

五味子果核的色泽与化学成分的相关性研究

沈晓君¹, 史 勇², 赵红菲¹, 肖井雷^{1*}

1. 长春中医药大学, 吉林 长春 130117

2. 长春大学, 吉林 长春 130022

摘 要: 目的 测定五味子果核表面颜色的数值即 L^* 、 a^* 、 b^* 值与五味子果核有效成分的量, 研究五味子果核色泽与化学成分的相关性。方法 用数理统计方法即运用数理统计软件 SPSS 20.0 建立五味子果核表面色度值即 L^* 、 a^* 、 b^* 值与五味子甲素、五味子乙素、五味子醇甲、五味子酯甲之间的多元线性回归方程, 再进行 F 检验, 确定各色度值分别对五味子有效成分的影响程度。结果 色度值 L^* 与五味子甲素呈显著性负相关 ($r \geq 0.5$), 其它色度值与木脂素呈极低度 ($r \leq 0.2$) 或低度 ($0.2 < r < 0.5$) 相关。结论 利用五味子的色度值可推测其有效成分量高低, 可用于五味子商品等级的划分, 为更好地评价五味子质量提供科学依据。

关键词: 五味子; 空间色度; HPLC; 五味子甲素; 五味子乙素; 五味子醇甲; 五味子酯甲

中图分类号: R286.6 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2017)06-1216-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.06.027

Correlation between color and chemical constituents of fruits of *Schisandra chinensis*

SHEN Xiao-jun¹, SHI Yong², ZHAO Hong-fei¹, XIAO Jing-lei¹

1. Changchun University of Traditional Chinese Medicine, Changchun 130117, China

2. Changchun University, Changchun 130022, China

Abstract: **Objective** To study the relativity between color and chemical composition in fruits of *Schisandra chinensis* by fruits' surface color value (L^* , a^* , and b^*) and contents of active ingredients of fructus core *S. chinensis*. **Methods** The surface chromatic value (multivariate linear regression equation of L^* , a^* , b^* values and deoxyschizandrin, schizandrin B, schizandrol A, schinsantherin A) was established by SPSS 20.0 with mathematical statistics method, then the influence degree of the active ingredients of *S. chinensis* was detected by F test. **Results** The value of L^* were significant negative with deoxyschizandrin ($r \geq 0.5$), and other chromaticity values were very low or low-grade correlated with lignans. **Conclusion** The effective ingredient content of fruit of *S. chinensis* can be estimated by its chromatic values, and also can be used in the hierarchies of the fruit of *S. chinensis*, in order to provide better scientific basis of the quality of *S. chinensis*. **Key words:** *Schisandra chinensis* (Turcz.) Bail.; chromatic space; HPLC; deoxyschizandrin; schizandrin B; schizandrol A; schinsantherin A

药材颜色是药材性状鉴别的重要内容, 根据颜色能直接判断药材的优劣, 颜色已经成为药材鉴定的必有选项。近几年有关五味子的化学成分^[1-2]、药理作用^[3-4]的研究报道较多, 但关于其果核表观特征与木脂素类成分相关性研究却未见报道。由于人们对颜色分辨上有差异, 如灰黄与浅黄, 黄褐色与褐色等难以准确描述, 导致对颜色辨认度不一, 故有必要用色度数值来评价药材质量。本文比较了不同地区五味子果核的内在质量, 并测定了果核粉末色

度数值, 得到了粉末色度与木脂素量间的相关性, 从而为色度评价中药质量提供技术依据。

1 材料

NH310 型色彩色差仪 (深圳市三恩驰科技有限公司); 103 型高速中药粉碎机 (瑞安市永历制药机械有限公司); KQ 250 型超声波清洗器; Agilent1100 型高效液相色谱仪, 色谱柱 Hanbon Megres C₁₈ (美国 Agilent 公司); 电子分析天平 (AE240 型)。

收稿日期: 2016-08-24

基金项目: 吉林省中医药科技项目 (2014-2c11); 吉林省教育厅“十三五”科技项目 (吉教科合字[2016]第 25 号)

作者简介: 沈晓君 (1985—), 女, 吉林长春人, 硕士, 主要研究方向为药物质量分析。Tel: 13756106515 E-mail: 308902851@qq.com

*通信作者 肖井雷 (1977—), 男, 硕士生导师, 副教授, 研究方向为中药资源与质量标准化。Tel: (0431)81857651 E-mail: cc-xjl@163.com

不同地区的样品经长春中医药大学姜大成教授鉴定均为正品五味子 *Schisandrae chinensis* Fructus, 见表 1。五味子醇甲、五味子甲素、五味子乙素、五味子酯甲对照品购自中国食品药品检定研究院; 乙腈 (色谱级); 甲醇 (分析醇、色谱醇); 水 (超纯水); 其他试剂为分析级。

2 方法

2.1 五味子果核表面的色度值测定

取不同地区五味子果核, 分别用测色仪测定 5 次其表面不同部位的颜色值, 然后取平均值。采用 L^* 、 a^* 、 b^* 色度空间, 其中 L^* 代表亮度, a^* 代表红-绿色轴, b^* 代表蓝-黄色轴^[5]。光源: A 光 (代表白炽灯, 2854 K)、 D_{50} 、 D_{65} (代表自然日光, 6504 K), 光源均为 CIE (国际照明委员会) 认可。

表 1 不同产地五味子药材

编号	来源	编号	来源
1 禹州药材市场 (新)		9 承德热河	
2 和龙鲜果台		10 亳州药材市场	
3 安国药材市场		11 黑龙江省尚志市	
4 福州市药材市场		12 安国药材市场 (陈)	
5 辽宁省丹东市		13 白山市靖宇福兴镇	
6 抚松松河镇		14 广西玉林药材市场 (陈)	
7 四川荷花池药材市场 (旧)		15 禹州药材市场 (陈)	
8 四川荷花池药材市场 (新)			

2.2 五味子果核中五味子甲素、五味子乙素、五味子醇甲、五味子酯甲测定^[6]

2.2.1 色谱条件 色谱柱: Hanbon Megres C_{18} (250 mm×4.6 mm, 5 μ m), 检测波长 217 nm, 流动相为乙腈 (A) -水 (B), 梯度洗脱: 0~17 min, 50% A; 17~25 min, 50%~55% A; 25~30 min, 55%~75% A; 30~35 min, 75% A; 35~40 min, 75%~65% A; 40~45 min, 65%~50% A。柱温 30 $^{\circ}$ C; 进样量 10 μ L。色谱图见图 1。

2.2.2 对照品溶液的制备 分别精密称取五味子醇甲、五味子酯甲、五味子甲素、五味子乙素对照品适量, 用甲醇溶解, 配制成单一对照品贮备液。另精密吸取各单一对照品贮备液适量, 配制含五味子醇甲 125.1 μ g/mL、五味子酯甲 189.5 μ g/mL、五味子甲素 25.8 μ g/mL、五味子乙素 103.5 μ g/mL 的混合对照品溶液, 即得。

2.2.3 供试品溶液的制备 将不同地区的五味子样

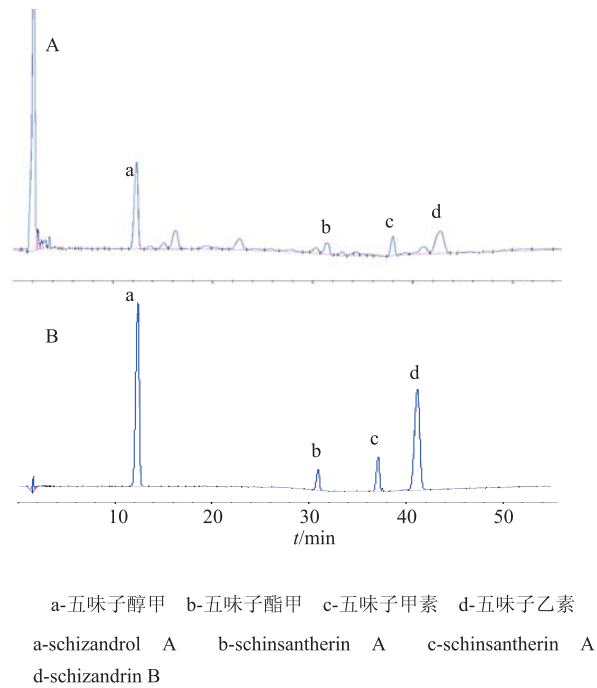


图 1 样品 (A) 与混合对照品 (B) HPLC 色谱图
Fig.1 HPLC of sample (A) and mixed reference substances (B)

品果肉、果核分离, 将果核研碎, 精密称取粉末 0.3 g, 用甲醇定容于 20 mL 量瓶中, 超声提取 20min, 取出, 放置至室温, 用甲醇稀释至刻度, 摇匀, 过微孔滤膜 (0.45 μ m), 即得。

2.2.4 线性关系考察 分别精密吸取混合对照品溶液 3、6、9、12、15、18 μ L 进样, 测定其峰面积, 以峰面积 (Y) 对进样量 (X) 进行回归处理, 得 4 种成分的回归方程及线性范围, 见表 2。

2.2.5 精密度试验 精密吸取混合对照品溶液 10 μ L 连续进样 6 次, 记录五味子醇甲、五味子酯甲、五味子甲素、五味子乙素的峰面积值, 计算 RSD, 分别为 1.02%、1.96%、1.21%、1.62%, 表明仪器精密度良好。

2.2.6 稳定性试验 精密吸取供试品溶液 10 μ L, 分别于制备后的 0、3、6、9、12、24 h 进样测定,

表 2 4 种成分回归方程及线性范围

成分	回归方程	r	线性范围/ μ g
五味子醇甲	$Y=2\ 641 X-182.5$	0.999 5	0.375 3~2.251 8
五味子酯甲	$Y=243.2 X+11.26$	0.999 0	0.056 8~0.341 1
五味子甲素	$Y=452.3 X-7.2$	0.999 1	0.077 4~0.464 4
五味子乙素	$Y=1\ 985 X-90.33$	0.999 0	0.310 5~1.863 0

记录五味子醇甲、五味子酯甲、五味子甲素、五味子乙素的峰面积值, 计算 RSD, 分别为 0.95%、1.06%、1.15%、0.81%, 表明供试品溶液在 24 h 内稳定。

2.2.7 重复性试验 称取样品粉末各约 0.3 g, 精密称定, 按“2.2.3”项下方法制备 6 份供试品溶液, 进样分析, 记录五味子醇甲、五味子酯甲、五味子甲素、五味子乙素的峰面积值, 计算质量分数的 RSD, 分别为 1.31%、1.95%、2.06%、1.93%, 表明该方法的重复性良好。

2.2.8 加样回收率试验 称取样品粉末 6 份各 0.15 g, 精密称定, 分别精密加入一定体积 4 种对照品储备液, 按“2.2.3”项下方法制备 6 份供试品溶液, 测定并计算各成分的加样回收率以及 RSD。结果五味子醇甲、五味子酯甲、五味子甲素、五味子乙素的平均回收率分别为 99.28%、101.12%、99.59%、100.02%, RSD 分别为 1.07%、1.21%、0.89%、1.52%。

2.2.9 样品测定 分别精密吸取各供试品溶液 10 μ L, 注入高效液相色谱仪, 测定各成分峰面积, 计算各成分在样品中的量。

3 结果与分析

3.1 五味子药材果核的色度值及变化趋势

不同地区五味子果核的色度值见表 3, 从表 3 中可以得出, 在 A 光源下五味子色度值 L^* 介于 12.770~26.468, 平均值为 19.420 4, a^* 介于-38.84~

57.442, 平均值为 7.380 8, b^* 介于-29.412~32.816, 平均值为 6.960 3; D_{50} 光源下色度值 L^* 介于 5.778~21.144, 平均值为 12.040 5, a^* 介于-15.026~375.628, 平均值为 78.425 2, b^* 介于-531.490~31.198, 平均值为-36.848 8; D_{65} 光源下色度值 L^* 介于 7.402~19.624, 平均值为 11.874 4, a^* 介于-16.924~276.496, 平均值为 120.156 1, b^* 介于-723.734~21.908, 平均值为-162.185。

3.2 五味子果核的有效成分量^[7]

由表 4 可以看出, 不同产地五味子药材果核所含木质素的量不同, 其中安国、福州、禹州(陈)等地五味子醇甲量较高, 禹州(新)、福州、黑龙江、禹州(陈)等地五味子甲素质量分数较高, 和龙、福州等地五味子乙素量较高, 福州、黑龙江、安国、玉林等地五味子酯甲量较高。

3.3 色度值与化学成分相关性分析^[7]

应用 SPSS 统计学分析软件, 对五味子果核的色度值与化学成分之间进行相关性分析, 从表 5 中可以得出, L^* 与五味子甲素呈显著性负相关 ($r \geq 0.5$), 与五味子乙素呈极低相关 ($r \leq 0.2$), 与五味子醇甲、五味子酯甲呈低度负相关 ($0.2 < r < 0.5$); a^* 与五味子甲素、五味子乙素、五味子酯甲呈极低负相关 ($r \leq 0.2$), 与五味子醇甲呈低度正相关 ($0.2 < r < 0.5$); b^* 与五味子甲素、五味子乙素、五味子酯甲呈极低正相关 ($r \leq 0.2$), 与五味子醇甲呈低度正相关 ($0.2 < r < 0.5$)。

表 3 不同地区五味子果核的色度值

Table 3 Chromatic value of fruits of *S. chinensis* in different areas

编号	L^* 值			a^* 值			b^* 值		
	A 光	D_{50} 光	D_{65} 光	A 光	D_{50} 光	D_{65} 光	A 光	D_{50} 光	D_{65} 光
1	20.608	18.012	19.624	26.684	34.828	63.586	30.210	26.024	-20.876
2	17.918	15.924	15.116	24.580	36.884	80.944	24.638	23.984	-107.492
3	22.570	21.144	17.464	25.330	34.588	68.954	28.694	31.198	-58.220
4	18.448	7.274	10.194	-6.458	60.722	193.402	-2.032	-48.728	-430.382
5	19.830	13.73	8.252	-17.190	63.164	276.496	-12.222	-21.708	-723.734
6	23.102	12.286	11.648	-26.332	55.560	178.570	-19.666	28.188	-374.404
7	16.610	8.562	8.792	4.242	59.790	202.966	6.076	-35.562	-670.786
8	16.890	11.426	13.658	27.780	47.140	108.404	26.606	25.318	-170.608
9	26.468	5.920	7.596	-35.846	193.004	22.172	-26.624	-73.058	21.908
10	25.232	5.778	7.402	-38.840	375.628	27.442	-29.412	-531.490	21.128
11	15.890	12.698	13.122	27.620	60.416	125.808	26.024	-8.294	-237.468
12	17.438	12.686	10.622	30.628	53.706	166.032	32.816	1.268	-395.660
13	21.984	13.072	13.936	57.442	70.820	120.490	28.030	29.974	-224.212
14	12.770	8.766	9.158	19.480	45.154	184.000	17.326	22.078	-526.016
15	15.548	13.330	11.532	-8.408	-15.026	-16.924	-26.060	-21.924	-20.956

表 4 不同产地五味子中化学成分的量

Table 4 Chemical composition content of fruit of *S. chinensis* in different areas

编号	质量分数/(mg·g ⁻¹)			
	五味子甲素	五味子乙素	五味子醇甲	五味子酯甲
1	1.003	0.282	0.505	0.289
2	0.909	0.313	0.463	0.280
3	0.945	0.239	0.558	0.213
4	1.124	0.296	0.651	0.338
5	0.928	0.155	—	0.181
6	0.927	0.162	0.571	0.273
7	0.953	0.239	0.545	0.252
8	0.881	0.216	0.445	—
9	0.046	0.259	0.516	0.217
10	0.997	0.257	0.180	0.270
11	1.082	0.211	0.520	0.314
12	1.057	0.214	0.520	0.333
13	0.135	—	—	—
14	0.979	0.215	0.509	0.300
15	1.105	0.244	0.558	—

表 5 五味子色度值与化学成分相关性

Table 5 Chromatic value correlation with chemical composition in fruit of *S. chinensis*

色度值	<i>r</i> 值			
	五味子甲素	五味子乙素	五味子醇甲	五味子酯甲
L [*]	-0.549 [*]	0.065	-0.327	-0.489
a [*]	-0.024	0.142	0.264	0.100
b [*]	0.096	0.142	0.203	-0.134

4 讨论

空间色度值是药材品质评价的一种简单易行指标,本研究结合中药材传统品质评价方法,选择了

不同地区的五味子样品进行测定,但个别样品未检测到相应的化学成分,可能与样品采集时间、加工处理有关。本研究表明,五味子药材的色度值与其内在化学成分具有一定的相关性,可以通过五味子的表观色泽,推测其内在成分量高低,评价其内在质量,为五味子药材品质评价与商品规格等级分类提供了依据。同时,该研究方法思路可作为中药材品质评价的一种新方法,特别针对粉末性中药质量评价,具有方法操作简单,检测时间相对较短,成本低等优势,可广泛应用于其他中药材的品质评价中。

参考文献

[1] 范文成,常美玲,张国良,等. 不同产地野生五味子的含量研究 [J]. 中国药房, 2011, 22(3): 248-250.

[2] 王丽薇. 北五味子的化学成分 [J]. 杭州师范学院学报: 自然科学版. 2007, 6(5): 363-365.

[3] Guo L Y, Hung T M, Bae K H, *et al*. Antrinflam atory effects of shisandrin isolated from the fruit of *Schisandra chinensis* Baill. [J]. *Euro J Pham*, 2008, 59(1): 293-295.

[4] Gao X X, Meng X J, Li J H, *et al* Isolation, characterization and hypoglycemic activity of an acid polysaccharide isolated from *Schisandra chinensis* (Turcz) Baill. [J]. *Lett Org Chem*, 2009, 6(5): 293-296.

[5] 吉光见稚代,瞿县友,罗维早,等,基于色度对中药材品质评价研究 (I). 黄连粉末色度与化学成分含量之间的相关性 [J]. 中药材, 2014, 5(5): 785-789.

[6] 中国药典 [S]. 一部. 2015.

[7] 林相龙. 中药材颜色数字化分析方法的建立及在甘草质量评价中的应用 [D]. 北京: 北京中医药大学, 2012.