

栀子皮、仁、须中 3 个成分含量测定及指纹图谱

梁献葵¹, 王艳慧², 雷敬卫^{1*}, 龚海燕¹, 唐维维¹, 谢彩侠¹, 杨春静³

(1. 河南中医药大学, 郑州 450046; 2. 仲景宛西制药股份有限公司, 郑州 450046;
3. 河南中医药大学第三附属医院, 郑州 450003)

[摘要] **目的:**测定栀子不同部位(皮、仁、须)指标性成分含量及对其指纹图谱进行研究,比较栀子不同部位成分含量及组成差异,为栀子皮、仁药效差异提供理论依据;探究栀子须的开发利用价值,避免栀子药用资源浪费。**方法:**栀子苷、西红花苷 I 含量测定采用 HPLC 法;总环烯醚萜苷含量测定采用紫外分光光度法,对栀子不同部位 3 个成分含量进行分析。采集栀子不同部位 HPLC 指纹图谱,分别建立不同产地不同加工方法栀子不同部位 HPLC 指纹图谱共有模式,并采用相似度评价系统软件进行数据分析;对栀子不同部位指纹图谱进行比对分析。**结果:**河南、福建、江西栀子皮、仁指标性成分的含量变化相同,栀子苷含量为福建>河南>江西,福建栀子皮中 3 种成分含量远远高于河南、江西。西红花苷 I 和总环烯醚萜苷含量为福建>江西>河南,福建、江西总环烯醚萜苷含量远远高于河南。不同产地的栀子须中 3 个指标性成分含量比较,栀子苷、西红花苷 I 含量为福建>江西、河南;总环烯醚萜苷含量为福建>江西>河南。同一部位,栀子皮指纹图谱共标定 22 个共有峰,除了 S13~S15 外,其他样品的相似度在 0.9 以上;栀子仁指纹图谱共标定 22 个共有峰,除了 S22~S30 外,其他样品的相似度在 0.9 以上;栀子须指纹图谱共标定 16 个共有峰,除了 S7~S9 外,其他样品的相似度在 0.9 以上。不同部位,栀子须与皮、仁指纹图谱差别较大,须部位峰数减少,峰 2,3,5 的峰高须>皮>仁;仁部无峰 X,峰高须>皮;除峰 17 外,仁部位图谱各峰的峰高均高于皮部位。**结论:**栀子皮、仁部位指标性成分含量存在显著差异;栀子须中总苷含量较高,可用于提取总环烯醚萜苷。所建指纹图谱可以反映栀子不同部位成分含量差异及种类分布,为栀子的药效物质基础研究提供理论支撑,为临床上栀子皮、栀子仁分开使用的科学性、合理性提供理论支持。

[关键词] 栀子皮; 栀子仁; 栀子须; 含量测定; 指纹图谱

[中图分类号] R284.1;R282.5;R289;R22 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2019)04-0193-08

[doi] 10.13422/j.cnki.syfx.20190213

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20181031.0718.004.html>

[网络出版时间] 2018-11-02 09:31

Determination of Content of Index Components and HPLC Fingerprint of *Gardenia jasminoides* Pericarp, Seeds and Whiskers

LIANG Xian-kui¹, WANG Yan-hui², LEI Jing-wei^{1*}, GONG Hai-yan¹,
TANG Wei-wei¹, XIE Cai-xia¹, YANG Chun-jing³

(1. Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450046, China;

2. Zhongjing Wanxi Pharmaceutical Co. Ltd., Zhengzhou 450046, China;

3. The Third Affiliated Hospital of Henan University of Chinese Medicine, Zhengzhou 450003, China)

[Abstract] **Objective:** To determine the content of index components in different parts of *Gardenia jasminoides* (pericarp, seeds, whiskers), study the fingerprint, and compare the contents and compositions differences of different parts of *G. jasminoides*, in order to provide the theoretical basis for different efficacies of *G. jasminoides* pericarp and seeds, explore the exploitation and utilization values of *G. jasminoides* whiskers, and

[收稿日期] 20180412(003)

[基金项目] 河南省中药材开发工程技术研究中心项目(142102313109);河南省科技攻关项目(162102310448)

[第一作者] 梁献葵,在读硕士,从事中药质量分析研究,E-mail:646909449@qq.com

[通信作者] *雷敬卫,博士,硕士生导师,从事中药质量分析研究,Tel:0371-656955281,E-mail:yjs2017tg@126.com

avoid waste of gardenia medicinal resources. **Method:** The contents of geniposide and crocetin I was were determined by HPLC, the content of total iridoid glycosides was determined by ultraviolet spectrophotometry, and three index components in different parts of *G. jasminoides* were analyzed. HPLC fingerprints of different parts of *G. jasminoides* were collected, the common pattern of HPLC fingerprints of different parts of *G. jasminoides* of different origins and with different processing methods was established, and the similarity evaluation software was used for data analysis; comparative analysis on fingerprints of different parts of *G. jasminoides* was conducted. **Result:** Content change of index components in *G. jasminoides* pericarp and seeds from Henan, Fujian and Jiangxi were the same. Content of geniposide: Fujian > Henan > Jiangxi, the contents of three components in *G. jasminoides* pericarp from Fujian were much higher than those from Henan and Jiangxi, the contents of crocetin I and total iridoid glycosides: Fujian > Jiangxi > Henan, the contents of total iridoid glycosides from Fujian, Jiangxi were much higher than those from Henan. The order of three index components in *G. jasminoides* whiskers from different origins from high to low, the content of geniposide and crocetin I was Fujian > Jiangxi and Henan, the content of total iridoid glycosides was Fujian > Jiangxi > Henan. In the same part, there were 22 common peaks in the fingerprints of *G. jasminoides* pericarp, except for S13-S15, the similarity of other samples were more than 0.9; the fingerprints of *G. jasminoides* seeds had 22 common peaks, except for S22-S30, the similarities of other samples were more than 0.9; the fingerprints of *G. jasminoides* whiskers had 16 common peaks, except for S7-S9, the similarities of other samples were more than 0.9. In different parts, the fingerprints of *G. jasminoides* whiskers were significant different from those of pericarp and seeds, the number of peaks in *G. jasminoides* whiskers reduced, the order of height of peaks 2, 3, 5 of *G. jasminoides* from high to low were whiskers > gardenia > seeds. There was not peak X in the seeds, the height of peak X of gardenia in whiskers was higher than that in pericarp, except for the peak 17, the height of all peaks in seeds were higher than that in whiskers. **Conclusion:** There are significant differences in the contents of index components in *G. jasminoides* pericarp and seeds. The content of total glycosides in gardenia is high, suggesting that it can be used to extract total iridoid glycosides. The fingerprints can reflect the content difference and species distribution of different parts of *G. jasminoides*, so as to provide theoretical support for the studies for pharmacodynamic material basis of *G. jasminoides* and the scientificity and rationality of the separate application of *G. jasminoides* pericarp and seeds.

[**Key words**] pericarp of *Gardenia jasminoides*; seeds of *Gardenia jasminoides*; whiskers of *Gardenia jasminoides*; content determination; fingerprint

梔子是茜草科植物梔子干燥成熟果实^[1],主要含有环烯醚萜苷、有机酸、西红花素等成分^[2-3],具有保肝利胆、泻火除烦、抗炎镇痛等作用^[4-6]。其皮、仁易分离,均为药用部位^[7-14]。古代梔子皮、仁分开使用现象较为普遍,《备急千金要方》^[7]《太平惠民和剂局方》^[8]《寿世保元》^[9]《本草述钩元》^[10]均有梔子临用前“去皮”记载;《普济方》^[11]曰:“剥去皮,去仁用壳”;《本草备要》^[12]曰:“内热用仁,表热用皮”;《医学入门》^[13]曰:“去心胸中热用仁,去肌表热用皮治上焦中焦连壳用,下焦去壳”;《本经》曰:“梔子仁功善清心除烦,梔子皮则兼清表热”;《汤液本草》曰:“用仁主去心胃中热,用皮主去肌表热^[14]”。目前,湖南、河南等部分地区中医仍有梔子皮、仁分开使用的记录^[15]。

梔子皮、仁分开使用是由于药效差异,而药效差

异来源于梔子皮、仁物质基础不同。相关文献报道,梔子不同药用部位(梔子皮、仁、全梔子)梔子苷,西红花苷-I,西红花苷-II含量及挥发油化学成分组成存在显著差异^[16-17];梔子须是指梔子顶端残存的萼片,为非药用部位,干燥后质地较脆,易碎无法收集,常被作为废料丢弃。目前,我国存在严重中药资源浪费现象,无数未曾成熟、药效物质还没有长成的中药材被硬性采摘;大量未经充分利用、还含有不少药用成分的中药材被生生丢弃等现象^[18]。本实验通过测定不同产地梔子不同部位指标性成分含量及其 HPLC 指纹图谱进行比对分析,探索梔子不同部位成分含量及组成差异,为梔子皮、仁药效差异提供理论依据;同时探究梔子须的开发利用价值,为梔子须的有效利用提供实验依据,避免梔子药用资源浪费。

1 材料

2695 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); UV-2600 型和 ME204E 型 1/1 万电子天平, AB135-S 型 1/10 万电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司); HQ-700DE 型数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 栀子苷、西红花苷 I 对照品(上海源叶生物科技有限公司, 批号分别为 B21661, B21337, 纯度均 $\geq 98\%$); 甲醇(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 乙腈(色谱纯, 美国 Tedia 公司); 乙醇、甲醇(分析纯, 天津市化学试剂有限公司); 娃哈哈纯净水。

《图经本草》中记载“生南阳川谷, 今南方及西蜀州郡皆有”, 并附有临江军、江陵府、建州栀子 3 个同产地栀子的图片, 如今这三个地方分别位于江西、湖北、福建省, 古时的南阳也就是现在的河南南阳市。故本课题以河南、江西、福建的栀子为研究对象。本实验所用栀子样品采于河南南阳、江西樟树、福建福鼎市 3 个产地, 分别在 2016 年 10 月 28 日, 11 月 6 日, 11 月 15 日由当地药农采集, 经河南中医药大学陈随清教授鉴定为茜草科植物栀子 *Gardenia jasminoides* 的成熟果实。栀子处理过程参考河南唐河栀子加工户的炮制方法, 设定各加工方法炮制时间为 5 min。栀子除去果梗及杂质, 鲜品分别用直接烘干(60 °C), 蒸 5 min 后烘干, 水煮 5 min 后烘干, 水煮(加明矾)5 min 后烘干 4 种产地加工方法进行处理。栀子药材手工分离得到栀子皮、仁、须。粉碎后过 65 目筛, 密封保存于干燥器中备用。指标性成分测定 3 个产地 4 种不同加工方法的 12 个样品。样品信息见表 1。

表 1 栀子样品信息

Table 1 Sample information of *Gardenia jasminoides*

产地	直接烘干	水煮(加明矾)5 min	蒸 5 min	水煮 5 min
福建	S1 ~ S3	S4 ~ S6	S7 ~ S9	S10 ~ S12
河南	S13 ~ S15	S16 ~ S18	S19 ~ S21	S22 ~ S24
江西	S25 ~ S27	S28 ~ S30	S31 ~ S33	S34 ~ S36

2 指标性成分含量测定

本课题组前期工作对栀子中栀子苷、西红花苷 I 和总环烯迷萜苷提取方法进行考察, 2.1 项下供试品制备方法为考察得到的最优制备方法。

2.1 对照品及供试品溶液制备

2.1.1 对照品溶液的制备 精密称取栀子苷和西红花苷 I 对照品适量, 用甲醇溶解并定容, 制得栀子

苷质量浓度分别为 0.404, 0.189 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 及西红花苷 I 质量浓度为 0.205 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对照品溶液。

2.1.2 栀子苷供试品溶液的制备 精密称取样品 0.1 g, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 73% 甲醇 15 mL, 称定质量, 超声处理 30 min, 放冷, 再称定质量, 用 73% 甲醇补足减失的质量, 摇匀, 过滤, 取续滤液, 即得。

2.1.3 西红花苷 I 供试品溶液的制备 精密称取样品 0.1 g, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 40% 乙醇 35 mL, 称定质量, 超声处理 20 min, 放冷, 再称定质量, 用 40% 乙醇补足减失质量, 摇匀, 过滤, 取续滤液, 即得。

2.1.4 总环烯迷萜苷供试品溶液的制备 精密称取样品 0.5 g, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 50% 乙醇 35 mL, 称定质量, 置 88 °C 水浴中加热回流 70 min, 放冷, 用 50% 乙醇补足减失的质量, 摇匀, 过滤, 精密移取续滤液 0.2 mL, 置 25 mL 量瓶中, 加 50% 乙醇至刻度, 摇匀, 即得。

2.2 含量测定条件

2.2.1 栀子苷色谱条件 DiamonsiL C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 流动相乙腈-水 (15:85), 柱温 30 °C, 检测波长 238 nm, 流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量 5 μL 。

2.2.2 西红花苷 I 色谱条件 DiamonsiL C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm × 250 mm, 5 μm), 流动相甲醇-水 (45:55), 柱温 30 °C, 检测波长 440 nm, 流速 1.0 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 进样量 10 μL 。

2.2.3 总环烯迷萜苷含量测定条件 以 50% 的乙醇为空白, 在 238 nm 处测定各供试品溶液的吸光度。

2.2.4 线性关系考察 精密量取质量浓度为 0.404 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的栀子苷对照品溶液 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 mL, 分别置于 5 mL 量瓶中, 加甲醇定容至刻度, 按 2.2.1 项下色谱条件检测, 以进样量为横坐标, 以峰面积为纵坐标, 得回归方程 $Y = 1\,595.2X - 21.885$ ($r = 0.999\,9$), 结果表明, 栀子苷在 0.040 4 ~ 0.364 μg 与峰面积成良好的线性关系; 精密量取质量浓度为 0.205 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 西红花苷 I 对照品溶液 0.1, 0.35, 0.5, 0.7, 0.9 mL, 分别置于 5 mL 量瓶中, 加甲醇定容至刻度, 按照 2.2.2 项下色谱条件检测, 以样品量为横坐标, 以峰面积为纵坐标, 得回归方程 $Y = 6\,679.3X - 9.385\,6$, ($r = 0.999\,9$), 结果表明, 西红花苷 I 在 0.041 0 ~ 0.369 μg 与峰面积成良好的线性关系; 精密量取质量浓度为 0.189 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的栀子苷

对照品溶液 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2 mL, 分别置于 5 mL 的量瓶中, 加甲醇定容至刻度, 以 50% 乙醇为参比溶液, 在 238 nm 处测定吸光度, 以吸光度为纵坐标, 质量浓度为横坐标绘制标准曲线, 得回归方程 $Y = 0.0219X + 0.1295 (r = 0.9995)$, 结果表明, 栀子苷质量浓度在 7.56 ~ 45.36 g·L 与其吸光度呈良好的线性关系。

2.3 含量测定结果 取栀子样品, 按 2.1 项下方法制备各供试品溶液, 在 238 nm 处测定总环烯迷萜苷含量; 分别按 2.2.1, 2.2.2 项下色谱条件测定栀子苷、西红花苷 I 的含量。每个样品平行测定 3 次, 取平均值。

2.3.1 栀子皮含量结果分析 对同一产地不同加工方法栀子皮中 3 种成分含量比较。栀子苷含量为福建水煮 > 蒸、加明矾煮 > 烘干; 江西、河南加明矾煮 > 水煮 > 蒸 > 烘干。西红花苷 I 含量为福建蒸 > 水煮 > 烘干 > 加明矾煮; 江西蒸 > 水煮 > 加明矾煮 > 烘干; 河南加明矾煮 > 水煮 > 烘干 > 蒸。总环烯迷萜苷含量为福建蒸、水煮 > 烘干 > 加明矾煮; 江西蒸 > 加明矾煮 > 烘干 > 水煮; 河南加明矾煮 > 蒸 > 烘干 > 水煮。不同产地不同加工方法栀子皮中 3 种成分含量比较, 栀子苷为福建 > 河南 > 江西; 西红花苷 I 和总环烯迷萜苷含量均为福建 > 江西 > 河南。见表 2。

表 2 不同产地不同加工方法栀子皮中栀子苷、西红花苷 I 和总环烯迷萜苷的含量

Table 2 Determination of geniposide, crocin I and total iridoid glycoside in *Gardenia jasminoides* from different processing methods and different habitats %

加工方法	产地	栀子苷	西红花苷 I	总环烯迷萜苷
烘	福建	1.89	1.02	13.31
	江西	0.45	0.37	7.81
	河南	0.60	0.33	6.90
蒸	福建	2.33	1.08	13.87
	江西	0.64	0.45	8.09
	河南	0.69	0.32	6.95
水煮	福建	2.40	1.07	13.87
	江西	0.72	0.43	6.99
	河南	0.78	0.38	6.84
加明矾煮	福建	2.33	0.99	12.04
	江西	0.73	0.40	7.93
	河南	0.87	0.39	7.87

2.3.2 栀子仁含量结果分析 对同一产地不同加工方法栀子仁中 3 种成分含量进行比较。栀子苷含

量为福建水煮 > 加明矾煮 > 蒸 > 烘干; 江西蒸 > 烘干 > 水煮 > 加明矾煮; 河南水煮 > 烘干 > 蒸 > 加明矾煮。西红花苷 I 含量为福建水煮 > 加明矾煮 > 蒸 > 烘干; 江西烘干 > 水煮 > 加明矾煮 > 蒸; 河南水煮 > 烘干 > 蒸 > 加明矾煮。总环烯迷萜苷含量为福建水煮 > 蒸 > 烘干 > 加明矾煮; 江西烘干 > 蒸 > 水煮 > 加明矾煮; 河南水煮 > 烘干 > 蒸 > 加明矾煮。不同产地不同加工方法栀子皮中 3 种成分含量比较, 栀子苷为福建 > 河南 > 江西; 西红花苷 I 和总环烯迷萜苷含量均为福建 > 江西 > 河南。见表 3。

表 3 不同产地不同加工方法栀子仁中栀子苷、西红花苷 I、总环烯迷萜苷的含量

Table 3 Determination of geniposide, crocin I and total iridoid glycoside in *Gardenia jasminoides* seeds from different processing methods and different habitats %

加工方法	产地	栀子苷	西红花苷 I	总环烯迷萜苷
烘	福建	4.17	1.17	13.97
	江西	4.00	1.02	13.15
	河南	4.15	0.94	10.48
蒸	福建	4.46	1.14	15.10
	江西	4.01	0.90	12.44
	河南	4.12	0.79	10.31
水煮	福建	4.65	1.22	17.90
	江西	3.92	0.99	11.89
	河南	4.46	0.96	11.86
加明矾煮	福建	4.64	1.21	12.98
	江西	3.48	0.97	11.68
	河南	3.91	0.78	7.89

2.3.3 栀子须含量结果分析 对同一产地不同加工方法栀子须中 3 种成分含量比较。栀子苷含量比较, 福建加明矾煮 > 烘干 > 水煮 > 蒸, 江西、河南蒸 > 加明矾煮 > 水煮 > 烘干; 西红花苷 I 含量比较, 福建蒸 > 烘干 > 加明矾煮 > 水煮, 江西蒸 > 加明矾煮、烘干 > 水煮, 河南蒸 > 加明矾煮、水煮、烘干; 总环烯迷萜苷含量比较, 福建水煮 > 蒸 > 烘干 > 加明矾煮; 江西、河南烘干 > 蒸 > 水煮 > 加明矾煮。不同产地不同加工方法栀子须中栀子苷、西红花苷 I 含量均为福建 > 江西、河南, 总环烯迷萜苷含量为福建 > 江西 > 河南。见表 4。

3 HPLC 指纹图谱

3.1 供试品溶液制备^[15] 精密称取各样品 0.2 g, 置具塞锥形瓶中, 精密加入 50% 甲醇 20 mL, 称定

表 4 不同产地不同加工方法栀子须样品中栀子苷、西红花苷 I 和总环烯醚萜苷的含量

Table 4 Determination of geniposide, crocin I and total iridoid glycoside in *Gardenia jasminoides* whiskers from different processing methods and different habitats %

加工方法	产地	栀子苷	西红花苷 I	总环烯醚萜苷
烘	福建	0.46	0.17	13.31
	江西	0.07	0.06	13.15
	河南	0.07	0.05	10.48
蒸	福建	0.42	0.18	15.10
	江西	0.15	0.10	12.43
	河南	0.14	0.10	10.31
水煮	福建	0.44	0.11	17.90
	江西	0.08	0.05	11.88
	河南	0.08	0.05	9.69
加明矾煮	福建	0.49	0.12	12.98
	江西	0.10	0.06	11.68
	河南	0.10	0.05	7.90

质量,超声处理 30 min,放冷,再称定质量,用 50% 甲醇补足失重,摇匀,滤过,即得。

3.2 色谱条件 Diamonsil C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm × 200 mm, 5 μm); 进样量 10 μL; 流动相水 (A)-甲醇 (B), 梯度洗脱 (0 ~ 10 min, 10% ~ 25% B; 10 ~ 25 min, 25% ~ 36% B; 25 ~ 29 min, 36% ~ 58% B; 29 ~ 40 min, 58% ~ 60% B; 40 ~ 45 min, 60% ~ 100% B; 45 ~ 60 min, 100% B); 检测波长 0 ~ 28 min, 238 nm, 28 ~ 60 min, 440 nm; 流速 1 mL·min⁻¹; 柱温 30 °C。

3.3 方法学考察

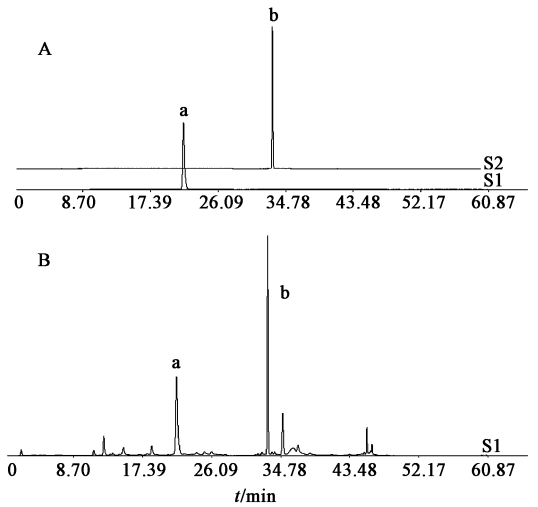
3.3.1 精密度的试验 取栀子皮样品制备供试品溶液 1 份,按照 3.2 项下色谱条件进样,连续进样 6 次,记录共有峰的保留时间和峰面积,以西红花苷 I 峰作为参照峰,计算主要色谱峰的相对保留时间和相对峰面积,其 RSD 均 < 3%,表明仪器的精密度良好。

3.3.2 重复性的试验 取栀子皮样品制备供试品溶液 6 份,按照 3.2 项下色谱条件进样,记录共有峰的保留时间和峰面积,以西红花苷 I 峰作为参照峰,得主要色谱峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD 均 < 3%,表明试验重复性良好。

3.3.3 稳定性的试验 取栀子皮样品制备供试品溶液,分别在 0, 2, 4, 8, 12, 24 h 进样,记录共有峰的保留时间和峰面积,以西红花苷 I 峰作为参照峰,得主要色谱峰的相对保留时间和相对峰面积的 RSD 均 < 3%,表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

3.4 HPLC 图谱采集 取 2.1.1 项下栀子苷、西红花苷 I 对照品溶液及 36 批栀子皮、仁、须供试品,按

3.2 项下色谱条件采集 HPLC 图谱,样品及对照品图谱见图 1。



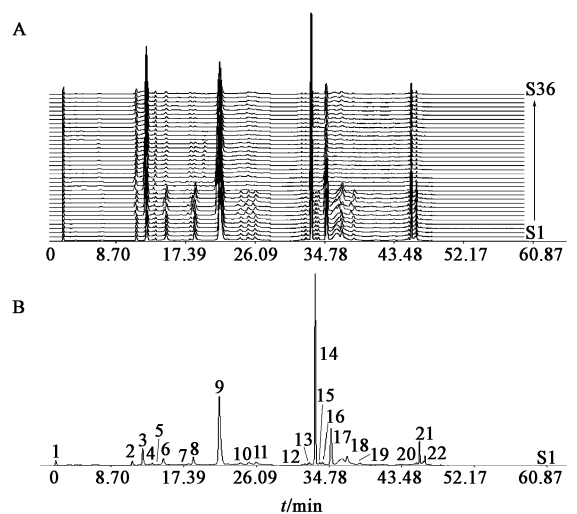
a. 栀子苷; b. 西红花苷 I; A. 对照品; B. 福建栀子仁供试品

图 1 对照品溶液和供试品溶液 HPLC

Fig. 1 HPLC diagram of reference solution and sample solution

3.5 结果分析 将 36 批栀子皮、仁、须指纹图谱导入“中药色谱指纹图谱相似度评价软件 (2004A 版)”中,设 S1 为参照图谱,进行多点校正并自动匹配,设定时间宽度为 0.3,按中位数法多点校正,生成对照图谱。

3.5.1 栀子皮指纹图谱分析 叠加图及共有模式见图 2,共有模式共标定 22 个共有峰,峰 9 是栀子苷,峰 14 是西红花苷 I,从叠加图可以看出色谱图峰 10,峰 11 峰形差异较大;S1 ~ S12 各色谱峰峰高整体较高。指纹图谱与共有模式的相似度见表 5,



A. 供试品; B. 共有模式 (图 3, 4 同)

图 2 36 批栀子皮 HPLC

Fig. 2 HPLC of 36 batches pericarp of *Gardenia jasminoides*

除了 S13 ~ S15 外,其他样品的相似度在 0.9 以上,说明产地加工方法对河南栀子皮部位影响较大,直

接烘干栀子皮与水煮(加明矾)5 min,蒸 5 min,水煮 5 min 的栀子皮存在显著差异。

表 5 36 批栀子皮指纹图谱与共有模式相似度

Table 5 Similarity between fingerprint of 36 batches pericarp of *Gardenia jasminoides* and its contrast

No.	相似度	No.	相似度	No.	相似度	No.	相似度	No.	相似度	No.	相似度
S1	0.956	S7	0.948	S13	0.445	S19	0.952	S25	0.913	S31	0.956
S2	0.954	S8	0.956	S14	0.672	S20	0.932	S26	0.908	S32	0.945
S3	0.958	S9	0.961	S15	0.582	S21	0.912	S27	0.910	S33	0.972
S4	0.942	S10	0.952	S16	0.952	S22	0.926	S28	0.957	S34	0.952
S5	0.941	S11	0.953	S17	0.955	S23	0.924	S29	0.953	S35	0.952
S6	0.944	S12	0.954	S18	0.975	S24	0.937	S30	0.957	S36	0.944

3.5.2 栀子仁指纹图谱分析 叠加图及共有模式见图 3,共有模式共标定 22 个共有峰,峰 9 是栀子苷,峰 14 是西红花苷 I,峰高有差别,S25 ~ S36 各色谱峰的峰高整体较高,S1 ~ S12 峰 2 明显较低。指纹图谱与对照图谱的相似度见表 6,除了 S22 ~ S30 外,其他样品的相似度在 0.9 以上,说明产地加工方法对河南、江西栀子仁部位影响较大。河南水煮 5 min 的栀子仁与直接烘干,水煮(加明矾)5 min,蒸 5 min 的栀子须存在显著差异;江西直接烘干、水煮(加明矾)5 min 的栀子仁与蒸 5 min,煮 5 min 的栀子仁存在显著差异。

3.5.3 栀子须指纹图谱分析 叠加图及共有模式见图 4,对照图谱共标定 16 个共有峰,峰 8 是栀子苷,峰 11 是西红花苷 I,从叠加图可以看出色谱图峰高差异较大,S1 ~ S12 > S13 ~ S24 > S25 ~ S36。指纹图谱与共有模式的相似度见表 7,除了 S7 ~ S9 外,其他样品的相似度在 0.9 以上,说明产地加工方法对福建栀子须部位影响较大。福建蒸 5 min 的

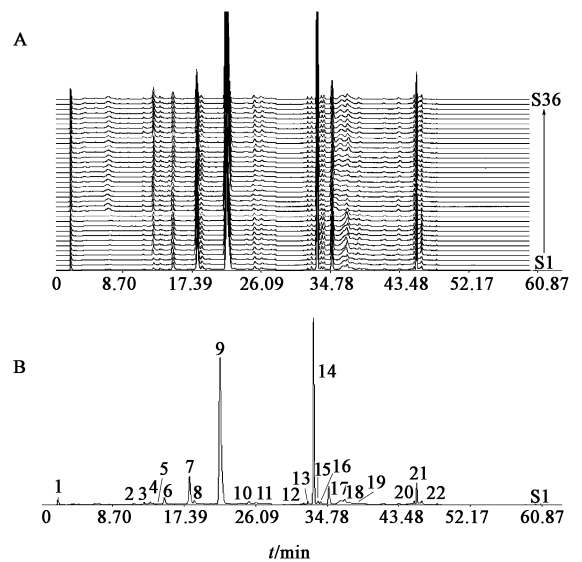


图 3 36 批栀子仁 HPLC

Fig. 3 HPLC of 36 lots seeds of *Gardenia jasminoides*

栀子须与水煮(加明矾)5 min,蒸 5 min,水煮 5 min 的栀子须存在一定差异,但差异较小。

表 6 36 批栀子仁指纹图谱与共有模式相似度

Table 6 Similarity between fingerprint of 36 lots seeds of *Gardenia jasminoides* and its contrast

No.	相似度	No.	相似度	No.	相似度	No.	相似度	No.	相似度	No.	相似度
S1	0.957	S7	0.958	S13	0.946	S19	0.938	S25	0.485	S31	0.923
S2	0.958	S8	0.956	S14	0.945	S20	0.938	S26	0.483	S32	0.923
S3	0.959	S9	0.959	S15	0.946	S21	0.937	S27	0.484	S33	0.925
S4	0.959	S10	0.958	S16	0.945	S22	0.512	S28	0.479	S34	0.936
S5	0.957	S11	0.954	S17	0.949	S23	0.514	S29	0.478	S35	0.937
S6	0.958	S12	0.957	S18	0.945	S24	0.512	S30	0.475	S36	0.936

3.5.4 栀子皮、仁、须指纹图谱分析 将同一产地 3 个部位的共有模式进行对比研究,从叠加图可以

发现须与皮、仁图谱差异较大,须部位图谱峰数减少,峰高有差别,峰 2,3,5 的峰高须 > 皮 > 仁;须与

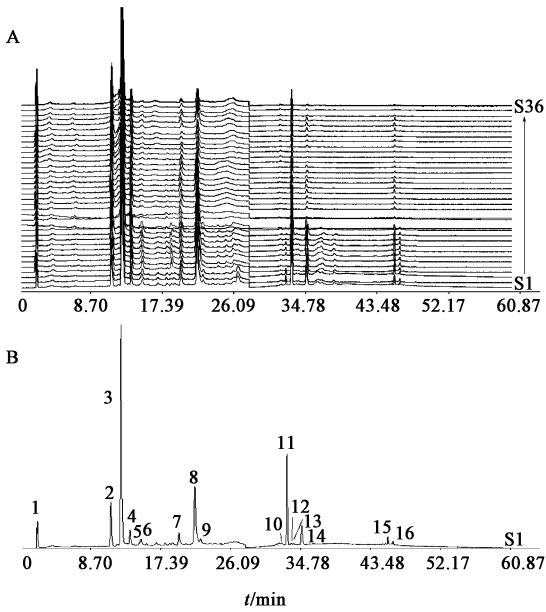


图 4 36 批栀子须 HPLC
Fig. 4 HPLC of 36 lots whiskers of *Gardenia jasminoides*

表 7 36 批栀子须指纹图谱与共有模式相似度

Table 7 Similarity between fingerprint of 36 lots whiskers of *Gardenia jasminoides* and its contrast

No.	相似度	No.	相似度	No.	相似度	No.	相似度	No.	相似度
S1	0.947	S7	0.872	S13	0.982	S19	0.984	S25	0.984
S2	0.930	S8	0.891	S14	0.982	S20	0.982	S26	0.985
S3	0.937	S9	0.882	S15	0.981	S21	0.981	S27	0.987
S4	0.915	S10	0.950	S16	0.989	S22	0.985	S28	0.984
S5	0.919	S11	0.962	S17	0.989	S23	0.988	S29	0.985
S6	0.917	S12	0.956	S18	0.987	S24	0.986	S30	0.982
								S31	0.992
								S32	0.984
								S33	0.989
								S34	0.984
								S35	0.979
								S36	0.980

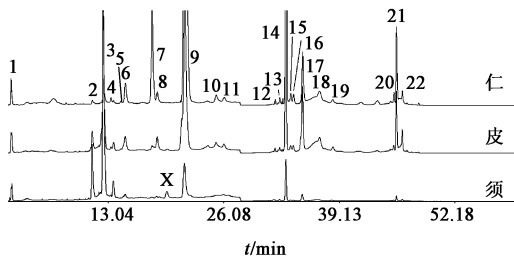


图 5 栀子皮、仁、须 HPLC 指纹谱比较
Fig. 5 Comparative fingerprint of pericarp, seeds and whiskers of *Gardenia jasminoides*

含量较高,栀子须可以用于提取总环烯醚萜苷,减少中药资源的浪费。

实验结果发现河南、福建、江西栀子皮、仁标志性成分的含量变化相同。栀子苷含量,福建 > 河南 > 江西;西红花苷 I 和总环烯醚萜苷含量,福建 > 江西 > 河南。不同产地的栀子须中栀子苷、西红花苷 I 含量为福建 > 江西、河南;总环烯醚萜苷含量为

皮图谱新增峰 X,仁部位没有峰 X,并且峰 X 峰高须 > 皮;峰 17 的峰高皮 > 仁,除峰 17 外,仁部位图谱各峰的峰高均高于皮部位。见图 5。

4 讨论

福建栀子皮中栀子苷、西红花苷 I 和总环烯醚萜苷含量远远高于河南、江西,产地加工对 3 种成分含量影响较小。福建、江西、河南栀子仁中 3 种成分含量差异较小,产地加工对 3 种成分含量具有一定影响。福建栀子须中栀子苷、西红花苷 I 含量远远高于江西、河南,蒸制对 2 种成分含量影响较大;福建、江西总环烯醚萜苷含量远远高于河南,水煮对福建栀子须总环烯醚萜苷含量影响较大。

不同产地皮、仁、须部位含量比较。栀子苷、西红花苷 I 的含量,河南、福建、江西仁 > 皮 > 须,与文献报道结果一致^[19]。河南、江西栀子不同部位的总苷含量比较,仁 > 须 > 皮;福建栀子不同部位的总苷含量比较,皮 > 须 > 仁。实验结果发现须中总苷

福建 > 江西 > 河南。不同产地栀子皮、仁中同一成分含量变化较大,可能与地理环境与气候条件有关^[20]。同一部位不同产地栀子的指纹图谱的差别主要体现在峰高。福建栀子皮、仁指纹图谱中峰 9 (栀子苷),峰 14 (西红花苷 I) 的峰高比河南与江西的高,说明福建栀子皮、仁中栀子苷和西红花苷 I 含量比河南、江西产栀子高,与含量测定结果一致。

不同部位同一产地指纹图谱栀子苷峰与西红花苷 I 峰的峰高比较为仁 > 皮 > 须,结果与前期含量测定结果一致;栀子须与皮、仁指纹图谱存在显著差异,须部位峰数减少,且峰高存在差别,说明栀子须与皮、仁的化学成分含量及种类存在显著差异;皮、仁色谱峰的峰数和峰形变化不大,只是在峰高变化较大,说明栀子皮、仁中的化学成分种类相同,成分的含量不同。

本实验对流动相与色谱条件进行了考察。以甲醇-水、乙腈-水、甲醇-0.1%磷酸水、乙腈-0.1%磷酸水为流动相进行梯度洗脱,结果发现,甲醇-水为流动相色谱峰分离良好、且基线平稳。实验使用 DAD 检测器,对供试品进行 190~450 nm 全波长扫描,得到 3D 图谱。从 3D 图谱直接提取的最大值色谱图基线漂移,所以分别提取 238,440 nm 波长下的色谱图。不同成分的紫外吸收波长不同,为了获取更多的色谱信息,采用转换波长法,将不同波长下色谱信息展现在同一张图谱中。

本实验对不同产地不同加工方法栀子皮、仁进行指标性成分含量测定及指纹图谱研究,为栀子的药效物质基础研究提供理论支撑,为临床上栀子皮、栀子仁分开使用的科学性、合理性提供理论支持。实验结果发现栀子须中总环烯醚萜苷含量较高,说明其具有潜在的开发价值,可用于提取总环烯醚萜苷,减少中药资源的浪费。但单纯由指标性成分含量及指纹图谱来评价中药质量仍是不全面的,为了更好地阐明栀子皮和栀子仁药效差异的原因,深入了解栀子皮、仁、须 3 个部位的差异,尚须做更多的物质基础(化学成分)及药理药效方面的系统研究,下一步将结合药理实验对栀子皮、仁、须进行研究。

[参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:248.

[2] 孙娜,徐钢,赵远,等. HPLC 测定栀子不同炮制品中栀子苷、绿原酸和西红花苷-I 含量[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(19):50-53.

[3] 肖日传,罗光明,董丽华,等. 基于多波长 HPLC-DAD 比较栀子不同部位化学成分差异[J]. 中国中药杂志,2017,42(23):4636-4640.

[4] 蔡妙婷,左月明,张忠立,等. 栀子化学成分(IV)[J]. 中国实验方剂学杂志,2014,20(22):88-91.

[5] 王永香,米慧娟,李淼,等. 不同产地栀子药材中 8 种主要药效成分的含量测定及聚类分析[J]. 中国实验

方剂学杂志,2015,21(20):44-48.

[6] 肖日传,苗琦,罗光明,等. 栀子药材商品规格等级标准研究[J]. 中国中药杂志,2017,42(4):663-668.

[7] 孙思邈. 备急千金要方校释[M]. 北京:人民卫生出版社,1998:125,160,477.

[8] 太平惠民和剂局. 太平惠民和剂局方[M]. 北京:人民卫生出版社,1985:271,430.

[9] 龚廷贤. 寿世保元[M]. 上海:上海科学技术出版社,1989:102.

[10] 杨时泰. 本草述钩元[M]. 上海:上海科学技术出版社,1958:522.

[11] 王孝涛. 历代中药炮制法汇典(古代部分)[M]. 南昌:江西科学技术出版社,1986:330.

[12] 汪昂. 本草备要[M]. 天津:天津科学技术出版社,1993:129.

[13] 李挺. 医学入门[M]. 天津:天津科学技术出版社,1999:328.

[14] 刘怡,陈磊,张留记. 不同产地栀子皮和栀子仁中有效成分的含量比较[J]. 中药新药与临床药理,2012,23(1):81-83.

[15] 蔡仲希,傅祥平,龚千锋. 栀子皮、栀子仁、全栀子中挥发油成分的比较研究[J]. 江西中医学院学报,2013,25(4):56-58.

[16] 刘怡,陈磊,张留记. 不同产地栀子皮和栀子仁中有效成分的含量比较[J]. 中药新药与临床药理,2012,23(1):81-83.

[17] 刘燕玲. 中药资源的缺失和浪费还要持续多久[J]. 中国药业,2007(18):15-16.

[18] 杨相玉. 栀子的指纹图谱与提取工艺研究[D]. 济南:山东大学,2009.

[19] 刘怡,陈磊,张留记. 不同产地栀子皮和栀子仁中有效成分的含量比较[J]. 中药新药与临床药理,2012,23(1):81-83.

[20] 潘媛,王钰,张应,等. 栀子种子性状变异及其与地理气候因子的相关性研究[J]. 中药材,2017,40(9):2030-2035.

[责任编辑 顾雪竹]