

枳壳终端市场的质量现状调查[△]

宋剑锋^{1*},冯敬骞^{2#},胡卫南¹,程 闯¹,祝春仙¹,徐礼萍¹,柴鑫莉¹,方一超¹(1.衢州市食品药品检验所,浙江衢州 324002;2.衢州职业技术学院,浙江衢州 324000)

中图分类号 R95 文献标志码 A 文章编号 1001-0408(2015)16-2276-03

DOI 10.6039/j.issn.1001-0408.2015.16.37

摘要 目的:掌握市场上枳壳的销售、流通和质量情况,为制订新的枳壳质量标准及规范枳壳市场秩序提供参考。方法:运用实地抽样调查的方法,对浙江省内的零售药店及医疗机构的药房进行枳壳的专项检查,按照《中国药典》(2010年版)标准,从性状、薄层色谱法(TLC)鉴别和高效液相色谱法(HPLC)含量测定等角度进行分析,并记录药材的原产地及品种来源。结果:在抽查的40批枳壳样品中,有7批性状检查不合格,占总抽样数的17.50%;15批TLC鉴别不合格,占37.50%;15批HPLC含量测定不合格,占37.50%;TLC鉴别与HPLC含量测定存在相关性。40批样品中有32批来源符合《中国药典》规定,1批来源于地方习用品种常山胡柚,另外7批来源于橘类。40批枳壳样品中有16批产自江西、10批产自浙江、12批产自安徽、1批产自湖南,这4个产地均是枳壳的主产地;还有1批产自湖北。结论:枳壳药材中所含的成分受品种、产地、采收时间等影响。目前,枳壳终端市场上枳壳品种混乱、质量参差不齐,市售枳壳的监管力度有待加强,以保障消费者的用药安全、有效。

关键词 市场调查;枳壳;检验;问题;建议

Investigation on the Present Condition of the Quality of Fructus Aurantii in Terminal Market

SONG Jian-feng¹, FENG Jing-qian², HU Wei-nan¹, CHENG Chuang¹, ZHU Chun-xian¹, XU Li-ping¹, CHAI Xin-li¹, FANG Yi-chao¹(1.Quzhou City Institute for Food and Drug Control, Zhejiang Quzhou 324002, China; 2. Quzhou College of Technology, Zhejiang Quzhou 324000, China)

ABSTRACT OBJECTIVE: To know the sales, circulation and quality of fructus aurantii in the market and provide references for the formulation of new quality standards for fructus aurantii and the standardization of the order of fructus aurantii market. METHODS: Special inspection over the fructus aurantii in the form of field sampling survey was conducted in the retail pharmacies and the pharmacies of medical institutions in Zhejiang province. According to *Chinese Pharmacopoeia* (2010 edition), analysis was made on the basis of properties, identification by thin layer chromatography (TLC), content determination by HPLC, etc.. The raw materials, places of origin and variety origins of the crude drugs were recorded. RESULTS: Among 40 batches of inspected samples, 7 were unacceptable in the inspection, accounting for 17.50% of total samples; 15 identified by TLC as unacceptable, accounting for 37.50%; and 15 determined by HPLC as unacceptable, accounting for 37.50%. Furthermore, TLC identification was found to be correlated with HPLC content determination. Among the 40 batches of samples, the variety origins of 32 batches conformed to the stipulations of *Chinese Pharmacopoeia*; 1 batch originated from Citrus changshan-huyou, a local conventional variety; and 7 batches from the orange. 16 batches were produced in Jiangxi, 10 in Zhejiang, 12 in Anhui, and 1 in Hunan; such four provinces were the main places of origin of fructus aurantii. And the remaining 1 batch was produced in Hubei. CONCLUSIONS: The components of fructus aurantii are influenced by the variety, place of origin and harvest time. Currently, the varieties of fructus aurantii in the terminal market are multifarious, and the qualities are varying, thus it is necessary to tighten supervision over the sales of fructus aurantii so as to guarantee safety and effective use of drugs for consumers.

KEYWORDS Market research; Fructus aurantii; Inspection; Problems; Suggestion

[△]基金项目:浙江省食品药品监督管理局科技专项(No.2014006);浙江省衢州市科技计划项目(No.2014J018;2014Y021);衢州职业技术学院重点科研项目(No.QZYZ1406)

* 副主任药师。研究方向:中药检验与质量评价。电话:0570-8358021。E-mail:sjfqz@163.com

通信作者:讲师,硕士。研究方向:中药分析与药物物质基础研究。电话:0570-8068339。E-mail:fengjingqian@126.com

枳壳是芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 及其栽培变种的干燥未成熟果实,是一种常用中药,具有理气宽中、行滞消胀的功效。近年来,随着枳壳具有调节胃肠运动、利胆排石、升压、抗休克、抗血栓、降血脂、抗肿瘤等多种药理作用的报道和证实,以及在治疗胆囊结石和输尿管结石、颈椎病、腰椎间盘突出等疾病中表现出的潜在作用,使得枳壳前景广阔,市场需求量巨大^[1-3]。

在2015年版《浙江省中药炮制规范》(以下简称“规范”)的修订中笔者承担了枳壳质量标准提高的研究工作,需收集市场上的枳壳样品。又由于2014年5月21日人民网报道了枳壳市场的混乱状况,如常用柚果和桔粒冒充枳壳的做法^[4],对此浙江省药品监督管理部门迅速作出反应,在全省范围内详细部署,开展有计划的枳壳专项调查和检验。基于上述两方面原因,笔者收集了市场上的枳壳样品41批(其中1批为枳实,故后文均按40批计),并按2010年版《中国药典》(以下简称“药典”)中方法分析其是否符合标准,以掌握市场上枳壳的销售、流通和质量情况。通过对调查结果的整理、统计和分析,笔者认为对市售枳壳的监管力度有待加强,以保障消费者的用药安全。

1 材料与方法

1.1 枳壳来源和规格的相关规定

药典记载的枳壳来源为芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L.及其栽培变种的干燥未成熟果。栽培变种主要有黄皮酸橙 *Citrus aurantium* ‘Huangpi’、代代花 *Citrus aurantium* ‘Daidai’、朱栾 *Citrus aurantium* ‘Chuluan’、塘橙 *Citrus aurantium* ‘Tangcheng’。其炮制规格有枳壳和麸炒枳壳两种^[1]。在2005年版规范中还记载了浙江省特有的炮制规格,如蜜麸炒枳壳、蜜炙枳壳和枳壳炭。

1.2 市售终端枳壳的调查和检验

笔者于2014年6月至9月对浙江省内的零售药店、医疗机构的药房进行了枳壳的专项调查和检验,共抽样40批,每批取样500 g。对40批枳壳样品按药典标准从性状、薄层色谱法(TLC)鉴别和高效液相色谱法(HPLC)含量测定等角度逐一进行分析^[1,5-6],并记录样品药材的原产地和品种来源,以评判市场上枳壳的销售、流通和质量情况。

2 结果与分析

2.1 外观性状

在抽查的40批枳壳样品中有7批性状不合格,占总抽样数的17.50%(见表1)。药典记载:正品枳壳呈半球形,直径为3~5 cm;外果皮棕褐色至褐色,有颗粒状突起,突起的顶端有凹点状油室,有明显的花柱残迹或果梗痕;切面中果皮呈黄白色,光滑而稍隆起,厚0.4~1.3 cm,边缘散有1~2列油室。其中,外果皮颗粒状突起及凹点状油室、中果皮在0.4 cm以上作为主要的区别。本次抽查的7批不合格样品的外果皮颗粒状突起均不明显,中果皮厚度均在0.4 cm以下。

2.2 TLC鉴别与HPLC含量测定

在抽样的40批枳壳样品中15批TLC鉴别不合格,占37.50%;15批HPLC测定不合格,占37.50%(见表1)。在检验中发现,按药典枳壳鉴别项下TLC法鉴别,并不能很好地区分柚皮苷与芸香柚皮苷、橙皮苷与新橙皮苷,故笔者在做此薄层试验中,加检了地产的椪柑(橘的栽培变种),色谱识别上也呈阳性斑点。由此可见,TLC鉴别结果还有待商榷,药典中枳壳TLC法鉴别标准也有待进一步完善。笔者在实验中还发现TLC鉴别和HPLC含量测定存在相关性,即TLC鉴别不合格的品种,其HPLC含量测定也极有可能不合格。

2.3 来源与产地

所抽查的40批枳壳样品中有32批来源符合药典规定(其中27批来源于酸橙,4批来源于代代花,1批来源于朱栾);1批来源于地方常用品种常山胡柚,还有7批来源于橘类的未成熟果实,属来源不正确,为伪品。经检查发现,还有在正品酸橙枳壳中充入伪品橘类混杂的情况。40批样品中,16批产自江西,10批产自浙江,12批产自安徽,1批产自湖南,1批产自湖北。其中,前4个产地均为枳壳主产地(见表1)。

表1 枳壳市场调查结果及分析

Tab 1 Results and analysis of market research for fructus aurantii

编号	检品	规格	性状	TLC	含量	产地	品种来源	不合格原因
1	枳壳	药材(枳壳)	+	-	-	江西	酸橙	柚皮苷含量偏低,可能由于采收时间不当
2	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	江西	酸橙	
3	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	浙江	酸橙	
4	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	浙江	酸橙	
5	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	江西	酸橙	
6	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	-	-	-	江西	橘类	外果皮颗粒状突起不明显,中果皮在0.4 cm以下,柚皮苷和新橙皮苷的含量均偏低,由于品种不符
7	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	-	-	江西	酸橙	柚皮苷含量偏低,可能由于采收时间不当
8	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	浙江	代代花	
9	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	-	-	-	江西	橘类	外果皮颗粒状突起不明显,中果皮在0.4 cm以下,未测得柚皮苷和新橙皮苷的含量,由于品种不符
10	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	江西	酸橙	
11	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	江西	酸橙	
12	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	浙江	代代花	
13	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	江西	酸橙	
14	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	-	-	-	江西	橘类	外果皮颗粒状突起不明显,中果皮在0.4 cm以下,柚皮苷和新橙皮苷的含量均偏低,由于品种不符
15	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	-	-	-	江西	橘类	外果皮颗粒状突起不明显,中果皮在0.4 cm以下,柚皮苷和新橙皮苷的含量均偏低,由于品种不符
16	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	-	-	-	江西	橘类	外果皮颗粒状突起不明显,中果皮在0.4 cm以下,柚皮苷和新橙皮苷的含量均偏低,由于品种不符
17	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	-	-	江西	酸橙	柚皮苷和新橙皮苷的含量均偏低,可能由于采收时间不当
18	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	-	-	浙江	朱栾	柚皮苷和新橙皮苷的含量均偏低,可能由于品种或采收时间不当
19	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	-	-	江西	酸橙	柚皮苷和新橙皮苷的含量均偏低,可能由于采收时间不当
20	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	安徽	酸橙	
21	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	浙江	酸橙	
22	枳壳	饮片(枳壳)	+	+	+	安徽	酸橙	
23	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	安徽	酸橙	
24	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	浙江	酸橙	

续表 1

Continued Tab 1

编号	检品	规格	性状	TLC	含量	产地	品种来源	不合格原因
25	枳壳	饮片(麸枳壳)	+	+	+	浙江	代代花	
26	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	安徽	酸橙	
27	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	-	-	-	江西	橘类	外果皮颗粒状突起不明显,中果皮在0.4 cm以下,柚皮苷和新橙皮苷的含量均偏低,由于品种不符
28	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	安徽	酸橙	
29	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	-	-	安徽	酸橙	新橙皮苷的含量偏低,可能由于采收时间不当
30	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	湖北	酸橙	
31	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	安徽	酸橙	
32	枳壳	饮片(麸枳壳)	+	+	+	安徽	酸橙	
33	枳壳	饮片(麸枳壳)	+	+	+	浙江	常山胡柚	
34	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	-	-	-	江西	橘类	外果皮颗粒状突起不明显,中果皮在0.4 cm以下,柚皮苷和新橙皮苷的含量均偏低,由于品种不符
35	枳壳	饮片(炒枳壳)	+	-	-	安徽	酸橙	柚皮苷和新橙皮苷的含量均偏低,可能由于采收时间不当
36	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	浙江	酸橙	
37	枳壳	饮片(炒枳壳)	+	-	-	安徽	酸橙	柚皮苷和新橙皮苷的含量均偏低,可能由于采收时间不当
38	枳壳	饮片(麸炒枳壳)	+	+	+	安徽	酸橙	
39	枳壳	饮片(炒枳壳)	+	+	+	安徽	酸橙	
40	枳壳	饮片(枳壳)	+	+	+	湖南	代代花	

注:“+”代表合格;“-”代表不合格

Note:“+” means acceptable;“-” means unacceptable

3 讨论

在抽验分析中发现的常山胡柚品种虽在药典中未收载,但其与枳壳极为相似,其性状分析、TLC鉴别和HPLC含量测定结果均符合要求。在产地,常山胡柚作为中药民间习用由来已久,其未成熟果实主要用于脾胃气滞证的消化系统疾病,成熟果实主要用于有痰或无痰咳嗽等呼吸系统疾病。在调查中据供应商称:“胡柚片”被商贩收购后作为“浙江枳壳”销售到中药材市场,每年仅从衢州销出的量就超过三千吨,超过全国市场所有枳壳量的三分之一,已然为“事实使用枳壳”。常山胡柚已经作为枳壳的一大来源,但其药用效果还有待深入研究。因此,笔者正在开展常山胡柚药用资源规范化研究的相关课题,研究结果将作后续系列报道。

据文献[7]报道和药材市场调研显示,全国枳壳除药典规定的来源外,还有新疆的橙 *Citrus aurantium* L.、云南的元江枳壳 *Citrus macroptera* kerr.、贵州的甜橙 *Citrus sinensis* osbeck.、台湾的香圆 *Citrus wilsonii* tanaka 和枳橘 *Poncirus trifoliata* (L.) raf 等。这些品种或作为地方标准,或作为民间习用,药材市场上均有使用,但用量不大,本次抽检也并未涉及到,如以后在工作中碰到此类品种,应加强检验。

同时,笔者还发现枳壳的含量测定结果有助于 TLC 鉴别结果的确认。按药典枳壳含量测定项下方法测定,发现如来源是正品酸橙的,也存在柚皮苷和新橙皮苷含量偏低的情况,这可能与采收时间不当有关。而含量不均匀现象十分明显,这可能与品种来源有关,如来源是朱栾的,未检出柚皮苷和新橙皮苷成分;如来源是橘类和柑类,则成分只有橙皮苷和芸香柚皮苷,不含柚皮苷和新橙皮苷;如来源是柚类,则只含柚皮苷,不含橙皮苷和新橙皮苷;如来源是酸橙类,则含有柚皮苷、芸香柚皮苷、橙皮苷和新橙皮苷等多个黄酮类成分,而且各成分的含量有明显差异。

结合前期多个课题组对枳壳的研究可知,枳壳的来源多种、规格多样,且品种间存在一定的差异,枳壳药材中所含的成分受品种、产地、采收时间和加工方法等影响^[8-10];综合本研究的结果,笔者认为在枳壳检验中,必须做好品种鉴定,在保

证来源符合规定的基础上,各指标成分均符合药典检测规定才是合格的药材。通过抽检,笔者发现市售枳壳存在品种混乱、质量参差不齐等问题。鉴于此,笔者建议定期开展枳壳的专项调研和抽验,加强对市售枳壳的监管,以保障消费者的用药安全。

参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 2010年版. 北京:中国医药科技出版社, 2010:229-230.
- [2] 章斌, 金剑, 金芝贵, 等. 枳壳的药理作用与临床应用进展[J]. 医药导报, 2013, 32(11): 1462.
- [3] 王红勋. 枳实与枳壳的现代药理与临床应用研究[J]. 中国卫生标准管理, 2014, 5(16): 39.
- [4] 肖路, 郑婷婷. 水果变中药 浙江胡柚片冒充中药“枳壳”行骗全国【2】[EB/OL]. (2014-05-21)[2014-08-27]. <http://unn.people.com.cn/n/2014/0521/c14748-25047819-2.html>.
- [5] 张金莲, 曾昭君, 李志强, 等. HPLC法测定枳壳不同炮制品中活性成分[J]. 中成药, 2014, 36(11): 2355.
- [6] 刘晓晴, 孙磊, 乔善义, 等. 高效液相色谱指纹图谱法评价市售枳实、枳壳的质量[J]. 国际药学研究杂志, 2014, 41(2): 244.
- [7] 林瑞超. 中国药材标准名录[M]. 北京:科学出版社, 2011: 341-359.
- [8] 宋剑锋, 冯敬蹇, 胡建华, 等. 常山胡柚不同生长期果实中3种成分含量的动态变化[J]. 中国现代应用药学, 2014, 31(12): 1474.
- [9] 郭增喜, 李文庭, 李兆奎, 等. 不同产地枳壳中柚皮苷和新橙皮苷的测定[J]. 中草药, 2012, 43(7): 1347.
- [10] 李正红, 夏放高, 陈海芳, 等. 枳壳麸炒前、后主要活性成分的含量变化[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(19): 18.

(收稿日期:2015-01-12 修回日期:2015-03-05)

(编辑:林 静)