



文章编号: 1000-4025(2003)02-0328-04

## 大黄属 3 种大黄植物不同部分 蒽醌含量的测定与比较

熊辉岩, 张晓峰\*, 王 环, 潘 莉

(中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810001)

**摘 要:** 采用  $C_{18}$  反相柱高效液相色谱方法分离、外标法定量对大黄属掌叶组唐古特大黄、波叶组波叶大黄、穗序组穗序大黄的根(及根茎)、叶片、叶柄、主茎四部分的芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚 4 种游离和结合蒽醌的含量进行了测定和比较。结果表明, 唐古特大黄中, 叶片中的游离蒽醌含量高于其它部分, 游离蒽醌总量地上部分远高于地下部分; 结合蒽醌则根中最高, 蒽醌总量地下部分远高于地上部分。波叶大黄和穗序大黄中, 游离和结合蒽醌均为根中最高, 穗序大黄蒽醌总量地下部分远高于地上部分, 而波叶大黄中, 游离蒽醌总量地上部分高于地下部分, 结合蒽醌总量地上部分与地下部分相差不大, 地上部分略高于地下部分。

**关键词:** 唐古特大黄; 波叶大黄; 穗序大黄; 不同部分; 蒽醌类

**中图分类号:** Q946.8 **文献标识码:** A

### HPLC determination of anthraquinones from various parts of *R. Tanguticum*, *R. undulatum* and *R. spiciforme*

XIONG Hui-yan, ZHANG Xiao-feng\*, WANG Huan, PAN Li

(Northwest Institute of Plateau Biology, The Chinese Academy of Sciences, Xi'ning 810001, China)

**Abstract:** The contents of aloe-emodin, rhein, emodin and chrysophanol in various parts, e. g. root, stem, leaf blade and petiole, of *Rheum Tanguticum*, *R. undulatum* and *R. spiciforme* were investigated with HPLC and were quantified with external standard method. The results showed that in *R. tanguticum* the content of free anthraquinones in aerial part was higher than that in root, and it was highest in leaf; while the content of total anthraquinones in root was far more higher than that in aerial part, and the content of combined anthraquinones was highest in root. The contents of free and combined anthraquinones in roots of *R. spiciforme* and *R. undulatum* were higher than those in other parts of the plants. In *R. spiciforme* the content of total anthraquinones in root was higher than that in aerial part. In *R. undulatum* the content of free anthraquinones in aerial part was higher than that in root, and the content of combined anthraquinones in root was slightly higher than that in aerial part.

**Key words:** *Rheum tanguticum*; *R. undulatum*; *R. spiciforme*; various parts; anthraquinones

中国药典(1995年版)收藏的大黄为掌叶大黄(*Rheum palmatum* Linn.)、唐古特大黄(*Rheum tanguticum* Maxim ex Regel)和药用大黄(*Rheum officinale* Baill.)干燥的根和根茎,称为正品大黄,

是我国传统的中药材,含有蒽醌类、芪类、苯丁酮甙类、鞣质类等多种生理活性物质,其中蒽醌衍生物是最主要的成分,具有泻下、利胆、保肝、降血脂、抗菌、止血等药效<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2002-04-08; 修改稿收到日期: 2002-08-13

作者简介: 熊辉岩(1973—),女(汉族),在读硕士。

\* 通讯联系人。Correspondence to: ZHANG Xiao-feng.

近年来,野生大黄日益减少,栽培大黄远远不能满足需要,各地出现了以同属其它植物地下部分替代的现象,如藏边大黄、河套大黄、华北大黄、天山大黄等<sup>[2]</sup>,虽不是正品大黄,但在民间一直使用。食用大黄含有极少量的泻下成分,地上部分的基生叶柄含有丰富的营养成分和生理活性物质,可作为蔬菜或作为食品加工的一种原料<sup>[3]</sup>,同属其它种植物的茎叶在国外也作为蔬菜<sup>[4]</sup>,具有广阔的开发前景。

本研究采用 HPLC 法对唐古特大黄(*Rheum tanguticum* Maxim. ex Regel.)、波叶大黄(*Rheum undulatum* Linn.)、穗序大黄(*Rheum spiciforme*),分根及根茎、茎、叶片、叶柄不同部分测定芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚游离和结合蒽醌的含量,该法直接测定样品中的结合和游离蒽醌,与比色法、薄层扫描法等方法相比,提高了结合蒽醌含量测定的准确性<sup>[5]</sup>,直观地体现 3 种植物各部分中游离和结合蒽醌的分布情况,同时也为大黄属非正品药用植物地下和地上部分资源的开发利用提供一定的理论基础。

## 1 材料与方 法

### 1.1 仪器和试剂

HP1100 高效液相色谱仪,芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚标准品购自中国生物制品检定所,所用试剂为分析纯或色谱纯。

### 1.2 材 料

实验植物唐古特大黄、波叶大黄植株采自青海省果洛州,穗序大黄植株采自西藏自治区拉萨市。将 3 种大黄根及根茎、茎、叶片、叶柄分别自然干燥,粉

碎,过 100 目筛。

### 1.3 结合蒽醌和游离蒽醌的测定

**1.3.1 样品提取<sup>[6]</sup>** (1)游离蒽醌的提取:精密称取样品 0.2 g,用氯仿回流提取,取上清液,残渣加氯仿反复提取至提取液无色,合并氯仿液,为游离蒽醌的提取液。(2)结合蒽醌的提取:上述回流提取的残渣加 20% HCl 2.5 mL,室温振荡 5 min,加氯仿 50 mL,电热套加热 1 h,冷却,取氯仿层,残渣用氯仿洗涤至无色为止,合并氯仿液,为结合蒽醌的提取液。

**1.3.2 HPLC 测定游离和结合蒽醌的含量<sup>[6]</sup>** (1)色谱条件:①色谱 Supercosil C<sub>18</sub> (250 mm × 4.2 mm);②流动相:甲醇:1%高氯酸水溶液(80:20);③流速:1.0 mL/min;④检测器:DAD 二极管阵列检测器;⑤检测波长:254 nm;⑥进样量 10 μL;⑦柱温:室温。(2)样品溶液的制备和测定:①按 1.3.1(1)的方法提取样品,回收溶媒,残渣以 5.0 mL 乙腈定容,微孔膜过滤,进样测定;②按 1.3.1(2)的方法提取样品,加无水 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.5 g,回收溶媒,残渣加乙腈 5.0 mL,微孔膜过滤,进样测定。测定各游离和结合蒽醌的峰面积,与标准品的数据对照,确定蒽醌含量。结合或游离蒽醌量=测定值×乙腈量/进样量×样品量。

## 2 结果与分析

### 2.1 游离蒽醌的含量及比较

唐古特大黄、波叶大黄、穗序大黄地上、地下部分共 12 个生药样品,4 种游离蒽醌类物质分布的品种、部位、含量相差较大(表 1)。

表 1 唐古特大黄、波叶大黄、穗序大黄游离蒽醌含量的比较(μg/g)

Table 1 Comparison of content of free anthraquinones between *R. tanguticum*, *R. undalatum* and *R. spiciforme*(μg/g)

Item	项目	芦荟大黄素 Aloe-emodin	大黄酸 Rhein	大黄素 Emodin	大黄酚 Chrysophandol	总量 Total content
根 Root	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	82	294	72	240	688
	波叶大黄 <i>R. undalatum</i>	9	15	322	788	1 134
	穗序大黄 <i>R. spiciforme</i>	218	216	649	620	1 703
叶片 Leaf blade	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	5	39	1 720	22	1 981
	波叶大黄 <i>R. undalatum</i>	2	0	1	3	6
	穗序大黄 <i>R. spiciforme</i>	0	18	5	36	89
叶柄 Petiole	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	15	3	64	8	90
	波叶大黄 <i>R. undalatum</i>	15	14	244	33	306
	穗序大黄 <i>R. spiciforme</i>	27	17	15	44	103
茎 Stem	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	1	12	231	0	253
	波叶大黄 <i>R. undalatum</i>	14	3	45	20	82
	穗序大黄 <i>R. spiciforme</i>	21	63	2	19	105

由表 1 可知,根及根茎中游离蒽醌总量的高低顺序是:穗序大黄>波叶大黄>唐古特大黄。地上部分游离蒽醌含量最高的是唐古特大黄的叶片,高于

其它部位和另外两个种的任何部位,3 种大黄地上部分的排序分别是:唐古特大黄叶片>根及根茎>茎>叶柄,其中叶片的含量远高于其它部位;波叶大

黄根及根茎>叶柄>茎>叶片,其中根中的含量远高于其它部位;穗序大黄根及根茎>茎>叶柄>叶片,根中的含量远高于其它部位。

3种植物地上部分和地下部分游离蒽醌总量比较结果见表2。唐古特大黄中,地上部分蒽醌总量为2120  $\mu\text{g/g}$ ,地下部分为688  $\mu\text{g/g}$ ,地上部分远高于地下部分,根及根茎中大黄素含量最高,为294  $\mu\text{g/g}$ ,地上部分中大黄素含量最高,为2015

$\mu\text{g/g}$ ;波叶大黄中,地上部分蒽醌总量为394  $\mu\text{g/g}$ ,地下部分为1134  $\mu\text{g/g}$ ,地下部分远高于地上部分,根及根茎中大黄素含量最高,为788  $\mu\text{g/g}$ ,地上部分大黄素含量最高,为290  $\mu\text{g/g}$ ,穗序大黄中,地上部分蒽醌总量为267  $\mu\text{g/g}$ ,地下部分为1703  $\mu\text{g/g}$ ,根及根茎中大黄素和大黄素含量较高,分别为649  $\mu\text{g/g}$ 、620  $\mu\text{g/g}$ ,地上部分大黄酸和大黄素含量较高,为98  $\mu\text{g/g}$ 和99  $\mu\text{g/g}$ 。

表2 3种大黄植株地上、地下部分游离蒽醌总量的比较( $\mu\text{g/g}$ )

Table 2 Comparison of total content of free anthraquinones between aerial parts and root parts ( $\mu\text{g/g}$ )

项目 Item	芦荟大黄素 Aloe-emodin	大黄酸 Rhein	大黄素 Emodin	大黄酚 Chrysophanol	总量 Total content	
地下部分	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	82	294	72	240	688
	波叶大黄 <i>R. undulatum</i>	9	15	322	788	113
	穗序大黄 <i>R. spiciforme</i>	218	216	649	620	1703
地上部分	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	21	54	2015	30	2120
	波叶大黄 <i>R. undulatum</i>	31	17	290	56	394
	穗序大黄 <i>R. spiciforme</i>	48	98	22	99	267

## 2.2 唐古特大黄、波叶大黄、穗序大黄各部分结合蒽醌的含量

唐古特大黄、波叶大黄、穗序大黄各部分芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚结合蒽醌的含量见表3。由表3可知,地下部分结合蒽醌总量的高低顺序是:唐古特大黄>穗序大黄>波叶大黄。地上部分结

合蒽醌的排序分别是:唐古特大黄根及根茎>叶片>茎>叶柄;波叶大黄根及根茎>茎>叶柄>叶片;穗序大黄根及根茎>茎>叶片>叶柄。唐古特大黄和穗序大黄根中结合蒽醌远远高于地上部分,而波叶大黄各部分的结合蒽醌含量相差不大。

表3 唐古特大黄、波叶大黄、穗序大黄结合蒽醌含量的比较( $\mu\text{g/g}$ )

Table 3 Comparison of total content of combined anthraquinones between *R. tanguticum*, *R. undulatum* and *R. spiciforme* ( $\mu\text{g/g}$ )

项目 Item	芦荟大黄素 Aloe-emodin	大黄酸 Rhein	大黄素 Emodin	大黄酚 Chrysophanol	总量 Total content	
根 Root	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	660	3209	486	1322	5676
	波叶大黄 <i>R. undulatum</i>	20	46	121	197	321
	穗序大黄 <i>R. spiciforme</i>	281	149	1514	2159	4103
叶片 Leaf blade	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	18	40	418	6	482
	波叶大黄 <i>R. undulatum</i>	25	18	14	12	69
	穗序大黄 <i>R. spiciforme</i>	24	16	8	107	155
叶柄 Petiole	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	16	46	46	10	118
	波叶大黄 <i>R. undulatum</i>	5	12	125	27	169
	穗序大黄 <i>R. spiciforme</i>	22	56	26	41	145
茎 Stem	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	28	16	150	11	205
	波叶大黄 <i>R. undulatum</i>	8	6	90	39	177
	穗序大黄 <i>R. undulatum</i>	18	298	9	29	354

3种植物地上部分和地下部分结合蒽醌总量比较结果见表4。唐古特大黄中,地上部分蒽醌总量为805  $\mu\text{g/g}$ ,地下部分为5676  $\mu\text{g/g}$ ,地下部分远高于地上部分,根及根茎中大黄素含量最高,为3209  $\mu\text{g/g}$ ,地上部分中大黄素含量最高,为614  $\mu\text{g/g}$ ;波叶大黄中,地上部分蒽醌总量为381  $\mu\text{g/g}$ ,地下部

分为321  $\mu\text{g/g}$ ,地下部分与地上部分相差不大,根及根茎中大黄素含量最高,为197  $\mu\text{g/g}$ ,地上部分大黄素含量最高,为229  $\mu\text{g/g}$ ,穗序大黄中,地上部分蒽醌总量为654  $\mu\text{g/g}$ ,地下部分为4103  $\mu\text{g/g}$ ,根及根茎中大黄素含量最高,为2159  $\mu\text{g/g}$ ,地上部分大黄酸含量最高,为370  $\mu\text{g/g}$ 。

表 4 3 种大黄植株地上、地下结合蒽醌总量的比较( $\mu\text{g/g}$ )Table 4 Comparison of total content of combined anthraquinones between aerial part and root part ( $\mu\text{g/g}$ )

	项目 Item	芦荟大黄素 Aloe-emodin	大黄酸 Rhein	大黄素 Emodin	大黄酚 Chrysophanol	总量 Total content
地下部分	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	660	3209	486	1322	5676
	波叶大黄 <i>R. undulatum</i>	20	46	121	197	321
	穗序大黄 <i>R. spiciforme</i>	281	149	1514	2159	4103
地上部分	唐古特大黄 <i>R. tanguticum</i>	62	102	614	27	805
	波叶大黄 <i>R. undulatum</i>	38	36	229	78	381
	穗序大黄 <i>R. spiciforme</i>	64	370	43	177	654

### 3 讨 论

楼之岑等<sup>[1]</sup>报道,大黄真正的泻下成分是大黄酸蒽醌,富戈等<sup>[6]</sup>报道,唐古特大黄根及根茎中大黄酸含量较高,泻下作用较强,从我们的测定结果来看,穗序大黄中大黄酸含量较唐古特少,而波叶大黄中大黄酸含量更低,尤其是地上部分,这为大黄地上部分资源的合理利用和开发创造了可能性。少数民族地区历来有食用波叶大黄叶柄的习俗,包含有一

定的道理。目前有关大黄药理的研究已经很深入,大黄素、大黄酸、芦荟大黄素、大黄酚、大黄素甲醚等是重要的蒽醌类活性物质,近年来在的研究表明,大黄素能促进胆红素和胆汁酸含量增加,导致血清胆固醇降低,降低血尿素氮<sup>[7]</sup>,大黄蒽醌衍生物可增强机体免疫力,大黄属大部分植物都有抗氧化能力,可清除羟基自由基和超氧阴离子自由基<sup>[8]</sup>,如果在利用大黄药材部分的同时,也充分利用地上的生物资源,将对有限的野生生物资源的节约很有意义。

#### 参考文献:

- [1] LOU ZH C(楼之岑). Rhubarb research: retrospects and prospects[J]. *Journal of Beijing Medical University*(北京医科大学学报), 1993, 25(5)Suppl: 1-3(in Chinese).
- [2] ZHANG T(张 韬), SHANG A M(尚安明), ZHENG J H(郑俊华). Determination of anthraquinones in 16 species of sect. *Rhapontica* of *Rheum*[J]. *Journal of Beijing Medical University*(北京医科大学学报), 1993, 25(5)Suppl: 43-45(in Chinese).
- [3] LI J H(李积宏), LIU Y H(刘一和). A study and design of decision knowledge approaches base in idds[J]. (中国野生植物资源), 1994, (1): 29-31(in Chinese).
- [4] SU Y F(苏艳芳), ZHENG X(郑 旭), ZHENG J H(郑俊华). A view of european on *Rheum*[J]. *Journal of Beijing Medical University*(北京医科大学学报), 1998, 30(6)Suppl: 54-55(in Chinese).
- [5] FU G(富 戈), XU B J(徐秉玖), LU Y(陆 艳). HPLC determination of free and combined anthraquinones in *Rheum palmatum* L. [J]. *Journal of Beijing Medical University*(北京医科大学学报), 1998, 30(6)Suppl: 18-19(in Chinese).
- [6] FU G(富 戈), XU B J(徐秉玖), LU Y(陆 艳). HPLC determination of free and combined anthraquinone in *Rheum tanguticum* Maxim [J]. *Journal of Beijing Medical University*(北京医科大学学报), 1998, 30(6)Suppl: 20-21(in Chinese).
- [7] YIN W(殷 卫), ZHENG J H(郑俊华). Late condition of the study on pharmacologic cativity of rhubarb[J]. *Journal of Beijing Medical University*(北京医科大学学报), 1993, 25(5)Suppl: 141-143(in Chinese).
- [8] SHENG CH Y(沈传勇), ZHENG J H(郑俊华), SHANG A M(尚安明). A study on the scavenging action on hydroxyl radical in chinese rheum species[J]. *Journal of Beijing Medical University*(北京医科大学学报), 1993, 25(5)Suppl: 57-58(in Chinese).