

# 不同“变色”程度枸杞子外观颜色表征 与内在色素类成分变化相关性

杨丽, 陈鸿平, 李雪莲, 王福, 陈林, 刘友平\*

(成都中医药大学药学院 中药材标准化教育部重点实验室, 中药资源系统研究与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 成都 611137)

**[摘要]** **目的:**研究不同“变色”程度枸杞子粉末、提取液颜色与内在色素类代表成分胡萝卜素、芦丁含量的相关性。**方法:**采用电子感官分析方法(分光测色仪)测量不同“变色”程度枸杞子粉末及脂溶性、水溶性色素提取液颜色;采用紫外-可见分光光度法测定枸杞子脂溶性色素类胡萝卜素含量;采用 HPLC 测定枸杞子中水溶性色素芦丁含量。**结果:**随感官评定枸杞子外观颜色加深,分光测色仪测定粉末明亮度、偏红、偏黄程度均呈降低趋势;枸杞子药材粉末颜色与水溶性色素提取液颜色呈强相关,且与内在色素代表成分胡萝卜素、芦丁含量均呈强相关。**结论:**采用分光测色仪客观量化枸杞子外观颜色的方法具有可行性;枸杞子粉末颜色与相关色素类代表成分含量具有相关性,表明用外观颜色评价其内在品质具有一定科学性,为进一步建立枸杞子快速品质评价方法奠定基础。

**[关键词]** 枸杞子; 颜色; 类胡萝卜素; 芦丁; 分光测色仪

**[中图分类号]** R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2015)08-0047-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2015080047

**Correlation Between Color and Pigment Components' Contents of Lycii Fructus Expressing Different Degree of Color-changing** YANG Li, CHEN Hong-ping, LI Xue-lian, WANG Fu, CHEN Lin, LIU You-ping\*  
(Pharmacy College, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Breeding Base of State Key Laboratory of Resources System Research and Development Utilization of Chinese Herbal Medicines Co-constructed by Ministry of Science and Technology and Sichuan Province, Chengdu 611137, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the correlation between color of powder, extracting solution and pigment components' contents, such as carotenoids, rutin of Lycii Fructus expressing different degree of color-changing. **Method:** The colorimeter was used to determine the color of powder, fat-soluble pigments and water-soluble pigments extracting solution of Lycii Fructus. The ultraviolet-visible spectrophotometry was applied to determine carotenoid content. High performance liquid chromatography (HPLC) was applied to determine rutin content in Lycii Fructus. **Result:** With the appearance color deepening in Lycii Fructus, the colorimeter measured powders' brightness, reddish, yellowish extent showed a decreasing trend. The powder color was strongly correlated with water-soluble pigment extract solution color, and pigment components' contents. **Conclusion:** It was feasible to objectively and quantitatively measure external color of Lycii Fructus by colorimeter. The powder color was correlated with pigment components' contents, which showed that with color evaluating its inner quality is scientific. It laid the foundation for further development of rapid quality evaluation method of Lycii Fructus.

**[Key words]** Lycii Fructus; color; carotenoids; rutin; colorimeter

性状评价是中药品质评价的重要手段,主要包括“形、色、气、味”,其中“色”是传统药材品质的重要标志之一,但药材颜色以经验鉴别为主,主观性强,描述模糊。近年来,色度学被逐渐引入中药质量

**[收稿日期]** 20140809(009)

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目(81403098);国家中医药管理局中医药行业科研专项(201007011)

**[第一作者]** 杨丽,在读硕士,从事中药化学成分与质量标准化应用研究, Tel:13438127114, E-mail: yangliyes@yeah.net

**[通讯作者]** \*刘友平,博士,研究员,从事中药质量标准化及药效物质基础研究, Tel:028-61800103, E-mail: liuyouping00@163.com

评价领域,色度常用评价系统为 CIE1976 均匀颜色空间,即 CIE-Lab 系统,用  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  对颜色进行客观表达, $L^*$  为亮度, $a^*$  为红绿色度, $b^*$  为黄蓝色度,目前该评价系统已广泛应用于中药领域的颜色测定,如金银花的品质评价研究,川楝子炮制前后颜色测定等<sup>[1-4]</sup>。

枸杞子又名血枸杞、血杞子<sup>[5]</sup>,具有滋补肝肾、益精明目的功效<sup>[6]</sup>,是卫生部第一批公布的药食两用品种<sup>[7]</sup>。枸杞子药材传统以粒大、色红、肉厚、子少、质柔润、味甜为佳<sup>[8]</sup>,色红是其性状评价的重要指标。由于枸杞子富含糖类成分,贮藏过程中易发生“变色”现象,严重影响药材品质。据文献报道,枸杞色素类成分主要分为两类,脂溶性的类胡萝卜素类化合物和水溶性的多酚类、芦丁等<sup>[9]</sup>。课题组在前期研究发现枸杞子在贮藏过程中,其色素类成分类胡萝卜素、芦丁呈逐渐下降趋势<sup>[10]</sup>,但关于枸杞子药材外观颜色与其内在物质基础色素类成分相关性尚未见文献报道。本研究采用分光测色仪对不同“变色”程度枸杞子药材粉末及其提取液的颜色  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  与其脂溶性色素类胡萝卜素、水溶性色素芦丁含量相关性进行研究,为枸杞子在贮藏养护中品质评价提供依据。

## 1 材料

**1.1 仪器** CM-5 型分光测色仪(日本柯尼卡美能达有限公司), LC-20AT 型高效液相色谱仪(日本岛津公司,包括 SIL-20A 自动进样器, SPD-20A 检测器, CTO-20A 柱温箱, LC solution 色谱工作站软件), G8453 型紫外-可见分光光度计(安捷伦有限公司), LBJ-18 型真空冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司), BP211D 型电子分析天平(德国 Sartorius 股份有限公司), UPT-I-10T 型优普系列超纯水机(成都超纯科技有限公司)。

**1.2 试剂**  $\beta$ -胡萝卜素、芦丁对照品(中国食品药品检定研究院,批号分别为 100445-200701, 100080-200707),水为超纯水,甲醇为色谱纯(国药集团化学试剂有限公司),其他试剂均为分析纯。

**1.3 药材** 枸杞子药材购于宁夏省中宁县,经成都中医药大学中药标本中心卢先明教授鉴定为茄科植物宁夏枸杞 *Lycium barabarum* 的干燥成熟果实。同批次药材经过不同包装材料(聚乙烯塑料袋、牛皮凝膜纸、铝箔/聚乙烯塑料复合膜)和不同贮藏条件(常温、恒温、冷藏)后得到不同“变色”程度的枸杞子样品,感官评定颜色。

## 2 方法与结果

### 2.1 类胡萝卜素含量测定<sup>[10]</sup>

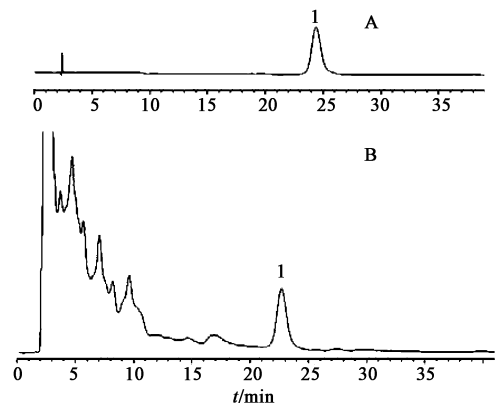
**2.1.1 对照品溶液制备和线性关系考察** 取  $\beta$ -胡萝卜素对照品适量,精密称定,加石油醚(60~90℃)溶解制成  $0.397\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的对照品溶液。分别精密量取上述溶液 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 mL, 置于 25 mL 棕色量瓶中,加石油醚适量稀释至刻度,摇匀,以相应试剂为空白,于 450 nm 处测定吸光度。以  $\beta$ -胡萝卜素浓度为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制标准曲线  $Y = 80.767X + 0.0337$  ( $r = 0.9990$ ),线性范围 1.588~9.528  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

**2.1.2 供试品溶液制备** 取枸杞子(过二号筛)约 0.5 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,加入石油醚(60~90℃)-丙酮(3:1)15 mL 于 45℃ 水浴中温浸提取 2 h,趁热过滤,滤液用水萃取 3 次,每次 10 mL,分取石油醚液,加入 10% 无水硫酸钠除水,过滤,滤液转移至 25 mL 量瓶中,加石油醚定容至刻度,摇匀,即得供试品溶液。

**2.1.3 样品测定** 将 2.1.2 项下制备的供试品溶液,以相应试剂为空白,于 450 nm 处测定吸光度,计算样品中类胡萝卜素含量。

### 2.2 芦丁含量测定<sup>[10]</sup>

**2.2.1 色谱条件** Hypersil ODS 色谱柱(4.6 mm × 200 mm, 5  $\mu\text{m}$ ),甲醇-0.3% 磷酸水(35:65)为流动相,流速 1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,检测波长 257 nm,柱温 25℃,进样量 20  $\mu\text{L}$ ,在此条件下供试品中芦丁能达到基线分离。结果见图 1。



A. 对照品; B. 样品; 1. 芦丁

图1 枸杞子 HPLC

Fig.1 HPLC chromatograms of the Lycii Fructus

**2.2.2 对照品溶液制备和线性关系考察** 取芦丁对照品适量,精密称定,加 5% 甲醇溶解制  $0.0588\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的对照品溶液。分别精密吸取对照品溶液 3,

5, 10, 12, 15, 18, 20  $\mu\text{L}$ , 注入液相色谱仪, 以进样量 ( $\mu\text{g}$ ) 为横坐标, 以测得的峰面积积分为纵坐标, 绘制标准曲线, 计算回归方程,  $Y = 2.0 \times 10^6 X - 38\ 983$  ( $r = 0.999\ 9$ ), 线性范围 0.176 ~ 1.176  $\mu\text{g}$ 。

**2.2.3 供试品溶液制备** 取枸杞子(过二号筛)约 2.0 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 60% 乙醇 25 mL, 称定质量, 加热回流 2 h, 冷却至室温, 用 60% 乙醇补足质量, 摇匀, 滤过, 即得。

**2.2.4 含量测定** 各供试品溶液用 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜滤过, 取续滤液 20  $\mu\text{L}$ , 注入液相色谱仪, 测定峰面积, 计算样品中芦丁含量。

**2.3 样品的颜色测定** 采用电子感官分析方法(分光测色仪)测量 5 种不同“变色”程度枸杞子药材粉末及其脂溶性、水溶性色素提取液颜色。L\* 为亮度, L\* 越大, 明亮度越大, 反之, 则越小。a\* 为红

绿色度, + a\* 是红方向, - a\* 是绿方向, + a\* 越大, 颜色越红。b\* 为黄蓝色度, + b\* 是黄方向, - b\* 是蓝方向, + b\* 越大, 颜色越黄。

**2.3.1 测定条件** 光源为 D65, 照明系统为 SCE (specular component excluded, 排除镜面反射), 标准观察角度为 10°, 测量波长为 360 ~ 740 nm。

**2.3.2 药材粉末制备** 将不同“变色”程度枸杞子真空冷冻干燥 12 h, 粉碎(过二号筛)得到枸杞子药材粉末, 备用。

**2.3.3 提取液制备** 取 2.1.2 项下制备的脂溶性色素提取液和 2.2.3 项下制备的水溶性色素提取液, 备用。

**2.4 测定结果** 采用分光测色仪测定粉末及其提取液颜色, 样品中类胡萝卜素、芦丁(按干燥品计)含量测定结果, 见表 1。

表 1 不同“变色”程度枸杞子粉末、提取液颜色及色素类代表成分含量测定

Table 1 Results of color of powder and extract solution, and pigment components' content determination in Lycii Fructus expressing different degree of color-changing

| 编号  | 肉眼感官描述 |      | L*    |       |       | a*    |       |       | b*    |       |       | 类胡萝卜素<br>/mg·g <sup>-1</sup> | 芦丁<br>/mg·g <sup>-1</sup> |
|-----|--------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|---------------------------|
|     | 外观颜色   | 变色程度 | 粉末    | 脂提    | 水提    | 粉末    | 脂提    | 水提    | 粉末    | 脂提    | 水提    |                              |                           |
| N-1 | 鲜红色    | -    | 38.9  | 97.81 | 82.71 | 28.65 | -5.27 | 3.71  | 29.06 | 28.57 | 60.35 | 0.18                         | 0.50                      |
| N-2 | 暗红色    | +    | 36.51 | 98.86 | 74.64 | 20.17 | -2.67 | 12.63 | 19.95 | 11.88 | 75.42 | 0.08                         | 0.51                      |
| N-3 | 红棕色    | ++   | 37.26 | 98.70 | 53.76 | 19.22 | -3.45 | 28.87 | 26.55 | 16.65 | 80.32 | 0.11                         | 0.41                      |
| N-4 | 棕黑色    | +++  | 37.44 | 98.13 | 38.41 | 15.11 | -4.66 | 42.71 | 21.84 | 23.57 | 64.23 | 0.15                         | 0.38                      |
| N-5 | 黑色     | ++++ | 30.46 | 98.96 | 26.44 | 8.48  | -2.36 | 41.42 | 13.69 | 10.83 | 44.01 | 0.06                         | 0.27                      |

注: “+”: 枸杞子由鲜红色逐渐变为黑色的“变色”严重程度; 脂提: 脂溶性色素提取液; 水提: 水溶性色素提取液。

从表 1 中可看出, 随着感官评定枸杞子外观颜色由鲜红色逐渐变为黑色过程中, 分光测色仪测定的 L\*, a\*, b\* 整体呈现降低趋势, 表明在贮藏过程中药材颜色明亮度, 偏红, 偏黄的程度减小, 表明感官评定与仪器测定的枸杞子“变色”程度变化具有一定的相关性, 但也存在差异。

**2.5 相关性分析** 采用 SPSS 17.0 软件对不同“变色”程度枸杞子药材粉末、提取液颜色值与类胡萝卜素、芦丁含量之间分别进行 Pearson 相关性分析, 结果见表 2, 3。

**2.5.1 枸杞子粉末颜色与提取液颜色值相关性分析** 从表 2 分析结果可看出, 枸杞子粉末颜色 L\*, a\*, b\* 分别与水溶性色素提取液的 L\*, a\*, b\* 均呈强相关, 尤其 a\* (红绿色度) 呈极强负相关, 表明枸杞子药材贮藏“变色”过程中, 枸杞外观颜色变化与其水溶性色素类成分更具有相关性。

**2.5.2 枸杞子粉末、提取液颜色值与色素类代表成**

表 2 不同“变色”程度枸杞子粉末颜色与提取液颜色值相关性分析  
Table 2 Correlation results of color of powder and extract solution in Lycii Fructus expressing different degree of color-changing

| 色度(色素提取液) | 相关系数                 |                      |                     |
|-----------|----------------------|----------------------|---------------------|
|           | 与粉末<br>(L*)          | 与粉末<br>(a*)          | 与粉末<br>(b*)         |
| 水溶性(L*)   | -0.710 <sup>2)</sup> | -                    | -                   |
| 脂溶性(L*)   | 0.718 <sup>2)</sup>  | -                    | -                   |
| 水溶性(a*)   | -                    | -0.895 <sup>1)</sup> | -                   |
| 脂溶性(a*)   | -                    | -0.652 <sup>2)</sup> | -                   |
| 水溶性(b*)   | -                    | -                    | 0.762 <sup>3)</sup> |
| 脂溶性(b*)   | -                    | -                    | 0.559 <sup>3)</sup> |

注: <sup>1)</sup>: 相关系数 0.8 ~ 1.0 极强相关; <sup>2)</sup>: 相关系数 0.6 ~ 0.8 强相关; <sup>3)</sup>: 相关系数 0.4 ~ 0.6 中等程度相关。表 3 同。

分含量相关性分析 不同“变色”程度枸杞子芦丁、类胡萝卜素含量均与药材粉末颜色及相应提取液颜色均呈极强或强相关, 其中芦丁含量与其提取液的

表 3 不同“变色”程度枸杞子粉末、提取液颜色值与色素类代表成分含量相关性分析

Table 3 Correlation results between the color of powder and extract solution and pigment components' content determination in Lycii Fructus expressing different degree of color-changing

| 色度           | 与芦丁含量相关系数            | 色度           | 与类胡萝卜素含量相关系数         |
|--------------|----------------------|--------------|----------------------|
| 粉末(L*)       | 0.810 <sup>1)</sup>  | 粉末(L*)       | 0.803 <sup>1)</sup>  |
| 粉末(a*)       | 0.893 <sup>1)</sup>  | 粉末(a*)       | 0.708 <sup>2)</sup>  |
| 粉末(b*)       | 0.678 <sup>2)</sup>  | 粉末(b*)       | 0.811 <sup>1)</sup>  |
| 水溶性色素提取液(L*) | 0.962 <sup>1)</sup>  | 脂溶性色素提取液(L*) | -0.983 <sup>1)</sup> |
| 水溶性色素提取液(a*) | -0.882 <sup>1)</sup> | 脂溶性色素提取液(a*) | -0.997 <sup>1)</sup> |
| 水溶性色素提取液(b*) | 0.644 <sup>2)</sup>  | 脂溶性色素提取液(b*) | 0.994 <sup>1)</sup>  |

a\* 呈极强负相关,类胡萝卜素含量与其提取液的 L\*, a\* 呈极强负相关,表明枸杞子药材外观颜色变化在一定程度上反应其内在色素类成分含量变化。见表 3。

### 3 结论与讨论

传统性状鉴别主要依靠人的感官,虽然具有直观、便捷的优点,但主观性较强、具有模糊性,需要认真的训练及长期的经验积累才能熟练掌握,给其传承和应用带来困难,本研究通过采用分光测色仪对不同“变色”程度枸杞子药材粉末颜色进行科学客观量化,用 L\*, a\*, b\* 值对颜色进行表达,为中药外观颜色从经验向客观量化的评价模式提供依据。

药材的颜色是鉴别中药材品质优劣评价指标之一,本研究基于色度学分析方法量化枸杞子颜色,结合内在色素类成分进行了探讨,初步显示枸杞子外观颜色与其内在色素类成分含量具有密切相关性,类胡萝卜素,芦丁既是枸杞子呈色物质基础,也是其药效物质基础,可见从外观颜色评价其内在品质评价具有可行性、科学性。课题组下一步将对枸杞子外观颜色与其多糖、甜菜碱等主要活性成分相关性作进一步研究,为建立其快速、简便的品质评价方法提供参考。

### [参考文献]

[1] 杨晓芸,肖潇,熊吟,等. 金银花颜色与有效成分含量的相关性分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2012,18(17):92-95.

[2] 熊吟,肖潇,闫永红,等. 基于色度分析原理的金银花有效成分含量与颜色值相关性研究[J]. 中华中医药学刊,2013,31(3):667-670.

[3] 艾莉,陈君程,张继良,等. 基于色彩色差计的川楝子炮制前后含量和颜色变化[J]. 成都医药大学学报,2011,34(4):81-83,90.

[4] 黄学思,李文敏,张小琳,等. 基于色彩色差计和电子鼻的槟榔炒制火候判别及其指标量化研究[J]. 中国中药杂志,2009,34(14):1786-1791.

[5] 宋立人,洪恂,丁绪亮,等. 现代中药学大辞典[M]. 北京:人民卫生出版社,2001:1422-1424.

[6] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010:232.

[7] 邢世瑞. 宁夏中药志. 下卷[M]. 银川:宁夏人民出版社,2006:322-329.

[8] 万德光. 中药品质研究-理论、方法与实践[M]. 上海:上海科学技术出版社,2008:60-64.

[9] 钱彦丛,宇文萍. 枸杞子的化学成分及药理研究新进展[J]. 中医药学报,2000,28(4):33-35.

[10] 王晓宇. 枸杞子“走油变色”化学物质基础及饮片贮藏养护研究[D]. 成都:成都中医药大学,2012:29-33.

[责任编辑 顾雪竹]