

全国中等中医药学校教材

中药化学

(供中药士专业用)

陈友梅 主编

张如意 主审

山东科学技术出版社

前 言

卫生部曾于1960年组织北京、南京、上海、广州、成都等五所中医学院编写了一套中医中级教材,供全国中医学校和卫生学校中医班教学使用;1978年卫生部又组织编写了中等卫生学校有关中医课程的教材,为培养中等中医专业人才做出了贡献。

为适应中等中医药教育事业的发展,加强各专业系列教材的建设,卫生部于1985年8月在山东省莱阳县召开的全国中等中医教育工作座谈会期间,制订了中医士、针灸医士、中药士、中医护士四个专业的教学计划,并组织了中医士、中药士、中医护士专业教材的编写工作,成立了各门教材编审组,实行主编单位和主编负责制。同年11月及1988年5月,在安徽省芜湖市先后两次召开了本套教材教学大纲审定会议,审定了中医士、中药士、中医护士和针灸医士等专业38门中医药课程的教学大纲。为提高教学质量,在编写过程中,力求突出中医特色,体现中专特点;坚持理论联系实际的原则;以教学计划、教学大纲为依据,对本学科的基础理论、基本知识和基本技能进行较为全面的阐述,加强实践性教学内容的比重,并注意各门学科之间的联系,以提高教学的思想性、科学性、启发性、先进性和适用性。

本套教材包括《语文》、《中医基础学》、《中药学》、《方剂学》、《古典医籍选》、《中医内科学》、《中医外科学》、《中医妇科学》、《中医儿科学》、《中医五官科学》、《针灸学》、《推拿学》、《中医学概要》、《中药鉴定学》、《中药炮制学》、《中药药剂学》、《中药化学》、《内科学及护理》、《外科学及护理》、《妇科学及护理》、《儿科学及护理》、《中医食疗学》、《针灸推拿医籍选》、《经络学》、《腧穴学》、《刺灸学》、《针灸治疗学》、《中医伤科学》、《药用植物学》、《解剖学及组织胚胎学》、《生理学》、《病理学》、《微生物与寄生虫学》、《诊断学基础》、《药理学》、《内儿科学概要》、《外科学概要》、《生物化学》等38种。供中医药学校各专业使用。

教材是教师进行教学的主要依据,也是学生获得知识的重要工具。教材只有通过教学实践,并认真总结经验,加以修订,才能日臻完善与提高。为此,希望全国中等中医药学校师生和广大读者,在使用过程中提出宝贵意见,共同为我国中等中医药学校教材建设做贡献。

全国中等中医药学校教材编审委员会

1988年5月

编写说明

本教材是根据卫生部(86)卫中教字第18号文件精神,由山东省中医药学校、北京卫生学校、芜湖中医学校和金华卫生学校有关教师组成了《中药化学》编写组,编写了这本教材,供全国中等中医药学校及中等卫生学校中药士专业使用。

本教材共分三篇第一篇为总论,叙述了本门学科的研究范围,学习本课程的目的意义,以及中药有效成分的提取、分离方法;第二篇为各论,介绍中药中各主要类型成分如生物碱、甙类、挥发油等成分的化学结构、性质、提取和鉴定,并增设了动物性药材和矿物性药材化学成分章节,还对紫外吸收光谱法、红外吸收光谱法、核磁共振法和质谱法作了简要的介绍;第三篇为实验,介绍了中药化学实验的蒸馏、萃取、回流提取等基本操作技术,并收录了11个实验,供各校选择使用。

本教材在编写过程中,渭南中医学校李建中讲师曾参与审定工作,特致以谢意。

由于编者水平所限,书中一定存有不少缺点和错误,恳切希望老师及同学们,通过教学实践,及时提出批评意见,以便修订再版时改正。

编者

1988年8月

目 录

第一篇 总 论

第一章 绪论 1

第一节 学习中药化学的目的和

意义 1

一、有利于探索中药治病防病的作用机理 1

二、有利于控制中药和中药制剂的质量 1

三、提供合理炮制的依据 2

四、有利于改革剂型和提高临床疗效 2

五、提供中药真伪鉴别的科学依据 2

六、开辟新药源 2

第二节 中药化学的发展简况 3

第二章 中药化学成分、提取与

分离 6

第一节 中药中各类化学成分 6

一、糖类 6

二、氨基酸、蛋白质、酶 11

三、油脂和蜡 11

四、树脂 12

五、鞣质 13

六、生物碱 13

七、甙类 13

八、挥发油 14

九、有机酸 14

十、色素 14

十一、橡胶 14

十二、植物中的无机成分 14

第二节 中药化学成分的提取与

分离 16

一、中药化学成分的提取 16

二、中药化学成分的分离 24

第三节 层析法 28

一、薄层层析 29

二、纸层析 36

三、柱层析 39

四、干柱层析 41

五、聚酰胺层析 42

六、离子交换层析 43

七、凝胶层析 46

八、气相层析 48

九、高压液相层析 50

第二篇 各 论

第三章 生物碱 51

第一节 生物碱的含义及分布 51

第二节 生物碱的结构类型 52

第三节 生物碱的性质及检识 57

一、性状 57

二、旋光性 57

三、酸碱性 57

四、溶解性 59

五、沉淀反应 60

六、显色反应 61

七、层析检识 61

第四节 生物碱的提取和精制 62

一、生物碱的提取 62

二、生物碱的精制 67

第五节 生物碱的分离 68

一、利用生物碱或生物碱盐类溶解度不同进行分离 68

二、利用生物碱的酸碱度不同进行分离 69

三、利用生物碱分子结构中特殊功能基的性质进行分离 70

四、利用层析法进行分离 71

第六节 生物碱实例	71	第四节 蒽醌类实例	132
一、麻黄中的生物碱	71	一、大黄中的蒽醌类化合物	132
二、延胡索中的生物碱	75	二、虎杖中的蒽醌类化合物	133
三、黄连中的生物碱	80	三、决明子中的蒽醌类化合物	135
四、防己中的生物碱	85	第五节 含有蒽醌类成分的常	
五、莨菪生物碱类	88	用中药	136
六、苦参中的生物碱	95	第六章 香豆素和木脂素及其甙	138
七、马钱子中的生物碱	98	第一节 香豆素及其甙	138
八、乌头生物碱类	101	一、香豆素类的结构与分类	138
第七节 含有生物碱的常用		二、香豆素类的分布与生物活性	140
中药	105	三、香豆素类的性质及检识	141
第四章 甙类	114	四、香豆素类的提取与分离	144
第一节 概述	114	五、香豆素类实例	144
一、甙的含义与结构	114	六、含有香豆素的常用中药	148
二、甙的通性	116	第二节 木脂素及其甙	149
三、甙的提取	117	一、木脂素的结构	149
第二节 氰甙、硫甙与吲哚甙	118	二、木脂素的分布及生物活性	150
一、氰甙	118	三、木脂素的性质及检识	151
二、硫甙	120	四、木脂素的提取与分离	151
三、吲哚甙	121	五、木脂素实例	152
第五章 蒽醌及其甙	123	六、含有木脂素的常用中药	154
第一节 蒽醌类化合物的结构		第七章 黄酮及其甙	156
及生物活性	123	第一节 黄酮类化合物的结构、	
一、蒽醌类化合物的结构	123	分类以及生物活性	156
二、蒽醌类化合物的分类	123	一、黄酮类化合物的结构	156
三、蒽醌类化合物的分布及生物活性		二、黄酮类化合物的分类	156
.....	125	三、黄酮类化合物的分布及生物活性	
第二节 蒽醌类化合物的性质			162
及检识	125	第二节 黄酮类化合物的性质	163
一、性状	125	一、性状	163
二、荧光	126	二、溶解性	164
三、溶解性	126	三、酸碱性	164
四、升华性	126	第三节 黄酮类化合物的检识	165
五、酸性	126	一、颜色反应	165
六、显色反应	126	二、荧光检识	167
七、层析检识	128	三、层析检识	167
第三节 蒽醌及其甙的提取与		第四节 黄酮类化合物的提取	
分离	130	与分离	170
一、蒽醌甙的提取	130	一、黄酮类化合物的提取	170
二、游离蒽醌的提取	131	二、提取液的精制	170
三、蒽醌类化合物的分离	131	三、黄酮类化合物的分离	171

第五节 黄酮类化合物实例	172	第三节 挥发油	216
一、黄芩中的黄酮类化合物	172	一、挥发油的含义与组成	216
二、槐米中的黄酮类化合物	174	二、挥发油的分布及生物活性	217
三、葛根中的黄酮类化合物	175	三、挥发油的性质及检识	218
第六节 含有黄酮类化合物的 常用中药	177	四、挥发油的提取与分离	221
第八章 强心甙	180	五、挥发油实例	225
第一节 强心甙的结构与分类	180	六、含有挥发油的常用中药	228
一、强心甙的结构	180	第十章 皂甙	235
二、强心甙的类型	182	第一节 皂甙的结构及生物活性	235
第二节 强心甙的性质及检识	183	一、皂甙的结构和分类	235
一、性状	183	二、皂甙的分布及生物活性	238
二、溶解性	183	第二节 皂甙的性质及检识	241
三、水解性	183	一、性质	241
四、显色反应	185	二、显色反应	242
五、层析检识	187	三、层析检识	242
第三节 强心甙的生物活性以及 结构与活性之间的关系	188	第三节 皂甙的提取精制及分离	243
一、甾体母核要有一定的立体结构	189	一、皂甙的提取	243
二、不饱和内酯环	189	二、皂甙的精制	243
三、C ₁₄ 位的羟基	189	三、皂甙的分离	244
四、C ₃ 位上连接的糖	189	第四节 皂甙实例	244
第四节 强心甙的提取与分离	189	一、甘草中的皂甙	244
一、原生甙的提取	189	二、穿山龙中的皂甙	247
二、次级甙的提取	190	三、人参中的皂甙	249
三、强心甙的分离与纯化	190	四、柴胡中的皂甙	251
第五节 强心甙实例	190	第五节 含有皂甙的常用中药	254
一、毛花洋地黄中的去乙酰毛花甙丙 (西地兰)和异羟基地黄毒甙 (狄戈辛)的提取	190	第十一章 其他成分	259
二、黄花夹竹桃中黄夹甙的提取	195	第一节 氨基酸与蛋白质	259
第九章 萜类与挥发油	198	一、氨基酸	259
第一节 萜类的含义	198	二、蛋白质	264
一、萜的含义	198	三、含有氨基酸、蛋白质的常用 中药	266
二、萜的分类	199	第二节 有机酸	267
第二节 萜的结构类型与实例	199	一、有机酸的结构与分类	267
一、单萜类化合物	199	二、有机酸的性质	268
二、环烯醚萜类化合物	200	三、有机酸的提取与分离	269
三、倍半萜类化合物	204	四、有机酸实例	270
四、二萜类化合物	206	第三节 酚类化合物	274
五、三萜类化合物	212	一、酚及酚甙类的性质	275
		二、酚及酚甙类的提取与分离	276
		三、酚及酚甙类实例	277
		第四节 鞣质	279

一、鞣质的结构与分类	279
二、鞣质的性质与检识	280
三、除去鞣质的方法	281
四、鞣质的提取	281
五、鞣质实例	282
六、含有较多量鞣质的中药	283
第五节 醌类	284
一、醌类的结构与分类	284
二、醌类的性质	285
三、醌类的提取	286
四、醌类化合物实例	286
第六节 甾醇及环酮类	290
第十二章 动物药的化学成分	292
第一节 胆汁	292
一、胆汁中主要化学成分的结构与生物活性	292
二、胆汁中主要化学成分的性质与检识	294
三、胆汁强心成分的提取与分离	295
第二节 牛黄与熊胆	296
一、牛黄与熊胆所含主要化学成分及其结构	296
二、胆酸类的主要性质及检识	297
三、猪胆汁中猪去氧胆酸和胆红素的提取	298
第三节 麝香	300
一、麝香的化学成分及其结构	300
二、麝香酮的性质及检识	301
第四节 斑蝥	301
一、斑蝥素的结构与性质	302
二、斑蝥素的提取	302
第五节 其他动物药简介	303
一、阿胶	303
二、地龙	305
三、珍珠	305
四、蕲蛇	305
五、蜈蚣	305
六、全蝎	305
七、水蛭	306
第十三章 矿物药的化学成分	307

第一节 矿物药的化学成分及分类	307
一、钠的化合物	307
二、钾的化合物	308
三、钙的化合物	308
四、铜的化合物	308
五、铅的化合物	308
六、铝的化合物	308
七、砷的化合物	308
八、镁的化合物	308
九、锌的化合物	309
十、铁的化合物	309
十一、汞的化合物	309
第二节 矿物药的加工制备	309
一、天然矿石直接入药	309
二、将矿石进行重结晶	309
三、将矿石加热处理	309
四、将矿石加水研磨成细粉	310
五、经化学反应制取新化合物	310
第三节 矿物药的检识	310
一、检查主要成分的阴阳离子反应	310
二、各主要成分的特有反应	311
三、现代分析手段	311
第四节 矿物药实例	311
一、铁及其化合物	311
二、汞及其化合物	313
第十四章 中药有效成分研究	318
第一节 中药有效成分的寻找途径	318
一、文献的查阅	318
二、中药成分的预试验	320
三、活性成分的筛选	325
第二节 中药化学成分的鉴定	327
一、物理常数的测定	328
二、分子式的测定	329
第三节 四种光谱分析法简介	331
一、紫外吸收光谱法	331
二、红外吸收光谱法	333
三、核磁共振法	336
四、质谱法	339

第三篇 实 验

中药化学实验注意事项	343	实验七 大黄中游离蒽醌的提	
实验一 薄层层析及纸层析	344	取与分离	359
实验二 掌叶防己碱的提取分离		实验八 薯蓣皂甙元的提取	362
及延胡索乙素的制备	347	实验九 八角茴香油的提取与	
实验三 盐酸小檗碱的提取	350	检识	364
实验四 从防己中提取分离粉		实验十 穿心莲内酯的提取分	
防己碱及制备汉肌		离及亚硫酸氢钠加成	
松	351	物的制备	367
实验五 从槐米中提取芸香甙	355	实验十一 中药化学成分的	
实验六 从黄芩中提取黄芩甙	358	预试验	370

附 录

一、常用的几种实验操作技术	376	七、干燥剂表	398
二、常用检出试剂的配制	386	八、乙醇浓度稀释表	399
三、薄层层析及纸层析常用		九、国产主要离子交换树脂性	
显色剂配制及显色方法	390	能表	400
四、常用溶剂的物理性质表	395	全国中等中医药学校《中药化学》	
五、几种常用溶剂的精制	397	教学大纲(草案)	401
六、常用商品酸碱浓度表	398		

第一篇 总 论

第一章 绪 论

中国医药学是我国劳动人民在长期与疾病作斗争中创造和发展起来的，是我国具有独特理论体系和丰富临床实践经验的传统医学。几千年来，中国医药学对中华民族的繁衍昌盛做出了重大贡献，如今仍为我国人民的防病治病继续发挥着重要的作用。中药是中国医药学中的一个重要组成部分，它是中医用来防病治病的武器。中药在我国人民群众中有很高的信誉，并且在世界各国也享有威望。我国幅员辽阔，自然条件优越，蕴藏着丰富多样的药材资源，中药事业有着十分美好的前景。

中药化学是一门用现代的化学理论和方法来研究中药中化学成分的学科。根据本专业培养目标，本课程以中药中主要类型化学成分的结构、理化性质、提取、分离精制和检识等基础理论和基本技能为主要内容，并且结合目前临床和生产情况，介绍一些有代表性的中药中所含的成分。

第一节 学习中药化学的目的和意义

学习中药化学的目的和意义，具体说来有以下几方面：

一、有利于探索中药治病防病的作用机理

用现代的科学方法探索中医中药的防病治病的作用机理，是当前医药工作者的重要任务。在这方面的研究工作中，有一个重要的环节，就是从中药中提出有效成分，确定其化学结构。在明确了中药的有效成分的基础上，才有可能进一步研究该成分在体内的吸收、分布、排泄，以及各种药理作用，从而阐明中药的治疗原理。

二、有利于控制中药和中药制剂的质量

中药大部分是天然产物，来源于野生或栽培饲养的植物、动物，以及天然的矿物。由于自然环境、采集、加工方法等不同，药材的品质优劣存在着很大的差别，致使各类中药制剂的质量和临床疗效不够稳定。为了保证疗效，就必须严格地控制中药的质量。然而，保证药材质量的重要手段就是用化学的方法，对中药中的有效成分进行定性检查和含量测定。《中华人民共和国药典》1985年版（以下简称《药典》）已对多种中药规定了它们的有效成分的含量，以防止质量低劣的药材用于治疗。例如，《药典》规定桔梗中所含的总皂甙不得少于6.0%；化橘红中所含的二氢黄酮以柚皮甙计，不得少于1.5%。

同样，在中药制剂的生产中，保证制剂的质量，也是一个重要的环节。在检查中药制剂的质量方面，虽然有着丰富的传统经验，但是由于历史条件的原因，目前中药制剂

质量的控制还停留在处方工艺的监督和外观的检查中。随着分析技术和仪器的迅速发展,不断发现中药中各种新成分,这给中药制剂的内在质量控制提供了有利条件。《药典》已对“六一散”、“生脉饮”、“香连丸”等 20 多种成方制剂,规定了薄层层析等方法,对制剂中的成分进行定性检查或含量测定。例如通宣理肺丸,是由紫苏叶、麻黄、黄芩等 11 味中药制成的,采用薄层层析的方法,以麻黄中的有效成分麻黄碱、黄芩中的有效成分黄芩甙和紫苏叶的提取液为对照品,进行薄层层析,要求通宣理肺丸的提取液,应在与对照品相应的位置上有相同颜色的斑点,以保证产品质量。附子理中丸是由附子、党参等五味中药组成的,为了防止附子炮制不当而引起中毒,可以对附子中具有剧毒的乌头碱进行限量测定,以保证用药的安全。

三、提供合理炮制的依据

中药炮制是根据中医辨证用药、药物调配、制剂要求等情况发展起来的一项传统制药技术,有不少中药须在炮制后才能供临床应用。中药在炮制时,经过加热、水浸、酒、醋、药汁等处理过程,所含的化学成分可能发生各种变化。研究炮制前后的中药成分变化,有助于阐明炮制的原理,也有利于炮制方法的改进。同时,炮制后中药的质量优劣,也可用中药中所含的有效成分含量为质量指标,以保证疗效。如制川乌,《药典》规定在炮制加工后,所含的生物碱量以乌头碱计,不得少于 0.20%。

四、有利于改革剂型和提高临床疗效

常见的传统中药制剂如丸、散、膏、丹等,一般说来具有制备简单,服用方便,安全性较高,稳定性较好的优点。但是这些制剂,主要是口服或外用的制剂,存在着机体吸收缓慢,难以控制定量吸收等问题,所以在继承传统中药剂型的基础上,应增加一些新剂型。例如将安宫牛黄丸改为针剂,用于多种病因引起的昏迷和抽搐,有很好的疗效。在改革剂型时,了解制剂中各中药的有效成分,将有利于制剂工艺的选择,防止有效成分的丢失,从而保证新制剂的质量。例如复方柴胡注射液,是由北柴胡和细辛为原料制得的,用于流感和上呼吸道感染,有很好的解热作用。细辛的挥发油有解热镇痛作用;柴胡中虽有皂甙、甾醇等成分,但解热的有效成分是挥发油。所以,复方柴胡注射液采用水蒸气蒸馏法制备,有目的地提取柴胡和细辛的挥发油而用于治疗。

五、提供中药真伪鉴别的科学依据

我国地大物博,中药资源十分丰富,由于全国各地区的用药习惯和药用来源复杂,中药的同名异物,同物异名的现象仍还存在。例如白头翁的原植物在全国各地使用的有不同科属植物 20 多种,正品白头翁应该是毛茛科植物白头翁 *Pulsatilla chinensis* 的根。目前,随着中药中各化学成分的不断明确,用化学的定性方法和薄层层析的方法对中药中的主要成分进行检查,已成为鉴别中药的一项不可缺少的内容。例如秦皮是木犀科苦槠白蜡树 *Fraxinus rhynchophylla* 等四种同属植物的树皮。秦皮中含有香豆素类化合物七叶树内酯和七叶树甙,因之,秦皮的水浸液呈现明显的蓝色荧光。但有些地区,用胡桃科核桃楸 *Junglans mandshurica* 的树皮充秦皮用,该树皮不含七叶树内酯和七叶树甙,水浸液也无蓝色荧光,再用提纯的七叶树内酯和七叶树甙为标准品,与样品同时进行薄层层析检查,即可识别秦皮的真伪。

六、开辟新药源

目前,寻找新药物的途径之一,是从中药中提取化学成分,经药理、临床试验确定其疗效,然后制成各种制剂供临床应用。如盐酸吗啡、利血平、洋地黄毒甙等,都是从植物中提得的,它们分别是镇痛、降压、强心的重要药物。所以研究中药中的有效成分,发现新药物,是我国科学工作者的一项光荣任务,近些年来,新型结构的药物在不断涌现。有时,新发现的有效成分,可能在临床应用上有一定缺点,如毒性过大,疗效过低,不易溶于水而难以制成各种制剂等问题。如果把这些有效成分,分析其结构特点,进行结构改造,往往能得到更符合于临床需要的药物。例如穿心莲中的穿心莲内酯,是穿心莲的抗菌消炎的有效成分,但难溶于水,不易制成注射液,而将其结构进行改造后,制得穿心莲内酯的丁二酸半酯,其水溶性增大,可制成高浓度的注射液,用于临床。

另一方面,在明确某一中药的有效成分后,还可以根据该有效成分进一步寻找挖掘新的含有该有效成分的药用资源,以利于药物生产。例如,黄连中的小檗碱是黄连中的有效成分,有抗菌消炎的作用,但是黄连生长缓慢,不宜作为提取小檗碱的原料,后从三棵针的根中也发现了小檗碱,这种植物资源十分丰富,目前已多从三棵针中提取小檗碱供制剂使用。

如上所述,《中药化学》是一门至关重要的课程,它既是中药士专业的专业课,也是《中药鉴定学》、《中药炮制学》、《中药药剂学》所必须的专业基础课。中药化学的有关知识对中成药的生产、中药材栽培和引进、中药的炮制加工,以及中药材的收购等方面的工作,都有密切的关联,起着非常重要的作用。

第二节 中药化学的发展简况

从药用植物中提取有效成分的科学研究,开始于19世纪初,从阿片中分离得到吗啡,它是很重要的镇痛药。在此后的几十年中,从药用植物中提得了多种治疗有效的化学成分,如阿托品、咖啡因、可待因、麻黄碱、毒毛旋花子甙等,现在这些成分已从植物中提出,直接应用于治疗,是目前临床常用的药物。在本世纪50年代初,从印度民间草药萝芙木 *Rauwolfia serpentina* 中发现了降压成分利血平,又在50年代末期从长春花 *Catharanthus roseus* 中发现了抗癌药长春新碱,从此,从天然药物中寻找新药的研究工作,在国际上普遍引起重视,并得以迅速发展,每年有大量新的化合物、新的有生物活性成分和新的化学类型出现。

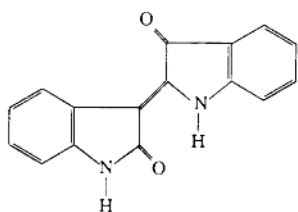
我国从中药中研究其化学成分的工作也有较长历史,并取得显著成绩。目前已对常用的二三百种中草药的化学成分进行了分离和鉴定。有统计报道,建国35年来,从中草药中研制的新药共有142种,它们是植物药、动物药的有效成分,或是经过进一步结构改造、合成或半合成的衍生物或类似物。其中新创制的有40种,老结构发现新用途的有102种。这些新药主要由古代本草文献、中医临床经验、民间验方秘方、民间草药和民族用药进一步研究而得。从常用的中药中提得的成分如抗肿瘤有效的斑蝥素、靛玉红、粉防己碱、莪术醇、苦参碱等;对心血管系统疾病有效的如川芎嗪、消旋麝香酮、消旋去甲乌药碱、丹参酮Ⅱ_A、磺酸钠、钩藤碱等;作用于神经系统的延胡索乙素、天麻素等;抗微生物感染的鱼腥草素、大蒜素、隐丹参酮等。此外又如五味子酯甲,葫芦素B、E,青

蒿素，川楝素，鹤草酚，茺花酯甲等，都先后应用于治疗。

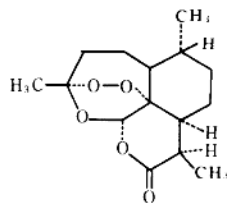
从中药中分离研究化学成分的工作，近二三十年来，由于应用了各种层析分离技术和光谱分析法，以及气相色谱仪、高效液相色谱仪、紫外吸收光谱、红外吸收光谱、质谱、核磁共振等精密仪器的出现，使研究工作日趋快速和微量方向发展。过去一个化学成分的提取分离，直至确定其化学结构，需要很长时间。例如吗啡，早于 1806 年已被发现，但至 1950 年才确定其结构，中间经历了 100 多年。而现在只需要几个月的时间就可以确定一个化合物的化学结构。另一方面，由于现代仪器的出现，使中药中多种化学成分的混杂，不易分离，成分含量少等种种困难，得到很大程度的解决，并且测定化学结构时所需要化合物的量也逐渐减少，现在只要几毫克或几微克的纯净化合物即可测出其结构。例如美登木中美登碱的含量极微，只有 2/1000 万，它的结构也能测出。

今将有代表性的中药成分研究简略介绍于下：

靛玉红是青黛的成分之一，是我国自己找到的新型抗癌药物。古方“当归芦荟丸”在临床中治疗慢性粒细胞白血病有一定疗效，通过药理和临床进一步研究确定，该丸中青黛是治疗慢性粒细胞白血病的主要药物，随后从青黛中分得了靛玉红。靛玉红对慢性粒细胞白血病有明显疗效，并对正常造血细胞的生成无明显影响。靛玉红在青黛中提取所得的量较低，约为 0.11%，现已研究以靛甙为原料，合成靛玉红。青蒿是常用中药，用于伤暑、疟疾和低热。它的原植物黄花蒿 *Artemisia annua* 的全草，在江苏民间流传用于抗疟。1972 年从黄花蒿中分出有效成分青蒿素，然后展开了对青蒿素抗疟作用的深入研究，确定了青蒿素的结构。青蒿素对抢救恶性脑疟有较好的疗效，是我国研究成功的新结构类型的抗疟药，具有高效、速效、低毒的特点。现又在青蒿素的结构基础上，进行了结构改造，找到了新的衍生物二氢青蒿素甲醚和青蒿酯钠。二氢青蒿素甲醚的口服剂量只有青蒿素的 1/6~1/8，且无苦味。青蒿酯钠易溶于水，可用来作凶险型疟疾的静脉注射抢救。



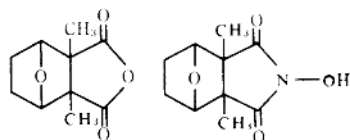
靛玉红



青蒿素

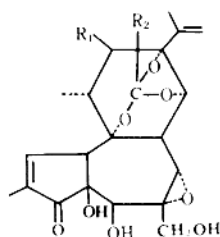
斑蝥用于肿瘤的治疗是我国首创，斑蝥中的斑蝥素和以斑蝥素为原料进行结构改造而得的甲基斑蝥胺，临床用于原发性肝癌等恶性肿瘤有肯定的疗效。斑蝥素进一步加工还可得水溶性的斑蝥酸钠，可配成针剂使用。山莨菪碱是从茄科植物山莨菪中得到的，它也存在于矮莨菪等多种植物中，山莨菪碱在治疗急性微循环疾病中取得了较好的效果，已是治疗感染中毒性休克和脑血栓等血管性病患常用的药物。天皂合剂是由天花粉、牙皂、狼毒、细辛等药物组成的，在民间用于引产，从而发掘了天花粉有引产作用，经反复试验，从中提出了天花粉蛋白，制成针剂，用于引产，成功率达 99% 以上。

此外如从瑞香科植物芫花 *Daphne genkwa* 的根中提得的芫花酯甲、乙、丙也有较好的中期引产作用。广东民间用药旋花科植物丁公藤 *Erycibe obtusifolia*, 对风湿痛和跌打损伤有效, 在研究过程中, 发现丁公藤有缩小瞳孔的作用, 因之开展了对丁公藤的治疗青光眼的研究, 研制出我国首创的治疗青光眼新药丁公藤碱 I, 临床用作缩瞳药, 代替进口的毛果芸香碱。

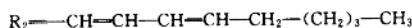
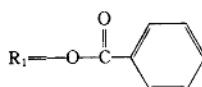


斑蝥素

羟基斑蝥胺



芫花酯甲



近晚, 人体中所必需的微量元素的研究日趋广泛, 微量元素虽在人体中含量较低, 但在酶、激素、核酸等方面有突出功能, 是人体正常发育和生命所必需的物质。由于这些元素不能在人体内合成, 必须由外界供给, 因之药材中微量元素的分析已日益为人们所重视, 研究工作也逐渐开展。用能量色散 X 射线分析法, 测定了 84 个中草药样品, 发现各药材中都含有丰富的人体必需元素, 如铁、铜、锌、镉、铷等。又如甘肃产的当归中, 测出了 23 种微量的无机元素, 其中铁、硒、锡、铜、钼、铬、锰、镍、锶、硅、矾等元素, 都是人体所必需的。总之, 中药成分研究的成果很多, 在此不作一一的介绍。目前研究中药中的有效成分的工作方兴未艾, 日益向广度、深度发展, 它是振兴中医中药事业的一个不可缺少的环节, 有着广阔的前途。

(陈友梅)

第二章 中药化学成分、提取与分离

第一节 中药中各类化学成分

中药来源于动物、植物和矿物,以植物药材为主。中药中所含的化学成分很复杂,如来源于植物的中药通常含有糖类、氨基酸、蛋白质、酶、油脂、蜡、树脂、色素、有机酸、鞣质、无机盐、生物碱、甙、萜及挥发油等。一般常将具有明显生物活性或具有医疗作用的成分称为有效成分。有效成分应是单体化合物,能用一定的分子式、结构式表示,具有一定的熔点、沸点、旋光度、溶解度等理化常数。如果从中药中提得的成分在药理和临床上有效,但尚未提纯,仍是混合物,则常称为有效部位或有效部分。通过对有效部位进一步分离、纯化,才能得到有效成分的单体化合物。相对的另一一些化学成分在中药中普遍存在,但通常无生物活性,不起医疗作用的称为无效成分。如糖类、树脂、蛋白质、色素、无机盐等。实际上有效与无效不是绝对的,一些原来认为是无效的成分,随着科学发展,发现了它们具有某些生物活性,也就成为有效成分了。例如蘑菇、茯苓所含的多糖,有一定的抑制肿瘤作用;海藻中的多糖有降血脂的作用;天花粉蛋白质具有引产作用。又如鞣质,在中药中普遍存在,含量少时不起治疗作用,视为无效成分,但在五倍子、虎杖、地榆中却因鞣质的含量高显示了一定的生物活性,因而这些药材中的鞣质又认为是有效成分。随着科学的发展将有许多中药的有效成分不断的被发掘和认识。

现将中药中各类化学成分简要介绍如下:

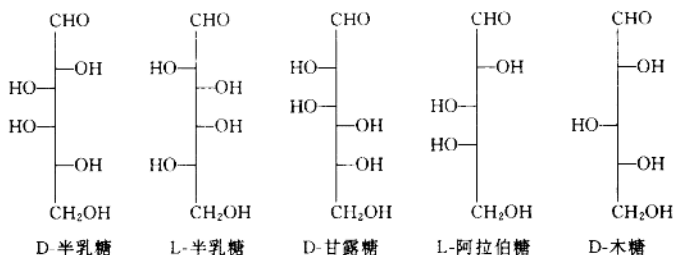
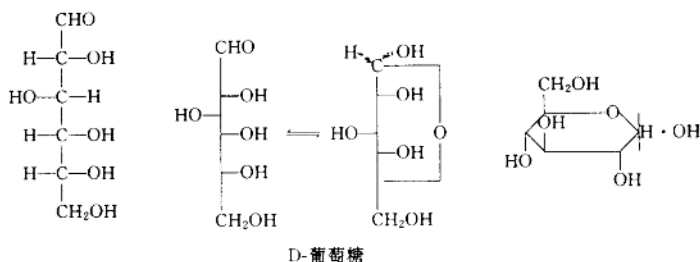
一、糖类

糖类是植物光合作用的主要产物,占植物体的50~80%,是植物细胞和组织的重要营养物质和支持物质,在人体的营养成分中也占有十分重要的地位。糖类及其衍生物如葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、淀粉、糊精、右旋糖酐、阿拉伯胶、西黄芪胶、微晶纤维素、羧甲基纤维素、纤维素等,在医药上应用极为广泛。在多数情况下,中药中的糖类成分被认为是无效成分。但也有一些含糖较多的中药直接供药用,如蜂蜜、大枣、饴糖等。近年来发现某些天然多糖具有明显的生物活性和独特的生理作用,如肝素有抗凝血作用,硫酸软骨素有防止血管硬化的作用,还发现某些多聚葡萄糖具有显著的抗癌活性,如香菇 *Lentinus edodes* 中香菇聚糖、茯苓 *Poria cocos* 中的茯苓聚糖,都有由D-葡萄糖通过 β 1-3 甙键相互缩合而成的结构,这部分结构有明显的抗癌活性。茯苓中除了1-3连接的聚葡萄糖外,并有D- β 1-6连接的支链,使抗癌活性大大减弱,切断1-6连接的支链就具有显著的抗癌活性了。黄芪 *Astragalus mongholicus* 的根中分得黄芪聚糖(Astragalan),具有较广泛的解毒作用,它能使动物脾脏增大,脾内浆细胞增生,促进抗体合成,并能对抗强的松等免疫抑制剂的影响,对体内免疫功能也有促进作用。

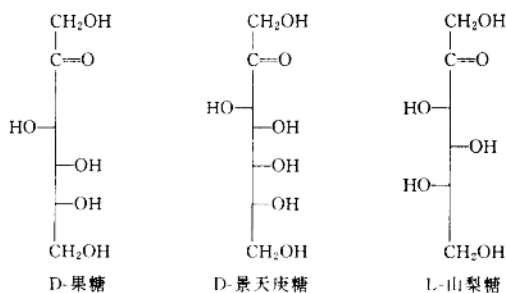
中药所含的糖类成分包括单糖类、低聚糖类和多糖类。

(一) 单糖类：单糖的化学通式为 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 。是多羟基醛或酮的化合物。大多数天然界存在的单糖 $n=5\sim7$ ，即五碳糖（戊糖），如阿拉伯糖 arabinose（缩写为 arab.）、D-木糖 D-xylose（缩写为 D-xyl.）；六碳糖（己糖），如 D-葡萄糖 D-glucose（缩写为 D-glc.）、D-果糖 D-fructose（缩写为 D-fruc）、D-甘露糖 D-Mannose、D-半乳糖 D-galactose（缩写为 D-gala）、L-半乳糖 L-galactose、L-山梨糖等；七碳糖（庚糖），如景天庚糖 D-sedoheptulose。中药中的单糖除醛糖、酮糖外，还存在有糖的衍生物，如去氧糖、甲基糖、糖醇、糖酸等。

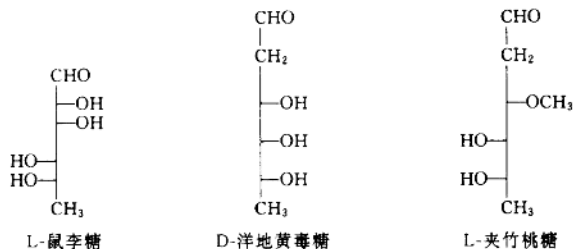
1. 醛糖：



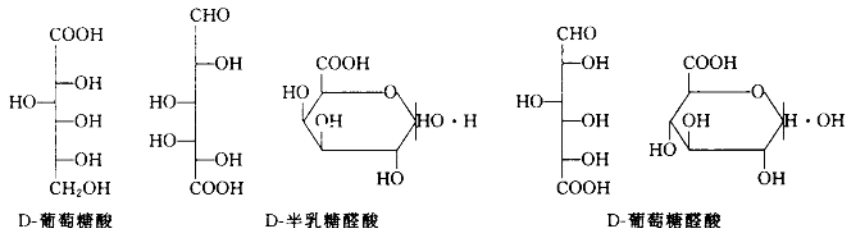
2. 酮糖：



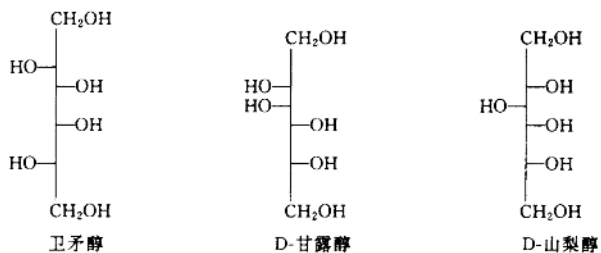
3. 去氧糖：植物体内去氧糖主要是 2、6 位去氧糖和 6 位去氧糖两种。



4. 糖酸：是单糖分子中的醛基、伯醇基氧化成羧基的化合物。

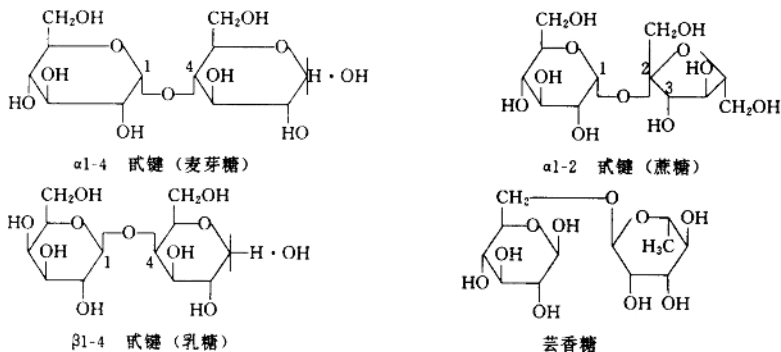


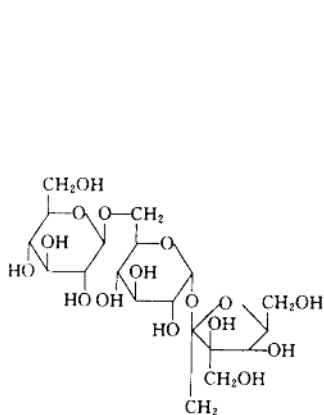
5. 糖醇：是单糖分子中的醛基、酮基还原为醇基的一种化合物。



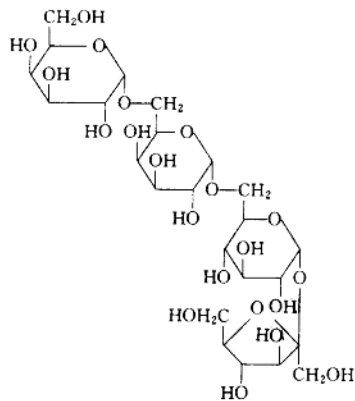
单糖多为白色结晶，有甜味，易溶于水，可溶于乙醇，不溶于乙醚、苯、氯仿等有机溶剂。具有旋光性和还原性。

(二) 低聚糖：低聚糖是由 2~9 个单糖分子聚合而成（又称为寡糖）。中药所含的低聚糖较多，如麦芽糖（葡萄糖+葡萄糖）、蔗糖（葡萄糖+果糖）、芸香糖（葡萄糖+鼠李糖）、乳糖（葡萄糖+半乳糖）、龙胆三糖（果糖+2 葡萄糖）、水苏糖（半乳糖+半乳糖+葡萄糖+果糖）。





龙胆三糖



水苏糖

低聚糖有甜味，可溶于水，溶或微溶于乙醇，不溶于其他有机溶剂。低聚糖可分为还原性糖和非还原性糖两种，麦芽糖、乳糖等结构中保留有半缩醛羟基，因而有还原性，属于还原性低聚糖。蔗糖、龙胆三糖、水苏糖等结构中不再保留半缩醛羟基，无还原性，属于非还原性低聚糖，这类糖水解后生成的单糖均具有还原性。

(三) 多糖类：多糖是指由 10 个分子以上的单糖缩合而成的高聚物。因其分子量增大，已失去一般糖的性质。不溶于水或可溶于热水成胶体溶液，也不溶于乙醇等有机溶剂，无甜味和还原性，能被酸或酶水解，水解后生成的单糖或低聚糖多有旋光性及还原性。中药中的多糖主要有淀粉、菊糖、树胶、果胶、粘液质及纤维素等。这类成分大多无生物活性，通常在提取分离有效成分时把它们作为杂质除去。

1. 淀粉：是由数百个葡萄糖分子聚合而成，可被稀酸水解生成葡萄糖，也可被淀粉酶水解先生成糊精、麦芽糖，最后全部水解成葡萄糖。植物淀粉一般由两种淀粉所组成，一种是直链淀粉又叫糖淀粉，是由 α 1-4D-葡萄糖吡喃糖聚合。在淀粉中占 10~20%。纯的直链淀粉不溶于冷水，可溶于热水而不成糊状，遇碘产生蓝色。另一种是支链淀粉，又叫胶淀粉或淀粉胶素，结构中除了有 α 1-4D-葡萄糖聚合外，还有 α 1-6D-葡萄糖聚合的分支链。在淀粉中占 80~90%。纯的支链淀粉不溶于冷水，在 60℃ 以上的热水中膨胀而成糊状，遇碘成紫红色。因之淀粉在冷水中溶解度小，在热水中可溶解膨胀、糊化成胶状液，淀粉不溶于乙醇及其他有机溶剂。含淀粉较多的中药，提取有效成分时，不宜用热水煎煮，以免提取液粘稠，难于过滤。除去水提取液中的淀粉可向浓缩的水提液中加入几倍量的乙醇，使之沉淀析出。但沉淀物极难过滤，可采用自然沉降吸取上清液的方法，或采用离心法以除去。淀粉是人体必要的营养物质，工业上多用淀粉水解产生葡萄糖或用淀粉酿酒。

2. 菊糖：又称菊淀粉。为菊科植物中存在的一种多糖，它是果糖的高聚物，由 35 个 D-果糖以 β 1-2 连接，最后连接一个 D-葡萄糖基，故末端具有一个蔗糖的结构。菊糖易溶于热水，微溶或不溶于冷水和有机溶剂，遇碘不显色。中药中的菊糖多为无效成分，在浓缩的水提取液中加入大量乙醇，可将菊糖沉淀除去。