

基于 HPLC-MS/MS 比较不同产地山楂叶中 8 个成分含量*

潘海峰¹, 杨明宇², 徐宝欣¹, 李艳荣¹

(1. 承德医学院 河北省中药研究与开发重点实验室, 承德 067000; 2. 沧州医学高等专科学校, 沧州 061001)

摘要 **目的:** 建立 HPLC-MS/MS 法同时测定山楂叶中表儿茶素、绿原酸、牡荆素、金丝桃苷、牡荆素鼠李糖苷、牡荆素葡萄糖苷、芦丁、山楂叶苷 A 8 个成分含量, 比较它们在不同产地山楂叶中的含量。**方法:** 采用 Poroshell 120 SB-C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 2.7 μm), 以 0.1% 甲酸水为流动相 A, 乙腈为流动相 B, 梯度洗脱, 流速 0.15 mL · min⁻¹, 柱温 30 °C, 检测波长 320 nm; 采用电喷雾离子源 (ESI), 负离子采集, 多反应监测 (MRM) 模式, 对牡荆素葡萄糖苷等 8 个成分进行指认和含量测定。**结果:** 指认了表儿茶素、绿原酸、牡荆素、金丝桃苷、牡荆素鼠李糖苷、牡荆素葡萄糖苷、芦丁、山楂叶苷 A 8 个成分, 并对其进行了含量测定, 线性范围分别为 0.719~23.0、0.688~22.0、0.344~11.0、0.625~20.0、4.44~142、2.31~74.0、1.03~33.0、0.625~20.0 μg · mL⁻¹; R² 分别为 0.996 7、0.998 9、0.999 6、0.993 5、0.997 3、0.998 6、0.997 7、0.995 6。平均加样回收率 (n=6) 分别为 101.7% (RSD=0.89%)、99.41% (RSD=2.6%)、96.20% (RSD=2.4%)、99.56% (RSD=2.7%)、101.3% (RSD=1.5%)、103.8% (RSD=1.8%)、99.82% (RSD=1.6%)、100.2% (RSD=1.5%)。8 个成分在 33 批样品中含量差别较大, 表儿茶素、牡荆素、芦丁和山楂叶苷 A 在有的样品中检测不到, 绿原酸、金丝桃苷、牡荆素葡萄糖苷和牡荆素鼠李糖苷在样品中均能检测到。**结论:** 该方法准确可靠, 尤其增加了紫外吸收弱、不宜采用 HPLC-UV 检测的表儿茶素和山楂叶苷 A 的测定, 为不同产地山楂叶质量控制提供依据。**关键词:** 山楂叶; 表儿茶素; 绿原酸; 牡荆素; 金丝桃苷; 牡荆素鼠李糖苷; 牡荆素葡萄糖苷; 芦丁; 山楂叶苷 A; 中药多组分分析; 液相色谱-质谱

中图分类号: R 917

文献标识码: A

文章编号: 254-1793 (2017) 12-2173-07

doi: 10.16155/j.0254-1793.2017.12.08

Comparison of eight components in hawthorn leaves from different habitats by HPLC-MS/MS*

PAN Hai-feng¹, YANG Ming-yu², XU Bao-xin¹, LI Yan-rong¹

(1. Key Laboratory of Study and Development of Traditional Chinese Medicine in Hebei Province, Chengde Medical University, Chengde 067000, China; 2. Cangzhou Medical College, Cangzhou 061001, China)

Abstract Objective: To establish an HPLC-MS/MS method for simultaneous determination of eight components (epicatechin, chlorogenic acid, vitexin, hyperoside, vitexin-rhamnoside, vitexin-glucoside, rutin and shanyenoside A) in hawthorn leaves and compare the contents in hawthorn leaves from different habitats.

* 河北省高等学校科学技术研究项目 (ZD2015097); 河北省高等学校科学研究计划项目 (冀教科 [2015] 7 号)

第一作者 Tel: (0314) 2291186; E-mail: phf2301@163.com

Methods: The HPLC-MS/MS analysis was conducted on a Poroshell 120 SB-C₁₈ column (2.1 mm × 100 mm, 2.7 μm) maintained at 30 °C. 0.1% formic acid (A) and acetonitrile (B) were used as the mobile phase in gradient elution mode. The flow rate was 0.15 mL · min⁻¹. Electrospray ionization source was used with negative ion scanning and multiple reaction monitoring (MRM) mode for quantification. **Results:** Eight components (epicatechin, chlorogenic acid, vitexin, hyperoside, vitexin-rhamnoside, vitexin-glucoside, rutin and shanyenoside A) were identified and quantified in hawthorn leaves from different habitats. Meanwhile, the linear ranges of them were 0.719–23.0 μg · mL⁻¹ ($R^2=0.9967$), 0.688–22.0 μg · mL⁻¹ ($R^2=0.9989$), 0.344–11.0 μg · mL⁻¹ ($R^2=0.9996$), 0.625–20.0 μg · mL⁻¹ ($R^2=0.9935$), 4.44–142 μg · mL⁻¹ ($R^2=0.9973$), 2.31–74.0 μg · mL⁻¹ ($R^2=0.9986$), 1.03–33.0 μg · mL⁻¹ ($R^2=0.9977$) and 0.625–20.0 μg · mL⁻¹ ($R^2=0.9956$), respectively. The average recovery rates of them were 101.7% (RSD=0.89%), 99.41% (RSD=2.6%), 96.20% (RSD=2.4%), 99.56% (RSD=2.7%), 101.3% (RSD=1.5%), 103.8% (RSD=1.8%), 99.82% (RSD=1.6%) and 100.2% (RSD=1.5%), respectively. Contents of 8 components had significant differences in 33 batches. Epicatechin, vitexin, rutin and shanyenoside A were not detected in some samples. However, chlorogenic acid, hyperoside, vitexin-glucoside and vitexin-rhamnoside were detected in all samples. **Conclusion:** The developed HPLC-MS/MS method was accurate and reliable, and it especially proposed the determination method for epicatechin and shanyenoside A with poor UV absorption, thus providing reference for the quality control of hawthorn leaves from different habitats.

Keywords: hawthorn leaves; epicatechin; chlorogenic acid; vitexin; hyperoside; vitexin-rhamnoside; vitexin-glucoside; rutin; shanyenoside A; multicomponent analysis of TCM; LC-MS/MS

山楂叶为蔷薇科山楂属植物山里红 *Grataegus pinnatifida* Bge. var. *major* N. E. Br. 或山楂 *Grataegus pinnatifida* Bge. 的干燥叶^[1], 多产于我国北部, 野生资源丰富, 是一种常用天然药用植物。山楂叶主要含有黄酮类、有机酸类和一些微量元素, 具有活血化瘀、理气通脉、化脂降浊之功效^[2-5]。

近年来, 采用 HPLC-UV 测定山楂叶中 1 个或多个黄酮成分^[6-10]时有报道, 但该方法必须在有对照品的情况下才能进行定性和定量分析, 据此所建立的山楂叶质量控制方法只能针对牡荆素鼠李糖苷、牡荆素葡萄糖苷等紫外吸收较强, 含量较高的成分进行测定, 对于山楂叶中的表儿茶素、山楂叶苷 A 等紫外吸收较弱的成分进行测定比较困难。

液质联用 (LC-MS) 是目前应用广泛的分析技术之一, 它将 LC 的高分离能力与 MS 的强大结构测定功能相结合, 为中药化学成分的快速分析提供了一个重要的新技术^[11-15]。对于一些微量、痕量成分和紫外吸收弱的化合物, 用 HPLC-UV 分析可能找不到, 而 MS 具有较高的灵敏度, 很容易检测这些化合物。

本研究采用 HPLC-DAD/ESI-MS 联用技术, 对

山楂叶中表儿茶素、绿原酸、牡荆素、金丝桃苷、牡荆素鼠李糖苷、牡荆素葡萄糖苷、芦丁、山楂叶苷 A 8 种化学成分进行鉴定和含量测定, 该法专属性强, 操作简便, 灵敏度高, 尤其增加了紫外吸收弱、不宜 HPLC-UV 检测的表儿茶素和山楂叶苷 A 的测定, 为提高山楂叶质量、增加检测指标提供了一种简单、高效的分析方法。

1 仪器、试剂与试药

Agilent 1200 Series 高效液相色谱仪, 6310 型质谱仪 (Agilent 公司); Poroshell 120 SB-C₁₈ 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm 2.7 μm; 填料: 多孔层十八烷基硅烷键合硅胶; Agilent 公司), AG-245 型十万分之一电子分析天平 (梅特勒-托利多公司); KQ-700 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)。

对照品表儿茶素 (批号 151107)、绿原酸 (批号 120416)、牡荆素 (批号 111009)、金丝桃苷 (批号 120105)、牡荆素鼠李糖苷 (批号 151024)、牡荆素葡萄糖苷 (批号 151103)、芦丁 (批号 120221) 纯度均 >98%, 均购于上海融禾医药科技有限公司, 山楂叶苷 A (实验室自制, 纯度 >98%); 甲醇、乙腈为色谱纯, 哇哈哈纯净水, 其他试剂为分析纯。

10个产地33批山楂叶收集产地:河北(S1~S15)、山东(S16~S20)、辽宁(S21)、湖北(S22)、河南(S23~S24)、江苏(S25~S26)、四川(S27)、山西(S28~S30)、浙江(S31)、安徽(S32~S33),经承德民族师范学院董建新教授鉴定为蔷薇科植物山里红 *Crataegus pinnatifida* Bge. var. *major* N. E. Br. 或山楂 *Crataegus pinnatifida* Bge. 的干燥叶。

2 方法与结果

2.1 测定条件

色谱条件:采用 Poroshell 120 SB-C₁₈ 色谱柱(2.1 mm × 100 mm 2.7 μm),以 0.1% 甲酸水为流动相 A,乙腈为流动相 B,梯度洗脱(0~10 min, 10%B → 18%B; 10~25 min, 18%B → 20%B; 25~35 min, 20%B; 35~40 min, 20%B → 60%B; 40~41 min, 60%B → 90%B; 41~50 min, 90%B),流速 0.15 mL·min⁻¹,检测波长 320 nm,柱温 30℃,进样量 1 μL。

质谱条件:采用大气压电喷雾离子源(ESI),负离子扫描,采用多反应监测(MRM)模式(参数见表1),毛细管电压 +3.750 kV,毛细管出口电压 -180.0 V,扫描范围 *m/z* 100~700,氮气压力 1.38 × 10⁵ Pa,干燥气流速 12.0 L·min⁻¹,干燥气温度 350℃。各对照品提取离子流色谱图见图1,样品(S8)总离子流色谱图见图2。

表1 8个化合物MRM模式参数

Tab. 1 The parameters of 8 compounds in MRM mode

化合物 (compound)	母离子 (precursor) <i>m/z</i>	子离子 (production) <i>m/z</i>	碰撞电压 (AMPI voltage)/V
表儿茶素 (epicatechin)	289.0[M-H] ⁻	245.0	0.8
绿原酸 (chlorogenic acid)	353.0[M-H] ⁻	191.0	0.3
牡荆素(vitexin)	431.0[M-H] ⁻	311.0	0.8
金丝桃苷(hyperoside)	463.0[M-H] ⁻	301.0	1
牡荆素鼠李糖苷 (vitexin-rhamnoside)	577.0[M-H] ⁻	413.0	0.7
牡荆素葡萄糖苷 (vitexin-glucoside)	593.0[M-H] ⁻	413.0	0.9
芦丁(rutin)	609.0[M-H] ⁻	300.0	1.2
山楂叶苷A (shanyenoside A)	407.0[M-H] ⁻	245.0	0.8

2.2 溶液的制备

2.2.1 对照品溶液 精密称取各对照品适量,分别用甲醇制得含表儿茶素 0.023 mg·mL⁻¹,绿原酸 0.022 mg·mL⁻¹,牡荆素 0.011 mg·mL⁻¹,金丝桃苷 0.020 mg·mL⁻¹,牡荆素鼠李糖苷 0.142 mg·mL⁻¹,牡荆素葡萄糖苷 0.074 mg·mL⁻¹,芦丁 0.033 mg·mL⁻¹,山楂叶苷 A 0.020 mg·mL⁻¹ 的单一对照品储备液,使用时用甲醇稀释成不同浓度梯度的对照品溶液。

2.2.2 供试品溶液 取山楂叶药材粉末(过60目筛)约0.5 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入60%甲醇水溶液25 mL,称量,超声(700 W, 40 kHz)提取30 min,取出放冷至室温,再称量,用60%甲醇水溶液补足损失的量,摇匀,提取液于12 000 r·min⁻¹离心10 min,0.20 μm微孔滤膜过滤,取续滤液,即得。

2.3 方法学考察

2.3.1 线性关系考察及检测限、定量限测定 按“2.2.1”项下方法,制备各对照品溶液作为1号溶液,倍比稀释,制得单一对照品系列浓度溶液2、3、4、5、6号溶液。分别按“2.1”项下条件进样测定峰面积,以浓度 *X* 为横坐标,峰面积 *Y* 为纵坐标进行线性回归,分别以 *S/N*=3 及 *S/N*=10 求得各组分的检测限及定量限,结果见表2。

2.3.2 精密度试验 精密吸取表儿茶素 5.75 μg·mL⁻¹、绿原酸 5.5 μg·mL⁻¹、牡荆素 2.75 μg·mL⁻¹、金丝桃苷 5.00 μg·mL⁻¹、牡荆素鼠李糖苷 35.5 μg·mL⁻¹、牡荆素葡萄糖苷 18.5 μg·mL⁻¹、芦丁 8.25 μg·mL⁻¹、山楂叶苷 A 5.00 μg·mL⁻¹ 的对照品溶液各1 μL,按“2.1”项下分析条件,分别连续进样6次,测定各个离子对峰面积,计算表儿茶素、绿原酸、牡荆素、金丝桃苷、牡荆素鼠李糖苷、牡荆素葡萄糖苷、芦丁、山楂叶苷 A 的 RSD 均低于 2.7%,表明精密度良好。

2.3.3 稳定性试验 取河北省山楂叶(S8)的供试品溶液,按“2.1”项下分析条件分别在0、4、8、12、24、48 h 进样测定,结果表儿茶素、绿原酸、牡荆素、金丝桃苷、牡荆素鼠李糖苷、牡荆素葡萄糖苷、芦丁、山楂叶苷 A 峰面积的 RSD 均低于 2.5%,说明供试品溶液在48 h内稳定性良好。

2.3.4 重复性试验 取河北省山楂叶(S8)6份,每份约0.5 g,按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,按“2.1”项下分析条件进行测定,结果表儿茶素、绿原酸、牡荆素、金丝桃苷、牡荆素鼠李糖苷、牡荆素葡萄糖

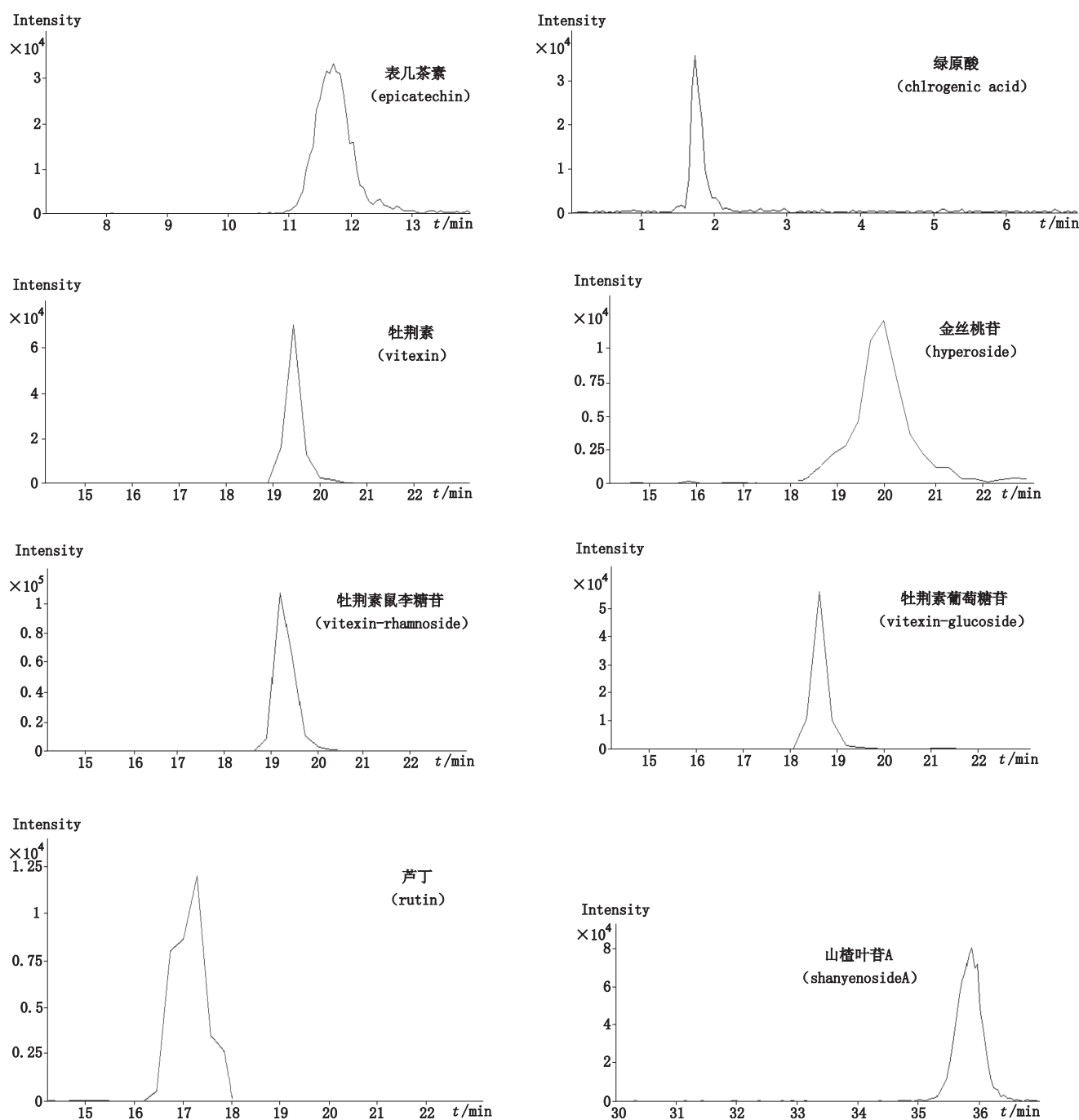


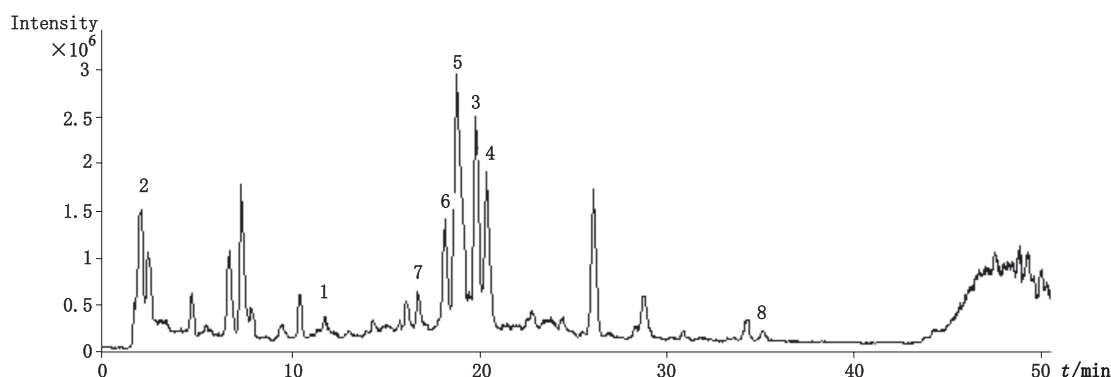
图1 8个对照品多反应监测提取离子流图

Fig. 1 Multiple reaction monitoring (MRM) chromatograms of 8 standards

糖苷、芦丁、山楂叶苷 A 含量的平均值分别为 0.09、1.39、1.39、0.36、2.60、0.65、0.20、0.07 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, RSD 均低于 2.3%, 表明试验重复性良好。

2.3.5 加样回收率试验 取已知含量的河北省山楂叶 (S8) 6 份, 每份约 0.25 g, 精密称定, 分别精密加入对照品表儿茶素、绿原酸、牡荆素、金丝桃苷、牡荆素鼠李糖苷、牡荆素葡萄糖苷、芦丁、山楂叶苷 A 相

当于 0.25 g 山楂叶所含的量, 按“2.2.2”项下方法制备供试溶液, 按“2.1”项下分析条件测定, 计算表儿茶素、绿原酸、牡荆素、金丝桃苷、牡荆素鼠李糖苷、牡荆素葡萄糖苷、芦丁、山楂叶苷 A 的回收率分别为 101.7%、99.41%、96.20%、99.56%、101.3%、103.8%、99.82%、100.2%, RSD 分别为 0.89%、2.6%、2.4%、2.7%、1.5%、1.8%、1.6%、1.5%。



1. 表儿茶素 (epicatechin) 2. 绿原酸 (chlorogenic acid) 3. 牡荆素 (vitexin) 4. 金丝桃苷 (hyperoside) 5. 牡荆素鼠李糖苷 (vitexin-rhamnoside) 6. 牡荆素葡萄糖苷 (vitexin-glucoside) 7. 芦丁 (rutin) 8. 山楂叶苷 A (shanyenoside A)

图2 样品(S8)负离子模式总离子流图

Fig. 2 The TIC of sample 8 in negative mode

表2 8个化合物的回归方程、线性范围和 LOD、LOQ

Tab. 2 Regression equations, linear ranges, LOD and LOQ of 8 compounds

化合物 (compound)	回归方程 (regression equation)	R^2	线性范围 (calibration range) / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	LOD/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)	LOQ/ ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$)
表儿茶素 (epicatechin)	$Y=5.59 \times 10^4 X-2.74 \times 10^4$	0.996 7	0.719~23.0	78.0	260
绿原酸 (chlorogenic acid)	$Y=1.89 \times 10^5 X-1.01 \times 10^5$	0.998 9	0.688~22.0	43.8	146
牡荆素 (vitexin)	$Y=4.19 \times 10^5 X+1.53 \times 10^5$	0.999 6	0.344~11.0	111	370
金丝桃苷 (hyperoside)	$Y=1.48 \times 10^5 X+1.65 \times 10^5$	0.993 5	0.625~20.0	101	337
牡荆素鼠李糖苷 (vitexin-rhamnoside)	$Y=6.58 \times 10^4 X+8.01 \times 10^5$	0.997 3	4.44~142	150	500
牡荆素葡萄糖苷 (vitexin-glucoside)	$Y=6.31 \times 10^4 X+4.63 \times 10^4$	0.998 6	2.31~74.0	132	440
芦丁 (rutin)	$Y=2.25 \times 10^5 X+5.42 \times 10^5$	0.997 7	1.03~33.0	98.0	327
山楂叶苷 A (shanyenoside A)	$Y=8.42 \times 10^4 X-1.31 \times 10^4$	0.995 6	0.625~20.0	124	413

2.4 样品测定

取 33 批山楂叶样品,照“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,照“2.1”项下分析条件进行测定,并作随行标准曲线计算,测定结果见表 3。

3 讨论

3.1 LC-MS 技术优势

前期采用 HPLC-UV 同时测定了绿原酸、牡荆素葡萄糖苷、牡荆素鼠李糖苷、牡荆素、芦丁、金丝桃苷 6 个成分的含量,但表儿茶素和山楂叶苷 A 紫外吸收弱,用 HPLC-UV 很难检测到,采用 HPLC-MS/MS 法,MRM 检测模式,既可以增加检测灵敏度,又可以增加检测指标,实现了待测化合物的准确定量。

3.2 质谱条件优化

遵循化合物的裂解规律,优化质谱条件,通过对照品筛选出子母离子的质荷比、MRM 模式下最优的毛细管电压、毛细管出口电压、碰撞电压等参数。

3.3 含量比较分析

本实验对 10 个产地 33 批山楂叶进行了 8 个成分的含量测定,其中以河北省、山东省为主,发现 8 个成分含量差别较大,河北产山楂叶中 8 个成分含量范围分别为 0.00~0.94、0.39~4.95、0.00~2.41、0.10~2.93、0.03~6.36、0.01~3.95、0.00~4.41、0.01~0.44 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 山东产山楂叶中 8 个成分含量范围分别为 0.00~0.85、1.15~2.91、0.00~5.45、0.29~2.23、0.16~3.81、

表 3 33 批样品含量测定结果 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$, $n=3$)

Tab. 3 Results of the determination of 33 samples

批号 (lot No.)	表儿茶素 (epicatechin)	绿原酸 (chlorogenic acid)	牡荆素 (vitexin)	金丝桃苷 (hyperoside)	牡荆素鼠李糖苷 (vitexin-rhamnoside)	牡荆素葡萄糖苷 (vitexin-glucoside)	芦丁 (rutin)	山楂叶苷 A (shanyenoside A)
S1	0.15	1.68	1.50	0.40	4.59	0.99	0.49	0.44
S2	0.17	1.37	1.68	0.47	3.50	0.97	0.40	0.27
S3	0.07	0.54	1.74	0.41	2.48	1.72	0.32	0.30
S4	—	0.39	0.58	0.10	1.13	0.37	—	0.03
S5	0.03	0.65	0.71	0.21	1.82	0.48	0.07	0.08
S6	0.18	1.70	0.07	0.35	1.73	0.47	0.25	0.18
S7	0.45	3.97	0.28	0.60	3.84	0.30	1.13	0.04
S8	0.08	1.38	1.39	0.38	2.64	0.63	0.21	0.07
S9	0.87	1.16	0.41	0.71	4.37	0.21	1.23	0.10
S10	0.94	1.55	0.13	0.80	6.36	1.86	4.41	0.01
S11	0.20	2.05	0.47	0.96	3.95	3.95	0.98	0.12
S12	—	3.73	2.41	0.64	1.73	0.87	0.07	0.07
S13	0.71	2.84	—	1.63	0.15	0.01	0.97	0.06
S14	0.47	0.79	—	2.25	0.03	0.02	1.05	0.02
S15	0.55	4.95	0.09	2.93	0.26	0.01	0.76	0.28
S16	0.05	1.15	5.45	0.29	2.97	0.84	0.12	0.35
S17	0.82	2.91	0.24	1.31	3.81	0.66	0.17	0.16
S18	—	1.30	—	2.23	2.35	0.75	0.41	—
S19	0.03	1.17	3.21	0.40	2.79	0.69	0.02	0.11
S20	0.85	2.33	0.13	0.76	0.16	0.03	1.02	0.32
S21	0.28	3.35	0.96	0.68	4.63	1.54	0.62	0.54
S22	0.03	0.88	1.14	0.11	1.61	0.60	—	0.06
S23	0.14	4.59	0.38	0.19	4.02	1.67	0.35	0.32
S24	0.11	2.55	0.19	0.54	1.85	1.07	0.36	0.16
S25	0.58	1.06	0.63	1.53	0.05	0.01	0.22	0.19
S26	0.70	3.91	0.12	1.27	0.07	0.03	0.81	0.36
S27	0.08	2.91	0.34	1.31	3.81	0.66	0.18	0.16
S28	0.33	4.37	0.18	0.40	4.82	1.14	0.91	0.12
S29	0.17	5.58	0.97	0.69	2.87	1.45	1.22	0.03
S30	0.61	1.31	—	1.65	0.08	0.03	—	—
S31	0.12	2.00	0.72	0.46	2.71	0.86	0.36	0.20
S32	0.13	1.93	0.65	0.61	3.41	0.89	0.34	0.23
S33	0.29	0.62	—	0.29	2.72	0.97	2.15	—

0.03~0.84、0.02~1.02、0.00~0.35 mg·g⁻¹；33批样品中表儿茶素、牡荆素、芦丁和山楂叶苷A在部分样品中检测不到，而绿原酸、金丝桃苷、牡荆素葡萄糖苷和牡荆素鼠李糖苷为山楂叶主要成分，在各样品中均能检测到，但有较大差别，可能与各地域条件、品种有关。

参考文献

- [1] 中国药典 2015 年版. 一部[S]. 2015: 32
ChP 2015. Vol I [S]. 2015: 32
- [2] 耿慧春, 满莹, 赵智勇. 山楂叶化学成分和药理作用研究进展[J]. 中国现代医生, 2009, 47(26): 12
GENG HC, MAN Y, ZHAO ZY. Hawthorn leaf chemical components and pharmacological activity research progress [J]. China Mod Doct, 2009, 47(26): 12
- [3] 杨明宇, 潘伟东, 潘海峰. 山楂叶的化学成分研究[J]. 承德医学院学报, 2015, 32(6): 522
YANG MY, PAN WD, PAN HF. Studies on chemical constituents of hawthorn leaves [J]. J Chengde Med Coll, 2015, 32(6): 522
- [4] 王领弟, 李艳荣, 潘海峰, 等. 山楂叶指纹图谱研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(19): 74
WANG LD, LI YR, PAN HF, et al. HPLC fingerprint study of hawthorn leaf [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2011, 17(19): 74
- [5] 王芳. 山楂叶总黄酮的药理作用[J]. 浙江中医药大学学报, 2010, 34(2): 295
WANG F. Discussion on pharmacological action of hawthorn leaves flavonoids [J]. J Zhejiang Chin Med Univ, 2010, 34(2): 295
- [6] 王肖, 杜义龙, 赵胜男, 等. 承德产山楂叶中总黄酮和 5 种黄酮类成分含量的动态分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(17): 171
WANG X, DU YL, ZHAO SN, et al. Dynamic analysis of total flavonoids and five flavonoid components in hawthorn leaves from Chengde [J]. Chin J Exp Tradit Med Form, 2013, 19(17): 171
- [7] 潘海峰, 王领弟, 李艳荣, 等. HPLC 法同时测定山玫胶囊中 8 个成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2012, 32(11): 1962
PAN HF, WANG LD, LI YR, et al. Simultaneous determination of eight components in Shanmei capsules by HPLC [J]. Chin J Pharm Anal, 2012, 32(11): 1962
- [8] 马坤芳, 王德旺, 都述虎, 等. HPLC 法测定山楂叶中总黄酮的含量[J]. 中国药房, 2008, 19(33): 2599
MA KF, WANG DW, DU SH, et al. Determination of total flavonoids in leaves of *Crataegus pinnatifida* by HPLC [J]. China Pharm, 2008, 19(33): 2599
- [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
ZOU LH, QIU L, JIAO Y, et al. Study on the characteristic chromatogram of hawthorn berries by SPE-HPLC-UV method [J]. Chin J Pharm Anal, 2014, 34(9): 1597
- [10] 李化, 杨滨. RP-HPLC 法测定山楂中黄酮类成分的含量[J]. 药物分析杂志, 2006, 26(7): 881
LI H, YANG B. RP-HPLC analysis of flavonoids in hawthorn fruits [J]. Chin J Pharm Anal, 2006, 26(7): 881
- [11] 金力超, 范玉明, 侯晓蓉, 等. 色谱联用技术在药物分析中的应用特点和新趋势[J]. 药物分析杂志, 2015, 35(9): 1520
JIN LC, FAN YM, HOU XR, et al. Application and tendency of chromatographic hyphenated techniques in pharmaceutical analysis [J]. Chin J Pharm Anal, 2015, 35(9): 1520
- [12] 任琦, 谢媛媛, 祖双, 等. 灯盏细辛中多酚类成分定性、定量的分析[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(7): 1176
REN Q, XIE YY, ZU S, et al. Qualitative and quantitative analysis of polyphenols in *Erigeron breviscapus* [J]. Chin J Pharm Anal, 2013, 33(7): 1176
- [13] ZHU SR, YAN HY, NIU K, et al. Simultaneous determination of seven components from hawthorn leaves flavonoids in rat plasma by LC-MS/MS [J]. J Chromatogr Sci, 2015, 53: 909
- [14] YANG HT, SHI H, ZHANG QY, et al. Simultaneous determination of five components in *Aster tataricus* by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr Sci, 2016, 54(4): 500
- [15] LIANG XR, ZHAO C, SU WK. Multi-constituent determination and fingerprint analysis of *Scutellaria indica* L. using ultra high performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. J Sep Sci, 2015, 38(21): 3704

(本文于 2016 年 12 月 7 日收到)