

中药有效成分 提取分离实例

【卢艳花 主编】

收集**120**种中药
列举**200**余条分离流程
涉及**300**余个活性化合物



化学工业出版社
生物·医药出版分社

中药有效成分 提取分离实例

【卢艳花 主编】



化学工业出版社
生物·医药出版分社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

中药有效成分提取分离实例/卢艳花主编. —北京:
化学工业出版社, 2007. 1
ISBN 978-7-5025-9425-1

I. 中… II. 卢… III. ①中药化学成分-提取
②中药化学成分-分离 IV. R284. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 119187 号

中药有效成分提取分离实例

卢艳花 主编

责任编辑: 杨燕玲

文字编辑: 赵爱萍

责任校对: 周梦华

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社 出版发行
生物·医药出版分社

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010)64518888

购书传真: (010)64519686

售后服务: (010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印刷
三河市万龙印装有限公司装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 21½ 字数 432 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-9425-1

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编写人员名单

主 编 卢艳花

副主编 俞桂新 朱恩圆

编写人员 (以姓氏笔画为序)

卢艳花 华东理工大学 生物反应器国家重点实验室

朱恩圆 上海中医药大学

陈召桂 华东理工大学 生物反应器国家重点实验室

张永志 华东理工大学 生物反应器国家重点实验室

俞桂新 上海中医药大学

陶 琳 华东理工大学 生物反应器国家重点实验室

章翀玮 华东理工大学 生物反应器国家重点实验室

滕宝松 华东理工大学 生物反应器国家重点实验室

魏东芝 华东理工大学 生物反应器国家重点实验室

前 言

中药是我国人民数千年来同疾病作斗争的有效手段,是我国医药宝库的重要组成部分。中药防治疾病的物质基础是其中的有效化学成分,因此,提取、分离和纯化中药中的化学成分,是进一步测定其化学结构、研究其药理作用和毒性反应的首要条件,也是进行结构改造、化学合成和研究构效关系的前提;同时,只有分离、纯化出中药的有效成分,才能有效地进行中药材及其产品的质量控制、工艺改进和稳定性考核,研究其在人体内的代谢和生物利用度,探讨和提高中药的临床疗效。总而言之,提取和分离中药的有效成分,是中药研究工作的关键之一。

本书是介绍中药有效成分提取、分离实际操作的专业工具书,编者通过大量的文献查阅、汇集、整理并结合编者实验室提取、分离的经验,汇总了中药常用有效成分提取、分离、纯化的具体操作方法。本书以化合物类别为主线,在每一章开头都对该类化合物的特性、提取、分离要点和常用方法进行了概述。每个实例都对原植物来源,主要化学成分中英文名称、结构、性质,主要的提取、分离方法、过程等进行了介绍。本书书后附有原植物中文名索引、拉丁学名索引以及有效成分的中文名索引、英文名索引,内容丰富、实用性强。

本书可供从事中药研究的科研单位、高等院校的本科生、研究生和专业人员作参考,也可有关制药公司生产部门的技术人员提供参考。

中药有效成分种类繁多,分离、纯化方法也多种多样,文献报道颇多,本书仅就编者可查阅到的相关文献资料,结合编者们的自己的实验室经验整理编写,不妥之处恳请读者批评指正。

感谢化学工业出版社的大力支持,感谢各位编者为本书出版付出的劳动。

卢艳花

华东理工大学 生物反应器国家重点实验室

2006. 8

目 录

第一章 生物碱类	1	山楂	55
第一节 概述	1	大蓟	56
一、结构与分类	1	小蓟	58
二、理化性质及检识	6	贯叶连翘	60
三、常见的提取方法	7	卷柏	62
四、分离和纯化	8	陈皮	64
五、光谱特征	8	补骨脂	66
第二节 提取分离实例	10	沙棘	69
一叶萩	10	侧柏叶	71
丁公藤	12	高良姜	72
三尖杉	14	黄芩	74
千层塔	17	淫羊藿	77
贝母	19	葛根	80
山豆根	21	篇蓄	81
马钱子	23	蜂胶	82
长春花	25	槐花	84
肉苁蓉	27	桑寄生	86
洋金花	29	菊花	87
喜树	32	银杏叶	89
青风藤	34	蒲公英	92
秦艽	35	蒲黄	94
黄连	36	蔓荆子	95
黄柏	39	第三章 蒽醌及萘醌类	97
麻黄	41	第一节 概述	97
雷公藤	43	一、结构与分类	97
颠茄	47	二、理化性质及检识	99
第二章 黄酮类	49	三、常见的提取分离和纯化方法	99
第一节 概述	49	四、光谱特征和结构鉴定	100
一、结构与分类	49	第二节 提取分离实例	102
二、理化性质及检识	51	大黄	102
三、常见的提取方法	51	决明子	105
四、分离和纯化	52	虎杖	107
五、光谱特性	53	茜草	111
第二节 提取分离实例	55	紫草	114

番泻叶	115	酸枣仁	182
第四章 蒽类与甾体类	118	墨旱莲	183
第一节 概述	118	第六章 香豆素类与酯类	186
一、结构与分类	118	第一节 概述	186
二、理化性质及检识	122	一、结构与分类	186
三、常用的提取和纯化方法	122	二、理化性质及检识	188
四、光谱特征	123	三、常用提取与分离方法	188
第二节 提取分离实例	124	四、光谱特征	189
山茱萸	124	第二节 提取分离实例	191
乌药	127	蛇床子	191
甘草	129	肿节风	192
龙胆	131	前胡	193
西红花	133	秦皮	198
红豆杉	135	桑白皮	201
赤芍	137	第七章 木脂素类	206
紫菀	140	第一节 概述	206
栀子	142	一、结构与分类	206
胡黄连	143	二、理化性质及检识	207
穿心莲	145	三、常用的提取分离方法	207
槲寄生	147	四、光谱特征	207
黄花蒿	150	第二节 提取分离实例	208
银杏叶	151	五味子	208
第五章 皂苷类	155	水飞蓟	213
第一节 概述	155	连翘	215
一、结构与分类	155	辛夷	219
二、理化性质及检识	157	桃儿七	222
三、常见的提取方法	159	厚朴	225
四、常用的分离和纯化方法	159	爵床	227
五、光谱特征和结构鉴定	160	第八章 强心苷类	230
第二节 提取分离实例	161	第一节 概述	230
人参	161	一、结构与分类	230
西洋参	164	二、理化性质及检识	230
三七	167	三、常见的提取方法	231
白头翁	168	四、光谱特征	231
麦冬	171	第二节 提取分离实例	233
积雪草	174	夹竹桃	233
远志	176	黄花夹竹桃	234
绞股蓝	178	铃兰草	236
黄芪	180	万年青	238

毛地黄	239	党参	275
福寿草	243	桑叶	277
海葱	246	第十一章 挥发油类	279
第九章 酚酸类	247	第一节 概述	279
第一节 概述	247	一、结构与分类	279
一、鞣质的提取分离方法	247	二、理化性质及检识	281
二、有机酸类成分的提取分离		三、常见提取和分离方法	282
方法	248	第二节 提取分离实例	284
第二节 提取分离实例	249	川木香	284
儿茶	249	防风	285
天麻	250	青木香	288
马兜铃	252	薄荷	290
金银花	255	当归	291
乌药	257	丁香	293
丁香	258	第十二章 其他类	295
石榴皮	260	牛蒡子	295
第十章 多糖类	263	丹参	297
第一节 概述	263	石斛	299
一、结构与分类	263	冬虫夏草	301
二、理化性质及检识	266	红景天	302
三、常用的提取方法	266	苦杏仁	305
四、分离和纯化	267	原植物中文名索引	307
五、光谱特征	268	原植物拉丁学名索引	311
第二节 提取分离实例	271	有效成分中文名索引	314
芦荟	271	有效成分英文名索引	325
枸杞子	272		

第一章 生物碱类

第一节 概 述

生物碱(alkaloid)是指一类绝大多数具有显著活性的碱性、天然氮杂环化合物,但不包括氨基酸、蛋白质、核苷、卟啉、胆碱甲胺等开链的简单脂肪胺。它的氮原子常在环上。生物碱多具有复杂环状结构和生理活性。

生物碱广泛地存在于植物界,又称植物碱。在较常用的 400 多味来源于植物的中药中,至少有 40 多味中药含有生物碱,而且大多数是主要活性成分。如麻黄的中药中,至少有 40 多味中药含有生物碱,而且大多数是主要活性成分。如麻黄的平喘有效成分是麻黄碱(ephedrine);延胡索(元胡)所含生物碱消旋四氢巴马亭(延胡索乙素, tetrahydropalmatine)具有镇痛作用。从茜草科植物金鸡纳属(*Cinchona*)树皮中分离到的奎宁(quinine)是治疗疟疾的特效药,自从 17 世纪发现到 20 世纪中叶一直是主要的抗疟药物。长春碱(vinblastine)、长春新碱(vincristine)、羟基树碱(10-羟基喜树碱)(10-hydroxy camptothecine)已作为抗癌药物用于临床。

一些生物碱是乙酰胆碱酯酶抑制剂,在治疗神经疾病方面显示出良好的前景。如 1980 年从中药千层塔中分离到的石杉碱甲(huperzine A)就是一种高选择性、低毒性的乙酰胆碱酯酶抑制剂,比现行的一些治疗老年痴呆症(Alzheimer's disease)的药物具有更好的疗效(Skolnick A A, 1997)。将用于治疗老年痴呆症的生物碱还有从雪花莲(*Galanthus nivalis*)中分离到的加兰他敏(galanthamine)(Scrip, 1996)。

一、结构与分类

生物碱的分类主要有以下三种方法。

(1) 按来源分类 根据分离到生物碱的植物的属名或种名进行分类,如金鸡纳生物碱、喜树碱等。这种分类是生物碱分类的基础,同一植物来源的生物碱通常是具有相似化学结构的一系列生物碱,不同化合物之间也仅仅是结构中某些取代基的不同。

(2) 按化学结构分类 根据生物碱具有的化学结构母核分类,如喹啉类生物碱、托品烷类生物碱等。按化学结构分类在目前占主导地位,它将具有同样骨架的生物碱归纳在一起,有利于结构的分析与研究。

(3) 生源结合化学结构分类 从生源上讲,生物碱都来自于有限的几种氨基酸和萜类,根据这一学说,可将生物碱分为来自于不同氨基酸或萜类前体的几大类,

如来源于鸟氨酸的吡咯生物碱和来源于萆类的二萆生物碱。这种分类方法将生物碱的生物合成前体分为来源于氨基酸和异戊烯两大类。其中氨基酸分为鸟氨酸、赖氨酸、邻氨基苯甲酸、苯丙氨酸（或酪氨酸）和色氨酸；异戊烯又分为萆类和甾体。生源结合化学结构分类能够反映生物碱的生源和不同化学类型生物碱之间的相互关系。

这些分类方法不同，各有利弊，但从发展趋势上看将来有可能较多采用生源结合化学结构分类方法。

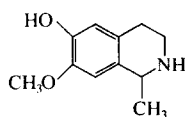
按化学结构分类，生物碱种类繁多。

（一）杂环衍生物类

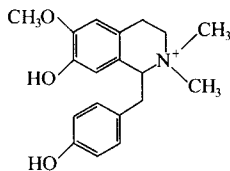
1. 异喹啉类生物碱

异喹啉类生物碱广泛分布于防己科、罂粟科、豆科、小檗科和番荔枝科的植物中。

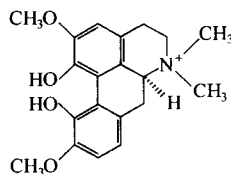
异喹啉类生物碱的生源前体是苯丙氨酸或酪氨酸。异喹啉是最大的一类生物碱，数量最多，结构类型也多，生物活性广。以异喹啉或四氢异喹啉为基核。如鹿尾草（*Salsola richteri*）中的鹿尾草碱（Salsoline），中药厚朴（*Magnolia officinalis* Rehd. et.）中的厚朴碱（magnocurarine）。还有，汉防己甲素（tetrandrine）、木兰碱（magnoline）、吗啡以及黄连（*Coptis chinensis*）与三棵针（*Berberis poiretii*）等植物中所含的抗菌成分小檗碱（黄连素，berberine）都是此类生物碱。其分子结构式如下。



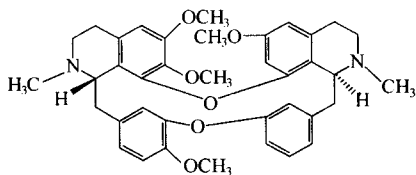
鹿尾草碱



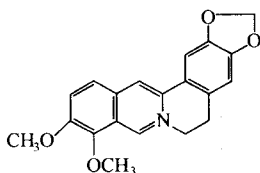
厚朴碱



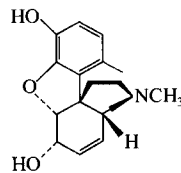
木兰碱



汉防己甲基



小檗碱



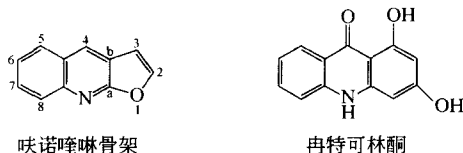
吗啡

2. 喹啉类生物碱

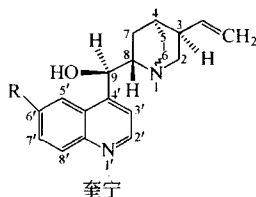
喹啉（quinoline）类生物碱以喹啉为母核，主要分布在芸香科植物中。主要有以下几类。

（1）呋喹啉（furoquinoline）和吡啶酮（scridine）类生物碱 呋喹啉类生

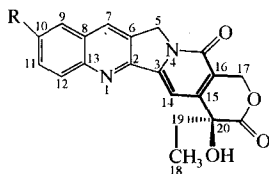
物碱是具有呋喃并 [2, 3] 喹啉骨架的生物碱, 大部分化合物的 6 位、7 位和 8 位都为甲氧基或二氧亚甲基 (methylenedioxy) 取代, 5 位是含氧官能团的较少见 (Pelletier S W, 1970), 而具有苯并 [2, 3] 喹啉骨架的生物碱为吲哚酮类生物碱, 如冉特可林酮。



(2) 金鸡纳生物碱 (cinchona alkaloids) 奎宁 (quinine) 及其衍生物等 30 多个生物碱, 可以治疗疟疾, 是从茜草科金鸡纳属木本植物中得到的。奎宁类衍生物的骨架基本一致, 只是 6 位的取代情况不同; 另外, 8 位、9 位手性中心构型的差别构成了一系列奎宁类光学异构体。



(3) 喜树碱 (camptothecine) 及其类似物 1966 年从喜树茎杆中分离得出喜树碱, 并通过基碘乙酰衍生物的 X 射线衍射方法确定了它的结构, 分子中唯一的 20 位手性碳为 S 构型。喜树碱类是带有喹啉环的五环化合物, 其中含有 δ -内酰胺与 δ -内酯环, 是一类特殊的生物碱。它们属于中性乃至近酸性的化合物, 无一般的生物碱反应, 与碘化铋钾试剂反应呈阴性, 也不溶于一般有机溶剂与水, 能溶于稀碱而开内酯环, 是有希望的抗癌药物。



喜树碱 (camptothecine): R = H

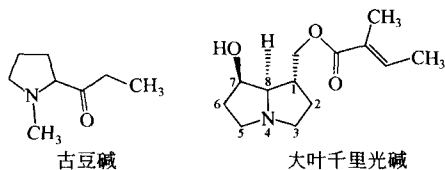
10-羟基喜树碱 (10-hydroxycamptothecine): R = OH

10-甲氧基喜树碱 (10-methoxycamptothecine): R = OCH₃

3. 吡咯烷类生物碱

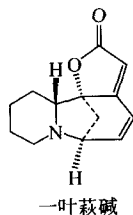
吡咯烷 (pyrrolidine) 类生物碱生源上来自鸟氨酸或赖氨酸, 属于吡咯或四氢吡咯衍生物。如古豆碱 (hygrine), 是从古柯科植物古柯 (*Erythroxylum coca*)

叶中分出的液体生物碱。大叶千里光碱 (macrophylline)，普遍存在于千里光属 (*Senecio*) 植物中。



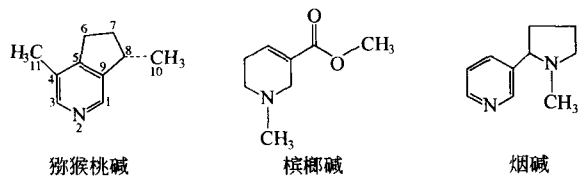
4. 吲哚联啉类生物碱

吲哚联啉 (indolizidine) 类生物碱，如一叶萩碱 (securinine)，它是从大戟科植物一叶萩属 (*Securinega*) 植物的叶与根中分离出的生物碱，是胆碱酯酶抑制剂，有兴奋中枢神经的作用，临床用于治疗急性脊髓灰质炎及某些神经系统紊乱所引起的头晕等病症。



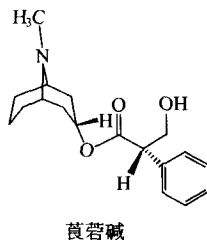
5. 哌啶和吡啶类生物碱

哌啶 (piperidine) 和吡啶 (pyridine) 类生物碱成分由一个吡啶或哌啶环构成，或者由两个或多个哌啶环稠合而成。这类化合物有弥猴桃碱 (actinidine)、槟榔碱 (arecoline)、烟碱 (nicotine)、羽扇豆碱 (lupinine)、金雀花碱 (cytisine)、无叶豆碱 (sparteine)。



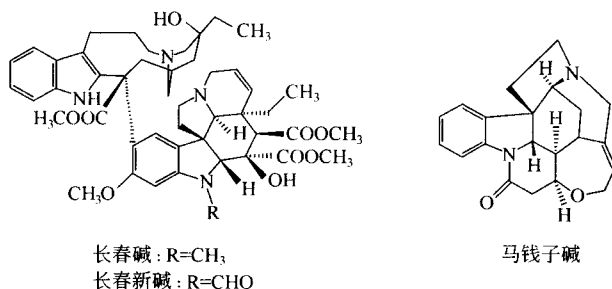
6. 莨菪烷类生物碱

许多重要的中草药的主要成分为莨菪烷 (tropane) 类生物碱，如颠茄的根和叶中含有多种莨菪烷类生物碱，其中以莨菪碱为主要成分。这类化合物能平喘、解痉止痛。



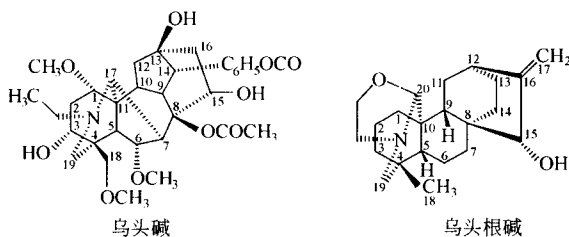
7. 吲哚类生物碱

在生源上以色氨酸 (tryptophan) 为前体形成了一系列吲哚 (indole) 类生物碱。如长春碱 (vinblastine) 和长春新碱 (vincristine) 是由两个吲哚核构成的一种二聚体生物碱 (dimeric alkaloids)，是从夹竹桃科植物长春花 (*Catharanthus roseus*) 中分离出的治疗白血病的高效药物。马钱子碱 (土的宁, strychnine) 也是目前研究比较深入的一类吲哚生物碱，它具有中枢神经兴奋作用和箭毒样作用。



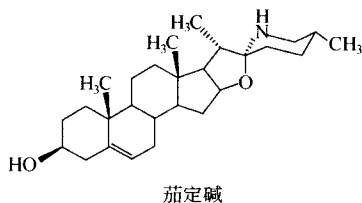
(二) 萜衍生物类

二萜生物碱分为两类：去甲二萜碱 (C_{19}) 和二萜碱 (C_{20})。 C_{19} 类生物碱大多为剧毒的酯，代表性化合物如乌头碱 (aconitine)，乌头碱生物碱类以乌头碱和牛扁碱型为主，取代基较多； C_{20} 类生物碱通常没有多少氧代基团，毒性相对较小，如乌头根碱 (atisine)。乌头碱类化合物主要分布于毛茛科乌头属 (*Aconitum*) 和翠雀属 (*Delphinium*) 植物中。



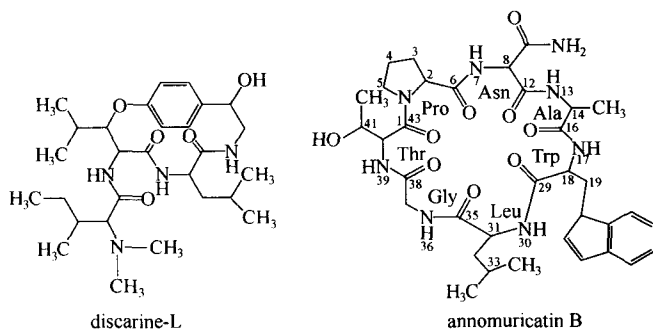
(三) 甾衍生物类

环孕甾烷 (C_{24}) 生物碱 (cyclopregnane alkaloid)，如环氧黄杨木己素 (cyclo-oxobuxidine-F)；胆甾烷 (C_{27}) (cholestane) 生物碱，如茄定碱 (solasodine) 等都属此类生物碱。



(四) 环肽生物碱类

环肽生物碱类结构特点是含有两个以上酰胺基，且大多属于大环结构，它们不同于一般的肽类成分，组成它们的氨基酸大多不是常见的氨基酸，残基数目为 2~13 个，种类以蛋白质氨基酸为主，其中也有非蛋白质氨基酸。这些环肽从结构上可分为柄型 (ansa) 和无柄型两大类。柄型环肽如 discarine-L。这类环肽结构比较固定，通常都有一个 3-羟基或 4-羟基苯乙胺类单元，两端分别以酚醚键和酰胺键结合在环中。无柄型中所有的氨基酸残基构成一个完整的环，无支链；有时构成 2~3 个环，如 annomuricin B。

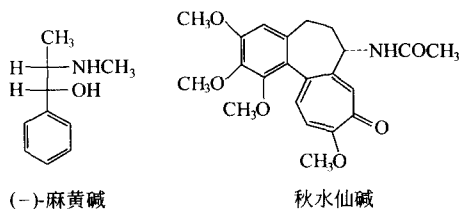


(五) 有机胺类生物碱

有机胺类生物碱结构比较简单，通常氮原子不在环上，但它们同样具有很强的生理功能，重要的类型有麻黄碱 (ephedrine)、秋水仙碱 (colchicine) 等。

麻黄碱属于芳香族氨基醇衍生物，化学名为 1-苯基-1-羟基-2-甲氨基丙烷。分子中有两个手性碳原子，所以存在 4 个异构体，其中两个主要成分为 (-)-麻黄碱 [(-)-ephedrine] 和 (+)-伪麻黄碱 [(+)-pseudo ephedrine]。这类生物碱的拟肾上腺素生理功能和复杂多变的立体化学问题是令人关注的两个重要方面。

秋水仙碱分子中存在两个并合的七碳环。它具有抗有丝分裂的作用，临床用于治疗癌症，但毒性较大。



二、理化性质及检视

1. 生物碱的性质

生物碱除少数为液体 (如烟碱、毒芹碱) 外，大都为结晶性物质，大多具有旋

光性，味苦，能溶于氯仿、丙酮、乙醇等有机溶剂中，不溶于碱水。酚性生物碱能溶于苛性碱溶液。生物碱的碱性强弱有差别，一般能与无机酸或有机酸生成盐，大部分生物碱盐都能溶于水，因此它比植物中一些不溶于水的中性成分在使用上要好多。但生物碱与某些特殊的酸生成的盐不溶于水，如无机酸中的硅钨酸和有机酸中的苦味酸，可以利用这个性质来鉴别和分离生物碱。此外，生物碱能通过一些显色反应显示不同的颜色，可由此来区别和判断生物碱。

2. 生物碱的颜色反应

用于生物碱的显色试剂很多，它们往往因生物碱的结构不同而显示不同的颜色。但是，颜色反应仅可作为识别生物碱的参考，因为生物碱的纯度不同，显色就有差别。常用试剂如下。

(1) Mandelin 试剂 为 1% 钒酸铵的浓硫酸溶液。阿托品显红色，奎宁显淡紫色，吗啡显蓝紫色，可待因显蓝色，土的宁显蓝紫色到红色。

(2) Marquis 试剂 30% 甲醛溶液 0.2ml 与 10ml 浓硫酸混合。吗啡显橙色至紫色，可待因显洋红色至黄棕色，古柯碱和咖啡碱不显色。

(3) 浓硫酸 秋水仙碱显黄色，可待因显淡蓝色，小檗碱显绿色，阿托品、古柯碱、吗啡及土的宁等不显色。

(4) Fröhde 试剂 为 1% 钼酸钠或 5% 钼酸铵的浓硫酸溶液。乌头碱显黄棕色，吗啡显紫色转棕色，可待因显暗绿色至淡黄色，黄连素显棕绿色，秋水仙碱显黄色，阿托品、土的宁等不显色。

三、常见的提取方法

1. 水提取法

直接以水作为溶剂，采用最佳的提取工艺来提取生物碱。此法操作简便，成本较低，但提取次数多，水用量大。

2. 酸性水溶液提取法

对于那些碱性较弱不能直接溶解于水的生物碱，就可采用偏酸性的水溶液，使生物碱与酸作用生成盐而达到提取目的。

3. 碱性水溶液提取法

对于那些化学结构非常独特、化学性质与一般生物碱不同且在酸性或中性条件下不稳定的生物碱来说，可以采用此法。而原有的以乙醇作为溶剂渗漉提取法，不仅存在成本高，而且存在防火等级高、提取时间长、能耗大等诸多问题，远不如使用稀 NaOH 溶液好。

4. 有机溶剂提取法

(1) 乙醇提取法在生物碱的提取中应用较为普遍，对于游离生物碱及其盐类一般采用乙醇提取法。

(2) 其他有机溶剂法是根据相似相溶原理，对于不同性质的生物碱选取最佳的有机溶剂进行提取。可采用单一有机溶剂进行分步提取，用不同溶剂提取不同成

分；也可采用混合溶剂、反应溶剂进行提取。

四、分离和纯化

生物碱的分离方法的确很多，既有经典的分离方法，如溶剂萃取法、蒸馏法、沉淀法、盐析法、结晶法、膜渗透升华法等，也有较为现代、先进的分离方法，如色谱分离法。

1. 硅胶柱色谱分离法

硅胶柱色谱分离法主要利用二氧化硅作为填料，是较为常用的柱色谱分离方法。硅胶为中性无色颗粒，其性能稳定。硅胶层析柱适用范围广，既能用于非极性生物碱也能用于极性生物碱，且成本低，操作方便，是常见的生物碱的分离方法。

2. 氧化铝柱色谱分离法

氧化铝柱色谱分离法是以氧化铝作为填料的层析分离法，适合于酸性大、活化温度较高的生物碱的分离。比如采用氧化铝层析方法正向分离非酚性粉防己碱与粉防己若林碱，其 R_f 值适中，展开后放置 10 min 以显色剂喷湿润效果为最好、且稳定，可得到较好的效果。这种柱色谱分离法也是较为常用的生物碱分离的方法之一。这是由于许多生物碱极性较小，氧化铝对它们吸附较小，而杂质常被吸附。

3. 离子交换树脂分离法

离子交换树脂对吸附质的作用主要是通过静电引力和范德华力达到分离纯化化合物的目的。随着人们对生物碱的认识和了解，离子交换树脂已应用于生物碱的分离提取中。离子交换技术有设备简单、操作方便、生产周期短、能源消耗少、成本低、产品纯度高、不吸潮、不加辅料就可以成型等特点。而传统的水煮法和水醇法提取分离得到的制剂总是又黑、又大、又粗，使用极不方便；有机溶剂萃取方法，溶剂用量大，环境污染严重。因而离子交换树脂法在生物碱的提取、分离的研究与生产中应用日益广泛。

4. 高速逆流色谱分离法

高速逆流色谱分离法 (high speed countercurrent chromatography, 简称 HSC-CC) 是一种新的分离技术，它对生物碱的分离和制备具有很大的优势，特别是对进样量较大的样品具有独特的优点，其应用前景越来越引人注目。

高速逆流色谱分离法具有两大突出优点：①线圈中固定相不需要载体，因而消除了气液色谱中由于使用载体而带来的吸附现象；②特别运用于制备性的分离，每次进样体积较大，进样量也较多。

五、光谱特征

最常用的光谱分析法有红外光谱 (IR)、紫外光谱 (UV)、质谱 (MS) 和核磁共振谱 (NMR)。

1. 红外光谱

生物碱反映在红外光谱上的共同特征不多，对于大多数生物碱，红外光谱主要用于官能团的定性鉴定以及已知结构生物碱的对照鉴定。

2. 紫外光谱

对于不同结构类型的生物碱，紫外光谱在结构鉴定中起着不同的作用。

(1) 对于分子基本骨架为发色团的生物碱，这指分子骨架为共轭体系构成的，如吡啶、喹啉、氧化阿朴菲、吲哚碱类等，其紫外主要吸收峰受取代基的影响很小，可用来判断分子的结构类型。



(2) 对于发色团在分子非主体部分的生物碱，如吡咯里西丁、喹啉里西丁、萜类和甾体生物碱类等，紫外光谱不能反映分子的骨架特征，因此在结构测定中有一定的局限性。

(3) 对于发色团为分子主体结构部分的生物碱，如阿托品类、苄基四氢异喹琳类、普罗托品类、二氢吲哚类、吗啡类等，这类生物碱的结构特征是不同的生物碱具有相同或相似的紫外光谱，所以紫外光谱在对这类生物碱的骨架推断中仅起辅助作用。如普罗托品类 UV $\lambda_{\max}$ 约为 240nm, 280~290nm。

(4) 生物碱紫外光谱与测定 pH 值之间的关系。生物碱的碱性氮原子处于发色团之中，其紫外光谱数据随测试液中性与酸性的不同而不同。如吲哚酮在酸性液中测试，短波带红移，长波带紫移。当生物碱中有酚羟基处于发色团中，其紫外光谱数据随测试液碱性中性的不同而不同，其酚羟基在碱性条件下生成酚氧负离子而使紫外吸收峰发生红移。

3. 质谱

(1) 分子整体结构由芳香体系组成难于发生质谱裂解的生物碱，其分子结构紧密时，一般观察不到由骨架裂解产生的特征离子，产生的基峰往往是分子离子峰 $[M^+]$ 或 $[M+1]^+$ 、 $[M+2]^+$ 、 $[M-1]^+$ 峰，由取代基或侧链的裂解产生特征离子。如喹啉类、4-喹酮类、吲哚酮类、去氢阿朴菲类、酮式阿朴菲类等。

(2) 分子整体结构非芳香化，质谱裂解以氮原子为中心的生物碱，大多数生物碱属于此类，如四氢喹啉类、二氢吲哚类、莨菪烷类、石松碱类、甾体类等，其质谱裂解因氮原子的存在而进行的 α -开裂、苄基开裂和 RDA 开裂等裂解方式多涉及分子骨架的开裂，对生物碱整体结构组成、取代基的类别以及立体异构等鉴定具有重要意义。

4. 核磁共振谱

(1) ^1H NMR 确定生物碱的类型是结构测定中的首要问题，而在很多情况下可以根据 ^1H NMR 的化学位移值及偶合常数，可以代替化学方法来测定分子中的