

国槐主要药用成分及提取方法研究进展

杨 鑫, 张秀省, 穆红梅

(聊城大学 农学院, 山东 聊城 252059)

摘 要:国槐作为一种常见绿化树种,其园林应用价值得到了广泛的开发。近年来对于国槐的药用成分的研究成为一个热点。为了使国槐的经济效益与社会效益得到更大的利用,现对国槐的花、果实以及其它器官的药用成分以及常用的提取方法进行了综述。

关键词:国槐;药用成分;提取

中图分类号:S 687.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2011)19-0175-04

国槐(*Sophora japonica* L.)为豆科蝶形花亚科槐属的落叶乔木,别名槐树、中国槐、家槐、守宫槐、细叶槐、槐米树等。高达 15~25 m。有根瘤,适宜于湿润肥沃的土壤^[1]。国槐是二倍体树种,染色体数为 28 条^[2]。国槐产于我国北方,常见于华北平原和黄土高原,目前全国均有栽培。

国槐浑身都是宝^[3]。槐叶营养丰富,据科学家分析,每百斤槐叶中蛋白质占 20%,粗纤维占 12%,磷占 0.17%,钙占 0.98%,是家畜和家禽的好饲料。槐花可养蜂酿蜜。槐花中含有芦丁,可作食品的添加剂和保健营养品。槐豆荚和槐豆含有丰富的淀粉和多糖类,可用来提取槐豆胶,产品用于石油钻井、造纸、印染和纺织工业。近年来,人们致力于对国槐药用成分的研究,曾报道的国槐化学成分主要有生物碱、黄酮、皂苷、有机酸、游离氨基酸等^[4],进而又从中分离出许多新的生物碱和黄酮化合物,此外还分离出酚类、多糖以及二苯乙烯的聚合物。现主要对国槐药用成分的种类、主要提取方法的研究进展进行阐述,旨在为人们对国槐药用成分的开发和利用提供参考依据。

1 槐花的药用成分及提取方法

1.1 槐花主要药用成分

槐花是我国历史悠久的传统中药之一,又称槐蕊、槐花米,为国槐的干燥花及花蕾,前者习称为槐花,后者习称为槐米。槐花中的成分在 20 世纪初国内外开始进行研究,已确定其中含有鞣质、蛋白质、黄酮、氨基酸、植物甾类、烯酸、挥发油等多种成分。1904 年, Schmidt 分离到芦丁,又名芸香苷,为槐花的主要活性

成分,是衡量槐米质量的主要指标,含量 10%~28%,以花蕾中芦丁含量最高,花中又以花瓣中含量最高^[5]。槐花和槐米中的药用成分种类相差不大,只是含量不同,目前已从中分离到槲皮素、山奈酚、异黄酮苦元染料木素和异鼠李素,其中槲皮素具有良好的降血压、调血脂、增加冠脉血流量等作用^[6]。

槐花中还含有甙类物质、萜类物质和油酸等:如槐花干花蕾中的皂甙类物质经酸水解后分离出梓木醇及槐二醇,水解液经纸层析检出葡萄糖和葡萄糖醛^[7];1988 年, Kitagatwa 等^[8]从国槐的花蕾中分离出 kaikasapenin I, kaikasapenin II, kaikasapenin III, soyasapenin I, soyasapenin III, azukisapenin I, azukisapenin II 三萜皂甙。其中 kaikasapenin I, II, III 为新的三萜皂甙;槐花中含有月桂酸、十二碳烯酸、肉豆蔻酸、十四碳烯酸等^[9];槐花的花蕾中还分得槐花米乙素(1.25%)和丙素(0.35%),二者都为甾醇,又含鞣质,生槐花含 0.66%^[10];此外还含有多胺类、植物凝素类和植酸钙镁等化学成分^[11]。

1.2 槐花药用成分提取方法

槐花中含量最高的有效成分是芦丁(又名芸香甙),芦丁属于黄酮类,为黄酮双糖苷,在热水、热醇中均有较大的溶解度,难溶于冷水和冷醇。分子中含多个酚羟基,呈弱酸性,易溶于碱,难溶于酸,在酶或酸的作用下被水解成槲皮素。此外,研究者也对槐花中的挥发油、磷脂类物质以及多糖类物质也进行了研究。溶剂有水、醇、碱,采用的提取方式有浸渍法、渗漉法、煎煮法、回流提取及连续回流提取煎煮法、超声法和微波法等。

1.2.1 黄酮类化合物的提取 廖华卫等^[12]采用 $L_9(3^4)$ 正交实验,对影响槐花米的水提取效果各因素进行选择,最后筛选出细粉、溶剂(水)500 mL、提取 1 次、放置结晶时间为 5 h,提取率及含量较高,有较高利用价值;丁利君等^[13]研究了水提法、传统的醇回流法提取槐花总黄酮类化合物的提取工艺,并使用正交

第一作者简介:杨鑫(1985-),男,在读硕士,现主要从事园林植物生物技术研究工作。E-mail:ywym131920@163.com。

责任作者:张秀省(1960-),男,博士,教授,硕士生导师,现主要从事园林植物生物技术研究工作。E-mail:zhangxiusheng@lccu.edu.cn。

基金项目:山东省聊城市农业产业化发展资金资助项目(2010-64)。

收稿日期:2011-07-01

实验确定了最佳提取条件,证明槐花中黄酮类物质的最佳提取方法是醇提法;陈庶来等^[14]针对传统工艺再提取过程中具有的产品易氧化劣变、有机溶剂残留等弊端,将槐米经预处理后,采用超临界 CO₂ 作为溶剂,萃取槐米中的芦丁,对传统工艺进行了改善。以上是常规方法对槐米及槐花的黄酮类物质的提取,与常规提取法相比,超声提取技术用于中药制剂领域具有简便快速、高效节能、重复性好、不影响提取物的活性等许多传统方法无法比拟的优点,越来越多地被应用于中药的有效成分研究,大大简化了样品提取的前处理过程,提高了分析效率。王昌利等^[15]从槐米中提取芦丁,超声提取 40 min,其提取率为 22.53%,是目前生产力的 1.7~2.0 倍。经对比试验可知,节约药材 30%~40%,具有较高的经济效益。Paniwnyk 等^[16]通过使用超频率音响和甲醇为提取剂,优化超声提取的条件,缩短了提取时间,提高芦丁的提取率;萨艳萍等^[17]的研究表明,超声辐射碱提取碱溶酸沉淀法比单一的超声辐射法、碱提取碱溶酸沉淀法、水提取法具有提取时间短、温度低和提取率高的优点。超声提取最适宜条件为:室温、26 KHz 的超声波 20~30 min。

1.2.2 其它药用成分的提取 李继平等^[18]使用溶剂-超声波法提取槐花脂肪酸,采用乙醚超声提取法提取了槐花中的脂肪酸,经过甲酯化处理后,用气相色谱-质谱联用技术分析脂肪酸的组成;康文艺等^[19]采用索氏提取法分别提取槐花、槐米和槐叶中的脂溶性成分,样品置索氏提取器中,加入石油醚 300 mL 浸泡过夜,回流 7 h 进行提取,得黄色油状物经鉴定为脂肪酸。王丽华等^[20]采用 4 因素 3 水平正交实验设计,研究了提取温度、时间、次数和料液比等因素对槐花多糖提取率的影响,得出提取槐花多糖的工艺最佳条件为:料液比 1:25,提取温度 80℃,提取时间 6 h,提取次数 4 次。王丽艳等^[21]采用水蒸汽蒸馏,乙醚萃取法提取槐花中的挥发油,最佳提取条件为水蒸汽蒸馏 4 h,馏出液每次用 25 mL 的乙醚萃取 3 次。

2 槐角的药用成分及提取

2.1 槐角主要药用成分

槐角又称槐实,为豆科植物槐(*Sophora japonica* L.)干燥的成熟果实。是我国重要的中药之一,始载于《神农本草经》,有凉血止血、清热泻火、清肝明目的作用,用于肠热便血,肿出血,肝热头痛、眩晕目赤^[22]。槐角提取液中总黄酮成分能增强心肌收缩力和降低血压,并且对抗葡萄球菌及大肠杆菌,表明槐角提取液有升高血糖、抗菌等作用^[23]。

槐角含有多药用成分,主要成分为黄酮类化合物,此外还含有三萜皂苷、生物碱、磷脂氨基酸以及多糖等,其中以异黄酮及其苷类尤为突出^[11]。国内外对于槐角药用成分的研究在最近 10 a 发展迅速。

异黄酮是一类具有很强生理活性的天然产物,包

括抗氧、抗溶血、抗菌、防癌和防心血管病等的作用。其中以染料木素(genistein)和大豆黄素(daidzein)以及由它们为苷元所成的苷,如槐苷(sophoricoside)、染料木苷(genistin)、大豆黄苷(daidzin)等最为常见。这些苷在植物中往往与其苷元或由它所形成的不同苷共存,例如在槐角中就存在苷元染料木素及由它所形成的不同苷如槐苷和染料木苷^[24]。

成熟的槐角种子中富含磷脂类化合物,中性脂类(NLs)和磷脂类(PLs)的含量分别达 7.0%和 1.1%。目前已从槐角种子中分离并检测出 9 种磷脂类化合物,溶血卵磷脂、磷脂酰肌醇、磷脂酸乙醇胺、N-酰基磷脂酰乙醇胺、溶血-N-酰基磷脂酰乙醇胺、磷脂酸、磷脂酰甘油、卵磷脂和 DPGs 等^[25];槐角种子含油 9.9%,在游离和结合的脂肪酸中,油酸(oleic acid)占 22.3%,亚油酸(linoleic acid)占 53%,亚麻酸(linolenic acid)占 12%,还有棕榈酸、硬脂酸、十八碳烯(octadecenoic acid)、十八碳二烯酸(octadeca-dienoic acid)、十八碳三烯酸(co-tadecatrienoic acid)^[26]。

2.2 槐角药用成分提取方法

2.2.1 传统提取方法 目前已从槐角中分离出的异黄酮有染料木素(genistein)、染料木(Genistin)、槐属苷(sophoricoside)、槐属双苷(sophorabioside)、染料木素-7,4'-双葡萄糖苷、染料木素-7-二葡萄糖基鼠李糖苷(genistein-7-diglucorhamnoside)和樱黄素-4'-葡萄糖苷等;黄酮类化合物有山奈酚、槐属黄酮苷、山奈酚-3,7-双葡萄糖苷、山奈酚-3-鼠李糖-双葡萄糖苷、槲皮素和芦丁^[11]。冉晓燕等^[27]采用槐角与料液(水)比例为 1:8,温度为 90℃下浸提 2 次,每次 2 h 的水浸提方法将槐角中的总黄酮提取出来。肖怀等^[28]测定槐角中主要异黄酮成分槐苷的含量及建立槐苷的含量测定标准,用系统分离法提取分离槐角得到异黄酮粗提物。冯爱青等^[29]以豫西山区的槐豆为原料,研究热水提-冷析法提取芦丁的最佳工艺条件:在粉碎槐豆中加入 8 倍量的水,浸提 30 min,抽滤,再加入 5 倍量的水,浸提 20 min,抽滤,滤液静置 10 h,析出沉淀,过滤,干燥得到粗芦丁,将粗芦丁用甲醇进一步浸提得到纯度高达 48.0%的精制芦丁。该工艺提取率达 18.0%,高于传统的碱提酸沉法 2 倍。经验证提取的芦丁的性质、结构与标准品芦丁一致,符合质量要求。唐于平等^[30]取干燥的槐果皮碾碎,经工业乙醇回流提取得总浸膏,依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取,取乙酸乙酯部分的浸膏,湿法上样于 20 倍量的硅胶柱上,用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,所得混合物经硅胶柱反复层析,用 Sephadex LH20 柱纯化,得到化合物即为异黄酮混合物。染料木素早在 20 世纪 80 年代已有研究^[31-32],提取方法有分离、提纯、结晶等。

2.2.2 新工艺提取方法 近年来,新的提取工艺逐渐被应用于槐角化学成分的提取。刘寿林^[33]以槐角为

原料,甲醇为溶剂,在微波功率 28~32 W 的条件下,槐角粉末(60 目),液料比(6:1),回流提取时间(40 min×3),收率 2.06,含量 92.5%,提取染料木素。较传统提取方法有效成分的提取率提高了 3.6%,微波辐照提取法具有省时、节能、目标组分收率高的特点。田中民等^[34]用超声波提取法和回流法对槐角中的异黄酮类成分进行提取,获得了高纯度的染料木素-4'-葡萄糖苷(槐角苷)结晶,方法简便可行,超声波提取方法和回流法相比具有省时、操作简便等优点。槐角中还含有脂类及多糖类物质。周金娥等^[35]对槐角脂溶性部位进行化学成分研究。采用不同极性溶剂萃取,使用色谱分离成分,运用光谱分析进行结构鉴定。刘景东等^[36]使用传统萃取方法对槐角多糖进行测定,精密称定样品,置索氏提取器中,加入 10 倍量 95%乙醇提取 3 次,除去黄酮等醇溶性杂质,每次 2 h,药渣置通风处自然晾干后置烧瓶中,加水 50 mL,水浴(90~100℃)连续提取 3 次,每次 2 h,提取液合并,高速离心后过滤,滤液逆向流水透析,除去小分子量物质及色素,透析内液定容至 500 mL,得供试液。

3 国槐其它器官药用成分

国槐含有的生物碱属双稠哌啶类生物碱,王西南等^[37]在抗锈色粒肩天牛国槐优株上用水溶法和有机溶剂萃取法在槐树皮上得到了总生物碱,并利用高效液相色谱法对主要生物碱含量进行了对比;花芽中含有芦丁,考文垂大学的 Paniwnyk 等^[38]对芦丁的提取技术进行了改善,通过超声提取法减少了提取时间并且增加了提取产量;王春桃等^[39]在国槐枝皮中采用硅胶柱反复层析、Sephadex LH-20 层析等技术手段分离纯化单体,对其中黄酮类成分进行研究,通过理化常数测定和光谱分析鉴定分得 8 个化合物;Hyun 等^[40]在国槐茎皮中提取出异黄酮化合物,通过核磁共振技术对这些化合物的结构进行了测定分析,分离得到 2 种新的异黄酮类化合物:6-methoxy-7-hydroxy-4'-O-β-D-glucosyl isoflavone(6-甲氧基-7-羟基-4'-O-β-D-糖基异黄酮)和 glycitein-4'-O-β-D-glucoside(黄豆黄素-4'-O-β-D-葡萄糖苷);国槐小枝条也含有异黄酮化合物,Tang 等^[41]通过光谱分析鉴定出 2 个新的异黄酮化合物:genistein 4'-O-(6''-O-a-L)-b-sophoroside(染料木黄酮 4'-O-(6''-O-a-L-鼠李糖苷)-b-槐糖甙)和 genistein 4'-O-(6'''-O-a-L-rhamnopyranosyl)-b-sophoroside(染料木黄酮 4'-O-(6'''-O-a-L-鼠李糖苷)-b-槐糖甙);康文艺等^[42]采用索氏提取法分别提取槐叶中的脂溶性成分,用气相色谱-质谱联用检测其化学成分,从槐叶中分离鉴定了 14 个化学成分。

4 问题及展望

国槐作为行道树、庭荫树,是一种主要的园林绿化树种。它的园林应用价值已经得到了充分的开发,但

是国槐的药用价值却没用得到充分的利用。国槐浑身都是宝,除了药典上记载的槐米和槐角以外,国槐的枝叶、树皮等也可以作为药用。对于国槐不同器官药用成分的研究只是处于一个方兴未艾的阶段,对于槐米、槐角等传统中药的药用成分提取主要为黄酮类化合物,前者以芦丁等黄酮醇类化合物居多,后者以异黄酮类化合物的提取居多,但是许多成分尚不明确,需要质谱技术,核磁共振技术等的进一步分析,以确定其中的不同化合物的成分;国槐其它器官的药用成分提取研究尚少,需要大量的工作对其药用成分进行进一步的提取分离,使国槐药用成分得到最大限度的应用。

参考文献

- [1] 卓丽环,陈龙清. 园林树木学[M]. 北京:中国农业大学出版社,2004.
- [2] 殷爱华,金辉,韩正敏,等. 18 种豆科树种染色体数目与结瘤关系的研究[J]. 林业科学,2006,42(1):26-29.
- [3] 董晓彤,黄本敏,董忠义,等. 国槐浑身都是宝[J]. 甘肃林业,1997(3):36.
- [4] 王秀坤,李家实,魏璐雪,等. 槐属植物化学成分研究概况[J]. 国外医学(中医中药分册),1996,18(4):7.
- [5] 吴虹雯,兰昌云,陈媛. 槐花的研究进展[J]. 广东微量元素科学,2006,13(6):1-6.
- [6] Dondityse E I, Alifatl K H, Marha, et al. Chemical and biological study of *Sophora japonica* L. growing in Egypt[J]. Al-Azhar J Pharm Sci, 1999,24:230.
- [7] KariYonet, IshiMasas, Shiomit. Studies on the Triter penoids. VII. contained in *Sophora japonica* [J]. Yakugaku Zasshi (Japan), 1956, 76:1210.
- [8] Kitagawa I, Taniyama T, Hong Wenwang, et al. Saponin and Sapogenol XL V. Structures of Kaikasa—ponins I,II and III from *Sotthorae* Flos, the buds of *Sophora japonica* L[J]. Yakugaku Zasshi(Japan), 1988, 108(6):538.
- [9] IS-Hidah, UM-Inot, TS-Ujik, et al. Studies on antihemorrhagic substances in herb sclassified ashe mostatics in Chinese medicine[J]. On the antihemorrhagic principle in *Sophora japonica* [J]. Chem Pharm Bull, 1987,35(2):857.
- [10] 凌敏,李祖强,罗蕾,等. 槐属植物化学成分研究概况[J]. 西南林学院学报,2001,21(2):119-128.
- [11] 王景华,唐于平,楼凤昌. 槐角化学成分与药理作用[J]. 国外医药植物药分册,2002,17(2):58-60.
- [12] 廖华卫,李瑞珍,黄敏仪. 槐花米中药用有效成分芦丁提取方法研究[J]. 现代食品与药品杂志,2006,16(3):73-75.
- [13] 丁利君,吴振辉,蔡创海. 槐花中黄酮类物质提取工艺的研究[J]. 农业工程学报,2002,18(1):142-144.
- [14] 陈庶来,陈洁. 用超临界 CO₂ 从槐花米中提取芦丁试验研究[J]. 江苏理工报,1996,17(4):7-9.
- [15] 王昌利,杨景亮,朱周才,等. 超声提高芦丁得率的试验研究[J]. 中成药,1993,15(2):7.
- [16] Paniwnyk L, Beaufoy E, Lorimer J P, et al. The extraction of rutin from flower buds of *Sophora japonica* [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001,8(3):299-301.
- [17] 萨艳萍,彭永芳. 超声辐射提取槐花米中的芦丁[J]. 云南化工,1996(4):25-26.
- [18] 李继平,王丽艳,张广宁,等. 槐花脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 辽宁师范大学学报,2008,31(1):70-71.
- [19] 康文艺,武小红. 槐花、槐米和槐叶脂肪酸成分的 GC-MS 分析

- [J]. 河南大学学报, 2009, 28(1):17-20.
- [20] 王丽华, 段玉峰, 马艳丽, 等. 槐花多糖的提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 西北农林科技大学学报, 2008, 36(8):213-217.
- [21] 王丽艳, 周颖, 逯相霞, 等. 槐花挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 辽宁化工, 2008, 37(9):646-648.
- [22] 中华人民共和国国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 第一部, 北京: 化学工业出版社, 2005:24.
- [23] Xu Y, Chen W Z, Du N. Effects of sophoricoside and genistein on biological characteristics of osteoblasts[J]. Journal of integrated traditional Chinese and western medicine, 2009, 7(3):223-227.
- [24] Min B, Oh S R, Lee H K, et al. Sophoricoside analogs as the IL-5 inhibitors from *Sophora* P0[J]. Planta Med, 1999, 65(5):408-412.
- [25] Mukhamedova K S, Glushenkova A I. Phospholipids of ripe *Sophora japonica* seeds[J]. Chemistry of Natural Compounds, 1997, 33(4):445.
- [26] Kite G C, Veitch N C. Flavonol tetraglycosides from fruits of *Styphnolobium japonicum* (Leguminosae) and the authentication of Fructus Sophorae and Flos Sophorae[J]. Phyto-chemistry, 2009, 2(7):7857-7894.
- [27] 冉晓燕, 胡德禹, 薛伟, 等. 槐角中总黄酮的提取工艺研究[J]. 贵州教育学院学报, 2009, 20(6):22-24.
- [28] 肖怀, 陈泽乃, 陆阳, 等. HPLC 测定槐角中槐苷含量[J]. 大理学院学报, 2003, 2(3):11-13.
- [29] 冯爱青, 胡秋雯, 崔娟. 槐豆中天然芦丁的提取工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(15):6163-6164.
- [30] 唐于平, 楼凤昌, 王景华. 槐果皮中的异黄酮类成分[J]. 中草药, 2002, 33(1):20-21.
- [31] Liu J S, Ding J M, Huang M F. Studies on the efficacious constituents of Fructus Sophorae[J]. China Tradit Herb Drugs, 1980, 11(4):145-146.
- [32] He L X, Xu Y X, Xu e H Z, et al. Studies on the contraceptive of Fructus Sophorae[J]. Reprod Contracept, 1982, 2(2):23-27.
- [33] 刘寿林. 槐角中染料木素微波提取法[J]. 光谱实验室, 2008, 25(4):754-756.
- [34] 田中民, 万明习. 中药槐角中槐角苷超声提取工艺的研究[J]. 中国药学杂志, 2003, 38(5):351-353.
- [35] 周金娥, 陈聪颖, 谢一凡. 槐角中脂溶性化学成分的研究[J]. 上海交通大学学报, 2006, 26(11):1245-1248.
- [36] 刘景东, 刘惠敏, 王憬, 等. 槐角多糖含量测定方法的研究[J]. 白求恩医学院学报, 2007, 5(3):172.
- [37] 王西南, 赵博光, 康智, 等. 抗锈色粒肩天牛国槐优株的生物碱含量测定[J]. 山东林业科技, 2009(3):67-69.
- [38] Paniwnyk L, Beaufoy E, Lorimer J P, et al. The extraction of rutin from flower buds of *Sophora japonica* [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2001(8):299-301.
- [39] 王春桃, 唐于平, 周玲, 等. 槐枝皮中黄酮类成分研究[J]. 江苏中医药, 2008, 40(7):65-67.
- [40] Park H Y, Kim S H, Kim G B, et al. A New Isoflavone Glycoside from the Stem Bark of *Sophora japonica* [J]. Arch Pharm Res, 2010, 33(8):1165-1168.
- [41] Tang Y P, Zhu H X, Duan J A. Two new isoflavone triglycosides from the small branches of *Sophora japonica* [J]. Journal of Asian Natural Products Research, 2008, 10(1):65-70.
- [42] 康文艺, 武小红. 槐花、槐米和槐叶脂肪酸成分的 GC-MS 分析[J]. 河南大学学报, 2009, 28(1):17-20.

Research Advances on Medicinal Ingredients and Extraction Method of *Sophora japonica* L.

YANG Xin, ZHANG Xiu-sheng, MU Hong-mei

(College of Agriculture, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059)

Abstract: As a kind of common green tree of *Sophora japonica* L., its gardens value had a broad development. In recent years the medicinal ingredients for the tree become a hot. In order to better use of the economic and social value of the tree, the medicinal ingredients and the common methods of extraction used of the flowers, fruits and other organs of *Sophora japonica* L were summarized.

Key words: *Sophora japonica* L.; medicinal ingredients; extraction