

橘紅

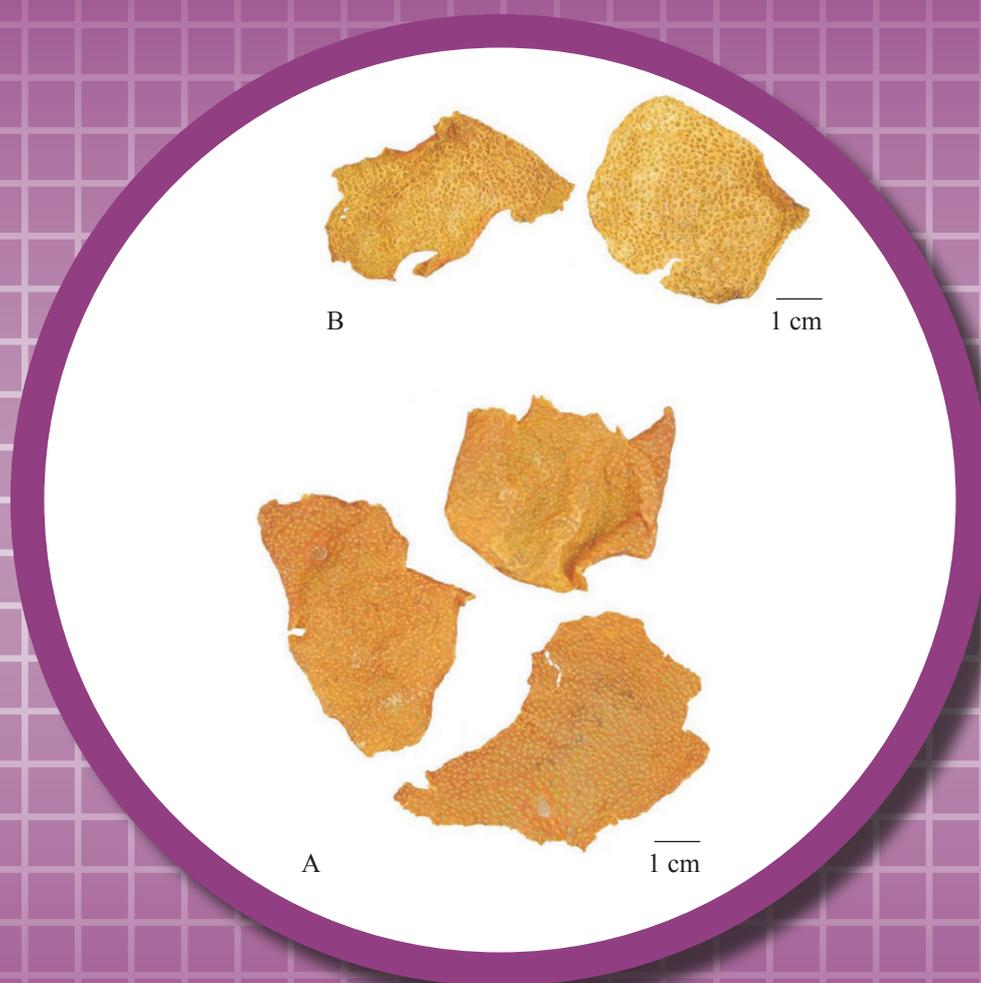


圖 1 橘紅外觀圖

A. 外果皮外表面 B. 外果皮內表面

1. 名稱

藥材正名：Citri Exocarpium Rubrum

中文名：橘紅

漢語拼音名：Juhong

2. 來源

本品為芸香科植物橘 *Citrus reticulata* Blanco 及其栽培變種的乾燥外層果皮。秋末冬初果實成熟後採收，剝取果皮，刮去內果皮，收集外層果皮，曬乾或陰乾。

3. 性狀

本品呈長條形、橢圓形至卵形或不規則薄片狀，邊緣皺縮向內捲曲。外表面黃棕色至橙紅色，存放後呈深棕色，密布黃白色突起或凹下的油室。內表面黃白色，密布凹下透光小圓點。質脆，易碎，有的較柔軟。氣芳香，味微苦、辛(圖 1)。

4. 鑒別

4.1 顯微鑒別 (附錄 III)

橫切面

外果皮最外層為 1 列細小的類方形表皮細胞，外被角質層。表皮層以下的薄壁細胞切向延長，呈長方形或不規則形。油室碎片眾多，散生於外果皮中。草酸鈣方晶存在於薄壁細胞中，呈多角形或菱形。扇狀簇晶有時可見，存在於薄壁細胞中，常聚集成球狀或無定形團塊(圖 2)。

粉末

淡黃棕色。外果皮表皮細胞表面觀呈多角形、類方形或長方形，垂周壁增厚，氣孔呈類圓形，副衛細胞不清晰。油室碎片的薄壁細胞壁略增厚。草酸鈣方晶眾多，散在於薄壁細胞中，菱形至雙錐形至不規則多角形，直徑 4-31 μm ；偏光顯微鏡下呈多彩狀。扇狀簇晶呈黃色，有時可見，常聚集成球狀或無定形團塊；偏光顯微鏡下呈多彩狀(圖 3)。

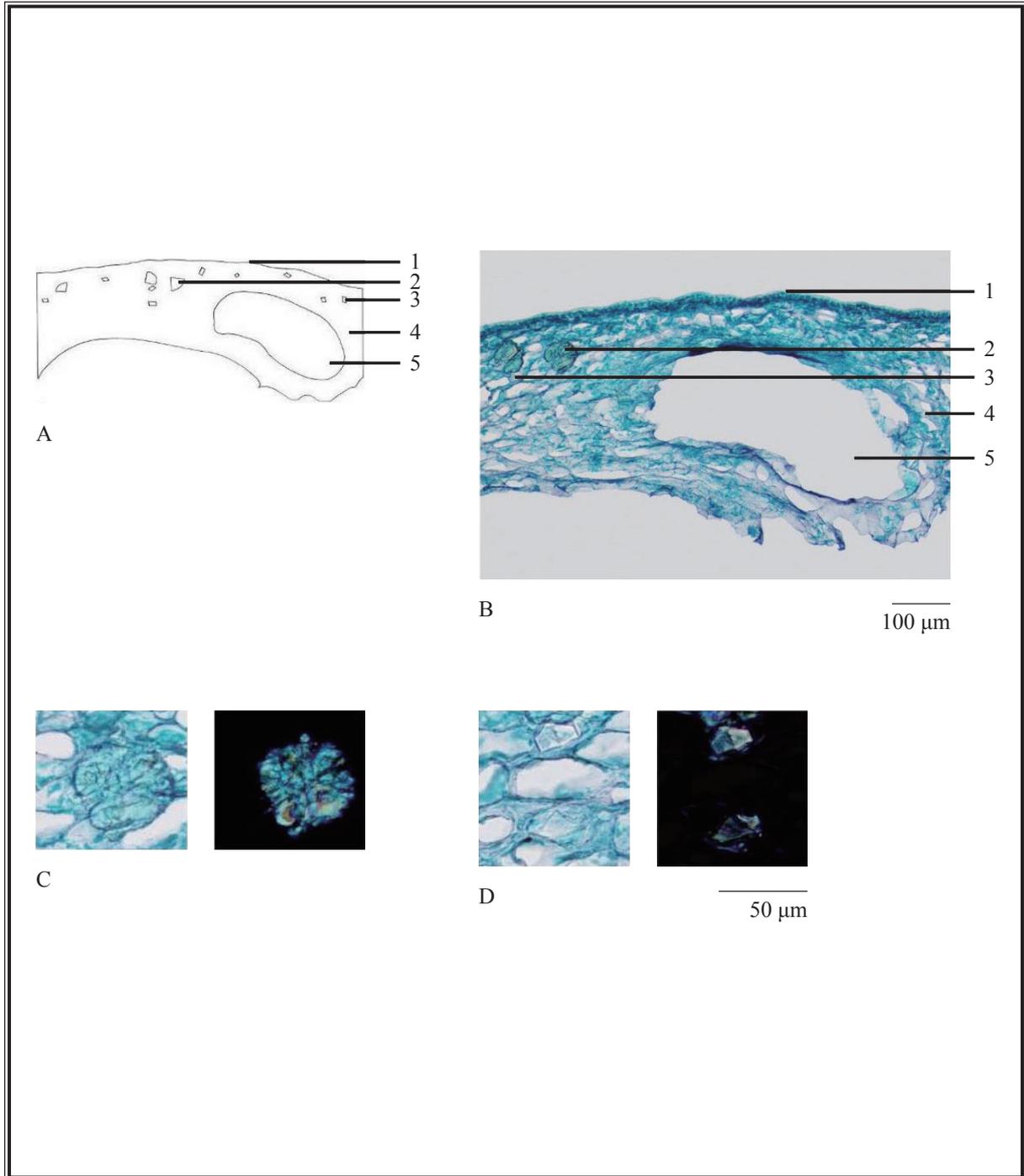


圖 2 橘紅橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖 B. 橫切面圖 C. 扇狀簇晶(光學及偏光顯微鏡下)

D. 草酸鈣方晶(光學及偏光顯微鏡下)

1. 表皮 2. 扇狀簇晶 3. 草酸鈣方晶 4. 薄壁細胞 5. 油室碎片

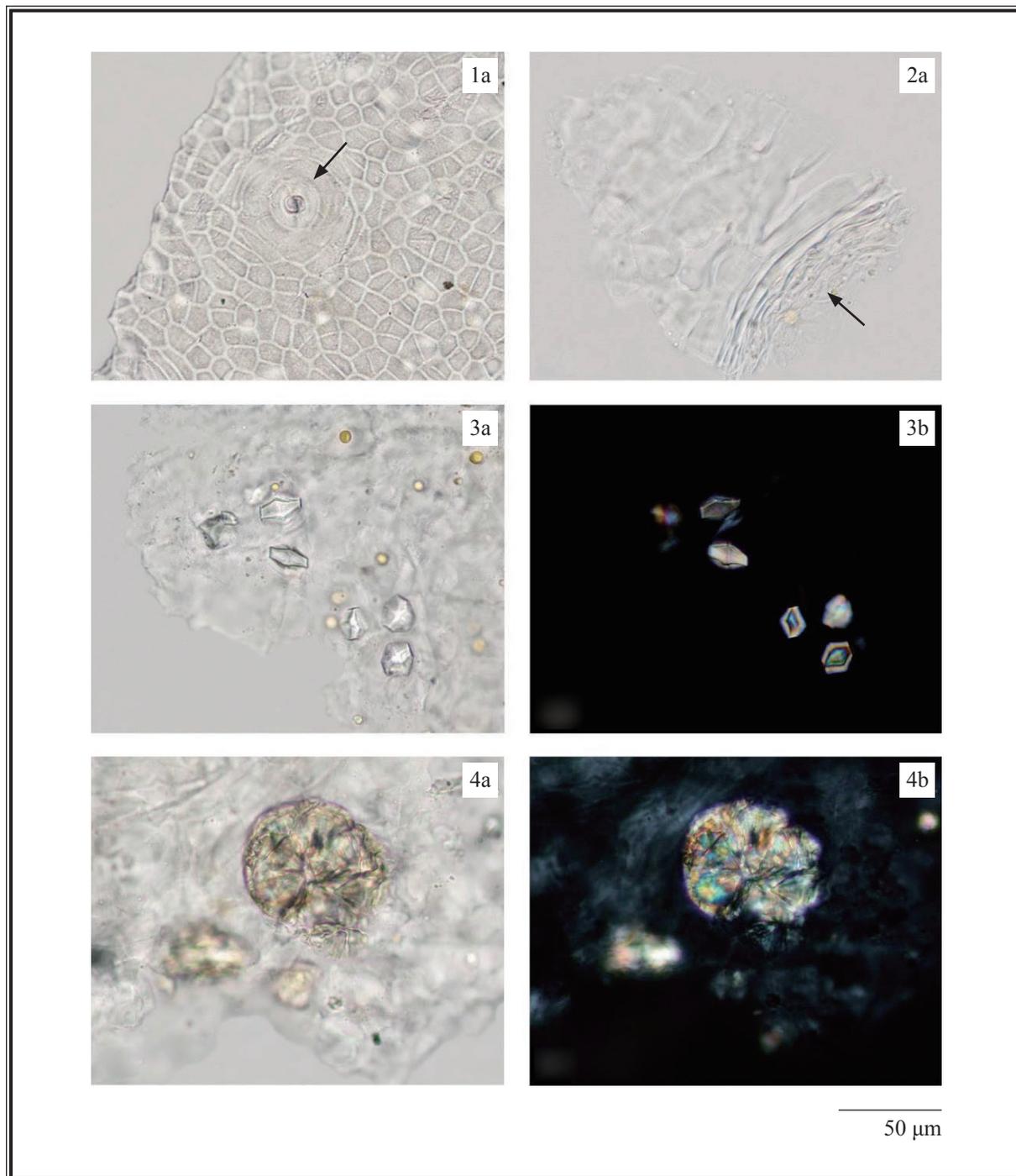


圖 3 橘紅粉末顯微特徵圖

1. 外果皮表皮細胞(氣孔→) 2. 油室碎片(→) 3. 草酸鈣方晶
4. 扇狀簇晶

a. 光學顯微鏡下特徵 b. 偏光顯微鏡下特徵

4.2 薄層色譜鑒別 [附錄 IV (A)]

對照品溶液

橙皮苷對照品溶液

取橙皮苷對照品(圖 4) 1.0 mg，溶解於 1 mL 甲醇中。

川陳皮素對照品溶液

取川陳皮素對照品(圖 4) 1.0 mg，溶解於 1 mL 甲醇中。

展開劑

製備二氯甲烷－甲醇－水(13:7:2, v/v)的混合溶液，取下層溶液備用。

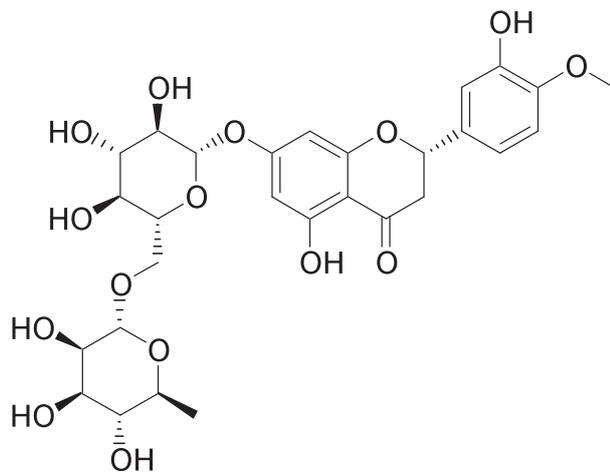
供試品溶液

取本品粉末 1.0 g，置 50-mL 錐形瓶中，加甲醇 10 mL，超聲(400 W)處理 30 分鐘。濾過，取濾液轉移於 100-mL 圓底燒瓶中，用旋轉蒸發器減壓蒸乾，殘渣溶於 1 mL 甲醇，用 0.45- μ m 微孔濾膜(nylon)濾過，即得。

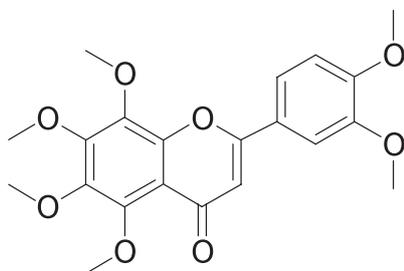
操作程序

照薄層色譜法 [附錄 IV (A)] 進行。分別吸取橙皮苷對照品溶液 10 μ L、川陳皮素對照品溶液 2 μ L 和供試品溶液 1 μ L，點於同一高效矽膠 F₂₅₄ 薄層板上。將薄層板置雙槽層析缸一槽中，加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 8 cm，取出，標記溶劑前沿，晾乾。置紫外光(254 nm)下檢視，並計算 R_f 值。

(i)



(ii)



(iii)

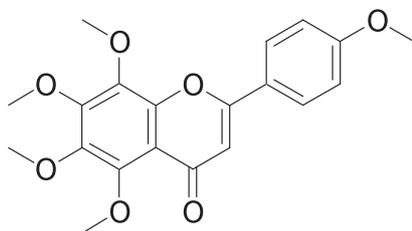


圖 4 化學結構式 (i) 橙皮苷 (ii) 川陳皮素 (iii) 橘皮素

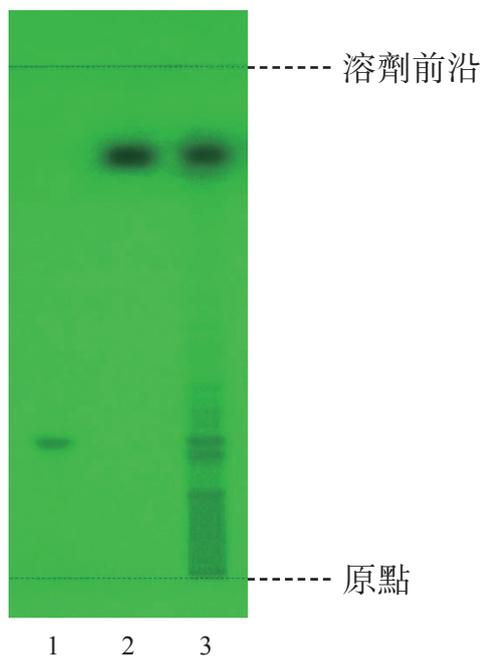


圖 5 橘紅提取液對照高效薄層色譜圖(在紫外光 254 nm 下檢視)

1. 橙皮苷對照品溶液 2. 川陳皮素對照品溶液 3. 供試品溶液

供試品色譜應顯出與橙皮苷和川陳皮素色澤相同、 R_f 值相應的特徵斑點或條帶(圖 5)。

4.3 高效液相色譜指紋圖譜法(附錄 XII)

對照品溶液

橙皮苷對照品溶液 *Std-FP* (125 mg/L)

取橙皮苷對照品 1.25 mg，溶解於 10 mL 甲醇中。

川陳皮素對照品溶液 *Std-FP* (3 mg/L)

取川陳皮素對照品 0.15 mg，溶解於 50 mL 甲醇中。

橘皮素對照品溶液 *Std-FP* (1 mg/L)

取橘皮素對照品(圖 4) 0.1 mg，溶解於 100 mL 甲醇中。

供試品溶液

取本品粉末 0.2 g，置 50-mL 離心管中，加甲醇 20 mL，超聲(400 W)處理 30 分鐘，離心 10 分鐘(約 $4000 \times g$)。濾過，取濾液轉移於 50-mL 量瓶中。重複提取 1 次，合併濾液，加甲醇至刻度，用 $0.45\text{-}\mu\text{m}$ 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 330 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠(5 μm) 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)	水 (%, v/v)	乙腈 (%, v/v)	洗脫
0 – 10	85 → 80	15 → 20	綫性梯度
10 – 25	80	20	等度
25 – 35	80 → 60	20 → 40	綫性梯度
35 – 55	60 → 45	40 → 55	綫性梯度

系統適用性要求

吸取橙皮苷對照品溶液 Std-FP、川陳皮素對照品溶液 Std-FP 和橘皮素對照品溶液 Std-FP 各 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：橙皮苷、川陳皮素和橘皮素的峰面積相對標準偏差均應不大於 5.0%；橙皮苷峰、川陳皮素峰和橘皮素峰的保留時間相對標準偏差均應不大於 2.0%；理論塔板數按橙皮苷峰、川陳皮素峰和橘皮素峰計算分別應不低於 10000、100000 和 100000。

供試品測試中 1 號峰、2 號峰和 3 號峰分別與其鄰近峰之間的分離度均應不低於 1.5 (圖 6)。

操作程序

分別吸取橙皮苷、川陳皮素、橘皮素對照品溶液 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 色譜圖中橙皮苷峰、川陳皮素峰和橘皮素峰的保留時間，及供試品溶液色譜圖中 3 個特徵峰(圖 6)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橙皮苷峰、川陳皮素峰和橘皮素峰。二色譜圖中橙皮苷峰、川陳皮素峰和橘皮素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。

橘紅提取液 3 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍見表 2。

表 2 橘紅提取液 3 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 (橙皮苷)	0.44	± 0.03
2 (指標成份峰, 川陳皮素)	1.00	-
3 (橘皮素)	1.10	± 0.03

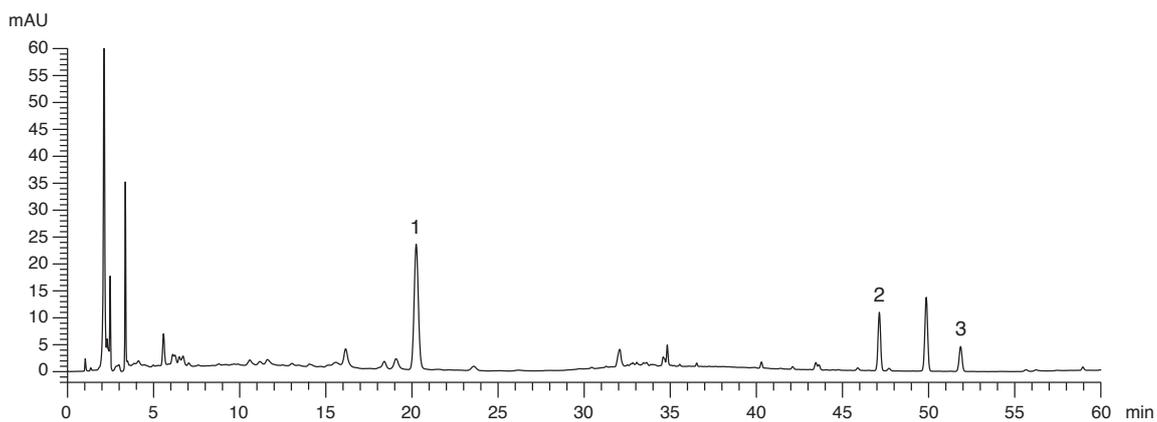


圖 6 橘紅提取液對照指紋圖譜

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 3 個特徵峰(圖 6)。

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 XVII)：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 5.0%。

酸不溶性灰分：不多於 1.0%。

5.7 水分 (附錄 X)

甲苯法：不多於 13.0%。

6. 浸出物 (附錄 XI)

水溶性浸出物 (熱浸法)：不少於 33.0%。

醇溶性浸出物 (熱浸法)：不少於 31.0%。

7. 含量測定

7.1 橙皮苷、川陳皮素和橘皮素含量測定

照附錄 IV (B) 進行。

對照品溶液

橙皮苷、川陳皮素和橘皮素混合對照品儲備液 *Std-Stock* (橙皮苷 500 mg/L、川陳皮素 12 mg/L 和橘皮素 5 mg/L)

精密稱取橙皮苷對照品 25.0 mg、川陳皮素對照品 0.6 mg 和橘皮素對照品 0.25 mg，溶解於 50 mL 甲醇中。

橙皮苷、川陳皮素和橘皮素混合對照品溶液 *Std-AS*

精密吸取橙皮苷、川陳皮素和橘皮素混合對照品儲備液適量，以甲醇稀釋製成含橙皮苷分別為 31、62、125、250、500 mg/L；含川陳皮素分別為 0.4、0.7、1.5、3、6 mg/L 和含橘皮素分別為 0.3、0.6、1.3、2.5、5 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 0.2 g，置 50-mL 離心管中，加甲醇 20 mL，超聲 (400 W) 處理 30 分鐘，離心 10 分鐘 (約 $4000 \times g$)。濾過，取濾液轉移於 50-mL 量瓶中。重複提取 1 次，合併濾液，加甲醇至刻度，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 330 nm；4.6 \times 250 mm 十八烷基鍵合硅膠 (5 μm) 填充柱；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)	水 (%, v/v)	乙腈 (%, v/v)	洗脫
0 – 10	85 → 80	15 → 20	綫性梯度
10 – 25	80	20	等度
25 – 35	80 → 60	20 → 40	綫性梯度
35 – 55	60 → 45	40 → 55	綫性梯度

系統適用性要求

將橙皮苷、川陳皮素和橘皮素混合對照品溶液 Std-AS (橙皮苷 125 mg/L、川陳皮素 1.5 mg/L 和橘皮素 1.3 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：橙皮苷、川陳皮素和橘皮素的峰面積相對標準偏差均應不大於 5.0%；橙皮苷峰、川陳皮素峰和橘皮素峰的保留時間相對標準偏差均應不大於 2.0%；理論塔板數按橙皮苷峰、川陳皮素峰和橘皮素峰計算分別應不低於 10000、100000 和 100000。

供試品測試中橙皮苷峰、川陳皮素峰和橘皮素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

將橙皮苷、川陳皮素和橘皮素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。分別以橙皮苷、川陳皮素和橘皮素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。與橙皮苷、川陳皮素和橘皮素混合對照品溶液 Std-AS 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橙皮苷峰、川陳皮素峰和橘皮素峰。二色譜圖中橙皮苷、川陳皮素和橘皮素相應峰的保留時間相差均應不大於 5.0%。測定峰面積，按附錄 IV (B) 公式分別計算供試品溶液中橙皮苷、川陳皮素和橘皮素的濃度 (mg/L)，並計算樣品中橙皮苷、川陳皮素和橘皮素的百分含量。

限度

按乾燥品計算，本品含橙皮苷 ($\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{15}$) 不少於 3.0%；川陳皮素 ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_8$) 和橘皮素 ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$) 的總量不少於 0.060%。

7.2 揮發油含量測定

精密稱取本品粉末 80 g，置 1000-mL 圓底燒瓶中，加水 500 mL 與玻璃珠數粒，振搖混合。照附錄 XIII (甲法) 測定。

限度

本品含揮發油不少於 0.27% (v/w)。