

中草药化学成份预试

(内部参考资料)

浙江人民卫生实验院药物研究所

一九七二年九月

前 言

在毛主席革命路线的指引下，全国广大医药卫生人员，遵循毛主席“中国医药学是一个伟大的宝库，应当努力发掘、加以提高。”的教导，积极投入到中草药防病治病的群众运动中，广泛应用土方草药，走中西医结合的道路，正为创造祖国统一的新医学新药学作出贡献。

为了努力发掘整理提高祖国医药遗产，自中草药中分离提取有效成分，以去粗取精，提高疗效，更好地为工农兵服务。我们根据兄弟单位先进经验，结合我们在过去工作中，对中草药（药用植物）化学成分预试的点滴体会，编印成小册子，供参考。

由于我们学习马列主义、毛主席著作不够，难免存在缺点错误，希批评指正。

目 录

中草药化学成份简单介绍

一、生物碱类.....	(1)
二、甙类.....	(2)
1. 皂甙.....	(2)
2. 黄酮甙.....	(3)
3. 蒽甙.....	(3)
4. 强心甙.....	(4)
5. 香豆精甙.....	(4)
三、挥发油.....	(4)
四、鞣质 (单宁)	(5)
五、蛋白质.....	(5)
六、醣类.....	(6)
七、有机酸.....	(6)
八、油脂、蜡.....	(6)

中草药化学成份预试

一、一般物理性状的观察及水蒸气蒸馏、微量升华。...	(7)
二、用水提取.....	(8)
三、用醚、乙醇相继提取.....	(9)
四、各类成份预试验。.....	(11)
生物碱类.....	(11)

I. 化学反应.....	(11)
I. 纸层层析.....	(12)
II. 薄层层析.....	(13)
甙类.....	(13)
(一) 黄酮甙.....	(14)
I. 化学反应.....	(14)
I. 纸层层析.....	(15)
II. 薄层层析.....	(15)
(二) 皂甙.....	(16)
I. 化学反应.....	(16)
I. 纸层层析.....	(17)
II. 薄层层析.....	(17)
(三) 强心甙.....	(18)
I. 化学反应.....	(18)
I. 纸层层析.....	(19)
II. 薄层层析.....	(19)
(四) 香豆精甙.....	(20)
I. 化学反应.....	(20)
I. 纸层层析.....	(20)
II. 薄层层析.....	(21)
(五) 蒽甙.....	(22)
I. 化学反应.....	(22)
I. 纸层层析.....	(22)
II. 薄层层析.....	(22)
挥发油.....	(23)
鞣质.....	(23)
I. 化学反应.....	(23)

Ⅱ. 薄层层析.....	(23)
蛋白质类.....	(25)
Ⅰ. 化学反应.....	(25)
Ⅱ. 纸层层析.....	(25)
Ⅲ. 薄层层析.....	(25)
糖类.....	(26)
Ⅰ. 化学反应.....	(26)
Ⅱ. 纸层层析.....	(26)
Ⅲ. 薄层层析.....	(27)
有机酸.....	(27)
化学反应.....	(27)
油脂类.....	(27)
Ⅰ. 化学反应.....	(27)
Ⅱ. 薄层层析.....	(28)

附 录

一、层析方法简介.....	(29)
二、常用试剂的配制.....	(33)
三、中草药化学成分预试反应表.....	(36)
四、部分中草药化学成分简表.....	(37)

中草药化学成分简单介绍

中草药体内的化学成分是非常复杂的，种类较多，有些成分是所有中草药体内生活过程中必需的，称为固有成分，一般无特殊的药理作用，如淀粉、糖、蛋白质、油脂、纤维素、叶绿素、树脂、粘液、无机盐、有机酸等，一般含量较高，但有些也具有一定的治疗疾病的作用；另外有一些成分，如生物碱、甙类、内脂、酚类、甾体类、挥发油等，在中草药体内含量较低，而且有的只存在于某些中草药中，但是这些成分，药理作用往往较强，因此一般把这些成分，称为活性成分，或特殊成分，检查中草药成分时，也往往以这些成分为主。但值得注意的是，对有效成分和无效成分的认识，决不能看成是固定不变的，必须根据实际情况灵活掌握，以免遗漏。现将中草药体内的主要化学成分简单介绍如下：

一、生物碱类

生物碱是中草药体内一类含氮的有机化合物，有似碱的性质，故称生物碱。大多数存在于双子叶植物，在单子叶植物中较少，裸子植物和隐花植物中更少，含生物碱较多的科属有防己科、茄科、豆科、夹竹桃科、石蒜科、罂粟科、毛茛科（乌头属）、马钱科（马钱属）、小蘗科（小蘗属）等。

生物碱一般具有碱性，味苦，与酸结合成盐，多数是无色结晶性或非结晶形固体，呈左旋性，少数是液体，或有颜色和萤光，有特殊而显著的生理作用。

生物碱大多不溶或难溶于水，能溶于苯、乙醚、氯仿、乙醇等有机溶剂中，但生物碱与酸结合生成的盐类，可溶于水和乙醇而不溶或难溶于其他有机溶剂中。

一般生物碱及其盐类均可与某种或数种生物碱沉淀试剂作用，生成难溶性化合物或复盐而产生沉淀，也可与某种或数种显色试剂呈各种颜色反应，利用这种沉淀反应和显色反应，可以检查中草药体内是否含有生物碱。

二、甙 类

甙是中草药体内含有的一类复杂的有机化合物，由某种糖和某种非糖物质（甙元）组成，是中草药中一类重要成分，广泛分布于植物界，几乎存在植物体的各个部分，其含量随着植物的产地，年次，季节，及成长的程度有显著不同。

甙类大多数呈中性或微弱酸性，为无色无臭有苦味的结晶体，少数为无晶形，易溶于水，可溶于甲醇，乙醇，也有能溶于氯仿和醋酸乙酯的，难溶于醚或苯，酶和稀酸溶液均可使甙类水解产生糖和甙元。

甙类的溶液呈左旋性，没有还原作用，但水解后因产生单糖，具有较强的还原作用，同时其溶液由左旋性变成右旋性，甙类的水溶液与碱式醋酸铅作用，产生沉淀。

甙的种类很多，重要的有以下几种：

1. 皂甙：

皂甙为多环性高分子化合物与糖所成的一类甙，溶解于水中，强烈振摇能发生持久性泡沫，微碱性时更显著，加热泡沫不消失（此性质可与蛋白质引起的泡沫区别），很类似肥皂的泡沫，故称皂甙。

皂甙广泛存在于蔷薇科、石竹科、无患子科、桔梗科、百

合科、薯蓣科、五加科、山茶科、远志科、龙舌兰科等中草药中。

皂甙多为中性或酸性非结晶性无定形粉末，有很强的吸湿性，易溶于水及90%以下的乙醇，甲醇中更易溶解，难溶于无水乙醇，不溶于醚、苯、氯仿；可被稀酸或酶分解，生成皂甙元和糖。

皂甙对粘膜有刺激性，与血液直接接触时，有溶解红血球的作用，因此含皂甙的制剂，不能作注射用，但内服则无此毒性。

按皂甙元的化学结构，皂甙又可分为三萜式皂甙，和甾体皂甙两大类，甾体皂甙在植物界分布的情况不如三萜式皂甙普遍，但由于某些甾体皂甙元可以作为合成激素的原料，所以在制药工业上有重要意义。

2. 黄酮甙：

黄酮甙是黄酮及其衍生物与糖类缩合而成的一类甙。在芸香科、兰科等中草药中最为常见，在唇形科、豆科、蓼科、菊科、伞形科、茄科等中草药中亦均有发现，一般以叶及花中含量较多。

黄酮甙及其游离甙元，多为淡黄色结晶性粉末，其甙极微溶于冷水，可溶于热水，能溶于热乙醇中，而甙元则难溶于水，易溶于乙醇、醚。

3. 蒽甙：

蒽甙是羟基蒽醌和糖类缩合而成的一类甙，在中草药体内常存在于蓼科、鼠李科、百合科、豆科、茜草科等。

蒽甙一般呈黄色，能溶于水和乙醇、难溶于醚，氯仿等有机溶剂；但游离的甙元则较易溶于有机溶剂而不溶于水，且有升华性，在常压下加热即可升华，不被破坏，因此提取时宜用90%乙醇渗漉，在回收乙醇时也应60℃以下进行，不论是蒽

甙或其游离的甙元，大多易溶于碱性水溶液而现深红色，加入过氧化氢溶液颜色不褪，加酸酸化则红色消退。

4. 强心甙：

强心甙为强心甙元与多种不同的糖结合而成。大多含有多数分子的糖核，其甙元部分都包括环戊烷甲基全氢菲的母核，和强心甙元结合的糖除常见的葡萄糖、鼠李糖外，还有强心甙所特有的糖，称为 α -去氧糖。这一类化合物因能影响心脏的活动，小剂量时能使心肌的收缩作用加强，脉搏加速，有强心作用，故称强心甙。

强心甙含存于许多有毒植物中，特别在玄参科、夹竹桃科、百合科、毛茛科、桑科、萝藦科、十字花科等植物体中为最多。

强心甙一般能溶于水，乙醇、丙酮等溶剂。难溶于乙酸乙酯，含水氯仿，不溶于醚、苯等。

5. 香豆精甙：

香豆精甙是一类邻位羟基桂皮酸分子内部失水而成的内酯衍生物，植物界分布很广，在豆科、伞形科、茄科、芸香科、菊科、木犀科等中草药中都有发现，多存在于花、叶、茎、果中，通常幼嫩的叶芽中含得最多。

香豆精甙能溶于沸水和乙醇，一般为中性或酸性；游离的香豆精大多具有香气，能随水蒸气挥发，亦能升华，不溶或难溶于水，可溶于乙醇、醚等有机溶剂。

香豆精衍生物多具有萤光，在碱性溶液中萤光更为显著。

三、挥发油

挥发油亦称精油，有香味和挥发性，可随水蒸气蒸馏出而不被破坏，与水不相混合，其化学组成很复杂，且多为混合

物，可能含有醇、酚、醛、酮、酯、酸、醚、烃及不饱和的环状碳氢化合物（萜烯类）等。广布于植物界，以唇形科，伞形科、菊科、芸香科、樟科等为多，依花，叶，果实，茎，根而减少，常贮藏于植物体的特种组织与腺中。

挥发油大多为无色或微显淡黄色透明油状液体，也有固体的，悬溶于多种有机溶剂，与脂肪油可以任意的比例混和，难溶于水但能赋予特有的芳香。大多数挥发油比水轻，具有旋光性和较强的折光性。它们的折光率是鉴别的重要依据。

四、鞣质（单宁）

鞣质是在中草药中分布极广的一类具有收敛性鞣皮性的复杂的多酚性化合物。含存于植物的皮、根、茎、叶和果实各部分，木材中亦有，很少出现于花中。

鞣质大多为淡黄棕色粉末，带弱酸性，现收敛性之味，可溶于水或乙醇，生成胶状溶液，不溶于无水醚、氯仿、苯、石油醚，但可溶于醇和醚的混合溶液或醋酸乙酯中，遇铁盐成蓝色或绿色；又有能与胶质、蛋白质、重金属盐、生物碱及其他碱性有机化合物等结合而生成不溶性物质的性质。此性质常被利用为植物成分的分离。

鞣质放置于空气中渐次氧化成褐色或赤色，因其易受氧化或起重合，故很难得纯品。

五、蛋白质

蛋白质是一类高分子的胶体物质，由许多氨基酸结合而成，分子中既含有氨基又有羧基，故呈酸碱两性反应。大多能溶于水不溶于乙醇和其他有机溶剂中，有的蛋白质虽不溶于水，但能溶于碱液，或中性盐类的稀溶液中，蛋白质水溶液如

果加热至沸，或加入 2—3 倍量乙醇，或加入中性盐类至饱和，都可引起蛋白质的变性而产生沉淀。

六、醣 类

醣类分单糖、双糖和多糖。单糖和双糖，主要是葡萄糖、果糖、蔗糖，具有甜味，广布于植物界，以有甜味的果实或根及根茎中含量较多，易溶于水及稀醇，不溶于醚、氯仿、苯等有机溶剂中。多糖是由多种单糖结合而成，分子大，难溶于冷水，易溶于热水，不溶于醇。

七、有 机 酸

有机酸广布于植物界，酸味的果实中含量较多，在中草药中有的呈游离状态，有的与钾、钙、镁等阳离子或与生物碱结合成盐，有的则以酯的形式而存在。常见的有草酸，苹果酸，酒石酸，枸橼酸，琥珀酸，抗坏血酸（维生素丙）等。

有机酸大多能溶于水和乙醇，于有机酸溶液中加入钙和铅离子时，能形成不溶性钙盐或铅盐而沉淀。

八、油 脂、蜡

油脂为高级脂肪酸的甘油酯，广布于植物界，常温呈固体状态的称脂肪，呈液体状态的称脂肪油。在中草药体内以种子和果实含量最多。

油脂不溶于水，易溶于醚、石油醚、苯、四氯化碳等亲脂性的溶剂中，在冷乙醇中，一般难溶，没有挥发性。

蜡是高级脂肪酸和高级一元醇结合的酯类，主要存在于果实，幼枝和叶的表面，它和油脂相似，亦不溶于水，易溶于氯仿、苯，可溶于热乙醇中，冷时难溶。

中草药化学成份预试

由于中草药体内的化学成分是非常复杂的，要从复杂的成分中分离出有效成分，就需要了解这种中草药复杂成分的主要情况，因此作一些预试验是很必要的。预试验的方法，是根据各种成分的特殊理化性状，如按中草药外观的色、嗅、味及某些成分能与某些试剂产生沉淀、颜色或生成氧化还原反应，或与某些溶剂及吸着剂亲和性强弱的不同，而利用纸上层析、薄层层析方法等等，作出初步探索与判断，结合这些情况，选择适当处理方法，力求排除干扰，为尽可能比较完全地分离出有效成分提供参考。

中草药成分的预试验，一般可按以下方法进行：

一、一般物理性状的观察及 水蒸气蒸馏，微量升华

1. 嗅气：

样品折断或挤压有油迹，则推断可能有油脂存在，若有特殊气味，则可能有挥发油或低级胺类挥发性物质存在。

2. 味觉：

提取液尝味，一般可作初步判断，如生物碱、甙类、苦味质常带苦味，糖类具甜味，多种酸类、羟基羧酸（有机酸），如柠檬酸等，有酸味，鞣质带涩味，无机盐则咸味。

3. 色调：

植物中常含有各种色素，如叶绿素、类胡萝卜素等都具有不同

色调，可作含何种色素的初步判断。

4. 水蒸气蒸馏：

中草药挥发性成分能随水蒸气馏出，可凭嗅觉检出，或用乙醚自蒸馏液中提取即得挥发性物质。

5. 微量升华：

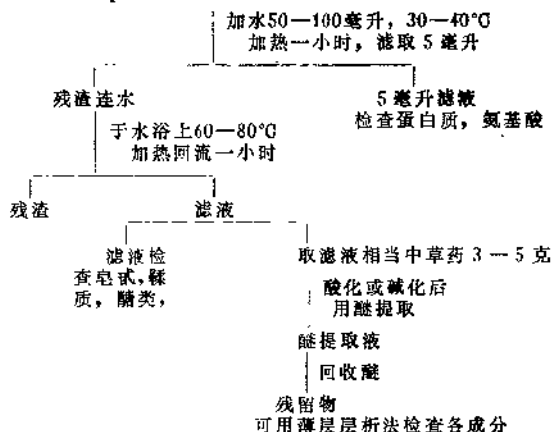
取少量中草药粉末，置表皿上，另覆盖一大小相同的表皿，中隔一层有多数针孔的滤纸，小火微微加热，若有升华性物质存在，则在上面表皿上，有结晶性物质析出，此物质可进行各种鉴别反应。

二、用 水 提 取

中草药的用药方法，传统上是用汤剂，即水煎剂，这证明有效成分是可以进入到水中，特别在多种成分共同存在的情况下，往往某些原不溶于水的成分，也因某种成分的存在引起助溶作用，或以某种分散方式而进入水中，因此，进行成分预试验，可考虑用水提取，一般可按以下方法进行：

取中草药 5—10 克，加 50—100 毫升水，在水浴上加温（30—40℃），浸取 1 小时，滤过，取滤液 5 毫升，作蛋白质、氨基酸检出，另在水浴上加热 1 小时（60—80℃），乘热滤过，放冷，观察有无沉淀析出，过滤，溶液作鞣质、醣类、皂甙等检查。

中草药粉末 5—10克



三、用醚、乙醇相继提取

取中草药20—30克, 醚冷浸, 过滤, 滤液浓缩后, 经适当处理可检查甙, 强心甙, 各类甙元、香豆精内酯、蒽醌衍生物, 挥发油、甾醇类、脂肪酸等。其处理过程如下:

部分醚浓缩液以醇制氢氧化钾皂化后, 收回乙醇, 残渣加水后, 用氯仿振摇, 氯仿层检查固醇类, 水层检查脂肪酸等。另取部分醚浓缩液通过氧化镁柱进行净化, 蒸干后, 检查总甙, 强心甙, 各类甙元, 蒽醌衍生物, 香豆精内酯等。

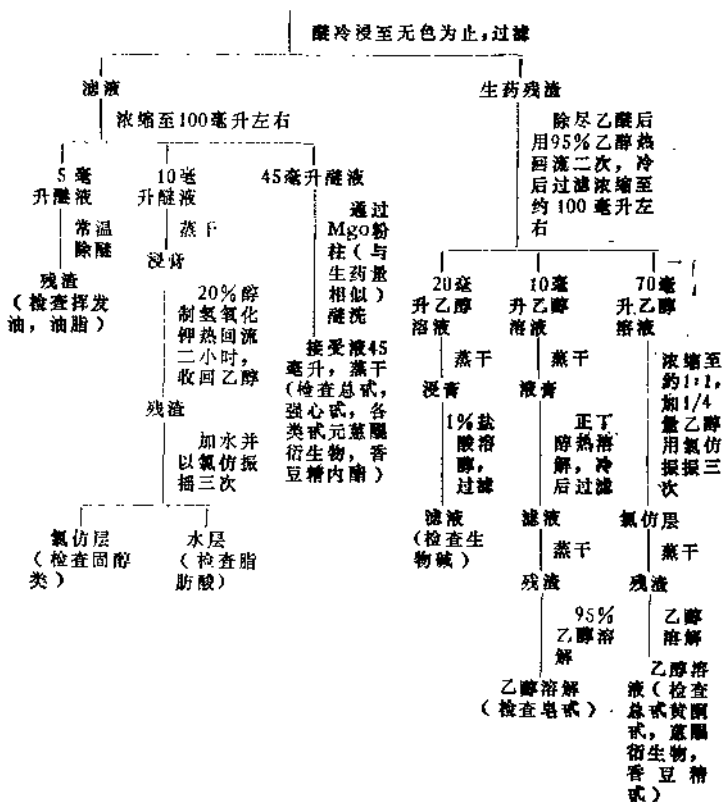
经过醚冷浸后的中草药, 在除尽醚后, 加95%乙醇适量, 进行数次热回流, 冷后, 滤取乙醇提取液, 适当浓缩, 在热乙醇提取液中可检查生物碱, 甙类, 强心甙, 皂甙、黄酮甙, 蒽甙、香豆精甙等。此醇提取液可作如下处理:

1. 制成醇浸膏, 用1%盐酸溶解, 过滤, 滤液检查生物碱。

2. 醇浸膏，用正丁醇冷溶（必要时加热溶解，冷后过滤），过滤，滤液蒸干，以95%乙醇溶解，溶液检查皂甙。

3. 必要时醇液浓缩至约 1 : 1（1毫升溶液相当中草药 1 克），加相当浓缩液四分之一量的乙醇，用氯仿振摇三次，氯仿层蒸干，残渣以乙醇溶解，溶液检查总甙，黄酮甙，蒽醌衍生物，香豆精甙等。

生药粉末 20—30 克



四、各类成份预试验

生 物 硷 类

I. 化学反应

生物碱盐类能与某些沉淀试剂产生难溶于水的复盐或化合物而生成沉淀。一般微酸性的生物碱水溶液即使含量较低加生物硷沉淀试剂 1—2 滴亦能被沉淀出来，但氨基酸、蛋白质及一些简单含氮化合物如胆碱类亦可能被沉淀，所以中草药粗提取物在预试中表明可能有生物硷存在时，必须进一步提纯再进行试验。常用的沉淀试剂如下：

(1) 碘——碘化钾试液：取检液约 1 毫升加入试剂 1—2 滴，多数生物硷均能生成沉淀，沉淀多为棕色。

(2) 碘化汞钾试液：操作同上，不论在酸性或硷性检液中与生物硷均能生成白色或淡黄色沉淀，但有些生物硷生成的沉淀可溶于酒精、醋酸和本试剂中，因此不可加入过量本试液。

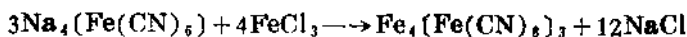
(3) 碘化铋钾试液：操作同上，与不同生物碱生成不同颜色的沉淀，大多生成红棕色沉淀。

(4) 矽钨酸试液：操作同上，与生物碱生成淡黄色或黄棕色沉淀。

以上为常用沉淀试剂，其他尚有苦味酸试液，磷钼酸试液，氯化金试液等均能与多数生物碱产生沉淀，由于各种试液对每一生物碱的灵敏度并不相同，有时即使检液中含量较高，但加某一试液仍无沉淀，因此为了防止这一缺陷，在预试中往往用三种以上试液来进行判断生物碱存在与否。

(5) 氮的反应：在一干燥小试管中，放入约黄豆粒大的

金属钠，（滤纸吸干上面附着的煤油）然后用小火焰将试管加热，待钠蒸气开始上升时，加入待检查的蒸干浸出物少许（注意加样品时，最好直接加到熔融的金属钠上），然后将试管小心灼至红热二分钟，再将试管在红热时浸入盛有20毫升蒸馏水的乳钵中，试管炸裂，管内混合物即有一部分溶于水中，将混合物倒入烧杯中加热至沸，滤去不溶物、取此滤液3毫升，再加入0.1克硫酸亚铁粉末，渐渐加热至沸，然后加入三氯化铁二、三滴，加盐酸至酸性，若有蓝色沉淀或呈蓝绿色，示有氮存在。



I. 纸层层析:

样品准备:

检液碱化后用乙醚提取，乙醚提取液浓缩即可供点样用或者转溶于酸性水液供点样用。

展开剂:

一般按极性大小，洗脱能力强弱来选择，但在几种生物碱共存时，往往一种展开剂不能达到全部成份的完全展开，因此需要灵活改变展开剂的组成。一般可用下列几种展开剂:

中性展开剂:

甲醇、乙醇、苯:乙醇(8:2)、氯仿。

酸性展开剂:

10%盐酸乙醇或1%盐酸甲醇、正丁醇:醋酸(10:1)或(10:3)、正丁醇:水:醋酸(5:4:1)。

碱性展开剂:

1%氨性正丁醇

显色: