

6 种不同产地枳壳中化学成分含量的比较

朱祥枝¹, 潘东明²

(1. 福建农林大学, 福建 福州 350002; 2. 福建农林大学园艺产品贮藏保鲜研究所, 福建 福州 350002)

摘要: 采用反相高效液相色谱法, 测定了 6 种不同产地枳壳中的黄酮类化合物柚皮苷、橙皮苷和生物碱辛弗林的含量, 比较这 3 种成分的相对比例。结果表明, 由于产地不同, 3 种成分含量变化范围很大, 柚皮苷含量介于 12.05~59.80 mg·g⁻¹、橙皮苷含量介于 0.29~11.63 mg·g⁻¹、辛弗林含量介于 0.21~37.22 mg·g⁻¹。

关键词: 枳壳; 不同产地; 化学成分

中图分类号: R 282.71

文献标识码: A

Determination and analysis of the contents of naringin, hesperidin and synephrine in Zhike from six places

ZHU Xiang-zhi¹, PAN Dong-ming²

(1. Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China;

2. Horticultural Products Storage and Preservation Research Institute, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: Samples of Zhike from 6 places were determined by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography (re-HPLC). The results showed that the content of naringin ranged from 12.05 mg·g⁻¹ to 59.80 mg·g⁻¹, the content of hesperidin ranged from 0.29 mg·g⁻¹ to 11.63 mg·g⁻¹, the content of synephrine ranged from 0.21 mg·g⁻¹ to 37.22 mg·g⁻¹.

Key words: Zhike; Different places; Chemical ingredient

枳壳是芸香科 (Rutaceae) 柑桔属 (*Citrus* L.) 部分植物的干燥的幼果, 性微寒, 味苦、辛、酸, 入肺、脾、大肠, 具有理气宽中, 行滞消胀的功效^[1], 临床上多用于治疗胸肋气滞、胀满疼痛、食积不化、痰饮内停、胃下垂、脱肛和子宫脱垂等症^[2~4]。其主要有效成分包括黄酮类化合物、生物碱和挥发油等。黄酮类化合物柚皮苷 (naringin)、橙皮苷 (hesperidin) 可抑制平滑肌收缩; 生物碱辛弗林 (synephrine) 具有升压、抗休克等药理作用^[5,6]。

本试验采用反相高效液相色谱法对 6 种不同种类及产地枳壳中的柚皮苷、橙皮苷和辛弗林的含量进行测定, 着重探讨 3 种成分的含量变化范围。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验材料及其产地详见表 1。材料均由福州华源

本草医药研究开发有限公司鉴定为芸香科植物酸橙 (*Citrus aurantium* L.) 及其栽培变种的干燥未成熟果实。

表 1 试验材料及其产地

Table 1 The test materials and their producing areas

编号	样品名称	产地
A	陕西红河橙枳壳 <i>Citrus hongheensis</i> Y. L. D. L	陕西省乾县枣子河农场
B	福建绿衣枳壳 <i>Poncirus trifoliata</i> Raf.	福建省莆田县大洋乡车口济源农场
C	江西枳壳 <i>C. aurantium</i> 'Xiucheng'	江西省靖安县干洲镇桃江村
D	湖南枳壳 <i>C. aurantium</i>	湖南省岳阳市甘田乡甘田村
E	陕西枳壳 <i>C. wilsonii</i> Tan	陕西省汉中市汉台镇东湖村
F	四川枳壳 <i>C. aurantium</i>	重庆市江北农场

收稿日期: 2004-04-02 初稿; 2004-08-29 修改稿

作者简介: 朱祥枝 (1955-), 男, 博士研究生, 主要从事果树学研究。

通讯作者: 潘东明 (1956-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事果树学研究 (E-mail: pdm666@126.com)。

1.2 仪器与试剂

HP1100型高效液相色谱仪,包括柱温箱、自动进样系统、紫外可见检测器、HP化学工作站。柚皮苷(批号0722-200107)、橙皮苷(批号0721-200010)和辛弗林(批号0727-200004)由中国药品生物制品检定所提供。其余试剂均为分析纯。试验用水为双蒸水。

1.3 样品制备

分别取6种枳壳粉末0.1 g,置于25 ml容量瓶中,加入20 ml甲醇超声波处理30 min,室温冷却,用甲醇定容,摇匀过滤,作为供试样品溶液。

1.4 色谱条件

1.4.1 柚皮苷和橙皮苷的测定条件 色谱柱ZOBAXExtend-C₁₈,流动相为甲醇-醋酸-水(体积比30:5:65),检测波长为280 nm,流速为1.2 ml·min⁻¹,柱温为35℃,进样量为10 μl,理论塔板数按橙皮苷峰计不低于3 000。

1.4.2 辛弗林的测定条件 色谱柱ZOBAXExtend-C₁₈,流动相为甲醇-水(体积比52:48,内含0.5%磷酸和0.1%SDS),检测波长为275 nm,流速为0.9 ml·min⁻¹,柱温为35℃,进样量为10 μl,理论塔板数按辛弗林峰计不低于2 000。

1.5 标准曲线的绘制

按上述不同的色谱条件,分别对柚皮苷、橙皮苷、辛弗林的标准曲线进行绘制。具体操作:分别精密称取柚皮苷10 mg、橙皮苷4 mg和辛弗林15 mg于10 ml的容量瓶中,加甲醇溶解并定容、摇匀;分别准确吸取柚皮苷、橙皮苷和辛弗林甲醇溶液0.5 ml、1.0 ml、1.5 ml、2.0 ml、2.5 ml于10 ml容量瓶,加入甲醇定容、摇匀;依次吸取10 μl进样,测定其峰面积。以对照品含量为横坐标、峰面积为纵坐标作曲线,进行回归分析:柚皮苷回归方程: $y=13104.99360x-33.59286$, $r=0.99992$,在0.5~2.5 μg范围内呈良好的线性关系;橙皮苷回归方程: $y=14884.22044x-14.50055$, $r=0.99986$,在0.2~1.0 μg范围内呈良好的线性关系;辛弗林回归方程: $y=4361.84384x-8.11222$, $r=0.99967$,在0.75~3.75 μg范围内呈良好的线性关系。

1.6 仪器精密度试验

准确吸取对照品辛弗林溶液10 μl,重复进样6次,辛弗林峰面积积分值的RSD=0.86% ($n=6$),说明仪器精密度良好。

1.7 稳定性试验

1.7.1 对照品稳定性试验 准确吸取辛弗林溶液,于1、2、4、8、12、24 h各进样10 μl,6次辛弗林峰面积积分值的RSD=1.08%,可见对照品在24 h内是稳定的。

1.7.2 供试样品稳定性试验 准确称取0.5 g江西枳壳样品,按上述方法制备溶液,于1、2、4、8、12、24 h各进样10 μl,6次辛弗林峰面积积分值的RSD=1.36%,可见对照品在24 h内是稳定的。

1.8 回收率测定

采用加样回收法,取已知含量的江西枳壳样品添加适量的辛弗林,按上述方法测定。结果平均回收率为100.1% (RSD=1.53%, $n=6$)。

1.9 样品测定

按照上述测定方法,各取样液10 μl注入反相高效液相色谱仪进行含量测定。

2 结果与分析

2.1 不同产地枳壳中柚皮苷、橙皮苷和辛弗林含量的测定结果

试验结果(表2)显示,生长地不同,6种枳壳中的柚皮苷、橙皮苷和辛弗林含量差别显著。

表2 6种不同产地枳壳的柚皮苷、橙皮苷和辛弗林含量
Table 2 Content of naringin, hesperidin and sypephrine in Zhike from 6 places

编号	样品名称	柚皮苷 (mg·g ⁻¹)	橙皮苷 (mg·g ⁻¹)	辛弗林 (mg·g ⁻¹)
A	陕西红河橙枳壳	12.05	0.29	37.22
B	福建绿衣枳壳	28.27	2.50	0.21
C	江西枳壳	59.80	11.63	16.91
D	湖南枳壳	59.39	1.62	12.72
E	陕西枳壳	46.70	1.63	12.02
F	四川枳壳	26.52	1.28	6.44

2.2 不同产地枳壳的柚皮苷含量比较

柚皮苷含量以江西枳壳(59.80 mg·g⁻¹)和湖南枳壳(59.39 mg·g⁻¹)最高,然后依次是陕西枳壳(46.70 mg·g⁻¹)、福建绿衣枳壳(28.27 mg·g⁻¹)、四川枳壳(26.52 mg·g⁻¹)和陕西红河橙枳壳(12.05 mg·g⁻¹),其中福建绿衣枳壳和四川枳壳中的柚皮苷含量差不多;陕西红河橙枳壳的含量最低,仅为江西枳壳和湖南枳壳的1/5(表2)。

2.3 不同产地枳壳的橙皮苷含量比较

橙皮苷含量以江西枳壳 ($11.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 最高, 其次是福建绿衣枳壳 ($2.50 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$); 陕西枳壳 ($1.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和湖南枳壳 ($1.62 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 相当; 陕西红河枳壳 ($0.29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 最低, 仅为江西枳壳的 $1/40$ (表2)。

2.4 不同产地枳壳的辛弗林含量比较

辛弗林含量以陕西红河枳壳 ($37.22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 最高, 之后依次为江西枳壳 ($16.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)、湖南枳壳 ($12.72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)、陕西枳壳 ($12.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$)、四川枳壳 ($6.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 和福建绿衣枳壳 ($0.21 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$); 陕西红河枳壳是福建绿衣枳壳的 177.2 倍 (表2)。

3 小结与讨论

3.1 提取方法和提取时间的不同, 3种化学成分测定数据也有变化。综合相关文献所使用的提取方法, 比较了索氏提取、超声波提取、超临界萃取提取和微波提取方法, 结果表明, 超声波提取明显优于其他方法。确定样品处理方法为超声波提取 30 min。

3.2 由于目前尚无柚皮苷、橙皮苷和辛弗林的统一标准测定方法, 本试验利用 RE-HPLC 对枳壳中的 3 种主要药效成分进行测量分析, 方法操作简单、结果重现性好。对李秀玲^[7]和刘峰^[8]使用的流动相组成进行改进, 结果表明, 测量柚皮苷、橙皮苷时选

用甲醇-醋酸-水 (30:5:65), 测量辛弗林是选用甲醇-水 (52:48, 内含 0.5% 磷酸和 0.1% SDS) 作为流动相时, 峰形良好并可达到完全分离。

3.3 目前对枳壳等中药药效成分的研究还不系统, 很难从整体对其药理作用进行分析, 而且中药理论侧重于配伍适当, 作用机理还不清楚, 所以不能简单地根据含量的高低来判定产地的优劣, 确立理想原产地和合理的成分含量搭配还需要根据药效进一步探讨。

参考文献:

- [1] 肖崇厚, 陆蕴如. 中药化学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990. 10.
- [2] 何朝名. 湖南枳壳 (枳实) 的生物碱类成分的分析测定 [J]. 中草药, 1981, (8): 9.
- [3] 陈芳群, 侯铃. 柑橘属植物中辛弗林的测定 [J]. 药物化学分析, 1984, (3): 169.
- [4] 彭维. 枳实和枳壳中保健有效成分的含量分析 [J]. 广西轻工业, 1996, (1): 29-35.
- [5] 曾宪仪, 陈小红, 肖鸣, 等. HPLC 法测定枳壳、枳实中辛弗林和 N-甲基酪胺的含量 [J]. 中国中药杂志, 1997, 22 (6): 362-363.
- [6] 潘隽丽, 杨翠平, 苏薇薇. 枳壳类药材的研究概况 [J]. 中药材, 2003, 6 (10): 768-771.
- [7] 李秀玲, 李龙, 肖红斌, 等. 反相高效液相色谱法测定枳实、枳壳中橙皮甙和柚皮甙含量 [J]. 色谱, 2002, 20 (6): 585-586.
- [8] 刘峰, 黄艳君, 袁铁流, 等. 反相高效液相色谱法对枳壳中辛弗林的含量测定 [J]. 湖南中医药导报, 2002, 8 (10): 577-578.

(责任编辑: 林树文)