

第一篇 总 论

第一章 绪论

提要 1. 中药化学是一门结合中医中药基本理论,运用现代科学的理论和方法来研究中药中化学成分的学科。它主要研究中药有效成分的结构、性质、提取分离和鉴别。

2. 对中药化学的发展概况作了介绍。

3. 中药化学这门课在中药研究方面和中医药理论研究方面具有举足轻重的作用。

4. 对中药各类型化学成分作了简介。

第一节 中药化学的含义和研究内容

几千年来,中药一直是人们防病治病的重要武器。人类在长期与疾病作斗争的过程中,对中药的辨认、采收、栽培、炮制、生产、使用等,积累了极为宝贵的经验,它包含着极为丰富的理论知识。中药不仅在历史上对中华民族的繁衍昌盛起到了重要作用,而且在科学技术迅速发展的今天,对于人们的医疗保健、疾病预防及康复仍然发挥着巨大的作用。

目前,中药品种已达 5000 余种,常用的中药约有 700~800 种,其中大部分为植物药。中药之所以能治病,按中医药理论解释,是源于中药本身具有的特性和相互之间的配伍关系;用现代医药学理论解释,则因为中药所含化学成分的结构和它的疗效之间的关系,即构效关系。如:黄连,中医药理论指出其性寒味苦,寒的作用是清热,苦的作用是燥湿,故黄连具有清热燥湿作用,因此可治疗由于湿热引起的痢疾。对黄连的现代研究表明其含有多种生物碱类成分,其中主要成分为小檗碱,它有很强的抗菌作用,对于细菌引起的痢疾有很好的治疗作用。现代科学知识和技术的应用,使我们对中药化学成分的研究越来越深入。这为中药治病机理的研究奠定了坚实的基础。但由于中药品种繁多,成分复杂,各成分的理化性质又千差万别。所以从这个意义上讲,对中药化学成分的研究还远远不够。这也是中药化学学科产生和存在的真正含义,即:中药化学是一门结合中医药基本理论,运用现代化学及物理学理论和方法来研究中药化学成分的学科。

中药的化学成分复杂,除了矿物药是无机成分外,任何一种植物药及动物药的化学成分,大体上可分为两大类,一类是维持它们生长的必需物质,如糖类、蛋白质、酯类、色素、油脂、无机盐等,这些成分是中药中共有的一般成分。第二类是动物或植物在生长过程中,为了适应环境的变化而产生的特殊成分,如生物碱、甙类、萜类、甾体、挥发油、有机酸等。它们之所以是特殊成分,因为它们不是每一种中药都有,而是存在于不同中药的不同部位。过去认为第一类物质是人们作为营养摄入的,对疾病防治无很大关系,而第二类物质是中药防治疾病的主要成分。因此往往把第一类物质认为是

无效成分，将第二类物质认为是有效成分。显然，这些观点不够全面，有效成分和无效成分的划分不是绝对的而是相对的，即使是同一类化学成分，在某一种中药中属于有效成分，而在另一些中药中则属于无效成分。例如：鞣质，它存于多数中药中时，对治疗疾病不起主导作用，视为无效成分，但其在诃子、五倍子等中药中，有收敛、止血和抗菌消炎作用，视为有效成分。另外，随着科学技术的不断发展，有些过去认为是无效的成分，现已发现了它们的医疗价值，如一些多糖、蛋白质、叶绿素等，蘑菇多糖具有抗癌活性，人参多糖具有降血糖作用，天花粉蛋白有引产、抗癌作用，叶绿素可用于外科，刺激肉芽生长。反之，某些公认的有效成分却也随着中药化学研究的深入而被重新认识，如麝香的抗炎活性成分，近年来的实验证实是其所含的多肽而不是过去认为的麝香酮。因此，所谓有效成分是指具有医疗作用的一类单体物质，如果是尚未提纯和分离成单体的混合物，其整体构成的化学类型明确，就称之为有效部位，与有效成分共存于植物体中的其他成分叫做无效成分。在此需要指出的是，一种中药往往有多种治疗作用，它的有效成分也不止一个。

随着越来越多的中药有效成分结构的阐明，有效成分的概念逐渐延伸到已知植物的化学成分的各个类别中，那些原来不做中药应用的植物所含的许多化学成分，被证明具有生理活性。因此，中药化学的研究对象，事实上几乎就是植物化学所研究的范围，故中药化学和植物化学在某种意义上是通称的。又因为中药中除少数品种如阿胶、冰片等为加工制品外，绝大多数中药都是天然来源的，因此，中药化学也叫天然药物化学。

中药化学的研究内容，从广义上讲，包括中药化学成分的结构、性质、提取分离和鉴别它们的方法以及新化学成分结构式的确定。另外，还包括中药化学成分的生药学研究及在药理研究指导下的结构改造和合成新药。其中只有提取分离出活性成分，并弄清了它们的结构、性质，才能研究构效关系及生源途径。

第二节 中药化学的发展概况

中药化学成分的提取分离，在我国古代就有记载，如中药煎汤内服或外用，即是用煎煮法提取中药化学成分的过程；明·李时珍的《本草纲目》（1575年）及明·李时珍《本草纲目》中，均记载了用发酵法从五倍子中得到没食子酸的过程。国外则以瑞典药师、化学家谢勒 1769 年将酒石（酒石酸氢钾）转化为钙盐，再用硫酸分解制得酒石酸作为开端。由此可见，古代中国的医药化学与其他自然科学一样，当时在世界上居于领先地位。

自植物中分离单体活性成分，开始于 19 世纪初，法国化学家 Derosne、德国化学家 Sertürner 先后从鸦片中分离出吗啡。此后不断有从天然药物中分得化学成分的报道，如从金鸡纳树皮中分离出金鸡纳碱和奎宁碱；从不同植物中分离得到吐根碱、苦杏仁甙、茶碱、可可豆碱、阿托品、麻黄碱、毛果芸香碱、芦丁、甘草皂甙、洋地黄毒甙等，目前这些化合物仍应用于临床而经久不衰。至本世纪 50 年代初，从印度民间草药萝芙木中发现了降压成分利血平，50 年代末期又从长春花中发现了抗癌成分长春新碱，70 年代自美登木中获得抗癌有效成分美登木碱。分离、分析技术和方法及波谱技术的不断发展，为中药化学成分和有效成分的研究工作提供了先进手段，加快了研究速度，

提高了研究水平，积累了系列的可供生物活性筛选的天然产物。近年来，每年约有 400~600 篇有关中药化学成分的研究文章，每年均有 200~300 种以上的新化合物、新生物活性成分和新化学类型出现。尤其是近几十年来有许多新的突破，现简介如下。

建国以后，研究中药的机构及中药科技人员日益增多，他们对许多常用中药做了不少化学研究工作，取得了许多成绩，在防病治病中起了重要作用。80 年代，从中药和天然药物中发现新的天然化合物 800 多个。90 年代，每年有百余种新天然药物被发现，有 300~400 篇有关论文在国内外杂志发表。目前全国已生产中药及天然药物产品 1300 余种。其中由人工合成的有效成分或其衍生物药品有 150 余种；由提取法生产的单味中药有效成分有 800 余种。迄今，我国至少已有 200 余种得自中草药的有效成分及其衍生物或合成产品，正在临床试用或制成制剂。其中创制的新药有青蒿素、石杉碱甲、樟柳碱、葑菜素、3-乙酰乌头碱、联苯双酯、鹤草酚等；有 60 余种中草药单体成分在我国生产为药物或制药原料；有 70 余种由中草药单体有效成分制成的衍生物用于临床；有 30 余种中草药有效单体人工合成成功。通过近 20 年来的努力，我国传统药物的研究开发内容已形成了系统，如药效学、完全性、作用机制、药代动力学、临床药理学、临床观察、有效成分的分离和提纯、成分的结构鉴定、人工合成生产、类似物和衍生物的合成、化学结构和药理作用的关系、以及药用植物的资源调查、植物学、人工栽培、引种、人工培养、发酵生产等等。研究面之广是很可观的，研究的深度已达到了相当高的水平，研究的药物也形成了系统，如：①神经系统药：镇静、镇痛、中枢兴奋、抗惊厥、麻醉、肌肉松弛类等，如从马桑寄生中分离出的治精神病的马桑毒素；从石杉中分离出的治疗重症肌无力和老年性痴呆的石杉碱甲。②心血管系统药：强心、降压、抗心率不齐、抗心绞痛、抗动脉粥样硬化类等，如从川芎总生物碱中分离出有效成分川芎嗪，对脑血栓的形成有特殊疗效，并能人工合成；从葛根提取的总黄酮可以治疗高血压病，缓解心肌缺血，治疗突发性耳聋和偏头痛，使老药开辟了新的用途。③抗肿瘤药：临床上有一定抗癌效果的中草药如三尖杉、喜树、斑蝥、莪术、冬凌草等药物，在我国曾重点研究，并取得了较大的成就。如得自喜树的喜树碱，对肝癌、胃癌有效；莪术油对治疗早期宫颈癌有效。④抗菌消炎药：从穿心莲中得到的穿心莲内酯可用于菌痢感染性疾病；从鱼腥草挥发油中得到的鱼腥草素、黄连和黄柏中得到的小檗碱、秦皮中得到的秦皮素等均具有较强的抗菌作用。⑤抗肝炎药：从五味子中分离出的五味子酯甲和联苯双酯；葫芦科植物中分离出的齐墩果酸、葫芦素等均具有较强的抗肝炎作用。⑥其他：如活血化瘀药、抗疟药、补益药、治疗气管炎药、抗免疫药、抗寄生虫药、抗生育药等。

国外对天然药的研究也越来越重视。根据（美国化学文摘）等 70 多种杂志的统计，仅 1975 年一年所报道的有关植物成分的文献就有 1 万篇之多，分离和鉴定的化学成分有 6000 多个，其中新成分约 2000 个。

在西方医学中也曾应用过天然药物，今天还在使用的药物有一部分仍属于天然药物，如地高辛、阿托品、吗啡、利血平、咖啡因、茶碱等。19 世纪开始用合成化学方法制造麻醉药，以后又合成解热镇痛药、催眠药，20 世纪 50~60 年代是化学合成药的鼎盛时期，如抗炎激素、利尿降压药、降血糖药等。但到了 70 年代情况就有了改变，这时越来越感到化学药品存在有毒副作用、疾病谱的变化、对疑难病症难以应付、开发

的命中率低下、开发经费高等劣势。相比之下，天然药物中有不少是没有明显毒性的，而且传统医药在抗衰养生、安全有效、费用低廉上占优势。随着中医药研究的不断深入，使其独特功效不断被人们所认识，对其信赖和接受程度也与日俱增。从天然药物中开发新药已成为创制新药的重要途径。

目前，国际上“回归大自然”之风盛行，在“化学药害”和“回归大自然”观念的影响下，中药和植物药的研制开发日益受到人们的重视。因中药资源丰富，品种繁多，而且又有几千年使用中药的经验，因此，各国对中药的研究越来越重视，尤以日本学者研究的深入。形成了汉方学派。他们不仅研究了许多重要中药的化学成分，如：从附子中分离出含量甚微而有强心活性的消旋去甲乌药碱，从人参中分离出 10 余种皂甙及数种多糖，而且十分重视中药复方成分间相互作用的研究，并取得了值得注意的研究成果。

前苏联和东欧国家也很重视对植物药的研究，他们对强壮药，如人参、五味子、刺五加等进行了重点研究，发现这些药物能提高机体的防御能力和适应能力，并已应用于运动医学和航天医学方面。在研究低等植物方面，美国、前西德和前苏联等国研究发现担子菌如银耳、香菇、茯苓、云芝等对肿瘤有抑制作用，其抗肿瘤的有效成分为多糖类物质。

目前，发达国家也在关注传统药攻克疑难病症的信息，美国 FDA 已允许日本生产的中药复方制剂柴芩汤在美国进行临床研究。我国的复方丹参滴丸也于 1997 年 12 月 9 日获准在美国以天然复方混合剂的形式直接进入新药 II ~ III 期临床试验。这标志着中国的第一个复方中成药获得美国 FDA 的 IND 申请和认可，从根本上改变了中药在国际市场上的历史地位，为中草药以治疗药物的身份进入发达国家医药主流市场打开了大门。

第三节 学习中药化学的目的意义

中药化学在继承和发扬中医药事业中，无论对中药研究还是对中医的研究，都是不可缺少的手段之一，因此，学习中药化学有以下两方面的目的意义。

(一) 中药研究方面

中药的研究涉及面很广，它包括中药材的生产、鉴定、中药炮制、中药制剂、中药药理、中药化学成分等方面，在不同程度上这些研究都需要有中药化学的知识及实验技能作基础。

1 为中药材的生产、鉴定提供科学的依据

中药能发挥防治疾病的作用，与有效成分的含量多少有关。中药作为一种天然药物，由于产地、采收时间、贮存条件、加工方法、品种变异或退化等自然条件及人工条件等因素，可以影响其有效成分的生物合成、积累及保持，故有效成分含量不同，药材的品质优劣存在着很大的差异。如麻黄中的生物碱在春季时含量较低，八、九月份含量最高，随后含量又逐渐降低；山西大同产的麻黄比全国其他地区产的生物碱含量要高。若单以麻黄的重量作为标准，不以有效成分的含量为依据，在进行研究时，是得不出科学结论的。因此，通过中药化学的研究，有利于掌握植物性中药在生长过程中有效成分的变化规律，在适宜的季节进行采集。

我国幅员辽阔，各地用药习惯不同，中药材存在着同名异物或同物异名现象，这给中药的品种鉴别带来了混乱。解放后医药工作者努力澄清品种，尤以 1983 年开始进行的长达 10 年的全国中药普查工作，为建立中药内在质量的控制方法及开发新药提供了充分的科学依据。中药的鉴定包括性状鉴别、显微鉴别和理化鉴别。理化鉴别是重要的手段，它是以药材主要成分的质和量来评价中药材质量的，具有较强的科学性。如中药秦皮及它的伪品核桃楸皮的鉴别，秦皮中的秦皮甙是其抗菌消炎的有效成分，在紫外灯下（UV 254）有天蓝色荧光，而核桃楸皮不含秦皮甙，紫外灯下就没有天蓝色荧光。

中药在贮存过程中，受温度、日光、空气、蛀虫等影响，常会使有效成分遭到破坏，失去药效，因此必须了解中药所含的成分，才能根据其理化特性，加以妥善贮藏。

通过中药化学的工作，探知中药有效成分的理化性质，然后用化学或物理的方法测定有效成分的含量，从而提出可靠的科学依据，以控制药材质量，保证临床疗效稳定、用药安全，并借以建立完善的药材标准。例如，《中国药典》1995 年版规定洋金花含生物碱以东莨菪碱计算，不得少于 0.3%。

2. 为中药炮制提供合理的根据

中药炮制是古老的化学制药过程，它来自中医辨证用药的总结。经过炮制后的中药，可以提高药性、降低毒副作用，或改变药性、改变气味，从而满足临床辨证施治用药的需求。炮制所产生的各种结果，都和化学成分的量 and 质的变化有关。因此，研究中药炮制前后化学成分的物理或化学变化，有助于阐明中药炮制的原理，合理改进炮制方法及工艺，从而控制饮片的规格和质量。例如附子炮制“制毒”的原理，是使有毒成分乌头碱水解成毒性仅为其 1/2000 的乌头原碱。为控制炮制品的质量，避免在炮制过程中总生物碱的流失，《中国药典》1995 年版规定制川乌中乌头碱的含量不得少于 0.20%。

3. 改进药物剂型，控制制剂质量

中药的传统剂型比较多，如汤剂、丸剂、散剂、药酒、膏药等，但它们存在制作粗糙、给药途径少、服用量大、药效不易控制、有些剂型使用不便、显效较慢等缺点。因此，为了更好地发挥中药的效能，有必要在继承传统中药剂型的基础上，对其加以改进，并增加一些现代的新剂型，使之通过改变给药途径、提高中药的生物利用度、提高疗效，同时拓宽中药对急重病的应用范围。如藿香正气丸（水）传统剂型为丸（酒）剂，改为胶囊剂后，克服了原来丸剂显效慢、服用量大及酒剂服用时气味大的缺点。双黄连粉针剂，系中药新剂型研究的一个例子，它是由双花、黄芩和连翘三味中药组成，以三味药的主要成分绿原酸、黄芩甙和连翘酚作为质量控制指标，临床上用于抗病毒、抗感冒、消炎解热，疗效显著，由于采用冷冻法干燥的冻干粉针，使其质量更易于控制并较水针更稳定。另外中药的巴布剂、透皮吸收剂、靶向制剂的研究也有了较好的开端，如去甲斑蝥素白蛋白微球具有明显的肝靶向性；中药的巴布剂是以水溶性高分子化合物为基质与中药提取物制成中药贴膏，较之传统膏剂具有易清洗、贴敷和保湿性好、无致敏性与刺激性等优点。其他滴丸如四逆汤滴丸、复方丹参滴丸、香连滴丸、齐墩果酸滴丸等具有显效快、疗效高、适用于急重病人的特点。

中成药和中药的新制剂，都必须有完善准确的质量检测方法，才能保证用药安全有效。现代的分析仪器，如紫外、高效液相、薄层色谱、红外、气相等方法在中药质量检测中的应用，使我们能够有效地控制产品质量，提高制剂的科学水平，促使中药新剂型

尽快进入国际市场。

4. 扩大药源，创制新药

有些中药有效成分含量很低，有些资源比较缺乏，有的毒性较大，这些都影响临床应用。如果弄清楚有效成分的化学结构和理化性质，就可能在其他植物或动物中药中寻找，或根据构效关系改造其结构，或进行化学合成，从而扩大药源、提高产量、降低毒性、创制新药。

利用亲缘科属关系相近则其化学成分也相近似的规律来寻找具有相同成分的植物，以扩大药源。例如抗菌消炎的小檗碱，最初从毛茛科植物黄连中提出，后来发现许多植物中都含有，如毛茛科的黄连属、唐松草属，小檗科的小檗属、十大功劳属，防己科的古山龙属，芸香科的黄柏属等植物。目前生产小檗碱的主要原料是小檗属的三颗针和防己科的古山龙，这比用黄连做为小檗碱的生产原料成本要低许多倍。又如治疗肿瘤的秋水仙碱，最初提自产于欧洲的秋水仙，后来发现我国云南出产的丽江山慈菇和嘉兰中均含有多量的秋水仙碱和类似的生物碱。1971 年美国学者 Wani 等从短叶红豆杉中分离得到抗癌活性成分紫杉醇，为萜类化合物，它在许多肿瘤模型中都显示出极好的抗癌活性，1992 年 12 月美国 FDA 批准紫杉醇可用于治疗晚期卵巢癌，并开展了全面的评价。近年，中国对紫杉资源的调查结果表明：全国有 5 种 1 变种。并对各种的成分分布及含量、制备、分离、纯化、制剂、药理和临床等方面进行了综合研究，发现了一些新的有活性的紫杉烷衍生物，为开发新药提供了科学依据。

研究中药有效成分的另一个重要意义，就是按照有效成分的结构进行人工合成或通过改变有效成分的化学结构，以增强疗效，克服毒副作用，从而创制高效低毒的新药物。如从青蒿中分离出抗疟有效成分青蒿素，为倍半萜过氧化物，经过结构改造合成了抗疟效果更好的甲基原青蒿素（蒿甲醚）。又如长春花中具有抗癌活性的长春碱和醛基长春碱，含量都很低，前者约十万分之几，后者约百万分之几，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，则使醛基长春碱的产量增加约 5 倍，既解决了临床需要，又大大降低了成本。

另外目前已采用合成方法大量生产中药有效成分，如咖啡碱、天麻甙、阿托品等。

（二）中医药基础理论研究方面

中医药理论是几千年来用病理状态下的人做为研究对象而形成的理论体系。近代，现代科学知识和实验技能逐步渗入到了中医药基础理论研究领域，使许多中药治疗疾病的机理得以用现代理论来解释。对中医药理论的科学认识，需要大量的化学、药理学等研究，否则就不能进一步阐明其作用机理。而研究的第一步工作，就需要运用中药化学知识，把中药的主要成分进行提取分离，获得具有代表该中药作用的数种或数类成分，然后以药理学、生化学、免疫学等方法进行研究，则有利于阐明中医药防病治病的原理机制。目前我国和世界各地的研究人员，在这方面已经做了大量的工作取得了一些可喜的成果。如从人参中提取出多种人参皂甙和多种多糖类成分，其中 Rb_1 对中枢神经有抑制作用，可以镇静安神，并可促进蛋白质 RNA、DNA 合成，人参皂甙 R_{g1} 有中枢兴奋作用，可改善学习记忆和抗疲劳，人参皂甙的这些活性，恰与人的强壮、益智、安神作用相符合；而人参多糖则有显著的降血糖效果，也和人参能用于治疗糖尿病的作用是一致的。又如麻黄，中医理论认为其有发汗、平喘、利尿作用。经中药化学及药理学研

究，麻黄中所含的麻黄碱为拟肾上腺素药，其结构与肾上腺素相似，因而能促进人体内去甲肾上腺素的释放而使支气管平滑肌松弛、汗腺 α 受体兴奋，从而发挥平喘和发汗的作用。

目前对单味中药的研究工作已较为深入，但对中药复方的研究还不够，而中药除个别单用外，主要是复方，中药复方的活性成分和作用机理又非常复杂。因此，对中药复方的研究是摆在中医药工作者面前的一个重大任务。中药化学作为中药研究的重要手段，将在继承和发扬祖国医药学遗产、促进中医药现代化中起着至关重要的作用。

第四节 中药各类化学成分简介

生物在生长过程中进行了一系列的新陈代谢生化过程，形成和积累了各种各样、含量不同的化学成分。如前面所介绍的，中药的化学成分多种多样，有的我们已经了解，有的还不十分清楚，甚至完全没有认识。在各论中，对生物活性较强的主要化学成分，将进行较深入的介绍，本节主要对各论中讲授的成分做简单介绍（主要是溶解度），对各论中不讲授的成分详细介绍。

（一）生物碱

生物碱是中药中的一类重要的有效成分。为分子中含有氮原子的有机化合物，多具有碱性，能与酸成盐。多数游离生物碱溶于氯仿、乙醇、乙醚、苯等有机溶剂，不溶或难溶于水。多数生物碱盐易溶于水和乙醇，不溶或难溶于乙醚、氯仿、苯等亲脂性有机溶剂。

（二）甙类

甙是糖的衍生物，它可被稀酸或酶水解后生成糖和非糖两部分，非糖部分称为甙元。甙元可以是多种多样的化合物。

甙在中药中分布很广，是一类重要的有效成分。大多数甙类可溶于水、乙醇、甲醇，难溶于乙醚、氯仿、苯等亲脂性有机溶剂。而甙元则难溶于水，易溶于有机溶剂。

（三）挥发油

挥发油是一类可随水蒸汽蒸馏的与水不相混合的油状物的总称，为无色或淡黄色的油状液体，有香气，常温下能挥发，挥发油易溶于乙醚、苯、石油醚等大多数有机溶剂中，也能溶于乙醇中，浓度愈高，挥发油在其中的溶解度也愈大。在水中的溶解度极小。挥发油是中药中存在的一类具有生理活性的成分，在临床上具有多方面的医疗作用。

（四）有机酸

有机酸是植物体内存在的一类含有羧基的化合物，凡具有酸味的中药中大多含有有机酸，尤以将成熟的果实中含量多。

有机酸在植物体中除少数以游离态存在外，一般都与钾、钙、镁等金属离子或生物碱结合成盐，少数与甘油结合成脂肪或与高级醇结合成蜡。

有机酸的溶解度因分子大小而异，小分子有机酸（低级脂肪酸）一般易溶于水、乙醇等，难溶于亲脂性有机溶剂，大分子有机酸（高级脂肪酸、芳香酸及萜酸）则易溶于有机溶剂而难溶于水。有机酸盐多能溶于水而难溶于有机溶剂。

多数脂肪族有机酸及少量的有机酸，无特殊的生理活性，属于无效成分，可以将其除去。除去方法是：①在含有有机酸的提取液中加入氢氧化钡或氢氧化钙，使其生成钡盐、钙盐沉淀，也可加入醋酸铅或碱式醋酸铅使其生成铅盐沉淀，滤除沉淀即可。②根据多数有机酸易溶于有机溶剂难溶于水的性质，可在醇提取液浓缩后加入等量的水使其沉淀（醇溶水沉法）或再用有机溶剂从水液中将有机酸萃取出来。③根据有机酸溶于碱不溶于酸的性质，可在碱提取液中加入酸使有机酸沉淀（碱溶酸沉法）。

（五）鞣质

鞣质是一类分子量较大的复杂的多元酚衍生物，能溶于水、乙醇、丙酮、乙酸乙酯等极性较大的溶剂，不溶于乙醚、氯仿、苯、石油醚等极性小的溶剂，可溶于乙醇-乙醚混合液。

鞣质可以和蛋白质、重金属试剂（铅盐、铜盐等）或生物碱生成沉淀。有些中药中含有大量的鞣质，如地榆、五倍子等，一般为有效成分，但大多数中药中含有少量的鞣质，在提取其他成分时，鞣质则视为无效成分，需要将其除去。可加足量的明胶溶液或重金属盐溶液（铅盐、铜盐等）或钙盐，均可沉淀鞣质。还可以用聚酰胺吸附法或加热法或氨水沉淀法等除去鞣质。

（六）氨基酸、蛋白质和酶

1. 氨基酸

分子中同时含有氨基和羧基的物质叫做氨基酸。根据氨基酸分子中氨基对羧基的相对位置，可将氨基酸分为 α -氨基酸、 β -氨基酸、 γ -氨基酸……等，中药中的氨基酸大多是 α -氨基酸。根据来源不同，氨基酸又可分为自然界存在的游离氨基酸和构成蛋白质的氨基酸两类，构成蛋白质的氨基酸大多是 α -氨基酸。

氨基酸多数可溶于水和稀醇，难溶于有机溶剂。具有两性电解质的性质，在等电点时，氨基酸的溶解度最小，可调节溶液的 pH 至氨基酸等电点时使其沉淀出来。

氨基酸可做为一种营养成分，但在中药中含量较低或药效不显著时，一般做为无效成分除去。除去的方法可在水提取液中加入乙醇使含醇量达 80% 以上，或调节等电点，或加入铅盐或钙盐，均可使氨基酸沉淀出来。

2. 蛋白质和酶

蛋白质是由 α -氨基酸通过肽键结合而成的高分子化合物。酶是生物体内具有催化能力的特殊的蛋白质。

蛋白质大多能溶于水成胶体溶液，少数溶于稀醇，不溶于浓醇和其他有机溶剂。蛋白质性质不稳定，在酸、碱、热和某些试剂作用下可发生变性反应而沉淀。

大多数情况下，中药中的蛋白质没有医疗价值，在提取有效成分时，应将蛋白质除去，除去方法比较多，常用的有：将含有蛋白质的水提取液加热至沸或用加热的方法提取，蛋白质受热变性沉淀或留在药渣中不被提取出来；或在含有蛋白质的水提取液中加入几倍量的乙醇使蛋白质沉淀出来；或直接用乙醇提取，蛋白质不被提取出来。还可以用其他的方法除去蛋白质，如盐析法、重金属盐沉淀法、调节等电点法等。

植物中含的甙类往往与某种特殊的酶共存于同一组织的不同细胞中，当细胞破裂，酶与甙接触，再加上温度和湿度适当等情况，酶就可以发挥其催化剂的作用立即使甙水解，因此在中药的采收、加工、贮藏及制剂工作中均需要破坏酶的活性，因为酶属于蛋

白质，故除去蛋白质的方法均可以破坏酶的活性。

(七)糖 类

糖又称碳水化合物，是植物光合作用的初生产物，通过它们进而合成了植物中的绝大部分成分。所以糖类除了作为植物的贮藏养料和植物细胞的支持物质外，还是其他有机成分的前体、人体营养物质的重要组成部分，亦是中药中最常见的一类化学成分。许多糖及其衍生物在医药上应用非常广泛，如葡萄糖、蔗糖、淀粉、糊精、右旋糖酐、山梨醇、羧甲基纤维素、纤维素等。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如蜂蜜、饴糖等临床上直接供药用。近年研究发现，中药中存在的某些多糖类成分有一定的生理活性，故而日益引起人们的注意，这些具有生理活性的多糖将在“其他成分”一章中介绍，而本节介绍的是中药中存在的常作为杂质除去的糖类，它们包括单糖类、低聚糖类和多糖类。

1. 单糖类

单糖是多羟基醛或多羟基酮化合物，其分子通式为 $C_n (H_2O)_n$ 。单糖是组成糖及其衍生物的基本单元，多数以结合状态存在于自然界。从三碳糖至八碳糖自然界都有存在，以五碳糖、六碳糖、七碳糖为多，其中又以六碳糖最常见。中药中常见的单糖有 L-阿拉伯糖、D-核糖、D-葡萄糖、D-半乳糖、L-鼠李糖、D-甘露糖、L-山梨糖、D-果糖、D-鸡纳糖等，结构见“甙类”一章。

另外，中药中还有一些糖的衍生物〔不符合 $C_n (H_2O)_n$ 通式〕，如 6-去氧糖、2,6-去氧糖、甲氧基糖、糖醛酸、糖醇、氨基糖、酰基糖等，将在“强心甙”一章介绍。

单糖多为无色晶体，有旋光性和还原性，有甜味。易溶于水，可溶于含水乙醇，难溶于无水乙醇，不溶于乙醚、苯、氯仿等亲脂性有机溶剂。

中药的水提取液中含有的单糖类为无效成分，除去时可将水提取液蒸干，根据单糖不溶于无水乙醇的性质，在残留物中加入无水乙醇溶解，过滤，则单糖不溶呈沉淀被滤除，乙醇液中含有效成分。这种方法通常叫做水溶醇沉法，工业生产中也常叫做酒沉法。

2. 低聚糖类

由 2~10 个单糖基通过甙键聚合而成的直糖链或支糖链的聚糖称低聚糖（又称寡糖）。按糖的个数分为二糖、三糖、四糖等；按有无游离的半缩醛羟基分为还原糖和非还原糖。如芸香糖、新橙皮糖、蔗糖、海藻糖都是还原糖。结构见“甙类”一章。

低聚糖有甜味，易溶于水，难溶于乙醇，不溶于其他有机溶剂。除去时也可用水溶醇沉法，即在含低聚糖的水提取液中加入乙醇，使含醇量达 80% 浓度时，低聚糖即可沉淀析出。

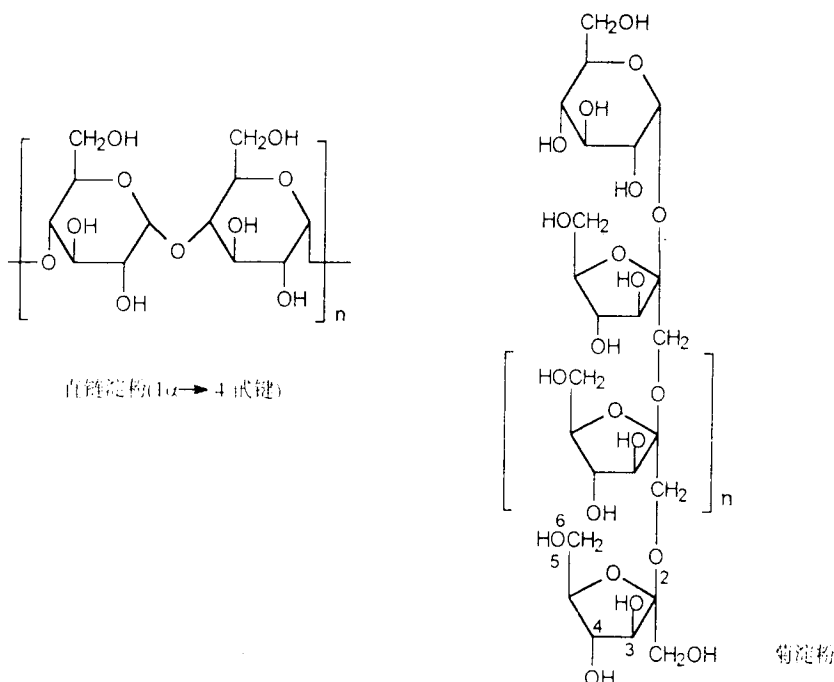
3. 多糖类

多糖通常是由 10 个以上乃至几千个单糖基缩合而成的高聚物。由一种单糖组成的多糖为均多糖，由二种以上单糖组成的为杂多糖。由于分子比较大，已失去一般糖的性质，无甜味，多不溶于水、乙醇等溶剂，有的溶于热水成为胶体溶液。中药中的多糖主要有淀粉、菊糖、果胶、树胶、粘液质及纤维素等，这类成分多无生理活性，故在提取分离有效成分时把它们作为杂质除去。分别介绍如下：

(1) 淀粉 淀粉广泛存在于植物体，尤以种子、果实和某些根中含量较高。淀粉通常为白色粉末，是葡萄糖的高聚物，由直链淀粉和支链淀粉组成。直链淀粉（糖淀粉）是由 D-葡萄糖吡喃糖通过 $1\alpha \rightarrow 4$ 甙键连接而成，聚合度为 300~350，约占淀粉的 20%，可溶于热水呈澄明溶液，遇碘显蓝色；支链淀粉（胶淀粉）除 $1\alpha \rightarrow 4$ 葡萄糖聚合外，还有 $1\alpha \rightarrow 6$ 的分支链，平均支链长为 25 个葡萄糖单位。支链淀粉聚合度为 3000 左右，约占淀粉的 80%，不溶于冷水，溶于热水呈粘胶状，遇碘显紫红色。故淀粉在冷水中溶解度小，在热水中可溶解膨胀，糊化呈胶状液，遇碘显蓝紫色。含淀粉较多的中药，在提取有效成分时不宜用热水煎煮提取，以免提取液粘稠，难于过滤。由于淀粉不溶于有机溶剂，在含淀粉的水溶液中加入乙醇（水溶醇沉法）可使淀粉沉淀，也可加碱式醋酸铅（铅盐法）或石灰水（钙盐法）使淀粉生成白色沉淀而除去。

淀粉虽无显著的疗效，但为一类有价值的营养物质，它可被水解生成葡萄糖，因此工业上多用淀粉水解产生葡萄糖或用淀粉酿酒。淀粉在制剂中可作为赋形剂、糊精等。许多中药含淀粉量较多，可考虑其综合利用。

(2) 菊淀粉 菊淀粉又称菊糖，也为植物生长所必需的营养物质，多存在于菊科、桔梗科植物中。是由 35 个左右 D-果糖以 $2\beta \rightarrow 1$ 甙键连接，最后连接 D-葡萄糖基组成。菊淀粉为颗粒状结晶，难溶于冷水，易溶于热水呈糊状，不溶于乙醇等有机溶剂，遇碘不显蓝色。中药水提取液中的菊糖可用水溶醇沉法除去。



(3) 树胶 树胶是植物体受伤害或毒菌类侵袭后在其伤口处所分泌的一种保护性的稠厚液体，在空气中逐渐干燥，形成无定形、质脆、透明或半透明的固体。树胶的分子组成很复杂，由许多单糖（D-半乳糖、L-阿拉伯糖、L-鼠李糖等）和糖醛酸（如 D-半乳糖醛酸、D-葡萄糖醛酸）的钠、钾、镁盐聚合而成。

树胶可溶于水，在水中能膨胀或胶溶成粘稠状的胶体溶液，在乙醇或大多数有机溶剂中均不溶解，可与醋酸铅或碱式醋酸铅产生沉淀。故从水提取液中除去树胶可用水溶

醇沉法，或在水提取液中加入醋酸铅或石灰水使树胶沉淀出。

树胶在医药上主要用作混悬剂、乳化剂及片剂、丸剂的粘合剂。常用的有阿拉伯胶、桃胶、西黄芪胶等。许多中药中也有大量的树胶，如乳香、没药、阿魏。

(4) 果胶 果胶多存在于植物的果实和根中，主要成分是果胶酸，是由 D-半乳糖醛酸 $1\alpha \rightarrow 4$ 连接而成的直链分子，平均每四个半乳糖醛酸中有一个羧基成甲酯，多与钙或镁结合为盐而存在于植物体中。

果胶为黄白色、几无臭的粉末，可溶于热水，冷后呈冻状，不溶于乙醇和其他有机溶剂。中药中的果胶多属于无效成分，除去方法与树胶相同。果胶在大多数情况下虽按无效成分处理，但也有一定的生理活性，它内服后不被消化，而且有杀菌作用，故常用于腹泻、痢疾等，还可制成凝胶治疗溃疡和创伤。果胶有乳化剂的性质，可用于制备软膏、硬膏、乳剂等剂型。

(5) 粘液质 粘液质是植物种子、果实、根、茎和海藻中存在的一类多糖，多存在于植物薄壁组织的粘液细胞中，是细胞的正常分泌物。如中药的白及、黄精、玉竹、车前子、昆布、海藻等均含有大量的粘液质。粘液质的化学组成与树胶相似。干燥的粘液质为白色粉末，有强烈的吸湿性，在水中能迅速膨胀溶解，形成粘稠的胶浆，不溶于乙醇及其他有机溶剂。粘液质有滑肠、通便、保护创伤面和止血的作用，在医药上常用作润滑剂、混悬剂、培养基原料。中药中存在的少量粘液质可使其水提取液具粘稠性而极难过滤，此时可用水溶醇沉法使其沉出，或用铅盐和钙盐法使粘液质生成沉淀而除去。

(6) 纤维素 纤维素在自然界分布很广，它是由 3000~5000 分子的 D-葡萄糖通过 $1\beta \rightarrow 4$ 甙键以反向邻接聚合而成的高分子化合物。它与半纤维素、木质素共同组成植物细胞壁，是植物支持组织的主要组分。它不溶于水及其他有机溶剂，不易被稀酸或碱水解。纤维素无生理活性，属于无效成分，因它不溶于常见的溶剂，故在用溶剂提取有效成分时留在药渣中不被提出，因此提取分离时一般无须考虑。

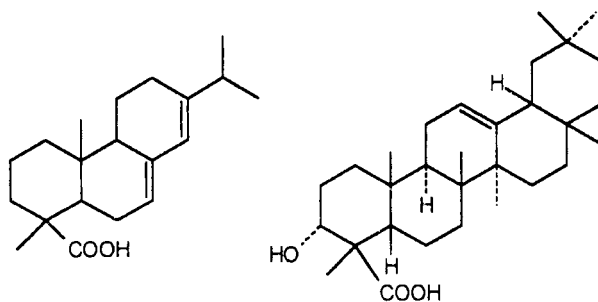
(八) 树脂

树脂是一些高等植物的树脂道分泌物，当植物体受伤害后由伤口处分泌出体外，露于空气中干燥形成一种无定形的固体或半固体物质。树脂与树胶不同，不是多糖类化合物，而是一类高分子脂肪族或芳香族的结构复杂的混合物。树脂在植物体内大多与挥发油、树胶、有机酸等混合存在，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，如没药、阿魏；与有机酸混合存在的称为香树脂，如松香、安息香；与糖结合成甙的称为糖树脂（树脂甙），如牵牛子脂甙。

根据树脂的化学组成可以将树脂分为 3 类：

1. 树脂酸类

为二萜酸或三萜酸的衍生物，分子中有羧基，故显酸性，能溶于碱水。树脂酸在植物体内多呈游离态存在，也有的与醇或酚结合成酯的形式存在。如松香中的松香酸是二萜树脂酸类，在松香中占 90% 以上；乳香中的 α -乳香酸则属于三萜树脂酸类。



松香酸

α -乳香酸

2. 树脂醇类

是具有醇羟基或酚羟基的一类树脂，在植物体内大多与树脂酸或芳香酸（苯甲酸、桂皮酸、水杨酸等）或鞣酸结合成酯的形式存在，极少数呈游离状态。

3 树脂烃类

这是一类结构复杂的含氧的中性树脂成分，它们的性质很稳定，不能成盐或酯，也不易被酸或碱破坏，与大多数试剂不起反应，与烃的性质相似，故称为树脂烃。

树脂性脆，不溶于水及石油醚（松香除外），能溶于乙醇、乙醚、丙酮、氯仿、二硫化碳等有机溶剂，在碱液中能部分溶解或完全溶解，加酸酸化树脂又会沉淀析出。树脂受热后先软化后成为胶体，有粘性，燃烧时有浓烟和明亮的火焰。

树脂在植物界分布很广泛，但大多数树脂均无医疗作用，仅有少数作为药用，如阿魏是镇静驱风药，可用于镇痛祛痰及治疗神经衰弱，松香有兴奋、利尿作用，乳香、没药有兴奋、收敛、防腐作用，血竭可治疗跌打损伤、疮疡不敛等。一般在提取中药有效成分时，与其共存的少量树脂会影响有效成分的提纯，可将其除去，除去方法有：

(1) 醇溶水沉法 利用树脂溶于乙醇不溶于水的性质，在中药的乙醇提取液浓缩后加入足量的水稀释，树脂类成分即可沉淀析出，放置待沉淀完全后，滤除。

(2) 铅盐沉淀法 树脂可与醋酸铅产生沉淀，可利用此性质在中药的提取液中加入醋酸铅，使树脂沉淀而将其滤除。

(3) 有机溶剂萃取法 若中药的水提取液中含有少量树脂时，可将水提取液浓缩后，用乙醚、氯仿等有机溶剂进行萃取，树脂转溶于有机溶剂层而与水溶性成分分离。

(4) 碱溶酸沉法 由于大多数树脂都显酸性，因此可加碱使树脂变为盐溶于碱水，从而与不溶于碱的成分分离。

(5) 活性炭吸附法 中药的水提取液中若含有少量树脂，可在其中加入适量活性炭，加热，过滤，则树脂被活性炭吸附而被除去。但应注意，活性炭的用量不宜过多，以免造成有效成分的损失。

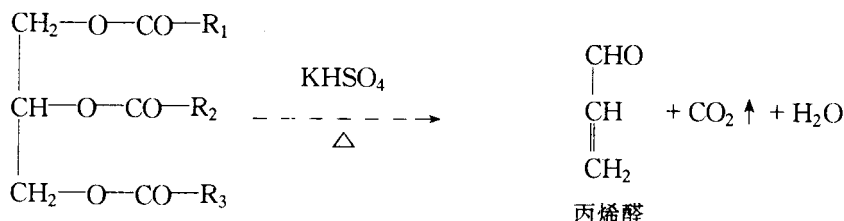
在应用以上几种方法除去树脂时，要根据有效成分的性质选择不同的方法，以免将有效成分也同时去除掉而造成损失。

(九)油脂和蜡

油脂为高级脂肪酸的甘油酯类。常温下呈液体状态的叫脂肪油，大多由不饱和的高级脂肪酸与甘油结合而成；常温下呈固体状态的叫脂肪，主要为饱和的高级脂肪酸与甘油结合而成。除甘油之外，亦有其他多元醇与高级脂肪酸生成的酯，如具有抗癌作用的

薏苡仁酯。

油脂在植物体内主要贮存于种子中，还有些油脂是来源于动物。油脂不溶于水，易溶于非极性有机溶剂如乙醚、氯仿、苯、石油醚等，难溶于冷乙醇，可溶于热乙醇，个别的如蓖麻油、巴豆油可溶于冷乙醇。油脂没有挥发性，借此可与挥发油相区别。油脂分子中有酯键，可被水解，故有皂化反应，久放易酸败（氧化）。油脂被加热至 290~340℃时会分解，产生丙烯醛而有特殊的臭味。



蜡为饱和及不饱和的高级脂肪酸和高级一元醇结合而成的酯，常温下为固体状态，比油脂硬而脆。在植物体中常覆盖在植物茎、叶、树干及果皮的表面起保护作用，但含量不如油脂丰富。蜡不溶于水和冷醇，易溶于亲脂性有机溶剂和热乙醇。化学性质比油脂稳定，表现在不酸败，不皂化，高温时不被分解产生丙烯醛臭味。

中药中所含的油脂和蜡通常是无效成分，在提取其他有效成分时，一般先将其除去。含油脂较多的药材如种子类药材，可采用压榨法先将油脂榨出，剩下的渣饼再提取有效成分。如果含少量油脂和蜡时，可采用醇溶水沉法、溶剂脱脂法、活性炭吸附法或石蜡脱脂法等方法将其除去。

溶剂脱脂法 用乙醚、苯、石油醚等亲脂性有机溶剂先提取药材，将油脂和蜡全部溶出，剩下的药渣再提取有效成分。

活性炭吸附法 对提取液中含有的少量油脂，可在提取液中加入活性炭煮沸，使油脂被活性炭吸附，滤除活性炭即可。

石蜡脱脂法 对于以水或乙醇为溶剂的中药提取液，当其中含有少量油脂时，可将提取液加热，并加入适量石蜡，同时不断搅拌，在石蜡溶化的过程中，使油脂逐渐转溶于石蜡中，冷后溶有油脂的石蜡凝固于液面，捞除石蜡即可。

通常将除去油脂和蜡的操作称为脱脂。

油脂和蜡在医药上用途很广，不仅是制造软膏、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。如鸦胆子油可治头状赘疣，并可抗癌；蓖麻油可用作缓泻剂；鱼肝油用作滋补剂；大风子油可治疗麻风病；亚油酸可降低胆固醇等。

（十）植物色素

色素广泛存在于中药中，根据其溶解性可分为脂溶性色素和水溶性色素两大类。水溶性色素包括黄酮类、花色素、蒽醌类等成分，多为中药中的有效成分，在以后有关章节中将详细讨论。本节主要介绍的是脂溶性色素，主要包括叶绿素、胡萝卜素类等。

绿素广泛存在于植物体内，几乎所有的绿色植物均含有大量的叶绿素。胡萝卜素类色素包括叶黄素和三种胡萝卜素（即 α -、 β -、 γ -胡萝卜素），它们互为异构体，胡萝卜素类除了伴同叶绿素存在于树叶中外，尚存在于果实、黄色花冠及地下部分（胡萝卜、₁）。

叶绿素不溶于水，难溶于冷甲醇，可溶于石油醚，易溶于乙醇、丙酮、氯仿、苯、乙醚等有机溶剂。在碱水中可被水解生成水溶性的钠盐或钾盐。胡萝卜素类色素不溶于水，难溶于甲醇和乙醇（叶黄素可溶于乙醇），可溶于乙醚、石油醚、苯等有机溶剂中。

在提取分离有效成分时，脂溶性色素是无效成分，它们对提取和分离干扰较大，故必须除去。除去的方法，可在乙醇提取液浓缩后加等量的水，叶绿素即沉淀析出，过滤后除去或再用有机溶剂萃取而除去。乙醚提取液中的叶绿素可通过氧化镁、氧化铝、碳酸钙、粘土等吸附除去。水溶液中的微量叶绿素可加活性炭或硅胶脱色。

脂溶性色素并不完全是无效物质，它们也有一定的生理活性。如叶绿素具有抗菌、消炎、除臭、促进肉芽生长的作用，可用以治疗慢性溃疡、皮肤创伤和灼伤等疾病。叶绿素水解可制备植物醇，用为合成维生素 K 和维生素 E 的原料之一。胡萝卜素是维生素 A 的前体，服用后在人体内变成维生素 A，可用于防治维生素 A 缺乏症。

(十一)无机成分

植物体内的无机成分主要是钾盐、钙盐、镁盐，它们有的与有机酸结合，有的以特殊形状的结晶存在于植物体中。如草酸钙结晶、碳酸钙结晶、二氧化硅结晶等。在提取中，无机盐一般为无效成分，它不影响提取。若要除去无机盐时，可根据大多数无机盐能溶于水而不溶于有机溶剂的性质用水溶醇沉法或萃取法除去；或利用无机盐分子小，易透过半透膜的性质用透析法除去；也可以用离子交换法和活性炭柱层析等法来除去。

近年来发现有些中药的无机盐含量较多，并有一定的药理作用，如夏枯草的降压和利尿作用与其所含的氯化钾有关；附子的强心作用与其所含的钙盐有关；海藻和昆布中所含的碘以及福寿草中的锂都有一定的治疗作用。有些中药中所含的无机盐是人体不可缺少的微量元素。中药中不少有效成分作用的发挥也可能与微量元素有关，而且有些成分中就有微量元素参与结构功能，如在对治疗疟疾有效的暗罗素中，Zn 是主要元素；人参中参与调节植物神经活性成分中含有 Mn 等。因此，微量元素在人体营养和防治疾病中的作用越来越引起人们的重视。

中药中的成分复杂，它们的性质各不相同，但是从溶解性能上大致可分为水溶性成分和脂溶性成分两大类，利用溶解性可以进行提取或除去杂质。下面将杂质成分的除去方法总结于表 1-1、表 1-2。

表 1-1 水溶性杂质的除去方法

成分	方法	水 醇 沉 法	铅 钙 盐 法	加 热 法	调 pH 法
多 糖		+	+	-	-
低 聚 糖		+	-	-	-
单 糖		+（无水乙醇）	-	-	-
氨 基 酸		+	+	-	+（调等电点）
蛋白质、酶		+	+	+	+（调等电点）
鞣 质		-	+	+	+（用碱调）

表 1-2 脂溶性杂质的除去方法

成分	方法	醇 溶 水沉法	碱 溶 酸沉法	铅 盐 钙盐法	亲脂性有机溶剂萃取法 (或石油醚脱脂)	活性炭 吸附法
油脂和蜡		+	-	-	+	+
树 脂		+	+	+	+	+
脂溶性色素		+	-	-	+	+
大分子有机酸		+	+	+	+	-

注：表 1-1 和表 1-2 中，+表示可用此法，-表示不可用此法。

习 题

1. 中医治疗疾病的物质基础是什么？
2. “中药化学”这门学科发展迅速的原因是什么？
3. 为什么要学习“中药化学”？
4. 解释名词：(1) 有效成分 (2) 无效成分 (3) 有效部位 (4) 脱 色 (5) 水溶醇沉法 (6) 醇溶水沉法 (7) 铅盐钙盐法 (8) 碱溶酸沉法 (9) 脱脂
5. 中药中的化学成分按溶解度分为哪两类？各类都有哪些成分？
6. 哪些成分常作为杂质除去？简述其除去方法。

(张秀琴)