

· 资源与鉴定 ·

枸橼药材的本草考证及质量分析

裴莉昕, 纪宝玉, 陈随清*, 薛淑娟, 代永海
(河南中医药大学药学院, 郑州 450046)

[摘要] **目的:**通过对枸橼药材的研究,分析枸橼药材药用历程和质量标准,为其质量评价提供科学依据。**方法:**通过查阅文献与实地调查,从名称、药用历史及地理分布 3 方面完成对枸橼药材的本草考证;运用薄层色谱法,HPLC 对枸橼、枳实及枳壳中的辛弗林、柚皮苷、橙皮苷及新橙皮苷进行定性及定量分析。辛弗林参考 2015 年版《中国药典》中枳实的含量测定方法,柚皮苷、橙皮苷及新橙皮苷参考 2015 年版《中国药典》中枳壳的含量测定方法。**结果:**本草考证得知,枸橼在历史上最早作枳实使用,宋朝时期枸橼果实不再作为枳实与枳壳的唯一正品来源,明清时期枸橼与枳实、枳壳明确区分开来,酸橙果实成为枳实与枳壳的正品来源至今;质量分析得到,枸橼中含有辛弗林、柚皮苷、橙皮苷及新橙皮苷,但含量较枳实、枳壳低,枳实、枳壳中指标性成分均符合 2015 年版《中国药典》标准。**结论:**枸橼药材曾作为枳实和枳壳的正品来源,该研究得出枸橼具有枳实和枳壳相同的指标成分,为开发新的药用资源提供了参考依据。

[关键词] 枸橼; 定性定量分析; 本草考证; 质量分析

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)21-0039-06

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017210039

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170809.1123.020.html>

[网络出版时间] 2017-08-09 11:23

Herbal Textual Research and Quality Analysis of Poncirus Herbs

PEI Li-xin, JI Bao-yu, CHEN Sui-qing*, XUE Shu-juan, DAI Yong-hai
(College of Pharmacy, Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China)

[Abstract] **Objective:** Through research on Poncirus Herbs, analysis process of poncirin and quality standards, provide the scientific basis for quality evaluation. **Method:** Literature review and field survey were used to study the herbal textual of Poncirus Herbs, and qualitative analysis the synephrine, naringin, hesperidin and neohesperidin in Poncirus Herbs, Aurantii Fructus Immaturus and Aurantii Fructus were conducted by thin layer chromatography and HPLC. **Result:** In the history of the first herbs for Aurantii Fructus Immaturus use, the Song Dynasty is not the only authentic source of Poncirus Herbs. During the Ming and Qing dynasties, the genuine source of Aurantii Fructus Immaturus and Aurantii Fructus is *Citrus aurantium* contains synephrine, naringin, hesperidin and neohesperidin, but low content, the index components in Aurantii Fructus Immaturus and Aurantii Fructus, are in line with the 2015 edition of *Chinese Pharmacopoeia* standard. **Conclusion:** From the herbal textual study, we find Poncirus Herbs have been used as the authentic source of Aurantii Fructus Immaturus and Aurantii Fructus, and have the same index components of Aurantii Fructus Immaturus and Aurantii Fructus, which provide a reference for the development of new medicinal resources.

[Key words] Poncirus Herbs; qualitative and quantitative analysis; herbal textual research; quality research

[收稿日期] 20170322(008)

[基金项目] 中医药公共卫生专项(财社[2011]76号);中医药行业科研专项(201207002)

[第一作者] 裴莉昕, 硕士, 讲师, 从事中药质量标准与中药资源方面工作, Tel:13607669844, E-mail:xlpxlp@aliyun.com

[通讯作者] * 陈随清, 博士, 教授, 从事中药质量标准与中药资源工作, Tel:0371-65676686, E-mail:suiqingchen@sohu.com

枸橘为芸香科枳属植物枸橘 *Poncirus trifoliata* 的干燥未成熟果实, 现仅福建、广东等少数地区作枳实和枳壳使用, 称为绿衣枳实和绿衣枳壳^[1]; 主要含有黄酮类、挥发油类、香豆素类等成分; 性温, 味辛、苦, 具有疏肝和胃、理气止痛和消积化滞的功效^[2]。据报道枸橘还含少量生物碱(辛弗林)^[3], 国内关于枸橘的研究, 多为枸橘中柚皮苷或挥发油, 关于辛弗林、橙皮苷和新橙皮苷的研究尚少, 但唐宋以前及唐宋时期枸橘均可作为枳实使用, 后期逐渐消失而被酸橙取代, 目前依然作为一些地方性药物使用。根据2015年版《中国药典》中的枳实、枳壳项下的指标性成分的含量测定方法, 本课题组对枸橘中辛弗林、柚皮苷、橙皮苷和新橙皮苷进行研究, 为枸橘的质量标准提供一定依据; 另外枸橘的本草考证研究尚少, 尤其对枸橘不再药用的历史及原因基本没有报道, 本课题组对枸橘名称的考证、药用历史和地理位置3个方面进行本草考证, 为古方中有关枳实的研究提供参考依据。在河南省第四次中药资源普查中, 发现河南多数地区生长枸橘, 但大多当作绿篱用, 药用资源严重浪费。因此对枸橘药材的本草考证和质量评价十分必要, 同时也为扩大药源、避免资源浪费提供参考依据。

1 本草考证

1.1 名称的考证 枸橘在《本草纲目拾遗》中的释名为: “山野甚多, 实小而壳薄, 枝多刺而实臭, 故名臭橘。枸者, 钩也, 亦因树之勾刺而名。树、叶与果均似橘、橙, 枝多刺, 故名枸橘、枸棘子、野橙子。” 许多的古人在诗词中对枳和枳壳进行过描述, 古诗词中所描绘的枳与枳壳都作绿篱用, 与现在芸香科枳属枸橘的用途相一致^[4-5]。据考证在唐宋以前各大处方中所用的枳实的来源就是枸橘的果实^[2]。叶橘泉曾指出^[6]: “枳的原植物均为枸橘, 张仲景所用枳实的原植物就是枸橘, 但现代作为药用的枳实原植物是酸橙。” 因此得知枳与枸橘是同一种植物。枸橘一名最早出现于宋代韩彦直的《橘录》中: “枸橘, 色青气烈, 小者似枳, 大者似枳壳……近时难得枳实, 人多植枸橘于篱藩间, 收其实, 剖干之, 以之和药, 味与商州枳实几逼真矣。”^[7] 宋代的苏颂在《本草图经》^[8]中提到: “近道所出者俗呼臭橘, 不堪用。” 明代的李时珍在《本草纲目》^[9]中对枸橘的描述为: “枸橘处处有之。树、叶并与橘同, 但干多刺。三月开白花, 青蕊不香。结实大如弹丸, 形如枳实而壳薄, 不香。人家多收种为藩篱。” 清代的吴其浚在《植物名实图考》中对枸橘进行了详细的描述: “园

圃中以为樊, 刺硬茎坚, 愈与杞柳, 其桔气臭……治跌打, 隐其曰铁篱笆。” 故得知: 枸橘又名枳、臭橘、铁篱笆、枸棘子、野橙子^[10]。

1.2 药用历史考证 枸橘以枳实之名, 始载于《神农本草经》, 列为上品。唐代的《新修本草》中提到: “谨按枳实, 日干乃得, 阴便湿烂, 用当去中瓢, 乃佳; 今云用枳壳乃耳, 若称枳实需合瓢用, 殊不然矣。” 沈括在《梦溪笔谈》附篇“补笔谈”卷三中写到: “六朝以前医方, 唯有枳实, 无枳壳, ……后人用枳之小者为枳实, 大者为枳壳, 主疗各有所宜”。由此可以得知宋朝时期枳实与枳壳来源于同一种植物, 并且唐初时期的本草就已将枳实与枳壳分开来用^[7, 11]。宋代《开宝本草》中因枳壳与枳实主要疗效存有差异, 故将枳壳另列为一条。从《本草图经》中对枳实、枳壳和枸橘的描述得知: 此时枸橘不在作为枳实与枳壳的正品来源, 相反认为“翻肚如盆口、唇状, 须陈久者为胜, 近道所生长的臭橘不堪用”。从韩彦直的《橘录》中对枸橘和朱栾^[12]的描述得知: 正品枳实和枳壳在很难得到时, 枸橘和朱栾可以充当正品枳实和枳壳使用。故宋代枳实与枳壳的正品来源已经发生了变化, 不再是单一的枸橘(即来源于枸橘及柑桔属的植物)。明代李时珍把臭橘作为枸橘的释名。《本草纲目》对枸橘的描述: “……亦或收小实, 伪冲枳实及青橘皮售之, 不可不辨”。说明当时枸橘在明代已经被视为枳实和青皮的伪品了。通过阅读谢宗万的《论枳实、枳壳古今药用品种的延续与变迁》^[12]及黄坚航的《福建绿衣枳壳的本草考证》^[10]得知: 明清时期以来枳实与枳壳的正品来源为酸橙, 而枸橘作为枳实, 从宋朝以前的正品来源正式转变为伪品位置。现今福建的绿衣枳实(壳)是由明代嘉靖年间(1522—1566年), 河南颍川消益公移居福建省闽侯县廷坪乡黄埔村时, 将河南的枸橘引进去的, 并且绿衣枳壳只是在正品枳壳供应紧张时作为其替代品来使用, 只有在特别要求的情况下才作为绿衣枳实或绿衣枳壳使用。2015年版《中国药典》未将枸橘列入其中, 只作为地方性药物使用。

1.3 地理分布考证 “枳”这一名称, 最早见于《周礼》中: “橘踰淮而北为枳, ……地气然也”。也见于《山海经》的北山经“北狄之山, 多枳棘刚木”^[8]《周礼》与《山海经》所称的枳按其地理分布来说就是《中国植物志》中收录的枳属(即本文所说的枸橘)。在唐代《本草拾遗》一书中提到: “江南为橘, 江北为枳, ……此自是种别, 非变异也。”^[1] 宋代《开宝本

草》中提到枳壳产于商州(今陕西商县)。宋代唐慎微的《证类本草》亦记载有汝州枳壳和成州枳实,并且附有插图是三出复叶。苏颂在《图经本草》中写到:“枳实,生河内川泽,枳壳,生商州川谷。”并绘有成州(甘肃成县)枳实和汝州(河南临汝)枳壳两图,从其所画植物形状来看,两图所绘的叶都为三小叶组成的复叶,并且具有许多刺,这与现在的芸香科枳属植物枸橘的形态相吻合。从古今柑橘属类植物的地理分布来看,古代商州和成州的地理位置在北纬 33.8°左右,汝州在北纬 34.2°左右,柑橘属这一属的植物大多数分布在秦岭南坡以南,而只有耐寒的枳属植物枸橘恰好与此分布区域相符合。

综上所述,枸橘在古代最早作为枳实来使用,由于个体大小差别(实为采收期不同),疗效也存在有差异,故枳壳一名在唐朝时期开始出现,此时枸橘依然作为枳实和枳壳的唯一正品来源;宋朝时期,在《开宝本草》中枳壳单独列为一条,此时枳实和枳壳的正品来源发生了变化,枸橘不再作为枳实与枳壳的唯一正品来源;明清时期,在《本草纲目》中枸橘被单独列出,并且转变为枳实与枳壳的伪品,酸橙正式成为枳实和枳壳的正品来源至今。

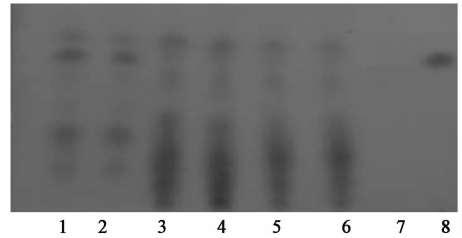
2 材料

枸橘药材分别收集自河南省确山县、泌阳县、嵩县和安徽亳州药材市场;枸橘树枝收集自确山县;枳实购自亳州市场和北京同仁堂药房;枳壳购自北京同仁堂药房。经河南中医药大学陈随清教授鉴定,其中枸橘样品为芸香科植物枸橘 *P. trifoliata* 的未成熟果实、枳实和枳壳样品分别为芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* 及其栽培变种或甜橙 *C. sinensis* 的干燥幼果和干燥未成熟果实。

1525 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司),WD-9403C 型紫外分析仪(北京市六一仪器厂);辛弗林对照品(北京恒元启天化工技术研究院和北京世纪奥科生物技术有限公司联合研制,纯度为 99.53%,批号 MUST-14082611),新橙皮苷、橙皮苷、柚皮苷对照品(中国食品药品检定研究院,批号分别为 111857-201102, 110721-201316, 110722-201312);甲醇和乙腈为色谱纯(赛默飞世尔科技有限公司),十二烷基磺酸钠(天津市瑞金特化学品有限公司),冰乙酸为分析纯(天津市凯通化学试剂有限公司),磷酸二氢钾(天津市凯通化学试剂有限公司),聚酰胺(60~100 目,浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂出品),CPA225D 型 1/10 万电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司),双蒸水自制。

3 方法和结果

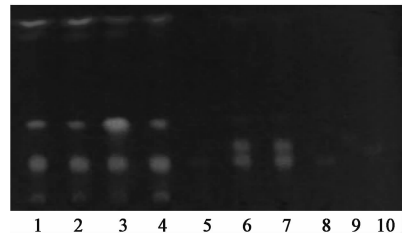
3.1 薄层鉴别 辛弗林参照 2015 年版《中国药典》枳实项下的薄层鉴别法,柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷参照 2015 年版《中国药典》枳壳项下的薄层鉴别法。结果见图 1,2。



1. 亳州市市场酸橙枳实;2. 同仁堂酸橙枳实;3. 确山枸橘;4. 泌阳枸橘;5. 嵩县枸橘;6. 亳州市市场枸橘;7. 确山枸橘树枝;8. 辛弗林

图 1 枸橘、枳实和枳壳中辛弗林 TLC

Fig. 1 Synephrine TLC of Poncirus Herbs, Aurantii Fructus Immaturus and Aurantii Fructus



1. 确山枸橘;2. 泌阳枸橘;3. 亳州市市场枸橘;4. 嵩县枸橘;5. 确山枸橘树枝;6. 亳州市市场酸橙枳实;7. 同仁堂酸橙枳实;8. 柚皮苷;9. 橙皮苷;10. 新橙皮苷

图 2 枸橘、枳实和枳壳中柚皮苷、橙皮苷和新橙皮苷 TLC

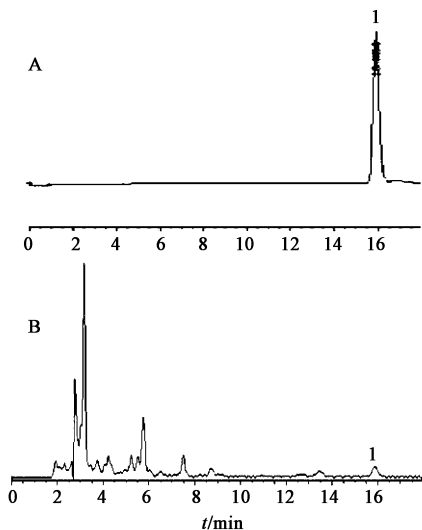
Fig. 2 TLC chromatogram of naringin, hesperidin and neohesperidin in Poncirus Herbs, Aurantii Fructus Immaturus and Aurantii Fructus

3.2 辛弗林含量测定

3.2.1 色谱条件 Unitary C_{18} 色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μ m),流动相甲醇-磷酸二氢钾溶液(取磷酸二氢钾 0.6 g,十二烷基磺酸钠 1.0 g,冰乙酸 1 mL,加水溶解并稀释至 1 000 mL)(50:50),紫外检测器,检测波长 275 nm。辛弗林对照品及枸橘样品 HPLC 见图 3。

3.2.2 对照品溶液的制备 精密称定辛弗林对照品 1.50 mg,于 25 mL 量瓶中,加双蒸水定容至刻度,制成 60 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的辛弗林对照品溶液,过 0.22 μ m 微孔滤膜,即得。

3.2.3 供试品溶液的制备 取样品中粉约 1 g,精密称定,置具塞锥形瓶中,精密加入甲醇 50 mL,称定质量,加热回流 1.5 h,放冷,再称定质量,用甲醇补足减失的质量,摇匀,滤过,精密量取续滤液 10 mL,蒸干,残渣加水 10 mL 使溶解,通过聚酰胺



1. 辛弗林; A. 对照品; B. 样品

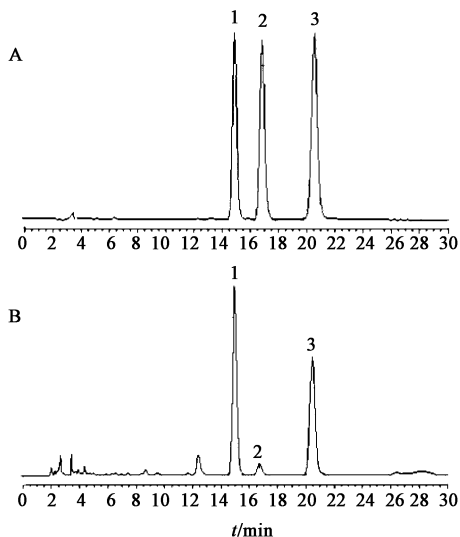
图 3 确山县枸橼药材中辛弗林 HPLC

Fig. 3 HPLC of synephrine in Poncirus Herbs

柱(60~90目, 2.5 g, 内径为 1.5 cm, 干法装柱), 用水 25 mL 洗脱, 收集洗脱液, 转移至 25 mL 量瓶中, 加水定容至刻度, 摇匀, 即得。

3.3 柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷的含量测定

3.3.1 色谱条件 Unitary C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 5 μm), 流动相乙腈-水(用磷酸调节 pH 至 3)(20:80), 紫外检测器, 检测波长 283 nm。柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷的对照品及样品 HPLC 色谱图见图 4。



1. 柚皮苷; 2. 橙皮苷; 3. 新橙皮苷; A. 对照品; B. 样品

图 4 同仁堂枳壳药材 HPLC

Fig. 4 HPLC of Aurantii Fructus Immaturus

3.3.2 对照品溶液的制备 精密称取柚皮苷对照品 3.90 mg, 橙皮苷对照品 0.50 mg, 新橙皮苷对照品 4.02 mg 于同一 10 mL 量瓶中, 加入甲醇定容至

刻度, 制成每 1 mL 含柚皮苷 390 μg, 橙皮苷 50 μg, 新橙皮苷 402 μg 的混合对照品溶液, 过 0.22 μm 的微孔滤膜, 即得。

3.3.3 供试品溶液的制备 取样品粉末约 0.2 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 50 mL, 称定质量, 加热回流 1.5 h, 放冷, 再称定质量, 用甲醇补足减失的质量, 摇匀, 滤过。精密量取续滤液 10 mL, 置 25 mL 量瓶中, 加甲醇至刻度, 摇匀, 即得。

3.3.4 线性关系考察 将上述辛弗林对照品溶液及混合对照品溶液(柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷)依次稀释 2, 2.5, 3, 5, 8, 10 倍。取上述各个质量浓度的对照品溶液及混合对照品溶液各 20 μL 分别按 3.2.1 和 3.3.1 项下的色谱条件注入高效液相色谱仪, 以峰面积为纵坐标(Y), 相应进样量为横坐标(X), 绘制标准曲线, 得回归方程分别为 $Y = 2\ 309X + 4\ 991$ ($r = 0.999\ 5$), $Y = 17\ 942X + 18\ 927$ ($r = 0.999\ 5$), $Y = 18\ 197X - 8\ 565$ ($r = 0.999\ 4$), $Y = 19\ 498X + 12\ 884$ ($r = 0.999\ 5$), 线性范围依次为 0.12~0.6, 0.78~3.9, 0.1~0.5, 0.804~4.02 μg。

3.3.5 精密度试验 精密吸取上述辛弗林对照品溶液及混合对照品溶液(柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷)各 10 μL, 分别按 3.2.1 和 3.3.1 项下的色谱条件, 连续进样 6 次, 记录峰面积, 结果上述对照品峰面积的 RSD 分别为 0.7%, 1.0%, 1.0%, 1.1%, 表明仪器精密度良好。

3.3.6 稳定性试验 精密吸取同一供试品溶液, 分别在 0, 2, 4, 8, 12, 24 h 进样, 计算辛弗林、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷峰面积的 RSD 分别为 2.9%, 1.5%, 1.7%, 1.9%。表明供试品溶液在 24 h 内基本稳定。

3.3.7 重复性试验 取同一批号样品 6 份, 分别按 3.2.3 和 3.3.3 项下方法制备供试品溶液, 各吸取 20 μL 分别按 3.2.1 和 3.3.1 项下色谱条件测定, 计算辛弗林、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷的平均质量分数分别为 0.39%, 3.14%, 0.26%, 3.21%, RSD 分别为 2.7%, 2.1%, 2.3%, 2.3%。表明该方法重复性良好。

3.3.8 加样回收率试验 分别精密称定已知含量的样品粉末 12 份, 前 6 份各约 0.5 g, 于每份样品中精密加入适量辛弗林对照品, 按 3.2.3 项下方法制备供试品溶液, 按 3.2.1 项下色谱条件测定, 计算辛弗林平均加样回收率为 98.19%, RSD 1.7%; 后 6 份各约 0.1 g, 于每份样品中精密加入适量柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷对照品, 按 3.3.3 项下方法制备供试品溶液, 按 3.3.1 项下色谱条件测定, 计算柚皮

苷、橙皮苷、新橙皮苷的平均加样回收率分别为 97.15% , 98.35% , 97.06% , RSD 分别为 0.7% , 1.0% , 1.2% 。

3.3.9 样品测定及分析 取各药材粉末, 分别按

3.2.3 和 **3.3.3** 项下方法制备供试品溶液, 分别按 **3.2.1** 和 **3.3.1** 项下色谱条件测定, 计算各供试品中 4 个成分的含量。对含量结果进行单因素方差分析, 并运用字母标记法进行标记, 结果见表 1。

表 1 枸橼、枳实及枳壳药材中辛弗林、柚皮苷、橙皮苷和新橙皮苷质量分数测定 ($\bar{x} \pm s, n = 3$)

Table 1 Determination of synephrine, naringin, hesperidin and neohesperidin in Poncirus Herbs, Aurantii Fructus Immaturus and Aurantii Fructus ($\bar{x} \pm s, n = 3$) %

药材	辛弗林	柚皮苷	橙皮苷	新橙皮苷
确山枸橼药材	0.043 0 ± 0.002 0 ^{cC}	2.661 0 ± 0.002 0 ^{dD}	0.038 3 ± 0.002 5 ^{dDE}	0.033 0 ± 0.002 0 ^{dD}
泌阳枸橼药材	0.023 0 ± 0.002 0 ^{dCD}	2.597 0 ± 0.002 0 ^{cC}	0.058 0 ± 0.002 0 ^{dCD}	0.019 0 ± 0.002 0 ^{fF}
亳州市场枸橼药材	0.024 0 ± 0.002 0 ^{dCD}	1.856 0 ± 0.002 0 ^{fF}	0.049 0 ± 0.002 0 ^{dED}	0.046 0 ± 0.002 0 ^{cC}
嵩县枸橼药材	0.031 0 ± 0.002 0 ^{edC}	3.059 0 ± 0.002 0 ^{bB}	0.014 0 ± 0.002 0 ^{fE}	0.033 0 ± 0.002 0 ^{dD}
确山枸橼树枝	0.000 0 ± 0.000 0 ^{ed}	0.242 0 ± 0.002 0 ^{gG}	0.015 0 ± 0.002 0 ^{fE}	0.000 0 ± 0.000 0 ^{gG}
亳州市场酸橙枳实	0.450 0 ± 0.020 0 ^{bB}	2.465 0 ± 0.002 0 ^{eE}	5.980 0 ± 0.020 0 ^{bB}	0.025 0 ± 0.002 0 ^{eE}
同仁堂酸橙枳实	0.520 0 ± 0.020 0 ^{aA}	2.571 0 ± 0.002 0 ^{dD}	6.310 0 ± 0.020 0 ^{aA}	0.087 0 ± 0.002 0 ^{bB}
同仁堂酸橙枳壳	0.021 0 ± 0.002 0 ^{dCD}	4.890 3 ± 0.056 0 ^{aA}	0.082 0 ± 0.002 0 ^{cC}	3.484 0 ± 0.002 0 ^{aA}

注:不同小写字母表示具有显著性差异 ($P < 0.05$);不同大写字母表示具有极显著性差异 ($P < 0.01$)。

对含量测定结果进行方差分析, 并运用字母标记法进行显著性标记。字母标记法首先将各个处理平均数由大到小, 自上而下的排列, 当显著水平为 0.05 时, 在最大平均数后标记小写字母 a, 直到某一个与其差异显著的平均数标记字母 b 为止。再以标有字母 b 的平均数, 与上方比它大的各个平均数比较, 凡与其差异不显著者, 一律再加标字母 b, 直到差异显著不加标字母 b 为止。再以标记有字母 b 的最大平均数, 与其下面各个未标记字母的平均数相比较, 凡与其差异不显著者, 继续标记字母 b, 直到某一个与其差异显著的平均数标记为 c 为止。如此重复下去, 直到最小的平均数被标记、比较完毕。即含有相同字母的组别之间无显著性, 含不同字母的具有显著性, 其中小写字母代表显著性差异 ($P < 0.05$), 大写字母代表极显著差异 ($P < 0.01$)。

4 讨论

通过历史考证, 发现唐代以前以枸橼作为枳实的正品来源, 到了唐代, 枸橼则作为枳实和枳壳的正品来源。随着时间的发展, 在宋代, 由于枳实与枳壳的主要疗效存在差异, 则将枳壳单独列为一条, 并以酸橙作为枳实与枳壳的来源, 不再使用枸橼。到了明清时期, 枸橼则从以前枳实与枳壳的正品位置转变为伪品位置, 酸橙正式成为其正品来源至今。可以看出, 古代枳与枸橼确为同一种植物, 随着临床应用的不同, 导致枸橼逐渐被酸橙所替代, 加之后来一直以酸橙作为枳实和枳壳的正品来源, 且随着

《中国药典》等标准对 2 种药材指标成分的制定, 使枸橼逐渐以伪品存在或消失。

辛弗林薄层色谱中, 可以看出 1, 2 号亳州枳实在辛弗林对照品相应的位置上斑点较明显, 而 3, 4, 6 号枸橼相应位置斑点不明显, 5 号枸橼树枝相应位置无斑点, 表明枳实中辛弗林含量较高, 对于枸橼和枸橼树枝中辛弗林含量的多少还需要进一步研究, 给予确定。柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷薄层色谱中, 可以看出 1, 2, 3, 4, 6, 7 号枸橼及枳实在柚皮苷对照品相应的位置上斑点较明显, 5 号枸橼树枝斑点较模糊, 同时 6, 7 号枳实在新橙皮苷及橙皮苷对照品相应位置上也具有斑点, 表明枸橼及枸橼树枝中含有柚皮苷, 枳实药材中含有柚皮苷、橙皮苷及新橙皮苷。辛弗林为枳实的指标性成分, 柚皮苷和新橙皮苷为枳壳的指标性成分, 从薄层色谱中可以看出, 枸橼中含有柚皮苷, 这与历史考证中, 唐代以前以枸橼作为枳实的正品来源, 唐代以枸橼作为枳实和枳壳的正品来源提供了依据。

从表 1 中可以看出, 枳实与枸橼及枳壳的辛弗林含量之间存在着极显著性差异, 枳实中辛弗林含量较高, 均达到 2015 年版《中国药典》标准, 而枸橼及枳壳辛弗林含量较低, 且大部分低于 0.3%, 不符合标准。另一方面, 枳壳与枸橼及枳实的柚皮苷及新橙皮苷含量之间也存在着极显著性, 枳壳的含量较高, 而枸橼和枳实的含量均较低, 且都低于 2015 年版《中国药典》标准 4% 和 3%; 相反, 枳壳中橙皮

苷的含量却远远低于枳实,由于橙皮苷不是枳实或枳壳的指标性成分,尚需进一步研究。枸橘中含有枳实中的辛弗林,同时也含有枳壳中的柚皮苷和新橙皮苷,因此历史用药中可能由于该原因将枸橘作为枳实和枳壳的正品来源,但由于其含量均较低,且随着酸橙的出现,逐渐将枸橘由正品来源变成伪品,以至于后来被酸橙完全取代。而枸橘树枝中,几乎检测不到指标成分,无药用价值。

本文研究结果论证了枸橘的历史考证,为枸橘作为枳实和枳壳的正品来源提供了依据,如将枸橘加大用量,或许可替代枳实或枳壳使用,该结果对扩大药用资源提供了重要的参考依据。

[参考文献]

[1] 蔡逸平,陈有根,范崔生. 中药枳壳、枳实类原植物调查及商品药材的鉴定[J]. 中国中药杂志,1999,24(5):259-262

[2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 十二卷 [M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:957-959.

[3] 毕琼英,施大文. 枸橘的质量研究[J]. 中国中药杂志,1988,13(11):34-36

[4] 蔡逸平,陈有根,范崔生. 中药枳壳、枳实类原植物调查及商品药材的鉴定[J]. 中国中药杂志,1999,24(5):259-262.

[5] 于占国,刘贤旺,张寿文,等. 枳壳的本草考证[J]. 现代中药研究与实践,2004,18(2):23-24.

[6] 叶橘泉. 枳实枳壳古今演变的初步考证[J]. 江苏中医药,1957(5):19-21.

[7] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志. 四十三卷[M]. 北京:科学出版社,1997:167-168.

[8] 宋·苏颂. 图经本草(辑复本)[M]. 胡乃长,王致谱,辑注. 福州:福建科学技术出版社,1988:329.

[9] 明·李时珍. 本草纲目(校点本第三册)[M]. 北京:人民卫生出版社,1979:2078-2087.

[10] 黄坚航. 福建绿衣枳壳的本草考证[J]. 中药材,2001,24(6):429-430.

[11] 蔡逸平,曹岚,范崔生. 枳壳、枳实类药材的品种考证和资源应用的调查研究[J]. 江西中医学院学报,1998,10(4):184-186

[12] 谢宗万. 论枳实,枳壳古今药用品种的延续与变迁[J]. 中医药研究,1991(1):19-22.

[责任编辑 顾雪竹]