

几种百合药材的化学分析

浙江省湖州市药品检验所 (浙江省湖州市, 313000) 吴汉斌

南京中医学院中药系 (江苏省南京市, 210009) 孙鹤年 刘文光

百合为较常用的中药, 中医已使用了二千多年, 最早收载于《神农本草经》, 并列为中品。历代本草多有记载, 具有补中益气、润肺止咳、清心安神的功效。用于肺癆久咳、虚烦惊悸、邪气腹胀、痞满浮肿等症。但百合商品历来混乱, 包括同属多种百合的干燥鳞茎, 品质优劣不一。而有关百合类商品质量的研究甚少, 有人曾就百合类药材的生药学作了些研究^{[1][2][3]}, 但由于百合类药材的成分复杂, 笔者曾就7种百合药材进行化学成分预试实验, 结果表明它们均有皂甙、生物碱、黄酮、香豆素、内酯等的反应, 至今还没有人对百合药材化学成分进行过定性、定量分析, 本文拟从不同提取物的层析、游离氨基酸、无机元素的定性、定量对7种百合类药材进行分析研究。

一、实验材料

野生卷丹 (*Lilium lancifolium* Thunb.) 9月采挖于江苏省连云港市云台山区; 家种卷丹 (*Lilium lancifolium* Thunb.) 购于江苏省宜兴市太湖流域, 9月采收; 卷丹珠芽 (*Lilium lancifolium* Thunb.) 购于江苏省宜兴市太湖流域, 6月采收; 百合 (*Lilium brownii* F. E. Brown var. *viridulum* Baker) 8~9月采挖于江苏省南京市郊山区; 兰州百合 (*Lilium davidii* Duchartre) 购于南京市场, 来自甘肃兰州, 10月采收; 麝香百合 (*Lilium*

longiflorum Thunb.) 南京药物园提供, 9~10月采收; 药百合 (*Lilium speciosum* Thunb. var. *gloriosoides* Baker) 9月采挖于江西省庐山山区。

二、仪器及工作条件

预制硅胶G板: 青岛海洋化工厂出品; 层析纸: 新华滤纸厂出品; 点样量: 3 μ l; 显色: 5%磷钼酸乙醇溶液, 喷雾, 110 $^{\circ}$ C烘烤5分钟。

日立835—50型高速氨基酸分析仪; 工作条件: 柱径2.6 \times 250 mm; 柱温53 $^{\circ}$ C; 树脂2619F钠型; pH 2.2; 进样量50 μ l; 分析时间72分钟。

美国 Jarrell—Ash 公司 Mark III 1100 真空型63通道等离子发射仪; 工作条件: 发生器输出功率1.1 kW; 工作线圈4圈; 氩气纯度99.99%; 压力27 kg; 冷却气流量18 L/min; 等离子气流量0.6 L/kg; 载气流量0.3 L/min; 观察高度14.5 mm; 积分时间10秒一次。

三、操作方法及实验结果

1. TLC 样品液制备 取以上7种样品的干燥粗粉各5 g, 分别加50 ml 二氯甲烷, 回流3小时, 过滤, 滤液水浴浓缩至干, 加0.5 ml 二氯甲烷溶解, 供薄层层析点样用。展开结果见图1。

2. PC 样品液制备 取以上7种样品

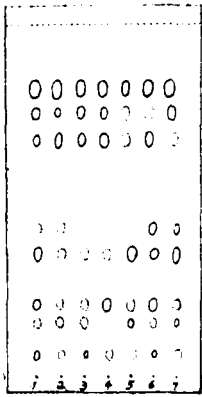


图1 二氯甲烷提取液 TLC 图

展开剂：二氯甲

烷：乙酸乙酯：石油醚
(60~90℃)：甲醇(10
：7：3：2)

1. 家种卷丹
2. 野生卷丹
3. 珠芽
4. 百合
5. 麝香百合
6. 兰州百合
7. 药百合

的干燥粗粉各5g，分别加50ml 95%乙醇，回流3小时，过滤，滤液水浴浓缩至干，加0.5ml 甲醇溶解，供纸层析点样用。展开结果见图2。

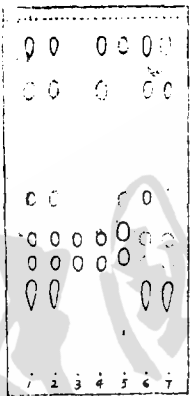


图2 乙醇提取液 PC 图

展开剂：正丁醇：

冰乙酸：水：甲醇(4：1：
5：0.2)上层

1. 家种卷丹
2. 野生卷丹
3. 珠芽
4. 百合
5. 麝香百合
6. 兰州百合
7. 药百合

3. 游离氨基酸样品液制备 精密称取以上7种样品的干燥粉末，各5g，加70%乙醇50ml，回流1.5小时，过滤，滤渣重复二次，合并滤液，滤渣用15ml 70%乙醇冲洗三次，并入滤液，水浴蒸去乙醇，将水层转入分液漏斗中，加10ml 乙醚萃取，如此重复二次，除去脂类成分，将水层蒸干，加1ml 0.01 mol NaOH 溶液，在室温下放置4小时，使半胱氨酸氧化为胱氨酸。后用0.02 mol HCl 转入50ml 容量瓶中，并用0.02 mol HCl 定容。分析时稀释适当倍数。分析结果见表1。

4. 无机元素样品液制备 精密称取以

上7种样品的干燥粉末各0.5g，分别置100ml 小烧杯中，各加入12ml 高氯酸，置电极板上，盖上表面皿，缓慢升温硝化至澄清透明，取下表面皿，将硝化液转入25ml 容量瓶中，用去离子水清洗烧杯，表面皿三次，洗液并入容量瓶中，用去离子水定容至刻度。测定结果见表2。

四、讨 论

1. 从TLC、PC分析结果表明，7种样品含有非常类似的化学成分，但也有差异。

2. 从游离氨基酸分析结果可以看出，7种样品均含有17~19种以上游离氨基酸，其中含6~7种人体必需氨基酸。并且普遍以精氨酸、脯氨酸、谷氨酸含量较高，赖氨酸、苯丙氨酸、缬氨酸、丙氨酸、丝氨酸、天冬氨酸含量也高。这些可能与它们亲缘相近有关，致使它们初生代谢相似而使游离氨基酸分布相似。

3. 从无机元素的分析结果表明，7种样品均含有多种人体所需的微量元素，其中普遍以钙、镁、铁、铝、钾、磷含量很高，锌、钛、锶、锰含量也高。这提示可能由于它们亲缘关系相似，生化功能相似，致使参予生化反应过程中所需的无机元素及其需要量也相似。

《中国药典1985年版》记载可作百合药用的植物来源为百合、卷丹、细叶百合(Lilium pumilum DC.)，而市场入药百合有同属许多种，除个别种类外，由于它们干燥鳞片相似，难以区别。而对于其他种类百合是否可以同等入药，自古以来就有争议。百合属植物由于亲缘关系相近，因而初生代谢和生化功能也可能相近，这是否提示它们次生代谢也相似，而可能使它们的鳞茎的有效成分相似。本文对此提供了一些实验依据，虽然有许多相似之处，但也各自也表现出本身的特

(下转第20页)

(上接第16页)

点。所以药用百合的来源是否可以扩大，还待于进一步研究探讨。

参 考 文 献

[1] 下村裕子等, 生药杂志1982, 36(2):160

[2] 周放等, 中草药研究资料1982, 23:21

[3] 林开中, 药物分析杂志1987, 7(6):360

[4] 陈俊华等, 中草药研究资料1982, 23:51

[5] 中华人民共和国药典(1985年版一部)1985:103