

枳椇子



圖 1 枳椇子外觀圖

A. 枳椇子 B. 種子放大圖(1 側面觀，2 表面觀)

1. 名稱

藥材正名：Hoveniae Semen

中文名：枳椇子

漢語拼音名：Zhijuzi

2. 來源

本品為鼠李科植物南枳椇 *Hovenia acerba* Lindl. 的乾燥成熟種子。秋季果實成熟時連同肉質花序軸一併採摘，曬乾後去除果皮，取種子再曬乾。

3. 性狀

本品呈扁圓形，長 2.8-5.7 mm，寬 2.2-5 mm，厚 0.9-2.6 mm。表面紅棕色、黃棕色或黑棕色，有光澤，可見散在凹點；背面稍隆起，腹面較平坦，有縱行隆起的種脊；基部凹陷處有點狀種臍，頂端有微凸的合點。質硬，不易破碎。氣微，味微澀（圖 1）。

4. 鑒別

4.1 顯微鑒別(附錄 III)

橫切面

種皮外表皮由 1 列柵狀細胞組成，外側具光輝帶，外被長條狀角質層。色素層細胞數列，近卵形或多角形，含紅棕色物；其內有薄壁細胞數列，不含色素。種皮內表皮由 1 列薄壁細胞組成。外胚乳細胞呈頽廢狀，有時含草酸鈣方晶。內胚乳細胞壁稍厚，含糊粉粒。子葉細胞壁薄，充滿糊粉粒；細小圓球狀結晶沿著子葉邊緣內側排列；種脊維管束可見（圖 2）。

粉末

黃棕色至紅棕色。種皮柵狀細胞表面觀呈多角形，壁厚，胞腔小；側面觀呈長條形，長 114-245 μm ，排列緊密，外被角質層，光輝帶明顯；偏光顯微鏡下呈多彩狀。色素細胞近卵形或多角形，含紅棕色物。圓球狀結晶細小，直徑 2-8 μm ；偏光顯微鏡下呈亮白色。子葉細胞類長方形或長卵形，壁薄，含細小圓球狀結晶及油滴。草酸鈣方晶直徑 2-11 μm ；偏光顯微鏡下呈多彩狀(圖 3)。

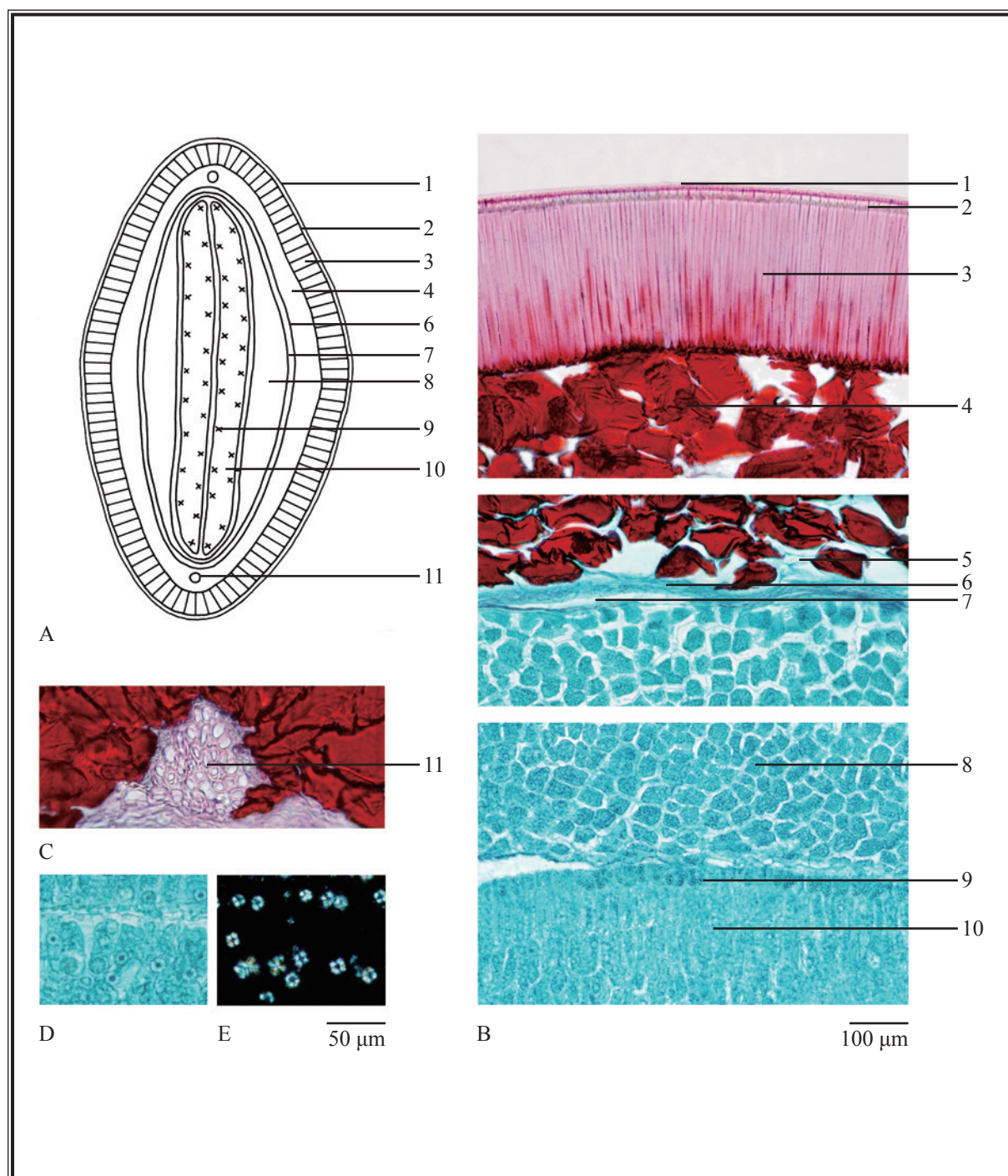


圖 2 枳椇子橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖 B. 橫切面圖 C. 種脊維管束 D. 圓球狀結晶(光學顯微鏡下)
E. 圓球狀結晶(偏光顯微鏡下)

1. 角質層 2. 光輝帶 3. 種皮外表皮(柵狀組織) 4. 色素層 5. 薄壁細胞
6. 種皮內表皮 7. 外胚乳 8. 內胚乳 9. 圓球狀結晶 10. 子葉 11. 種脊維管束

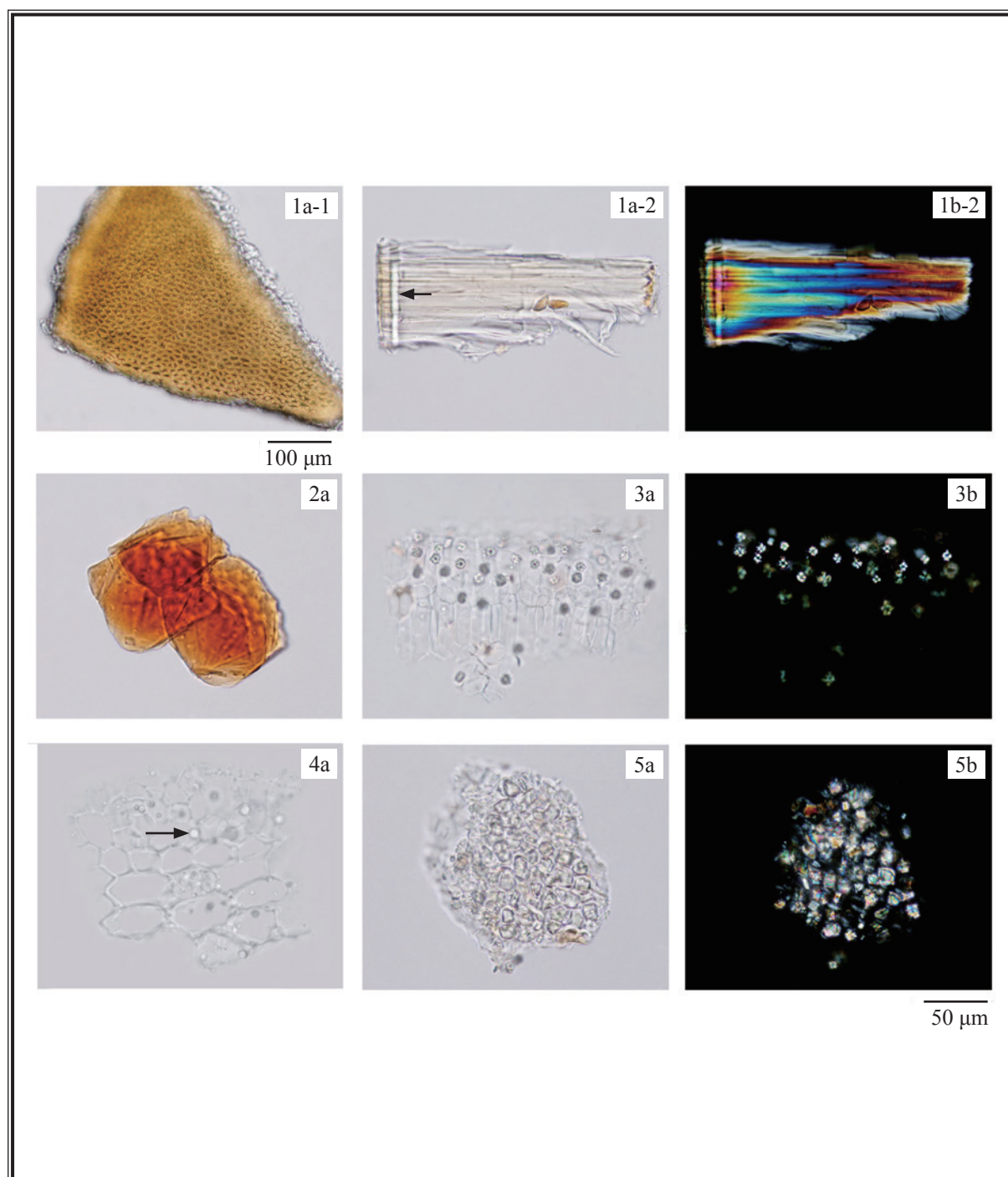


圖 3 枳椇子粉末顯微特徵圖

1. 種皮柵狀細胞(1-1 表面觀，1-2 側面觀) (光輝帶→)
2. 色素細胞 3. 圓球狀結晶 4. 子葉細胞(油滴→) 5. 草酸鈣方晶

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

二氫楊梅素對照品溶液

取二氫楊梅素對照品 (圖 4) 1.0 mg，溶解於 1 mL 甲醇中。

展開劑

製備二氯甲烷－乙酸乙酯－甲酸 (10:8:5, v/v) 的混合溶液。

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，置 60°C 水浴加熱 30 分鐘，冷卻至室溫。濾過，取濾液轉移於 50-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。分別吸取二氫楊梅素對照品溶液和供試品溶液各 2 μ L，點於同一高效硅膠 F_{254} 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 (366 nm) 下檢視，並計算 R_f 值。

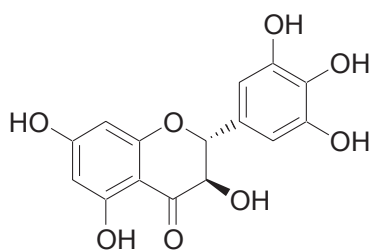


圖 4 二氫楊梅素化學結構式

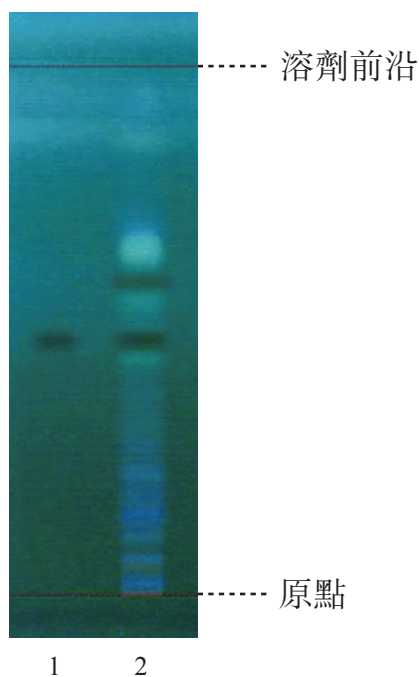


圖 5 枳椇子提取液對照高效薄層色譜圖（在紫外光 366 nm 下檢視）

1. 二氫楊梅素對照品溶液 2. 供試品溶液

供試品色譜應顯出與二氫楊梅素色澤相同、 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

二氫楊梅素對照品溶液 *Std-FP* (30 mg/L)

取二氫楊梅素對照品 0.3 mg，溶解於 10 mL 50% 甲醇－甲酸(99.9:0.1, v/v) 的混合溶液中。

供試品溶液

取本品粉末 0.2 g，置 50-mL 離心管中，加 50% 甲醇 15 mL，超聲(400 W)處理 30 分鐘，離心 10 分鐘(約 $3000 \times g$)。取上清液轉移於 50-mL 量瓶中，重複提取 2 次，合併上清液，加 50% 甲醇至刻度，用 0.45- μ m 微孔濾膜(nylon)濾過，即得。

色譜系統

液相色譜：二極管陣列檢測器，檢測波長 290 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠(5 μ m)填充柱；柱溫 30°C；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 (%, v/v)	乙腈 (%, v/v)	洗脫
0 – 35	88 → 80	12 → 20	綫性梯度
35 – 45	80 → 35	20 → 65	綫性梯度
45 – 50	35 → 5	65 → 95	綫性梯度

系統適用性要求

吸取二氫楊梅素對照品溶液 *Std-FP* 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：二氫楊梅素的峰面積相對標準偏差應不大於 5.0%；二氫楊梅素峰的保留時間相對標準偏差應不大於 2.0%；理論塔板數按二氫楊梅素峰計算應不低於 18000。

供試品測試中 1 號峰與鄰近峰之間的分離度應不低於 1.5 (圖 6)。

操作程序

分別吸取二氫楊梅素對照品溶液 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 色譜圖中二氫楊梅素峰的保留時間，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，與相對應對照品溶液 Std-FP 色譜圖中二氫楊梅素峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中二氫楊梅素峰。二色譜圖中二氫楊梅素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。

枳椇子提取液 3 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍見表 2。

表 2 枳椇子提取液 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 (指標成份峰，二氫楊梅素)	1.00	-
2	1.16	± 0.03
3	1.79	± 0.03

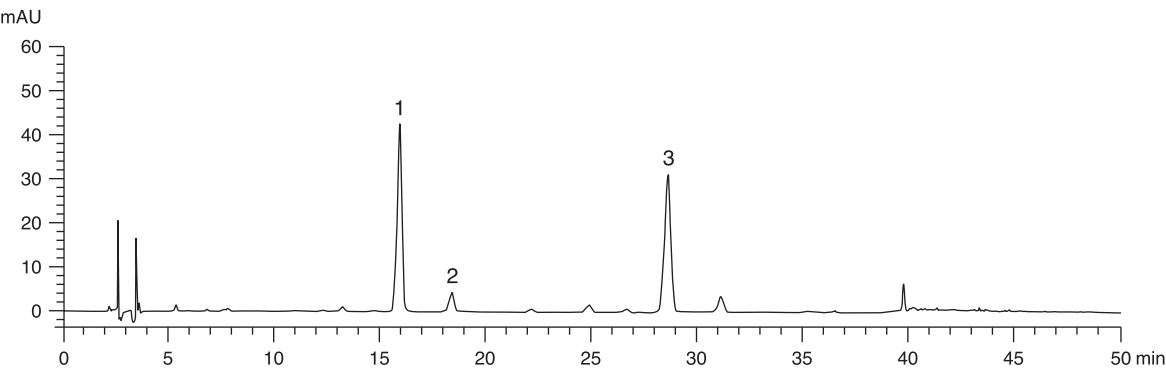


圖 6 枳椇子提取液對照指紋圖譜

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 XVI)：應符合有關規定。

5.5 雜質(附錄 VIII)：不多於 4.0%。

5.6 灰分(附錄 IX)

總灰分：不多於 3.0%。

酸不溶性灰分：不多於 0.5%。

5.7 水分(附錄 X)

烘乾法：不多於 12.0%。

6. 浸出物(附錄 XI)

水溶性浸出物(冷浸法)：不少於 4.0%。

醇溶性浸出物(冷浸法)：不少於 5.0%。

7. 含量測定

照附錄 IV (B) 進行。

對照品溶液

二氫楊梅素對照品儲備液 *Std-Stock* (400 mg/L)

精密稱取二氫楊梅素對照品 4.0 mg，溶解於 10 mL 50% 甲醇 – 甲酸(99.9:0.1, v/v) 的混合溶液中。

二氫楊梅素對照品溶液 Std-AS

精密吸取二氫楊梅素對照品儲備液適量，以 50% 甲醇 – 甲酸 (99.9:0.1, v/v) 的混合溶液稀釋製成含二氫楊梅素分別為 7.5、15、30、60、120 mg/L 系列的對照品溶液。

供試品溶液

精密稱取本品粉末 0.2 g，置 50-mL 離心管中，加 50% 甲醇 15 mL，超聲 (400 W) 處理 30 分鐘，離心 10 分鐘 (約 3000 × g)。取上清液轉移於 50-mL 量瓶中，重複提取 2 次，合併上清液，加 50% 甲醇至刻度，用 0.45-μm 微孔濾膜 (nylon) 濾過，即得。

色譜系統

液相色譜：二極管陣列檢測器，檢測波長 290 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠 (5 μm) 填充柱；柱溫 30°C；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)	0.1% 磷酸 (%, v/v)	乙腈 (%, v/v)	洗脫
0 – 35	88 → 80	12 → 20	綫性梯度
35 – 45	80 → 35	20 → 65	綫性梯度
45 – 50	35 → 5	65 → 95	綫性梯度

系統適用性要求

將二氫楊梅素對照品溶液 Std-AS (30 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：二氫楊梅素的峰面積相對標準偏差應不大於 5.0%；二氫楊梅素峰的保留時間相對標準偏差應不大於 2.0%；理論塔板數按二氫楊梅素峰計算應不低於 18000。

供試品測試中二氫楊梅素峰與鄰近峰之間的分離度應不低於 1.5 (圖 7)。

標準曲綫

將二氫楊梅素系列對照品溶液 Std-AS 各 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。以二氫楊梅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。與二氫楊梅素對照品溶液 Std-AS 色譜圖中二氫楊梅素峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中二氫楊梅素峰(圖 7)。二色譜圖中二氫楊梅素相應峰的保留時間相差應不大於 5.0%。測定峰面積，按附錄 IV (B) 公式計算供試品溶液中二氫楊梅素的濃度(mg/L)，並計算樣品中二氫楊梅素的百分含量。

限度

按乾燥品計算，本品含二氫楊梅素 ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8$) 不少於 0.42%。

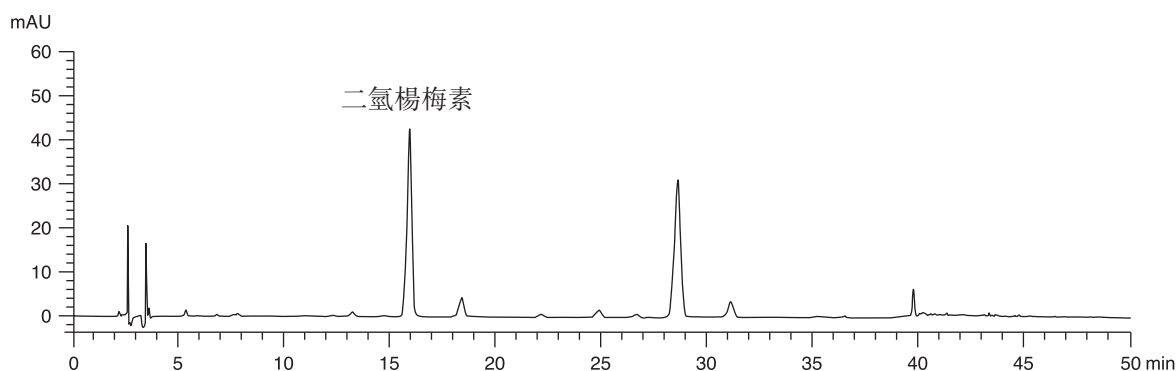


圖 7 枳椇子提取液對照含量測定色譜圖