

## HPLC 测定不同来源大黄中蒽醌和二蒽酮类成分

王 哲, 许利嘉, 何春年, 彭 勇, 肖培根\*

中国医学科学院 北京协和医学院药用植物研究所, 北京 100193

**摘 要:** 目的 建立同时测定大黄中芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚和番泻苷 A、番泻苷 B 的 HPLC 法, 并对不同来源的大黄样品进行测定。方法 采用 HPLC 梯度洗脱, 色谱柱为 Agilent Eclipse XDB-C<sub>18</sub> (150 mm×4.6 mm, 5 μm); 检测波长分别为 254 nm、340 nm; 体积流量为 1 mL/min; 柱温为 30 °C。结果 在一定范围内, 芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚和番泻苷 A、番泻苷 B 峰面积积分值与进样量线性关系良好, 加样回收率符合要求, 方法具有较好的精密度、重现性和稳定性, 可同时对多种来源大黄药材进行测定。结论 不同来源大黄的化学成分差异较大, 其中种植大黄样品中总蒽醌及总番泻苷的量均少于野生样品。

**关键词:** 大黄; 蒽醌; 番泻苷; 芦荟大黄素; 大黄酸; 大黄素; 大黄酚; 大黄素甲醚

中图分类号: R286.02 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)06-1114-05

## Determination of anthraquinones and bianthrone in rhubarb from different sources by HPLC

WANG Zhe, XU Li-jia, HE Chun-nian, PENG Yong, XIAO Pei-gen

Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100193, China

**Abstract: Objective** To develop a HPLC method for determining the content of aloe-emodin, rhein, emodin, chrysophanol, physcion, sennoside A, and sennoside B simultaneously. The method was used in content determination of constituents in rhubarb from different sources. **Methods** The separations were carried out at 30 °C on an Agilent Eclipse XDB-C<sub>18</sub> column (150 mm × 4.6 mm, 5 μm) and eluted with acetonitrile and water containing 0.1% phosphoric acid in gradient mode. The flow rate was 1.0 mL/min, detection wavelengths were 254 nm for aloe-emodin, rhein, emodin, chrysophanol, physcion and 340 nm for sennoside A and sennoside B, column temperature was 30 °C. **Results** The peak areas and injection amounts of aloe-emodin, rhein, emodin, chrysophanol, physcion, sennoside A and sennoside B showed a good linear relationship within a certain range. The average recoveries were standards-compliant. The method is simple, accurate and repeatable to be used in content determination of rhubarb. **Conclusion** The total anthraquinones content and total sennosides content in cultivated samples are much less than those in the wild samples.

**Key words:** rhubarb; anthraquinone; sennoside; aloe-emodin; rhein; emodin; chrysophanol; physcion

大黄为常用中药, 具有泻热通便、凉血解毒、逐瘀通经之功效, 《中国药典》2010 年版规定大黄药材来源于蓼科植物唐古特大黄 *Rheum tanguticum* Maxim. ex Regel、掌叶大黄 *R. palmatum* L. 和药用大黄 *R. officinale* Baill. 的根和根茎<sup>[1-2]</sup>。目前对大黄的化学成分和药理作用研究都比较深入<sup>[3-5]</sup>, 认为蒽醌类成分是其活性物质, 游离蒽醌类成分具有抗菌活性<sup>[6]</sup>, 大黄酸等具有抗肿瘤、抗炎、抗氧化等多种药理作用<sup>[7]</sup>; 番泻苷 A、番泻苷 B 等二蒽酮类

化合物是其泻下活性的主要成分<sup>[8]</sup>。《中国药典》2010 年版、2005 年版将总蒽醌的量作为大黄的主要质量控制指标, 但对番泻苷 A、番泻苷 B 的量没有要求, 显然专属性和客观性都不足。为客观地评价和控制大黄的质量, 不少学者开始研究大黄中番泻苷类成分的量<sup>[9-10]</sup>, 并已有相应多成分测定方法的报道<sup>[11-12]</sup>。本实验收集 3 种共 27 批正品大黄, 以及 11 种共 15 批伪品大黄的样品, 以 5 种游离蒽醌类成分和 2 种番泻苷类成分为指标, 采用 HPLC 法同

收稿日期: 2011-01-16

基金项目: 国家重点基础研究发展研究计划 (2006CB504701); 国家科技重大专项 (2008ZX10005-004); 国家自然科学基金重点项目 (30530860)

作者简介: 王 哲 (1981—), 男, 吉林延吉人, 博士研究生, 主要从事中药资源的调查和研究。Tel: (010) 62818235 E-mail: biopharm-wang@qq.com

\*通讯作者 肖培根 Tel: (010)63011294 E-mail: xiaopg@public.bta.net.cn

时测定这 7 种成分，为深入研究大黄成分及其疗效间的关系提供参考。

### 1 仪器与试剂

岛津 LC-20A 系列高效液相色谱仪，包括系统控制器，四元泵、在线脱气装置，自动进样器，SPD 二极管阵列检测器、数据处理工作站；AL204 型电子天平（Mettler Toledo 公司）；HS-10260B 型超声仪（河北恒奥公司）。

芦荟大黄素（批号 110795-200806）、大黄酸（批号 110757-200206）、大黄素（批号 110756-200110）、大黄酚（批号 110796-200716）、大黄素甲醚（批号 110758-200611）购自中国药品生物制品检定所；番泻苷 A（批号 A0182）、番泻苷 B（批号 A0183）购自成都曼斯特公司，以上对照品质量分数均大于 98%；乙腈为色谱纯，水为超纯去离子水，其余试剂均为分析纯。大黄样品由笔者实地采集，经中国科学院植物研究所李安仁教授鉴定。所有样品都保存于中国医学科学院北京协和医学院药用植物研究所。

### 2 方法与结果

#### 2.1 色谱条件

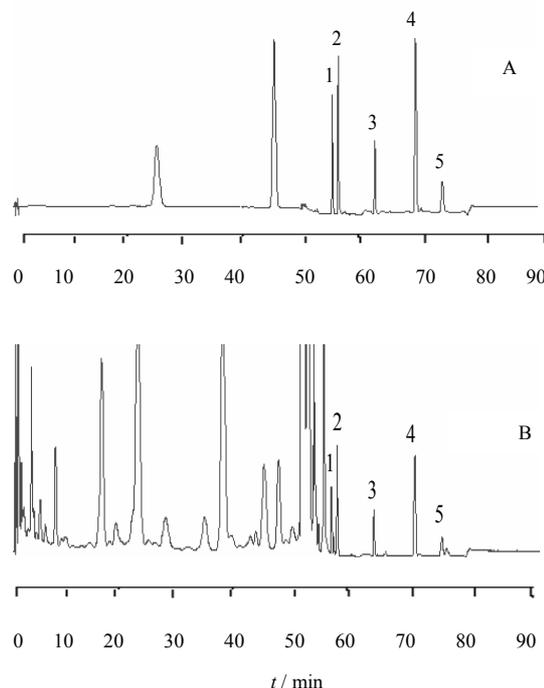
Agilent Eclipse XDB-C<sub>18</sub> 色谱柱（150 mm×4.6 mm，5 μm），Agilent Zorbax Extend C<sub>18</sub> 保护柱（10 mm×4.6 mm，5 μm）；流动相为 0.1% 磷酸水（A）-乙腈（B），线性梯度洗脱，0~27 min，13% B；27~40 min，13%~16% B；40~47 min，16% B；47~50 min，16%~38% B；50~60 min，38%~53% B；60~65 min，53%~60% B；65~75 min，60% B；进样量 10 μL；柱温 30 °C；体积流量 1 mL/min；检测波长分别为 254 nm（芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚和大黄素甲醚）、340 nm（番泻苷 A 和番泻苷 B）。色谱图见图 1 和 2。

#### 2.2 对照品溶液的配制

参照文献方法<sup>[13]</sup>，精密称取芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚、番泻苷 A、番泻苷 B 对照品适量，加入甲醇-水（3：2）溶解并定容，分别制成 81.1 μg/mL 芦荟大黄素、80.5 μg/mL 大黄酸、89.4 μg/mL 大黄素、81.4 μg/mL 大黄酚、61.0 μg/mL 大黄素甲醚、110.0 μg/mL 番泻苷 A、95.6 μg/mL 番泻苷 B 对照品储备液。

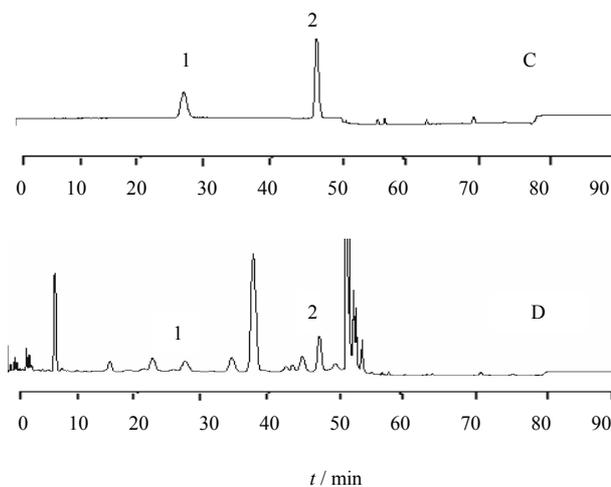
#### 2.3 供试品溶液的制备

取大黄药材粉末（过 40 目筛）约 0.2 g，精密称定，置具塞三角瓶中，加入 80% 甲醇 30 mL，称其质量，超声提取 1 h，放冷，用 80% 甲醇补足损



1-芦荟大黄素 2-大黄酸 3-大黄素 4-大黄酚 5-大黄素甲醚  
1-aloe-emodin 2-rhein 3-emodin 4-chrysophanol 5-phycion

图 1 对照品 (A) 及大黄样品 (B) HPLC 图 (254 nm)  
Fig. 1 HPLC chromatograms of reference substance (A) and *R. palmatum* (B) (254 nm)



1-番泻苷 B 2-番泻苷 A  
1-sennnoside B 2-sennnoside A

图 2 对照品 (C) 及大黄样品 (D) HPLC 图 (340 nm)  
Fig. 2 HPLC chromatograms of reference substance (C) and *R. palmatum* (D) (340 nm)

失的质量，混匀，滤过，取续滤液过 0.22 μm 微孔滤膜，取续滤液作为供试品溶液。

#### 2.4 线性关系考察

精密移取芦荟大黄素储备液，用甲醇-水（3：2）

稀释至 0.243~12.165  $\mu\text{g/mL}$  的系列标准溶液, 取上系列标准溶液进样 10  $\mu\text{L}$ , 以峰面积积分值为纵坐标, 质量浓度为横坐标制作标准曲线, 得到芦荟大黄素的回归方程为  $Y=9\ 620 X+134$ ,  $r=0.999\ 9$ , 线性范围 0.243~12.165  $\mu\text{g/mL}$ 。同法测得其他 6 种成分的回归方程和线性范围分别为大黄酸:  $Y=14\ 479 X-1\ 516$ ,  $r=0.999\ 8$ , 线性范围 0.403~20.125  $\mu\text{g/mL}$ ; 大黄素:  $Y=8\ 195 X-1\ 194$ ,  $r=0.999\ 9$ , 线性范围 0.268~13.410  $\mu\text{g/mL}$ ; 大黄酚:  $Y=25\ 152 X-1\ 739$ ,  $r=1.000\ 0$ , 线性范围 0.651~32.560  $\mu\text{g/mL}$ ; 大黄素甲醚:  $Y=6\ 044 X-813$ ,  $r=0.999\ 8$ , 线性范围 0.610~30.510  $\mu\text{g/mL}$ ; 番泻苷 A:  $Y=18\ 555 X-7\ 369$ ,  $r=0.999\ 9$ , 线性范围 2.20~110.00  $\mu\text{g/mL}$ ; 番泻苷 B:  $Y=35\ 862 X-678$ ,  $r=0.999\ 6$ , 线性范围 1.91~95.60  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 2.5 精密度试验

精密吸取供试品溶液, 进样 10  $\mu\text{L}$ , 连续进样 6 次。测定芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚、番泻苷 A 和番泻苷 B 的峰面积积分值, 计算其 RSD 分别为 0.53%、0.45%、0.68%、0.88%、0.78%、1.17%、1.24%。

### 2.6 重现性试验

取 6 份大黄药材粉末 0.2 g, 精密称定, 制备供试品溶液, 分别进样 10  $\mu\text{L}$ 。测定芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚、番泻苷 A 和番泻苷 B 的质量分数, 计算其 RSD 分别为 0.72%、0.88%、0.95%、0.67%、0.85%、1.53%、1.78%。

### 2.7 稳定性试验

取供试品溶液, 分别于制备后 0、2、4、6、8、12、24 h 进样 10  $\mu\text{L}$ 。测定芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚、番泻苷 A 和番泻苷 B 峰面积, 计算其 RSD 分别为 0.81%、1.60%、1.38%、0.81%、0.85%、1.66%、1.91%。

### 2.8 加样回收率试验

取大黄药材样品 6 份, 每份 0.2 g, 精密称定, 分别精密加入混合对照品溶液, 制备供试品溶液, 进样 10  $\mu\text{L}$ 。测定芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚、番泻苷 A 和番泻苷 B, 计算其加样回收率分别为 99.75%、97.31%、102.55%、104.09%、96.02%、103.24%、101.29%; RSD 分别为 0.92%、1.64%、2.49%、1.95%、1.12%、2.26%、2.05%。

### 2.9 大黄药材样品测定

称取各批样品 0.2 g, 精密称定, 制备供试品溶液, 进样 10  $\mu\text{L}$ , 测定全部 42 批样品, 每批平行测定 3 次, 以外标法用峰面积积分值计算大黄药材中主要成分量, 结果见表 1。

本实验测定了 3 种来源, 27 批《中国药典》2010 年版规定的大黄药材, 结果显示不同批样品间成分差异较大, 而生长方式是造成这种差异的主要原因。实验所测定的 5 批野生唐古特大黄中含有的总蒽醌为 0.184%~2.236%, 平均值为 0.861%; 总番泻苷为 0.946%~1.335%, 平均值为 1.091%。4 批种植唐古特大黄含有的总蒽醌为 0.109%~0.895%, 平均值为 0.480%; 总番泻苷为 0.052%~0.631%, 平均值为 0.238%。5 批野生掌叶大黄含有的总蒽醌为 0.280%~1.182%, 平均值为 0.733%; 总番泻苷为 0.142%~2.170%, 平均值为 1.135%。8 批种植掌叶大黄含有的总蒽醌为 0.030%~1.904%, 平均值为 0.410%; 总番泻苷为 0.050%~0.683%, 平均值为 0.147%。3 批野生药用大黄含有的总蒽醌为 0.252%~0.469%, 平均值为 0.370%; 总番泻苷为 0.199%~0.755%, 平均值为 0.459%; 2 批种植药用大黄含有的总蒽醌分别为 0.277%和 0.740%, 平均值为 0.509%; 总番泻苷分别为 0.126%和 0.535%, 平均值为 0.325%。

## 3 讨论

与传统方法相比, 本实验在测定蒽醌量基础上, 同时测定番泻苷类成分, 增加了方法的专属性。该方法经过 42 批不同样品验证, 显示出其专属、稳定、可行, 能有效地反映中药大黄的内在质量。

研究所涉及的各项因素均经过最优化, 供试品制备环节比较了不同梯度的甲醇溶液, 提取时间、提取方法对各成分的提取效果; 色谱条件在保证分离度的前提下, 缩短了分离时间; 通过对对照品进行全波长扫描确定检测波长, 结果显示游离蒽醌在 250 nm 附近有最大吸收, 番泻苷在 260 nm 和 330~350 nm 有最大吸收, 考虑到所测定的样品来源复杂并参考文献报道<sup>[9-10]</sup>, 为防止各成分间相互干扰, 选择 254 nm 检测蒽醌类成分, 340 nm 检测番泻苷类成分; 研究所选取的 7 种对照品为大黄的主要成分, 具有显著的生物活性, 且容易购买, 便于分析工作的开展。

大黄是常用药材, 市场需求量大。但一直以来, 市场上总是有少量伪品的存在。早期研究显示<sup>[14]</sup>, 正品大黄与伪品大黄主要区别为是否含有番泻苷类

表 1 大黄原药材中 7 种成分质量分数 (n = 3)

Table 1 Determination of seven constituents in rhubarb (n = 3)

植物来源	产地	采集时间	AE	R	E	C	P	TA	SA	SB	TS
唐古特大黄	四川松潘野生	2009-07-13	0.313*	0.362*	0.493#	0.471*	0.720*	2.360	0.883	0.452	1.335
<i>Rheum tanguticum</i>	四川阿坝野生	2009-07-12	0.093	0.223	0.067	0.164	0.256	0.804	0.815	0.429	1.243
	青海循化野生	2008-09-30	0.033	0.068	0.041	0.069	0.124	0.334	0.613	0.333	0.946
	青海野生	2007-09-06	0.012	0.056	0.012	0.034	0.070	0.184	0.649	0.339	0.998
	甘肃玛曲野生	2007-09-13	0.068	0.169	0.065	0.129	0.192	0.623	0.637	0.309	0.946
	四川茂县种植	2009-07-15	0.083	0.023	0.066	0.283	0.439	0.895	0.099	0	0.099
	青海大通种植	2008-09-28	0.011	0.050	0.008	0.033	0.034	0.136	0.119	0.050	0.169
	四川阿坝种植	2009-07-11	0.073	0.021	0.045	0.372	0.270	0.782	0.052	0	0.052
	青海河南种植	2008-10-03	0.009	0.025	0.009	0.015	0.051	0.109	0.395	0.236	0.631
掌叶大黄	甘肃天祝野生	2008-10-06	0.023	0.054	0.046	0.055	0.102	0.280	0.864	0.489	1.353
<i>R. palmatum</i>	四川康定野生	2009-07-06	0.123	0.189	0.140	0.177	0.269	0.898	1.452	0.718	2.170
	西藏野生	2007-08-22	0.129	0.192	0.126	0.098	0.295	0.841	0.962	0.483	1.445
	青海互助野生	2007-08-29	0.048	0.280	0.026	0.178	0.183	0.464	0.095	0.047	0.142
	甘肃野生	2007-09-12	0.156	0.138	0.169	0.247	0.473*	1.182	0.398	0.169	0.567
	四川康定种植	2009-07-06	0.317*	0.514*	0.199	0.335	0.513*	1.904	0.230	0.068	0.298
	云南香格里拉种植	2009-09-12	0.011	0.013	0.012	0.026	0.064	0.125	0.543	0.140	0.683
	甘肃天祝种植	2008-10-06	0.010	+	0.021	0.017	0.081	0.129	0	0.050	0.050
	青海泽库种植	2008-10-02	+	0.009	+	0.012	0	0.021	0.057	0.095	0.152
	甘肃宕昌种植	2008-10-24	0.020	+	0.038	0.149	0.235	0.442	0	0	0
	甘肃宕昌种植	2008-10-16	0.019	0.010	0.022	0.099	0.109	0.259	0	0	0
	甘肃宕昌种植	2008-10-26	0.017	0.011	0.014	0.064	0.083	0.191	0	0	0
	甘肃礼县种植	2008-09-21	0.023	0.014	0.022	0.063	0.066	0.189	0	0	0
药用大黄	四川绵阳野生	2007-09-20	0.018	0.069	0.034	0.055	0.076	0.252	0.445	0.309	0.755
<i>R. officinale</i>	四川松潘野生	2009-07-13	0.050	0.039	0.033	0.107	0.160	0.389	0.162	0.037	0.199
	云南玉龙野生	2009-09-15	0.070	0.129	0.058	0.077	0.135	0.469	0.284	0.138	0.422
	四川成都种植	2007-09-18	0.034	0.013	0.018	0.081	0.130	0.277	0.366	0.157	0.523
	云南玉龙种植	2009-09-17	0.071	0.069	0.053	0.207	0.340	0.740	0.106	0.020▲	0.126
河套大黄	甘肃清水种植	2008-10-13	0.044	0	0.028	0.251	0.422	0.745	0	0	0
<i>R. hotoense</i>	内蒙古太仆寺旗野生	2009-07-28	0	0	0	0.026	0.022	0.048	0	0	0
天山大黄	新疆阿勒泰野生	2009-07-01	0	0	0.112	0.684*	0.870*	1.666	0	0	0
<i>R. wittrockii</i>	新疆温泉野生	2009-06-26	0	0	0.070	0.639*	0.489*	1.198	0	0	0
藏边大黄	西藏野生	2007-08-20	0	0	0.132	0.252	0.392	0.776	0	0	0
<i>R. australe</i>	四川壤塘野生	2009-07-15	0	0	0	0.058	0.058	0.058	0	0	0
华北大黄	四川松潘种植	2009-07-13	0	0	0.015	0.081	0.093	0.189	0	0	0
<i>R. franzenbachii</i>	内蒙古呼和浩特野生	2009-07-30	0	0	0	+	0.056	0.056	0	0	0
牛尾七	云南德钦野生	2009-09-30	0	0	0.133	0.252	0.013	0.399	0	0	0
丽江大黄	云南玉龙野生	2009-09-17	0	0	0.313*	0.766*	0.611*	1.689	0	0	0
心叶大黄	四川雅江野生	2009-07-07	0.014	0	0.084	0.499*	0.258	0.854	0	0	0
红脉大黄	西藏萨迦野生	2009-08-07	0	0	1.086#	0.284	0.545*	1.915	0	0	0
苞叶大黄	云南丽江野生	2009-09-10	0	0	0.532*	0.658*	0.868*	2.059	0	0	0
西藏大黄	西藏江孜野生	2009-08-15	0.264*	0	0.835#	0.164	0.394	1.657	0	0	0
菱叶大黄	青海曲马莱野生	2009-08-19	0.010	0	0.028	0.026	0.021	0.085	0	0	0

AE-芦荟大黄素 R-为大黄酸 E-为大黄素 C-为大黄酚 P-为大黄素甲醚 TA-总游离蒽醌 SA-番泻苷 A SB-番泻苷 B TS-总番泻苷

+检测出, 但远低于线性范围 \*-表示进样量为 5 μL #-进样量为 2 μL ▲-进样量为 20 μL

AE-aloe-emodin R-rhein E-emodin C-chrysophanol P-phycion TA-total anthraquinones SA-sennoside A SB-sennoside B TB-total sennosides +-trace level and the content less than LOQ \*-injected amount 5 μL #- injected amount 2 μL ▲-injected amount 20 μL

成分及大黄酸。应用本研究所建立的 HPLC 法, 通过对番泻苷类成分及大黄酸的测定, 可以有效地对正品及伪品大黄药材进行鉴别。

笔者在采样中发现, 许多大黄药材为种植品。目前没有这些种植大黄与野生大黄化学成分差异的研究。本研究发现, 种植大黄和野生大黄的化学成

分及其量均有差异。主要表现为种植大黄不含或含少量的番泻苷类成分,同时蒽醌类成分量也少于野生大黄。因采集样品数量有限,很难通过数学统计方法证明种植品与野生品间确有显著差异,但通过比较平均量发现,野生大黄样品中所含总蒽醌量大约为种植样品的 2 倍,而所含总番泻苷量约为种植样品的 4~5 倍。研究显示,部分种植大黄药材(四川茂县、阿坝,甘肃天祝),仅含有 1 种番泻苷类成分;而部分种植品(甘肃礼县、宕昌)中未检测到番泻苷类成分。通过对化学成分的比较显示出种植大黄样品质量较差,对其进行临床应用及相关研究应当慎重。

对大黄伪品的研究主要是验证该方法的科学性,但通过对这些样品的分析发现,伪品大黄均不含有番泻苷 A、B 和大黄酸,通过该方法可以有效区分正品大黄与伪品大黄。同时发现,部分伪品中某些游离蒽醌量较高,如红脉大黄、丽江大黄、天山大黄,除此以外,苞叶大黄、西藏大黄的样品中游离蒽醌量均大于 1%。以上结果提示,可以对这类资源较丰富的伪品大黄进行相应的开发及利用。

#### 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2010.
- [2] Wang X Y, Cai S G, Wu Y F, *et al*. Inhibition of emodin on LPS-induced nitric oxide generation by suppressing PLC- $\gamma$ -phosphorylation in rat peritoneal macrophages [J]. *Chin Herb Med*, 2010, 2(3): 189-194.
- [3] 高亮亮, 许旭东, 南海江, 等. 唐古特大黄化学成分研究 [J]. *中草药*, 2011, 42(3): 443-446.
- [4] 徐庆, 覃永俊, 苏小建, 等. 掌叶大黄化学成分研究 [J]. *中草药*, 2009, 40(4): 533-536.
- [5] 刘岸, 邓姿峰, 胡金喜, 等. 大黄素对人胰腺癌 Panc-1 细胞增殖和凋亡的影响 [J]. *中草药*, 2011, 42(4): 756-759.
- [6] 郑俊华, 果德安. 大黄的现代研究 [M]. 北京: 北京大学医学部出版社, 2007.
- [7] 李晓红, 李蒙, 陶艳蓉. 大黄酸及其衍生物药理作用研究新进展 [J]. *现代药物与临床*, 2010, 25(6): 417-421.
- [8] 邱颂平. 大黄的药学与临床研究 [M]. 北京: 中国中医药出版社, 2007.
- [9] 孙佩, 李敏, 杨小多, 等. HPLC 法测定大黄药材和饮片中番泻苷 A 和番泻苷 B 的含量 [J]. *成都中医药大学学报*, 2008, 31(3): 51-53.
- [10] 刘仁俊, 崔晓立. 高效液相色谱法测定大黄中番泻苷 A 含量 [J]. *中国卫生工程学*, 2010, 9(4): 306-307.
- [11] 高晓燕, 卢建秋. HPLC-DAD 法同时测定大黄中 7 个蒽醌类化合物的含量 [J]. *药物分析杂志*, 2010, 30(9): 1636-1641.
- [12] Gao X Y, Jiang Y, Lu J Q, *et al*. One single standard substance for the determination of multiple anthraquinone derivatives in rhubarb using high-performance liquid chromatography-diode array detection [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216(11): 2118-2123.
- [13] 贺玉琢. 番泻中番泻苷及蒽醌类的含量及自然干燥后的变化 [J]. *国际中医中药杂志*, 2007, 29(2): 128.
- [14] 肖培根, 陈碧珠, 王立为, 等. 大黄属植物的亲缘关系、化学成分与疗效间联系性的初步研究 [J]. *药学学报*, 1980, 15(1): 33-39.