

# 中草药有效成分提取与分离

(第二版)

中国科学院上海药物研究所 编著

上海科学技术出版社

中草药有效成分提取与分离

(第二版)

中国科学院上海药物研究所 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路150号)

发行所在上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 15.75 字数 410,000

1983年7月第1版 1983年7月第1次印刷

印数 1—10,000

书号: 14119·1559 定价: 1.76元

## 编者的话

1972年,为适应群众性开展中草药科研工作的需要,在总结我们植物化学研究工作经验的基础上,集体编写了这本册子,由于考虑到介绍的一些方法涉及某些生产工艺,当时征求有关单位意见后暂作国内发行。本书出版后受到了广大读者的欢迎与关怀,不少读者提出了许多宝贵意见,并希望能公开出版。这次,根据近几年中草药成分分离工作的实践,对本书各章节作了较多的补充与修改,并结合新分离技术的发展补充了高效薄层层析、聚丙烯酰胺凝胶电泳技术、液滴逆流层析、干柱层析及高效液相层析等章节,在各论中也增加了一些章节,实例也有不少增减。为便于读者查阅补编了中西文索引,并在各章后面列入了主要作者。本书着重于普及,着重于植物化学成分分离方法的介绍,因此主要供广大从事中草药化学工作同志参考。本书编写过程中得到植物化学研究室全体同志的支持,朱巧贞同志、贺贤国同志为本书出版做了大量工作,在此一并致谢。

徐任生 陈仲良

1981年6月

# 目 录

## 编者的话

概论	1
一、中草药有效成分的概念	1
二、分离有效成分的意义	3
三、努力创造我国的新医学新药学	5

## 第一篇 基本方法和技术

第一章 预试验	7
一、预试验的目的和要求	7
二、预试验溶液的制备	9
三、预试验试剂的配制和各类成分的检查	10
1. 生物碱(10) 2. 氨基酸、肽和蛋白质(11) 3. 有机酸(11)	
4. 酚类化合物和鞣质(12) 5. 糖、多糖和配糖体(甙)(13)	
6. 皂甙(14) 7. 甾体(15) 8. 黄酮体(15) 9. 香豆素与萜类	
内酯化合物(16) 10. 强心甙(17) 11. 蒽醌类(18) 12. 挥发	
油和油脂(18) 13. 甙(19)	
第二章 中草药有效成分的经典提取分离方法	20
一、各种提取方法	22
1. 水提取(23) 2. 有机溶剂提取(24) 3. 酸性、碱性有机溶	
剂提取(27) 4. 水蒸气蒸馏(27) 5. 酶解或抑制酶解(27)	
6. 化学处理(28) 7. 升华法(28)	
二、各种分离纯化方法	28
1. 溶剂处理(29) 2. 酸碱处理(33) 3. 制备衍生物(33)	
4. 吸附法(34) 5. 沉淀法(34) 6. 分馏法(37) 7. 盐析	
法(37) 8. 透析法(38)	

三、几种杂质的处理.....	38
1. 鞣质(38) 2. 叶绿素(39) 3. 油脂、蜡和树脂(40) 4. 蛋 白质(40) 5. 无机盐(40) 6. 糖和淀粉(40)	
第三章 结晶、复结晶和有效成分纯度的判断.....	42
一、结晶的条件.....	43
二、结晶溶剂的选择.....	44
三、分步结晶法.....	46
四、结晶的形状.....	46
五、有效成分纯度的判断.....	46
1. 结晶形态和色泽(47) 2. 熔点和熔距(47) 3. 色层分析 法(48)	
第四章 中草药有效成分的鉴定.....	51
1. 元素定性分析(51) 2. 元素、基团的定量微量分析和计算实验 式、分子式(51) 3. 根据实验所得数据查阅资料确定化合物为“已 知”或“未知”(55) 4. 近代物理方法的应用(58)	
第五章 送动物试验样品的制剂配制方法.....	71
1. 水溶液(71) 2. 低浓度有机溶液(71) 3. 乳剂(72) 4. 油剂(72) 5. 混悬液(72)	

## 第二篇 层析分离方法

概述.....	73
第六章 氧化铝层析.....	76
一、各种氧化铝的制备及其应用.....	76
1. 碱性氧化铝(77) 2. 中性氧化铝(77) 3. 酸性氧化铝(78)	
二、氧化铝的活化及活性的改变.....	78
1. 氧化铝的活化(78) 2. 氧化铝活性的控制(79)	
三、氧化铝活性的测定.....	79
1. 氧化铝柱法(79) 2. 薄层层析法测定氧化铝活性(81) 3. 细 玻璃管法(82)	
四、氧化铝层析操作.....	83

1. 层析柱的选择(83)	2. 氧化铝的装柱(83)	3. 样品的加入(84)	4. 层析洗脱用的溶剂(84)	5. 氧化铝的再生(85)	
五、氧化铝层析过程中引起的一些副反应					85
六、氧化铝层析操作实例					85
1. 溶剂洗脱法——洋艾中内酯成分的分离(85)	2. 切割法——丹参酮类化合物的分离(87)				
<b>第七章 硅胶层析</b>					<b>88</b>
一、层析用硅胶					88
二、硅胶吸附层析的应用					90
三、硅胶吸附层析操作实例					91
1. 蟾酥中甾体的分离(91)	2. 青木香中硝基菲酸的分离(93)				
四、硅胶的再生					95
五、分配层析的原理及操作					95
六、分配层析溶剂系统的选择					97
七、硅胶分配层析的应用					98
八、硅胶分配层析操作实例					99
1. 狄戈辛的分离(99)	2. 根据纸层析条件设计逆流分溶分离——白屈菜生物碱的分离(99)				
<b>第八章 聚酰胺层析</b>					<b>103</b>
一、聚酰胺的性质					103
二、基本原理					104
三、聚酰胺层析的应用					106
四、聚酰胺层析实验技术					108
1. 层析用聚酰胺薄膜的制备(108)	2. 层析用聚酰胺粉的制备(109)	3. 聚酰胺粉的处理(109)	4. 柱层析操作(110)		
五、聚酰胺层析操作实例					111
1. 染料木素和染料木素-4'-葡萄糖甙的分离(111)	2. 补骨脂甲素与乙素的分离(111)	3. 染料木素与山素素的分离(111)			
<b>第九章 活性炭层析</b>					<b>113</b>
一、活性炭的来源、规格及性能					113

二、活性炭的选择及运用	114
三、活性炭对物质的吸附规律及应用	115
四、实验技术	115
1. 活性炭的处理(115) 2. 减活性的方法(116) 3. 锦纶-活性炭的制备(117) 4. 柱层析的操作(117)	
五、活性炭层析操作实例	118
<b>第十章 离子交换层析</b>	<b>119</b>
一、离子交换树脂的种类及性能	120
1. 强酸性阳离子交换树脂(120) 2. 强碱性阴离子交换树脂(121)	
3. 弱酸性阳离子交换树脂(122) 4. 弱碱性阴离子交换树脂(122)	
二、影响离子交换的有关因素	123
三、离子交换的基本操作	125
四、离子交换层析方法	126
1. 干燥(127) 2. 过筛(127) 3. 层析的操作(129)	
五、树脂的预处理及再生	130
1. 预处理(130) 2. 再生(131)	
六、离子交换法的应用	132
七、离子交换法操作实例	133
黄精属植物中氮杂环丁二烯-2-羧酸的分离(133)	
<b>第十一章 薄层层析</b>	<b>135</b>
一、吸附剂的选择	136
1. 硅胶(137) 2. 氧化铝(137)	
二、薄层的制备	138
1. 软板的制备(138) 2. 硬板的制备(139)	
三、薄层层析操作方法	141
1. 点样(141) 2. 展开(141) 3. 显色(143) 4. 比移值( $R_f$ )的测定(145)	
四、制备性薄层层析	145
五、薄层层析操作实例	147
1. 氧化铝软板的应用(147) 2. 硅胶板的应用(148)	
六、薄层层析领域中的若干新进展	150

1. 烧结薄层层析(150) 2. 高效薄层层析(150) 3. 有浓缩区的薄层层析(151) 4. 双波长薄层层析扫描定量法(152)

<b>第十二章 纸层析</b> .....	155
一、滤纸的选择与处理 .....	156
二、展开溶剂的选择 .....	157
三、操作步骤 .....	158
1. 点样(158) 2. 纸层析用具(159) 3. 展开及显色(160)	
四、纸层析的应用 .....	162
五、纸层析操作实例 .....	162
1. 石蒜生物碱的纸层析(上行法)(162) 2. 根据纸层析条件设计逆流分溶(164)	
六、常用溶剂系统及显色剂 .....	164
<b>第十三章 电泳技术</b> .....	168
一、电泳的原理 .....	168
二、影响电泳速度的因素 .....	168
三、纸电泳 .....	169
1. 装置(171) 2. 缓冲液的选择(172) 3. 点样(172) 4. 电泳(172) 5. 显色(173) 6. 纸电泳的异常现象和处理方法(175)	
四、琼脂平板电泳 .....	175
1. 玻璃片的处理(175) 2. 琼脂的处理(176) 3. 缓冲液的配制(176) 4. 制板(177) 5. 点样(177) 6. 电泳装置(178) 7. 电泳(178) 8. 染色(179)	
五、聚丙烯酰胺凝胶电泳技术 .....	180
1. 基本原理(180) 2. 装置与电泳系统(184) 3. 操作步骤(186) 4. 凝胶聚焦电泳技术(188) 6. 凝胶电泳测定分子量(189)	
<b>第十四章 凝胶层析</b> .....	191
一、葡聚糖凝胶的性质及其类型 .....	191
二、葡聚糖凝胶层析原理 .....	193
三、葡聚糖凝胶层析实验技术 .....	194
1. 凝胶的选择(194) 2. 层析装置(195) 3. 装柱操作(195)	

4. 加样(196) 5. 洗脱(196) 6. 收集和检出(197) 7. 样品的 浓缩和干燥(197) 8. 凝胶的再生(198)	
四、亲脂性交联葡聚糖凝胶.....	198
五、葡聚糖凝胶层析的应用.....	199
1. 山杨(199) 2. 黄酮(199) 3. 槲寄生(199)	
六、薄层凝胶层析.....	201
<b>第十五章 液滴逆流层析</b> .....	<b>202</b>
一、液滴逆流层析的原理.....	203
二、装置.....	206
三、液滴逆流层析的应用实例.....	207
1. 柴胡皂甙的分离(207) 2. 罂粟科紫堇属植物生物碱的分 离(208) 3. 人参皂甙的分离及其含量测定(211)	
<b>第十六章 干柱层析</b> .....	<b>215</b>
一、基本原理及分离条件的探索 and 选择.....	216
1. 填充剂(216) 2. 展开剂(216) 3. 分离条件的探索(217) 4. 样品容量(218)	
二、实验技术.....	218
1. 柱的制备(218) 2. 加样和展层(220) 3. 层带的定位及分 割(221)	
三、干柱层析的应用.....	222
四、干柱层析操作实例.....	222
1. 五味子酯丁的分离(222) 2. 五味子酯乙和酯丙的分离(223) 3. 染料木素与山柰素的分离(224)	
<b>第十七章 高速液体层析</b> .....	<b>226</b>
一、基本原理.....	226
二、仪器装置.....	230
1. 高压泵(230) 2. 进样器(231) 3. 层析柱(232) 4. 检测器 (232)	
三、填充剂.....	234
1. 液固层析(235) 2. 液液分配(237) 3. 化学键合相(239)	

#### 4. 离子交换层析(239)

四、移动相..... 242

1. 移动相对分离度的影响(242) 2. 移动相的实用要求(245)

五、应用和实例..... 247

1. 华中五味子(247) 2. 丹参(249) 3. 喜树碱(250) 4. 泽漆(251) 5. 三个异黄酮的分离(252) 6. 三个黄酮异构体的分离(252) 7. 鸦片胶中6种生物碱的分离(253)

### 第三篇 各 论

第十八章 生物碱..... 255

一、生物碱的分类..... 256

二、生物碱的性质..... 262

三、生物碱的颜色反应..... 262

四、生物碱的鉴别..... 263

五、生物碱的提取方法..... 263

1. 有机溶剂提取(263) 2. 极性溶剂提取(264) 3. 水或酸水提取(265) 4. 弱碱的提取(265) 5. 水溶性生物碱和季铵碱的提取(266) 6. 一般挥发性生物碱的提取(266)

六、生物碱的分离和纯化..... 266

1. 分步结晶(266) 2. 制备衍生物(267) 3. 利用不同酸碱度(268) 4. 分馏(268) 5. 层析法(268)

七、生物碱提取分离实例..... 269

1. 麻黄碱(270) 2. 小檗碱(271) 3. 延胡索生物碱(271) 4. 棕榈碱与延胡索乙素(274) 5. 紫花石蒜中的生物碱(276) 6. 川乌中的生物碱(279) 7. 长春碱与长春新碱(280) 8. 莨菪树中的生物碱(283) 9. 三尖杉中的生物碱(286) 10. 常山生物碱(287) 11. 毛叶轮环藤中箭毒碱的分离(288) 12. 土的宁与马钱子碱(290) 13. 国产美登木中的抗癌成分美登素(292)

第十九章 强心甙..... 296

一、强心甙的性质..... 296

12

二、强心甙的鉴别..... 298

三、强心甙的提取和分离..... 299

    1. 原生甙的提取(299) 2. 次生甙的提取(300) 3. 强心甙的分  
    离和纯化(301)

四、强心甙的提取分离实例..... 301

    1. 毛花洋地黄中的西地兰和狄戈辛(301) 2. 黄花夹竹桃中的强  
    心甙(306) 3. 羊角拗甙(307)

**第二十章 皂甙**..... 311

    一、皂甙的性质..... 312

    二、皂甙的颜色反应..... 312

    三、皂甙的鉴别..... 313

    四、皂甙的提取和分离..... 314

        1. 溶剂萃取法(314) 2. 溶剂沉淀法(314) 3. 氧化镁吸附法  
        (314) 4. 胆甾醇沉淀法(315) 5. 铅盐沉淀法(315) 6. 层析法  
        (315)

    五、皂甙的提取分离实例..... 315

        1. 白头翁皂甙(315) 2. 薯蓣皂甙和薯蓣皂甙元(316) 3. 远志  
        皂甙(317) 4. 七叶一枝花皂甙(318)

**第二十一章 黄酮体等中性成分**..... 319

**黄酮体**..... 319

        一、黄酮体的性质..... 321

        二、黄酮体的颜色反应..... 321

        三、黄酮体的提取和分离..... 323

            1. 黄酮甙的分离方法(323) 2. 黄酮体甙元的分离方法(324)

            3. 黄酮体的层析(325)

        四、黄酮体的提取分离实例..... 326

            1. 芸香甙(326) 2. 黄芩甙(327) 3. 补骨脂黄酮体(327)

            4. 甘草查耳酮(327) 5. (+)-儿茶素(328)

**蒽醌类**..... 329

        一、蒽醌类的颜色反应..... 330

二、蒽醌类的提取和分离·····	330
三、蒽醌类的提取分离实例·····	331
1. 大黄蒽醌(331) 2. 决明子蒽醌(333) 3. 何首乌(334)	
香豆素·····	335
一、香豆素的提取和分离·····	337
二、香豆素的提取分离实例·····	337
1. 秦皮香豆素(337) 2. 矮地茶素(338) 3. 白花前胡香豆素(337)	
木脂体·····	340
一、木脂体的特性·····	340
二、木脂体提取分离实例·····	341
1. 窝儿七中的鬼臼素和脱氢鬼臼素(341) 2. 五味子酯甲(343)	
其他酚性化合物·····	344
一、酚性化合物的颜色反应·····	344
二、酚性化合物的提取分离和应用·····	345
三、酚性化合物的提取分离实例·····	348
1. 仙鹤草中酚性物质的分离提取(348) 2. 水蒸气蒸馏法提取丹皮酚(350)	
蕈菜中的有效成分——蕈菜素·····	350
一、蕈菜素的特性·····	350
二、分离方法·····	351
第二十二章 萜类·····	353
精油·····	354
一、精油的测定·····	354
二、精油的提取·····	355
1. 水蒸气蒸馏法(356) 2. 溶剂萃取法(356) 3. 直接压榨法(356)	
三、精油的初步分离·····	356
1. 酸、酚性物质的分离(356) 2. 酮、醛类精油的分离(357) 3. 醇类精油的分离(358)	

四、精油的分离和纯化·····	358
1. 从精油中直接析出结晶的方法(358)	2. 真空分馏(358)
3. 层析分离(359)	4. 结构改造(360)
五、精油的提取分离实例·····	360
1. 苍术油(360)	2. 月桂油中萜烯成分的分离(362)
3. 3,7-愈创木二烯的分离(364)	
<b>倍半萜内酯</b> ·····	364
一、内酯的鉴别·····	365
二、倍半萜内酯的提取和分离·····	366
1. 有机溶剂萃取法(366)	2. 利用内酯的特性(366)
三、倍半萜内酯的提取分离实例·····	367
1. 山道年(367)	2. 马桑内酯(368)
3. 青蒿素(369)	4. 野菊花内酯(370)
<b>二萜类化合物</b> ·····	371
一、二萜类化合物的分布·····	371
二、二萜类化合物的提取分离实例·····	373
1. 金果榄中的古伦宾(373)	2. 穿心莲内酯(373)
3. 莞花酯甲(376)	4. 丹参酮类化合物(377)
5. 海南粗榧内酯(379)	
<b>三萜类化合物</b> ·····	380
一、三萜类化合物的鉴定·····	380
二、三萜类化合物的提取和分离·····	381
三、三萜类化合物的提取分离实例·····	381
1. 苦楝素(381)	2. 旋复花中的蒲公英甾醇(382)
3. 槲寄生中的土当归酸与 $\beta$ -香树脂醇(383)	4. 鸦胆子苦素(385)
<b>第二十三章 有机酸</b> ·····	388
一、有机酸的性质·····	389
二、有机酸的种类·····	389
1. 脂肪酸(389)	2. 芳香酸(390)
三、有机酸的鉴别·····	390
四、有机酸的提取和分离·····	391

1. 有机溶剂提取(391)	2. 水或碱水直接提取(391)	3. 离子交换方法(392)	4. 水蒸气蒸馏法(392)	
五、有机酸的提取分离实例				393
1. 甘草酸(393)	2. 马兜铃总酸的提取及分离(394)	3. 鞣原酸及咖啡酸的提取(394)		
第二十四章 氨基酸				397
一、氨基酸的分类				397
二、氨基酸的性质				398
三、氨基酸的提取				401
1. 水提(401)	2. 稀乙醇提(401)			
四、氨基酸的分离				401
1. 离子交换法(402)	2. 活性炭层析法(402)	3. 成盐法(402)		
4. 纤维素层析法(402)				
五、氨基酸提取分离实例				402
1. 海人草酸(402)	2. 使君子氨酸(使君子酸)(405)	3. 南瓜子氨酸(405)	4. 板蓝根中的氨基酸(406)	
第二十五章 甙类				409
一、甙类的性质				409
二、甙类的鉴别				410
三、甙类的分离和纯化				411
1. 活性炭层析(411)	2. 凝胶层析(412)	3. 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)柱层析(412)	4. 纤维素柱层析(412)	5. 硅胶柱层析(412)
四、甙类提取分离实例				413
1. 大风子甙(413)	2. 垂盆草甙(413)			
第二十六章 多糖类				415
一、多糖的化学性质				416
二、多糖的提取和分离				417
1. 萃取(418)	2. 多糖类的析出(419)			
三、多糖类的干燥				420
四、多糖类的精制方法				420

1. 分级提取(420)	2. 划分沉淀(420)	3. 层析法(421)	4. 凝胶过滤(421)	5. 超速离心法(422)	6. 电泳(422)	7. 超滤(422)	
8. 透析法(422)	9. 酶解法(422)						
五、多糖类的纯度及均一性							422
六、多糖的提取分离实例							423
1. 茯苓聚糖(423)	2. 香菇聚糖(424)	3. 黄芪聚糖(424)					
<b>第二十七章 蛋白质和酶</b>							<b>426</b>
一、蛋白质和酶的性质							427
二、植物蛋白质或酶的提取和分离							428
1. 部分分级沉淀法(428)	2. 吸附法(430)	3. 透析法(430)					
4. 蛋白质的干燥(430)							
三、植物蛋白质和酶的提取分离实例							431
1. 淀粉酶(431)	2. 菠萝蛋白酶(431)	3. 天花粉蛋白质(431)					

## 附 录

一、薄层层析及纸层析常用显色剂配制及显色方法	434
二、常用溶剂物理常数和精制方法	440
三、常用有机溶剂与水的互溶度表	441
四、常用有机溶剂的二元共沸混合物表	442
五、常用有机溶剂的三元共沸混合物表	443
六、其他溶剂表	443
七、中国药典筛号与筛孔内径、目数对照表	444
八、乙醇浓度稀释表	445
九、比重与波美度换算表	446
十、常用缓冲溶液的配制	447
1. $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -柠檬酸缓冲液(447)	2. 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液(0.1M)(448)
3. 甘氨酸-HCl 缓冲液(0.05M)(448)	4. 邻苯二甲酸-HCl 缓冲液(0.05M)(449)
5. 醋酸缓冲液(0.2M)(449)	6. 磷酸缓冲液(0.2M)(450)
7. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -NaOH 缓冲液(0.05M)(450)	8. 巴比妥缓冲液(451)
9. 硼酸缓冲液(0.2M)	

硼酸盐)(451)	10. 甘氨酸-NaOH 缓冲液(0.05M)(452)	
11. 碳酸钠-碳酸氢钠缓冲液(0.1M)(452)	12. Tris-缓冲液	
(0.05M)(453)	13. 硼砂-NaOH 缓冲液(0.05M硼酸根)(453)	
十一、国产主要离子交换树脂性能表 .....		454
十二、国外制药工业主要离子交换树脂性能一览表 .....		458
十三、常用商品酸碱浓度表 .....		468
十四、干燥剂 .....		468
十五、冷却混合物 .....		469
十六、原子量倍数表 .....		469
十七、官能团中各原子量和的倍数表 .....		470
中文索引(西文对照) .....		471
西文索引(中文对照) .....		480

# 概 论

## 一、中草药有效成分的概念

中草药的来源有动物、植物和矿物之分，其中以植物类为主。本书主要介绍植物类中草药化学成分的提取和分离方法。植物的化学成分很复杂，普遍含有蛋白质、糖类、淀粉、纤维素、树脂、叶绿素及无机盐等。有的植物还含有生物碱、甙类(皂甙、强心甙、黄酮甙等)、挥发油、有机酸和氨基酸等一些次生代谢产物，它们往往具有一定的生理活性，成为中草药的有效成分。但是，有些植物中的多糖或蛋白质等也可作为有效成分而逐渐被人们所重视。

一种中草药往往有多种临床用途，因此其有效成分可以有一个，也可以有好多个。例如中药鸦片，其中的吗啡生物碱(Morphine)具有显著的镇痛作用，罂粟碱(Papaverine)对平滑肌具有强力的抑制作用，可用来解除胃痉挛和支气管痉挛；而另一生物碱可待因(Codeine)具有显著的止咳作用。它们是鸦片中三个具有不同临床用途的有效成分，分别部分地代表鸦片的临床用途。又如中药麻黄通常用作发汗、平喘、解热药，其中所含成分之一麻黄碱(Ephedrine)则仅能部分地代表麻黄的作用，用以治疗支气管性哮喘。

中草药一般具有广泛的临床用途，因此我们在寻找它的有效成分时首先应该确定寻找目标，分别寻找其中有某种疗效的有效成分，然后通过化学提取、分离纯化、相应的动物模型筛选以及临床验证这样多次反复实践才能达到目的。有时代表一个中草药的某一特定疗效的有效成分往往有好几个，这是由于植物体在形成有效成分时，往往有一个生化演变的过程，因此很可能同时存在着结构相近的一系列化学成分，表现出相类似的药理和临床效用。例