

# 黄荆子与蔓荆子特征图谱及酚类、黄酮类含量测定研究

李国卫, 何嘉莹, 刘潇晗, 邱韵静, 钟春琳, 吴文平, 索彩仙, 孙冬梅\*

广东一方制药有限公司 广东省中药配方颗粒企业重点实验室, 佛山 528244

**摘要:**通过特征图谱及多指标含量测定对黄荆子和蔓荆子进行对比研究,在采用 UPLC 建立黄荆子药材特征图谱方法的基础上通过高分辨质谱对其化学成分进行指认,指认了其中 9 个成分,分别为原儿茶酸 A、原儿茶醛、4-羟基苯甲酸、香草酸、异荭草苷、荭草苷、穗花牡荆苷、牡荆苷、异牡荆苷,并进行含量测定,15 批黄荆子与 12 批蔓荆子的 9 个成分均有一定的差异,从多批次的均值来看,黄荆子的原儿茶酸、原儿茶醛、4-羟基苯甲酸、香草酸、穗花牡荆苷的含量高于蔓荆子,异荭草苷、荭草苷的含量低于蔓荆子;另外牡荆苷、异牡荆苷在蔓荆子中未有检出。本研究采用 UPLC 特征图谱结合多指标含量测定对黄荆子及蔓荆子进行对比研究,为黄荆子及蔓荆子的药材质量控制和临床用药提供参考。

**关键词:**黄荆子;蔓荆子;高分辨质谱;特征图谱;含量测定

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2023)3-0379-09

DOI:10.16333/j.1001-6880.2023.3.003

## Study on characteristic chromatogram and content determination of phenols and flavonoids of *Vitidis Negundo Fructus* and *Vitidis Fructus*

LI Guo-wei, HE Jia-ying, LIU Xiao-han, QIU Yun-jing,  
ZHONG Chun-lin, WU Wen-ping, SUO Cai-xian, SUN Dong-mei\*

Guangdong Provincial Key Laboratory of Traditional Chinese Medicine Formula Granule,  
Guangdong Yifang Pharmaceutical Co., Ltd., Foshan 528244, China

**Abstract:** In order to study the differences between *Vitidis Negundo Fructus* and *Vitidis Fructus*, the characteristic chromatogram and multi-index content determination method was established. Based on the UPLC characteristic chromatogram of *Vitidis Negundo Fructus*, nine chemical components were identified by high resolution mass spectrometry (HRMS) then determined, which were protocatechuic acid A, protocatechualdehyde, 4-hydroxybenzoic acid, vanillic acid, isoorientin, orientin, agnuside, vitex and isovitex. The determination of 15 batches of *Vitidis Negundo Fructus* and 12 batches of *Vitidis Fructus* showed that there were differences among these nine components. The means of protocatechuic acid, protocatechualdehyde, 4-hydroxybenzoic acid, vanillic acid and agnuside for *Vitidis Negundo Fructus* were higher than *Vitidis Fructus* that isoorientin and orientin were lower, while vitexin and isovitexin were not detected in *Vitidis Fructus*. The UPLC characteristic chromatogram combined with multi-index content determination was applied to compare the differences between *Vitidis Negundo Fructus* and *Vitidis Fructus*, which provide a reference for their quality control and clinical medication.

**Key words:** *Vitidis Negundo Fructus*; *Vitidis Fructus*; HRMS; characteristic chromatogram; content determination

黄荆子,又名布荆子、黄金子,为马鞭草科植物牡荆 *Vitex negundo* L. var. *cannabifolia* (Sieb. et Zucc.) Hand. -Mazz. 或黄荆 *Vitex negundo* L. 的干燥成熟果实,生于山坡、路旁或灌丛中,主产于长江以南各地<sup>[1]</sup>。蔓荆子,又名蔓荆实、万荆子,为马鞭草

科植物单叶蔓荆 *Vitex trifolia* L. var. *simplicifolia* Cham. 或蔓荆 *Vitex trifolia* L. 的干燥成熟果实<sup>[2]</sup>,喜生于海滨沙滩地及湖畔,亦有栽培,分布于河北、辽宁、江苏、广东等地。由于蔓荆子和黄荆子同是马鞭草科植物的不同种的两种果实,性状较为相似,市场上偶有两者混用现象;在药效方面,蔓荆子具有疏散风热,清利头目的功效,多用于风热感冒头痛,齿龈肿痛,目赤多泪,目暗不明,头晕目眩;而黄荆子具有

汗咳平喘,理气止痛和胃散风的功效,多用于感冒咳嗽,慢支痰喘,脘腹呃逆,关节风痹。两者功效及临床应用均不同,不宜混为一物同用,因此,建立能有效鉴别两者的方法具有十分重要的意义。

黄荆子的化学成分主要包括挥发油类、黄酮类、木脂素类、二萜类、三萜类、甾体类、生物碱类以及小分子酚类等,针对其化学成分的研究则鲜有研究,而蔓荆子的化学成分类别与黄荆子基本一致,也是以萜类、黄酮类和酚酸类为主,但作为临床常用中药,蔓荆子质量分析方面的研究则比较成熟<sup>[3-9]</sup>。目前,关于两者的鉴别研究主要在理化鉴别及薄层鉴别上,部分文献<sup>[10]</sup>还报道了含量测定对比研究,但关于特征图谱报道甚少。另外黄荆子仅以地方习用品在各省的药材标准及炮制规范收载,并未收录在2020年版《中华人民共和国药典》收载,各地的标准及炮制规范也仅仅对其性状、鉴别、炮制等一些基本的项目进行了规定。现行的法定标准,除可从外观性状对其真伪进行主观判别外,不能对其进行客观判别,更不能对其优劣进行评价,加上破壁饮片、超微粉、配方颗粒等中药新型饮片与传统饮片相比,失去了其原有的外观形状,因此,对黄荆子的质量评价进行更深入的研究具有十分很重要的意义。近年来,通过建立特征/指纹图谱并结合高分辨质谱对其物质基础进行研究成为中药材质量评价体系建立的常见手段<sup>[11-14]</sup>,因此,本研究拟采用该方式对黄荆

子与蔓荆子进行对比研究,以期为两者的临床用药提供理论依据。

## 1 仪器与材料

Waters H-Class 型高效液相色谱仪(沃特斯公司); Thermo QE Focus Orbitrap 型高分辨质谱(赛默飞公司);XP26 型百万分之一天平(梅特勒-托利多公司)。

原儿茶酸(批号:110809-201906,含量:97.7%);原儿茶醛(批号:110810-201909,含量:99.6%);4-羟基苯甲酸(批号:101149-202204,含量:100%);香草酸(批号:110776-201503,含量:99.8%);异荳蔻苷(批号:111974-201401,含量:94.0%);荳蔻苷(批号:111777-202003,含量:98.0%);牡荆苷(批号:111687-202105,含量:99.1%)均为中国食品药品检定研究院提供;穗花牡荆苷(批号:CFN99203,含量:98.0%)为武汉天植生物科技有限公司提供;异牡荆苷对照品(批号:DSTDY005401;含量:98.75%)由成都乐美天医药科技有限公司提供。甲醇、甲酸、磷酸为色谱纯,其他试剂分析纯;水为超纯水。

本研究分别收集了黄荆子 15 批药材、蔓荆子 12 批药材,经广东一方制药有限公司孙冬梅主任中药师鉴定黄荆子为马鞭草科植物牡荆 *Vitex negundo* L. var. *cannabifolia* (Sieb. et Zucc.) Hand. -Mazz. 的干燥成熟果实、蔓荆子为马鞭草科植物单叶蔓荆 *Vitex trifolia* L. var. *simplicifolia* Cham. 的干燥成熟果实。样品信息见表 1。

表 1 样品信息表

Table 1 Sample information

| 编号<br>No. | 品种<br>Species | 产地信息<br>Information of origin | 编号<br>No. | 品种<br>Species | 产地信息<br>Information of origin |
|-----------|---------------|-------------------------------|-----------|---------------|-------------------------------|
| HJ1       | 黄荆子           | 广东韶关                          | MJ1       | 蔓荆子           | 江西九江                          |
| HJ2       | 黄荆子           | 安徽蚌埠                          | MJ2       | 蔓荆子           | 江西九江                          |
| HJ3       | 黄荆子           | 湖南衡阳                          | MJ3       | 蔓荆子           | 江西九江                          |
| HJ4       | 黄荆子           | 广西桂林                          | MJ4       | 蔓荆子           | 江西九江                          |
| HJ5       | 黄荆子           | 浙江金华                          | MJ5       | 蔓荆子           | 江西九江                          |
| HJ6       | 黄荆子           | 浙江金华                          | MJ6       | 蔓荆子           | 江西九江                          |
| HJ7       | 黄荆子           | 浙江金华                          | MJ7       | 蔓荆子           | 江西景德镇                         |
| HJ8       | 黄荆子           | 广东韶关                          | MJ8       | 蔓荆子           | 湖北黄冈                          |
| HJ9       | 黄荆子           | 广东韶关                          | MJ9       | 蔓荆子           | 湖北孝感                          |
| HJ10      | 黄荆子           | 广西桂林                          | MJ10      | 蔓荆子           | 湖北孝感                          |
| HJ11      | 黄荆子           | 广西桂林                          | MJ11      | 蔓荆子           | 江西九江                          |
| HJ12      | 黄荆子           | 广西桂林                          | MJ12      | 蔓荆子           | 江西九江                          |
| HJ13      | 黄荆子           | 广西桂平                          |           |               |                               |
| HJ14      | 黄荆子           | 广西桂平                          |           |               |                               |
| HJ15      | 黄荆子           | 广西桂平                          |           |               |                               |

## 2 方法与结果

### 2.1 对照品溶液的配制

取原儿茶酸对照品、原儿茶醛对照品、4-羟基苯甲酸对照品、香草酸对照品、异荭草苷对照品、荭草苷对照品、穗花牡荆苷对照品、牡荆苷对照品、异牡荆苷对照品适量,精密称定,加70%乙醇制成每1 mL各含20  $\mu\text{g}$ 的混合溶液,即得。

### 2.2 供试品溶液的制备

精密称定本品粉末(过三号筛)1 g,加70%甲醇25 mL,精密称定重量,超声处理(功率300 W,频率40 kHz)60 min,放冷,称定重量,用相应的溶剂补足重量,摇匀,滤过,即得。

### 2.3 液相色谱条件

选择Agilent ZORAX SB  $\text{C}_{18}$  (2.1  $\times$  100 mm, 1.8  $\mu\text{m}$ )为色谱柱;以乙腈为流动相A,以0.1%磷酸溶液为流动相B,梯度洗脱(0~15 min,7% $\rightarrow$ 17% A;15~20 min,17% $\rightarrow$ 19% A;20~22 min,19% $\rightarrow$ 90% A;22~30 min,90% A);检测波长为258 nm,进样量为1  $\mu\text{L}$ ,流速为0.3 mL/min,柱温为30  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 2.4 质谱条件

除流动相B为0.1%甲酸外,余下条件同“2.3”项。电喷雾离子源负离子模式(ESI<sup>-</sup>),喷雾电压为3.30 kV;毛细管温度为320  $^{\circ}\text{C}$ 。质谱扫描采用全扫描模式(full scan),扫描范围100.0~1 200.0  $m/z$ 。

### 2.5 特征图谱方法学验证

#### 2.5.1 精密度试验

取同一份供试品溶液(HJ10),按“2.3”项色谱条件连续进样6次,以7号峰异荭草苷为参照峰,分别计算13个共有峰的相对保留时间及相对峰面积的RSD均小于3%。表明仪器精密度良好。

#### 2.5.2 重复性试验

取同一批次药材(HJ10),采用“2.2”项下方法制备供试品溶液,平行制备六份,按“2.3”项色谱条件分别进样,以7号峰异荭草苷为参照峰,分别计算13个的相对保留时间及相对峰面积的RSD均小于3%。表明该方法重复性良好。

#### 2.5.3 稳定性试验

取同一份供试品溶液(HJ10),采用“2.3”项色谱条件,分别室温放置0、2、4、8、12、24 h进行测定,以7号峰异荭草苷为参照峰,分别计算13个的相对保留时间及相对峰面积的RSD均小于3%,表明样品在室温放置24 h稳定。

## 2.6 特征图谱的建立

### 2.6.1 共有峰的标定

取15批黄荆子样品及12批蔓荆子样品,按“2.2”项下方法制备,按“2.3”项下色谱条件,测定,记录色谱图,峰面积结果见下表。将所得色谱数据导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统(国家药典委员会,2012.0版)进行结果分析:黄荆子确定13个共有峰(见图1),蔓荆子确定10个共有峰(见图2),共有峰数目为9。

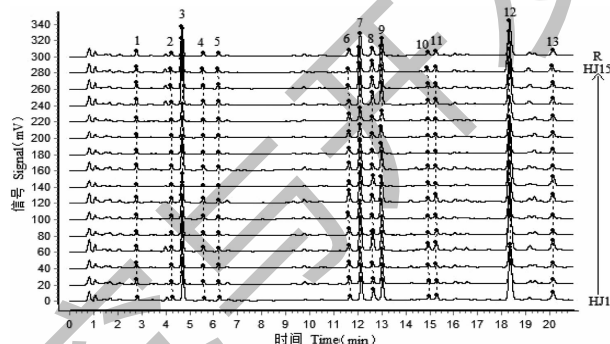


图1 15批黄荆子药材UPLC特征图谱共有峰

Fig. 1 Common peaks of 15 batches of *Vitis Negundo* Fructus in UPLC characteristic chromatogram

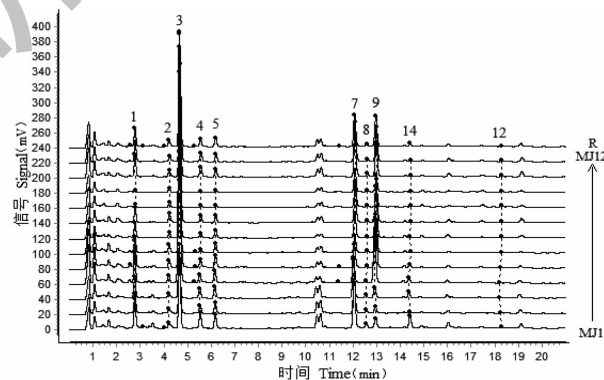


图2 12批蔓荆子药材UPLC特征图谱共有峰

Fig. 2 Common peaks of 12 batches of *Vitis Fructus* in UPLC characteristic chromatogram

### 2.6.2 色谱峰的指认

取“2.2”项下供试品溶液按“2.3”“2.4”项下液相色谱条件及质谱条件进行分析,通过数据库比对,初步指认了9个特征峰,结果见表2、图3。经与对照品色谱峰保留时间比对,结合DAD光谱分析,最终确定9个特征峰分别为1号峰原儿茶酸、2号峰原儿茶醛、3号峰4-羟基苯甲酸、5号峰香草酸、7号峰异荭草苷、8号峰荭草苷、9号峰穗花牡荆苷、10号峰牡荆苷、11号峰异牡荆苷(见图4)。

表2 黄荆子化学成分分析结果

Table 2 Analysis result of chemical components in *Vitiscis Negundo Fructus*

| 峰号<br>Peak No. | 保留时间<br>$t_R$ (min) | 分子式<br>Molecular<br>formula | $[M-H]^- /$<br>$[M+H]^+$ | 误差<br>Error<br>(ppm) | 质荷比 $m/z$            |                                   | 化合物<br>Compound                  |
|----------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|                |                     |                             |                          |                      | 母离子<br>Precursor ion | 子离子<br>Product ion                |                                  |
| 1              | 2.70                | $C_7H_6O_4$                 | 152.91                   | -1.3                 | 152.90               | 109.03, 91.02                     | 原儿茶酸<br>Protocatechuic acid      |
| 2              | 4.27                | $C_7H_6O_3$                 | 137.05                   | -7.6                 | 137.02               | 108.02, 93.03                     | 原儿茶醛<br>Protocatechualdehyde     |
| 3              | 4.61                | $C_7H_6O_3$                 | 137.02                   | -4.2                 | 137.03               | 93.03, 65.04                      | 4-羟基苯甲酸<br>4-Hydroxybenzoic acid |
| 5              | 6.56                | $C_8H_8O_4$                 | 166.90                   | 6.17                 | 166.90               | 151.93, 107.92                    | 香草酸<br>Vanillic acid             |
| 7              | 12.2                | $C_{21}H_{20}O_{11}$        | 447.11                   | 4.6                  | 447.09               | 327.05, 357.06,<br>299.06, 339.05 | 异荭草苷<br>Isoorientin              |
| 8              | 12.61               | $C_{21}H_{20}O_{11}$        | 447.12                   | -3.2                 | 447.09               | 327.05, 339.05,<br>357.06, 285.04 | 荭草苷<br>Orientin                  |
| 9              | 13.06               | $C_{22}H_{26}O_{11}$        | 465.11                   | -1.1                 | 465.14               | 137.02, 285.08                    | 穗花牡荆苷<br>Agnuside                |
| 10             | 14.99               | $C_{21}H_{20}O_{10}$        | 431.11                   | -3.1                 | 431.09               | 311.06, 283.06,<br>341.07, 323.06 | 牡荆苷<br>Vitexin                   |
| 11             | 15.32               | $C_{21}H_{20}O_{10}$        | 431.10                   | -3.2                 | 431.09               | 311.06, 413.09,<br>283.06, 341.07 | 异牡荆苷<br>Isovitexin               |

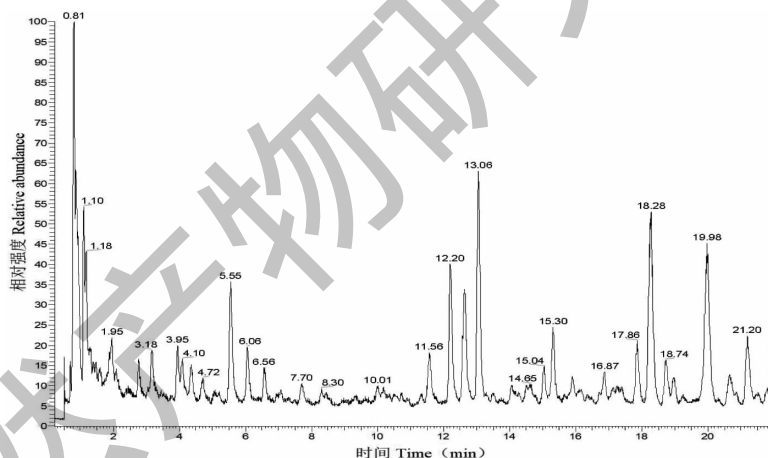


图3 黄荆子特征图谱总离子流图

Fig. 3 TIC chromatogram of *Vitiscis Negundo Fructus*

### 2.6.3 相似度评价结果

采用国家药典委员会推荐的“中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012.0版本)”分别对 HJ1 ~ HJ15、MJ1 ~ MJ12 共 27 批药材样品 UPLC 特征图谱进行数据处理,采用平均数,时间窗口为 0.1,自动匹配,分别以黄荆子、蔓荆子共有模式作为对照特征图谱,计算相似度系数。黄荆子、蔓荆子相似度均在 0.85 以上,表明同一药材不同批次间的化学成分组成基本一致,结果见表 3。

### 2.7 多指标成分含量测定

根据上述特征图谱研究情况,以已确认的 9 个成分作为测定指标,分别对黄荆子及蔓荆子样品进行含量测定。

#### 2.7.1 线性关系考察

分别精密吸取含原儿茶酸浓度为 98.2  $\mu\text{g/mL}$ 、原儿茶醛浓度为 131.9  $\mu\text{g/mL}$ 、4-羟基苯甲酸浓度为 123.3  $\mu\text{g/mL}$ 、香草酸浓度为 401.7  $\mu\text{g/mL}$ 、异荭草苷浓度为 100.76  $\mu\text{g/mL}$ 、荭草苷浓度为 1008.0

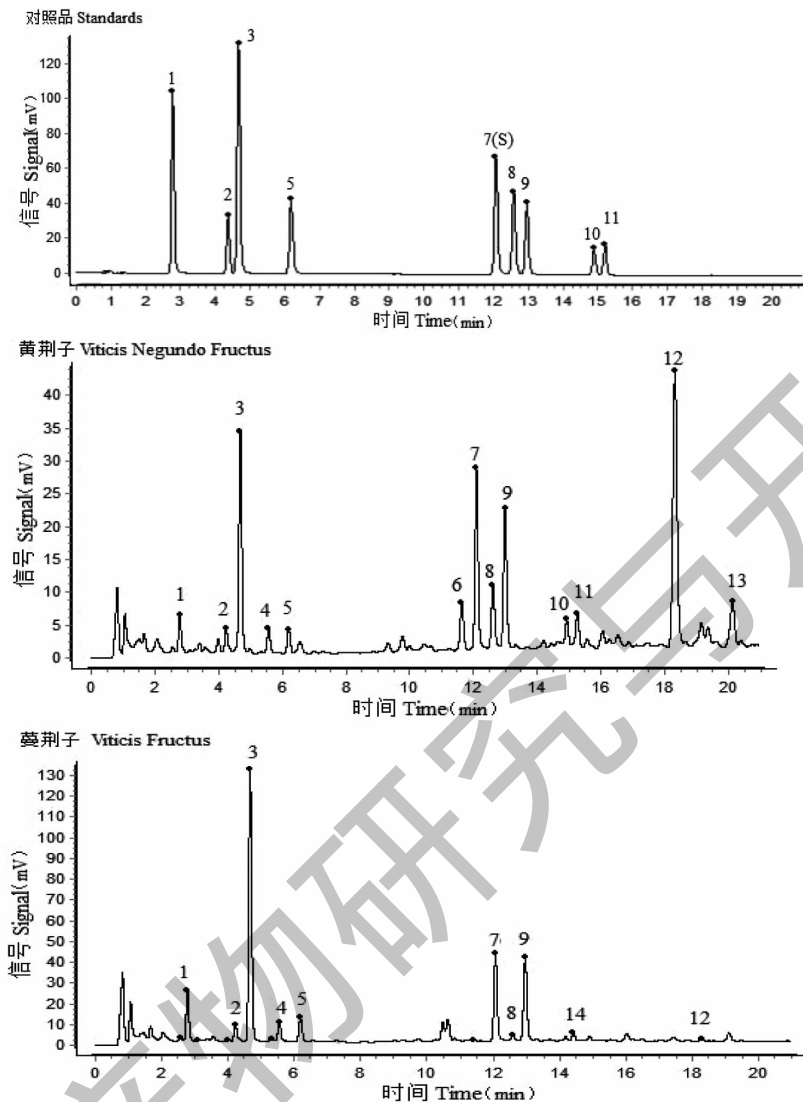


图4 混合对照品的UPLC图和黄荆子、蔓荆子的UPLC对照特征图谱

Fig. 4 UPLC chromatogram of mixed references and UPLC control characteristic chromatogram of *Vitis Negundo Fructus* and *Vitis Fructus*

注:1:原儿茶酸;2:原儿茶醛;3:4-羟基苯甲酸;5:香草酸;7:异荭草苷;8:荭草苷;9:穗花牡荆苷;10:牡荆苷;11:异牡荆苷。Note:1:Protocatechuic acid;2:Protocatechualdehyde;3:4-Hydroxybenzoic acid;5:Vanillic acid;7:Isoorientin;8:Orientin;9:Agnuside;10:Vitexin;11:Isovitexin.

表3 黄荆子与蔓荆子药材样品相似度评价结果

Table 3 Similarity evaluation results of *Vitis Negundo Fructus* and *Vitis Fructus*

| 编号 No. | 相似度 Similarity | 编号 No. | 相似度 Similarity |
|--------|----------------|--------|----------------|
| HJ1    | 0.985          | MJ1    | 0.973          |
| HJ2    | 0.985          | MJ2    | 0.973          |
| HJ3    | 0.972          | MJ3    | 0.995          |
| HJ4    | 0.981          | MJ4    | 0.933          |
| HJ5    | 0.972          | MJ5    | 0.857          |
| HJ6    | 0.985          | MJ6    | 0.975          |

续表 3 (Continued Tab. 3)

| 编号 No. | 相似度 Similarity | 编号 No. | 相似度 Similarity |
|--------|----------------|--------|----------------|
| HJ7    | 0.973          | MJ7    | 0.919          |
| HJ8    | 0.994          | MJ8    | 0.996          |
| HJ9    | 0.877          | MJ9    | 0.995          |
| HJ10   | 0.947          | MJ10   | 0.995          |
| HJ11   | 0.992          | MJ11   | 0.973          |
| HJ12   | 0.990          | MJ12   | 0.933          |
| HJ13   | 0.993          |        |                |
| HJ14   | 0.974          |        |                |
| HJ15   | 0.984          |        |                |

$\mu\text{g/mL}$ 、穗花牡荆苷浓度为  $127.4 \mu\text{g/mL}$ 、牡荆苷浓度为  $41.2 \mu\text{g/mL}$ 、异牡荆苷浓度为  $45.2 \mu\text{g/mL}$  的混合对照品溶液  $0.1$ 、 $0.5$ 、 $1$ 、 $2$ 、 $5 \text{ mL}$  置  $10 \text{ mL}$  量瓶

中,稀释定容,取上述母液及稀释液在“2.3”项色谱条件下分析,以待测成分浓度( $\mu\text{g/mL}$ )与峰面积拟合标准曲线,线性关系结果见表 4。

表 4 回归方程及线性范围  
Table 4 Regression equation and linear range

| 序号 No. | 成分 Component                  | 回归方程 Regression equation                    | 线性范围 Linear range ( $\mu\text{g/mL}$ ) | $r$     |
|--------|-------------------------------|---|--|---------|
| 1      | 原儿茶酸 Protocatechuic acid      | $y = 13\ 393\ 091.108\ 6x - 463.678\ 9$     | 9.82 ~ 98.2                            | 0.999 6 |
| 2      | 原儿茶醛 Protocatechualdehyde     | $y = 5\ 480\ 090.181\ 0x - 3\ 541.452\ 6$   | 13.2 ~ 131.9                           | 0.999 9 |
| 3      | 4-羟基苯甲酸 4-Hydroxybenzoic acid | $y = 20\ 630\ 460.118\ 8x - 9\ 138.110\ 0$  | 12.3 ~ 123.3                           | 1.000 0 |
| 4      | 香草酸 Vanillic acid             | $y = 13\ 640\ 893.293\ 6x - 22\ 795.694\ 7$ | 40.2 ~ 401.7                           | 1.000 0 |
| 5      | 异荭草苷 Isoorientin              | $y = 8\ 990\ 770.457\ 5x - 534.807\ 6$      | 10.8 ~ 100.76                          | 1.000 0 |
| 6      | 荭草苷 Orientin                  | $y = 9\ 699\ 016.581\ 5x - 16\ 865.642\ 1$  | 108.0 ~ 1 008.0                        | 1.000 0 |
| 7      | 穗花牡荆苷 Agnuside                | $y = 18\ 379\ 305.046\ 7x + 7\ 179.073\ 7$  | 12.7 ~ 127.4                           | 0.999 9 |
| 8      | 牡荆苷 Vitexin                   | $y = 10\ 180\ 349.103\ 5x - 1\ 622.000\ 0$  | 4.12 ~ 41.2                            | 1.000 0 |
| 9      | 异牡荆苷 Isovitexin               | $y = 10\ 317\ 993.520\ 6x - 2\ 175.500\ 0$  | 4.5 ~ 45.2                             | 1.000 0 |

### 2.7.2 精密度试验

取同一混合对照品溶液,在“2.3”项色谱条件下连续进样 6 次,测定峰面积,计算得上述 9 个成分的峰面积 RSD 均小于 3%,表明仪器精密度良好。

### 2.7.3 重复性试验

取同一批样品(HJ10),按“2.2”项下方法平行制备 6 份供试品溶液,进样分析,计算得上述 9 个成分的平均含量 RSD 均小于 3%,表明该方法重复性良好。

### 2.7.4 稳定性试验

取同一供试品溶液,于室温放置 0、2、4、8、12、24 h 进行测定,计算得上述 9 个成分峰面积的 RSD 小于 3%。表明供试品溶液室温放置 24 h 稳定。

### 2.7.5 加样回收试验

精密称取已知含量的样品  $0.1\text{g}$  (HJ10),共称取 6 份,分别加入一定量对照品溶液,按“2.2”项方法制备,进样分析并计算回收率,结果上述 9 个成分的平均加样回收率分别为 98.40%、99.87%、101.05%、99.15%、100.54%、100.43%、101.56%、98.71%、96.42%,RSD 均小于 3%。表明方法准确性良好。

### 2.7.6 含量测定结果

同法测定 15 批黄荆子及 12 批蔓荆子的含量,结果见表 5、表 6。15 批黄荆子与 12 批蔓荆子的 9 个成分均有一定的差异,从多批次的均值来看,黄荆子的原儿茶酸、原儿茶醛、4-羟基苯甲酸、香草酸、穗花牡荆苷的含量高于蔓荆子,异荭草苷、荭草苷的含

量低于蔓荆子;另外牡荆苷、异牡荆苷在蔓荆子中未 有检出。

表 5 15 批黄荆子饮片含量测定结果

Table 5 Content determination results of 15 batches of Viticis Negundo Fructus decoction pieces

| 编号<br>No. | 成分含量 Content of component(mg/g) |                                  |   |                         |                     |                 |                   |                |                    |
|-----------|---------------------------------|----------------------------------|---|-------------------------|---------------------|-----------------|-------------------|----------------|--------------------|
|           | 原儿茶酸<br>Protocatechuic<br>acid  | 原儿茶醛<br>Protocatechua<br>ldehyde | 4-羟基苯<br>甲酸<br>4-Hydroxyben-<br>zoic acid | 香草酸<br>Vanillic<br>acid | 异荜草苷<br>Isoorientin | 荜草苷<br>Orientin | 穗花牡荆苷<br>Agnuside | 牡荆苷<br>Vitexin | 异牡荆苷<br>Isovitexin |
| HJ1       | 0.05                            | 0.13                             | 0.26                                      | 0.06                    | 0.85                | 0.28            | 0.22              | 0.07           | 0.10               |
| HJ2       | 0.07                            | 0.15                             | 0.25                                      | 0.06                    | 0.74                | 0.16            | 0.21              | 0.05           | 0.07               |
| HJ3       | 0.07                            | 0.12                             | 0.24                                      | 0.06                    | 0.74                | 0.16            | 0.20              | 0.05           | 0.07               |
| HJ4       | 0.08                            | 0.15                             | 0.25                                      | 0.06                    | 1.07                | 0.49            | 0.20              | 0.14           | 0.18               |
| HJ5       | 0.06                            | 0.13                             | 0.22                                      | 0.05                    | 0.79                | 0.14            | 0.20              | 0.05           | 0.10               |
| HJ6       | 0.06                            | 0.13                             | 0.23                                      | 0.05                    | 0.73                | 0.14            | 0.21              | 0.05           | 0.09               |
| HJ7       | 0.08                            | 0.18                             | 0.28                                      | 0.06                    | 0.88                | 0.21            | 0.28              | 0.07           | 0.16               |
| HJ8       | 0.03                            | 0.13                             | 0.25                                      | 0.04                    | 0.85                | 0.28            | 0.25              | 0.07           | 0.07               |
| HJ9       | 0.08                            | 0.18                             | 0.29                                      | 0.06                    | 1.07                | 0.15            | 0.19              | 0.06           | 0.09               |
| HJ10      | 0.05                            | 0.09                             | 0.18                                      | 0.05                    | 0.49                | 0.13            | 0.11              | 0.03           | 0.05               |
| HJ11      | 0.05                            | 0.09                             | 0.2                                       | 0.05                    | 0.47                | 0.13            | 0.11              | 0.03           | 0.05               |
| HJ12      | 0.05                            | 0.09                             | 0.18                                      | 0.05                    | 0.49                | 0.14            | 0.10              | 0.03           | 0.06               |
| HJ13      | 0.08                            | 0.13                             | 0.43                                      | 0.07                    | 1.46                | 0.31            | 0.24              | 0.08           | 0.12               |
| HJ14      | 0.09                            | 0.12                             | 0.47                                      | 0.07                    | 1.38                | 0.30            | 0.25              | 0.08           | 0.09               |
| HJ15      | 0.08                            | 0.14                             | 0.42                                      | 0.07                    | 1.21                | 0.30            | 0.29              | 0.08           | 0.11               |
| 均值 Mean   | 0.06                            | 0.13                             | 0.28                                      | 0.06                    | 0.88                | 0.22            | 0.20              | 0.06           | 0.09               |

表 6 12 批蔓荆子饮片含量测定结果

Table 6 Content determination results of 12 batches of Viticis Fructus decoction pieces

| 编号<br>No. | 成分含量 Content of component(mg/g) |                                  |   |                         |                     |                 |                       |                |                    |
|-----------|---------------------------------|----------------------------------|---|-------------------------|---------------------|-----------------|-----------------------|----------------|--------------------|
|           | 原儿茶酸<br>Protocatechuic<br>acid  | 原儿茶醛<br>Protocat<br>echualdehyde | 4-羟基苯<br>甲酸<br>4-Hydroxyben-<br>zoic acid | 香草酸<br>Vanillic<br>acid | 异荜草苷<br>Isoorientin | 荜草苷<br>Orientin | 穗花<br>牡荆苷<br>Agnuside | 牡荆苷<br>Vitexin | 异牡荆苷<br>Isovitexin |
| MJ1       | 0.41                            | 0.27                             | 0.70                                      | 0.18                    | 1.34                | 0.14            | 0.12                  | -              | -                  |
| MJ2       | 0.28                            | 0.23                             | 0.60                                      | 0.14                    | 0.93                | 0.11            | 0.08                  | -              | -                  |
| MJ3       | 0.30                            | 0.23                             | 0.54                                      | 0.16                    | 0.96                | 0.11            | 0.12                  | -              | -                  |
| MJ4       | 0.42                            | 0.28                             | 2.50                                      | 0.17                    | 0.64                | 0.10            | 0.76                  | -              | -                  |
| MJ5       | 0.37                            | 0.27                             | 2.38                                      | 0.17                    | 0.60                | 0.09            | 0.65                  | -              | -                  |
| MJ6       | 0.22                            | 0.29                             | 1.02                                      | 0.13                    | 0.46                | 0.10            | 0.40                  | -              | -                  |
| MJ7       | 0.21                            | 0.23                             | 0.86                                      | 0.11                    | 0.61                | 0.07            | 0.63                  | -              | -                  |
| MJ8       | 0.22                            | 0.36                             | 1.10                                      | 0.11                    | 0.86                | 0.09            | 0.58                  | -              | -                  |
| MJ9       | 0.04                            | 0.23                             | 0.14                                      | 0.06                    | 0.66                | 0.08            | 0.14                  | -              | -                  |
| MJ10      | 0.03                            | 0.17                             | 0.13                                      | 0.06                    | 0.56                | 0.08            | 0.15                  | -              | -                  |
| MJ11      | 0.31                            | 0.29                             | 1.05                                      | 0.11                    | 1.09                | 0.11            | 0.42                  | -              | -                  |
| MJ12      | 0.28                            | 0.26                             | 0.98                                      | 0.11                    | 0.99                | 0.11            | 0.42                  | -              | -                  |
| 均值 Mean   | 0.26                            | 0.26                             | 1.00                                      | 0.13                    | 0.81                | 0.10            | 0.37                  | -              | -                  |

注:“-”为未检出。

Note:“-” is not detected.

### 3 讨论与结论

本研究以黄荆子及蔓荆子为研究对象,建立其有机酸类及黄酮类化学成分的 UPLC 特征图谱方法,通过高分辨质谱指认确定了其中的 9 个成分,分别为有机酸类成分原儿茶酸、原儿茶醛、4-羟基苯甲酸及黄酮类成分荜草苷、异荜草苷、穗花牡荆苷、牡荆苷、异牡荆苷,说明有机酸及黄酮类为黄荆子及蔓荆子的主要化学成分,与文献报道的一致,但两者的成分具有部分差异,均具有各自的独有成分,另外,多指标含量测定结果显示其共有成分也具有量的差异,两者的物质基础不一致可能该部分差异成分是导致两者功效及临床使用不一致的原因,其中黄荆子含有的牡荆苷与异牡荆苷为黄酮类成分,部分文献<sup>[15-18]</sup>提示该类成分对抗心肌缺血、抗氧化、抗炎、降血糖、抗肿瘤等方面显示出较好的药理作用。同时亦有文献报道<sup>[19]</sup>,牡荆苷具有脑保护、心肌保护、骨保护、抗肿瘤、抗病毒、抗炎等多种药理作用,黄荆子临床上除了与蔓荆子一样,可用于感冒咳嗽,慢支痰喘外,还可用于治疗脘腹呃逆,关节风痹,推测可能与其独有成分牡荆苷、异牡荆苷的药理活性有关。另外,牡荆苷与异牡荆苷在蔓荆子中未有检出,为黄荆子的专属性成分,且能反映出不同产地黄荆子药材的差异,建议可选择牡荆苷、异牡荆苷指标作为黄荆子的专属性评价指标,并结合其他含量较高的成分进行综合性评价,既能实现对黄荆子真伪的鉴别,也能体现不同来源黄荆子优劣的评价。

本研究建立的 UPLC 特征图谱方法较全面地反映了黄荆子的化学成分,并同法测定了已归属的 9 个特征性成分,分析方法迅速简便,可以有效区分黄荆子与蔓荆子,并对其有机酸类及黄酮类成分进行了研究,为黄荆子的进一步研究及质量控制提供了依据。

#### 参考文献

- 1 Jiangsu Chinese Medicinal Herbs Standard(江苏省中药材标准)[M]. Jiangsu: Jiangsu Medical Products Administration, 2016: 553.
- 2 Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China: Vol I(中华人民共和国药典:第一部)[M]. Beijing: China Medical Science Press, 2020: 379.
- 3 Li HQ. Chemical constituents and pharmacognostical identification of *Vitex negundo* var. *cannabifolia* fruits[D]. Shanghai: Shanghai Normal University(上海师范大学), 2015.

- 4 Zhao XX, Zheng CJ, Qin LP. Chemical constituents from fruits of *Vitex negundo* [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2012, 43: 2346-2350.
- 5 Shu ZH, Li HQ, Li Q, et al. Content determination of vitexdoin in the fruits of four *Vitex* species by HPLC method[J]. Pharm Care Tes(药学服务与研究), 2015, 15: 277-280.
- 6 Zhang ZP, Huang YL, Guo Y, et al. Chemical constituents from the fruits of *Vitex trifolia* var. *simplicifolia* by UHPLC-Q-Orbitrap HRMS[J]. J Chin Med Mater(中药材), 2021, 44: 1142-1148.
- 7 Jia M, Wang HL, Zhao XL, et al. Study on HPLC fingerprint and pattern recognition of *Vitex Fructus* from different origins[J]. China J Tradit Chin Med Pharm(中华中医药杂志), 2020, 35: 6306-6309.
- 8 Li GW, Wu WP, Suo CX, et al. Study on the HPLC fingerprint of *Vitex Fructus* before and after processing [J]. J Guangdong Pharm Univ(广东药科大学学报), 2020, 36: 200-204.
- 9 Zeng ZH, Bi XL, Jiang JY, et al. Study on quality control of *Vitex trifolia* L. var. *simplicifolia* Cham. fruit based on UPLC fingerprints and multi-index determination [J]. J Chin Med Mater(中药材), 2020, 43: 653-659.
- 10 Luo GN, Wang Y, Li HQ, et al. Qualitative and quantitative identification of *Vitex negundo* var. *cannabifolia* fruits and *Vitex negundo* fruits [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2017, 48: 3624-3628.
- 11 Wang J, Yao ZN, Zhang JQ, et al. Study on chemical components and chromatographic fingerprints of Ginseng Dispensing Granules based on UPLC-Q-TOF-MS [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2022, 53: 3286-3294.
- 12 Liu X, Wang L, Yao S, et al. Chemical variance in different parts of *Eucommia ulmoides* by HPTLC, TLC/MS and HPLC hyphenated techniques [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药): 1-10[2022-09-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20220513.1319.004.html>.
- 13 Chen TT, Yu M, Li FX, et al. Chemical profile of herbal medicine aloe by UPLC-Q-TOF/MS and its UPLC fingerprinting [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2022, 53: 2470-2479.
- 14 Wu YJ, Chen TB, Ji YQ, et al. Chemical comparison of two *Polygonum chinense* varieties by UHPLC-QTOF-MSMS [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2019, 31: 638-642.
- 15 Xu JL. Study on chemical components of *Vitex negundo* var. *cannabifolia* fruit and preclinical pharmacokinetics of casticin [D]. Shanghai: Second Military Medical University(第二军医大学), 2012.