

虎杖中大黄素提取技术的研究进展

余瑶瑶, 刘义梅*

(湖北中医药大学药学院, 武汉 430065)

摘 要: 虎杖药用历史悠久, 分布广泛, 富含多种药用有效成分, 主要含有蒽醌类、二苯乙烯类、黄酮类等。其中蒽醌类大黄素和二苯乙烯类白藜芦醇成分含量较高, 具有广泛的药理活性。目前对虎杖的研究多侧重于白藜芦醇的提取及应用, 对虎杖大黄素的报道相对较少。大黄素不仅可以应用于医疗, 也可用于保健和日用化工品中。本文对虎杖中大黄素的提取技术进行了综述, 为更好地开发利用虎杖资源提供依据。

关键词: 虎杖; 大黄素; 提取

Research process of extracting emodin from *Polygonum cuspidatum*

SHE Yao-Yao, LIU Yi-Mei*

(Pharmacy Faculty, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China)

ABSTRACT: *Polygonum cuspidatum* has a long history of medical use, which is widely distributed, and rich in a variety of medicinal active ingredients, including anthraquinones, distyrene and flavonoids, etc. Among these ingredients, the content of anthraquinone emodin and stilbene resveratrol are higher, which have widely pharmacological activity. At present, the research on *Polygonum cuspidatum* mainly focuses on the extraction and application of resveratrol, but few report on emodin. Emodin can be used not only in medical treatment, but also in health care and daily chemical products. This paper reviewed the extraction technology of emodin from *Polygonum cuspidatum*, which provided the basis for better development and utilization of *Polygonum cuspidatum*.

KEY WORDS: *Polygonum cuspidatum*; emodin; extraction

1 引 言

虎杖为蓼科植物虎杖(*Polygonum cuspidatum* Sieb.et Zucc.)的干燥根茎和根, 多年生灌木状草本植物。始载于《名医别录》^[1], “微温。主通利月水, 破留血结。”《本草图经》^[2]记载: “俗间以甘草同煎为饮, 色如琥珀可爱, 瓶盛置井中, 令冷彻如冰, 极解暑毒。其汁染米作糜糕, 益美。”医学古籍及相关文献表明虎杖可药食两用^[3]。其具有祛风利湿、活血化瘀、清热解毒等功效, 主要用于治疗关节痹痛、湿热黄疸、咳嗽等症^[4,5]。虎杖中的化学成分主要分为以下几类: 蒽醌类、

二苯乙烯类、黄酮类、酚类等^[6]。蒽醌类成分主要有大黄素、大黄素甲醚、大黄酚、大黄酸等; 二苯乙烯类成分主要有虎杖苷、白藜芦醇等^[7,8]。现代药理研究表明, 这些成分具有抗肿瘤^[9]、降糖、降脂、抗菌、抗氧化、抗休克、泻下和抗癌等生理活性^[10-12]。其中大黄素具有抑菌、抗炎、抗肿瘤及保肝等显著作用^[13,14], 在临床上应用广泛。大黄素是一种天然蒽醌类物质, 分子量为 270.24。橙黄色长针状结晶, 几乎不溶于水, 溶于乙醇及碱溶液。本文主要从常规提取方法与现代提取技术 2 个方面探讨虎杖中大黄素的提取技术研究进展, 以期对虎杖中大黄素的提取提供借鉴和依据。

基金项目: 2017 年国家重点研发计划项目(2017YFC1701003)

Fund: Supported by National Key R&D Program 2017(2017YFC1701003)

*通讯作者: 刘义梅, 教授, 研究生导师, 主要研究方向为中药资源及其品质研究。E-mail: liuyimei1971@126.com

*Corresponding author: LIU Yi-Mei, Professor, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China. E-mail: liuyimei1971@126.com

2 常规提取方法

2.1 常规提取法

虎杖中大黄素的提取以乙醇作为溶剂最为常用, 并采用不同的方法优选了乙醇回流提取工艺。张建军等^[15]利用星点设计-效应面法优化虎杖乙醇回流提取工艺, 以单因素浸泡时间、料液比、乙醇体积分数、提取时间作为自变量, 以大黄素提取率为因变量, 通过 2 者的回归拟合, 岭脊分析及效应面法优选工艺。优选结果为用含 59% 的 10 倍量乙醇提取 2 次, 每次 1.1 h。该研究建立的数学模型预测精确度高, 应用到工业生产中结合可操作性等实际情况综合考虑。王健等^[16]采用正交试验法优选虎杖中大黄素的提取工艺。以大黄素的含量为评价指标, 发现影响因素的大小顺序为溶剂用量>溶剂浓度>提取时间。最佳提取工艺为 10 倍体积浓度 70% 的乙醇, 提取 2 h, 大黄素得率 85.84%。文金辉等^[17]采用四因素三水平正交试验, 以大黄素收率和浸膏得率综合评价提取工艺, 结果表明乙醇浓度有显著影响。利用 20 倍体积量 85% 的乙醇回流提取 3 次, 提取时间为 3.5 h, 乙醇用量和提取时间分 3 次进行。对于乙醇回流提取虎杖中大黄素的工艺优化研究较多, 乙醇回流提取具有操作简单、溶剂易得、可操作性强、易于放大等优势。

2.2 其他提取方法

戚毅等^[18]研究了动态罐组式逆流提取虎杖中大黄素的工艺, 并综合比较了热回流、渗漉、索式提取工艺, 在保证较高收率的前提下, 动态罐组式逆流提取具有节省乙醇用量、降低能耗的优势。确定该提取方式最佳工艺是以 10 倍体积量 70% 的乙醇在 65 °C 下单次提取 65 min。从虎杖中提取大黄素多采用有机溶剂, 姜波^[19]以 10% 的硫酸水溶液和氯仿为溶剂, 热回流提取 2 次, 每次 1 h。再用硅胶柱层析分离得大黄素单体。张喜云等^[20]以水为溶媒从虎杖中提取出大黄素。该研究将虎杖粗粉加入 8 倍体积量水煎煮 30 min, 过滤, 余渣加入 6 倍体积量水提取 2 次, 过滤, 收集 3 次滤液。将滤液浓缩至一定量后加入 2 倍量乙醇沉淀, 静置, 过滤除杂并回收乙醇。在母液中加入氯仿提取 2 次, 滤取沉淀并合并。再用丙酮重结晶 2 次, 得橘黄色针状结晶。该方法在当时多以苯、吡啶等提取虎杖大黄素的前提下有一定可取性, 但过程繁琐, 且由于大黄素的溶解性, 对大黄素的提取率较低。故该提取方法并非虎杖大黄素提取的合理选择。

3 现代提取技术

虎杖中大黄素的提取分离研究包括: 大黄素单组分分离以及蒽醌类或几种化合物的综合提取分离及纯化研究。随着提取分离技术的不断发展, 虎杖大黄素的提取不再局限于传统方式, 新兴技术越来越多地被应用于虎杖提

取分离。兼具良好的分离效果, 更少的生产成本、人力物力, 保护环境等优势, 拓宽了虎杖药材的开发利用渠道。

3.1 离子液体盐诱导液-液萃取技术(ionic liquid-based salt-induced liquid-liquid extraction, IL-SI-LLE)

离子液体通常是由有机阳离子和无机阴离子组成的在室温时呈液态的液体, 是一种新型的绿色溶剂^[21]。离子液体萃取富集效率高、快速简便, 并且离子液体可重复利用^[22]。Wang 等^[23]首次开发了离子液体盐诱导液-液萃取技术, 并将其应用于虎杖中 4 种活性成分的提取, 包括虎杖中的大黄素、大黄素甲醚、白藜芦醇苷、白藜芦醇。在盐存在下形成了离子富液相、富盐相和固体样品相, 目标物在离子液相中富集。在 5 个单变量法实验结果, 即选择了离子液体种类、盐的种类、萃取液 pH 值、超声功率和时间、离心速度和时间的基础上进行正交实验 $[L_{16}(4^5)]$ 。确定最佳提取条件为: 在取虎杖样品粉末 0.010 g 的前提下, 离子液体 $[C_4MIM][BF_4]$ 的用量 400 μ L、盐 $(NH_4)_2SO_4$ 1.0 g、萃取液 pH 值 6.0、超声功率 200 W, 萃取时间 30 min。该方法提取溶剂用量少, 提取时间短, 可用于虎杖蒽醌类和多酚类化合物的提取和测定。

3.2 半仿生-酶提取法(semi-bionic enzyme extraction, SBE)

半仿生-酶法(SBE)提取是在半仿生提取法的基础上, 加入中药提取中常用的生物酶^[24](果胶酶、纤维素酶等)对药材进行处理, 可通过其溶解细胞壁组成成分果胶和纤维素来破坏药材细胞结构, 使植物细胞中的有效成分溶出, 再按照半仿生提取法的原理, 模拟药物在胃肠道中转运吸收的环境, 对中药的有效成分进行提取^[25]。仙靓等^[26]通过正交实验优化了半仿生-酶法提取虎杖中大黄素的工艺。首先, 通过单因素优选纤维素酶作为虎杖大黄素提取的生物酶, 再设计正交实验得出温度是从虎杖中提取大黄素的主要影响因素, 其次是时间, 再次是料液比。确定从虎杖中提取大黄素的最佳条件为: 温度 70 °C, 料液比 1:18(m:V), 提取时间 2 h, 并明确了半仿生-酶法提取虎杖中大黄素的提取效果优于超声提取法、微波提取法以及醇提法, 且具有较高的提取效率。半仿生-酶提取法节约了药材用量, 大黄素提取效率高, 可用于大规模提取, 应用前景好。

3.3 微射流提取技术

微射流提取是指将中药材放入微射流提取器中, 对物料进行低温物理破壁提取。其原理是利用 3 组方向不同、相互啮合的微射流发生器使物料向不同方向高速运动, 物料细胞在发生碰撞的瞬间破裂, 细胞内有效成分向极性相同的溶媒介质中释放、扩散和溶解, 最终实现高效率提取^[27]。黄裕等^[28]采用微射流技术应用于十味中药提取,

提取效果均优于传统提取方法。吴少莉等^[29]利用微射流技术提取虎杖中大黄素、总多糖等成分,发现在室温下以频率 60 Hz、流量 100 mL/min 进行提取,提取液含大黄素 3.23 mg/g,而传统煎煮法未提取出大黄素。对于虎杖大黄素的提取,与传统方法相比微射流提取技术具有周期短、成本低、有效成分提取率高等优势。

3.4 超声提取技术

超声主要作用是在生物基质中产生空化泡^[30],超声提取是将超声波产生的空化、振动、粉碎、搅拌等综合效应应用到中草药成分提取工艺中,实现击破细胞壁,高效、快速提取细胞内容物的过程。胡春霖等^[31]研究表明,影响虎杖中大黄素提取的 4 种主要因素分别是提取时间、温度、乙醇浓度和料液比。确定了最佳提取工艺为提取时间 55 min,超声温度 60 °C,乙醇浓度 55%(体积分数),料液比 1:45(*m*:*V*),在此条件下虎杖大黄素的提取率可以达到 0.54%;高明波等^[32]通过单因素和正交试验得出超声波提取虎杖大黄素的最佳工艺:溶剂为 80%(乙醇+丙酮),料液比 1:20(*m*:*V*),在 70 °C 下提取 30 min,大黄素得率为 1.40%。倪友香等^[33]通过正交试验考察料液比、酒精浓度、提取时间 3 个因素,优选了虎杖中大黄素提取工艺,以 80%的乙醇为提取剂,料液比 1:10(*m*:*V*),提取 60 min,干膏得率可达 18.87%,干膏中大黄素含量最高可达 0.69%。谭晓红等^[34]采用正交实验设计考察了乙醇提取虎杖中大黄素的最佳工艺条件,以 95%的乙醇超声提取 2 次,每次 40 min,提取效率较高。超声提取法在中药提取中的应用较广,其在一定程度上缩短了提取时间,提取效率较高。但料液配比较大,所用有机溶剂较多,应用于规模化生产还应适当完善。

3.5 微波萃取法(microwave-assisted extraction, MAE)

微波萃取法(MAE)是一种通过微波加热溶质分子和溶剂分子,提高溶质分子进入溶剂的能力和速率,从而达到提取目的的萃取方法^[35,36]。卢燕等^[37]采用微波萃取法提取虎杖中虎杖苷、大黄素、白藜芦醇等成分,并采用超高效液相色谱法(ultra-high performance liquid chromatography, UPLC)测定含量。取虎杖药材粉末置微波萃取罐中,加入甲醇,160 °C微波萃取 10 min。结果表明,各种成分在 10 min 内被提取完全,在 12 min 内经 UPLC 可分离完全。邹时英等^[38]利用正交设计法优化了超声波-微波协同萃取虎杖中大黄素的条件,得出最佳萃取条件为微波功率 30 W,90%的乙醇用量 75 mL 提取 5 min,利用超高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)测大黄素得率可达 1.26%。微波萃取法是一种快速高效、操作简单的提取方法,适用于小样品量快速分析的提取。

3.6 β -环糊精选择性提取法

环糊精(cyclodextrin, CD)及其衍生物一直以来是作为药物制剂的辅料来使用,能增加药物的溶解性和稳定性^[39]。近年来,有研究将其应用到中药材的提取分离中,展现出独特的前景^[40]。马坤芳等^[41]研究利用水溶液中 β -环糊精与客体分子包合法选择提取虎杖中的化学成分,提取部位的 HPLC 图谱中有 6 个主成分峰,经确证分别为大黄素、大黄素甲醚、白藜芦醇、大黄素-8-O- β -D-葡萄糖苷和白藜芦醇苷。此法虽有一定的创新性,对中药中的有效成分有较强的针对性,但提取方法过于复杂,需要先对提取目标物进行包合形成包合物,包合物需要经过一系列筛选,再进行脱包,对所得脱包物进行分离得到相应化合物。操作过程比较繁琐,不便于大规模应用。

3.7 双水相提取法

双水相萃取体系(aqueous two-phase system, ATPS)通常是由小分子亲水有机溶剂或离子液体和盐组成的聚合物,当分子进入 ATPS 后,在分子间作用力影响下,从一相传递到另一相,导致两相间产生浓度差异,进而实现分离。其具有可连续化操作、易于放大、易集成技术和绿色环保等优点^[42,43]。ATPS 作为新型液/液分离技术,可以与提取技术相结合应用于中药活性成分提取分离。Wang 等^[44]构建了微波辅助双水相萃取(microwave-assisted aqueous two-phase extraction, MAATPE)虎杖中大黄素等的研究。由 25%乙醇和 21%硫酸铵组成的双水相体系中,大黄素和白藜芦醇等均在顶相即乙醇相富集。经 HPLC 分析,大黄素和白藜芦醇的产率分别是微波萃取和热回流萃取的 1.1 倍和 1.9 倍。将提取和分离一步并举,且提高了得率,降低成本。

3.8 分子印迹聚合物提取法

分子印迹技术(molecular imprinting technology, MIT)是利用具有特异性分子识别能力的聚合物材料—分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymer, MIP)实现分离纯化的仿生技术^[45]。MIT 应用于中药材的提取中,高效率的富集与分离能力可以使结构类似的活性成分得到分离,简化中药成分纯化工艺^[46]。Zhuang 等^[47]合成了以反式白藜芦醇为模板的 MIP,对虎杖提取物中的大黄素和反式白藜芦醇进行了条件优化,大黄素和白藜芦醇的提取率分别为 99%和 83%。马玉哲^[48]以大黄素为模板分子,对聚合方法、聚合温度、功能单体、功能单体用量、溶剂以及溶剂用量等条件进行研究所制备的一系列大黄素分子印迹聚合物(MIPs)对大黄素具有较高的吸附性和选择性。并将制备的 MIP 作为固相萃取的固定相应用于虎杖粗提液中,得到了大黄素产品。分子印迹技术应用广阔,应用于中药提取中具有一定的缺点,印迹条件较为复杂,探索过程繁琐。

MIP 对相似物质的吸附能力都较高,没有绝对的选择吸附性^[49]。分子印迹技术在中药有效成分的提取分离中有较大的发展空间,但应用分子印迹技术提取虎杖大黄素还需要进行更深入的研究,提高提取率。

3.9 超临界流体 CO₂ 萃取法(supercritical fluid CO₂ extraction, SFE-CO₂)

SFE-CO₂是指利用超临界 CO₂作为溶剂,将萃取物有效提取分离的一种高效、清洁的新型技术。超临界流体(supercritical fluid, SF)是一种既非气体,又非液体的高密度流体,并处于超临界状态(超临界压力和温度)的特殊流体^[50]。超临界 CO₂无毒、无味、不燃、价格低廉、来源丰富,可在接近室温下操作,可广泛应用于单味中药有效成分挥发油类、醌类、萜类、黄酮类等的提取分离^[51]。Lu 等^[52]用 95%的乙醇作为夹带剂,在萃取压力 25 MPa,萃取温度 30 °C 条件下虎杖大黄素和大黄素甲醚的得率分别为 0.616 g/100 g 和 0.178 g/100 g。童胜强等^[53]用正交设计法考察了超临界流体 CO₂萃取虎杖中大黄素的最优萃取条件,当温度为 55 °C、压力 25 MPa、动态流量 8 kg/h,萃取 30 min 时,大黄素提取率达 0.36%。超临界流体 CO₂萃取法对虎杖大黄素提取率较高,但其高压设备相对昂贵是制约其发展的因素之一。

4 结 语

综上所述,随着技术的不断发展,虎杖大黄素的提取方法不再局限于运用常规的回流提取法等。越来越多的提取技术被发明并改良,并且几种提取方式协同应用。这些提取技术的侧重点各异,例如微波辅助法可快速提取并分析含量,对虎杖的质量控制提供了借鉴意义。回流提取法操作简便,对操作人员的技术要求低,适用于大规模提取。离子液体盐诱导液-液萃取法、分子印迹聚合物提取法等应用于虎杖中大黄素提取具有一定的创新性,广泛应用还需不断改良。从虎杖中提取大黄素,传统与现代技术各有千秋,运用到实践中应当根据实际需要选择合适的提取方法。

临床上利用大黄素纯品治疗肿瘤,并对临床常见的细菌如枯草杆菌、大肠杆菌、流感杆菌等有较强的抑制作用,国外利用其泄下作用将其作为轻泻剂,可见大黄素应用广泛。目前虎杖主要开发利用的是白藜芦醇,虎杖中的大黄素也应得到充分利用。提取效率的增加为虎杖大黄素的合理应用提供保障,但仍需加大新技术推广与改良的力度,提高虎杖中大黄素的提取分离效率,建立更完善的虎杖质量控制标准,让虎杖这味传统中药发挥更大的价值。

参考文献

- [1] 陶弘景. 名医别录(辑校本)[M]. 北京: 中国中医药出版社, 2013.
Tao HJ. Mingyi biele (edition) [M]. Beijing: China Press of Traditional

Chinese Medicine, 2013.

- [2] 苏颖, 赵宏岩. 本草图经[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2011.
Su Y, Zhao HY. Atlas of meteria medica [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2011.
- [3] 曹庸. 虎杖中白藜芦醇提取、纯化技术研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2001.
Cao Y. Study on extraction and purification of resveratrol from *Polygonum cuspidatum* [D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2001.
- [4] 任丽, 欧水平, 陈灵, 等. 虎杖提取物及其有效部位的大鼠抗痛风性关节炎试验[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(19): 111–115.
Ren L, Ou SP, Chen L, et al. Anti-gouty arthritis test in rats of *Polygonum cuspidatum* rhizoma etradix extract and its effective parts [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2016, 22(19): 111–115.
- [5] 樊慧婷, 丁世兰, 林洪生. 中药虎杖的药理研究进展[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(15): 2545–2548
Fan HT, Ding SL, Lin HS. Pharmacological of *Polygoni cuspidati* Rhizoma [J]. Chin J Chin Mater Med, 2013, 38(15): 2545–2548.
- [6] 王昌瑞, 徐溢, 张子春, 等. 虎杖的提取分离和纯化技术研究新进展[J]. 中成药, 2012, 34(2): 335–340.
Wang CR, Xu Y, Zhang ZC, et al. New progress in extraction, separation and purification of *Polygonum cuspidatum* [J]. Chin Tradit Pat Med, 2012, 34(2): 335–340.
- [7] Lee CC, Chen YT, Chiu CC, et al. *Polygonum cuspidatum* extracts as bioactive antioxaiaon, anti-tyrosinase, immune stimulation and anticancer agents [J]. J Biosci Bioeng, 2015, 119(4): 464–469.
- [8] 时圣明, 潘明佳, 王文倩, 等. 虎杖的化学成分及药理作用研究进展[J]. 药物评价研究, 2016, 39(2): 317–321.
Shi SM, Pan MJ, Wang WQ, et al. Research progress on chemical constituents in roots and rhizomes of *Polygonum cuspidatum* and their pharmacological activities [J]. Drug Eval Res, 2016, 39(2): 317–321.
- [9] Li W, Zhang Q, Chen K, et al. 2-Ethoxystyrylpyrrolidine, a novel small-molecule STAT3 signaling inhibitor from *Polygonum cuspidatum*, inhibits cell growth and induces apoptosis of HCC cells and HCC cancer stem cells [J]. BMC Complem Altern M, 2019, 19(1): 38.
- [10] Zhang M, Zhao Z, Shen M, et al. Polydatin protects cardiomyocytes against myocardial infarction injury by activating Sirt3 [J]. Biochim Biophys Acta, 2017, 1863(8): 1962–1972.
- [11] Zhao X, Li R, Zhang X, et al. Polydatin protects against carbon tetrachloride-induced liver fibrosis in mice [J]. Arch Biochem Biophys, 2017, 629: 1–7.
- [12] 伍晓春, 陆豫. 虎杖的药理作用及临床应用研究进展[J]. 中医药信息, 2005, 22(2): 22–25.
Wu XC, Lu Y. Advances in pharmacological action and clinical application of *Polygonum cuspidatum* [J]. Inf Tradit Chin Med, 2005, 22(2): 22–25.
- [13] Dong X, Fu J, Yin X, et al. Emodin: A review of its pharmacology, toxicity and pharmacokinetics [J]. Phytother Res, 2016, 30(8): 1207–1218.
- [14] 柳玲, 王庆林. 大黄素、茶多酚和鱼腥草素钠对大鼠结肠炎的治疗作用[J]. 华西药理学杂志, 2019, 34(1): 47–51.
Liu L, Wang QL. Effects of emodin, tea polyphenols and houttuynia sodium on the treatment of colitis in rats [J]. West China J Pharm Sci,

- 2019, 34(1): 47–51.
- [15] 张建军, 付建武, 徐峻. 星点设计-效应面法优选虎杖提取工艺[J]. 中国医院药学杂志, 2012, 32(6): 401–405.
- Zhang JJ, Fu JW, Xu J. Optimizing extraction process of giant knotweed rhizome by central composite design and response surface methodology [J]. Chin J Hosp Pharm, 2012, 32(6): 401–405.
- [16] 王健, 李向阳, 李振国. 正交试验法优选虎杖的提取工艺[J]. 中医研究, 2010, 23(8): 17–19.
- Wang J, Li XY, Li ZG. Optimum extraction technology of *Polygonum cuspidatum* by orthogonal test [J]. Tradit Chin Med Res, 2010, 23(8): 17–19.
- [17] 文金辉, 郭涛, 赵庆春. 正交试验法优选虎杖提取工艺的研究[J]. 中草药, 2007, (3): 392–393.
- Wen JH, Guo T, Zhao QC. Study on optimum extraction technology of *Polygonum cuspidatum* by orthogonal test [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2007, (3): 392–393.
- [18] 戚毅, 蔡铭, 谢志鹏, 等. 动态罐组式逆流提取虎杖中大黄素的工艺研究[J]. 中草药, 2008, 39(8): 1171–1173.
- Qi Y, Xai M, Xie ZP, *et al.* Study on extraction of emodin from *Polygonum cuspidatum* by dynamic tank group countercurrent [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2008, 39(8): 1171–1173.
- [19] 姜波. 虎杖中大黄素的提取分离研究[J]. 中医学报, 2004, 32(5): 40–41.
- Jiang B. Extraction and separation of emodin from *Polygonum cuspidatum* [J]. J Chin Med Pharmacol, 2004, 32(5): 40–41.
- [20] 张喜云, 张树花. 以水为溶媒从虎杖中提取大黄素[J]. 天津药学, 1999, (2): 34–35.
- Zhang XY, Zhang SH. Extracyion of emodin from *Polygonum cuspidatum* by using water as dissolvent [J]. Tianjing Pharm, 1999, (2): 34–35.
- [21] 刘培元, 王国平. 离子液体/盐双水相萃取技术的研究进展[J]. 化学工程与装备, 2008, (3): 113–118, 107.
- Liu PY, Wang GP. The research development of ionic liquids/salt aqueous two-phase extraction technique [J]. Chem Eng Equip, 2008, (3): 113–118, 107.
- [22] 邓勃. 一种新型的液液萃取技术-离子液体萃取[J]. 分析仪器, 2010, (6): 9–15.
- Deng B. A new liquid-liquid extraction technology-ionic liquid extraction [J]. Anal Instrum, 2010, (6): 9–15.
- [23] Wang J, Feng J, Xu L, *et al.* Ionic liquid-based salt-induced liquid-liquid extraction of polyphenols and anthraquinones in *Polygonum cuspidatum* [J]. J Pharm Biomed Anal, 2019, 163: 95–104.
- [24] 宋宏新, 刘静, 张彦娟. 半仿生酶法提取三七皂苷工艺研究[J]. 中草药, 2009, 40(6): 905–907.
- Song HX, Liu J, Zhang YJ. Extraction of panax notoginseng saponins by semi-bionic-enzyme method [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2009, 40(6): 905–907.
- [25] 薛璇玑, 罗俊, 张新新, 等. 半仿生酶法提取柿叶中总黄酮的工艺筛选及优化[J]. 中国药房, 2017, 28(13): 1813–1816.
- Xue KJ, Luo J, Zhang XX, *et al.* Screening and optimization of the extraction technology of total flavonoids in persimmon leaves by semi-bionic-enzyme method [J]. J Chin Pharm, 2017, 28(13): 1813–1816.
- [26] 仙靛, 郭增军, 覃源芮, 等. 半仿生-酶法提取虎杖中大黄素的工艺研究[J]. 西北药学杂志, 2018, 33(2): 158–160.
- Xian L, Guo ZJ, Tan YR, *et al.* Extraction of emodin from *Polygonum cuspidatum* by semi-bionic enzyme method [J]. Northwest Pharm J, 2018, 33(2): 158–160.
- [27] 郑伟军, 周锦珂, 郑伟东, 等. 微射流提取器: 中国, CN201520197934.9 [P]. 2015.
- Zheng WJ, Zhou JK, Zheng WD, *et al.* Microjet extractor: China, CN201520197934.9 [P]. 2015.
- [28] 黄裕, 周锦珂. 微射流提取技术在天然植物抗过敏活性成分中的应用研究[J]. 中国药物经济学, 2016, 11(12): 25–27.
- Huang Y, Zhou JK. Application of micro-jet extraction technology in anti-allergic components of natural plants [J]. Chin J Pharm Econ, 2016, 11(12): 25–27.
- [29] 吴少莉, 黄裕, 彭颖华, 等. 微射流技术提取虎杖中有效成分的研究[J]. 现代中医药, 2018, 38(6): 127–130.
- Wu SL, Huang Y, Peng YH, *et al.* Study on extraction of effective components from *Polygonum cuspidatum* by microjet technology [J]. Mod Tradit Chin Med, 2018, 38(6): 127–130.
- [30] Wen C, Zhang J, Zhang H, *et al.* Advances in ultrasound assisted extraction of bioactive compounds from cash crops-A review [J]. Ultrason Sonochem, 2018, (48): 538–549.
- [31] 胡春霖, 肖旺钊, 郑可利. 超声波法虎杖大黄素提取工艺优化[J]. 三明学院学报, 2015, 32(6): 87–92.
- Hu CL, Xiao WC, Zheng KL. Process optimization for ultrasonic-assisted extraction of emodin from *Polygonum cuspidatum* [J]. J Sanming Univ, 2015, 32(6): 87–92.
- [32] 高明波, 马金龙, 杜崇旭, 等. 虎杖中大黄素的超声波提取工艺优化[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(12): 2991–2993.
- Gao MB, Ma JL, Du CX, *et al.* Optimization on ultrasound extraction of emodin from *Polygonum cuspidatum* [J]. Hubei Agric Sci, 2015, 54(12): 2881–2993.
- [33] 倪友香, 纪乐军. 超声提取虎杖中大黄素的工艺研究[J]. 中国医药指南, 2014, 12(31): 20–21.
- Ni YX, Ji LJ. The research for ultrasonic extraction of emodin in giant knotweed [J]. Guide Chin Med, 2014, 12(31): 20–21.
- [34] 谭晓虹, 李炜, 王志宝, 等. 正交实验法优选虎杖中大黄素的提取工艺研究[J]. 时珍国医国药, 2012, 23(7): 1703–1704.
- Tan XH, Li W, Wang ZB, *et al.* Optimum extraction technology of emodin from *Polygonum cuspidatum* by orthogonal design [J]. Lishizhen Med Mater Med Res, 2012, 23(7): 1703–1704.
- [35] Akhtar I, Javad S, Yousaf Z, *et al.* Review: Microwave assisted extraction of phytochemicals an efficient and modern approach for botanicals and pharmaceuticals. Pak [J]. Pharm Sci, 2019, 32(1): 223–230.
- [36] 张宏梅, 崔佰吉. 微波萃取技术在中药有效成分提取中的应用[J]. 临床医药文献电子杂志, 2017, 4(69): 13661.
- Zhang HM, Cui BJ. Application of microwave extraction technology in extraction of effective components of traditional Chinese medicine [J]. J Clin Med Lit (Elec Edit), 2017, 4(69): 13661.
- [37] 卢燕, 李华丽, 林牡丹, 等. 微波萃取-UPLC同时测定虎杖中5种主要活性成分的含量[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(13): 1994–1997.

- Lu Y, Li HL, Lin MD, *et al.* Simultaneous determination of contents of five major bioactive components contained in *Polygoni cuspidati* rhizoma etradix by microwave extraction-ultra performance liquid chromatography [J]. *China J Chin Mater Med*, 2012, 37(13): 1994–1997.
- [38] 邹时英, 谭文渊, 李富兰, 等. 超声波-微波协同萃取虎杖中大黄素[J]. *四川理工学院学报(自然科学版)*, 2011, 24(5): 509–511.
- Zou SY, Tan WY, Li FL, *et al.* Study on ultrasonic-microwave synergistic extraction of emodin from *Polygonum cuspidatum* [J]. *J Sichun Univ Sci Eng (Nat Sci Edit)*, 2011, 24(5): 509–511.
- [39] 童林芸. 环糊精化学-基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- Tong LH. Cyclodextrin chemistry-basis and application [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [40] 谷福根, 韩磊, 孟根达来, 等. β -环糊精选择性提取广枣总黄酮的工艺研究[J]. *中药新药与临床药理*, 2011, 22(1): 110–114.
- Gu FG, Han L, Meng GDL, *et al.* Process study on the selective extraction of flavonoids from Chinese by β -cyclodextrin [J]. *Chin Drug Res Clin Pharmacol*, 2011, 22(1): 110–114.
- [41] 马坤芳, 王德旺, 任勇. β -环糊精选择性提取虎杖化学成分的研究[J]. *南京医科大学学报(自然科学版)*, 2010, 30(11): 1546–1550.
- Ma KF, Wang DW, Ren Y. Research on the selective extraction of chemical constituents from *Polygonum cuspidatum* by β -cyclodextrin [J]. *J Nanjing Med Univ (Nat Sci Edit)*, 2010, 30(11): 1546–1550.
- [42] 刘磊磊, 李秀娜, 赵帅. 双水相萃取在中药活性成分提取分离中的应用进展[J]. *中草药*, 2015, 46(5): 766–773.
- Liu LL, Li XN, Zhao S. Application progress of dual aqueous phase extraction in extraction and separation of components of traditional Chinese medicine [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2015, 46(5): 766–773.
- [43] 戈延茹, 曹恒杰. 双水相萃取技术及其在药物提取分离中的应用近况[J]. *中国现代应用药学*, 2009, 26(8): 623–627.
- Ge YR, Cao HJ. Recent development of dual aqueous phase extraction technology and its application in drug extraction and separation [J]. *Chin J Mod Appl Pharm*, 2009, 26(8): 623–627.
- [44] Wang H, Dong Y, Xiu Z. Microwave-assisted aqueous two-phase extraction of piceid, resveratrol and emodin from *Polygonum cuspidatum*, by ethanol/ammonium sulphate system [J]. *Biotechnol Lett*, 2008, 30(12): 2079.
- [45] 彭晓霞, 迟栋, 龚来颀. 分子印迹技术在中药提取分离中的应用[J]. *中国中医药信息杂志*, 2009, 16(1): 102–104.
- Peng XX, Chi D, Gong LL. Application of molecular imprinting in extraction and separation of traditional Chinese medicine [J]. *Chin J Inf Tradit Chin Med*, 2009, 16(1): 102–104.
- [46] 左振宇, 张光辉, 雷福厚, 等. 分子印迹聚合物在中药活性成分分离中的应用进展[J]. *中草药*, 2017, 48(23): 5019–5031.
- Zuo ZY, Zhang GH, Lei FH, *et al.* Application progress of molecularly imprinted polymers in separation of active ingredients from Chinese materia medica [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*, 2017, 48(23): 5019–5031.
- [47] Zhuang X, Dong X, Ma S, *et al.* Selective on-line extraction of trans-resveratrol and emodin from *Polygonum cuspidatum* using molecularly imprinted polymer [J]. *J Chromatogr Sci*, 2008, 46(8): 739–742.
- [48] 马玉哲. 大黄素分子印迹聚合物的制备及应用[D]. 唐山: 河北理工大学, 2009.
- Ma YZ. Preparation and application of emodin molecularly imprinted polymers [D]. Tangshan: Hebei Polytechnic University, 2009.
- [49] 焦佳琪, 薛燕斌, 杨慧珍, 等. 分子印迹技术在药物提取领域的应用和展望[J]. *中国药物与临床*, 2018, 18(2): 214–218.
- Jiao JQ, Xue YB, Yang HZ, *et al.* Application and prospect of molecular imprinting in drug extraction [J]. *Chin J Drug Clin Remed*, 2018, 18(2): 214–218.
- [50] 王志锋, 王青. 超临界流体萃取技术在中药提取中的应用[J]. *科技与创新*, 2018, (14): 13–15.
- Wang ZF, Wang Q. Application of supercritical fluid extraction technology in extraction of traditional Chinese medicine [J]. *Sci Tech Innov*, 2018, (14): 13–15.
- [51] 张红英, 姚元虎, 颜雪明. 超临界流体萃取分离技术及其应用[J]. *首都师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(6): 50–53.
- Zhang HY, Yao YH, Yan XM. Supercritical fluid extraction separation technology and its application [J]. *J Capit Nor Univ(Nat Sci Edit)*, 2016, 37(6): 50–53.
- [52] Lu HM, Ni WD, Liang YZ, *et al.* Supercritical CO₂ extraction of emodin and physcion from *Polygonum cuspidatum* and subsequent isolation by semipreparative chromatography [J]. *J Sep Sci*, 2006, 29(14): 2136–2142.
- [53] 童胜强, 颜继忠, 钟朝康, 等. 超临界流体 CO₂ 提取虎杖中的有效成分[J]. *应用化工*, 2006, (3): 208–209.
- Tong SQ, Yan JZ, Zhong CK, *et al.* Extraction of effective components from *Polygonum cuspidatum* sieb Et Zucc. by supercritical fluid CO₂ [J]. *Appl Chem Ind*, 2006, (3): 208–209.

(责任编辑: 苏笑芳)

作者简介

余瑶瑶, 硕士, 主要研究方向为中药资源及其品质研究。

E-mail: sheyaoyao2017@163.com

刘义梅, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为中药资源及其品质研究。

E-mail: liuyimei1971@126.com