

中草药化学讲义

(中药专业试用教材)

河 南 中 医 学 院

绪 论

一、中草药化学的含义与内容

中草药是防治疾病的重要武器，广大劳动人民在长期和疾病作斗争的实践中积累了丰富的认、采、制、用中草药的宝贵经验。中草药学就是这些经验的总结。中草药化学是中草药学的重要组成部分，它是用化学的方法研究中草药的一门科学。中草药化学的范围很广，就目前所知道的至少包括以下三方面内容：

1. 中草药生物化学：讨论和研究生物来源的中草药在生长过程中如何形成治病的有效成分；外界条件对这些成分的形成有什么影响；怎样做才能在中草药中提高有效成分的含量等等。

2. 中草药成分化学：研究中草药中有哪些化学成分，哪些有效成分；如何将有效成分提取出来，分离纯净；如何检识它们是已知的化合物还是新化合物；如果是新化合物，怎样测定它们的结构式，又怎样合成它们等等。

3. 中草药药物化学：研究中草药有效成分的药理作用及与化学结构之间的关系；如何改变它们的结构以增进药效，降低副作用，从而创造出更好更新的药物等等。

根据中药专业的培养目标和教学需要，本课程主要介绍中草药中所含化学成分的一般性质及中草药有效成分提取、分离的一般方法；中草药中各类主要成分，如生物碱、甙类、挥发油、鞣质等的性质及提取、分离、检识方法，并举例介绍研究得比较成熟的中草药有效成分结构、性质、提取、生产方法及药理作用等；中草药化学成分的系统分析法及如何寻找有效成分。

二、我国中草药化学的发展

中国医药学是我国劳动人民几千年来和疾病作斗争的经验总结，是我国劳动人民智慧的结晶，也是我国古代灿烂文化的组成部分，对于我国民族的繁衍昌盛有巨大的贡献。

中草药虽有悠久的历史，但对中草药的化学研究时间不长，在我国只有几十年的历史。解放前由于剥削阶级的长期统治，严重阻碍了科学发展，中草药化学工作几乎成了空白点。解放后，毛主席非常关怀和重视我国医药学的发展，早在一九五〇年就发出了“团结新老中西各部分医药卫生工作人员，组成巩固的统一战线，为开展伟大的人民卫生工作而奋斗”的伟大号召。一九五八年毛主席又指出“中国医药学是一个伟大的宝库，应当努力发掘，加以提高”。一九六五年毛主席又发出了光辉的六·二六指示：“把医疗卫生工作的重点放到农村去”。毛主席的伟大思想，指明了我国医药学发展的道路。

但是，刘少奇一类骗子却疯狂的反对毛主席的革命路线，顽固地推行反革命修正主义卫生线路，竭力散布“民族虚无主义”、“洋奴哲学”、“爬行主义”，胡说什么中医中药不

科学，草根树皮不能治病，妄图扼杀中医中药的研究，压制大搞中草药的群众运动。在这条反革命路线干扰下，使中草药的发展走上了邪路，在研究中草药的工作中严重的脱离临床、脱离生产、脱离实践，存在着严重的单纯“化学观点”，片面的强调与追求分离“结晶”，而不管有无疗效和药用价值。在“崇洋轻中”的思想指导下，满足于仿制，跟在别人后面爬行。

伟大的无产阶级文化大革命粉碎了刘少奇一伙所推行的反革命修正主义路线。在毛主席革命路线指引下，广大医药卫生人员认真读马、列和毛主席的书，狠批刘少奇的反革命修正主义卫生路线，坚决落实毛主席的“六·二六”指示，深入工农兵，投身于轰轰烈烈的发掘祖国医药学伟大宝库，大搞中草药认、采、制、用的群众运动，在短短的几年内，取得了很大的成绩。发现了许多防治常见病、多发病的有效中草药，创造了大量的新剂型，同时开展了对中草药有效成分的研究。如在防治慢性气管炎方面的满山红、矮地茶、薹菜、棒棒本、棉花根等，抗肿瘤方面的农吉利、喜树、长春花等，抗菌消炎方面的黄芩、二花、三颗针等，治疗心血管系统疾病的黄花夹竹桃、铃兰、银杏等，中药麻醉方面的洋金花等，以及计划生育用药方面，都取得了很大进展。当前形势大好，一个发掘、整理、提高中草药的群众运动正在全国蓬勃开展，前景十分广阔。

三、学习和研究中草药化学的目的

“把中医中药的知识和西医西药的知识结合起来，创造中国统一的新医学、新药学”。这是毛主席交给我们的伟大而光荣的任务。毛主席还教导我们：“人民要求普及，跟着也就要求提高”。发掘和研究中草药的工作，是创造我国统一的新医学、新药学的需要，也是形势发展的要求。中草药化学内容是多方面的，提取、分离有效成分是其中的一个重要方面，其主要的目的与意义有以下几点：

- 1.改进药物剂型，提高药物质量：中草药中除含有有效成分外，还含有无效和有毒成分，通过去其糟粕，取其精华的提高过程，提出有效成分，制成三小（毒性小、反应小、用量小）、三效（高效、速效、长效）、五方便（生产、运输、使用、携带、保管方便）的药物剂型。搞清了中草药的化学成分，还可以进行综合利用。

- 2.扩大药物来源，控制生产质量：我国中草药资源十分丰富，但由于种属繁多，存在有同名异物与同物异名的现象。同一种属的药物也因产地、采收季节及药用部位的不同，有效成分的含量差异很大，因而疗效也不相同。在搞清有效成分后，就能够为中草药的合理培植、采集、加工炮制、使用、保存、控制质量及鉴定真伪等方面的工作提供科学根据。并可通过植物科属亲缘关系，进一步寻找出更多更好的药物资源。有些有效成分还可以利用人工合成方法进行有效成分的生产，从而达到增加产量，降低成本，保证供应的目的。

- 3.探索中草药治病的原理：提取、分离出有效成分，通过对有效成分的药理和临床疗效的研究，有助于阐明中草药防治疾病的原理，推动中西医理论上的结合，是整理、提高祖国医药学一项重要工作。还可以从改变有效成分的化学结构入手，创造出效力高毒性小的新药。

由上述可以看出，中草药化学实践性强，涉及的理论较广，与许多科学有着密切的关系。因此，学习和研究中草药化学就必须具有有机化学、植物学、药理学等科学知识。随着

有机分析和合成新技术的发展，大大推动了中草药化学的发展，中草药化学的发展不仅丰富了有机化学的内容而且发展了有机化学的理论，它的发展对药理学、制剂学、炮制学、临床治疗学等有直接的推动作用。因此学习和研究中草药化学，是从继承和发扬祖国医药学遗产出发，达到更好地为劳动人民防治疾病服务；是贯彻中西结合，创造我国统一的新药学的重要工作；是我们医药工作者的一项重要任务。

毛主席教导我们：“为什么人的问题，是一个根本的问题，原则的问题。”我们学习中草药化学，必须树立全心全意为人民服务的思想，走与工农兵相结合的道路，坚持理论联系实际，运用唯物辩证法，把化学工作与药理实验和临床实践密切结合起来。在学习和研究中，要树雄心，立大志，发扬刻苦学习，努力钻研，大胆实践，勇于创新的精神。遵照毛主席“古为今用，洋为中用”的伟大教导，批判地继承一切优秀的科学遗产，吸收外国的先进经验，把中医中药的知识和西医西药的知识结合起来，为创造我国新药学而努力奋斗，为中国革命和世界革命作出更大的贡献。

目 录

绪论

- 一、中草药化学的含义与内容
- 二、中草药化学发展的概况
- 三、学习和研究中草药化学的目的

第一章 中草药化学成分概述..... (1)

- 糖类..... (1)
- 蛋白质和酶..... (2)
- 油脂和蜡..... (3)
- 树脂类..... (3)
- 色素..... (3)
- 有机酸..... (4)
- 氨基酸..... (4)
- 无机成分..... (4)
- 生物碱类..... (4)
- 甙类..... (5)
- 挥发油..... (5)
- 鞣质..... (5)

第二章 中草药有效成分提取与分离的一般方法..... (6)

第一节 中草药有效成分的提取方法..... (6)

- 一、溶剂提取法..... (6)
- 二、水蒸汽蒸馏法..... (13)
- 三、升华法..... (13)

第二节 中草药有效成分的分离与精制..... (14)

第三节 层析分离法..... (16)

- 一、吸附层析法..... (16)
- 二、分配层析法..... (20)
- 三、薄层层析法..... (23)
- 四、离子交换层析法..... (26)
- 五、凝胶过滤法..... (29)

第三章 生物碱	(31)
第一节 生物碱的概述.....	(31)
一、生物碱的含义.....	(31)
二、生物碱的分布.....	(31)
三、生物碱的分类.....	(32)
第二节 生物碱的通性及提取法.....	(36)
一、生物碱的通性.....	(36)
二、生物碱的提取法.....	(38)
三、生物碱的分离精制方法.....	(40)
四、生物碱的检识方法.....	(41)
第三节 生物碱的提取例.....	(43)
一、麻黄碱.....	(43)
二、阿托品莨菪碱与东莨菪碱.....	(47)
三、小檗碱(黄连素).....	(52)
四、延胡索生物碱.....	(55)
五、萝芙木生物碱——利血平和降压灵.....	(57)
六、喜树碱.....	(59)
七、长春碱与长春新碱.....	(60)
第四章 甙	(62)
第一节 甙的概述.....	(62)
第二节 氰甙.....	(65)
第三节 蒽甙类.....	(67)
第四节 黄酮类及其甙.....	(73)
第五节 内酯和香豆精类及其甙.....	(82)
第六节 强心甙类.....	(91)
第七节 皂甙.....	(105)
第五章 挥发油	(114)
一、挥发油的含义.....	(114)
二、挥发油的组成.....	(114)
三、挥发油的性质.....	(119)
四、挥发油的提取与分离.....	(119)
五、挥发油的提取例.....	(124)
六、挥发油的检识.....	(127)
七、挥发油的药理作用.....	(129)
第六章 鞣质	(131)
一、鞣质的基本结构.....	(131)
二、鞣质的性质.....	(133)

三、鞣质的提取.....	(134)
四、鞣质的药理作用.....	(135)
五、除去鞣质的方法.....	(135)
第七章 中草药化学成分的分析法.....	(136)
第一节 试管预试法.....	(136)
第二节 系统分析法.....	(137)
第八章 如何寻找中草药的有效成分.....	(146)
附表 常用中草药化学成分简表.....	(153)

第一章 中草药化学成分概述

中草药之所以具有防治疾病的作用,是由于其中含有能防治疾病的化学成分。中草药来源于植物、动物和矿物,其中绝大多数,几乎95%以上是植物药。中草药化学成分的形成,主要是由于生物在生长发育过程中,其体内进行着复杂的生物化学变化,产生了能量,借以维持生物的生命活动。在这些产生能量的生物化学变化同时,就产生各式各样的化学物质,留在生物体内,形成了中草药的化学成分。中草药化学成分非常复杂,有些成分如:蛋白质、糖类、油脂是一般生物共有的,有些成分如:生物碱、甙类、挥发油、有机酸等,则只存在于某些中草药中,而且含量比较少。每一种中草药虽然都含有许多种化学成分,但并不是所有的成分都能起到防治疾病的作用。根据人们长期的实践活动和现代科学的认识水平,通常将中草药的化学成分根据医用价值划分为有效成分(主成分)和无效成分(副成分)。一般来说,生物碱、甙类、挥发油等往往具有一定的生理活性,成为中草药的有效成分。但这种划分不是绝对的,而且也没有一定的界限,况且在很多情况下是互相影响,互相转化的。对于什么是有效成分的概念不能静止的、孤立的看,随着科学的发展,情况在不断变化。目前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。我们研究中草药,首先是为了了解其中的有效成分,但是认识事物的过程总是由表及里,应先对事物的概貌有所了解,也就是先要了解中草药一般化学成分的性质,根据这些性质设计适宜的方法,去掉无效成分,提出有效成分,进而研究它。下面介绍中草药中目前已知的化学成分类型及性质。

1. 糖 类

糖类普遍存在于生物体中,是细胞的主要组分之一,也是活细胞进行运动和化学反应所需要的能量基源,其生理作用据报告,某些天然多糖对实验动物的肿瘤有抑制作用以及对实验动物有降血糖作用等,多数的糖类没特殊的生理活性,作无效成分处理。中草药中含有的糖类包括单糖类、低聚糖、多糖类等。

①单糖:单糖类是指 $(CH_2O)_n$ 的多羟基醛或酮的化合物。天然单糖中有醛糖(如L-阿拉伯糖、D-木糖、L-鼠李糖、D-葡萄糖、D-甘露糖、D-半乳糖)、酮糖(D-果糖、L-山梨糖)、去氧糖(洋地黄毒糖、加拿大麻糖、夹竹桃糖)等。单糖多为结晶形,有甜味,易溶于水,可溶于乙醇,不溶于乙醚、苯等极性小的有机溶剂。单糖分子中有多个不对称碳原子,故具有旋光性,而且有多个立体异构体。单糖在植物中有的以游离状态存在,有的与非糖物质结合成甙存在。

②低聚糖:指由2~10个分子单糖所组成的多糖,单糖之间以缩醛链结合的。低聚糖可分还原糖与非还原糖。中草药中含有的低聚糖较多,如还原二糖(麦芽糖、半乳糖、龙胆二

糖)、非还原二糖(蔗糖等)、还原三糖(甘露三糖等)、非还原三糖(龙胆三糖等)。低聚糖仍具有易溶于水,有甜味的性质,不溶于乙醇等有机溶剂。从中草药中提取低聚糖时多采用水提取,然后加入乙醇、甲醇、丙酮等使之沉出。粗的低聚糖可进一步用透析法、凝胶过滤法,层析法分离精制。

③多糖:是指由10个分子以上或更多的单糖缩合而成的化合物,已不具有糖的性质。植物中的多糖主要为淀粉、菊糖、纤维素、树胶、果胶、粘液质等。

淀粉:是葡萄糖的高聚物。广泛存在植物中,尤以种子、果实和根类中含量较高。淀粉大约为80%的胶淀粉和20%的糖淀粉所组成。胶淀粉不溶于冷水,在热水中溶解后为胶状,加热过程中逐渐糊化,冷后凝为胶状,故影响水制剂的提取及操作,所以含淀粉的中草药不宜加水煮提。糖淀粉能溶于冷水,而且不糊化。它们的水溶液中加入乙醇皆可沉出。淀粉与碘试剂显蓝色,加热脱色,冷后又显色,可作淀粉的定性反应。

菊糖:是果糖的高聚物。在菊科植物中分布比较广泛,菊糖分子量比淀粉小,易溶于水,不溶于乙醇,不与碘产生颜色反应。较淀粉易水解,在水中加热至沸已有一部分水解为果糖。在稀酸中则全部水解生成果糖。

纤维素:大多数植物中都含有,纤维素是葡萄糖的高聚物。分子量很大,几乎完全不溶于水,提取中草药有效成分时,纤维素留在药渣中,不产生影响。从综合利用考虑,药渣中的纤维素可制造片剂的辅料微晶纤维素。

树胶、果胶和粘液质:它们是多糖的衍生物,是植物中的粘性成分,它们之间无明显界限。一般来说树胶是植物体受伤后从植物中渗出的,可变为固块,加水能膨胀,形成胶状的一类成分。例桃胶、杏胶。果胶多存在于果实及根中,为酸性化合物,其中一部分与钙、镁结合成盐类。经盐酸酸化后产生游离的果胶酸,为白色吸湿性粉末,加水溶解时为胶状。粘胶(粘液质)化学组成与树胶相似,是植物正常状态分泌物,例知母、百合、白芨等中草药中含有大量的粘液质。粘液质水解后生成单糖及糖醛酸,也有生成单糖及蛋白质的。这些成分用水加热提取时很影响过滤的速度,其水溶液加入乙醇时可沉淀析出。

2、蛋白质和酶

蛋白质是生命存在的主要物质基础。它在植物体内多以胶体溶液或糊粉粒形式作为营养品贮存,以供植物发芽、生长的需要,因此在根茎、种子等器管中多含有蛋白质。蛋白质是高分子的化合物,由氨基酸通过肽键结合组成的高聚物。大多数能溶于水,有些需在弱酸、弱碱性溶液或盐类溶液中才能溶解,且多呈胶状。有些蛋白质能溶于一定浓度的乙醇中。蛋白质不稳定,在酸、碱、热以及某些试剂作用下会发生变性反应。如将含蛋白质的溶液加热时,蛋白质可凝固沉出;加入乙醇、丙酮等溶剂后,可将蛋白质析出;加入生物碱沉淀试剂(如鞣质、苦味酸、硅钨酸及磷钨酸试剂等)、或加入醋酸铅等金属盐类,都可使蛋白质沉出;利用盐析法和调PH值至蛋白质的等电点,也可使蛋白质沉出。

酶是有机体内具有特殊催化能力的蛋白质,广泛分布在植物体内。酶的种类很多,不同的生物化学反应是由不同酶的存在而产生的,例如蛋白酶可促使蛋白质的水解,淀粉酶可促使淀粉的水解,大蒜中的蒜酶可促使蒜氨酸水解成蒜辣素(具有抗菌作用),这就是酶的特异性。中草药中的酶一般是与它能作用的物质共存于同一器管的不同细胞中。为了保持中草

药中的有效成分在制备过程中不受酶的损害，在采集、加工、贮存、提取过程中，要注意酶的活性，少数需保护酶，多数需破坏酶。酶也是一种蛋白质，与蛋白质性质相同。

蛋白质和酶过去仅有少数可供药用，多数作为无效成分被除去。随着科学的发展许多蛋白质和酶发现了新的药用价值，例如菠萝蛋白酶有驱虫，抗水肿，消炎作用。淀粉酶助消化，天花粉蛋白质可作中期妊娠引产，并用以治疗恶性葡萄胎和绒癌。因此从植物蛋白质成分中寻找新的药物是探索中草药有效成分过程中不可忽视的工作。

3、油脂和蜡

油脂是脂肪酸的甘油酯组成的化合物。饱和脂肪酸的甘油酯在15℃时为固体称为脂肪。含不饱和脂肪酸的甘油酯在15℃时为液体，称为脂肪油。植物中的油脂主要存在于种子中，其它器管含量较少。油脂都不溶于水、冷乙醇，易溶于乙醚、氯仿、四氯化碳等。有个别油脂如蓖麻油、巴豆油能溶于乙醇中，油脂没有挥发性，滴在滤纸上可留下永久性油迹。油脂有特异的臭味，比重0.91~0.94（25℃），有折光性。油脂加热至290~340℃时，可分解产生丙烯醛有特殊刺激臭味，故可鉴别油脂。

蜡是分子量较大的高级一元醇的高级脂肪酸脂类。蜡通常被覆在植物茎、叶、树干及果皮上，起保护作用。蜡常温下为固体，不溶于水，可溶于热乙醇、蜡不产生丙烯醛臭味。

具有与油脂性质相似，但化学组成不同者称为类脂，包括磷脂、甾醇及酯类等，也存在中草药中。

中草药中含有的油脂及蜡除作为工业原料外，还有一定医疗作用。如亚麻仁油和蓖麻油为轻泻剂，巴豆油为峻泻剂，大风子油可治疗麻风病等。此外杏仁油、桃仁油、花生油等可作油注射剂的溶剂，大豆油、向日葵油和芝麻油等可作为软膏的基础。蜡多数没有生理作用。中草药中除去油脂的方法，其含量高的用压榨法，含量少的用石油醚、醚提取。

4、树脂类

树脂类是结构复杂的多种成分所组成的一类物质。呈无定形的固体，质脆受热时先软化而后变为液体。不溶于水、可溶乙醇或其它有机溶剂，燃烧可产生多烟的火焰。树脂大多与挥发油、树胶、有机酸混合存在，与挥发油混合存在的称为油树脂，如松油脂。与树胶混合存在的称为胶树脂，如阿魏。与大量有机酸混合存在的称为香树脂，如松香。与糖结合成甙形式存在的称为糖树脂，如牵牛子脂。根据树脂类的化学组成可分树脂酸类、树脂醇类和树脂烃类。树脂在医疗上应用不少，例松香是药剂学上的酯蜡剂，可作皮肤保护药。阿魏用于治疗神经衰弱，并能祛痰、镇痛、驱风和轻泻。乳香、没药用作破血、止痛、消肿、生肌。安息香为芳香开窍药。牵牛子脂为泻药。一般中草药中树脂含量较低，多数没有医疗价值，在提取有效成分时，往往作杂质除去。除去方法，将中草药乙醇提取液回收乙醇后，残留物用酸水处理，树脂不能溶解，可过滤除去；也可在水提取液中加醋酸铅溶液使树脂沉淀出来。

5、色素

色素分脂溶性色素和水溶性色素两大类。脂溶性色素主要包括叶绿素和胡萝卜素类。它们广泛存在植物体内，凡是植物带有绿色都是由于含有叶绿素。胡萝卜素类种类比较多，有叶黄素和胡萝卜素（有 α 、 β 、 γ 、三种异构体），它们除了与叶绿素共存于树叶中外，也存在于果实和黄色花冠中。此类色素不溶于水，可溶于石油醚，易溶于氯仿、丙酮、苯、乙醇

中。叶绿素在碱性溶液中水解时,可生成水溶性的钠盐或钾盐。叶绿素的水溶性制剂,有抑制溃疡发炎作用,可治疗慢性骨髓炎和溃疡;有促进组织再生的作用,治疗皮肤创伤、烧伤等;也有明显的抗菌作用,加在牙膏里作口腔消毒剂。在研究中草药成分时,一方面要重视叶绿素的生理作用,另外也应注意在寻找和提取其它成分时叶绿素的干扰。为此要设法除去,例如乙醇提取液中含有较多的叶绿素,当向浓缩的提取液加等量水后,叶绿素即能沉出。中草药乙醚提取液中的叶绿素,可通过氧化铝等吸附剂吸附除去。分离提纯操作中的微量叶绿素,可加活性炭、硅胶等脱色除去。

水溶性色素主要为黄酮类成分,各类黄酮类多呈黄色,花色素则呈红、紫、蓝色,此类色素能溶于水,多不溶于有机溶剂,遇醋酸铅生成沉淀,在水溶液中被活性炭吸附。

6. 有机酸

有机酸是含有羧基的一类化合物。广泛存在于植物界,在酸味的果实中含量较多,常见的有枸橼酸(柠檬酸)、苹果酸、酒石酸、琥珀酸、草酸和抗坏血酸(维生素c)等。它们在植物中有呈游离状态,但多与钾、钙结合成有机酸盐存在。有机酸一般易溶于水和乙醇,难溶于有机溶剂,芳香族酸难溶于水。有机酸易溶碱性溶液中生成有机酸盐。有机酸溶液中加入硝酸银,能产生银盐而析出。加入氢氧化钡或氯化钙溶液时,能生成钡盐或钙盐的沉淀。加入醋酸铅或碱式醋酸铅溶液时,生成铅盐沉淀。有机酸也有一定的医疗价值。如柠檬酸钠作为血液的抗凝剂用于输血医疗中,十一烯酸的锌盐为治疗脚癣的药物,水杨酸是解热药及治疗风湿病药,酒石酸、柠檬酸可用于清凉饮料的制备。近来有琥珀酸钠盐是地龙止咳平喘的有效成分的说法。

7. 氨基酸

氨基酸分子中既有氨基又有羧基,中草药中的氨基酸多为 α -氨基酸。氨基酸多为无色的结晶体,大多易溶于水。根据分子结构的不同,其水溶液可呈中性(如甘氨酸)、酸性(如谷氨酸)或碱性(如赖氨酸)。氨基酸大多有旋光性。氨基酸种类比较多,在中草药中分布也很广,例如半夏、蔓荆子、五味子、天南星、天花粉、姜等都含有,只是含量少,不作有效成分。但也有不少的氨基酸有特殊的药理作用,例南瓜子中的南瓜子氨酸治疗血吸虫病;蔓荆子、槲寄生中含有的 γ -氨基丁酸对高血压病有一定疗效。

8. 无机成分

中草药中的无机成分主要为钾盐、钙盐和镁盐,它们大多是与共存的有机酸结合成为有机酸盐存在于植物细胞中。例如大黄中含有较多的草酸钙结晶体,附子中则含有磷脂酸钙。有一些中草药中则含有无机酸盐。例如夏枯草中含水溶性无机盐约3.5%,主要为氯化钾、硫酸钾,其次是氯化钠和铁盐。少数植物中,如木贼、问荆还含有二氧化硅。有一些中草药中的无机成分,能表现出一定的药理作用。例如夏枯草中的钾盐,与夏枯草的降压利尿疗效有一定的关系。附子的强心作用与钙的存在是不可分开的。这些成分大多和中草药中的其它成分起协同作用才表现出疗效的。所以不应该把这些无机成分全部视作无效成分。

9. 生物碱类

生物碱是一种存在于生物界的有机含氮的化合物,多具有碱性,能与酸中和生成盐。游离的生物碱一般不溶或难溶于水,能溶于有机溶剂。而生物碱盐类则能溶于水,不溶或难

溶于有机溶剂。生物碱是中草药中一类重要成分，有许多是有效成分。

10. 甙 类

甙是一类由糖与非糖类化合物通过甙键（或碳—碳键）结合而成的有机化合物。其分子中非糖部分称为甙元。甙类广泛存在于植物性的中草药中，不但种类多，数目多，各自表现的特性也很显著，这主要是由于甙元种类多，性质不同的结果。从中草药角度来看其重要的有氰甙类、蒽甙类、黄酮甙类、香豆精甙类、强心甙类、皂甙类等。它们除各自表现的特性外，也有一定的共性，因为它们分子中都有糖的组成部分。例如大多数甙元难溶于水，与糖结合成甙后，由于糖分子中多羟基的影响，在水中的溶解度有所增加。中草药中如果含有甙类，往往可能与其甙元共同存在。甙类也是中草药中一类重要成分，许多是有效成分。

11. 挥发油

凡具有香味的中草药中，几乎都有挥发油存在。挥发油是指能随水蒸汽蒸馏的，有挥发性的，在常温下呈油状液体，几乎不溶于水的植物成分。挥发油能溶于有机溶剂中，多具有香味，多有一定的生理作用。

12. 鞣 质

鞣质广泛存在于植物界，是一类复杂的多元酚类化合物，分子量比较大，通常呈无定形的粉末，能溶于水成胶体溶液，不溶于无水醚、氯仿、苯、石油醚。也可溶于醇和醚的混合溶液或醋酸乙酯中。鞣质具有收敛、止血、止泻、抗菌消炎、保护烫伤的皮肤等药理作用。在研究中草药的有效成分时，一方面要考虑鞣质的生理活性，另一方面研究其它有效成分时，注意鞣质的干扰，因此也常把鞣质作杂质除去。除去鞣质的方法，可加足量的明胶溶液或重金属盐类（钙、铅、铜盐）溶液与鞣质生成沉淀析出，也可将含鞣质的提取液的PH值调至7，减少鞣质的溶解度，使沉淀析出。

第二章 中草药有效成分提取与分离的一般方法

提取与分离是研究中草药有效成分的重要步骤，提取与分离方法设计合理，操作正确时，不但能将有效成分提出，而且能分离纯净，便于应用它，研究它。中草药中有效成分和无效成分是混杂在一起的，所以提取和分离有效成分的过程是除去无效成分，取得有效成分的过程，也就是去粗取精的过程。“鼓足干劲，力争上游，多、快、好、省”是我们建设社会主义的总路线，由中草药中提取和分离有效成分，同样要贯彻这条总路线，去设计和选择方法，既要求方法简便，容易提取并分离出有效成分，收率高，生产安全，成本低，更要求适合广大工厂、农村的需要，适合战备的需要。

在提取中还有一点要指出的，有效成分一般是指单体化合物，但在实际工作中，有效成分不一定是单纯的化合物。只要不妨碍它发挥防治疾病的情况下，可以不要求它是什么纯化合物，某一些少量其它成分的存在是许可的。因为中草药中成分很复杂，往往还有许多性质相似，结构大同小异的成分共同存在，它们间的完全分离非常困难，费时又费力。为了生产上的方便，允许少量既不影响药效，又对人体无害的其它成分存在，是符合多、快、好、省要求的。但是必须说明，如果这些少量其它成分对人体有害，那就必须除掉它，以保证人民用药的安全。

第一节 中草药有效成分的提取方法

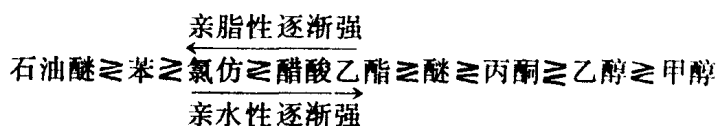
一、溶剂提取法

(一) 溶剂提取法的原理：

溶剂提取法是应用最普遍的一种方法，大多数中草药成分都能用溶剂法进行提取。它的原理是根据中草药的各种化学成分，在不同溶剂中的溶解度不同，从而选择对有效成分溶解度大的，对无效成分溶解度小的溶剂，把所需要的成分尽可能提取出来，其它成分不被提出或少被提出，达到我们去粗取精的目的。但是，要达到这个目的，不是一次提取就能完成的，因为很难找到一种溶剂，从中草药中只溶解一种成分，而不溶解其它成分。所以必须经过多次反复，运用不同的溶剂提取，最后取得我们所需要的物质。

大家都明白，水和油是不能混合的，油和水共存时，一定会分为油水两层，它们基本上是两个极端。其它化合物，包括溶剂和中草药成分，虽然各有不同的性质，但与水和油来比，

必定处于这两个极端以内。有的性质近于水，有的近于油，近于水的就必定疏于油，近于油的就必定疏于水。这种近于水的就叫做亲水性，近于油的叫做亲脂性。不同的化合物近于水或近于油的程度还会有所差别，近水程度大的叫做亲水性强，近油程度大的叫亲脂性强。同一个化合物只要亲水性强，亲脂性就必然弱，反之亲脂性强，亲水性必然弱。亲水性强的化合物在水中的溶解度就大，在油中的溶解度必定小。亲水性弱的化合物在水中的溶解度就会小一些，而在油中则溶解度大一些。这种亲水性、亲脂性及其程度的大小，是和化合物的结构有直接关系的。简单的说在多数情况下与水的结构相似，就具有亲水性，与油的结构相似就具有亲脂性。一些常用溶剂的亲水性或亲脂性的强弱顺序可以表示如下：



同样，中草药成分也可通过结构去估计它们的此类性质。一般来说，羟基数目多，分子比较小，亲水性就强。例如葡萄糖、蔗糖等是小分子多羟基化合物，具有强亲水性，极易溶于水，不溶有机溶剂。淀粉虽然羟基数目多，但分子太大，所以就不溶解于水。蛋白质和氨基酸都是酸碱两性化合物，有一定程度的极性，所以能溶解于水，不溶或难溶于有机溶剂。甙类都比其甙元的亲水性强，由于甙中含有糖，羟基数目多，能表现出亲水性。多数游离的生物碱是亲脂性的化合物，但与酸结合成盐后，能够离子化，加大了极性，就具有了亲水的性质。鞣质是多羟基的衍生物列为亲水性化合物，油脂、挥发油、蜡、脂溶性色素等都是亲脂性成分……等等。

总起来说，亲脂性的中草药成分易溶于亲脂性溶剂，难溶于亲水性溶剂。反之，亲水性成分则易溶于亲水性溶剂，难溶于亲脂性的溶剂。不同的溶剂具有一定程度的亲水性和亲脂性，各类中草药成分也同样具有一定程度的亲水性和亲脂性，只要中草药成分的亲水性和亲脂性与溶剂的此项性质相当，就会在其中有较大的溶解度，这就是选择适当的溶剂自中草药中提取出所需成分的根据之一。但是“世界上的事情是复杂的，是由各方面的因素决定的。看问题要从各方面去看，不能只从单方面看”。只根据这样一种因素就选择溶剂以提取所需要的成分，是远远不够的。我们还必须考虑“多、快、好、省”，必须结合实际。

（二）溶剂的选择

在中草药有效成分提取时，对各种溶剂的选择要运用“一分为二”的观点，既看到该溶剂的优点，也要看到它的缺点，根据溶剂的利弊，结合具体情况认真选择，才能取得良好的效果。

1. 水：水是一种来源易，价格廉的溶剂，水没有毒性，又不会着火，生产时安全，这是用水作溶剂的优点。中草药中的亲水性成分能够溶于水，特别是一些亲水性强的成分如小分子的糖类、氨基酸、蛋白质、鞣质等，在冷的时候就能被水自中草药中提取出来。但是从有效成分的观点出发，多数有一定亲脂性的成分是不易被冷水提取出来的。同时在冷水的提取过程中有酶解的可能性，使中草药中的一些成分如甙类失去了原来的状态，这是用水为溶剂的缺

点。不过如果改用沸水,这些困难是可以克服的。首先沸水可以破坏酶,一些亲脂性较强的成分在沸水中的溶解度要比冷水中大的多,大多数有效成分包括亲水性和亲脂性成分,都可能被沸水提出来。因此以沸水为溶剂自中草药中提取有效成分,为一种较好的方法。但是要注意到,多数亲脂性成分,在沸水中的溶解度是不大的,所以不容易提取完全,往往需要用大量的水。水量大了,蒸发浓缩时,困难就多一些,同时水量大,溶解其它成分的量也会多一些,给进一步分离提纯带来了麻烦。另外含淀粉多的中草药不宜加水煮,因淀粉遇热水能糊化生成难过滤的粘稠溶液,影响以后工作。

2. 亲水性的有机溶剂: 也就是所说的与水能混溶的有机溶剂, 普通包括乙醇、甲醇、丙酮等。以乙醇最常用, 因为乙醇的溶剂性能比水好, 难溶于水的亲脂性成分, 在乙醇中溶解度要大得多。亲水性的成分, 除淀粉、蛋白质外, 也都能溶解在乙醇中, 所以提取出的成分比较全面。对于杂质要比水提出得少, 使有效成分进一步分离提纯比较容易。其次乙醇有透入植物组织的性能, 比较容易自中草药原料中提尽所需要的成分, 而且乙醇用量小提取时间也短, 有利于生产。乙醇虽为有机溶剂, 但毒性小, 价格也比其它有机溶剂便宜, 在提取过程中, 大部分可以回收, 反复使用。由于这些原因, 用乙醇提取的方法是日前最常用的一种方法。不过乙醇仍然赶不上用水提取的方法经济, 同时乙醇的蒸气容易着火, 大量生产时要有一定的设备, 也存在一定的局限性。

3. 亲脂性的有机溶剂: 也就是一般所说的与水不相混溶的有机溶剂, 包括石油醚、苯、氯仿、醚……等。这些溶剂都具有亲脂性能, 能够提出亲脂性成分, 而不能提出亲水性的成分, 所以溶剂的选择性能强, 只要有效成分属于亲脂性的, 用这些溶剂来提取, 容易得到纯品, 这是用水或乙醇所不易得到的, 例如从穿山龙中提取薯蓣皂甙元, 就是经酸解后用汽油为溶剂直接自药材中提取的。但是使用这些溶剂所存在的缺点也必须正视。例如工业生产不安全, 它们的挥发性大, 容易着火(氯仿除外), 苯的蒸气有严重的毒性等等。其次, 价格太贵, 提取过程中容易挥发损失。加之它们的亲脂性强, 不容易透入植物组织, 因此用量较大, 往往需要很长时间才能提取完全。总之用此类溶剂提取局限性较多, 除个别情况外, 一般比较少用。

(三) 提取方法

1. 冷渗法

①浸渍法: 浸渍法最为简便, 小规模浸渍可用广口瓶、下口瓶等为容器。大规模生产可用木材、搪磁、玻璃、陶器、不锈钢等材料制成的浸渍桶, 最好装有以下口。将中草药粉末放入容器内, 约占体积的 $\frac{1}{3}$ 至 $\frac{1}{2}$, 加入适当溶剂至没过药面为度, 在室温下浸泡24小时或更长, 然后放出或倾出提取液, 再加入新溶剂浸泡, 至提尽所含成分为止, 一般浸渍时间以更换新溶剂三次左右为宜。此法适用于提取受热易破坏的成分, 操作简单, 但提取不完全和提取时间长是其缺点。

②渗漉法: 渗漉是将中草药粉碎后, 用溶剂润湿, 膨胀后装入渗漉筒中, 然后不断增添新溶剂, 浸出的成分, 自渗漉筒的下口收集的方法。渗漉法的特点是使植物药材不断与新溶剂或含有效成分浓度较低的溶液接触, 因此有效成分的提取比较完全。一般常用的溶剂为不同浓度的乙醇、酸性乙醇、碱性乙醇、酸水、碱水等。

渗漉法的操作:

a) 药材粉碎: 粉碎要适度不宜太细或太粗, 一般以粗粉为宜, 细粉易结成块阻塞溶剂流通, 粗块影响渗漉效果。

b) 润湿药材: 粉末装渗漉筒前, 先加适量溶剂(一般一份药材加一份溶剂即可)将粉末充分润湿, 膨胀, 以免粉末在渗漉筒内膨胀而造成堵塞, 甚至胀裂渗漉筒的现象发生。

c) 装筒: 渗漉筒有玻璃、陶瓷、搪瓷、金属等质料, 大小视需要而定, 形状有上下一样粗的圆柱形及上粗下细的圆锥形, 也可用有下口的陶瓷缸代替。装填时, 筒底铺一层棉花或玻璃纤维、泡沫塑料, 再铺一层干净的砂或小石子, 装料应分次加入, 一层一层压紧, 压力要均匀, 过紧过松都不好。装到渗漉筒高度的2/3即可, 上面盖以纱布或滤纸, 并铺一层小石子或砂子以免加入溶剂时使药材冲起或飘浮。如图 1

d) 渗漉前浸渍: 装完原料后, 加入溶剂, 打开下口的活塞, 使空气排出, 再关活塞。必要时可由下部活塞放出少量溶剂, 以帮助空气的排出, 放出的溶剂再倒回筒内。溶剂用量超过药面几厘米即可, 浸渍24~48小时, 使充分渗透扩散, 然后再开始渗漉。

e) 渗漉: 浸渍后即打开下口活塞, 开始渗漉。流速对浸出效率和溶剂用量很有关系, 一般情况下, 每公斤药材控制在每分钟2~5毫升。渗漉过程中, 药材上部要始终保持一定量的溶剂, 以免药粉干裂。有效成分是否渗漉完全, 可由渗漉液的色、味等辨别。有条件时, 可作有效成分的检查。

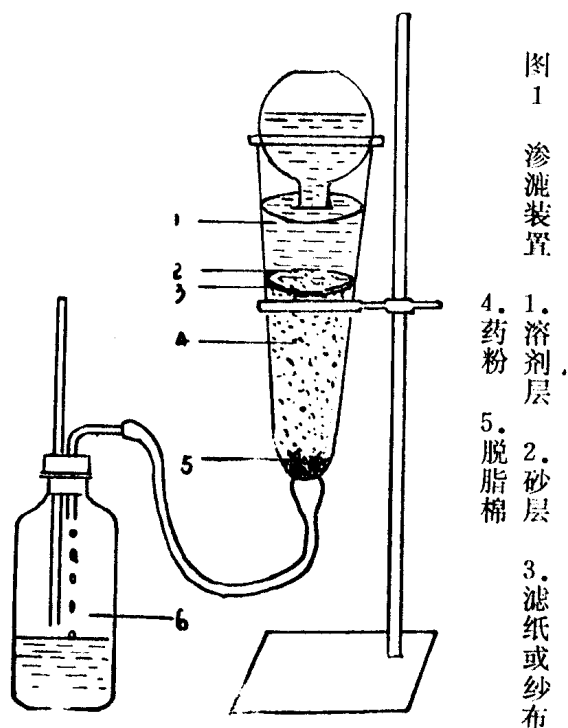
2、加热提取

①煎煮: 把中草药适当粉碎后加水加热煮沸, 将其有效成分提取出来。含挥发

性成分及有效成分遇热易破坏的中草药不宜采取煎煮法。对于含淀粉、粘液质、糖等成分较多的原料, 煎煮后药液比较粘稠, 过滤困难, 不宜采取此法。

②加热回流: 用乙醇等易挥发的有机溶剂加热提取中草药成分时, 为了减少溶剂的消耗, 提高提取效率, 采用加热回流提取。将粉碎后的药材装入烧瓶, 添加溶剂至烧瓶容量的1/3~1/2, 烧瓶上接一冷凝管, 在水浴中加热。如图 2。一般回流一小时后滤出提取液, 加入新溶剂重新提取, 如此反复二至三次。加热回流效率较冷渗法高, 但受热易破坏的成分不宜用此法。

③连续提取: 若中草药的成分在溶剂中不易溶解, 若采用上述加热回流方法常需提取十几次, 为此常采用连续提取法。供连续提取用的仪器种类很多, 实验室常用的是索氏提取器。



如图 3

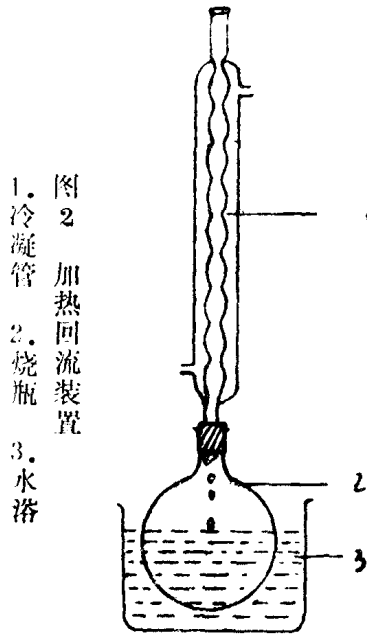
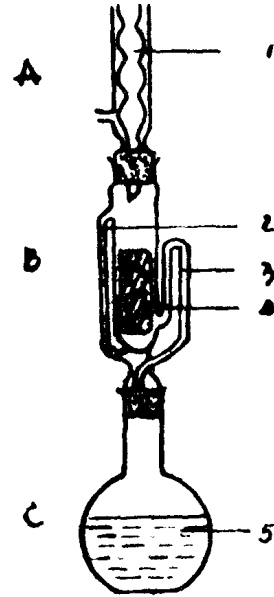


图 2 加热回流装置
1. 冷凝管
2. 烧瓶
3. 水浴

图 3 索氏提取器(脂肪油提取器)
1. 冷凝管
2. 溶剂蒸气上升管
3. 虹吸管
4. 盛药粉的滤纸袋
5. 溶剂



它是由A、B、C三部分构成,均为磨口接头,应用时将盛药粉的滤纸袋置于B部,内装物的高度不得超过虹吸管,溶剂由冷凝管A上部加入烧瓶C中,溶剂在水浴上受热汽化,溶剂蒸气经由侧管至上部经冷凝器A,被冷凝而滴入中部B,待滴入的溶剂达相当高度时,因虹吸管的作用,使提取药物后的溶液又流入烧瓶C中。其中溶剂部分可因再受热而汽化,药材中提出部分留在烧瓶中,如此连续循环即能达到提尽有效成分的目的。实验室所用的索氏提取器,一般容量较小,但可以根据此原理设计类似的装置,如图4。药厂中大型连续提取器如图5,此种连续提取法所用溶剂少,提取完全。但是由于连续加热,提取液受热时间较长,有些受热易分解的成分,不太适合,提取中应注意。

(四) 提取液的浓缩

药材的提取液体积一般较大,需将提取液的体积缩小,才便于进一步分离、精制,故必须进行浓缩,最常用的方法是蒸发和蒸馏。

1、蒸发:凡用水或稀醇作提取溶剂的可用蒸发浓缩。

直火浓缩:将中草药的水煮液置搪瓷盆中用直火加热,将水分蒸发。

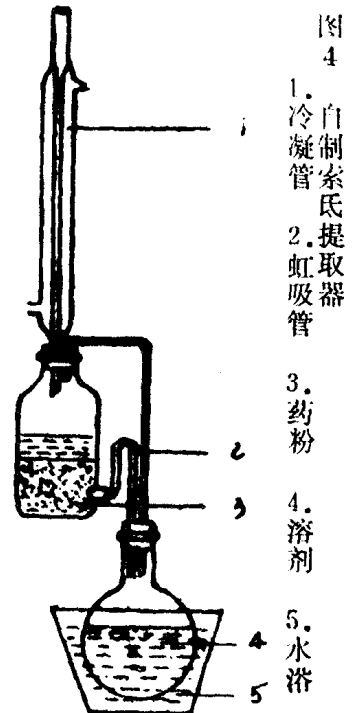


图 4 自制索氏提取器
1. 冷凝管
2. 虹吸管
3. 药粉
4. 溶剂
5. 水浴