山茱萸

圖 1　山茱萸外觀圖

1. 名稱

藥材正名：Corni Fructus

中文名：山茱萸

漢語拼音名：Shanzhuyu

2. 來源

本品為山茱萸科植物山茱萸 *Cornus officinalis Sieb*. et Zucc. 的乾燥成熟果肉。秋末冬初果皮變紅時採摘果實，置沸水中燙數分鐘，及時除去果核，乾燥。

3. 性狀

本品呈不規則片狀或囊狀，長 0.9-2 cm，寬 0.5-1.2 cm。表面深紅色，破裂，皺縮。有的頂端具圓形宿存萼痕，基部有果梗痕。質柔軟。氣微，味酸、澀、微苦(圖 1)。

4. 鑒別

4.1 顯微鑒別 *(附錄 III)*

橫切面

外果皮為 1 列略扁平的細胞，外被較厚的角質層。中果皮寬廣，為多列薄壁細胞，大小不一，有的細胞含深棕色色素塊。近內側有 8 個維管束斷續排列成環。纖維偶見。草酸鈣簇晶散在於薄壁細胞中(圖 2)。

粉末

紅色至淡紅棕色。外果皮細胞無色至淡橙黃色，表面觀多角形或類長方形，直徑 7-34 μm，垂周壁略呈連珠狀增厚，外平周壁顆粒狀角質增厚；側面觀呈長方形，角質層略厚。中果皮細胞淡橙棕色，多皺縮，界限不明顯。菊糖表面具扇狀紋理，直徑 23-105 μm，偏光顯微鏡下呈橙至多彩

狀。草酸鈣簇晶直徑 4-38 μm，偏光顯微鏡下呈多彩狀。石細胞單個或成群，呈卵圓形、類方形、長方形或不規則狀，長 18-106 μm，有時可至 176 μm，直徑 11-63 μm，多數紋孔明顯，胞腔大，有的層紋明顯，胞腔小。纖維直徑 9-40 μm。主為螺紋導管，直徑 5-28 μm（圖 3）。

4.2 薄層色譜鑒別 *[附錄 IV（A）]*

對照品溶液

馬錢苷對照品溶液

取馬錢苷對照品（圖 4）0.5 mg，溶解於 1 mL 乙醇中。

莫諾苷對照品溶液

取莫諾苷對照品（圖 4）1.0 mg，溶解於 1 mL 甲醇中。

展開劑

製備乙酸乙酯－水－甲酸（6:1:1, v/v）的混合溶液。

顯色劑

取硫酸 1 mL，緩緩加至 50 mL 冰醋酸中，加 0.5 mL 4-甲氧基苯甲醛。臨用製備。

供試品溶液

取本品粉末 1.0 g，置 50-mL 離心管中，加乙醇 10 mL，超聲（140 W）處理 5 分鐘，離心 10 分鐘（約 2500 × *g*），濾過，即得。

操作程序

照薄層色譜法 [附錄 IV（A）] 進行。分別吸取馬錢苷對照品溶液 1 μL、莫諾苷對照品溶液 0.5 μL 和供試品溶液 0.8 μL，點於同一高效硅膠 F_{254} 薄層板上。用上述新製備的展開劑展開約 6 cm，取出，標記溶劑前沿，晾乾。均勻噴上顯色劑，在約 90ºC 加熱，直至斑點或條帶清晰可見（約 5-7 分鐘）。置可見光下檢視，並計算 R_f 值。

供試品色譜應顯出與馬錢苷和莫諾苷色澤相同、R_f 值相應的特徵斑點或條帶。

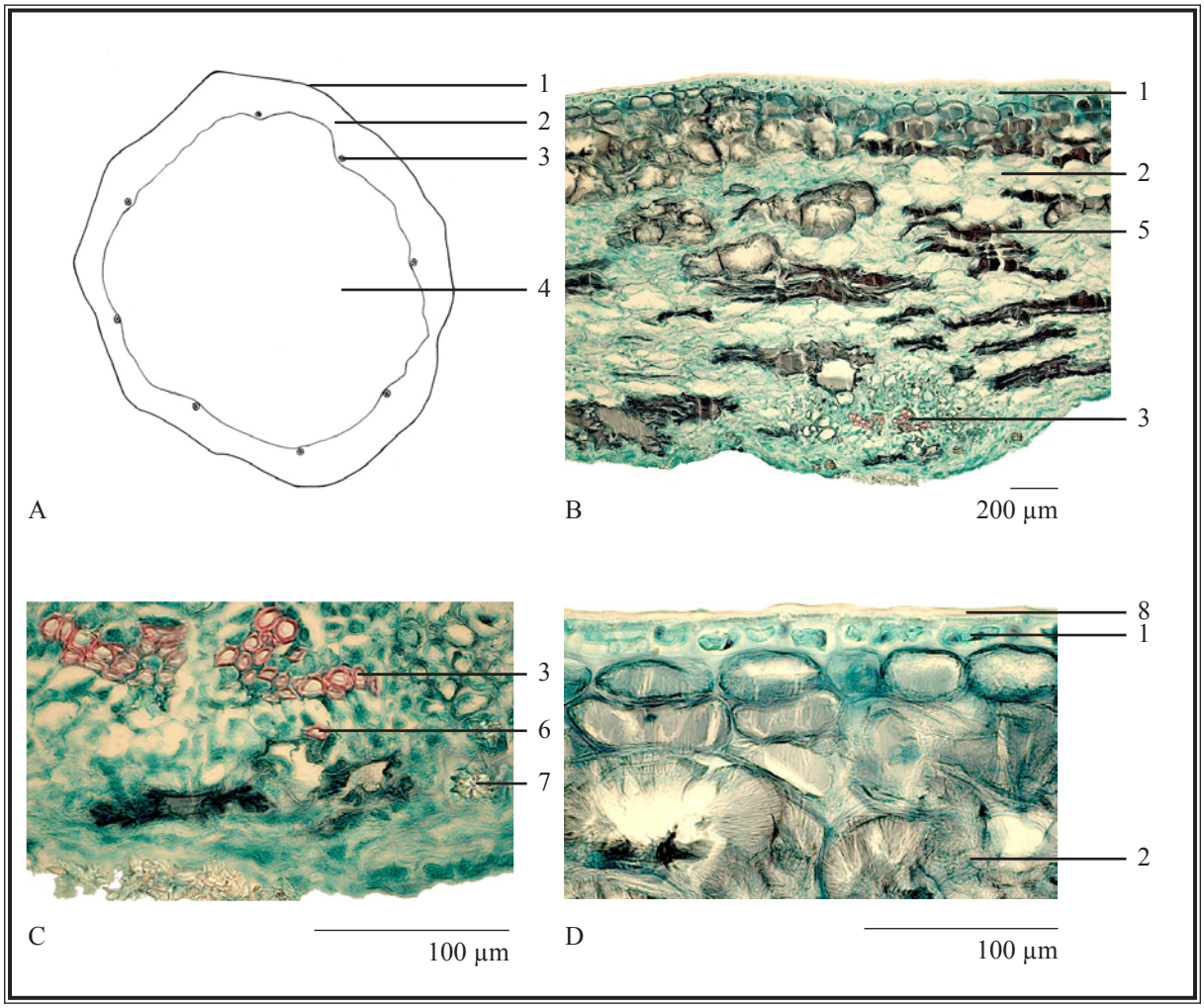


圖 2　山茱萸橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖　B. 橫切面圖　C. 維管束、纖維及草酸鈣簇晶　D. 外果皮

1. 外果皮　2. 中果皮　3. 維管束　4. 空腔　5. 色素塊　6. 纖維
7. 草酸鈣簇晶　8. 角質層

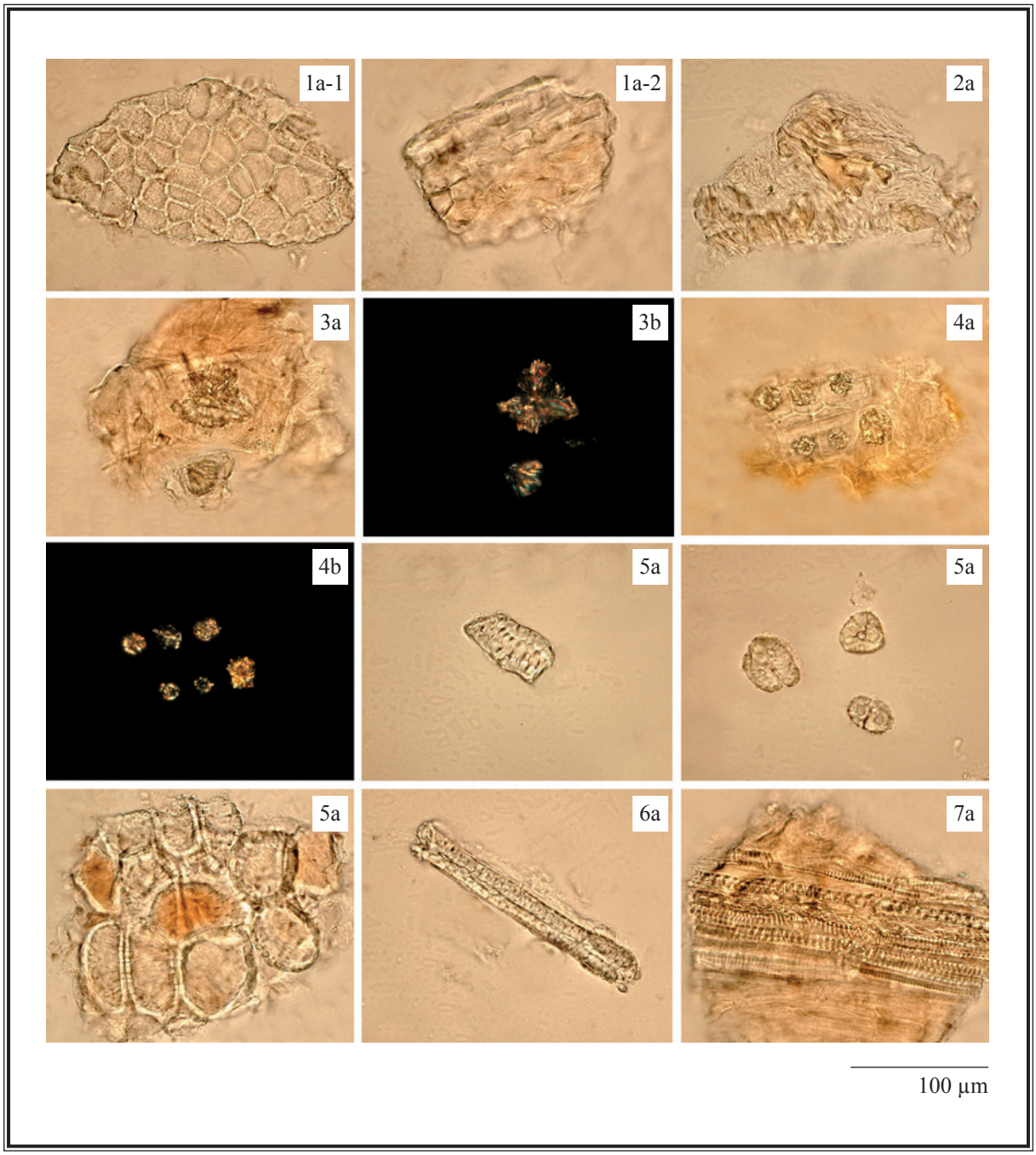
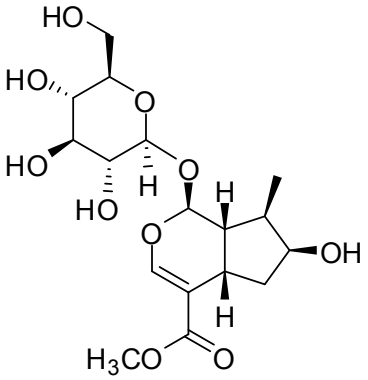


圖 3　山茱萸粉末顯微特徵圖

1. 外果皮表皮細胞(1-1 表面觀，1-2 側面觀)
2. 中果皮細胞　3. 菊糖
4. 草酸鈣簇晶　5. 石細胞　6. 纖維　7. 螺紋導管

a. 光學顯微鏡下特徵　b. 偏光顯微鏡下特徵

(i)



(ii)

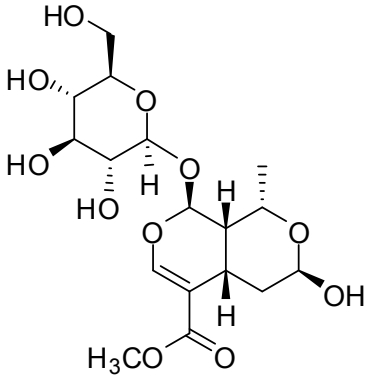


圖 4 化學結構式 (i) 馬錢苷 (ii) 莫諾苷

4.3 高效液相色譜指紋圖譜法*(附錄 XII)*

對照品溶液

馬錢苷對照品溶液 Std-FP (80 mg/L)

取馬錢苷對照品 4.0 mg，溶解於 50 mL 50% 甲醇中。

供試品溶液

取本品粉末 0.5 g，置 50-mL 離心管中，加 50% 甲醇 20 mL，超聲(270 W)處理 30 分鐘，離心 10 分鐘(約 1800 × *g*)。取上清液轉移於 50-mL 量瓶中，重複提取 1 次，殘渣用適量 50% 甲醇洗滌，離心 10 分鐘(約 1800 × *g*)，合併上清液，加 50% 甲醇至刻度，用 0.45-μm 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 240 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠(5 μm)填充柱；柱溫 30ºC；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)	0.2% 磷酸 (%, v/v)	乙腈 (%, v/v)	洗脫
0 – 15	98 → 92	2 → 8	綫性梯度
15 – 30	92 → 90	8 → 10	綫性梯度
30 – 60	90 → 88	10 → 12	綫性梯度

系統適用性要求

吸取馬錢苷對照品溶液 Std-FP 10 μL，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：馬錢苷的峰面積相對標準偏差應不大於 5.0%；馬錢苷峰的保留時間相對標準偏差應不大於 2.0%；理論塔板數按馬錢苷峰計算應不低於 20000。

供試品測試中 4 號峰與鄰近峰之間的分離度應不低於 1.0(圖 5)。

操作程序

分別吸取馬錢苷對照品溶液 Std-FP 和供試品溶液各 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。測定對照品溶液 Std-FP 色譜圖中馬錢苷峰的保留時間，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 色譜圖中馬錢苷峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中馬錢苷峰。二色譜圖中馬錢苷峰的保留時間相差應不大於 2.0%。按附錄 XII 公式計算特徵峰的相對保留時間。

山茱萸提取液 4 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍見表 2。

表 2　山茱萸提取液 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	0.27	± 0.03
2	0.57	± 0.03
3（莫諾苷）	0.63	± 0.03
4（指標成份峰，馬錢苷）	1.00	-

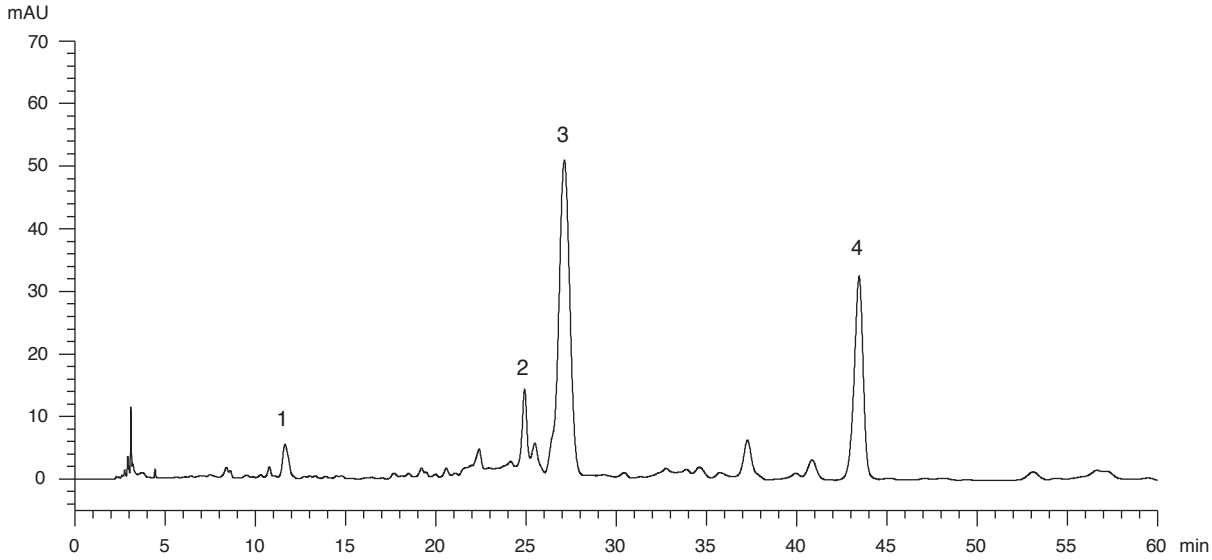


圖 5　山茱萸提取液對照指紋圖譜

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－黃曲霉毒素（*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 2.0%。

5.6 灰分 *(附錄 IX)*

總灰分：不多於 5.0%。
酸不溶性灰分：不多於 1.0%。

5.7 水分 *(附錄 X)*

烘乾法：不多於 25.0%。

6. 浸出物 *(附錄 XI)*

水溶性浸出物(冷浸法)：不少於 58.0%。
醇溶性浸出物(冷浸法)：不少於 52.0%。

7. 含量測定

照附錄 IV (B)進行。

對照品溶液
馬錢苷和莫諾苷混合對照品儲備液 Std-Stock(馬錢苷 400 mg/L 和莫諾苷 1000 mg/L)
精密稱取馬錢苷對照品 4.0 mg 和莫諾苷對照品 10.0 mg，溶解於 10 mL 50% 甲醇中。
馬錢苷和莫諾苷混合對照品溶液 Std-AS
精密吸取馬錢苷和莫諾苷混合對照品儲備液適量，以 50% 甲醇稀釋製成含馬錢苷分別為 20、40、80、120、200 mg/L；莫諾苷分別為 50、100、200、300、500 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 0.5 g，置 50-mL 離心管中，加 50% 甲醇 20 mL，超聲(270 W)處理 30 分鐘，離心 10 分鐘(約 1800 × *g*)。取上清液轉移於 50-mL 量瓶中，重複提取 1 次，殘渣用適量 50% 甲醇洗滌，離心 10 分鐘(約 1800 × *g*)，合併上清液，加 50% 甲醇至刻度，用 0.45-μm 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 240 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠（5 μm）填充柱；柱溫 30ºC；流速約 1.0 mL/min。色譜洗脫程序如下（表 3）：

表 3 色譜洗脫條件

時間（分鐘）	0.2% 磷酸（%, v/v）	乙腈（%, v/v）	洗脫
0 – 15	98 → 92	2 → 8	綫性梯度
15 – 30	92 → 90	8 → 10	綫性梯度
30 – 60	90 → 88	10 → 12	綫性梯度

系統適用性要求

將馬錢苷和莫諾苷混合對照品溶液 Std-AS（馬錢苷 80 mg/L 和莫諾苷 200 mg/L）10 μL，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：馬錢苷和莫諾苷的峰面積相對標準偏差均應不大於 5.0%；馬錢苷峰和莫諾苷峰的保留時間相對標準偏差均應不大於 2.0%；理論塔板數按馬錢苷峰和莫諾苷峰計算均應不低於 5000。

供試品測試中馬錢苷峰和莫諾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

將馬錢苷和莫諾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。分別以馬錢苷和莫諾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。

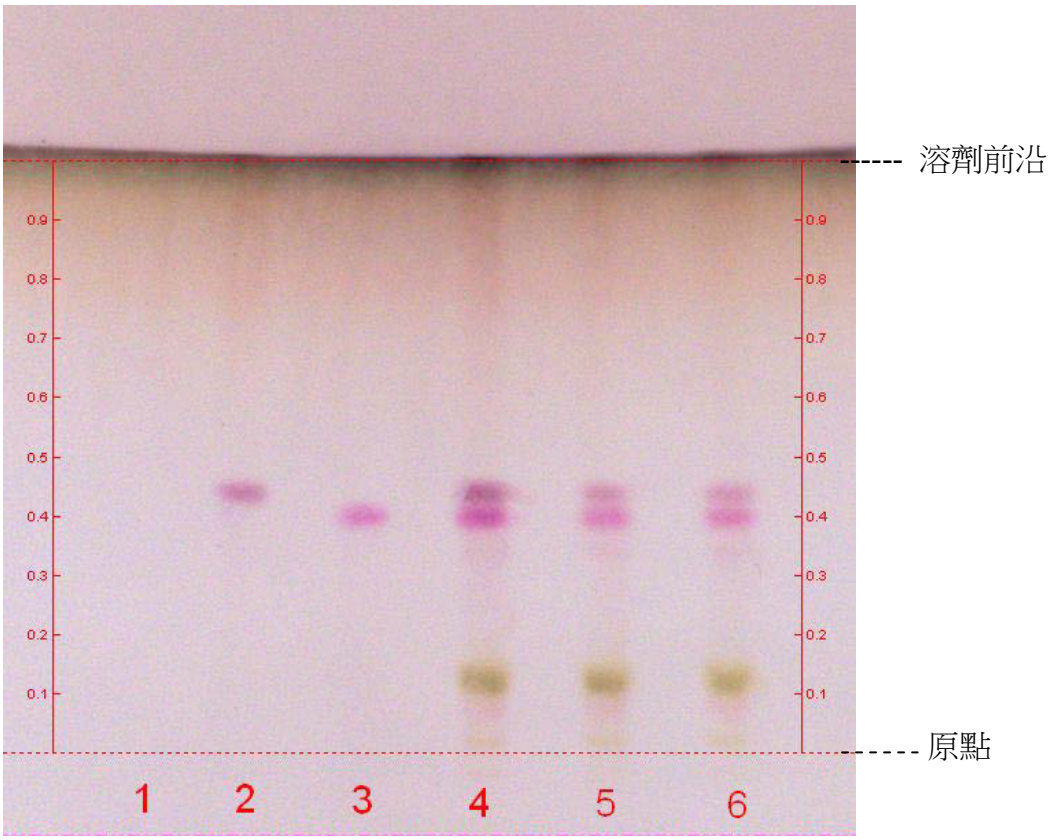
操作程序

將供試品溶液 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。與馬錢苷和莫諾苷混合對照品溶液 Std-AS 色譜圖中二成分峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中馬錢苷峰和莫諾苷峰。二色譜圖中馬錢苷和莫諾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馬錢苷和莫諾苷的濃度（mg/L），並計算樣品中馬錢苷和莫諾苷的百分含量。

限度

按乾燥品計算，本品含馬錢苷（$C_{17}H_{26}O_{10}$）不少於 0.65% 和莫諾苷（$C_{17}H_{26}O_{11}$）不少於 1.3%。

Corni Fructus　(山茱萸)



編號	樣品	結果
1	空白對照 (乙醇)	陰性
2	對照品 (馬錢苷)	馬錢苷 陽性
3	對照品 (莫諾苷)	莫諾苷 陽性
4	加標樣品 (樣品加馬錢苷和莫諾苷)	馬錢苷和莫諾苷 陽性
5	樣品 (山茱萸)	馬錢苷和莫諾苷 陽性
6	平行樣品 (山茱萸)	馬錢苷和莫諾苷 陽性

圖 1　山茱萸提取液的薄層色譜圖 (顯色後在可見光下檢視)