

# 伤科跌打片UPLC指纹图谱及10个成分含量测定研究



田金苗, 张旭, 周楠, 唐雪婷, 孔令锋, 周春玲

辽宁省检验检测认证中心/辽宁省药品检验检测院(沈阳 110036)

**【摘要】目的** 为了更好地控制产品质量, 建立伤科跌打片的超高效液相色谱(UPLC)指纹图谱, 同时测定芍药苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、木香羟内酯、去氢木香内酯、芦荟大黄素、大黄酸、大黄素和大黄素甲醚 10 种成分的含量。**方法** 采用 Agilent InfinityLab Poroshell 120 SB-C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm × 4.6 mm, 2.7 μm), 以乙腈和 0.1% 磷酸溶液为流动相, 梯度洗脱, 流速为 1.0 mL/min, 柱温为 30 °C, 检测波长为 230 nm, 进样量为 5 μL。建立伤科跌打片的 UPLC 指纹图谱, 采用中药色谱指纹图谱相似度评价软件对 10 个生产企业 74 批伤科跌打片进行相似度评价, 测定伤科跌打片 10 种成分的含量。**结果** 伤科跌打片 UPLC 指纹图谱共标定出 10 个共有峰, 74 批伤科跌打片的相似度在 0.85~0.99 范围内。芍药苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、木香羟内酯、去氢木香内酯、芦荟大黄素、大黄酸、大黄素和大黄素甲醚的线性关系良好,  $r$  均  $\geq 0.9998$ , 平均回收率在 97.0%~105.1% 范围内,  $RSD$  为 0.4%~2.0% ( $n=6$ )。74 批伤科跌打片中这 10 种成分的含量分别为: 0.028~0.653、0.042~0.931、0.591~3.978、0.021~0.593、0~0.157、0.009~0.231、0.006~0.078、0.022~0.593、0.029~0.143、0.035~0.132 mg/片。**结论** 成功建立伤科跌打片的 UPLC 指纹图谱, 为伤科跌打片的质量评价提供依据, 同时测定 10 个成分含量的方法操作简便, 结果准确可靠。

**【关键词】** 伤科跌打片; 指纹图谱; 含量测定; 超高效液相色谱; 白芍; 木香; 枳壳和青皮; 大黄

**【中图分类号】** R286.0

**【文献标识码】** A

## Study on UPLC fingerprint of Shangke Dieda tablets and determination of ten components

TIAN Jinmiao, ZHANG Xu, ZHOU Nan, TANG Xueting, KONG Lingfeng, ZHOU Chunling

Liaoning Inspection, Examination & Certification Centre, Liaoning Institute for Drug Control, Shenyang 110036, China

Corresponding author: ZHOU Chunling, Email: zhouchun-ling@163.com

**【Abstract】Objective** To establish an ultra-high performance liquid chromatography (UPLC) fingerprint for Shangke Dieda tablets, in order to better control product quality, and to determine the contents of 10 components including paeoniflorin, naringin, hesperidin, neohesperidin, lignan lactone, dehydrolignan lactone, aloe emodin, rhein, emodin, and emodin methyl ether simultaneously. **Methods** The chromatographic separation was performed on a Agilent InfinityLab Poroshell 120 SB-C<sub>18</sub> column (100 mm × 4.6 mm, 2.7 μm). Acetonitrile-0.1% phosphoric acid aqueous solution was used as mobile phase for gradient elution, the flow rate

DOI: 10.12173/j.issn.2097-4922.202409066

基金项目: 2023 年国家药品评价性抽验项目

通信作者: 周春玲, 博士, 主任药师, Email: zhouchun-ling@163.com

was 1.0 mL/min, the column temperature was 30 °C, the detection wavelength was 230 nm and the sample amount was 5 µL. The UPLC fingerprints of Shangke Dieda tablets were established, the similarity of 74 batches of Shangke Dieda tablets from 10 production enterprises were evaluated using traditional Chinese medicine chromatographic fingerprint similarity evaluation software, and the content of 10 components in Shangke Dieda tablets were determined. **Results** The results showed that a total of 10 common peaks were identified in the UPLC fingerprint of Shangke Dieda tablets, and the similarity of 74 batches of Shangke Dieda tablets were at the range of 0.85 to 0.99. The linear relationships of paeoniflorin, naringin, hesperidin, neohesperidin, lignan lactone, dehydrolignan lactone, aloe emodin, rhein, emodin, and emodin methyl ether were good, with  $r \geq 0.999$ . The average recovery rate was in the range of 97.0% to 105.1%, with *RSD* of 0.4% to 2.0% ( $n=6$ ). The contents of these 10 components in 74 batches of Shangke Dieda tablets were as follows: 0.028-0.653, 0.042-0.931, 0.591-3.978, 0.021-0.593, 0-0.157, 0.009-0.231, 0.006-0.078, 0.022-0.593, 0.029-0.143 and 0.035-0.132 mg/tablet. **Conclusion** The UPLC fingerprint for Shangke Dieda tablets was established successfully, which can provide a basis for the quality evaluation of Shangke Dieda tablets. The method of simultaneously determining the content of 10 components is easy to operate and the results are accurate and reliable.

**【Keywords】** Shangke Dieda tablets; Fingerprint; Determination; Ultra performance liquid chromatography; *Paeoniae radix*; *Aucklandiae radix*; *Aurantii fructus* and *Citri reticulatae pericarpium viride*; *Rhei radix et rhizoma*

伤科跌打片源于《中国名医验方汇编》，现收载于《卫生部药品标准》中药成方制剂第五册，其处方由大黄（制）、三七、续断、牡丹皮、当归、三棱（制）、制川乌、延胡索（醋制）、红花、郁金、地黄、五灵脂（制）、莪术（制）、青皮、香附（醋制）、蒲黄、防风、白芍（炒）、木香、乌药、柴胡、枳壳（炒）22 味药组成。大黄、三七、郁金、白芍、青皮、木香、枳壳、延胡索 8 味粉碎成细粉入药，其余地黄等 14 味加水煎煮后入药。具有活血散瘀、消肿止痛的功效，临床常用于治疗跌打损伤、伤筋动骨、瘀血肿痛、闪腰岔气<sup>[1-3]</sup>。

现行标准仅收载大黄、三七和木香的鉴别方法，无含量测定项。现有文献关于伤科跌打片化学成分分析及质量标准的研究鲜有报道<sup>[4-5]</sup>。超高效液相色谱法（ultra performance liquid chromatography, UPLC）具有高分离度、高速度、高灵敏度等优点<sup>[6-10]</sup>，故本文拟建立伤科跌打片 UPLC 指纹图谱及 10 个成分的含量测定方法，并对来自 10 个生产企业的伤科跌打片质量进行研究，以期有效评价伤科跌打片质量提供依据。

## 1 材料

### 1.1 主要仪器

BSA224S-CW 万分之一电子天平和 CP225D

十万分之一电子天平购自德国 Sartorius 公司；ACQUITY ARC 超高效液相色谱仪，包括 2489 UV/vis 检测器和四元溶剂管理器（美国 Waters 公司）；AS20500BD 超声波清洗机（天津奥特赛恩斯仪器有限公司）。

### 1.2 主要药品与试剂

对照品：芍药苷（批号：110736-202145，纯度 94.6%）、柚皮苷（批号：110722-202116，纯度 93.5%）、橙皮苷（批号：110721-202220，纯度 97.2%）、新橙皮苷（批号：111857-201804，纯度 99.4%）、芦荟大黄素（批号：110795-202011，纯度 97.5%）、大黄酸（批号：110757-202308，纯度 95.0%）、大黄素（批号：110756-201913，纯度 96.0%）、木香烃内酯（批号：111524-202312，纯度 99.6%）、去氢木香内酯（批号：111525-202313，纯度 99.8%）和大黄素甲醚（批号：110758-202218，纯度 98.9%）均购自中国食品药品检定研究院；乙腈、甲醇、磷酸为色谱纯，其余试剂均为分析纯，水为超纯水；伤科跌打片来源信息见表 1。

## 2 方法与结果

### 2.1 色谱条件

采用 Agilent InfinityLab Poroshell 120 SB-C<sub>18</sub>（100 mm × 4.6 mm，2.7 µm）色谱柱；流动相：乙

睛(A)-0.1%磷酸溶液(B),梯度洗脱(洗脱程序见表2);流速:1.0 mL/min;柱温:30℃;检测波长:230 nm;进样量:5 μL。

表1 伤科跌打片来源信息

Table1. Source information of Shangke Dieda tablets

序号	生产企业	规格(g)	批次
1	湖南德康制药股份有限公司	—	7
2	山西德元堂药业有限公司	—	5
3	大连辉仁制药有限公司	0.25	5
4	内蒙古蒙药股份有限公司	—	1
5	内蒙古天奇中蒙制药股份有限公司	—	2
6	安徽永生堂药业有限责任公司	0.30	3
7	甘肃中天金丹药业有限公司	0.25	14
8	湖南安邦制药股份有限公司	—	3
9	福州闽海药业有限公司	—	14
10	大连天山药业有限公司	0.25	20

注:“—”代表标准中未记载规格项。

表2 梯度洗脱程序

Table 2. Gradient elution program

时间(min)	流动相A(%)	流动相B(%)
0~8	13	87
8~20	13~23	87~77
20~30	23~70	77~30
30~35	70	30

## 2.2 溶液的制备

### 2.2.1 混合对照品溶液

精密称取芍药苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、木香炔内酯、去氢木香内酯、大黄素甲醚对照品适量,加甲醇制成每1 mL各含10 μg的混合对照品溶液。

### 2.2.2 供试品溶液

取本品,研细,取约0.25 g,精密称定,置25 mL量瓶中,加甲醇20 mL,超声(功率:300 W,频率:40 kHz)处理30 min,放冷,加甲醇稀释至刻度,摇匀,经0.22 μm微孔滤膜过滤,取续滤液,即得。

### 2.2.3 阴性样品溶液

按工艺方法分别制备缺白芍、枳壳、青皮、木香、大黄的阴性样品,并按“2.2.2”项下方法制成阴性样品溶液。

## 2.3 指纹图谱研究

### 2.3.1 精密度试验

精密吸取“2.2.2”项制备的同一供试品溶液(甘肃中天金丹,批号:220502)5 μL,按

“2.1”项下色谱条件连续进样测定6次,以橙皮苷峰为参照峰,计算得各共有峰的相对保留时间 $RSD < 0.8\%$  ( $n=6$ ),相对峰面积 $RSD < 1.5\%$  ( $n=6$ ),结果表明仪器精密度良好。

### 2.3.2 稳定性试验

取“2.2.2”项制备的同一供试品溶液(甘肃中天金丹,批号:220502),分别在室温放置0、8、16、24、36、42、48 h时取样,按“2.1”项下色谱条件进样分析,以橙皮苷峰为参照峰,计算得各共有峰的相对保留时间 $RSD < 0.6\%$  ( $n=7$ ),相对峰面积 $RSD < 1.4\%$  ( $n=7$ ),结果表明供试品溶液在48 h内稳定性良好。

### 2.3.3 重复性试验

取同一批号伤科跌打片(甘肃中天金丹,批号:220502),按“2.2.2”项方法平行制备6份供试品溶液,并按“2.1”项下色谱条件进样分析,以橙皮苷峰为参照峰,计算得各共有峰的相对保留时间 $RSD < 1.1\%$  ( $n=6$ ),相对峰面积 $RSD < 2.4\%$  ( $n=6$ ),结果表明该方法重复性良好。

### 2.3.4 指纹图谱的建立

随机取10个生产企业的供试品各1批,按“2.2.2”项下方法制备10批伤科跌打片供试品溶液,并按“2.1”项下色谱条件进样分析,记录色谱图,采用中药指纹图谱相似度系统评价软件(2012.1版)对伤科跌打片样品的UPLC色谱图进行分析,以时间窗为0.1 min,采用平均数法、经多点校正进行峰匹配,生成对照指纹图谱(R),10批伤科跌打片UPLC指纹叠加图谱见图1。以橙皮苷为参照峰,分别计算10批样品与对照指纹图谱的相似度,结果见表3,相似度均 $> 0.90$ 。

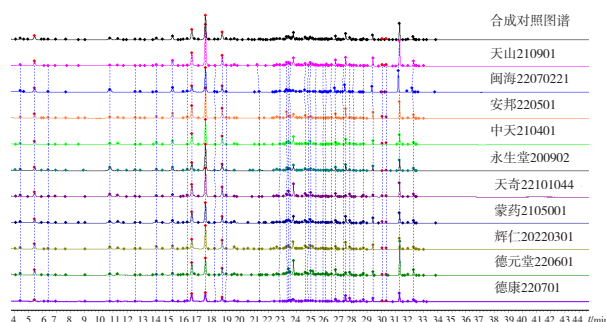


图1 10批样品的UPLC指纹图谱及对照指纹图谱  
Figure 1. UPLC fingerprints of 10 batches of samples and the reference fingerprint

表3 10批样品的相似度比较

Table 3. Comparison of the similarities of 10 batches of samples

生产厂家及批号	德康 220701	德元堂 220601	辉仁 20220301	蒙药 2105001	天奇 22101044	永生堂 200902	中天 210401	安邦 220501	闽海 22070221	天山 210901	对照指纹 图谱
德康220701	1.000	0.898	0.931	0.957	0.916	0.884	0.922	0.943	0.888	0.914	0.946
德元堂220601	0.898	1.000	0.871	0.885	0.879	0.820	0.840	0.862	0.865	0.874	0.903
辉仁20220301	0.931	0.871	1.000	0.988	0.979	0.971	0.981	0.974	0.925	0.969	0.987
蒙药2105001	0.957	0.885	0.988	1.000	0.978	0.955	0.979	0.974	0.907	0.959	0.984
天奇22101044	0.916	0.879	0.979	0.978	1.000	0.968	0.984	0.969	0.916	0.967	0.985
永生堂200902	0.884	0.820	0.971	0.955	0.968	1.000	0.978	0.974	0.957	0.974	0.978
中天210401	0.922	0.840	0.981	0.979	0.984	0.978	1.000	0.985	0.926	0.980	0.987
安邦220501	0.943	0.862	0.974	0.974	0.969	0.974	0.985	1.000	0.956	0.986	0.991
闽海22070221	0.888	0.865	0.925	0.907	0.916	0.957	0.926	0.956	1.000	0.965	0.960
天山210901	0.914	0.874	0.969	0.959	0.967	0.974	0.980	0.986	0.965	1.000	0.990
对照指纹图谱	0.946	0.903	0.987	0.984	0.985	0.978	0.987	0.991	0.960	0.990	1.000

### 2.3.5 主要色谱峰的鉴定

分别取“2.2.1”项下混合对照品溶液适量，并按“2.1”项下色谱条件进样分析，将生成的色谱峰与伤科跌打片样品指纹图谱相应峰进行对比，并用DAD检测器进行确认，对10个特征峰进行了色谱峰的指认。结果发现色谱峰分别与各对照品相对应，样品指纹图谱中分别鉴定为芍药苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、木香炔内酯、去氢木香炔内酯、大黄素甲醚，具体见图2。

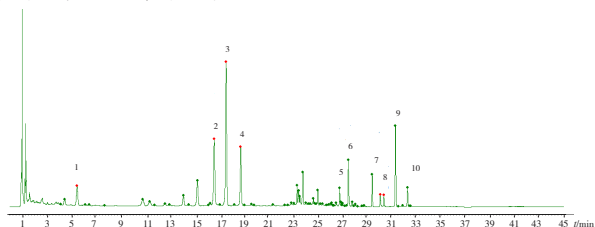


图2 伤科跌打片UPLC指纹图谱主要色谱峰鉴定

Figure 2. Identification of the main characteristic peaks in the UPLC fingerprints of Shangke Dieda tablets

注：1. 芍药苷；2. 柚皮苷；3. 橙皮苷；4. 新橙皮苷；5. 芦荟大黄素；6. 大黄酸；7. 大黄素；8. 木香炔内酯；9. 去氢木香炔内酯；10. 大黄素甲醚。

### 2.3.6 主要色谱峰的归属

分别制备大黄（制）、三七、牡丹皮、当归、延胡索（醋制）、红花、五灵脂（制）、莪术（制）、青皮、香附（醋制）、蒲黄、防风、白芍（炒）、木香、乌药、柴胡、枳壳（炒）各单味药样品，以及缺白芍、缺枳壳、缺青皮、缺木香、缺大黄的阴性样品，按“2.2.2”项下方法制备各单味药供试品溶液和“2.2.3”项下方法制备各阴性样品溶液，并按“2.1”项下色谱条件进样分析，与样品的指纹图谱进行对比分析，并以各色谱图峰的保留时间以及DAD光谱图为鉴定标准，进行色谱峰的归属，结果见图3和图4。

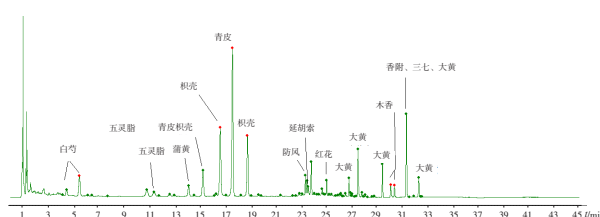


图3 伤科跌打片的UPLC指纹图谱归属

Figure 3. Attribution of the main characteristic peaks in the UPLC fingerprints of Shangke Dieda tablets

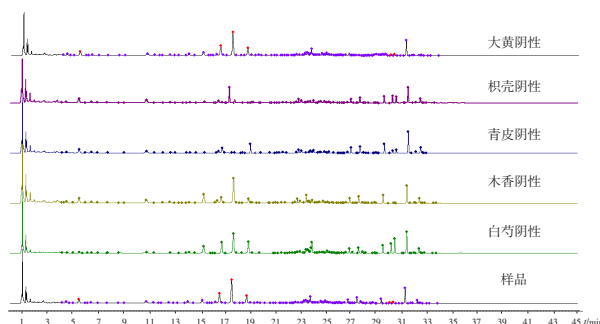


图4 伤科跌打片与阴性样品对照

Figure 4. Comparison of Shangke Dieda tablet and negative samples

## 2.4 10个成分的含量测定

### 2.4.1 线性关系考察

分别精密称取对照品芍药苷 9.03 mg、柚皮苷 11.31 mg、橙皮苷 10.18 mg、新橙皮苷 10.62 mg、木香炔内酯 9.06 mg、去氢木香炔内酯 10.70 mg、芦荟大黄素 9.68 mg、大黄酸 11.79 mg、大黄素 11.41 mg、大黄素甲醚 10.41 mg，加甲醇分别配制成对照品储备溶液。精密吸取各单一对照品储备溶液适量，制成每 1 mL 分别含芍药苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、木香炔内酯、去氢木香炔内酯 1、10、50、100、200、300 μg，含芦荟大黄素、大黄酸、大黄素 0.4、4、8、20、40、60 μg，含大黄素甲醚 0.2、2、4、10、20、

30  $\mu\text{g}$  的混合对照品溶液。取上述混合对照品溶液按“2.1”项下色谱条件进样分析，以进样质量浓度 ( $X$ ,  $\mu\text{g/mL}$ ) 对峰面积 ( $Y$ ) 进行线性回归，回归方程、相关系数及线性范围见表4。结果表明，在线性范围内进样浓度与峰面积有良好的线性关系。

表4 对照品标准曲线、相关系数及线性范围

Table 4. Criteria curves, correlation coefficients and linearity ranges of reference substances

成分	回归方程	$r$	线性范围 ( $\mu\text{g/mL}$ )
芍药苷	$Y=1\ 480.263\ 2X+1\ 851.923\ 1$	0.999 9	0.85~256.27
柚皮苷	$Y=2\ 465.999\ 4X+4\ 359.363\ 8$	0.999 9	1.06~317.25
橙皮苷	$Y=2\ 225.052\ 2X+3\ 538.249\ 5$	0.999 9	0.99~269.85
新橙皮苷	$Y=2\ 367.278\ 2X+4\ 349.492\ 0$	0.999 9	1.06~316.69
木香烃内酯	$Y=1\ 156.101\ 6X+1\ 514.577\ 5$	0.999 8	0.91~271.53
去氢木香内酯	$Y=776.213\ 7X+1\ 084.207\ 0$	0.999 9	1.06~319.40
芦荟大黄素	$Y=3\ 695.600\ 9X+94.506\ 5$	0.999 9	0.38~56.63
大黄酸	$Y=2\ 716.284\ 4X-411.151\ 1$	0.999 9	0.47~70.25
大黄素	$Y=2\ 154.646\ 4X-120.681\ 0$	0.999 9	0.44~65.72
大黄素甲醚	$Y=2\ 004.146\ 0X-184.210\ 9$	0.999 9	0.16~24.71

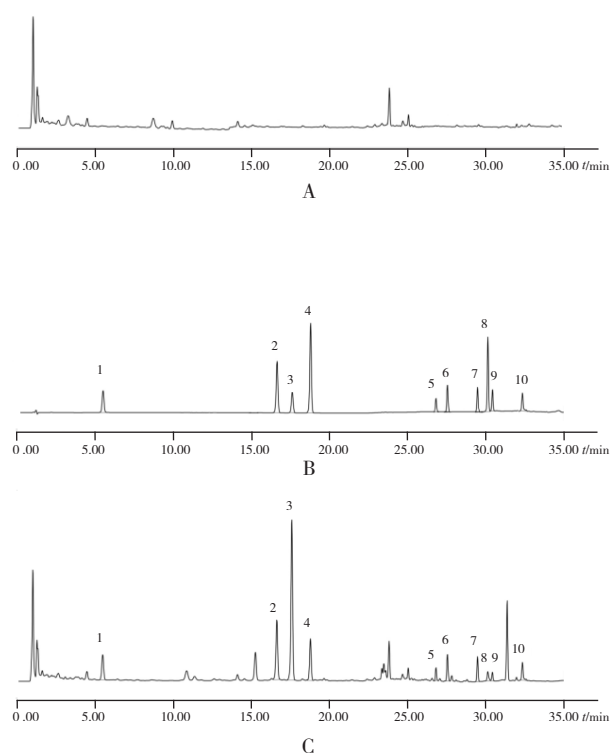


图5 伤科跌打片UPLC色谱图

Figure 5. UPLC chromatograms of Shangked Dieda Tablet

注：A. 阴性样品溶液；B. 混合对照品溶液；C. 供试品溶液；1. 芍药苷；2. 柚皮苷；3. 橙皮苷；4. 新橙皮苷；5. 芦荟大黄素；6. 大黄酸；7. 大黄素；8. 木香烃内酯；9. 去氢木香内酯；10. 大黄素甲醚。

## 2.4.2 系统适用性试验

精密吸取混合对照品溶液、供试品溶液及阴性样品溶液，按“2.1”项下色谱条件进样测定，在与对照品色谱峰相应的位置上，供试品溶液具有相同保留时间的色谱峰，而阴性样品溶液则无干扰，表明该方法专属性良好，具体见图5。

## 2.4.3 精密度试验

精密吸取供试品溶液（甘肃中天金丹，批号：220502），按“2.1”项下色谱条件连续进样6次，记录色谱图。计算得芍药苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、木香烃内酯、去氢木香内酯、芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄素甲醚峰面积的RSD分别为0.6%、1.3%、0.7%、1.0%、0.9%、1.6%、0.2%、0.5%、0.8%、0.3% ( $n=6$ )，结果表明仪器精密度良好。

## 2.4.4 稳定性试验

精密吸取供试品溶液（甘肃中天金丹，批号：220502），分别在放置0、8、16、24、36、42、48 h时取样，按“2.1”项下色谱条件测定，记录色谱图。计算得芍药苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、木香烃内酯、去氢木香内酯、芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄素甲醚峰面积的RSD分别为0.5%、0.9%、0.7%、0.9%、0.9%、1.0%、0.4%、0.9%、0.9%、0.4% ( $n=7$ )，结果表明供试品溶液在48 h内稳定性良好。

## 2.4.5 重复性试验

取同一样品（甘肃中天金丹，批号：220502），按“2.2.2”项下方法平行制备6份供试品溶液，并按“2.1”项下色谱条件进行测定，记录色谱图。计算得供试品中芍药苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、木香烃内酯、去氢木香内酯、芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄素甲醚的平

均含量为 1.382 1、1.677 7、4.811 6、1.158 5、0.270 8、0.498 3、0.124 0、0.206 0、0.292 4、0.203 0 mg/g, RSD 分别为 1.0%、1.5%、1.2%、1.1%、1.4%、1.5%、1.7%、1.5%、2.0%、2.3% (n=6), 结果表明该方法重复性良好。

#### 2.4.6 加样回收率试验

精密称取已知准确含量的样品(甘肃中天金丹, 批号: 220502) 6 份, 各 0.13 g, 分别置 25 mL 量瓶中, 精密加入芍药苷对照品溶液 2 mL (0.091 1 mg/mL)、柚皮苷对照品溶液 2 mL (0.112 0 mg/mL)、橙皮苷对照品溶液 6 mL (0.102 1 mg/mL)、新橙皮苷对照品溶液 1.5 mL (0.105 5 mg/mL)、木香烃内酯对照品溶液 0.4 mL (0.081 3 mg/mL), 去氢木香内酯对照品溶液 0.8 mL (0.085 3 mg/mL), 芦荟大黄素对照品溶液 1 mL (0.018 9 mg/mL)、大黄酸对照品溶液 1 mL (0.028 1 mg/mL)、大黄素对照品溶液 1 mL

(0.037 2 mg/mL)、大黄素甲醚对照品溶液 0.4 mL (0.066 8 mg/mL), 按“2.2.2”项下方法制备回收率试验的供试品溶液, 并按“2.1”项下色谱条件进行测定, 记录色谱图。计算得芍药苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、木香烃内酯、去氢木香内酯、芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、大黄素甲醚的平均回收率分别为 99.4%、104.0%、101.6%、102.9%、97.0%、104.2%、97.1%、102.7%、105.0%、105.1%, RSD 分别为 1.2%、1.2%、2.0%、0.4%、1.9%、1.0%、1.3%、1.7%、1.9%、1.2% (n=6), 结果表明该方法重复性良好。

#### 2.4.7 样品含量测定

按“2.2.2”项下方法制备 74 批伤科跌打片供试品溶液, 并按“2.1”项下色谱条件进样测定, 计算得伤科跌打片中 10 个化学成分的含量, 结果见图 6 和表 5。

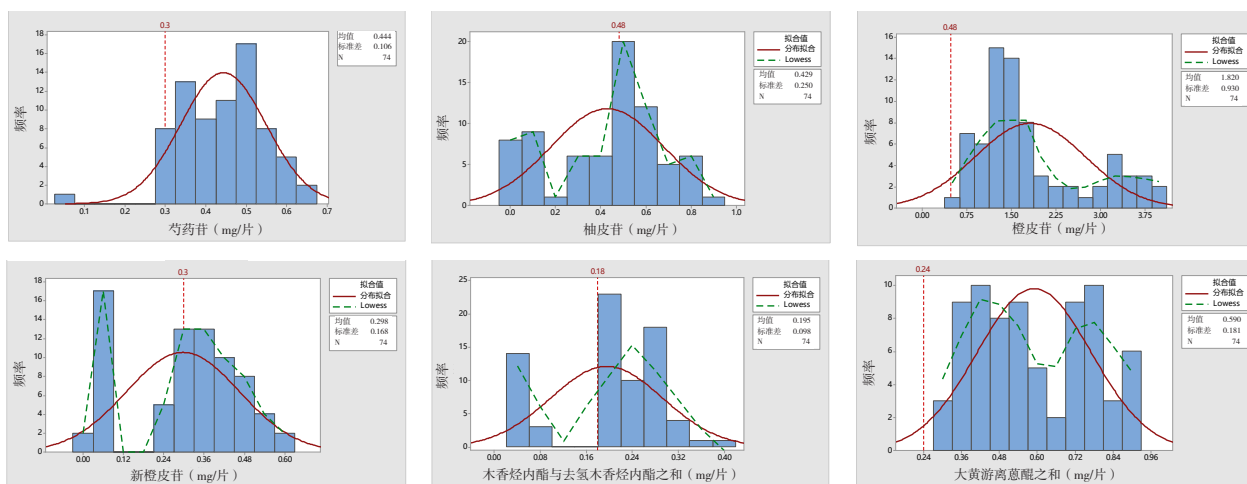


图6 样品含量测定结果频数分布直方图

Figure 6. Histogram of frequency distribution of sample measurement results

表5 74批伤科跌打片10个化合物的含量 (mg/片, n=3)

Table 5. The content of 10 compounds in 74 batches of Shangke Dieda tablets (mg/tablets, n=3)

序号	生产单位	批号	芍药苷	柚皮苷	橙皮苷	新橙皮苷	木香烃内酯	去氢木香内酯	芦荟大黄素	大黄酸	大黄素	大黄素甲醚
1	安徽永生堂药业有限责任公司	200902	0.392	0.464	1.770	0.451	0.000	0.096	0.042	0.073	0.086	0.053
2	安徽永生堂药业有限责任公司	201105	0.402	0.431	2.135	0.419	0.019	0.050	0.036	0.063	0.075	0.043
3	安徽永生堂药业有限责任公司	210701	0.436	0.597	0.840	0.468	0.002	0.059	0.065	0.189	0.127	0.076
4	大连辉仁制药有限公司	20220301	0.475	0.459	1.239	0.398	0.066	0.104	0.033	0.072	0.070	0.041
5	大连辉仁制药有限公司	20220302	0.506	0.050	1.486	0.452	0.049	0.087	0.034	0.072	0.075	0.043
6	大连辉仁制药有限公司	20220303	0.528	0.502	1.444	0.430	0.042	0.072	0.036	0.076	0.080	0.048
7	大连辉仁制药有限公司	20220304	0.507	0.546	1.502	0.462	0.062	0.095	0.034	0.072	0.073	0.042
8	大连辉仁制药有限公司	20220305	0.463	0.419	1.407	0.399	0.034	0.065	0.032	0.065	0.071	0.042
9	大连天山药业有限公司	210204	0.436	0.585	1.465	0.075	0.095	0.171	0.055	0.108	0.083	0.060

续表5

序号	生产单位	批号	芍药苷	柚皮苷	橙皮苷	新橙皮苷	木香炔 内酯	去氢木 香内酯	芦荟大 黄素	大黄酸	大黄素	大黄素 甲醚
10	大连天山药业有限公司	210606	0.555	0.621	1.288	0.066	0.101	0.166	0.051	0.104	0.076	0.057
11	大连天山药业有限公司	210901	0.476	0.637	2.266	0.489	0.085	0.135	0.071	0.094	0.124	0.100
12	大连天山药业有限公司	211009	0.478	0.564	2.400	0.422	0.108	0.161	0.065	0.075	0.114	0.088
13	大连天山药业有限公司	220303	0.516	0.071	3.603	0.065	0.121	0.163	0.078	0.088	0.140	0.107
14	大连天山药业有限公司	220403	0.481	0.076	3.689	0.069	0.123	0.160	0.078	0.090	0.130	0.105
15	大连天山药业有限公司	220412	0.518	0.045	3.963	0.035	0.121	0.166	0.062	0.129	0.103	0.076
16	大连天山药业有限公司	220414	0.514	0.051	3.978	0.037	0.116	0.163	0.067	0.131	0.106	0.081
17	大连天山药业有限公司	220802	0.560	0.066	3.067	0.056	0.111	0.156	0.046	0.059	0.080	0.066
18	大连天山药业有限公司	220805	0.589	0.042	2.866	0.042	0.116	0.158	0.046	0.059	0.080	0.069
19	大连天山药业有限公司	220806	0.555	0.049	2.934	0.044	0.107	0.153	0.045	0.057	0.077	0.063
20	大连天山药业有限公司	220807	0.511	0.078	3.179	0.051	0.123	0.164	0.044	0.053	0.075	0.060
21	大连天山药业有限公司	220811	0.489	0.065	3.238	0.037	0.116	0.168	0.053	0.103	0.091	0.068
22	大连天山药业有限公司	220812	0.414	0.046	3.253	0.046	0.114	0.154	0.045	0.057	0.076	0.065
23	大连天山药业有限公司	220901	0.439	0.064	3.401	0.051	0.130	0.174	0.051	0.061	0.083	0.067
24	大连天山药业有限公司	220902	0.445	0.043	3.125	0.048	0.114	0.159	0.050	0.059	0.082	0.067
25	大连天山药业有限公司	220905	0.477	0.047	3.726	0.040	0.128	0.172	0.066	0.118	0.106	0.081
26	大连天山药业有限公司	220906	0.460	0.046	3.201	0.047	0.114	0.148	0.051	0.069	0.081	0.063
27	大连天山药业有限公司	221101	0.653	0.064	3.625	0.025	0.156	0.231	0.064	0.031	0.053	0.103
28	大连天山药业有限公司	221103	0.611	0.050	3.520	0.021	0.157	0.220	0.043	0.024	0.046	0.081
29	福州闽海药业有限公司	21080261	0.028	0.075	1.776	0.062	0.032	0.009	0.006	0.037	0.055	0.045
30	福州闽海药业有限公司	21100261	0.393	0.393	1.177	0.358	0.016	0.021	0.056	0.080	0.102	0.095
31	福州闽海药业有限公司	22020321	0.405	0.302	1.323	0.263	0.011	0.019	0.069	0.093	0.118	0.093
32	福州闽海药业有限公司	22050161	0.398	0.266	1.474	0.215	0.012	0.016	0.064	0.085	0.110	0.103
33	福州闽海药业有限公司	22070121	0.487	0.364	1.751	0.368	0.006	0.017	0.061	0.086	0.112	0.110
34	福州闽海药业有限公司	22070221	0.476	0.340	1.590	0.357	0.005	0.023	0.060	0.083	0.109	0.104
35	福州闽海药业有限公司	22070321	0.500	0.339	1.596	0.318	0.005	0.018	0.060	0.085	0.113	0.109
36	福州闽海药业有限公司	22080161	0.362	0.275	1.410	0.213	0.012	0.013	0.061	0.083	0.107	0.106
37	福州闽海药业有限公司	22090161	0.471	0.353	1.509	0.344	0.006	0.026	0.057	0.082	0.106	0.102
38	福州闽海药业有限公司	22110231	0.542	0.384	1.696	0.338	0.005	0.029	0.059	0.085	0.112	0.107
39	福州闽海药业有限公司	22110331	0.506	0.352	1.727	0.336	0.006	0.027	0.056	0.082	0.108	0.102
40	福州闽海药业有限公司	22110631	0.474	0.361	1.878	0.346	0.013	0.017	0.058	0.088	0.110	0.106
41	福州闽海药业有限公司	23010231	0.417	0.308	1.630	0.258	0.026	0.017	0.068	0.099	0.132	0.127
42	福州闽海药业有限公司	23010161	0.350	0.212	1.685	0.215	0.022	0.026	0.063	0.074	0.111	0.094
43	甘肃中天金丹药业有限公司	210401	0.337	0.557	1.370	0.394	0.075	0.138	0.029	0.053	0.059	0.035
44	甘肃中天金丹药业有限公司	210601	0.339	0.713	1.359	0.408	0.085	0.144	0.029	0.052	0.058	0.036
45	甘肃中天金丹药业有限公司	211101	0.333	0.510	1.114	0.304	0.083	0.145	0.036	0.067	0.070	0.044
46	甘肃中天金丹药业有限公司	220106	0.394	0.576	1.552	0.475	0.085	0.141	0.039	0.072	0.077	0.048
47	甘肃中天金丹药业有限公司	220315	0.353	0.464	1.251	0.303	0.092	0.144	0.035	0.055	0.079	0.054
48	甘肃中天金丹药业有限公司	220401	0.364	0.489	1.263	0.311	0.087	0.138	0.036	0.056	0.080	0.059
49	甘肃中天金丹药业有限公司	220502	0.358	0.450	1.247	0.299	0.079	0.132	0.034	0.055	0.077	0.054
50	甘肃中天金丹药业有限公司	220612	0.316	0.402	1.141	0.262	0.060	0.113	0.031	0.049	0.070	0.051
51	甘肃中天金丹药业有限公司	220802	0.381	0.530	1.248	0.389	0.087	0.154	0.035	0.063	0.079	0.053
52	甘肃中天金丹药业有限公司	220907	0.369	0.614	1.378	0.494	0.102	0.168	0.039	0.079	0.086	0.059
53	甘肃中天金丹药业有限公司	221010	0.366	0.637	1.410	0.512	0.119	0.169	0.041	0.085	0.090	0.064
54	甘肃中天金丹药业有限公司	221204	0.338	0.626	1.409	0.500	0.126	0.185	0.042	0.082	0.092	0.063
55	甘肃中天金丹药业有限公司	230302	0.334	0.551	1.164	0.400	0.120	0.213	0.054	0.085	0.094	0.082
56	甘肃中天金丹药业有限公司	230110	0.314	0.593	1.191	0.438	0.136	0.201	0.054	0.084	0.096	0.082
57	湖南安邦制药股份有限公司	220501	0.507	0.810	1.916	0.561	0.114	0.167	0.073	0.137	0.143	0.097
58	湖南安邦制药股份有限公司	220801	0.455	0.745	1.231	0.571	0.098	0.153	0.055	0.091	0.097	0.077
59	湖南安邦制药股份有限公司	220101	0.490	0.931	2.602	0.593	0.091	0.133	0.073	0.138	0.143	0.097
60	湖南德康制药股份有限公司	220701	0.251	0.485	0.591	0.249	0.070	0.099	0.030	0.070	0.060	0.038
61	湖南德康制药股份有限公司	220703	0.333	0.499	0.629	0.258	0.053	0.076	0.032	0.072	0.064	0.041
62	湖南德康制药股份有限公司	220902	0.298	0.466	0.707	0.311	0.079	0.100	0.035	0.081	0.067	0.046
63	湖南德康制药股份有限公司	220903	0.297	0.436	0.700	0.296	0.088	0.119	0.039	0.088	0.073	0.049

续表5

序号	生产单位	批号	芍药苷	柚皮苷	橙皮苷	新橙皮苷	木香炔内酯	去氢木香内酯	芦荟大黄素	大黄酸	大黄素	大黄素甲醚
64	湖南德康制药股份有限公司	221003	0.253	0.518	0.657	0.252	0.062	0.082	0.028	0.593	0.057	0.041
65	湖南德康制药股份有限公司	221004	0.276	0.496	0.700	0.242	0.064	0.091	0.029	0.064	0.059	0.038
66	湖南德康制药股份有限公司	221101	0.293	0.494	0.718	0.243	0.073	0.101	0.028	0.063	0.055	0.041
67	内蒙古蒙药股份有限公司	2105001	0.449	0.719	1.301	0.382	0.097	0.115	0.041	0.088	0.095	0.052
68	内蒙古天奇中蒙制药股份有限公司	22101044	0.554	0.844	1.902	0.559	0.081	0.102	0.042	0.022	0.030	0.061
69	内蒙古天奇中蒙制药股份有限公司	22210015	0.570	0.849	1.814	0.568	0.103	0.144	0.044	0.025	0.029	0.065
70	山西德元堂药业有限公司	220601	0.627	0.822	1.114	0.412	0.077	0.094	0.068	0.033	0.064	0.132
71	山西德元堂药业有限公司	220602	0.621	0.756	1.064	0.358	0.023	0.038	0.068	0.035	0.067	0.125
72	山西德元堂药业有限公司	220801	0.625	0.823	1.068	0.371	0.050	0.065	0.067	0.036	0.068	0.128
73	山西德元堂药业有限公司	220901	0.585	0.728	1.042	0.375	0.085	0.121	0.058	0.077	0.071	0.091
74	山西德元堂药业有限公司	221001	0.572	0.732	1.018	0.367	0.082	0.122	0.055	0.073	0.067	0.092

### 3 讨论

#### 3.1 检测波长的选择

将对照品溶液置于紫外-可见分光光度计中,从 200~400 nm 波段进行全波长扫描。结果表明最大吸收波长:芍药苷 230 nm、柚皮苷 227 nm、橙皮苷 227 nm、新橙皮苷 227 nm、木香炔内酯 209 nm、去氢木香内酯 204 nm,其中芍药苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷最大吸收波长均在 230 nm 左右,木香炔内酯、去氢木香内酯最大吸收波长均在 210 nm 左右,但在紫外吸收末端,基线杂质峰较多,波长在 230 nm 处基线杂质峰少,且吸收值也相对较高,故检测波长定为 230 nm。

#### 3.2 流动相的选择

本研究考察了不同流动相系统,分别为甲醇-水、乙腈-水、乙腈-0.1% 甲酸溶液和乙腈-0.1% 磷酸溶液。根据获得的色谱峰的峰形、色谱峰数目和分离度,结合所选取的检测波长,最终确定以乙腈-0.1% 磷酸溶液为流动相。

#### 3.3 指纹图谱分析

本研究建立了伤科跌打片的 UPLC 指纹图谱,共指认出 10 个指标性成分。10 个企业的 74 批伤科跌打片的相似度在 0.85~0.99,表明不同企业的伤科跌打片的质量存在差异,并且从相似度结果亦可发现同一企业的不同批次样品也存在一定的差异。参考《中国药典(2020 版)》一部复方丹参滴丸【指纹图谱】,按中药色谱指纹图谱相似度评价系统计算,供试品指纹图谱与对照指纹图谱的相似度不得低于 0.90,此限度与平均值相比较,较合理。因此将伤科跌打片指纹图谱相似度

定为不得低于 0.90。

#### 3.4 含量测定结果分析

所测定 74 批伤科跌打片中芍药苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、木香炔内酯、去氢木香内酯、芦荟大黄素、大黄酸、大黄素和大黄素甲醚的含量分别为 0.028~0.653、0.042~0.931、0.591~3.978、0.021~0.593、0~0.157,0.009~0.231、0.006~0.078、0.022~0.593、0.029~0.143、0.035~0.132 mg/片,结果表明未在现行标准中控制的指标成分,其同一厂家不同批次的含量结果相差 2~8 倍,不同厂家的含量结果相差 10~70 倍,分析原因可能是投料用原药材的质量差异较大,也可能是不同厂家的生产工艺存在差别,本研究为控制有效成分的含量,提高药品质量标准提供参考。

#### 参考文献

- 文秀云. 伤科跌打片薄层色谱鉴别研究[J]. 医学信息(中旬刊), 2011, 24(8): 3775-3776. [Wen XY. Study on thin layer chromatography identification of Shangke Dieda tablets[J]. Medical Information, 2011, 24(8): 3775-3776.] DOI: 10.3969/j.issn.1006-1959.2011.08.301.
- 姜春霞, 单淑敏, 张丽萍. HPLC 法测定伤科跌打片中大黄素大黄酚的含量[J]. 辽宁中医杂志, 2005, 32(11): 1194. [Jiang CX, Shan SM, Zhang LP. Determination of emodin and emodin in Shangke Dieda tablets by HPLC[J]. Liaoning Journal of Traditional Chinese Medicine, 2005, 32(11): 1194.] DOI: 10.3969/j.issn.1000-1719.2005.11.073.
- 卢敏, 刘向前, 姚晓勃, 等. 伤科跌打片治疗创伤性软组织肿痛 385 例疗效观察[J]. 当代医师杂志, 1998, 3(4): 48. [Lu M, Liu XQ, Yao XB, et al. Observation of the therapeutic effect of Shangke Dieda tablets on 385 cases of traumatic soft tissue swelling and pain[J]. Journal of Chinese Physician, 1998, 3(4): 48.] <https://>



- [www.cqvip.com/QK/98563X/199804/2944309.html](http://www.cqvip.com/QK/98563X/199804/2944309.html).
- 4 陈学艳, 魏文芝, 张敏娟, 等. UHPLC 法同时测定复方龙胆碳酸氢钠片中 10 种大黄蒽醌类成分及土大黄苷的含量 [J]. 中国药房, 2023, 34(21): 2595–2600. [Chen XY, Wei WZ, Zhang MJ, et al. Simultaneous determination of 10 rhubarb anthraquinones and rhaponticin in Compound gentian and sodium bicarbonate tablets by UPLC[J]. China Pharmacy, 2023, 34(21): 2595–2600.] DOI: [10.6039/j.issn.1001-0408.2023.21.05](https://doi.org/10.6039/j.issn.1001-0408.2023.21.05).
  - 5 熊良益, 高永坚, 林碧珊, 等. 经典名方养胃汤基准样品 UHPLC 指纹图谱及含量测定研究 [J]. 中草药, 2024, 55(3): 798–810. [Xiong LY, Gao YJ, Lin BS, et al. UPLC fingerprint and content determination of classic prescription Yangwei decoction benchmark sample[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2024, 55(3): 798–810.] DOI: [10.7501/j.issn.0253-2670.2024.03.011](https://doi.org/10.7501/j.issn.0253-2670.2024.03.011).
  - 6 任慧, 郭盛, 许小雪, 等. 补肺活血胶囊 UHPLC 指纹图谱建立及质量评价 [J]. 中国现代中药, 2022, 24(11): 2214–2221. [Ren H, Guo S, Xu XX, et al. UPLC Fingerprint establishment and quality evaluation of Bufeì Huoxue capsule[J]. Modern Chinese Medicine, 2022, 24(11): 2214–2221.] DOI: [10.13313/j.issn.1673-4890.20220329002](https://doi.org/10.13313/j.issn.1673-4890.20220329002).
  - 7 王影, 秦玉华, 朱莉莉, 等. 伤科跌打片提取工艺试验研究 [J]. 亚太传统医药, 2013, 9(11): 30–31. [Wang Y, Qin YH, Zhu LL, et al. Experimental study on extraction process of traumatic bone injury tablets[J]. Asia-Pacific Traditional Medicine, 2013, 9(11): 30–31.] DOI: [CNKI:SUN:YTCT.0.2013-11-014](https://doi.org/CNKI:SUN:YTCT.0.2013-11-014).
  - 8 樊省安, 马越, 李妍怡. 伤科跌打片治疗感冒 1 例 [J]. 内蒙古中医药, 2014, 33(30): 128. [Fan SA, Ma Y, Li YY. One case of treating a cold with Shangke Dieda tablets[J]. Inner Mongolia Journal of Traditional Chinese, 2014, 33(30): 128.] DOI: [10.16040/j.cnki.cn15-1101.2014.30.140](https://doi.org/10.16040/j.cnki.cn15-1101.2014.30.140).
  - 9 咎丹娅. 超高效液相色谱法在药物分析中的应用进展 [J]. 临床医药文献电子杂志, 2019, 6(30): 189–190. [Zan DY. Progress in the application of ultra high performance liquid chromatography in pharmaceutical analysis[J]. Electronic Journal of Clinical Medical Literature, 2019, 6(30): 189–190.] DOI: [CNKI:SUN:LCWX.0.2019-30-167](https://doi.org/CNKI:SUN:LCWX.0.2019-30-167).
  - 10 李沁, 张聪, 陈亮, 等. 基于超高效液相色谱指纹图谱、多指标成分定量及化学计量学的小儿感冒颗粒质量评价 [J]. 药物分析杂志, 2023, 43(9): 1612–1622. [Li Q, Zhang C, Chen L, et al. Quality evaluation of Xiao'er Ganmao granules based on UPLC fingerprint, multi-component determination, and chemometric analysis[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2023, 43(9): 1612–1622.] DOI: [10.16155/j.0254-1793.2023.09.19](https://doi.org/10.16155/j.0254-1793.2023.09.19).

收稿日期: 2024 年 09 月 18 日 修回日期: 2024 年 11 月 12 日  
本文编辑: 钟巧妮 李 阳