

安徽省“十二五”规划教材

高职高专药学类专业实训教材

天然药物化学实训

TIANRAN YAOWU HUAXUE SHIXUN

柳立新 王甫成 主编



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

高职高专药学类专业实训教材

天然药物 化学实训



主 编 柳立新 王甫成
副主编 刘修树

编 者(以姓氏笔画为序)
王甫成(亳州职业技术学院)
朱 丹(安徽中医药高等专科学校)
刘修树(合肥职业技术学院)
刘超祥(亳州职业技术学院)
吴 飞(亳州职业技术学院)
邵银盈(皖西卫生职业学院)
季婷婷(安徽医学高等专科学校)
柳立新(安徽医学高等专科学校)

 东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

· 南京 ·

图书在版编目(CIP)数据

天然药物化学实训 / 柳立新, 王甫成主编. —南京 :
东南大学出版社, 2014.5

高职高专药学类专业实训教材 / 王润霞主编

ISBN 978-7-5641-4890-4

I. ①天… II. ①柳…②王… III. ①生物药-药物
化学-高等教育-教材 IV. ①R284

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 075091 号

天然药物化学实训

出版发行	东南大学出版社
出 版 人	江建中
社 址	南京市四牌楼 2 号(邮编 210096)
印 刷	
经 销	全国各地新华书店
开 本	787 mm×1092 mm 1/16
印 张	6.25
字 数	158 千字
版 次	2014 年 5 月第 1 版 2014 年 5 月第 1 次印刷
印 数	1—3000 册
书 号	ISBN 978-7-5641-4890-4
定 价	16.00 元

* 东大版图书若有印装质量问题,请直接向营销部调换。电话: 025-83791830。

高职高专药学类专业实训教材编审委员会

成员名单

主任委员:陈命家

副主任委员:方成武 王润霞 佘建华 程双幸
张伟群 曹元应 韦加庆 张又良
王 平 甘心红 朱道林

编委会成员:(以姓氏笔画为序)

王万荣 王甫成 刘 丽 刘 玮
刘修树 闫 波 江 勇 杨冬梅
宋海南 张宝成 范高福 邾枝花
周建庆 俞晨秀 夏成凯 徐 蓉
訾少峰 褚世居

秘 书 组:周建庆 胡中正



《教育部关于“十二五”职业教育教材建设的若干意见》(教职成〔2012〕9号)文中指出:“加强教材建设是提高职业教育人才培养质量的关键环节,职业教育教材是全面实施素质教育,按照德育为先、能力为重、全面发展、系统培养的要求,培养学生职业道德、职业技能、就业创业和继续学习能力的重要载体。加强教材建设是深化职业教育教学改革的有效途径,推进人才培养模式改革的重要条件,推动中高职协调发展的基础工程,对促进现代化职业教育体系建设、切实提高职业教育人才培养质量具有十分重要的作用。”按照教育部的指示精神,在安徽省教育厅的领导下,安徽省示范性高等职业技术学院合作委员会(A联盟)医药卫生类专业协作组组织全省10余所有关院校编写了《高职高专药学类实训系列教材》(共16本)和《高职高专护理类实训系列教材》(13本),旨在改革高职高专药学类专业和护理类专业人才培养模式,加强对学生实践能力和职业技能的培养,使学生毕业后能够很快地适应生产岗位和护理岗位的工作。

这两套实训教材的共同特点是:

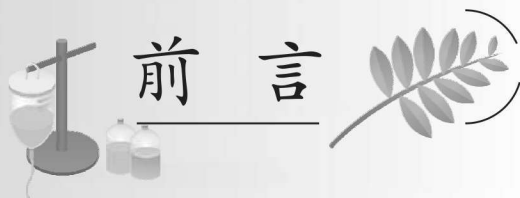
1. 吸收了相关行业企业人员参加编写,体现行业发展要求,与职业标准和岗位要求对接,行业特点鲜明。
2. 根据生产企业典型产品的生产流程设计实验项目。每个项目的选取严格参照职业岗位标准,每个项目在实施过程中模拟职场化。护理专业实训分基础护理和专业护理,每项护理操作严格按照护理操作规程进行。
3. 每个项目以某一操作技术为核心,以基础技能和拓展技能为依托,整合教学内容,使内容编排有利于实施以项目导向为引领的实训教学改革,从而强化了学生的职业能力和自主学习能力。
4. 每本书在编写过程中,为了实现理论与实践有效地结合,使之更具有实践性,还邀请深度合作的制药公司、药物研究所、药物试验基地和具有丰富临床护理经验的行业专家参加指导和编写。

5. 这两套实训教材融合实训要求和岗位标准使之一体化,“教、学、做”相结合。在具体安排实训时,可根据各个学校的教学条件灵活采用书中体验式教学模式组织实训教学,使学生在“做中学”,在“学中做”;也可按照实训操作任务,以案例式教学模式组织教学。

成功组织出版这两套教材是我们通过编写教材促进高职教育改革、提高教学质量的一次尝试,也是安徽省高职教育分类管理和抱团发展的一项改革成果。我们相信通过这次教材的出版将会大大推动高职教育改革,提高实训质量,提高教师的实训水平。由于编写成套的实训教材是我们的首次尝试,一定存在许多不足之处,希望使用这两套实训教材的广大师生和读者给予批评指正,我们会根据读者的意见和行业发展的需要及时组织修订,不断提高教材质量。

在教材编写过程中,安徽省教育厅的领导给予了具体指导和帮助,A联盟成员各学校及其他兄弟院校、东南大学出版社都给予大力支持,在此一并表示诚挚的谢意。

安徽省示范性高等职业院校合作委员会
医药卫生协作组



前言

天然药物化学实训是天然药物化学课程的重要组成部分,教育部《关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见》(教高[2006]16号)第五条提出“大力推行工学结合,突出实践能力培养,改革人才培养模式”,天然药物化学实训对学生实践能力的培养起着关键作用,必须在学好理论知识的同时高度重视实训,通过实训课程的学习使学生能印证并加深理解课堂讲授的理论知识,掌握由天然药物中提取、分离、精制有效成分,并对其进行鉴别的基本方法和技能,提高学生独立动手、观察分析、解决问题的能力,培养学生具有从事天然药物的生产和化学研究的能力。

本实训教材在编写过程中采用项目导向、任务驱动的教学模式,组织有丰富教学经验和行业、企业工作经验的教师、专家编写本教材。全书共分八个项目,每个项目之下设计若干个实训任务,供使用院校根据本校实际情况加以选择。

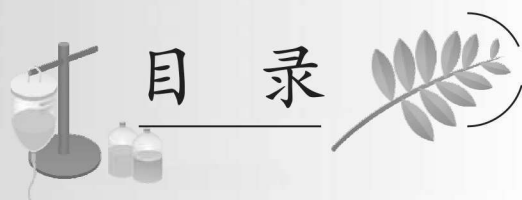
参加本实训教材编写和审稿工作的有:安徽医学高等专科学校柳立新、季婷婷老师(实训一、实训五),亳州职业技术学院王甫成、刘超祥、吴飞老师(实训三、实训四、实训八),合肥职业技术学院刘修树老师(实训七),皖西卫生职业学院邵银盈老师(实训二),安徽中医药高等专科学校朱丹老师(实训六)。

本实训教材在编写过程中得到了各编者及所在单位的大力支持,同时本教材还参考应用了国内相关书籍资料,在此一并表示诚挚谢意。

由于水平有限,时间仓促,不足之处在所难免,恳请同行专家、广大师生批评指正,以便总结经验,修订完善。

编者

2014年2月



实训一 生物碱类成分的提取分离与检识	(1)
任务一 黄柏中小檗碱的提取、分离与检识	(1)
任务二 防己中生物碱的提取、分离与检识	(8)
实训二 蒽醌类成分的提取分离与检识	(13)
任务 大黄中游离蒽醌的提取、分离与检识	(13)
实训三 香豆素类成分的提取分离与检识	(21)
任务一 秦皮中七叶内酯和七叶苷的提取、分离与检识	(21)
任务二 补骨脂中补骨脂素和异补骨脂素的提取、分离与检识	(27)
实训四 黄酮类成分的提取分离与检识	(34)
任务一 槐米中芸香苷的提取、分离与检识	(34)
任务二 银杏叶中黄酮类化学成分的提取、分离与检识	(41)
实训五 萜类与挥发油类成分的提取分离与检识	(47)
任务一 黄花蒿中青蒿素的提取、分离与检识	(47)
任务二 薄荷中挥发油类成分的提取、分离与检识	(52)
实训六 皂苷类成分的提取分离与检识	(58)
任务一 甘草中甘草皂苷类成分的提取、分离与检识	(58)
任务二 穿山龙中甾体皂苷类成分的提取、分离与检识	(63)
实训七 中药中其他类型成分的提取分离与检识	(69)
任务一 五倍子中鞣质成分的提取、分离与检识	(69)
任务二 金银花中有机酸类成分的提取、分离与检识	(74)
任务三 黄芪中多糖类成分的提取、分离与检识	(79)
实训八 天然药物化学活性成分研究	(85)
任务 天然药物化学成分预试实验	(85)
参考文献	(90)



实训一 生物碱类成分的提取分离与检识



任务一 黄柏中小檗碱的提取、分离与检识



实训目标

1. 掌握小檗碱的提取及精制的原理和方法。
2. 能够熟练运用化学法和色谱法检识小檗碱。

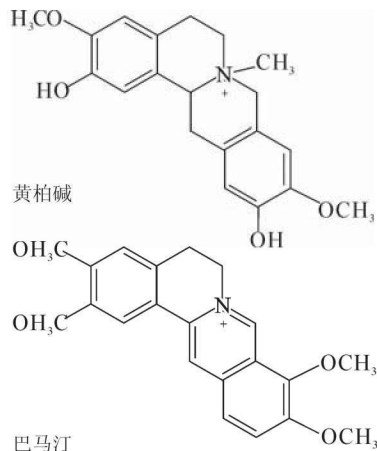
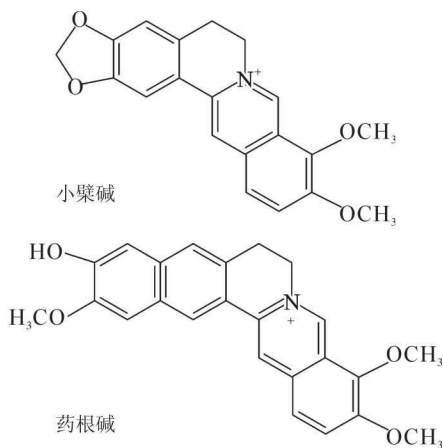


实训内容

一、相关知识

黄柏为芸香科植物黄皮树 *Phellodendron chinense* Schneid. 及黄檗 *Phellodendron amurense* Rupr. 的干燥树皮,前者习称“川黄柏”,后者习称“关黄柏”,味苦,性寒。具有清热燥湿、泻火除蒸、解毒疗疮的功效,用于湿热泻痢、黄疸、带下、热淋、脚气、骨蒸劳热、盗汗、遗精、疮疡肿毒、湿疹瘙痒;盐黄柏滋阴降火,用于阴虚火旺,盗汗骨蒸。

黄柏主要成分为小檗碱(berberine),含量为 1.4% ~ 4% (川黄柏含量较高),另含黄柏碱(phellodendrine)、药根碱(jatrorrhizine)、巴马汀(palmatine)、木兰花碱(magnoflorine)、蝙蝠葛碱(menispermine)、黄柏内酯(obaculactone)、黄柏酮(obacunone)等,其主要成分的结构和理化性质如下:



小檗碱 (berberine) 属于季铵型生物碱, 为黄色针晶, 能缓缓溶于冷水中 (1:20), 微溶于冷乙醇 (1:100), 易溶于热水和热乙醇, 微溶或不溶于苯、氯仿和丙酮, 硝酸盐极难溶于水, 盐酸盐微溶于冷水 (1:500), 但较易溶于沸水, 硫酸盐和枸橼酸盐在水中溶解度较大 (1:30), 盐酸小檗碱为黄色结晶, 含 2 分子结晶水, 220 °C 时分解并转变为棕红色小檗红碱, 285 °C 时完全熔融。

小檗碱为季铵碱, 其游离型在水中溶解度较大, 其盐酸盐在水中溶解度较小。利用小檗碱的溶解性及黄柏中含黏液质的特点, 首先用石灰乳沉淀黏液质, 用乙醇回流提取, 再加盐酸使其转化为盐酸小檗碱沉淀析出。

二、任务所需材料

1. 仪器及设备 烧杯、抽滤装置、量筒、纱布、研钵、玻璃棒、500 ml 圆底烧瓶、冷凝管、pH 试纸、紫外灯、色谱缸、试管、试管架、薄层层析板。

2. 药品 川黄柏粗粉, 滤纸, pH 试纸, 生石灰, 1% 硫酸, 浓硫酸, 浓盐酸, 浓硝酸, 次氯酸钠, 10% 氢氧化钠, 丙酮, 乙醇, 稀硫酸, 锌粒, 食盐, 薄层用硅胶 G, 0.2% CMC-Na; 展开剂, 环己烷 - 乙酸乙酯 - 异丙醇 - 甲醇 - 水 - 三乙胺 (3:3.5:1:1.5:0.5:1), 甲醇, 氨水, 盐酸小檗碱对照品。

三、任务实施

(一) 小檗碱的提取

称取黄柏粉末 30 g, 置烧杯中。加 9% 石灰乳 100 ml, 润湿粉末 (黄柏粉末润湿后捏之成团、触之即散)。用浓盐酸调节 pH 至 2, 静置过夜。将石灰乳乳化过的黄柏粉末转移入圆底烧瓶中。安装回流装置, 加入 200 ml 95% 乙醇水浴回流 30 分钟。抽滤, 留滤渣在圆底烧瓶中加入 150 ml 95% 乙醇继续回流提取 20 分钟。



抽滤, 合并两次回流滤液。





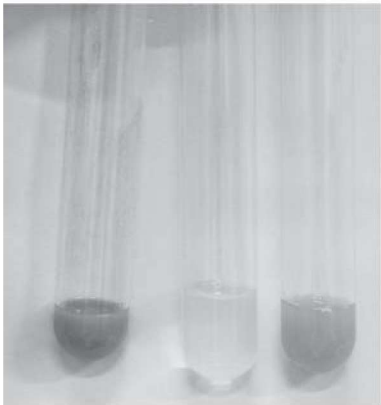
将滤液置于洁净圆底烧瓶中进行蒸馏,回收蒸出的乙醇,浓缩至糖浆状,趁热进行抽滤。 将浓缩液加入 60 ml 事先沸腾的纯化水,搅拌溶解,趁热抽滤排除杂质。 将滤液置于蒸发皿中,浓缩至 1/3 体积,移至三角烧杯中,滴加浓盐酸调节 pH 至 2,静置过夜,析晶。	
--	--

(二) 小檗碱的精制

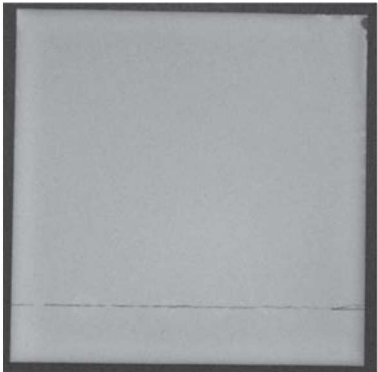
1. 抽滤上次试验浓缩液得盐酸小檗碱粗品,置小三角烧杯中。加入约 30 倍量纯化水,水浴加热溶解,若仍有不溶物,继续滴加纯化水直至溶解完全。

2. 加入活性炭少许 (0.1% ~ 0.2%),煮沸 20 分钟,趁热抽滤,滤液放置析晶。

(三) 小檗碱的检识反应

1. 将上次静置的盐酸小檗碱溶液及析晶抽滤,得黄色盐酸小檗碱精制产品和黄色透明母液。	
2. 取微量成品,加少量纯化水溶解,配成约 0.01% 盐酸小檗碱溶液。取 3 支试管,各加入约 2 ml 盐酸小檗碱溶液,分别滴加碘化铋钾、碘化汞钾、硅钨酸试剂,观察并记录现象。	

(四) 小檗碱的薄层色谱鉴定

1. 点样 样品液: 自制盐酸小檗碱甲醇液 (每 1 ml 含 0.5 mg)。 对照品液: 盐酸小檗碱对照品甲醇液 (每 1 ml 含 0.5 mg)。	
--	--

2. 展开

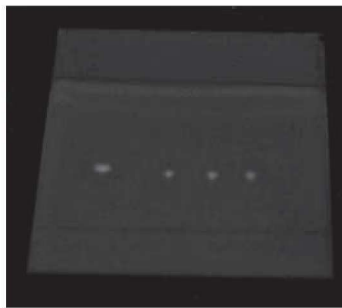
吸附剂：硅胶 G 薄层板。

展开剂：环己烷-乙酸乙酯-异丙醇-甲醇-水-三乙胺 (3:3.5:1:1.5:0.5:1)，展开缸用浓氨试液预平衡 20 分钟后展开。



3. 显色 置紫外灯 (365 nm) 下检视, 显黄色荧光斑点。

4. 结果 记录样品斑点和对照品斑点的颜色和位置, 计算 R_f 值。



四、注意事项

1. 实验原料尽可能选用小檗碱含量较高的川黄柏, 不用小檗碱含量较低的关黄柏, 后者黏液质较多, 过滤麻烦。

2. 在精制盐酸小檗碱时, 因为盐酸小檗碱几乎不溶于冷水, 放冷易析出结晶, 所以水浴加热溶解后, 要趁热滤过, 防止盐酸小檗碱在滤过时析出结晶, 使滤过困难, 产量降低。



思考题

1. 怎样从黄柏中提取分离盐酸小檗碱? 原理是什么? 为什么加石灰乳?
2. 通过从黄柏中提取盐酸小檗碱, 试述药材粉碎度等对提取的影响。
3. 用薄层色谱法检识盐酸小檗碱时, 选用氧化铝或硅胶做吸附剂, 二者有何区别? 展开剂有何不同?



黄柏中小檗碱的提取、精制与检识实训报告

班级 _____ 姓名 _____ 学号 _____ 实训时间 _____ 成绩 _____

- 1. 实训目的
- 2. 实训原理
- 3. 实训步骤
- 4. 实训记录

记录提取结果

黄柏粗粉重量 (g)	提取物重量 (g)	提取率 (%)

记录定性试验结果

鉴定项目	现 象	结论及理由
	盐酸小檗碱	
碘化铋钾		
碘化汞钾		
硅钨酸		

记录薄层色谱结果

	对照品溶液	试样溶液
	盐酸小檗碱	盐酸小檗碱
原点至斑点中心的距离 (cm)		
原点至展开前沿的距离 (cm)		
Rf		



5. 实训小结与讨论

6. 实训思考

7. 教师评语

教师签字 _____ 年 月 日



黄柏中小檗碱的提取、精制与检识实训考核

项目	操作评分	分值	得分
称 重	1. 选择合适的天平	1	
	2. 放置平稳	1	
	3. 每次称重前先调准“0”	1	
	4. 选择适当容器作衬垫	1	
	5. 砝码放于盘中心	1	
	6. 用镊子或纸包住放砝码	1	
	7. 称取时瓶盖内向上放于台面	1	
	8. 称完后即盖上	1	
	9. 药匙应专一,每次用后洗净	1	
	10. 称样时慢慢添加,称多的试药不能放回原瓶	1	
	11. 称样正确,称重准确,节约用药	1	
	12. 保持天平、台面清洁	1	
	13. 称毕后清洁天平,并回“0”处于休止状态	1	



续表

项目	操作评分		分值	得分
提取精制	1. 正确润湿黄柏药材粉末		4	
	2. 正确选取合适的实验仪器		5	
	3. 正确进行回流操作		5	
	4. 正确进行抽滤操作		5	
	5. 正确进行蒸馏操作		5	
	6. 正确进行蒸发操作		4	
	7. 正确进行 pH 调节		5	
	8. 正确进行趁热抽滤操作		5	
	9. 正确进行干燥处理		4	
检 识	1. 碘化铋钾试验		5	
	2. 碘化汞钾试验		5	
	3. 硅钨酸试验		5	
	4. 色谱检识	点样	5	
		展开	5	
		显色	5	
		Rf 值计算	5	
		观察并记录	10	
总 分			100	



任务二 防己中生物碱的提取、分离与检识



实训目标

1. 掌握总生物碱的一般提取方法。
2. 掌握总生物碱中脂溶性生物碱和水溶性生物碱的分离、纯化方法。
3. 掌握脂溶性生物碱的色谱分离条件和方法。
4. 掌握生物碱类的鉴定方法。



实训内容

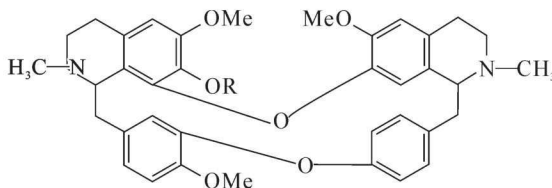
一、相关知识

防己为防己科植物粉防己 *Stephania tetrandra* S.Moore 的干燥根，味苦，性寒，具有利尿消肿、祛风止痛的功效，用于水肿脚气、小便不利、湿疹疮毒、风湿痹痛、高血压等。

防己的有效成分是双苄基异喹啉型生物碱，总碱含量为 1% ~ 2%，其中主要是粉防己碱 (tetrandrine)、去甲粉防己碱 (demethyltetrandrine) 及轮环藤酚碱 (cyclanoline)。它们的结构和主要理化性质如下：

汉防己甲素：R = CH₃

汉防己乙素：R = H



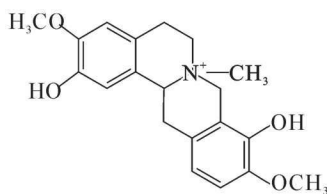
1. 粉防己碱 (汉防己甲素) 无色针状结晶，mp217 ~ 218 °C， $[\alpha]_D^{25} + 297^\circ$ (C=1.00, 氯仿)，其盐酸盐 mp263 °C。苦味酸盐 mp247 °C， $[\alpha]_D^{18} + 286.7^\circ$ (氯仿)。不溶于水、石油醚，易溶于乙醇、甲醇、丙酮、氯仿和苯中，亦溶于稀酸水溶液中。

2. 去甲粉防己碱 (汉防己乙素) 所用溶剂不同，结晶熔点不同。吡啶-甲醇中结晶，



mp121 ~ 122 °C; 丙酮中结晶, 六面体粒状结晶, mp134 ~ 136 °C; 甲醇中结晶, 细棒状体, mp177 ~ 179 °C; 乙醇中结晶, 细棒状, mp241 ~ 242 °C, $[\alpha]_D^{28} + 295^\circ$ (C=0.75, 氯仿), 其苦味酸盐 mp186 °C, $[\alpha]_D^{18} + 172.4^\circ$ (氯仿)。溶解度与粉防己碱相似, 极性较粉防己碱强, 故在苯中的溶解度小于粉防己碱, 而在乙醇中的溶解度大于粉防己碱, 借此可以互相分离。具隐性酚羟基, 不溶于一般浓度的氢氧化钠溶液中。

3. 轮环藤酚碱 无色正八面体成针状结晶, mp211 ~ 212 °C, $[\alpha]_D^{30} - 120^\circ$ (C=0.67, 甲醇), 其氯化物为无色正八面体针状结晶, mp214 ~ 216 °C; 碘化物为无色丝状结晶, mp185 °C; 其苦味酸盐为黄色结晶, mp160 ~ 162 °C, $[\alpha]_D^{30} - 120^\circ$ (甲醇)。季铵型生物碱, 易溶于水、甲醇、乙醇, 难溶于苯、乙醚等非极性有机溶剂。



轮环藤酚碱

防己中生物碱的提取是根据生物碱的通性, 利用乙醇对脂溶性生物碱及其盐、水溶性生物碱都有很好的溶解度, 用乙醇回流提取总生物碱。

利用脂溶性生物碱在酸性条件下成盐后, 溶于水而不溶于极性小的有机溶剂, 而其在碱性条件下生成游离生物碱, 溶于极性小的有机溶剂而不溶于水的性质, 用溶剂萃取法反复处理, 借此使脂溶性生物碱 (粉防己碱、去甲粉防己碱) 和水溶性生物碱 (轮环藤酚碱) 分离; 利用粉防己碱与去甲粉防己碱结构上差异, 用吸附柱色谱法分离。

二、任务所需材料

1. 仪器及设备 烧杯、抽滤装置、量筒、纱布、研钵、玻璃棒、500 ml 圆底烧瓶、具塞锥形瓶、冷凝管、pH 试纸、分液漏斗、紫外灯、色谱缸、试管、试管架、硅胶 G-CMC-Na 薄层板。

2. 药品 汉防己粗粉、95% 乙醇、1% 盐酸、氯仿、浓氨水、1% 氢氧化钠溶液、丙酮、中性氧化铝 (100 目)、环己烷、汉防己甲素、汉防己乙素对照品、碘化铋钾试剂、碘 - 碘化钾试剂、硅钨酸试剂、苦味酸试剂。

三、任务实施

(一) 总生物碱的提取

称取汉防己粗粉 100 g, 置于 500 ml 圆底烧瓶中, 加 95% 乙醇浸没药材 (约需 300 ml), 水浴加热回流 1 小时后, 过滤, 滤液置于具塞锥形瓶中, 药渣再用 95% 乙醇 200 ml 同法提取 2 次, 每次 30 分钟, 合并 3 次滤液。将澄清滤液浓缩至无醇味, 得到总生物碱。

(二) 亲脂性生物碱和亲水性生物碱的分离

向上述糖浆状总提取物中逐渐加入 1% 盐酸 100 ml 左右, 同时充分搅拌, 促使生物碱溶