

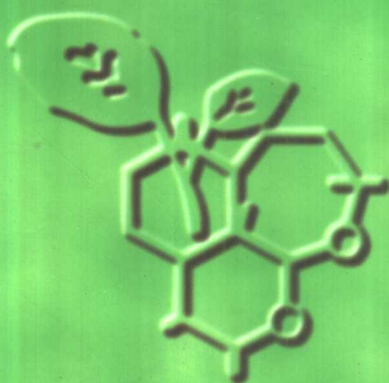
普通高等专科学校教育药学类规划教材

# 天然药物化学实验

(供药学专业用)

主编 李嘉蓉

主审 杨其蓝



84-33  
64  
99

中国医药科技出版社

中国科学院植物研究所

# 植物学实验

（第二版）

主编 李博

副主编 李博



普通高等专科学校教育药学类规划教材

# 天然药物化学实验

(供药学专业用)

**主 编** 李嘉蓉 (桂林医学院)  
**主 审** 杨其益 (广东药学院)  
**参编人员** 郭丽冰 (广东药学院)  
刘锁兰 (解放军北京医学高等  
专科学校)  
杨 月 (桂林医学院)

中国医药科技出版社

登记证号：(京) 075 号

### 内 容 提 要

本书是普通高等专科学校教育药学类规划教材《天然药物化学》的配套实验教材。全书分总论（天然药物化学实验技术、文献介绍等）、实验和附录 3 部分。实验技术部分介绍了天然药物化学实验的基本知识和操作技术，侧重于色谱和中药制剂色谱鉴别的应用技术。实验部分共收集了 13 个实验，包括天然药物化学各类成分的提取分离、纯化和鉴定，中药制剂色谱鉴别的应用和实验考核等。实验内容具有实用性、可选择性大和便于安排教学之特点。

本书供高等药学院校药学、中药专业及全日制、夜大、职大、函授、自学高考的相关专业学生使用，也可供从事中药开发、生产的工作人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

天然药物化学实验/李嘉蓉主编. —北京：中国医药科技出版社，1998.7  
普通高等专科学校教育药学类规划教材

ISBN 7-5067-1788-3

I. 天… II. 李… III. 中药化学-化学实验-高等学校-教材 IV. R284.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 15140 号

中国医药科技出版社 出版  
(北京海淀区文慧园北路甲 22 号)  
(邮政编码 100088)

北京艺辉胶印厂 印刷  
全国各地新华书店 经销

\*

开本 787×1092mm<sup>1</sup>/<sub>16</sub> 印张 8<sup>7</sup>/<sub>8</sub>

字数 213 千字 印数 1—5000

1998 年 7 月第 1 版 1998 年 7 月第 1 次印刷

定价：10.00 元

普通高等专科学校教育药学类

## 规划教材建设委员会名单

**主任委员：**杨爱菊（开封医学高等专科学校）

**副主任委员：**何子瑛（湖北药检高等专科学校）

赵增荣（海军医学高等专科学校）

**委 员：**苏怀德（国家医药管理局科技教育司）

张智德（中国医药科技出版社）

王桂生（新疆石河子医学院）

毛季琨（湖南医学高等专科学校）

陈建裕（广东药学院）

钟 森（中国药科大学）

**秘 书：**张修淑（国家医药管理局科技教育司）

杨仲平（国家医药管理局培训中心）

# 序 言

我国药学高等专科学校教育历史悠久，建国后有了较大发展。但几十年来一直未能进行全国性的教材建设，在一定程度上影响了专科教育的质量和发 展。改革开放以来，专科教育面临更大的发展，对教材的需要也更为迫切。

国家医药管理局科技教育司根据国家教委（1991）25号文的要求负责组织、规划高等药学专科教材的编审出版工作。在国家教委的指导下，在对全国高等药学专科教育情况调查的基础上，普通高等专科学校教育药学类教材建设委员会于1993年底正式成立，并立即制订了“八五”教材编审出版规划。在全国20多所医药院校的支持下，成立了各门教材的编审专家组（共51人）和编写组（共86人），随即投入了紧张的编审、出版工作。经100多位专家组、编写组教师和中国医药科技出版社的团结协作、共同努力，建国以来第一套普通高等专科学校教育药学类规划教材终于面世了。

这套规划教材是国家教委“八五”教材建设的一个组成部分，编写原则是既要保证教材质量，又要反映专科的特色。同时，由于我们组织了全国设有药学专科教育的大多数院校和大批教师参加编审工作，既强调专家审稿把关的作用，也注意发挥中、青年教师的积极性，使该套规划教材能在较短时间 内以较高质量出版，适应了当前高等药学专科教育发展的需求。在编写过程中，也充分注意目前高等专科教育中有全日制教育、函授教育、自学高考等多种办学形式，力求使该套规划教材具有通用性，以适应不同办学形式的教学要求。

高等药学专科教育的主要任务是为医药行业生产、流通、服务、管理第一线培养应用型技术人才。为此，在第一套普通高等专科学校教育药学类规划教材面世之后，我们又立即组织编审、出版了这套配套教材（实验指导、习题集），以加强对学生的实验教学，培养实际操作能力。从现实国情考虑，我们统筹规划、全面组织教材建设活动，是为了优化教材编审队伍，确保教材质量，规范教材规格。同时，为了照顾各地办学条件和实际需求的不同，在保证基本规格的前提下，提供了若干可供灵活选择的材料。今后，规划教材的使用情况将作为教学质量评估的基本依据之一。

配套教材出齐之后，我们将大力推动以上两套教材的使用，并组织修订及评优工作，竭诚欢迎广大读者对这两套教材的不足之处提出宝贵意见。

普通高等专科学校教育药学类  
规划教材建设委员会  
1998年3月

## 前 言

本书是普通高等专科学校教育药学类规划教材《天然药物化学》的配套实验教材，供全国高等药学院校药学、中药及全日制、夜大、职大、函授、自学高考的相关专业学生使用，也可供从事中药开发、生产的工作人员参考。

全书分总论（天然药物化学实验技术、文献介绍等）、实验和附录 3 部分。实验技术部分阐述了天然药物化学实验的基本知识和操作技术，侧重于应用。实验部分共选编了 13 个实验，这些实验均经编者重复试验，其中多数实验已被历届学生反复做过。实验内容保留了部分加强学生基本操作技能训练的传统实验，也引入适合中药生产实际的实验方法，如中药制剂薄层色谱鉴别的应用实验（考虑到教学使用方便，特选用《中国药典》（1995 年版）所载的中成药作为实验题材）。每个实验后均有思考题和参考文献，以助理论和实际结合，提高学生分析问题和解决问题的能力。每个实验后还有附注，其编号与文中编号相呼应，对实验内容进行解释。

考虑到各院校实验材料和实验设备等具体因素的影响，本书选编的实验数量较《教学大纲》规定的学时数多，使用者可根据自身情况及需要自行取舍。

本书由李嘉蓉（主编）、郭丽冰、刘锁兰、杨月等同志共同编写；冯洁协做个别实验。由杨其璠教授主审。在编写过程中得到国家医药管理局科教司、教材建设委员会以及有关院校的领导和老师们的指导和帮助，在此一并表示感谢。

诚挚地欢迎广大读者对本书的错误提出批评和指正。

编 者

1998 年 3 月

# 目 录

## 第一篇 总 论

一、天然药物化学实验须知 .....	( 1 )
(一) 实验要求 .....	( 1 )
(二) 实验室规则 .....	( 1 )
(三) 实验室安全注意事项 .....	( 1 )
(四) 实验报告格式 .....	( 2 )
二、天然药物化学实验技术 .....	( 2 )
(一) 天然产物提取技术 .....	( 3 )
1. 溶剂提取法 .....	( 3 )
2. 水蒸气蒸馏法 .....	( 5 )
(二) 天然产物分离、纯化技术 .....	( 6 )
1. 蒸馏与浓缩 .....	( 6 )
2. 萃取 .....	( 7 )
3. 结晶与重结晶 .....	( 10 )
4. 干燥 .....	( 12 )
5. 其它方法 .....	( 14 )
(三) 色谱分离技术 .....	( 14 )
1. 吸附色谱法 .....	( 15 )
2. 分配色谱法 .....	( 20 )
3. 离子交换色谱法 .....	( 23 )
4. 大孔吸附树脂法 .....	( 25 )
5. 凝胶色谱法 .....	( 27 )
(四) 中药制剂薄层色谱鉴别技术 .....	( 29 )
1. 薄层色谱在中药制剂鉴别中的应用 .....	( 29 )
2. 供试液的制备 .....	( 30 )
3. 薄层色谱鉴别的操作技术 .....	( 31 )
4. 结果判断 .....	( 32 )
5. 实例 .....	( 33 )
三、天然药物化学文献介绍 .....	( 34 )
(一) 天然药物化学方面的专著及工具书 .....	( 34 )
(二) 天然药物化学方面的期刊及杂志 .....	( 39 )
1. 索引性期刊及文献性期刊 .....	( 39 )



2. 杂志 (中、外文) .....	( 4 1 )
--------------------	---------

## 第二篇 实 验

实验一 芸香甙的提取、分离和鉴定 .....	( 4 5 )
实验二 丹皮酚的提取、分离和制剂鉴别 .....	( 5 1 )
实验三 大黄中蒽醌类成分的提取、分离和制剂鉴别 .....	( 5 4 )
实验四 补骨脂素、异补骨脂素的提取、分离和鉴定 .....	( 6 0 )
实验五 厚朴木脂素成分的提取和制剂鉴别 .....	( 6 3 )
实验六 穿心莲内酯的提取、分离、鉴定与亚硫酸氢钠加成物的制备 .....	( 6 6 )
实验七 绞股蓝总皂甙的提取和制剂鉴别 .....	( 7 1 )
实验八 甾体皂甙元的提取、分离和鉴定 .....	( 7 4 )
实验九 齐墩果酸的提取、分离和制剂鉴别 .....	( 7 8 )
实验十 巴马汀的提取、分离、氢化和鉴定 .....	( 8 2 )
实验十一 汉防己生物碱的提取、分离和鉴定 .....	( 8 7 )
实验十二 中药制剂薄层色谱鉴别的应用 .....	( 9 2 )
实验十三 实验考核 .....	( 1 0 1 )

## 附 录

一、常用有机溶剂的物理常数和精制方法 .....	( 1 0 5 )
二、常用鉴定试剂的配制和应用 .....	( 1 1 0 )
三、常用酸碱的密度与浓度 .....	( 1 2 0 )
四、常用缓冲溶液的配制 .....	( 1 2 0 )
五、常用有机溶剂共沸混合物共沸浓度和共沸点 .....	( 1 2 3 )
六、中国药典 (1995 年版) 筛号与筛孔内径、筛目对照 .....	( 1 2 5 )
七、中国药典 (1995 年版) 规定的粉末规格 .....	( 1 2 5 )
八、国产层析滤纸的规格和性能 .....	( 1 2 5 )
九、常用离子交换树脂的型号和技术指标 .....	( 1 2 6 )
十、常用吸附树脂的牌号与性能 .....	( 1 2 8 )
十一、葡聚糖凝胶的规格及技术数据 .....	( 1 2 9 )

# 第一篇 总 论

---

---

## 一、天然药物化学实验须知

### (一) 实验要求

1. 实验前应认真预习, 做好预习笔记, 明确实验目的, 掌握实验原理, 了解实验步骤, 安排好当天实验计划。

2. 实验时要遵守实验室制度, 按照操作要求, 认真操作, 正确使用各种仪器, 努力掌握基本操作技术。养成及时记录的习惯, 观察到的现象和结果以及有关的重量、体积、温度或其它数据, 应立即如实记录。

3. 实验室内保持安静、整洁。不许大声喧嚷, 不许吸烟, 不迟到不随便离开。随时注意反应情况和做好下一步的准备工作。保持桌面、仪器、水槽、地面四洁。废弃的固体和滤纸等丢入废物缸内, 绝不能丢入水槽和丢到窗外。

4. 实验后要认真分析实验现象, 作出合理结论, 写出实验报告, 提取纯化产品包好, 贴上标签, 交给老师。必要时还需进一步查阅某些尚未理解的理论和知识。

5. 每次实验完毕, 值日生负责整理公用仪器, 将实验台、地面打扫干净, 倒清废物缸, 检查水电开关, 关好门窗。

### (二) 实验室规则

1. 在实验室中要穿白大衣, 实验中不准做与实验无关的事。

2. 必须遵守实验室的各项制度, 听从教师指导, 尊重实验室工作人员的职权。

3. 实验前应清点并检查仪器是否完整, 装置是否正确, 合格后才能开始实验。

4. 使用仪器时要轻拿、轻放, 贵重仪器未经教师允许不得擅自动用。一旦损坏仪器应及时报损、补领, 不得乱拿, 乱用别人的仪器。

5. 公用仪器和药品, 用完后立即归还原处, 不可调错瓶塞, 以免污染。仪器使用完毕应清理干净。节约用水、用电, 节约试剂, 严格药品用量。

### (三) 实验室安全注意事项

1. 实验前应检查仪器是否完整无损, 装置是否正确。回流、蒸馏时, 冷凝水是否通畅, 干燥管是否阻塞, 在常压下进行蒸馏或回流, 仪器装置必须与大气相通, 不能密闭。

2. 回流或蒸馏易燃溶剂 (特别是低沸点易燃溶剂), 不能使用明火加热, 要根据溶剂的沸点选用水浴、油浴或电热套。液内要放几颗沸石, 防止过热冲瓶或暴沸。若在加热后发现未放入沸石, 则应待冷后放入, 加热过程中也不得加入活性炭脱色, 否则会发生暴沸。

3. 蒸馏、回流易燃、易挥发、有毒液体时，仪器装置切勿漏气，冷凝管流出液应用弯接管导至接受瓶中，余气应用橡皮管通往室外或水槽里。

4. 减压系统应装有安全瓶。加压柱色谱时，层析柱及储液瓶机械性能要高，连接要牢，注意控制压力，以防炸裂。

5. 使用易燃溶剂时，应在远离火源和通风的地方进行，启封易挥发溶剂瓶盖时，脸要避免瓶口并慢慢启开，以防气体冲到脸上。

6. 有毒、有腐蚀性的药品应妥善保管，操作后立即洗手，勿沾及五官及创口。

7. 使用电器设备及各种分析仪器时，要事先了解电路及操作规程。使用时，注意仪器和电线不要放在潮湿处，手湿不要接触电源。

8. 欲将玻璃管插入塞中，可在塞孔涂些水或甘油等润滑剂，用布包住玻璃管使其旋转而入，防止折断。

实验室一旦发生火灾事故时，应保持镇静，并采取各种相应措施。首先，要立即断绝火源，切断电源并移开附近的易燃物质。三角瓶内溶剂着火可用石棉网或湿布盖熄。小火可用湿布或黄沙盖熄，火较大时应根据具体情况采用相应的灭火器材。

#### (四) 实验报告格式

天然药物化学实验报告的格式不是固定不变的，可以按题目的内容及要求作适当调整。一般包括下列内容：

实验报告中除应标明专业、班级、实验组、姓名、实验时间外；

1. 题目

2. 目的要求

3. 基本原理 主要的提取分离及鉴定原理。

4. 操作 以流程图表示，简明扼要，包括现象记录。

5. 鉴定 包括化学反应的试剂、现象及结论，色谱鉴定条件、结果及结论。

6. 产品 产品颜色、晶形、重量、熔点以及得率。

7. 讨论 包括实验过程中主要注意事项、关键步骤、实验成败的原因及心得体会。

8. 思考题 可以根据老师的要求，回答各实验中的某些思考题。

实验报告要求字迹端正，图表清楚，叙述有条理，尽量做到既有所观察的实验现象又有说明和解释；既有实验数据又有分析和结论；既有成败的经验教训又有自己的实践体会，甚至有改进的建议。

(郭丽冰)

## 二、天然药物化学实验技术

提取、分离、纯化、鉴定是贯穿于天然药物化学实验的全过程的基本操作单元。正确掌握和灵活处理各个环节的操作技能是训练学生严格认真的科学态度与良好工作习惯，促进理论与实践结合的一个重要环节。

天然药物主要来源于植物、动物、矿物、海洋生物等，大部分是植物。其特点是所含成分复杂，常见结构相似的产物共存一体，甚至同时含有多种活性成分，有着多方面的临床用途。天然药物品种繁多，因地区用药习惯、文献的记载混乱等诸多原因，常致

品名混乱。即使同一品种其所含成分、含量也因产地、取材部位、采集时间、贮存条件及存放时间等的不同而变化。因此，在实验之前，必须对材料进行品种鉴定、确定学名、记录采集地和时间、药用部位，并留样备查。

研究天然药物时，应查阅有关文献资料、了解前人对该植物或同属植物中化学成分的分离、药理及临床研究情况，特别应搜集该成分的各种提取分离方法、工业生产方法，再根据具体条件进行设计，确定提取分离路线。

### (一) 天然产物提取技术

提取是研究天然产物的一个重要步骤，是采用适宜的溶剂和适当的方法，将所要的成分尽可能完全地从天然药物中提取出来，同时注意避免或减少其它杂质的提出。常用的提取方法有溶剂提取法和水蒸气蒸馏法。提取方法设计是否合理和操作是否正确将直接影响下一步分离、纯化。

提取前，通常对实验材料进行预处理。将其粉碎成粗粉，增加药材的表面积，以提高提取率。但粉碎过细，表面积太大，表面吸附作用也随着增加，反而影响溶剂扩散速度，同时，杂质的提出率也随之增高。因此，一般以能通过二号筛的粒度为宜（见附录六）。种子类药材常含有大量油脂，可以先用压榨法将大部分油脂除去后，再粉碎。富含纤维素、淀粉的根茎类药材，若用水作溶剂提取时，因多糖类高分子亲水性成分遇水易膨胀发粘稠产生冻胶状物，使提取、过滤困难，则以打成粗粒、切成小段或薄片为宜。植物体内所含的甙类往往与某种特殊的酶共存于同一组织的不同细胞中，当细胞破裂，在适宜的温度和湿度下，酶与甙接触，产生酶解作用。提取甙类成分时，将药材粗粉用乙醇或沸水提取，杀灭酶的活力，在提取腓甙和蒽醌甙时，尤需注意处理。但在提取次生甙或甙元时，却要利用酶解作用，如从毛花洋地黄叶中提取狄戈辛，从穿山龙中提取薯蓣皂甙元。

#### 1. 溶剂提取法

溶剂的提取过程是溶剂对药材组织细胞不断作往返的扩散、渗透、溶解的过程，直至药材组织细胞内外溶液中，被溶解的化学成分的浓度达平衡为止。影响提取的因素除了前述的药材粉碎度之外，还有溶剂的选择、提取的方式、时间、温度等。

##### (1) 溶剂的选择

选择适当的溶剂是提取步骤的关键。溶剂的极性大体可根据介电常数  $\epsilon$  的大小来判断。常用溶剂的极性排列顺序为：

石油醚 < 苯 < 无水乙醚 < 氯仿 < 乙酸乙酯 < 丙酮 < 乙醇 < 甲醇 < 水

它们的介电常数  $\epsilon$  分别为 1.8、2.3、4.3、5.2、6.1、21.5、26.0、31.2、81.0。

天然产物的极性大体可分为 3 类：即极性（亲水性）、非极性（亲脂性）、中等极性（即亲水又亲脂）。依据相似相溶的规律，极性成分易溶于极性溶剂，亲脂性成分易溶于非极性溶剂，通过对欲提取成分及与其共存成分的极性差异来选择溶剂。如提取甙元、游离生物碱常用亲脂性溶剂氯仿、乙醚；甙类成分由于结构中含糖分子，羟基数目增多，表现出比其甙元有较强的亲水性，则可选择极性较大的溶剂如乙酸乙酯，正丁醇等。

尚需说明的是，文献提供的化合物的溶解度是指纯品在溶剂中的溶解度。在粗提

时，药材处于复杂的混合物状态，各成分的溶解度相互影响，可能由于成分间的助溶或发生化学作用，使溶解度有较大的改变。如用水提取时，水不溶的成分有时会被带出；从酒精提取物中分出的各种纯化合物，有时难溶于乙醇中；因油脂类杂质的存在，使香豆素可溶解于石油醚中。这也是常以水或不同浓度乙醇作为粗提的溶剂的原由。

总的来说，选择溶剂除了考虑溶解度外，尚需顾及溶剂的价格，使用是否安全，处理是否方便及是否与天然产物起化学变化等其它条件。

在实际工作中，依据工作的目的，可分定向提取法和系统溶剂提取法两类。从天然药物中提取某一已知成分或某类成分，可根据它们的性质，选择适当溶剂进行定向提取，如用石油醚直接提取细辛醚；提取有机酸时，可将药材用适量酸水浸润，使其游离，然后用脂溶性溶剂提取。系统溶剂提取法是研究天然药物成分的常用的初步提取分离方法。根据天然药物中各类化学成分的极性不同，药材粉末用极性由低到高的溶剂依次提取。一般顺序是石油醚、乙醚（或氯仿）、乙酸乙酯、正丁醇、甲醇（或丙酮）、水，分别得到极性不同的组分。更换溶剂前，必须将前一种溶剂挥尽。也可以先用水或醇提取，浓缩成浸膏，加入惰性填料，如硅藻土，拌匀、低温烘干，研成粗粉，再用上述溶剂系统依次提取。本法的缺点是由于各成分间的助溶作用，同一类成分往往也会分散在邻近的几个部位中，这一现象较为普遍发生。虽如此，但系统溶剂提取法仍是研究成分不明的天然药物最常使用的方法。

## (2) 提取的方法

提取方法的选择，主要从溶剂性质及被提取成分遇热稳定性来考虑。

①浸渍法 将药材粗粉（见附录七）置于适当容器中，加入适量溶剂如稀醇、酸性醇、水、酸水或碱水等，密闭，时常振摇或搅拌，室温下浸提1天~2天后，过滤。一般可重复提取2次~3次，第2、3次浸渍的时间可缩短。合并浸渍液，浓缩后得提取物。本法适用于提取遇热易破坏的成分或含大量淀粉、粘液质、果胶、树胶等多糖的药材。因提取在室温及静态下进行，提取效率低、耗时长，特别是用水作溶剂，提取液易发霉变质，必要时可加入适量防腐剂。

②渗漉法 是将药材粗粉置渗漉筒内，使溶剂自上而下匀速流动，达到渗透浸取天然产物的一种浸出法。因溶剂一直处于动态，造成了浓度差，使扩散能较好地进行，故本法浸出效率较浸渍法高。因在常温下渗漉，适用于遇热易破坏的成分的提取。常用溶剂有不同浓度的乙醇、酸性乙醇、碱性乙醇、酸水、碱水和水等。连续渗漉装置见图1。操作步骤为浸润、装筒、排气、浸渍和渗漉。装筒均匀、松紧合适，充分浸渍和控制流速为关键。一般流速以每分钟2ml~5ml为宜。通常收集渗漉液约为药材重量的8倍~10倍，或以成分鉴别试验决定渗漉终点。生产上，则可将后期的稀渗漉液套用来提高溶剂的浸出效率。溶剂消耗量大和提取时间长是本法的不足之处。

③煎煮法 将药材粗粒或薄片置适当容器（避免用铁器）中，加水加热煮沸。一般煎煮2次~3次，第1次1h，第2、

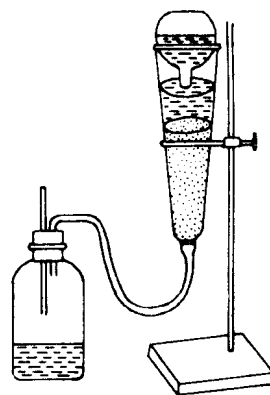


图1 渗漉装置

3次可酌减煎煮时间。含挥发性成分及遇热易破坏成分的天然药物不宜用本法。含多糖类量大的药材因煎煮后，淀粉等多糖呈糊状，使提取液粘稠，过滤困难，也不适宜。

④回流提取法 将药材粗粉置于圆底烧瓶中，添加乙醇或其它低沸点有机溶剂至烧瓶容量的1/2~2/3处，接上球形或直形冷凝管，置水浴上加热回流适时，趁热滤取提取液，药渣再用新溶剂回流2次~3次，若遇成分在溶剂中不易溶解或药材质地坚实不易溶出时，需适当延长每次提取时间或增加提取次数，合并滤液，浓缩即得提取物。本法提取效率较高，但溶剂用量较大，操作也较麻烦。因药材与水浴接触，受热温度较高、时间较长，不适用于遇热不稳定成分的提取。

⑤连续回流提取法 索氏提取器弥补了分次加热提取法中需要溶剂量大并操作麻烦的不足，但提取时间较长，一般约需4h~10h才能提取完全，因此，对热不稳定的成分慎用。为防止成分破坏，可在提取过程中，提取1h~2h后转移出提取液，另加新溶剂再继续提取。

⑥超声提取法 超声波是一种弹性机械振动波，是听觉阈以外的声振动。本法利用其高频率的振动，产生并传递强大的能量给药材和溶剂，使它们作高速度的运动，产生的穿透效应比电磁波深。由于大能量的超声波作用在液体里，当振动处于稀疏状态时，液体被撕裂成许多小空穴，待其在瞬间闭合时，产生高达数百毫帕的瞬时压力，这一现象称作空化现象。这种空化现象可击碎药材，加速药材中的成分溶入溶剂，使其进一步提取，从而增加了提出效率。因此，超声提取法的提取效率优于前述各提取法。本法操作简便，适用于各种溶剂的提取；提取时间短，一般只需数十分钟即可完成；不需加温即可达到提取目的，故也适用于对热不稳定成分的提取。

## 2. 水蒸气蒸馏法

水蒸气蒸馏法只适用于具挥发性，能随水蒸气馏出而不被破坏，与水不发生反应而又难溶于水的天然产物的提取。如挥发油、小分子挥发性成分麻黄碱、丹皮酚、蓝雪酮的提取。实验室用的水蒸气蒸馏装置见图2。将药材粗粉置蒸馏瓶中，加适量水充分润

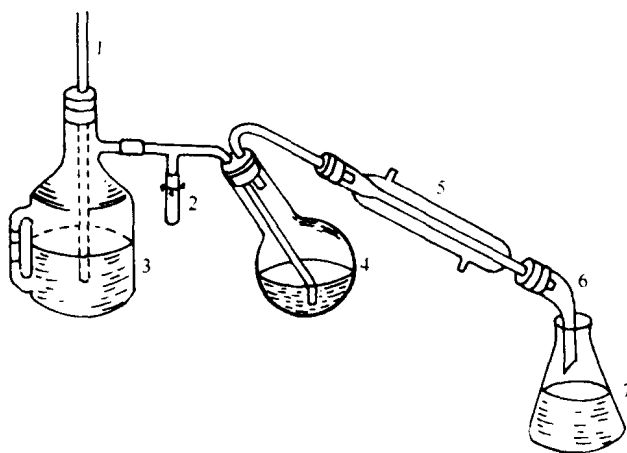


图2 实验室水蒸气蒸馏装置

1. 玻璃管 2. 螺旋夹 3. 水蒸气发生器 4. 蒸馏瓶 5. 冷凝管 6. 连接管 7. 接受瓶

湿, 体积为蒸馏瓶容量的 1/3 为宜。加热水蒸气发生器产生水蒸气, 通入蒸馏瓶中, 将药材中挥发性成分共同蒸馏出来, 经冷凝管, 收集于接受瓶中。为避免部分水蒸气冷凝增加蒸馏瓶内体积, 必须使蒸馏瓶保温或用小火加热。蒸馏中断或完成时, 必须先打开三通管的螺旋夹, 使与大气压相通后, 才能停止加热水蒸气发生器, 以免蒸馏瓶中液体倒吸入水蒸气发生器内。分离一些在水中溶解度较大的挥发性成分常采用盐析法, 在蒸馏液中加入达饱和量的氯化钠、硫酸铵等, 促使挥发性成分自水中析出, 或采用低沸点脂溶性溶剂萃取。

水蒸气蒸馏法的原理是基于两种互不相溶的液体共存时, 两组分的蒸气压和它们各自在纯状态时的蒸气压相等, 混合体系的总蒸气压为两组分蒸气压之和, 也就是说, 总蒸气压恒定高于任一组分的蒸气压, 而沸点则恒定低于任一纯组分的沸点, 也就是这里所提取的挥发性成分, 其沸点一般高于 100℃。因此, 当研究的天然产物的沸点很高, 不易直接进行蒸馏, 或者在达到纯组分的沸点以前其已开始分解, 不能用常压蒸馏的方法提取时, 可采用本法来进行纯化。

超临界流体是物质处于临界温度和临界压力以上时, 所形成的一种特殊的相态, 其物理性质介于液体和气体之间, 具有密度接近液体、粘度近于气体, 扩散系数为液体的百倍, 介电常数也随着压力增大而增加等特性, 从而呈现出较液体溶剂易于渗透到样品介质中的优点。超临界流体萃取法是利用超临界流体作为萃取剂从液体或固体样品中萃取成分的方法。应用本法提取天然产物, 常用的萃取剂是超临界二氧化碳。其具有操作范围广(常用压力 8MPa~30MPa, 温度 35℃~80℃), 便于调节, 尤适合于对光、热不稳定成分的萃取; 可通过控制压力和温度达到选择性地提取各类成分的目的, 通过降低流体的压力使被萃取的成分凝析而分离, 使萃取到分离一步完成; 二氧化碳具有无毒、无味、不燃烧、不残留、价廉易得、可循环使用等优点。超临界二氧化碳对亲脂性成分溶解性能与二氯甲烷相当。对极性大、分子量大的成分萃取需加入夹带剂如水、甲醇、乙醇、戊醇等改变选择性、提高溶解度。超临界二氧化碳萃取技术虽已显示诸多的优点, 但由于工艺技术要求高, 属高压设备, 投资较大, 目前尚处于发展阶段。

## (二) 天然产物分离、纯化技术

用各种提取方法得到的提取液, 一般体积较大, 所含成分的浓度较低, 需进行浓缩以提高浓度。若溶剂选择合适, 提取液略作浓缩, 即有结晶析出, 如用乙醇提取桔皮中的橙皮甙, 用氯仿提取白花丹中的蓝雪酮。但这种情况是极个别的, 通常所得的提取液是诸多成分的混合物, 往往需经反复多次的分离纯化处理才能获得单体。分离和纯化是两个不可绝然分割的步骤, 它们经常是同时进行互相包含的过程。在分离过程中包含着纯化的作用, 而在纯化过程中也包含着分离微量成分或杂质的过程。

### 1. 蒸馏与浓缩

蒸馏是浓缩、分离和纯化液态物质的最重要最常用的手段。所采用的方法视溶剂和有效成分的性质而定。常压蒸馏法适用于有效成分受热不易分解, 低沸点有机溶剂特别是氯仿、乙醚、石油醚等的提取液的浓缩。处理乙醚提取液时, 禁止用明火或电炉加热, 需用电热板或没有明火的其它装置加热水浴。减压蒸馏法适用于溶剂沸点高, 有效成分受热易分解的提取液的浓缩。在实际工作中, 对溶剂沸点超过 70℃ 的, 在可能条

件下应采用减压浓缩。实验室用的减压蒸馏装置见图 3。

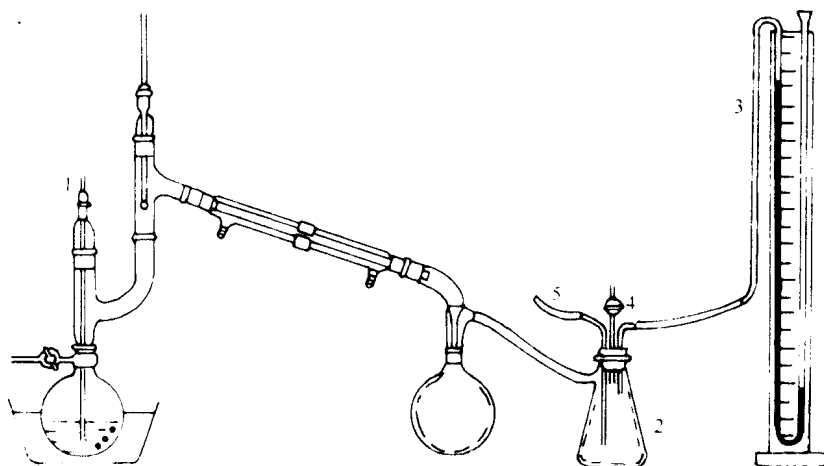


图 3 减压蒸馏装置

1. 毛细管 2. 安全瓶 3. 压力表 4. 活塞 5. 接真空泵

常用抽气减压装置有水泵和油泵。为防止水压变动引起倒吸，在水泵和蒸馏装置间需装安全瓶；为防止挥发性物质及腐蚀性气体侵入油泵，需装置安全瓶和干燥、吸收装置。蒸馏结束后应按顺序先撤热源，关闭压力计活塞，慢慢打开安全瓶活塞，使整个系统与大气相通后，才能关上水泵或油泵。减压蒸馏如皂甙、多糖等产生大量泡沫的水提液时，需在蒸馏瓶与冷凝器之间装一防泡球，以用来消泡。

薄膜蒸发装置（图 4）使溶液以液膜状态迅速通过加热管，受热表面积大，从而提高了浓缩效率，并缩短了受热时间是一类较实用的浓缩方法，特别适用于浓缩以水或稀醇作溶剂的提取液。有时提取液浓缩到小体积放置后，有固体或结晶析出，可将析出物滤出，供进一步分离。滤液再浓缩，放置，再观察和处理，直到母液蒸干为止。如含叶药材用 70% 乙醇提取时，在回收乙醇至含醇量近 15% ~ 20% 时，放置冰箱，绝大部分叶绿素可沉淀出来。可滤除后，再进一步浓缩至近稠膏状时，乘热转移至容量较小的圆底烧瓶内，置热水浴上，直接减压抽气，使提取物发泡成干燥疏松状，方便进一步处理。

## 2. 萃取

萃取是天然药物化学实验中用于分离、纯化有效成分的常用操作之一。其原理是利用混合物中各成分在两种互不相溶（或微溶）溶剂中分配系数的不同而达到分离的目的。依据分配定律，化合物在一定的温度和压力下，溶解在两个同时存在的互不相溶的溶剂里，达到平衡后，该化合物在两相中浓度的比是一常数，称为分配系数（ $K$ ）。各成分在两相溶剂中分配系数相差越大，则分离效率就越高。我们可用分离因子  $\beta$  值来表示分离的难易。A、B 两种成分在同一溶剂系统中进行萃取，则其分离因子：

$$\beta = K_A / K_B$$

设  $K_A = 10$ ,  $K_B = 0.1$ , 则  $K_A / K_B = 10 / 0.1 = 100$



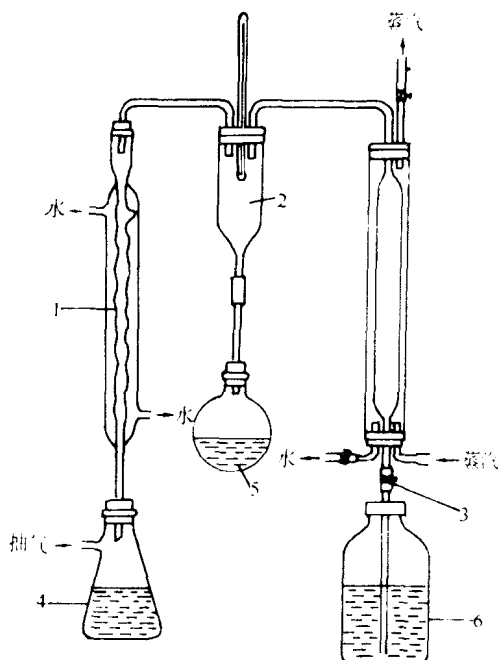


图4 薄膜蒸发装置

1. 冷凝器 2. 气液分离器 3. 螺旋夹 4. 回收溶剂 5. 浓缩液 6. 提取液

一般  $\beta \geq 100$ , 仅作一次简单萃取就可达基本分离; 若  $100 \geq \beta > 10$ , 则需萃取 10~12 次才可分离; 若  $\beta \approx 1$  时, 就意味着  $K_A \approx K_B$ , 两者性质极相似, 即使作任意次分配也无法达分离目的。在实际工作中, 力求选择分离因子  $\beta$  值大的溶剂系统, 以求简化分离过程, 提高分离效率; 也可根据  $\beta$  值的大小来选择萃取的方法。

#### (1) 简单萃取法

这是实验室中常用的一种简便萃取技术。适用于分离因子  $\beta$  值大的情况, 只需普通分液漏斗萃取 3 次~4 次即可完成。水提液的浓度最好在相对密度 1.1~1.2, 过稀则溶剂用量太大, 过稠影响操作。如在水提液中萃取亲脂性成分, 一般用亲脂性有机溶剂, 如苯、氯仿或乙醚进行两相萃取; 如欲萃取中等极性成分, 就需用弱亲脂性溶剂如乙酸乙酯, 或在氯仿、乙醚中加入适量乙醇以增大其亲水性。提取黄酮类成分, 常用乙酸乙酯和水两相萃取。提取亲水性强的皂甙则常选用正丁醇或异戊醇从水提液中萃取。实际萃取中, 都是将一定量的萃取剂分为等量多次萃取。这是因为多次萃取比一次萃取效率高。这可以由全量一次萃取和全量分次萃取的定量关系来证明。设  $V$  ml 水相中含  $W$  g 溶质, 用  $S$  ml 有机相萃取后, 水相中尚剩下  $W_1$  g 溶质, 根据分配公式, 其分配系

数为:

$$K_D = \frac{\text{有机相溶质浓度}}{\text{水相溶质浓度}} = \frac{(W - W_1) / S}{W_1 / V}$$

上式经整理后得

$$W_1 = W \frac{V}{V + K_D S}$$