

从大黄中提取大黄素的研究

汪显阳 孙作民¹ (安徽医科大学化学教研室, 合肥 230032)

摘要 报道一种能有效提高从大黄中提取大黄素收率的方法。首先用氯仿—酸回流 4~5 h 提取大黄蒽醌, 再用 pH 8.0 和 pH 9.9 缓冲溶液提取分离大黄蒽醌中的大黄素。大黄素纯品收率达 0.52%。

关键词 大黄 大黄素 蒽醌 分离

大黄是临床常用的重要中药, 其主要活性成分为大黄蒽醌衍生物如大黄素、大黄酸、大黄酚等。大黄素具有抗菌、抗寄生虫, 抗肿瘤利尿、降压、解痉、健胃等广泛的药理作用^[1]。大黄素存在于多

种中草药中, 尤以中药大黄中含量最多。从大黄中提取大黄素等蒽醌的方法已有报道^[2]。本文考察了大黄不同提取液中大黄素等蒽醌的含量, 提出一种能有效提高从大黄中提取大黄素收率的方法。

1 陕西师范大学化学系

1 实验材料

大黄购自陕西省药材公司, 经主管中药师王平鉴定为蓼科植物掌叶大黄(*Rheum Palmatum* L.)粉碎后供实验用。大黄素标准品(中国药品生物制品检定所)。pH8.0和 pH9.9硼砂缓冲溶液, 20% H_2SO_4 溶液。其余试剂皆为市售分析纯。

2 实验方法

2.1 待测液的制备

索氏提取液: 准确称取大黄粉10 g, 置于索氏提取器中, 用130 ml 溶剂(氯仿和乙醇)提取至几乎无色止, 约需7~8 hrs。浓缩提取液至100 ml 准确移取2 ml 用乙醇配成50 ml 溶液。

回流提取液: 准确称取大黄粉10 g, 用100 ml 溶剂(乙醇和氯仿)和20 ml 20% H_2SO_4 混和液回流提取若干小时(2 h、3 h、4 h), 滤取提取液并调

整体积为100 ml, 精确移取2 ml 用乙醇配成50 ml 溶液。

2.2 蒽醌含量的测定

按文献^[3]方法测定大黄不同提取液中蒽醌大黄素、大黄酸的含量。

2.3 大黄素的分离

称取200 g 大黄粉于2000 ml 圆底烧瓶中, 分别加入1000 ml 氯仿和400 ml 20% H_2SO_4 溶液, 回流4~5 h。氯仿提取液适当浓缩后分别用pH 8.0和pH 9.9缓冲溶液萃取, pH 8.0和pH 9.9萃取液分别用稀盐酸调pH至3, 待沉淀完全后过滤, 滤渣在70~80℃烘干分别得大黄酸和大黄素粗品, 经冰醋酸重结晶得纯品。

3 结果与讨论

3.1 大黄不同提取液相应蒽醌含量列于表1。

Tab. 1 The percentage contents of anthraquinones in various extracts

Extraction method	Ethanol	Ethanol-acid	Chloroform	Chloroform+acid reflux		
	Soxhlet extract	reflux	Soxhlet extract	2h	3h	4h
Total anthraquinones	5.278	6.385	1.259	3.753	4.283	4.302
Free-anthraquinonfs	3.306	—	0.934	—	—	—
Co-anthraquinones	1.972	—	0.325	—	—	—
Total rhein	1.653	1.880	0.450	0.910	1.063	1.068
Free-rhein	1.210	—	0.412	—	—	—
Co-rhein	0.443	—	0.038	—	—	—
Total emodin	0.456	0.435	0.175	0.674	0.785	0.793
Free-emodin	0.152	—	0.161	—	—	—
Co-emodin	0.304	—	0.014	—	—	—

据文献^[4]报道, 大黄中的蒽醌主要以结合状态存在, 本实验所测得游离蒽醌含量相对较高。这与加热过程有关。另外, 若以蒽醌作为选择提取方法的一个参考标准, 则乙醇—酸回流>乙醇索氏提取>氯仿—酸回流>氯仿索氏提取。值得注意的是, 大黄素含量氯仿—酸回流较乙醇—酸回流多近一倍。为了获得更多的大黄素, 我们采用氯仿加适量酸为溶剂回流提取分离大黄素, 纯品收率为0.52%。

3.2 纯化后的大黄素呈橙红色针状晶体, mp 256~7.5℃, 与大黄素标准品一致且两者混合后熔点不变。纸层析[展开剂 CCl_4 -苯-水(1:1:1)下层, 显色剂是0.5% $Mg(Ac)_2$ 甲醇溶液] $R_f = 0.29$, 与大黄素标准品一致。元素分析(理论值): $C_{66.50}$ (66.65), $H_{3.80}$ (3.73)。UV ($\lambda_{max}^{乙醇}$) nm: 222.2,

251.4, 266.0, 290.0, 437.0。IR (KBr) cm^{-1} : 3355, 1674, 1631, 1214。 1H NMR($CDCl_3$)ppm: 12.060(α , OH), 11.982(α , OH), 11.362(β , OH), 7.419(C_5 -H), 7.106(C_4 -H), 7.068(C_7 -H), 6.558(C_2 -H), 2.387(C_3 - CH_3), 与文献^[5]报道一致。

3.3 大黄中含有多种蒽醌类化合物如大黄素、大黄酸、大黄酚等, 通常根据这些化合物酸度的差异, 用不同pH值溶液进行萃取分离时, 萃取剂的用量是关键。我们试验了萃取剂的用量萃取大黄酸的pH 8.0缓冲液用300 ml 分两次萃取(150, 150), 萃取大黄素的pH 9.9缓冲液用500 ml 分两次萃取(300, 200), 分离效果较好。既保证了大黄酸和大黄素的质量, 也提高了大黄酸和大黄素的收率。

参 考 文 献

- 1 陈琼华. 大黄的实验研究和临床应用. 新医药学杂志, 1974; (5):34
- 2 王乃利, 陈英杰. 大黄中蒽醌类成分分离方法的改进. 中药通报, 1983; 8(3):28
- 3 罗德顺, 蔡鸿生, 苏玮, 几种提取方法对 大黄蒽醌含量的影响. 中药通报, 1987; 12(5):286
- 4 肖培根, 陈碧珠, 王立为, 等. 大黄属 的植物亲缘关系、化学成分与疗效间联系性的初步 研究. 药学学报, 1980; 15(1):33
- 5 应百平, 韩玖, 利国威等. 翼核果中 蒽醌的研究. 药学学报, 1988; 23(2):126

收稿日期: 1995-10-15

Study on the Isolation of Emodin from Chinese rhubarb

Wang Xian-yang, Sun Zhuo-min

(Dept of Chemistry, Anhui Medical University, Hefei 230032)

Abstract A method of increasing the yield of emodin from rhubarb was reported. First of all, the anthraquinones were extracted from Chinese rhubarb by refluxing with chloroform-acid in 4~5 hrs. The emodin was isolated from the anthraquinones extraction by extracting with pH 8.0 and pH 9.9 buffer solutions. The yield of emodin was 0.52%.

Key words Chinese rhubarb, emodin, anthraquinones, isolation

(on page 16)