第14集 高原生物学集刊 No. 14
1999年9月 ACTA BIOLOGICA PLATEAU SINICA Sep., 1999

四种大黄化学成分的测定

纪兰菊 廖志新 孙洪发
（中国科学院西北高原生物研究所，西宁，810001）

摘 要

本文采用高效液相色谱分析，对青海产2种锦纹系大黄（掌叶大黄、唐古特大黄）与市售甘肃锦纹系大黄及四川产雅黄系大黄，进行了16种化学成分的对比。结果显示，锦纹系大黄主要泻下成分低于雅黄系大黄，且同一系中品种间差异不大。锦纹系大黄、雅黄系大黄其总番泻甙与总蒽醌甙之间各自有较高的相关性。

关键词：掌叶大黄；唐古特大黄；锦纹系大黄；雅黄系大黄；番泻甙；蒽醌甙

大黄作为传统中医药材已在中医、药界广为应用。60年代后期，随着大黄中主要泻下活性成分番泻甙类的发现及其药理研究的深入，其他活性成分及药理作用进一步证实（Itsuo，1985）大黄不仅具有较强的致泻作用，同时还有清热解毒，抗菌消炎，止血利胆，止泻，止痢等作用，除在中医中得到广泛应用外，在藏医，蒙医，西南山区少数民族医药中也有广泛应用。

根据肖培根等（1989）对传统药用大黄的调查结果，证实我国有19种大黄可供药用，其中药典记载正品为蓼科植物的掌叶大黄（*Rheum palmatum* L.），唐古特大黄（*Rheum taguticum* Maxim. ex Balf.）和药用大黄（*Rheum officinale* Baill）的干燥根及根茎。前两种为大黄药材中的上品，产于四川北部、甘肃、青海等地。依其外观，色泽、质地划分等级，称之为西宁大黄，属锦纹系大黄。后一种产于湖北、四川、云南等地，俗称马蹄大黄、唐大黄等，属雅黄系大黄。由于大黄产地各异，入药品种繁多，因此，弄清其入药品种的主要活性成分，对于正确使用大黄，发挥最大疗效十分重要。本文采用高效液相色谱法，对产于青海的两种大黄——掌叶大黄及唐古特大黄做了16种化学成分的分布、同一产品及不同品种中主要泻下活性成分——番泻甙亦做了分析，同时与市售甘肃产锦纹系大黄、四川产雅黄系大黄作了比较，为正确使用大黄，提供科学依据。

实 验 部 分

1. 仪器与试剂

仪器：Shimadzu TRI ROTAR SR2 高效液相色谱仪

本文于1998年3月2日收到。

试剂： 测定所用的16种标准品中，其中番泻甙A，B（Sennoside A，B）（+），表儿茶酚（catechin（+））等9种为日本产，其余为分离，鉴定所得，液相色谱所用试剂为色谱纯，其他试剂为分析纯，水为重蒸水（实验室自制）。

2. 样品来源

被测定样品表

The table of samples determined

样品号 samples	系别 series	产地 producing area	采集时间 collecting date
1	唐古特大黄	青海 玉树	1987. 9
2	掌叶大黄	青海 西宁	1990. 7
3	掌叶大黄	青海 玉树	1987. 9
4	唐古特大黄	青海 西宁	1990. 8
5—8	锦纹系大黄	甘肃等地	1983～1984
9—13	雅黄系大黄	四川等地	1983～1984

3. 样品及色谱条件

（1）样品处理 精确称取干燥，粉碎过的样品0.2g（±0.0005g），置100ml离心管内，加入70ml 75%甲醇摇匀置超声波震荡器中，抽提30分钟，离心5分钟（3000rpm），倾出上清液置100ml容量瓶中，残渣加入30ml上述溶液，同步操作，离心后，合并上清液并定容，过0.45μm超滤膜，进样品管中，待上机分析。

（2）色谱条件 色谱柱：反相分析柱TSK—GEL ODS—80TM；梯度洗脱：CH_3CN：20mM H_3PO_4（8：92—80：20）

流速0.8ml/分钟，柱温40℃；检测波长280nm；进样量20ml；自动进样。16种标准样品色谱图及结构如图1。

4. 样品的定性与定量

用保留时间与添加法确定待测样品的峰，以标准品浓度对样品峰面积作图，其线性相关系数除isolindleyin和二苯乙烯（stilbenes）分别为0.9877和0.9995以外，其余均为0.9999以上，标准偏差为0.26～3.77（表1）。

结 果

（1）利用反相高效液相色谱，乙晴——磷酸梯度系统，成功地分离了唐古特大黄与掌叶大黄、甘肃产锦纹系大黄和四川产雅黄系大黄的近百种成分（图2，图3）和16种化合物的含量分布（表2）。

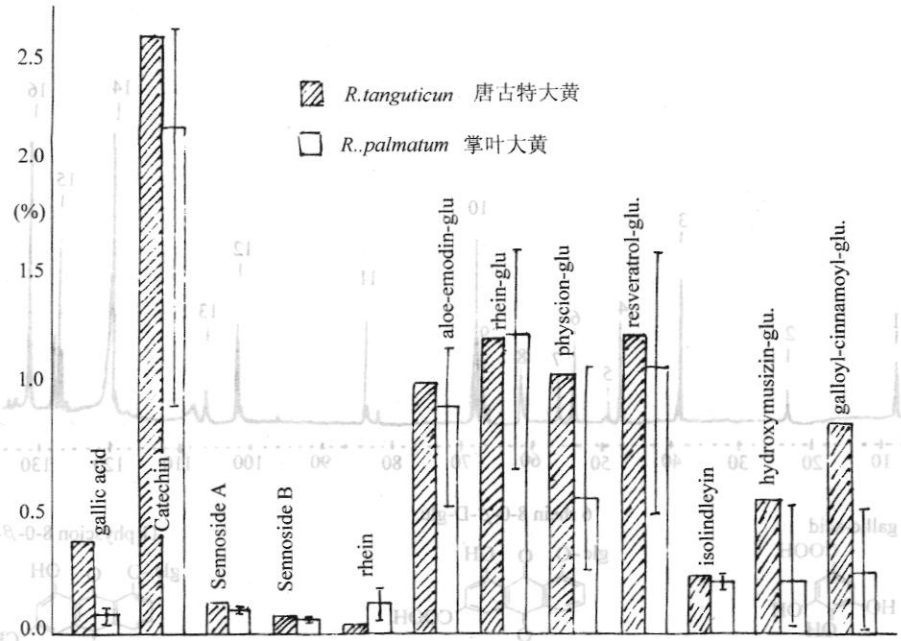


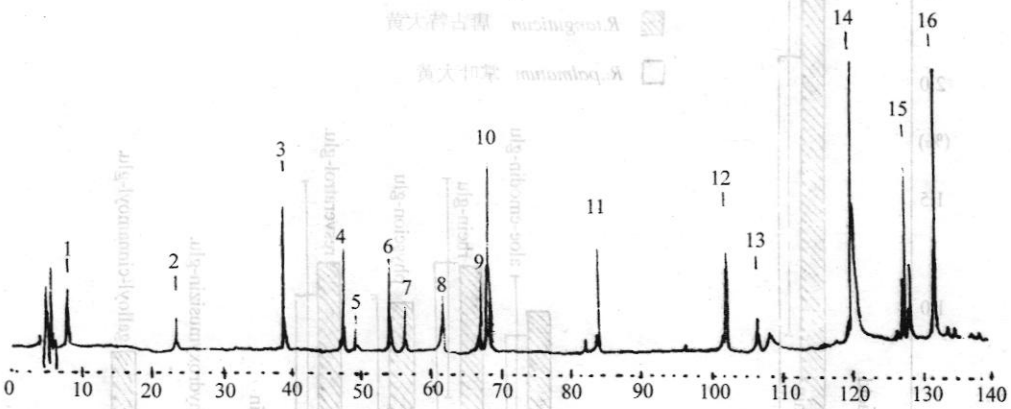
图 1　标准品的高效液相色谱图

Fig. 1 The HPLC of Standard Compounds

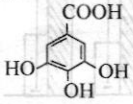
表 1　标准品的峰面积回归分析数据

Table 1　The regression data of peak area of standard compounds concentration

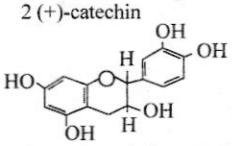
编　号 No.	标　准　品 standard compounds	r	SD
1	没食子酸（gallic acid）	0.9999	0.550～2.290
2	表儿茶酚（catechin（+））	0.9999	0.051～0.167
3	番泻甙 A（sennaoside A）	0.9999	0.009～0.420
4	番泻甙 B（sennaoside B）	0.9999	0.166～0.201
5	芦荟大黄素（aloe－emodin）	0.9999	0.301～1.420
6	大黄素（emodin）	0.9999	0.700～2.050
7	大黄酸（rhein）	0.9999	0.177～1.180
8	大黄酚（chrysophanol）	0.9999	0.400～1.370
9	physeion	0.9999	1.990～3.140
10	芦荟大黄素葡萄糖甙（aloe－emodin－glu）	0.9999	0.053～0.460
11	大黄酸葡萄糖甙（rhein－glu）	0.9999	0.030～1.600
12	physcion－glu	0.9999	0.140～0.700
13	芪（stilbenes）	0.9995	0.020～1.810
14	isolindleyin	0.9877	0.330～0.510
15	萘（naphthaleses）	0.9999	0.010～0.910
16	酰基葡萄糖（acylglucoses）	0.9999	0.130～1.440



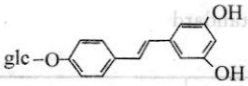
1 gallic-acid



2 (+)-catechin

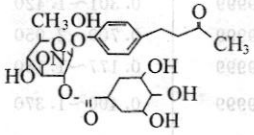


3 resveratrol 4′-o-β-D-glu.

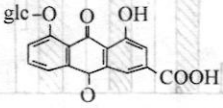


4 aloe emodin 8-0-β-D-glu.

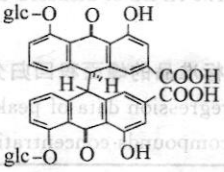
5 isolindleyin



6 rhein 8-0-β-D-glu.

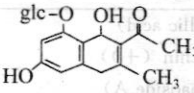


7 sennoside B 10-10′ erythre

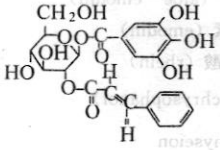


9 sennoside A 10-10′thre

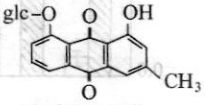
8 -hydroxy musizin 8-0-β-D-glu.



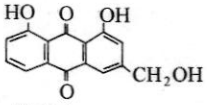
10 1-0-galloyl-6-0-cinnamoyl-β-D-glu.



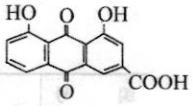
11 physcion 8-0-β-Dglu.



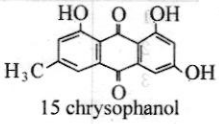
12 aloe-emodin



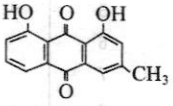
13 rhein



14 emodin



15 chrysophanol



16 physcion

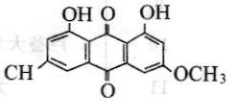


图 2　锦纹系大黄和雅黄系大黄的高效液相色谱图

Fig. 2　The HPLC of Jinwen types and yahuang type Srhubarbs

表 2　青海大黄、锦纹大黄和雅黄大黄中 16 种化学成分的含量

Table 2　The content of 16 chemical conpouds in Qinghai rhubarbs, Jinwen rhubarbs and Yahuang rhubarbs

化学成分 chemical compouds	青海大黄 Qinghai rhubarbs					甘肃锦文大黄 Jinwen rhubarbs					四川雅黄大黄 Yahuang rhubarbs					
	1	2	3	4	c	5	6	7	8	c	9	10	11	12	13	c
没食子酸(gallic acid)	0.380	0.110	0.078	0.045	0.153	0.202	0.166	0.155	0.070	0.192	0.194	0.227	0.362	0.146	0.109	0.261
表儿茶酚 (catechin(+))	2.742	0.911	2.287	2.813	2.188	1.297	0.638	1.245	1.779	1.556	0.770	1.134	0.593	0.287	0.652	0.560
番泻甙 A (sennaoside A)	0.128	0.117	0.095	0.100	0.110	0.059	0.059	0.043	0.084	0.069	2.330	0.645	1.940	0.568	0.205	0.489
番泻甙 B (sennaoside B)	0.071	0.053	0.068	0.076	0.067	0.068	0.059	0.043	0.084	0.069	0.867	0.227	0.561	0.260	0.089	0.338
芦荟大黄素(aloeemodin)	0.026	0.022	0.061	0.036	0.363	0.047	0.018	0.027	0.016	0.032	0.151	0.046	0.302	0.041	0.026	0.103
大黄素 (emodin)	0.057	0.042	0.066	0.070	0.059	0.078	0.049	0.034	0.016	0.039	0.206	0.057	0.486	0.098	0.104	0.153
大黄酸(rhein)	0.042	0.194	0.131	0.060	0.107	0.067	/	0.025	0.020	0.036	0.284	0.119	1.122	0.142	0.166	0.344
大黄酚(chrysophanol)	0.045	0.084	0.081	0.061	0.068	0.099	0.068	0.058	0.074	0.059	0.382	0.120	0.681	0.102	0.056	0.195
physcion	0.022	0.092	0.034	0.039	0.031	0.057	0.026	0.039	0.038	0.036	0.161	0.030	0.198	0.055	0.016	0.080
芦荟大黄素葡萄糖甙 (aloeemodinglu)	0.098	0.521	1.146	1.043	0.927	0.237	0.046	0.201	0.278	0.294	0.683	0.494	0.408	0.284	/	0.371
大黄酸葡萄糖甙(rheinglu)	1.182	0.961	1.090	1.537	1.191	0.402	0.062	0.249	0.301	0.407	1.223	2.230	1.267	0.892	1.121	1.253
physcionglu	1.041	0.257	0.335	1.075	0.682	0.541	0.208	0.250	0.407	0.396	0.371	0.062	0.244	0.173	0.085	0.189
芪(stilbenes)	1.197	0.488	1.533	1.075	1.099	0.144	0.092	0.175	0.122	0.160	0.390	0.602	0.921	0.063	0.093	0.282
isolindleyin	0.240	0.212	0.190	0.255	0.224	0.136	0.134	0.137	0.141	0.139	0.189	0.147	0.245	/	0.149	0.199
萘(naphthaleses)	0.546	0.040	0.091	0.519	0.299	0.182	0.049	0.147	0.159	0.115	0.097	0.047	/	/	0.115	/
酰基葡萄糖(acylglucose)	0.836	0.123	0.116	0.506	0.395	1.490	0.148	1.255	1.307	1.331	0.021	0.026	0.036	0.033	0.014	0.024

注:1、2 为唐古特大黄,3、4 为掌叶大黄。

Note: 1, 2 represents rheum tanguticum and 3, 4 represents rheum palmatum

（2）为了便于掌握大黄品系之间的差异，对所分析的 16 种成分进行了归类柱状图（图 4）比较，结果表明不同大黄品系之间有效成分差异极大，尤其是泻下活性成分番

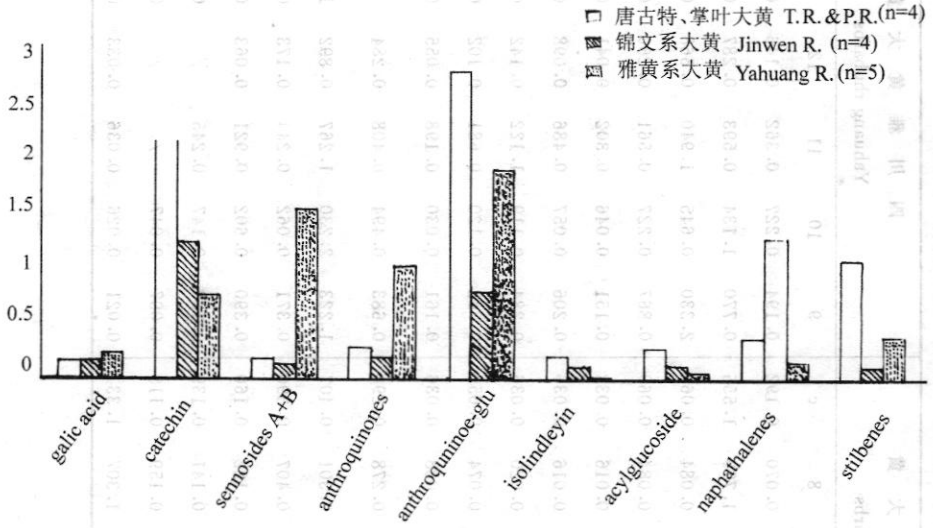


图 3　化合物归类柱状图

Fig. 3 Classifying columnar illustration of the compounds

N：3 次测定平均值 average value of determined 3 times

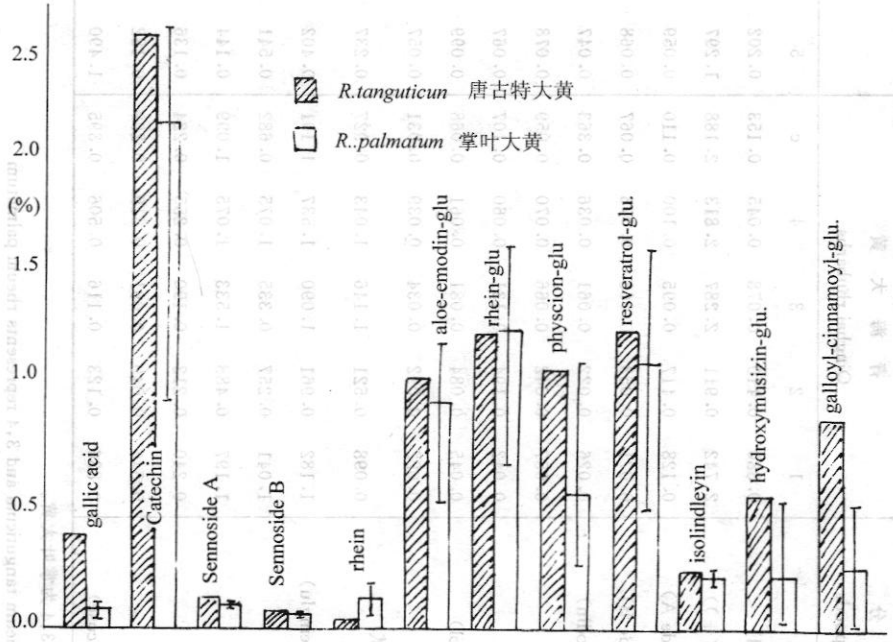


图 4　唐古特、掌叶大黄的 12 种化学成份柱状图

Fig. 4　Columnar illustration of 12 compounds in *R. palmatum and R. tanguticum*

泻甙（sennaosides）的含量，锦纹系大黄比雅黄系大黄低10倍左右，其它活性成分如蒽醌甙类化合物（anthrequiuones）的含量也是锦纹系大黄低于雅黄系大黄；在锦纹系大黄中由于产地不同，唐古特大黄和掌叶大黄的蒽醌甙类要高于其它产地的。

（3）唐古特大黄和掌叶大黄的12种化学成分柱状图（图4）中表明，同一地区产不同品种大黄的主要化学成分变异不大，不同的采集期对大黄品质也无多大影响。

参 考 文 献

肖培根、丛浦珠，1989，中国大黄属药用植物亲缘学的研究，1989，The Studies of Japanese—Sino joining project on the quality of traditional drugs 50～54.

Itsuo NISHIOKA，1985，Biological Activities and Their Active Components of Rhubarb，1985，日本东洋医学杂志 35（3），167～184.

DETERMINATION OF CHEMICAL COMPOUNDS OF FOUR RHUBARBS

Ji Lanju　Liao Zhixin　Sun Hongfa

(Northwest Plateau Institute of Biology, The Chinese Academy of Sciences, Xining, 810001)

Abstract

The *Rheum palmatum* and *Rheum tanguticum* belong to Jinwen type rhubarbs which produced in Qinghai and the other two rhubarbs which one is Gansu Jinwen type and another is Sichuan Yahuang type. The 16 kinds of compounds of four rhubarbs were analysed and comparaed by HPLC. The results showed that the content of sennaosides of Jinwen type was lower 10 times of that of Yahuang type, and the anthraquinone of Jinwen type was also low to Yahuang type, but there was no difference in each kinds of the same type (see table 2).

Key words: *Rheum palmatum* L.; *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf.; Jinwen type; Yahuang type; Sennaoside; Anthraquinone gluside