

全国中等卫生学校试用教材

中草药化学

(供药剂士专业用)

江苏科学技术出版社

才

(供药剂士专业用)

中 草 药 化 学

全国中等卫生学校统编教材

《中草药化学》编写组

江苏科学技术出版社

编写说明

本教材是卫生部组织浙江省卫生学校、济南卫校、湖南省卫生学校和南京药学院集体编写的统一教材，供全国中等卫生学校药剂士专业试用。

本教材共分三篇。第一篇为总论，叙述本学科的目的、意义、进展以及中草药有效成分的提取分离方法。第二篇为各论，分章介绍生物碱、甙类、挥发油……等重要类型成分的结构、性质、提取和鉴定；还讨论了中草药化学与中草药制剂之间的关系。第三篇为实验，共介绍具有代表性的实验十二个，各校可根据具体情况加以选择。由于目前在研究中草药化学成分中采用了各种层析技术和光谱分析法，使中草药化学发展十分迅速，故在本书附录中简单介绍了紫外吸收光谱、红外吸收光谱、核磁共振和质谱等几种光谱法。

本教材曾由南京药学院赵守训、闵知大两位老师审阅，提供许多宝贵意见。

全书分工编写、集体讨论后由刘成基同志统一校阅定稿。本教材系试用教材，由于编者水平所限，书中一定存在不少缺点和错误，请各校在试用过程中及时提出批评意见，以便修订改进。

全国中等卫生学校统编教材《中草药化学》编写组

一九七九年十一月

目 录

第一篇 总 论

第一章 概论	1
第一节 学习中草药化学的目的和意义	1
第二节 中草药化学发展简况	2
第三节 中草药中各类化学成分简介	3
第二章 中草药有效成分的提取与分离	13
第一节 中草药有效成分的提取	13
一、溶剂提取法	13
二、其它方法	17
第二节 中草药有效成分的分离	18
一、两相溶剂萃取法	18
二、沉淀法	19
三、结晶法	20
四、盐析法	21
五、透析法	21
六、分馏法	21
七、层析法	22
第三节 层析法	22
一、薄层层析法	22
二、纸层析法	29
三、柱层析法	32
四、离子交换层析法	33
五、聚酰胺层析法	37
六、凝胶过滤层析法	39
七、气相层析法	41

第二篇 各 论

第一章 生物碱	44
第一节 概述	44
一、含义	44

二、分布	44
第二节 生物碱的分类	45
第三节 生物碱的性质	50
一、物理性状	50
二、旋光性	50
三、酸碱性	51
四、溶解度	52
五、沉淀反应	54
六、显色反应	55
第四节 生物碱的提取、精制与分离	56
一、生物碱的提取法	56
二、生物碱的精制法	58
三、生物碱的分离法	59
第五节 生物碱的检识	61
一、薄层层析法	61
二、纸层析法	62
第六节 常见生物碱类实例	63
一、三颗针生物碱类	63
二、延胡索生物碱类	69
三、粉防己生物碱类	73
四、颠茄生物碱类	75
五、苦参生物碱类	82
六、麻黄生物碱类	85
七、长春花生物碱类	88
第二章 甙类	91
第一节 概述	91
一、甙类的通性	92
二、甙类的鉴定	93
三、甙的分类	95
第二节 黄酮甙	95
一、黄酮类化合物的结构与分类	95
二、黄酮类化合物的性质与鉴定	100
三、黄酮类化合物的提取与分离	106
四、黑酮甙提取举例	108
第三节 蒽甙	111
一、蒽甙的结构与分类	112
二、蒽醌类的性质与鉴定	113
三、蒽醌类的提取与分离	117
四、蒽醌的提取举例	118

五、苯醌、萘醌、菲醌	120
第四节 香豆素甙	121
一、香豆素的结构与分类	121
二、香豆素的性质与鉴定	123
三、香豆素的提取与分离	126
四、香豆素甙提取举例	127
第五节 强心甙	129
一、强心甙的基本结构与分类	129
二、强心甙的性质与鉴定	131
三、强心甙的提取与分离	134
四、强心甙提取举例	135
第六节 皂甙	138
一、皂甙的结构与分类	139
二、皂甙的性质与鉴定	143
三、皂甙的提取与分离	145
四、皂甙提取举例	146
第七节 其它甙类	148
一、氰甙	148
二、酚甙	150
三、硫甙	151
四、环烯醚萜甙(环臭蚁醛甙)	152
五、木脂素甙	152
第三章 挥发油与萜类	154
第一节 概述	154
第二节 挥发油	155
一、挥发油的组成	155
二、挥发油的一般性质	157
三、挥发油的检识	158
四、挥发油的提取与分离	162
五、挥发油举例	166
第三节 萜类内酯	167
一、山道年	167
二、马桑毒素、羟基马桑毒素和马桑亭	169
三、穿心莲内酯	172
第四章 鞣质	175
第一节 鞣质的分类	175
一、可水解鞣质	175
二、缩合鞣质	178
第二节 鞣质的通性	180

第三节 鞣质的提取与精制	181
一、提取	181
二、精制	181
第四节 提取实例	182
一、从五倍子中提取鞣质	182
二、鞣酸蛋白的制备	182
三、虎杖鞣质的提取	182
第五节 中草药注射剂中的鞣质除去方法	183
第五章 中草药化学成分的预试验与化学成分鉴定	185
第一节 中草药化学成分的预试验	185
一、供试液的制备	186
二、各类成分的检查	188
三、层析法在预试中的应用	192
第二节 中草药化学成分的鉴定	195
一、物理常数的测定	195
二、定性试验	196
三、衍生物制备	196
四、分子式的测定	196
五、结构式的测定	199
第六章 中草药化学成分与中草药制剂的关系	200
第一节 中草药化学成分与中草药制剂制备法的关系	200
第二节 中草药化学成分与中草药注射剂稳定性的关系	205
第三节 中草药化学成分与中草药制剂质量控制的关系	208

第三篇 实 验

实验一 薄层层析及纸层析	213
实验二 盐酸小檗碱的提取、精制和鉴定	216
实验三 从粉防己中提取、分离粉防己甲素和乙素及制备季铵盐	217
实验四 麻黄中麻黄碱的提取和分离	222
实验五 芦丁的提取与鉴定	224
实验六 黄芩中黄芩甙的提取	226
实验七 虎杖中大黄素的提取和分离	228
实验八 薯蓣中薯蓣皂甙元的提取与鉴定	231
实验九 挥发油的提取和各类成分的定性	233
实验十 穿心莲中穿心莲内酯的提取、分离及其水溶性亚硫酸氢钠加成物的制备	235
实验十一 中草药化学成分的预试	237

实验十二 中草药制剂的质量分析.....	240
附录.....	244
附录一 常用溶剂的物理性质.....	244
附录二 几种常用溶剂的性质和精制法.....	247
附录三 常用吸附剂的制备方法和回收.....	248
一、氧化铝.....	248
二、硅胶.....	248
三、聚酰胺.....	249
四、纤维素.....	249
五、活性炭.....	249
附录四 国产离子交换树脂的型号及性状.....	251
附录五 常用检出试剂的配制及使用方法.....	252
附录六 中草药化学成分结构测定的数种光谱简介.....	257
一、紫外吸收光谱和红外吸收光谱.....	257
二、核磁共振(NMR).....	275
三、质谱(MS).....	277

第一篇 总 论

第一章 概 论

中国医药学是我国劳动人民长期同疾病作斗争的经验总结，它包含着极为丰富的实践经验和理论知识，对中华民族的繁衍昌盛有很大贡献。中草药是中国医药学的重要组成部分，是防病治病的强大武器。我国地大物博，中草药资源极为丰富，从其中发掘出很多防治常见病、多发病的中草药，并涌现出一大批中草药的科研成果，为创造祖国的新医学新药学开辟了广阔前景。中草药化学是一门应用现代化学理论和方法研究中草药有效成分的学科。其主要内容是研究中草药有效成分的提取、分离和检识。它在应用现代科学知识整理、研究祖国医药遗产和中西医结合中，担负着重要任务。目前，全国各地对中草药有效成分的提取、分离和鉴定工作，正在广泛深入地开展，并已取得了很大成效。

第一节 学习中草药化学的目的和意义

学习中草药化学，具体说来，有以下几方面意义：

一、改进药物剂型，提高制剂质量

中草药多沿用汤剂，但服用量大，携带、服用、保管都不方便，而且制剂含量和临床疗效亦不稳定。若提取、分离其有效成分，通过去粗取精，去伪存真，制成三小（毒性小、反应小、用量小）、三效（高效、速效、长效）和五方便（生产、运输、使用、携带、保管方便）的药物剂型，则大大地缩小了服用剂量，既服用方便，又提高了临床疗效。

二、减低毒性，提高疗效

在提取、分离中草药有效成分或有效部位的过程中，须要除去无效或有毒成分，才能保证用药安全、提高疗效。例如满山红叶和芫花治疗慢性支气管炎的有效成分均主要为黄酮类化合物，但在这两种中药中除黄酮外，尚含有有毒或有刺激的物质。在分离满山红叶中的黄酮时，根据黄酮类成分的结构中具有酚性羟基能被聚酰胺所吸附，而毒性物质桉木毒素（andromedotoxin）的分子结构中不具酚性羟基不能为聚酰胺所吸附的特点，选用聚酰胺层析法将毒性物质除去。分离芫花黄酮时，利用芫花黄酮不溶于弱极性的有机溶剂，而其刺

激性物质可溶于苯等弱极性的有机溶剂的特点将两者分离。

三、扩大中草药资源

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。例如小檗碱(即黄连素)最初是从毛茛科植物黄连中提取出来的,后来发现在小檗科、防己科、芸香科等的很多植物中都含有此成分,可以作为提取原料。另如治疗肿瘤的秋水仙碱最初提自产于欧洲的秋水仙中,后来发现从我国云南出产的丽江山慈姑等植物中也可提得。又如镇痛药延胡索乙素在中药延胡索中仅含万分之几,但在黄藤中含有4%的巴马亭,将巴马亭氢化后就可转变为延胡索乙素。

四、改造结构或进行化学合成

中草药的有效成分有的含量很低,不能满足临床需要;有的毒性较大,影响临床应用。如果弄清楚有效成分的化学结构,根据构效关系改造其结构,或通过化学合成,就可以提高产量、降低毒性和提高临床疗效。如秋水仙碱虽然治疗皮肤癌和乳腺癌有效,但毒性大,若以秋水仙碱为原料合成为秋水仙酰胺后,则毒性大为降低,乳癌临床效果亦好。又如长春花中具抗癌活性的长春碱和醛基长春碱(又称长春新碱)含量都很低,前者约十万分之几,后者更低,仅约百万分之几。醛基长春碱的疗效高而毒性低,通过结构改造将长春碱转变为醛基长春碱,则可使醛基长春碱的产量增加约五倍,既解决了醛基长春碱的临床需要,又大大地降低了成本。

五、探索中医药治病原理

通过中草药有效成分的提取分离,结合药理和临床,可以研究药物在体内的吸收、分布和排泄过程,研究其构效关系;还可以探索中医药防病治病的作用原理。例如多糖类成分,有些具有增强肌体的免疫作用,它和中医的扶正固本原理基本一致,黄芪、灵芝、猪苓等扶正固本中药都含有较多的多糖。

此外,如中成药生产、中药材引种栽培、中草药加工炮制以及中药产品的质量规格等都和中草药化学密切相关。由此可见,中草药化学在整理、提高祖国医药遗产和中西医结合中,有着重要作用。

第二节 中草药化学发展简况

中草药化学发展十分迅速,尤其近十多年来有许多新的突破。过去研究一种中草药中的化学成分要几年甚至更长时间,现在只需几年甚至几个月时间。以生物碱为例,1952年以前的一百多年内共发现950种,而1972年就达到3443种,而目前已发现生物碱约6000种。又如结构比较复杂的吗啡生物碱,从1806年发现至1950年确定结构共经过一百多年,但现在确定一个化合物的结构只需几个月,即使含量仅千万分之二而结构又极为复杂的美登木碱也只需几年时间。这样迅速发展的重要因素,就是采用了现代先进技术,使中草药有效成分的分析能力发展到一个新的阶段。在提取、分离化合物方面普遍采用了各种层析技术;在确定化合物结构方面采用了光谱分析法,这就展开了研究中草药有效成分新的广阔前景。

国内外对中草药化学成分的研究做了大量工作,根据美国化学文摘等七十种杂志统计,

仅1975年一年所报导的有关植物成分的文献就有1万篇之多,分离鉴定的化学成分有6千多个。1957年到1976年由美国国立肿瘤研究所国立肿瘤化疗服务中心,从美国、墨西哥、巴基斯坦、西班牙、捷克、土耳其、乌拉圭、以色列等国家的植物中大量筛选抗癌活性成分。并总结出五类最有希望的抗癌活性成分(大环化合物 生物碱 二萜 木脂素 苦味素)和最有希望的23个科的植物。

我国近年来应用现代科学知识和技术,对一批中草药的有效成分进行了研究,有的已弄清了它们的化学结构;有的通过对有效成分的结构改造和人工合成,创制出一批新药。例如,对临床上有一定抗癌效果的中草药如三尖杉、喜树、山慈姑、农吉利、莪术、斑蝥等六个药物,在我国曾进行重点研究,取得了较大成效。三尖杉的研究,在不到五年的时间里,不但四种抗癌有效的酯类生物碱在多种三尖杉属植物中全部分离到,而且作了临床前药理研究,进行了大量临床试用。脱氧三尖杉酯碱和三尖杉酯碱已分别于1973年、1975年半合成成功,在国际上领先。自海南粗榧中还分出了新型的抗癌成分。喜树碱的研究自1972年以来,完成了分离、提取、合成以及剂型改进工作,合成方法优于美、日等国报导。同时还分离出羟基喜树碱,证明对肝癌、胃癌有效,1976年全合成成功,在国际上居于领先地位。莪术油治疗早期宫颈癌有一定疗效,其中莪术醇与莪二酮的抑癌活性已得到证明。1973年以来,对斑蝥素及其衍生物进行研究,证明斑蝥素、羟基斑蝥胺、甲基斑蝥胺、斑蝥酸钠等对肝癌有一定治疗价值。农吉利已分得抗癌有效成分农吉利甲素,农吉利不同制剂治皮肤癌、宫颈癌有一定疗效,但对肝脏毒性较大。复方秋水仙碱注射剂对乳癌有效,在秋水仙碱的衍生物研究中发现秋水仙酰胺毒性较低,乳癌临床效果较好。此外,对其他抗癌中草药研究中,也取得了一些较好的成果,如冬凌草、青黛、鸦胆子、水仙、两面针、香叶天竺葵、美登木……等。在寻找防治慢性气管炎药物中,对从民间发掘出的满山红、芸香草、矮地茶……等药物进行了重点研究,分别分离出杜鹃素、胡椒酮、岩白菜素等有效成分,其中杜鹃素已合成成功,并投入生产。其次,对芫花中的羟基芫花素、商陆中的商陆酸及其甲酯、蔊菜中的蔊菜素、石韦中的异芒果素等有效成分均做了大量研究工作。在研究防治心血管疾病药物中,根据中医理论,结合现代科学知识,对活血化瘀的单复方进行过较多研究。如从川芎的总生物碱中分离出有效成分川芎嗪,证明其结构式为四甲基吡嗪,对脑血栓形成有特殊疗效,由于含量低,已通过合成生产供药用。在研究防治其他疾病的中草药有效成分中,取得较满意效果的亦不少,如由鹤草芽中分离出驱绦虫的鹤草酚;由马桑寄生中分离出治精神病的马桑毒素;由胡椒中分离出治癫痫的胡椒碱;由祖师麻中分离出中麻药物祖师麻甲素;由芫花根中分离出引产有效成分芫花酯甲;由穿心莲中分离出抗菌消炎成分穿心莲内酯以及由青蒿中分离出抗疟成分青蒿素等等。实例很多,不再一一介绍。

第三节 中草药中各类化学成分简介

中草药化学成分,包括有效成分和无效成分。所谓有效成分是指具有医疗效用或生理活性的单体物质,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。如果尚未提纯成为单体物质的,一般称为有效部分或有效部位。为了提取某种

中草药的有效成分，共存的其他化学成分就往往被视为无效成分。有效成分或无效成分的划分不是绝对的，而应该是相对的、有条件的，是根据某一种中草药所表现出某一种疗效而定的。即使同一类化学成分，在某一种中草药中属于有效成分，而在另一些中草药中则属于无效成分，例如鞣质，在多数中草药中对治疗疾病不起主导作用，视为无效成分，但在地榆、五倍子等中草药中可用于收敛、止血和抗菌消炎作用，则为有效成分。另外，随着科学的不断发展，有些过去认为无效的成分如糖类、蛋白质等，现在已发现了它们的医疗价值，例如蘑菇多糖（lentinan）具有抗癌活性，天花粉蛋白质有引产、抗癌作用。

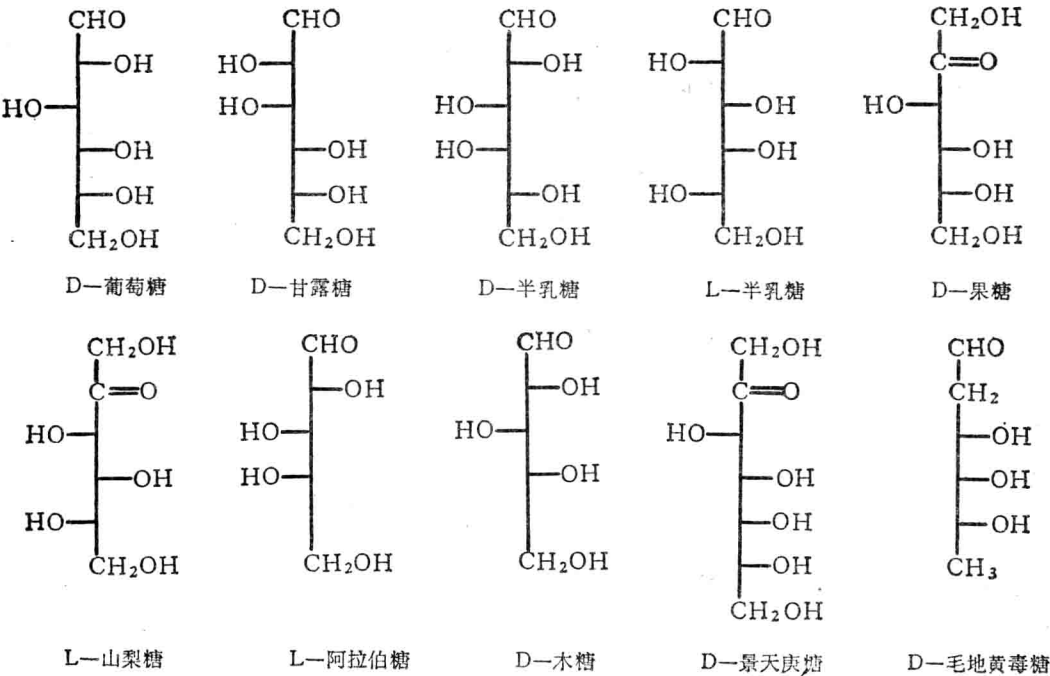
现将中草药中各类化学成分简要介绍如下：

一、糖类

糖类是植物光合作用的主要产物，是植物细胞组织的重要营养物质和支持物质，在人体营养中占十分重要地位，是中草药中最常见的一类化学成分。中草药中所含的糖类在大多数情况下是无效成分，但有的可直接供药用，如蜂蜜、饴糖、葡萄糖等。近年来发现某些多糖具有明显的生理活性，如竹叶多糖、蘑菇多糖有抗癌作用；昆布素（laminarin）有降血脂作用；肝素（heparin）有抗血凝作用等。

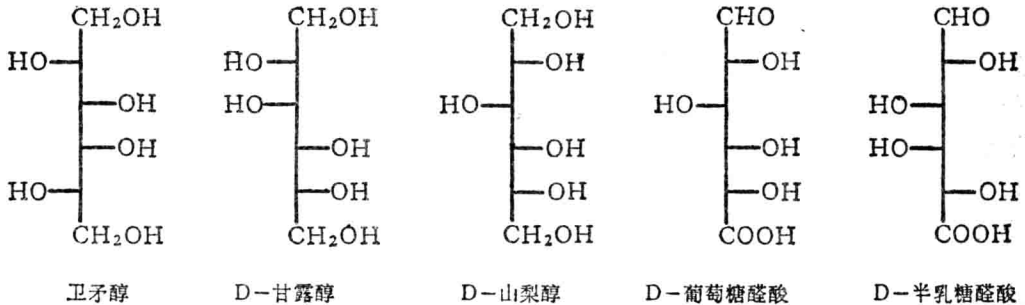
中草药中的糖类包括单糖类、低聚糖类和多糖类。

（一）单糖类 单糖类是糖类的最小单位。自然界存在的单糖，根据其碳原子的数目分为戊糖（五碳糖）、己糖（六碳糖）和庚糖（七碳糖）等。其中以己糖最常见，戊糖次之，庚糖少见。中草药中存在的己糖主要有D-葡萄糖、D-甘露糖、D-半乳糖、L-半乳糖、D-果糖和L-山梨糖等；戊糖主要有L-阿拉伯糖和D-木糖等；庚糖如存在于景天属植物中的D-景天庚糖。有些特殊的单糖，如2,6-去氧糖常见于强心甙中，如D-毛地黄毒糖。



单糖多为无色或白色的晶体或粉末，味甜，易溶于水，水溶液有旋光性，可溶于乙醇，不溶于乙醚、氯仿、苯等有机溶剂。

单糖的衍生物有糖醇、糖醛酸等。糖醇是单糖分子中的醛基、酮基还原为醇基的一种化合物，如卫矛醇、D-甘露醇和D-山梨醇等。在提取分离中草药成分时，在醇提取液中有时析出白色晶状物，味甜而无还原性，则应考虑到糖醇的存在。糖醛酸是单糖分子中的伯醇基氧化而成羧基化合物，如葡萄糖醛酸和D-半乳糖醛酸。



(二) 低聚糖类 低聚糖类由2—9个单糖分子组成，有甜味，能溶于水，难溶或几不溶于有机溶剂。低聚糖可分为还原性糖和非还原性糖两种，前者如麦芽糖、乳糖、龙胆二糖、甘露糖等；后者如蔗糖、龙胆三糖、棉子三糖等。低聚糖可被水解，水解后生成的单糖均有还原性。

(三) 多糖类 多糖类是由10个分子以上或更多的单糖缩合而成的高聚物。因分子量较大，已失去一般糖类的性质，多不溶于水，有的溶于热水生成胶体溶液，也不溶于乙醇等有机溶剂，无甜味，无还原性，亦无一定的熔点，可水解，水解后生成低聚糖或单糖。中草药中的多糖类主要有淀粉、菊糖、粘液质、果胶、树胶等。这类成分大多数无生理活性，通常在提取分离时把它们作为杂质去除。

1. 淀粉 淀粉广泛存在于中草药，尤以种子、果实和某些根类中含量较多。淀粉是由葡萄糖聚合而成的高聚物，它是由葡萄糖分子通过 $1\alpha \rightarrow 4$ 甙键先结合成为麦芽糖分子，再由麦芽糖分子互相连结而成的多糖类化合物。

淀粉分两种，一种是直链淀粉或称糖淀粉，约占淀粉的10—20%，遇碘生成紫兰色；另一种是支链淀粉或称胶淀粉，约占淀粉的80—90%，遇碘呈紫红色。

淀粉不溶于冷水和有机溶剂，在60℃以上的热水中则膨胀糊化形成粘稠的胶状溶液，不易过滤，故含淀粉量较多的中草药不宜用热水煮提。有些分子较小的淀粉，可能会少量溶解于冷水中，在提取中草药过程中，要除去被溶解的淀粉，可向其浓缩的水溶液中加入大量乙醇，使之沉淀析出，沉淀物难于过滤，常采用自然沉降吸取上清液法或离心法以除去。

淀粉没有显著的药效，但它是一种营养物质，淀粉被水解后能生成葡萄糖，工业上大多用淀粉为原料生产葡萄糖和酿酒，许多中草药含有一定量淀粉，可考虑综合利用。

2. 菊糖 菊糖性质和淀粉类似，但不是葡萄糖的高聚物，而是多分子果糖与少数葡萄糖分子脱水聚合而成的多糖类化合物。它的结构可能是35个D-果糖以 $1 \rightarrow 2$ 连接成直链，最后

接一个葡萄糖，即末端为一个蔗糖。菊糖广泛存在于菊科植物的根中，呈颗粒结晶，有潮解性，易溶于热水，不溶于乙醇及其他有机溶剂中，不与碘产生颜色反应。中草药中的菊糖为无效成分，在浓缩水煎液中加入浓乙醇即可将菊糖沉淀除去。

3. 粘液质、果胶、树胶类 它们都是属于复杂的多糖类衍生物，分子量很大，均可被水解产生多种单糖及糖醛酸。

粘液质是植物细胞的正常分泌物，大多存在薄壁细胞中，白及、玉竹、百合、知母、黄柏、车前子等中草药中都含有比较大量的粘液质。粘液质有滑肠、通便、保护创伤表面和止血等作用，如百及内服后可作为胶粘性止血剂而治疗内出血。一般中草药只含有少量粘液质，视为无效成分。

在提取含有少量粘液质的中草药的其他成分时，其水提液往往因粘稠性大而极难过滤，一般可于水浸液中加入乙醇使之沉淀析出；或利用粘液质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。但必须注意此法能使某些成分同时沉淀析出。若直接用稀醇或石灰水提取中草药成分，则粘液质不易被提取出来。

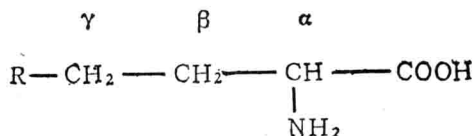
果胶是一种酸性化合物，多存在于植物果实中，其主要成分是 α -D-半乳糖醛酸的甲酯，多与钙或镁结合成盐而存在于植物体中。果胶有抑菌、止血作用，内服后不被消化和吸收，药用上将果胶制成凝胶，用于溃疡和创伤。近年实践证明果胶有抑制血清中胆固醇升高作用。

树胶是植物体受伤害后所分泌出的一类保护性胶体化合物，多为无定形、质脆、透明或半透明固体，易溶于水，不溶于有机溶剂，遇水后膨胀而形成胶状溶液。若在树胶的水溶液中加入高浓度乙醇，树胶就能沉淀出来，利用这种性质可以精制或除去树胶。

医药上所用的树胶大多是从豆科的金合欢属、黄芪属等多种植物如阿拉伯胶树、金合欢树、西黄芪胶树等植物的茎干裂口或损伤处所渗出的树胶。最近亦有以桃树、梧桐树、杏树中渗出的树胶供用。医药上主要用作混悬剂、乳化剂以及片剂、丸剂的粘合剂。

二、氨基酸、蛋白质和酶

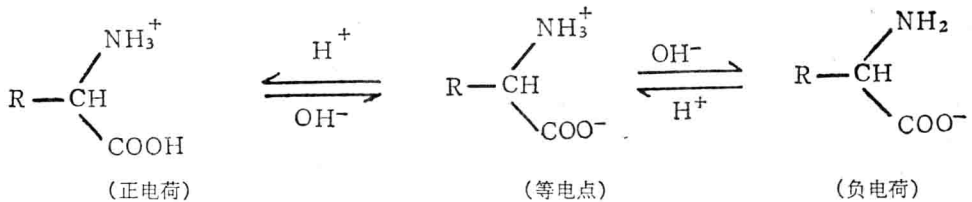
氨基酸是广泛存在于动植物组织中的一种含氮有机物质，由于它的分子中同时含有氨基和羧基，所以称氨基酸。根据氨基和羧基在分子结构中的相对位置，可将氨基酸分为 α -、 β -、 γ -氨基酸。凡氨基酸分子中的氨基连接在离羧基最近的 α 位碳原子上叫 α -氨基酸。



氨基酸有两类，一类是构成蛋白质的氨基酸，约有二十多种，都是 α -氨基酸，其中有的具有医药疗效，如精氨酸用于治疗肝昏迷，组氨酸用于治疗胃和十二指肠溃疡，这类氨基酸由蛋白质水解而来，但有些是以游离的形式存在于许多动、植物细胞中；另一类是天然界分离出来的游离氨基酸，这类氨基酸发展很快，已发现约300种，半数以上来源于植物，其次是动物，有相当数量是微生物的代谢产物。

氨基酸为无色结晶，易溶于水，难溶于有机溶剂，根据分子中氨基和羧基数目的不同，又可分为中性氨基酸、酸性氨基酸和碱性氨基酸。

由于氨基酸分子中同时具有碱性的氨基和酸性的羧基，所以具有两性电解质的性质，即在同一氨基酸分子中含有等量正负电荷。在酸性水溶液中氨基酸的 $-\text{COO}^-$ 与 H^+ 结合而带正电荷；在碱性溶液中，氨基酸 $-\text{NH}_3^+$ 上的 H^+ 与 OH^- 结合成水而带负电荷。此时若溶液中通以电流，则正电荷向阴极移动，而负电荷向阳极移动。当溶液pH达到某一定值时，氨基酸不向任何电极移动，此时溶液的pH值就是氨基酸的等电点。



等电点是氨基酸的一个重要物理常数，在等电点时，氨基酸的溶解度最小，根据此一性质，可用电泳法分离氨基酸。

氨基酸在中草药中分布很广，如使君子、板蓝根、藜豆、南瓜子、蔓荆子、天南星、半夏、槲寄生、地黄等都含有氨基酸。其中为有效成分的氨基酸为数亦不少，如使君子氨酸(quisqualic acid)和海南草酸(kainic acid)是驱蛔成分；南瓜子氨酸(cucurbitine)治血吸虫病有效；L-多巴(L-dopa)具有治疗巴金森氏(parkinson)病疗效；昆布氨酸(laminine)有降低血压作用；**精氨酸**可用治疗肝昏迷等。

蛋白质是生命的物质基础，是由 α -氨基酸通过肽键结合而成的一类高分子化合物，即一个氨基酸的羧基与另一个氨基酸的氨基脱水缩合形成肽键($-\text{CONH}-$)并由很多个氨基酸以肽键首尾相接组成的链状结构。虽然组成蛋白质的氨基酸只二十多种，但蛋白质常由数百个氨基酸组成，最小的蛋白质也含有几十个氨基酸，一般都是按一定比例和顺序结合而成。蛋白质分子量介于 $5 \times 10^3 - 1 \times 10^7$ 之间。

大多数蛋白质能溶于水，有些需在弱酸、弱碱性溶液中才能溶解，不溶于甲醇、乙醇、丙酮等有机溶剂，只有少数蛋白质能溶于稀乙醇中。蛋白质性质很不稳定，其水溶液加热至沸或加入2—3倍量乙醇，或加入鞣质、苦味酸、磷钨酸等生物碱试剂，或加入醋酸铅等重金属盐类均可使蛋白质沉淀，这些都是蛋白质的变性作用。在蛋白质水溶液中加入硫酸铵、硫酸钠等盐类至饱和亦能使蛋白质析出沉淀，这种现象叫盐析，用盐析所得蛋白质不变性，可用于蛋白质的提取和纯化。

中草药中所含蛋白质通常视为无效成分，在提取时必须将蛋白质除尽，以免提取液易于腐败和产生沉淀。如果中草药注射剂中含有蛋白质，注入人体后要产生异性蛋白反应，会引起发热甚至休克。去除蛋白质的方法是向水提取液中加入大量乙醇、丙酮或无机盐，则蛋白质可沉淀析出，反覆处理数次，则可基本除尽。

有一些多肽类成分，性质和蛋白质基本相同，只是分子量小一些。近年来发现一些具有显著生理活性的蛋白质或多肽化合物，如天花粉素既可用于人工引产，又可治疗恶性葡萄胎和绒癌；蜜蜂分泌的蜂毒和水蛭分泌的抗血凝成分中分别发现多种多肽。

酶是一类具有催化能力的蛋白质，是生物体内生物化学反应的催化剂，一切生物化学都

是在酶的影响下进行的。酶的催化作用具有专属性，如蛋白酶可促使蛋白质水解；淀粉酶能促使淀粉水解；脂肪酶可水解脂肪；麦芽糖酶可水解 α -甙键，对 β -甙键无效；苦杏仁酶则相反，可水解 β -甙键，对 α -甙键无效。在中草药的干燥、加工提取过程中，应该注意到酶的活性，除了少数中草药需要保存或利用酶的活性，一般都要破坏酶的活性，才能使中草药有效成分不受影响。

酶属于蛋白质，具有与蛋白质相似的性质，能溶于水，在加热或用强酸、强碱、乙醇等处理时则变性凝固而失去活性。

三、有机酸

有机酸是植物中含有羧基的一类化合物。凡具有酸味的中草药大多含有有机酸，在即将成熟的果实中含量较多。有机酸在植物体中除少数以游离状态存在外，大多与钾、钙、镁等金属离子结合成盐，或与甘油结合成脂肪，或与生物碱结合成盐，亦有与高级醇结合成蜡存在。

天然有机酸按其化学结构可分为三种类型：

(一) 脂肪族有机酸 为带羧基的脂肪族化合物，多数与甘油或高级一元醇等结合成酯类形式存在于中草药中，它又分为下列几类：

1. 以含碳数分类 可分为低级脂肪酸和高级脂肪酸两种。
2. 以羧基数分类 可分为一元酸、二元酸和三元酸三种。
3. 以饱和程度分类 可分为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸两种。
4. 以所含功能基分类 可分为羧酸和酮酸等。

属于脂肪族有机酸的有油酸、亚油酸、大风子油酸、巴豆酸、酒石酸、草酸、琥珀酸、乌头酸、缬草酸、月桂酸等。

(二) 芳香族有机酸 为含芳香环的羧基化合物，因结构不同分为：

1. 羧基连于苯环上的酸类。
2. 羧基不直接连于苯环上的酸类。

属于芳香族有机酸的有苯甲酸、水杨酸、奎宁酸、原儿茶酸、咖啡酸、马兜铃酸、桂皮酸、茛菪酸等。

(三) 萜类有机酸 是萜类化合物，如甘草酸、树脂酸、松香酸等。

中草药中的一般低级脂肪酸易溶于水和乙醇，难溶于亲脂性有机溶剂，高级脂肪酸及芳香族有机酸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。低级脂肪酸和不饱和脂肪酸大多为液体，脂肪二元酸、三元酸和芳香族有机酸则为固体化合物。有些有机酸具挥发性，能随水蒸汽蒸馏或可遇热升华。

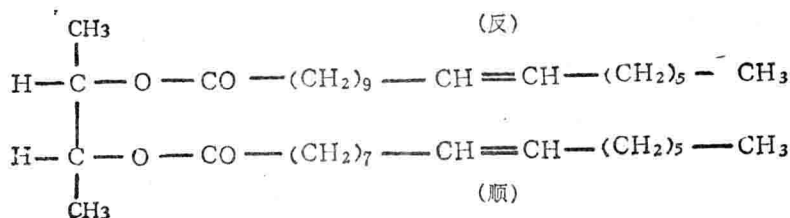
从中草药中提取有机酸，主要是利用有机酸与碱生成盐能溶于水而游离酸溶于有机溶剂的性质进行提取分离。

有机酸很早就用于医药上，如水杨酸有杀菌、解热止痛作用；缬草酸有镇静作用。近年来发现不少有机酸具有显著生理活性，如原儿茶酸和异绿原酸都有抑菌作用；土槿皮酸具有抗真菌作用；咖啡酸有较好的止血作用。

四、油脂和蜡

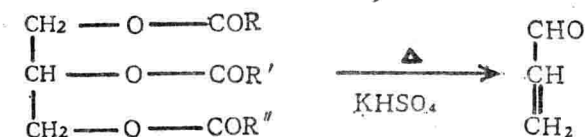
油脂是高级脂肪酸的甘油酯所组成的混合物，主要是甘油三酯，即一分子甘油与三分子脂肪酸所组成的酯。亦有个别油脂是二元醇的脂肪酸酯，例如薏苡仁中具有抗癌作用的薏苡仁酯是2,3-丁二醇的脂肪酸酯。一元醇的脂肪酸则习称蜡。

油脂在室温时为液状的称为油，含较多的不饱和脂肪酸，如油酸、亚油酸等。在室温时为固体的称为脂，含较多的饱和脂肪酸，如软脂酸、硬脂酸等。油经过氢化双键被饱和可以变成固体脂，例如油酸甘油酯氢化后变成固体的硬脂酸甘油酯。



薏苡仁酯

植物中的油脂主要存在于种子中，其它器官含量较少，油脂不溶于水，易溶于石油醚、乙醚、苯、氯仿、四氯化碳、二硫化碳、汽油等非极性有机溶剂，难溶于冷醇（蓖麻油和巴豆油例外）。热醇中易溶，冷后析出。用热醇提取中草药，冷后析出物中往往有油脂存在。蓖麻油却难溶于石油醚，而易溶于乙醇，因蓖麻油含有蓖麻油酸，是羟基不饱和酸，还含有二羟硬脂酸，故易溶于乙醇。油脂没有挥发性，将油脂滴在滤纸上，留下持久性的透明油迹，加热也不消失，可与挥发油区别。油脂与固体硫酸氢钾共热约300℃时，则分解产生丙烯醛，有特臭，利用此性质可鉴别油脂。



丙烯醛

油脂有皂化反应，与碱液共热水解成甘油和脂肪酸的钠盐，二者均溶于水，为澄明水溶液。油脂中尚含少量不皂化物，为水不溶性的低极性中性物质，如甾醇、高级脂肪醇和烃类等。油脂放久后易发生水解，游离脂肪酸增多，不饱和键氧化裂解成醛，因而产生臭味，这是油脂的酸败现象。

蜡是由高级脂肪酸与高级一元醇结合而成的酯，通常覆盖在植物茎、叶、树干及果皮上起保护作用。蜡在常温下为固体，不溶于水，可溶于热醇。蜡与油脂不同的是不易酸败，不易皂化，高温时不产生丙烯醛臭味。

油脂和蜡在医药上用途较广，不仅是制造软膏、膏药、栓剂、注射用油的原料，而且有些油脂还具有特殊的生理作用，如蓖麻油有致泻作用，蓖麻油在减压下干馏产生十一稀酸，是有效的杀霉菌药物，其锌盐的软膏用于治疗足癣；大风子油可治疗麻风病；薏苡仁酯有抗癌