

卫生部规划教材

全国中等卫生学校教材

供药剂专业用

天然药物化学

第三版

主编 张继杰



人民卫生出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

天然药物化学/张继杰主编. —3版. —北京: 人民卫生出版社, 1997

ISBN 7-117-02541-7

I. 天… II. 张… III. 药物化学-专业学校-教材 IV. R914

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 02016 号

天然药物化学

第三版

张继杰 主编

人民卫生出版社出版发行

(100078 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼)

北京人卫印刷厂印刷

新华书店经销

787×1092 16开本 12 $\frac{3}{4}$ 印张 288千字

1986年11月第1版 1999年11月第3版第14次印刷

印数: 174 721—189 720

ISBN 7-117-02541-7/R·2542 定价: 11.40元

(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究。

第三轮中等医学教材出版说明

卫生部曾于1983年组织编写、陆续出版全国中等卫生学校11个专业使用的77种教材。1992年又组织小修订，出版第二轮教材。为我国的中等医学教育作出了积极贡献。

为适应中等医学教育改革形势的需要和医学模式的转变，1993年11月，卫生部审定、颁发了全国中等卫生学校新的教学计划及教学大纲。在卫生部科教司领导下，我们组织编写（修订）出版第三轮全国中等医学12个专业96种规划教材，供各地教学使用。

这轮教材以培养中级实用型卫技人才为目标，以新的教学计划及大纲为依据，体现“思想性、科学性、先进性、启发性、适用性”，强调“基本理论知识、基本实践技能、基本态度方法”。教材所用的医学名词、药物、检验项目、计量单位，注意规范化，符合国家要求。

编写教材仍实行主编负责制；编审委员会在教材编审及组织管理中，起参谋、助手、纽带作用；部分初版教材和新任主编，请主审协助质量把关。第三轮中等医学教材由人民卫生、河北教育、山东科技、江苏科技、浙江科技、安徽科技、广东科技、四川科技和陕西科技九家出版社出版。

希望各校师生在使用规划教材的过程中，提出宝贵意见，以便教材质量能不断提高。

卫生部教材办公室

1995年10月

全国中等医学教材编审委员会

主任委员：姜寿葆

副主任委员：陈咨夔 殷冬生

委员：（以姓氏笔画为序）

马惠玲	王同明	方茵英	王德尚	延 民	那功伟
朱国光	吕树森	李绍华	李振宗	李振林	陈心铭
吴忠礼	杨华章	洪启中	洪思劬	郭常安	张冠玉
张审恭	殷善堂	董品沪	谭筱芳		

前 言

本教材是根据卫生部科教司 1994 年 12 月召开的全国中等医学教材会议的精神，以卫生部 1994 年颁发的中等卫生学校药剂专业教学计划及教学大纲为依据，将原教材《中药化学》（第二版，张继杰主编）更名为《天然药物化学》，对原教材的编写体系、内容和实验指导进行了全面调整、补充、改写而成。

全书分为十五章。第一二章主要介绍本课程的定义，学习本课程的目的、意义，天然药物化学发展简史及天然药物化学成分提取分离基本方法和技术。第三至十二章介绍了糖和甙、香豆素和木脂素、醌类和蒽醌、黄酮类、萜类、甾体和强心甙、鞣质和其它成分的结构、性质、检识、提取分离等内容。第十三至十五章分别介绍了天然药物化学成分分析、波谱分析简介和中草药制剂成分分析等。有关实验内容，未单独列出，分别安排在各章节后。对本学科近年来的新成就，书中也做了适当介绍。教材注重了理论与实验相结合，以符合中等专业教学的需要。此外，考虑到我国地域广阔，季节差异等因素，实验药材来源受到一定限制，故教材增加了部分实验内容，供各校选择。为了培养学生对有机化合物结构分析的兴趣，在波谱分析中增加了部分实例，供教学参考。

本书编写任务由张继杰（第一、二、十四、十五章），张若芳（第三至六章），王宁（第七、八、十二章），雷黎明（第九、十、十三章），唐迈（第十一章）担任。全部文稿经主编统一整理、校对。

由于编者水平及能力有限，书中有不当及谬误之处，恳请各兄弟学校在使用过程中，不吝指正。

张继杰

1996 年 8 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 学习天然药物化学的目的与意义	1
一、促进天然药物的开发和利用	1
二、提高中草药及其制剂的质量	2
第二节 天然药物化学发展简史	3
第三节 中草药化学成分的主要类型	4
一、有效成分的概念	4
二、中草药化学成分的主要类型	5
第二章 中草药有效成分的提取分离方法	7
第一节 中草药有效成分的提取	7
一、溶剂提取法	7
二、水蒸气蒸馏法	11
三、升华法	12
第二节 中草药有效成分的分离	12
一、两相溶剂萃取法	12
二、沉淀法	13
三、结晶法	15
四、层析法	16
五、其他分离法	23
第三章 糖和甙类	25
第一节 糖类	25
一、糖的分类	25
二、糖的一般性质	27
三、糖的检识法	27
四、糖的提取方法	28
第二节 甙类	29
一、甙的结构类型	29
二、甙的一般性质	31
三、甙的提取方法	31
第四章 香豆素和木脂素	33
第一节 香豆素	33
一、香豆素的结构类型	33
二、香豆素的一般性质	35
三、香豆素的检识方法	35
四、香豆素的提取与分离	37
第二节 木脂素	38
一、木脂素的结构类型	38
二、木脂素的一般性质	39
三、木脂素的提取与分离	39
第五章 醌类和蒽醌类化合物	41
第一节 醌类	41

第二节 蒽醌类	42
一、蒽醌类化合物的结构和分类	42
二、蒽醌类化合物的一般性质	43
三、蒽醌类化合物的检识	44
四、蒽醌类化合物的提取与分离	46
第三节 实验：大黄中羟基蒽醌类化合物的提取、分离和检识	48
第六章 黄酮类化合物	51
第一节 黄酮类化合物的基本结构和分类	51
第二节 黄酮类化合物的一般性质	54
一、性状	54
二、溶解性	55
三、酸碱性	55
四、荧光	56
第三节 黄酮类化合物的检识方法	56
一、显色反应	56
二、层析检识	58
第四节 黄酮类化合物的提取与分离	59
一、提取	59
二、分离	60
三、实例：黄芩中黄芩甙的提取	61
第五节 实验：槐花中芸香甙的提取、分离和检识	62
第七章 鞣质	65
第一节 鞣质的分类	65
一、可水解鞣质	65
二、缩合鞣质	67
三、新型鞣质	68
第二节 鞣质的一般性质和检识方法	68
一、一般性质	68
二、两类鞣质的区别方法	69
第三节 鞣质的提取与分离	69
一、提取	69
二、分离、纯化	69
三、提取实例：五倍子鞣质的提取	70
第八章 萜类和挥发油	71
第一节 单萜	71
一、单萜的分类和代表物	71
二、环烯醚萜类化合物	72
第二节 倍半萜类	73
一、倍半萜的分类和代表物	73
二、倍半萜化合物的实例：青蒿素的提取	75
第三节 二萜类	75
一、二萜的分类和代表物	76
二、二萜类化合物实例：穿心莲内酯的提取与分离	76
第四节 挥发油	78
一、挥发油的组成	78

二、挥发油的一般性质和检识	79
三、挥发油的提取	82
四、挥发油的分离	83
五、挥发油提取分离实例：薄荷油的提取与分离	86
第五节 实验：八角茴香油的提取与检识	87
第九章 甾体及强心甙	89
第一节 甾体	89
第二节 强心甙	90
一、强心甙的结构类型	90
二、强心甙的一般性质	92
三、强心甙的检识方法	94
四、强心甙的提取分离	96
第十章 皂甙类	101
第一节 皂甙的结构类型	101
一、甾体皂甙	101
二、三萜皂甙	102
第二节 皂甙的一般性质和检识方法	104
一、皂甙的一般性质	104
二、皂甙的检识方法	106
第三节 皂甙的提取分离	106
一、皂甙的提取	106
二、皂甙的精制与分离	107
三、皂甙元的提取	108
四、皂甙提取分离实例：薯蓣中薯蓣皂甙和薯蓣皂甙元的提取	108
第十一章 生物碱	110
第一节 生物碱的分类	110
一、有机胺类	110
二、杂环衍生物类	111
三、萜类生物碱	115
四、甾体生物碱类	116
第二节 生物碱的理化性质	117
一、性状	117
二、旋光性	117
三、溶解度	117
四、生物碱的化学性质	117
第三节 生物碱的检识	120
一、化学检识	120
二、层析检识	121
第四节 生物碱的提取分离	122
一、总生物碱的提取	122
二、生物碱的分离	123
第五节 生物碱实例	125
一、麻黄生物碱类	125
二、托品烷生物碱类	128
三、苦参生物碱类	132

第六节 实验	134
一、三颗针中小檗碱的提取、精制和检识	134
二、粉防己中粉防己碱和防己诺林碱的提取、分离和检识	137
第十二章 其它成分	140
第一节 氨基酸	140
一、氨基酸的一般性质	140
二、氨基酸的检识	140
三、氨基酸的提取和分离	141
第二节 蛋白质	142
一、蛋白质的一般性质和检识方法	142
二、蛋白质的提取与分离	143
第三节 树脂	144
一、树脂的一般性质	144
二、树脂的除去方法	145
第四节 油脂和蜡	145
一、油脂和蜡的一般性质	145
二、油脂和蜡的除去方法	146
第五节 植物色素	146
第十三章 天然药物化学成分的分析	148
第一节 各类化学成分的预试验	148
一、供试液的制备	149
二、各类化学成分的检查	149
三、层析预试验	150
第二节 天然药物化学成分的提取分离	152
一、常用的分离方法	152
二、分离实例	153
第三节 有效成分鉴定简介	153
一、有效成分纯度的判断	153
二、分子式的测定	154
三、结构式的确定	154
第四节 实验：天然药物化学成分预试验	154
第十四章 波谱分析简介	159
第一节 四种波谱分析法	159
一、紫外光谱法	159
二、红外光谱法	161
三、核磁共振谱法	164
四、质谱法	166
第二节 波谱解析在有机成分结构测定中的应用	168
第十五章 中草药制剂成分分析	174
第一节 概述	174
一、中草药制剂成分分析的目的和意义	174
二、中草药制剂成分分析的特点	174
三、中草药制剂成分分析检测的程序	175
第二节 中草药制剂化学成分分析	175
一、中草药制剂的定性鉴别	175

二、中草药制剂的检查	177
三、中草药制剂的含量测定	178
第三节 中草药制剂的质量标准	179
第四节 实验：银黄口服液和大黄流浸膏的质量检查	179
附录	182
附录一 常用检识试剂的配制及使用方法	182
附录二 常用大孔吸附树脂性能表	186
附录三 常用溶剂的物理常数	187
附录四 国产主要离子交换树脂性能表	189
附录五 常用有机溶剂的精制法	191

第一章 绪 论

天然药物化学是运用现代科学理论与方法研究天然药物中化学成分的一门学科。其主要内容是研究各类天然药物的化学成分（主要是生物活性成分或药效成分）的结构特征、理化性质、提取、分离、检识以及主要类型化学成分的结构鉴定知识等。此外，还将涉及中草药制剂的成分分析等内容。

天然药物是药物的一个重要组成部分。人类自古以来，在与疾病作斗争的长期实践中，通过以身试药，在辨认、采集、种植和应用天然药物方面，积累了丰富的经验。在我国，天然药物又称中草药，更具有自己的特色，与中医一起构成了中国民族文化的瑰宝，是中华民族五千年来得以繁衍昌盛的一个重要原因，也是人类的宝贵遗产。

天然药物来自植物、动物、矿物，以植物来源为主，种类繁多。我国资源丰富，素有天然药物王国的称号，在国际上享有很高的声誉。以中草药为例，《本草纲目》（明·李时珍著）中记载了1892种，《中华药海》（1994年出版）收载了8000余种。1984~1994年历时10年，我国对天然药物资源进行了普查。确认我国现有天然药物资源12807种，其中药用植物11146种，药用动物1581种，药用矿物80种。这充分表明我国不愧为是世界上天然药物种类最丰富的国家之一。随着科学的进步，医疗实践的发展以及国家、地区、民族间文化交流的扩大，将会发现更多、更新的药物。

第一节 学习天然药物化学的目的与意义

一、促进天然药物的开发和利用

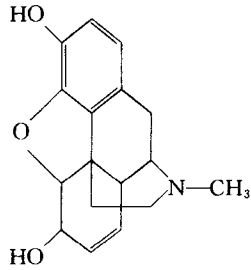
天然药物的开发和利用，可概括为开辟和扩大天然药物资源；提取制药原料和中间体；对天然化合物进行化学修饰或结构改造，创制新药等几个方面。

当从某一天然药物或中药中分离出一种有效成分后，就可以根据此成分的理化特性，从亲缘科属植物，甚至从其它科属植物寻找同一有效成分，从而扩大了药物资源。例如，从毛茛科植物黄连中提出的小檗碱有抗菌消炎作用，但黄连生长缓慢，药源困难。根据小檗碱理化特性，后发现了小檗科、防己科、芸香科等许多植物中含有小檗碱，为提取小檗碱开辟了广阔的资源；又如通过对人参有效成分的研究，发现它含有10多种人参皂甙，其人参茎、叶中也含有丰富的皂甙，从而丰富了人参皂甙的资源。对中草药不同部位有效成分的测定，更合理有效地使用药材，减少浪费，保护了药物资源的开发和利用。

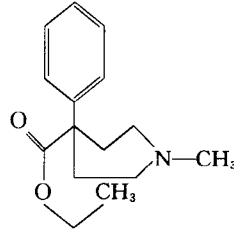
从天然药物中提取制药原料及中间体进行半合成，可以缩短生产周期，降低生产成本。如我国薯蓣属近90种植物均含有甾体皂甙元类成分，是生产激素的甾体原料；从锡生藤的根茎提取海牙亭，可作为肌肉松弛药傣肌松的半合成原料。

不少天然活性化合物，因为存在某些缺陷，如药效不理想，或存在一定毒副作用，或因含量太低，资源短缺，难以从天然原料中取材，或因结构过于复杂，合成也十分困难，故本身并无直接开发利用的前途。但以天然活性成分为先导化合物，进行结构修饰或结

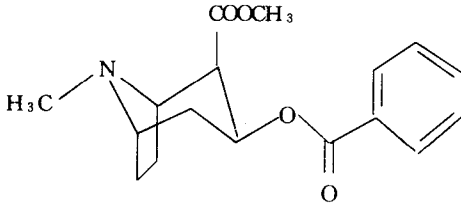
构改造,并最终开发成为新药。如从秋水仙碱结构改造所得秋水仙胺(结构见111页)抗癌效果不变,而毒性降低;吗啡的合成代用品哌替定,保留了其镇痛作用,其成瘾性却比吗啡小得多;古柯叶中有效成分古柯碱有很强的麻醉作用,但毒性大,易于成瘾,通过研究设计合成了局麻药普鲁卡因;从水杨甙合成解热镇痛药阿司匹林等等。已经构成了现代医药工业产品的一个重要组成部分,大大推动了现代医药工业的发展。



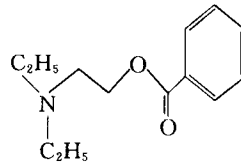
吗啡 (morphine)
镇痛剂



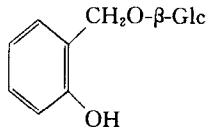
哌替定 (pethidine)
(合成品)



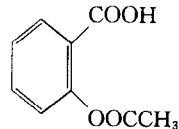
古柯碱 (cocaine)
局麻药



普鲁卡因 (procaine)
(合成品) 局麻药



水杨甙 (salicin)
(柳树皮) 解热、镇痛



阿司匹林 (aspirin)
(合成药) 解热、镇痛

二、提高中草药及其制剂的质量

天然药物或中药可能以原生药、粗提取物或浸膏、有效成分或活性成分的单体三种形式入药。第一种形式,如供患者煎煮服用的中药饮片等。医生可依据病情发展及个体差异辨证施治。针对性强,灵活机动,效果较好。饮片中所含的有效成分是防病治病的物质基础。第二种形式系吸收传统加工经验,或在搞清有效部位基础上,将天然药物或中药加工提取成某种粗提取物或浸膏,再作成适当剂型入药。然而作为一种天然药物,其品种、产地、采收季节、贮存条件、品种变异或退化等各种自然及人工条件,都可十分明显地影响药物本身有效成分的合成、积累及保持,临床疗效也随之不同。如麻黄的有效成分麻黄素,主要存在于茎的髓部,以秋季含量最高(可达1.3%)。应在8~9月采集其茎,才能保证药材质量。药材在贮藏过程中,受时间、温度、日光、空气、昆虫等影响,常会破坏其有效成分,使其部分或全部失效。如三颗针中的小檗碱,见光贮存三年,

小檗碱含量下降约 55%，避光贮存三年含量下降约 40%；含挥发油的药材易挥散、氧化变质，不宜贮存过久。若了解药材中所含有效成分，根据其理化特性及在植物体内含量高低时期，适时采集，妥善贮存，才能发挥药材最高效用。

中草药及其制剂的真伪鉴别和质量控制是保证其充分发挥药效的关键步骤。由于全国各地的用药习惯和药物来源复杂，药材存在有同名异物，同物异名现象十分普遍，如各地生药白头翁有 16 种以上不同的植物来源，分属于毛茛科、蔷薇科、石竹科、菊科等。正品为毛茛科植物白头翁 (*Pulsatilla chinensis*) (Bunge) Regel 的根，含皂甙，有抑制阿米巴原虫的作用。而属于石竹科及菊科的一些同名异物，则无抑制阿米巴原虫的作用。因此，单凭传统的经验进行识别和质量控制是很不够的。当我们探知中草药有效成分的理化性质后，就可以对其提出更可靠的客观指标，借以建立完善的药材的标准，如药典规定洋金花含生物碱以莨菪碱计算，不得少于 0.3%。这比以形态为主的质量标准更为科学和客观。测定中草药制剂某些有效成分的含量，就可以有效的控制制剂的质量，确保临床疗效。如银黄口服液，系由金银花、黄芩两味药物组成，可测定黄芩甙和绿原酸的含量以控制其质量。应当指出：从天然药物或中药中真正搞清有效成分的品种是不多的，更多的只是一些生理活性成分。即经过不同程度药效试验或生物活性试验，包括体外、体内试验，证明对机体具有一定生理活性的成分。但它们并不一定是真正代表该天然药物或中药临床疗效的有效成分。因此，有时还必须结合药理、临床疗效综合考察其制剂的质量。

此外，学习天然药物化学对于中草药制剂的剂型改革，中药炮制原理的阐明以及探讨中药治病的机制等方面都有重大的意义。

第二节 天然药物化学发展简史

从天然药物中分离所含的有机化学成分，国外文献一般记载，系瑞典药师化学家舍勒 (W·Schelle) 于 1769 年将酒石 (酒石酸氢钾) 转化为钙盐，再用硫酸分解成酒石酸。后来舍勒又用类似方法从天然药物中得到了苯甲酸 (1775)、乳酸 (1780)、苹果酸 (1785)、没食子酸 (1786) 等有机酸类。其实早于舍勒 200 年，我国明代李挺的《医学入门》(1575) 中记载了用发酵法从五倍子中得到没食子酸的过程。书中谓“五倍子粗粉并矾、曲和匀如作酒曲样入瓷器遮不见风，候生白取出。”这里的“生白”为没食子酸生成之意。这是世界上最早制得的有机酸。《本草纲目》(1596) 详细记载了用升华法等制备、纯化樟脑的过程，而欧洲直至 18 世纪下半叶才提出了樟脑纯品。

1806 年德国药师 Sertürner 从阿片中分离出吗啡 (morphine)，开始了从天然药物中寻找活性成分的新阶段。此后，不断报道发现有生理活性化合物，其中成为有代表性的药物如吐根碱 (emetine)、马钱子碱 (strychnine)、奎宁 (quinine)、小檗碱 (berberin)、阿托品 (atropine)、可待因 (codeine)、可卡因 (cocaine)、麻黄碱 (ephedrine)、芦丁 (rutine)、洋地黄毒甙 (digitoxine)、山梗菜碱 (lobeline)、东莨菪碱 (scopolamine) 等，仍是目前常用的药物。

近 30 年来，由于各种分离技术和波谱解析技术的进步及广泛应用，天然药物化学的发展取得了更为显著的进步。以生物碱为例，1952~1962 年的 10 年中，发现了 1107 种新生物碱，超过了在此以前 100 年发现的总数 950 种，1962~1972 年的 10 年中，又发现

了 3443 种新生物碱, 又为前 10 年 3 倍之多。目前, 生物碱类成分总数已达 1 万种左右。过去, 一个天然化合物从天然药物中分离、纯化, 到确定结构、人工合成需要很长时间, 如吗啡从 1806 年发现, 1925 年提出正确结构, 1952 年人工合成, 总共经历约 150 年时间, 而利血平从发现、确定结构到人工合成, 只用了几年时间。

目前, 天然药物化学的发展已从常量、易得的成分转向微量, 甚至超微量的活性成分, 包括水溶性的、不安定的以及生物体内源性生理活性物质。结构测定需要的样品量, 也已大幅度降低, 有几十毫克甚至十几毫克就可以完成测定工作。

我国有着丰富的天然药物资源, 在临床应用上更有着丰富的经验积累。建国以来, 尤其是近 20 年来, 天然药物化学迎来了蓬勃发展的新时代。据 1995 年统计表明, 建国以来共研制中新药 473 种 (一类创新药 21 种、二类新药 13 种、三类新药 195 种、四类新药 240 种、五类新药 4 种), 如麝香酮、海可素、绞股蓝总皂甙、香菇多糖、云芝糖肽等; 分离化合物 4000 多个, 其中新化合物 600 多个, 有些活性成分已发展成为新药, 如青蒿素甲醚、丹参酮 II A 磺酸钠、 β -甲基地高辛、溴化异丙东莨菪碱等等。最近, 我国天然药物化学工作者, 又从传统中草药及食物如茶叶、丹参、五味子、银杏中发现多种有效清除体内有害自由基的天然抗氧化剂, 引起世界各国科学家的重视。

随着改革开放, 我国天然药物化学研究工作的步伐已经大大加快, 研究水平也有很大提高, 加上我国拥有丰富的物资资源, 天然药物化学有着广阔的发展前景。

第三节 中草药化学成分的主要类型

一、有效成分的概念

天然药物的化学成分极为复杂, 往往一种中草药就含有许多化学成分。但并非所有的成分都有生物活性。通常把具有生理活性, 能用分子式和结构式表示并具有一定的物理常数 (如熔点、沸点、旋光度、溶解度等) 的单体化合物, 称为有效成分。如果尚未提纯为单体化合物含有效成分的混合物, 一般称为有效部分或有效部位。而与有效成分共存的其它化学成分, 则视为无效成分。在多数情况下把中草药中含有比较特殊的化学成分, 如生物碱、黄酮类、香豆素、强心甙、皂甙、蒽醌类、挥发油、氨基酸等, 视为有效成分; 而把中草药中所普遍含有的, 如蛋白质、糖类、油脂、色素、树脂、鞣质等视为无效成分。但有效成分和无效成分的划分也不是绝对的。例如鞣质, 在多数中草药中对治疗疾病不起作用, 视为无效成分。而在地榆、五倍子等中草药中, 因其具有收敛、止血和抗菌消炎作用, 而视为有效成分。另外随着科学不断发展, 有些过去认为无效成分如某些多糖、蛋白质, 现已发现它们分别具有抗癌、引产等活性, 而列为有效成分。

必须指出: ①一种天然药物往往有多种临床用途, 其有效成分可以有一个, 也可以有好多个。例如鸦片, 其中吗啡生物碱具有显著的镇痛作用; 罂粟碱对平滑肌痉挛有强力的抑制作用; 而另一生物碱可待因, 则具有显著的镇咳作用。它们是鸦片中三个具有不同临床用途的有效成分, 分别部分地代表鸦片的临床用途。②中草药中被视为无效成分的, 虽然本身没有特殊疗效, 但有的能增强或缓和有效成分的作用, 有的有利于有效成分的溶出或增强制剂的稳定性。对它们也不应忽视。③在进行化学成分提取分离时, 往往由于方法和处理条件不当, 某些化学成分可能发生结构上的变化, 从而使其生物活性

也会改变。

二、中草药化学成分的主要类型

中草药化学成分类型很多，将在以后章节中叙述，此处仅就其溶解性列表介绍（表 1-1）。

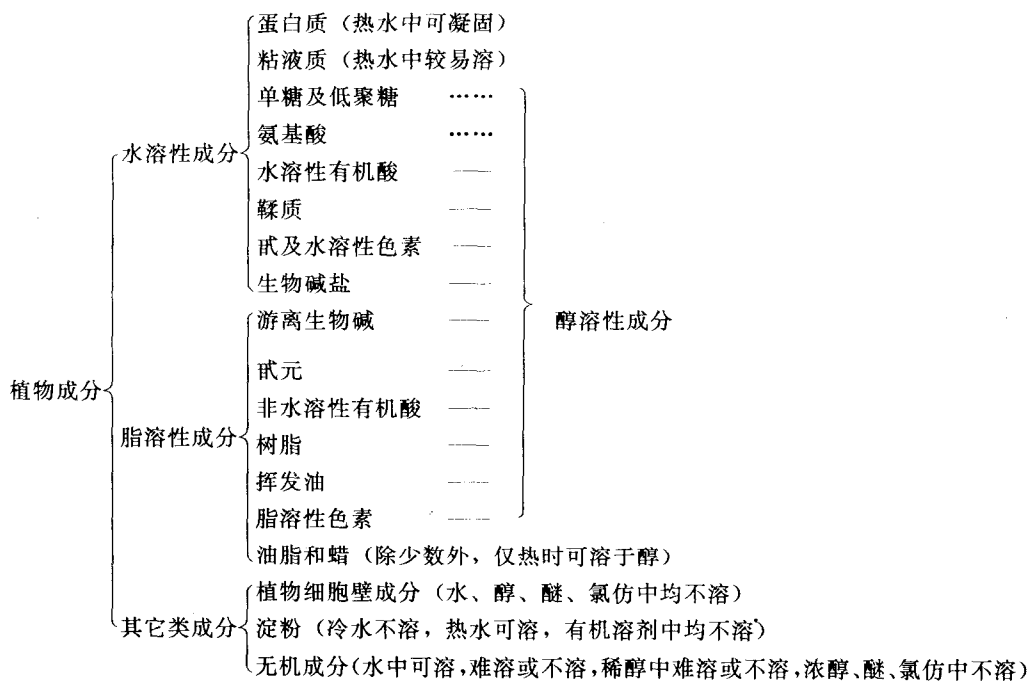
表 1-1 各类化学成分的溶解性

成分类别	水	亲水性有机溶剂	亲脂性有机溶剂
单糖及低聚糖	+	±	-
淀粉	- (热+)	-	-
粘液质、树胶	+	-	-
水溶性有机酸	+	+	-
油脂和蜡	-	+ (热+)	+
甙	+	+	-
甙元	-	+	+
鞣质	+	+	-
游离生物碱	-	+	+
生物碱盐	+	+	-
挥发油	极微溶	+	+
树脂	-	+	+
氨基酸	+	±	-
蛋白质	+ (热-)	-	-
脂溶性色素	-	+	+
非水溶性有机酸	-	+	+
水溶性色素	+	+	-
橡胶	-	-	+
植物细胞壁成分	-	-	-
无机成分	+或-	(稀醇±)	-

注：+表示溶解；-表示不溶；±表示难溶或部分溶解。

在表中有关各类成分的溶解性能，都是指较纯的成分在较纯的溶剂中的溶解性能，中草药中各成分能否被溶解提出，受很多因素影响。溶剂用量加大，本来难溶的成分也可以被溶解、提出一部分。其它成分共存，有些可产生增溶或助溶作用，增大被提取成分的溶出率；但也有些可与之生成结合物，改变被提取成分的溶解性，而不被提出。如叶绿素可溶于石油醚，但中草药中叶绿素用石油醚就不易提出，因植物中叶绿素往往与蛋白质结合，改变了它本来的溶解性能。如果石油醚中含有甲醇时，则因甲醇可以使这种结合物分解，从而恢复了叶绿素本来的溶解性能，故可被提出，由此可知，进行化学成分提取分离时，应根据具体情况选用最合适的溶剂。

按表 1-1 将各类成分的溶解性分组排列如下：



注：——表示可溶于 95% 乙醇；.....表示难溶或仅部分溶于 95% 乙醇。

(湖南省衡阳市卫生学校 张继杰)

第二章 中草药有效成分的提取分离方法

中草药化学成分较为复杂,任何一种中草药,就成分而言都是一个复杂的混合物。它既含有糖类、蛋白质等生物体必需的成分,也含有生物碱或甙类等特殊成分。要想应用和研究其中有效成分,就必须将它从药材中提取、分离出来,这是研究中草药化学成分的一个重要步骤。

在提取、分离有效成分时,应先对所用材料的基源如植物的学名、产地、药用部位、采集时间与方法等进行考查、并系统查阅文献,充分了解,利用前人的经验。

目的物为已知成分或已知化学结构类型,如从麻黄中提取麻黄素,从三颗针中提取小檗碱等,一般先查阅有关资料,搜集比较该种成分的各种提取方案,尤其是工业生产方法,再根据具体条件加以选用;从中草药中寻找未知有效成分或有效部位时,情况比较复杂,只能根据预先确定的目标,在适当的活性测试体系指引下,通过逐步提取、分离追踪,以及相应的动物模型筛选,临床验证,反复实践,才能达到目的。本章仅就常用的一般提取、分离方法和原理作一概括性的介绍。

第一节 中草药有效成分的提取

一、溶剂提取法

溶剂提取法是根据中草药中各种化学成分在溶剂中的溶解性,选用对有效成分溶解度大,对不需要溶出的成分溶解度小的溶剂,将有效成分从药材组织中尽可能溶解出来的方法。

当溶剂加到药材原料(需适当粉碎)中时,由于渗透、扩散作用,溶剂逐渐通过细胞壁透入细胞内,溶解可溶性物质,造成细胞内外溶液的浓度差而产生渗透压。在渗透压的作用下,细胞内的浓溶液不断向外扩散,细胞外面的溶剂又不断进入药材组织细胞中,如此多次往返,直至细胞内外溶液浓度达到动态平衡时,将此饱和溶液滤出,继续加入新溶剂,就可以把所需要的成分绝大部分溶出。

(一) 溶剂的选择

溶剂的选择,主要根据溶剂的极性、被提取成分的性质、共存的其他成分的性质三方面来考虑,同时要注意到溶剂易回收、安全、低毒、价廉等因素。

常用的溶剂分为极性溶剂和非极性溶剂或亲水性溶剂和亲脂性溶剂两大类。

物质的极性常以介电常数(ϵ)表示。介电常数大,极性强;介电常数小,极性弱。物质的介电常数又和分子结构中官能团性质有关。含有羧基、羟基、氨基等常见极性基团的化合物,介电常数大,极性强;含烷基多的化合物或该化合物碳氢原子多的则介电常数小,极性弱。

通常溶剂的极性又和它们的亲脂性、亲水性是一致的。从表 2-1 中可以看出:极性大的溶剂在水中的溶解度大;极性小的溶剂,在水中的溶解度小或不溶。但乙醚的介电常数小于氯仿,在水中溶解度却大于氯仿,这是乙醚分子中有氧原子之故。说明含水乙醚

极性大于氯仿，无水乙醚的极性小于氯仿。

表 2-1 常用溶剂主要物理性质

溶剂名称	介电常数 (ϵ)	相对密度	沸点 $^{\circ}\text{C}$	水中溶解性	极性
石油醚	1.8	0.7	30~60 60~90 90~120	不溶	依 次 增 强 ↓
苯 (C_6H_6)	2.3	0.879	80.1	0.08	
乙醚 (无水, Et_2O)	4.3	0.713	34.6	7.5	
氯仿 (CHCl_3)	5.2	1.484	61.2	1.0	
乙酸乙酯 (EtOAc)	6.1	0.902	77.1	8.6	
正丁醇 ($n\text{-BuOH}$)	17.5	0.810	117.7	9.0	
丙酮 (Me_2CO)	21.5	0.792	56.3	混溶	
乙醇 (EtOH)	26.0	0.789	78.4	混溶	
甲醇 (MeOH)	31.2	0.791	64.6	混溶	
水 (H_2O)	80.0	1.00	100		

1. 水 水是强极性溶剂，对药材细胞穿透力大，又是一种价廉、易得、使用安全的溶剂。可溶于水的中草药成分有：糖、氨基酸、有机酸盐、生物碱盐、大多数甙类、鞣质、无机盐等。蛋白质可溶于冷水，在热水中凝固而不被溶解。为了提高酸性成分或碱性成分在水中的溶解度，可采用碱水或酸水作溶剂。水提取液的缺点是：易被细菌或真菌污染变质，尤其是富含糖及蛋白质的水溶液易霉变，不易保存。另外，某些多糖类的药材水提取液粘度大，不易过滤；水的沸点高（ 100°C ），又无挥发性，水提取液浓缩较费时间。

2. 亲水性有机溶剂 是指极性较大与水能混溶的有机溶剂，如乙醇、甲醇、丙酮等，以乙醇最常用。这类溶剂对植物细胞穿透力强，对中草药各类化学成分的溶解性较好，提取的成分较全面，提取效率高。如乙醇，既能提取极性成分，又可用来提取某些亲脂性成分。如果改变浓度，更可广泛用来提取中草药中的许多成分。例如，95%的乙醇适宜提取生物碱、挥发油、树脂、叶绿素；60%~70%的乙醇适宜提取甙类；30%~50%的乙醇可提取蛋白质、多糖类成分。此类溶剂的提取液不易霉变，提取液粘度小，易过滤；沸点低，浓缩回收方便。但易燃，有些毒性较强，价格也较贵。

3. 亲脂性有机溶剂 指与水不能混溶的有机溶剂，如石油醚、苯、乙醚、氯仿、乙酸乙酯等。可提取亲脂性成分如挥发油、油脂、叶绿素、树脂、游离生物碱、甙元等。这类溶剂的特点是被提出成分范围较小，选择性较强，挥发性较强，沸点低，易浓缩。但毒性大，易燃（氯仿、四氯化碳例外），价格较贵，提取设备要求高，且不易透入植物组织内，提取时间长，用量大。

各种类型的中草药化学成分，极性不尽相同，大体可分为极性（亲水性）、非极性（亲脂性）、中等极性（既亲水又亲脂）三类。若两种成分基本母核相同，其分子中功能基的极性越大或数目越多，则整个分子的极性也大，亲水性强，而亲脂性弱；反之，其