
中药化学成分

概述、分离及试验方法

综述篇

中药的有效成分、辅成分和无效成分

生药虽来源于植物、动物和矿物，但 95%以上来自植物，其所含的化学成分主要是指植物新陈代谢所产生的代谢产物。大多为维持本身生命活动所必需的化合物，这些成分含量较高，而生理活性一般较小，临床应用不多。而植物的次生代谢产物，它们是存在于植物体内的特殊成分，含量较低，但生理活性较强，具有临床应用的價值。通常把生药的化学成分分为三类： 医学教育网搜集整理

1. 有效成分(active substances)

指具有显著生理活性和药理作用，在临床上有一定应用价值的成分。这类成分仅存在于某些植物中，包括生物碱类、甙类、挥发油类等等，如：利血平(reserpine)是萝芙木降压的有效成分，苦杏仁甙(amygdalin)是苦杏仁止咳平喘的有效成分，薄荷挥发油中的薄荷醇(menthol)和薄荷酮(menthone)是薄荷辛凉解表的有效成分。

2. 辅成分(adjuvant substances)

指具有次要生理活性和药理作用的成分，有时候，它们在临床上也有一定的应用价值。有些辅成分能促进有效成分的吸收，增强疗效，如：洋地黄皂甙能促进洋地黄强心甙的吸收，从而增强洋地黄的强心作用。有些辅成分能使有效成分更好地发挥作用，如槟榔中的鞣质，可保护槟榔碱(arecoline)在胃液中不溶解，而到肠中才被游离出来，木栓、角质、粘液、色素、树脂等。在生药鉴定、有效成分测定或在制备药剂时必须考虑它们的存在与性质。

3. 无效成分(inactive substances)

指无生理活性，在临床上没有医疗作用的成分。它们包括纤维素、木栓、角质、粘液、色素、树脂等。在生药鉴定、有效成分测定或在制备药剂时必须考虑它们的存在与性质。

上述分类并不是绝对的和固定不变的，应根据具体的生药进行具体分析，才能确定某成分是否是有效成分、辅成分或无效成分。如：鞣质在地榆与五倍子中为有效成分，在大黄中为辅成分，而在肉桂中为无效成分。同时应从发展的观点来分析，随着人们的不断实践，特别是现代科学技术的发展，生药中越来越多的化学成分被认识，用于药理研究，进而被开发用于临床。原来认为是"无效"成分，现在不少已发现了它们的医疗价值，而成为有效成分了。如：天花粉蛋白质有引产、抗癌作用，蘑菇多糖(lentian)对实验动物的肿瘤有明显抑制作用，叶绿素能促使肉芽生长，菠萝蛋白酶有驱虫、抗炎、抗水肿的作用。 医学教育网搜集整理

生药的化学成分不仅与药理作用、临床应用有密切的联系，而且对于生药的鉴定、质量评价、新制剂的开发研究、新资源的发掘利用均有密切联系。随着化学成分的生源(biogenesis)和生物合成(biosynthesis)研究的深入，对植物新陈代谢及其代谢产物的内涵也将不断充实和发展。

中草药中各类化学成分

中草药所含化学成分很复杂，通常有糖类、氨基酸、蛋白质、油脂、蜡、酶、色素、维生素、有机酸、鞣质、无机盐、挥发油、生物碱、甙类等。每一种中草药都可能含有多种成分。在这些成分中，有一部分具有明显生物活性并起医疗作用的，常称为有效成分，如生物碱、甙类、挥发油、氨基酸等。中草药之所以有医疗作用，

主要因所含有效成分所致。除过去早有研究并已广泛应用的许多中草药有效成分，如黄连中抗菌消炎的小檗碱（黄连素）、麻黄中平喘的麻黄碱、萝芙木中的降压成分利血平等外，近年来，国内外均陆续发现了更多的中草药有效成分，特别是在抗肿瘤、治疗心血管疾病和慢住气管炎等疾病的生物活往成分方面研究得更多。另一些成分则在中草药里普遍存在，但通常没有什么生物活性，不起医疗作用，称为"无效成分"，如糖类、蛋白质、色素、树脂、无机盐等。但是，有效与无效不是绝对的，一些原来认为是无效的的成分因发现了它们具有生物活性而成为有效成分。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作用，天花粉蛋白质具有引产作用；鞣质在中草药里普遍存在，一般对治疗疾病不起主导作用，常视为无效成分，但在五倍子、虎杖、地榆中却因鞣质含量较高并有一定生物活性而是有效成分；又如粘液通常为无效成分，而在白及中却为有效成分等。医学教育网搜集整理

中草药化学成分不仅与中草药的医疗作用有着密切的关系，而且对于鉴定中草药的品种、质量以及加工炮制、贮藏、栽培引种、资源发掘都有重要意义。因此，在研究中草药的工作中，必须了解中草药化学成分的组成、性质、分布、以及对中草药成分的鉴定、含量测定、提取分离、结构鉴定等有关知识。

四气五味

四气，就是寒、热、温、凉四种药性。寒凉和温热是对立的两种药性；寒和凉之间、热和温之间，是程度上的不同，也就是说药性相同，但在程度上有差别，温次于热、凉次于寒。医学教育网搜集整理

药性的寒、热、温、凉，是药物作用于人体发生的反应归纳出来的，例如，感受风寒、怕冷发热、流清涕、小便清长、舌苔白，这是寒的症状，这时用紫苏、生

姜煎了汤饮服后，可以使病员发一些汗，就能消除上列症状，说明紫苏、生姜的药性是温热的。如果生了疔疮、热疔、局部红肿疼痛，甚至小便黄色、舌苔发黄，或有发热，这就是热的症状，这时用金银花、菊花来治疗，可以得到治愈，说明金银花、菊花的药性是寒凉的。

中草药的药性，通过长时期的临床实践，绝大多数已为人们所掌握，如果我们熟悉了各种药物的药性，就可以根据“疗寒以热药、疗热以寒药”和“热者寒之、寒者热之”的治疗原则针对病情适当应用了。一般是，寒凉药，大多具有清热、泻火、解毒等作用，常用来治疗热性病。温热药，大多具有温中、助阳、散寒等作用，常用来治疗寒性病。此外，还有一些药物的药性较为平和，称为“平”性。由于平性药没有寒凉药或温热药的作用来得显著，所以在实际上虽有寒、热、温、凉、平正气，而一般仍称为四气。

五味，就是辛、甘、酸、苦、咸五种不同的滋味。它主要是由味觉器官辨别出来的，或是根据临床治疗中反映出来的效果而确定的。各种滋味的作用如下：

（一）辛 有发散、行气或润养等作用。一般发汗的药物与行气的药物，大多数有辛味；某些补养的药物，也有辛味。

（二）甘 有滋补、和中或缓急的作用。一般滋补性的药物及调和药性的药物，大多数有甘味。

（三）酸 有收敛、固涩等作用。一般带有酸味的药物，大都具有止汗、止渴等作用。

（四）苦 有泻火、燥湿、通泄、下降等作用。一般具有清热、燥湿、泻下和降逆作用的药物，大多数有苦味。

(五) 咸 有软坚、散结或泻下等作用。一般能消散结块的药物和一部分泻下通便的药物，带有咸味。

在五味以外，还有淡味、涩味，它们的意义和作用是这样的：

(一) 淡 就是淡而无味，有渗湿、利尿作用。一般能够渗利水湿、通利小便的药物，大多数是淡味。

(二) 涩 有收敛止汗、固精、止泻及止血等作用。医学教育网搜集整理

由于淡味，没有特殊的滋味，所以一般将它和甘味并列，称“淡附于甘”；同时，涩味的作用和酸味的作用相同，因此，虽然有七种滋味，但习惯上仍称“五味。

气和味的关系是非常密切的，每一种药物既具有一定的气，又具有一定的味。由于气有气的作用，味有味的的作用，必须将气和味的的作用综合起来看待，例如，紫苏性味辛温，辛能发散，温能散寒，所以可知紫苏的主要作用是发散风寒；芦根性味甘寒，甘能生津，寒能清热，所以可知芦根的主要作用是清热生津……等。

一般说，性味相同的药物，其主要作用也大致相同；性味不同的药物，功效也就有所区别；性同味不同、或味同性不同的药物在功效上也有共同之处和不同之点。例如，同样是寒性药，若味不相同，或为苦寒，或为辛寒，其作用就有所差异，如黄连苦寒、可以清热燥湿，浮萍辛寒、可以疏散风热；同样是甘味药，但气有所不同，或为甘温，或为甘寒，其作用也不一样，如黄耆甘温、可以补气，芦根甘寒、能清热生津。所以，在辨识药性时，不能把药物的气与味孤立起来。

在临床具体应用时，一般都是既用其气、又用其味的，而在特殊应用的时候，配合其它药物，则或用其气，或用其味。

【文献摘录】

《珍珠囊》:「辛主散、酸主收、甘主缓, 苦主坚、咸主软; 辛能散结润燥、致津液、通气, 酸能收缓敛散, 甘能缓急调中, 苦能燥湿坚软, 咸能软坚, 淡能利窍。」

《用药法象》:「夫药有温凉寒热之气, 辛甘淡酸苦咸之味也。...一物之内, 气味兼有; 一药之中, 理性具焉。或气一而味殊, 或味同而气异。....」

《景岳全书》:「药以治病, 因毒为能, 所谓毒药, 是以气味之有偏也。盖气味之正者, 谷食之属是也, 所以养人之正气; 气味之偏者, 药饵之属是也, 所以去人之邪气。其为故也, 正以人之为病, 病在阴阳偏胜耳。」

《本草纲目》:「寇氏言寒热温凉是性, 香臭腥躁是气....但自素问以来, 只以气味言.....。」

《中医名词术语选释》:「近人认为药物味道的不同, 与所含的化学成分有关, 如味辛的多含挥发油, 味酸的多含有机酸, 味甘的多含糖类, 味苦的则可能含生物碱, 甘类或苦味质等。」

有关中药植物化学成分概述

一、植物的新陈代谢产物

植物为了维持生长、运动、繁殖等生命活动, 必须不断地与周围环境进行物质交换, 在此过程中所发生的物质合成、转化和分解的化学变化, 总称为代谢(metabolism)。

植物一方面从环境中吸收简单无机物, 转化为复杂的有机物, 综合成自身的一部分, 同时把太阳能转化为化学能, 贮存于有机物中。这种在合成物质的同时又获得能量的代谢过程, 叫做同化作用(assimilation)或合成(anabolism)。另一方面, 植物又将体内复杂的有机物分解成简单的无机物, 同时把贮存在有机物中的能量释放出

来，供生命活动。这种在分解物质的同时又释放能量的代谢过程，叫做异化作用(disassimilation)或分解(catabolism)。

有些植物，能直接利用无机碳化合物来合成有机物，这些植物称为自养植物(autophyte)，如大多数高等植物和少数具有色素的微生物。另有些植物，只能利用现成的有机物，经代谢转化为自身的生命物质，这些植物称为异养植物(heterophyte)，如某些微生物和少数缺乏色素的寄生高等植物。从进化观点来看，异养植物是最先出现的一些比较原始的生物类型，光合细菌是异养植物发展到自养植物的桥梁。自养植物在植物界最普通且很重要。 医.学教育网搜集整理

自养植物的同化作用又分两种类型：绿色植物通过光合作用(photosynthesis)进行合成，即吸收阳光的能量，同化二氧化碳和水，合成碳水化合物，并释放氧气。此过程可用下列方程式表示： $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$

不具备光合色素的自养型细菌，通过化能合成作用(chemosynthesis)来合成，即只能利用无机物氧化分解放出的化学能量，作为还原二氧化碳的能量来源，它只能在有氧气的环境中进行。 医.学教育网搜集整理

有合成必然有降解，两者构成了植物代谢的过程。各种化合物的合成和降解，分别称为合成代谢和降解代谢，在每个合成或降解反应中都由酶进行调节。合成生命活动必需物质的代谢和降解代谢，在每个合成或降解反应中都由酶进行调节。合成生命活动必需物质的代谢过程称为初生代谢(primary metabolism)，所生成的物质有蛋白质类、氨基酸类、糖类、脂肪类、RNA、DNA等，这些产物称为初生代谢产物(primary metabolites)。利用初生代谢产物产生对植物本身无明显作用的化合物，如：甙类、生物碱类、萜类、内酯类、酚类化合物等，它们称为次生代谢产物(secondary metabolites)，这个代谢过程称次生代谢(secondary metabolism)。

二、有效成分、辅成分和无效成分

生药虽来源于植物、动物和矿物，但 95%以上来自植物，其所含的化学成分主要是指植物新陈代谢所产生的代谢产物。大多为维持本身生命活动所必需的化合物，这些成分含量较高，而生理活性一般较小，临床应用不多。而植物的次生代谢产物，它们是存在于植物体内的特殊成分，含量较低，但生理活性较强，具有临床应用的价值。通常把生药的化学成分分为三类：

1. 有效成分(active substances)

指具有显著生理活性和药理作用，在临床上有一定应用价值的成分。这类成分仅存在于某些植物中，包括生物碱类、甙类、挥发油类等等，如：利血平 (reserpine) 是萝芙木降压的有效成分，苦杏仁甙(amygdalin)是苦杏仁止咳平喘的有效成分，薄荷挥发油中的薄荷醇(menthol)和薄荷酮(menthone)是薄荷辛凉解表的有效成分。

2. 辅成分(adjuvant substances)

指具有次要生理活性和药理作用的成分，有时候，它们在临床上也有一定的应用价值。有些辅成分能促进有效成分的吸收，增强疗效，如：洋地黄皂甙能促进洋地黄强心甙的吸收，从而增强洋地黄的强心作用。有些辅成分能使有效成分更好地发挥作用，如槟榔中的鞣质，可保护槟榔碱(arecoline)在胃液中不溶解，而到肠中才被游离出来，木栓、角质、粘液、色素、树脂等。在生药鉴定、有效成分测定或在制备药剂时必须考虑它们的存在与性质。

3. 无效成分(inactive substances)

指无生理活性，在临床上没有医疗作用的成分。它们包括纤维素、木栓、角质、粘液、色素、树脂等。在生药鉴定、有效成分测定或在制备药剂时必须考虑它们的

存在与性质。 医.学教育网搜集整理

上述分类并不是绝对的和固定不变的，应根据具体的生药进行具体分析，才能确定某成分是否是有效成分、辅成分或无效成分。如：鞣质在地榆与五倍子中为有效成分，在大黄中为辅成分，而在肉桂中为无效成分。同时应从发展的观点来分析，随着人们的不断实践，特别是现代科学技术的发展，生药中越来越多的化学成分被认识，用于药理研究，进而被开发用于临床。原来认为是"无效"成分，现在不少已发现了它们的医疗价值，而成为有效成分了。如：天花粉蛋白质有引产、抗癌作用，蘑菇多糖(lentian)对实验动物的肿瘤有明显抑制作用，叶绿素能促使肉芽生长，菠萝蛋白酶有驱虫、抗炎、抗水肿的作用。

生药的化学成分不仅与药理作用、临床应用有密切的联系，而且对于生药的鉴定、质量评价、新制剂的开发研究、新资源的发掘利用均有密切联系。随着化学成分的生源(biogenesis)和生物合成(biosynthesis)研究的深入，对植物新陈代谢及其代谢产物的内涵也将不断充实和发展。

中药化学：本草学的系统化

中国进入封建社会后，即在战国以至秦汉之际，本草学知识趋于系统化了，这是和当时医学以及生产和科学技术的发展分不开的。秦代统一中国后，国内经济、文化获得长足的发展。据《汉书·艺文志》记载，那时有医经七家，共 216 卷，医方十一家，共 274 卷，包括秦代保留下来的先秦医药书及秦汉之际的作品。到了汉代则集先秦医药学之大成。

近年发掘的长沙马王堆三号汉墓是汉文帝 12 年(公元前 168 年)埋葬的，其中保存的医经方有一万多字，马王堆一号汉墓则保存着不少中草药，河北满城发掘的汉中

山靖王刘胜(卒于公元前 113 年)墓中,更保存一批制造精致的医药器具,如“医工”铜盆、铜滤药器、银灌药器、铜药勺等。

特别是 1972 年从甘肃武威发掘出的东汉早期(公元一世纪)的医药简牍,是我国医药史上的空前发现。其中列举了一百种药物,植物药 63 种,动物药 12 种,矿物药 16 种,其他 9 种。在矿物药中包括丹砂、消石、曾青、樊(矾)石、代赭、戎盐,矾石、雄黄等。对这些药物的炮制、剂型及用药方法,都有较详细的记载。这些实物的出土,反映了汉代药物学已达到相当高的水平。

中药化学成分——芫花

芫花含芫花素(Genkwanin)、羟基芫花素、芹菜素(Apigenin)及谷甾醇;另含苯甲酸及刺激性油状物。花含芫花素(genkanin)、芹菜素(apigenin)、羟基芫花素(hydroxygenkwanin),尚含谷甾醇、苯甲酸及刺激性有毒油状物。另含 12-苯甲酰瑞香素(genkwadaphnin),为抗白血病活性成分。此外,还含芫花酯丙(yuanhuafineIII),芫花酯丁和芫花酯戊。

中药化学成分——红花

红花含红花黄色素(Saffloryellow)及红花甙(Carthamin)。红花甙经盐酸水解,得葡萄糖和红花素(Carthamidin)。还含 $15\alpha, 20\beta$ -二羟基- Δ^4 -娠烯-3-酮($15\alpha, 20\beta$ -Dihydroxy- Δ^4 -pregnen-3-one)。另尚含脂肪油称红花油,是棕榈酸、硬脂酸、花生酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等的甘油酯类。叶含木犀草素-7-葡萄糖甙(Luteolin-7-glucoside)。尚含木聚糖类,苦味甾体甙等。花含红花甙(carthamin)、红花醌甙(carthamone)及新红花甙(neo-cqrthamin);淡黄色的花含新红花甙及微量红花甙;深黄色的花含红花鞋;橘红色的花含红花甙和红花醌甙。红花花冠由黄

变红是由于这些成分的变化，而商品中主为红花醌甙。又据报道，无刺红花（杜红花）含红花甙 0.839%，有刺红花（金红花）含红花甙 0.483%。另据报道，红花中的血小板凝集抑制物质为腺嘌呤核甙（adenosine），尚含红花多糖。又有报道，花中含黄色素（saffloryellowA）、山柰酚、槲皮素及山柰酚-3-葡萄糖甙、槲皮素-3-葡萄糖甙、槲皮素-7-葡萄糖甙、山柰酚-3-芸香糖甙和芦丁（rutin）。

中药化学成分——款冬花

花含款冬二醇（Faradiol）等甾醇类、芸香甙（Butin）、金丝桃甙 Hyperin）、三萜皂甙、鞣质、蜡、挥发油和蒲公英黄质（Taraxanthin）。叶含苦味甙 2.63%、没食子酸（Gallicacid）、弹性橡胶样物质、糊精、粘液、菊糖（Inulin）、植物甾醇、硬脂酸及棕榈酸甘油酯、酒石酸（Tartaricacid）、苹果酸（Malicacid）、转化糖、胆碱（Choline）、碳氢化合物（C₂₆H₅₆，C₂₈H₅₈）和皂甙。灰分中含锌甚多，达 3.26%（以 ZnCO₃ 计）。鲜根茎含挥发油、石蜡、菊糖、鞣质。根含橡胶 0.015%，鲍尔烯醇（Bauerenol）等。花含款冬二醇（faradiol）、山金车二醇（arnidiol），两者为异构体，分离较困难；另含植物甾醇、芸香甙 0.36%、金丝桃甙 0.28%、蒲公英黄质、鞣质及粘液质。

又据报道，从款冬花中分得款冬花素（farfaratine）、款冬碱（tussilagine），以及款冬素（14-acetoxy-7β-[3'-ethylcrotonoxy]-notonipetranone）、甲基丁酰款冬素酯（14-acetoxy-7β-3'-ethylcrotonoyloxy]-1α-[2'-methylbutyryloxy]-notonipetranone）、甲基丁酰 3, 14-Z-去氢款冬素酯（7β-[3'-ethyl-crotonoyloxy]-1α-[2'-methylbutyryloxy]-3, 14-dehydro-Z-motomipetranone）等。叶含苦味甙 2.63%、皂甙、胆碱、谷甾醇、酒石酸、没食子酸、苹果酸、菊糖、胡萝卜素、维生素 C、鞣质、微量挥发油及粘液质。此外，含糖。

中药化学——氨基酸、蛋白质和酶类

氨基酸 (Aminoacids) 蛋白质 (Proteins) 和酶类 (Enzymes) 蛋白质是高分子量的化合物, 由 α -氨基酸组成。这些氨基酸约有 30 种, 具 $R-CH(NH_2)-COOH$ 的通式。有的氮在环中。酶是生活有机体内具有特殊催化能力的蛋白质, 它们大多能溶于水, 不溶于乙醇等有机溶剂。蛋白质的性质不稳定, 遇酸、碱、热或某些试剂作用都可沉淀, 例如将含蛋白质的水溶液加热至沸或在含蛋白质的溶液中加入乙醇等溶剂, 或加入中性盐类 (如氯化钠) 或醋酸铅等试剂, 都可使蛋白质沉淀, 中草药中蛋白质可据此种性质提取或去除。

中草药中氨基酸与蛋白质成分的存在与否可用以下方法检查, 药材冷水提取液 1ml, 加 0.2% 茚三酮试液 2~3 滴, 摇匀, 在沸水浴中加热 5 分钟, 如显蓝、蓝紫或紫红色为正反应。

蛋白质与酶等在制备中草药制剂时一般都被视为杂质而除去, 因糖浆中有大量蛋白质时就易霉坏, 注射剂中有蛋白质时易产生混浊以及注射后产生疼痛或更强烈的副作用。但最近也发现有一些蛋白质、氨基酸与酶都有生物活性作用, 如从栝楼根 (天花粉) 中提得的天花粉蛋白质可用于人工引产与治疗绒毛膜上皮癌, (即恶性葡萄胎), 蕨萝蛋白酶用于抗水肿与抗炎, 南瓜子中提得的南瓜子氨酸 (Cucurbitine) 可用于抑制血吸虫、绦虫、蛲虫的生长, 使君子中的使君子氨酸 (Quisqualicacid) 可驱蛔虫等。

中药化学——无机成分类

植物中的无机成分多为钾、钠、铵的盐类, 它们或与各种有机物质结合存在于细胞中, 或成各种结晶状态, 如草酸钙、碳酸钙、硅酸盐等。一般情况下中草药中

的无机成分均为无效成分。但有的中草药内无机盐成分含量很高，如夏枯草内主要为钾盐的无机成分，其含量在3%以上。可起钾盐的药理作用。有些无机成分如附子中的钙，其与强心作用有关，海带、海藻所含的碘，福寿草中的锂都有一定的治疗作用。

中药化学——油脂和蜡类

油脂和蜡类（FattvOils、FatsandWaxes）油脂是脂肪油和脂肪的总称，植物油脂在种子内含量最多，动物油脂多存在于脂肪组织中，一般在室温呈液态的称为脂肪油，呈固态或半固态的称为脂肪。油脂可供食用与药用。其通性如下：

1. 油脂与蜡的比重均在 0.91~0.94 之间，不溶于水、易溶于乙醚、氯仿、苯、石油醚等有机溶剂。在乙醇中冷时难溶，热时可溶。
2. 油脂不具挥发性，无一定的熔点或沸点，大多数具明显而确定的折光率，可用于鉴定。
3. 油脂与碱作用能形成肥皂，叫做“皂化”。在空气中久放易发生氧化。油脂氧化后可产生过氧化物、酮酸、醛等，使油脂具特殊的臭气和苦味，这种现象称为“氧化酸败”。酸败后的油脂不能再供药用。
4. 油脂的化学组成为长链脂肪酸与甘油结合而成的酯类，水解后产生甘油与脂肪酸。其通式如下：

有一些油脂是由长链脂肪酸与多元醇类组成的酯，如薏苡仁酯，理化性质与油脂相似。

蜡性质稳定，不溶于水，其化学组成为分子量较大的一元醇的长链脂肪酸酯。如蜂蜡的主成分为软脂酸蜂酯。有些蜡为脂肪酸的甾醇酯或大分子的脂肪烃。具药理作用的油脂或含油脂的中草药如蓖麻油作为泻下剂，郁李仁、火麻仁具润肠作用，

大风子油抑菌，薏苡仁油脂中的薏苡仁酯据报告有驱蛔虫与抗癌等作用。大多数的油脂与蜡在医药上作为制造油注射剂、软膏、硬膏的赋形剂。如麻油、花生油、棉子油、蜂蜡等，但制作油注射剂的脂肪油必须经过精制。

中草药的油脂含量可利用油脂在乙醚等有机溶剂中易溶的性质将其用连续抽提法提取出来，除去溶剂后以油脂重量来计算中草药中油脂的百分含量(g/g)。用此法提取的油脂因尚有其他脂溶性杂质(如色素)共存，故测定结果为粗油脂的含量。

中药化学——鞣质类

鞣质类(Tannins)又称单宁。是一类结构复杂的酚类化合物，在植物中广泛分布，尤以树皮中为多，具有收敛、止血、抗菌作用，鞣质类成分具下列通性：

1. 味涩。大多数为无定形物质，较难提纯。
2. 能与蛋白质结合生成沉淀，此性质在工业上用以鞣革。
3. 大多数能溶于水与乙醇形成胶体溶液，不溶于氯仿、苯、无水乙醚与石油醚。

可溶于醋酸乙酯。

4. 鞣质的水溶液遇三氯化铁试剂产生蓝黑色颜色或沉淀，故制备中草药制剂时，应避免与铁器接触。

5. 鞣质的水溶液遇明胶、石灰、重金属盐类(如醋酸铅、醋酸铜、重铬酸钾)、生物碱等会产生沉淀，此性质可用于除去中草药中的鞣质(视为杂质时)以及用于定性试验与含量测定。

6. 鞣质在空气中能被氧化而颜色变深，特别在碱性溶液中变得更诀。

7. 根据鞣质的结构可将鞣质分为两类，一类为水解鞣质，具有酯式或甙式结构，大多数由没食子酸(Gallicacid)或其衍生物与葡萄糖结合而成，糖上的每一个醇羟基都与没食子酸上的一个羟基结合成酯，可被酸、碱、酶水解。含这类鞣质的中草

药有五倍子、没食子、石榴果皮等。水解鞣质在医药上已提纯应用为消炎收敛药，名鞣酸。另一类是缩合鞣质，一般由儿茶素 (Catechin) 组成，结构复杂，不能水解，加酸加热能产生一种缩合物质--鞣酐 (或名鞣红 Phlobaphenes)，中草药中的鞣质多数属于缩合鞣质。对五倍子鞣质的结构有不同看法，一般认为代表性的结构式为 β -五-间双没食子酰葡萄糖。

中药化学——糖类

在中草药里普遍存在，按其组成可分为下面三类：

(一) 单糖类：单糖的化学通式为 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ，是多羟基的醛或酮。绝大多数天然存在的单糖 $n = 5 \sim 7$ ，即五碳糖 (L-阿拉伯糖、D-木糖等)、六碳糖 (D-葡萄糖、D-果糖、D-甘露糖等)、七碳糖 (景天庚糖)。单糖类多为结晶性，有甜味，易溶于水，可溶于稀醇，难溶于高浓度乙醇，不溶于乙醚、苯、氯仿等极性小的有机溶剂。具旋光性与还原性。

(二) 低聚糖类：(寡糖) 由 2~9 个单糖分子聚合而成。但目前仅发现 2~5 个单糖分子的低聚糖，分别称为二糖或双糖 (蔗糖、麦芽糖)、三糖 (甘露三糖、龙胆三糖)、四糖 (水苏糖)、五糖 (毛蕊草糖) 等。

低聚糖具有与单糖类似的性质：结晶性，有甜味，易溶于水，难溶或不溶于有机溶剂。有的有还原性如麦芽糖、乳糖、甘露三糖等，有的无还原性、如蔗糖、龙胆三糖等。

(三) 多聚糖类：(多糖) 由 10 个以上单糖分子缩合而成，大多为无定形化合物，分子量较大，无甜味与还原性，难溶于水，有的与水加热可形成糊状或胶体溶液。不溶于有机溶剂。水解后生成单糖或低聚糖，。可有旋光性与还原性。淀粉、菊

糖、树胶、粘液、纤维素是中草药中最常见的多糖类。

1. 淀粉 (Starch) 是由数百个葡萄糖分子缩合而成。水解后能生成葡萄糖。淀粉为白色粉末, 广泛贮存于植物的种子、块根、地下茎中, 不溶于冷水与有机溶剂, 在水中加热可部分溶解并膨胀、糊化成胶状液, 极难过滤, 故含淀粉多的中草药在提取时最好用乙醇为溶剂, 或于水提液中加乙醇使沉淀而除去。

淀粉由约 80% 胶淀粉 (支链淀粉, 在热水中成粘胶状, 遇碘液显紫色) 与约 20% 糖淀粉 (直链淀粉, 可溶于水, 遇碘液显蓝色) 组成。

淀粉遇碘显蓝紫色, 加热后蓝紫色消失, 放冷后又复出现, 此性质可以鉴定淀粉是否存在。淀粉一般不具特殊医疗效用, 但大量用作为制造葡萄糖的原料, 此外可作为润滑剂、保护剂、吸着剂与赋形剂。常用的淀粉有玉蜀黍淀粉、甘薯淀粉等。

2. 菊糖 (Inulin) 又称菊淀粉, 由多数果糖分子聚合而成。分子量较淀粉小, 约 5000。广泛分布于菊科植物中。菊糖为颗粒状晶体, 可溶于热水, 微溶或不溶于冷水和有机溶剂。遇碘不显色。无营养价值。在鉴定上可作为特征之一。

3. 树胶 (Gums) 是植物受伤后从。伤口渗出的浓稠液体, 在空气中逐渐干燥成固体。豆科、蔷薇科、梧桐科等科的多种植物都可产生树胶, 常见的有桃胶、阿拉伯胶、西黄芪胶等。

树胶为大分子化合物的混合物, 其化学结构似多糖, 但含有羧基, 此羧基多与钾、钙、镁结合成盐, 水解后产生单糖与糖醛酸。树胶在水中可膨胀形成胶体溶液, 不溶于有机溶剂, 可与醋酸铅或碱式醋酸铅溶液产生沉淀。除阿拉伯胶、西黄芪胶等少数树胶在医药上作赋形剂、混悬剂外, 大多数树胶均视为无效成分而在制剂时被除去。

4.粘液: (Mucilages) 多存在于植物的粘液细胞内, 是一种正常的生理产物。其化学组成与树胶相似。提取所得的粘液质多为无定形固体, 在热水中可膨胀形成胶体溶液, 不溶于有机溶剂。可与醋酸铅溶液产生沉淀, 在粘液的水溶液中加入乙醇可使之沉淀析出, 利用此性质可提取或除去中草药中的粘液。含粘液较多的中草药有石花菜(可制取琼脂)、白及、车前子等。除少数中草药所含粘液有医疗作用(如白及粘液有止血作用)外, 大多数粘液均作为制药时的润滑剂、混悬剂或作为杂质而去除。

中草药中的糖类成分可用下列定性反应试验加以检查:

1.Molisch 试验: 取药材 10% 水浸液 1ml 置小试管中, 加数滴 α -萘酚试剂, 摇匀沿管壁缓缓滴加浓硫酸 1ml, 二液面交界处出现红紫色环。此反应为单糖、低聚糖、多聚糖及糖的衍生物如甙类的共同反应。故须检识究属于何类成分时, 尚须配合其他反应。

2.Fehling 试验: 取药材 10% 水浸液 2ml, 加 Fehling 试剂(碱性酒石酸铜试剂, 甲、乙二液, 临用时等量混合) 2ml, 于沸水浴中加热数分钟, 如产生红色氧化亚铜沉淀示有还原糖存在。非还原性低聚糖与多糖须加酸水解后才显正反应

中药化学——植物色素类

植物色素类 (Phytochromes) 在中草药中分布很广, 主要有脂溶性色素与水溶性色素两类。

脂溶性色素主要为叶绿素、叶黄素与胡萝卜素, 三者常共存。此外尚有藏红花素、辣椒红素等。除叶绿素外, 多为四萜衍生物。这类色素不溶于水。难溶于甲醇,

易溶于高浓度乙醇、乙醚、氯仿、苯等有机溶剂。胡萝卜素在乙醇中也不溶。叶绿素等在制备中草药制剂或提取其他有效成分时常须作为杂质去除，以使药物纯化，中草药（特别是叶类、全草类）的乙醇提取液中含有多量叶绿素，可在浓缩液中加水使之沉出，也可通过氧化铝、碳酸钙等吸附剂而除去。

叶绿素本身有抑菌作用，可制备成消炎的药物。水溶性色素主要为花色甙类，又称花青素，普遍存在于花中。溶于水及乙醇，不溶于乙醚、氯仿等有机溶剂，遇醋酸铅试剂会沉淀，并能被活性炭吸附，其颜色随 pH 的不同而会改变。花色甙在制备中草药制剂或提取有效成分时，常作为杂质去除。

中药化学——有机酸类

有机酸类（Organic Acids）是分子结构中含有羧基（—COOH）的化合物。在中草药的叶、根、特别是果实中广泛分布，如乌梅、五味子，覆盆子等。常见的植物中的有机酸有脂肪族的一元、二元、多元羧酸如酒石酸、草酸、苹果酸、枸橼酸、抗坏血酸（即维生素 C）等，亦有芳香族有机酸如苯甲酸、水杨酸、咖啡酸（Caffeic acid）等。除少数以游离状态存在外，一般都与钾、钠、钙等结合成盐，有些与生物碱类结合成盐。脂肪酸多与甘油结合成酯或与高级醇结合成蜡。有的有机酸是挥发油与树脂的组成成分。

有机酸多溶于水或乙醇呈显著的酸性反应，难溶于其他有机溶剂。有挥发性或无。在有机酸的水溶液中加入氯化钙或醋酸铅或氢氧化钡溶液时，能生成水不溶的钙盐、铅盐或钡盐的沉淀。如需自中草药提取液中除去有机酸常可用这些方法。

一般认为脂肪族有机酸无特殊生物活性，但有些有机酸如酒石酸、枸橼酸作药用。又报告认为苹果酸、枸橼酸、酒石酸、抗坏血酸等综合作用于中枢神经。有些特殊的酸是某些中草药的有效成分，如土槿皮中的土槿皮酸有抗真菌作用。咖啡酸的衍生物有一定的生物活性，如绿原酸（Chlorogenic Acid）为许多中草药的有效成分。有抗菌、利胆、升高白血球等作用。

中药化学——树脂类

树脂类（Resins）树脂是许多植物正常生长中分泌的一类物质，在植物体内常与挥发油、树胶、有机酸等混合存在。与挥发油共存的称油树脂，如松油脂，与树胶共存的称胶树脂，如阿魏，与大量芳香族有机酸共存的称香树脂，如安息香。这种与树脂共存的芳香酸通称为香脂酸（Balsamic acids），有些树脂与糖结合成甙，称甙树脂，如牵牛甙树脂。

树脂由多种成分混合而成，其中有树脂酸、树脂醇、树脂烃以及它们的一些更高的聚合物。近年研究已知这些成分多为二萜、三萜的衍生物，有时还有木脂素类。

树脂通常为无定形固体，质脆，遇热发粘变软后再熔化，燃烧时有浓烟。不溶于水，溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。在碱性溶液中能部分或完全溶解，在酸性溶液中不溶。树脂在植物体内分布广泛，如乳香、没药可活血、止痛、消肿，安息香活血、防腐，苏合香芳香开窍，阿魏用于散痞块，松香有驱风止痛作用等。大多数中

草药中含有的少量树脂在制作中草药制剂时均作为杂质而除去。

树脂中总香脂酸的含量测定法 精密称取一定量树脂。加适量醇制氢氧化钾溶液回流，提取液回收溶剂，去杂质，酸化后用乙醚等有机溶剂提取总香脂酸，再将总香脂酸转溶于碱液，酸化后再用有机溶剂提得总香脂酸，除去溶剂后以 N/10 氢氧化钠溶液滴定，从消耗的碱液量计算总香脂酸百分含量（以桂皮酸计算，每 ml 相当于 0.01482g 总香脂酸）。

中药化学——挥发油类

挥发油类（VOLATILE OILS）又称精油（Essential Oils），是一类具有挥发性可随水蒸汽蒸馏出来的油状液体，大部分具有香气，如薄荷油、丁香油等。含挥发油的中草药非常多，亦多具芳香气，尤以唇形科（薄荷、紫苏、藿香等）、伞形科（茴香、当归、芫荽、白芷、川芎等）、菊科（艾叶、茵陈蒿、苍术、白术、木香等）、芸香科（橙、桔、花椒等）、樟科（樟、肉桂等）、姜科（生姜、姜黄、郁金等）等科更为丰富。含挥发油的中草药或提取出的挥发油大多具有发汗、理气、止痛、抑菌、矫味等作用。

（一）通性

1. 大多数挥发油无色或淡黄色。均具特殊气（多为香气）与辛辣味，一般在室温下可挥发。

2. 极大多数挥发油比水轻，仅少数挥发油比水重，如丁香油、桂皮油等，一般在 0.850 ~ 1.180 之间。

3. 挥发油难溶于水，能完全溶解于无水乙醇、乙醚、氯仿、脂肪油中。在各种不同浓度的含水乙醇中可溶解一定量，乙醇浓度愈小，挥发油溶解的量也愈少。挥发

油在水中能溶解少量而使水溶液具该挥发油特有的香气，医药上常利用这一性质来制备芳香水与注射剂，如薄荷水、鱼腥草注射液、柴胡注射液等。

4.各种挥发油均具有一定的旋光性与折光率，折光率是挥发油质量鉴定的重要依据，一般挥发油的折光率都在 1.450 ~ 1.560 之间。

5.挥发油是由多种化学成分组成的混合物，故多数无确定的沸点与凝固点。

6.在低温时，挥发油中常可有固体物质（为油的组成之一）析出，如薄荷油中析出薄荷醇，桂皮油中析出桂皮醛，樟油中析出樟脑等。

（二）化学组成

挥发油为多种类型化合物的混合物，其中有脂肪族化合物、芳香族化合物，但更多为萜类衍生物，兹分述如下：

1.脂肪族化合物：有烃、醇、醛、酮、酯等，广泛存在于植物特别是水果中。如正丙醇、辛醛、醋酸乙酯、甲酸、辛酸的乙酯等。

2. 萜类(Terpenes)化合物：萜类化合物的基本结构大多为异戊二烯，具有(C₅H₈)_n的通式。C₁₀H₁₆称为单萜类，C₁₅H₂₄称为倍半萜类，C₂₀H₃₂称为二萜类，由6个或8个异戊二烯组成的化合物分别叫三萜类和四萜类，由更多异戊二烯组成的化合物叫多萜类。挥发油中的萜类主要为单萜与倍半萜。多萜类在挥发油中并不存在，而为某些树脂、色素、橡胶等的成分。挥发油中的萜类化合物可以含氧或不含氧。对于大多数挥发油来说不含氧的烃类成分虽占大量，但多数无佳适香气因而不是重要成分。含氧衍生物有醇、醛、酮、醚、酸、酚、酯等，含量虽较少但大多具有优异香气，是挥发油中的重要成分。

（三）含量测定

主要原理是得用中草药中所含挥发油能随水蒸汽共同蒸馏出来收集在标准测定器中而计算其百分含量。常用的方法与仪器在中国药典中均有规定。

中药化学——生物碱类

生物碱类 (Alkaloids) 是存在于生物体 (主要为植物) 中的一类含氮的碱性有机化合物, 大多数有复杂的环状结构, 氮素多包含在环内, 有显著的生物活性, 是中草药中重要的有效成分之一。如黄连中的小檗碱 (黄连素)、麻黄中的麻黄碱、萝芙木中的利血平、喜树中的喜树碱、长春花中的长春新碱等。

含生物碱的中草药很多, 如三尖杉、麻黄、黄连、乌头、延胡索、粉防己、颠茄、洋金花、萝芙木、贝母、槟榔、百部等, 分布于 100 多科中。以双子叶植物最多, 依次为单子叶植物、裸子植物、蕨类植物。以罂粟科、豆科、防己科、毛茛科、夹竹桃科、茄科、石蒜科等科的植物中分布较多。同一科属或亲缘关系较近的科常含有同一结构或类似结构的生物碱, 但同一种生物碱亦可分布在多种科中, 如小檗碱在毛茛科、芸香科、小檗科的一些植物中都有存在。中草药中生物碱含量一般都较低, 大多少于 1%, 但有少数含量特别多或特别少的特殊情况, 如黄连中小檗碱含量可高达 8~9%, 金鸡纳树皮中生物碱含量为 10~15%, 而长春花中的长春新碱含量只有百万分之一。

(一) 通性

1. 大多数生物碱为结晶性物质, 味苦, 少数为液体 (如烟碱、槟榔碱)。
2. 一般生物碱均无色, 具旋光性, (多数呈左旋光性。) 但有少数例外, 如小檗碱

为黄色，胡椒碱无旋光性等，个别生物碱有挥发性，如麻黄碱。

3.大多数生物碱呈碱性反应。生物碱的碱性强弱，与它们分子中氮原子存在的状态有密切的关系。一般季铵碱 > 仲胺碱 > 叔胺碱。如氮原子呈酰胺状态，则碱性极弱或消失。有的生物碱分子具有酚性羟基或羧基，因而具有酸碱两性。

生物碱的碱性虽有强有弱，但一般都能与无机酸（盐酸、硫酸）或有机酸（酒石酸）结合成盐。

4.生物碱大多数不溶或难溶于水而溶于乙醇、氯仿、乙醚、苯等有机溶剂。生物碱盐类除了在乙醇中也能溶解外，其他溶解性能恰与生物碱相反。由于这一性质，可以使生物碱溶解在酸性溶液中（生物碱遇酸即结合成盐而溶于水中），如果在这酸性溶液中加入碱至碱性，生物碱盐类就会成为游离生物碱而自水溶液中析出。生物碱的这一溶解性能常在制取含生物碱类的中草药药物时，用于提取、分离与精制。

另有少数生物碱可溶于水而其盐类反而难溶，如小檗碱，麻黄碱可溶于水及有机溶剂，季铵类生物碱均易溶于水。

5.一般生物碱都可以与一些特殊试剂（称为生物碱试剂，常系重金属盐类或分子量较大的复盐以及特殊无机酸如硅钨酸、磷钨酸，或有机酸如苦味酸的溶液）作用生成不溶于水的盐而沉淀。利用这个性质可检查中草药中是否含有生物碱以及用以分离生物碱。

生物碱沉淀剂的种类很多，常用的有下面几种：

- （1）碘化汞钾试剂 在酸性溶液中与生物碱反应生成白色或淡黄色沉淀。
- （2）碘化铋钾试剂 在酸性溶液中与生物碱反应生成桔红色沉淀。
- （3）碘化钾碘试剂 在酸性溶液中与生物碱反应生成棕红色沉淀。

(4) 硅钨酸试剂 在酸性溶液中与生物碱反应生成灰白色沉淀。

(5) 磷钼酸试剂 很灵敏，在中性或酸性溶液中与生物碱反应生成鲜黄色或棕黄色沉淀。

在试验时，通常选用三种以上不同的生物碱沉淀试剂进行试验，如均为正反应表示检液中可能有生物碱存在。如须确证，则要进一步精制后，再行检验，如再次均成正反应，即可肯定有生物碱存在。如第一次试验时就对三种沉淀剂呈负反应，即可肯定多无生物碱存在。

6.有些生物碱能和某些试剂反应生成特殊的颜色，叫做显色反应，常用于鉴别某种生物碱。但显色反应受生物碱纯度的影响很大，生物碱愈纯，颜色愈明显。常用的显色剂有：

(1) 矾酸铵—浓硫酸溶液 (Mandelin 试剂) 为 1% 矾酸铵的浓硫酸溶液。如遇阿托品显红色，可待因显蓝色，土的宁显紫色到红色。

(2) 钼酸铵—浓硫酸溶液 (Froehde 试剂) 为 1% 钼酸钠或钼酸铵的浓硫酸溶液，如遇乌头碱显黄棕色，小檗碱显棕绿色，阿托品不显色。

(3) 甲醛—浓硫酸试剂 (Marquis 试剂) 为 30% 甲醛溶液 0.2ml 与 10ml 浓硫酸的混合溶液。如遇吗啡显橙色至紫色，可待因显红色至黄棕色。

(4) 浓硫酸 如遇乌头碱显紫色、小檗碱显绿色，阿托品不显色。

(5) 浓硝酸 如遇小檗碱显棕红色，秋水仙碱显蓝色，咖啡碱不显色。

生物碱的显色反应原理尚不太明了，一般认为是氧化反应、脱水反应、缩合反应或氧化、脱水与缩合的共同反应。

(二) 中草药中生物碱含量测定方法

中草药中生物碱的含量测定一般包括三个步骤——提取、分离精制与含量测定。现将常用方法简述如下：

1.提取：称取一定量的药材，根据生物碱的溶解性能碱化后用有机溶剂提取或用酸水或用乙醇提取得游离生物碱或其盐类。提取方法用冷浸法、渗漉法、回流提取法、离子交换法均可。

2.分离精制：多用溶剂法。利用生物碱在酸水中成盐，不溶于有机溶剂，碱化后游离易溶于有机溶剂的性质，反复于分液漏斗中萃取精制。有时亦可加某些试剂使杂质沉淀而除去或用氧化铝柱层析法去除杂质。

3.含量测定：以容量法应用最多，亦可用重量法、比色法、可见光与紫外光分光光度法、层析法等。容量法中又以酸碱滴定法较简便常用。即将用上述方法提取精制所得之生物碱溶于过量标准酸溶液中，用标准碱液回滴，从消耗的酸量算出生物碱的含量。

如果中草药中所含生物碱不止一种，则测得的为总生物碱含量，而以其中主要生物碱为代表计算的近似值。如需准确地测定某一生物碱的含量，则应分离得个别生物碱后再行测定。

（三）分类

按照生物碱的基本结构，已可分为 60 类左右。下面介绍一些主要类型：有机胺类（麻黄碱、益母草碱、秋水仙碱）、吡咯烷类（古豆碱、千里光碱、野百合碱）、吡啶类（菸碱、槟榔碱、半边莲碱）、异喹啉类（小檗碱、吗啡、粉防己碱）、吲哚类（利血平、长春新碱、麦角新碱）、莨菪烷类（阿托品、东莨菪碱）、咪唑类（毛果芸香碱）、喹唑酮类（常山碱）、嘌呤类（咖啡碱、茶碱）、甾体类（茄碱、浙贝母碱、澳洲茄碱）、二萜类（乌头碱、飞燕草碱）、其它类（加兰他敏、雷公藤碱）。

中药化学——甙类

甙类：（Glycosides）甙，又称配糖体或苷，是由糖或糖的衍生物（如糖醛酸）的半缩醛羟基与另一非糖物质中的羟基以缩醛键（甙键）脱水缩合而成的环状缩醛衍生物。水解后能生成糖与非糖化合物，非糖部分称为甙元（Aglycone），通常有酚类、蒽醌类、黄酮类等化合物。

（一）通性

1.大多数甙无色，无臭，具苦味。少数甙有色如黄酮甙、蒽甙、花色甙等。少数具甜味，如甘草皂甙。

2.多数甙呈中性或酸性，少数呈碱性。

3.多数甙可溶于水、乙醇，有些甙可溶于乙酸乙酯与氯仿，难溶于乙醚、石油醚、苯等极性小的有机溶剂。甙类在水或其他极性较大的溶剂中的溶解度，一般随结合的糖分子数的增加而加大。甙元的性质亦可影响甙的溶解度。如氰醇甙在水中易溶而黄酮甙就较难溶。甙元不溶于水，能溶于有机溶剂。

4.甙类易被稀酸或酶水解生成糖与甙元。但是有些植物体内原存在的甙中有数个糖分子，称为一级甙，水解时可先脱去部分糖分子生成含糖分子较少的次级甙，次级甙进一步水解得糖与甙元。甙水解成甙元后，在水中的溶解度与疗效往往都大为降低，因此在采集、加工、贮藏与制造含甙类成分的中草药时，必须注意防止水解。例如在采集时尽量减少植物体的破碎，采集后尽快干燥，贮藏中保持干燥，提取时不要在水溶液或酸性溶液中长时间放置等。

5.天然产的甙类一般具有一定的光学活性（大多为左旋性）而无还原性。水解后由于生成还原糖，往往变为右旋性并具还原性。这一性质可用于中草药中甙类成分

的检识。水解前后的还原性通常用 Fehling 试验来检查。

6.某些甙类如皂甙、黄酮甙等可与醋酸铅或碱式醋酸铅试剂生成沉淀，此沉淀脱铅后又可恢复成原来的甙。此性质可用于甙类成分的提取。

(二) 各类甙的性质与定性反应

由于甙元的化学结构种类很多，甙类一般分为下面几类：

1.含硫甙 (Thioglycosides) 又称芥子油甙，水解后生成异硫氰酸酯类 (芥子油) 与葡萄糖。这些酯类为有一定挥发性的油状液体，一般具有特殊气味，本类甙在十字花科植物中广泛分布，并有芥子酶共存，当含此类甙的中草药加水研磨时即因酶解生成异硫氰酸酯类而具刺激或其它生物性。如芥子中的芥子甙 (Sinigrin) 酶解后生成的黑芥子油即异硫氰酸丙烯酯，外用为皮肤发赤剂，有局部止痛、消炎作用。白芥子中的白芥子甙 (Sinalbin) 酶解后生成白芥子油即异硫氰酸对羟基苜酯，有相似作用。萝卜根中的特殊气味，即由其含有的萝卜甙 (Glucoraphenin) 酶解后生成的萝卜芥子油所致。

定性反应：取药材打碎，于 30℃ 放置 2 小时后进行蒸馏，收集馏出液，取馏出液 1 滴，加苯胍滴即生成氨基脲 (Semicarbazide) 衍生物结晶，可于显微镜下检视，可因熔点不同而区别各种异硫氰酸酯类化合物。

2.氰醇甙 (含氰甙, Cyanogenetic glycosides) 甙元为含氰基 ($-C\equiv N$) 的氰醇衍生物。氰甙在水中溶解度较大，不稳定，易被同存于植物体中的酶水解。甙元水解后可产生有毒的氢氰酸。如以苦杏仁中的苦杏仁甙为例：

苦杏仁具有镇咳作用即由于苦杏仁甙水解后产生的氢氰酸的镇咳作用所致。由于氢氰酸有毒用时必须控制服用剂量。枇杷仁、木薯根以及其他一些蔷薇科植物的

种子、叶与树皮中常有大量氰醇甙存在。在忍冬科、豆科、亚麻科等植物中亦有分布。

定性反应：取药材粉末 0.2 ~ 0.5g，置于小试管中，加少量水润湿，管口用软木塞塞住，上悬挂一条用水润湿的苦味酸钠试纸，将试管置 40 ~ 50℃ 水浴中加热，如有氰醇甙存在，会因水解产生的氢氰酸而使试纸由橙黄色变为砖红色。

3. 酚和芳香醇衍生的甙类 (Phenol glycosides) 此类成分在中草药中普遍存在。有不少具有一定的生物活性。如柳属 (Salix)、杨属 (Populus)、芍药属 (Paeonia)、松属 (Pinus) 等多种植物。

本类甙多为结晶体，无色，味苦。一般易溶于热水，能溶于冷水、乙醇，不溶于乙醚、氯仿等有机溶剂。游离甙元分子量小的常有挥发性，分子量较大者或结合成甙者均无挥发性。易水解生成甙元与糖。

柳树皮和杨树皮中的水杨甙 (Salicin) 有解热镇痛作用；牡丹皮和徐长卿中的牡丹酚 (Paeonol) 有镇痛镇静作用。杜鹃花科植物中所含的熊果甙 (Arbutin) 有抗菌作用。

本类甙或其水解产物一般可与三氯化铁试剂反应显色。如牡丹酚甙水解所生牡丹遇三氯化铁显红棕色。

4. 羟基蒽醌衍生物有蒽甙 (Anthraglycosides)、蒽醌 (Anthraquinone) 是具有下列结构的化合物，由它可产生一系列衍生物，并可与糖结合成甙。中草药内存在的多为羟基蒽醌衍生物及其甙类，部分为羟基蒽酚衍生物及其甙类和二蒽酮衍生物及其甙类。

本类成分在蓼科植物中广泛分布。豆科、茜草科、百合科等科植物中亦有存在，

含这类成分的常用中草药有大黄、何首乌、虎杖、决明子、番泻叶、茜草、芦荟等。

(1) 通性：常见的羟基蒽醌类衍生物有大黄中的大黄素 (Emodin)、大黄酸 (Rhein)、大黄酚 (Chrysophanol)、芦荟大黄素 (Aloe-emodin)、大黄素甲醚 (Physcion)、茜草中的茜草 (Alizarin) 等。

蒽醌与其甙元多呈黄色或桔红色，蒽醌易溶于水，在稀醇中的溶解度比在高浓度醇中大，难溶于乙醚、氯仿或其他与水不相混溶的有机溶剂。蒽醌元大多具结晶形，不溶或难溶于水，可溶于乙醇、氯仿、乙醚等有机溶剂中。蒽醌类衍生物多有荧光与升华性，遇碱显红色，遇醋酸镁的甲醇溶液显红色至紫色。蒽醌类成分大多具有致泻作用，有些有抑菌作用，如大黄酚与大黄素。

(2) 定性反应：

1) 药材断面加 1% 氢氧化钠 (钾) 或氢氧化铵溶液，显红色。此红色加酸则色褪而复现黄色。此反应亦可用中草药浸出液于滤纸上进行。

2) Borntrger 反应：取药材粉末约 0.1g 置试管中，加碱液数 ml 浸出，过滤，滤液呈红色，加盐酸酸化，可见红色又转为黄色，加数 ml 苯或乙醚振摇，可见有机溶剂层显黄色，分取苯或乙醚溶液，加碱液振摇，如碱液显红色示有羟基蒽醌衍生物。

3) 微量升华：取少量药材粉末进行微量升华，可见多种形状黄色升华结晶，加碱液结晶消失并显红色。

4) 醋酸镁反应：取药材粉末用甲醇加热浸出，取 1ml 浸出液加 0.5% 醋酸镁甲醇溶液数滴，如有蒽醌存在可显橙、红、紫等颜色，所显色泽与分子中羟基的数目与取代位置有关，如果分子中至少有两个酚性羟基位于不同苯环的 α 位上，如大黄素、大黄酸等显红色，两个酚性羟基位于同一苯环的 α 位如羟基茜草素显紫红色；

两个酚性羟基分别位于同一苯环的 α 位与 β 位如茜素显蓝紫色。所显色泽为羟基蒽醌与镁成络合物而致。

5) 定量方法： 一般有重量法、容量法、荧光法、比色法等。以比色法应用最广泛。主要原理是利用羟基蒽醌衍生物与碱液生成红色进行比色。且因游离的羟基蒽醌类一般生物活性较其甙类小、故要测定结合蒽醌的含量。兹简介比色法如下：

a) 标准曲线的制备： 精密称取 50mg 左右的 1, 8 - 二羟基蒽醌，于 250ml 容量瓶中用乙醚溶解并稀释至刻度。精密量取上述标准液 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00ml，分别放入 25ml 容量瓶中，在水浴上蒸去乙醚，加 5% 氢氧化钠及 2% 氢氧化铵混合碱液至刻度，摇匀，30 分钟后比色，以试剂为空白对照，绘出光密度——浓度的曲线。

b) 测定方法：

(1) 游离蒽醌的测定： 药材粉末（40 目）0.1~2g，在索氏提取器中以氯仿提取至无色，氯仿液以 5% 氢氧化钠及 2% 氢氧化铵混合碱液萃取至无色。碱液用少量氯仿洗涤，过滤，沸水浴中加热 4 分钟，冷至室温，调整至一定体积，30 分钟后同上法比色，由标准曲线计算含量。

(2) 结合蒽醌的测定： 药材粉末（40 目）0.1~1g 于三角烧瓶中加 30ml 5N 硫酸液回流水解 2 小时，稍冷后加 30ml 氯仿继续回流 1 小时，用吸管吸出氯仿液，加入 20ml 氯仿继续回流 1 小时，吸出氯仿液后再加 10ml 氯仿，重复操作至提取液无色。合并氯仿液，用少量蒸馏水洗涤，用同上混合碱液同法进行比色测定，测得之总蒽醌含量减去游离蒽醌含量，即得结合蒽醌含量。

5. 黄酮类及黄酮甙 (Flavonoid glycosides) 又称黄碱素类，是广泛存在于植物界的一类天然色素。在许多中草药内是有效成分，具有 C₆-C₃-C₆ 的基本碳架。从这个

基本碳架可以衍生出许多不同的结构。目前已知的约有 18 种类型，其中主要的有下列几种，在柏科、银杏科、杉科等裸子植物中尚有双黄酮（Biflavones）存在。大多数黄酮类化合物与葡萄糖或鼠李糖结合成甙，部分为游离状态或与鞣质结合存在。

（1）通性： 黄酮类大多为黄色结晶物，也有的是无定形粉末如白花色甙元和其甙类。异黄酮几无色或浅黄色。双氢黄酮与双氢黄酮醇均无色。黄酮甙一般易溶于热水、甲醇、乙醇、吡啶、乙酸乙酯与稀碱液，难溶于冷水及苯、乙醚、氯仿中。游离的黄酮类一般难溶于，较易溶于有机溶剂（在乙酸乙酯中溶解度较大）与稀碱液。一些黄酮类在紫外光下可显荧光，如以氨蒸汽或碳酸钠水溶液处理后荧光更明显。多数黄酮类可与镁盐、铝盐、铅盐等反应生成颜色较深的络合物。

（2）分布与作用： 黄酮类及黄酮甙在植物界分布广泛，许多中草药均含本类成分如槐花米、黄芩、陈皮、葛根、野菊花、水飞蓟、银杏叶等。以豆科、芸香科、菊科、唇形科的植物中较多。一般具降压、抗菌以及调节血管渗透压的作用，目前还发现有抑制肿瘤细胞与防护紫外线损伤的作用。

（3）定性反应

①药材粉末少量置试管中，加 95% 乙醇数 ml，温热浸出，过滤，滤液加镁粉与数滴浓盐酸，溶液变橙或红色。这是由于黄酮类被还原生成花色甙元与其二聚物所致。分子中羟基或甲氧基数目多时，色较深，C3 位上无羟基的黄酮类反应不明显。

②药材粉末的乙醇溶液加 1% 三氯化铝乙醇溶液，凡 3 位或 5 位有羟基的黄酮会因与 Al 产生络合物而显鲜黄色。

（4）定量方法： 一般有重量法、荧光法、比色法等，通常多用比色法。主要原理是根据黄酮类成分结构中有碱性氧原子，一般又多有酚羟基，可以与许多试剂产生颜色而制定。下面简介比色法。

①标准曲线的制备：精密称取标准芸香甙一定量，以乙醇溶解并稀释至每 ml 约合 60 μ g，精密量取 0.5 ~ 5.00 ml 不同量的此溶液，分别用乙醇稀释至 5.00 ml，准确加入 3ml 0.1M 三氯化铝溶液及 5ml 1M 醋酸钾溶液，放置 40 分钟，在分光光度计 415nm 测定光密度，绘制光密度—浓度标准曲线。

②测定方法：精密称取样品粉末（60 目）0.5 ~ 1.0g 于 100ml 锥形瓶中，精密加入一定量稀醇，将锥形瓶与内容物共称重（准确到 0.1g），水浴回流一定时间，冷后再称重，补充溶剂至原重，过滤，取一定量滤液稀释到适当浓度，取此液一定量，准确加入 3ml 0.1M 氯化铝溶液及 5ml 1M 醋酸钾溶液，另补充蒸馏水使总量为 13ml，40 分钟后同上比色，以同一滤液同样量加水至 13 ml 为空白对照，以标准曲线计算含量。

6. 香豆精及香豆精甙（Coumarin glycosides）香豆精又名香豆素，在植物中分布广泛，尤以伞形科、豆科、芸香科、菊科等植物中为多，原多数用为香料，后因发现其有扩张冠状动脉、抑制肿瘤与防御紫外线烧伤作用而受到重视。香豆精的基本结构如下所示，此外尚有呋喃骈香豆精类、异呋喃骈香豆精类衍生物。秦皮中的七叶树甙（Aesculin）、补骨脂中的补骨脂内酯（Psoralen）、亮菌中的假蜜环菌素甲（ArmillarisinA）等均属香豆精类及其衍生物。香豆精甙能溶于水、甲醇、乙醇、碱液，难溶于亲脂性有机溶剂，其甙元能溶于沸水、乙醇、甲醇、氯仿、乙醚及碱液，难溶于冷水。香豆精类成分多具有芳香性，能随水蒸汽挥发或升华，多有荧光，紫外光下或在碱往溶液中更为明显。

定性反应异羟肟酸铁试验：药材粉末 0.5g，加 5ml 甲醇，在热水浴中加热数分钟，过滤，滤液加 7% 盐酸羟胺甲醇溶液 2~3 滴，10% 氢氧化钠溶液 2~3 滴，水浴微热，冷后用稀盐酸调节 pH 为 3~4，加 1% 三氯化铁乙醇溶液 1~2 滴，如显红

色或紫色反应，示有香豆精类成分。

7.强心甙 (Cardiac glycosides) 本甙类为存在于自然界的一类对心肌有显著兴奋作用的甙类，在医药上多用为强心药。

(1) 通性：强心甙元为带有不饱和内酯环的甙体衍生物。此不饱和内酯环多数为五元环 (甲型)，少数为六元环 (乙型)，都连接在甙核的 C17 位上。

按照现代对甙体化合物的化学命名法，属于甲型强心甙元的基本结构称为强心甙 (cardenolide)，属于乙型甙元的基本结构称为海葱甙 (Scillanolide) 或蟾酥甙 (Bufanolide)。强心甙中的糖大多连接在 C3 羟基上，糖的分子为单糖、双糖或多个， α -羟基糖外，尚有一类特殊的糖—— α 去氧糖，如 D-洋地黄毒糖 (Digitoxose) D 夹竹桃糖等。

强心甙在植物体内存在形式常为一级甙。含强心甙的植物中通常同时有能水解该类甙的酶存在，能水解一级甙的糖链的 α -羟基糖 (一般为末位的葡萄糖) 部位而生成次级甙。无机酸可使强心甙完全水解成甙元与糖。

强心甙一般能溶于水、乙醇、甲醇等，可溶于乙酸乙酯、氯仿，难溶于乙醚、苯。强心甙易被酶、酸或碱水解。强心甙的生物活性与其化学结构有很大关系，如果被水解成甙元或内酯环被破坏，强心作用就减弱或消失。放在采集、贮藏、制造含强心甙的中草药过程中更应注意防止水解的问题。

(2) 分布：含强心甙的中草药有洋地黄、毛花洋地黄、黄花夹竹桃、毒毛旋花子，万年青、夹竹桃等。以玄参科、夹竹桃科、萝藦科、百合科、十字花科、桑科等植物中分布较多。

(3) 定性反应

① Keller — Kiliani (K — K) 反应： 药材粉末 1g 置锥形瓶中，加 70% 乙醇 10ml，水浴回流 30 分钟后过滤，滤液盛于小蒸发皿中，加热蒸干。残渣溶于 1ml 0.5% 三氯化铁—冰醋酸溶液，将溶液倾于小试管中，沿管壁徐徐加浓硫酸 1ml，二液面接触处显棕色环示有强心甙的存在；冰醋酸层显蓝绿色示有 α -去氧糖的存在，如样品含色素、树脂较多会影响颜色的观察，可先将样品用乙醚提去色素等，过滤，滤渣再同上法进行试验。

② 3, 5 二硝基苯甲酸试验 (Kedde 试验) 同上法制备药材的氯仿浸液，点样于滤纸上，再滴 3, 5 一二硝基苯甲酸试剂，显红色。本试验对六元不饱和内酯环型的强心甙呈阴性反应。此反应的原理是由于不饱和内酯环中 C21 活性次甲基的存在所致。

8. 皂甙 (Saponins) 又称皂素。因其水溶液经振摇后易起持久的肥皂样泡沫而得名。

(1) 通性： 大多数皂甙为白色或乳白色无定形粉末，富吸湿性，能溶于水、稀乙醇、甲醇、不溶于乙醚、氯仿、苯等有机溶剂。皂甙的水溶液遇醋酸铅或碱式醋酸铅试剂可产生沉淀。皂甙有去污作用，味辛辣，能刺激粘膜，尤其对鼻粘膜为甚，吸入鼻内可打喷嚏，口服后能促进呼吸道和消化道的分泌，所以常用为祛痰药。皂甙与血液接触后能破坏红血球，产生溶血现象，因此含皂甙的中草药不能用于注射，特别是静脉注射。皂甙溶血作用的大小随其种类不同而异，其溶血的最低浓度称为该皂甙的溶血指数 (Haemolytic index)，利用溶血指数可以测定中草药中皂甙的含量，但结果较粗略，口服皂甙不会产生溶血现象，可能因皂甙在胃、肠中被水解所致。皂甙多能与一些大分子醇或酚类如胆甾醇等结合生成分子化合物，此类分子化合物经过一定方法处理后可使其结合状态破坏而将皂甙重新析出，故此性质可用

于皂甙的提取分离。

(2) 分类： 根据皂甙元结构的不同可分为两类：

①三萜式皂甙 (Triterpenoid saponins) 皂甙元为三萜类衍生物，具 30 个碳原子。大多数在甙元上带有羧基，故又称酸性皂甙。在酸性溶液中形成较稳定的泡沫，能被醋酸铅试剂沉淀。本类皂甙在植物界分布较广，尤以石竹科、桔梗科、五加科、豆科等为多。桔梗、南沙参、党参、人参、三七、瞿麦、甘草、远志、紫菀、地榆等许多中草药都含有本类皂甙。其甙元有五环三萜与四环三萜二种，五环三萜又可分为 β -爱留米脂醇型 (β -Amyrin)、 α -爱留米脂醇型等多种类型。四环三萜又可分为羊毛脂醇型 (Lanosterol) 等多种类型。

②甾式皂甙 (Steroid saponins) 皂甙元为甾体衍生物，具 27 个碳原子。不具羧基，故又称中性皂甙。在碱性溶液中形成较稳定的泡沫，能被碱式醋酸铅试剂沉淀。本类皂甙主要存在于薯蓣科、百合科植物中，如各种薯蓣、七叶一枝花、土茯苓、知母、麦冬等。甾式皂甙因可作为合成甾体激素的原料而有重要意义。其甙元基本骨架为螺旋甾烷 (Spirostane)。

(3) 定性反应：

①取 0.5g 药材粉末，加水 5ml，煮沸浸出，过滤，浸出液放试管中激烈振摇，能产生持久 (15 分钟以上不消失) 蜂窝状泡沫。

②取药材粉末 1g 加水数 ml 煮沸，过滤得水浸液，取 1ml，加 2% 血球悬浮液 5ml 及生理食盐 5ml 摇匀，如放置 5 分钟后溶液变透明 (溶血)，示可能有皂甙存在。

③Liebermann - Buehard 反应： 药材粉末 1g，加 5~10ml 70% 乙醇热浸、浸出液蒸干，浓硫酸-醋酐试剂 1~2 滴，颜色由黄-红-紫-蓝示可能有三萜皂甙，如继

续变为绿色示可能有甾式皂甙存在。

(4) 定量方法： 可用重量法、比色法或溶血指数法测定。溶血指数法较方便，但其结果受条件（如试管大小、溶液 pH、温度、血液种类等）影响较大，故不够精确。简述方法如下：

①0.5% 药材浸出液的配制： 药材粉末以等渗磷酸盐缓冲液（或生理食盐水）精确配制成 0.5% 浓度。

②溶血指数的测定： 取直径、长短一致的 9 支小试管，分别精确吸入 0.1、0.2、0.3、……0.9ml 中草药浸出液，精密加缓冲液补足体积为 1ml，各试管中再各精密加 1ml 2% 血球悬浮液，各管摇匀后由可以产生完全溶血的中草药最低浓度来计算溶血指数。

③皂甙含量的测定： 用标准皂甙（最好是同一药中提出的纯皂甙）配成适当浓度的溶液，同上法测定溶血指数，从标准皂甙与中草药浸出液的溶血指数计算中草药中皂甙的百分含量。

9.其他甙类

(1) 环烯醚萜甙类(Iridoid glycosides)和裂环烯醚萜甙类(Secoiridoid glycosides)是由环烯醚单萜(Iridoids)衍生物与糖所成的甙类。广泛分布于植物界，尤以茜草科、玄参科、龙胆科、鹿蹄草科等为多，如地黄、栀子、玄参、龙胆、鹿蹄草等。目前已发现的在 80 种以上，因其具有多种生物活性而被日趋重视。

本类成分大多为结晶性或无定形固体，具吸湿性，易溶于水、醇、稀丙酮等极性度较大的溶剂。遇酸易水解。且常使植物组织变黑，常有特殊的显色反应。

(2) 木脂素(Lignans)及其甙类木脂素又称木脂体，是由二分子苯丙烯衍生物

聚合而成的化合物。多数为游离状态，或与糖结合成甙。五味子中的五味子素有降谷丙转氨酶的作用；鬼臼属(*Podophyllum*)多种植物的木脂素及其甙类有抗癌作用，但毒性大，芝麻中的芝麻素只杀虫剂的增效作用等。木脂素类多为白色晶体，具光学活性，游离者多难溶于水，能溶于有机溶剂。遇浓硫酸显色。

中药化学——植物化学成分的生源学说

植物中众多的化学成分有许多已阐明了它们的化学结构和药理作用，其中不少已用于临床。这些成分中有的已可用化学的或生物的方法进行合成。

但尚存在的问题是：这些成分在植物体内是怎样形成的？是由何种物质、经过什么新陈代谢途径形成的？为了解决这个问题，许多植物学、生物学、植物化学、生化学的研究工作者从可能的新陈代谢过程，生物化学反应等多方面地进行推测这些成分在植物体内的形成过程，这就是植物化学成分的生源学说（*Biogenesis Biogenetic Origin*）。

植物化学成分的生源研究主要是研究各类成分在体内生物合成的途径，各种酶在过程中所起的作用以及过程中所产生的各种中间产物的化学并测定它们的结构。生源的研究有多种设想与途径，因而也形成了多种学说，如异戊二烯法则、醋酸学说等已普遍应用于研究药用植物有效成分的生物合成及其途径。随着同位素示踪技术和化学技术的发展，生源研究的进展也更为迅速。

生源研究的意义基本上可归纳为下列几点：

1. 了解了各类成分的生物合成途径以及某种成分最初由何种物质（这种物质称为前体 *Precursors*）形成和各种中间产物后，就可以人为地于植物中注入前体或中

间产物来增加所需成分的积累和产量。达到人工控制、定向培育的目的。例如于枸橼酸的新陈代谢途径中加入乌头酶（Aconilase）就可以增加枸橼酸在植物体内的积累，因枸橼酸的生成过程中必须有此种酶的存在。这是研究植物生源最主要的目的。但是，前体并非一成不变，例如熊果甙在不同科时它们的生源就有可能不同。

2.从生源关系密切的成分中来扩大生物活性物质的资源。如三萜类与许多甾体衍生物类在生源上具密切关系，甾体衍生物类常具多种生物活性，三萜类成分在植物界分布广泛，故有可能从三萜类成分来寻找具广泛生物活性的物质。

3.从生源学说来确定某类成分的结构类别。如四环三萜类成分原分类不属于三萜，以后通过生源关系的探讨，才明确地将它们划在三萜范围内。

4.了解某类成分在植物体内的原始状态与代谢途径后，就可以为进行植物成分的生物合成提供理论规律，这将能更好地对生产与实践（如生药的采收时间与部位，有效成分的合成等）起指导作用。

植物体内各种成分的生源基本上可分为两类，一类是植物本身必须的营养物质如糖类，脂肪、蛋白质等成分的新陈代谢途径，一类是植物次生物质，如生物碱、甙类、萜类等成分的新陈代谢途径。有关这些代谢途径的学说很多，其中不少还是设想，例如认为醋酸酯—丙二酸酯（Acetate-Malonate）途径合成脂肪酸、酚性化合物、蒽醌等成分，3, 5-羟基—3-甲基戊酸酯（Mevalonate）途径合成萜类、甾类等成分，莽草酸（shikimic acid）途径合成芳香族氨基酸、有机酸及其他化合物；氨基酸途径合成生物碱等成分。

1.植物体内各类成分的生源关系

2.各类植物次生物的生源学说，列举数例说明它们的生物合成途径

(1) 有机酸类：有 ^{14}C 可以说明许多较复杂的有机酸类由 CH_3COOH 形成，如上所述 6-甲基水杨酸的生物合成途径；

(2) 生物碱：生物碱的生源学说曾有多种路线的设想，但目前已主要集中一种学说，即生物碱是由醋酸、单萜和多种简单氨基酸如苯丙氨酸 (Phenylalanine)、色氨酸 (Tryptophan)、蛋氨酸 (Methionine)、鸟氨酸 (Ornithine) 等作为前体而形成的。这些理论因为标记化合物的发展已可用实验证实。方法是给予植株以一定的具标记元素的化合物为前体，(常用的为具 ^{14}C 的化合物)，待植株经过一定时期的生长后，分离生物碱，从前体与生成物标记元素的位置来确定二者之间的关系。由于应用了这种技术，许多生物碱如烟碱 (Nicotine)、吗啡 (Morphine)、莨菪碱 (Hyoscyamine)、秋水仙碱 (Colchicine)、罂粟碱 (Papaverine)、芦竹碱 (Gramine) 等已证明是由氨基酸形成。有些简单的生物碱已可按生源学说途径在实验室里用氨基酸进行人工合成。目前关于生物碱的生源研究有一较大的突破，即认为除了上述各种前体外，还有许多特殊的中间物质参与了生物合成过程。

(3) 香豆精类

(4) 蒽醌类：许多蒽醌类成分在植物体内的前体至今未完全确定。有的学者认为苔藓酸 (Orsellinic acid, 广泛分布于地衣和真菌) 为一前体。由其形成蒽醌类成分的生源学说路线。

(5) 萜类：一般认为由 CH_3COOH 与辅酶 A (Coenzyme A, 简作: COA) 缩合成酯，再经过脱水、氧化-还原、环化、分子重排等反应形成 C_5 — C_{10} — C_{15} — C_{20} — C_{30} — C_{40} 的各种萜类。

以上仅列举了部分植物化学部分的生源学说，由于大家对此项工作的意义日益重视，有关生源研究的科研工作日益增多，原来的一些设想也得到了实验证实。但

由于植物成分的本身种类和结构变化多样，加上在这些成分生物合成过程中所产生的各种中间产物的化学结构以及它们之间关系的复杂性，植物成分的生源研究还需要进行大量的深入的工作。

中药化学——植物分类系统与化学成分的关系

现代植物分类是按照植物形态的异同、习性的差别以及亲缘关系的远近系统排列的。因此，一般说来，在植物分类系统中位置愈接近的植物，它们的亲缘关系就愈接近。植物分类系统与化学成分的关系，实际上是指植物亲缘关系与化学成分的关系。

各种植物由于新陈代谢类型的不同，产生了各种不同的化学物质——生物碱类、甙类、萜类等等。这些化学成分在植物中的遗传和变异，是与植物系统位置、植物的环境条件（气候、土壤与生物等）密切有关的。植物分类系统与化学成分的关系可大致归纳为下述几个方面：

1.每一种植物在恒定的环境条件下、具有制造一定的化学成分的特性，而这个特性是这种植物的生理生化特征。如颠茄产生莨菪烷衍生物类生物碱，人参产生三萜类皂甙，薄荷产生萜类等等。

2.亲缘关系相近的植物种类由于有相近的遗传关系，往往具有相似的生理生化特征。亲缘关系愈近，共同性愈多；亲缘关系愈远，共同性愈少。如异喹啉类生物碱主要分布于多心皮类及其近缘类植物的一些科中，如木兰科、睡莲科、马兜铃科、防己科、毛茛科、小檗科、罂粟科、芸香科等。这些科中的生物碱的化学结构也显示相互之间有紧密的亲缘关系，与产生它们的植物科之间的亲缘关系一致。吲哚类生物碱中最大的一族为鸡蛋花烃（Plumerane）型吲哚生物碱，这族生物碱仅存在于

夹竹桃科中的鸡蛋花亚科植物中。同属植物的亲缘关系很相近，因而往往含有近似的化学成分。如小檗属（*Berberis*）植物含小檗碱，大黄属（*Rheum*）植物含羟基蒽醌衍生物等等。

3.一般说来与广泛存在于植物界的代谢产物有更近似化学结构的简单化学成分（如黄嘌呤与咖啡碱化学结构很近似），在植物界的分布较广，分布的规律性不明显。有些化学成分在系统发育过程中，经过一系列的突变，因而结构也较复杂，如马钱子碱、奎宁等。这类物质的分布往往只限于某一狭小范围的分类群中。但某些起源古老的成分，虽经一系列突变，结构亦较复杂，但它们在植物界中的分布，还是有一定范围的，而且这种类型成分与植物亲缘之间的联系表现得更为明显和突出，例如上述异喹啉类生物碱的分布。

植物分类系统与化学成分间存在着联系性这一概念，已广泛应用于药用植物的研究、野生资源植物的寻找等方面。如具有降压与安定作用的蛇根碱（*Reserpine*）自印度的夹竹桃科萝芙木属植物蛇根木 *Rauvolfia serpentina* (L.) Benth ex Kurz 中发现后，从该属的其他约 20 种植物中亦发现了利血平，并根据植物的亲缘关系在萝芙木属的两个近缘属中找到了同类生物碱。为了发掘具抗菌作用的小檗碱的资源植物，经植物分类学与植物化学综合研究，发现小檗碱在中国主要分布在 5 个科（小檗科、防己科、毛茛科、罂粟科、芸香科）16 个属的多种植物中，而以小檗科小檗属较理想。又据研究，莨菪烷类生物碱主要集中分布于茄科茄族（*Solaneae*）中的天仙子亚族（*Hyoscyaminae*）、茄参亚族（*Mandragorinae*）及曼陀罗族（*Datureae*）植物中，并发现了含碱量较高，有生产价值的新原料植物——矮莨菪（*Przewalskia shebbearei* (C.E.C.Fischer) Kuang, ined）及马尿泡（*P. tangutica* Maxim.）。再如生产可的松等激素药物的原料——甾体皂甙，不仅在

薯蓣属 (*Dioscorea*) 的几十种植物中有发现, 而且在亲缘关系相近的一些科中也有发现。必须注意的是, 植物的系统发育与其所含化学成分的关系是十分复杂的。由于植物界系统发育的历史很长, 发掘出来的古生物学资料不够齐全, 加上多数植物的化学成分尚未明了, 有些成分的分布规律还未被揭示及认识, 所以, 有关植物的系统发育与化学成分的关系的研究尚未成熟, 有待于进一步研究。在应用植物分类系统与化学成分间的联系性时, 必须具体问题具体分析。

近年来, 在植物分类学与植物化学这二门学科间出现了一门新的边缘学科——植物化学分类学 (*Plant chemotaxonomy*)。它的主要研究任务是:

(1) 探索各级分类群 (如科、属、种等) 所含化学成分 (包括主要成分、特有成分和次要成分) 及其合成途径。

(2) 探索各种化学成分在植物系统中的分布规律。

(3) 在以往研究的基础上, 配合传统分类学及各有关学科, 从植物化学成分的角度, 共同探索植物的系统发育。

显然, 这一新兴学科在认识植物系统发育方面有重大的理论意义, 并可为有目的地开发、利用植物的资源、寻找工业原料等提供理论依据。例如通过对毛茛科与单子叶植物的百合目植物所含生物碱、甾体化合物、三萜化合物、氰醇甙和脂肪酸等五类化学成分的比较分析, 发现二者具有很多类似的化学成分, 有的成分甚至仅为它们所共有。联系到百合目与毛茛科的一些原始类群在形态和组织解剖上的某些相似性, 从而认为二者有着十分密切的亲缘关系, 即单子叶植物通过百合目起源于原始的毛茛科植物。这一研究结果在了解客观存在的植物系统发育的真实情况方面, 具有一定的理论意义。

又如根据国内外在药用植物研究工作方面的大量实践、目前从中国药用植物中

大致归纳出一些具有重要生物活性的成分（生物碱、黄酮类、萜类、香豆精等）及药理作用的植物类群。由此可见，植物化学分类学是一门富有活力的新学科，它的研究成果值得药用植物学与药用植物化学工作者重视与运用。

中药化学——各类化学成分

中草药所含化学成分很复杂，通常有糖类、氨基酸、蛋白质、油脂、蜡、酶、色素、维生素、有机酸、鞣质、无机盐、挥发油、生物碱、甙类等。每一种中草药都可能含有多种成分。在这些成分中，有一部分具有明显生物活性并起医疗作用的，常称为有效成分，如生物碱、甙类、挥发油、氨基酸等。

中草药之所以有医疗作用，主要因所含有效成分所致。除过去早有研究并已广泛应用的许多中草药有效成分，如黄连中抗菌消炎的小檗碱（黄连素）、麻黄中平喘的麻黄碱、萝芙木中的降压成分利血平等外，近年来，国内外均陆续发现了更多的中草药有效成分，特别是在抗肿瘤、治疗心血管疾病和慢住气管炎等疾病的生物活往成分方面研究得更多。另一些成分则在中草药里普遍存在，但通常没有什么生物活性，不起医疗作用，称为"无效成分"，如糖类、蛋白质、色素、树脂、无机盐等。

但是，有效与无效不是绝对的，一些原来认为是无效的成分因发现了它们具有生物活性而成为有效成分。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作用，天花粉蛋白质具有引产作用；鞣质在中草药里普遍存在，一般对治疗疾病不起主导作用，常视为无效成分，但在五倍子、虎杖、地榆中却因鞣质含量较高并有一定生物活性而是有效成分；又如粘液通常为无效成分，而在白及中却为有效成分等。

中草药化学成分不仅与中草药的医疗作用有着密切的关系，而且对于鉴定中草

药的品种、质量以及加工炮制、贮藏、栽培引种、资源发掘都有重要意义。因此，在研究中草药的工作中，必须了解中草药化学成分的组成、性质、分布、以及对中草药成分的鉴定、含量测定、提取分离、结构鉴定等有关知识。

中药化学复习——结构测定

中药化学成分特别是有效成分的结构鉴定(测定)是中药成分研究的重要步骤。如果不能鉴定结构，说明研究中草药化学成分没有结果，更谈不上更进一步的研究，如药代动力学研究、结构改造等。

中药化学成分鉴定的方法

要进行中药化学成分结构鉴定，首先要保证样品的纯度，如果被测样品达不到一定纯度，则无法鉴定结构式。鉴定结构式采用的方法有化学法(利用化学反应等)、波谱法等。波谱法是非常准确的先进方法，包括紫外光谱(UV)、红外光谱(IR)、核磁共振法($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)、质谱法(MS)等。

如果被测成分是已知化合物，在确定纯度后，不必作很多鉴定工作，选择其中几种即可。如果能得到已知物的标准品或对照品，将被测定成分和标准品进行色谱分析(TLC或HPLC)， R_f 值或保留时间一致，混熔点不下降，红外光谱完全一致，分子量一致，就可说明被测成分和对照品一致。如果得不到标准品，则和文献中已知物的红外光谱(最好是已知物图谱)、质谱数据进行对照，有时还需和已知物的NMR谱数据进行对照，如果一致则说明被测成分和文献报道成分一致。

如果被测成分为未知物，则要作很多工作。对未知成分的结构测定，也要注意

文献工作，注意该中药的来源，注意同种属植物中化学成分的研究情况，收集信息，对结构鉴定很有益处。未知物的鉴定基本有二种情况，一种是全新结构的化合物，一种是基本骨架已知，而只是取代基种类不同或位置不同，对后一种情况，收集文献资料对鉴定结构非常有用。

中药化学成分的鉴定程序

对一个化合物，一般按下列步骤进行鉴定：

纯度的确定

(1) 首先观察外形、颜色是否单一纯正，晶形是否一致。

(2) 色谱分析：薄层色谱结果为单一斑点，应注意点样量不可太小，展开剂不可只选一种。有时可用气相色谱和高效液相色谱法，结果为单一色谱峰。

(3) 熔点测定：熔点距一般应小于 2°C 。

物理常数的测定

物理常数固体样品包括熔点、比旋度等；液体样品包括沸点、折光率、比旋度等。

分子式测定

采用高分辨质谱法得到分子离子峰，可直接得出分子式。如无高分辨质谱则可先测出分子量（一般用质谱），再进行元素分析测出所含元素及百分含量，求出实验式，最后计算出分子式，实验值与理论值应非常接近。

化合物功能团和分子骨架的推定

采用的方法有计算不饱和度、化学反应、IR 光谱、UV 光谱、NMR 谱、MS 数

据，综合分析，有时与已知物进行比较，以确定被测样品的基本骨架与功能团（取代基）。

化学结构的确定

通过综合分析所有波谱数据，必要时作一些特殊的测试，如 NMR 中的一些新方法，甚至作 X 射线衍射等测试，确定化学结构式。如果有可能，进行人工合成，将从中药中提取分离所得样品与人工合成品进行全面比较来证明结构式的正确性。

中药化学复习——分离纯化方法

将中药的提取液经浓缩（或不浓缩）后，较长时间放置，就可析出沉淀，再经重结晶可得单体成分，这是个别现象，如从槐米中提取芦丁。如果要得到更多的成分，或者要系统地研究一味中药中的化学成分，则需经过比较复杂的过程，一般是经过初步分离纯化，得到某一类型的总成分（混合物），或者得到极性相近的一混合物，再经过进一步分离得到单体成分。分离方法有很多种。

系统溶剂分离法

较常用的作法是将中药乙醇或甲醇提取液适当浓缩后，与某种担体（如硅藻土、硅胶等）混合均匀，干燥后，用极性不同的溶剂，极性由小到大分别提取。

然后再选择方法进行分离。也可以将药材粗粉直接用极性不同的溶剂分别提取，得各个部分。

两相溶剂萃取法

萃取法是利用混合物中各成分在互不混溶的溶剂中分配系数不同而分离的方法。可将被分离物溶于水中，用与水不混溶的有机溶剂进行萃取，也可将被分离物溶在与水不混溶的有机溶剂中，用适当 pH 的水液进行萃取，达到分离的目的。

简单萃取法

在中药成分的系统研究中，常采用的方法是将中药水提取液适当浓缩，或将中药乙醇（甲醇）提取液适当浓缩，回收醇后，加入适量水，用极性不同的与水不混溶的有机溶剂，极性由小到大，如选用石油醚（或己烷）、氯仿（或乙醚）、醋酸乙酯、正丁醇，分别进行萃取，分别回收溶剂得到极性不同的萃取物。在某些情况下也可只选 1~2 种溶剂进行萃取。

分离碱性成分（生物碱）或酸性成分，可调节溶液的 pH 值后再进行萃取是常用的方法。

pH 梯度萃取法

此法是分离生物碱类成分、酸性及酚性成分的一种方法。是利用被分离成分的碱性或酸性不同而采用的方法。

连续萃取法

为克服使用分液漏斗多次萃取的操作麻烦，可采用连续萃取器。这一仪器利用两溶剂的比重不同，自然分层和分散相液滴穿过连续相溶剂时发生传质。选择连续萃取法时，需视所用溶剂的比重大于或小于被提取的水溶液比重的情况，而采用不同式样的仪器。

液滴逆流分配法

此法需特殊的仪器，多用于极性较大的成分的分离，关键是选择好固定相和流

动相。

沉淀法

此法是将被分离物溶于某种溶剂中，再加入另外一种溶剂或试剂，使某种或某些成分析出沉淀，而某些成分保留在溶液中经过滤后达到分离的一种方法。可以使杂质沉淀析出，也可使欲得成分沉淀析出。

制药中较常用的方法是中药的水提取液浓缩到一定程度后，加入浓乙醇使含醇量达到一定浓度，使一些成分析出沉淀，通常为 50~80%，具体含醇量视欲得到的成分的结构及性质而定。此法通常称为“水煮醇沉法”。用此法可除去或得到多糖类等成分。

铅盐法曾被应用于分离具有酸性和中性的成分，目前已较少用。[具体操作法]

在中性醋酸铅沉淀部分可得到含羧基及邻二酚羟基的成分，如有机酸、粘液质、鞣质、某些黄酮等。碱式醋酸铅沉淀部分得到只有一个酚羟基的成分以及中性皂苷等。经碱或醋酸铅沉淀后的水或醇液中有中性成分。因铅对人有害，生产中最好不用此法。

根据被分离成分结构选用某些特殊试剂使某些成分沉淀，经分解沉淀得欲得的成分，如水溶性生物碱的分离常用雷氏盐沉淀法。

盐析法

盐析法是在中药水提液中，加入无机盐至一定浓度，或达饱和状态，可使某些成分在水中溶解度降低，从而与水溶性大的杂质分离。常作盐析的无机盐有氯化钠、硫酸钠、硫酸镁、硫酸铵等。例如自黄藤中提取掌叶防己碱，自三颗针中提取小檗碱在生产上都是用氯化钠或硫酸铵盐析制备。有些成分如原白头翁素、麻黄碱、苦

参碱等水溶性较大，在提取时，亦往往先在水提取液中加入一定量的食盐，再用有机溶剂提取。

分馏法

对于完全能够互溶的液体系统，可利用各成分沸点的不同而采用分馏法，中药化学成分的研究工作中，挥发油及一些液体生物碱的分离即常用分馏法。例如毒芹总碱中的毒芹碱和羟基毒芹碱，前者沸点为 166~167℃，后者为 226℃，彼此相差较远，即可利用其沸点的不同通过分馏法分离。

一般说来，液体混合物沸点相差在 100℃以上，可将溶液重复蒸馏多次即可达到分离的目的，如沸点相差在 25℃以下，则需采用分馏柱，沸点相差越小，则需要的分馏装置越精细。

结晶法

结晶法是分离和精制固体成分的重要方法之一，是利用混合物中各成分在溶剂中的溶解度不同来达到分离的方法。

结晶法所用的样品必须是已经用其他方法提得比较纯的时候，才能采用此法精制，如果中药的粗提取部分的纯度很差，则很难得到结晶，因结晶乃同类分子自相排列，如果杂质过多，则阻碍分子的排列。

有些中药成分的结晶若含有两种以上的成分时，就可用分步结晶法使之分离。

结晶的纯度可由化合物的晶形、色泽、熔点和熔距、薄层色谱或纸色谱等作初步鉴定。一个单体纯化合物一般都有一定的熔点和较小的熔距，同时在薄层色谱或纸色谱中经数种不同展开剂系统检定，也为一个斑点者，一般可以认为是一个单体化合物。

色谱法

定义 色谱法又称色层法或层析法，是分离和鉴定化合物的有效方法。

应用

(1) 分离混合物 在中药提取物的有效部位中，往往含有结构相似、理化性质相似的几种成分的混合物，用一般的化学方法很难分离，可用色谱法将它们分开。

(2) 精制化合物 在提取、分离得到有效成分时，往往含有少量结构类似的杂质，不易除去，也可利用色谱法除去杂质得到纯品。

(3) 鉴定化合物 在一定条件下，纯粹的化合物在薄层色谱或纸色谱中都有一定的 R_f 值，在气相色谱和高效液相色谱中有一定的保留时间，所以利用色谱法可以鉴定化合物的纯度或利用标准品的对照来初步确定两种性质相似的化合物是否为同一物质。

色谱条件的选择

由于中药有效成分类型不同，性质各异，所以选择色谱条件是不同的。

一般生物碱的分离可用硅胶或氧化铝柱色谱，对于极性较高的生物碱可用分配色谱，而对季铵型水溶性生物碱也可用分配色谱或离子交换色谱。

苷类的色谱分离往往决定于苷元的性质，如皂苷、强心苷，一般可用分配色谱或硅胶吸附色谱。

挥发油、甾体、萜类包括萜类内酯，往往首选氧化铝及硅胶色谱。

黄酮类化合物、鞣质等多元酚衍生物可用聚酰胺吸附色谱。

有机酸、氨基酸一般可选用离子交换色谱，有时也用分配色谱。有些氨基酸也

可用活性炭吸附色谱。

对于大分子化合物，如多肽、蛋白质、多糖，常用凝胶色谱。

总的来说，对非极性成分往往考虑用氧化铝或硅胶吸附色谱；若极性较大则采用分配色谱或弱吸附剂吸附色谱；对酸性、碱性、两性成分可采用离子交换色谱，有时也可用吸附色谱及分配色谱等。

中药化学复习——溶剂提取法

原理及常用溶剂

选用什么样的溶剂提取中药成分，取决于溶剂的性质和被提取成分的化学结构及溶解性。溶剂可分为水及酸水或碱水。亲水性有机溶剂、亲脂性有机溶剂。

根据“相似相溶原理”，欲提取亲脂性成分应选用亲脂性溶剂，欲提取亲水性成分则选用水及亲水性溶剂。应注意的是乙醇、甲醇虽然属于亲水性溶剂，它们可与水随便混溶，但很多亲脂性成分可溶于乙醇、甲醇，所以乙醇或甲醇溶液中既有水溶性成分，也有很多脂溶性成分。乙醇或甲醇中可加入水配成不同浓度的乙醇或甲醇，根据提取成分的情况可选用适当浓度的醇进行提取。

提取方法

用溶剂提取中药成分，常用浸渍法、渗漉法、煎煮法、回流提取法、连续提取法等。同时，原料的粉碎度、提取时间、提取温度、设备条件等因素也都能影响提取效率，必须加以考虑。

(1)浸渍法:浸渍法是将处理过的药材,用适当的溶剂在常温或温热(60~80℃)的情况下浸渍以溶出其中成分。本法适用于有效成分遇热易破坏以及含多量淀粉、

树胶、果胶、粘液质的中药的提取。但浸出率较差，特别是用水为溶剂，其提取液易于发霉变质，须注意加入适当的防腐剂。

(2) 渗漉法：渗漉法是向中药粗粉中，不断添加浸出溶剂使其渗过药粉，从渗漉筒下端出口流出浸出液的一种浸出方法。当溶剂渗进药粉溶出成分比重加大而向下移动时，上层的溶液或稀浸液便置换其位置，造成良好的浓度差，使扩散能较好地进行，故浸出效率较高，浸出液较澄清，但溶剂消耗量大、费时长、操作仍嫌麻烦。

(3) 煎煮法：煎煮法是将中药粗粉加水加热煮沸，将中药成分提取出来的方法。此法简便，药中大部分成分可被不同程度地提出，但含挥发性成分及有效成分遇热易破坏的中药不宜用此法，对含有多糖类中药，煎煮后，药液比较粘稠，过滤比较困难。

(4) 回流提取法：如用易挥发的有机溶剂加热提取中药成分时，则需采用回流提取法以减少溶剂消耗，提高浸出效率。但受热易破坏的成分不宜用此法，且溶剂消耗量仍大，操作亦麻烦。

(5) 连续提取法：为了弥补回流提取法中需要溶剂量大、操作较烦的不足，可采用连续提取法。实验室常用脂肪提取器或称索氏提取器。连续提取法提取液受热时间长，因此对受热易分解的成分不宜用此法。

分离方法篇

中药化学之根据物质分子大小差别进行分离

物质分子大小不同的化合物可用透析法、凝胶过滤法、超滤法、超速离心法等分离。

1.凝胶过滤法

凝胶过滤法也叫凝胶渗透色谱、分子筛过滤、排阻色谱，系利用分子筛分离物质的一种方法。

常[医学教育网搜集整理]用的有葡聚糖凝胶（Sephadex-G）以及羟丙基葡聚糖凝胶（Sephadex-LH-20）。Sephadex G 只适于在水中应用。Sephadex LH-20 既可在水中应用，又可在由极性与非极性溶剂组成的混合溶剂中应用。

2.膜过滤法

膜过滤法主要包括渗透、反渗透、超滤、电渗析、透析、[医学教育网搜集整理]液膜技术等。透析法多用于水溶性的大分子和小分子物质的分离，如蛋白质、酶、多糖分离过程中的脱盐。按照孔径大小，可将透析膜分为：微滤膜、超滤膜、反渗

透膜、纳米膜。

中药化学之根据物质的吸附性差别进行分离

1.物理吸附基本规律 — 相似者易于及附

硅胶、氧化铝是极性吸附剂，遵循“相似者易于吸附”的经验规律。活性炭为是非极性吸附剂，与硅胶、氧化铝相反。

为避免发生化学吸附，酸性物质宜用硅胶，碱性物质则宜用氧化铝进行分离。

2.极性及其强弱判断

化合[医学教育网搜集整理]物的极性由分子中所官能团决定

3.吸附色谱法应用

4.聚酰胺

聚酰胺吸附属于氢键吸附，酰胺羰基与酚类、黄酮类化合物的酚羟基，或酰胺键上的游离氨基与醌类、脂肪酸上的羰基形成氢键缔合而产生吸附。吸附强弱则取决于各种化合物与之形成氢键缔合的能力。

聚酰胺特别适合分离酚类、醌类、黄酮类化合物。

(1) 形成氢键的基团数目越多，吸附能力越强。

(2) 成键位置对吸附力也有影响。易形成分子内氢键者，其在聚酰胺上的吸附相对减弱。

(3) 分子中芳香化程度高者，则吸附性增强；反之则减弱。

一般情况下，各种溶剂在聚酰胺术上的[医学教育网搜集整理]洗脱能力由弱至强，

可大致排列成下列顺序：

水→甲醇→氢氧化钠水溶液→甲酰胺→二甲基甲酰胺→尿素水溶液

5.大孔吸附树脂

(1) 吸附原理

大孔吸附树脂是吸附性和分子筛性原理相结合的材料。吸附性是由于范德华引力或产生氢键的结果，分子筛性是由于其本身多孔性结构所决定的。

(2) 影响吸附的因素

大孔吸附树脂本身的性质、溶剂的性质和化合物的性质是影响吸附的 3 个重要因素。

(3) 大孔吸附树脂的应用

(4) 洗脱液的选择

洗脱液可使用甲醇、乙醇、丙醇、乙酸乙酯等。

中药化学之根据物质溶解度差别进行分离

1.结晶及重结晶法

利用不同温度可引起物质溶解度改变的性质来分离物质。选择结晶溶剂的原则是：对要结晶的成分热时溶解度小，冷时溶解度大，对杂质冷热都不溶或冷热都易溶。另外要求结晶溶剂不与待结晶物质发生化学反应；沸点较低、易挥发；无毒或毒性很小。

判断结晶纯度的方法。

(1) 晶型均一，色泽均匀。

(2) 有一定的熔点和较小的熔距，熔距应在 2 度以内。

(3) TLC 或 PC 分别用三种以上溶剂系统检识，同[医学教育网搜集整理]单一圆整斑点。

(4) HPLC 或 GC 检查呈现单峰。

2. 沉淀法

(1) 在溶液中回入另一种溶剂以改变混合的极性，使一部分物质沉淀析出。如：水提醇沉法（除去多糖或蛋白质）；醇提水沉法（除去树脂或叶绿素）；醇提乙醚沉淀或丙酮沉淀法（使皂苷沉淀析出）

(2) pH 法：对酸性、碱性或两性有机化合物来说，常可通过加入酸、碱以调节溶液的 pH 值，改变分子的存在状态（游离型或解离型），从而改变溶解度而实现分离。

酸提碱沉法（使生物碱类成分沉淀）。碱提酸沉法（使黄酮、蒽醌等沉淀）；等电点法（使蛋白质沉淀）

(3) 盐类沉淀法：通过加入某种沉淀试剂，使生成水不溶性的类沉淀。

中药活性筛选——生物色谱法

生物色谱法（Biochromatography）是 20 世纪 80 年代中后期问世，由生命科学与色谱分离技术交叉形成的一种极具发展潜力的新兴色谱技术。它利用药物产生效

应（或毒性）一般是通过药物与靶点即生物大分子包括受体、通道、酶等结合的原理，应用于药物活性成分的筛选、药物作用机理的研究。它使效应成分的分离与筛选结合在一起，进而探讨药物的作用机理，是化学成分 - 效应 - 作用机理联动的一种药物研究方法，尤其适合于天然药物效应物质基础的研究，其独特的优点为其展示了光明的发展前景。

现代生命科学已阐明了细胞、细胞膜的结构组成，并逐步了解了酶、受体、抗体、传输蛋白、DNA、肝微粒体等在生命活动中所起的重要生理作用。若将这些活性生物大分子、活性细胞膜、甚至活细胞作为配体固着于色谱担体上，制成一种生物活性填料，用于现代色谱分析技术，形成一种能够模仿药物与生物大分子、靶体或细胞相互作用的色谱系统，这样药物与生物大分子、靶体间的相互作用就能用色谱中的各种技术参数定量表征，我们就可以方便地研究药物与生物大分子、靶体或细胞间的特异性、立体选择性等相互作用，筛选活性成分，揭示药物的吸收、分布、活性、毒副作用、构效关系、生物转化、代谢等机理，探讨药物间的竞争、协同、拮抗等相互作用。

因此，建立中药生物色谱技术，可以模拟生理或病理状态下药物在体内进行生物活性表达的一些关键步骤，将中药或中药复方中的效应物质进行分离，能使效应成分的分离与筛选结合在一起，克服了以往先从中药中分离有效部位或单体，再分析其药效，从而使成分分离与效应筛选脱节的弊端；对已知结构的化合物进行中药效应成分及作用靶点分析，加强中药效应物质基础、作用机理的研究。由于该技术能较快的提供中药的效应物质基础，并通过制备型 HPLC 制备相当数量的纯品，就有可能针对性地设计提取工艺，以尽可能多地富集效应成分；了解了效应物质基础，就有可能针对效应物质制定质量标准，也就可能针对效应物质的理化特征，研究其

制剂形式，以保证药品的安全、有效、可控、稳定、均匀，实现中药研究的现代化。

本研究首先采用红细胞膜材料包被硅胶载体作为固定相，然后将此固定相装柱，经过最适条件考核后在线检测当归水提液的乙酸乙酯部位、正丁醇部位和剩余水提液在红细胞膜包被的硅胶载体固定相色谱柱上的色谱行为，发现当归水提液的乙酸乙酯部位在此色谱柱上有多组分保留，采用 HPLC/MS 联用技术鉴定被保留成分分子量分别为 190, 192, 194, 206, 224, 226, 242, 278, 380, 382amu 的 10 个化合物，是为红细胞膜包裹硅胶生物柱色谱法。这一方法同时存在的缺点是难以既考虑红细胞膜所需要的温度、压力、离子强度及溶液 pH 等要求，又顾及色谱分析所需要的压力、流动相及无机盐离子等条件，难以达到既使生物材料选择性结合中药效应成分又让色谱分离效应成分发挥最佳状态。

为了解决红细胞膜包裹硅胶生物柱色谱法的研究过程中存在的问题，第二阶段研究以红细胞直接与中药提取液孵育后，洗去未结合的成分，接着用低 pH 缓冲液使红细胞靶点失活，得到与靶点结合的效应成分，再对得到的效应成分进行色谱分析。此法获得初步成功；实验过程中也发现由于红细胞释放微量的细胞内容物，有一定的干扰作用。

第三阶段研究改用分离红细胞膜作为生物固相材料，建立红细胞膜固相色谱法。本方法主要工作分四步进行，第一步先对拟分析药材的指纹图谱进行研究，作为下一步红细胞膜固相色谱研究的基础。第二步是在模拟机体内环境的条件下，首先让红细胞膜与药材提取液中的有效成分进行特异性结合，然后用缓冲溶液洗去未被红细胞膜特异性结合的其它成分，红细胞膜保留的成分即是与红细胞膜靶点特异性结合的成分，这样就得到了对红细胞靶点有激活或抑制作用的成分。接着用低 pH 缓冲溶液将与靶点特异性结合的成分从红细胞膜上洗脱下来，以 HPLC 进行色谱分析，

得到特征性的谱图。第三步研究与红细胞膜靶点特异性结合成分的色谱特征，与药材提取液的指纹图谱对照，确定特征峰在指纹图谱中的位置，并以此特征图谱作为指征，利用制备型高效液相色谱仪制备出纯品，用 HPLC-MS 和 NMR 技术进行分子量与结构分析，最后确定与红细胞膜靶点特异性结合的成分。第四步进行药理活性分析。

中药化学成分试验

中药化学成分预试验大全（12）：挥发油、油脂

挥发油、油脂

（1）油斑检查：油斑挥发 → 挥发油； 油斑不消失 → 油脂或类脂

（2）磷钼酸反应：喷洒 5% 磷钼酸试液 → 蓝色（油脂、三萜、甾醇）

最后重点提醒：以上各试剂的配制方法最好参照药典来配制，原因一是上面写得很详细，二是药典中有个规定，药典上配制的溶液要是要用到乙醇的，如果没有

指定用无水乙醇，一般是要用 95%的乙醇的。

另外附一个试剂的配法：

氯化钠明胶试剂：[医学教育.网搜.集整理]2g 氯化钠和 1g 明胶，再加上 100g 水，现配。

中药化学成分预试验大全（11）：蒽醌

蒽醌

(1) 碱液反应： $+10\%NaOH \rightarrow$ 红色 $+H_2O_2 \rightarrow$ 红色不褪 $+H^+ \rightarrow$ 红色褪去

(2) 醋酸镁反应： $+1\%MgAc_2 \rightarrow$ 红色

(3) 薄层层析检查：吸[医学教育.网搜.集整理]附剂——硅胶 G

展开剂——Pet: EtOAc

显色剂——UV \rightarrow 黄色荧光

5%NaOH \rightarrow 红色

中药化学成分预试验大全（10）：强心苷

强心苷

(1) Kedde 试剂： $+3, 5$ -二硝基苯甲酸试液 \rightarrow 紫红色

(2) Baljet 试剂： $+碱性苦味酸试液 \rightarrow$ 橙或橙红色

(3) Legal 试剂： $+亚硝酰铁氰化钠试液 \rightarrow$ 紫红色

(4) K-K 反应： $+FeCl_3/冰 HAc、浓 H_2SO_4 \rightarrow$ 上层绿~蓝色（2-去氧糖）界面

红棕色

(5) 薄层层析检查: 吸附剂——硅胶 G 或中性氧化铝

展开剂—— n-BuOH: HAc: H₂O (4: 1: 5)

显色剂—— 碱性 3, 5-二硝基苯甲酸试液 → 紫红色

碱性苦味酸试液 → 橙红色

中药化学成分预试验大全(9): 香豆素、内酯

香豆素、内酯

(1) 开闭环反应: +1%NaOH → 澄清 +2%HCl → 混浊

(2) 异羟污酸铁反应: +7%盐酸羟胺、10%KOH Δ +稀 HCl、FeCl₃ → 红色

(3) 重氮盐试剂: +对硝基苯胺、亚硝酸钠 → 红色

(4) 薄层层析检查: 吸附剂——酸性硅胶 G 或硅[医.学教育.网搜.集整理]胶 G 或酸性氧化铝

展开剂—— 甲苯-乙酸乙酯-甲酸 (5: 4: 1)

显色剂—— UV → 蓝色荧光

异羟污酸铁试液 → 红色

中药化学成分预试验大全(8): 甾体

甾体

(1) Lieberman—Burchard 反应: +醋酐-浓硫酸 → 黄-红-紫-污绿

(2) 氯仿-浓硫酸反应: +氯仿-浓硫酸

氯仿层→红或青色

硫酸层→绿色荧光

(3) 五氯化锑或三氯化锑反应: + SbCl_3 或 SbCl_5 →红色

(4) 薄层层析检查: 吸附剂——中性[医学教育网搜集整理]氧化铝或硅胶 G

展开剂—— C_6H_6 -MeOH; CHCl_3 -MeOH

显色剂——10%磷钼酸 →蓝-蓝紫色

5%三氯化锑试液 →红、棕红或绿色

中药化学成分预试验大全(7): 生物碱

生物碱

(1) 沉淀反应——碘化汞钾试剂 →白色或浅黄色沉淀

碘化铋钾试剂 →橘红色沉淀

碘—碘化钾试剂 →浅棕或暗棕色沉淀

硅钨酸试剂 →浅黄或黄棕色沉淀

磷钨酸试剂 →浅黄色沉淀

磷钼酸试剂 →白色或淡黄色沉淀

苦味酸试剂 →黄色结晶或非结[医学教育网搜集整理]晶形沉淀

鞣酸试剂 →棕黄色沉淀

氯化金试剂 → 黄色结晶

氯化铂试剂 → 白色结晶

雷氏铵盐 → 红色无定形沉淀

(2) 薄层层析检查: 吸附剂——碱性氧化铝 (III级, 干法铺板)

硅胶 G (稀碱湿法铺板)

展开剂——氯仿: 甲醇

显色——UV; 碘化铯钾

7、有机酸

(1) PH 试纸检查

(2) 溴酚兰试液: 喷洒 → 蓝色背景黄色斑点

(3) 薄层层析检查: 吸附剂——硅胶 G 或酸性氧化铝

展开剂——C₆H₆: EtOH

显色剂——0.1%溴酚兰试液 → 黄色

中药化学成分预试验大全 (6): 黄酮及其甙类

黄酮及其甙类

(1) 盐酸-镁粉反应: +HCl-Mg → 红色

(2) 三氯化铝反应: +AlCl₃ → 黄色

(3) 浓氨水反应: +NH₃ → 亮黄或橙色

(4) 薄层层析检查：吸附剂——聚酰胺或硅胶 G

(1) 盐酸—镁（或锌）粉试验：取检品的乙醇溶液 1ml，加放少量镁粉（或锌粉），然后加浓盐酸 4-5 滴，置沸水浴中加热 2-3 分钟，如出现红色示有游离黄酮类或黄酮甙（以同法不加镁或粉做一对照，如两管都显红色则有花色素存在。如继续加碳酸试液使成碱性即变成紫色双转变为蓝色，即证明含花色素）。

黄酮类的乙醇溶液，在盐酸存在的情况下，能被镁粉还原，生成花色甙元而[医学教育.网搜.集整理]呈现红色或紫色反应（个别为淡黄色、橙色、紫色或蓝色）。这是由于酮类化合物分子中含有一个碱性氧原子，致能溶于稀酸中被还原成带四价的氧原子即锌盐。本法是鉴别黄酮类的一个反应。但花色素本身在酸性下（不需加镁粉）呈红色，应加以区别。

【注】①此反应仅在化学结构中，第三位上带羟基的酮醇类显色较明显，而其它黄酮烷酮类均不甚明显。因此试验呈阴性反应是不能做出否定的结论，尚需结合其他实验再做结论。②试验应在醇中进行，水分多会影响颜色的生成。此反应较慢，有时需置水浴上加热，以促使反应的进行。

(2) 荧光试验：

①三氯化铝试验：取检品的乙醇溶液点于滤纸片上（干后再点 1 次，使其浓度适中），干后，喷雾 1% 三氯化铝乙醇试液，在紫外光灯下观察，呈现黄色、绿色、橙色等荧光为黄酮类；呈现天蓝色或黄绿色；荧光，则为二氢黄酮类。这是区别二氢黄酮类化合物的一种鉴别反应。

②硼酸丙酮枸橼酸丙酮试验：取检品的乙醇溶液 1ml，在沸水浴上蒸干加入饱和硼酸丙酮溶液及 10% 枸橼酸丙酮溶液各 0.5ml，蒸去丙酮后，在紫外光灯下观察，管内呈现强烈的绿色荧光（黄酮或其甙类）。

(3) 碱液试验：取检品的乙醇溶液点于滤纸片上（干后，再点一次，使其溶液集中），干后，喷 1% 碳酸钠溶液或在氨蒸气中熏几分钟，呈现亮黄、绿或橙黄色。如将氨气熏过的滤纸露置空气中，颜色逐渐褪去而变为原有的颜色（黄酮或其甙类）。

中药化学成分预试验大全（5）：酚类和鞣质

酚类和鞣质

(1) FeCl_3 试剂：+1% FeCl_3 试液 → 蓝、暗绿或蓝紫色

(2) 三氯化铁-铁氰化钾试剂：喷洒 → 蓝色斑点

(3) 香草醛-盐酸试剂：喷洒 → 红色（间苯二酚、间苯三酚）

(4) 重氮盐试剂：+对硝基苯胺、亚硝酸钠 → 红色

(5) 薄层层析检查：吸附剂——硅胶 G 或纤维素

展开剂—— n-BuOH: HAc: H_2O ; 15% HAc

显色剂——1% FeCl_3 试液

1% 三氯化铁-1% 铁氰化钾试液 → 蓝、绿或黑色

鞣质与酚类的区别：+明胶 —— 沉淀

上清液 +1% FeCl_3 试液 → 蓝、暗绿或蓝紫色

(1) 三氯化铁试验：取检品的水溶液 1ml，加[医学教育网搜集整理]三氯化铁试液 1-2 滴，呈现绿色、污绿色、蓝黑色或暗紫色（可水解鞣质显蓝-蓝黑色，缩合鞣质显绿色-污绿色）。

鞣质均是多羟基酚的衍生物，即多元酚，能和三价铁离子发生颜色反应生成复

杂的络盐。

【注】此反应如遇有矿酸或有机酸、醋酸盐等存在，能阻碍颜色的生成。硝基酚类对三氯化铁试剂无明显反应。

(2) 明胶试验：取检品的水溶液 1ml，加氯化钠明溶液 2-3 滴，即生成白色沉淀物。

鞣质有凝固蛋白的性能。

(3) 溴试验：取检品的水溶液 1ml，加溴试液 1-2 滴，生成白色或沉淀物，示可能含有酚或儿茶酚鞣质。

【注】过多的溴会阻碍鞣质的沉淀，因此溴水不宜多加。

(4) 香草醛-酸试验：取检品的水溶液点于滤纸片上，干后，喷雾或滴加香草醛-盐酸试液，呈现红色斑点（多元酚类物质）。

(5) 鞣质、酚类薄层层析检出反应：

① 吸附剂：聚酰胺；硅胶；石膏：水（5：1：7）调成状，涂成薄板，105℃ 烘干 45 分钟。

② 展开剂：乙醇：醋酸（100：2）；正丁醇：乙酸乙酯：水（5：4：1）；苯：甲醇（95：5）。

③ 显色剂：10% 三氯化铁溶液；1% 三氯化铁乙醇溶液与 1% 铁氰化钾水溶液（1：1）显蓝-紫色斑点。

中药化学成分预实验大全（4）：糖和苷

糖和苷

(1) 斐林试剂: +硫酸铜、酒石酸钾钠 —— 砖红色沉淀 (还原糖)

(—) +1%HCl+NaOH 沉淀 (苷元)

△30min 上清液 (+) (多糖、苷)

(2) Molish 反应: + α -萘酚-浓硫酸 →紫红色环

(3) 银镜反应: +0.1N 硝酸银、5N 氨水 →银褐色 (还原糖)

(4) 薄层层析检查: 吸附剂——硅胶 G 或纤维素

展开剂—— n-BuOH: Pd: H₂O; 15%HAc

显色剂—— 苯胺-邻苯二甲酸

(1)碱性酒石酸铜试液:取检品的水溶液 1 - 2ml(如为醇溶液须将醇蒸发除去),加入碱筒酒石酸铜试液 1ml,于沸水浴上加热 5 分钟,产生棕红色或砖红色氧化亚铜沉淀,示有还原糖。

还原糖能使二价铜盐 (蓝色) 还原成氧化亚铜, 醛糖的醛基氧化成羧基:

【注】①如检液呈酸性, 应先碱化。②此反应所产生的沉淀由于条件不同, 其颜色也不同, 质点上的呈黄色, 质点大的呈红色。有保持性胶体存在时, 也常产生黄色沉淀。③取样品中含有其他醛、酮及还原较强的其他成分, 或中划药制剂中附加的抗氧剂、; 葡萄糖等均可显阳性反应。

(2) α 萘酚试验 (Molisch 紫环反应): 取检品的水溶液 1ml, 加 5% 萘酚试液数滴振摇后, 沿管壁滴入 5 - 6 滴浓硫酸, 使成两液层, 待 2 - 3 分钟后, 两层液面出现紫红色环 (糖、多糖或甙类)。

多糖类遇浓硫酸被水解成单糖, 单糖被浓硫酸脱水闭环, 形成糠醛类化合物,

在浓硫酸存在[医学教育.网搜.集整理]在下与 α 萘酚发生酚醛缩合反应，生成紫红色缩合物。

【注】①甙的分子结构中含有糖基，一般属于单糖类，如葡萄糖，鼠李糖、半乳糖，但也有含二分子糖（双糖）或多分子糖（多糖）。在上述反应条件下，甙被水解成单糖，因此甙萘酚试验，系分子中糖部分的反应。②由于此反应较为灵敏，如有微量滤纸纤维或中草药粉末存在于溶液中，都能产生上述反应。故滤过时应加注意。

（3）多糖的确证试验：取检品的水溶液 5ml 于水蒸发至干，加入 1ml 蒸馏水，再加入乙醇 5ml，如出现沉淀，滤过收集后用少量热乙醇洗涤，再将沉淀物溶于 3ml 蒸馏水中，做下列试验。

①碘试验：取检品的水溶液 1ml，加碘试液 1 滴，观察颜色变化，如呈蓝黑色为地衣糖；紫黑色为糊精；蓝色加热消失，冷后蓝色再现为淀粉。

②多糖水解：取检品的水溶液 1ml，加入稀盐酸 5 滴，置沸水浴中加热 10 - 15 分钟，然后用 10% 氢氧化钠液中和至中性，再加新配制的碱性酒石酸铜试液 4 滴，另取检液 1ml，不加酸水解直接加入上述试液 4 滴，两管同置水浴上煮沸 5 - 6 分钟。如果水解后生成棕红色常物的量比未经水解的多，则示有多糖。

多糖水解后产生单糖，利用单糖的还原性，使铜离子还原成氧化亚铜。

中药化学成分预试验大全（3）：皂苷

皂苷

（1）泡沫试验：振摇 → 大量持续性泡沫

+0.1M HCl 二管泡沫高度相同（三萜皂苷）

+0.1M NaOH 碱管高于酸管（甾体皂苷）

（2）溶血试验：+2%红血球悬浮液 →溶血

（3）Lieberman—Burchard 反应：+醋酐-浓硫酸——

紫红色（三萜皂苷）

黄-红-紫-污绿（甾体皂苷）

（1）泡沫试验：取检品的水溶液 2ml 于带塞试管中，用力振摇 3 分钟，即产生持久性蜂窝状泡沫（维持 10 分钟以上），且泡沫量不少于液体体积的 1/3。

【注】常用的增溶剂吐温、司盘，振摇时均能产生持久性泡沫，要注意区别。

（2）溶血试验：取试管 4 支，分别加入滤液 0.25、0.5、0.75 ml，然后依次分别加入生理盐水 2.25、2.0、1.75、1.5 ml，使每一个试管中的溶液都成为 2.5ml，再将各试管加入 2% 的血细胞悬液 2.5ml，振摇均匀后，同置于 37℃ 水浴或 25 - 27℃ 的室温中注意观察溶血情况，一般观察 3 小时即可，或先滴红细胞于显微镜下，然后滴加检液看血细胞是否消失。如有溶血现象示正反应。

【注】①鞣质对血红细胞有凝集作用，干扰溶血试验的观察，应事先除去（可用取胜酰胺粉吸附或用明胶沉淀）。②检液应为中性溶液。

（3）醋酐浓硫酸试验（Liebermann Burchard 反应）取检[医学教育网搜集.整理]品的水溶液置蒸发皿中，于水浴上蒸干，残渣加入少量冰醋酸使溶解，再加入醋酐浓硫酸（19: 1）试液，呈现红紫色并变成污色绿色（甾类、三萜类成分或皂甙）

（4）区别甾体皂甙和三萜皂甙：取带塞试管两支，各盛检品的水溶解 1 ml，1

支加 0.1N 盐酸溶液 2ml, 另一支加 0.1N 氢氧化钠溶液 2ml 用力振摇 1 分钟 (需左右手交替振摇各半分钟), 观察两管泡沫的多少, 若两管泡沫体积相同或酸管多, 示含三萜皂甙; 若加碱管泡沫多于加酸管示含甾体皂甙。

三萜皂甙为酸性皂甙在酸性水溶液中形成较稳定的泡沫; 甾体皂甙为中性皂甙在碱筒溶液中能形成较稳定的泡沫。

浓硫酸、高氯酸、高氯酸-香草醛、浓硫酸-香草醛等的显色原理主要是使羧基脱水, 增加双键结构, 再经双键位移, 双分子缩合等反应生成共轭双键系统, 又在酸作用下形成阳碳离子盐而显色。

中药化学成分预试验大全(2): 氨基酸、多肽、蛋白质

氨基酸、多肽、蛋白质

(1) 加热沉淀试验: 加热煮沸 → 混浊或沉淀 (蛋白质) + 5% H_2SO_4 (不加热) → 混浊或沉淀

(2) 双缩脲反应: +40% NaOH , 1% CuSO_4 → 紫色、红色或紫红色 (多肽、蛋白质)

(3) 茚三酮反应: +0.2% 茚三酮试液 → 蓝或蓝紫色 (氨基酸、多肽、蛋白质)

(4) 吲哚醌反应: +吲哚醌试液 → 各种颜色 (氨基酸)

(5) Millon 反应: + Hg , H_2NO_2 → 红色 (蛋白质分子中有酪氨酸组成)

(6) Hopkins-Cole 反应: +乙醛酸, 浓硫酸 → 各色 (蛋白质分子中有色氨酸组成)

(7) 氨基酸的薄层层析检查: 吸附剂——硅胶 G

展开剂—— n-BuOH, n-BuOH: HAc: H₂O

显色剂——0.25%茚三酮试液 →紫红色斑点

(1) 加热或矿酸试验: 取检品的水溶液 1ml 于试管中, 加热至沸或加 5% 盐酸, 如发生混浊或有沉淀示含有水溶性蛋白质。

(2) 缩二脲试验: 取检品的水溶液 1ml, 加 10% 氧化钠溶液 2 滴, 充分摇匀, 逐渐加入硫酸铜试液, 随加摇匀, 注意观察, 如呈现紫色或紫红色示可能含有蛋白质和氨基酸。

凡蛋白质结构中含有两个或两个以上肽键 (-CONH-) 者均有此反应, 能在碱性溶液中与 Cu²⁺[医学教育网搜集整理]生成络合物, 呈现一系列的颜色反应, 二肽呈蓝色, 三肽呈紫色, 加肽以上呈红色, 肽键越多颜色越红。

(3) 茚三酮试验, 取检品的水溶液 1ml, 加入茚三酮试液 2-3 滴, 加热煮沸 4-5 分钟, 待其冷却, 呈现红色棕色或蓝紫色 (蛋白质、胺类、肽类及氨基酸)。

氨基酸与茚三酮的水合作用, 氨基酸氧化成醛、氨和二氧化碳, 而茚三酮被还原成仲醇, 与所生成的氨及另一分子茚三酮缩合生成有蓝紫色的化合物。

【注】

① 茚三酮试剂主要是多肽和氨基酸的显色剂, 反应在 1 小时内稳定。试剂溶液 pH 值以 5-7 为宜, 必要时可加吡啶数滴或醋酸钠调整。

② 此反应非常灵敏, 但有个别氨基酸不能呈紫色, 而呈黄色, 如脯氨酸。

(4) 氨基酸薄层层析检出反应:

① 吸附剂: 硅胶 G。

②展开剂：(1) 正丁醇：水 (1: 1) (2) 正丁醇：醋酸：水 (4: 1: 5)

③显色剂：0.5% 茚三酮丙酮溶液，喷雾后于 110℃ 烘箱放置 5 分钟，显蓝紫色或紫色。

中药化学成分预试验大全 (1)

系统预试法——应用一些简单的定性试验，对中药中所含各类化学成分作全面检查。

单项预试法——根据需要，有重点的检查某类成分或某药效成分。

方法：试管反应+薄层层析检查

中草药主要来源于植物。植物的化学成分较复杂，有些成分是植物所共有的，如纤维素、蛋白质、油脂、淀粉、糖类、色素等。有些成分仅是某些植物所特有的，如生物碱类、甙类、挥发油、有机酸、鞣质等。

各类化学成分均具有一定的特性，一般可由药材的外观、色、嗅、味等作为初步检查判断的手段之一。如药材样品折断后，断面不油点或挤压后有油迹者，多含油脂或挥发油；有粉层的多含淀粉、糖类；嗅之有特殊气味者，大多含有挥发油、香豆精、内酯；有甜奈者多含糖类；味苦者大多含生物碱、甙类、苦味质；味酸者含有有机酸；味涩者多含有鞣质等等。

中草药所含化学成分均为多类的混合物，分析时常常互相干扰，不易得到正确结果。因此需根据中草药所含各种化学成分的溶解度、酸碱度、极性等理化性质，再用各类成分的鉴别反应加以鉴别。

一、预试溶液的制备

1、 水提取液——糖、多糖、有机酸、皂苷、酚类、鞣质、氨基酸、多肽、蛋白质.....

2、 乙醇提取液——酚类、鞣质、有机酸、香豆素、强心苷、黄酮、蒽醌、甾体.....

3、 5%HCl-乙醇提取液——生物碱

4、 石油醚提取液——甾体、萜类、脂肪油.....

(一) 鉴别注意事项

1. 根据各成分不同性质, 选用适宜的溶剂提取, 以保证等成分能被提取出来。

2. 检品提取液的浓度应足以达到各该反应的灵敏度。

3. 检品提取液的酸碱度 (pH) 值应不致影响鉴别反应中所需要的 pH 值。相差甚大时应事先调节。

4. 提取液较深时, 常易影响观察鉴别反应的效果, 此时可适当稀释, 或进一步提纯。

5. 鉴别反应时应注意防止多类成分的相互干扰, 以免出现假阳性, 或颜色不正等情况。最好在化学鉴别的同时, 做空白试验和对照试验 (用已知含某类成分的中草药或纯品做阳性对照)。

6. 在鉴别试验中, 如果某一类成分的几个鉴别反应结果不一致时 (即有的呈阳性反应, 有的呈阴性) 则应进行全面分析。首先应注意呈阳性反应的试验是否属于该类成分的专一反应, 否则应检查其他类成分能否产生该反应, 从多方面加以判断。但也应注意, 某些反应只能对某一类成分中的某个化学基团呈阳性反应, 如检查黄酮类的盐酸——镁粉试验, 它只对黄酮类中的羟基黄酮类 (黄酮

醇类)反应明显,其余类的黄酮类则不甚明显,但也不能轻易否定不是黄酮类,为了避免孤立和片面的下结论,一定要全面考虑综合分析。

中草药化学成分一般鉴别试验屯只是一个初步判断,最后确证尚需进一步提纯,以鉴定后才能予以肯定。