海经济区海盐中新电器厂 SHZ-D 循环水式真空泵 河南巩义市英峪豫华仪器厂; 超声波发生器 昆山市超声仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 马钱素标准曲线的绘制 精密吸取每毫升相当于 1.02mg 的对照品溶液 0.05, 1.0, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0ml 后, 定容至 5ml。取 10μl 进样, 流动相为甲醇:水(30:70), HPLC 测定峰面积, 以峰面积、马钱素对照品浓度为纵横坐标进行线性回归, 得回归方程: $y=285294x+2046.5$, $R^2=0.991$ 。

1.2.2 马钱素的提取与测定 称取 5.0g 过 40 目筛的山茱萸粗粉, 乙醚 Soxhlet 回流脱脂至无色, 分别进行溶剂提取和超声波提取, 抽滤, 滤液减压浓缩至干, 甲醇溶解残渣并定容至 10ml。

把定容至 10ml 的样品液稀释 5 倍, 通过标准曲线计算其浓度及含量^[5]。

$$\text{马钱素含量}(\text{mg/g}) = \frac{\text{样品浓度}(\text{mg/ml}) \times 10 \times 5}{5.00(\text{g})}$$

样品浓度(mg/ml) × 10

2 结果与讨论

2.1 提取溶剂的选择

95%乙醇、甲醇各 60ml 作为提取溶剂进行比较, 回

流温度和回流时间为65℃,60min。结果如表1所示。

表1 甲醇和95%乙醇提取结果

提取溶剂	甲醇	95%乙醇
提取效率(以马钱素含量计 mg/g)	7.84	9.30

由表1可见,在相同条件下95%乙醇的提取效率要高于甲醇,这是因为甲醇极性较大,有更多的亲水性物质被提出来而影响含量的测定。

2.2 乙醇浓度的选择

选择不同体积分数(30%、45%、60%、75%、95%、100%)的乙醇各60ml进行溶剂法提取,回流温度和回流时间为65℃,60min。结果如表2所示。

表2 不同浓度乙醇提取结果

乙醇(%)	60	75	95	100
提取效率(以马钱素含量计 mg/g)	6.52	9.07	9.36	5.73

实验结果表明,30%、45%乙醇提取液为棕褐色粘稠液体,流动性差,很难抽滤和蒸发溶剂,不适用于山茱萸中马钱素的提取。由表2可见,在相同条件下,乙醇浓度对马钱素提取效果影响较大,75%、95%乙醇提取效果较好,无水乙醇提取效果最差。

2.3 温度对提取效率的影响

以60ml 95%乙醇作为提取溶剂,在不同的温度(30、40、45、50、55、60、65、75、80℃)条件下进行溶剂提取和超声波提取,提取时间均为60min。结果如图1所示。

由图1可见,在相同的条件下,温度对马钱素的

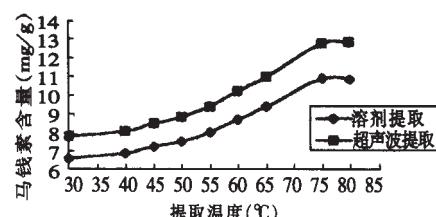


图1 不同温度条件下马钱素的提取结果

提取效果影响很大,最佳提取温度出现在95%乙醇的沸点附近,超声波提取要明显优于溶剂提取。

2.4 时间对提取效率的影响

以60ml 95%乙醇作为提取溶剂,在不同的时间(30、60、90、120、150、180min)条件下进行溶剂提取和超声波提取,提取温度和提取时间分别为75℃,60min。结果如图2所示。

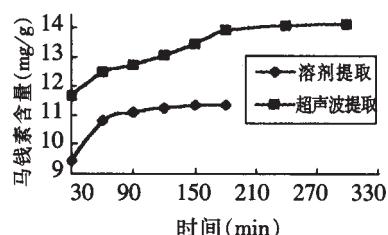


图2 不同时间条件下马钱素的提取结果

由图2可见,提取时间对马钱素提取效率有一定影响,30~60min时间内提取效率迅速提高,之后趋于缓和;溶剂提取在150min时就达到平衡,超声

表3 溶剂法提取马钱素正交试验结果

试验号	因 素				试验结果(mg/g)
	A 温度(℃)	B 时间(min)	C95%乙醇(ml)	D 提取方式	
1	A ₁ (45)	B ₁ (60)	C ₁ (30)	D ₁ (水浴静止)	7.18
2	A ₁	B ₂ (90)	C ₂ (40)	D ₁	7.34
3	A ₁	B ₃ (120)	C ₃ (50)	D ₂ (磁力搅拌)	8.30
4	A ₁	B ₄ (150)	C ₄ (60)	D ₂	8.52
5	A ₂ (55)	B ₁	C ₂	D ₂	8.56
6	A ₂	B ₂	C ₁	D ₂	8.84
7	A ₂	B ₃	C ₄	D ₁	8.16
8	A ₂	B ₄	C ₃	D ₁	8.04
9	A ₃ (65)	B ₁	C ₃	D ₂	9.44
10	A ₃	B ₂	C ₄	D ₂	10.00
11	A ₃	B ₃	C ₁	D ₁	9.34
12	A ₃	B ₄	C ₂	D ₁	9.58
13	A ₄ (75)	B ₁	C ₄	D ₁	10.84
14	A ₄	B ₂	C ₃	D ₁	10.80
15	A ₄	B ₃	C ₂	D ₂	11.26
16	A ₄	B ₄	C ₁	D ₂	11.38
K ₁	31.34	36.02	36.74		71.28
K ₂	33.60	36.98	36.74		76.30
K ₃	38.36	37.06	36.58		
K ₄	44.28	37.52	37.52		
k ₁	7.836	9.006	9.186		8.910
k ₂	8.400	9.246	9.186		9.538
k ₃	9.590	9.266	9.146		
k ₄	11.070	9.380	9.380		
极 差	3.234	0.374	0.234		0.628
优 方案			A ₄ B ₄ C ₄ D ₂		

波提取在 240min 时才达到平衡 ,超声波提取效率明显高于溶剂提取。

2.5 正交试验设计及结果

为了确定山茱萸中马钱素的最优提取工艺 ,设计了如下的正交试验。

2.5.1 溶剂提取 各因素、水平及试验结果如表 3。

由表 3 可见 ,在溶剂提取中 ,温度对提取效率影响最大 ,最佳提取温度是 75℃ ;其次是提取方式 ,搅拌条件下的提取效率要优于静止方式 ;提取时间对提取效率也有一定影响 ;提取溶剂用量对提取效率几乎无影响。最佳提取工艺是 75℃ ,150min ,60ml 95%乙醇 ,搅拌提取。

2.5.2 超声波提取 各因素、水平及试验结果如表 4。

由表 4 可见 ,在超声波提取中 ,温度对提取效率影响最大 ,最佳提取温度是 75℃ ;其次是提取时间 ,240min 时效率最高 ;提取溶剂用量对提取效率几乎无影响 ,最佳提取工艺是 75℃ 240min 50ml 95%乙醇。

3 结论

无论是溶剂提取还是超声波提取 ,温度都是影响提取效率的最主要因素 ;另外 ,提取时间对提取效率也有一定影响 ,在超声波提取中尤为明显 ,95%乙醇用量对提取效率几乎无影响 ;超声波对山茱萸中马钱素的提取效率要高于传统的溶剂提取 ,最高可达 14.05mg/g。

参考文献

汇香源公司是生产食用香精 ,调味原料及食品添加剂的高新技术企业 ,公司秉承“ 精诚精业 ,品质品味 ” 坚持以科技为先导 ,以人为本。在广州、汕头、厦门、武汉、青岛、上海、郑州、东营、天津、沈阳等地设立了分公司 ,我们将为成功的应聘者提供 具竞争性的薪酬、良好的工作环境与发展空间 :

1、销售经理 :有现代营销管理理论基础和丰富的管理、策划实践经验。人际交往能力与市场开拓能力强。有大型知名企业工作背景 ,曾从事食品配料行业者优先。

2、业务精英 :市场开拓、沟通、谈判能力强 ,有现代客户服务意识 ;具良好的个人品质和职业道德及强烈的进取心 ;有食品专业知识或食品配料的实际营销经验者优先。

3、行业课题组长(事业部经理):具肉制品 / 方便面 / 膨化食品 / 家庭调味品 / 饮料等方面资深行业经验 ,能准确把握行业发展趋势 ;有敏锐的市场洞察力 ,沟通能力良好。

4、调香师 :有五年以上直接从事日化、食用香精

表 4 超声波提取正交试验设计及结果

试验号	因素			试验结果 (mg/g)
	A 温度(℃)	B 时间(min)	C95%乙醇(ml)	
1	A ₁ (55)	B ₁ (120)	C ₁ (40)	11.08
2	A ₁	B ₂ (180)	C ₂ (50)	12.44
3	A ₁	B ₃ (240)	C ₃ (60)	12.56
4	A ₂ (65)	B ₁	C ₂	12.13
5	A ₂	B ₂	C ₃	12.98
6	A ₂	B ₃	C ₁	13.12
7	A ₃ (75)	B ₁	C ₃	12.96
8	A ₃	B ₂	C ₁	14.01
9	A ₃	B ₃	C ₂	14.05
K ₁	36.08	36.17	38.21	
K ₂	38.23	39.43	38.62	
K ₃	41.02	39.73	38.50	
k ₁	12.03	12.06	12.74	
k ₂	12.74	13.14	12.87	
k ₃	13.67	13.24	12.83	
极 差	1.64	1.08	0.13	
优方案			A ₃ B ₃ C ₂	

1 赵世萍,薛智. 山茱萸化学成分的研究. 药学学报,1992,27 (11):845~848

2 徐丽珍,李慧颖,田磊,等.山茱萸化学成分的研究.中草药,1995,17(9):18~19

3 徐丽华,彭国平.山茱萸水煎醇沉工艺的正交实验研究.南京中医药大学学报,2000,16(5):291~292

4 吴立明.山茱萸研究现状和开发前景.中国中医药信息杂志,1999,6(8):32,44

5 潘杨,王天山,张纺弦,等.RP-HPLC 法测定中药山茱萸中马钱素的含量.南京中医药大学学报,2000,16(1):25~27

调香经验 ;大型名牌企业资深调香师优先。

5、应用工程师 :直接从事大型食品企业生产技术工作五年以上 ,熟悉方便面 / 肉制品 / 休闲小食品 / 糖果 / 烘焙 / 饮料 / 乳制品 / 食品添加剂的生产技术、管理与应用。

6、食品配料开发工程师 :有五年以上食品配料 / 调味调香 / 基础原料的开发工作经验 ,熟悉调味应用、美拉德反应、萃取、酶解、微胶囊包埋等技术者优先。

以上职位均至少需有三年以上相关工作经验 ,具大专以上学历 ,积极上进 ,务实高效。

有意者请将个人简历(附照片)、身份证、学历证、职称证等复印件寄往 :

广东省广州市天河工业园建工路 12 号 4 楼 广东汇香源食品有限公司人力资源部收 (邮编 :510600)

或 Email 至 hrhisony@21cn.com ,应聘第(4)项和第(6)项者亦可直接将相关资料寄总经理收(合则约见 ,谢绝来访 !)