

基于化学计量学分析的桃仁炮制前后指纹图谱研究

张晓男¹, 魏惠珍^{1,2}, 张丹¹, 杨磊¹, 肖柳君¹, 丁若雯¹, 饶毅^{1,2*} (1.江西中医药大学药学院, 南昌 330004; 2.中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 南昌 330006)

摘要: 目的 建立桃仁炮制前、后 HPLC 指纹图谱, 比较桃仁炮制前后的质量差异以及桃仁与种皮的差异。方法 采用高效液相色谱法测定桃仁饮片(生桃仁、燂桃仁、炒桃仁)各 10 批的指纹图谱, 使用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012.130723 版)”进行相似度评价, 并采用 SIMCA 统计软件对结果进行偏最小二乘法判别分析。结果 生桃仁、燂桃仁、炒桃仁 HPLC 指纹图谱均含 8 个共有峰、种皮 HPLC 指纹图谱含有 6 个共有峰, 相对应的指纹图谱相似度均>0.90。统计结果显示桃仁饮片炮制前、后的指纹图谱可明显区分, 并揭示了对此区分贡献最大的 4 个潜在标志性色谱峰。结论 该方法准确、稳定, 反映了桃仁饮片炮制前后以及桃仁与种皮的差异性, 为桃仁饮片临床用药、质量控制提供一定的参考。

关键词: 桃仁; 炮制; 指纹图谱; 高效液相色谱法; 偏最小二乘法判别分析

中图分类号: R284.1

文献标志码: B

文章编号: 1007-7693(2020)08-0971-06

DOI: 10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2020.08.015

引用本文: 张晓男, 魏惠珍, 张丹, 等. 基于化学计量学分析的桃仁炮制前后指纹图谱研究[J]. 中国现代应用药学, 2020, 37(8): 971-976.

Study on Fingerprint of Persicae Semen Before and After Processing Based on Stoichiometric Analysis

ZHANG Xiaonan¹, WEI Huizhen^{1,2}, ZHANG Dan¹, YANG Lei¹, XIAO LiuJun¹, DING Ruowen¹, RAO Yi^{1,2*} (1.School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330004, China; 2.The National Engineering Research Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Nanchang 330006, China)

ABSTRACT: OBJECTIVE To establish HPLC fingerprint of persicae semen before and after processing, and compare the quality difference of persicae semen before and after processing, and the difference between persicae semen and seed coat. **METHODS** HPLC was adopted to construct each of 10 batches the fingerprint of persicae semen decoction pieces(raw persicae semens, processing persicae semens, stir-baked persicae semens). The software “Chinese medicine chromatographic fingerprint similarity evaluation system(version 2012.130723)” was used similarity evaluation, and the statistical software SIMCA was used to PLS-DA. **RESULTS** The fingerprint of raw persicae semens, processing persicae semens, stir-baked persicae semens all contained eight common peaks. The fingerprint of persicae semen seed coat contained six common peaks. And the similarity of fingerprints were >0.90. The statistical results showed that the fingerprints before and after processing could be clearly distinguished, and revealed the four potential marker peaks that contributed most to this distinction. **CONCLUSION** The method is accurate and stable, which not only reflects the difference of persicae semen decoction pieces before and after processing, but also provides some reference for clinical medication and quality control of persicae semen decoction pieces.

KEYWORDS: persicae semen; processing; fingerprint; HPLC; PLS-DA

桃仁原名桃核仁, 蔷薇科植物桃或山桃的干燥成熟种子, 有活血祛瘀, 润肠通便, 止咳平喘的功效^[1]。桃仁入药首载于东汉《神农本草经》, 历史悠久, 应用至今^[2-3]。李时珍在《本草纲目》中记载: “桃仁行血, 宜连皮、尖生用。润燥活血, 宜汤浸去皮、尖炒黄用。或麦麸同炒, 或烧存性, 各随本方。”生桃仁、燂桃仁和炒桃仁在中国药典及各地方中药饮片炮制规范^[1,4-9]中较为常见。据笔者调查, 南昌市大部分药品零售单位售有燂桃仁, 未售生桃

仁和炒桃仁。桃仁饮片(生、燂、炒)的功效侧重不同^[10-13], 物质基础差异尚不可知, 临床应用却以燂桃仁为主, 较为单一。其次, 桃仁种皮作为桃仁炮制的副产物, 其化学成分与炮制品的区别研究较少, 药用时种皮的去留问题仍有争议, 此现象严重影响了桃仁的研究进展。

目前, 桃仁多以苦杏仁苷的含量为研究对象^[14-16]。苦杏仁苷的主要药理作用^[17]为止咳平喘, 治疗肿瘤, 调节免疫功能等, 桃仁的主要功

基金项目: 江西省重点研发计划项目(20171ACG70010)

作者简介: 张晓男, 女, 硕士 Tel: 18702607769 E-mail: 947446581@qq.com *通信作者: 饶毅, 男, 博士, 教授, 博导 Tel: (0791)87119609 E-mail: fxs_ry021228@126.com

中国现代应用药学 2020 年 4 月第 37 卷第 8 期

Chin J Mod Appl Pharm, 2020 April, Vol.37 No.8

• 971 •

效^[2,18]为活血化瘀,润肠通便。笔者认为苦杏仁苷是桃仁的有效成分,但并非桃仁的主要药效成分,且仅以单一成分为指标并不能准确地表征桃仁炮制品和种皮的特点。指纹图谱可以整体、宏观地表征被测样品主要化学成分的特征和比例,即使有效成分并未阐明,也可有效地表征中药材的质量和特点,确保其内在质量稳定^[19-20]。因此,本研究以桃仁炮制品、种皮的 HPLC 指纹图谱为研究对象,比较桃仁饮片炮制前后、种皮的化学成分异同点,为桃仁饮片的临床应用、药用时种皮去留的合理性和资源开发,提供一定的理论基础。

1 仪器与材料

1.1 仪器和试剂

KQ-250DB 数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); AB 104-N 万分之一电子分析天平(梅特勒-托利多公司); LC-20AD 岛津高效液相色谱仪、SPD-M20A 检测器、SIL-20A 进样器、CTO-20AC 柱温箱、LabSolutions 色谱工作站均来自日本岛津公司; WH2106 电磁炉(美的公司); Milli-Q 超纯水仪(美国 Milipore 公司); HH-4 数显恒温水浴锅(常州国华电器有限公司)。

苦杏仁苷对照品(中国食品药品检定研究院,批号:110820-201607;纯度:90.7%); 甲醇(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 乙腈、甲醇(色谱纯,美国 Tedia 公司); 石油醚(60~90℃,天津市福晨化学试剂厂); 乙醚(西陇科学股份有限公司)。

1.2 药材

桃仁药材经江西中医药大学植物鉴定学付小梅副教授鉴定为蔷薇科植物桃或山桃的干燥成熟种子。药材信息见表 1,桃仁饮片的炮制均按照中国药典 2015 年版一部桃仁品种项下炮制。

2 方法与结果

2.1 桃仁饮片、种皮的制备

桃仁(生桃仁):取桃仁药材,净制(除去杂质),即得。

燀桃仁:取净桃仁,倾入沸水中烫后,置冷水浸泡,去皮,低温烘干。

炒桃仁:取燀桃仁,用文火加热炒至黄色,取出,放凉。

桃仁种皮:同燀桃仁饮片。

2.2 指纹图谱方法学考察

2.2.1 色谱条件 依利特 Hypersil ODS(4.6 mm×

250 mm, 5μm)色谱柱;流动相为乙腈(A)-水(B)梯度洗脱: 0~10 min, 2%(A), 10~20 min, 2%→10%(A), 20~30 min, 10%(A), 30~40 min, 10%→50%(A), 40~50 min, 50%→90%(A); 检测波长 210 nm; 流速 0.8 mL·min⁻¹, 进样量 10 μL。

表 1 桃仁药材的产地及来源

Tab. 1 Origin and source of persicae semen medicinal materials

编号	产地	来源	购买时间
1	山东	江西南昌	2018.09.08
2	广西	江西樟树	2018.09.11
3	山西	东义堂中药材	2018.09.11
4	河南	江西樟树	2018.09.12
5	山东	江西樟树	2018.09.12
6	河南	江西樟树	2018.09.27
7	河南	江西南昌	2018.09.28
8	山东	江西南昌	2018.09.28
9	广西	江西南昌	2018.09.28
10	广西	江西樟树	2018.09.28

2.2.2 供试品溶液制备 取本品粉末约 0.3 g, 精密称定,加 50 mL 石油醚,加热回流 1 h,放冷,滤过,挥干,放回原瓶,精密加入 70%甲醇溶液 50 mL,称重,加热回流 1 h,放冷,补重,摇匀,滤过。

2.2.3 对照品溶液制备 精密称取苦杏仁苷对照品适量,用 70%甲醇制成每 1 mL 含苦杏仁苷对照品 80 μg 的溶液。

2.2.4 稳定性试验 按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,分别在 0, 2, 4, 8, 12, 24 h 进样,计算各共有峰的相对保留时间和相对峰面积,RSD 均<3%,表明供试品溶液在 24 h 内稳定性良好,各共有峰符合稳定性要求。

2.2.5 仪器精密度试验 按“2.2.2”项下方法制备供试品溶液,连续进样 6 次,记录色谱图。结果显示各共有峰的相对保留时间和相对峰面积基本一致,RSD 均<3%,说明仪器精密度良好。

2.2.6 重复性试验 按“2.2.2”项下方法平行制备 6 份供试品溶液,进样,记录色谱图。计算得各共有峰相对保留时间、相对峰面积 RSD 均<3%,表明该方法重现性良好。

2.2.7 耐用性试验 采用依利特 Hypersil ODS (4.6 mm×250 mm, 5μm)色谱柱,分别考察了岛津 LC-20AD_{XR}、Waters2695-2996 和岛津 LC-10AT_{VP} 高效液相色谱仪对桃仁饮片指纹图谱方法的影

响;采用 Waters2695-2996, 分别考察了 3 种不同品牌的色谱柱(依利特, Thermo, Agilent), 计算得各共有峰相对保留时间和相对峰面积基本一致, RSD 均<3%, 表明指纹图谱耐用性良好。

2.3 桃仁饮片、种皮指纹图谱的建立

2.3.1 指纹图谱的采集 按“2.2.1”项下色谱条件, 分别采集 10 批生桃仁、燂桃仁、炒桃仁、桃仁种皮的指纹图谱, 计算相对峰面积, 结果见表 2~3。

2.3.2 桃仁饮片、种皮共有模式建立、相似度评价 将 10 批生桃仁、燂桃仁、炒桃仁和桃仁种皮样品的指纹图谱, 导入“中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012.130723 版)”, 采用中位数法和多点矫正法, 生成相应的对照谱图 R, 见图 1, 计算桃仁炮制品的相似度, 结果见表 4。桃仁炮制品指纹图谱相似度均>0.9, 表明桃仁饮片相似度较高。

表 2 30 批桃仁炮制品相对峰面积

Tab. 2 Relative peak area of 30 batches of processed products of persicae semen

编号	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 6	峰 7	峰 8
生-1	0.059	0.196	0.730	1.000	1.162	12.059	1.785	0.671
生-2	0.226	0.417	0.965	1.000	1.114	12.288	3.306	2.118
生-3	0.130	0.378	0.844	1.000	1.335	13.669	1.788	0.495
生-4	0.034	0.096	0.723	1.000	1.213	9.205	2.167	0.486
生-5	0.046	0.097	0.761	1.000	1.316	10.106	1.960	0.623
生-6	0.032	0.100	0.737	1.000	1.401	9.767	1.682	0.562
生-7	0.032	0.103	0.756	1.000	1.416	9.736	1.655	0.558
生-8	0.050	0.094	0.748	1.000	1.384	8.947	2.783	1.138
生-9	0.130	0.383	0.850	1.000	1.340	13.709	1.792	0.495
生-10	0.056	0.197	0.729	1.000	1.134	12.057	1.759	0.679
燂-1	0.080	0.186	1.027	1.000	1.713	14.866	1.991	0.525
燂-2	0.150	0.134	0.990	1.000	1.503	14.269	3.850	0.726
燂-3	0.150	0.178	0.840	1.000	1.355	13.802	2.626	0.414
燂-4	0.037	0.064	0.814	1.000	1.502	11.868	1.787	0.786
燂-5	0.040	0.075	0.819	1.000	1.516	11.995	1.808	0.769
燂-6	0.032	0.116	0.824	1.000	1.718	10.474	2.722	0.824
燂-7	0.043	0.106	0.805	1.000	1.717	10.824	2.233	0.633
燂-8	0.040	0.064	0.817	1.000	1.594	11.249	1.921	0.558
燂-9	0.150	0.178	0.840	1.000	1.315	11.302	2.626	0.514
燂-10	0.080	0.178	1.019	1.000	1.705	14.794	1.981	0.522
炒-1	0.073	0.115	0.832	1.000	1.696	14.153	1.983	0.402
炒-2	0.169	0.143	0.993	1.000	1.409	13.129	3.989	1.001
炒-3	0.144	0.232	1.011	1.000	1.522	13.929	3.344	0.429
炒-4	0.052	0.059	0.822	1.000	1.497	11.615	1.732	0.734
炒-5	0.053	0.094	0.808	1.000	1.477	11.402	1.770	0.927
炒-6	0.052	0.107	0.814	1.000	1.751	10.418	2.331	0.543
炒-7	0.040	0.091	0.813	1.000	1.788	10.400	2.335	0.498
炒-8	0.039	0.075	0.819	1.000	1.534	9.555	3.251	1.067
炒-9	0.144	0.232	1.011	1.000	1.522	13.929	3.344	0.529
炒-10	0.073	0.115	0.832	1.000	1.696	14.153	1.083	0.402

表 3 10 批桃仁种皮相对峰面积

Tab. 3 Relative peak area of 10 batches of persicae semen seed coat

编号	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 6
皮-1	0.239	0.573	0.891	1.000	2.895	14.802
皮-2	0.143	0.280	0.607	1.000	1.488	10.747
皮-3	0.058	0.168	3.879	1.000	1.327	17.126
皮-4	0.117	0.128	0.652	1.000	1.131	7.620
皮-5	0.051	0.119	0.750	1.000	1.057	9.598
皮-6	1.395	0.111	0.736	1.000	1.507	8.940
皮-7	0.039	0.141	0.735	1.000	1.311	8.855
皮-8	1.519	0.117	0.743	1.000	1.320	8.997
皮-9	0.239	0.574	0.941	1.000	2.801	15.202
皮-10	0.115	0.242	0.554	1.000	1.322	9.374

2.3.3 桃仁饮片、种皮指纹图谱比较 根据表 2 计算 10 批桃仁饮片, 种皮的共有峰的相对峰面积平均值, 结果见表 5。此外, 任意取其中 3 批桃仁饮片, 结果见表 6。燂桃仁、炒桃仁的 HPLC 指纹图谱与生桃仁的差异不大, 均含相同的 8 个共有峰, 但化学成分的含量发生明显的变化。以峰 4 为参照峰, 峰 3、峰 5、峰 6、峰 7 的相对峰面积均为桃仁饮片炮制后(燂品、炒品)>炮制前(生品), 其中峰 5、峰 7 相对峰面积变化较为明显。峰 2、峰 8 的相对峰面积为桃仁饮片炮制前(生品)>炮制后(炒品、燂品)。由图 1、表 5~6 可知, 桃仁种皮 HPLC 指纹图谱与炮制品有明显的差异。桃仁种皮中 7 号和 8 号色谱峰表现并不明显。

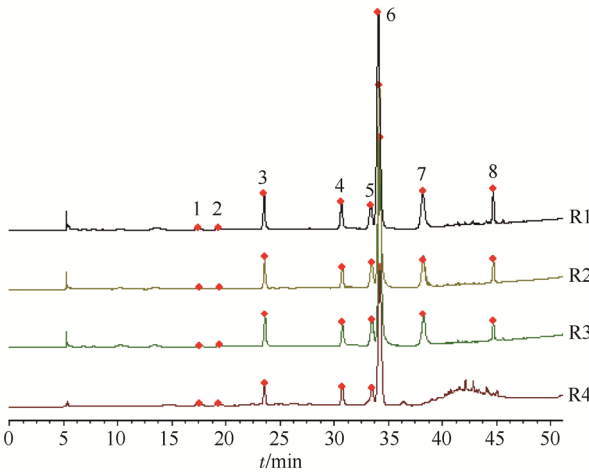


图 1 桃仁饮片对照指纹图谱

R1-生桃仁; R2-燂桃仁; R3-炒桃仁; R4-桃仁种皮。

Fig. 1 Reference fingerprint of persicae semen decoction pieces

R1-raw persicae semen; R2-processing persicae semen; R3-stir-baked persicae semen; R4-persicae semen seed coat.

表 4 10 批桃仁饮片、种皮指纹图谱相似度评价结果
Tab. 4 Similarity evaluation results of 10 batches of persicae semen decoction pieces and seed coat of fingerprint

编号	生桃仁	燂桃仁	炒桃仁	桃仁种皮
S1	0.958	0.937	0.998	0.997
S2	0.994	0.999	0.992	0.998
S3	0.990	0.988	0.989	0.980
S4	0.996	0.999	0.999	0.999
S5	0.997	0.999	0.999	0.999
S6	0.998	0.996	0.998	0.993
S7	0.998	0.999	0.997	0.995
S8	0.993	0.999	0.986	0.991
S9	0.995	0.998	0.997	0.998
S10	0.996	0.998	0.994	0.998

表 5 桃仁饮片平均相对峰面积比较

Tab. 5 Comparison of average relative peak area of prepared persicae semen decoction pieces

名称	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 6	峰 7	峰 8
生桃仁	0.079	0.206	0.784	1.000	1.281	11.154	2.067	0.783
燂桃仁	0.080	0.128	0.879	1.000	1.560	12.294	2.254	0.637
炒桃仁	0.084	0.126	0.871	1.000	1.589	12.268	2.426	0.663
桃仁皮	0.391	0.245	1.049	1.000	1.616	11.126		

表 6 3 种桃仁饮片相对峰面积结果

Tab. 6 Results of relative peak area of three kinds of persicae semen pieces

编号	饮片类型	峰 1	峰 2	峰 3	峰 4	峰 5	峰 6	峰 7	峰 8
S1	生	0.059	0.196	0.730	1.000	1.162	12.059	1.785	0.671
	燂	0.080	0.186	1.027	1.000	1.713	14.866	1.991	0.525
	炒	0.073	0.115	0.832	1.000	1.696	14.153	1.983	0.402
	皮	0.239	0.573	0.891	1.000	2.895	14.802		
S2	生	0.226	0.417	0.965	1.000	1.114	12.288	3.306	2.118
	燂	0.150	0.134	0.990	1.000	1.503	14.269	3.850	0.726
	炒	0.169	0.143	0.993	1.000	1.409	13.129	3.989	1.001
	皮	0.143	0.280	0.607	1.000	1.488	10.747		
S3	生	0.130	0.378	0.844	1.000	1.335	13.669	1.788	0.495
	燂	0.150	0.178	0.840	1.000	1.355	13.802	2.626	0.414
	炒	0.144	0.232	1.011	1.000	1.522	13.929	3.344	0.429
	皮	0.058	0.168	3.879	1.000	1.327	17.126		

2.4 偏最小二乘法判别分析(PLS-DA)

将桃仁炮制品指纹图谱特征峰峰面积数据导入 SIMCA 13.0 软件中进行 PLS-DA 分析, 结果见图 2, 其中 1~10: 生桃仁; 11~20: 燂桃仁; 21~30: 炒桃仁。样品可区分为 2 类, 桃仁饮片炮制前(生桃仁)为一类, 炮制后(燂桃仁、炒桃仁)为一类。8 个共有峰在区别桃仁饮片炮制前、后的贡献程度, 以 VIP>1 为原则, 得出 2, 4, 6, 8 号峰可能是区分样品最关键的色谱峰, 对样品分类作用较大, 见图 3。

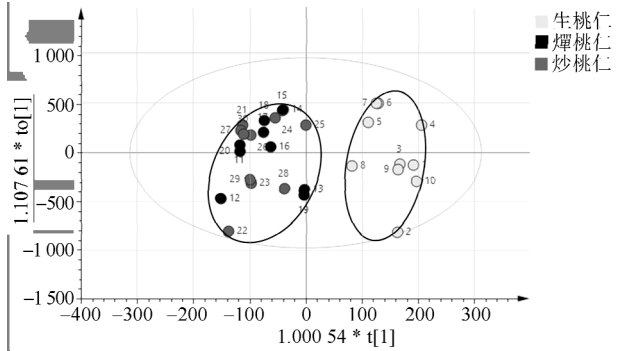


图 2 桃仁饮片指纹图谱 PLS-DA 图

Fig. 2 PLS-DA of fingerprint of persicae semen decoction pieces

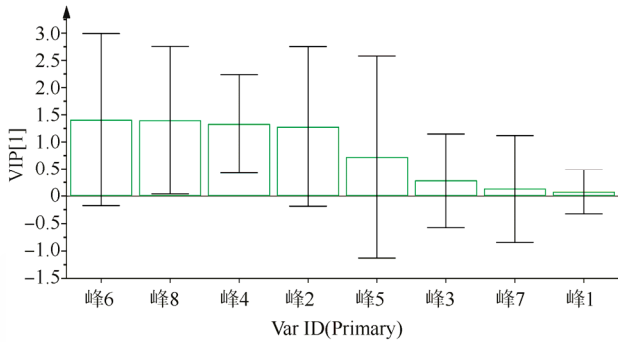


图 3 桃仁饮片指纹图谱 VIP 图

Fig. 3 VIP of fingerprint of persicae semen decoction pieces

3 UPLC-Q-TOF-MS 成分分析

3.1 UPLC-Q-TOF-MS 色谱条件

UPLC 部分根据“2.2.1”项下色谱条件换算而得。质谱参数: 离子源为电喷雾离子化源(ESI); 正离子模式下质量扫描范围 m/z 50~1 250; 喷雾电压 5 500 V; 离子源温度 500 °C; CUR: 25 psi; GS1: 50 psi; GS2: 50 psi; DP: 100 V; CE: 30 eV; CES: 15 eV; 一级质谱母离子扫描范围为 50~1 250, 子离子扫描范围为 50~1 250。

3.2 样品成分分析

取桃仁供试品溶液, 按照“3.1”项下色谱条件进样, 得到总离子流色谱图和液相色谱图, 结果见图 4。采用 Peak View 软件, 结合各化合物的相对分子质量、保留时间及碎片离子分析桃仁药材中主要化学成分。

参照相关文献^[21-24], 对桃仁指纹图谱的共有峰进行分析, 推测峰 3 为扁桃酰胺(mandelamide), 峰 4 为苄基-β-龙胆苦苷(benzyl-β-gentiobioside), 峰 5 为 L-苦杏仁苷(L-Amygdalin), 峰 7 为野樱苷(prunasine), 峰 6 确定为 D-苦杏仁苷(D-Amygdalin)。结果见表 7, 图 5。

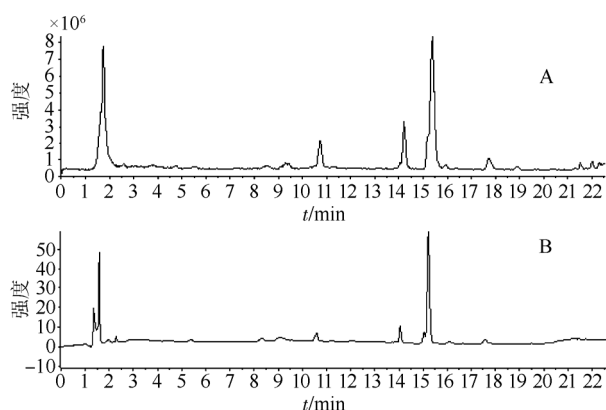


图4 桃仁液-质色谱图

A-总离子流图; B-液相图。

Fig. 4 Liquid-quality chromatogram of persicae semen

A-total ion flow diagram; B-liquid phase diagram.

表7 桃仁色谱峰 UPLC-Q-TOF-MS 结果分析

Tab. 7 Identification of the chromatographic peaks of the persicae semen

编号	名称	保留时间/ min	分子式	相对分 子质量	误差/ ppm
峰3	扁桃酸-β-龙胆二糖苷	10.746	C ₂₀ H ₂₈ O ₁₃	476.21	-1.2
峰4	苄基-β-龙胆二糖苷	14.200	C ₁₉ H ₂₈ O ₁₁	432.19	-1.1
峰5	L-苦杏仁苷	15.044	C ₂₀ H ₂₇ NO ₁₁	457.21	-3.7
峰6	D-苦杏仁苷	15.219	C ₂₀ H ₂₇ NO ₁₁	457.21	-3.7
峰7	野樱苷	17.725	C ₁₄ H ₁₇ NO ₆	295.15	-0.8

4 讨论

在桃仁饮片指纹图谱摸索中,笔者选用甲醇、70%甲醇、乙醇、70%乙醇作为提取溶剂进行考察,结果发现 70%甲醇提取的色谱峰个数较多,且色谱峰峰面积、峰高适中,因此确定提取溶剂为 70%甲醇;选用甲醇-水、乙腈-水、乙腈-0.1%磷酸、乙腈-0.2%甲酸作为流动相分别进行考察,并优化洗脱程序,结果发现流动相为乙腈-水、乙腈-0.1%磷酸水进行洗脱时,色谱峰分离度较好,出峰时间适中,因磷酸具有刺激性,考虑到操作简便、安全,故选用乙腈-水为流动相进行洗脱。

需说明的是峰6为D-苦杏仁苷,峰5是D-苦杏仁苷的差向异构体L-苦杏仁苷^[21],优化色谱条件如改变温度、流速、流动相比比例等,峰5、峰6仍难以完全分离。由图1可知,各种桃仁饮片中苦杏仁苷的色谱峰峰面积均最大,其分离度平均为1.34,未达到完全分离的要求,峰4为所有样品共有、分离度良好且保留时间居中,故选取峰4为参照峰。

从表5~6桃仁饮片相对峰面积比较中也不难发现,峰5、峰7相对峰面积在炮制过程中逐渐增

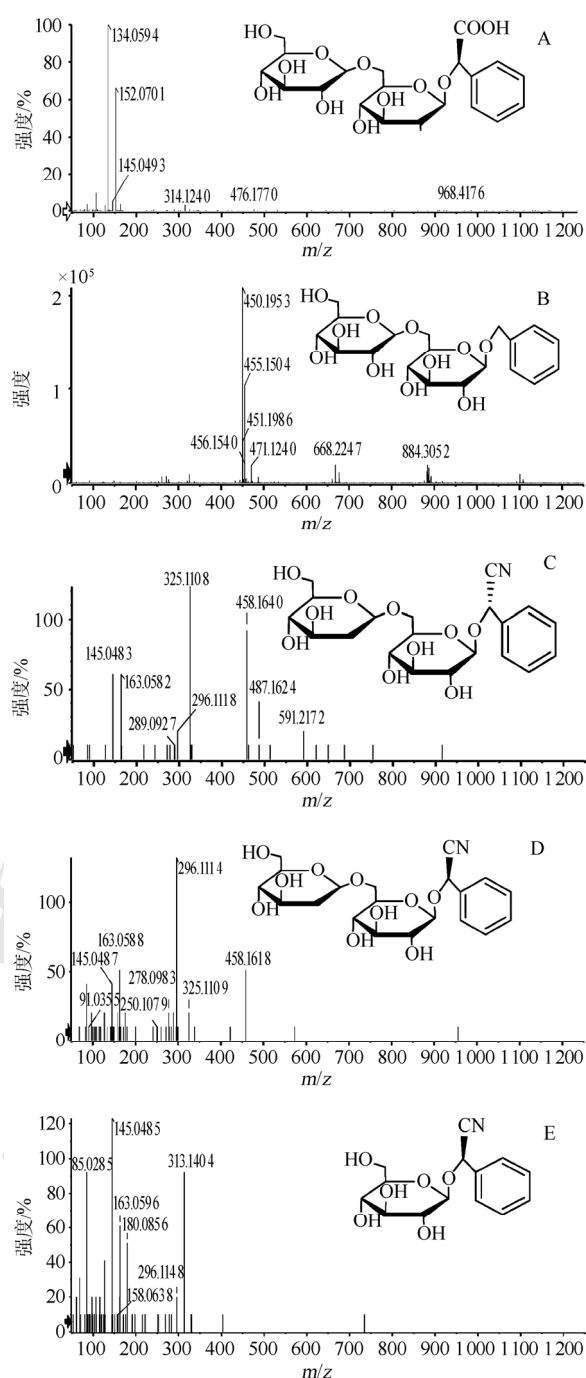


图5 桃仁化学成分质谱图

A-扁桃酸-β-龙胆二糖苷; B-苄基-β-龙胆二糖苷; C-L-苦杏仁苷; D-D-苦杏仁苷; E-野樱苷。

Fig. 5 Mass spectrogram of chemical constituents in persicae semen

A-mandelic acid-β-gentiobioside; B-benzyl-β-gentiobioside; C-L-amgdalin; D-D-amgdalin; E-prunasin.

加,峰2、峰8的相对峰面积在炮制过程中明显减少。根据UPLC-Q-TOF-MS成分分析结果可知峰5为L-苦杏仁苷、峰7为野樱苷。研究表明^[22-23],D-苦杏仁苷(峰6)及L-苦杏仁苷(峰5)在不同的温度、酸碱度及酶等条件下可相互转化。苦杏仁苷

在炮制过程中发生水解生成野樱苷。可推断峰 2, 5, 7, 8 在桃仁饮片炮制过程中其含量发生变化。结合图 1 和表 5 可知, 桃仁种皮中峰 7, 8 表现并不明显, 由此可推断, 峰 7, 8 对应的化学成分主要存在于桃仁的种仁中, 表明了桃仁种皮 HPLC 指纹图谱与饮片有明显的差异。

目前中药桃仁的指纹图谱文献^[21,24-25]中, 多以桃仁药材为研究对象, 对桃仁饮片尤其是燂桃仁、炒桃仁的指纹图谱研究较少。本研究通过建立桃仁炮制品、桃仁种皮的指纹图谱, 比较了桃仁饮片炮制前后的异同, 为桃仁饮片的临床应用、入药时种皮去留的合理性、资源开发等提供一定的理论基础。

REFERENCES

- [1] 中国药典. 一部[S]. 2015: 277.
- [2] 覃俏峰. 桃仁功效的古今文献研究[J]. 中国药业, 2014, 23(16): 100-102.
- [3] 黄煌. 药证与经方: 常用中药与经典配方的应用经验解说[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2008: 277.
- [4] 湖南省食品药品监督管理局. 湖南省中药饮片炮制规范[S]. 2010: 282-283.
- [5] 河南省食品药品监督管理局. 河南省中药饮片炮制规范[S]. 2005: 231.
- [6] 贵州省食品药品监督管理局. 贵州省中药饮片炮制规范[S]. 2005: 206.
- [7] 上海市食品药品监督管理局. 上海市中药饮片炮制规范[S]. 2008: 228.
- [8] 重庆市食品药品监督管理局. 重庆市中药饮片炮制规范及标准[S]. 2006: 323-324.
- [9] 江西省食品药品监督管理局. 江西省中药饮片炮制规范[S]. 2008: 338-339.
- [10] LU W H, YU S H. A preliminary experimental study on processing of peach kernel [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 1993, 18(4): 214-217, 254.
- [11] 吕文海, 王作明. 桃仁炮制药用研究[J]. 中药材, 1993, 16(8): 29-32.
- [12] XU Y T, SUN F, MENG J, et al. Analysis on processing mechanism of persicae Semen [J]. Chin J Exp Tradit Med Formulæ(中国实验方剂学杂志), 2014, 20(22): 1-4.
- [13] 方文贤. 医用中药药理学[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1998.
- [14] WANG H. Study on the effect of decocting condition of Semen Persicae on Amygdalin content [J]. J Hubei Univ Chin Med(湖北中医学院学报), 2010, 12(2): 33-34.
- [15] LIN X M, YAO Y P. Studies on orthogonal experiment optimizing water decoction technology of Semen persicae [J]. Lishizhen Med Mater Med Res(时珍国医国药), 2006, 17(4): 597-598.
- [16] WU J, TU P F, ZHAO Y Y. Isomers of amygdalin in BUYANG HUANWU TANG and its production [J]. Chin Tradit Herb Drugs(中草药), 2002, 33(2): 7-10.
- [17] XIA Q L, WANG T, LU S M, et al. Research progress in analysis, extraction, purification and pharmacological effects of amygdalin [J]. Food Sci(食品科学), 2013, 34(21): 403-407.
- [18] 杜立平. 桃仁入药方式的研究概况[J]. 中国药业, 2015, 24(20): 109-110.
- [19] YAO L W, LIU Y, ZHENG X W, et al. Application of the fingerprint and characteristic fingerprint technology in traditional Chinese medicinal materials and Chinese patent medicine [J]. Chin J New Drugs(中国新药杂志), 2018, 27(8): 934-939.
- [20] HU J H, GAO L, PENG X M, et al. Process comparison of fingerprints of different extracts of *Plumbago zeylanica* by high performance liquid chromatography [J]. J Chin Med Mater(中药材), 2010, 33(2): 272-275.
- [21] YUN Q, LIU Q W, MA X H, et al. Quality assessment and classification of Persicae Semen based on HPLC-UV fingerprint [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2014, 39(5): 860-866.
- [22] TANG Q F, XIE Y, CHEN F L, et al. Existing form of amygdalin in bitter almond and influence factors [J]. Chin J Exp Tradit Med Formulæ(中国实验方剂学杂志), 2013, 19(8): 107-109.
- [23] LIU Y, GONG Y, GUO L, et al. Determination of cyanogenic glycoside and its epimerization in Chinese patent medicine [J]. Chin J Pharm Anal(药物分析杂志), 2016, 36(6): 1011-1019.
- [24] SHEN X, LI Q, WANG Z Z, et al. UPLC characteristic chromatographic profile of Persicae Semen [J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志), 2011, 36(6): 718-720.
- [25] 李晓松. 桃仁的质量标准研究[D]. 河北: 河北医科大学, 2010.

收稿日期: 2019-03-31

(本文责编: 沈倩)