

中医学院试用教材

中药化学

北京中医学院主编

上海人民出版社

中医学院试用教材
中 药 化 学
北京中医学院主编
上海人民卫生出版社出版
(上海福州路5号)

新华书店上海发行所发行 上海中华印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 16.25 字数 377,000
1976年11月第1版 1976年11月第1次印刷

统一书号: 14171·208 定价: 1.05 元



毛主席语录

列宁为什么说对资产阶级专政，这个问题要搞清楚。这个问题不搞清楚，就会变修正主义。要使全国知道。

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

把医疗卫生工作的重点放到农村去。

中国医药学是一个伟大的宝库，应当努力发掘，加以提高。

教材要彻底改革

前 言

无产阶级文化大革命以来，在毛主席革命路线指引下，在批林批孔运动推动下，教育卫生革命正在波澜壮阔地深入开展，呈现出一派生气勃勃的革命景象，形势一片大好。

为适应中医学院教育革命发展的需要，遵照毛主席关于“教材要彻底改革”的指示，根据1973年6月全国中医学院教育革命经验交流学习班协商确定，由北京、上海、成都、广东、湖北、辽宁、江西各中医学院和江苏新医学院等22所院校，分工协作，集体编写了《中医学基础》《中药学》《方剂学》《内科学》《外伤科学》《妇产科学》《儿科学》《五官科学》《针灸学》《推拿学》等十八种中医学院试用教材。

编写工作在各主编单位党委的领导下，分别召开了各科教材协作编写会议，编写人员认真学习马列主义、毛主席著作和有关文件，联系实际，深入批林批孔，坚持以辩证唯物主义和历史唯物主义为指导，认真贯彻党的方针政策，积极反映无产阶级文化大革命和教育卫生革命的新成果，总结了中医院校教材改革的经验，努力使教材做到理论和实践的统一，革命性和科学性的统一。采取了领导、教师和工农兵学员，以及老、中、青三结合开门编写的方法。在保持祖国医学理论的系统性和辨证施治、理法方药的完整性的同时，介绍一定的现代医学基本知识和技能，并注意采用中西医结合的成果，力求为三大革命服务、切合中医学院培养目标的需要。

教育革命正在深入发展，此次编写和出版新的协作教材，还只是一次初步尝试；加之各地教育革命开展的情况不同，这些教材还不能适应形势的需要。还由于各主编单位分头编写，各科教材之间的联系和协调尚乏统筹安排；某些亟需改革的名词术语、方药名称等，也不尽统一。更由于我们学习马列主义、毛泽东思想不够，路线斗争觉悟不高，这些教材可能还存在不少缺点和错误，希望工农兵学员和革命教师，提出批评和意见，以便修改。

教材改革是一场深刻的思想革命，是一项长期的政治任务。让我们在教育卫生革命的实践中，不断总结，不断提高，沿着毛主席指引的光辉道路胜利前进！

1974年5月

编写说明

在毛主席的无产阶级革命路线指引下,无产阶级文化大革命以来,文教卫生战线上的新生事物茁壮成长,中草药群众运动进一步深入发展。与此同时,中药教育事业也得到了迅速发展,除原有的中药系外,不少中医学院增设了中药系。为适应教育革命需要,根据1973年6月全国中医学院教育革命经验交流学习班协商确定,由北京中医学院等七所中医学院协作试编这本中药化学供教学用。

中药的来源有植物、动物、矿物三方面,本书以植物性中药为主,从其有效成分的结构、性质出发,讨论它们的提取分离和检识方法。所举实例大多来自我国生产实践,部分为外国资料可供参考。本书最后一篇是研究中药有效成分的一般途径,这方面的资料由于我们收集得不多,内容较简略,待今后不断充实提高。

本书编写过程中,曾得到各地有关研究、生产、临床等单位的大力支持,在此一并致谢。

由于我们学习马列主义、毛泽东思想不够,实践经验较少,书中缺点和错误一定很多,望广大工农兵学员和读者批评指正。

《中药化学》编写组

一九七四年十二月

目 录

第一篇 总 论

第一章 概 述	1
学习中药化学的目的和意义	1
中药中各主要类型化学成分简介	2
第二章 中药成分提取分离的一般方法	6
中药成分的提取	6
一、溶剂提取法	6
二、其他提取法	10
中药成分的分离	11
一、结晶法	11
二、萃取法	12
三、沉淀法	13
四、盐析法	14
五、透析法	14
六、分馏法	14
七、层析法	15
第三章 层析法	15
吸附柱层析	16
一、基本原理及操作	16
二、吸附剂	18
三、溶剂和洗脱剂	18
四、欲分离物质	19
五、常用的吸附柱层析法	19
分配柱层析	22
一、基本原理和操作	22
二、支持剂	23
三、溶剂系统	23
四、欲分离物质	23
五、反相分配层析	24
薄层层析	25
一、基本操作	25
二、特殊薄层板	29
三、特殊展开	29
四、制备型薄层层析技术	30

五、影响 R_f 值的因素	31
六、相对比移值 (R_{rel})	32
纸层析	32
一、基本原理与技术操作	32
二、滤纸的选择	34
三、溶剂系统的选择	34
四、影响 R_f 值的因素	35
“干柱”层析	35
一、吸附剂	33
二、装柱	36
三、加入样品	36
四、展开溶剂	36
五、柱的展开	36
六、显层	37
七、洗脱	37
离子交换层析	37
一、基本原理	37
二、离子交换树脂的种类和性能	38
三、离子交换树脂的结构	38
四、离子交换树脂的特性	40
五、树脂的预处理和再生	41
六、离子交换层析的基本操作	41
七、离子交换法的应用	42
凝胶过滤法	42
一、基本原理	42
二、凝胶的种类	43
三、实验操作	45
四、应用	46
气相层析	46

第二篇 各 论

第一章 生物碱	49
一、生物碱的化学分类	49
二、生物碱的性质	56
三、生物碱的提取	59
四、生物碱的分离	63
五、生物碱的薄层层析	67
六、生物碱的含量测定	70

【实例】	71
1. 麻黄生物碱(71) 2. 黄连生物碱(74) 3. 延胡索生物碱(76)	
4. 莨菪生物碱(80) 5. 汉防己生物碱(83) 6. 乌头生物碱(85)	
7. 钩藤生物碱(88) 8. 蝙蝠葛生物碱(90) 9. 石蒜生物碱(92)	
10. 秋水仙生物碱(95)	
第二章 甙类	97
甙的概述	97
一、甙类的性质	98
二、甙类的鉴定	99
三、糖的薄层层析	100
四、甙的分类	101
黄酮类化合物及其甙	101
一、黄酮类化合物的结构与分类	102
二、黄酮类化合物的性质	111
三、黄酮类化合物的含量测定	114
四、黄酮类化合物的提取分离	114
五、黄酮类化合物的薄层、纸层检识	116
【实例】	119
1. 黄芩甙(119) 2. 槲皮素与芦丁(121) 3. 橙皮甙(121) 4. 葛根黄酮(122)	
香豆精类及其甙	123
一、香豆精类的化学分类	124
二、香豆精类的性质	127
三、香豆精类化合物的层析检识	128
四、香豆精类及其甙的提取分离	129
【实例】	129
1. 七叶内酯和七叶甙(129) 2. 槲茶素(130)	
蒽醌类及其甙	131
一、蒽醌类的化学分类	131
二、蒽醌类的性质	133
三、蒽醌及其甙的纸层和薄层检识	134
四、蒽醌类及其甙的提取分离	135
五、蒽醌类的含量测定	136
【实例】	136
1. 大黄蒽醌(136) 2. 虎杖蒽醌(137)	
强心甙	138
一、强心甙的结构与分类	138
二、强心甙的结构与强心作用的关系	141
三、强心甙类的性质	141
四、强心甙的提取分离	143

五、强心甙的纸层析和薄层层析	143
六、强心甙的含量测定	146
【实例】	146
1. 毛花洋地黄强心甙(146) 2. 铃兰强心甙(149)	
3. 黄花夹竹桃强心甙(150) 4. 蟾酥强心成分(150)	
皂 甙	152
一、皂甙的化学结构与分类	152
二、皂甙的一般理化性质	157
三、皂甙的薄层和纸层检识	158
四、皂甙的提取和分离	158
【实例】	159
1. 甘草皂甙(159) 2. 薯蓣皂甙(161) 3. 雪胆皂甙(162) 4. 柴胡皂甙(163)	
其他甙类	164
一、含氮甙类	164
【实例】	165
苦杏仁甙(165)	
二、含酚甙类	166
三、含硫甙类	167
四、生物碱甙	168
五、木脂素甙	168
六、吲哚甙	169
七、环臭蚁醛甙	169
第三章 挥发油和萜类	170
挥发油	170
一、挥发油的概述	170
二、挥发油的化学成分	171
三、挥发油的检识	174
四、挥发油的提取分离	176
【实例】	178
1. 薄荷油及薄荷脑(178) 2. 樟脑油及樟脑(179) 3. 芸香油(180)	
五、含挥发油的常用中药	182
几个重要的萜类化合物	183
一、山道年	183
二、穿心莲内酯	185
三、川楝素	186
第四章 其他成分	188
一、有机酸	188
【实例】	191
1. 斑蝥素(191) 2. 原儿茶酸(191)	

二、醌类	192
【实例】	193
1. 砒松素(193) 2. 紫草素(193)	
三、环酮	194
【实例】	194
蛇麻酮和葎草酮(194)	
四、甾体	195
【实例】	196
β -谷甾醇(196)	
五、鞣质	198
【实例】	200
鞣质(200)	
六、多糖	201
【实例】	202
蘑菇多糖(202)	
七、氨基酸	202
【实例】	204
1. 南瓜子氨酸(204) 2. 使君子氨酸(204)	
八、蛋白质和酶	204
【实例】	205
1. 天花粉蛋白(205) 2. 菠萝蛋白酶(206) 3. 雷丸素(206)	
九、昆虫变态激素	207
【实例】	208
蜕甾酮和牛膝甾酮(208)	

第三篇 研究中药有效成分的一般途径

第一章 概 述	210
第二章 中药成分的预试验	212
一、预试验溶液的制备	213
二、各类成分的检查	214
三、薄层层析在中药化学成分预试验中的应用	216
第三章 有效部位确定和有效成分分离	218
第四章 中药化学成分的鉴定	224
第五章 生产工艺方法和质量标准的研究	225
附录一 各种吸附剂的制备、标化和回收	228
一、氧化铝	228
二、硅胶	229

三、聚酰胺	230
四、纤维素	230
五、活性炭	230
附录二 常用试剂配制及使用方法	230
附录三 国产新华层析滤纸的规格及性能	233
附录四 葡聚糖凝胶型号及性状	233
附录五 几种仪器分析方法的一般介绍	234
一、基本概念	234
二、紫外吸收光谱	235
三、红外吸收光谱	237
四、核磁共振光谱	238
五、质谱	239
中药化学成分索引	241

第一篇 总 论

第一章 概 述

学习中药化学的目的和意义

中药是防治疾病的重要武器。我国劳动人民与疾病作斗争的长期实践中，在辨认、采集、种植、炮制和使用中药方面积累了丰富的宝贵经验。中药学就是这些经验的总结。中药化学是中药学的重要组成部分，是用化学的知识和方法研究中药有效成分的一门学科。中药化学这门课程，主要介绍中药中已知各类化学成分的结构、性质、提取、分离、检识、含量测定等知识和方法，并结合临床应用及生产实际，介绍一些有代表性的例子，同时对如何研究中药的有效成分给予一般性的介绍。

中药在防治疾病上具有悠久的历史，但是几千年来由于剥削阶级的长期统治和儒家思想的影响，阻碍了它的发展，中药化学的研究在解放前几乎成了空白。伟大领袖毛主席历来非常关怀和重视我国医药学的发展。解放后，毛主席提出了“中国医药学是一个伟大的宝库，应当努力发掘，加以提高”等一系列重要指示，为我国医药卫生工作指明了方向。在毛主席革命路线指引下，我国医药卫生事业取得了很大成就。但在无产阶级文化大革命以前，由于刘少奇反革命的修正主义路线的干扰和破坏，严重地阻碍了中医中药事业的发展，中药化学的研究工作也是脱离实践、脱离生产、脱离临床，片面地追求分离植物中的“纯结晶”，盲目迷信外国文献，跟在洋人后面爬行。无产阶级文化大革命以来，毛主席革命卫生路线深入人心，在“把医疗卫生工作的重点放到农村去”这一光辉指示的指引下，大搞中草药的群众运动蓬勃开展。广大医药卫生人员认真读马列的书和毛主席的书，狠批反革命修正主义卫生路线，努力改造世界观，深入工农兵，投身于中草药群众运动，在继承发扬中国医药学遗产上取得了巨大成绩。在短短的几年内，发掘了很多防治常见病、多发病的药物，试制了多种新剂型，在治疗老年慢性气管炎、心血管病、急腹症、烧伤及中药麻醉等方面取得了良好的效果。在中药有效成分的研究方面，也取得了较大的成绩。如从葶菜中提出的葶菜素有较好的止咳化痰作用；从长春花中提出的长春碱及长春新碱有抗癌作用；从黄芩、四季青、穿心莲中提出的黄芩素、原儿茶酸和穿心莲新甙、穿心莲内酯等成分具有广谱抗菌作用；从天花粉中提出的天花粉蛋白质可用于引产；从铃兰中提出强心成分铃兰毒甙可以代替强心药K-毒毛旋花子甙；从仙鹤草冬芽中提出驱绦虫有效成分鹤草酚，等等。此外，结合中医理论研究中药作用原理的工作，也正在逐步深入发展。形势一派大好，前景十分广阔。

研究中药有效成分，是继承发扬中国医药学遗产，贯彻中西医结合，创立我国统一的新医学新药学工作中的一个组成部分。具体说来，有以下几方面的意义：

一、探索中药防治疾病的原理，推动中西医理论和中西药的结合 通过中药有效成分

的分离提取,结合药理研究和临床实验,可以测定药物在机体内的吸收、分布和排泄过程,研究有效成分的化学结构与疗效、毒性的关系,进一步弄清中药防治疾病的作用原理。在此基础上,又可进行有效成分的化学合成或结构改造,为设计新药开辟途径。

二、改进药物剂型,提高临床疗效 中药的疗效决定于它内部所含的有效成分。通过对有效成分的提取,无效与有毒成分的去掉,使所得成分能显示出更高的疗效,有利于制成三小(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。

三、控制中药及其制剂的质量 中药能发挥防治疾病的作用,在于有效成分的存在与含量多少。而有效成分的含量是受产地、采集季节和加工方法的影响而变化的,因此临床疗效也随之不同,制剂质量不易稳定。如果对中药有效成分有所了解,就可以测定该有效成分的物理常数或含量来鉴定中药品种的优劣,控制其制剂的生产质量。

四、提供合理的炮制、采集和贮藏的科学根据 中药的炮制是通过各种方法,如日晒、加热、水浸及酒、醋、盐、药汁等辅料处理,使其中所含的成分产生各种不同的化学变化,从而增强疗效,减低副作用,因此研究中药炮制前后化学成分的变化,有助于阐明中药炮制的原理,改进炮制方法。中药因产地、采收季节以及药用部位的不同,有效成分的含量差异很大,当我们掌握了植物性中药在生长过程中有效成分的变化规律,就能在最适宜的时间进行采集。中药在贮藏过程中,受温度、日光、空气、蛀虫等影响,常会破坏其有效成分,使其部分或全部失效,所以可根据中药所含成分的特性,采用不同的贮藏方法,保证药物的质量。

五、开辟药源,降低成本 当从某一中药分离出有效成分后,可根据植物的亲缘科属关系,寻找具有相同成分的植物,以扩大药物资源。有些中药的资源较缺,或者其有效成分含量极微,可以用合成的方法进行生产,也可改造其结构,设计新的合成药,以满足人民的需要。

“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,注意调查研究,运用唯物辩证法,把中药化学研究工作与药理实验和临床实践密切结合起来,把中医中药的知识和西医西药的知识结合起来,为创造我国统一的新医学、新药学而奋斗。

中药中各主要类型化学成分简介

中药的化学成分极为复杂,有些成分是一般高等植物普遍共有的,如糖类、油脂、酯类、蛋白质、色素、树脂、无机盐类等;另一些则是存在于某些植物的某种器管中比较特殊的化合物,如生物碱类、黄酮类、蒽醌类、强心甙、皂甙、挥发油、有机酸等,而且大多具有显著的生理活性。每一种中药往往含有多种化学成分,但并不是所有化学成分都能起到防治疾病的效用。根据劳动人民长期的实践经验和现在科学的认识水平,通常将中药含有的化学成分分为有效成分和无效成分两类。所谓有效成分是指具有医疗效用或生物活性的物质,如麻黄碱、小檗碱、黄芩素、薄荷醇等。有效成分都能用一定的分子式或结构式表示,并具有一定的熔点、沸点、旋光度、溶解度等理化常数,所以又称有效单体。如果尚未提纯成单体而是混合物,一般就称它为有效部分或有效部位,它们能够代表或部分代表原来中药的疗效,是寻找有效成分及制备各种药物剂型的必由途径。所谓无效成分是指与有效成分共存的其他化学成

分,通常是指糖类、酶、油脂、蛋白质、树脂、色素、无机盐等。但有效成分和无效成分的划分不是固定不变的。毛主席教导我们:“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。”对待中药的化学成分,我们必须以一分为二的观点来加以分析,不能静止地、孤立地去看。如黄酮类化合物,在很早以前被认为是无用的色素,后来经过医疗实践的逐步积累,发现若干黄酮类化合物具有多种生物活性,能够治疗疾病。所以随着人们的不断实践,原来认为是“无效”的物质,有不少已发现了它们的医疗价值。如叶绿素用于外伤敷贴能促使肉芽生长,菠萝蛋白酶有驱虫、消炎及抗水肿作用,某些多糖具有抗癌作用,等等。总之,中药的化学成分,不论是有效成分还是无效成分,对它们的性质都应有比较全面的了解,才能提取有效成分,去除无效成分,并对提取过程中所产生的现象和遇到的问题,具有分析和解决的能力。

一、糖类 糖类是中药中最普遍存在的成分,大致可分为单糖、低聚糖、多糖及其衍生物等。

(一) 单糖和低聚糖

单糖和低聚糖主要是葡萄糖、果糖、蔗糖、乳糖及一些特殊的去氧糖。它们少量地存在于大多数植物体中,而以有甜味的果实、根或根茎中含量较多。它们一般呈结晶状,有甜味,易溶于水,难溶于乙醇,不溶于乙醚、氯仿、苯等亲脂性有机溶剂。它们的水溶液容易发霉及发酵。在中药中它们有的以游离状态存在,有的与非糖结合成甙存在。从提取液中提取或去除单糖可用透析法,提取或去除低聚糖可在水提取液中加乙醇、丙酮等使之析出。

(二) 多糖及其衍生物

多糖化合物通常是由10个分子以上或更多的单糖结合成的。中药中的多糖类主要有淀粉、菊糖、粘液质、果胶、树胶以及纤维素等,这些多糖已失去一般糖的性质。含有这些成分较多的中药易生霉或被虫蛀,其水提取液也极易生霉,在提取其他成分时也常常影响操作和产品质量;所以在提取过程中,若不是提取该类成分时,应及早作为杂质除去。

1. 淀粉 广泛存在于植物体,尤其是禾木科植物的果实或其他一些植物的根、茎及种子中。淀粉通常为白色颗粒状粉末,是葡萄糖的高聚物。它大约为80%的胶淀粉(支链淀粉)和20%的糖淀粉(直链淀粉)所组成。糖淀粉可溶于水,成为澄清的液体,遇碘呈鲜蓝色。胶淀粉不溶于冷水,但在60°C以上的热水中则膨胀糊化成粘稠的胶体溶液,遇碘呈红紫色。淀粉不溶于有机溶剂。在含淀粉的水溶液中加入乙醇,淀粉可被沉出,加碱式醋酸铅也能生成白色沉淀。

2. 菊糖 多存在于菊科、桔梗科的某些植物的根中。根据菊糖的水解产物,证明菊糖是由28个果糖分子组成的。菊糖难溶于冷水,易溶于温水形成糊状,不溶于乙醇及其他有机溶剂中,不与碘产生颜色反应。

3. 粘液质、果胶、树胶类 它们是植物体的粘性成分,都是属于复杂的多糖类衍生物,相互之间没有明显的界限,分子量很大;通常均可被水解产生多种单糖(戊糖及己糖)及糖醛酸(葡萄糖醛酸、半乳糖醛酸、果胶酸等),这些酸性化合物中一部分常与钙、钾、镁等结合成盐存在于植物中。

粘液质是植物细胞的正常产物。在水中能迅速膨胀、溶解,形成粘稠的胶浆,不溶于有机溶剂。中药白芨、百合、玉竹、车前子、亚麻仁等含有较多的粘液质。从中药中提取粘液质时,一般可于水浸液中加入乙醇使之沉淀,收集沉淀的粘液质,再用水溶解,再加乙醇沉淀,

反复数次,最后再用活性炭脱色,干燥,即得一种强吸湿性白色粉末状粘液质。医药上常用作滑润剂、混悬剂及辅助乳化剂,也可作细菌培养基原料。在提取其他成分时,少量粘液质的存在使其水提取液粘稠性较大而极难过滤,此时可加入乙醇使它从水溶液中沉淀出来,或利用分子中含有游离的羧基,加入石灰水或醋酸铅溶液使形成钙盐或铅盐沉淀,过滤除去,但必须注意到此法也能使其他某些成分同时沉出。倘若直接用稀醇或石灰水作提取溶剂,粘液质不易被提取出来。

果胶多存在于植物的果实和根中,是一种酸性化合物。其中一部分与钙、镁结合成盐类,经酸化后产生游离的果胶酸。果胶酸为白色吸湿性粉末,加水溶解时为胶状,不溶于有机溶剂。药用的果胶是由芸香科枸橼属植物果实或蔷薇科植物果实用稀酸浸出,在浸出液中加入乙醇沉淀,经反复精制后可得。果胶内服后不被消化,可用于婴儿肠炎、腹泻等症。另外也可将果胶制成凝胶,有止血、抑菌作用,临床用于溃疡和创伤。

树胶是植物茎干的裂口或破伤处所分泌出来的一类保护性化合物。树胶一般易溶于水,或吸水膨胀而成半透明的胶状溶液或胶块;在乙醇或大多数有机溶剂中均不溶解。如其水溶液中加入乙醇,即可产生白色无定形沉淀;利用这种性质可以精制树胶,或从中药提取液中除去树胶。树胶也可与碱式醋酸铅作用生成沉淀。医药上所用的树胶大多数是阿拉伯胶树、金合欢树、西黄芪胶树等的茎干裂口或损伤处所渗出的树胶;从桃树、梧桐树中渗出的树胶也可供药用。

二、氨基酸 氨基酸是广泛存在于生物中的一种含氮物质,分子中既有氨基又有羧基。中药的氨基酸多为 α -氨基酸,它们大多是左旋的无色晶体,能溶于水。根据氨基酸分子结构中氨基和羧基数目的不同,其水溶液可呈现中性、酸性或碱性。氨基酸在中药中分布较广。板蓝根、南瓜子、蔓荆子、槲寄生、半夏、五味子、天南星都含有此物,其中有些氨基酸为有效成分,如南瓜子中含的南瓜子氨酸能治疗血吸虫病。

三、蛋白质及酶 蛋白质是高分子化合物,由氨基酸通过肽键结合而成。大多数蛋白质能溶于水,有些需在弱酸、弱碱溶液中才能溶解,并多呈胶状;不溶于甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂,仅有少数蛋白质能溶于一定浓度的乙醇中。蛋白质的性质不稳定,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或加入乙醇、丙酮等有机溶剂,能使蛋白质凝结而产生沉淀;加入生物碱沉淀试剂或醋酸铅等重金属,也能使蛋白质产生沉淀,这些都是蛋白质的变性作用。

酶是有机体内具有催化能力的蛋白质,它的催化作用具有专一性,通常一种酶只能催化某一种特定的反应。如蛋白酶只能催化蛋白质分解成氨基酸;脂肪酶只能水解脂肪成为脂肪酸和甘油。酶也属蛋白质,与蛋白质具有相似的性质,能溶于水,在加热或用强酸、强碱、乙醇等处理时则失去活性。

四、有机酸 有机酸是含有羧基的一类化合物。它广泛存在于自然界,酸味的果实中含量较多。常见的有枸橼酸、苹果酸、琥珀酸、草酸等,它们在植物体中除少数以游离状态存在外,一般都与钾、钙、镁等金属离子或生物碱结合成盐。高级脂肪酸能与甘油结合成脂肪;或其他高级醇结合成蜡。一般低级脂肪酸易溶于水、乙醇等,难溶于亲脂性的有机溶剂。高级脂肪酸及芳香酸较易溶于有机溶剂而难溶于水,有机酸盐一般能溶于水而难溶于有机溶剂。在含有机酸的提取液中加入硝酸银、氢氧化钡或氧化钙时能生成银盐、钡盐、钙盐沉淀,若加入醋酸铅或碱式醋酸铅溶液时,则生成铅盐沉淀。

五、油脂和蜡 油脂是高级脂肪酸的甘油酯所组成的混合物。植物中的油脂主要存在于种子中,其他器官含量较少。油脂不溶于水,难溶于冷醇(蓖麻油和巴豆油例外),在热醇中溶解度较大,易溶于乙醚、石油醚、二硫化碳等有机溶剂中。油脂没有挥发性,滴在滤纸上可留下永久性油迹。油脂加热至 $290\sim 340^{\circ}\text{C}$ 时可分解产生丙烯醛,有特殊刺激性臭味,以此可鉴别油脂。

蜡是分子量较大的高级一元醇和高级脂肪酸结合的酯。蜡通常被覆在植物茎叶、树干及果皮上,起保护作用,在常温下为固体,理化性质与油脂相似,只是更稳定一些,表现在不易酸败、不易皂化,加高温时不产生丙烯醛臭味。

中药中含有的油脂和蜡,除可作工业原料外,在医药上用途也很广。它们不但是制造软膏、膏药、栓剂、注射用油的原料,而且有些油脂还具有特殊的疗效,如大风子油可治疗麻风病,鸦胆子油可治疗乳头状赘疣,薏苡仁油有抗癌作用,巴豆油是峻泻剂,蓖麻油能润肠通便等。

六、树脂 树脂多系高等植物体内树脂道所分泌的渗出物,是一类化学组成较为复杂的混合物。有人认为是植物体内的挥发油,经复杂的化学变化如氧化、缩合、聚合等作用形成的高分子脂肪族或芳香族化合物等多种物质的混合物,其中很多是二萜和三萜的衍生物。树脂不溶于水或石油醚,能溶于乙醇、乙醚、二硫化碳、氯仿等有机溶剂中,能部分或完全溶于碱性溶液中,加酸则又沉淀,遇热则先软化而后变为液体;可燃烧发生浓烟,并且有特异的香味。树脂大多与挥发油、树胶、有机酸混合存在,与挥发油混合存在称为油树脂,如松油脂;与树胶混合存在称为胶树脂,如阿魏;与有机酸混合存在称香树脂,如松香;与糖结合成甙形式存在的称为糖树脂,如牵牛子脂。

树脂在中医药方面常作为防腐剂、刺激剂、泻下剂等,有些也用于外伤科,如血竭、乳香、没药等有活血止痛、散瘀生肌作用,也有用作硬膏的基础剂。通常中药含有的少量树脂,会影响其他成分的提纯,可利用树脂的溶解性将其除去,即将中药的乙醇提取液回收乙醇后,残留物用水处理,树脂不溶解可滤去。倘要除去水提取液中的少量树脂,可加醋酸铅溶液或碱式醋酸铅溶液使沉淀滤去。

七、色素 色素广泛存在于中药中,根据其溶解性能可分为水溶性色素和脂溶性色素两大类。水溶性色素包括黄酮类、花青素、蒽醌类等;脂溶性色素主要为叶绿素、四萜色素、胡萝卜素、紫杉红素等。

叶绿素是分布甚广的色素,几乎所有的绿色植物均含大量的叶绿素。叶绿素和其他脂溶性色素一样,难溶于水、甲醇、石油醚,能溶于乙醇、丙酮、乙醚、苯、二硫化碳、氯仿等有机溶剂中。在进行中药提取分离时,叶绿素常作为杂质除去,除去的方法可在乙醇提取液浓缩后,加入等量的水,使叶绿素沉淀析出,也可用有机溶剂提取除去;在分离、精制操作中,如有微量叶绿素的存在,可加活性炭、硅胶脱色除去。

八、生物碱类 生物碱是存在于生物界的含氮的碱性有机化合物,氮原子多在环内。多数是无色晶体。游离的生物碱一般不溶或难溶于水,能溶于乙醇、氯仿、乙醚等有机溶剂。与酸生成的盐则能溶于水及含水的醇,不溶或难溶于氯仿、乙醚、苯等有机溶剂。通常利用这些性质从中药提取分离生物碱。生物碱是中药的一类重要成分,多具有特殊的生物活性,大多是重要的药物。

九、甙类 甙又称苷或配糖体,是一类可被稀酸或酶水解产生糖和非糖部分的化合物。

非甾体部分常称为甙元(配糖基), 甙元可以是多种多样的化合物, 如醇、酚、醛、酮、萜醌、黄酮类、甾醇类、三萜类等。甙多数是无色无臭的结晶物质, 有苦味, 大多可溶于水、乙醇, 有的也可溶于乙酸乙酯和氯仿中, 难溶于苯或醚中。甙元一般易溶于有机溶剂, 难溶于水。甙的种类很多, 如强心甙、皂甙、黄酮甙、萜甙、香豆精甙、氰甙、酚甙等, 由于其甙元的不同, 各类都有其不同的生物活性。甙在中药中分布较广, 是一类重要的中药成分。

十、挥发油 挥发油又称精油, 是一类可随水蒸汽蒸馏的、与水不相混合的挥发性油状成分的总称, 是由几种或几十种不同性质的化合物组成的复杂混合物。挥发油为无色或微黄色的透明油状液体, 具有香气, 常温下能挥发, 有较强的折光性, 在水中溶解度极小, 易溶于有机溶剂及脂肪油中。挥发油在临床上具有驱风、祛痰、强心、利尿、抗菌、消炎、镇痛、健胃等作用。

十一、鞣质 鞣质广泛存在于植物界, 是一类分子较大、结构复杂的多元酚类衍生物的总称。通常呈无定形粉末, 能溶于水及乙醇, 不溶于乙醚、氯仿、苯、石油醚, 可溶于醇和醚的混合溶液及乙酸乙酯中。鞣质具有收敛、止血、止泻、抗菌、消炎、保护烧伤创面等作用, 在工业上是制革、染料、烤胶的重要原料之一。在提取中药有效成分时, 一方面要考虑它的生物活性, 另一方面也常作杂质除去。除去鞣质的方法, 可加足量的明胶溶液或重金属盐类溶液(钙、铅、铜盐等)与鞣质生成沉淀析出, 也可将含鞣质的提取液加氨水调到合适的 pH 值, 使其沉淀析出。

十二、无机成分 植物体内的无机成分主要为钾盐、钙盐、镁盐, 它们或与有机物质结合存在, 或者成为特殊形状的结晶存在, 例如草酸钙结晶、碳酸钙结晶、二氧化硅结晶等。在提取中药成分时, 这些成分通常不发生影响, 过去也不重视中药中无机盐的药理作用, 近年来发现有些中药的无机盐含量较多, 并且有一定的药理作用, 如夏枯草的降压、利尿作用与所含的钾盐有一定的关系。在提取过程中要除去无机盐时, 可根据大多数无机盐能溶于水而不溶于有机溶剂的性质除去, 有时也用透析法、离子交换法、活性炭柱层析等法来分离除去。

第二章 中药成分提取分离的一般方法

中药成分的提取

中药的化学成分较为复杂, 要想应用与研究其中有效成分, 必须将它从中药中提取出来, 因此提取是研究中药成分的一个重要步骤。如果提取方法设计合理、操作正确, 不但能将有效成分提出, 而且有利于以后的分离精制等工作。中药品种繁多, 有效成分各不相同, 提取方法也是多种多样, 本节介绍几种常用的提取方法。

一、溶剂提取法

(一) 提取原理及溶剂选择

溶剂提取法是根据中药中各种成分溶解度的性质, 选择对有效成分溶解度大而对无效成分溶解度小的溶剂, 将有效成分从中药组织内溶解出来的方法。当溶剂加入到中药原料中