

八角茴香中莽草酸的微波提取及表征

林海禄, 朱霞萍, 彭雪娇, 李 强
(东华理工大学应用化学系, 江西 抚州 344000)

摘 要: 采用正交设计法对八角茴香中莽草酸的微波提取工艺进行优化, 得到最佳提取工艺条件。提取产物经重结晶后得到白色莽草酸粉末, 熔点为 186~190℃。采用红外光谱法对产物进行了表征。

关键词: 八角茴香; 莽草酸; 微波提取; 表征

Extraction and Characterization of Shikimic Acid from *Illicium verum* Hook. f.

LIN Hai-lu, ZHU Xia-ping, PENG Xue-jiao, LI Qiang
(Department of Applied Chemistry, East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, China)

Abstract: The microwave extraction method of shikimic acid from *Illicium verum* Hook. f. was studied in this experiment. Optimized the microwave extraction process by orthogonal test in comparison with traditional extraction methods. The crude product was purified with methanol. The melting point of the final product is 186~190℃ and its characterization is done with IR.

Key words *Illicium verum* Hook. f.; shikimic acid; microwave extraction; characterization

中图分类号: 0658

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)01-0121-03

八角茴香(*Illicium verum* Hook. f.)又称大茴香、大料, 木兰科八角属植物, 为我国的特产香辛料和中药, 也是居家必备的调料, 在食品加工业及香料工业广泛应用^[1]。随着禽流感疫情在全球蔓延, 作为禽流感的治疗用药, “达菲”的供应在全球非常紧缺。“达菲”的合成原料——莽草酸, 大多由八角茴香中提取而来^[2-3]。莽草酸的传统回流提取法提取时间长, 能耗大, 提取率低。自 1986 年 Ganzler 等首次报道天然产物中化学成分的微波提取法以来, 微波提取技术因其具有提取时间短、溶剂用量少及提取效率高等优点, 越来越受到科研工作者的青睐^[4-7]。关于八角茴香中莽草酸的微波提取方法的研究尚未见文献报道。本实验采用正交设计优选莽草酸的最佳微波提取条件, 为更好地开发利用八角茴香资源提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

八角茴香购自江西省黄庆仁栈药房, 经鉴定符合中国药典(2005 年版一部)八角茴香项下规定; 实验所用试剂中甲醇和溴化钾为光谱纯, 其余均为分析纯试剂; 实验用水由蒸馏水经纯化器纯化所得。

莽草酸对照(98%)由上海中药标准化研究中心提供。

精确称取 5.0mg 莽草酸对照品于 25ml 容量瓶中, 以甲醇溶解, 定容至刻度, 得 200 μg/ml 莽草酸标准溶液。

1.2 仪器

NJL07-3型实验专用微波炉 南京杰全微波设备有限公司; UV-260 紫外可见分光光度计 日本岛津公司; DAF-6050 真空干燥箱 上海新苗医疗器械制造有限公司; RE-52C 旋转蒸发器 巩义市英峪予华仪器厂; AE-100 电子天平 瑞士梅特勒; Impact-410 FT 红外光谱仪 美国热电尼高力; WRS-1B 数字熔点仪 南京科捷仪器应用研究所。

1.3 提取方法

1.3.1 微波提取

精确称取 2g 八角茴香粉末于 50ml 圆底烧瓶中, 依正交试验设计进行微波提取, 提取液减压抽滤, 药渣按同样条件重复提取 1 次。

表 1 因素水平表
Table 1 Factors of levels

水平	因素			
	A 微波功率(W)	B 提取时间(min)	C 料液比	D 原料粒度(目)
1	200	5	1:10	20
2	300	10	1:15	40
3	400	15	1:20	60

收稿日期: 2006-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(40371067); 江西省自然科学基金项目(0520002); 东华理工大学硕博基金项目(DHS0427)

作者简介: 林海禄(1975-), 男, 讲师, 硕士, 主要从事天然产物活性成分研究。E-mail: lhl8139@163.com

1.3.2 回流提取

精确称取 2g 八角茴香粉末于 50ml 圆底烧瓶中, 加入 30ml 蒸馏水, 加热回流 180min, 提取液减压抽滤, 药渣重复提取 1 次。

1.3.3 索氏提取

精确称取 2g 八角茴香粉末于索氏提取器中, 用 30ml 乙醇溶液进行索氏提取 8h 至无色。

1.4 样品溶液的制备

提取液于旋转蒸发仪中浓缩至浸膏, 加入一定量的乙酸乙酯于 50℃ 浸泡数分钟, 倾去上层清液, 残留物用丙酮 10ml × 2 回流数分钟, 抽滤, 真空干燥, 加甲醇溶解于 25ml 容量瓶中, 于 213nm 测定吸光度。

1.5 含量测定

精密吸取 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0ml 莽草酸标准溶液, 分置于 10ml 容量瓶中, 甲醇定容至刻度, 以 213nm 测得的吸光度 A 对浓度 C 回归, 得回归方程: $A=35.262C+0.0032$, $r=0.9992$, 在 4~20μg/ml 的范围内, 浓度与吸光度有良好的线性关系。样品依法在 213nm 测定吸光度, 从回归方程中计算提取液中莽草酸的含量。提取率的计算公式为:

$$\text{提取率}(\%) = \frac{\text{提取得到的莽草酸质量}}{\text{称取的八角茴香样品质量}} \times 100$$

2 结果与分析

2.1 正交试验结果及方差分析

通过单因素试验, 选择了对提取率影响性较大的微波时间、微波功率、料液比和原料粒度为 4 个因素, 其中变化幅度较大的区间设计 3 水平进行正交试验, 试验结果见表 2, 方差分析见表 3。

由极差分析及方差分析结果可知, 各因素影响顺序为 $B > C > A > D$, 即微波作用时间 > 料液比 > 微波功

表 3 方差分析结果

Table 3 Results of variance analysis

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	0.484	2	0.242	0.813	$p < 0.05$
B	1.054	2	0.527	1.770	
C	0.839	2	0.419	1.409	$p < 0.05$
D	0.005	2	0.003	0.008	

注: $F_{0.05}(2, 2)=19.00$, $F_{0.01}(2, 2)=89.00$ 。

率 > 原料粒度, 最佳条件为 $A_3B_3C_2D_2$, 即提取时间为 15min, 微波提取功率为 400W, 料液比为 1:15, 原料粒度为 40 目。

2.2 微波提取与传统提取方法的比较

按优化的提取工艺与回流提取法和索氏提取法比较, 结果见表 4。

表 4 微波提取与传统提取方法的比较

Table 4 Comparison between microwave extraction and traditional extraction methods

提取方法	提取时间(min)	提取率(%)
微波提取	15	2.77
热回流提取	180	2.38
索氏提取(乙醇)	480	2.16

表 4 表明, 微波提取法得率高于回流提取法和索氏提取法, 而所需时间大大缩短。

2.3 提取物表征

将提取物溶于甲醇中, 用紫外可见分光光度计进行波长扫描, 结果显示提取物在 213nm 处有最大吸收, 测定提取物熔点为 186~190℃, 与文献[2]报道一致。

莽草酸的结构式见图 1, 甲醇重结晶后的提取物与莽草酸对照品的红外光谱图(KBr 压片)如图 2 所示。

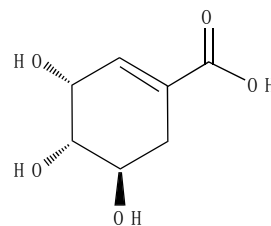


图 1 莽草酸的化学结构

Fig.1 Chemical structure of shikimic acid

谱图分析: (1) 缔合态 OH 伸缩振动频率在 3550~3200 cm^{-1} , 谱带宽而强, OH 二缔合态在 3500 cm^{-1} 左右, 多缔合态在 3320 cm^{-1} 左右, 如图中宽峰 1 所示; (2) 烯烃不饱和碳原子上的 C-H 伸缩振动频率在 3100~3000 cm^{-1} , 芳环上的 C-H 伸缩振动频率也在 3100~3000 cm^{-1} , 如图中 2 所示。(3) 羧酸的 C=O 键伸缩振动吸收频率缔合时在 1725~1700 cm^{-1} , 绝大多数饱和 C=O 在 1740 cm^{-1} 附近, 与芳环共轭时, C=O 的吸收频率向低

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal test

试验号	A	B	C	D	莽草酸提取率(%)
1	1	1	1	1	0.46
2	1	2	2	2	1.86
3	1	3	3	3	1.90
4	2	1	2	3	1.66
5	2	2	3	1	2.25
6	2	3	1	2	1.77
7	3	1	3	2	1.64
8	3	2	1	3	1.68
9	3	3	2	1	2.39
K_1	1.407	1.253	1.303	1.700	
K_2	1.893	1.930	1.970	1.757	
K_3	1.903	2.020	1.930	1.747	
R	0.496	0.767	0.667	0.057	

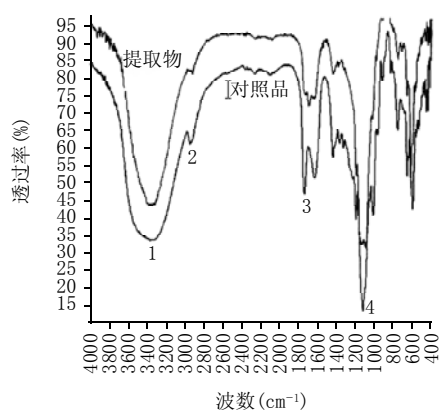


图2 提取物和对照品的红外谱图

Fig.2 IR spectra of final product and standard shikimic acid

移至 $1740\sim 1715\text{cm}^{-1}$; $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动的频率在 $1680\sim 1620\text{cm}^{-1}$, 与 $\text{C}=\text{O}$ 共轭在 1650cm^{-1} 和 1600cm^{-1} 左右, 随环内张力的增加, 环内双键的红外吸收比较小, 如图中吸收峰 3 所示; (4) 羧酸的 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动位于 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围, 如图中吸收峰 4 所示。

提取物和对照品特征峰吻合, 谱图基本一致, 综合紫外光谱和熔点测定结果, 可认为二者同一。

3 结 论

本实验对微波条件下, 不同因素对八角茴香中莽草酸提取率的影响进行比较, 确定了一条较好的提取工艺: 原料粉碎过 40 目筛, 以蒸馏水为提取溶剂, 固液比为 1:15, 提取时间 12min, 微波功率 400W, 莽草酸的得率为 2.77%。微波提取技术应用于莽草酸的提取, 具有省时、高效、节能等优点, 在许多方面优于热回流等传统提取方法, 具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] 王琴, 蒋林, 温其标. 八角茴香研究进展[J]. 粮食与油脂, 2005 (5): 19-22.
- [2] 黄建梅, 杨春澍. 八角科植物化学成分和药理研究概况[J]. 中国药杂志, 1998, 33 (6): 123-125.
- [3] 向莉, 李盾. 达菲的主要合成中间体莽草酸获得的新进展[J]. 医药产业资讯, 2006, 3 (2): 51-52.
- [4] 郭振库, 金钦汉. 微波萃取技术[J]. 分析科学学报, 2001, 17 (6): 505-509.
- [5] 元英进. 中药现代化生产关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 14-118.
- [6] 谢明勇, 陈奕. 微波辅助萃取技术研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2006, 25 (1): 105-114.
- [7] 谢正礼, 徐世荣, 吴云鹏. 微波辅助萃取技术及其在中草药研究中的应用[J]. 中成药, 2005, 27 (11): 1326-1329.