

低共熔溶剂在中药活性成分提取方面的应用

钟晓惠

浙江中医药大学, 浙江省丽水市, 323700;

摘要: 低共熔溶剂是一种新型绿色提取溶剂, 在中药活性成分提取方面有广泛的应用。本文主要列举了一些低共熔溶剂在黄酮类、生物碱等中药成分提取方面的应用, 并将其与传统提取方法比较。此外, 还进一步对低共熔溶剂提取中药成分时的影响因素展开了讨论, 对其在中药提取领域的发展前景进行了总结与展望。

关键词: 低共熔溶剂; 中药成分; 提取工艺

DOI: 10.69979/3029-2808.25.01.053

引言

作为中国传统医学的瑰宝, 中草药在治疗各种疾病有极为广泛的应用, 其有效活性成分有极大的应用价值。因此高效提取中药成分对中药的研究、开发和应用具有重要意义。传统的中药提取方法有水煎、醇提法等。然而, 这些方法存在提取效率低、能耗高和环境污染等问题。这种种危害让人们将目光转向寻找高效的绿色溶剂。近年来, 新的提取技术不断涌现, 低共熔溶剂作为一种绿色溶剂, 具有易制备、可降解等特性^[1], 在中药有效成分提取领域有极大的潜力。因此, 本文总结了低共熔溶剂在中药活性成分提取及工艺方面的应用, 旨在为后续研究提供参考和理论依据。

1 低共熔溶剂

低共熔溶剂 (Deep Eutectic Solvents, DES) 是由一定摩尔比的氢键受体 (如季铵盐) 和氢键供体 (如酰胺、羧酸、多元醇等) 相组成的混合物, 其概念由英国教授 Andrew P. Abbott 提出^[2]。它的熔点显著低于各组分的熔点, 在室温或接近室温下通常为液态。其形成原理是由氢键供体 (HBD) 与氢键受体 (HBA) 之间形成的氢键导致电荷离域, 从而使混合物熔点降低, 最终在室温下呈现液态的共晶体系^[3]。由于低共熔溶剂会与中药的有效成分间产生分子作用力, 能够增加成分溶解率, 提高效率^[4]。低共熔溶剂具有可设计性, 通过选择不同的氢键受体与供体及不同的比例, 可以搭配出不同性质的低共熔溶剂, 满足多种中药成分的需求, 同时其通常由天然产物组成, 可生物降解, 是环境友好型溶剂。

2 低共熔溶剂在提取中药活性成分的应用

2.1 黄酮类成分的提取

黄酮类化合物是中药里一种常用的有效成分, 具有抗氧化、抗肿瘤等生物活性。在治疗动脉粥样硬化^[5]、脑缺血再灌注损伤^[6]等疾病发挥重要作用。低共熔溶剂对黄酮类化合物具有良好的溶解性, 已被广泛应用于黄酮类成分的提取。例如, 以 1,3-丁二醇和氯化胆碱制备的低共熔溶剂为提取剂提取金银花总黄酮, 在其最优工艺下, 提取率明显高于传统的乙醇提取法^[7]。此外, 还有以氯化胆碱和乳酸组成的低共熔溶剂为提取剂, 从黄芩中提取黄芩苷、黄芩素和汉黄芩苷三种黄酮类成分, 并通过响应面优化, 得率明显高于乙醇回流^[8]。

2.2 生物碱类成分的提取

生物碱具有镇痛、抗菌、抗肿瘤等多种生物活性。有许多文献报道以低共熔溶剂提取生物碱的研究。例如, 全浩慧等人^[9]以甜菜碱-乳酸摩尔比 1:3, 含水率 30% 制备的低共熔溶剂提取黄连总生物碱, 得率优于水提法和醇提法。还有研究以乙酰丙酸和 1,4-丁二醇组成的低共熔溶剂为提取剂, 发现吴茱萸中生物碱的提取率相比传统试剂乙醇提取提高了 3.2 倍, 高达 2.52%^[10]。

2.3 萜类化合物成分的提取

萜类化合物是中药中一类具有广泛生物活性的成分, 如抗肿瘤、抗病毒、抗菌等, 还可用来制作精油缓解神经。例如, 以氯化胆碱与 1,3-丁二醇组成的低共熔溶剂为提取剂, 对互叶白千层精油进行提取, 在最佳条件下提取率高达 4.06%, 与传统的有机溶剂提取法相比有显著提升, 且低共熔溶剂的提取法更加绿色环保。同时研究提到, 精油提取率差异与原料、检测设备等都有关系^[11]。

2.4 其他成分的提取

除了黄酮类、生物碱类和萜类,低共熔溶剂也大量用于中药其他成分的提取,如多糖、皂苷、挥发油等。比如,以乙二醇与氯化胆碱组成的低共熔溶剂为提取剂,超声辅助从当归药渣中提取多糖,提取率高于传统水提醇沉法^[12]。还有以氯化胆碱和乙二醇1:2组成的低共熔溶剂提取葛根多糖,也取得了较好的效果^[13]。可见,低共熔溶剂对不同中药成分都有显著的提取效果。

3 低共熔溶剂提取中药成分与传统提取方法的比较

大量研究表明^[7-10],低共熔溶剂提取中药成分的效率通常高于传统提取方法的提取效率。这是因为低共熔溶剂可以更好地溶解中药中的有效成分,同时,低共熔溶剂还能通过氢键作用、离子对作用与中药成分相互作用,提高提取效率。此外,低共熔溶剂对中药渣的木质纤维素还有预处理效果。有报道称,中草药渣木质素和半纤维素可以被低共熔溶剂有效去除,从而提高对底物的酶解效果^[14]。这样,既实现了有效成分的提取,又能对提取后的中药渣的有效利用,减少了资源浪费和环境污染。

在能耗和时间上,低共熔溶剂提取中药成分普遍比传统提取方法的温度更低。如黄酮类成分,提取温度在50~80℃^[15]范围内,多糖类成分超声辅助法提取温度在39~80℃之间^[16],而传统提取的温度通常需要60~100℃^[17]。同时,低共熔溶剂提取法通常比传统提取方法更快^[18],多数在30~50min。这与低共熔溶剂扩散系数、溶解性有关。

在环境友好方面,天然低共熔溶剂为天然化合物,基本不会造成环境污染,合成的低共熔溶剂可回收,可循环使用,制备过程简单,有些低共熔溶剂可能有轻微毒性^[19]。如何解决其毒性问题也值得探究。而传统提取方法中使用的有机溶剂如乙醇、甲醇等,不仅毒性大,萃取率低,易挥发,且易对环境造成污染。

总的来说,低共熔溶剂提取比起传统提取方法,效率更高,成本更低,且绿色环保,是提取中药成分的绝佳选择,使用绿色溶剂提取植物有效成分也是大势所趋,这也为后续工业化生产提供借鉴。

4 低共熔溶剂提取中药成分的影响因素

4.1 提取温度

一般来说,随着提取温度的升高,提取效率会提高,

张锦钰^[20]研究在60~90℃之间进行淮山多糖的提取,发现温度的升高会提高多糖的提取率。但过高的温度可能会导致中药成分的分解,陈梦星等对提取金耳多糖进行了研究,发现提取率在50~90℃间呈现出先上升后下降的趋势,由于提取温度升高,低共熔溶剂黏度下降,中药溶解度提高,但温度过高会导致多糖分解,使得提取率下降^[21]。同时温度过高,能耗也更大,不利于绿色生产。因此,在提取实验时需要选择合适的提取温度。

4.2 提取时间

通常情况下,提取时间越长,越有利于有效成分的溶出,提取效率越高,然而过长的提取时间不仅会增加能耗和成本,还会使物质的内部结构因热效应而遭到破坏,反而降低提取效率。因此,可以采取辅助设备如超声、微波提取来缩短提取时间。如侯敏娜等人^[22]在提取太白贝母总黄酮时采用超声辅助,发现随着超声时间延长,提取率先升后降,超声的最佳时间为30min,这可能是超声波的强机械效能使物质发生了分解。在微波辅助提取有效成分实验中,一般的提取时间为10~15min,具体的时间仍需要进行实验来确定。

4.3 料液比

料液比是指中药原料与低共熔溶剂之间的质量比。一般来说,料液比越大,提取效率越高,但料液比的减小利于有效成分的溶解,过大的料液比会增加溶剂的用量和实验成本。在进行低共熔溶剂提取葵花籽饼的绿原酸和总黄酮实验时,李志成等进行了多组料液比实验,最终确定绿原酸和总黄酮提取的最佳料液比分别为1:30和1:40^[23]。料液比过高时,溶解达到饱和状态会造成原料的浪费,且流动性会下降,不利于实验进行。料液比过低会使提取量饱和,提取效率低下。因此,在实验时需通过多组实验来确定最佳料液比,既能减少成本,又能实现提取效率最大化。

5 总结与展望

低共熔溶剂作为一种新型绿色溶剂,在提取中药成分方面具有显著的优势。它具有低熔点、良好的溶解性、可设计性和绿色环保等特点,可以高效地提取中药中多种有效成分。与传统提取方法相比,低共熔溶剂提取法具有更高的提取效率、更低的能耗和更好的环境友好性。但其粘度高、成本高的问题仍然存在。

未来,随着对低共熔溶剂性质和应用的深入研究,

低共熔溶剂可以在以下几个方面深入发展,例如扩大氢键受体和氢键供体选择范围,开发具有低毒性,更高溶解性、稳定性的低共熔溶剂,以满足不同中药成分的提取需求。此外,还可将低共熔溶剂提取技术与分离纯化技术、分析检测技术等结合,实现中药成分的高效提取、分离和分析,为中药的质量控制和新药研发提供技术支持。另外,低共熔溶剂高效提取的具体机制及回收利用的工艺研究也值得关注。总之,低共熔溶剂作为一种绿色高效的新型提取溶剂,在中药提取领域具有巨大的潜力。随着研究的不断深入,低共熔溶剂有望成为中药提取的一种重要技术手段,为中药的现代化发展做出贡献。

参考文献

- [1] 赵金荣,李宝鑫,薛晓霞,等. 新型绿色溶剂在中药提取中的应用概述[J]. 药学研究,2023,42(02):130-135.
- [2] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride-urea mixtures[J]. Chem Commun, 2003, 1:70-71.
- [3] 张艺欣, 鄢旭然, 何若菡, 等. 天然低共熔溶剂萃取酚类物质研究进展[J]. 食品与机械,2022,38(11):212-216+240.
- [4] 王帆, 简雅婷, 张宇, 等. 低共熔溶剂提取厚朴渣中木脂素类化合物[J]. 农业工程学报,2022,38(3):304-310.
- [5] 俞洁, 邹永鹏. 黄酮类化合物在动脉粥样硬化中的研究进展[J]. 心血管康复医学杂志,2024,33(03):347-350.
- [6] 岳璐, 周天豹, 闫向丽, 等. 中药黄酮类化合物改善脑缺血再灌注损伤的作用及其机制研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志,2024,30(10):269-279.
- [7] 赵惠茹, 张硕, 王晴, 等. 金银花总黄酮低共熔溶剂提取工艺优化 [J]. 中成药, 2024, 46 (05): 1465-1470.
- [8] 李杰, 李婧楠, 王艺文, 等. 超声辅助低共熔溶剂法提取黄芩中3种黄酮类成分的工艺研究[J]. 中华中医药学刊,2021,39(02):143-146+277.
- [9] 仝洛慧, 朱越, 李佳凝, 等. 低共熔溶剂对黄连中生物碱绿色提取工艺的优化[J]. 中成药,2023,45(09):3014-3017.
- [10] 王楠, 密成杰, 张春楠, 等. 响应面法优化低共熔溶剂提取吴茱萸生物碱[J]. 化学工程,2024,52(08):12-17.
- [11] 都宏霞, 石中艺, 王冬娥. 绿色低共熔溶剂提取互叶白千层精油及成分分析[J]. 广西植物,2022,42(05):762-771.
- [12] 袁媛, 凌丽燕, 宾月景, 等. 超声辅助低共熔溶剂提取当归药渣粗多糖的工艺优化[J]. 广西科学院学报,2024,40(02):145-153.
- [13] 廉伟伟, 吕双双, 王春燕, 等. 超声辅助低共熔溶剂葛根多糖提取工艺及其抗氧化活性研究[J]. 工业微生物,2024,54(04):43-47.
- [14] 解先利, 刘云云, 余强, 等. 低共熔溶剂预处理提高甘草渣酶解效果优化[J]. 化工进展,2022,41(03):1349-1356.
- [15] 付佳乐, 耿直. 绿色低共熔溶剂提取黄酮类化合物的研究进展[J]. 化学与生物工程,2022,39(07):8-12.
- [16] 乔雪婷, 李敏琦, 许鑫玉, 等. 低共熔溶剂提取植物多糖的研究进展[J]. 化学工程师,2024,38(06):60-63.
- [17] 纪跃芝, 纪耀华. 传统方法提取佛手多糖的最佳工艺设计[J]. 中国食物与营养,2011,17(09):63-66.
- [18] 陈炯朝, 马雪, 张研, 等. 响应面法优化超声辅助低共熔溶剂提取洋蓟花苞多糖工艺[J]. 中国食品添加剂,2024,35(04):57-64.
- [19] 段敬重, 霍瑞丽, 吴姗姗, 等. 低共熔溶剂在天然产物提取中的应用[J]. 特产研究,2024,46(01):168-175.
- [20] 张锦钰. 低共熔溶剂提取淮山多糖及其结构、生物活性研究[D]. 湖南农业大学,2020.
- [21] 陈梦星, 王涛, 赵金, 等. 天然低共熔溶剂高效提取金耳多糖的研究[J]. 中国食品添加剂,2024,35(09):52-57.
- [22] 侯敏娜, 侯少平, 张尉婷, 等. 超声辅助低共熔溶剂法提取太白贝母总黄酮及其抗氧化活性研究[J]. 化学与生物工程,2024,41(06):37-43.
- [23] 李志成, 任曼曼, 刘伟, 等. 低共熔溶剂提取葵花籽饼绿原酸和总黄酮的工艺优化[J/OL]. 中国油脂,1-12 [2024-09-28].