



面向二十一世纪教学内容与课程体系改革系列教材

植物资源化学

徐东翔 主编

 湖南科学技术出版社
Hunan science & technology press



面向二十一世纪教学内容与课程体系改革系列教材

植物资源化学

徐东翔 主编

江苏工业学院图书馆
藏书章

湖南科学技术出版社

面向二十一世纪教学内容
与课程体系改革系列教材

植物资源化学

主 编:徐东翔

责任编辑:刘堤地

出版发行:湖南科学技术出版社

社 址:长沙市湘雅路 280 号

<http://www.hnstp.com>

印 刷:吉首大学彩印厂

(印装质量问题请直接与本厂联系)

厂 址:吉首市武陵东路 73 号

邮 编:416000

出版日期:2004 年 9 月第 1 版第 1 次

开 本:787mm×960mm 1/16

印 张:20.25

字 数:351000

书 号:ISBN 7-5357-4080-410·235

定 价:23.40 元

(版权所有·翻印必究)

《植物资源化学》编辑委员会

主 编 徐东翔

副主编 张永康

于华忠

编 者 曹 庸

陈 斌

周国海

姚祖凤

内 容 提 要

本书从植物资源开发利用的角度,阐述了植物化学成分的研究方法和主要次级代谢产物的分子结构、理化性质、生理功能、应用价值、资源分布等基础知识与技术。全书分上、下两篇,共计14章,书末附实验指导和分析检测的相关资料。上篇为植物资源化学研究方法,主要介绍了预试、提取、分离、纯度检测的原理及技术。下篇为植物主要次级代谢产物,在其前面专设一章阐述“植物的初级代谢与次级代谢”,后面专设一章简述“植物次级代谢的生态作用”,将植物次级代谢与植物生理生化及化学生态学相沟通;中间各章以应用目的为依据构建其知识体系,如“营养物质的活性成分”、“药用成分”、“植物色素”、“天然香精香料”、“植物非糖甜味物质”、“鞣质、树胶和树脂”、“维生素和辅酶”、“植物毒素”等专章论述,强调学科渗透、知识沟通,突出其实用性。本书适用于植物资源开发与利用、植物资源工程、生物科学、林学、经济林、林产化工、应用化学等专业作为本、专科生教材及其研究生的参考书,亦可作为从事植物资源研发和植物提取物企业科技人员的参考书。

编写说明

在中医药现代化及加入WTO后与国际接轨需求的主导下,在人们关注健康从而渴求“回归天然”消费潮流的深刻影响下,一项新兴产业——植物提取物产业,近几年在神州大地迅猛兴起,蓬勃发展。以新兴产业对人才的迫切需求为导向,我们对“植物资源开发与利用”专业的培养目标、人才规格、课程体系、知识结构、教学方法及办学模式等进行了全面改革,这一改革得到了湖南省教育厅的肯定与支持。由于《植物资源化学》是该专业知识体系重要的专业基础课,我们编辑并出版了本教材,以便于让学生了解和掌握植物体内有开发利用价值的几大类化合物的分子结构、理化性质、生理功能、应用价值、提取分离原理与方法及资源分布等基础知识与基本技术。

本教材于1996年编成初稿,以讲义形式在本、专科试用多届。在编写之初,参考资料尚难寻觅,我们四处求助,得到了各方面教授、专家的支持、帮助和指导:素未谋面的中国药科大学周荣汉教授寄赠了《中药资源学》专著;仅一面之缘的中国医学科学院药物研究所陈毓亨、程克棣教授邮来了该所天然药物化学室编《中草药化学》(上、中、下);广西农业大学焦鸿俊教授寄来了自己使用的教科书和从图书馆借用的重要参考书;上海交通大学张惟杰教授寄来了由他主编的《糖复合物生化研究技术》一书;武汉化工学院卞生鲁教授特地买了参考书邮来。他们的支持如雪中送炭,不仅为本教材的编写提供了宝贵的基本文献资料,而且从他们身上所体现出来的思想、品格与道德,激励与鞭策我全力以赴、尽心尽力地做好编写工作。在本教材修订过程中,我们重点参考了安银岭教授主编的《植物化学》、陈友梅教授主编的《中药化学》、匡海学教授主编的《中药化学》和沈寅初、张一兵先生编著的《生物农药》等著作,湖南中医学院杜方麓教授审阅了书稿,提出了很多宝贵意见,使其得以逐步完善。本教材的编写工作,还得到了以李昌同志为董事长的吉首大学张家界校区(原武陵高等专科学校)发展董事会的关怀与支持。吉首大学将本教材评为面向21世纪精品教材予以资助出版。对于上述各方面给予的支持和本教材所参考使用的专著的各位作者,一并深深地表示谢意。

本教材分上、下两篇共计14章,上篇为研究方法总论,主要介绍了植物成分提取、分离、纯化与纯度检测的原理和方法。下篇为各论,各论立足改革,更新观念,在其前面专设一章论述“植物的初级代谢与次级代谢”,后面专设一章简述“植物次级代谢的生态作用”,将植物的次级代谢与植物生理生化和化学生态学相沟通,以启迪思维,开拓思路;中间各章以应用目的为依据构建其知识体系,如“营养物质的活性成分”、“药用成分”、“植物色素”、“天然香精香料”、“植物非糖甜味物质”、“鞣质、树胶和树脂”、“维生素和辅酶”、“植物毒素”等专章论述,强调理论联系实际,突出其实用性。这就是本教材的特色。

本教材编写分工是:上篇诸章由张永康教授、曹庸副教授、姚祖凤副教授、于华忠实验师编写;陈斌副教授编写下篇“天然香精香料”;周国海副教授编写“维生素和辅酶”;徐东翔教授编写其余部分,并负责全书统编工作。

本教材适用于植物资源开发利用、植物资源工程、生物科学、林学、经济林、应用化学等专业作为本、专科学生的教材及研究生的参考书,亦可作为从事植物资源研发和植物提取物企业科技人员的参考书。

本教材在继承前人的基础上,力求改革和创新,在这一探索过程中难免有不足乃至疏漏之处,敬请使用本教材的师生及科技人员批评指正,以便再版时予以修正,使其日趋完善和不断提高。

徐东翔

2003年12月26日

绪 论

一、植物资源化学与植物化学概述

植物资源化学从属于植物化学。植物化学是一门运用化学理论和现代技术研究植物化学成分的学科。狭义地讲,与植物生物化学不同,它不是研究植物的原生物质及其代谢规律,而是以植物的次级代谢产物为主要研究对象,如生物碱、黄酮、萜类、糖甙类、鞣质等所谓的天然产物。其任务是研究这些成分的提取、分离和纯化以及分子结构、理化性质、生物活性、生理功能、用途及合成途径等。其目的是对尚不知其用途的野生植物通过对其化学成分的分析,寻找具有活性的物质,以开发其用途;对民间已经应用的植物及其应用方法,通过分析其活性成分予以理论解释和开发其新的用途;对目前已开发的植物成分产品,进行生产工艺流程的技术改进;通过对活性成分结构的修饰,使其成为有效成分的部分合成研究等。归纳起来,植物化学是以植物为材料,通过提取、分离、纯化得到其单体化合物,再以物理光谱和其他化学方法得出该化合物的结构为主要过程,并研究其化合物的功能与用途的学科。

从广义上讲,植物化学应该包含植物生物化学,因为在分子水平上将天然产物的结构研究清楚的基础上,还须进一步了解这些成分在植物体内的合成途径、降解方式及其对植物本身的生理功能。这表明,植物化学与植物生物化学及植物生理学之间存在密切联系。

植物化学经过较长期研究,在积累丰富资料的基础上,科学界又将广义的植物化学派生出次级学科:如糖类、油脂、蛋白质化学;将香料、染料、橡胶等列为经济植物化学;叶绿素、植物激素等则列入植物生物化学。根据这一认识,植物化学研究的内容是植物主要成分以外的、含量较少的、属于中小分子量的物质,如甾体、生物碱、萜类等。

植物资源化学以资源的开发利用为目的,不是以传统的物质结构及性质为分类依据,而是以应用目的为依据构建其知识体系,如营养物质的活性成分、药用成分、天然香精香料、植物色素、植物非糖甜味物质、植物毒素等。强调理论联

系实际,突出其实用性,这就是植物资源化学有别于植物化学的地方。

二、植物资源化学的发展与现状

人类社会发展的历史,从一个侧面而言可说是人类利用天然产物的历史。人类赖以生存和繁衍的衣、食、住、行、药等,哪一项也不能脱离对植物产物的利用。在远古时代,神农氏尝百草为药,揭开了利用中草药治疗疾病的历史。随着社会的发展,人们已不满足于吃饱,开始讲究食物的色、香、味,于是植物香精香料、天然色素和各种佐料被广泛应用,迄今已有几千年的历史。只是由于当时科学技术水平所限,基本上是原材料的直接利用,很原始而粗糙。人们的思维随着社会进步而发生变化,开始考虑不直接使用原料,而是从中提取其精华。早在公元前400年,医学之父希波克拉底就推荐用柳树皮的浸泡液缓解阵痛,这是最早提到的用植物提取物为药物治疗疾病的例子。到了16世纪,法国医生Ambroise Pare用春华菊及草木樨的花等几种香料植物组分及在白酒中煮沸的红玫瑰提取物,配成混合剂治疗创伤。一个世纪之后,医学学士Thomas Sydenham用金鸡纳树皮粉末和丁香糖浆混合剂治疗疟疾。今天广泛应用的抗疟特效药奎宁,就是金鸡纳树皮的主要活性成分。几千年前就知道吗啡对神经系统有特殊作用,现在特殊情况下仍在使用的吗啡就是鸦片,是罂粟果实浆果汁的干燥品,其中含多种生物碱,既可用于医药,也可进一步提炼可待因和吗啡。吗啡进一步加工便得到海洛因,俗称“白粉”,是全球严禁的毒品。其他的植物次级代谢产物作为食品添加剂、化妆品、化工等原料之应用都已有几千年的历史。

植物化学作为一个专门学科是近一个多世纪以来形成的。1882年,德国著名科学家Husemann-Hilger出版专著《植物成分》,1908年瑞典化学家Hans Euler出版《植物化学》,是该学科的经典著作。

由于植物次级代谢产物的结构多样,加之不少化合物具有生物活性从而存在开发利用的价值,故其研究工作始终十分活跃,积累的资料日益丰富。1958年瑞士科学家Karrer出版《植物有机化学成分的结构与来源》,此时已确定其结构的化合物已达3000种。稍后,Klein出版《植物成分分析》,1975年Heilbron出版《有机化合物手册》。1970年,开始出版国际性中心刊物《植物化学》(Phytochemistry),至2003年已出刊34卷。

近几十年来,由于各种分离与检测仪器设备的发展和技术日趋先进,使植物化学研究得以快速进展。以生物碱为例,1952年以前的一百多年内共发现950种,1952~1972年的20年内则发现4571种,使其总数达5000种以上。1975年所报道的有关植物化学的文献有一万多篇,分离和鉴定的化合物有6364个。这些成分中具活性者325个,其中以生物碱数量为多,其余依次为倍半萜、二萜、三萜皂甙、黄酮、甾体、香豆素、醌类及单萜等。

目前,全球关于植物化学研究的热点主要集中于寻找和筛选药用活性成分,特别是抗癌与抗艾滋病成分。以美国肿瘤研究所为首组织多国协作,已筛选317科4176属20525种植物的提取物67500个,其中189科1225属2177种植物的2787个提取物显示一种或一种以上的抗肿瘤活性,并指出五类最有希望的抗癌活性成分是大环化合物、生物碱、二萜、木脂素和苦木素。

随着植物次级代谢产物的不断发现及其结构的大量阐明,植物学家企图从化学成分角度研究植物的亲缘关系,于是产生了植物化学分类学。该学科是希望从植物的次级代谢产物及其分布规律中探求更具科学依据的植物分类系统。该学科的发展,反过来又便于人们去寻找不同用途的植物资源。此外,植物的很多次级代谢产物对其本身的物质代谢与能量代谢似乎无多大意义,但在植物的系统发育过程中,特别是在植物与植物、植物与其他生物之间的生存竞争过程中,却起着重大作用,于是又诞生了植物化学生态学。植物化学分类学和植物化学生态学的出现,是植物化学研究的新发展。

我国是植物资源大国和中医药大国。中华民族在古代植物资源的开发利用过程中,特别是中医药、造纸和酿造等领域曾为人类社会做出过巨大贡献。但近代植物化学的发展,却是新中国成立以后的事。解放初期,该领域的主要工作,是在全国范围内组织了大规模的植物资源普查工作,基本摸清了我国野生植物资源的种类、分布及蕴藏量,发现了很多有开发利用价值的植物资源,编写出版了《中国经济植物志》、《中国药用植物志》等工具书,为植物化学研究奠定了坚实基础。对于事关国计民生的重要资源植物,例如橡胶立即开展引种、驯化、栽培和产业化开发利用,对于当时打破西方国家的封锁和维护国家的主权与独立,促进国民经济的发展,发挥了巨大的作用。

20世纪60年代以来,由于新仪器设备和新技术的应用,加之国际植物化学研究总体形势的影响,我国在这方面的的工作日益深入,例如,棉酚抗生育的研究、青蒿素抗疟疾的研究、青藤碱抗类风湿症的研究、喜树碱抗肿瘤的研究等方面都取得重大进展,其中有的已在实践中应用,有的已获自主知识产权,正在联合国资助下实现产业化。特别是近几年,在中医药现代化及其加入WTO后与国际接轨需求的主导下,在人们关注健康从而渴求“回归天然”消费潮流的深刻影响下,一项新兴产业—植物提取物产业在神州大地迅猛发展。该产业所涉及的不仅是中药成分,而且包括天然色素、植物香精香料等天然产物在内的食品、食品添加剂、保健品、饮品、化妆品、日化及化工等行业。可以预料,这一生产实践的态势,必将促进植物化学研究工作在我国更迅速的发展。

三、植物资源开发利用与资源保护

我国的植物资源就种类而言仅次于印度尼西亚和巴西。丰富的植物资源是

一座宝库,将其中有价值的成分开发出来并生产出产品,将资源优势转化为产业优势和经济优势,使之全面为全面建设小康社会服务,为提高人类健康水平和生活质量服务,是必然发展趋势。但是一定要明白,植物资源的开发利用,资源总是要被消耗的;而资源又是有限的,若不注意资源的保护和再生,就必然导致资源的枯竭乃至消失。因此,我们必须处理好资源开发利用与资源保护和再生的辩证关系。我们坚决反对掠夺式的、毁灭性的、不顾及子孙后代的所谓开发利用。这方面的教训是深刻的,甘草和麻黄资源惨遭破坏就是典型例子,引起了国务院行文强行制止。同样,我们也坚决反对借口资源保护而拒绝其开发利用的观点。实际上,这种保护是一种消极的保护,积极的保护是通过开发利用,促进资源的再生以扩大繁育,这才是真正保护资源。我们提倡通过资源的开发利用,促进资源再生与发展,促进资源保护,走良性发展道路。为此,第一,在思想认识上,要牢固树立资源保护和永续利用的意识;第二,在开发利用某种资源植物的同时,采取传统的方法建立生产基地,通过选育、引种驯化或组织培养生产大量苗木,进行大面积人工栽植以促进资源再生;第三,采取公司+农户模式,由公司支持、组织和指导农户栽培其所需资源植物,这样既保证了企业所需原料的正常供应,资源得到了再生与保护,同时又促进了农户致富;第四,利用植物细胞体系,应用先进的生物技术(细胞培养、细胞发酵、细胞变异)生产各种次级代谢物质。通过植物次级代谢细胞工程生产人类所需要的医药、食品、保健品、香料、色素、化妆品、农药及特殊工业原料,是目前研究的热点,是最有希望成为未来经济新增长点部门之一。科技界曾预言21世纪将是生物科学的世纪,这恐怕是其重要内涵吧。生物技术在植物化学研究中的应用,将促进其向一个更新更广阔领域的发展。

四、植物资源化学在植物资源开发与利用中的意义

中国是一个多山的国家,各种山地占全国土地面积的66.1%。山区的特色和优势之一就是蕴藏着丰富的植物资源。这些资源从总体而言尚待开发,其中的一小部分中草药虽有几千年应用历史,但基本上停留在出售原料阶段,经济效益低下。更多的植物,特别是大量野生植物究竟有什么重要用途,目前并未透彻了解。在这些野生植物中,很可能有极具利用价值的物种,只是今天仍未识其“庐山真面目”。山区丰富的植物资源存在巨大的开发利用潜力,这是山区人民的“金饭碗”。但是另一方面,大多数山区尚不富裕,人们拿着“金饭碗”讨饭吃。因此,开发山区资源,是山区人民致富的重要途径。这就需要从植物化学角度查清山区植物资源状况,筛选出有开发利用价值的物种,将植物中的有用成分提取出来,使之纯化并生产出商品,为此关键因素之一是培养人才。《植物资源化学》就是这一类专业重要的专业基础课。只有掌握了《植物资源化学》的基础理

论、基础知识和基本技能,才有步入植物资源开发利用的殿堂之可能,才具备进一步学习专业知识的基础。即使非植物资源开发利用专业的学生,包括综合性大学植物类专业学生、师范院校生物专业学生及应用化学专业、林产化工专业学生,也可以开设该课程,让他们掌握一点资源开发利用的知识和技能,不仅可以启迪其思维,开拓其思路,而且在扩大就业选择方面也是很有意义的。

当前,植物资源开发利用正形成热点,植物提取物产业的快速发展,产品的研发与更新,新的资源的筛选与新用途的发掘,生产技术与工艺的不断改进,都需要植物资源化学的基础理论和技术为指导。因此,植物资源研发与生产部门的科技人员,同样需要学习这方面的知识。即使农、林管理部门的行管与技术人员,掌握植物资源化学的基础知识,将站在新的高度以一种新的思维领导农、林业生产,特别是思考农、林产品的深度加工和组织农业产业化方面也将是大有助益的。

目 录

绪论	(1)
----------	-----

上篇 植物资源化学研究方法

第一章 植物化学成分的预试	(1)
第一节 预试目的和对样品的感官观察与判断	(1)
第二节 定性鉴别的一般原理	(2)
第三节 预试前对样品的前处理	(4)
第四节 各类成分的定性鉴定	(6)
第二章 植物化学成分的提取	(13)
第一节 提取方法	(13)
第二节 几类杂质的去除	(22)
第三章 植物化学成分的分离纯化	(24)
第一节 系统溶剂分离法	(24)
第二节 层析分离法	(34)
第三节 膜分离技术	(51)
第四章 植物化学成分的纯度测定	(55)
第一节 熔点和沸点的测定	(55)
第二节 比旋光度和折光率	(57)

下篇 植物主要次级代谢产物各论

第五章 植物的初级代谢和次级代谢	(59)
第一节 初级代谢与次级代谢的概念	(59)
第二节 主要初级代谢途径的回顾	(59)
第三节 初级代谢与次级代谢的联系	(62)

第六章 营养物质的活性成分	(64)
第一节 糖类物质	(64)
第二节 含氮化合物	(71)
第三节 脂类物质	(75)
第七章 药用成分	(82)
第一节 黄酮类	(82)
第二节 生物碱类物质	(99)
第三节 香豆素和木脂素类	(123)
第四节 萜类化合物	(133)
第五节 甙类物质	(139)
第八章 鞣质、树胶和树脂	(155)
第一节 鞣质类物质	(155)
第二节 树胶类物质	(161)
第三节 树脂类物质	(163)
第九章 天然香精香料	(167)
第一节 香精香料概述	(167)
第二节 香精香料单体分类	(168)
第三节 香精香料的提取	(172)
第四节 挥发油的检测及质量鉴定	(174)
第五节 我国主要香料资源及挥发油的药用价值	(176)
第十章 植物色素	(183)
第一节 植物色素概述	(183)
第二节 植物色素的分类	(184)
第三节 主要天然色素的性质	(188)
第四节 色素的提取分离与检测	(192)
第五节 天然色素资源、应用及问题	(193)
第十一章 植物非糖甜味物质	(201)
第一节 概述	(201)
第二节 植物非糖甜味物质的分类	(201)
第三节 植物非糖甜味物质的提取及性质	(207)
第四节 植物非糖甜味物质的资源分布	(208)
第十二章 维生素和辅酶	(209)
第一节 概述	(209)
第二节 水溶性维生素与辅酶	(210)

第三节	脂溶性维生素	(227)
第四节	维生素应用中需注意的几个问题	(234)
第十三章	植物毒素	(238)
第一节	植物毒素概述	(238)
第二节	植物毒素的结构与分类	(239)
第三节	微生物毒素	(247)
第四节	我国毒素植物资源及生物源农药生产现状	(248)
第五节	植物毒素的提取分离	(252)
第十四章	植物次级代谢的生态作用	(253)
第一节	概述	(253)
第二节	植物与草食动物的相互作用	(254)
第三节	植物与植物的相互作用	(255)
第四节	植物与微生物的相互作用	(256)

植物资源化学实验指导

实验一	薄层层析及纸层析	(257)
实验二	盐酸小檗碱的提取及检测	(261)
实验三	芸香甙的提取及检测	(262)
实验四	黄芩甙的提取及检测	(265)
实验五	薯蓣皂甙元的提取及检测	(267)
实验六	八角茴香油的提取及检测	(270)
实验七	松脂加工及含油量的测定	(273)
实验八	松针油提取及含量测定	(274)
实验九	果胶质的提取及含量测定	(276)
实验十	单宁含量测定	(277)
实验十一	咖啡因的提取及含量测定	(278)
实验十二	没食子酸丙酯的提取及含量测定	(279)
实验十三	辣椒素的提取及含量测定	(280)
实验十四	猕猴桃果仁油的超临界CO ₂ 萃取及亚麻酸含量的测定 ...	(282)

附 录

一、实验误差与数据处理	(285)
-------------------	-------

二、常用酸碱的比重和浓度的关系	(290)
三、常用固态化合物摩尔浓度配制参考表	(291)
四、常用缓冲液配制方法	(291)
五、常用酸碱指示剂	(295)
六、易变质及需要特殊方法保存的试剂	(296)
七、常用检出试剂的配制	(296)
八、薄层层析及纸层析常用显色剂配制及显色方法	(301)
九、常用溶剂的物理性质表	(306)
主要参考书目	(309)

第一章

植物化学成分的预试

当拿到一个从来没有研究过的材料,要对它的化学成分进行分析,往往不知从何入手。植物化学成分的预试,将阐述这方面的知识。

第一节 预试目的和对样品的感官观察与判断

一、预试的目的

预试,即预备试验。植物所含化学成分多种多样,组成非常复杂,其中次级代谢产物主要包括了十大类型化合物,即生物碱类、黄酮类、甾体类、糖苷类、苯丙素类、醌类、萜类、鞣质类、脂质类和挥发油类。这些物质在植物体内往往共存,即一种植物同时含有其中几类化合物。预试的目的就是通过一些简便、快速、可靠的方法,初步了解该植物体内存在哪一类或哪几大类成分。初步了解其中所含成分,以便设计方案进一步开展深入研究。

二、对样品的初步感官观察与判断

在做预试之前,首先对植物材料进行观察和登记,为进一步检测提供依据。其主要内容如下:

(一)植物材料的产地、生物学特性和分类学鉴定等。

(二)颜色:观察植物组织断切面,如呈橙黄、棕黄色,可能含有羟基蒽醌类衍生物;若含有白色粉屑,则可能存在淀粉或糖。

(三)嗅觉:若断面有油点并伴有特殊香气,除可能含油脂外,还可能有芳香油、香豆素、内酯和某些挥发性成分存在。

(四)味觉:味苦,可能含有生物碱、糖苷类、苦味物质;收敛性涩味,可能含有鞣质;甜味,可能有糖类、甘草皂甙存在;酸味且有凉爽感觉,可能含有柠檬