

青翘与老翘挥发油化学成分的比较研究[△]

孙迎娜*,班书贤,王瑞明,邓玉环,王 卓,倪 艳[#](山西省中医药研究院,太原 030012)

中图分类号 R284.1 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)15-2087-04
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.15.24

摘 要 目的:研究与比较青翘和老翘中的挥发性成分。方法:采用水蒸气蒸馏法提取挥发油。采用气相-质谱联用技术测定药材中挥发油成分的含量。色谱条件:色谱柱为HP-5MS,进样口温度为200℃,载气为氮气,分流比为20:1,程序升温,流速为1 ml/min,进样量为1 μl;质谱条件:离子源为电轰击离子源,电子能量为70 eV,接口温度为280℃,离子源温度为230℃,四极杆温度为150℃,电子倍增电压为2 300 V,质量扫描范围为29~350 amu。结果:挥发油提取得率高低顺序为青翘心>青翘>青翘壳>老翘;青翘、老翘挥发油有18个共有峰,均以β-蒎烯含量最高,其次为α-蒎烯、β-水芹烯、松油烯-4-醇、松油烯等;此外,4-亚甲基-1-环己酮、3-环己烯-1-甲醇、对异丙基苯甲醛、香树烯、棕榈酸、肉豆蔻醛6种成分仅老翘挥发油中可检出;而α-水芹烯、罗勒烯、α-松油醇、α-松香芹酮、Z-薄荷醇、乙酸龙脑酯、α-库比烯、大根香叶烯D 8种成分仅在青翘挥发油中检出。结论:青翘与老翘挥发油的主要化学成分基本一致,但也存在一定差异,该发现或许能够为连翘药效差异物质基础的研究提供一定依据。
关键词 青翘;老翘;挥发油;气相色谱-质谱联用技术;成分分析

Comparative Study on the Chemical Constitutions of Volatile Oil in *Forsythia suspensa* and Old *F. suspensa*
SUN Yingna, BAN Shuxian, WANG Ruiming, DENG Yuhuan, WANG Zhuo, NI Yan (Shanxi Institute of Chinese Medicine, Taiyuan 030012, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To study and compare the volatile constituents in *Forsythia suspensa* and old *F. suspensa*. METHOD: Steam distillation method was adopted to extract volatile oil. GC-MS was adopted to determine the content of volatile oil: the chromatographic conditions: the column was HP-5MS, inlet temperature was 200℃, the carrier gas was nitrogen, split ratio was 20 to 1, by programmed temperature, flow rate was 1 ml/min, the injection volume was 1 μl; MS conditions: ion source was electric bombardment ionization source, electron energy was 70 eV, the interface temperature was 280℃, ion source temperature was 230℃, quadrupole temperature was 150℃, electron multiplier voltage was 2 300 V, and mass scanning range was 29-350 amu. RESULTS: The extraction yield order of volatile oil was that *F. suspensa* heart was higher than *F. suspensa*, followed by *F. suspensa* shell and old *F. suspensa*; there were 18 common peaks in the volatile oil, and the content of β-pinene was the maximum, followed by α-pinene, β-phellandrene, terpinen-4-ol and terpinene; in addition, 4-methylene-1-cyclohexanone, 3-cyclohexene-1-methanol, cumene formaldehyde, 1,7-trimethyl-4-methylenedecahydro, palmitic acid, nutmeg aldehyde can only be detected in the volatile oil of old *F. suspensa*; while α-phellandrene, ocimene, α-terpineol, α-pinocarvone, cis-piperitol, bornyl acetate, α-cubebene and germacrene D can only present in *F. suspensa*. CONCLUSIONS: The main chemical components in the volatile oil of *F. suspensa* and old *F. suspensa* are basically the same, but there are also some differences. The discovery can provide some basis for the material basic research in the pharmacodynamic differences of *F. suspensa*.
KEYWORDS *Forsythia suspensa*; Old *Forsythia suspensa*; Volatile oil; GC-MS; Constitution analysis

连翘为木犀科属植物连翘 *Forsythia suspensa* (Thunb.) Vahl 的干燥果实,主产于山西、陕西、河南、山东等地,具有清热解毒、消肿散结之功效,主治温热、丹毒、斑疹、疮疡肿毒、瘰疬等证^[1]。根据采收时间的不同,连翘通常分为青翘和老翘,秋季果实初熟尚带绿色时采收的为青翘,除去杂质,蒸熟,晒干而成;老翘为果实熟透时采收,除去杂质,晒干而成^[1]。挥发油类成分作为其主要有效成分之一,在以往的文献报道中,大

都是研究连翘挥发油的化学成分和药理作用,并认为连翘挥发油具有显著而稳定的抗菌、抗病毒作用^[2]。而关于青翘和老翘挥发油化学成分之间的差异尚未见报道。因此,笔者尝试采用气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)对其挥发油成分进行分析,以期青翘和老翘的药效差异物质基础的研究提供一定依据。

1 材料

1.1 仪器

6890GC-5973MS型GC-MS仪(美国Agilent公司);DV 215CD型电子分析天平(美国Ohaus公司);全玻璃挥发油提取器(天津玻璃仪器厂);DFY-600C型万能粉碎机(上海比朗仪器制造有限公司)。

△ 基金项目:国家自然科学基金资助面上项目(No.81470169)
* 硕士研究生。研究方向:中药化学及药效物质基础。E-mail: zhiyao_syn@163.com
[#] 通信作者:主任药师,硕士生导师。研究方向:中药化学及药效物质基础。E-mail: niyan_01@hotmail.com

1.2 试剂

三氯甲烷、无水硫酸钠均为分析纯,水为纯化水。

1.3 饮片

青翘和老翘(亳州成源中药饮片有限公司,批号均为20140703、150103;山西振东制药有限公司,批号均为20141208。产地均为山西)经山西省中医药研究院倪艳主任药师鉴定为真品。

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取

分别称取一定量样品,粉碎过1号筛,置于圆底烧瓶中,连接挥发油提取装置,参照2015年版《中国药典》四部“挥发油测定法”甲法提取挥发油^[3]。待冷却分层后,收集挥发油,用无水硫酸钠脱水干燥,备用。

2.2 试验条件^[4]

2.2.1 色谱条件 色谱柱:HP-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:200 ℃;载气:氮气;分流比:20:1;程序升温:50 ℃(保持3 min),5 ℃/min升至120 ℃(保持5 min),10 ℃/min升至230 ℃(保持10 min);流速:1 ml/min;进样量:1 μl。

2.2.2 质谱条件 离子源:电轰击离子源;电子能量:70 eV;接口温度:280 ℃;离子源温度:230 ℃;四极杆温度:150 ℃;电子倍增电压(EMV):2 300 V;质量扫描范围:29~350 amu。总离子流见图1。

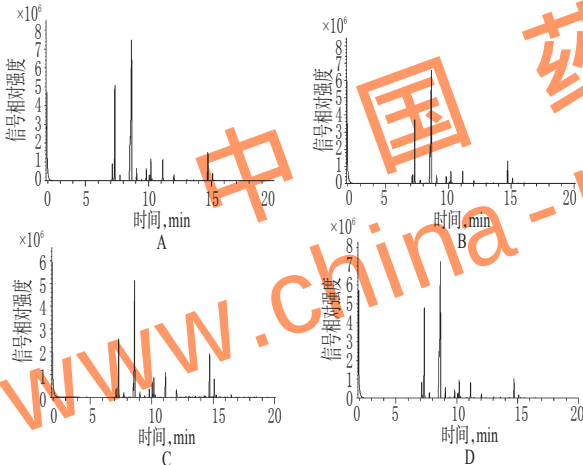


图1 总离子流图

A.青翘挥发油;B.老翘挥发油;C.青翘壳挥发油;D.青翘心挥发油

Fig 1 Total ion flow diagram

A.F. suspensa volatile oil; B.old F. suspensa volatile oil; C.F. suspensa shell volatile oil; D.F. suspensa heart volatile oil

2.3 供试品溶液的制备

精密量取“2.1”项下适量挥发油,用三氯甲烷稀释并定容至量瓶中,制成体积分数为1%的溶液。临用前用0.45 μm微孔滤膜滤过,即得。

2.4 精密度试验

取“2.3”项下供试品溶液适量,按“2.1”项下试验条件连续进样测定6次,记录峰面积。结果,占最大峰面积5%以上的各峰面积比值无明显差异,RSD=4.42 % (n=6),表明仪器精密度良好。

2.5 稳定性试验

取“2.3”项下供试品溶液(批号:20140703)适量,分别于室温下放置0、2、4、8、12、24 h时进样测定,记录峰面积。结果,

占最大峰面积5%以上的各峰面积比值无明显差异,RSD=4.75 % (n=6),表明供试品溶液在24 h内基本稳定。

2.6 重复性试验

精密称取同一批样品(批号:20140703)适量,按“2.3”项下方法制备供试品溶液,共6份,再按“2.1”项下试验条件进样测定,记录峰面积。结果,占最大峰面积5%以上的各峰面积比值无明显差异,RSD=4.86 % (n=6),表明本方法重复性良好。

2.7 样品相对含量测定

取样品各适量,分别按“2.3”项下方法制备供试品溶液,再按“2.1”项下试验条件进样测定,对各峰进行峰纯度检查,经人工解析及NIST02标准谱库检索定性,采用峰面积归一化法定量分析,计算出各成分的相对含量,结果见表1、表2。

表1 青翘和老翘挥发油化学成分相对含量测定结果

Tab 1 Comparative results of chemical constituents of volatile oil in F. suspensa and old F. suspensa

峰号	保留时间,min		化合物名称	分子式	分子量	相对含量,%		匹配度,%
	青翘	老翘				青翘	老翘	
1	6.577	6.572	α-崖柏烯	C ₁₀ H ₁₆	136	3.1	2.17	94
2	6.777	6.749	α-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	18.76	16.57	96
3	7.183	7.177	莜烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.09	0.42	96
4	-	7.223	4-亚甲基-1-环己酮	C ₈ H ₁₄ O	110	-	1.28	90
5	-	7.675	3-环己烯-1-甲醇	C ₈ H ₁₄ O	112	-	0.45	83
6	7.995	7.938	β-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	12.17	12.17	91
7	8.086	8.018	β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	136	42.30	44.77	94
8	8.509	8.498	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.91	1.59	91
9	8.882	-	α-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.24	-	93
10	9.258	9.251	α-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	2.07	1.74	97
11	9.504	9.498	邻异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	134	0.98	0.47	95
12	9.721	9.743	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.37	0.33	98
13	10.269	-	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	136	0.09	-	97
14	10.572	10.562	γ-松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	3.71	3.07	95
15	11.475	11.470	异松油烯	C ₁₀ H ₁₆	136	1.06	0.96	98
16	11.790	-	β-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.13	-	94
17	13.727	-	α-松香芹酮	C ₁₀ H ₁₆ O	150	0.21	-	94
18	13.830	13.823	龙脑	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.05	0.27	94
19	14.167	14.162	松油烯-4-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	5.27	12.00	97
20	14.567	14.567	α-松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.34	1.54	87
21	14.727	14.732	桃金娘醇	C ₁₀ H ₁₈ O	152	0.21	0.70	93
22	15.065	-	Z-薄荷醇	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.10	-	96
23	-	15.974	对异丙基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂ O	148	-	0.50	86
24	17.322	-	乙酸龙脑酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	196	0.07	-	98
25	20.497	-	α-库比烯	C ₁₃ H ₂₄	204	0.10	-	97
26	24.535	-	大根香叶烯D	C ₁₅ H ₂₄	204	0.10	-	96
27	25.615	25.615	δ-葑烯茄烯	C ₁₅ H ₂₄	204	0.28	0.27	95
28	27.061	-	邻苯二甲酸二乙酯	C ₁₄ H ₁₄ O ₄	222	0.07	-	97
29	-	28.930	肉豆蔻醛	C ₁₄ H ₂₆ O	212	-	0.25	91
30	29.804	29.803	绿油脑	C ₁₄ H ₂₆	178	0.19	0.31	95
31	30.907	30.907	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₈ H ₂₂ O ₄	278	0.90	0.22	86
32	-	31.084	香树烯	C ₁₅ H ₂₄	204	-	0.36	90
33	-	31.860	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	-	0.67	97

注:“-”为未检测出

Note:“-”means no detected

由表1、表2可知,青翘、老翘、青翘壳、青翘心挥发油中分别有29、29、28、26种成分,扣除相对含量过低、碎片不完整、匹配度低于85%的峰,青翘、老翘、青翘壳、青翘心挥发油分别确定出26、24、24、21种成分,分别占各自挥发油总量的98.86%、98.16%、98.67%、98.02%。其中青翘与老翘挥发油有18个共有峰,分别为β-蒎烯、β-水芹烯、α-蒎烯、松油烯-4-醇、γ-松油烯、

表2 青翘壳与青翘心挥发油化学成分相对含量测定结果
Tab 2 Comparative results on chemical constituents of volatile oil in *F. suspensa* shell and *F. suspensa* heart

峰号	保留时间,min		化合物名称	分子式	分子量	相对含量,%		匹配度,%
	青翘壳	青翘心				青翘壳	青翘心	
1	6.586	6.577	α -崖柏烯	$C_{10}H_{16}$	136	2.01	2.3	91
2	6.775	6.747	α -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	16.73	18.88	96
3	7.172	7.177	苾烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.93	0.99	96
4	7.672	-	3-环己烯-1-甲醇	$C_7H_{12}O$	112	0.34	-	83
5	7.955	-	β -水芹烯	$C_{10}H_{16}$	136	12.01	-	91
6	-	8.006	桉烯	$C_{10}H_{16}$	136	-	22.46	91
7	8.046	8.086	β -蒎烯	$C_{10}H_{16}$	136	43.56	42.27	94
8	8.498	8.503	月桂烯	$C_{10}H_{16}$	136	1.11	1.80	91
9	8.884	8.879	α -水芹烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.14	0.12	91
10	9.256	9.252	α -松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	1.38	0.66	97
11	9.492	9.498	邻异丙基甲苯	$C_{10}H_{14}$	134	1.28	0.28	95
12	9.715	9.715	桉叶油醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.42	0.39	98
13	-	10.264	罗勒烯	$C_{10}H_{16}$	136	-	0.10	95
14	10.561	10.567	γ -松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	3.37	1.28	96
15	-	10.832	Z-水合桉烯	$C_{10}H_{18}O$	154	-	0.29	95
16	11.470	11.470	异松油烯	$C_{10}H_{16}$	136	0.89	-	96
17	-	11.784	反式-水合桉烯	$C_{10}H_{18}O$	154	-	0.2	93
18	12.241	-	小茴香醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.16	-	98
19	13.722	13.727	α -松香芹酮	$C_{10}H_{14}O$	150	0.51	0.11	91
20	13.819	-	龙脑	$C_{10}H_{18}O$	154	0.19	-	93
21	14.162	14.167	松油烯-4-醇	$C_{10}H_{18}O$	154	6.3	3.03	97
22	14.562	14.562	α -松油醇	$C_{10}H_{18}O$	154	1.35	0.44	96
23	14.722	14.727	桃金娘烯醛	$C_{10}H_{14}O$	150	0.55	0.60	85
24	15.065	15.065	z -薄荷醇	$C_{10}H_{18}O$	154	0.15	0.06	89
25	25.621	25.615	δ -荜澄茄烯	$C_{15}H_{24}$	204	0.23	0.08	98
26	28.090	-	α -荜澄茄醇	$C_{15}H_{26}O$	222	0.07	-	92
27	29.804	-	绿油脑	$C_{10}H_{16}$	178	0.09	-	95
28	30.910	-	邻苯二甲酸二丁酯	$C_{16}H_{22}O_4$	278	0.11	-	86

注：“-”为未检测出
Note:“-” means no detected

α -崖柏烯、 α -松油烯、 α -松油醇、邻异丙基甲苯、月桂烯、苾烯、异松油烯、桉叶油醇、龙脑、桃金娘醇、 δ -荜澄茄烯、绿油脑、邻苯二甲酸二丁酯,约占挥发油总量的95.76%。比董梅娟等^[4]发现的12个共有峰增加了6个,与文献报道的主成分基本一致^[5-6]。

青翘与老翘挥发油除了上述共有峰外,二者还存在一定差异,4-亚甲基-1-环己酮、3-环己烯-1-甲醇、对异丙基苯甲醛、香树烯、棕榈酸、肉豆蔻醛6种成分仅在老翘挥发油中检出,分别约占挥发油总量的1.28%、0.45%、0.50%、0.36%、0.67%、0.25%;而 α -水芹烯、罗勒烯、 β -松油醇、 α -松香芹酮、Z-薄荷醇、乙酸龙脑酯、 α -库比烯、大根香叶烯D 8种成分则只在青翘挥发油中检出,分别约占挥发油总量的0.24%、0.09%、0.13%、0.21%、0.10%、0.07%、0.10%、0.10%。其中,青翘挥发油中的 α -水芹烯、 α -松香芹酮和Z-薄荷醇存在于青翘壳和青翘心挥发油中,罗勒烯只存在于青翘心挥发油中。

3 讨论

笔者通过对山西产青翘和老翘各3批样品挥发油化学成分的比较研究发现,青翘与老翘挥发油在主成分上很相似,均以倍半萜烯类及其含氧衍生物居多,这与魏希颖等^[7]报道的主要成分为 β -蒎烯(47.78%)、 β -水芹烯(14.91%)、 α -蒎烯(14.02%)、 β -伞花烃(2.18%)、D-桉油烯(1.83%)、 α -崖柏烯(1.75%)、 β -月桂烯(1.13%)等基本一致。但是,老翘挥发油中

存在少量的4-亚甲基-1-环己酮、3-环己烯-1-甲醇、对异丙基苯甲醛、香树烯、棕榈酸、肉豆蔻醛等;青翘挥发油中则存在 α -水芹烯、罗勒烯、 β -松油醇、 α -松香芹酮、顺式-薄荷醇、乙酸龙脑酯、 α -库比烯、大根香叶烯D等;同时从总离子流程图上可以看出青翘与老翘挥发油的含量及各成分之间的比例也有所不同,说明由于采收时间的不同,青翘与老翘挥发油的积累上存在一定的差异。同时,对于青翘挥发油中的差异成分究竟存在于青翘壳还是青翘心挥发油中,笔者也做了初步研究。结果发现, α -水芹烯、松香芹酮和Z-薄荷醇于青翘壳和青翘心挥发油中均存在,罗勒烯只存在于青翘心挥发油中,3-环己烯-1-甲醇、 β -水芹烯、龙脑、绿油脑、邻苯二甲酸二丁酯成分只存在于青翘壳挥发油中。至于在青翘心挥发油中发现的桉烯以及在青翘壳和青翘心中均未检出的 β -松油醇、乙酸龙脑酯、 α -库比烯和大根香叶烯D,可能是由于其本身量较少或者是结构发生变化所致。

此外,青翘与老翘挥发油在得率和色泽方面也存在一定差异。由试验结果可知,挥发油得率高低顺序为青翘心(5.0%)>青翘(2.3%)>青翘壳(0.2%)>老翘(0.1%),可以看出青翘挥发油的得率约为老翘的23倍,青翘心挥发油的得率约为青翘壳挥发油的25倍,可见青翘挥发油主要来源于其青翘心,这与郝旭亮等^[8]报道的连翘挥发油类成分主要存在于连翘心中,含量在4%以上,水蒸气蒸馏法提取的青翘出油率为2.4%基本相符。而在色泽上,青翘挥发油呈浅黄色,老翘挥发油呈橙黄色,青翘壳挥发油呈黄色,青翘心挥发油呈透明的微黄色接近无色,究其原因可能与其化学成分存在差异或某些成分受热被氧化有关,这与周德英等^[9]报道的采用超临界萃取技术得到的青翘出油率为2.89%,老翘出油率为3.97%,青翘挥发油呈几乎无色油状物,老翘挥发油呈浅黄色油状物不符,结合其他文献怀疑其准确性。

综上所述,青翘与老翘挥发油的主要化学成分基本一致,但也存在一定的差异,且共有成分的含量及各成分之间的比例也有所不同,该发现或许能够为连翘药效差异物质基础的研究提供部分依据。由于本结论仅在该试验条件下通过山西产的3批样品分析得出,对于其他产地的连翘药材是否适用,还有待进一步研究。

参考文献

[1] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:一部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:159.
[2] 魏希颖,周晓霞,马海波.连翘种子挥发油抑制真菌及在猪油脂酸败过程中的作用[J].天然产物研究与开发,2005,17(5):625.
[3] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[S].2015年版.北京:中国医药科技出版社,2015:203.
[4] 董梅娟,李媛媛,王瑞明,等.山西连翘挥发油气相色谱-质谱特征图谱研究[J].中国医院药学杂志,2011,31(5):355.
[5] 孔杰,姚健,达文燕,等.连翘挥发油化学成分的研究[J].西北师范大学学报:自然科学版,2001,37(4):77.
[6] 张淑蓉,裴晓丽,王华阳,等.不同采收期连翘挥发油中 α -蒎烯和 β -蒎烯含量的比较[J].中国药房,2013,24(18):4469.
[7] 魏希颖,徐慧娟,杨小军,等.连翘种子油 GC-MS 分析及抗氧化活性研究[J].陕西师范大学学报:自然科学版,2010,38(1):71.

市售一清颗粒中蒽醌含量的比较及聚类分析^Δ

杜闻杉*,刘喜纲,刘翠哲[#](承德医学院中药研究所/河北省中药研究与开发重点实验室,河北 承德 067000)

中图分类号 R927.2 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2016)15-2090-05
DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2016.15.25

摘要 目的:建立同时测定市售不同厂家生产的一清颗粒中芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚和大黄素甲醚的游离蒽醌和结合蒽醌含量,并进行聚类分析。方法:采用高效液相色谱法。色谱柱为Eclipse plus C₁₈,流动相为甲醇-0.1%磷酸(梯度洗脱),流速为0.8 ml/min,检测波长为254 nm,柱温为25 ℃,进样量为20 μl。结果:芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚和大黄素甲醚的检测进样量线性范围分别为0.001 6~0.128 0、0.003 4~0.273 6、0.003 7~0.299 2、0.006 7~0.536 0、0.001 7~0.134 4 μg(*r*均为0.999 9);精密密度、稳定性、重复性试验的RSD<3%;加样回收率分别为97.77%~101.47%、98.09%~100.26%、96.42%~100.38%、96.63%~102.50%、97.10%~103.70%,RSD分别为1.30%、0.76%、1.58%、2.17%、2.47%(*n*=6);总蒽醌的含量范围分别为0.042~0.218、0.029~0.448、0.022~0.167、0.032~0.284、0.006~0.060 mg/g,结合蒽醌的含量范围分别为0.010~0.111、0.013~0.092、0.011~0.097、0.030~0.246、0.001~0.034 mg/g,游离蒽醌的含量范围分别为0.022 3~0.143、0.015~0.356、0.008~0.071、0.006~0.075、0.003~0.032 mg/g。对5种成分中的总蒽醌进行聚类分析发现,有4批属于第1类、2批属于第2类、4批属于第3类;结合蒽醌中有4批属于第1类、2批属于第2类、4批属于第3类;游离蒽醌中有6批属于第1类、4批属于第2类。结论:该方法操作简便、结果准确,可为提高一清颗粒的质量和对其泻下效提供参考;不同厂家产品中大黄结合蒽醌含量差异较大。

关键词 一清颗粒;大黄;游离蒽醌;结合蒽醌;高效液相色谱法;聚类分析

Comparison and Cluster Analysis of Anthraquinone in Commercially Available Yiqing Granule

DU Wenshan, LIU Xigang, LIU Cui zhe(Institute of Chinese Materia Medica, Chengde Medical College/The Key Lab of Hebei Province Chinese Medicine Research and Development, Hebei Chengde 067000, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To establish a method for the contents determination and cluster analysis of free and combined anthraquinone of aloe emodin, rhein, emodin, rhubarb phenol and physcion in commercially available Yiqing granule from different manufacturers. METHODS: HPLC was performed on the column of Eclipse plus C₁₈ with mobile phase of methanol-0.1% Phosphoric acid solution (gradient elution) at a flow rate of 0.8 ml/min, the detection wavelength was 254 nm, the column temperature was 25 ℃, and the injection volume was 20 μl. RESULTS: The linear range was 0.001 6-0.128 0 μg for aloe emodin(*r*=0.999 9), 0.003 4-0.273 6 μg for rhein(*r*=0.999 9), 0.003 7-0.299 2 μg for emodin (*r*=0.999 9), 0.006 7-0.536 0 μg for rhubarb phenol (*r*=0.999 9) and 0.001 7-0.134 4 μg (*r*=0.999 9) for physcion; RSDs of precision, stability and reproducibility tests were lower than 3%; recoveries were 97.77%-101.47% (RSD=1.30%, *n*=6), 98.09%-100.26% (RSD=0.76%, *n*=6), 96.42%-100.38% (RSD=1.58%, *n*=6), 96.63%-102.50% (RSD=2.17%, *n*=6) and 97.10%-103.70% (RSD=2.47%, *n*=6), respectively; the content range of total anthraquinone was 0.042-0.218 mg/g, 0.029-0.448 mg/g, 0.022-0.167 mg/g, 0.032-0.284 mg/g and 0.006-0.060 mg/g, combined anthraquinone was 0.010-0.111 mg/g, 0.013-0.092 mg/g, 0.011-0.097 mg/g, 0.030-0.246 mg/g and 0.001-0.034 mg/g, and free anthraquinone was 0.022 3-0.143 mg/g, 0.015-0.356 mg/g, 0.008-0.071 mg/g, 0.006-0.075 mg/g and 0.003-0.032 mg/g. Cluster analysis showed there were 4 batches belonged to Category 1, 2 batches belonged to Category 2 and 4 batches belonged to Category 3 for the total anthraquinone in 5 components; 4 bathes belonged to Category 1, 2 batches belonged to Category 2 and 4 batches belonged to Category 3 for the combined anthraquinone; and 6 bathes belonged to Category 1 and 4 batches belonged to Category 2 for the free anthraquinone. CONCLUSIONS: The method is simple and accurate, and can provide reference for improving the quality and diarrhea efficacy control of Yiqing granule; there were great differences in Rheum palmatum and combined anthraquinone from different manufacturers.

KEYWORDS Yiqing granule; Rhei Radix et Rhizoma; Free anthraquinone; Combined anthraquinone; HPLC; Cluster analysis

[8] 郝旭亮,刘霞,倪艳,等.两种方法提取连翘挥发油气相色谱

Δ 基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.81341143、81073146);河北省自然科学基金资助项目(No.H2014406036);河北省高等学校科学技术研究项目(No.QN2014145)

* 硕士研究生。研究方向:中药制剂现代化。E-mail:287248145@qq.com

通信作者:教授,博士。研究方向:中药制剂现代化及中药药动学。E-mail: liucui zhexy @163.com

谱-质谱的比较[J].中成药,2002,24(7):534.

[9] 周德英,刘志华.青翘与老翘挥发油的化学成分比较[C]//环渤海第一届暨天津市第十九届色谱学术报告会论文集.环渤海第一届暨天津市第十九届色谱学术报告会.天津:中国物理学会,天津市科协,天津市色谱研究会,2013:224.

(收稿日期:2015-05-22 修回日期:2015-09-27)
(编辑:张 静)