

基于主成分分析不同产地大黄 13 个成分量的比较研究

龚小红, 赵梦杰, 党 珏, 罗 林, 彦培傲, 袁 岸, 李芸霞*, 彭 成*

成都中医药大学药学院 中药资源系统研究与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地 中药材标准化教育部重点实验室, 四川 成都 611137

摘要: 目的 建立大黄 *Rheum palmatum* 13 个有效成分的 HPLC 测定方法以及不同产地大黄的质量评价模式。方法 采用 ZORBAX C₁₈ 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 以甲醇-0.1%磷酸水为流动相, 梯度洗脱, 体积流量 1.0 mL/min, 254 nm 波长下对没食子酸、表儿茶素、儿茶素、芦荟大黄素苷、大黄酸苷、大黄素苷、大黄酚苷、大黄素甲醚苷、芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚进行测定, 对结果进行主成分分析。结果 建立了大黄 13 个成分的线性回归方程, 精密度以及重复性的 RSD 值在 5.00% 以内, 加样回收率在 95.54%~103.19%, 样品 24 h 内稳定; 27 批样品大黄的量存在较大差异, 主成分分析得到 5 个特征根, 主成分综合模型值在 0.335~1.905, 四川绵阳大黄值最高。结论 建立了大黄 13 个主要成分的测定方法。主成分分析为大黄药材质量评价提供一种手段, 主成分综合模型值可作为大黄质量的评价依据。

关键词: 大黄; 主成分分析; 综合模型值; 没食子酸; 表儿茶素; 儿茶素; 芦荟大黄素苷; 大黄酸苷; 大黄素苷; 大黄酚苷; 大黄素甲醚苷; 芦荟大黄素; 大黄酸; 大黄素; 大黄酚; 大黄素甲醚

中图分类号: R286.2 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)23-4994-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.23.026

Comparison of contents of thirteen components in different origins of *Rhei Radix et Rhizoma* based on principal component analysis

GONG Xiao-hong, ZHAO Meng-jie, DANG Jue, LUO Lin, YAN Pei-ao, YUAN An, LI Yun-xia, PENG Cheng
Pharmacy College, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine/State Key Laboratory Breeding Base of Systematic Research, Development and Utilization of Chinese Medicine Resources Co-founded by Sichuan Province and MOST/The Ministry of Education Key Laboratory of Standardization of Chinese Herbal, Sichuan Medicine, Chengdu 611137, China

Abstract: Objective To establish an HPLC method for the simultaneous determination of thirteen effective components in *Rhei Radix et Rhizoma* and to assess the quality from different producing areas. **Methods** The analysis was performed on ZORBAX C₁₈ chromatographic column with ographic mobile phase consisted of methanol-0.1% phosphoric acidwater in a gradient mode. The flow rate was 1.0 mL/min. Gallic acid, catechin, epicatechin, aloe-emodin-8-*O*-glucopyranoside, rhein-8-*O*-glucopyranoside, emodin-8-*O*-glucopyranoside, physcionin-8-*O*-glucopyranoside, chrysophanol-8-*O*-glucopyranoside, aloe-emodin, rhein, emodin, chrysophanol and physcionemod were determined at 254 nm, and the results were analyzed by principal component analysis (PCA). **Results** The linear regression equation of 13 components of *Rhei Radix et Rhizoma* was established within a certain concentration range. The precision and reproducibility were less than 5.00%, the recovery of the method was 95.54%—103.19%, and the sample was stable within 24 h. The contents of *Rhei Radix et Rhizoma* in 27 batches were differences. Five principal components were obtained by PCA, the principal component integrated model was between 0.335 and 1.905 and the value of *Rhei Radix et Rhizoma* in Mianyang of Sichuan Province was the highest. **Conclusion** A method for the determination of thirteen main components of *Rhei Radix et Rhizoma* was established. PCA was used to evaluate the quality of *Rhei Radix et Rhizoma* and the main component model value can be used as the evaluation index of *Rhei Radix et Rhizoma*.

Key words: *Rhei Radix et Rhizoma*; principal component analysis; integrated model value; gallic acid; catechin; epicatechin; aloe-emodin-8-*O*-glucopyranoside; rhein-8-*O*-glucopyranoside; emodin-8-*O*-glucopyranoside; physcionin-8-*O*-glucopyranoside; chrysophanol-8-*O*-glucopyranoside; aloe-emodin; rhein; emodin; chrysophanol; physcionemod

收稿日期: 2017-04-13

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2012CB723502); 四川省青年科技基金项目 (2013JQ0018); 四川省科技厅省青年科技创新研究团队专项计划项目 (2015TD0028); 四川省科技厅省青年科技创新研究团队专项计划项目——中药药理四川省青年科技创新研究团队 (2014TD0007)

作者简介: 龚小红 (1989—), 女, 博士研究生, 研究方向为中药有效组分的药理学及代谢动力学研究。

Tel: 15828515536 E-mail: 377103197@qq.com

*通信作者 李芸霞 (1979—), 女, 博士生导师, 研究员, 从事中药药效物质基础及其作用、配伍机制研究。E-mail: lyxcdutcm@126.com
彭 成 (1964—), 男, 博士生导师, 研究员, 从事疾病动物模型与中药复方研究。E-mail: pengchengsub@126.com

大黄为蓼科植物掌叶大黄 *Rheum palmatum* L.、唐古特大黄 *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf. 或药用大黄 *Rheum officinale* Baill. 的干燥根及根茎，具有泻下攻积、清热泻火、凉血解毒以及利湿退黄功效。现代研究表明大黄具有广泛的药理活性，包括泻下、保肝利胆、十二指肠溃疡、抗病原微生物、抗肿瘤以及免疫调节等^[1-4]。大黄其化学成分复杂，除主要的蒽醌类和鞣质类成分，同时还含有苷类化合物以及有机酸类等^[5-6]，大黄作为临床常用中药，其质量的优劣关系到用药的有效性和安全性。

目前，有关大黄质量评价的相关文献较为丰富，但针对其成分研究仍集中在蒽醌类，包括大黄的游离蒽醌类及其相对应的结合蒽醌类成分^[7-8]。现行《中国药典》2015年版规定大黄药材控指标为游离蒽醌的量 $\geq 0.2\%$ ^[9]。为完善大黄质量评价标准，本实验利用 HPLC 法全面考察 27 批不同产地的大黄中 3 个鞣质类成分（没食子酸、儿茶素及表儿茶素）、5 个结合蒽醌类成分（芦荟大黄素苷、大黄酸苷、大黄素苷、大黄酚苷、大黄素甲醚苷）以及 5 个游离蒽醌类成分（芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄素甲醚、大黄酚）的量变化律，结合主成分分析方法，旨在更为客观地评价不同产地大黄药材的质量差异，为优化大黄的质量评价标准提供依据。

1 材料

1.1 试药与试剂

对照品没食子酸（批号 140730）、儿茶素（批号 141220）、表儿茶素（批号 141224）、芦荟大黄素-8-*O*- β -葡萄糖苷（芦荟大黄素苷，批号 141209）、大黄素-8-*O*- β -葡萄糖苷（大黄素苷，批号 140730）、大黄酚-8-*O*- β -葡萄糖苷（大黄酚苷，批号 141225）、大黄素甲醚-8-*O*- β -葡萄糖苷（大黄素甲醚苷，批号 150120）、大黄酚（批号 150122）均购置于成都克洛玛生物有限公司，质量分数大于 98%；对照品大黄酸-8-*O*- β -葡萄糖苷（大黄酸苷，批号 MUST-1211602）、芦荟大黄素（批号 MUST-10112301）、大黄酸（批号 MUST-11032801）、大黄素（批号 MUST-12022715）、大黄素甲醚（批号 MUST-12022005）均购置于曼斯特生物科技有限公司，质量分数大于 98%。27 批大黄药材经成都中医药大学药鉴定室严铸云教授鉴定为蓼科植物掌叶大黄 *Rheum palmatum* L. 的干燥根及根茎，大黄药材样品来源见表 1。磷酸（批号 20120306）购置于成都临江化工。甲醇为色谱醇，购于 Fisher 公司，水为超纯去离子水。

表 1 大黄药材产地来源

Table 1 Origin of *Rhei Radix et Rhizoma*

编号	产地	编号	产地	编号	产地
S ₁	四川平武	S ₁₀	四川绵阳	S ₁₉	甘肃礼县桥头乡
S ₂	四川凉山	S ₁₁	四川北川	S ₂₀	甘肃礼县沙金乡
S ₃	四川若尔盖	S ₁₂	四川巴中	S ₂₁	甘肃兰州
S ₄	四川广安	S ₁₃	四川自贡	S ₂₂	青海达日
S ₅	四川西昌	S ₁₄	四川阿坝	S ₂₃	青海果洛
S ₆	四川大巴山	S ₁₅	四川新荷花	S ₂₄	青海西宁
S ₇	四川成都	S ₁₆	甘肃栓水	S ₂₅	西藏昌都
S ₈	四川峨眉山	S ₁₇	甘肃陇南	S ₂₆	西藏林芝
S ₉	四川遂宁	S ₁₈	甘肃礼县	S ₂₇	安徽亳州

1.2 仪器

PerkinElmer Flexar FX-15 高效液相色谱仪，配有四元泵、自动进样器、柱温箱、DAD 二极管阵列检测器、HP 数据处理工作站（美国 PE 公司），超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司），Sartorius11D 型电子天平（德国赛多利斯公司），涡旋振荡器（Scientific Industries，美国）；隔膜真空泵（天津市津腾实验设备有限公司）。

2 方法与结果

2.1 对照品溶液的制备

精密称取没食子酸、儿茶素、表儿茶素、芦荟大黄素苷、大黄酸苷、大黄素苷、大黄酚苷、大黄素甲醚苷、芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚、大黄素甲醚苷对照品于 10 mL 量瓶中，甲醇定容至刻度，配制成质量浓度分别为 131、198、185、242、278、225、254、242、194、175、186、271、181 $\mu\text{g/mL}$ 的储备液，4 $^{\circ}\text{C}$ 贮存备用。

2.2 供试品溶液的制备

精密称取 27 批大黄各粗粉 0.50 g，置具塞锥形瓶中，加 25 mL 甲醇，称定质量，40 $^{\circ}\text{C}$ 超声 30 min，冷却再称定甲醇补质量，0.22 μm 滤膜滤过，取续滤液 5 μL 进样分析。

2.3 色谱条件

ZORBAX C₁₈ 色谱柱（250 mm $\times$ 4.6 mm，5 μm ），ZORBAX C₁₈ 预柱（12.5 mm $\times$ 4.6 mm，5 μm ），流动相为甲醇（A）-0.1%磷酸水（B），梯度洗脱：0~5 min，5% A；5~10 min，5%~20% A；10~15 min，20%~25% A，15~25 min，25%~50% A；25~60 min，50%~90% A；60~80 min，90%~100% A，80~90 min，100% A。体积流量 1.0 mL/min，检测波长为 254 nm，柱温 30 $^{\circ}\text{C}$ ，

进样量 5 μL 。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性关系考察 精密吸取对照品储备液适量, 用甲醇分别稀释至 6 个不同质量浓度, 得系

列对照品溶液, 每个质量浓度进样 3 次, 峰面积平均值为纵坐标 (Y), 质量浓度为横坐标 (X), 进行回归分析, 所得各成分的回归方程以及定量限 ($S/N=10$), 结果见表 2。

表 2 13 个成分的标准曲线及定量限

Table 2 Linearity correlations and LQ of 13 analytes

成分	回归方程	r	线性范围/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	定量限/ng
没食子酸	$Y=31\,108\,X+27\,860$	0.999 0	0.16~16.38	1.63
儿茶素	$Y=155\,165.5\,X-11\,971$	0.999 1	0.50~19.80	2.52
表儿茶素	$Y=22\,555\,X-6\,848.1$	0.998 7	0.18~37.00	3.62
芦荟大黄素苷	$Y=189\,127.5\,X+23\,750$	0.999 7	0.81~80.67	2.07
大黄酸苷	$Y=167\,532.2\,X-29\,497$	0.999 3	0.93~92.67	3.72
大黄素苷	$Y=8\,804.3\,X-9\,343.8$	0.999 0	0.90~225.00	2.25
大黄酚苷	$Y=281\,544.9\,X-53\,654$	0.999 2	0.53~84.67	3.31
大黄素甲醚苷	$Y=36\,000\,X+167\,308.5$	0.999 0	0.81~80.67	1.62
芦荟大黄素	$Y=61\,717\,X+6\,915.7$	0.999 8	0.39~19.40	1.95
大黄酸	$Y=11\,570\,X-2\,074.9$	0.999 6	0.15~58.33	3.02
大黄素	$Y=12\,422\,X+4\,558.1$	0.999 8	0.31~31.00	3.13
大黄酚	$Y=654\,290.5\,X+45\,914$	0.999 9	0.27~271.00	2.71
大黄素甲醚	$Y=20\,775\,X-7\,417.5$	0.999 4	0.15~30.17	1.53

2.4.2 精密度试验 精密吸取 S10 号样品供试品溶液 5 μL , 连续进样 6 次, 记录没食子酸、儿茶素、表儿茶素、芦荟大黄素苷、大黄酸苷、大黄素苷、大黄酚苷、大黄素甲醚苷、芦荟大黄素、大黄酸、大黄酚、大黄素、大黄素甲醚的峰面积值, 计算其 RSD 分别为 0.53%、1.64%、1.79%、0.42%、1.80%、0.90%、0.38%、0.73%、0.26%、0.94%、0.73%、1.78%、1.60%。结果均小于 2.00%, 表明仪器精密度良好。

2.4.3 重复性试验 同一批 (S10) 大黄样品平行 6 份, 分别按“2.2”项下制备后进样测定, 计算没食子酸、儿茶素、表儿茶素、芦荟大黄素苷、大黄酸苷、大黄素苷、大黄酚苷、大黄素甲醚苷、芦荟大黄素、大黄酸、大黄酚、大黄素、大黄素甲醚的平均质量分数, RSD 分别为 2.69%、4.48%、3.03%、1.25%、2.91%、3.81%、4.96%、4.11%、3.06%、4.79%、3.25%、2.58%、1.41%。表明方法重复性较好。

2.4.4 稳定性试验 取样品 (S10) 按“2.2”项下制备后分别于 0、2、5、10、16、24 h 进样 5 μL 测定, 记录没食子酸、儿茶素、表儿茶素、芦荟大黄素苷、大黄酸苷、大黄素苷、大黄酚苷、大黄素甲醚苷、芦荟大黄素、大黄酸、大黄酚、大黄素、大黄素甲醚的峰面积值, 计算其 RSD 分别为 1.65%、0.58%、0.55%、0.15%、0.26%、1.63%、1.07%、0.60%、1.46%、0.98%、1.55%、1.88%、0.27%。表明样品

在 24 h 分析时间内稳定性好。

2.4.5 加样回收率试验 取 S10 号样品平行 2 份, 按“2.2”项下制备后, 一份加入等体积的甲醇, 另一份加入等体积已知质量浓度的对照品混合溶液, 计算各成分的加样回收率。结果没食子酸、儿茶素、表儿茶素、芦荟大黄素苷、大黄酸苷、大黄素苷、大黄酚苷、大黄素甲醚苷、芦荟大黄素、大黄酸、大黄酚、大黄素、大黄素甲醚加样回收率分别为 96.27%、101.29%、98.20%、99.32%、103.56%、96.78%、100.60%、102.39%、101.89%、103.19%、101.61%、95.54%、98.49%, RSD 分别为 2.72%、1.69%、2.45%、3.18%、2.48%、1.78%、3.39%、1.62%、1.23%、1.44%、2.57%、1.68%、2.46%。

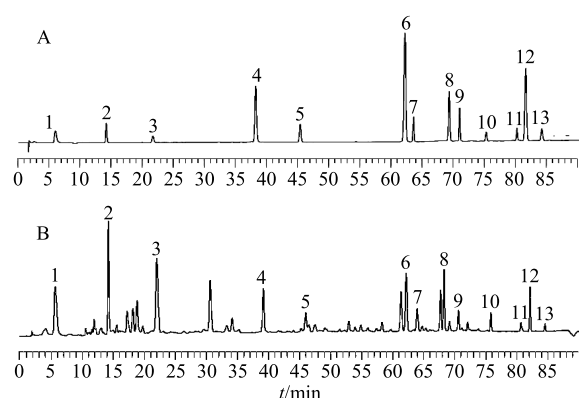
2.5 样品测定

27 批大黄样品按“2.2”项下进行制备, 以“2.3”项条件测定, 每个样品重复进样 3 次, 根据回归方程计算各成分在样品中的质量分数。色谱图见图 1。测定结果见表 3。

根据大黄药材质量标准要求, 按《中国药典》2015 年版项规定其游离蒽醌以芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄酚和大黄素甲醚的总量计, 不得少于 0.20%。结果 27 批大黄中 S_8 、 S_{12} 、 S_{20} 、 S_{22} 、 S_{26} 中游离蒽醌量低于 0.20%。

2.6 主成分分析

2.6.1 主成分提取 主成分分析的目的之一就是用



1-没食子酸 2-儿茶素 3-表儿茶素 4-芦荟大黄素苷 5-大黄酸苷 6-大黄素苷 7-大黄酚苷 8-大黄素甲醚苷 9-芦荟大黄素 10-大黄酸 11-大黄素 12-大黄酚 13-大黄素甲醚
1-gallic acid 2-catechin 3-epicatechin 4-aloe-emodin-8-O-glucopyranoside 5-rhein-8-O-glucoside 6-chrysophanol-8-O-glucoside 7-emodin-8-O-glucoside 8-phycion-8-O-glucoside 9-aloe-emodin 10-rhein 11-emodin 12-chrysophanol 13-phycion

图 1 对照品 (A) 和样品 (B) 溶液的 HPLC 指纹图谱
Fig. 1 HPLC fingerprints of reference substance (A) and samples (B)

少量的主成分来描述许多指标之间的联系。采用 SPSS 21.0 对 27 批大黄药材成分进行相关性分析, 以特征值 (λ) ≥ 1 为原则提取 5 个主成分, 其特征值依次为 3.34、2.51、2.10、1.08、1.01, 贡献率分别为 28.70%、19.34%、16.14%、8.29%、7.60%, 累积贡献率达到 80.07%, 可以说明 13 个分析成分的变化趋势。

2.6.2 特征向量标准化 利用初始因子载荷矩阵的每一个载荷量除以主成分相对应的 λ 开平方根, 分别得到特征向量值 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 , 结果见表 4。特征向量与标准化后的数据根据公式计算。

$$F_n = \sum_{i=1}^{13} Z_i X_i$$

Z_i 为 13 个成分经标准化的数据, X_i 为各成分在特征向量 A_n ($n=1, 2, 3, 4, 5$) 中对应的相关系数值计算得到每个主成分所对应的特征值 F_1 、 F_2 、 F_3 、 F_4 、 F_5 。各主成分所对应的特征值与相对应的贡献率乘积计算主成分综合模型, 根据公式:

表 3 大黄样品中 13 种成分质量分数 ($n=3$)

Table 3 Determination of 13 constituents in 27 batches of *Rhubarb* ($n=3$)

编号	质量分数/(mg·g ⁻¹)													
	没食子酸	儿茶素	表儿茶素	芦荟大黄素	大黄酸苷	大黄素苷	大黄酚苷	大黄素甲醚	芦荟大黄素	大黄酸	大黄素	大黄酚	大黄素甲醚	游离蒽醌
S1	0.13±0.07	0.14±0.01	0.01±0.01	1.15±0.06	1.08±0.49	6.93±0.38	0.55±0.11	0.72±0.03	0.15±0.04	0.46±0.02	0.26±0.05	1.04±0.01	0.06±0.04	0.2
S2	0.32±0.04	0.33±0.04	0.76±0.03	1.06±0.03	2.64±0.15	2.05±0.06	0.40±0.12	0.75±0.02	0.32±0.09	2.61±0.06	0.30±0.14	0.85±0.22	0.10±0.03	0.42
S3	0.17±0.03	0.09±0.04	0.01±0.01	0.72±0.04	2.44±0.15	0.57±0.03	0.54±0.12	0.41±0.07	0.08±0.02	0.74±0.21	0.39±0.08	4.63±0.28	0.10±0.03	0.59
S4	0.28±0.05	0.05±0.01	0.01±0.04	3.65±0.08	0.71±0.06	5.36±0.03	2.89±0.05	1.40±0.03	0.66±0.13	0.62±0.19	0.34±0.05	6.74±0.13	0.51±0.03	0.89
S5	0.67±0.07	0.29±0.00	0.01±0.00	0.22±0.03	0.25±0.01	2.24±0.11	0.27±0.01	—	0.13±0.05	2.53±0.25	1.00±0.11	7.49±0.32	0.51±0.04	1.17
S6	0.48±0.11	0.20±0.02	0.01±0.00	0.26±0.03	0.21±0.09	1.42±0.07	3.45±0.06	0.45±0.01	0.46±0.02	2.23±0.31	0.10±0.02	4.79±0.51	0.51±0.01	0.81
S7	0.47±0.05	0.51±0.01	0.83±0.02	1.99±0.06	1.26±0.06	4.16±0.54	1.28±0.03	0.63±0.01	0.32±0.01	0.55±0.02	0.16±0.12	1.01±0.22	0.51±0.06	0.26
S8	0.08±0.04	0.05±0.01	1.19±0.01	1.83±0.06	0.73±0.07	4.35±0.37	1.30±0.06	0.89±0.21	0.76±0.02	0.48±0.07	0.05±0.05	0.45±0.04	0.05±0.02	0.18
S9	0.47±0.01	0.17±0.05	0.01±0.02	0.22±0.03	0.10±0.07	1.74±0.03	0.23±0.01	—	0.51±0.05	1.77±0.31	0.92±0.01	7.11±0.46	0.66±0.05	1.10
S10	0.22±0.01	0.81±0.02	1.48±0.07	2.51±0.07	3.21±0.04	10.61±0.41	0.98±0.22	1.65±0.61	0.42±0.09	1.76±0.02	0.15±0.03	2.52±0.45	0.18±0.04	0.50
S11	0.65±0.01	0.07±0.02	0.01±0.01	1.79±0.07	0.53±0.09	2.03±0.01	1.32±0.41	0.56±0.09	0.30±0.04	0.43±0.02	0.14±0.02	2.97±0.81	0.05±0.03	0.39
S12	0.43±0.07	0.56±0.03	0.02±0.01	0.67±0.05	0.66±0.02	1.03±0.03	0.27±0.11	0.68±0.22	—	0.01±0.09	0.02±0.01	0.56±0.13	0.05±0.01	0.06
S13	0.45±0.01	0.15±0.06	0.04±0.01	1.28±0.03	0.40±0.06	0.25±0.02	1.23±0.11	0.54±0.04	0.64±0.03	0.73±0.05	0.03±0.05	5.82±0.42	0.05±0.04	0.73
S14	0.15±0.03	0.11±0.03	0.03±0.00	2.12±0.97	2.67±0.01	5.63±0.31	1.84±0.04	2.04±0.04	0.84±0.05	1.08±0.09	1.31±0.22	4.82±0.58	0.95±0.08	0.9
S15	0.52±0.22	0.26±0.02	0.02±0.00	1.87±0.03	0.73±0.040	3.15±0.02	1.81±0.51	0.98±0.01	0.81±0.07	0.93±0.01	0.04±0.02	7.59±0.54	0.68±0.03	1.01
S16	0.17±0.08	0.46±0.02	0.29±0.01	1.48±0.07	0.51±0.03	6.74±0.16	1.78±0.01	0.56±0.07	0.09±0.01	0.41±0.04	0.13±0.03	6.02±0.22	0.08±0.01	0.69
S17	0.36±0.04	0.52±0.06	0.64±0.03	1.03±0.02	0.50±0.06	4.28±0.13	1.14±0.62	2.51±0.05	0.28±0.07	1.12±0.03	0.61±0.03	3.66±0.11	0.29±0.04	0.60
S18	0.20±0.06	0.15±0.01	0.02±0.00	0.06±0.04	0.13±0.01	1.27±0.03	0.10±0.03	0.05±0.09	0.43±0.07	1.87±0.06	0.69±0.07	4.32±0.17	0.39±0.09	0.77
S19	0.04±0.01	0.07±0.03	0.09±0.00	0.39±0.07	0.51±0.30	6.35±3.82	0.28±0.01	0.56±0.02	0.19±0.08	0.53±0.08	0.17±0.05	1.84±0.12	0.07±0.02	0.28
S20	0.06±0.02	0.35±0.04	0.02±0.01	1.05±0.70	0.78±0.20	0.33±0.07	1.22±0.44	3.18±0.09	0.21±0.02	0.18±0.07	0.08±0.02	0.44±0.07	0.01±0.02	0.09
S21	0.34±0.08	0.06±0.03	0.43±0.03	0.65±0.90	0.43±0.09	0.65±1.10	1.65±0.23	1.00±0.04	0.37±0.09	0.61±0.04	0.47±0.01	9.16±0.62	0.63±0.05	1.12
S22	0.11±0.02	0.85±0.02	1.74±0.03	1.37±0.22	1.12±0.19	0.45±0.19	0.72±0.02	0.54±0.08	0.46±0.07	0.62±0.09	0.08±0.04	0.20±0.08	0.03±0.06	0.14
S23	0.11±0.02	0.54±0.10	0.57±0.09	1.76±0.48	2.34±0.10	3.34±0.02	0.43±0.01	0.64±0.09	0.50±0.04	1.83±0.05	0.04±0.01	3.61±0.42	0.22±0.02	0.62
S24	0.17±0.02	0.06±0.02	0.01±0.00	0.72±0.09	0.07±0.04	2.92±0.03	2.01±0.03	2.19±0.06	0.48±0.01	0.50±0.05	0.28±0.09	4.98±0.57	0.31±0.04	0.66
S25	0.08±0.03	0.84±0.05	1.08±0.07	1.95±0.21	2.84±0.14	1.63±0.33	0.68±0.01	0.56±0.03	0.54±0.04	2.13±0.04	0.37±0.04	2.15±0.12	0.10±0.07	0.53
S26	0.02±0.01	0.53±0.01	0.02±0.01	0.05±0.01	0.52±0.69	1.22±0.21	0.35±0.03	1.56±0.54	0.06±0.08	0.11±0.03	0.05±0.01	0.61±0.09	0.04±0.07	0.09
S27	0.57±0.11	0.56±0.11	0.09±0.01	0.50±0.24	0.38±0.34	0.92±0.08	0.83±0.07	2.51±0.03	0.29±0.08	1.52±0.03	0.51±0.02	2.98±0.03	0.28±0.03	0.56

表 4 特征向量值

Table 4 Characteristic vector values

成分	特征向量值				
	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
没食子酸	-0.036	-0.090	0.205	0.269	0.645
儿茶素	0.032	-0.117	0.262	0.296	0.236
表儿茶素	0.147	-0.093	0.209	-0.027	0.144
芦荟大黄素苷	0.477	0.326	-0.356	-0.234	0.089
大黄酸苷	0.231	-0.119	0.247	-0.105	-0.247
大黄素苷	0.334	0.068	-0.032	0.172	0.153
大黄酚苷	0.234	0.737	-0.408	0.136	0.317
大黄素甲醚苷	0.079	0.519	-0.253	0.754	-0.311
芦荟大黄素	0.468	0.097	-0.140	-0.253	-0.127
大黄酸	0.129	-0.161	0.545	-0.090	0.092
大黄素	0.104	0.430	0.315	0.227	-0.438
大黄酚	0.283	-0.084	0.064	-0.084	-0.034
大黄素甲醚	0.122	-0.072	0.086	0.165	-0.040

$F = F_1 \times 0.287\ 0 + F_2 \times 0.193\ 4 + F_3 \times 0.161\ 4 + F_4 \times 0.082\ 9 + F_5 \times 0.076\ 0$ 计算得到综合主成分值结果见表 5, F 值可以反映各产地大黄质量, 值越高表示主要成分质量分数越高, 即大黄质量越好。

由表 5 可知, 27 批大黄样品 F 值在 0.335~1.905, 表明不同产地大黄成分量范围。结合成分量测定数据, 当 F 值在 0.335~0.671, 表示大黄游离蒽醌量 $< 0.2\%$, 当 F 值在 0.746~1.905, 表示游离蒽醌量 $> 0.2\%$ 。综合值排序结果可以看出 S_{10} 号即四川绵阳大黄 F 值最高, 质量最好, 而 S_{20} 号即甘肃礼县沙金乡大黄 F 值最低, 质量最差。

3 讨论

本实验以大黄药材中 3 个鞣质 (食子酸、儿茶素、表儿茶素)、5 个结合蒽醌 (芦荟大黄素苷、大黄酸苷、大黄素苷、大黄酚苷、大黄素甲醚苷)、5 个游离蒽醌 (芦荟大黄素、大黄酸、大黄酚、大黄素、大黄素甲醚) 以及共计 13 种成分的提取率为指标, 通过对提取溶剂、提取方法、提取时间以及温度的考察, 最终确定 $40\ ^\circ\text{C}$ 甲醇超声 30 min 为最优。采用 HPLC 测定了 27 批不同产地大黄药材中的 13 种主要成分的量, 该方法准确度高、重复性好。

主成分分析作为一种常用的多元统计分析方法, 通过变量之间的相关性用少数综合变量表示多个变量从而达到将数据降维。本实验采用 HPLC 法得到不同产地大黄有效组分鞣质类、结合蒽醌类和游离蒽醌类量存在差异, 仅以单一组分为指标无法对大黄质量进行全面评价。主成分分析能很好反映不同产地大黄鞣质类、游离蒽醌类和结合蒽醌类

表 5 主成分特征值及综合主成分值

Table 5 Principal component eigenvalues and integrated principal component values

编号	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F
S1	-0.345	4.261	-0.318	0.231	0.818	0.765
S2	0.258	3.473	1.716	-0.087	0.060	1.012
S3	1.915	1.937	0.872	-0.398	-0.541	0.933
S4	3.614	5.364	-1.975	-0.009	1.236	1.741
S5	4.478	1.895	2.203	-0.344	0.405	1.875
S6	3.589	2.375	0.071	-0.034	1.439	1.500
S7	0.655	4.141	-0.401	0.166	1.129	1.004
S8	-0.483	4.595	-0.919	0.085	1.061	0.642
S9	4.222	1.670	1.619	-0.414	0.121	1.644
S10	0.234	8.477	0.440	0.415	1.313	1.905
S11	1.566	2.341	-0.689	-0.101	0.864	0.801
S12	0.447	1.186	-0.102	0.542	0.311	0.396
S13	3.234	1.567	-0.198	-0.437	0.401	1.097
S14	2.572	5.849	-0.220	0.827	-0.320	1.801
S15	4.313	3.607	-0.477	-0.197	0.840	1.777
S16	0.110	4.458	-0.972	0.418	1.619	0.891
S17	2.019	3.739	-0.121	1.665	0.318	1.385
S18	2.586	1.309	1.481	-0.289	0.010	1.134
S19	0.734	0.892	0.200	0.113	-0.180	0.746
S20	0.300	1.719	-1.268	2.103	-0.580	0.335
S21	4.943	1.864	0.133	0.002	0.060	1.657
S22	-0.202	4.682	0.111	0.129	1.195	0.671
S23	1.631	4.123	0.972	-0.508	0.259	1.351
S24	2.600	2.707	-1.030	1.223	0.271	1.148
S25	1.381	4.016	1.339	-0.471	0.049	1.312
S26	0.298	1.184	-0.204	1.223	-0.214	0.358
S27	2.276	1.796	0.359	1.777	-0.138	1.127

成分的贡献率以及成分之间的相关性, 从而有效地揭示大黄各成分量与大黄质量的关系。通过主成分分析模型综合值对各产地大黄进行排序, 从而更客观全面地对大黄药材质量进行评价。综上所述, 大黄多组分、多指标的测定结合主成分分析可以作为大黄药材质量评价的一种手段。

参考文献

- [1] 张文生, 李 锋, 鲍军强, 等. 大黄素对 LoVo 细胞水通道蛋白 2 表达的调节效应 [J]. 中草药, 2008, 39(5): 718-723.
- [2] 周 方, 许红梅. 大黄素对肝内胆汁淤积大鼠 P-gp 表达的影响 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(7): 908-911.

- [3] 关翠雯, 金 晶, 朱少华, 等. 大黄素诱导人肾上皮 HK-2 细胞凋亡及内质网应激的介导作用 [J]. 中草药, 2013, 44(12): 1621-1627.
- [4] Wang J, Zhao H, Kong W, *et al.* Microcalorimetric assay on the antimicrobial property of five hydroxyanthraquinone derivatives in rhubarb (*Rheum palmatum* L.) to *Bifidobacterium adolescentis* [J]. *Phytomedicine*, 2010, 17(8/9): 684-689.
- [5] 毛春芳, 施 忠, 罗 琳, 等. HPLC 法同时测定大黄中芦荟大黄素等 11 种成分的量 [J]. 中草药, 2014, 45(16): 2400-2403.
- [6] 任伟光, 王冬梅, 黄林芳. UPLC 法同时测定大黄中 8 个成分的含量 [J]. 药物分析杂志, 2014, 34(9): 1565-1570.
- [7] 谢 臻, 周 媛, 陈 勇, 等. 配伍药物与 pH 值环境对大黄蒽醌类成分溶出变化的影响规律 [J]. 中草药, 2013, 44(24): 3476-3481.
- [8] 谭玉柱, 童婷婷, 赵高琼, 等. 基于一测多评法对大黄地上部位提取物的质量控制研究 [J]. 中草药, 2013, 44(9): 1190-1194.
- [9] 中国药典 [S]. 一部. 2015.