

枳殼



圖 1 枳殼外觀圖

1. 名稱

藥材正名：Aurantii Fructus

中文名：枳殼

漢語拼音名：Zhiqiao

2. 來源

本品為芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 及其栽培變種的乾燥未成熟果實。7月果皮尚綠時採收，自中部橫切為兩半，曬乾或常溫乾燥。

3. 性狀

本品呈半球形，直徑 30-60 mm。外果皮棕色至深棕色，具緻密被顆粒狀突起和凹點狀油室；有明顯的花柱殘跡或果梗痕。橫切面中果皮黃白色，光滑而稍隆起，厚 3-10 mm，在果皮邊緣散有 1-2 列油室，瓢囊 7-14 瓣，汁囊乾縮呈棕色至深棕色，內藏種子。中心柱直徑 5-9 mm。質堅硬。氣清香，味苦、微酸（圖 1）。

4. 鑒別

4.1 顯微鑒別（附錄 III）

橫切面

外果皮為 1 列細胞，外被厚角質層，有氣孔。油室 1-2 列，相對較大，類圓形至長橢圓形，不規則地排列在中果皮外側。中果皮薄壁細胞數列，壁不均勻增厚，散有草酸鈣方晶。維管束小，散佈在中果皮。內果皮為 1 列薄壁細胞，皺縮成瓢囊瓣膜充滿汁囊。汁囊由薄壁細胞組成（圖 2）。

粉末

黃白色。中果皮碎片多，薄壁細胞類圓形或形狀不規則，細胞壁大多呈不均勻增厚。外果皮表皮細胞表面觀多角形至類方形，氣孔環式，直徑 22-32 μm ，副衛細胞 5-9 個。油室碎片棕黃色，常破碎，有時可見油滴散在。汁囊碎片淡黃色，細胞狹長、皺縮成線狀，有小草酸鈣方晶散在。主要為螺旋紋導管，直徑 4-24 μm ，草酸鈣方晶大量，或單個散在薄壁細胞中，呈棱形、雙錐形至多面體形，直徑 2-35 μm ，偏光顯微鏡下可見亮白光至多彩狀（圖 3）。

4.2 薄層色譜鑒別 [附錄 IV (A)]

對照品溶液

柚皮苷對照品溶液

取柚皮苷對照品（圖 4）1.0 mg，溶解於 50 mL 甲醇中。

新橙皮苷對照品溶液

取新橙皮苷對照品（圖 4）1.0 mg，溶解於 50 mL 甲醇中。

展開劑

製備水 - 丙酮 (3:2, v/v) 的混合溶液。

顯色劑

取三氯化鋁 2 g，溶解於 100 mL 乙醇中。

供試品溶液

取本品粉末 0.1 g，置 250-mL 錐形瓶中，加甲醇 100 mL，超聲 (240 W) 處理 30 分鐘，濾過，即得。

操作程序

照薄層色譜法 [附錄 IV (A)] 進行。分別吸取柚皮苷、新橙皮苷對照品溶液和供試品溶液各 2 μL ，點於同一聚酰胺薄層板上。將薄層板置雙槽層析缸一槽中，加上上述新製備的展開劑於另一槽內，預先飽和 15 分鐘，再將展開劑小心傾入置薄層板的槽中，展開約 7.5 cm，取出，標記溶劑前沿，晾乾。均勻噴上顯色劑，晾乾。置紫外光 (366 nm) 下檢視，並計算 R_f 值。

供試品色譜應顯出與柚皮苷和新橙皮苷色澤相同、 R_f 值相應的特徵斑點或條帶。

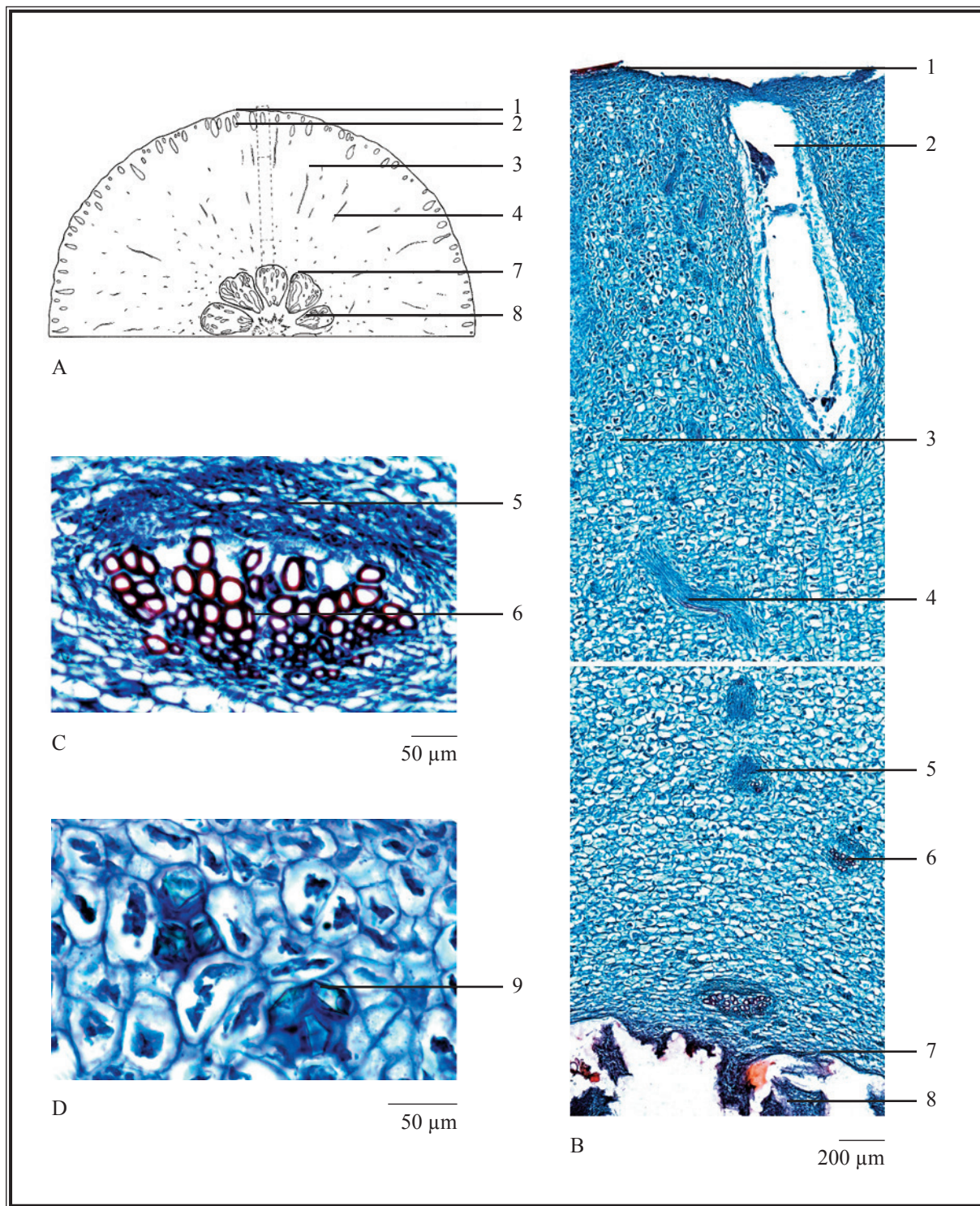


圖 2 枳殼橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖 B. 橫切面圖 C. 維管束 D. 草酸鈣方晶

- 1. 外果皮 2. 油腔 3. 中果皮 4. 維管束 5. 韌皮部 6. 木質部 7. 內果皮
- 8. 汁囊 9. 草酸鈣方晶

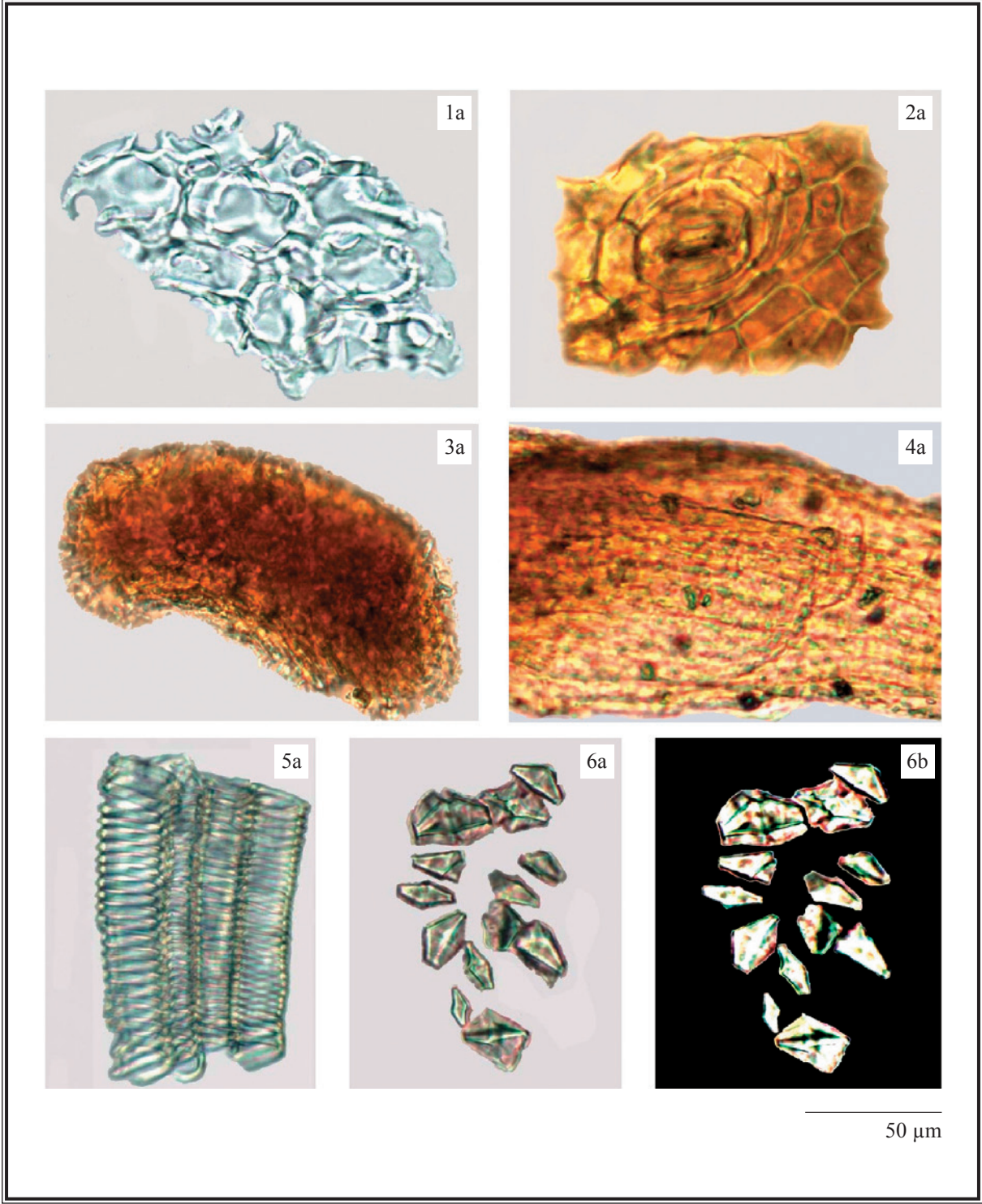


圖 3 枳殼粉末顯微特徵圖

- 1. 中果皮碎片 2. 果皮表皮 3. 油腔碎片 4. 汁囊碎片 5. 螺紋導管
- 6. 草酸鈣方晶

a. 光學顯微鏡下特徵 b. 偏光顯微鏡下特徵

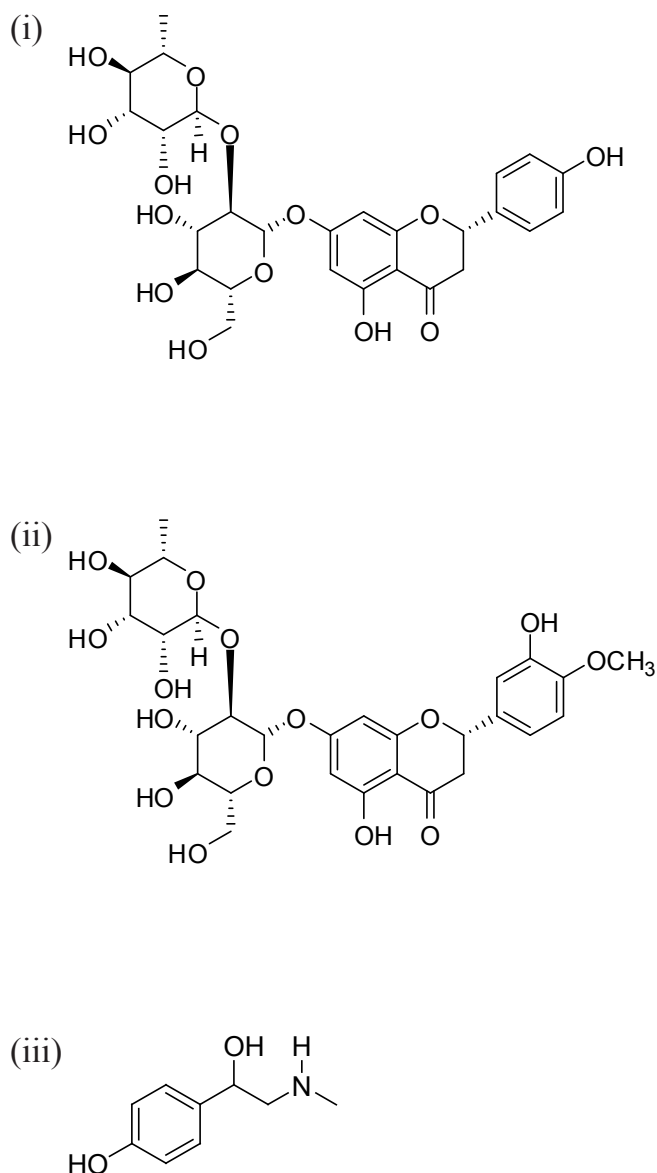


圖 4 化學結構式 (i) 柚皮苷 (ii) 新橙皮苷 (iii) 辛弗林

4.3 高效液相色譜指紋圖譜法(附錄 XII)

對照品溶液

柚皮苷對照品溶液 *Std-FP (100 mg/L)*

取柚皮苷對照品 2.5 mg，溶解於 25 mL 甲醇中。

新橙皮苷對照品溶液 *Std-FP (100 mg/L)*

取新橙皮苷對照品 2.5 mg，溶解於 25 mL 甲醇中。

辛弗林對照品溶液 *Std-FP (50 mg/L)*

取辛弗林對照品(圖 4) 2.5 mg，溶解於 50 mL 甲醇中。

供試品溶液

取本品粉末 0.2 g，置 50-mL 離心管中，加 50% 乙醇 20 mL，超聲 (240 W) 處理 30 分鐘，離心 5 分鐘 (約 3000 × g)，用 0.45- μ m 微孔濾膜 (PTFE) 濾過，即得。

色譜系統

液相色譜：二極管陣列檢測器，檢測波長 224 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠 (5 μ m) 填充柱；流速約 1.0 mL/min。色譜洗脫程序如下 (表 1)：

表 1 色譜洗脫條件

時間 (分鐘)	0.1% 磷酸和 0.1% 十二烷基硫酸鈉 (%, v/v)	乙腈 (%, v/v)	洗脫
0 – 15	80	20	等度
15 – 25	80 → 75	20 → 25	綫性梯度
25 – 30	75 → 67	25 → 33	綫性梯度
30 – 60	67 → 65	33 → 35	綫性梯度

系統適用性要求

吸取柚皮苷對照品溶液 Std-FP、新橙皮苷對照品溶液 Std-FP 和辛弗林對照品溶液 Std-FP 各 10 μ L，注入液相色譜儀，至少重複 5 次。系統適用性參數的要求如下：柚皮苷、新橙皮苷和辛弗林的峰面積相對標準偏差均應不大於 5.0%；柚皮苷峰、新橙皮苷峰和辛弗林峰的保留時間相對標準偏差均應不大於 2.0%；理論塔板數按柚皮苷峰、新橙皮苷峰和辛弗林峰計算分別應不低於 8000，8000 和 70000。

供試品測試中 2 號峰、3 號峰和 4 號峰分別與其鄰近峰之間的分離度均應不低於 1.0 (圖 5)。

操作程序

分別吸取柚皮苷、新橙皮苷、辛弗林對照品溶液 Std-FP 和供試品溶液各 10 μ L，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。測定對照品溶液 Std-FP 色譜圖中柚皮苷峰、新橙皮苷峰和辛弗林峰的保留時間，及供試品溶液色譜圖中 4 個特徵峰 (圖 5) 的保留時間。在相同液相色譜條件下，與相應對照品溶液 Std-FP 色譜圖中各成份峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色

譜圖中柚皮苷峰、新橙皮苷峰和辛弗林峰。二色譜圖中柚皮苷峰、新橙皮苷峰和辛弗林峰的保留時間相差均應不大於 2.0%。按附錄 XII 公式計算特徵峰的相對保留時間。

枳殼提取液 4 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍見表 2。

表 2 枳殼提取液 4 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍

峰號	相對保留時間	可變範圍
1	0.84	± 0.03
2 (指標成份峰, 柚皮苷)	1.00	-
3 (新橙皮苷)	1.29	± 0.03
4 (辛弗林)	2.46	± 0.05

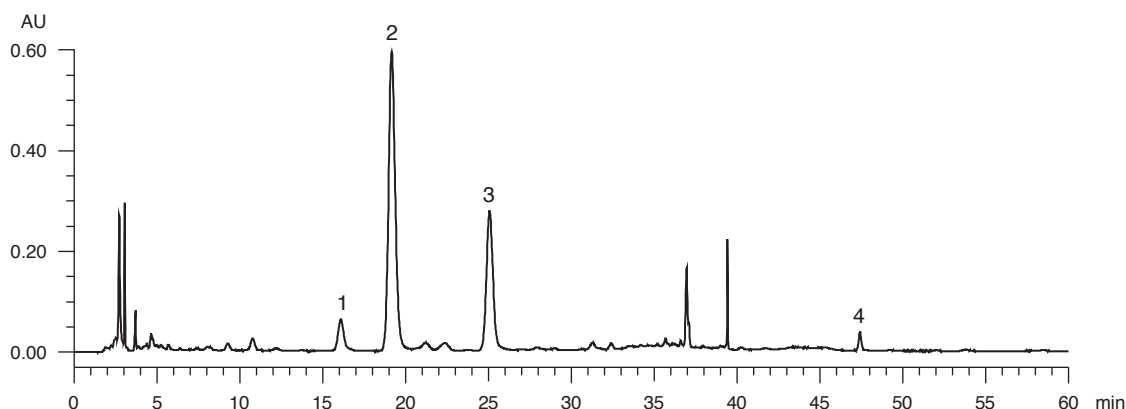


圖 5 枳殼提取液對照指紋圖譜

供試品色譜圖中應有與對照指紋圖譜相對保留時間範圍內一致的 4 個特徵峰(圖 5)。

5. 檢查

5.1 重金屬 (附錄 V) : 應符合有關規定。

5.2 農藥殘留 (附錄 VI) : 應符合有關規定。

5.3 霉菌毒素 (附錄 VII) : 應符合有關規定。

5.4 二氧化硫殘留 (附錄 XVIII) : 應符合有關規定。

5.5 雜質 (附錄 VIII) : 不多於 1.0%。

5.6 灰分 (附錄 IX)

總灰分 : 不多於 5.5%。

酸不溶性灰分 : 不多於 1.0%。

5.7 水分 (附錄 X)

甲苯法 : 不多於 9.0%。

6. 浸出物 (附錄 XI)

水溶性浸出物 (熱浸法) : 不少於 32.0%。

醇溶性浸出物 (熱浸法) : 不少於 25.0%。

7. 含量測定

照附錄 IV (B) 進行。

7.1 辛弗林含量測定

對照品溶液

辛弗林對照品儲備液 *Std-Stock* (500 mg/L)

精密稱取辛弗林對照品 2.5 mg，溶解於 5 mL 甲醇中。

辛弗林對照品溶液 Std-AS

精密吸取辛弗林對照品儲備液適量，以甲醇稀釋製成含辛弗林分別為 6.25、12.5、25、37.5、50 mg/L 系列的對照品溶液。

供試品溶液

精密稱取本品粉末 0.5 g，置 50-mL 離心管中，加 50% 甲醇 25 mL，超聲(240 W)處理 30 分鐘，離心 10 分鐘(約 2000 × g)。取上清液轉移於 250-mL 圓底燒瓶中，重複提取 1 次，合併上清液，用旋轉蒸發器減壓蒸乾。殘渣溶於 50% 甲醇，轉移於 25-mL 量瓶中，加 50% 甲醇至刻度，用 0.45- μ m 微孔濾膜(PTFE)濾過，即得。

色譜系統

液相色譜：二極管陣列檢測器，檢測波長 224 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠(5 μ m)填充柱；流速約 1.0 mL/min。流動相為 0.075% 磷酸和 0.1% 十二烷基硫酸鈉 - 乙腈(68:32, v/v)的混合溶液；流程約 30 分鐘。

系統適用性要求

將辛弗林對照品溶液 Std-AS (25 mg/L) 10 μ L，注入液相色譜儀，至少重複 5 次。系統適用性參數的要求如下：辛弗林的峰面積相對標準偏差應不大於 5.0%；辛弗林峰的保留時間相對標準偏差應不大於 2.0%；理論塔板數按辛弗林峰計算應不低於 8000。

供試品測試中辛弗林峰與鄰近峰之間的分離度應不低於 1.5。

標準曲綫

將辛弗林系列對照品溶液 Std-AS 各 10 μ L，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。以辛弗林的峰面積與相應濃度作圖。從相應 5 點的標準曲綫得斜率、截距與相關系數。

操作程序

將供試品溶液 10 μ L，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。與辛弗林對照品溶液 Std-AS 色譜圖中辛弗林峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中辛弗林峰。二色譜圖中辛弗林相應峰的保留時間相差應不大於 2.0%。測定峰面積，按附錄 IV (B) 公式計算供試品溶液中辛弗林的濃度(mg/L)，並計算樣品中辛弗林的百分含量。

限度

按乾燥品計算，本品含辛弗林($C_9H_{13}NO_2$)不少於 0.083%。

7.2 柚皮苷和新橙皮苷含量測定

對照品溶液

柚皮苷和新橙皮苷混合對照品儲備液 *Std-Stock* (各 200 mg/L)

精密稱取柚皮苷對照品和新橙皮苷對照品各 2.0 mg，溶解於 10 mL 甲醇中。

柚皮苷和新橙皮苷混合對照品溶液 *Std-AS*

精密吸取柚皮苷和新橙皮苷混合對照品儲備液適量，以甲醇稀釋製成含柚皮苷和新橙皮苷分別為 12.5、50、75、100、150 mg/L 系列的混合對照品溶液。

供試品溶液

精密稱取本品粉末 0.1 g，置 50-mL 離心管中，加 50% 乙醇 15 mL，超聲 (240 W) 處理 30 分鐘，離心 5 分鐘 (約 $3000 \times g$)。取上清液轉移於 100-mL 量瓶中，重複提取 2 次，合併上清液，加 50% 乙醇至刻度，用 0.45- μ m 微孔濾膜 (PTFE) 濾過，即得。

色譜系統

液相色譜：二極管陣列檢測器，檢測波長 283 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠 (5 μ m) 填充柱；流速約 1.0 mL/min。流動相為 0.2% 磷酸-乙腈 (79:21, v/v) 的混合溶液；流程約 30 分鐘。

系統適用性要求

將柚皮苷和新橙皮苷混合對照品溶液 *Std-AS* (各 50 mg/L) 10 μ L，注入液相色譜儀，至少重複 5 次。系統適用性參數的要求如下：柚皮苷和新橙皮苷的峰面積相對標準偏差均應不大於 5.0%；柚皮苷峰和新橙皮苷峰的保留時間相對標準偏差均應不大於 2.0%；理論塔板數按柚皮苷峰和新橙皮苷峰計算均應不低於 8000。

供試品測試中柚皮苷峰和新橙皮苷峰分別與其鄰近峰之間的分離度均應不低於 1.5。

標準曲綫

將柚皮苷和新橙皮苷系列混合對照品溶液 Std-AS 各 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。分別以柚皮苷和新橙皮苷的峰面積與相應濃度作圖。從相應 5 點的標準曲綫得斜率、截距與相關系數。

操作程序

將供試品溶液 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。與柚皮苷和新橙皮苷混合對照品溶液 Std-AS 色譜圖中二成份峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中柚皮苷峰和新橙皮苷峰。二色譜圖中柚皮苷和新橙皮苷相應峰的保留時間相差均應不大於 2.0%。測定峰面積，按附錄 IV (B) 公式分別計算供試品溶液中柚皮苷和新橙皮苷的濃度 (mg/L)，並計算樣品中柚皮苷和新橙皮苷的百分含量。

限度

按乾燥品計算，本品含柚皮苷 (C₂₇H₃₂O₁₄) 不少於 4.0% 和新橙皮苷 (C₂₈H₃₄O₁₅) 不少於 3.0%。