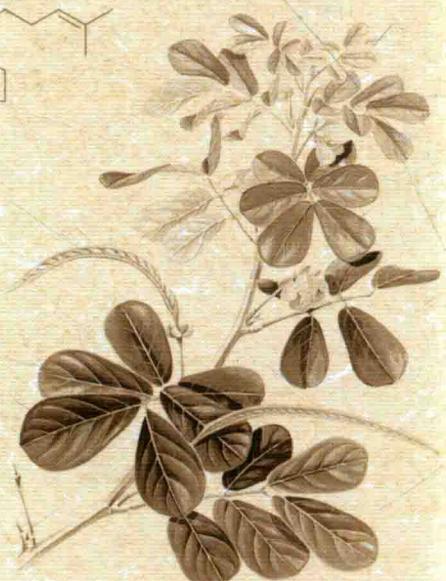
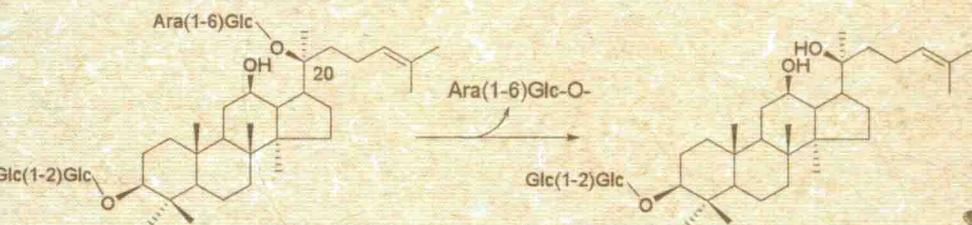




中药炮制化学

主编 贾天柱 许 枫

本书创新性地以化学成分为纽带，将现代化学与传统中药炮制学相结合，探讨了中药炮制过程中化学成分量变和质变的规律与生物效应。结合前沿的各种谱学、组学手段，促进传统炮制原理的解析与工艺改进和创新，全面揭示中药炮制的科学内涵。同时提出了炮制化学、化学炮制、生物炮制、定向炮制等新观点，为中药炮制深入研究给出新思路，为中药现代化研究开辟新途径。



上海科学技术出版社

Shanghai Scientific & Technical Publishers

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

中药炮制化学

主编·贾天柱 许 桢

上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

中药炮制化学 / 贾天柱, 许柟主编. —上海: 上海科学技术出版社, 2015. 10

ISBN 978 - 7 - 5478 - 2780 - 2

I. ①中… II. ①贾… ②许… III. ①中药炮制学
IV. ①R283

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 189645 号

中药炮制化学

主编 贾天柱 许 柏

上海世纪出版股份有限公司 出版
上海科学技术出版社
(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235)

上海世纪出版股份有限公司发行中心发行
200001 上海福建中路 193 号 www.ewen.co
上海中华商务联合印刷有限公司印刷
开本 787×1092 1/16 印张 41.75
字数 860 千字
2015 年 10 月第 1 版 2015 年 10 月第 1 次印刷
ISBN 978 - 7 - 5478 - 2780 - 2/R · 977
定价: 198.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题, 请向工厂联系调换

内 容 提 要

中药炮制是一项极具特色的传统制药技术,要揭示中药炮制的原理和科学内涵,必须从炮制前后化学成分变化方面深入研究。中药炮制化学便是本书作者率先提出并研究的一门新兴学科,是中药炮制学的外延学科,是非常有发展前景的学科。

本书创新性地以化学成分为纽带,将现代化学与传统中药炮制学相结合,探讨了中药炮制过程中化学成分量变和质变的规律与生物效应。同时结合前沿的各种谱学、组学手段,促进传统炮制原理的解析与工艺改进和创新,全面揭示中药炮制的科学内涵。本书还提出了中药化学炮制学的研究线路及其制法,即:根据已知化学成分的分类和性质进行炮制的定向炮制;根据中药品性进行炮制,改变或增强药性,降低毒性的定性炮制;为获得更多的目的产物,将传统发酵技术和现代发酵技术结合的发酵炮制等。

本书基于最新的国家科技支撑课题研究成果,是作者独辟蹊径的创新性研究工作汇集,内容丰富、新颖,既有独到的理论见地,又有鲜活的研究实例,开创了传统中药炮制的新途径,提升了其研究高度,对于中药现代化研究的发展颇具意义,可为中药行业的研究人员和其他从业人员提供有实用价值的学术参考。

编委会名单

主编 贾天柱 许 枝

副主编 (按姓氏笔画排序)

才 谦 邓仕任 史 辑 张 旭 张振秋

郑 或 高 慧 郭晏华 鞠成国

编 委 (按姓氏笔画排序)

才 谦 王丽娜 邓仕任 史 辑 刘蓬蓬

刘腾飞 许 枝 李可强 李学涛 张 凡

张 旭 张振秋 陈 缤 陈晓霞 林桂梅

郑 或 单国顺 赵 清 赵敏杰 姜 丽

袁子民 贾天柱 贾坤静 徐 月 徐 钢

高 慧 郭晏华 鞠成国

前　　言

中药炮制是一门传统的制药技术,更是一门古老而年轻的学科。说其古老是因其历史悠久,底蕴厚重,可以说有了中药就有了中药炮制。正是因为这种厚重成就了其中国特色,因其特色成为国家非物质文化遗产。也是因为其特色,在国外没有对应的学科,科研起步晚,人员少,因此又是一门年轻的学科。尽管如此,炮制人从未放弃过,一直在孜孜以求,尤其是在炮制前后化学成分变化方面的研究,始终在不断深入。中药炮制的突破在其原理研究,炮制原理的解析在化学成分转化机制研究,中药炮制化学的研究就显得格外重要。因此,我们在2004年南昌召开的全国中药炮制学术年会上就提出了“中药炮制化学与化学炮制学研究”的新观点,并于2010年在《世界科学技术——中医药现代化》上发表了相关论文。基于多年的科研积累和炮制原理解析的迫切需要,促成了《中药炮制化学》的编写。尽管炮制化学目前还不能称为一门独立的学科,但它却像一棵萌芽破土的小草,蕴含着无限生机,将来必定会发展成为一个活力四射的新兴学科。《中药炮制化学》暂且作为一块砖头抛出,期待着美玉的到来。那一天,将是炮制原理得到深入诠释的时刻。

本书是根据我们多年教学和科研成果编写的首部炮制化学专著,内容主要来自作者多年承担的国家攻关和支撑课题,以及国家自然基金和行业专项课题,同时结合国内外研究文献,经整合提炼而成。本书是炮制学者对炮制事业热忱追求的结晶,更是中药炮制学的一次升华。我常讲中药炮制是个金矿,需要深度挖掘,那么中药炮制化学将成为打开这个金矿的钥匙。本书分为三部分:

第一部分是中药炮制化学。绪言给出了炮制化学的定义,总结了炮制过程中发生的各种化学反应,如氧化反应、水解反应等。并首次提出炮制转化的概念,说明了研究炮制过程中化学成分提取、分离、分析等研究方法。本书收载了近年作者的炮制研究成果,如川乌、草乌炮制后双酯型生物碱水解而减毒;白术炮制后苍术酮氧化为白术内酯而增强健脾作用,提出了“减酮减燥、增酯增效”的理论;狗脊炮制后发生的梅拉德反应,使5-羟甲基糠醛和其他吡喃酮类成分含量增加,原儿茶酸含量的增加是因其相应的苷水解所致;肉豆蔻炮制后毒性成分肉豆蔻酸的含量降低,止泻成分甲基丁香酚的含量增加,由此提出“降醚减毒、增酚增效”的原理等。这些成果均能较好地说明炮制的化学成分变化与炮制原理的关系。

第二部分是化学炮制,这也是作者首次提出的。主要是采用化学辅料和新辅料进行炮制,从而获得减毒增效的优质饮片。在提炼和总结炮制化学反应的同时,还可利用这些反应

去指导创新炮制工艺,这就是化学炮制的意义。化学炮制无疑是对中药炮制的一个整体推进和提升,当然这还是处于一个探索阶段的学科。

第三部分是生物炮制,这仍是作者首次提出的。主要包括抑酶炮制、酶促炮制和发酵炮制。生物炮制不同于生物转化,但可以起到生物转化的作用。生物炮制用的是饮片,是固体;生物转化用的是单体,是微生物和酶。但生物炮制的前景更为广阔。

本书一个很大的特色是每个品种后边都有结语,除了概述炮制作用和原理之外,还提出了存在的问题和应该进一步研究的内容,这可以成为对炮制感兴趣的青年学者选题的依据。

中药炮制化学终究要发展成一门完善的学科,尽管目前还只是个雏形。也许有人一提到化学就害怕,就会想到是否偏离了传统特色,但我们认为中药炮制化学与化学炮制的关键在于如何掌控与应用。用之太过自然为害,用之得宜收获利好。正如李时珍《本草纲目》在巴豆项下所说:“用之得宜,皆有功力,用之失宜,参术亦能为害,况巴豆乎。”我们是最注重传统炮制理论和技术的,原则是:在继承中创新,在创新中发展。宗旨是:禀雷公之法,扬炮制精华。

对于炮制原理研究我总结了九字箴言:找差别,做原理,改工艺。也就是说,炮制研究就是找炮制前后化学成分的变化,哪些成分增加了,哪些成分减少了,哪些成分转化了,转成什么了,都要去深入研究,把这些变化研究透了炮制原理也就基本清楚了。当炮制原理清晰后就可以根据原理去改进或创立新的炮制工艺,如过去川乌的炮制方法有用甘草水煮的,有用豆腐煮的,也有用甘草金银花水煮的,当清楚了川乌的减毒原理是乌头碱的水解过程后,只需采用水煮或蒸制就可以降低毒性,从而产生新的、简单的炮制工艺。

书中大胆提出了很多炮制的新观点,除了以前提出的化学炮制、定性炮制、定向炮制外,作者首次提出了生物炮制、抑酶炮制、酶促炮制和炮制转化等新概念,意在促进中药炮制的发展。中药炮制是传统的制药技术,化学制药和生物技术等是现代制药技术,而化学炮制和生物炮制则是传统与现代结合的产物,说明传统炮制技术正在向现代炮制技术发展,将来可能达到异曲同工之妙用。正如经典生物学用还原论的方法去研究,以为找到基因就可以解决所有问题。其实不然,所以又开始了谱学和组学的系统研究,运用这些技术去解决细胞内所有组成成分及其相互关系在各种扰动下的动态测量和数学建模,明确细胞的设计原理和运行规律,达到重新设计新的系统或优化现有系统的目的,也就是开展系统生物学研究。系统生物学被认为是现代整体观,与中医药的整体观必将是殊途同归。

中药炮制过去也一直是用“分割式”还原论的方法去研究,现在在系统生物学研究的启迪之下,中药炮制研究必须引入现代科学技术手段,运用整体思维观念,开展综合性、创新性研究,走出中药炮制的可行之路。

本书分类按化学成分分类,但因中药中含有多类成分,很难把界限划得十分清晰,只能按主要成分分类,因此有相互包容的现象存在。尽管蛋白质、氨基酸和糖类等单列章节,仍有部分单味药里的内容没有能完全抽出。

本书在单品种下均有作者署名。第一章由贾天柱执笔,第二部分化学炮制和第三部分生物炮制的序言和总稿均由贾天柱负责。第二章由许树、贾天柱负责;第三章由才谦负责;

第四章由张振秋负责。其他各章总稿和序言：第五章由许树负责；第六章、第九章由史辑负责；第七章由鞠成国负责；第八章、第十二章由邓仕任负责；第十章由高慧负责；第十一章由张旭负责。书中化学结构式均由郑或绘制。最后由两位主编和史辑完成全部统稿。书中炮制化学发展概况和发酵发展概况引用了陈滨博士论文《中药炮制发展简史》部分内容。

感谢国家自然基金课题、国家攻关及支撑课题、国家行业专项等课题的支持，感谢所有关心和支持中药炮制研究的领导和专家，感谢书中引用文献的作者，更感谢我的恩师付宝庆教授的培养，也以此书告慰先师。

尤其要感谢国家科学技术学术著作出版基金的资助，如果没有国家出版基金的资助，本书将难以付梓。

本书属填补空白之作，大胆创新，肯定有很多地方存在问题，期望同道给予指正。



2015年5月于大连

目 录

第一部分 炮 制 化 学

第一章 缇言	3
第一节 中药炮制化学的性质与任务	3
第二节 中药炮制化学的发展概况	4
第三节 定形炮制之化学成分变化	9
第四节 定性炮制之化学成分变化	13
第五节 增效炮制之化学成分变化	17
第六节 減毒炮制之化学成分变化	22
第二章 中药炮制转化及其化学反应类型	25
第一节 炮制转化	25
第二节 炮制转化的化学反应类型	28
第三章 中药炮制品化学成分性质及提取分离方法	39
第一节 糖类	39
第二节 苷类	42
第三节 醇类	45
第四节 香豆素类	48
第五节 木脂素类	50
第六节 黄酮类	51
第七节 蒽类	55
第八节 挥发油	58
第九节 三萜类	60
第十节 四环皂苷类	64

第十一节 生物碱类	66
第十二节 鞣质类	69
第十三节 其他成分	74
第四章 中药炮制品化学成分分析方法	77
第一节 化学分析法	77
第二节 光谱分析法	79
第三节 色谱分析法	86
第四节 联用技术	100
第五章 香类成分中药炮制的化学变化	111
第一节 黄酮苷在炮制过程中的变化	114
侧柏叶	114
大蓟	119
槐花(槐米)	122
甘草	127
骨碎补	132
蒲黄	134
沙苑子	140
淫羊藿	142
第二节 三萜皂苷在炮制过程中的变化	151
柴胡	151
地榆	157
人参	161
三七	169
黄芪	174
商陆	178
酸枣仁	182
远志	188
第三节 蒽醌苷和二苯乙烯苷在炮制过程中的变化	192
大黄	192
茜草	199
巴戟天	205
决明子	210
何首乌	218

虎杖	224
第四节 简单苯丙素苷和木脂素苷在炮制过程中的变化	228
补骨脂	228
牛蒡子	232
杜仲	235
第五节 环烯醚萜苷在炮制过程中的变化	241
地黄	241
山茱萸	246
第六节 蛇体皂苷在炮制过程中的变化	255
知母	255
葫芦巴	262
第七节 其他苷类在炮制过程中的变化	265
苍耳子	265
女贞子	272
肉苁蓉	280
仙茅	285
梔子	290
狗脊	295
芥子	299
茱萸子	305
诃子	310
 第六章 萜类成分中药炮制的化学变化	314
第一节 二萜类成分在炮制过程中的变化	315
芫花	315
甘遂	320
第二节 三萜类成分在炮制过程中的变化	326
泽泻	326
川楝子	333
京大戟	338
木鳖子	341
 第七章 挥发油及油脂类成分中药炮制的化学变化	345
肉豆蔻	346
艾叶	353

川芎	357
干姜	360
荆芥(荆芥穗)	364
木香	366
王不留行	370
枳实	376
薏苡仁	382
柏子仁	385
巴豆	390
第八章 生物碱类成分中药炮制的化学变化	396
附子	397
草乌	400
川乌	404
黄连	409
黄柏	413
马钱子	417
麻黄	422
槟榔	425
吴茱萸	430
第九章 糖类成分中药炮制的化学变化	437
第一节 梅拉德反应	437
第二节 水解反应	445
第三节 焦糖化反应	446
第十章 蛋白质和氨基酸类成分中药炮制的化学变化	453
蛋黄馏油	454
黑豆馏油	459
竹沥	460
桑螵蛸	465
水蛭	470
阿胶	475
鸡内金	478
僵蚕	480

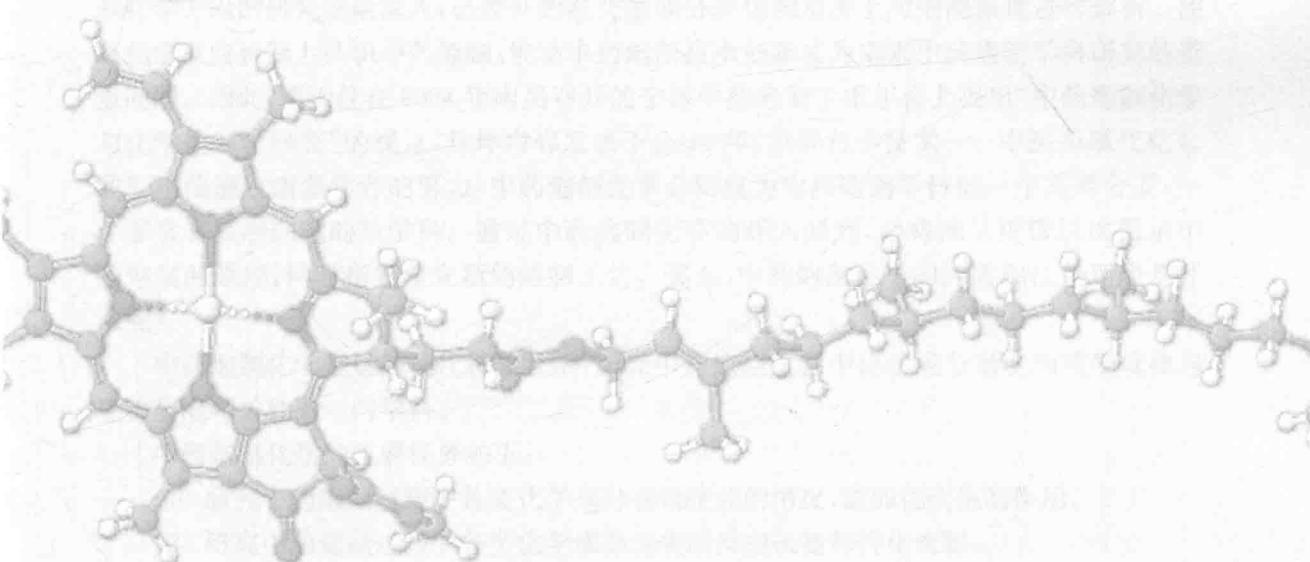
半夏	486
天南星	493
第十一章 无机成分中药炮制的化学变化	499
石膏	502
炉甘石	506
寒水石	511
自然铜	515
白矾	520
芒硝	523
硼砂	526
磁石	528
雄黄	534
朱砂	538
赭石	542
秋石	546
第十二章 其他类成分中药炮制的化学变化	550
蟾酥	551
火麻仁	557
五味子	563
山楂	570
牵牛子	574
第二部分 化 学 炮 制	
第十三章 化学炮制概述	581
第一节 中药化学炮制的性质与任务	581
第二节 中药化学炮制的发展概况	583
第十四章 化学炮制之酸制	585
延胡索	586
第十五章 化学炮制之碱制	590
斑蝥	591

第十六章 化学炮制之氯制	595
白术	595

第三部分 生物炮制

第十七章 生物炮制概述	605
第一节 中药生物炮制的性质与任务	605
第二节 中药生物炮制的发展概况	605
第十八章 抑酶炮制	609
苦杏仁	610
黄芩	613
第十九章 酶促炮制	619
麦芽	620
第二十章 发酵炮制	627
神曲	632
红曲	636
淡豆豉	640
青黛	646
胆南星	650
百药煎	653

第一部分 炮制化学



分子生物学、生物化学、药理学等现代科学技术的迅猛发展，使炮制研究发生了质的飞跃。

本部分将从分子水平上探讨炮制过程中化学成分的变化，以及炮制方法对药物成分的影响。

第一章 緒 言

第一节 中药炮制化学的性质与任务

中药炮制学最具中医药特色,是一门古老而年轻的学科。说其有特色是因为炮制是中国独有的传统技艺,在所有中药学科中,唯有炮制在国外没有对应的学科;说其古老是因为炮制历史悠久,可以说是有了中药便有了炮制;说其年轻是因为中药炮制传统的内容多,现代的内容少。用现代的科学技术手段研究中药炮制的历史还很短,且不够深入,很多中药的炮制原理还不清楚。从国家“七五”课题开始,到“十一五”课题研究,以及国家中医药行业专项课题和国家自然科学基金课题等的研究,极大地促进了中药炮制学科的发展。尤其是炮制化学方面的研究逐渐深入,已经开始在化学成分转化的角度上对炮制原理进行解析。使从化学反应机制上认识中药炮制、推动中药炮制技术创新成为未来中药炮制学科研究的重点问题。因此,贾天柱在2004年南昌召开的全国中药炮制学术年会上提出“中药炮制化学与化学炮制学研究”的观点,具体内容发表于2010年《世界科学技术——中医药现代化》。我们坚信通过诸多学者的努力,中药炮制化学必将成为中药炮制学科的一个重要分支,一个非常有发展前途的新学科。通过中药炮制化学的深入研究,必将能从更深层次揭示中药炮制的原理,同时指导建立新的炮制工艺。那么,中药炮制化学的性质和任务到底是什么呢?

中药炮制化学是运用现代科学技术,研究中药炮制过程中化学成分量变和质变规律与生物效应相关性的一门学科。

中药炮制化学的主要任务如下:

- (1) 研究中药炮制过程中各类化学成分含量变化的情况,进而说明炮制作用。
- (2) 研究中药炮制过程中各类化学成分发生的反应机制和转化机制。
- (3) 研究中药炮制过程中各种化学成分的转化或消长情况与炮制增效或减毒的相关性,揭示其炮制原理。
- (4) 根据中药炮制过程中化学成分的转化或消长情况,以及减毒增效原理,改进并创新炮制工艺。