

文章编号:1008-1534(2019)06-0422-07

## 山楂标准汤剂的 HPLC 特征图谱研究

郝磊<sup>1</sup>, 孙福仁<sup>1</sup>, 高晗<sup>1</sup>, 李雪利<sup>1</sup>, 田方<sup>1</sup>, 李振江<sup>1</sup>, 李军山<sup>1,2</sup>

(1.神威药业集团有限公司,河北石家庄 051430;2.河北省中药配方颗粒工程技术研究中心,河北石家庄 050200)

**摘要:**为了进一步研究山楂配方颗粒的质量控制方法,以山楂标准汤剂为研究对象,采用高效液相色谱仪与 GL science C<sub>18</sub>(4.6 mm×250 mm,5.0 μm)色谱柱,以乙腈-0.4%磷酸为流动相,柱温为 30 ℃,流速为 1.0 mL/min,检测波长为 254 nm,应用特征图谱技术以及中药指纹图谱相似度评价软件提取山楂标准汤剂特征图谱中的特征成分。研究表明,15 批山楂标准汤剂中共确定了 7 个特征峰,分离度较好,且峰面积较大,易于识别,使用参照物标定了 3 个特征峰成分,各共有峰相对保留时间的 RSD 值小于 2.5%。所建立的山楂标准汤剂 HPLC 特征图谱方法可靠、稳定,为山楂配方颗粒质量控制提供了一定的参考。

**关键词:**中药化学;山楂标准汤剂;特征图谱;绿原酸;金丝桃苷;异槲皮苷

中图分类号:R284.1 文献标志码:A doi: 10.7535/hbgykj.2019yx06009

### Study of the standard decoction of *Crataegi fructus* based on HPLC feature chromatograms

HAO Lei<sup>1</sup>, SUN Furen<sup>1</sup>, GAO Han<sup>1</sup>, LI Xueli<sup>1</sup>, TIAN Fang<sup>1</sup>, LI Zhenjiang<sup>1</sup>, LI Junshan<sup>1,2</sup>

(1.Shineway Pharmaceutical Group Company Limited, Shijiazhuang, Hebei 051430, China; 2.TCM Formula Granule Engineering Technology Research Center of Hebei, Shijiazhuang, Hebei 050200, China)

**Abstract:** In order to study the quality control method of *Crataegi fructus* formula granules, the standard decoction of *Crataegi fructus* is taken as the research object, the GL science C<sub>18</sub>(4.6 mm×250 mm, 5.0 μm) chromatograms column are used. Acetonitrile-0.4% phosphoric acid is mobile phase, the column temperature is 30 ℃, the flow rate is 1.0 mL/min, and the detection wavelength is 254 nm. The characteristic components in the characteristic of the standard decoction of *Crataegi fructus* are extracted by using characteristic atlas technology and similarity evaluation software of traditional Chinese medicine fingerprint. The results show that there are 7 characteristic peaks in 15 batches of *Crataegi fructus* standard decoction. The separation degree is good, and the peak area is large and easy to identify. Three characteristic peaks are calibrated with reference substance. RSD value of relative retention time of each common peak is less than 2.5%. The established characteristic chromatographic method of *Crataegi fructus* standard decoction is reliable and stable, which provides a reference for the quality control

收稿日期:2019-07-04;修回日期:2019-08-28;责任编辑:张士莹

基金项目:河北省科技计划项目(16272510)

第一作者简介:郝磊(1989—),男,河北保定人,工程师,主要从事配方颗粒工艺规程方面的研究。

通信作者:孙福仁。E-mail:sfptom@163.com

郝磊,孙福仁,高晗,等.山楂标准汤剂的 HPLC 特征图谱研究[J].河北工业科技,2019,36(6):422-428.

HAO Lei, SUN Furen, GAO Han, et al. Study of the standard decoction of *Crataegi fructus* based on HPLC feature chromatograms[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2019, 36(6): 422-428.

of *Crataegi fructus* formula granules.

**Keywords:** chemistry of Chinese material medica; the standard dection of *Crataegi fructurs*; feature chromatograms; chlorogenic acid; hypericin; isoquercetin

山楂为蔷薇科植物山里红 *Cralaegus pinnatifida* Bge. var. major N.E.Br. 或山楂 *Crataegus pinnatifida* Bge. 的干燥成熟果<sup>[1]</sup>。山楂中含有多种黄酮类成分,如牡荆素鼠李糖苷、槲皮素、金丝桃苷、槲皮素-3-O- $\beta$ -D-6-乙酰基吡喃葡萄糖苷、槲皮素-3-O- $\beta$ -D-吡喃葡萄糖苷及槲皮素-3-O- $\beta$ -D-6-乙酰基吡喃阿洛糖苷;还含有枸橼酸、牡荆素、熊果酸、绿原酸等有机酸类<sup>[2-3]</sup>。山楂为常用中药,临床应用广泛。现代药理学研究表明,山楂具有抗炎、抗氧化、抗肿瘤、降血压等功效,山楂中的总黄酮对动物心肌缺血具有治疗作用,所含的有机酸具有促进消化等功效<sup>[4-5]</sup>。

已有研究表明,使用 HPLC 建立指纹图谱方法可用于对不同植物来源山楂药材的鉴别<sup>[6-7]</sup>。彭灿等<sup>[8]</sup>采用乙腈-冰乙酸缓冲溶液,对山楂中的有机酸类成分进行了指纹图谱分析,建立的指纹图谱方法符合相关要求;邹录惠等<sup>[9]</sup>利用固相萃取 SPE 技术,结合 HPLC 指纹图谱方法,对山楂药材中的总黄酮类成分进行分析,确定了 10 个共有峰成分,并指认了 4 个共有峰;李晓亮等<sup>[10]</sup>对不同产地的山楂叶进行了指纹图谱分析,发现山西晋城山楂叶的色谱峰较多。目前,未见山楂标准汤剂特征图谱的相关文献。本文以由不同产地山楂饮片制备而成的标准汤剂为研究对象,通过建立特征图谱方法,对不同产地的山楂标准汤剂进行分析,以期山楂配方颗粒的质量控制提供参考。

## 1 主要仪器与试剂

### 1.1 仪器

岛津 LC-20AT 高效液相色谱仪,日本岛津株式会社提供;GL science C<sub>18</sub> 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5.0  $\mu$ m);CP225D 型电子分析天平,赛多利斯公司提供;KH3200E 型超声波清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司提供;电加热套,北京科伟永兴仪器有限公司提供;真空旋转蒸发仪,上海申科生物技术有限公司提供;LGJ-12 压盖型真空冷冻干燥机,河南兄弟仪器设备有限公司提供;圆底烧瓶,量筒,烧杯。

### 1.2 试剂

绿原酸对照品,批号为 110737-201516,购自中国药品生物制品检定所;金丝桃苷对照品,批号为 111521-201005,购自中国药品生物制品检定所;异槲

皮苷对照品,批号为 111809-201105,购自中国药品生物制品检定所;磷酸,分析纯,批号为 20170309,天津市科密欧化学试剂有限公司提供;甲醇,色谱纯,批号为 20170313,天津市科密欧化学试剂有限公司提供;乙腈,色谱纯,批号为 20171213,天津市科密欧化学试剂有限公司提供;水为自制纯化水。

### 1.3 15 批山楂标准汤剂的制备

#### 1.3.1 山楂饮片来源

15 批山楂饮片采购于山西、河北、山东产地的市场,经企业质控中心检验,15 批饮片均符合《中华人民共和国药典》2015 版“山楂”项下的相关要求<sup>[1]</sup>。详见表 1。

表 1 15 批山楂饮片来源及批号

Tab.1 Sources and batch numbers of 15 batches of *Crataegi fructus*

编号	产地	饮片批号
S1	山西省绛县	19011611
S2	山西省祁县	19011612
S3	山西省侯马县	19011613
S4	河北省赤城县	19011614
S5	河北省青龙县	19011615
S6	河北省丰宁县	19011616
S7	山西省芮城县	19011617
S8	山东省平邑县	19011618
S9	山东省平邑县	19011619
S10	山东省郑城县	19011811
S11	山东省平邑县	19011812
S12	山东省平邑县	19011813
S13	山东省费县	19011814
S14	山东省平邑县	19011815
S15	山东省平邑县	19011816

#### 1.3.2 山楂标准汤剂制备方法

分别取 15 批山楂饮片约 100.0 g,除去可见异物(石头、尘土等),转移至圆底烧瓶中,加入饮片量 8 倍的水,浸泡 30 min。大火加热至沸腾,改小火煎煮 30 min,过 0.074 mm 滤网,将滤液快速冷却。在药渣中加入饮片量 6 倍的水,大火加热至沸腾,改小火煎煮 20 min,过 0.074 mm 滤网,将滤液快速冷却。合并 2 次煎液。将提取液用旋转蒸发仪于 60  $^{\circ}$ C 浓缩,浓缩至生药量与浓缩液体积比约为 1 : 3

时为宜。将浓缩液使用冷冻干燥机干燥。

## 2 方法与结果

### 2.1 色谱条件

岛津 LC-20AT 高效液相色谱仪, 色谱柱为 GL science C<sub>18</sub> (4.6 mm×250 mm, 5.0 μm), 流速为 1.0 mL/min, 柱温为 30 °C, 检测波长为 254 nm, 进样量为 10 μL, 流动相为乙腈(A)-0.4%磷酸(B)。梯度洗脱程序见表 2。

表 2 梯度洗脱条件

Tab.2 Gradient elution condition

时间/min	φ(流动相 A)/%	φ(流动相 B)/%
0	5	95
10	15	85
20	35	65
25	40	60
35	55	45
40	75	25
42	75	25
43	5	95

### 2.2 对照品溶液的制备

取绿原酸、金丝桃苷、异槲皮苷对照品, 精密称定 4, 4.5, 2 mg, 转移至 50 mL 容量瓶中。加入 50%(体积分数, 下同)的甲醇制成每 1 mL 含 80 μg 的绿原酸溶液, 加甲醇制成每 1 mL 含 90 μg 的金丝桃苷溶液, 加甲醇制成每 1 mL 含 40 μg 的异槲皮苷溶液, 作为对照品溶液。

### 2.3 供试品溶液的制备

取标准汤剂 0.40 g, 精密称定, 置于具塞锥形瓶中。精密加入 70% 甲醇 25 mL, 超声处理(功率为 250 W, 频率为 40 kHz) 30 min, 再称定质量, 用 70% 甲醇补足减失的质量, 摇匀, 过滤, 即得。

## 2.4 方法学考察

### 2.4.1 精密度考察

取山楂标准汤剂样品(S9)0.40 g, 按供试品溶液制备项下所述方法制备供试品溶液, 依照“2.1”项所述色谱条件, 连续进样测定 5 次。将所得色谱图导入 2008 版《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》, 并以共有色谱峰 5 为参照, 计算各特征峰的相对保留时间与相对峰面积的 RSD 值。特征峰相对保留时间的 RSD 值为 0.00%~0.27%, 相对峰面积的 RSD 值为 0.00%~2.35%, 均小于 5.00%。说明该仪器的精密度符合分析方法的要求, 详见表 3 和表 4。

表 3 精密度相对保留时间

Tab.3 Relative retention time of precision

编号	峰 1/ 峰 5	峰 2/ 峰 5	峰 3/ 峰 5	峰 4/ 峰 5	峰 5/ 峰 5	峰 6/ 峰 5	峰 7/ 峰 5
S1	0.269	0.502	0.547	0.590	1.000	1.454	1.469
S2	0.268	0.502	0.546	0.589	1.000	1.455	1.469
S3	0.268	0.501	0.546	0.589	1.000	1.455	1.470
S4	0.268	0.501	0.545	0.589	1.000	1.455	1.470
S5	0.267	0.501	0.545	0.588	1.000	1.455	1.469
RSD 值/%	0.27	0.12	0.11	0.10	0.00	0.03	0.03

表 4 精密度相对峰面积

Tab.4 Relative peak area of precision

编号	峰 1/ 峰 5	峰 2/ 峰 5	峰 3/ 峰 5	峰 4/ 峰 5	峰 5/ 峰 5	峰 6/ 峰 5	峰 7/ 峰 5
S1	0.309	0.239	0.328	0.167	1.000	0.682	0.493
S2	0.306	0.234	0.321	0.166	1.000	0.675	0.487
S3	0.306	0.237	0.326	0.166	1.000	0.683	0.491
S4	0.306	0.228	0.322	0.168	1.000	0.675	0.482
S5	0.308	0.232	0.327	0.158	1.000	0.680	0.492
RSD 值/%	0.47	1.76	0.91	2.35	0.00	0.57	0.89

### 2.4.2 重复性考察

取山楂标准汤剂(S9)0.40 g, 按供试品溶液制备所述方法, 平行制备 5 个样品溶液, 依照“2.1”项所述色谱条件进行测定。将所得色谱图导入 2008 版《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》, 以共有色谱峰 5 为参照, 计算各特征峰的相对保留时间与相对峰面积的 RSD 值。特征峰相对保留时间的 RSD 值为 0.00%~0.86%, 相对峰面积的 RSD 值为 0.00%~3.05%, 均小于 5.00%, 说明该方法的重复性符合分析方法要求, 详见表 5 和表 6。

表 5 重复性相对保留时间

Tab.5 Relative retention time of repeatability

编号	峰 1/ 峰 5	峰 2/ 峰 5	峰 3/ 峰 5	峰 4/ 峰 5	峰 5/ 峰 5	峰 6/ 峰 5	峰 7/ 峰 5
S1	0.268	0.500	0.545	0.589	1.000	1.453	1.464
S2	0.268	0.500	0.545	0.582	1.000	1.456	1.461
S3	0.266	0.496	0.542	0.582	1.000	1.441	1.472
S4	0.268	0.500	0.545	0.589	1.000	1.431	1.470
S5	0.266	0.497	0.540	0.586	1.000	1.428	1.461
RSD 值/%	0.37	0.36	0.40	0.55	0.00	0.86	0.35

表 6 重复性相对峰面积

Tab.6 Relative peak area of repeatability

编号	峰 1/ 峰 5	峰 2/ 峰 5	峰 3/ 峰 5	峰 4/ 峰 5	峰 5/ 峰 5	峰 6/ 峰 5	峰 7/ 峰 5
S1	0.309	0.239	0.328	0.167	1.000	0.682	0.493
S2	0.305	0.244	0.320	0.172	1.000	0.687	0.492
S3	0.304	0.241	0.323	0.163	1.000	0.684	0.487
S4	0.322	0.242	0.343	0.173	1.000	0.726	0.522
S5	0.301	0.226	0.319	0.165	1.000	0.685	0.485
RSD 值/%	2.63	2.91	2.97	2.53	0.00	2.70	3.05

## 2.4.3 稳定性考察

取山楂标准汤剂(S9)0.40 g,按供试品溶液制备所述方法,制备样品溶液,依照“2.1”项所述色谱条件,对同一样品溶液分别于 0,2,4,6,8 h 测定。将所得色谱图导入 2008 版《中药色谱指纹图谱相似度评价系统》,并以色谱峰 5 为参照,计算各特征峰相对保留时间与相对峰面积的 RSD 值。特征峰相对保留时间的 RSD 值为 0.00%~0.89%,相对峰面积的 RSD 值为 0.00%~2.95%,均小于 5.00%,说明样品在 8 h 以内测定,稳定性符合分析方法的要求。详见表 7 和表 8。

表 7 稳定性相对保留时间

Tab.7 Relative retention time of stability

编号	峰 1/ 峰 5	峰 2/ 峰 5	峰 3/ 峰 5	峰 4/ 峰 5	峰 5/ 峰 5	峰 6/ 峰 5	峰 7/ 峰 5
S1	0.268	0.501	0.545	0.589	1.000	1.456	1.470
S2	0.269	0.502	0.544	0.591	1.000	1.457	1.475
S3	0.265	0.497	0.539	0.601	1.000	1.449	1.467
S4	0.264	0.500	0.544	0.590	1.000	1.451	1.459
S5	0.268	0.501	0.545	0.589	1.000	1.456	1.470
RSD 值/%	0.80	0.34	0.47	0.89	0.00	0.23	0.39

表 8 稳定性相对峰面积

Tab.8 Relative peak area of stability

编号	峰 1/ 峰 5	峰 2/ 峰 5	峰 3/ 峰 5	峰 4/ 峰 5	峰 5/ 峰 5	峰 6/ 峰 5	峰 7/ 峰 5
S1	0.309	0.239	0.328	0.167	1.000	0.682	0.493
S2	0.305	0.244	0.320	0.172	1.000	0.687	0.492
S3	0.301	0.226	0.319	0.165	1.000	0.685	0.485
S4	0.306	0.237	0.326	0.166	1.000	0.683	0.491
S5	0.322	0.242	0.343	0.173	1.000	0.726	0.522
RSD 值/%	2.57	2.85	2.90	2.16	0.00	2.73	2.95

## 2.5 15 批山楂标准汤剂特征图谱的测定

对 15 批山楂标准汤剂按照“2.1”项所述色谱条件进行样品处理及测定,结果见图 1。通过对 15 批山楂标准汤剂特征图谱进行分析,确定了 7 个特征峰。通过查阅相关文献<sup>[8-9]</sup>,并与标准品保留时间及紫外最大吸收比对,指认了 7 个特征峰中的 3 个成分:5 号峰为绿原酸,6 号峰为金丝桃苷,7 号峰为异槲皮苷。详见图 2。

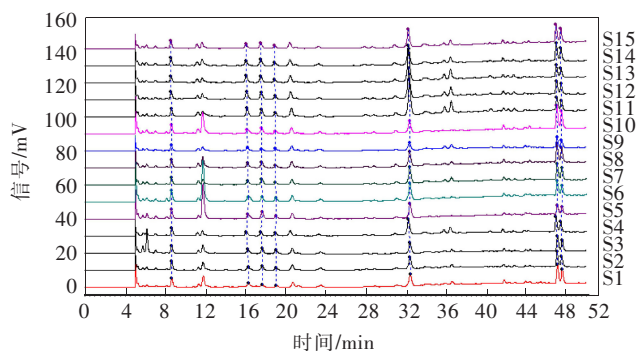


图 1 15 批山楂标准汤剂 HPLC 特征图谱匹配

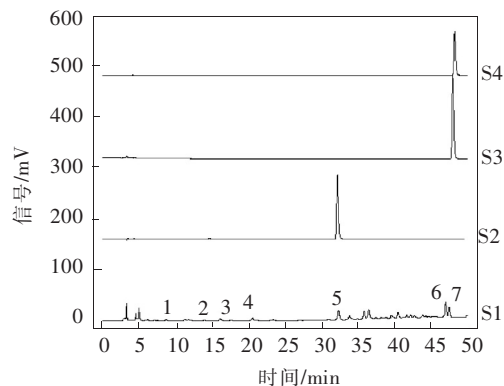
Fig.1 HPLC chromatograms of 15 batches of *Crataegi fructus* standard decoctionS1—山楂标准汤剂对照图谱;S2—绿原酸;  
S3—金丝桃苷;S4—异槲皮苷。

图 2 山楂标准汤剂对照图谱

Fig.2 Control of *Crataegi fructus* standard decoction

## 2.6 数据分析

采用《中药色谱指纹图谱和相似度评价系统》,选取时间窗宽度为 0.1 min,以中位数生成对照色谱图,经过多点校正后自动匹配,生成山楂标准汤剂 HPLC 特征图谱对照图谱。15 批山楂标准汤剂 7 个特征峰中 5 号特征峰(绿原酸)峰面积稳定,分离度良好,故选其作为参比峰。各共有峰的相对保留时间(RRT)和相对峰面积(RPA)分别见表 9 和表 10。

表 9 15 批山楂标准汤剂特征峰相对保留时间

Tab.9 Relative retention time of 15 batches of *Crataegi fructus* standard decoction

项目	$t_1/t_5$	$t_2/t_5$	$t_3/t_5$	$t_4/t_5$	$t_5/t_5$	$t_6/t_5$	$t_7/t_5$
S1	0.267	0.503	0.545	0.588	1.000	1.452	1.467
S2	0.267	0.502	0.545	0.587	1.000	1.452	1.467
S3	0.266	0.502	0.545	0.587	1.000	1.454	1.468
S4	0.269	0.499	0.544	0.589	1.000	1.456	1.471
S5	0.267	0.502	0.545	0.587	1.000	1.453	1.468
S6	0.266	0.504	0.545	0.587	1.000	1.453	1.467
S7	0.266	0.501	0.545	0.587	1.000	1.454	1.468
S8	0.266	0.501	0.545	0.587	1.000	1.454	1.468
S9	0.266	0.501	0.545	0.588	1.000	1.455	1.469
S10	0.266	0.501	0.545	0.587	1.000	1.454	1.469
S11	0.266	0.500	0.545	0.588	1.000	1.454	1.469
S12	0.266	0.499	0.544	0.587	1.000	1.456	1.470
S13	0.266	0.498	0.544	0.587	1.000	1.456	1.471
S14	0.266	0.498	0.544	0.587	1.000	1.457	1.471
S15	0.265	0.498	0.543	0.587	1.000	1.457	1.471
AVE	0.266	0.501	0.545	0.587	1.000	1.454	1.469
SD	0.001	0.002	0.001	0.001	0.000	0.002	0.002
RSD 值/%	0.34	0.38	0.12	0.11	0.00	0.11	0.10

表 10 15 批山楂标准汤剂特征峰相对峰面积

Tab.10 Relative peak area of 15 batches of *Crataegi fructus* standard decoction

项目	$A_1/A_5$	$A_2/A_5$	$A_3/A_5$	$A_4/A_5$	$A_5/A_5$	$A_6/A_5$	$A_7/A_5$
S1	0.499	0.278	0.217	0.144	1.000	1.127	0.848
S2	0.552	0.280	0.349	0.212	1.000	0.956	0.653
S3	0.519	0.436	0.491	0.359	1.000	1.046	0.782
S4	0.389	0.231	0.249	0.201	1.000	0.706	0.496
S5	0.468	0.416	0.493	0.207	1.000	0.496	0.386
S6	0.459	0.387	0.254	0.202	1.000	0.649	0.444
S7	0.314	0.243	0.367	0.113	1.000	0.745	0.582
S8	0.378	0.316	0.385	0.155	1.000	0.938	0.721
S9	0.475	0.366	0.228	0.256	1.000	0.778	0.490
S10	0.511	0.399	0.430	0.203	1.000	1.454	1.094
S11	0.169	0.228	0.196	0.102	1.000	0.273	0.210
S12	0.190	0.264	0.230	0.111	1.000	0.352	0.260
S13	0.153	0.202	0.199	0.083	1.000	0.296	0.220
S14	0.313	0.257	0.346	0.148	1.000	0.681	0.505
S15	0.327	0.247	0.314	0.157	1.000	0.736	0.563
AVE	0.381	0.303	0.317	0.177	1.000	0.749	0.550
SD	0.133	0.077	0.102	0.070	0.000	0.325	0.244
RSD 值/%	34.86	25.45	32.22	39.72	0.00	43.38	44.38

各共有峰相对保留时间的 RSD 值小于 2.5%,说明各产地山楂的化学成分差异较小;相对峰面积的 RSD 值较大,范围为 0.00%~44.38%,说明不同产地山楂标准汤剂所含化学成分的相对含量相差较大。

15 批山楂标准汤剂中共有 7 个特征峰,分离度较好,且峰面积较大,易于识别。因此,以上述 7 个共有峰作为特征峰,以 5 号共有峰作为 S 峰,相对保留时间值  $\pm 8\%$  为控制范围,规定值如下:0.27(峰 1)、0.50(峰 2)、0.55(峰 3)、0.59(峰 4)、1.00(峰 S)、1.45(峰 6)、1.47(峰 7)。

### 3 讨论

#### 3.1 色谱条件的考察

通过实验分别考察了乙腈-水、乙腈-0.1%磷酸、乙腈-0.4%磷酸 3 个流动相体系<sup>[11]</sup>。结果表明,采用乙腈-0.4%磷酸时,特征图谱中的主要色谱峰分离较好,基线波动小,因此,确定采用乙腈-0.4%磷酸作为流动相。

#### 3.2 提取溶剂的比较

通过对 50%、70% 甲醇水与 100% 甲醇进行比较,发现以 70% 甲醇提取的样品中色谱峰的个数较多,峰形较好,故选择 70% 甲醇作为提取溶剂。对比超声与回流提取方式,两种处理方式色谱峰的数量、峰面积差异较小,而超声提取法简便、快捷,因此选用超声提取方法。

#### 3.3 山楂标准汤剂成分考察

考察了山楂标准汤剂中所含的有机酸、黄酮两类成分。有机酸以绿原酸为代表,黄酮类成分以金丝桃苷、异槲皮苷为代表。由于芦丁成分在山楂标准汤剂中的含量较低,响应值较弱,故未检测到该成分。而在相关文献中,可从山楂饮片中检测出芦丁成分<sup>[9]</sup>,说明山楂标准汤剂与山楂饮片在成分种类方面有一定的差异。河北产地的山楂中,S5 样品中的 3 号特征峰相对峰面积低于 15 批样品的平均相对峰面积值,而相同产地 S4 和 S6 样品 3 号特征峰的相对峰面积高于 15 批样品的平均相对峰面积值,说明产地因素对山楂标准汤剂中的特征峰相对峰面积有较大的影响。但 7 个特征峰为 15 批山楂标准汤剂样品共有,说明产地因素对特征峰种类的影响较小。故只应以 7 个特征峰的相对保留时间为规定值,根据相对峰面积无法制定出合理的规定值范围。

### 4 结语

1)2015 版《中华人民共和国药典》中规定,山楂

饮片含量测定时以枸橼酸为指标,采用的是酸碱滴定法。通过查阅文献可知,枸橼酸极性较大,在反相色谱中的保留值较弱<sup>[12]</sup>,故将山楂标准汤剂特征图谱初始梯度设置为  $\varphi(\text{乙腈}) : \varphi(0.4\% \text{磷酸}) = 5 : 95$ 。但该成分在特征图谱中仍无保留行为,存在于特征图谱前 5 min 的色谱峰群中。而山楂标准汤剂中绿原酸有较好的保留行为,且含量适中,故选取绿原酸峰作为特征图谱的参比峰,同时,标定山楂标准汤剂中的黄酮类成分<sup>[13]</sup>。

2)山楂标准汤剂是以不同产地的山楂饮片为原料,经提取、浓缩、干燥制备而成。通过 HPLC 特征图谱分析<sup>[14-15]</sup>可知,3 个主产地的 15 批山楂样品的峰个数差异较小,7 个特征峰均出现在 15 批样品中,但峰面积差异较大,相对峰面积的 RSD 值为 0.00%~44.38%。

3)本研究的特征图谱中只对 3 个特征峰进行了指认,其余特征峰还需进一步应用质谱等仪器进行分析,这也是今后需要加以改进的方面。

#### 参考文献/References:

- [1] 国家药典委员会:中华人民共和国药典[M].北京:中国医药科技出版社,2015.
- [2] 晏仁义,魏洁麟,杨滨.山楂化学成分研究[J].时珍国医国药,2013,24(5):1066-1068.  
YAN Renyi, WEI Jielin, YANG Bin. Chemical constituents of *Crataegus pinnatifida* Bge. var. major N. E. Br [J]. Lishizhen Medicine and Materia Medica Research, 2013, 24 (5): 1066-1068.
- [3] 孙敬勇,杨书斌,谢鸿霞,等.山楂化学成分研究[J].中草药,2002,33(6):483-486.  
SUN Jingyong, YANG Shubin, XIE Hongxia, et al. Studies on chemical constituents from fruit of *Crataegus pinnatifida* [J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2002, 33(6): 483-486.
- [4] 史逸达.山楂叶总黄酮药理作用浅析[J].中国中医药咨讯,2012,4(1):437.
- [5] 许洪波,唐志书,刘澳昕,等.山楂核化学成分与药理活性研究进展[J].中成药,2018,40(3):674-680.
- [6] 汤树良,杨滨,黄璐琪,等.山楂高效液相指纹图谱研究[J].中国实验方剂学杂志,2004,10(4):9-13.  
TANG Shuliang, YANG Bin, HUANG Luqi, et al. Studies on HPLC fingerprint of Fructus Crataegus [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2004, 10(4): 9-13.
- [7] 龙凤,谢镇山,高新开,等.山楂 HPLC 指纹图谱研究[J].中国现代中药,2016,18(12):1598-1601.  
LONG Feng, XIE Zhenshan, GAO Xinkai, et al. Study on HPLC fingerprint of *Crataegus pinnatifida* [J]. Modern Chinese Medicine, 2016, 18(12): 1598-1601.
- [8] 彭灿,关世侠,林吉,等.山楂的 HPLC 指纹图谱研究[J].安徽中医学院学报,2009,28(6):66-68.  
PENG Can, GUAN Shixia, LIN Ji, et al. Study on fingerprint

- chromatography crude Hawthorn berry by HPLC[J].Journal of Anhui Traditional Chinese Medical College, 2009, 28(6): 66-68.
- [9] 邹录惠,邱莉,焦杨,等.SPE-HPLC-UV 法测定山楂药材特征图谱研究[J].药物分析杂志,2014,34(9):1597-1600.  
ZOU Luhui, QIU Li, JIAO Yang, et al. Study on the characteristic chromatogram of Hawthorn berries by SPE-HPLC-UV method[J].Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2014, 34(9):1597-1600.
- [10] 李晓亮,牛海军,葛德助,等.山楂叶 HPLC 指纹图谱研究[J].广州化工,2016,44(17):127-129.  
LI Xiaoliang, NIU Haijun, GE Dezhu, et al. Study on HPLC fingerprint of Crataegi Folium[J].Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(17):127-129.
- [11] 胡玉珍,唐洁,熊苏慧,等.不同产地山楂与野山楂果实 UPLC 指纹图谱的建立及模式识别[J].中成药,2018,40(4):982-987.
- [12] 杨滨,李化,汤树良,等.高效液相色谱法测定山楂中枸橼酸的含量[J].中国中药杂志,2004,39(9):697-699.
- YANG Bin, LI Hua, TANG Shuliang, et al. Determination of citric acid in Fructus Crataegi by HPLC[J].Chinese Pharmaceutical Journal, 2004, 39(9):697-699.
- [13] 孙蓓,钱钧强.HPLC 测定山楂中芦丁的含量[J].中国中药杂志,2007,32(23):2573-2574.
- [14] 孙福仁,李军山,马浩,等.基于 UPLC 特征图谱与主成分分析评价白芷配方颗粒质量研究[J].河北工业科技,2018,35(6):454-458.  
SUN Furen, LI Junshan, MA Hao, et al. Evaluation of the quality of formula granule of Angelicae dahuricae based on UPLC and PCA[J].Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2018, 35(6):454-458.
- [15] 田方,孙福仁,张肖建,等.合欢皮标准汤剂的 HPLC 指纹图谱研究[J].河北工业科技,2019,36(2):128-134.  
TIAN Fang, SUN Furen, ZHANG Xiaojian, et al. Study on HPLC fingerprint of Cortex Albizzia standard decoction[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2019, 36(2):128-134.

## 向本期载文的审稿专家致谢

本期《河北工业科技》共发表论文 12 篇。这些论文的发表是与有关专家的认真审读、细查资料、推敲分析、中肯评价分不开的。对此,本刊编辑部特向这些专家表示敬意,对他们的辛勤劳动表示感谢。

本期载文的审稿专家名单如下(按姓名的汉语拼音字母顺序排列):

陈桂芬 范士雄 过仲阳 韩 丽 赫晓慧 侯阿临 黄 伟  
黄开金 李 军 刘 逸 刘慎坦 牛玉刚 石红梅 苏卫国  
滕志军 铁治欣 王 亮 王建华 王书涛 文 俊 杨太新  
余东满 张 越 赵 琰 朱龙彪

(本刊编辑部)