

## 栀子炮制前后绿原酸、栀子苷和西红花苷-I 的比较

杜伟锋<sup>1</sup>, 梁小娟<sup>1</sup>, 吴晶宇<sup>1</sup>, 丛晓东<sup>1</sup>, 张云<sup>1</sup>, 蔡宝昌<sup>1,2\*</sup>

1. 浙江中医药大学 中药炮制技术研究中心, 浙江 杭州 311401

2. 南京中医药大学 江苏省中药炮制重点实验室, 江苏 南京 210029

**摘要:** 目的 比较不同产地的栀子及其炮制品中绿原酸、栀子苷和西红花苷-I 的量。方法 栀子及其不同炮制品以 50% 甲醇溶液超声提取, 采用高效液相二极管阵列法 (HPLC-DAD) 检测, 应用 Agilent Zorbax C<sub>18</sub> 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 以 0.4% 磷酸水溶液-乙腈为流动相, 梯度洗脱, 体积流量 1 mL/min, 柱温 25 °C, 检测波长分别为 240、330、440 nm。结果 不同产地的栀子经炮制后, 3 种成分的量均显著下降, 焦栀子中较炒栀子中的量更低; 西红花苷-I 在炒栀子和焦栀子中均检测不到。结论 不同产地的栀子中主要有效成分的量存在差异, 炮制可减少栀子中某些有效成分的量。

**关键词:** 栀子; 炮制; HPLC-DAD; 绿原酸; 栀子苷; 西红花苷-I

中图分类号: R286.02 文献标志码: B 文章编号: 0253-2670(2011)10-2008-03

## Comparison of chlorogenic acid, jasminoidin, and crocin-I in *Gardeniae Fructus* before and after processing

DU Wei-feng<sup>1</sup>, LIANG Xiao-juan<sup>1</sup>, WU Jing-yu<sup>1</sup>, CONG Xiao-dong<sup>1</sup>, ZHANG Yun<sup>1</sup>, CAI Bao-chang<sup>1,2</sup>

1. Research Center of Chinese Materia Medica Processing Technology, Zhejiang Chinese Medical University, Hangzhou 311401, China

2. Jiangsu Key Laboratory of Chinese Medicine Processing, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210029, China

**Key words:** *Gardeniae Fructus*; processing; HPLC-DAD; chlorogenic acid; jasminoidin; crocin-I

栀子为茜草科植物栀子 *Gardenia jasminoides* Eills 的干燥成熟果实, 具有泻火除烦、清热利尿、凉血解毒之功效。临床用于热病心烦、黄疸尿赤、血淋涩痛、血热吐衄、目赤肿痛、火毒疮疡等<sup>[1]</sup>。其炮制品有炒栀子和焦栀子, 炮制后降低了栀子的醋寒之性。《中国药典》2010 年版中药饮片标准研究起草用样品也将炒栀子和焦栀子列入其中。栀子含有 3 类主要有效成分: 有机酸、环烯醚萜苷和色素<sup>[2-3]</sup>。现代药理实验表明, 绿原酸具有抗炎、利胆、抗病毒、促进胃液分泌及止血作用<sup>[4]</sup>; 环烯醚萜苷类具利胆作用, 其中的栀子苷还有一定的抗炎和治疗软组织损伤的作用<sup>[5]</sup>; 西红花苷类是西红花、栀子中共有的色素部分, 在治疗或预防心脑血管疾病及癌症等方面具有明确的药理效应<sup>[6]</sup>。因此, 仅将栀子苷作为栀子的质控指标是不够的, 很有必要将其中有机酸、色素类物质的测定纳入到质控标准中。

本实验利用 HPLC-DAD 法测定栀子及炮制品中绿原酸、栀子苷和西红花苷-I 的量, 为综合评价和分析栀子及其不同炮制品的质量提供参考依据。

### 1 仪器与材料

Agilent 1200 型系列高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司), 包括 G1311A 四元梯度泵、G1329A 自动进样器、G1316A 柱温箱、G1315D 二极管阵列检测器。AG285 电子天平 (Mettler, 瑞典), V800 旋转蒸发仪 (Buchi, 瑞典), KQ—500E 型超声清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)。

绿原酸 (批号 110753-200413)、栀子苷 (批号 110749-200613)、西红花苷-I (批号 111588-200501) 对照品均购自中国药品生物制品检定所。乙腈为色谱纯; 甲醇、磷酸为分析纯; 水为娃哈哈纯净水。

栀子样品 (栀子、炒栀子、焦栀子) 由浙江中医药大学中药饮片厂提供, 分别来源于 3 个产地:

收稿日期: 2010-12-29

基金项目: 《中国药典》2010 年版中药饮片标准研究起草用样品统一加工炮制项目 (国药典中发[2008]98)

作者简介: 杜伟锋 (1984—), 男, 河北任县人, 实习研究员, 从事中药分析和质量控制。

Tel: (0571)87195895 E-mail: duweifeng\_200158@sohu.com

\*通讯作者 蔡宝昌 Tel: (025)86798281 E-mail: bccai@126.com

湖南、江西、浙江。炒栀子和焦栀子分别由同一产地（即同一批号）的栀子加工炮制而成，工艺参照药厂的炮制工艺标准，成品经浙江中医药大学中药饮片厂张云主任中药师鉴定为合格产品。

## 2 方法与结果

### 2.1 供试品溶液的制备

称取过 60 目筛的栀子粉末（生品、炒品、焦品）0.1 g，精密称定，置锥形瓶中，加 50% 甲醇 30 mL，称定质量，超声提取（功率 250 W，频率 20 kHz）30 min，放冷至室温，再称定质量，用 50% 甲醇补足减失的质量，摇匀，放置，滤过，精密量取 10 mL，置 25 mL 量瓶中，加 50% 甲醇至刻度，滤液 15 000 r/min 离心 10 min，取上清液即得。

### 2.2 混合对照品储备液的配制

精密称取一定量绿原酸、栀子苷和西红花苷-I 对照品，分别置 25、5、100 mL 量瓶中，加乙腈溶解并稀释至刻度，得到质量浓度分别为 87.20、968.00、30.00  $\mu\text{g/mL}$  的对照品储备液。各取一定量置量瓶中混合，并加乙腈稀释定容，制成各对照品质量浓度分别为储备液的 1/10、1/10、1/2 的混合对照品储备液，即 8.72、96.80、15.00  $\mu\text{g/mL}$ 。

### 2.3 色谱条件

色谱柱为 Agilent Zorbax C<sub>18</sub> 柱（250 mm×4.6 mm，5  $\mu\text{m}$ ）；流动相为 0.4% 磷酸水溶液（A）-乙腈（B），梯度洗脱：0~45 min，5%~30% B；45~60 min，30%~50% B；柱温 25  $^{\circ}\text{C}$ ；体积流量 1 mL/min；检测波长分别为 240、330、440 nm；进样量 10  $\mu\text{L}$ 。色谱图见图 1。

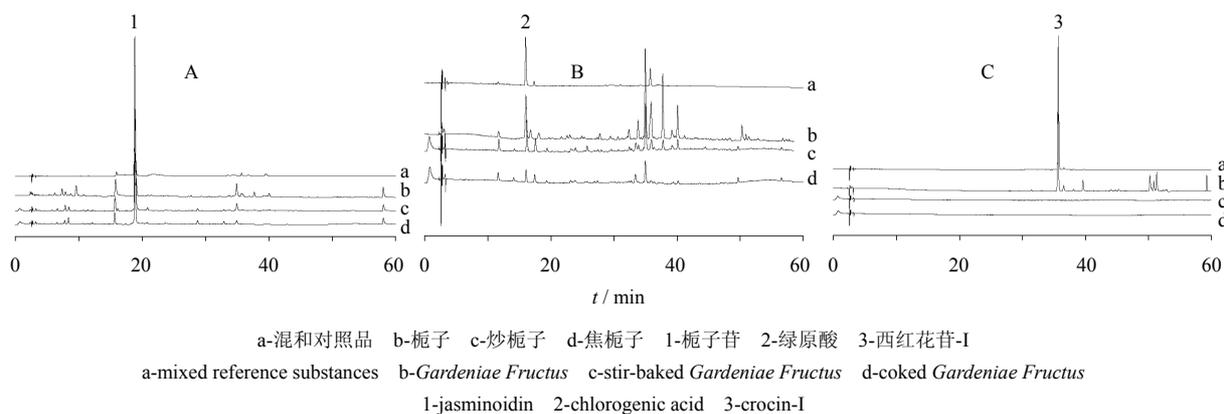


图 1 混合对照品及栀子饮片在检测波长 240 nm (A)、330 nm (B) 和 440 nm (C) 处的 HPLC-DAD 色谱图

Fig. 1 HPLC-DAD chromatograms of mixed reference substances and *Gardeniae Fructus* samples at detection wavelength of 240 nm (A), 330 nm (B), and 440 nm (C)

### 2.4 方法学考察

**2.4.1 线性关系考察** 分别准确吸取一定量的混合对照品储备液置量瓶中，并加乙腈稀释定容，形成原质量浓度的 1、9/10、4/5、3/5、1/2、2/5、1/5、1/10、1/20、1/50 共 10 个不同质量浓度的系列混合对照品溶液，分别进样 10  $\mu\text{L}$ 。以峰面积对质量浓度进行线性回归，得回归方程：绿原酸  $Y=11.363 X+1.027 8$ ,  $r=0.999 4$ ；栀子苷  $Y=23.27 X+10.77$ ,  $r=0.999 9$ ；西红花苷-I  $Y=48.759 X+0.250 1$ ,  $r=0.999 9$ ；表明绿原酸在 0.17~8.72  $\mu\text{g/mL}$ 、栀子苷在 1.94~96.80  $\mu\text{g/mL}$ 、西红花苷-I 在 0.30~15.00  $\mu\text{g/mL}$  线性关系良好。

**2.4.2 精密度试验** 精密吸取混合对照品储备液的 1/2 稀释液 10  $\mu\text{L}$ ，连续进样 6 次，测得 3 种成分峰面积的 RSD 分别为 0.96%、0.97%、0.94%。

**2.4.3 稳定性试验** 取同一栀子生品（批号 080724）的供试品溶液，分别于 0、1、2、4、8、12 h 进样 10  $\mu\text{L}$  测定，测得 3 种成分峰面积的 RSD 分别为 1.63%、0.99%、1.44%，可见供试品溶液在 12 h 内稳定。

**2.4.4 重现性试验** 称取同一栀子生品（批号 080724）粉末 0.1 g，精密称定，共 6 份，制备供试品溶液，进样 10  $\mu\text{L}$  测定，测得 3 种成分质量分数的 RSD 分别为 3.23%、3.20%、3.04%。

**2.4.5 加样回收率试验** 称取栀子生品粉末 0.1 g（批号 080724），精密称定，共 6 份，分别加入一定量的绿原酸、栀子苷、西红花苷-I 对照品，制备供试品溶液，测定，计算加样回收率，得 3 种成分的平均加样回收率分别为 101.30%、100.48%、99.29%，RSD 值分别为 3.80%、3.06%、2.06%。

## 2.5 样品分析

取生栀子、炒栀子及焦栀子粉末，制备供试品溶液，进样 10  $\mu$ L 分析，结果见表 1。

表 1 栀子不同炮制品中 3 种成分的变化 ( $n=3$ )

Table 1 Determination of three compounds in *Gardeniae Fructus* by different processing methods ( $n=3$ )

样品	产地	批号	绿原酸/%	栀子苷/%	西红花苷-I/%
栀子	湖南	080724	0.40	3.87	0.42
	江西	080723	0.41	3.72	0.86
	浙江	080725	0.12	4.12	0.60
炒栀子	湖南	080724	0.26	2.57	—
	江西	080723	0.31	2.56	—
	浙江	080725	0.07	2.39	—
焦栀子	湖南	080724	0.08	1.78	—
	江西	080723	0.07	1.56	—
	浙江	080725	0.03	1.61	—

“—” 未检测到

“—” undetected

## 3 讨论

实验结果显示，栀子炮制后绿原酸和栀子苷等

成分的量均显著下降，焦栀子中各成分的量较炒栀子更低；西红花苷-I 在炒栀子和焦栀子中均检测不到。可能是由于受热导致这 3 种成分降解，而焦栀子受热的温度和时间均大于炒栀子所致。

本实验建立了在同一液相条件下测定栀子中绿原酸、栀子苷和西红花苷-I 等 3 种主要有效成分的分析方法，同时比较了栀子不同炮制品中这 3 种成分量的差异，这为进一步研究栀子炮制前后指纹图谱奠定了基础，也为制定栀子炮制工艺标准、探讨其炮制机制提供了依据。

### 参考文献

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2005.
- [2] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.
- [3] 于洋, 高昊, 戴毅, 等. 栀子属植物化学成分的研究进展 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 148-153.
- [4] 邓良, 袁华, 喻宗沉. 绿原酸的研究进展 [J]. 化学与生物工程, 2005, 22(7): 4-6.
- [5] 符海霞, 刘鹏, 王玉丽, 等. 栀子环烯醚萜类成分活性作用的虚拟评价 [J]. 中草药, 2009, 40(5): 767-771.
- [6] 邓颖, 郭志刚, 曾兆麟, 等. 藏红花的药理研究进展 [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(8): 565-568.