

上海药物研究所

中草药有效成份的提取和分离

上海人民出版社

中草药有效成份的提取和分离

上海药物研究所

上海人民出版社

中草药有效成份的提取和分离
上海药物研究所

上海人民出版社出版
(上海绍兴路5号)

上海新华书店发行 上海群众印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 10 7/8 字数 227,000
1972年8月第1版 1972年8月第1次印刷

书号: 14·4·249 定价: 0.63元

只限国内发行

编者的话

伟大领袖毛主席指出：中西医应当团结合作，运用近代科学的知识和方法来整理和研究中医中药，创造中国统一的新医学新药学。但是，刘少奇一类骗子及其在卫生部门的代理人，曾长期来顽固地推行反革命修正主义卫生路线，全盘否定祖国医药学，对中医中药采取排挤、取缔、扼杀的反动政策，鼓吹“全盘西化”，大搞资本主义复辟。在这条反革命修正主义路线的干扰下，使我所过去的一些科研工作走向邪路，名曰“研究中药”，实际上跟着洋人爬行，搞资产阶级个人名利，单纯追求分离结晶和新的化合物，不管有效无效就搞化学结构研究，严重脱离医疗实践，结果浪费了人财物力而往往一事无成。

伟大的无产阶级文化大革命摧毁了刘少奇一类骗子的反革命修正主义路线的破产，工人阶级进驻上层建筑领域领导斗、批、改。在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我所广大革命科技人员认真读马、列的书，读毛主席的书，走与工农兵相结合的道路，纷纷下厂下乡下医院，接受工农兵的再教育，自觉改造世界观，逐步树立全心全意为人民服务的思想。

当前，卫生战线形势大好，一个发掘、提高中草药的群众运动正在蓬勃发展，广大工农兵和革命医务人员发掘了许多有效的中草药，献出了许多土方和验方，为防治人民的疾病做

出了很大的贡献。“人民要求普及，跟着也就要求提高，要求逐年逐月地提高。”运用近代科学的知识和方法分析研究中草药的有效化学成份是发掘、提高祖国医药遗产的一个重要组成部分。目前全国各地对中草药有效成份的提取分离工作正在积极开展，迫切需要有这方面的参考书籍。我们在工作中也感到过去的一些提取分离技术远远不能适应当前形势发展的要求，尚需要我们不断学习和创造各种新的经验。因此，为适应当前中草药化学工作开展的需要，配合祖国医药的发掘、整理和提高工作，我所革命科技人员在党的领导下总结了过去这方面工作实践中的点滴体会，并学习了兄弟单位的一些先进经验，吸收了国外某些有益的资料，在此基础上集体编写了这本书籍。在编写过程中，我们曾得到很多兄弟单位的热忱支持和宝贵意见，使我们能顺利完成编写任务。在此我们表示衷心的感谢！

本书叙述了中草药有效化学成份的提取和分离的基本方法，对药用植物中某些已知有效成份的性质、鉴别和分离方法也作了一些介绍。书中所举实例一部分来自我所的工作实践，还有一部分来自兄弟单位和国外的报道。遵循毛主席关于“古为今用，洋为中用”的方针，本书还扼要介绍了查阅国外植物化学资料的方法，并列举了一些主要参考书刊。本书可供工厂、农村、部队、医院、学校以及有关科研单位同志从事中草药化学工作时参考。有关中草药制剂、动物模型筛选方法以及有效化学成份化学结构的测定方法等内容，读者可参阅其它有关书籍，本书不作叙述。

毛主席指出：“人类认识的历史告诉我们，许多理论的真理性的不完全的，经过实践的检验而纠正了它们的不完全性。

许多理论是错误的,经过实践的检验而纠正其错误。”“客观现实世界的变化运动永远没有完结,人们在实践中对于真理的认识也就永远没有完结。”由于我们经验不多,水平有限,书中缺点和错误一定不少,望广大读者批评指正。同时本书所叙述的技术方法,读者可结合具体情况灵活运用,并不断改进和创新。让我们共同为创立我国统一的新医学新药学而努力奋斗!

上海药物研究所

1972.4

目 录

编者的话

概论	1
一、中草药有效成份的概念	1
二、分离有效成份的意义	3
三、努力创造我国的新医学新药学	6

第一篇 基本方法和技术

第一章 预试验	9
预试验的目的和要求	9
预试验溶液的制备	10
预试验试剂的配制和各类成份的检查	11
(1)生物碱 (2)氨基酸和肽 (3)有机酸 (4)酚类化合物和鞣质	
(5)糖、多糖和配糖体(甙) (6)皂甙 (7)甾体 (8)黄酮体	
(9)香豆素与萜类内酯化合物 (10)强心甙 (11)蒽醌类 (12)蛋	
白质 (13)挥发油和油脂	
第二章 中草药有效成份的经典提取分离方法	21
各种提取方法	23
(1)用水提取 (2)有机溶剂提取 (3)酸性、碱性有机溶剂提取	
(4)水蒸汽蒸馏 (5)酶解或抑制酶解 (6)化学处理 (7)升华法	
各种分离纯化方法	31
(1)溶剂处理 (2)酸碱处理 (3)制备衍生物 (4)吸附法 (5)沉	
淀法 (6)分馏法 (7)盐析法 (8)透析法	

几种杂质的处理	40
(1)鞣质 (2)叶绿素 (3)油脂、蜡和树脂 (4)蛋白质 (5)无机盐 (6)糖和淀粉	
第三章 结晶、复结晶和有效成份纯度的判断	43
结晶的条件	44
结晶溶剂的选择	46
分步结晶法	48
结晶的形状	49
有效成份纯度的判断	49
(1)结晶形态和色泽 (2)熔点和熔距 (3)色层分析法	
第四章 如何确定分离到的有效成份是“已知”还是“未知”化合物	52
第五章 送动物试验样品的制剂配制方法	61

第二篇 层析分离方法

概述	64
第一章 氧化铝层析	66
各种氧化铝的制备及其应用	67
氧化铝的活化及活性的改变	69
氧化铝活性的测定	70
氧化铝层析操作	73
氧化铝层析过程中引起的一些副反应	76
实例	76
洋艾中内酯成份的分离	
第二章 硅胶层析	78
层析硅胶的制备	79
硅胶吸附层析的应用	80
实例	81
糖酥中甾体的分离	

硅胶的再生	84
分配层析的原理及操作	85
分配层析溶剂系统的选择	87
硅胶分配层析的应用	88
实例	89
狄戈辛的分离	
第三章 聚酰胺层析	89
锦纶的性质	90
吸附原理	90
应用	94
(1)黄酮类的分离 (2)酸类及酚类化合物的分离 (3)鞣质的分离及除去 (4)蒽醌类及芳香硝基化合物的分离	
实验技术	96
(1)层析用锦纶的制备 (2)锦纶的处理 (3)层析操作	
实例	99
第四章 活性炭层析	99
活性炭的来源、规格及性能	99
活性炭的选择及运用	100
活性炭对物质的吸附规律及应用	101
实验技术	102
(1)活性炭的处理 (2)减活性的方法 (3)锦纶-活性炭的制备 (4)柱层析的操作	
实例	106
第五章 离子交换层析	106
离子交换树脂的种类及性能	107
(1)强酸性阳离子交换树脂 (2)强碱性阴离子交换树脂 (3)弱酸性阳离子交换树脂 (4)弱碱性阴离子交换树脂	
树脂的预处理及再生	112
离子交换的基本操作	114

离子交换层析	116
离子交换法的应用	122
实例	123
黄精属植物中氮杂环丁二烯-2-羧酸的分离	
第六章 薄层层析	124
吸附剂的选择与处理	125
(1)氧化铝 (2)硅胶	
板的制备	126
(1)软板的制备 (2)硬板的制备	
薄层层析操作	129
制备性薄层层析	133
实例	135
(1)氧化铝软板 ①国产乌头中生物碱的板层鉴定 ②生药中掺 杂马钱子的检查 ③长春花抗癌生物碱的板层鉴定 (2)硅胶 ①甾体化合物的分离鉴定 ②土槿皮酸的硅胶板层检查	
第七章 纸层析	139
滤纸的选择与处理	140
展开溶剂的选择	142
操作步骤	143
纸层析的应用	148
实例	149
(1)石蒜生物碱的纸层析 (2)根据纸层析条件设计纤维粉分配层 析——博落回生物碱的分离	
常用溶剂系统及显色剂	152
第八章 电泳技术	155
电泳的原理	155
影响电泳速度的因素	156
纸电泳	157
(1)装置 (2)缓冲液的选择 (3)点样品 (4)电泳 (5)显色	

琼脂平板电泳	162
--------------	-----

- (1)玻璃片的处理 (2)琼脂的处理 (3)缓冲液的配制 (4)制板
(5)点样 (6)电泳装置 (7)电泳 (8)染色

第三篇 各 论

第一章 生物碱	169
---------------	-----

生物碱的分类	170
--------------	-----

生物碱的性质	177
--------------	-----

生物碱的颜色反应	177
----------------	-----

生物碱的鉴别	178
--------------	-----

生物碱的提取方法	179
----------------	-----

生物碱的分离和纯化	181
-----------------	-----

实例	185
----------	-----

- (1)麻黄碱 (2)黄连素 (3)延胡索生物碱 (4)棕榈碱与延胡索
乙素 (5)紫花石蒜中的生物碱 (6)长春碱与长春新碱 (7)喜
树碱 (8)土的宁与马钱子碱

第二章 强心甙	207
---------------	-----

强心甙的性质	207
--------------	-----

强心甙的鉴别	209
--------------	-----

强心甙的提取和分离	210
-----------------	-----

实例	213
----------	-----

- (1)毛花洋地黄中的西地兰和狄戈辛 (2)铃兰毒甙 (3)羊角拗甙

第三章 皂甙	222
--------------	-----

皂甙的性质	224
-------------	-----

皂甙的颜色反应	225
---------------	-----

皂甙的鉴别	225
-------------	-----

皂甙的提取和分离	226
----------------	-----

实例	228
----------	-----

- (1)白头翁皂甙 (2)薯蓣皂甙和薯蓣皂甙元 (3)远志皂甙

(4)七叶一枝花皂甙

第四章 黄酮体等中性成份	231
一、黄酮体	231
黄酮体的性质	234
黄酮体的颜色反应	234
黄酮体的纸层析及薄层层析	235
黄酮体的提取和分离	235
实例	239
(1)路丁 (2)黄芩甙 (3)补骨脂黄酮体	
二、蒽醌类	241
蒽醌类的颜色反应	242
蒽醌类的提取和分离	243
实例	244
(1)大黄蒽醌 (2)决明子蒽醌	
三、香豆素	247
实例	249
(1)秦皮香豆素 (2)矮地茶素 (3)白花前胡香豆素	
四、木脂体	252
实例	253
窝儿七中的鬼臼素和脱氢鬼臼素	
五、葎菜中的有效成份——葎菜素	255
分离方法	257
第五章 萜类	258
一、精油	259
精油的测定	259
精油的提取	261
精油的初步分离	262
精油的分离和纯化	263
实例	265

(1)樟脑 (2)兴安杜鹃油	
二、倍半萜内酯	267
内酯的鉴别	269
倍半萜内酯的提取和分离	269
实例	270
山道年	
三、二萜类化合物	271
实例	272
(1)金果榄中的古伦宾 (2)一见喜内酯	
四、三萜类化合物	275
三萜类化合物的鉴定	276
三萜类化合物的提取和分离	276
实例	276
(1)白花蛇舌草中的熊果酸 (2)旋复花中的蒲公英甾醇 (3)桑	
寄生中的土当归酸与 β -香树脂醇 (4)苦楝素	
第六章 有机酸	281
有机酸的性质	281
有机酸的鉴别	282
有机酸的提取和分离	282
实例	284
(1)甘草酸 (2)土槿皮酸 (3)咖啡酸	
第七章 氨基酸	286
氨基酸的分类	287
氨基酸的性质	288
氨基酸的提取	290
氨基酸的分离	291
实例	292
(1)美舌藻酸甲 (2)使君子氨酸 (3)南瓜子氨酸 (4)板蓝根中	
的氨基酸	

第八章 蛋白质和酶	299
蛋白质和酶的性质	300
植物蛋白质或酶的提取和分离	301
实例	304
(1)淀粉酶 (2)菠萝蛋白酶 (3)天花粉蛋白质	

附 录

一、常用试剂配制及显色方法	308
二、常用溶剂物理常数和精制方法	315
三、其他溶剂的沸点及比重表	316
四、中国药典筛号与筛孔内径、目数对照表	316
五、乙醇浓度稀释表	317
六、比重与波美度换算表	318
七、各种离子交换树脂类似商品对照表	319
八、国产离子交换树脂的物理常数	320
九、常用缓冲溶液的配制	322
十、一些常用中草药主要化学成份参考表	324

概 论

一、中草药有效成份的概念

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有效成份的提取和分离方法。植物的化学成份很复杂,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其它化学成份。一般说来,这些化学成份往往具有一定的生理活性,成为中草药的有效成份。但是,有些植物中的多糖或蛋白质等也可作为有效成份而逐渐被人们所重视。

一种中草药往往有多种临床用途,因此其有效成份可以有一个,也可以有好多个。例如中药阿片,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。它们是阿片中三个具有不同临床用途的有效成份,分别部分地代表阿片的临床用途。又如中药麻黄通常用作发汗、平喘、解热药,其中所含成份之一麻黄素(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

有效成份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份，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份往往有好几个，这是由于植物体在形成有效成份时，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份，表现出相类似的药理和临床效用。例如中药常山的抗疟有效成份就有常山甲碱、乙碱和丙碱(α 、 β 、 γ -Dichroine)，它们是三个异构体。又如洋金花和阿片中均含有好几个结构相近的有效生物碱。不过，在此情况下，往往其中相对地有一个成份疗效较高而且副作用较小而更引起人们的重视，例如常山乙碱就比甲碱和丙碱更具有实用价值。

有些中草药由于植物体内酶的作用或在提取操作过程中经酸碱作用而次生出另一成份，其中有的也同样有效。因此我们在提取分离有效成份时，应该注意民间贮存、加工和制作的经验。如毛花洋地黄中的狄戈辛就是由原存于植物体内的毛花洋地黄甙丙(Lanatoside C)酶解而得到的。大蒜中的抗菌有效成份大蒜素(Allicin)在新鲜的大蒜中并不存在，它也是由一种大蒜氨酸(Alliin)经大蒜中共存的大蒜酶(Allinase)分解而产生的。

本书所述的“有效成份”指的是化学上的单体化合物，能用分子式和结构式表示并具有一定的物理常数。如果经纯度检查得到的是一个混合物，即使在药理和临床上有效，能够代表或部分代表原来中草药的疗效，我们仍然称它为“有效部位”。当前，在大搞中草药群众运动中，广大革命医药人员将确有疗效的中草药制成片剂、糖浆和针剂等各种制剂，分别代表

了原来中草药的疗效，为解除工农兵的疾病痛苦作出了很大贡献。在化学上讲，这些制剂大多数是混合物，我们常称它为该中草药的“有效部位”，只有在“有效部位”的基础上通过各种方法进一步分离纯化才能得到所需要的“有效成份”，即单体化合物。

我国中草药资源非常丰富，全国山区、农村遍地都有。因此，常有同名异物或同物异名的情况发生。例如草药“一见喜”因地区不同而有“穿心莲”、“榄核莲”、“斩蛇剑”等不同名称。又如民间止血药紫珠草仅福建地区就有十多种，当地都叫“紫珠草”，其中确有止血疗效的仅发现一种，名“大叶紫珠草”，学名为 *Callicarpa macrophylla* Vahl.。因此在寻找中草药有效成份时，首先必须正确鉴定品种，弄清其来源。同时，中草药的产地、采集季节和加工方法对有效成份含量也有很大影响，这方面不在此一一叙述了。

二、分离有效成份的意义

毛主席指出：“马克思主义者认为人类社会的生产活动，是一步又一步地由低级向高级发展，因此，人们的认识，不论对于自然界方面，对于社会方面，也都是一步一步地由低级向高级发展，即由浅入深，由片面到更多的方面。”我们的祖先在用中草药防治疾病时，大多用水煎或酒浸泡来提出有效成份，并做成丸、散、膏、丹等各种剂型。随着人们实践的发展，人们对中草药化学成份的研究也逐渐深入，根据我们现有的认识，认为从中草药中分离有效成份有以下几方面意义：

1. 减低原植物毒性，并提高疗效：寻找有效部位以至有效成份，能够去除植物中无效而有毒性的成份，从而减低毒