

基于UPLC指纹图谱和辛弗林含量的不同基原枳实差异性分析

彭刚¹, 吴梦玫², 张英^{2,3}, 吴孟华^{2,3}, 曹晖^{3,4}, 马志国^{3,4}

1. 岭南中药饮片有限公司 (广东佛山 528244)
2. 暨南大学药学院 (广州 511400)
3. 暨南大学岭南传统中药研究中心 (广州 511400)
4. 广东省中医药信息化重点实验室 (广州 511400)

【摘要】目的 比较不同基原枳实中黄酮类成分与辛弗林的差异, 为枳实的基原鉴别和质量控制提供依据。**方法** 收集 24 批酸橙枳实和 17 批甜橙枳实, 采用 UPLC 法, Waters Acquity UPLC HSS T3 (100 mm × 2.1 mm, 1.8 μm) 色谱柱, 流动相为 0.1% 甲酸水-乙腈, 梯度洗脱, 流速为 0.3 mL·min⁻¹, 检测波长为 283 nm (0~8 min)、330 nm (8~11 min), 进样量为 1 μL。建立 UPLC 指纹图谱快速分析方法并进行相似度评价, 进一步对各共有峰进行指认。参照中国药典 2020 年版一部枳实含量测定项下方法, 对各样品中的辛弗林进行 HPLC 定量测定。**结果** 建立了枳实中黄酮类成分的 UPLC 指纹图谱分析方法, 同一基原的枳实相似度均大于 0.910, 两种枳实之间的相似度仅 0.08。共指认了 10 个共有峰, 其中酸橙枳实 4 号峰柚皮苷、6 号峰新橙皮苷、8 号峰枳属苷远高于甜橙枳实, 而甜橙枳实中 3 号峰芸香柚皮苷、5 号峰橙皮苷、7 号峰香蜂草苷远高于酸橙枳实。17 批甜橙枳实中辛弗林含量最高为 1.700%, 最低为 0.310%, 平均含量为 0.530%, 24 批酸橙枳实中含量最高为 0.530%, 最低为 0.019%, 平均含量为 0.290%。**结论** 所建立的 UPLC 指纹图谱分析方法简便、快速, 两种枳实的指纹图谱差异明显, 可作为枳实基原鉴别的可靠方法。酸橙枳实中辛弗林的含量总体低于甜橙枳实, 且批间差异大, 对两种基原的枳实分别制定辛弗林含量限度更加合理。

【关键词】 枳实; 黄酮; 辛弗林; 指纹图谱; 含量测定

Research on difference of *Aurantii Fructus Immaturus* with different origins based on UPLC fingerprint and synephrine content determination

Gang PENG¹, Meng-Mei WU², Ying ZHANG^{2,3}, Meng-Hua WU^{2,3}, Hui CAO^{3,4}, Zhi-Guo MA^{3,4}

1. Lingnan Traditional Chinese Medicine Tablets Co., Ltd, Foshan 528244, Guangdong Province, China
2. College of Pharmacy, Jinan University, Guangzhou 511400, China
3. Research Center for TCM of Lingnan (Southern China), Jinan University, Guangzhou 511400, China
4. Guangdong Key Lab of Traditional Chinese Medicine Information Technology, Guangzhou

DOI: 10.19960/j.issn.1005-0698.202309009

基金项目: 广东省重点领域研发计划 (第五批) 项目 (2020B1111110005); 广东省科技计划项目 (科技创新平台类) (2021B1212040007)

通信作者: 马志国, 博士, 教授, 博士研究生导师, Email: mzg79@hotmail.com

511400, China

Corresponding author: Zhi-Guo MA, Email: mzg79@hotmail.com

【Abstract】Objective To compare the differences between flavonoids and synephrine in *Aurantii Fructus Immaturus* (AFI) with different origins. To provide basis for the identification of the origin and quality control of AFI. **Methods** 24 batches of *Citrus aurantium* L. and 17 batches of *Citrus sinensis* Osbeck were collected. UPLC method was used, a Waters Acquity UPLC HSS T3 (100 mm×2.1 mm, 1.8 μm) chromatographic column was used, the gradient elution was carried out with 0.1% formic acid-acetonitrile as the mobile phase, the flow rate was 0.3 mL·min⁻¹, the detection wavelength was 283 nm (0-8 min) and 330 nm (8-11 min), and the injection volume was 1 μL. The UPLC fingerprint was established and the similarity evaluation was carried out, the common peaks were identified. With reference to the method for determination of content of AFI in Volume I of *Chinese Pharmacopoeia 2020*, the content of synephrine in 41 batches of AFI was determined by HPLC. **Results** The UPLC fingerprint analysis method of flavonoids in AFI was established. The similarity of AFI from the same origin was greater than 0.910. The similarity between the two kinds of AFI was only 0.08. Ten common peaks were identified, the peak 4 (naringin), the peak 6 (neohesperidin) and the peak 8 (trifoliolate glycoside) of *C. aurantium* L. were much higher than those of *C. sinensis* Osbeck. However, the peak 3 (citrulline), peak 5 (hesperidin) and peak 7 (vanillin) of the *C. sinensis* Osbeck were much higher than those of *C. aurantium* L. In 17 batches of *C. sinensis* Osbeck, the highest content of synephrine was 1.700%, the lowest was 0.310%, and the average content was 0.530%. In 24 batches of *C. aurantium* L., the highest content of synephrine was 0.530%, the lowest was 0.019%, and the average content was 0.290%. **Conclusion** The established UPLC fingerprint analysis method is simple and fast. The fingerprints of the two kinds of AFI were obviously different. It can be used as a reliable method to identify the origin of AFI. The content of synephrine in *C. aurantium* L. is generally lower than that in *C. sinensis* Osbeck, and the difference between batches was greater. It is more reasonable to establish the content limit of synephrine for two kinds of AFI.

【Keywords】 *Aurantii fructus immaturus*; Flavone; Synephrine; Fingerprint; Assay

枳实为芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L. (以下简称“酸橙枳实”)及其栽培变种或甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck (以下简称“甜橙枳实”)的干燥幼果,具有破气消积、化痰散痞的功效,用于积滞内停、痞满胀痛、泻痢后重、大便不通、痰滞气阻、胸痹、结胸、脏器下垂^[1]。枳实主要含有黄酮、生物碱、香豆素、挥发油成分等,其中黄酮和辛弗林是枳实中的主要活性成分^[2-3]。

文献报道^[4-10],酸橙枳实与甜橙枳实中的主要黄酮类成分含量差异大,但多采用 TLC、HPLC 等分析方法分离度较差且分析时间长,UPLC 法具有分离度高、分析时间短等优点,目前未见

UPLC法用于不同基原枳实指纹图谱对比的报道。辛弗林为中国药典^[1]枳实项下的含量测定指标,有文献报道^[11-13]辛弗林含量随采收期的推迟而降低,枳实中辛弗林含量明显高于枳壳^[14],且不同产地和不同种枳实药材中辛弗林含量差异较大^[6]。但中国药典2020年版一部枳实项下规定辛弗林含量不得少于0.30%,未对酸橙枳实和甜橙枳实分别制定限度,其合理性有待于进一步研究。因此,本文采用UPLC法对酸橙枳实和甜橙枳实中的黄酮类成分进行指纹图谱分析,采用法定的HPLC法对两种枳实中的辛弗林进行含量测定,为不同基原枳实的鉴别和质量控制提供数据支持。

1 仪器与试剂

Agilent 1290 Infinity II 超高效液相色谱仪（美国安捷伦公司），配备高压二元梯度泵、可控温自动进样器和二极管阵列检测器；Thermo Ultimate 3000 液相色谱仪（美国赛默飞公司），配备四元低压梯度泵、在线真空脱气机、自动进样器、柱温箱和DAD检测器；XSR105/A 十万分之一天平（瑞士梅特勒-托利多公司）；FA2204B 万分之一电子天平（上海佑科仪器仪表有限公司）；DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱（上海精其仪器有限公司）；KQ-300DB 型数控超声波清洗器（昆山市超声仪器有限公司）；YF- 高速中药粉碎机（瑞安市永历制药机械有限公司）。

圣草次苷（批号：RFS-S00601912005）、新北美圣草苷（批号：RFS-X08002104016）、芸香柚皮苷（批号：RFS-Y07102005009）、柚皮苷（批号：RFS-Y00611712016）、橙皮苷（批号：RFS-C00601910011）、新橙皮苷（批号：RFS-X01001908012）、香蜂草苷（批号：RFS-X03402001007）、枳属苷（批号：RFS-G01911812016）、川陈皮素（批号：RFS-C01502009007）、桔皮素（批号：RFS-J02211807014）等对照品均购自成都瑞芬思生物科技有限公司，纯度均大于98.0%；辛弗林对照品（批号：wkq-20012307）购自四川维克奇生物科技有限公司，纯度 $\geq 98.0\%$ ；乙腈、甲醇、磷酸二氢钾、十二烷基磺酸钠、冰醋酸、甲酸均为色谱纯；聚酰胺60~90目购自上海源叶生物科技有限公司；试验用水为纯净水，其余试剂均为分析纯。

收集枳实样品41批，经暨南大学马志国教授鉴定均为来源于芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 或甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck 的干燥幼果。

2 方法与结果

2.1 UPLC指纹图谱

2.1.1 色谱条件

色谱柱为 Waters Acquity UPLC HSS T3（100 mm \times 2.1 mm, 1.8 μ m），流动相为0.1%甲酸水（A）-乙腈（B），梯度洗脱，洗脱程序为0~5 min: 20% \rightarrow 30%（B），5~9 min: 30% \rightarrow 80%（B），9~9.1 min: 80% \rightarrow 20%（B），9.1~11 min:

20%（B）；检测波长为283 nm（0~8 min）和330 nm（8~11 min），流速为0.3 mL \cdot min⁻¹，柱温为35 $^{\circ}$ C，进样量为1 μ L。

2.1.2 溶液的制备

2.1.2.1 供试品溶液

称取枳实样品粉末（过四号筛）约0.5 g，精密称定，加甲醇50 mL，密塞，摇匀，称定质量。超声处理（功率：700 W，频率：40 kHz）30 min，放冷，补充质量，摇匀，滤过，取续滤液，经0.22 μ m 微孔滤膜滤过，即得。

2.1.2.2 混合对照品溶液

精密称取圣草次苷、新北美圣草苷、芸香柚皮苷、柚皮苷、橙皮苷、新橙皮苷、枳属苷、香蜂草苷、川陈皮素、桔皮素对照品适量，置于同一量瓶中，加甲醇制成浓度为0.0220, 0.1020, 0.7150, 1.2140, 0.5280, 1.0500, 0.1070, 0.0576, 0.0214, 0.0222 mg \cdot mL⁻¹的对照品溶液。

2.1.3 方法学考察

2.1.3.1 精密度试验

取枳实（编号：CA-02）粉末，按“2.1.2.1”项下方法制备供试品溶液1份，按“2.1.1”项下色谱条件分别连续进样6次，记录色谱图。以柚皮苷（4号峰）为参照峰，计算各共有峰的相对保留时间及相对峰面积，各共有峰的相对保留时间RSD均小于0.081%（ $n=6$ ），相对峰面积RSD均小于0.168%（ $n=6$ ），表明仪器精密度良好。

2.1.3.2 稳定性试验

取枳实（编号：CA-02）粉末，按“2.1.2.1”项下方法制备供试品溶液1份，按“2.1.1”项下色谱条件分别于0, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24 h进样测定，记录色谱图。以柚皮苷（4号峰）为参照峰，计算各共有峰的相对保留时间RSD均小于0.270%（ $n=9$ ），相对峰面积RSD均小于1.37%（ $n=9$ ），表明供试品溶液在24 h内测定稳定。

2.1.3.3 重复性试验

取枳实（编号：CA-02）粉末，6份，分别按“2.1.2.1”项下方法制备供试品溶液6份，分别按“2.1.1”项下色谱条件进样测定，记录色谱图。以柚皮苷（4号峰）为参照峰，计算各共有峰的相对保留时间RSD均小于0.271%（ $n=6$ ），相对峰面积RSD均小于1.94%（ $n=6$ ），表明该方法重复性良好。

2.1.4 指纹图谱的测定与相似度评价

取不同批次枳实样品粉末，按“2.1.2.1”项下方法制备供试品，按“2.1.1”项下色谱条件依次进样检测，记录UPLC色谱图。将各批次枳实的图谱导入国家药典委员会“中药色谱指纹图谱相似度评价系统软件(2012版)”，进行相似度分析，得到枳实药材的指纹图谱叠加图(见图1)。酸橙枳实和甜橙枳实分别确定了10个共有峰，以4号峰柚皮苷为参照峰(S)计算各样品的相似度(见表1)，酸橙枳实指纹图谱相似度在0.912~0.999，相似度均大于0.910；甜橙枳实的指纹图谱相似

度在0.946~0.998，相似度均大于0.940。说明相同基原的枳实相似度较高。

2.1.5 共有峰的指认

取“2.1.2.2”项下的混合对照品溶液，采用“2.1.1”项下的色谱条件进样分析，经过比对保留时间和紫外光谱图，对10个共有峰进行指认，确定1号峰为圣草次苷，2号峰为新北美圣草苷，3号峰为芸香柚皮苷，4号峰为柚皮苷，5号峰为橙皮苷，6号峰为新橙皮苷，7号峰为香蜂草苷，8号峰为枳属苷，9号峰为川陈皮素，10号峰为桔皮素。

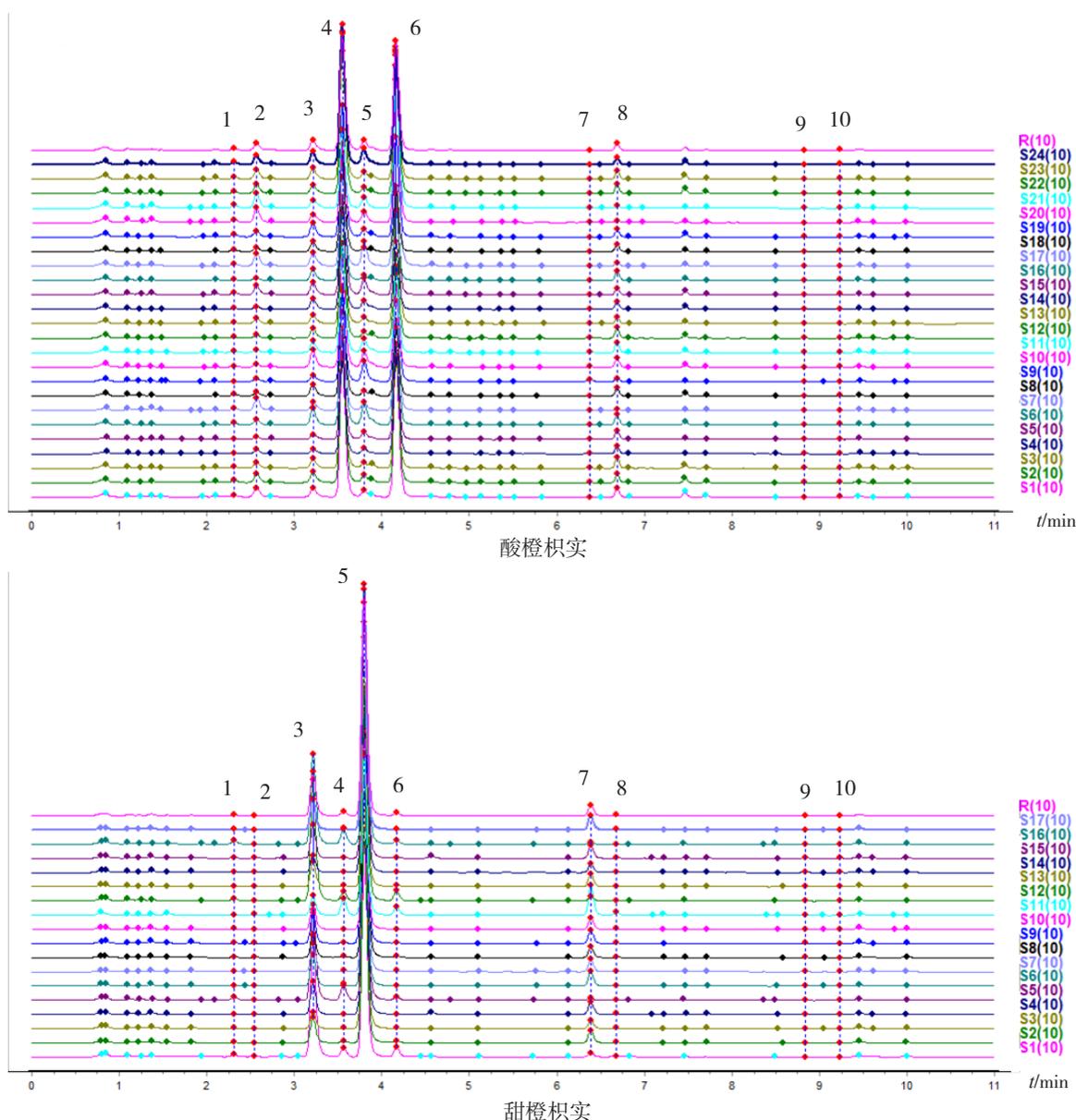


图1 不同基原枳实药材的UPLC指纹图谱

Figure 1. UPLC fingerprints of *Aurantii Fructus Immaturus* with different origins

注：1.圣草次苷；2.新北美圣草苷；3.芸香柚皮苷；4.柚皮苷；5.橙皮苷；6.新橙皮苷；7.香蜂草苷；8.枳属苷；9.川陈皮素；10.桔皮素

表1 样品来源信息及分析结果

Table 1. Sample source information and analysis results

酸橙枳实				甜橙枳实			
样品编号	产地	相似度	辛弗林含量 (%)	样品编号	产地	相似度	辛弗林含量 (%)
CA-01	浙江衢州	0.998	0.046	CS-01	江西吉安	0.946	0.470
CA-02	湖南	0.999	0.400	CS-02	湖南沅江	0.997	0.340
CA-03	湖南	0.995	0.450	CS-03	江西樟树	0.992	0.540
CA-04	江西	0.998	0.390	CS-04	湖南益阳	0.998	0.510
CA-05	江西樟树	0.999	0.310	CS-05	江西吉安	0.989	0.640
CA-06	江西赣州	0.989	0.081	CS-06	四川	0.998	0.610
CA-07	江西樟树	0.995	0.085	CS-07	江西赣州	0.996	0.470
CA-08	湖南益阳	0.979	0.300	CS-08	湖南沅江	0.995	0.510
CA-09	江西樟树	0.985	0.019	CS-09	陕西汉中	0.997	0.400
CA-10	江西樟树	0.988	0.440	CS-10	四川	0.997	0.310
CA-11	江西吉安	0.989	0.059	CS-11	江西	0.985	0.460
CA-12	江西吉安	0.984	0.300	CS-12	江西	0.998	0.500
CA-13	江西赣州	0.998	0.430	CS-13	湖南	0.989	1.200
CA-14	江西赣州	0.983	0.350	CS-14	湖南	0.992	1.700
CA-15	江西新干	0.995	0.320	CS-15	湖南	0.998	0.840
CA-16	江西新干	0.976	0.380	CS-16	江西	0.997	0.420
CA-17	江西新干	0.912	0.350	CS-17	越南	0.946	0.650
CA-18	江西宜春	0.976	0.490	平均值			0.530
CA-19	湖南	0.993	0.360				
CA-20	湖南	0.951	0.530				
CA-21	湖南	0.951	0.350				
CA-22	江西	0.999	0.054				
CA-23	江西	0.994	0.330				
CA-24	江西	0.998	0.240				
平均值			0.290				

2.1.6 两种枳实的UPLC指纹图谱差异性比较

分别将酸橙枳实和甜橙枳实的对照指纹图谱导入相似度软件,即得两种枳实的共有模式图谱(见图2)。由图2可知,两种枳实的共有模式图差异性较大,酸橙枳实中峰面积较高的峰为4号峰柚皮苷、6号峰新橙皮苷、8号峰枳属苷,甜橙枳实中较高的峰为3号峰芸香柚皮苷、5号峰橙皮苷、7号峰香蜂草苷,且酸橙枳实和甜橙枳实之间的相似度仅为0.08,说明不同基原的枳实样品成分存在显著差异,所建立的UPLC指纹图谱分析方法可以将酸橙枳实和甜橙枳实明显

区分。

2.2 辛弗林的含量测定

采用Poroshell HPH-C₁₈(250 mm×4.6 mm, 4 μm)色谱柱,按照中国药典2020年版一部枳实含量测定^[1]项下方法,对41批样品中的辛弗林含量进行测定,每批样品平行测定两次,结果见表1。17批甜橙枳实中辛弗林含量最高为1.700%,最低为0.310%,平均含量为0.530%;24批酸橙枳实中辛弗林含量最高为0.530%,最低为0.019%,平均含量为0.290%,且有6批样品的含量低于中国药典2020年版中枳实对辛弗林含量不得低于0.3%的限度要求。

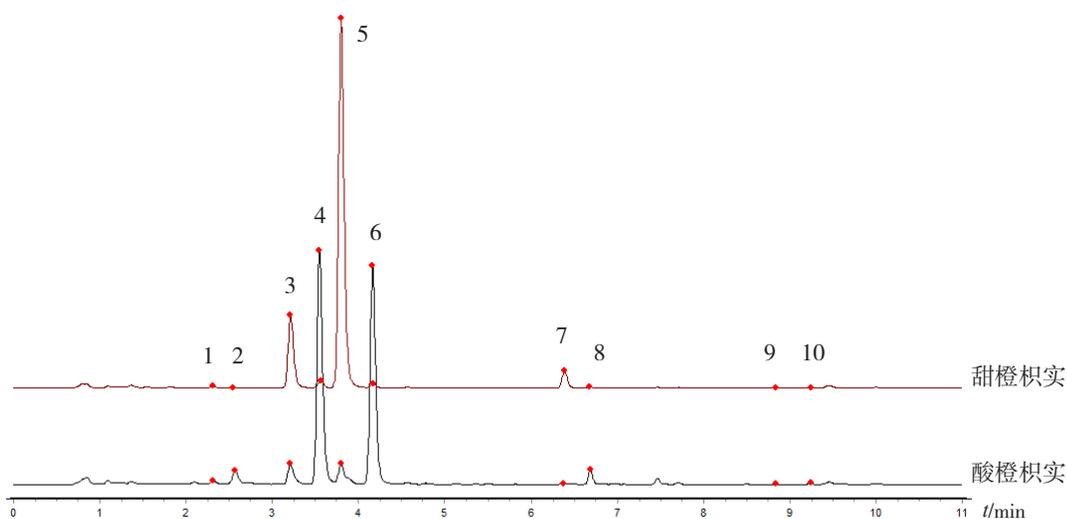


图2 不同基原枳实的共有模式图

Table 2. Fingerprint common pattern of *Aurantii Fructus Immaturus* with different origins

注: 1. 圣草次苷; 2. 新北美圣草苷; 3. 芸香柚皮苷; 4. 柚皮苷; 5. 橙皮苷; 6. 新橙皮苷; 7. 香蜂草苷; 8. 枳属苷; 9. 川陈皮素; 10. 桔皮素

3 讨论

3.1 不同基原枳实中黄酮类成分的差异性分析

本研究建立了能反映枳实中黄酮类成分分布特征的 UPLC 指纹图谱快速分析方法。指纹图谱的相似度分析表明, 同一基原枳实的黄酮类成分差异小、均一性高, 而两种枳实之间的指纹图谱特征差异明显, 酸橙枳实中主要含有柚皮苷、新橙皮苷、枳属苷, 甜橙枳实中主要含有芸香柚皮苷、橙皮苷、香蜂草苷, 且互为同分异构体, 所建立的分析方法可准确区分酸橙枳实与甜橙枳实。进一步分析发现, 上述分布规律与药材的植物基原具有相关性, 文献^[15]报道, 酸橙和甜橙的两个亲本都是柚类与橘类, 酸橙由橘(父本)和柚(母本)1次杂交形成; 而甜橙是柚的基因持续不断渗入橘的基因组形成的, 在这个过程中发生了多次杂交, 由于一定程度上的人工驯化选择, 最终其亲本主要贡献度来自于橘类, 进而造成酸橙枳实与甜橙枳实的成分差异。

3.2 不同基原枳实中辛弗林含量的差异性分析

本研究对 41 批枳实中的辛弗林进行含量测定, 结果表明不同批次酸橙枳实中辛弗林含量差别较大, 且普遍较低, 未达到药典限度的批次占 25%; 甜橙枳实中辛弗林含量差异小, 且普遍较高, 合格率为 100%。因此在枳实的质量

标准中分别制定不同基原枳实的辛弗林含量限度更有利于枳实的质量控制。此外, 同一基原不同批次间的差异, 可能是因为样品产地、采收时间、加工方式、储存时间等因素对辛弗林含量的影响。

3.3 指纹图谱测定波长与供试品溶液制备的优选

本试验发现在 283 nm 下, 可检测到供试品溶液中 0~8 min 内的 8 个色谱峰, 但检测不到 8~11 min 内的 9 号峰川陈皮素和 10 号峰桔皮素。而在 330 nm 下, 虽然可检测到 10 个共有峰, 但 0~8 min 内的 8 个色谱峰的响应值均过低。为了兼顾对各共有峰的检测, 选择以 283 nm (0~8 min) 和 330 nm (8~11 min) 切换波长作为检测波长。此外, 供试品溶液制备时, 分别对提取方法(超声、回流)、提取溶剂(50%, 75%, 100% 甲醇)、超声提取时间(30, 40, 50 min)进行了单因素考察, 最终确定了本文供试品溶液的制备方法。

3.4 结论

中国药典 2020 年版规定枳实来源于酸橙枳实和甜橙枳实两种基原, 在含量测定项下统一对辛弗林含量进行了限量规定。通过文献^[4]报道及本研究发现酸橙枳实和甜橙枳实的黄酮类成分和辛弗林含量均具有明显差异。因此, 建议在枳实的质量标准中将两种不同基原枳实的辛弗林含量限度分别进行规定, 并增加黄酮类成分的检测, 更有利于对两种枳实的质量控制。

参考文献

- 1 中国药典 2020 年版 . 一部 [S]. 2020: 258.
- 2 杨玉环, 张灵煜, 郭秋平, 等. 枳实、枳壳的生物活性成分及其应用研究进展 [J]. 食品与药品, 2021, 23(5): 476-484. [Yang YH, Zhang LY, Guo QP, et al. Bioactive components of fructus aurantii immaturus and fructus aurantii and their application[J]. Food and Drug, 2021, 23(5): 476-484.] DOI: 10.3969/j.issn.1672-979X.2021.05.019.
- 3 闫浩, 刘潇潇, 孙轲强, 等. 基于网络药理学和分子对接研究枳实薤白桂枝汤治疗心血管疾病的作用机制 [J]. 中国药师, 2021, 24(3): 405-415, 420.[Yan H, Liu XX, Sun KQ, et al. Action mechanism of Zhishixiebaiguizhi decoction in the treatment of cardiovascular disease based on network pharmacology and molecular docking[J]. China Pharmacist, 2021, 24(3): 405-415, 420.] DOI: 10.3969/j.issn.1008-049X.2021.03.001.
- 4 梁伟娜, 肖云娜. 基于指纹图谱分析和多成分同时定量的枳实消痞丸质量评价研究 [J]. 中国药师, 2019, 22(11): 2020-2024. [Liang WN, Xiao YN. Quality assessment of zhishi xiaopi pills based on HPLC fingerprint and multi-components simultaneous-determination[J]. China Pharmacist, 2019, 22(11): 2020-2024.] DOI: 10.3969/j.issn.1008-049X.2019.11.012.
- 5 曾鸿莲, 刘振丽, 宋志前, 等. 不同品种枳实 HPLC 指纹图谱及成分含量差异性研究 [J]. 中国中药杂志, 2016, 41(17): 3272-3278. [Zeng HL, Liu ZL, Song ZQ. Study on HPLC fingerprint and chemical constituent difference of different species of aurantii fructus immaturus[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2016, 41(17): 3272-3278.] DOI: 10.4268/cjcm20161725.
- 6 张振霞, 郑玉忠, 梁丽娟, 等. 酸橙和甜橙 2 种枳实药材 HPLC 指纹图谱研究及其柚皮苷和辛弗林含量分析 [J]. 中国药房, 2011, 22(39): 3711-3714.[Zhang ZX, Zheng YZ, Liang LJ, et al. Analysis of HPLC Fingerprints of citrus aurantium and citrus sinensis and the contents of naringin and synephrine[J]. China Pharmacy, 2011, 22(39): 3711-3714.] https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?FileId=ZGYA201139029&DbName=CJFQ2011.
- 7 陆超颖, 王佳丽, 王洪兰, 等. 不同基原枳实药材的质量差异评价研究 [J]. 中草药, 2022, 53(14): 4493-4503. [Lu CY, Wang JL, Wang HL, et al. Study on quality difference of Aurantii Fructus Immaturus from different origins[J]. Chinese Traditional and Herbal Drugs, 2022, 53(14): 4493-4503.] DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2022.14.028.
- 8 袁汉文, 李琳, 吕梦颖, 等. 基于薄层色谱的枳实与其混伪品鉴别研究 [J]. 湖南中医药大学学报, 2021, 41(10): 1534-1539. [Yuan HW, Li L, Lyu MY, et al. Research on Discrimination of Zhishi (Aurantii Fructus Immaturus) from its commonly known adulterants based on thin layer chromatography[J]. Journal of Hunan University of TCM, 2021, 41(10): 1534-1539.] DOI: 10.3969/j.issn.1674-070X.2021.10.011.
- 9 石敬依, 蔡文君, 林文栋, 等. 枳实肉和瓤的 UPLC 指纹图谱和多成分定量分析比较研究 [J]. 中国中药杂志, 2021, 46(17): 4446-4455. [Shi JY, Cai WJ, Lin WD, et al. Comparison between peel and pulp of Aurantii Fructus Immaturus by UPLC fingerprint and multicomponent quantitative analysis[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2021, 46(17): 4446-4455.] DOI: 10.19540/j.cnki.cjcm.20210618.203.
- 10 戚华文, 徐鑫, 温柔, 等. 基于化学模式识别技术的枳实 HPLC 定量指纹图谱研究 [J]. 分析测试学报, 2021, 40(1): 72-78. [Qi HW, Xu X, Wen R, et al. An HPLC fingerprint research on citrus aurantium based on chemical pattern recognition technology[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2021, 40(1): 72-78.] DOI: 10.3969/j.issn.1004-4957.2021.01.010.
- 11 王海凌, 侯团章. HPLC 法测定上海地区不同采摘期枳实中辛弗林含量 [J]. 山东中医药大学学报, 2004, 28(5): 377-378. [Wang HL, Hou TZ. Determination of synephrine in fructus aurantii at different picking stages in Shanghai by HPLC[J]. Journal of Shandong University of TCM, 2004, 28(5): 377-378.] DOI: 10.16294/j.cnki.1007-659x.2004.05.023.
- 12 邓敏芝, 邓可众, 陈虹, 等. 不同采收期枳实促胃肠动力作用及其辛弗林含量的比较研究 [J]. 中国民族民间医药, 2016, 25(17): 14-17. [Deng MZ, Deng KZ, Chen H, et al. Comparative study of synephrine and gastrointestinal motility of aurantii fructus immaturus in different harvesting stage[J]. Chinese Journal of Ethnopharmacology, 2016, 25(17): 14-17.] DOI: 10.3969/j.issn.1007-8517.2016.17.zgmzmjyzz201617006.
- 13 董晶, 梁兆昌, 陈海芳, 等. HPLC 法同时测定不同采收期江枳壳中辛弗林和 N-甲基酪胺的含量 [J]. 井冈山

- 山大学学报 (自然科学版), 2016, 37(2): 92-96. [Dong J, Liang ZC, Chen HF, et al. Simultaneous determination of synephrine and N-methyltyramine in Jiangxi aurantii fructus at different harvest time by HPLC[J]. Journal of Jinggangshan University (Natural Science), 2016, 37(2): 92-96.] DOI: 10.3969/j.issn.1674-8085.2016.02.019.
- 14 吴学瑾, 陈建真, 袁华. 基于枳实和枳壳中辛弗林和挥发油含量分析探讨其功效差异 [J]. 中华中医药学刊, 2014, 32(3): 665-667. [Wu XJ, Chen JZ, Yuan H. Discussion on efficacy difference of aurantii fructus immaturus and aurantii fructus based on termination of synephrine and volatile oil[J]. Chinese Archives of Traditional Chinese Medicine, 2014, 32(3): 665-667.] DOI: 10.13193/j.issn.1673-7717.2014.03.074.
- 15 Wu GA, Terol J, Ibanez V, et al. Genomics of the origin and evolution of Citrus[J]. Nature, 2018, 554(7692): 311-316. DOI: 10.1038/nature25447.

收稿日期: 2022 年 10 月 09 日 修回日期: 2023 年 03 月 20 日
 本文编辑: 周璐敏 钟巧妮