中药化学实用技术

教 案 首 页

<table>
<tr><td>课　题</td><td colspan="5">模块十 中药中挥发油类化学成分的提取分离技术
——组成与性质</td></tr>
<tr><td>班　级</td><td></td><td>课时</td><td>2</td><td>课型</td><td>理论课</td></tr>
<tr><td>教学目标</td><td colspan="5">1.能描述挥发油类成分的有关概念
2.准确识别挥发油的化学组成的基本结构类型和结构特点
3.正确表述挥发油类成分一般性质</td></tr>
<tr><td>德育渗透</td><td colspan="5">引导学生观察事物要由表及里，了解事物内在本质。</td></tr>
<tr><td>教学方法</td><td colspan="2">讲授、讨论</td><td>教学媒体</td><td colspan="2">多媒体教学设备</td></tr>
<tr><td>新知识
新技术或
参阅资料</td><td colspan="5">——大蒜素（Allicin）
大蒜素（Allicin）是从葱科葱属植物大蒜（Allium Sativum）的鳞茎（大蒜头）中提取的一种有机硫化合物，也存在于洋葱和其他葱科植物中。学名二烯丙基硫代亚磺酸酯。大蒜素是一种广谱抗菌药，具有消炎、降血压、降血脂等多种生物学功能。另外，大蒜素用于畜牧和水产养殖，可以明显提高生产性能，降低发病率，减少死亡率，增加养殖效益。</td></tr>
<tr><td>双语教学</td><td colspan="5">Volatile oils　挥发油</td></tr>
<tr><td>课后小结</td><td colspan="5">本次课要重点强调如下两点，以帮助学生对崩解内容的理解和掌握 。
1.把挥发油与其它成分的基本概念进行区别；
2.指出挥发油的化学组成与其它成分的结构类型的不同。</td></tr>
</table>

教　案

授课人：

课题	模块十 中药中挥发油类化学成分的提取分离技术 ——组成与性质	时间 地点
教学目标	1.能描述挥发油类成分的有关概念 2.准确识别挥发油的化学组成的基本结构类型和结构特点 3.正确表述挥发油类成分一般性质	学生情况
教学设计	教　学　内　容　及　过　程 挥发油（volatile oils）又称精油（essential oils），是广泛存在于植物体中的一类常温下可挥发，具有芳香气味，与水不相混溶的油状液体的总称 一、挥发油的化学组成 （一）萜类及其含氧衍生物　　主要是单贴和倍半萜。 （二）芳香族化合物　　主要指苯丙素衍生物类。 （三）脂肪族化合物 （四）含氮、含硫等杂原子的化合物 二、挥发油的理化性质 （一）性状 多数挥发油常温下为无色或淡黄色油状液体，少数挥发油因含有色素或奠类而具有颜色。多具有香味，少数有臭气或腥气味，挥发油的气味常常是鉴别挥发油质量优劣的重要依据。 （二）挥发性 挥发油具有挥发性，在常温下自行挥发而不留有痕迹，借此进行挥发油的提取和挥发油与脂肪油的鉴别。 （三）溶解性 挥发油具有脂溶性，不溶于水，可溶于醇，在醇中的溶解度随醇的浓度增大而增大，易溶于其他有机溶剂，如石油醚、苯和乙醚等。 （四）结晶性 少数挥发油低温放置时含量高的成分可析出结晶，析出的结晶被称为“脑”，如薄荷脑等，析出“脑”后的挥发油叫“脱脑	教法 教具 讲授 讨论 举例 提问

	油”。 **教 学 内 容 及 过 程** （五）稳定性 挥发油长时间与空气、光线接触，会发生氧化变质，从而挥发油颜色加深，密度增大，改变原有的香气，同时生成树脂样物质，失去挥发性。因此，挥发油应贮存密闭的棕色瓶内，于阴凉低温处保存。 （六）物理常数 多数挥发油比水轻，少数比水重，如丁香油。挥发油无固定沸点，一般沸程在70~300℃之间。挥发油具有光学活性，比旋度在+97~+177。之间，折光率在1.43~1.61之间。 （七）化学常数 是表示挥发油质量的化学指标，包括酸价、酯价、皂化价、碘价。 酸价（酸值）是代表挥发油中游离羧酸和酚类成分的含量。即中和一克挥发油中含有游离羧酸和酚类所需氢氧化钾的毫克数。 酯价（酯值）是代表挥发油中酯类成分的含量。即一克挥发油中酯类化合物完全水解所需氢氧化钾的毫克数。 皂化价（皂化值）是酸值和酯值的总和。 碘值是代表了挥发油中不饱和双键的含量。即指100克挥发油卤加相当于碘的克数。 上述化学常数不仅反应了挥发油中含氧衍生物和双键的含量，还可以作为检查挥发油质量好坏的依据，当挥发油发生变质时，含氧衍生物的量会增加，不饱和双键减少，上述化学常数中的酸价、酯价、皂化价也会相应增加，碘价会相应降低。	
	新知识新信息： ——大蒜素（Allicin） 大蒜素（Allicin）是从葱科葱属植物大蒜（Allium Sativum）的鳞茎（大蒜头）中提取的一种有机硫化合物，也存在于洋葱和其他葱科植物中。学名二烯丙基硫代亚磺酸酯。大蒜素是一种广谱抗菌药，具有消炎、降血压、降血脂等多种生物学功能。另外，大蒜素用于畜牧和水产养殖，可以明显提高生产性能，降低发病率，减少死亡率，增加养殖效益。	

作 业	1．挥发油由哪几类物质组成？ 2．挥发油应如何保存？为什么？ 3．经过炮制和贮存多年的陈皮，有时提不出挥发油，为什么？ 4.挥发油通常不溶于水，但临床为什么还有芳香水剂？	
课 后 小 结		
参考 文献	姚新生主编　天然药物化学 人民卫生出版社 2002 第三版 王宪楷主编　天然药物化学 人民卫生出版社　1988 肖崇厚主编　中药化学　　上海科技出版社 1997 杨其蕴主编　天然药物化学 中国医药科技出版社 1996 陈友梅主编　中药化学　山东科技出版社　1988	

中药化学实用技术

教 案 首 页

<table>
<tr><td>课　题</td><td colspan="5">模块十 中药中挥发油类化学成分的提取分离技术
——提取分离和检识</td></tr>
<tr><td>班　级</td><td></td><td>课时</td><td>2</td><td>课型</td><td>理论课</td></tr>
<tr><td>教学目标</td><td colspan="5">1.正确表述挥发油的提取分离原理；
2.会用合适的方法进行挥发油的提取分离；
3.会用化学检识方法、色谱法鉴定挥发油。</td></tr>
<tr><td>德育渗透</td><td colspan="5">培养学生分析问题和解决问题的能力</td></tr>
<tr><td>教学方法</td><td colspan="2">讲授、讨论</td><td>教学媒体</td><td colspan="2">多媒体教学设备</td></tr>
<tr><td>新知识
新技术或
参阅资料</td><td colspan="5">CO2超临界流体萃取技术提取挥发油
挥发油传统的提取方法为水蒸气蒸馏法，但由于其组分多为低沸点、易氧化物质，因而提取时容易遭到破坏。超临界流体萃取技术的出现解决了这个问题。挥发油类成分的分子质量较小，具有亲脂性和低沸点的性质，在超临界CO2流体中有良好的溶解性能，所需的操作温度也较低，避免了有效成分的氧化分解，是一类最适合应用超临界CO2萃取技术提取的成分。迄今为止已成功应用该技术从当归、蛇床子、刺柏、黄花蒿、川芎、小茴香、柴胡、木香、草果、月见草、杏仁紫苏、姜黄、肉苁蓉、薄荷、连翘等中药材中提取分离出了挥发油，结果表明CO2超临界流体萃取技术有着传统水蒸气蒸馏法和溶剂法不可替代的优越性。</td></tr>
<tr><td>双语教学</td><td colspan="5">Volatile oils　挥发油</td></tr>
</table>

课后小结	提取分离和检识方法讲授中，配合实例讲解，可以帮助学生对这些内容的理解和掌握。

教　案

授课人：

课题	**模块十 中药中挥发油类化学成分的提取分离技术 ——组成与性质**	**时间** **地点**
教学目标	1.能描述挥发油类成分的有关概念 2.准确识别挥发油的化学组成的基本结构类型和结构特点 3.正确表述挥发油类成分一般性质	**学生情况**
教学设计	**教　学　内　容　及　过　程** **三、挥发油类化学成分的提取分离** （一）提取方法 1．水蒸气蒸馏法　因为挥发油具有挥发性，可随水蒸气蒸馏，故可采用水蒸气蒸馏法提取挥发油，此法是提取中药中挥发油最常用的方法。 2．溶剂提取法　根据挥发油具有亲脂性，可用亲脂性有机溶剂如乙醚、石油醚等回流提取挥发油，提取液蒸去乙醚即得挥发油。 3．冷压法　此法主要适用于挥发油含量较高的新鲜原料中挥发油的提取，如鲜橘、柠檬的果皮，此法所得挥发油保持原有的新鲜香气，但不纯，常混有水分等杂质，并且，挥发油提取的不完全，往往压榨后再进行水蒸气蒸馏。 （二）分离方法 1．结晶法　将某些挥发油于（－20～0℃）低温放置，其中含量高的成分可析出结晶而与挥发油中其他成分分离。本法操作简便，但分离不完全，适用范围不广泛。 2．分馏法　挥发油中各成分的沸点由于分子结构中碳	**教法** **教具** 讲授 讨论 举例 提问

原
子数目、双键多少和含氧官能团极性不同而不同，因此，
可采用分馏法进行分离。为了防止分馏过程中挥发油中成分的结构破坏，一般采用减压分馏法。

分馏法是利用挥发油中各成分沸点不同进行分离的方

教 学 内 容 及 过 程

法。挥发油主要是由单萜和倍半萜类及其含氧衍生物组成，因化合物的碳原子数、双键数目和含氧官能团的不同．各类成分间的沸程有一定的差异，并有一定的规律性。

（1）在单萜中，沸点随着双键的减少而降低，三烯>二烯>一烯，

（2）沸点随着分子量的增大而升高，倍半萜 > 单萜。

（3）在含氧单萜中，一般是沸点随着功能基极性的增大而升高，含氧单萜的沸点大于不含氧单萜，醚<酮<醛<醇<羧酸。但酯比相应醇的沸点高，因为分子量大的缘故。

挥发油中的成分对热不稳定，为了防止挥发油受热破坏，故常进行减压下分馏。一般可粗略的按温度分为三个馏分：

低沸点馏程（35～70℃／1.333kPa）为单萜烯类化合物。

中沸点馏程（70～100℃／1.333kPa）为单萜含氧衍生物类。包括醇、醛、酮、酚和酯等。

高沸点馏程（100～140℃／1.333kPa）为倍半萜及其含氧衍生物和蒽类化合物。

分离时，在相同压力下，收集同一温度蒸馏出来的部分为一馏分，各馏分挥发油，组成成分会呈交叉情况或是非单一成分，须结合薄层色谱及气相色谱检查，再进一步纯化。例如：薄荷油在200～220℃的馏分，主要是薄荷脑，在0℃低温放置，即可得到薄荷脑结晶，再进一步重结晶可得纯品。

3．化学法　根据挥发油中各成分的化学结构或功能基的不同，用化学法分离。

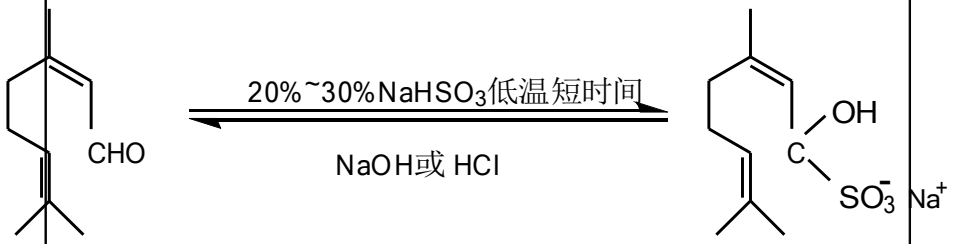
（1）酸（碱）性成分的分离：挥发油中的酸（碱）性

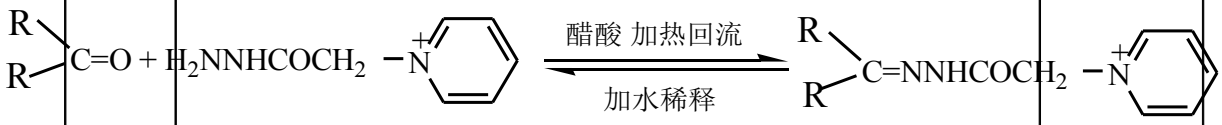
成分可利用它们可与碱（酸）成盐而溶于水，从乙醚液中分离出来，酸化或碱化后，再用乙醚萃取，蒸去乙醚，即得酸（碱）性成分。

（2）含羰基成分的分离：将分出酸（碱）性成分后的

挥**教 学 内 容 及 过 程**

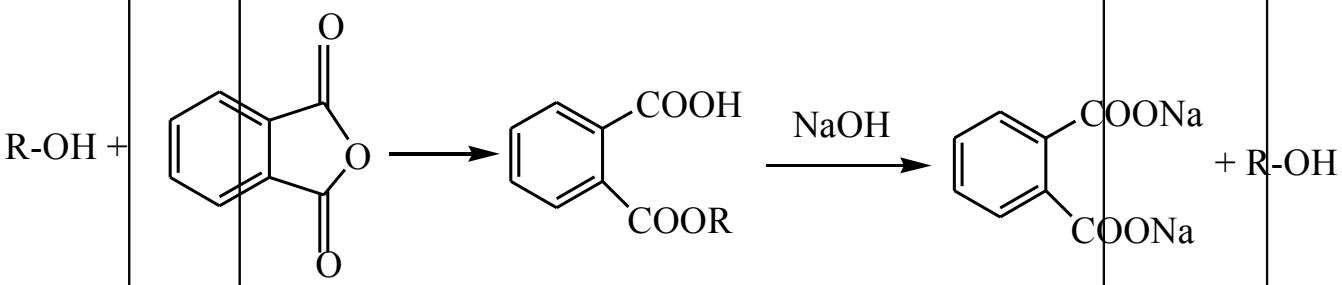
发油，用亚硫酸氢钠加成法或吉拉德试剂法将醛或酮类化合物从乙醚液中分离出。





羰基化合物　　Girard 试剂 P　　Girard 腙

（3）醇类成分的分离：剩下的挥发油中的醇类成分可利用其与邻苯二甲酸酐或丁二酸酐或丙二酸单酰氯反应生成相应的酸性酯，转溶于碳酸钠溶液，再将用乙醚萃取多次的碳酸钠溶液用盐酸或硫酸酸化后，乙醚提出单酯，蒸去乙醚，残渣用碱水皂化，乙醚萃取，即得醇类成分。



邻苯二甲酸酐　　酸性邻苯二甲酸酯

4．色谱分离法　一般上述方法分离得到的各部分还须进一步分离，通常采用色谱分离法分离会得到较好的分离效

果。最常用的是硅胶和氧化铝吸附色谱，流动相是以石油醚、乙醚、已烷和醋酸乙酯等按一定比例组成的溶剂系统，进行洗脱或按极性由小到大梯度洗脱，并分段收集和检识，相同组分合并，即可将挥发油中各成分分开。

对于不饱和化合物，可依据其双键的数目、位置和顺反异构体不同，与硝酸银形成 π 络合物的难易和形成 π 络合物的稳定性不同来分离。硝酸银在吸附剂中的含量，一般以

2.5%较适宜和经济。一般吸附规律是双键数目多，吸附牢，难被洗脱；末端双键较一般双键难被洗脱；顺式双键较反式双键难洗脱。

四、挥发油类化学成分的检识

（一）一般检查

将样品制成石油醚溶液点于滤纸上，如在空气中挥发，不留油斑，说明可能是挥发油，如油斑不消失，则可能是油脂。

（二）物理常数和化学常数的测定

常用的物理常数有折光率、比旋度、相对密度和凝固点等一般先测定折光率，折光率符合规定，再检查其他物理常数。

化学常数是表示挥发油质量的重要化学指标，主要有酸值、酯值、皂化值和碘值。

（三）功能基的鉴定

挥发油由多成分组成，结构复杂，不同的功能基显示不同的化学特性，通过对功能基的鉴别，以了解挥发油的组成情况。

（1）酸碱性：用 pH 试纸测定挥发油的 pH 值，如呈酸性，表示含有游离的酸或酚类化合物；如呈碱性，则表示含有碱性化合物，如挥发性生物碱类等。

（2）酚类：在挥发油的乙醇液中，加入三氯化铁的乙醇

	溶液，如产生蓝、蓝紫或绿色，表示挥发油中有酚性成分存在。 （3）羰基化合物：挥发油样品与氨性硝酸银试剂如发生银镜反应，表示醛类(或其他还原性化合物)存在。挥发油的乙醇溶液与2,4-二硝基苯肼或氨基脲、羟胺等试剂反应，如能产生结晶形沉淀，则表明有醛或酮类化合物存在。 **教 学 内 容 及 过 程** （4）不饱和化合物和蒽类衍生物：在挥发油三氯甲烷溶液中，滴加5%溴的三氯甲烷溶液，如出现红色退去，则表示含有不饱和化合物；继续滴加溴的三氯甲烷溶液，如出现蓝色、紫色或绿色，则表明挥发油中存在蒽类衍生物。此外向挥发油的无水甲醇溶液中加入浓硫酸时，如产生蓝色或紫色，亦表示有蒽类物质存在。 （四）色谱鉴定 挥发油的色谱鉴定，可采用薄层色谱和气相色谱法，但薄层色谱法较为常用。 鉴定挥发油的薄层色谱多采用硅胶G和中性氧化铝（Ⅱ～Ⅲ级）为吸附剂。分离烃类化合物常用石油醚(30～60℃)或正己烷为展开剂，分离含氧萜类化合物常在石油醚(30～60℃)或正己烷中加入极性较大的有机溶剂，如石油醚-醋酸乙酯(85：15)为展开剂，综上，在实际应用中，最好分别用这两类展开剂，对同一样品进行双向薄层色谱。 常用于检识挥发油类成分的薄层色谱显色剂有两大类：一类是香草醛-浓硫酸或香草醛-浓盐酸试剂，喷后105℃烘烤，挥发油中各成分均显示不同颜色。	
	新知识新信息： CO2超临界流体萃取技术提取挥发油 挥发油传统的提取方法为水蒸气蒸馏法，但由于其组分多为低沸点、易氧化物质，因而提取时容易遭到破坏。超临界流体萃取技术	

	的出现解决了这个问题。挥发油类成分的分子质量较小，具有亲脂性和低沸点的性质，在超临界CO2流体中有良好的溶解性能，所需的操作温度也较低，避免了有效成分的氧化分解，是一类最适合应用超临界CO2萃取技术提取的成分。迄今为止已成功应用该技术从当归、蛇床子、刺柏、黄花蒿、川芎、小茴香、柴胡、木香、草果、月见草、杏仁紫苏、姜黄、肉苁蓉、薄荷、连翘等中药材中提取分离出了挥发油，结果表明CO2超临界流体萃取技术有着传统水蒸气蒸馏法和溶剂法不可替代的优越性。	
作业	1．挥发油有哪些提取方法，提取的依据是什么？ 2.挥发油中酸性、碱性和含羰基成分的分离原理？ 3.如何判断挥发油中成分的沸点高低？ 4.如何用最简单的方法鉴别挥发油类成分？	
课后小结		
参考文献	姚新生主编　天然药物化学 人民卫生出版社 2002 第三版 王宪楷主编　天然药物化学 人民卫生出版社　1988 肖崇厚主编　中药化学　上海科技出版社 1997 杨其蕴主编　天然药物化学 中国医药科技出版社 1996 陈友梅主编　中药化学　山东科技出版社　1988	

中药化学实用技术

教 案 首 页

课题	模块1	**中药中挥发油类化学成分的提取分离技术** **——八角茴香中挥发油成分的提取分离与鉴定**			
班　级		课时	4	课型	实验课
教学目标	1．掌握水蒸气蒸馏法提取中药材中的挥发油的操作技术。 2．熟悉挥发油的化学组成和点滴反应检识方法。 3．了解单项二次展开和双向薄层色谱检识挥发油的方法。				
德育渗透	培养学生药学专业思想和意识，强化专业动手能力				
教学方法	指导、讨论	教学媒体	无		
新知识 新技术或 参阅资料	八角茴香的药理作用 **1.抑菌作用：** 本品水煎剂对人型结核杆菌及枯草杆菌有抑菌作用。乙醇提取物对金黄色葡萄球菌、肺炎球菌、白喉杆菌、枯草杆菌、霍乱弧菌、伤寒杆菌、副伤寒杆菌、痢疾杆菌、大肠杆菌及常见致病菌均有较强的抑制作用。 **2.刺激作用：** 挥发油中的茴香醚具有刺激作用，能促进肠胃蠕动，可缓解腹部疼痛；对呼吸道分泌细胞有刺激作用而促进分泌。可用于祛痰。 **3.升白细胞作用：**对化疗和放疗病人的白细胞减少症有较好疗效。 **4.具雌激素活性：** 本品所含茴香脑具有雌激素活性，其活性为50小鼠M.U./ml或100大鼠单位(R.U./ml)。				

双语教学	八角茴香：Fructus Anisi Stellati(拉);Chinese star anise
课后小结	提取分离和检识方法讲授中，配合实例讲解，可以帮助学生对这些内容的理解和掌握。

教　案

授课人：

中药

课题	**中挥发油类化学成分的提取分离技术** **——八角茴香中挥发油成分的提取分离与鉴定**	**时间** **地点**
教学目标	1．掌握水蒸气蒸馏法提取中药材中的挥发油的操作技术。 2．熟悉挥发油的化学组成和点滴反应检识方法。 3．了解单项二次展开和双向薄层色谱检识挥发油的方法。	**学生情况**
教学设计	**教　学　内　容　及　过　程** （一）挥发油的提取分离 称取八角茴香粗粉适量（含油率在1%左右，约200~250g），置于蒸馏瓶内，加水适量浸泡，安装水蒸气蒸馏器，加热，通水蒸气进行蒸馏，收集蒸馏液，至馏出液不再显浑浊或无挥发油芳香味时，停止蒸馏。将蒸馏液收集于一分液漏斗中，加入饱和食盐水或精制食盐，使含盐量达约2%~3%，混和均匀，密盖瓶塞静置过夜，待挥发油全部聚集于液面时，放出水层，收集挥发油，脱水干燥即得。 本实验也可采用挥发油含量测定器共水蒸馏2h，亦可得到实验用量的挥发油。 （二）挥发油薄层板点滴反应 取硅胶-CMC-Na薄层板（8cm×12cm）一块，在薄层板上打出格子，点样用的挥发油，均用乙醇稀释成5~10倍的溶液，再用细玻棒（0.5cm）蘸取各种挥发油乙醇溶液，点在横排的每个小方格内，控	**教法** **教具** 讲授 讨论 举例 提问

	制样点的大小不要超格（每横排只点一种挥发油）。再用毛细滴管吸取不同的试剂点在竖排的每个小方格内，控制斑点的大小不要超格（每竖排只点一种试剂），空白对照格也随同各竖排点相同的试剂。立即观察每一方格内颜色的变化，并初步推测该挥发油可能含有成分的类型。 检测试剂：（1）三氯化铁试液，（2）溴酚蓝试液，（3）氨性硝酸银试液， **教 学 内 容 及 过 程** （4）2,4-二硝基苯肼试液，（5）香草醛-浓硫酸试液，（6）碱性高锰酸钾试液 （三）薄层色谱鉴定 吸附剂：硅胶-CMC-Na 薄层板（6cm×12cm）和（10cm×10cm）。 样　品：自制的八角茴香油（均用 95%乙醇稀释）。 展开剂：石油醚-乙酸乙酯（85:15），石油醚（90~120℃）。 显色剂：香草醛-浓硫酸试剂。 实验结果记录：观察斑点颜色，记录图谱并计算 Rf 值。 1．单向二次展开 取硅胶-CMC 薄层板（6cm×12cm）一块，点自制的八角茴香油样品，点样后先在石油醚-乙酸乙酯（85:15）展开剂中展开，待溶剂展开至薄层板 1/2 距离处（应事先做好标记），取出薄层板，挥去展开剂后再置于石油醚中展层至终端。取出薄层板，挥去溶剂，用香草醛-浓硫酸显色剂显色，仔细观察各个斑点的位置，推测各种挥发油的组成成分类型。 ２．双向薄层层析 取 10cm×10cm 硅胶板一块，沿起始线的右侧 1.5cm 处点上八角茴香油，先在石油醚中作第一次展开，当展至终端时取出薄层板，挥尽溶剂，再将薄层板调转 90° 角，置于石油醚-乙酸乙酯（85:15）展开剂中作第二方向展开至终端，取出薄层板，同上法显色，推测挥发油组成情况。	
	新知识新信息： 八角茴香的药理作用 **1.抑菌作用：** 本品水煎剂对人型结核杆菌及枯草杆菌有抑菌作用。乙醇	

	提取物对金黄色葡萄球菌、肺炎球菌、白喉杆菌、枯草杆菌、霍乱弧菌、伤寒杆菌、副伤寒杆菌、痢疾杆菌、大肠杆菌及常见致病菌均有较强的抑制作用。 **2.刺激作用：** 挥发油中的茴香醚具有刺激作用，能促进肠胃蠕动，可缓解腹部疼痛；对呼吸道分泌细胞有刺激作用而促进分泌。可用于祛痰。 **3.升白细胞作用：**对化疗和放疗病人的白细胞减少症有较好疗效。 **4.具雌激素活性：** 本品所含茴香脑具有雌激素活性，其活性为50小鼠M.U./ml或100大鼠单位(R.U./ml)。	
作业	1.利用水蒸气蒸馏法提取挥发油有何优点？还可用什么方法提取挥发油？ 2.利用点滴反应检识挥发油的组成有何意义？单项二次展开层析法有什么优点？	
课后小结		
参考文献	姚新生主编　天然药物化学 人民卫生出版社 2002 第三版 王宪楷主编　天然药物化学 人民卫生出版社　1988 肖崇厚主编　中药化学　上海科技出版社 1997 杨其蕴主编　天然药物化学 中国医药科技出版社 1996 陈友梅主编　中药化学　山东科技出版社　1988	