

中藥成分常識

——湖南省革委會衛生局藥檢所藥檢班編——

1972.3

中草药成份分离、鉴定常识

目 录

植物药的化学成分简介	1
(一) 生物硷类	1
(二) 甙 类	2
1 蒽甙	2
2 黄酮甙	3
3 甾体强心甙	3
4 香豆精甙	3
5 皂甙 (1) 三萜式皂甙	4
(2) 甾体皂甙	4
(三) 鞣质	5
(四) 挥发油	5
(五) 树脂	6
(六) 树胶、粘液质	6
(七) 油脂、蜡	6
(八) 有机酸	7
(九) 蛋白质	7
(十) 糖类	7
(十一) 淀粉	8
(十二) 色素	8
化学成分预试法	10
一 植物成份的初步观察	10
二 预试用试剂	10
三 酸性乙醇提取	11
四 水提取法	14
五 醚、甲醇相继提取法	16
六 生物硷薄层预试法	20
七 圆形纸层预试法	23

八 薄层析法的基本知识	27
九 纸上层析法的基本知识	39
分离与纯化操作	43
(一) 重结晶	43
(二) 蒸馏	46
(三) 分馏	47
(四) 减压蒸馏	49
(五) 水蒸气蒸馏	50
(六) 薄膜蒸发	52
化合物理化性质的测定	53
氮的鉴定	53
硫的鉴定	54
卤素的鉴定	0
熔点测定	55
混合熔点测定	56
沸点测定	57
折光率	57
比重	57
旋光度	57
植物药有效成分的常规提取法	59
一 生物碱类	59
二 甙类	62
三 挥发油	65
有效成分提取实例	67
中草药制剂的质量要求、安全和疗效试验	80
质量要求	80
酏剂、药酒	80

冲剂.....	80
水丸.....	80
蜜丸.....	81
糊丸.....	81
片剂.....	81
注射液.....	81
软膏剂.....	81
膏药.....	82

安全和疗效试验.....	82
急性毒性试验.....	82
奎金尿检查.....	83
溶血试验.....	83
刺激试验.....	83
致敏试验.....	84
热原试验.....	84
酸硷度测定.....	84
无菌试验.....	84
注射液澄明度检查.....	84
崩解时限检查.....	84
蛋白沉淀试验.....	84
蛋白除尽试验.....	84
九重差异检查.....	85
简易动物安全试验法.....	85

疗效试验.....	88
解热试验法.....	88
镇痛试验法.....	88
止血试验法.....	89
抑菌试验.....	92

动物体内抗感染试验 9.4

~图 4~

植物药的化学成分简介

中草药绝大部分是植物药，它的化学成分是比较复杂的，例如糖、蛋白质、脂肪等是植物生活过程中所必需的，一般含量比较高。如生物碱、甙、挥发油等则是某些植物中所特有的，一般含量都比较低，而且有的仅存在植物的某一器官中。

植物体内化学成分既然十分复杂，但在医疗上具有特殊防治作用或可以利用的成分，通常我们把它叫做有效成分，如生物碱、甙类、挥发油等。在医疗上没有什么作用的成分叫做无效成分。当然目前认为是无效成分也不是固定不变的，因为有时由于还没有认识到它的作用，因此，目前认为是无医疗价值的，通过发掘就可能更广泛应用于某些疾病的防治，就成为有效成分。

为了提高药物的疗效，便于服用、携带、运输和贮存，所以常常需要进行有效成分的提取，对植物成分进行粗提或细分工作，制成适当剂型，以达到除去无效或有害物质，提高治疗作用，便于服用。所以除了对有效成分的性质须了解外，还要对植物体中存在的“无效成分”的性质也要作一定的了解，才能掌握和更好地选择提取方法以及进行质量方面的控制。

(一) 生物碱类：

生物碱是植物体内含有的一类含氮似碱的有机化合物。大多数生物碱存在于双子叶植物体中，如毛茛科、防己科、罂粟科、马钱科、茄科、茜草科、豆科、夹竹桃科、石蒜科、小蘗科等植物中。

已知生物碱分子中都具含氮的杂环结构，但少数为有机胺类的衍生物，如麻黄碱等。大多数生物碱皆具特殊而显著的生理作用和毒性，是中草药中一类较重要的成分，而且在使用上也需要特别慎重。

大多数的生物碱为结晶体并具一定熔点。仅有少数在常温为液体，液体的生物碱大都可以进行蒸馏不致破坏，有些固体生物碱亦具挥发性，多数生物碱在常压下加热可被分解，但在减压或真空中可升华。

一般生物碱均无色，亦有少数具有颜色的、或与无机酸成盐后得有色结晶。

多数生物硷或其盐类均具苦味带辛辣；有的能刺激唇舌产生焦灼感。生物硷外类一般皆无臭，仅有少数具强烈的不洁臭。

游离生物硷大都难溶或不溶于木，能溶于醇、醚、氯仿、苯或其他有机混合溶剂，亦可溶于稀酸成盐。但亦有水溶性的生物硷。某些具季铵结构的生物硷亦能在水中溶解。

生物硷的物理常数如熔点、比旋度、紫外吸收值可利用进行鉴别。而常用的是沉淀法，即应用重金属的盐类或大分子的酸类及沉淀试剂，可以检查植物体中是否含有生物硷。

(二) 甙类：

甙类为糖类和含有羟基的非糖有机化合物缩合成环状缩醛结构的化合物，其水解后产生两类成分：一类为糖类；另一类为非糖化合物，非糖部分称甙元。

甙的种类很多，重要的有下面几类：

1. 蒽甙：是蒽衍生物和糖类缩合而成的一类甙。蒽甙类在百合科（如芦荟）、豆科（如番泻叶、决明子）、茜草科（如茜草）、蓼科（如大黄）、鼠李科（如鼠李）等植物中常见。

蒽甙通常为黄色，能溶于水及乙醇，难溶于醚、氯仿，但游离的甙元较易溶于有机溶剂而不溶于水，且具升华性，在常压下加热即可升华而不被破坏。不论是蒽甙或其他游离甙元，都易溶于硷性水溶液而现深红色，加入过氧化氢溶液颜色不褪。加酸酸化红色则消失。

蒽甙具致泻和苦补健胃作用。

2. 黄酮甙：黄酮类又称黄酮素类，是 α -萘基色原酮的衍生物，绝大多数与葡萄糖或鼠李糖结合成甙存在，总称黄酮甙。

黄酮甙在植物界中分布较广，在芸香科（如桔皮、橙皮）、唇形科（如黄芩）、胡桃科（如胡桃）、豆科（如槐花、甘柳）、蓼科（如荞麦）、菊科（如紫菀）、繖形科（如紫胡）、茄科（如菸草）等植物中含有。一般以叶及花中含量较多。

黄酮甙和它的游离甙元大都是淡黄色结晶性粉末。其甙很微溶于冷水，可溶于热水，能溶于热的乙醇中；甙元则难溶于水，易溶于乙醇、醚。黄酮类水溶液遇三氯化铁试液呈绿或蓝至棕红色。遇硷性溶液则呈深黄色，但性不稳定，加热后易分解。遇醋酸铅试液生成黄色或橙色的沉淀，沉淀经脱铅后，又成为黄酮甙。

黄酮类醇溶液能被镁粉（或锌粉）盐酸还原，产生红色或樱红色反应。

黄酮甙的生理作用和疗效是各种各样的，多数具有类似维生素P样作用，可治疗血管发脆及血管渗透血压不正常等，作为高血压病辅助治疗药，并可防护辐射损伤。此外，某些黄酮类具有杀菌或抑菌作用，也有的是有抑制癌细胞生的作用和利尿作用，目前在防治气管炎有效的植物药中，也有很多是含黄酮类的。

3. 甙体强心甙类：

强心甙是由强心甙元与多种不同的糖结合而成的一类甙，对心脏具有显著的生理作用，在医疗上有较重要的地位。

强心甙元的结构很复杂，它具有一个甙体母核和一个不饱和的内酯环状侧链，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—— α -去氧糖。

强心甙的溶解度，随其甙元分子中所含羟基数的多少以及所含糖的性质和糖分子的数目多少而有所不同。一般强心甙能溶于水、乙醇、丙酮等溶剂，略溶于乙酸乙酯，含水氯仿，不溶于醚、苯等溶剂。

强心甙存在于许多有茎植物中，在玄参科（如洋地黄）、夹竹桃科（如夹竹桃、毒毛旋花子）、百合科（如铃兰、万年青）、毛茛科、桑科、萝藦科、十字花科、卫茅科等植物中均有发现。强心甙这一类化合物能影响心脏的活动，小剂量时有强心作用，能使心肌的收缩作用加强，脉搏加速，大剂量则能使心脏中毒停止跳动。

4. 香豆精甙：是一类邻位羟基桂皮酸分子内部脱水而成的内酯的衍生物。

香豆精类在植物界分布很广，在豆科（如补骨脂、黄香茅、木犀）、繖形科（如白芷、独活）、茄科（如颠茄）、菊科（如泽兰）、木犀科（如秦皮）等植物中都有发现。多存在于花、叶、茎、果中，通常以幼嫩的芽芽中含量较多。

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。它们具有内酯类通性，如果和硷液共热则内酯环破裂生成盐而溶于水，遇酸又环合而生成沉淀。香豆精甙类则可溶于乙醇和沸水，并具有甙类性质。

香豆精衍生物多具有荧光，在硷性溶液中，荧光更为显著，如羟基香豆精的水溶液具有兰色荧光，加氨水后变为黄色荧光。呋喃香豆精的水溶液显兰色或黄棕色的荧光。

某些香豆精甙如马栗甙有类似维生素P作用，羟基香豆精类有防紫外线烧伤作用，补肾脂和邪蒿香豆精有抗真菌作用，双香豆精有抗凝血和抗菌作用。此外香豆精甙还可能抗病毒作用，有的对于动物有麻醉、催眠、利尿和箭毒样作用等。

5. 皂甙类：溶于水中成胶体溶液，强烈振荡能发生持久性的泡沫，所以称为皂甙。

皂甙广泛存在于蔷薇科（如枇杷）、石竹科（如石竹、瞿麦）、桔梗科（如桔梗、党参）、百合科（如知母）、薯蓣科（如穿山龙）、五加科（如人参）、远志科（如远志）、龙舌兰科（如龙舌兰）等植物中。

皂甙多为无定形粉末，不易提纯。易溶于水及乙醇。直接与血液接触时，有溶解红血球作用，但内服则无此毒性。

按皂甙元的化学结构，皂甙可分为下列两大类：

(1) 三萜皂甙：可被稀酸或酶水解产生 C_{30} 的皂甙元。可被中性醋酸铅沉淀。如甘草、竹节人参、常春藤、肥皂草等植物中含有的皂甙即属于此类。

(2) 甾体皂甙：可被稀酸或酶水解产生 C_{27} 的皂甙元。如泽地黄、山萮薹、龙舌兰、丝兰等植物中含有的皂甙即属于此类。在植物界分布的情况不如三萜皂甙普遍。某些甾体皂甙元在医药工业上可作为激素合成的原料。

皂甙类能减低液体的表面张力，所以能产生持久性泡沫并具有乳化剂的作用，可以用作清洁剂。有些皂甙或含皂甙的药材，具有刺激黏膜增加腺体分泌的效力，所以内服有祛痰止咳的效用。

一般皂甙类皆为白色结晶，味苦，中性（有的皂甙呈酸性，也有呈硷性的生物硷甙）。易溶于水，可溶于甲醇、乙醇、难溶于非极性溶剂。但有很多强心甙类，难溶于水，可溶于乙醇及氯仿。

天然产的皂甙类都呈左旋性，无还原性，但被酶素或稀酸水解后产生皂元和糖基，这些糖基多为右旋性并且有还原性。在分析中利用这种由左旋改为右旋，由无还原性转为有还原性的性质来识别。由于构成皂类的皂元很复杂，使化学鉴定上存在不少困难。

难，因此有时还要依靠药材学和生物检定的办法来了解它。

(三) 鞣质：

鞣质在植物界中的分布较广，是一类复杂的酚性化合物。鞣质常见于山毛榉科、漆树科植物的寄生虫瘿中存在。蓼科、桃金娘科、蔷薇科、茜草科等某些植物中都含有。鞣质通常存在于植物的皮、根、茎、叶和果实中。木材中亦含有，但很少出现于花中。

鞣质分为两大类：(1)可水解鞣质；(2)缩合鞣质。

鞣质都为非晶形的固体，亦有少数为结晶形，很难提纯，所以一般是无定形的淡黄棕色粉末，露置空气和日光中，特别是在硷性溶液中容易氧化变色。鞣质能与蛋白质、明胶溶液、重金属盐类，生物硷及其他硷性有机化合物结合而生成不溶性的物质。鞣质遇三氯化铁溶液生成兰黑色。

鞣质不溶于苯、氯仿及石油醚，无水醚或二硫化碳中，但能溶于水、醇、丙酮及乙酸乙酯中或醚和乙醇的混合液中。

鞣质具有收敛性，医疗上用作局部收敛止血药，内服可治疗胃溃疡的出血并有保护粘膜面的作用。它也是治疗烧伤烫伤的有效药物，可解除局部疼痛，减少受伤处的血浆和淋巴液渗出并有防止细菌感染的效用，有时也可用作生物硷及重金属中毒的化学解毒剂。

(四) 挥发油：

是一类具有芳香气味的油。在常温下能够挥发，能够随水蒸汽蒸馏，所以称为挥发油。

挥发油在植物界中分布较广，以显花植物中为多，隐花植物中较少，多以游离形态存在于植物体中。在伞形科植物中、(如小茴香、当归等)、芸香科(如橙、柠檬、花椒)、唇形科(如薄荷、紫苏、荆芥)、木兰科(如八角茴香)、樟科(如桂树、樟树)、松柏科(如松、侧柏)、桃金娘科(如丁香、桉树)、蔷薇科(如玫瑰)、木犀科(如茉莉)、胡颓科(如胡颓)、禾本科(如香茅)、茜草科(如茜草)、肉豆蔻科(如肉豆蔻)、菊科(如茵陈、苍术、白术等)、姜科(如生姜、砂仁等)。

挥发油大多存在于植物的花、茎、叶、树干、果皮或核仁中。

挥发油的化学组成较复杂，多为混合物，包括醇类、酯类、醛酮类、酚类、醚类、炔类和萜烯类等物质。

挥发油在常温下大多是无色或者淡黄色的透明液体，有的^低在温下可能有结晶析出，有的油中溶有色素，因而具有特别颜色，挥发油一般可溶于无水乙醇和大多数有机溶剂中，几乎不溶于水。有的挥发油有很高的折光性和旋光作用，可用表作为鉴别依据。

挥发油在医药上可用作皮肤消毒杀菌剂，内服作为芳香健胃药，芳香矫味药和理气驱风药，有些挥发油有强心、利尿、镇痛、驱虫等作用。

(五) 树脂：

是一类复杂的混合物，往往混有挥发油、树脂等物质。树脂多为无定形的固体，质脆，受热后先变软，然后成为粘稠可流动的液体，不溶于水或石油醚，可溶于酒精或醚、氯仿等有机溶剂中。能部分或完全溶解于碱性溶液中，但当加酸^化后又会沉淀出来。

中草药的乙醇提取液，经回收醇后，残留物用酸性水溶液处理，树脂不能溶解，可以滤除。如欲除去水浸液中少量的树脂，则可加醋酸铅溶液使树脂沉淀除去，或者在酸性溶液^中用醚、氯仿萃取，树脂可溶于溶剂中除去。

(六) 树脂、粘液质：

树脂和粘液质都是多醣类的大分子化合物分子中含有酯键，树脂是植物受伤后的胶状渗出物，如桃胶、杏胶、阿刺伯胶、西黄蓍胶等。粘液质存在于许多植物的细胞中，如白芷、知母、百合等都含有大量的粘液质。

这些物质都不溶于有机溶剂，而溶于水，形成粘稠的液体，极难过滤，但可以加入浓度高的乙醇，使沉淀析出，或在提取中采用稀醇时，则树脂、粘液不易被提取出来。（用醋酸铅或石灰水亦可使沉淀）

(七) 油脂、蜡：

油脂是高级脂肪酸的甘油酯，常温时呈液体状态的叫油，呈固体状态的则称为脂肪。植物体内的油脂绝大多数都贮存在

种子中，作为发芽时的营养。

油脂不溶于水，而能溶于醚、石油醚等亲脂性大的溶剂中，一般在乙醇中亦不溶解。因此，含油脂量多的药材可用冷压法或热压法榨取油脂。含油脂量低的药材则应用石油醚、醚等溶剂来提取，除尽油脂后，再提取其他成分。

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，起保护作用。它的理化性质和油脂相似，亦不溶于水和醇，性质较稳定。

(八) 有机酸：

广泛存在于植物界，酸味的果实中含量较多。植物体中常见的有机酸有草酸、琥珀酸、苹果酸、酒石酸、枸橼酸及抗坏血酸等。有机酸在植物体中有的呈游离状态，有的则与钾、钙、镁等阳离子或与生物碱结合成盐而存在，有的则以酯的形式存在。

有机酸大多能溶于水及乙醇，溶液中加入钙或铅离子能形成不溶性钙盐或铅盐而沉淀除去。

含有机酸的提取液呈酸性，对金属有一定的腐蚀性，所以在处理含有机酸较多的中草药时，不宜采用金属容器，以防容器腐蚀，药液变色、变味等现象。

(九) 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，所以呈酸碱两性反应。大多能溶于水而不溶于乙醇和其他有机溶剂。有的蛋白质虽不溶于水，但能溶于酸液或中性盐类的稀溶液中，蛋白质水溶液如加热或加入2~3倍乙醇，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。中草药提取液中除去蛋白质的最常用方法就是用乙醇反复处理。

(十) 糖类：

单糖和双糖 主要是蔗糖、果糖、葡萄糖，它们具有甜味，广泛存在于植物体中，而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。

菊糖 是一种由果糖缩合组成的多糖，主要存在于菊科和桔梗科植物中，易溶于热水，不溶于醇。

要除去植物提取液中的苷类，通常是经浓缩，然后加入乙醇，苷类可沉淀出来，而达到分离。

(十一) 淀粉

淀粉是植物体中广存的养料，多含于植物的种子、地下茎和块根中。

淀粉是由多数葡萄糖分子缩合而成的多糖类化合物，不溶于冷水和乙醇、醚等有机溶剂。但在水中加热，淀粉就开始膨胀，温度升高，则可糊化而成浆糊状，因此，造成过滤困难。含有多量淀粉的药材不宜采用水煮法提取。已经糊化的淀粉可用乙醇处理除去。

淀粉遇碘液显兰紫色，加热时兰紫色消失，放冷后兰紫色又出现，可作为鉴别反应。

(十二) 色素

在植物界中分布很广，可分为脂溶性和水溶性两大类。

脂溶性色素主要指叶绿素、叶黄素、胡萝卜素，三者都不溶于水，而能溶于石油醚等有机溶剂。但叶绿素、叶黄素能溶于乙醇中，而胡萝卜素在乙醇中则不溶。因此，常用石油醚、醚、苯等除去色素，通常是指这一类脂溶性色素。

水溶性色素是指花色甙类，能溶于水 and 乙醇，不溶于乙醚、氯仿和石油醚等有机溶剂。这类色素遇醋酸铅能形成沉淀，在水溶液中可被活性炭吸附，因此，可利用活性炭除去色素。

除上述的几种成分外，尚有苦味质、维生素、酶素、植物激素等。

毛 主 席 语 录

中國医药学是一个伟大的宝库，应当
努力发掘，加以提高。

化学成分预试法

在研究中草药有效成分时，需要了解的是这种药材究竟含有那几类成分。但由于所含成分比较复杂，在识别时各类成分间常常互相干扰，不易得到正确的结果，因此常利用各类成分在不同的溶剂中的溶解度大小的差别，选用不同的溶剂进行提取，将复杂的成分分成比较简单的几组，减少干扰，然后用适当的化学反应鉴别每组成分中各含那些类的成分。下面介绍的方法是分别用酸性乙醇、水、甲醇和乙醚四种溶剂进行提取，分得四组成分。试验项目不一定每个样品都做，可加以取舍，不过，究竟应检查那些成分，必须根据具体情况灵活应用，以免遗漏。

一、植物成份的初步观察

各类植物成份所具有的特性往往可从外观、色、香、味表作初步判断。

将植物样品折断后，断面有油点，或挤压后有油迹的多含油脂或挥发油，有粉屑的多含淀粉、糖类。

嗅之有特殊气味的多含挥发油、香豆精、内酯，有甜味的多含糖类，味苦的多含有生物碱、甙类或苦味质，味酸的含有机酸。

二、预试用试剂

(一) 生物碱试剂

1. 砂钨酸试剂：砂钨酸 5 克溶于 100 毫升水中，加 1% 盐酸，使成酸性。

2. 碘化铋钾试剂：次硝酸铋 8 克，加硝酸 20 克溶解，倾入碘化钾 27.7 克浓水溶液中，放置一夜滤去析出的硝酸钾结晶，加水成 100 毫升。

3. 碘化汞钾试剂：氯化汞 1.35 克，碘化钾 4.98 克。加水溶解稀释成 100 毫升。

(二) 酸类试剂： 酸类检查，多用 pH 试纸。

(三) 酚类试剂： 重氮化试剂：

甲液，对硝基苯胺 3.5 克溶于浓盐酸 45 毫升中加水至 500 毫升。

乙液，亚硝酸钠 10 克加水 100 毫升溶解。

用时甲、乙两液等量混合。

(四) 糖类试剂

1. 斐林氏试剂

甲液、取硫酸铜 34.6 克，加水 200 毫升溶解后，加浓硫酸 0.5 毫升，混匀，再加水至 500 毫升。

乙液、取酒石酸钾·钠 173 克，氢氧化钠 71 克加水 400 毫升溶解后加水至 500 毫升。

用时甲、乙两液等量混合。

2. α -萘酚试剂：5% α -萘酚乙醇溶液。

3. 碘-碘化钾试剂：碘 1 克，碘化钾 2 克，加水溶解，稀释成 50 毫升。

强心甙试剂

(1) 开得氏试剂 (Kedds) 3.5 二硝基苯甲酸 2% 乙醇溶液。5% 氢氧化钠溶液。各 1 份，加水 7 份混合后立即使用。

(2) 巴结氏试剂 (Beljet's) 1% 苦味酸乙醇溶液，10% 氢氧化钠溶液 (不含碳酸钠) 等量混合。

醌酮试剂

2,4-二硝基苯酚 1.5 克于 10 毫升浓硫酸和 10 毫升水的混合液中加 30% 乙醇溶液稀释至 100 毫升。

三. 酸性乙醇提取法

10克生药粗粉(通过40目筛孔)加入50毫升含0.5%盐酸的乙醇溶液振荡1小时过滤

残渣
滤液
分成二部份

其余的酸性乙醇液(先用3%生药加滤,呈酸性初步估计,在正反应如下检验)

10毫升酸性乙醇液
相当于2克生药

分取5毫升蒸干
分取5毫升

残渣
加乙醇液溶解
检查酚

在正反应如下检验

渣

滤液
蒸干
残渣
加乙醇液溶解

加1毫升甲醇过微滤

残渣

滤液
相当于1

(每毫升药液板层检查)

(1)取5毫升酸性乙醇液(相当于1克生药)

调节pH 6-7

残渣
蒸干

(作生物硷板层)

(2)取10毫升酸性乙醇液(相当于2克生药)

调节pH 6-7

残渣
蒸干

(作氮的检查)