

HPLC 法同时测定桃儿七中 8 个成分的含量*

张丽¹, 王薇¹, 李玉泽³, 岳正刚², 邓翀¹, 张化为¹, 刘越⁴, 宋小妹^{1**}

(1. 陕西中医药大学药学院, 咸阳 712046;

2. 陕西中医药大学陕西省中药资源产业化协同创新中心, 咸阳 712046;

3. 西北大学生命科学学院, 西安 710069; 4. 中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

摘要 目的: 建立 HPLC 同时测定桃儿七药材中苦鬼白毒素葡萄糖二苷、山柰酚葡萄糖苷、4'-去甲鬼白毒素、鬼白毒素葡萄糖苷、槲皮素、鬼白毒素、鬼白毒酮、山柰酚含量的方法。**方法:** 采用 HyPURITY C₁₈ 色谱柱 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm), 以甲醇-0.4% 磷酸水溶液为流动相, 进行梯度洗脱, 流速 0.8 mL · min⁻¹, 柱温 25 °C, 检测波长 290 nm。**结果:** 苦鬼白毒素葡萄糖二苷、山柰酚葡萄糖苷、4'-去甲鬼白毒素、鬼白毒素葡萄糖苷、槲皮素、鬼白毒素、鬼白毒酮、山柰酚的质量浓度分别在 3.6~36、3.84~38.4、12.96~129.6、39.69~396.9、18.8~188、113.92~1132.9、5.6~56、14.4~144 μg · mL⁻¹ 范围内与峰面积呈良好的线性关系; 平均加样回收率 (n=9) 均高于 98%, RSD 小于 3.0%; 22 批桃儿七样品中上述 8 个成分的含量范围分别为 0.309~2.047、0.229~1.730、1.536~7.467、3.171~22.631、2.071~9.724、11.727~66.420、0.688~3.177、1.730~7.331 mg · g⁻¹。**结论:** 本方法适用于桃儿七中有效成分的含量测定。

关键词: 桃儿七; 木脂素类成分; 黄酮类成分; 苦鬼白毒素葡萄糖二苷; 山柰酚葡萄糖苷; 4'-去甲鬼白毒素; 鬼白毒素葡萄糖苷; 槲皮素; 鬼白毒素; 鬼白毒酮; 山柰酚; 中药多组分测定; 高效液相色谱

中图分类号: R 917 文献标识码: A 文章编号: 0254-1793 (2017) 08-1461-08

doi: 10.16155/j.0254-1793.2017.08.15

Simultaneous determination of eight compounds in *Sinopodophylli Radix et Rhizoma* by HPLC*

ZHANG Li¹, WANG Wei¹, LI Yu-ze³, YUE Zheng-gang², DENG Chong¹,
ZHANG Hua-wei¹, LIU Yue⁴, SONG Xiao-mei^{1**}

(1. School of Pharmacy, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712046, China; 2. Shaanxi University of Chinese Medicine Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resource Industrialization, Xianyang 712046, China; 3. College of Life Science, Northwest University, Xi'an 710069, China; 4. National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050, China)

Abstract Objective: To establish an HPLC method for simultaneous determination of picropodophyllotoxin-4-O-β-D-glucopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside, kaempferol-3-O-β-D-glucoside,

* 陕西省科技统筹创新计划项目 (2013KTCQ03-14); 陕西省中药基础与新药研究重点实验室资助

** 通信作者 Tel: 13636733632; E-mail: songxiaom@126.com

第一作者 Tel: 18700089520; E-mail: 1024542988@qq.com

4'-demethylpodophyllotoxin, podophyllotoxin-4-O- β -D-glucoside, quercetin, podophyllotoxin, podophyllotoxone and kaempferol in *Sinopodophylli Radix et Rhizoma*. **Methods:** The HPLC separation was performed on an HyPURITY C₁₈ (250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m) column with the mobile phase of methanol-0.4% phosphoric acid solution with gradient elution at a flow rate of 0.8 mL \cdot min⁻¹. The column temperature was 25 $^{\circ}$ C, and the detection wavelength was 290 nm. **Results:** The linear ranges of picropodophyllotoxin-4-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside, kaempferol-3-O- β -D-glucoside, 4'-demethylpodophyllotoxin, podophyllotoxin-4-O- β -D-glucoside, quercetin, podophyllotoxin, podophyllotoxone and kaempferol were 3.6-36 μ g \cdot mL⁻¹, 3.84-38.4 μ g \cdot mL⁻¹, 12.96-129.6 μ g \cdot mL⁻¹, 39.69-396.9 μ g \cdot mL⁻¹, 18.8-188 μ g \cdot mL⁻¹, 113.92-132.9 μ g \cdot mL⁻¹, 5.6-56 μ g \cdot mL⁻¹ and 14.4-144 μ g \cdot mL⁻¹, within the scope of good linear with peak area present relationship, respectively; the average recoveries ($n=9$) for the sample preparation of the markers were more than 98.0% and RSDs were less than 3.0%; the content ranges of above 8 compounds in 22 samples were 0.309-2.047 mg \cdot g⁻¹, 0.229-1.730 mg \cdot g⁻¹, 1.536-7.467 mg \cdot g⁻¹, 3.171-22.631 mg \cdot g⁻¹, 2.071-9.724 mg \cdot g⁻¹, 11.727-66.420 mg \cdot g⁻¹, 0.688-3.177 mg \cdot g⁻¹ and 1.730-7.331 mg \cdot g⁻¹, respectively. **Conclusion:** The established method was suitable for determination of active components in *Sinopodophylli Radix et Rhizoma*.

Keywords: *Sinopodophylli Radix et Rhizoma*; lignans; flavonoids picropodophyllotoxin-4-O- β -D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside; kaempferol-3-O- β -D-glucoside; 4'-demethylpodophyllotoxin; podophyllotoxin-4-O- β -D-glucoside; quercetin; podophyllotoxin; podophyllotoxone; kaempferol; multicomponent analysis of TCM; HPLC

桃儿七为小檗科(Berberidaceae)植物桃儿七 *Sinopodophyllum hexandrum* (Royle) Ying 的根及根茎^[1]; 植物桃儿七的干燥果实称为小叶莲,为常用藏药,已被中国药典收载^[2-3]。桃儿七药材具有祛风除湿、活血止痛、祛痰止咳及调和诸药等功效^[4],民间用于风湿痹痛、跌打损伤、月经不调、痛经、脘腹疼痛、咳嗽等症的治疗^[5]。现代药理学表明,桃儿七具有抗肿瘤、抗病毒、杀虫等多种作用^[6-7],其根和根茎中含有大量具有抗癌活性的木脂素类物质,其中抗癌活性最高的鬼臼毒素(podophyllotoxin)是合成4-[4''(2'', 2'', 6'', 6''-四甲基哌啶氮氧自由基)氨基]-4'-去甲表鬼臼毒素(GP7)、依托泊苷(etoposide, VP-16)和替尼泊苷(teniposide, VM-26)等抗癌药物的起始物质^[8-9]。目前,对桃儿七药材质量研究主要为对鬼臼毒素、槲皮素和山柰酚的报道^[10-11],本文建立了HPLC-PDA梯度洗脱同时测定桃儿七药材中5个主要木脂素类成分(苦鬼臼毒素葡萄糖二苷、4'-去甲鬼臼毒素、鬼臼毒素葡萄糖苷、鬼臼毒素、鬼臼毒酮)及3个主要黄酮类成分(山柰酚葡萄糖苷、槲皮素、山柰酚)的含量测定方法,为完善桃儿七药材的质量评价方法提供依据。

1 仪器和材料

沃特世公司 Waters e2695 型高效液相色谱仪(包括自动进样器,四元泵,柱温箱,2998PDA 检测器);美国热电公司 Thermo HyPURITY C₁₈ 色谱柱(250 mm \times 4.6 mm, 5 μ m; 填料:十八烷基硅烷键合硅胶);上海捷呈实验仪器有限公司 101-A4 型电热鼓风干燥箱;梅特勒托利多公司 GB204 电子天平;昆山市超声仪器有限公司舒美 KQ-500DE 型超声波清洗机;北京科伟永兴有限公司 KEWE 电热恒温水浴锅;上海比朗仪器有限公司 DYF-200A 型高速万能粉碎机。甲醇、磷酸均为色谱纯,实验水为娃哈哈纯净水。

对照品苦鬼臼毒素葡萄糖二苷、山柰酚葡萄糖苷、4'-去甲鬼臼毒素、鬼臼毒素葡萄糖苷、槲皮素、鬼臼毒素、鬼臼毒酮、山柰酚均为自制,纯度经高相液相色谱按面积归一化法测定均大于 98%,符合定量要求。22 批桃儿七药材(见表 1)分别于 2015—2016 年采集或购买于陕西、甘肃、四川、云南、广西、西藏等省区,经陕西中医药大学王继涛高级实验师鉴定为小檗科植物桃儿七 *Sinopodophyllum hexandrum* (Royle) Ying 的根及根茎

表 1 桃儿七药材样品来源

Tab. 1 Sources of *Sinopodophylli Radix et Rhizoma* samples

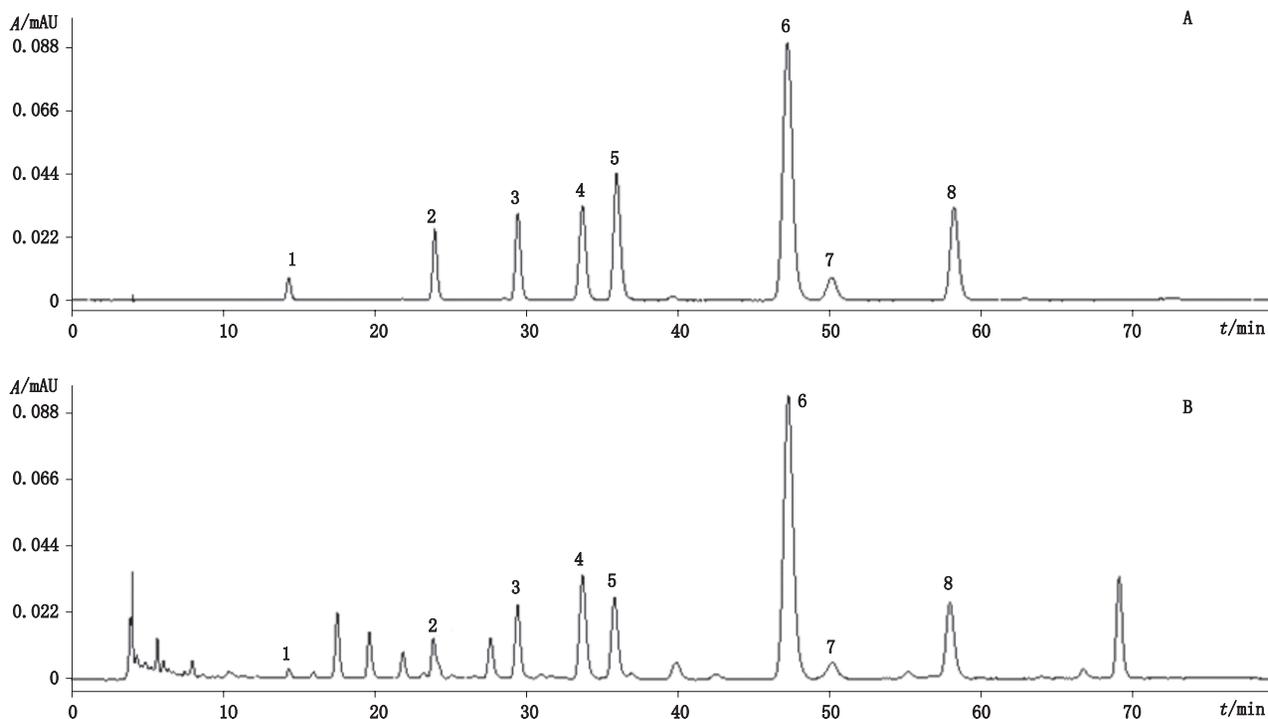
样品编号 (sample No.)	来源 (origin)
S01	陕西太白(采集)[Taibai Shaanxi (collection)]
S02	甘肃华亭(采集)[Huating Gansu (collection)]
S03	甘肃五部(采集)[Wubu Gansu (collection)]
S04	陕西红河谷(采集)[Honghegu Shaanxi (collection)]
S05	陕西眉县(采集)[Meixian Shaanxi (collection)]
S06	甘肃(购买)[Gansu (purchase)]
S07	广西(购买)[Guangxi (purchase)]
S08	云南(购买)[Yunnan (purchase)]
S09	陕西太白(采集)[Taibai Shaanxi (collection)]
S10	陕西太白(采集)[Taibai Shaanxi (collection)]
S11	甘肃武都(采集)[Wudou Gansu (collection)]
S12	陕西眉县(采集)[Meixian Shaanxi (collection)]
S13	四川(购买)[Sichuan (purchase)]
S14	四川甘孜(采集)[Ganzi Sichuan (collection)]
S15	广西(购买)[Guangxi (purchase)]
S16	西藏(购买)[Xizang (purchase)]
S17	四川(购买)[Sichuan (purchase)]
S18	广西(购买)[Guangxi (purchase)]
S19	甘肃(购买)[Gansu (purchase)]
S20	陕西眉县(采集)[Meixian Shaanxi (collection)]
S21	四川(购买)[Sichuan (purchase)]
S22	陕西眉县(采集)[Meixian Shaanxi (collection)]

2 方法与结果

2.1 混合对照品储备液的制备 精密称取苦鬼白毒素葡萄糖二苷、山柰酚葡萄糖苷、4'-去甲鬼白毒素、鬼白毒素葡萄糖苷、槲皮素、鬼白毒素、鬼白毒酮、山柰酚的对照品适量,置同一量瓶中,用甲醇溶解并定容成质量浓度分别为 0.18、0.192、0.648、1.984 5、0.94、5.696、0.28、0.72 mg·mL⁻¹ 的混合溶液,即得。

2.2 供试品溶液的制备 精密称取桃儿七药材粉末(过 3 号筛)约 0.50 g,置 100 mL 具塞锥形瓶中,加入 80% 甲醇 30 mL,称量,超声(功率 250W,频率 60 kHz)45 min,放冷,称量,用甲醇补足减失的量,用 0.22 μm 微孔滤膜过滤,即得。

2.3 色谱条件 采用 Thermo HyPURITY C₁₈ (250 mm×4.6 mm, 5 μm) 色谱柱,以甲醇(A)-0.4% 磷酸水溶液(B)为流动相,梯度洗脱(表 2),流速 0.8 mL·min⁻¹,柱温 25 °C,检测波长 290 nm,进样量 10 μL。对照品和样品色谱图见图 1。



1~8. 同表 3 (same as Tab.3)

图 1 对照品(A)及 S01 号样品(B)的 HPLC 色谱图

Fig. 1 HPLC chromatogram of reference substances (A) and sample No.S01 (B)

表 2 梯度洗脱的流动相比例

Tab. 2 Fluid phase proportion of gradient elution

时间 (time)/min	流动相 A (mobile phase A)/%	流动相 B (mobile phase B)/%
0	35	65
13	40	60
20	43	57
45	43	57
50	45	55
60	49	51
65	52	48
80	52	48

3 方法学验证

3.1 线性关系考察及检测限、定量限测定 精密吸取混合对照品储备液 0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 mL, 分别置于 10 mL 量瓶中, 加甲醇稀释至刻度, 摇匀, 即得不同浓度的混合对照品溶液。吸取上述混合对照品溶液 10 μL, 按“2.3”项下色谱条件进行分析。以峰面积 (Y) 为纵坐标, 对照品质量浓度 (X) 为横坐标, 进行线性回归, 得回归方程和线性范围, 见表 3; 取混合对照品溶液适量, 以甲醇逐级稀释, 进样测定, 当信噪比 S/N 为 3 时测得检测限 (LOD), S/N 为 10 时测得定量限 (LOQ), 结果见表 3。

表 3 线性关系

Tab. 3 Linearity

序号 (No.)	成分 (compound)	回归方程 (regression equation)	r	线性范围 (linear range) /(μg · mL ⁻¹)	定量限 (LOD) /(μg · mL ⁻¹)	检测限 (LOQ) /(μg · mL ⁻¹)
1	苦鬼臼毒素葡萄糖二苷 (picropodophyllotoxin-4-O-β-D-glucopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranoside)	$Y=3.425 \times 10^6 X - 1.292 \times 10^3$	0.999 9	3.6~36	2.5	8.25
2	山柰酚葡萄糖苷 (kaempferol-3-O-β-D-glucoside)	$Y=2.302 \times 10^7 X - 1.322 \times 10^4$	0.999 8	3.84~38.4	0.32	1.05
3	4'-去甲鬼臼毒素 (4'-demethylpodophyllotoxin)	$Y=7.851 \times 10^6 X - 2.315 \times 10^4$	0.999 8	12.96~129.6	1.27	4.21
4	鬼臼毒素葡萄糖苷 (podophyllotoxin-4-O-β-D-glucoside)	$Y=5.096 \times 10^6 X - 3.783 \times 10^4$	0.999 8	39.69~396.9	4.79	15.83
5	槲皮素 (quercetin)	$Y=1.175 \times 10^7 X - 4.015 \times 10^4$	0.999 8	18.8~188	5.95	19.6
6	鬼臼毒素 (podophyllotoxin)	$Y=6.201 \times 10^6 X - 1.094 \times 10^5$	0.999 8	113.92~1132.9	0.23	0.78
7	鬼臼毒酮 (podophyllotoxone)	$Y=1.046 \times 10^7 X - 4.151 \times 10^4$	0.999 8	5.6~56	0.19	0.65
8	山柰酚 (kaempferol)	$Y=1.571 \times 10^7 X - 5.511 \times 10^4$	0.999 6	14.4~144	0.31	1.02

3.2 稳定性试验 取 S01 号样品的供试品溶液, 按“2.3”项下色谱条件分别于 0、2、4、8、12、24 h 进行测定; 结果苦鬼臼毒素葡萄糖二苷、山柰酚葡萄糖苷、4'-去甲鬼臼毒素、鬼臼毒素葡萄糖苷、槲皮素、鬼臼毒素、鬼臼毒酮和山柰酚峰面积的 RSD (n=6) 分别为 1.9%、1.9%、0.36%、0.47%、1.3%、0.69%、1.3% 和 1.7%, 表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

3.3 精密度试验 取混合对照品溶液, 在上述色谱条件下, 连续进样 6 次, 测定峰面积值; 结果苦鬼臼毒素葡萄糖二苷、山柰酚葡萄糖苷、4'-去甲鬼臼毒素、鬼臼毒素葡萄糖苷、槲皮素、鬼臼毒素、鬼臼毒酮

和山柰酚峰面积的 RSD (n=6) 分别为 0.61%、1.6%、1.2%、1.4%、1.7%、1.6%、1.5% 和 1.4%, 表明仪器精密密度良好。

3.4 重复性试验 取 S01 号药材样品 6 份, 按“2.2”项下方法制备供试品溶液, 以“2.3”项下的色谱条件进样, 测得苦鬼臼毒素葡萄糖二苷、山柰酚葡萄糖苷、4'-去甲鬼臼毒素、鬼臼毒素葡萄糖苷、槲皮素、鬼臼毒素、鬼臼毒酮和山柰酚的平均含量 (n=6) 分别为 0.938、0.933、4.588、13.099、4.419、42.032、1.523 和 3.882 mg · g⁻¹, RSD 分别为 1.9%、0.90%、1.1%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8% 和 1.9%, 表明该方法的重复性良好。

3.5 回收率试验 精密称取已知含量的 S01 号样品粉末约 0.25 g, 共 9 份, 3 份为 1 组, 按高、中、低浓度分别精密加入混合对照品溶液适量, 按“2.2”项下方法, 制成高、中、低 3 个浓度的溶液; 以“2.3”项下的色谱条件进样测定, 计算平均回收率。结果(表 4)

苦鬼臼毒素葡萄糖二苷、山柰酚葡萄糖苷、4'-去甲鬼臼毒素、鬼臼毒素葡萄糖苷、槲皮素、鬼臼毒素、鬼臼毒酮和山柰酚的平均回收率($n=9$)分别为 99.8%、99.5%、98.7%、99.4%、98.9%、98.7%、100.1%、100.1%, 说明该方法准确度较高。

表 4 回收率试验结果

Tab. 4 Results of recovery test

化合物 (compound)	原有量 (original)/mg	加入量 (added)/mg	测得量 (found)/mg	回收率 (recovery)/% ($n=3$)	平均回收率 (average recovery)/% ($n=9$)	RSD/%
苦鬼臼毒素葡萄糖二苷 (picropodophyllotoxin-4-O- β - D-glucopyranosyl-(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside)	0.234	0.117	0.350	99.8	99.8	0.87
	0.234	0.234	0.460	98.4		
	0.234	0.351	0.575	98.3		
山柰酚葡萄糖苷 (kaempferol-3-O- β -D- glucoside)	0.233	0.117	0.354	101.1	99.5	1.5
	0.233	0.233	0.463	99.2		
	0.233	0.350	0.573	98.2		
4'-去甲基鬼臼毒素 (4'-demethylpodophyllotoxin)	1.147	0.574	1.655	96.2	98.7	2.8
	1.147	1.147	2.253	98.2		
	1.147	1.721	2.917	101.7		
鬼臼毒素葡萄糖苷 (podophyllotoxin-4-O- β -D- glucoside)	3.275	1.637	4.822	98.2	99.4	1.1
	3.275	3.275	6.572	100.4		
	3.275	4.912	8.150	99.6		
槲皮素 (quercetin)	1.105	0.552	1.658	100.1	98.9	1.1
	1.105	1.105	2.161	97.8		
	1.105	1.657	2.728	98.8		
鬼臼毒素 (podophyllotoxin)	10.508	5.254	15.976	101.4	98.7	2.4
	10.508	10.508	20.515	97.6		
	10.508	15.726	25.506	97.1		
鬼臼毒酮 (podophyllotoxone)	0.381	0.190	0.582	101.9	100.1	1.7
	0.381	0.381	0.750	98.5		
	0.381	0.571	0.952	100.0		
山柰酚 (kaempferol)	0.971	0.485	1.430	98.2	100.1	2.5
	0.971	0.971	1.924	99.1		
	0.971	1.465	2.497	102.9		

4 样品含量测定

分别精密称取不同产地的桃儿七样品约 0.5 g, 按“2.2”项下方法制备供试品溶液, 以“2.3”项下的

色谱条件进样 10 μ L 进行测定, 按表 3 中的回归方程计算样品中各成分的含量, 结果见表 5。

表 5 样品含量测定 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $n=3$)

Tab. 5 Determination results of samples

样品 编号 (sample No.)	苦鬼白毒素 葡萄糖二苷 (picropodophil- lotoxin-4-O- β -D- glucopyranosyl- (1 \rightarrow 6)- β -D- glucopyranoside)	山柰酚葡 萄糖苷 (kaempferol- 3-O- β -D- glucoside)	4'-去甲鬼 白毒素 (4'-demethylpo- dophyllotoxin)	鬼臼毒素葡萄糖苷 (podophyllotoxin-4- O- β -D-glucoside)	槲皮素 (quercetin)	鬼臼毒素 (podophyl- lotoxin)	鬼臼毒酮 (podophyl- lotoxone)	山柰酚 (kaempferol)
S01	0.927	0.895	4.382	12.193	4.405	41.463	1.524	3.438
S02	0.994	1.311	5.067	13.930	4.582	40.848	1.823	4.771
S03	1.873	1.486	9.647	22.631	4.752	47.201	1.456	6.024
S04	0.816	1.055	3.890	11.372	4.364	37.969	1.054	5.024
S05	2.047	0.883	4.024	13.057	7.018	47.510	3.177	4.760
S06	1.194	0.901	6.409	14.084	5.996	66.420	3.002	3.856
S07	0.485	0.494	3.576	3.171	5.341	17.461	0.925	4.707
S08	1.092	0.458	6.634	3.582	3.730	26.870	1.065	3.004
S09	0.909	0.652	3.497	8.224	2.269	36.325	1.580	3.108
S10	1.068	1.730	3.447	16.909	4.030	25.669	1.246	3.126
S11	0.447	0.621	1.644	4.277	2.071	35.422	3.163	1.730
S12	1.483	1.026	3.458	7.903	4.807	40.564	2.177	4.363
S13	0.469	0.229	2.567	4.034	6.187	38.605	0.864	5.120
S14	0.415	0.522	1.536	3.819	2.687	11.727	0.688	2.792
S15	0.520	0.279	2.911	3.484	4.432	43.542	2.580	3.954
S16	1.299	0.878	5.950	16.893	9.724	54.259	1.005	5.119
S17	1.013	1.566	8.467	16.914	6.627	58.441	2.670	6.082
S18	0.616	0.889	6.206	4.142	5.595	22.293	1.106	4.880
S19	0.863	1.432	6.063	18.370	6.341	60.559	2.985	5.471
S20	0.829	1.428	3.923	11.469	4.720	42.913	2.080	4.380
S21	0.309	0.775	2.671	4.920	4.805	25.590	1.597	4.112
S22	1.826	1.224	5.907	15.262	2.261	36.388	0.725	7.331

5 分析与讨论

5.1 提取方式的选择 本实验考察了加热回流法^[12]、超声提取法^[13] 2种提取方法对桃儿七药材中有效成分含量测定的影响,结果表明超声提取法比加热回流法提取的样品成分多,色谱图峰面积较大;又考察了不同超声时间(15、30、45、60、75 min)、不同超声频率(40、50、60、70、80 kHz)、不同甲醇浓度(60%、70%、80%、90%、100%)、不同料液比(40、50、60、70、80倍量)对桃儿七药材中有效成分含量测定的影响,结果表明60倍量80%甲醇超声(功率250 W,频率

60 kHz) 45 min,提取效果最好。

5.2 检测波长的选择 文献报道^[3, 14-15]桃儿七中主要化学成分的检测波长多采用290 nm和360 nm,本实验对8个物质进行紫外全波长扫描,发现在290 nm波长下测定杂质干扰少,灵敏度高,分离度好,因此选择290 nm作为检测波长。

5.3 流动相的选择 考察了乙腈-磷酸水溶液、甲醇-磷酸水溶液等不同比例的流动相进行梯度洗脱,结果表明采用甲醇-0.4%磷酸水溶液梯度洗脱的色谱峰,基线平直,保留时间适中,分离度均大于

1.5,且峰形对称,无拖尾等现象。

5.4 聚类分析结果 运用 SPSS 19.0 统计分析软件对 22 批桃儿七样品中 8 个成分含量进行聚类分析,采用组间联接法,以平方 Euclidean 距离法作为样品间距离计算方法,见图 2。当判别条件距离为 15 时,22 批桃儿七样品主要分为 3 大类,S1、S2、S4、S5、S9、S11、S12、S13、S15、S20、S22 聚为第一大类,S7、S8、S10、S14、S18、S21 聚为第二大类,S3、S6、S16、S17、S19 聚为第三大类;表明桃儿七药材有效成分含量成呈明显的地域差异,提示桃儿七的药材品质与其生长环境密切相关。

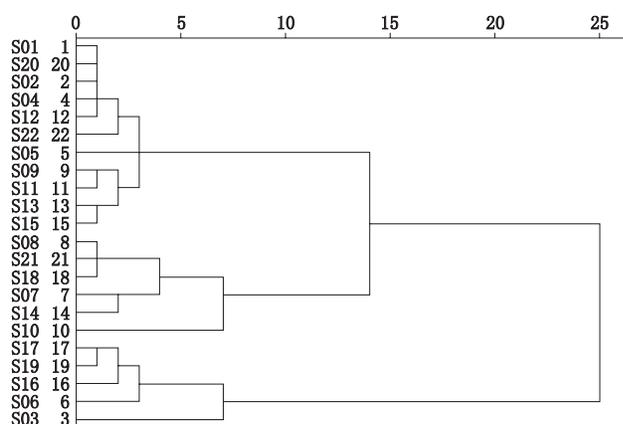


图 2 桃儿七药材 8 个成分含量的聚类分析

Fig. 2 System cluster analysis based on the content of eight in 22 batches of *Sinopodophylli Radix et Rhizoma* samples

5.5 样品含量测定结果及分析 由表 5 可以看出,桃儿七中 8 个成分含量最高的是鬼臼毒素,其他依次是苦鬼臼毒素葡萄糖苷、槲皮素、4'-去甲鬼臼毒素、山柰酚、鬼臼毒酮、鬼臼毒素葡萄糖二苷、山柰酚葡萄糖苷,其中槲皮素、4'-去甲鬼臼毒素、山柰酚的含量相近,鬼臼毒酮、鬼臼毒素葡萄糖二苷、山柰酚葡萄糖苷的含量也相差不大,22 批桃儿七中 8 个成分的含量整体上符合上述规律,但不少样品中个别成分(指含量相近的成分)的含量并不完全遵循上述规律。从单个化学成分来看,22 批样品中的 8 个成分含量的最大值是最小值的 4~9 倍;从整体上看,22 批样品中的 8 个成分总含量的最大值是最小值的 4 倍,这可能是由于不同产地的土壤、降水、气候等因素的影响,使药材中的化学成分的含量发生了变化。因此,选择合适的产地尤为重要,也为临床用药提供了科学依据。

5.6 小结 采用本实验建立的方法对不同产地的桃

儿七药材中 8 个化学成分的含量进行了测定。结果表明,22 批桃儿七药材中含量最高的是鬼臼毒素,含量最低的是山柰酚葡萄糖苷,鬼臼毒素为桃儿七中主要的化学成分。本文建立的 HPLC 含量测定法,具有灵敏度高,准确性好,重复性好等特点,适用于桃儿七中化学成分的含量测定。

参考文献

[1] 叶耀辉,马越兴,张恩慧,等. 藏药桃儿七与小叶莲 HPLC 分析及其毒性差异研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(18): 80
YE YH, MA YX, ZHANG EH, et al. Study on toxic medicine Radix Podophylli and Fructus Podophylli by HPLC fingerprint and compare their toxicity [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2014, 20(18): 80

[2] 熊文勇,魏朔南,岳明. 桃儿七 HPLC 指纹图谱研究[J]. 中成药, 2010, 32(11): 1850
XIONG WY, WEI SN, YUE M. HPLC fingerprint of *Sinopodophyllum hexandrum* (Royle) Ying [J]. Chin Tradit Pat Med, 2010, 32(11): 1850

[3] 邹妍琳,王佩龙,刘爽,等. 桃儿七根茎 HPLC 指纹图谱研究[J]. 药物分析杂志, 2014, 34(5): 912
ZOU YL, WANG PL, LIU S, et al. Study on HPLC fingerprint of the rhizome of *Sinopodophyllum hexandrum* (Royle) Ying [J]. Chin J Pharm Anal, 2014, 34(5): 912

[4] 宋小妹,刘海静. 太白七药研究与应用[M]. 北京:人民卫生出版社, 2011: 239
SONG XM, LIU HJ. Research and Application of Taibai Qi Yao [M]. People's Health Publishing House, 2011: 239

[5] 袁菊丽. 太白七药桃儿七研究进展[J]. 辽宁中医药大学学报, 2011, 13(5): 95
YUAN JL. Research progress in *Sinopodophyllum emodi* Wall [J]. J Liaoning Univ TCM, 2011, 13(5): 95

[6] 孙彦君,李占林,陈虹,等. 鬼臼类植物化学成分和生物活性研究进展[J]. 中草药, 2012, 43(8): 1626
SUN YJ, LI ZL, CHEN H, et al. Advances in studies on chemical constituents of Podophyllum taxa and their bioactivities [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2012, 43(8): 1626

[7] 王永慧,叶方,杨光义,等. 鬼臼亚科化学成分和药理作用研究进展[J]. 儿科药学杂志, 2012, 18(12): 59
WANG YH, YE F, YANG GY, et al. The progress in chemical composition and the pharmacological effects research of Podophyllum subfamily [J]. J Pediatr Pharmacy, 2012, 18(12): 59

[8] 肖培根. 新编中药志[M]. 北京:化学工业出版社, 2002
XIAO PG. Newly Compiled Record of Chinese Materia Medica [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2002

[9] 刘海军,徐艳,苏国庆,等. 桃儿七的研究进展[J]. 中草药, 2004, 35(1): 98
LIU HJ, XU Y, SU GQ, et al. Research progress in *Sinopodophyllum emodi* [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2004, 35(1): 98

- [10] 李敏, 钟国跃, 伍奥林, 等. 桃儿七中鬼臼毒素、总木脂素的含量与生态因子的相关性研究[J]. 中国中药杂志, 2015, 40(9): 1831
LI M, ZHONG GY, WU AL, *et al.* Correlation research on contents of podophyllotoxin and total lignans in *Sinopodophyllum hexandrum* and ecological factors [J]. *China J Chin Mater Med*, 2015, 40(9): 1831
- [11] 罗兴平, 杨玲霞, 陈明晶, 等. 高效液相色谱法测定桃儿七中槲皮素及山柰酚[J]. 中成药, 2015, 37(4): 818
LUO XP, YANG LX, CHEN MJ, *et al.* Quantitative determination of quercetin and kaempferol from *Sinopodophyllum hexandrum* (Royle) Ying by HPLC [J]. *Chin Tradit Pat Med*, 2015, 37(4): 818
- [12] 王萍, 陈涛, 刘永玲, 等. 响应面法优化桃儿七中鬼臼毒素的热回流提取工艺[J]. 中药材, 2012, 35(11): 1864
WANG P, CHEN T, LIU YL, *et al.* Optimization of hot reflux extraction technology of podophyllotoxin from *Sinopodophyllum emodi* (Wall.) Ying [J]. *J Chin Med Mater*, 2012, 35(11): 1864
- [13] 杨磊, 唐晓溪, 赵春建, 等. 响应面法优选桃儿七中的鬼臼毒素的超声提取工艺[J]. 化工进展, 2009, 28(2): 297
YANG L, TANG XX, ZHAO CJ, *et al.* Optimization of ultrasonic extraction technology of podophyllotoxin from *Sinopodophyllum emodi* (Wall.) Ying [J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2009, 28(2): 297
- [14] 李艳玲, 徐文华, 周国英, 等. HPLC法测定青海栽培与野生桃儿七中2种木脂素类的含量[J]. 天然产物研究与开发, 2015, 27(1): 94
LI YL, XU WH, ZHOU GY, *et al.* Determination of two lignans in Qinghai cultivated and wild *Sinopodophyllum hexandrum* (Royle) Ying by HPLC [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2015, 27(1): 94
- [15] 罗兴平, 杨玲霞, 陈明晶, 等. 高效液相色谱法测定桃儿七中槲皮素及山柰酚[J]. 中成药, 2015, 37(4): 818
LUO XP, YANG LX, CHEN MJ, *et al.* Quantitative determination of quercetin and kaempferol from *Sinopodophyllum hexandrum* (Royle) Ying by HPLC [J]. *Chin Tradit Pat Med*, 2015, 37(4): 818

(本文于2017年3月3日收到)