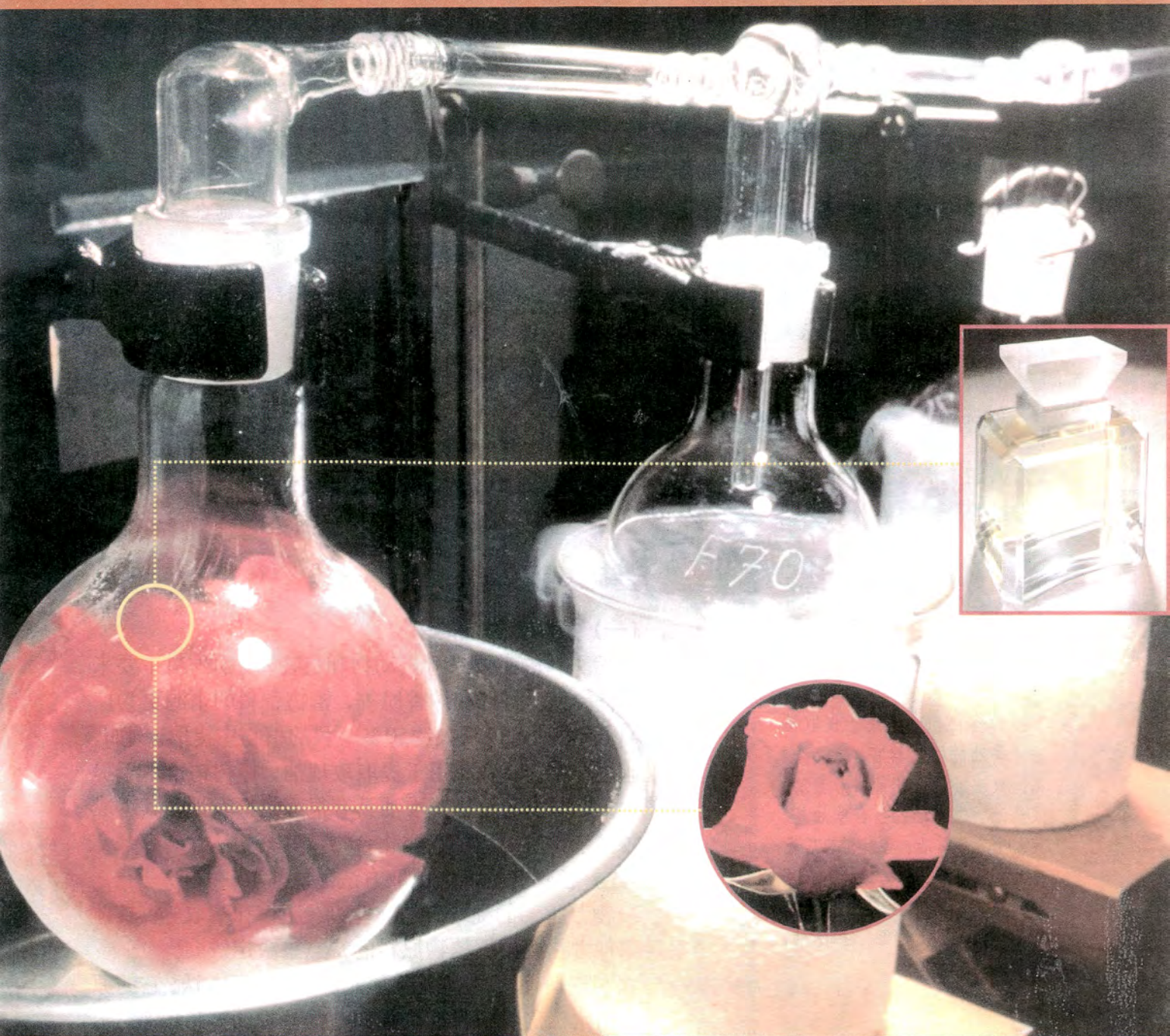


专题 6 植物有效成分的提取



从蛮荒的远古时期开始,人类就与植物结下了不解之缘。从广为流传的神农尝百草的故事到当今国内外许多企业和研究机构正忙于对各种植物有效成分的研究,反映了人类对植物资源开发和应用逐步深入的历程。科学技术的发展,使人类从依靠经验利用植物发展到对植物中的有效成分进行化学分析与分离提纯。在本专题中,我们将学习提取植物有效成分的基本方法,体验从植物中提取芳香油、从胡萝卜中提取胡萝卜素的过程。

课题 1 植物芳香油的提取

课题背景

早在古代，人类就已发现具有芳香气味的植株或花卉能使人神清气爽，将这些植物制成干品后，可当做药物和香料使用。但是，植物香料易挥发，不易储存。欧洲中世纪香料贸易的发展，促成了植物芳香油提取技术的诞生。16世纪，制备植物芳香油的技术已相当成熟。19世纪，有机化学迅速发展，人们通过分析植物芳香油的化学成分，找到了芳香的根源，进而合成了人造香料。但是，人们对天然植物芳香油的独特品质，依然情有独钟。如今，植物芳香油广泛地应用于轻工、化妆品、饮料和食品制造等方面。在本课题中，我们将了解提取植物芳香油的原理，设计简单的实验装置，从橘皮或玫瑰花中提取芳香油。

② 微生物中的真菌也可以产生芳香化合物。

② 下面的资料列举了用于提取植物芳香油的植物器官。

花：玫瑰油、橙花油、素馨油、依兰油、香堇油、金合欢油等。

茎、叶：香草油、香叶油、广藿香油、风茅油、薄荷油、薰衣草油、桉树油等。

树干：樟油、芳樟油、柏木油、檀香油等。

树皮：桂皮油、玉桂皮油、橘皮油等。

根、地下茎：鸢尾油、生姜油、岩兰草油、菖蒲油等。

果实、种子：山苍子油、杏仁油、茴香油等。

基础知识

（一）植物芳香油的来源

天然香料的主要来源是动物和植物。动物香料主要来源于麝、灵猫、海狸和抹香鲸等，植物香料的来源更为广泛。植物芳香油可以从大约50多个科的植物中提取。例如，在工业生产中，玫瑰花用于提取玫瑰油，樟树树干用于提取樟油。提取出的植物芳香油具有很强的挥发性，其组成也比较复杂，主要包括萜类化合物及其衍生物。

（二）植物芳香油的提取方法

植物芳香油的提取方法有蒸馏、压榨和萃取等。具体采用哪种方法要根据植物原料的特点来决定。

水蒸气蒸馏法是植物芳香油提取的常用方法，它的原理是利用水蒸气将挥发性较强的植物芳香油携带出来，形成油水混合物，冷却后，混合物又会重新分出油层和水层。根据蒸馏过程中原料放置的位置，可以将水蒸气蒸馏法划分为水中蒸馏、水上蒸馏和水气蒸馏。其中，水中蒸馏的方法对于有些原料不适用，如柑橘和柠檬。这是因为水中蒸馏会导致原料焦糊和有效成分水解等问题。因此，柑橘、

柠檬芳香油的制备通常使用压榨法。

植物芳香油不仅挥发性强,而且易溶于有机溶剂,如石油醚、酒精、乙醚和戊烷等。不适于用水蒸气蒸馏的原料,可以考虑使用萃取法。萃取法是将粉碎、干燥的植物原料用有机溶剂浸泡,使芳香油溶解在有机溶剂中的方法。芳香油溶解于有机溶剂后,只需蒸发出有机溶剂,就可以获得纯净的植物芳香油了。但是,用于萃取的有机溶剂必须事先精制,除去杂质,否则会影响芳香油的质量。

实验设计

下面给出了提取玫瑰精油和橘皮精油的相关资料,请选择一个实验,思考有关问题,然后进行实验设计,写出详细的实验方案。

(一) 玫瑰精油的提取

玫瑰精油是制作高级香水的主要成分,能使人产生愉悦感。玫瑰精油的价格非常昂贵,工业上大约需要5 kg玫瑰花瓣才能提取出1滴纯正的玫瑰精油。本实验只是对玫瑰精油进行粗提取,玫瑰花瓣与清水的质量比为1:4,旁栏中绘出了操作流程图中(图6-1)。

[资料一] 根据玫瑰精油的性质选择提取方法

玫瑰精油的化学性质稳定,难溶于水,易溶于有机溶剂,能随水蒸气一同蒸馏。请根据这些性质,思考有关玫瑰精油提取方法的问题。

1. 如果使用水蒸气蒸馏法,你认为在水中蒸馏、水上蒸馏和水气蒸馏的方法中,哪一种更简便易行?

2. 可以使用有机溶剂萃取吗? 使用萃取的方法有哪些优点和不足?

[资料二] 水蒸气蒸馏的原理和装置

不知你是否注意过,家里烧菜的时候,当烧肉或者熬汤时,锅盖的内表面往往会出现许多乳白色的液滴,当锅盖冷却下来后,这些乳白色的液滴会分离成油滴和水滴。乳白色液滴是油随着水一同蒸发而形成的,冷凝后,油与水又会重新分离。水蒸气蒸馏植物芳香油应用了同样的原理。但是,提取玫瑰精油时,能够只用锅和锅盖吗? 这恐怕不行,至少我们会担心蒸馏出的玫瑰油因不能及时收集,会重新落回锅里。那么,应该使用怎样的装置呢? 图6-2是化学实验中常用的蒸馏装置,请分析装置中每一部分分别有哪些作用。如果没有现成的仪器用具,你能自己设计一套蒸馏装置吗?

用于提炼玫瑰精油的玫瑰花要在花开的盛期采收,大约是每年的5月上、中旬。在此阶段,花朵含油量最高。



图6-1 提取玫瑰精油的实验流程示意图

想一想，图中的装置应该按照怎样的顺序来安装？



图 6-3 分液漏斗



橘味饮料

① $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液的俗名是石灰水，pH 为 12，强碱性，能够破坏细胞结构，分解果胶，防止橘皮压榨时滑脱，提高出油率。

② 实验中要注意避免石灰水与皮肤接触。橘皮可以放入家用榨汁机中粉碎压榨，但要注意安全。

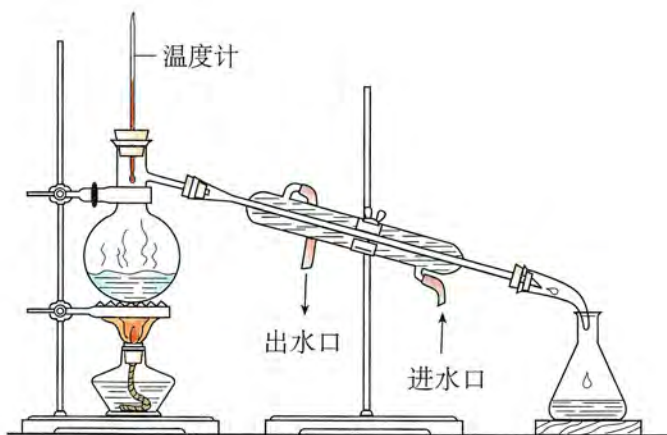


图 6-2 蒸馏装置

〔资料三〕 乳浊液的处理和玫瑰液的回收

水蒸气蒸馏后，锥形瓶中将收集到乳白色的乳浊液，这是玫瑰油与水的混合物。下一步，我们希望能将玫瑰油与水分开。这时，只需向乳化液中加入 NaCl ，增加盐的浓度，就会出现明显的分层。然后再用分液漏斗（图 6-3）将这两层分开。分离的油层还会含有一定的水分，一般可以加入一些无水 Na_2SO_4 吸水，放置过夜，再过滤除去固体 Na_2SO_4 就可以得到玫瑰油了。

（二）橘皮精油的提取

从橘皮中提取的橘皮油，无色透明，具有诱人的橘香味，主要成分为柠檬烯，是食品、化妆品和香水配料的优质原料，具有很高的经济价值。橘皮精油主要贮藏在橘皮部分，由于橘皮精油的有效成分在用水蒸气蒸馏时会发生部分水解，使用水中蒸馏法又会产生原料焦糊的问题，所以一般采用压榨法。图 6-4 绘出了具体的操作流程。

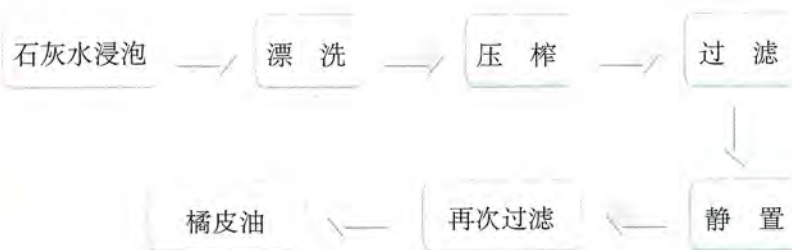


图 6-4 提取橘皮精油的实验流程示意图

〔资料一〕 橘皮的处理

新鲜的柑橘皮中含有大量的果蜡、果胶和水分，如果

直接压榨，出油率较低。为了提高出油率，需要将柑橘皮干燥去水，并用石灰水浸泡。为了能将柑橘皮均匀地浸泡在石灰水中，想一想，可以采取哪些措施？你不妨将未经浸泡的样品作为对照，探究浸泡时间对出油率的影响。

[资料二] 橘皮的压榨

压榨之前，首先要用流水漂洗橘皮，捞起橘皮后，沥干水分。压榨是个机械加压过程，既要使原料压紧，防止原料滑脱，又要将油分挤压出来。你可以参考图示的手动压榨的原理（图6-5），自己设计压榨的方案。设计时要考虑容器能够承受的压力范围，防止将容器压破，导致实验失败和发生安全事故。

为了使橘皮油易于与水分离，还要分别加入相当于橘皮质量0.25%的NaHCO₃和5%的Na₂SO₄，并调节pH至7~8。

[资料三] 压榨液的处理

压榨液中含有橘皮精油和大量的水分，还有一些糊状残渣等杂质。可以先用普通布袋过滤除去固体物和残渣，然后离心进一步除去质量较小的残留固体物，再用分液漏斗或吸管将上层的橘皮油分离出来。此时的橘皮油还含有少量的水和果蜡，需在5~10℃下静置5~7d，使杂质沉淀，用吸管吸出上层澄清橘皮油，其余部分通过滤纸过滤，滤液与吸出的上层橘油合并，成为最终的橘皮精油。

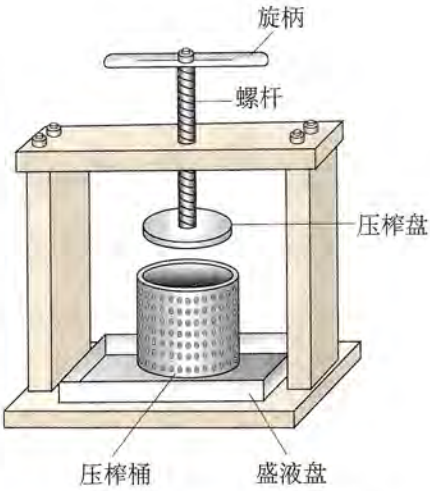


图6-5 手动压榨原理示意图

操作提示

(一) 玫瑰精油的提取


- 1. 蒸馏时许多因素都会影响产品的品质。例如，蒸馏温度太高、时间太短，产品品质就比较差。如果要提高品质，就需要延长蒸馏的时间。
- 2. 蒸馏操作时的注意事项请查阅相关的有机化学实验手册。

(二) 橘皮精油的提取

橘皮在石灰水中的浸泡时间为10 h以上。橘皮要浸透，这样压榨时不会滑脱，出油率高，并且压榨液的黏稠度不会太高，过滤时不会堵塞筛眼。

结果分析与评价

- 1. 你是否提取出了玫瑰精油或橘皮精油？你能描述提取出的精油的特点吗？
- 2. 请根据你的实验结果，计算出油率，分析成功的经验或失败的教训，提出改进的建议。

 出油率 = $\frac{\text{芳香油质量}}{\text{原料质量}}$

课题延伸

本实验提取的玫瑰精油和橘皮精油中仍然含有大量的杂质,你可以在查阅资料的基础上,进一步提纯芳香油,使芳香油的纯度更高、香气更浓厚。

如果你有兴趣的话,可以在提取玫瑰精油或橘皮精油的基础上,查阅资料,设计提取其他植物芳香油的实验方案,如薄荷油、茉莉油和桉叶油等。



练习

1. 不同植物的芳香油具有不同的气味,并不是所有的芳香油闻起来都香。此外,使用芳香油时往往还要添加其他成分,或其他几种芳香油混合使用。请你查阅资料,了解不同植物芳香油的特点、用途及使用方法。

2. 请进行一次社会调查,了解周围地区是否有厂家生产芳香油,生产哪些芳香油,这些芳香油在人们日常生活中的作用以及生产芳香油的经济效益与发展前景。

课题2 胡萝卜素的提取

课题背景

从胡萝卜中提取出的橘黄色物质包括多种结构类似物,统称为胡萝卜素(carotene)。胡萝卜素的化学分子式中包含多个碳碳双键,根据双键的数目可以将胡萝卜素划分为 α 、 β 、 γ

三类, β -胡萝卜素是其中最主要的组成成分。一分子的 β -胡萝卜素在人或动物的小肠、肝脏等器官被氧化成两分子的维生素A,因此,胡萝卜素可以用来治疗因缺乏维生素A而引起的各种疾病,如夜盲症、幼儿生长发育不良、干皮症等。胡萝卜素还是常用的食品色素,广泛地用作食品、饮料、饲料的添加剂。最近发现天然胡萝卜素还具有使癌变细胞恢复成正常细胞的作用。

2003年,国内市场上 β -胡萝卜素的价格不菲,人工合成的 β -胡萝卜素约为每千克1.1万元,天然 β -胡萝卜素的价格约为每千克1.8万元。国际上天然 β -胡萝卜素的价格更高。世界上 β -胡萝卜素的年需求量在1500t以上,年销售额约为3亿美元,并以每年7%~10%的速度递增。在本课题中,我们将尝试从胡萝卜中提取胡萝卜素。



β -胡萝卜素的结构式

基础知识

胡萝卜素是橘黄色结晶,化学性质比较稳定,不溶于水,微溶于乙醇,易溶于石油醚等有机溶剂。与 β -胡萝卜素化学结构类似的胡萝卜素大约有100多种,它们大多存在于蔬菜中。胡萝卜等蔬菜是提取天然 β -胡萝卜素的原料。

工业生产上,提取天然 β -胡萝卜素的方法主要有三种,一是从植物中提取,二是从大面积养殖的岩藻中获得,三是利用微生物的发酵生产。本课题所提供的方法只能提取胡萝卜素的混合物,如果要获得 β -胡萝卜素,还必须对产物进行进一步分离。

实验设计

根据胡萝卜素易溶于有机溶剂的特点,可以考虑有机溶剂萃取的方法。具体选择哪一种有机溶剂作萃取剂,实验中还需要考虑哪些因素,请你参考实验流程(图6-6)及

② 在用胡萝卜做菜时,菜中的浮油会呈现橘黄色,这种颜色是由胡萝卜素溶解在油中产生的。溶解的胡萝卜素容易被人体吸收,因此,炒胡萝卜时要多加些油。

美国、日本、英国等国已研究培育出 β -胡萝卜素含量高,并且能够抗病虫害的胡萝卜新品种,为天然 β -胡萝卜素的生产提供了优质的原料。一般每吨胡萝卜可以提取胡萝卜产品 50~100 kg,其中胡萝卜素的含量占产品总量的 10% 左右。

石油醚、乙酸乙酯、乙醚、苯和四氯化碳的沸点分别为 90~120 $^{\circ}\text{C}$ 、77 $^{\circ}\text{C}$ 、35 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ 和 76 $^{\circ}\text{C}$ 。

石油醚并不是醚类化合物,而与汽油、煤油类似,是具有一定碳链长度的烷烃混合物。

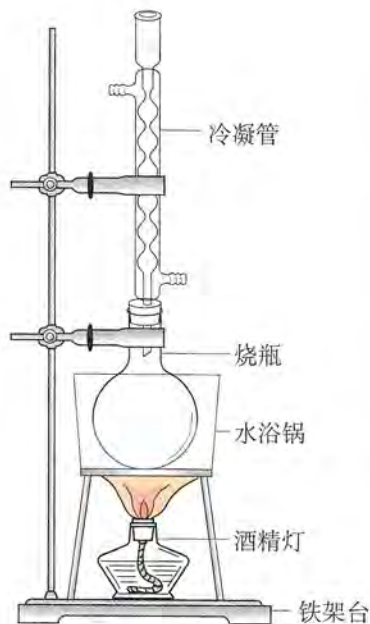


图 6-7 提取胡萝卜素的装置

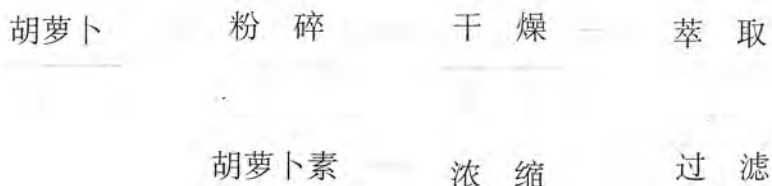


图 6-6 提取胡萝卜素的实验流程示意图

下面的资料,进行设计。

〔资料一〕 萃取剂的选择

用做溶剂的有机物分为水溶性和水不溶性两种。乙醇和丙酮能够与水混溶,是水溶性有机溶剂;石油醚、乙酸乙酯、乙醚、苯、四氯化碳等不能与水混溶,称为水不溶性有机溶剂。

萃取胡萝卜素的有机溶剂应该具有较高的沸点,能够充分溶解胡萝卜素,并且不与水混溶。此外,还需要考虑萃取效率、对人的毒性、是否易燃、有机溶剂是否能从产品中完全除去、会不会影响产品质量等问题。综合考虑以上因素,回答下面的问题。

1. 乙醇和丙酮能够用于胡萝卜素的萃取吗?为什么?

2. 在石油醚、醋酸乙酯、乙醚、苯和四氯化碳这几种有机溶剂中,哪种最适宜用来提取胡萝卜素?如果不能确定,请先选出两三种有机溶剂进行萃取实验,再从中选择出萃取效果最好的有机溶剂。

〔资料二〕 影响萃取的因素

萃取的效率主要取决于萃取剂的性质和使用量,同时还受到原料颗粒的大小、紧密程度、含水量、萃取的温度和时间等条件的影响。一般来说,原料颗粒小,萃取温度高,时间长,需要提取的物质就能够充分溶解,萃取效果就好。因此,萃取前,要将胡萝卜进行粉碎和干燥。萃取的最佳温度和时间可以通过设置对照实验来摸索。需要注意的是,在探究一种因素对萃取效率的影响时,其他因素要保持不变。

〔资料三〕 胡萝卜素提取装置的设计

萃取过程应该避免明火加热,采用水浴加热,这是因为有机溶剂一般是易燃物,直接使用明火加热容易引起燃烧、爆炸。为了防止加热时有机溶剂挥发,还要在加热瓶口安装回流冷凝装置(图 6-7)。萃取液的浓缩可直接使用蒸馏装置(参见本专题课题 1)。在浓缩之前,还要进行过滤,除去萃取液中的不溶物。

操作提示

1. 新鲜的胡萝卜含有大量的水分，在干燥时要注意控制温度，温度太高、干燥时间太长会导致胡萝卜素分解。

2. 胡萝卜干燥的速度和效果与破碎程度、干燥方式有关。如果有条件，可以使用烘箱烘干，也可以用热风吹干。

结果分析与评价

1. 将获得的实验数据进行整理，绘制图表，分析数据，确定最佳萃取条件，并进行验证。

2. 将提取的胡萝卜素粗品通过纸层析进行鉴定，鉴定方法如下。在 $18\text{ cm} \times 30\text{ cm}$ 滤纸下端距底边 2 cm 处做一基线，在基线上取 A、B、C、D 四点，用最细的注射器针头分别吸取 $0.1 \sim 0.4\text{ mL}$ 溶解在石油醚中的标准样品和提取样品，在 A、D 和 B、C 点上点样。点样应该快速细致，在基线上形成直径为 2 mm 左右的圆点，每次点样后，可用吹风机将溶剂吹干，注意保持滤纸干燥。等滤纸上的点样液自然挥发干后，将滤纸卷成圆筒状，置于装有 1 cm 深的石油醚的密封玻璃瓶中（图 6-8）。等各种色素完全分开后，取出滤纸，让石油醚自然挥发后，观察标准样品中位于展开剂前沿的胡萝卜素层析带（图 6-9）。看看萃取样品中是否也出现了对应的层析带，与标准样品的有什么区别，并分析产生区别的原因。

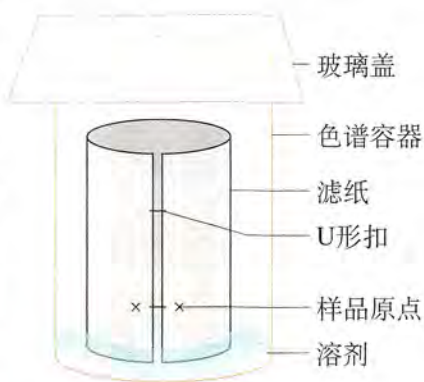


图 6-8 纸层析装置示意图

① 萃取回流和浓缩蒸馏时要注意操作安全。

② 标准样品可以在化学试剂商店购买。

③ 点样应该快速细致，点样后会在基线上形成细小的圆点，注意保持滤纸干燥。

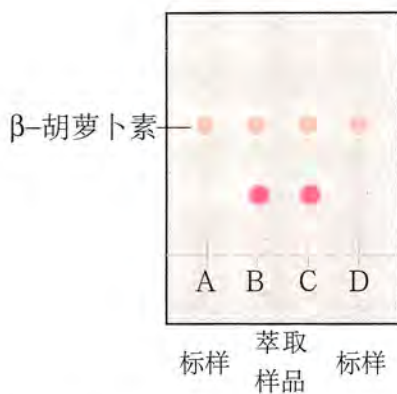


图 6-9 胡萝卜素的纸层析结果示意图



练习

1. 请你比较水蒸气蒸馏、压榨法和有机溶剂萃取在实验原理、方法步骤及适用范围方面的异同，并分析这三种方法的优点和局限性。

2. 有机溶剂萃取法广泛应用于动植物有效成分的分离。请你查阅相关资料，了解一种动植物有效成分的萃取方案，并将这一内容写成一篇科普短文。