

## 免疫复方的化学成分研究( II )

许枏<sup>1\*</sup>, 曹跃<sup>1</sup>, 周翎<sup>2</sup>, 谢雪<sup>1</sup>

(1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600; 2. 大连海港医院, 辽宁 大连 116101)

**[摘要]** 目的:对免疫复方的化学成分进行系统研究。方法:免疫复方水煎液用正丁醇萃取后剩余的水层,经大孔吸附树脂洗脱,对 30% 乙醇洗脱部分采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱和中低压制备等手段进行分离,依据理化性质和波谱法鉴定化学结构。结果:从免疫复方的大孔吸附树脂 30% 乙醇洗脱部分分得 11 个化合物,分别鉴定为 4-羟基-2-(*E*)-壬烯酸(1),腺嘌呤(2),芹菜素(3),木犀草素(4)腺苷,(5),鸡屎藤次苷甲酯(6),黄芪甲苷(7),没食子酰芍药苷(8),丹参素(9),丹酚酸 C(10),芹菜素-7-*O*- $\beta$ -D 葡萄糖苷(11)。结论:以上化合物均为首次从免疫复方中分得,其中化合物 1 及其同类化合物均未见从复方单味药中分离的报道。

**[关键词]** 免疫复方; 化学成分; 结构鉴定

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)06-0090-05

## Studies on Chemical Constituents of Mianyi Composite Decoction ( II )

XU Nan<sup>1\*</sup>, CAO Yue<sup>1</sup>, ZHOU Ling<sup>2</sup>, XIE Xue<sup>1</sup>

(1. Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China;

2. Dalian Harbor Hospital, Dalian 116101, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents of Mianyi composite decoction. **Method:** The constituents were separated and purified by column chromatography on silica gel, RP-silica gel and Sephadex LH20 from 30% alcohol elution on microporous resin chromatograph of Mianyi composite decoction. Their structures were elucidated on the basis of spectra data. **Result:** Eleven compounds were isolated and identified as 4-hydroxy-2(*E*)-nonenoic acid (1), adenine (2), quercetin (3), luteolin (4), adenosine (5), scandosidemethyl ester (6), astragaloside IV (7), galloylpaeoniflorin (8), propanoic acid (9), salvianolic acid C (10), apigenin-7-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (11). **Conclusion:** All of compounds were isolated from Mianyi composite decoction for the first time, and chemical type of compound 1 was isolated from single herb in Mianyi composite for the first time.

**[Key words]** Mianyi composite decoction; chemical constituents; structure elucidation

免疫复方是临床治疗儿童紫癜性肾炎的经验方(辽宁中医药大学附属医院的院内制剂)具有显著抑制肾小球系膜细胞基质中纤维连接蛋白(FN),IV型胶原的合成和分泌作用,并能促进细胞外基质(ECM)降解等活性<sup>[1-2]</sup>。为科学阐明复方的作用机制,深入的物质基础研究十分必要。由于复方煎剂

成分复杂,故要找到一个分离度高、稳定可靠的多组分分析方法较困难,且常因图谱复杂而影响结果的判断<sup>[3]</sup>。因此,根据复方煎剂中各味药主要成分的理化性质,用适宜的分离方法,获得几个不同的极性部位,再对各部位进行化学成分分析鉴定,是从化学角度探讨复方煎剂物质基础的可行途径。本文在前期工作的基础上<sup>[4]</sup>,对该方的 30% 乙醇洗脱部分的化学成分进行了系统研究,从中分离得到 11 个化合物,分别鉴定为 4-羟基-2-壬烯酸、腺嘌呤、芹菜素、木犀草素、腺苷、鸡屎藤次苷甲酯、黄芪甲苷、没食子酰芍药苷、丹参素、丹酚酸 C、芹菜素-7-*O*- $\beta$ -D 葡萄糖苷。这些化合物均为首次从该方中得到,其中 4-羟基-2-(*E*)-壬烯酸首次从免疫复方的单味药中分

**[收稿日期]** 20111023(002)

**[基金项目]** 国家“十一五”科技重大专项项目(2009ZX09103-394)

**[第一作者]** \*许枏,副教授,博士,从事中药有效成分及其活性研究, Tel: 0411-87586014, E-mail: xudanbs@163.com

离得到。

### 1 材料

日本岛津 10A 高效液相色谱仪, Agilent 1100 高效液相色谱-质谱联用色谱仪, 据 1946D 电喷雾四级杆质谱检测器, Bruker AV600 型核磁共振仪, TMS 为内标, 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 产品, 所用试剂均为分析纯。

### 2 提取与分离

免疫复方水煎液正丁醇萃取后剩余的水层经大孔吸附树脂色谱, 以水、30% 乙醇、90% 乙醇分别洗脱, 大孔吸附树脂 30% 乙醇洗脱部分经减压回收溶剂, 得浸膏 218 g。取上述浸膏 200 g, 湿法拌样, 挥干溶剂后, 加入湿法添装的硅胶柱上, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 以薄层色谱检查, 合并相同斑点的洗脱部分, 共得 5 个流份。其中氯仿-甲醇(20:1)洗脱部分为流份 Fr I, 氯仿-甲醇(10:1)洗脱部分为流份 Fr II, 氯仿-甲醇(5:1)洗脱部分为流份 Fr III, 氯仿-甲醇(2:1)洗脱部分为流份 Fr IV, 氯仿-甲醇(1:1)洗脱部分为流份 Fr V。其中流份 Fr I 经反复硅胶柱色谱、反相硅胶柱和 HPLC 制备得到化合物 1(25 mg), 2(40 mg), 3(50 mg), 4(50 mg)。流份 Fr II 经反复硅胶柱色谱得到化合物 5(20 mg), 6(45 mg)。流份 Fr III 经硅胶柱色谱和 Sephadex LH-20 凝胶柱

得化合物 7(35 mg), 8(40 mg)。流份 Fr IV 经反复硅胶柱色谱、反相硅胶柱和 HPLC 制备得到化合物 9(40 mg)。流份 Fr V 经反复硅胶柱色谱和制备液相色谱得到化合物 10(60 mg), 11(20 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1 无色结晶。溴甲酚蓝反应显阳性, 提示该化合物结构中有羧基, 熔点 285 °C。碳谱(150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 给出 9 个碳信号, 包括 3 个 sp<sup>2</sup> 杂化的碳信号和 6 个 sp<sup>3</sup> 杂化的碳信号。氢谱(600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) 在低场处的 δ: 6.93(1H, dd, *J* = 15.6, 5.0 Hz), 5.98(1H, dd, *J* = 15.6, 1.6 Hz), 4.224(1H, m) 的质子信号结合碳谱中 δ: 168.6, 151.2, 119.6, 70.2 的碳信号提示, 该化合物结构中可能有 -CH(OH)-CH=CH-COOH 片段, 且双键为反式。氢谱中的 δ: 1.33 ~ 1.57(8H, m), 0.94(3H, t, *J* = 7.0 Hz) 的质子信号结合碳谱 δ: 12.9, 22.2, 24.7, 31.5, 36.2 的碳信号提示该化合物结构中可能有 5 个碳的碳链片段。为进一步归属化合物的质子和碳信号, 测定了其 HSQC 谱。HMBC 谱显示的相关信息也证实了上述推测(表 1)。该化合物的光谱数据与文献[5]对照基本一致, 故鉴定该化合物为 4-羟基-2-壬烯酸。

表 1 化合物 1 的 <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 核磁共振数据及 HMBC 谱的相关信息

No.	δ( <sup>1</sup> H-NMR)	δ( <sup>13</sup> C-NMR)	HMBC 谱的相关信息
1		168.6	
2	6.93(1H, dd, <i>J</i> = 15.6, 5.0 Hz)	119.6	C-1, C-3, C-4
3	5.98(1H, dd, <i>J</i> = 15.6, 1.6 Hz)	151.2	C-1, C-4
4	4.24(1H, m)	70.2	C-7, C-8, C-4, C-5
5	1.57(2H, m)	36.2	C-4, C-6, C-7
6	1.36(1H, m), 1.45(1H, m)	24.7	C-3, C-6
7	1.34(2H, m)	31.5	C-5, C-6
8	1.33(1H, m), 1.38(1H, m)	22.2	C-6, C-7
9	0.94(3H, t, <i>J</i> = 7.0 Hz)	12.9	C-7, C-8

化合物 2 该化合物为无色粉末, 质谱给出 *m/z*: 136 [M + H]<sup>+</sup> 的准分子离子峰, 推测结构中有奇数个氮原子。氢谱与腺苷的氢谱十分相似, 主要差异是其氢谱没有糖的质子信号。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 7.62(1H, s, H-8), 7.59(1H, s, H-2), 6.59(br. s, -NH, -NH<sub>2</sub>), 该化合物的光谱数据与文献中的腺嘌呤<sup>[6]</sup>基本一致, 故鉴定为腺嘌呤。

化合物 3 黄色粉末, 盐酸-镁粉反应阳性, 提示该化合物为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz,

DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.9(-OH), 7.92(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-2', 6'), 6.92(2H, d, *J* = 8.4 Hz, H-3', 5'), 6.48(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.19(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.77(1H, s, H-3)。<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 182.2(C-4), 164.6(C-2), 164.2(C-5), 161.9(C-7), 161.6(C-4'), 157.8(C-9), 128.9(C-2', 6'), 121.6(C-1'), 116.4(C-3', 5'), 104.1(C-10), 103.3(C-3), 99.3(C-6), 94.4(C-8)。将该化合物的光谱数据与文献中的芹菜素对照<sup>[7]</sup>, 基本一致, 故鉴定

该化合物为芹菜素。

化合物 4 黄色粉末,盐酸-镁粉反应阳性,提示该化合物为黄酮类化合物。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.97 (1H, s, -OH), 7.41 (1H, dd, *J* = 1.8, 8.4 Hz, H-6'), 7.39 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.44 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 6.66 (1H, s, H-3)。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 164.6 (C-2), 103.3 (C-3), 182.1 (C-4), 161.9 (C-5), 99.3 (C-6), 164.3 (C-7), 94.3 (C-8), 157.7 (C-9), 104.1 (C-10), 122.0 (C-1'), 113.8 (C-2'), 146.2 (C-3'), 150.1 (C-4'), 116.5 (C-5'), 119.4 (C-6')。该化合物的波谱数据与文献中的木犀草素<sup>[8]</sup>对照,基本一致,故鉴定该化合物为木犀草素。

化合物 5 该化合物为无色粉末。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 8.35 (1H, s, H-8), 8.14 (1H, s, H-2), 7.34 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 5.86 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, Rib-H-1), 3.55 ~ 4.59 (9H, H-Rib)。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 152.8 (C-2), 149.5 (C-4), 119.8 (C-5), 156.6 (C-6), 140.4 (C-8), 88.3 (C-1'), 73.9 (C-2'), 71.1 (C-3'), 86.3 (C-4'), 62.0 (C-5')。该化合物的波谱数据与文献<sup>[9]</sup>中的腺苷对照,基本一致,故鉴定该化合物为腺苷。

化合物 6 该化合物为淡黄色粉末,硫酸香草醛显蓝色。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 7.38 (1H, s, H-3), 5.67 (1H, s, H-7), 5.28 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-1), 4.48 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-1'), 4.35 (1H, br. s, H-6), 4.12 (1H, d, *J* = 15.2 Hz, H-10a), 4.00 (1H, d, *J* = 15.2 Hz, H-10b), 3.85 (1H, dd, *J* = 2.2, 11.6 Hz, H-6'a), 3.66 (1H, dd, *J* = 5.2, 11.6 Hz, H-6'b), 3.75 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.23 ~ 3.52 (4H, m, H-2', 3', 4', 5'), 2.98 (1H, t, *J* = 8.8 Hz, H-5), 2.88 (1H, m, H-9);<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 167.8 (C-11), 151.9 (C-3), 146.1 (C-8), 129.1 (C-7), 109.7 (C-4), 98.7 (C-1'), 95.2 (C-1), 79.6 (C-6), 77.4 (C-3'), 76.8 (C-5'), 73.4 (C-2'), 70.1 (C-4'), 61.2 (C-6'), 59.1 (C-10), 51.4 (OCH<sub>3</sub>), 45.9 (C-9), 43.0 (C-5)。该化合物的光谱数据与文献<sup>[10]</sup>中的鸡屎藤次苷甲酯对照,基本一致,故鉴定该化合物为鸡屎藤次苷甲酯。

化合物 7 该化合物为无色粉末,硫酸香草醛显紫黑色,L-B 反应阳性,推测该化合物为三萜类化合物。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 0.19 (1H, d,

*J* = 4 Hz, H-19a), 0.46 (1H, d, *J* = 4 Hz, H-19β), 0.89 (6H, s, 21-CH<sub>3</sub>, 28-CH<sub>3</sub>), 1.01 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 1.10 (3H, s, 26-CH<sub>3</sub>), 1.13 (3H, s, 30-CH<sub>3</sub>), 1.15 (3H, s, 27-CH<sub>3</sub>), 1.20 (3H, s, 29-CH<sub>3</sub>), 4.87 (1H, br. s, H-16a), 4.92 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 5.06 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'')。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 32.4 (C-1), 31.3 (C-2), 87.2 (C-3), 41.5 (C-4), 51.4 (C-5), 77.9 (C-6), 34.0 (C-7), 45.0 (C-8), 20.4 (C-9), 29.2 (C-10), 25.4 (C-11), 33.5 (C-12), 44.9 (C-13), 45.2 (C-14), 45.2 (C-15), 73.8 (C-16), 57.2 (C-17), 20.3 (C-18), 29.2 (C-19), 86.2 (C-20), 27.2 (C-21), 34.0 (C-22), 26.6 (C-23), 80.5 (C-24), 70.5 (C-25), 28.1 (C-26), 28.3 (C-27), 19.5 (C-28), 29.2 (C-29), 15.9 (C-30), 106.1 (C-1'), 74.0 (C-2'), 76.6 (C-3'), 70.5 (C-4'), 65.6 (C-5'), 103.4 (C-1''), 72.2 (C-2''), 77.3 (C-3''), 70.1 (C-4''), 76.7 (C-5''), 61.3 (C-6'')。以上数据与文献<sup>[11]</sup>报道基本一致,故鉴定该化合物为黄芪甲苷。

化合物 8 该化合物为物色粉末,硫酸香草醛显蓝紫色。<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 1.24 (3H, s, H-10), 1.68 (1H, d, *J* = 12.54 Hz, H-3α), 1.74 (1H, d, *J* = 10.8 Hz, H-7α), 1.90 (1H, d, *J* = 12.4 Hz, H-3β), 2.44 (1H, dd, *J* = 10.8 Hz, 6.6 Hz, H-7β), 2.51 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-5), 4.52 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1'), 4.50 (1H, dd, *J* = 11.7 Hz, 2.0 Hz, H-6'), 4.43 (1H, dd, *J* = 12.0, 1.7, 7.0 Hz, H-6'), 3.59 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-5'), 3.25-3.38 (3H, m, H-2'3'4'), 4.69 (2H, s, H-8), 5.37 (1H, s, H-9), 8.01 (2H, d, *J* = 7.5 Hz, H-2''6''), 7.59 (1H, t, *J* = 7.5 Hz, H-4''), 7.46 (2H, t, *J* = 7.5 Hz, H-3''5''), 7.05 (2H, s, H-galloyl)。<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, CD<sub>3</sub>OD-*d*<sub>4</sub>) δ: 89.3 (C-1), 87.2 (C-2), 44.4 (C-3), 106.2 (C-4), 43.8 (C-5), 72.0 (C-6), 22.9 (C-7), 61.6 (C-8), 102.2 (C-9), 19.6 (C-10), 100.0 (C-1'), 74.92.0 (C-2'), 75.2 (C-3'), 71.9 (C-4'), 77.0 (C-5'), 64.6 (C-6'), 131.2 (C-1''), 130.6 (C-2''), 129.6 (C-3''), 134.4 (C-4''), 129.6 (C-5''), 130.6 (C-6''), 168.0 (-COO), 121.4 (C-1'''), 110.2 (C-2'''), 146.6 (C-3'''), 139.9 (C-4'''), 146.6 (C-5'''), 110.2 (C-6'''), 168.1 (-COO)。将该化合物的波谱数据与文献<sup>[12]</sup>中的没食子酰芍药苷对照,基本一致,故鉴定该化合物为没食子酰芍药苷。

化合物9 该化合物为无色粉末,三氯化铁显蓝色,提示结构中2个以上有酚羟基。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, D<sub>2</sub>O) δ: 2.9(2H, m, H-7), 5.42(1H, dd, *J* = 7.0, 4.0 Hz, H-8), 6.81(1H, d, *J* = 1.5 Hz), 6.87(1H, d, *J* = 8.0 Hz), 6.75(1H, dd, *J* = 1.5, 8.0 Hz)。将该化合物与丹参素共薄层分析,该化合物的R<sub>f</sub>值与丹参素[13]一致,故鉴定该化合物为丹参素。

化合物10 该化合物为黄色粉末,三氯化铁显蓝色,提示结构含有酚羟基。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 6.82(1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 7.33(1H, dd, *J* = 8.5 Hz, H-6), 7.87(1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-7), 6.4(1H, d, *J* = 16.0 Hz, H-8), 6.74(1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2'), 6.60(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5'), 6.66(1H, dd, *J* = 1.5/8.0 Hz, H-6'), 3.25(1H, dd, *J* = 4.0/14.0 Hz, H-7'α), 3.06(1H, dd, *J* = 8.0, 14.0 Hz, H-7'β), 5.19(1H, dd, *J* = 4.0/8.0 Hz, H-8'), 7.33(1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-2''), 6.68(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5''), 7.30(1H, dd, *J* = 1.5/8.0 Hz, H-6''), 7.15(1H, s, H-8'')。 <sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ: 167.7 × 2(C-9, C-9'), 157.5(C-7'), 146.2(C-4), 144.9(C-7), 144.2(C-3'), 144.0(C-3'), 143.1(C-4'), 142.7(C-4'), 142.5(C-3), 130.7(C-2), 129.2(C-1'), 124.4(C-1), 121.6(C-6'), 120.1(C-1'), 117.9(C-6), 116.9(C-6'), 115.8(C-2'), 114.9(C-5'), 114.5(C-8), 114.0(C-5), 111.6(C-2'), 109.9(C-5'), 97.5(C-8'), 36.8(C-7'), 75.5(C-8')。将该化合物的波谱数据与文献[14]中的丹酚酸C对照,基本一致,故鉴定该化合物为丹酚酸C。

化合物11 黄色粉末,盐酸-镁粉反应和Molish反应阳性,提示该化合物为黄酮苷类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 12.9(-OH), 7.96(2H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.94(2H, d, *J* = 8.4 Hz), 6.44(1H, d, *J* = 2.0 Hz), 6.83(1H, d, *J* = 2.0 Hz), 6.87(1H, s), 5.06(1H, d, *J* = 6.9 Hz, H-1'), 3.60 ~ 3.20(11H, m, H-2', 3', 4', 5', H-6')。 <sup>13</sup>C-NMR(150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 182.2(C-4), 164.4(C-2), 163.1(C-7), 161.6(C-5), 161.3(C-4'), 157.1(C-9), 128.9(C-2', 6'), 121.2(C-1'), 116.2(C-3', 5'), 105.5(C-10), 103.3(C-3), 99.7(C-6), 94.9(C-8), 99.9(C-1''), 77.3(C-3''), 76.6(C-5''), 73.3(C-2''), 69.7(C-4''), 60.8(C-6'')。将该化合物的光谱数据与文献中的芹菜素对照<sup>[15]</sup>基本一致,故鉴定

该化合物为芹菜素-7-*O*-β-*D*葡萄糖苷。

#### 4 讨论

儿童紫癜性肾炎,属于免疫性疾病,对儿童的身体和发育均有较大损害,目前的临床治疗缺乏有效的药物,但中药治疗具有标本兼治的优势,辽宁中医学院附属医院的“免疫复方”在调节免疫,控制血尿、尿蛋白方面疗效显著,避免了激素治疗的弊端。为科学地开发利用临床有效方剂,本研究运用多种分离纯化手段,从免疫复方的大孔吸附树脂30%乙醇洗脱部分分得11个化合物,并鉴定其结构,为免疫复方的药效物质基础的初步研究提供了依据,为复方的优化和重组奠定了基础。

经与文献对照,免疫复方的大孔吸附树脂30%洗脱部分的化学成分与文献中报道的黄芪、丹参、牡丹皮、老头草的成分基本一致,提示该部分可能具有清除自由基、抑制脂质过氧化反应活性,同时具有改善红细胞携氧能力、提高肾脏器官含氧量的作用,如对大鼠肾缺血-再灌注损伤,具有一定的减轻脂质过氧化和清除氧自由基的作用<sup>[16]</sup>。化合物1具有氧化性应激、细胞凋亡等多种生物活性<sup>[5]</sup>,但化合物1未见从该复方中任何单味药中分离的报道,而且这一类型化合物也是首次从该复方的单味药中分离得到。由此可见,复方的化学成分与其单味药的化学成分有一定的差异,深入的复方物质基础研究十分必要。

#### [参考文献]

- [1] 张君,王莉,郑学民. 消斑愈肾颗粒剂对实验性IgA肾病大鼠治疗作用的实验研究[J]. 中国中西医结合杂志, 2003, 23(3): 112.
- [2] 张君,姜欣,王莉,等. 消斑愈肾颗粒剂对大鼠IgA肾病免疫调节的研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2002, 8(4): 37.
- [3] 张子忠,梁鑫森,张青,等. 中药配伍的统一分析方法研究I 单味药与复方的分离、特征组分的识别以及指纹对比[J]. 色谱, 2001, 19(3): 239.
- [4] 许枬,曹跃,周翎,等. 免疫复方的酚酸类成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(23): 193.
- [5] Laurent Soulere, Yves Queneau, Alain Doutheau. An expeditious synthesis of 4-hydroxy-2(*E*)-nonenal (4-HNE), its dimethyl acetal and of related compounds [J]. Chem Phys Lipids, 2007, 150(8): 239.
- [6] 张冰,陈晓辉,毕开顺. 三七花蕾化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(10): 557.
- [7] 任玉琳,杨峻山. 西藏雪莲花化学成分研究II[J]. 中国药理学杂志, 2001, 36(9): 590.

# 茜草提取物中大叶茜草素测定的方法研究

浦益琼, 王冰, 张彤\*, 陶建生, 丁越  
(上海中医药大学, 上海 201203)

**[摘要]** 目的: 建立茜草提取物中大叶茜草素的 HPLC 含量测定方法。方法: 采用 Ultimate XB-C<sub>18</sub> (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 流动相为甲醇-乙腈-0.2% 磷酸(25:50:25), 流速为 1 mL·min<sup>-1</sup>, 柱温 25 °C, 检测波长 250 nm。结果: 在该条件下, 大叶茜草素在 3.566~456.4 mg·L<sup>-1</sup> 线性关系良好( $r=0.9999$ ); 平均回收率为 98.97% (RSD 2.29%)。结论: 该方法准确、可靠, 操作简便, 可用于茜草提取物的质量控制方法。

**[关键词]** 茜草; 大叶茜草素; 高效液相色谱法

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)06-0094-03

## The Methodology Study on Mollugin Content Determination in Radix Rubiae Extracts

PU Yi-qiong, WANG Bing, ZHANG Tong\*, TAO Jian-sheng, DING Yue  
(Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a quantitative HPLC method for the determination of mollugin in extract from *Rubia cordifolia* L. **Method:** The determination was carried out on a Ultimate XB-C<sub>18</sub> column at 25 °C with methanol-acetonitrile-0.2% phosphoric acid (25: 50: 25) as mobile phase and detection wavelength at 250 nm. The flow rate was 1.0 mL · min<sup>-1</sup>. **Result:** The good linearity was obtained with the correlation coefficients ranged of 3.566-456.4 mg · L<sup>-1</sup> ( $r = 0.9999$ ). The average recovery rate was 98.97% (RSD 2.29%). **Conclusion:** This method is accurate and reliable with easy operation, which can be used in the quality control of extracts from *R. cordifolia*.

**[Key words]** *Rubia cordifolia* L.; mollugin; HPLC

**[收稿日期]** 2011-10-14

**[基金项目]** 教育部新世纪人才计划(NCET-10-0944);上海市曙光计划(10SG40);上海市创新团队及重点学科(J50302)

**[第一作者]** 浦益琼, 博士, 讲师, 从事中药制药技术与新制剂研究, Tel:021-51323068, E-mail:puyiq@163.com

**[通讯作者]** \* 张彤, 博士, 教授, 从事中药制药及质量标准研究, Tel:021-51322315, E-mail:zhangtdmj@hotmail.com

- [8] 张祎, 葛丹丹, 薛婧, 等. 火绒草黄酮类成分的分离与结构鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2011, 28(3): 186.
- [9] 潘春暖, 尤海丹, 贺杰. 火绒草正丁醇层化学成分的分离与鉴定[J]. 沈阳药科大学学报, 2010, 27(5): 436.
- [10] 张永勇, 罗佳波. 白花蛇舌草化学成分研究[J]. 中药材, 2008, 31(4): 522.
- [11] Hirota M. Astragalosides from hairy root cultures of *Astragalus membranaceus* [J]. Phytochemistry, 1994, 36(3): 665.
- [12] 张晓燕, 王金辉, 李铤. 白芍的化学成分研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2001, 18(1): 30.
- [13] 张义平, 陈鸿雁, 程伟贤, 等. 云南丽江丹参化学成分研究[J]. 中草药, 2008, 31(2): 226.
- [14] 周长新, 罗厚蔚, 丹羽正武. 丹参水溶性化学成分的研究[J]. 中国药科大学学报, 1999, 30(6): 411.
- [15] 潘春暖, 张国刚, 米文珍. 火绒草中的黄酮苷类成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2009, 26(11): 886.
- [16] 郭宪清, 张丽香, 姜秉荣, 等. 黄芪皂苷类组分的现代药理研究进展[J]. 中国药业, 2006, 15(12): 66.

[责任编辑 邹晓翠]