

中國醫藥大學藥學院
中國藥學暨中藥資源學系碩士論文
編號：ICPS-M391

指導教授：張永勳 教授
共同指導教授：何玉鈴 副教授

枳實與其混淆藥材之鑑別及品質評估

Identification and Quality Control of Aurantii Immaturus
Fructus and Misused Related Species

研究生：蔡炎璋

Yen-Chang Tsai

中華民國 102 年 7 月

謝辭

提起筆寫謝辭，竟是如此感動。回首二年碩士生涯，最要感謝指導教授張永勳老師與共同指導教授何玉鈴老師，不僅在日常待人處事的提點關懷，繁忙中仍不忘檢視論文進度，使我獲益良多。感謝中藥所的各位老師謝明村、彭文煌、吳啟瑞、鄭寶雲、劉淑鈴、黃冠中、林民昆、張文德、李孟修、陳昱璋、游邦照、柯裕仁、郭悅雄、黃慧琪及系主任郭昭麟老師等之專業領域教學。中醫系江素嫻、張賢哲老師的國際視野；藥學系余建志、廖江川老師、明通製藥張光雄董事長、勝昌製藥李威著總經理、藥檢局張憲昌、顧祐瑞老師的實務經驗等，使實驗之各方面得以順利進行。

實驗室學長姐：駿彬、尚志、仁傑、世勳、聖剛、兆群、朝駿、繼仁、立嘉、坤璋、勇嘉、州凱、建凱、列慶、秀昀、道威、祐田、昱瑋、家茹、香秀、靜瑩、昆錚、美勳、琳珍、玫伶的耐心指導；同窗：佳欣、于軒、月柔、筱豔、佩蓁、思雯、于傑、奕緯、秉暉、秉宸、銘輝、柏鈞彼此鼓勵；學弟妹：旻峰、雅玲、宜薇、皓澤、晉維、Anna 的及時幫助；助理：俊評、國倫、國元、廣洋、趙揚、學文、玉茹、君品、怡倩、文佳、家瑜、懿文、蕙如、惠薰、怡蓁、虹儀、欣儀的職場哲學等，讓我的實驗室生活多彩多姿。

最後，感謝我的家人，一路走來的支持與包容，始得完成學業。「沒有你們就沒有我」！僅以此論文獻給所有關心我的師長及朋友們，謝謝你們！

蔡炎璋 謹誌 2013.7

目 錄

| | |
|------------------------------|------|
| 目 錄..... | i |
| 圖目錄..... | vi |
| 表目錄..... | x |
| 略字表..... | xi |
| 摘要..... | xii |
| Abstract..... | xiii |
| 第一章 緒論..... | 1 |
| 第二章 總論..... | 2 |
| 第一節 枳實本草考察..... | 2 |
| 一、歷代本草所錄枳實原文..... | 4 |
| 二、枳實之本草系統圖..... | 12 |
| 三、枳實之本草考察..... | 13 |
| 第二節 中國產枳實之藥用植物學考察..... | 18 |
| 一、芸香科(Rutaceae)..... | 20 |
| 二、枳屬(<i>Poncirus</i>)..... | 21 |
| 三、柑橘屬(<i>Citrus</i>)..... | 25 |
| 第三節 臺灣產芸香科植物考察..... | 33 |

| | |
|------------------------------|----|
| 一、柑橘屬(<i>Citrus</i>)..... | 36 |
| 第四節 枳實之生藥學文獻考察..... | 41 |
| 一、基原..... | 41 |
| 二、一般性狀..... | 41 |
| 三、鑑別..... | 41 |
| 第五節 枳實之成分及藥理學文獻考察..... | 45 |
| 一、成分..... | 45 |
| 二、藥理..... | 47 |
| 三、成分之藥理作用..... | 50 |
| 第三章 實驗材料與方法..... | 51 |
| 第一節 枳實材料之收集..... | 51 |
| 第二節 枳實之顯微鑑別..... | 52 |
| 一、組織冷凍切片..... | 52 |
| 二、粉末鏡檢..... | 54 |
| 第三節 薄層層析(TLC)之指標成分鑑定..... | 55 |
| 一、檢液之製備..... | 55 |
| 二、標準品之製備..... | 55 |
| 三、層析條件..... | 56 |
| 第四節 高效液相層析(HPLC)之指標成分測定..... | 57 |

| | |
|----------------------|----|
| 一、檢液之製備 | 57 |
| 二、標準品配製 | 57 |
| 三、檢量線 | 58 |
| 四、使用儀器 | 59 |
| 五、分析條件 | 59 |
| 六、藥材指標成分定量 | 60 |
| 第五節 枳實之黃麴毒素檢驗 | 61 |
| 一、化學試劑 | 61 |
| 二、實驗儀器 | 61 |
| 三、實驗方法 | 62 |
| 第六節 枳實之抗氧化含量評估 | 64 |
| 一、化學試劑 | 64 |
| 二、實驗儀器 | 64 |
| 三、實驗方法 | 65 |
| 第七節 枳實之抗氧化活性評估 | 67 |
| 一、化學試劑 | 67 |
| 二、實驗儀器 | 67 |
| 三、實驗方法 | 68 |
| 第四章 結果 | 69 |

| | |
|---|-----|
| 第一節 顯微鑑別 | 69 |
| 一、酸橙 | 69 |
| 二、甜橙 | 71 |
| 三、綠衣枳實 | 73 |
| 第二節 枳實與其混淆藥材薄層層析之指標成分鑑定 | 75 |
| 一、萃取方法之比較 | 75 |
| 二、展開溶媒系統之比較 | 79 |
| 第三節 枳實與其混淆藥材高效液相層析之指標成分測定 | 85 |
| 一、標準品 naringin (柚皮苷)、hesperidin (橙皮苷)、 neohesperidin (新橙皮苷)、synephrine (辛弗林)之高效液 相色譜層析圖 | 85 |
| 二、檢量線之繪製 | 87 |
| 三、指標成分之定性及定量 | 89 |
| 第四節 枳實之黃麴毒素檢驗 | 95 |
| 一、混合標準品(Aflatoxin B ₁ 、B ₂ 、G ₁ 、G ₂)對照 | 95 |
| 二、檢量線之繪製 | 96 |
| 三、黃麴毒素定性及定量部分 | 101 |
| 第五節 枳實之抗氧化成分含量測定 | 102 |
| 第六節 枳實之抗氧化成分活性評估 | 105 |

| | |
|----------------|-----|
| 第五章 討論 | 106 |
| 第六章 結論 | 109 |
| 第七章 參考文獻 | 111 |



圖目錄

| | |
|--|----|
| 圖 一、本草圖經之(A)枳實 (B)枳殼 | 2 |
| 圖 二、本草綱目(A)枳實(枳殼) (B)枸橘..... | 3 |
| 圖 三、枳實之本草系統圖 | 12 |
| 圖 四、中國植物誌之枸橘圖 | 24 |
| 圖 五、臺灣植物誌之酸橙圖 | 38 |
| 圖 六、甜橙 <i>Citrus sinensis</i> Osbeck | 39 |
| 圖 七、甜橙 <i>Citrus sinensis</i> Osbeck 之花..... | 40 |
| 圖 八、甜橙 <i>Citrus sinensis</i> Osbeck 之果實..... | 40 |
| 圖 九、標準品結構 | 58 |
| 圖 十、酸橙(<i>Citrus aurantium</i> L.)組織橫切面 | 69 |
| 圖 十一、酸橙(<i>Citrus aurantium</i> L.)粉末鑑別特徵 | 70 |
| 圖 十二、甜橙(<i>Citrus sinensis</i> Osbeck)組織橫切面 | 71 |
| 圖 十三、甜橙(<i>Citrus sinensis</i> Osbeck)粉末鑑別特徵..... | 72 |
| 圖 十四、綠衣枳實(<i>Poncirus trifoliata</i> Raf.)組織橫切面 | 73 |
| 圖 十五、綠衣枳實(<i>Poncirus trifoliata</i> Raf.)粉末鑑別特徵..... | 74 |
| 圖 十六、自行開發萃取方法之薄層層析圖 | 76 |
| 圖 十七、綠衣枳實、酸橙及甜橙各三批之薄層層析圖 | 77 |
| 圖 十八、臺灣產甜橙與本實驗甜橙三批比較之薄層層析圖 | 78 |

| | |
|---|----|
| 圖 十九、萃取樣品在展開溶媒一之薄層層析圖 | 79 |
| 圖 二十、萃取樣品在展開溶媒二之薄層層析圖 | 80 |
| 圖 二十一、萃取樣品在展開溶媒三之薄層層析圖 | 81 |
| 圖 二十二、酸橙添加標準品之確認試驗層析圖 | 82 |
| 圖 二十三、甜橙添加標準品之確認試驗層析圖 | 83 |
| 圖 二十四、綠衣枳實添加標準品之確認試驗層析圖 | 84 |
| 圖 二十五、枳實之指標成分之層析圖 | 85 |
| 圖 二十六、Neohesperidin (新橙皮苷)之 HPLC 色譜層析圖 | 86 |
| 圖 二十七、酸橙②之 HPLC 色譜層析圖 | 86 |
| 圖 二十八、酸橙②添加 neohesperidin(新橙皮苷)之確認試驗層析圖 | 86 |
| 圖 二十九、Naringin(柚皮苷)之檢量線 | 87 |
| 圖 三十、Hesperidin (橙皮苷)之檢量線 | 87 |
| 圖 三十一、Neohesperidin (新橙皮苷)之檢量線 | 88 |
| 圖 三十二、Synephrine (辛弗林)之檢量線 | 88 |
| 圖 三十三、酸橙(<i>Citrus aurantium</i> L.) ①HPLC 層析圖 | 90 |
| 圖 三十四、酸橙(<i>Citrus aurantium</i> L.) ②HPLC 層析圖 | 90 |
| 圖 三十五、酸橙(<i>Citrus aurantium</i> L.) ③HPLC 層析圖 | 90 |
| 圖 三十六、甜橙(<i>Citrus sinensis</i> Osbeck) ①HPLC 層析圖 | 91 |
| 圖 三十七、甜橙(<i>Citrus sinensis</i> Osbeck) ② HPLC 層析圖 | 91 |

| | |
|--|----|
| 圖 三十八、甜橙(<i>Citrus sinensis</i> Osbeck) ③ HPLC 層析圖..... | 91 |
| 圖 三十九、綠衣枳實(<i>Poncirus trifoliata</i> Raf.) ①HPLC 層析圖..... | 92 |
| 圖 四十、綠衣枳實(<i>Poncirus trifoliata</i> Raf.) ②HPLC 層析圖..... | 92 |
| 圖 四十一、綠衣枳實(<i>Poncirus trifoliata</i> Raf.) ③HPLC 層析圖..... | 92 |
| 圖 四十二、抽驗市售科學中藥之 HPLC 層析圖..... | 94 |
| 圖 四十三、檢品黃麴毒素標準品 B ₁ 、B ₂ 、G ₁ 、G ₂ 之 HPLC 層析圖 | 95 |
| 圖 四十四、黃麴毒素 G ₂ 之檢量線..... | 96 |
| 圖 四十五、黃麴毒素 G ₁ 之檢量線..... | 96 |
| 圖 四十六、黃麴毒素 B ₂ 之檢量線..... | 97 |
| 圖 四十七、黃麴毒素 B ₁ 之檢量線..... | 97 |
| 圖 四十八、酸橙檢品①黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖..... | 98 |
| 圖 四十九、酸橙檢品②黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(G ₁)..... | 98 |
| 圖 五十、酸橙檢品③黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(G ₁)..... | 98 |
| 圖 五十一、甜橙檢品①黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(G ₂)..... | 99 |
| 圖 五十二、甜橙檢品②黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖..... | 99 |
| 圖 五十三、甜橙檢品③黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖..... | 99 |
| 圖 五十四、綠衣枳實檢品①黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(B ₁)...100 | |
| 圖 五十五、綠衣枳實檢品②黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(B ₂)...100 | |
| 圖 五十六、綠衣枳實檢品③黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(G ₂)...100 | |

| | |
|----------------------------|-----|
| 圖 五十七、Gallic acid 檢量線..... | 103 |
| 圖 五十八、Rutin 檢量線 | 103 |
| 圖 五十九、DPPH 自由基的清除率 | 105 |



表目錄

| | |
|--|-----|
| 表 一、枳實性味、藥效整理 | 15 |
| 表 二、枳實方用整理 | 16 |
| 表 三、枳實禁忌整理 | 17 |
| 表 四、中國產枳屬植物之檢索表 | 22 |
| 表 五、中國產柑橘屬植物之檢索表 | 27 |
| 表 六、中國產枳實的原植物種類 | 32 |
| 表 七、臺灣產芸香科植物之檢索表 | 34 |
| 表 八、臺灣產柑橘屬植物之檢索表 | 36 |
| 表 九、枳實的直觀鑑定整理 | 44 |
| 表 十、展開溶媒配製及呈色方法 | 56 |
| 表 十一、標準品之有效線性範圍 | 89 |
| 表 十二、各類藥材其指標成分含量 | 93 |
| 表 十三、酸橙及甜橙藥材之 synephrine (辛弗林)含量 | 93 |
| 表 十四、黃麴毒素標準品之有效線性範圍 | 98 |
| 表 十五、各藥材其黃麴毒素檢驗含量 | 101 |
| 表 十六、各檢品之甲醇萃取率 | 102 |
| 表 十七、分類化合物的含量 | 104 |

略字表

| | |
|------------------|--|
| BHT | Butylated Hydroxy Toluene |
| CA | <i>Citrus aurantium</i> L. |
| cr | crystal |
| CS | <i>Citrus sinensis</i> Osbeck |
| DPPH | 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl |
| ELISA | Enzyme-linked immunosorbent assay |
| ep | epidermis |
| h | hair |
| HPLC | High-Performance Liquid Chromatography |
| LD ₅₀ | Lethal Dose 50 |
| mec | mesocarp |
| MI | Microscopic Identification |
| OCT | Optimal Cutting temperature solution |
| or | oil resevoir |
| PT | <i>Poncirus trifoliata</i> Raf. |
| SDS | Sodium Dodecyl Sulfonate |
| TLC | Thin layer Chromatography |
| UV-Vis | Ultraviolet-Visible |
| vb | vascular bundle |

摘要

枳實為芸香科(Rutaceae)植物酸橙 *Citrus aurantium* L.及其栽培變種或甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck 之乾燥幼果。夏季五~六月收集自落的幼果，除去雜質，自中部橫切為兩半，曬乾或低溫乾燥。較小者直接曬乾或低溫乾燥。枳實為中醫臨床常用藥物之一，功效有破氣消積，化痰散痞。目前市場上枳實藥材之使用，有嚴重混用與誤用之情形。

由於枳實在中藥及臨床應用歷史悠久，具有廣泛的藥用價值，為確保臨床用藥的安全有效，對枳實正品（酸橙及甜橙）及常見之誤用品(綠衣枳實 *Poncirus trifoliata* Raf.)做進一步之評估比較。檢測方法包括：品質評估、安全性評估、活性評估。品質評估包括：外部形態特徵(酸橙、甜橙瓢囊數均大於 8，綠衣枳實有毛茸)、顯微鑑別(甜橙粉末扇形橙皮苷結晶遍佈，綠衣枳實果皮存在非腺毛)、薄層層析法(正丁醇：水：冰醋酸(7：2：1)展開溶液確認基原)、高效液相層析法(綠衣枳實未檢出藥典規範之辛弗林成分)。活性評估測定包括：DPPH 自由基清除能力(依序為酸橙 > 甜橙 > 綠衣枳實)、總黃酮含量(酸橙為三者中最高)、總多酚類含量(綠衣枳實為三者中最高)。黃麴毒素之檢測對枳實藥材(9批中檢出6批)進行安全性評估。藉由本研究的方法與結果，可做為國人對枳實的區分以及市售枳實的基原和品質優劣比較之參考。

Abstract

Aurantii Immaturus Fructus, of the Rutaceae family, is the immature fruit of the cultivars of *Citrus aurantium* L. or *Citrus sinensis* Osbeck. It is harvested in the summer from May to June. Following the collection of the fallen young fruit, impurities are removed and the fruit is centrally crosscut into two halves to either be dried by the sun or via low-temperature. Smaller fruits are directly dried without halving. Aurantii Immaturus Fructus is frequently used clinically in traditional Chinese medicine to break qi and accumulation, promote digestion, and resolve phlegm. However, Aurantii Immaturus Fructus in today's herbal market often consists of a mixture of different herbs, or is altogether another herb.

Aurantii Immaturus Fructus is a commonly used Chinese crude drug, utilized since ancient times for its therapeutic effect by the general public as well as in clinical settings. To guarantee that Aurantii Immaturus Fructus is both safe and effective, evaluative comparisons were made between Aurantii Immaturus Fructus (of both *Citrus aurantium* L. and *Citrus sinensis* Osbeck) and *Poncirus trifoliata* Raf., a fruit commonly mistaken for the crude drug. Quality control, safety, and medicinal evaluations were carried out. Quality control assays included characterizing external morphological traits (only *Citrus aurantium* L. and *Citrus sinensis* Osbeck had more than 8 segments, and having hairs was unique to *Poncirus trifoliata* Raf.), microscopic identification (unique traits identified were fan shaped hesperidin crystal throughout *C. sinensis* powder, nonglandular hairs on *Poncirus trifoliata* Raf. peel, and a

large mesocarp in *C. aurantium*), thin layer chromatography (developing solution of butanol : water : glacial acetic acid [7 : 2 : 1] was used to confirmed each drug's identity), and high performance liquid chromatography (synephrine, found in Aurantii Immaturus Fructus in accordance to Pharmacopoeia specifications, was not detected in *P. trifoliata* Raf.). Safety inspections tested the type(s) and level(s) of aflatoxins in each drug (of the 9 batches, aflatoxins were detected in 6). Activity assessments included tests of DPPH free radical scavenging activity (the order of highest activity to lowest was *C. aurantium*, *C. sinensis*, *P. trifoliata*), total flavonoid contents (ordered from highest to lowest: *C. aurantium*, *C. sinensis*, *P. trifoliata*.), and total polyphenol contents (ordered from highest to lowest: *P. trifoliata*, *C. sinensis*, *C. aurantium*). Through this study, an understanding of Aurantii Immaturus Fructus sold in the Taiwanese herbal market, in terms of origin, safety, and medicinal effects, was obtained. The results of this study can be used to provide references to the authentication and quality evaluation of Aurantii Immaturus Fructus sold in Taiwan.

第一章 緒論

枳實為臨床常用中藥，臺灣中藥典 2013 年版^[1]與中華人民共和國藥典 2010 年版^[2]共同收載：枳實功能破氣消積，化痰散痞。枳殼理氣寬中，行滯消脹。其相同來源為芸香科植物酸橙 *Citrus aurantium* L. 的乾燥幼果(枳實)或未成熟果實(枳殼)。宋代本草衍義：枳實、枳殼一物也，小則其性酷而速，大則其性詳而緩。說明了來自同一植物的果實，其療效因採收期不同而異，藥名也有所區別^[3]。

柑橘屬植物的天然分布在中國大致以秦嶺-淮河為界，古云：江南為橘，江北為枳。農人嫁接橘至枳(砧木)後，在長江以南尚可存活，移至江北則難以抵禦寒冷，隔年春天枳重新發芽為枳(枸橘)。

魏晉南北朝以前枳實來源為枸橘，宋代以後枳實則以酸橙為主流正品。今臺灣市場品多混淆使用^[4]，近年來國人對中藥品質管制以及用藥安全越來越重視。梁·陶弘景云：眾醫都不識藥，唯聽市人，市人又不辨究，皆委采送之家。采送之家，傳習造作，真偽好惡莫測^[5]。因此，為了確保用藥品質，本論文分別對臺灣中藥典收載枳實與常見混淆藥材研究基原、形態學、顯微鑑別外，並進行成分分析、抗氧化活性及安全性評估。希望藉由本研究，可做為國人對市售枳實的基原辨別和評價藥材品質參考。

第二章 總論

第一節 枳實本草考察

本品入藥始載於神農本草經，列木部中品。最早對枳實有圖和形態說明的是宋·本草圖經^[6]，其所附圖“成州枳實”和“汝州枳殼”，成州指今甘肅成縣，汝州指今河南臨汝；並描述枳實：如橘而小，高亦五、七尺，葉如橙，多刺，春生白花，至秋成實。九月、十月採，陰乾。觀察二圖，葉皆為三出複葉，多刺，且“成州枳實”花果並存，這些特點均與芸香科植物枸橘 *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.的形態符合。

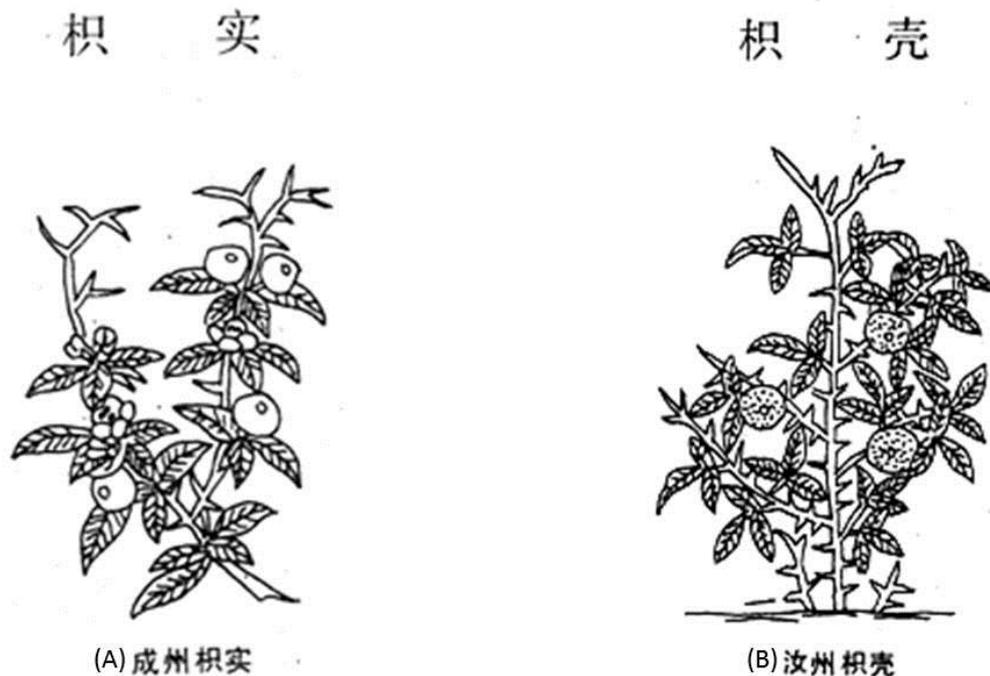


圖 一、本草圖經^[6]之(A)枳實 (B)枳殼

魏晉南北朝以前枳實、枳殼來源為枸橘 *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.，明代李時珍·本草綱目^[7]將枸橘另列專條，釋名臭橘，演變至今則以酸橙 *Citrus aurantium* L. 及其變種為主流正品。甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck 作為枳實來源首收載於中華人民共和國藥典 1985 年版^[8]。



圖二、本草綱目^[9] (A)枳實(枳殼) (B)枸橘

唐·蘇敬·新修本草：枳實，日乾乃得，陰便濕爛，用當去核及中穰乃佳，今云用枳殼乃耳，若稱枳實需合穰用，殊不然誤也。可知在唐代已有枳實、枳殼兩個不同名字^[10]。宋·沈括·補筆談云：六朝以前醫方唯有枳實，無枳殼，後人用枳之小嫩者為枳實，大者為枳殼。說明了枳實、枳殼係來自同一植物的果實。

宋·開寶本草以枳殼與枳實”主療稍別”，將枳殼另列專條。

一、歷代本草所錄枳實原文

神農本草經^[11-13]

枳實。味苦、寒。無毒。治大風在皮膚中，如麻豆苦癢。除寒熱結，止利，長肌肉，利五臟。益氣，輕身。除胸脅痰癖。逐停水，破結實，消脹滿。心下急痞痛，逆氣，脅風痛。安胃氣，止瀉泄。明目。生川澤。九月、十月採，陰乾。

名醫別錄：九月、十月採，陰乾。案說文云：枳，木似橘。周禮云：橘踰淮而化為枳。沈括·補筆談云：六朝以前醫方唯有枳實無枳殼，後人用枳之小嫩者為枳實，大者為枳殼。

吳普本草：枳實苦。雷公酸，無毒。李氏大寒，九月十月采陰乾。

雷公炮炙論^[14]

雷斅曰：枳實、枳殼性效不同，若使枳實，取辛、苦、酸，并有隙油(果皮細孔裡有油漬)者，要陳久年深者為佳，不去穰核，以麥麩炒至麩焦去麩用。陶弘景曰：枳實采破令乾，除核微炙令乾，用以陳者為良，俗方多用，道家不須。(由於藥材混收，可能較難以買到道地的藥材)

本草經集注^[15]

枳實味苦，酸，寒，微寒無毒，主大風在皮膚中，如麻豆苦癢，除寒熱熱結，止痢長肌肉，利五臟，益氣輕身，除胸脇痰癖，逐停水，

破結實，消脹滿，心下急痞痛，逆氣脇風痛，安胃氣，止澹洩，明目，生河內澤，九月十月採，陰乾。

重輯新修本草^[16]

枳實味苦，酸，寒，無毒，主大風在皮膚中，如麻豆苦癢，除寒熱結，止痢長肌肉，利五藏，益氣輕身，除胸脇淡癖，逐停水，破結實，消脹滿，心下急痞痛，逆氣脇風痛，安胃氣止澹洩，明目，生河內澤，九月十月採，陰乾。今處處有之，採破令乾用之，除中核，微炙，令香亦如橘皮，以陳者為良。枳樹枝莖及皮，療水脹暴，風骨節疼急。枳實俗方多，道家不須也。謹按(慎查考。引用論據、史實開端的常用語)枳實日乾乃得，陰便濕爛，用當去核及中穰乃佳，今云用枳殼乃稱。若稱枳實須合核穰用者殊不然也。

本草圖經^[6]

枳實，生河內澤。枳殼，生商州川谷，今京西、湖州郡皆有之，以商州者為佳。如橘而小，高亦五、七尺，葉如橙，多刺，春生白花，至秋成實。九月、十月採，陰乾。七月、八月採者為實；九月、十月採者為殼。今醫家多以皮厚而小者為枳實；完大者為殼，皆以翻肚如盆口唇狀，須陳久者為勝。近道所出者，俗呼臭橘，不堪用。

經史證類備急本草^[17]

唐本注：枳實日乾乃得，陰便濕爛，用當去核及中穰乃佳，今或

用枳殼乃爾。若稱枳實須合核穰用者殊不然也。

陳藏器本草：枳實根皮主痔末服，方寸匕，本經採實用，九月十月不如七月八月，既厚且辛。舊云江南為橘，江北為枳。今江南俱有枳橘，江北有枳無橘，此自是種別，非關變也。

經史證類大觀本草^[18]

臣禹錫等謹按藥性論：枳實臣味苦辛，解傷寒結胃，入陷胃陽用主上氣喘，欬腎內傷令陰痿而有氣加而用之。

千金方：治胃痺氣壅滿，心膈不利。枳實二兩，麩炒微黃，為末非時以清粥飲調下。

經驗方：治腸風下血，枳實半斤麩炒，去瓢綿，黃耆半斤洗剉為末米飲，非時下二錢匕，若難服，以糊為丸，湯下三五十丸效。

集驗方：治五痔不以年月日久，新枳實為末使蜜丸，如梧子大空心飲下二十九。

濟眾方：治傷寒後卒胃膈閉痛，枳實一味剉麩炒黃為末，服二錢米飲調下，一日二服。

廣利方：治小兒久痢淋瀝，水穀不調，枳實六八分搗末以飲汁，調二錢匕二歲服一錢。

子母秘錄：治婦人陰腫堅痛，用半斤碎炒令熟，故帛裹熨冷即易之。

重修政和經史證類備用本草^[19]

陶隱居云：今處處有，採破令乾用之，除中核微炙令香亦如橘皮，以陳者為良，枳樹莖及皮療水脹暴，風骨節疼急，枳實俗方多用，道家不須。

圖經曰：枳實生河內川澤，枳殼生商州川谷，今京西江湖州郡皆有之，以商州者為佳。如橘而小，高亦五七尺，葉如棖多刺，春生白花，至秋成實，至九月十月採乾。舊說七月八月採者為實，九月十月採者為殼。今醫家多以皮厚而小者為實，完大者為殼，皆以翻肚如盆口唇狀，須陳久者為勝，近道所出者俗呼臭橘不堪用。張仲景治心下堅大如盤，水飲所作，枳實朮湯主之，枳實七枚，朮三兩，以水一斗，煎取三升，分三服，腹中軟即稍減之。又胃痺心中痞堅，留氣結胸，胸滿，脅下逆氣搶心，枳實薤白桂湯主之。陳枳實四枚，厚朴四兩，薤白半斤，切栝樓一枚，桂一兩，以水五升，先煎枳實、厚朴，取二升去滓，內餘藥於湯中，煎三兩沸，分溫三服，當癒。又有橘皮枳實湯，桂生薑枳實湯，皆主胃痺心痛。葛洪治卒胃痺痛，單用枳實一物，搗末服方寸匕，日三夜一。其根皮，治大便下血，末服之，亦可煮汁常飲。又治卒中急風，身直不得屈伸反覆者，刮取枳木皮屑，謂之枳筴一升，酒一升，漬一宿，服五合，至盡，再作，良。

外臺秘要：塗風疹(蕁麻疹)，取枳實以醋漬令濕，火炙，令熱適寒溫用熨上即消。

又方：治積痢腹肛，枳實石上磨，令滑鑽著柄蜜塗，火炙令煖更易熨肛取縮即止。

本草衍義^[20]

枳實枳殼一物也，小則其性酷而速，大則其性詳而緩，故張仲景治傷寒倉卒之病，承氣湯中用枳實，此其意也，皆取其疏通決泄破結實之義，他方但導敗風壅之氣可常服者，故用枳殼其意如此。

御製本草品彙精要^[21]

〔苗〕圖經曰：如橘而小，高亦五七尺，葉如橙多刺，春生白花，至秋成實，至九月十月採乾。舊說七月八月採者為實，九月十月採者為殼。今醫家多以皮厚而小者為實，完大者為殼，皆以翻肚如盆口唇狀，須陳久者為勝，近道所出者俗呼臭橘不堪入藥。

〔地〕圖經曰：生河內川澤，今京西江湖州郡皆有之，道地成州商州川谷。

〔時〕生春生新葉，採七八月取實。

〔收〕日乾。

〔用〕實莖皮根皮

〔質〕類青皮而堅厚

〔色〕青黑

〔味〕苦酸

〔性〕寒洩

〔氣〕氣薄味厚陰也

〔臭〕香

〔主〕消痰飲除堅積

〔製〕剉碎麩炒用

〔治〕療藥性論曰：治傷寒結胸上氣，喘欬腎傷冷陰痿。陶隱居云：莖皮消水脹并暴風骨節疼急。陳藏器云：根皮主痔及大便下血。湯液本草云：除寒熱破結實，消痰癖并心下痞，逆氣脇痛，去脾經積血，消宿食，破水積以洩裏除氣。

〔合治〕合白朮水煎療水飲所作心下堅大如盤。合酒漬木皮治卒中風，身直不得屈伸。合米飲調末治胸痺氣壅滿，心膈不利。

本草綱目^[22]

枳實下列枳殼：枳殼氣味苦酸微寒無毒。權曰：苦辛。元素曰：氣味升降與枳實同。泉曰：沉也陰也。

〔主治〕風痺麻痺，通利關節，勞氣欬嗽，背膊悶倦，散留結胸

膈痰滯，逐水消脹滿，大脇風安胃止痛。開寶：遍身風疹肌中如麻豆惡瘡，腸風痔疾，心腹結氣兩脇脹虛關膈壅塞。權甄：健脾開胃調五臟，下氣止嘔逆，消痰治反胃霍亂、瀉痢，消食破癥結痞癖五膈氣及肺氣水腫，大小腸除風明目灸熱熨痔腫。大明：泄肺氣除胸痞。元素治裏急後重。

〔發明〕元素曰：枳殼破氣勝濕化痰，泄肺走大腸，多用損胸中至高之氣止，可二三服而已。稟受素壯而氣刺痛者看在何經分，以別經藥導之。杲曰：氣血弱者不可服，以其損氣也。好古曰：枳殼主高，枳實主下。高者主氣，下者主血，故殼主胸膈皮毛之病，實主脾胃之病，大同小異。朱肱活人書言，治痞宜先用桔梗枳殼湯，非用此治心下痞也，果知誤下氣將陷而成痞，故先用此使不致於痞也。若已成痞而用此，則失之晚矣。不惟不能消痞反損胃中之氣，先之一字有謂也。時珍曰：枳實、枳殼氣味功用俱同，上世亦無分別，魏晉以來始分實殼之用。潔古張氏東垣李氏又分治高治下之說，大抵其功皆能利氣，氣下則痰喘止，氣行則痞脹消，氣通則痛刺止，氣利則後重又以枳殼為通用，則枳實不獨治下而殼不獨治瘍也。蓋飛門至魄門皆肺主之三焦相通一氣而已。則二物分之可也，不分亦無傷。

枸橘：

〔釋名〕臭橘

〔集解〕時珍曰：枸橘處處有之，樹葉並與橘同，但幹多刺，三月開白花，青蓋不香，結實大如彈丸，形如枳實而殼薄不香。人家多收種為藩籬，亦或收小實偽無枳實及青橘皮售之，不可不辨。

葉〔氣味〕辛溫無毒

〔主治〕下痢濃血，後重同葶藶等分，炒存性研每茶調二錢服，又治喉癭消腫導毒。

〔附方〕一新 咽喉怪證：咽喉生瘡層層如疊，不痛日久有竅出臭氣，飲食用臭橘葉，煎湯連服必愈。

〔刺主治〕風蟲牙痛，每以一合煎汁含之。

橘核〔主治〕腸風下血不止，同樗根白皮等分炒研，每服一錢皂莢子煎湯調服。

植物名實圖考^[23]

枳實本經中品，橘踰淮而北為枳或云：江南亦別有枳，蓋即橘之酸酢者，以別枸橘耳，補筆談辨枳實、枳殼極晰。

三、枳實之本草考察

● 枳實原植物考訂

據本草圖經^[6]記載，宋代有兩種枳實並存，一種是翻肚如盆口狀，須陳久者為勝的柑橘屬植物，另一種是近道所出者俗呼臭橘。在韓彥直的橘錄：枸橘又未易多得，取朱欒之小者半破之，曝以為枳，異鄉醫生不能辨也。根據中國植物誌^[24]，朱欒為酸橙的一變種，說明在宋代之作枳實藥用的應該是柑橘屬植物中的酸橙。明代本草綱目^[22]木部列有枸橘：今之臭橘，山野甚多，實小殼薄，枝多刺而實臭，人多棄之。橘錄：枸橘色青氣烈，小者似枳實；大者似枳殼。近時難得枳實，人多植枸橘於籬落間，收其實，剖乾之以和藥，味與商州之枳，幾逼真矣。

可用作綠籬者，在柑橘類植物中應是枸橘 *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.，其乾燥幼嫩果實，俗稱綠籬即綠衣枳實、綠衣枳殼。故宋代以前的藥用枳實，應該是現代研究^[25]中認為藥用價值較高的綠衣枳實、綠衣枳殼。因此可以推斷出宋代有兩種枳實並存的事實，且當時醫家逐漸認為酸橙枳實作為枳實的正品。

本草綱目將枸橘另獨立專條，以區別於酸橙枳實(殼)，並附有圖，枸橘圖葉為三出複葉，而從枳實(殼)圖中可看出葉為單身複葉，即可肯定為柑橘屬植物。

● 性味、藥能之考訂

歷代本草中枳實性味的記載為苦、寒、酸、辛；其功效以破氣除痞，化痰消積為主。不同時期對枳實的記載也有不同的看法，神農本草經^[11-13]將枳實列為木部中品，記載：主治大風在皮膚中如麻豆苦癢，除寒熱結，止痢。意思是指枳實可以治療皮膚上較強的風邪。而關於枳實“主治大風”功效在現代用法中極少提及，歷代醫學著作上少見，只在外臺秘要中有類似的用法記載“取枳實以醋漬令濕，火炙令熱，可治蕁麻疹。在梁·陶弘景本草經集注^[15]中記載枳實性味除苦、寒之外，還有酸。酸味具有收斂、固澀的作用，因此陶弘景認為枳實有“安胃氣，止澇泄”的作用。明·李時珍的本草綱目^[7]記載枳實理氣作用“枳實，枳殼大抵其功皆能利氣”。綜上所述，歷代本草著作上記載枳實具有破氣消結、化痰散痞的功效與現代藥理研究的結果是相同的。

表一、枳實性味、藥效整理^[26]

| 代表著作 | 性味 | 效能 |
|-------|---------|--|
| 神農本草經 | 味苦，寒 | 主治大風在皮膚中如麻豆苦癢，除寒熱結，止痢，長肌肉，利五臟，益氣輕身。 |
| 別錄 | 酸，微寒，無毒 | 除胸脇痰癖，逐停水，破結實，消脹滿、心下急痞痛、逆氣、脇風痛，安胃氣，止溏洩，明目。 |
| 藥性論 | 味苦、辛 | 解傷寒結胸，入陷胸湯用。主上氣喘咳，腎內傷冷，陰痿而有氣，加而用之。 |
| 珍珠囊 | 純陰 | 去胃中濕熱，消心下痞痞。 |
| 本草正 | 微酸 | 逐瘀血。 |

● 炮製考訂

不同時期對枳實炮製方法不同，歷代本草著作記載關於枳實的炮製方法呈多樣化，如有去瓢、去核或去白為主的淨製方法，有將枳實進行切製作成飲片的，有的則添加輔料或不添加輔料的方法進行炮炙。淨製中的去瓢、切製、清炒法、加輔料炒法、炙等方法自從出現以來到清代，歷代一直在沿用。如陶弘景本草經集注^[15]：除中核，微炙

令香。唐代新修本草^[16]中認為使用枳實入藥應該“去核及中瓢”這樣效果更明顯。到明代時對枳實的炮製方法已有所發展，不單有淨製，還有飲片切製及加輔料炮炙等方法的使用，沿用的炮製方法，除了淨製、炒製以外，還能通過蜜炙的方法來提高其主下的功效，如李時珍本草綱目^[7]中提到“以蜜炙用，則破水積以洩氣。”歷代本草著作中對枳實炮炙記載，多以加輔料炒制，而加輔料製主要記載的方法是麩炒。臺灣常用中藥材炮製實務彙編^[27]認為枳實生品破氣化痰強烈，麩炒可緩和枳實烈性，降低揮發油含量，以消結散痞、芳香健胃力勝。然而關於對枳實的淨製，現代多認為淨製的目的是祛除雜質，至於是否去瓢囊沒有特別的要求^[28]。

● 方用及禁忌之考訂

表 二、枳實方用整理^[26]

| 配伍 | 代表著作 | 方用記載 |
|------|------|---------------------------------------|
| 行氣配伍 | 湯液本草 | 益氣，則佐之以人參、乾薑、白朮； 破氣，則佐之以大黃、牽牛、芒硝。 |
| 止痛配伍 | 本草經解 | 同白芍，治產後大滿痛；同川芎、甘草，治左脇痛脹。 |
| 消痞配伍 | 得配本草 | 配芍藥，治腹痛；配黃耆，治腸下風； 佐大黃，推邪穢；佐萎仁，消痞結。 |

枳實苦瀉辛散，行氣之力較猛，故能行氣消脹、通腑導滯；枳實配伍厚朴、大黃可消實證脹滿，屬行氣配伍，代表方如傷寒論之大、小承氣湯，用大黃配伍二藥，既能行氣消脹滿，又能增強大黃之瀉下之功。枳實配伍芍藥、川芎，可養血活血止痛，如金匱要略主治“產後腹痛，煩滿不得臥”的枳實芍藥散，丹溪心法治左脅刺痛不可忍方。枳實配半夏，二藥同用，可治療痰痞證，如本草衍義補遺云：枳實瀉痰，能沖牆倒壁；半夏能夠燥濕化痰，消痞散結。脾胃虛弱及孕婦慎服^[28]。

表 三、枳實禁忌整理^[26]

| 代表著作 | 禁忌 |
|-------|--------------------------|
| 本草蒙筌 | 能損至高之氣，不宜接迹服多。虛怯勞傷，尤當全禁。 |
| 雷公炮製論 | 氣弱者忌之 |
| 本草正 | 能損真氣，虛羸勿用 |
| 得配本草 | 大損元氣，非邪實者不可誤用。孕婦及血虛者禁用。 |

第二節 中國產枳實之藥用植物學考察

枳實藥材之來源植物，古本草主要為枸橘(*Poncirus trifoliata* Raf.) 供藥用，為芸香科(Rutaceae)枳屬(*Poncirus*)的植物。而中華人民共和國藥典 2010 年版^[2]所載枳實：芸香科(Rutaceae)植物酸橙(*Citrus aurantium* L.)及其栽培變種或甜橙(*Citrus sinensis* Osbeck)的乾燥幼果。古本草與現代藥典中兩種為同科不同屬之植物。

茲引述形態、分佈之植物分類學特性如下^[24]：

- 枸橘 (*Poncirus trifoliata*)

被子植物門 (Angiospermae)

雙子葉植物綱 (Dicotyledoneae)

原始花被亞綱 (Archichlamydeae)

芸香目 (Rutales)

芸香亞目 (Rutinae)

芸香科 (Rutaceae)

柑橘亞科 (Subfam. Aurantioideae)

枳屬 (*Poncirus*)

- 酸橙(*Citrus aurantium*)

被子植物門 (Angiospermae)

雙子葉植物綱 (Dicotyledoneae)

原始花被亞綱 (Archichlamydeae)

芸香目 (Rutales)

芸香亞目 (Rutineae)

芸香科 (Rutaceae)

柑橘亞科 (Subfam. Aurantioideae)

柑橘屬 (*Citrus*)

柑橘亞屬 (Subgen. *Citrus*)

- 甜橙(*Citrus sinensis*)

被子植物門 (Angiospermae)

雙子葉植物綱 (Dicotyledoneae)

原始花被亞綱 (Archichlamydeae)

芸香目 (Rutales)

芸香亞目 (Rutineae)

芸香科 (Rutaceae)

柑橘亞科 (Subfam. Aurantioideae)

柑橘屬 (*Citrus*)

柑橘亞屬 (Subgen. *Citrus*)

一、芸香科(Rutaceae)

- 共同特徵：常綠或落葉喬木，灌木或草本，稀攀緣性灌木。通常有油點，有或無刺，無托葉。葉互生或對生。單葉或複葉。花兩性或單性，稀雜性同株，輻射對稱，很少兩側對稱；聚繖花序，稀總狀或穗狀花序，更少單花，甚或葉上生花；萼片4或5片，離生或部分合生；花瓣4或5片，很少2-3片，離生，極少下部合生，覆瓦狀排列，稀鑷合狀排列，極少無花瓣與萼片之分，則花被片5-8片，且排列成一輪；雄蕊4或5枚，或為花瓣數的倍數，花絲分離或部分連生成多束或呈環狀，花藥縱裂，藥隔頂端常有油點；雌蕊通常由4或5個、稀較少或更多心皮組成，心皮離生或合生，蜜盆明顯，環狀，有時變態成子房柄，子房上位，稀半下位，花柱分離或合生，柱頭常增大，很少約與花柱同粗，中軸胎座，稀側膜胎座，每心皮有上下疊置、稀兩側並列的胚珠2顆，稀1顆或較多，胚珠向上轉，倒生或半倒生。果為蓇葖、蒴果、翅果、核果，或具革質果皮、或具翼、或果皮稍近肉質的漿果；種子有或無胚乳，子葉平凸或皺褶，常富含油點，胚直立或彎生，很少多胚。
- 分佈：本科全球約150屬，1600種。分佈於全球熱帶和溫帶地區，中國原生有29屬，約150種，以南方為多。

二、枳屬(*Poncirus*)

- 共同特徵：落葉或常綠小喬木或通常灌木狀。分枝多，刺多且長，枝常曲折，有二型：一為正常枝，或稱長梢，其節間與葉柄近於等長或較長；另一為短枝，或稱短梢，是由去年生枝的休眠芽發育成長，有正常葉 1-5 片。指狀 3 出葉，偶有單葉或 2 小葉，幼苗期的葉常為單葉及單小葉。花單生或 2-3 朵簇生於節上，花芽於去年生的枝條形成，花兩性；萼裂片及花瓣均 5 片；萼片下部合生；花瓣覆瓦狀排列，很少 4 或 6 片；雄蕊為花瓣數的 4 倍或與花瓣同數，花絲分離；子房被毛，6-8 室，每室有排成二列的胚珠 4-8 顆，花柱短而粗，柱頭頭狀。漿果具瓢囊和有柄的汁胞，又稱柑果，柑果通常圓球形，淡黃色，密被短柔毛，很少幾無毛，油點多；種子多飽滿，大，種皮平滑，子葉及胚均乳白色，單及多胚，種子發芽時子葉不出土。
- 分佈：2 種，自然分佈於長江中游兩岸各省及淮河流域一帶，東北至山東省南部約北緯 35°，西南至雲南富寧縣，南部止於五嶺山麓，是柑橘亞科自然分佈最北限的屬，長江沿岸各省高山山區有野生及半野生，通常栽種南部及各省區較低地區，越五嶺以南雖有栽培但生長不良。

表 四、中國產枳屬植物之檢索表^[24]

1. 常綠；花瓣被毛，雄蕊 35 枚以上。..... 富民枳 *P. polyandra*

1. 冬季落葉；花瓣無毛，雄蕊約 20 枚。枳 *Poncirus trifoliata*

- 枳屬植物供藥用於枳實僅此一種，其形態與分佈如下：

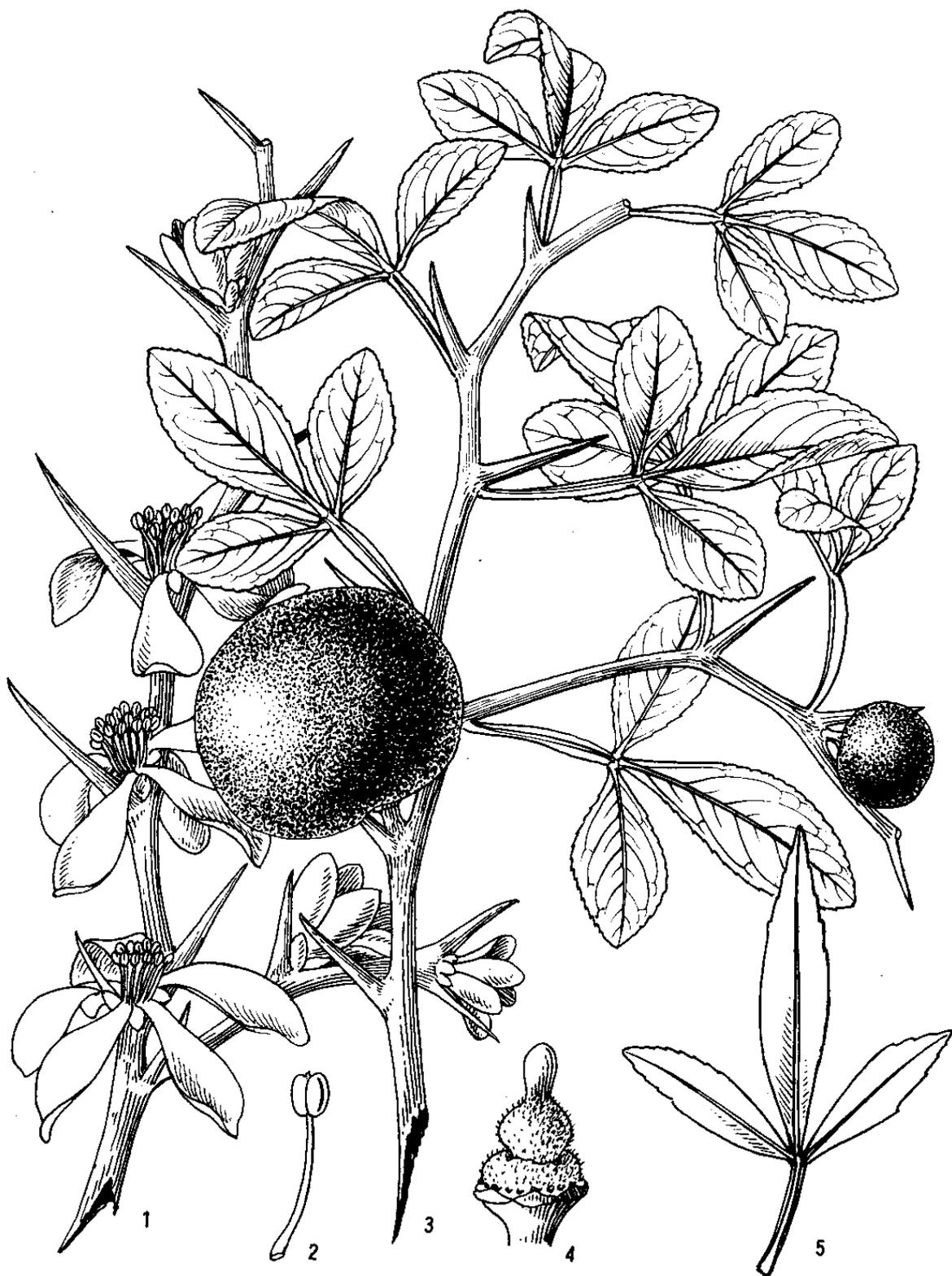
I. 枳 *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.

- 形態：小喬木，高 1-5 m，樹冠傘形或圓頭形。枝綠色，嫩枝扁，有縱稜，刺長 4 cm，刺尖乾枯狀，紅褐色，基部扁平。葉柄有狹長的葉翼，通常指狀 3 出葉，很少 4-5 小葉，或雜交種的則除 3 小葉外尚有 2 小葉或單小葉同時存在，小葉等長或中間的一片較大，長 2-5 cm，寬 1-3 cm，對稱或兩側不對稱，葉緣有細鈍裂齒或全緣，嫩葉中脈上有細毛，花單朵或成對腋生，先葉開放，也有先葉後花的，有完全花及不完全花，後者雄蕊發育，雌蕊萎縮，花有大、小二型，花徑 3.5-8 cm；萼片長 5-7 mm；花瓣白色，匙形，長 1.5-3 cm；雄蕊通常 20 枚，花絲不等長。果近圓球形或梨形，大小差異較大，通常縱徑 3-4.5 cm，橫徑 3.5-6 cm，果頂微凹，有環圈，果皮暗黃色，粗糙，也有無環圈，果皮平滑的，油細胞小而密，果心充實，瓢囊 6-8 瓣，汁胞有短柄，果肉含黏液，微有香櫞氣味，甚酸且苦，帶澀味，有種子 20-50 粒；種子闊卵形，

乳白或乳黃色，有黏液，平滑或間有不明顯的細脈紋，長9-12 mm。

花期 5-6 月，果期 10-11 月。

- 分佈：自然分佈於長江中游兩岸各省及淮河流域一帶，東北至山東省南部約北緯 35°，西南至雲南富寧縣，南部止於五嶺山麓，是柑橘亞科自然分佈最北限的屬，長江沿岸各省高山山區有野生及半野生，南部及各省區較低地區通常栽種。產山東（日照、青島等）、河南（伏牛山南坡及河南南部山區）、山西（晉城、陽城等縣）、陝西（西鄉、南鄭、商縣、藍田等縣）、甘肅（文縣至成縣一帶）、安徽（蒙城等縣）、江蘇（泗陽、東海等縣）、浙江、湖北（西北部山區及西南部）、湖南（西部山區）、江西、廣東（北部栽培）、廣西（北部）、貴州、雲南等省區。



图版 44 枳 *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.: 1. 花枝, 2. 雄蕊, 3. 果枝, 4. 雌蕊, 5. 叶。
(余汉平仿绘)

圖 四、中國植物誌^[24]之枸橘圖

三、柑橘屬(*Citrus*)

- 共同特徵：小喬木。枝有刺，新枝扁而具稜。單身複葉，葉翼通常明顯，很少甚窄至僅具痕跡，單葉的僅1種（香櫟。但香櫟的雜交種常具葉翼），葉緣有細鈍裂齒，很少全緣，密生有芳香氣味的透明油點。花兩性，或因發育不全而趨於單性，單花腋生或數花簇生，或為少花的總狀花序；花萼杯狀，5-3 淺裂，很少被毛；花瓣5片，覆瓦狀排列，盛花時常向背卷，白色或背面紫紅色，芳香；雄蕊20-25枚，很少達60枚，子房7-15室或更多，每室有胚珠4-8或更多，柱頭大，花盤明顯，有蜜腺。柑果，果蒂的一端稱為果底或果基或基部，相對一端稱為果頂，或頂部，外果皮由外表皮和下表皮細胞組織構成，密生油點，油點又稱為油胞，外果皮和中果皮的外層構成果皮的有色部分，內含多種色素體，中果皮的最內層為白色線網狀組成，稱為橘白或橘絡，內果皮由多個心皮發育而成，發育成熟的心皮稱為瓢囊，瓢囊內壁上的細胞發育成菱形或紡錘形半透明晶體狀的肉條稱為汁胞，汁胞常有纖細的柄；種子甚多或經人工選育成為無籽，種皮平滑或有肋狀稜，子葉及胚乳白或綠色，很少乳黃色，單胚或多胚，多胚的其中有一個可能是有性胚，其餘為無性胚，種子萌發時子葉不出土。

- 分佈：約 20 種，原產亞洲東南部及南部。現熱帶及亞熱帶地區常有栽培。我國包含引進栽培的約有 15 種，其中多數為栽培種。主產在秦嶺南坡以南、包括甘肅省南端沿白龍江河谷、陝西省南部沿漢水河谷、河南省沿伏牛山至大別山南坡、安徽省南部沿長江局部地區，向東至江蘇省太湖地區等地、約北緯 33°以南至海南氣候較炎熱地方。但北緣地帶以寬皮橘類如朱紅橘、皺皮柑、黃皮橘以及自 70 年代以後逐步推廣的溫州蜜柑等為主。



表 五、中國產柑橘屬植物之檢索表^[24]

1 葉翼長至少為其葉身長的一半以上。野生植物。.....(2)

大翼橙亞屬 *Subgen. papeda*

1 葉無葉翼，或有狹小至明顯的葉翼，但其長度不到葉身長的一半，但萌發枝的葉其葉翼有時較其葉身稍

長。.....(5)柑橘亞屬 *Subgen. Citrus*

2 葉翼長比其葉身長 2-3 倍；總狀花序，稀同時兼有單花；果皮厚
12-20 mm。.....紅河橙 *Citrus hongheensis*

2 葉翼比葉身稍長以至略短；花單生或兼有少花的總狀花序；
果皮厚稀達 10 mm。.....(3)

3 葉頂部短尖至漸尖，葉緣無裂齒或很少在近頂部邊緣有疏而淺的
少數鈍齒。.....宜昌橙 *Citrus ichangensis*

3 葉頂端鈍或近於圓，有時甚短尖，葉緣有明顯的鈍裂齒。(4)

4 種子的種皮有蜂窩狀網紋。.....箭葉橙 *Citrus hystrix*

4 種子的種皮無蜂窩狀網狀。..馬蜂橙 *Citrus macroptera*

5 葉為單葉（雜交種偶有具關節），無葉翼；果皮比果肉
厚，或橫切面果皮的厚度約為果厚度的一半。若果皮甚
薄，則果頂部有封閉型的附生心皮群。.....(6)

5 單身複葉，葉翼甚狹窄或寬闊；果肉比果皮厚。.....(8)

6 果肉遠比果皮厚，果頂部有封閉型的附生心皮群。.....

雲南香櫞 *Citrus medica* L. var. *yunnanensis*

6 果皮比果肉厚或為果肉厚度的一半。.....(7)

7 果不分裂。.....香櫞 *Citrus medica*

7 果頂部分裂成手指狀肉條。..... 佛手

Citrus medica L. var. *sarcodactylis*

8 子葉乳白色。.....(9)

8 子葉綠色，通常多胚，果皮稍易剝離或甚易剝離；腋生單花或少
花簇生。.....(15)

9 腋生單花，果皮頗易剝離。..... 香橙 *Citrus junos*

9 總狀花序，有時兼有腋生單花；果皮不易剝離。.....(10)

10 果徑 10 cm 以上，可育種子常呈不定形的多面體，頂部扁
平而寬闊且截平。.....(11)

10 果徑 10 cm 以內，可育種子的種皮圓滑，或有細肋紋，
頂端尖或兼有稍寬闊而截平的種子。.....(12)

11 嫩枝、葉背至少沿中脈被毛，花梗，萼片及子房均被毛種子具

單胚。柚 *Citrus maxima*

11 各部無毛，或僅嫩葉背面中脈有疏短毛；種子多胚。.....

葡萄柚 *Citrus paradisi*

12 果皮臘黃色或淡綠黃色，果頂端有長或短的乳頭狀突尖，果肉
甚酸。(13)

12 果皮橙紅，果頂通常無乳頭狀突，果肉味酸或甜。(14)

13 葉寬稀超過 4 cm，花瓣長稀超過 1.2 cm，果徑通常不超
過 4 cm.....來檬 *Citrus aurantifolia*

13 葉寬通常超過 4 cm，花瓣長 1.5 cm 或更長，果徑通常 5 cm
以上。檸檬 *Citrus limon*

14 果肉味酸，有時帶苦味或特異氣味。 酸橙 *C. aurantium*

14 果肉味甜或酸甜適度，稀帶苦味。 ..甜橙 *Citrus sinensis*

15 果肉甚酸且有檸檬氣味，花瓣背面淡紫紅色。.....

黎檬 *Citrus limonia*

15 果肉甜或酸，無檸檬氣味，花瓣白色（極少半野生狀態時為淡紫
紅色）；單花腋生或數花簇生。(16)

16 葉柄頗長。柑橘 *Citrus reticulata*

16 葉柄較短。立花橘 *Citrus tachibana*

- 柑橘屬植物供藥用於枳實粗分二種，其形態與分佈如下：

I. 酸橙 *Citrus aurantium* L.

- 形態：小喬木，枝葉密茂，刺多，徒長枝的刺長達 8 cm，葉色濃綠，質地頗厚，葉翼倒卵形，基部狹長，長 1-3 cm，寬 0.6-1.5 cm，或個別品種幾無葉翼。總狀花序有花少數，有時兼有腋生單花，有單性花傾向，即雄蕊發育，雌蕊退化；花蕾橢圓形或近圓球形；花萼 5 或 4 淺裂，有時花後增厚，無毛或個別品種被毛；花大小不等，花徑 2-3.5 cm；雄蕊 20-25 枚，通常基部合生成多束。果圓形或扁圓形，果皮稍厚至甚厚，難剝離，橙黃至朱紅色，油胞大小不均勻，凹凸不平，果心實或半充實，瓢囊 10-13 瓣，果肉味酸，有時有苦味或兼有特異氣味；種子多且大，常有肋狀稜，子葉乳白色，單或多胚。花期 4-5 月，果期 9-12 月。
- 分佈：秦嶺以南各地，通常栽種，有時為半野生。

II. 甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck

- 形態：喬木，枝少刺或近於無刺。葉通常比柚葉略小，葉翼狹長，明顯或僅具痕跡，葉片卵形或卵狀橢圓形，很少披針形，長 6-10

cm，寬 3-5 cm，或有較大的。花白色，很少背面帶淡紫紅色，總狀花序有花少數，或兼有腋生單花；花萼 5-3 淺裂，花瓣長 1.2-1.5 cm；雄蕊 20-25 枚；花柱粗壯，柱頭增大。果圓球形，扁圓形或橢圓形，橙黃至橙紅色，果皮難或稍易剝離，瓢囊 9-12 瓣，果心實或半充實，果肉淡黃、橙紅或紫紅色，味甜或稍偏酸；種子少或無，種皮略有助紋，子葉乳白色，多胚。花期 3-5 月，果期 10-12 月，遲熟品種至次年 2-4 月。

- 分佈：秦嶺以南各地廣泛栽種，西北限約在陝西西南部、甘肅東南部城固、陝西洋縣一帶，西南至西藏東南部墨脫一帶，約海拔 1500 公尺以下地方也有。



表 六、中國產枳實的原植物種類^[29]

| 中文名 | 學名 | 主產地 |
|---------|---|-----------------|
| 枳實幼果 | <i>Poncirus trifoliata</i> (L.) Raf. | 福建、陝西 |
| 酸橙幼果 | <i>Citrus aurantium</i> L. | 四川、浙江、江西 等地 |
| 香圓幼果 | <i>Citrus wilsonii</i> Tanaka | |
| 代代花幼果 | <i>Citrus aurantium</i> L. var. <i>amara</i> Emgl. | 江蘇 |
| 枸櫞幼果 | <i>Citrus medica</i> L. | 雲南 |
| 柚幼果 | <i>Citrus grandis</i> (L.) Osbeck | 陝西、四川、廣西、 江西 |
| 宜昌橙幼果 | <i>Citrus ichangensis</i> Swingle | 四川 |
| 紅河橙幼果 | <i>Citrus hongheensis</i> Yldl | 雲南 |
| 甜橙幼果 | <i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck | 福建、雲南、貴州 |
| 香橙幼果 | <i>Citrus junos</i> Tanaka | 江蘇等地 |
| 橙柚桔等雜交種 | | 江蘇、浙江等地 |

第三節 臺灣產芸香科植物考察

形態：灌木或喬木，極稀為草本(臭節草屬)。花為單葉或複葉，大多具油腺；無托葉。花兩性，稀單性，多放射對稱，萼片 4~5 覆瓦狀排列，分離或連生；花瓣覆瓦狀，罕鑷合狀排列，多分離；雄蕊與花瓣同數或倍數，稀更多，離生或稀合生；花藥 2 室，內向，縱裂；花盤多存於雄蕊叢中；子房上位，合生，心皮常分為 4~5 室，有時心皮向基部分離或稀全分離，花柱離生或合生，胚珠常為 2 枚疊生。果皮有油腺，為漿果(橙果)、核果、蒴果等。種子有或無胚乳，胚直立或彎曲。

分佈：臺灣的芸香科植物分布範圍相當廣，自海濱至全島山地均有生長，但部分種類之族群數量不多，且僅生長於特定地點，部分種類為

經濟樹種，有龐雜的栽培種類。臺灣有 13 屬。.

表 七、臺灣產芸香科植物之檢索表^[30]

- A1. 心皮離生或在約 1/2 以下處合生，果實開裂。
- B1. 木本植物；每心皮具 1-2 枚胚珠。
- C1. 葉互生.....13. 花椒屬 (*Zanthoxylum*)
- C2. 葉對生。
- D1. 花序頂生或頂生和上部腋生混生；奇數羽狀複葉.....11.
臭辣樹屬 (*Tetradium*)
- D2. 花序腋生或在小枝葉下；掌狀葉具 1-3 小葉.....7.
山刈葉屬 (*Melicope*)
- B2. 草本植物；每心皮具 6-8 枚胚珠.....3.
臭節草屬 (*Boenninghausenia*)
- A2. 心皮合生，果實不開裂。
- B1. 雄蕊與花瓣同數或 2 倍數。
- C1. 單葉或單小葉。
- D1. 葉互生。
- E1. 莖有刺.....2. 烏柑屬 (*Atalantia*)
- E2. 莖無刺.....10. 茵芋屬 (*Skimmia*)
- D2. 葉對生.....1. 降真香屬 (*Acronychia*)
- C2. 複葉；具 3 枚小葉或更多。

一、柑橘屬(*Citrus*)

本屬植物大部分為經濟樹種，故有野生種龐雜的栽培種類，既有不少原始類型，又有較進化類型的複雜種群。臺灣產 4 種。

形態：灌木或喬木，常刺。單身複葉，革質，柄常有翼，互生。花腋生成密繖花序或小聚繖花序，味香；花萼杯或壺狀，3-5 裂；花瓣 4-8；線狀長橢圓形；覆瓦狀排列。雄蕊 20~60；花藥長橢圓形；子房多室，花柱短，柱頭頭狀，胚珠每室 4~8。柑果大。長橢圓形或圓形。肉質，具多室，以膜質膈片分開，子房室內具少數種子及充滿水平紡錘狀形細胞；種子水平或下垂，外種皮膜質或革質。

分佈：本屬分布於亞洲及馬來西亞之熱帶、亞熱帶地區。臺灣本屬栽培種頗多。

表 八、臺灣產柑橘屬植物之檢索表^[30]

A1. 葉柄具狹翼；果直徑 2-3.5 cm。

B1. 葉長橢圓形；果球形.....3. 橘柑 *Citrus tachibana*

B2. 葉卵橢圓形；果扁圓形.....2. 臺灣香檬 *Citrus depressa*

A2. 葉柄具寬翼；果直徑約 5-9 cm。

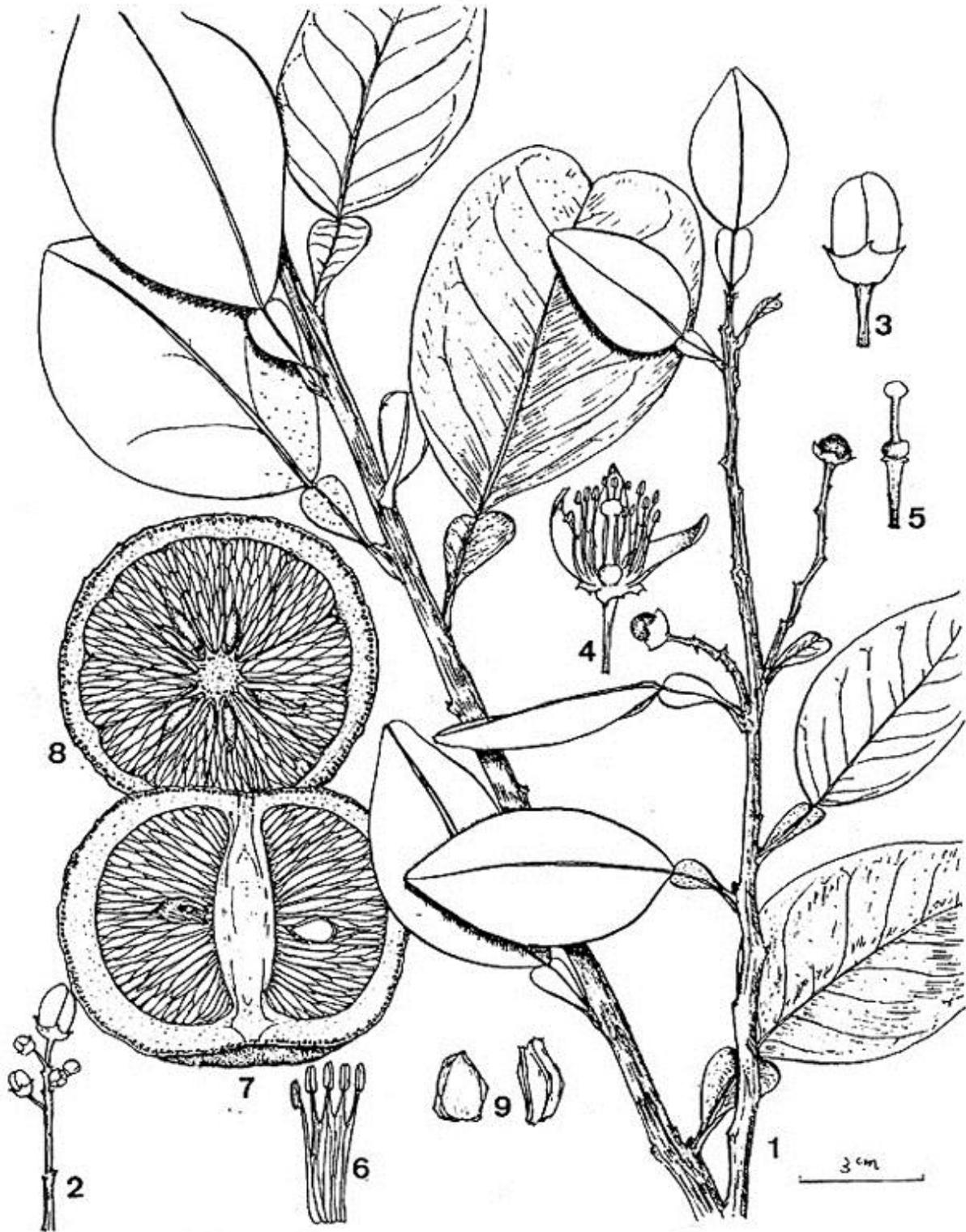
B1. 葉翼線形.....4. 南庄橙 *Citrus taiwanica*

B2. 葉翼三角狀卵圓形.....1. 酸橙 *Citrus aurantium*

● *Citrus aurantium* L. 酸橙、來母

形態：小喬木；小枝光滑，具細長或短刺。葉革質，寬卵形至寬橢圓形；長 8~12 cm，寬 4~7 cm，頂端鈍或尖形，基部楔形，葉緣為全緣或稍有淺鋸齒緣，側脈約 7 對；葉柄長 2-3 cm，具三角狀卵圓形寬翼，翼寬約 2 cm，經常頂端成平面。花白色，單生或 2~3 朵叢生；花萼殼斗狀，裂片為寬卵狀三角形，光滑或有時具短柔毛；花瓣 4~5，長橢圓形，長約 1.5 cm，寬約 4 mm，頂端鈍尖或尖形；雄蕊具 4~5 雄蕊束，花絲光滑，長 6~10 mm，花藥長橢圓形；子房光滑，果實扁球形，直徑 5~8 cm，黃橙色，厚內壁，8~12 瓣，果肉極酸並稍有苦味。

分布：亞洲東南部，臺灣僅產蘭嶼。



Pl. 267. *Citrus aurantium* L. (RUTACEAE)

1. branch; 2. flowering branch; 3. flower bud; 4. dissected flower; 5. pistil; 6. bundle of stamens; 7. vertical section of fruit; 8. cross section of fruit; 9. seeds.

圖五、臺灣植物誌^[31]之酸橙圖

- *Citrus sinensis* Osbeck 甜橙(雪柑)

俗名柳丁，因柳橙果頂部有一圓圈柱頭痕跡，故名印子柑，英名亦有 Golden seal orange 之稱，屬甜橙類，為華南原產，引入臺灣已有相當久的歷史，一直到民國 50 年代才受重視，廣為栽培^[32]。

形態：柳橙是常綠性灌木或小喬木，莖葉有濃烈的氣味；三至五月間開白花。秋末冬初果實成熟。

分佈：主要種植在中、南部靠山的平地和海拔五百公尺以下的山坡地間，以台南縣種得最多，其次為嘉義縣、南投縣、台中縣、雲林縣及高雄縣等。



圖 六、甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck (攝於古坑)



圖 七、甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck 之花



圖 八、甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck 之果實

第四節 枳實之生藥學文獻考察

一、基原

本品為芸香科(Rutaceae)植物酸橙 *Citrus aurantium* L.及其栽培變種或甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck 之乾燥幼果^[1]。五~六月收集自落的果實，除去雜質，自中部橫切為兩半，曬乾或低溫乾燥。較小者直接曬乾或低溫乾燥。

二、一般性狀

本品呈半球形，少數為球形，直徑為 0.5~2.5 cm。外果皮黑綠色或暗棕綠色，具顆粒狀突起和皺紋，有明顯的花柱殘基或果梗痕。切面中果皮略隆起，厚 0.3~1.2 cm，黃白色或黃褐色，邊緣有 1~2 列油室，瓢囊棕褐色。質堅硬。氣清香，味苦、微酸。

三、鑑別

A. 酸橙 *Citrus aurantium* L.^[33]

● 組織：

表皮由 1 列類方形或切向延長的類長方形細胞組成，外被 2~4 μm 厚的角質層，並有氣孔。中果皮發達，有大型油室不規則排列成 1~2 列，油室卵形至長卵形，徑向直徑 330~1400 μm ，切向直徑

255~540 μm 。外側中果皮細胞較小，排列較緊密；內側中果皮細胞大，排列較疏鬆，並有維管束縱橫散布。中果皮細胞中含有草酸鈣方晶或棱晶。

● 粉末：

粉末淡棕色，氣清香濃烈，味苦、辛，微酸。果皮表面細胞多角形、類方形或狹長多角形；氣孔類圓形，副衛細胞 6~9 個。中果皮薄壁細胞類圓形或橢圓形，由外向內逐漸增大；細胞壁不均勻增厚。導管多為螺紋，亦有網紋導管，直徑 9~18 μm 。瓢囊表皮細胞狹長，微波狀或皺縮成線形，其下層薄壁細胞含方晶。草酸鈣方晶呈多面形、雙錐形或菱形，有時排列為 1~2 列。多油室碎片、揮發油滴散布。

B. 甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck^[34]

● 組織：

角質層厚 1~3 μm ；氣孔極多，且明顯向外突起；油室卵圓形，徑向直徑 210~615 μm ，切向直徑 165~375 μm ；中果皮通氣組織發達；中果皮薄壁細胞中遍布扇形橙皮苷結晶。

● 粉末：

氣孔明顯突起，副衛細胞多為 8 個；中果皮通氣組織薄壁細胞分枝狀；導管直徑 9~15 μm ，黃色橙皮苷結晶多見。

C. 綠衣枳實 *Poncirus trifoliata* Raf.

● 組織：

表皮具由 1~14 個細胞組成的非腺毛，長 78~286 μm ，壁疣明顯；

表皮細胞呈長三角形，頂部乳突狀，角質層厚達 12 μm ；油室類

圓形，徑向直徑 105~615 μm ，切向直徑 85~575 μm ；中果皮通

氣組織較發達。

● 粉末：

中果皮通氣組織細胞壁呈分支狀，非腺毛多見，由 1~14 細胞組

成，壁明顯增厚，並具疣狀突起。



表九、枳實的直觀鑑定整理^[35]

| | 正品 | | 偽品 |
|-------|-------------------------------------|--------------------|------------------------|
| | 酸橙 | 甜橙 | 綠衣枳實 |
| 表面特徵 | 外果皮黑綠色或暗棕綠色，具顆粒狀突起，果頂花柱殘基微突起，果梗痕圓盤狀 | 黑褐色，突起顆粒微小 | 綠褐色，具較多茸毛，果柄痕四周常具放射狀紋路 |
| 橫剖面 | 中果皮黃白色至黃褐色，瓢囊 7~12 瓣，果皮約佔 2/3 | 瓢囊 8~13 瓣，果皮約佔 1/3 | 瓢囊 5~7 瓣，果皮約佔 1/2 |
| 毛茸 | — | — | + |
| 草酸鈣結晶 | 方晶呈斜方形，多面形或雙錐形 | 方晶，有的似簇晶 | 方晶 |
| 橙皮苷結晶 | 黃色或無色，圓形或無定形團塊，有的顯放射狀紋理 | 黃色扇形狀結晶，較多 | 無 |

第五節 枳實之成分及藥理學文獻考察

一、成分^[36]

A. 酸橙 *Citrus aurantium* L.

- 果實含橙皮苷(hesperidine)、新橙皮苷(neohesperidine)、柚皮苷(naringin)、辛弗林(synephrine)、N-methyltyramine^[26]、quinoline、那可汀(narcotine)、去甲腎上腺素(noradrenaline)、色胺(tryptamine)、酪胺(tyramine)
- 果實未成熟時含 naringin、野漆樹苷(rhoifolin)、忍冬苷(lonicerin)、neohesperidine(成熟時消失)、川陳皮素(nobiletin)、福橘素(tangeritin)、甜橙素(senensitin)
- 種子含檸檬苦素類(limonoids)、宜昌橙苦素(ichangin)、nomilin、limonin、黃柏酮(obacunone)、deacetyl-nomilinic acid、isolimonic acid、nomilinic acid^[37]

B. 甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck

- 果實含柚皮芸香苷(narirutin)、異櫻花素-7-芸香糖苷(isosakuranetin-7-rutinoseide)、莖草枸橼苷(eriocitrin)、辛弗林(synephrine)、N-methyltyramine^[26]、柚皮芸香苷(narirutin)、那可汀(narcotine)、枸橼酸(citric acid)、蘋果酸(malic acid)、

xylosylvitexin、friedelin^[36]

- 果皮含 hesperidine、naringin、柑屬苷(citrusin)、松柏苷(coniferin)、丁香苷(syringin)、福橘素(tangeritin)、川陳皮素(nobiletin)^[26]

C. 綠衣枳實(枸橘) *Poncirus trifoliata* Raf.

- 果實含橙皮苷(hesperidine)、柚皮苷(naringin)、新橙皮苷(neohesperidine)、枸橘苷(poncirin)、枸橘素(citrifoliol)、枳屬苷(citrifolioside)、棕櫚酸(palmitic acid)、硬脂酸(stearic acid)、油酸(oleic acid)、linoleic acid、linolenic acid、辛弗林(synephrine)、N-methyltyramine^[26]
- 未成熟果實含枸橘香豆精(poncimarin)、isoponcimarin、葡萄內酯(auraptin)、6-methoxyauraptin、香柑內酯(bergapten)、歐前胡內酯(imperatorin)
- 種子含異茴芹香豆精(isopimpinellin)、獨活內酯(heraclenin)、栓翅芹內酯水化合物(prangeninhydrate)、limonin、ichangin
- 果皮含揮發油(0.469%): α -pinene、 β -pinene、myrcene、limonene、camphene、 γ -terpinene、 ρ -cymene、caryophyllene^[36]

二、藥理

枳實^[36]

1. 胃腸道：以家兔創傷性體表胃電圖為指標，枳實煎劑灌胃，可使胃腸平滑肌興奮，胃電頻率加快，幅度增加。枳實可顯著減小結腸肌條的平均收縮幅度及頻率，抑制大鼠離體結腸肌的收縮活動，該抑制作用部分與 α 受體有關^[38]。
2. 陰道平滑肌：枳實有興奮離體家兔環行陰道平滑肌的作用，能誘發肌條的節律收縮活動或加強原有自發性收縮肌條的收縮頻率。因此，枳實對離體家兔陰道有收縮作用。
3. 心血管系統：枳實注射液及辛弗林和 N-甲基酪胺靜脈注射麻醉犬能顯著增強多種心肌收縮性和泵血功能的指標，具有強心、增加心輸出量和收縮血管提高總周邊阻力，導致左室壓力和動脈血壓上升。枳實注射劑 0.1~0.2 g 對離體豚鼠心臟可增加冠狀動脈流量，增強心收縮力，對豚鼠心肺製備能使心收縮力加強，心率減慢，心輸出量增加。N-甲基酪胺能加強離體豚鼠心臟和在家兔心收縮力， β 受體阻滯劑能拮抗此作用。枳實有濃度依賴性的提高兔主動脈條張力，使兔主動脈平滑肌收縮。低濃度枳實提取液可濃度依賴性的增大豚鼠心室肌細胞 L 型鈣電流，有促進鈣通道開放的作用；高濃度枳實提取液有抑制心室肌細胞 L 型鈣電流，

有抑制鈣通道開放的作用^[38]。

4. 抗炎：柚皮苷、橙皮苷和新橙皮苷有抗炎作用，小鼠腹腔注射 100 mg/kg，對甲醛性足趾腫脹有明顯抑制作用，但對 5-HT 引起的炎症無效。大鼠口服柚皮苷和新橙皮苷對角叉菜膠引起的足趾腫脹有明顯抑制作用。多種類黃酮對角叉菜膠產生的腫脹和福氏完全佐劑產生的關節炎均有明顯的抗炎作用，對創傷的癒合也有抑制作用，此兩作用相關。其強弱順序如下：芹菜素 > 槲皮素 > 芸香苷 > 橙皮苷 > 柚皮苷^[39]。
5. 抗菌、抗病毒：柚皮苷元和橙皮素在試管內對金黃色葡萄球菌、大腸桿菌、痢疾桿菌有抑制作用，苷的作用較苷元弱。有報告認為柚皮甙對酵母和真菌有抑制作用，而柚皮苷元對真菌無效。柚皮苷、柚皮苷元或(和)其酯或鹽有抗病毒作用，有助於愛滋病治療^[40]。
6. 抗過敏：大鼠口服枳實水提取液對 I 型被動皮膚過敏反應(PCA)有明顯抑制作用。多種類黃酮如橙皮素、柚皮苷、新橙皮苷等均可抑制反應素抗體(reaginic antibody)產生的被動皮膚過敏反應。橙皮苷 0.5~1.0 mmol/L 可抑制化合物 48/80 誘發的大鼠肥大細胞組胺的釋放，川陳皮素有較弱的作用。大鼠口服橙皮苷對被動皮膚過敏反應有明顯抑制作用，但對摘除腎上腺素大鼠則無效，提

示橙皮苷為 I 型過敏反應抑制劑^[41]。

7. 抗氧化：柚皮苷元、橙皮素對由抗壞血酸或硫酸亞鐵誘導的非酶性脂質過氧化有一定程度的抑制作用，苷元作用比相應的苷作用強。柚皮苷對氫過氧化枯烯(cumene hydroperoxide)在體外使紅細胞膜過氧化產生丙二醛和發螢光的脂溶性產物有一定的抑制作用。柚皮苷還有較強的清除超氧陰離子的作用^[40]。
8. 抗腫瘤：柚皮苷在體外對人癌組織(乳腺癌、結腸癌、肝癌)DNA 合成有較強抑制作用，但對人正常組織(骨髓、脾)則無影響。柚皮苷和柚皮苷元能選擇性抑制癌細胞生長，可用於對化療、放療耐受的患治療。川陳皮素在體外對人鱗狀細胞癌 HTB₄₃ 的生長有明顯抑制作用。小鼠靜注柚皮苷 10 μg，3 小時後百日咳病原體，2 小時後其血中腫瘤壞死因子活性提高。柚皮苷及其苷元和川陳皮素對某些化學物質致突變的作用有明顯的抑制。
9. 抗血小板聚集：枳實對健康大鼠及血瘀模型大鼠均具有明顯的抗血小板聚集及抑制紅細胞聚集的作用，其作用優於 Aspirin，並呈明顯的量效關係。
10. 毒性：小鼠靜脈注射枳實注射劑的 LD₅₀ 為 71.8 ± 6.5 g/kg，腹腔注射的 LD₅₀ 為 267 ± 37 g/kg。

三、成分之藥理作用^[42]

胃腸道雙重作用：

- Hesperidine：先興奮離體小腸平滑肌，後抑制。
- Naringin：解痙。

心血管系統：

- Synephrine：強心、增加心輸出量、收縮血管提高周邊阻力，左室及動脈血壓上升。
- N-methyltyramine、hesperidine：加快心率。
- 抗炎作用：hesperidine、naringin、neohesperidine。
- 抗菌、抗病毒：naringin。

抗過敏：hesperidine、naringin、neohesperidine。

抗氧化：hesperidine、naringin。

第三章 實驗材料與方法

第一節 枳實材料之收集(三種品項各三批)

- *Citrus aurantium* L. 酸橙(CA)：①②③



- 取樣自台灣部

分中藥廠

0.5 cm

- *Citrus sinensis* Osbeck 甜橙(CS)：①②③



- 取樣自台灣部

分中藥廠、中藥局

0.5 cm

- *Poncirus trifoliata* (L.) Raf. 綠衣枳實(PT)：①②③



- 取樣市場品

三批

0.5 cm

第二節 枳實之顯微鑑別

一、組織冷凍切片

A、化學試劑

甘油(glycerin)、OCT 膠、95% 乙醇(ethanol)、無水酒精(anhydrous alcohol)、safranin O、fast-green、xylene

B、試劑配製

甘油水(甘油:水=1:1)、safranin 試劑(將 safranin O 1 g 溶於 50% 乙醇 100 mL)、fast-green 試劑(將 fast-green 0.5 g 溶於 95% 乙醇 100 mL)、50% 乙醇、60% 乙醇、80% 乙醇、95% 乙醇、無水酒精：xylene (2:1)、無水酒精：xylene (1:1)、無水酒精：xylene (1:2)

C、實驗儀器

冷凍切片機、載玻片、蓋玻片、顯微鏡(Nikon YS 100、Nikon Eclipse E600)、刀片、鋁箔紙

D、實驗方法

1. 藥材處理

將乾燥藥材濕潤軟化或浸入水中，並切成適當的大小。

↓將擦手紙撕成適當大小，用水潤濕並擰乾。

↓修成適當大小的藥材用濕擦手紙包住濕潤。

↓放入夾鏈袋中密封，待藥材軟化。

↓軟化至徒手切藥材不費力即可。

2. 冷凍切片

↓在鋁箔做成的容器中放入適當的 OCT 膠，待膠稍微凝固再放入一定方向的藥材以便固定，最後再加入適當的膠蓋過藥材。

↓切成適當厚度(約 10~20 μm)。

↓在載玻片上滴加少許稀甘油，再將切片吸至載玻片上。

3. 永久切片製備

↓將切好的玻片至於 15 cm 培養皿上，稍微擦乾稀甘油。

↓滴 safranin 染 5~30 min，等待期間蓋上蓋子避免乙醇蒸發(染植物組織木化的部位，以 60% 的乙醇清洗，在顯微鏡下觀察組織為紅色即可，粉紅色代表染色時間還不夠長)。

↓60% 乙醇清洗 2~3 次 1~2 min/次。

↓80% 乙醇清洗 2~3 次 1~2 min/次。

↓95% 乙醇清洗 1~2 次 1~2 min/次。

(以下步驟不可含水)

↓滴加 fast-green (0.5~2 min)，反應非常快，要趕快洗掉。

↓無水酒精清洗，並將片子泡在其中。

↓無水酒精：xylene (2:1) 1 次，每次約 3~5 min。

↓無水酒精：xylene (1:1) 1次，每次約 3~5 min。

↓無水酒精：xylene (1:2) 1次，每次約 3~5 min。

↓xylene 2次，每次約 3~5 min。

↓封片，待膠乾後置於顯微鏡下觀察。

二、粉末鏡檢

A、化學試劑

水合氯醛

B、實驗儀器

顯微鏡(Nikon YS 100、Nikon Eclipse E600)、載玻片、蓋玻片

C、實驗方法

↓粉末鏡檢將藥材打粉。

↓過 60 目篩。

↓取些微粉末在載玻片上。

↓滴上兩滴水合氯醛，在酒精燈上加熱數秒。

↓滴上一滴水合氯醛。

↓蓋上蓋玻片，置於顯微鏡下觀察。

第三節 薄層層析 TLC 之指標成分鑑定

一、檢液之製備

方法一、中華中藥典 2004：取粉末 2.0 g，加甲醇 10 mL，置水鍋上加熱三十分鐘。冷後，過濾，取濾液作為檢品溶液。

方法二、中華人民共和國藥典 2010 年版^[2]：取粉末 0.5 g，加甲醇 10 mL，超音波振盪二十分鐘，濾液蒸乾，殘渣加甲醇 0.5 mL 使溶解，作為檢品溶液。

方法三、臺灣中藥典 2013 年版^[1]：取粉末 1.0 g，加入甲醇 10 mL，超音波震盪器(400 W)於室溫下震盪 30 分鐘，過濾，作為檢品溶液。

二、標準品之製備

取 naringin(柚皮苷) (Sigma, 95%) 1 mg 溶於 1 mL 之甲醇中。

取 hesperidin(橙皮苷) (Sigma, 95%) 1 mg 溶於 1 mL 之甲醇中。

取 neohesperidin(新橙皮苷) (ICN Biomedicals Inc.) 1 mg 溶於 1 mL 之甲醇中。

取 synephrine(辛弗林) (中國藥品生物製品檢定所) 1 mg 溶於 1 mL 之甲醇中。

三、層析條件

| | |
|------|--|
| 溫度 | 22.9 °C |
| 相對溼度 | 60% |
| 層析板 | TLC plate, pre-coated with silica gel F ₂₅₄ |
| 展開距離 | 8 cm |

表 十、展開溶媒配製及呈色方法

| 參考文獻 | 展開溶媒系統 | 呈色方法 |
|------------------------------------|----------------------------|---|
| 修飾中藥檢驗方法專輯一 ^[43] | 二氯甲烷：甲醇：水 (13：7：2) 之下層液 | 香莢蘭醛-硫酸 (Vanillin/H ₂ SO ₄) |
| 橘紅與其常見混淆藥材之鑑別及品質評估 ^[44] | 乙酸乙酯：甲醇：水 (10：2：3) | 茴香醛-硫酸 (<i>p</i> -anisaldehyde/H ₂ SO ₄) |
| 中藥檢驗方法專輯八 ^[45] | 正丁醇：水：冰醋酸 (7：2：1) | 10% 硫酸乙醇 (H ₂ SO ₄ /EtOH) |

第四節 高效液相層析之指標成分測定

一、檢液之製備

取粉末 0.2 g，分別置 50-mL 離心管中，加 50% 乙醇 20 mL，超音波(400 W) 處理 30 分鐘，離心 5 分鐘(約 3000 rpm)，用 0.45- μ m 微孔濾膜 (PTFE) 濾過，即得^[46]。

二、標準品配製

以電子天平精確秤取藥材之對照標準品，

取 naringin(柚皮苷) (Sigma, 95%) 30 mg，溶於 10 mL 之甲醇中。

取 hesperidin(橙皮苷) (Sigma, 95%) 10 mg，溶於 10 mL 之甲醇中。

取 neohesperidin(新橙皮苷) (ICN Biomedicals Inc.) 20 mg，溶於 10 mL 之甲醇中。

取 synephrine(辛弗林) (中國藥品生物製品檢定所) 10 mg 溶於，10 mL 之甲醇中。

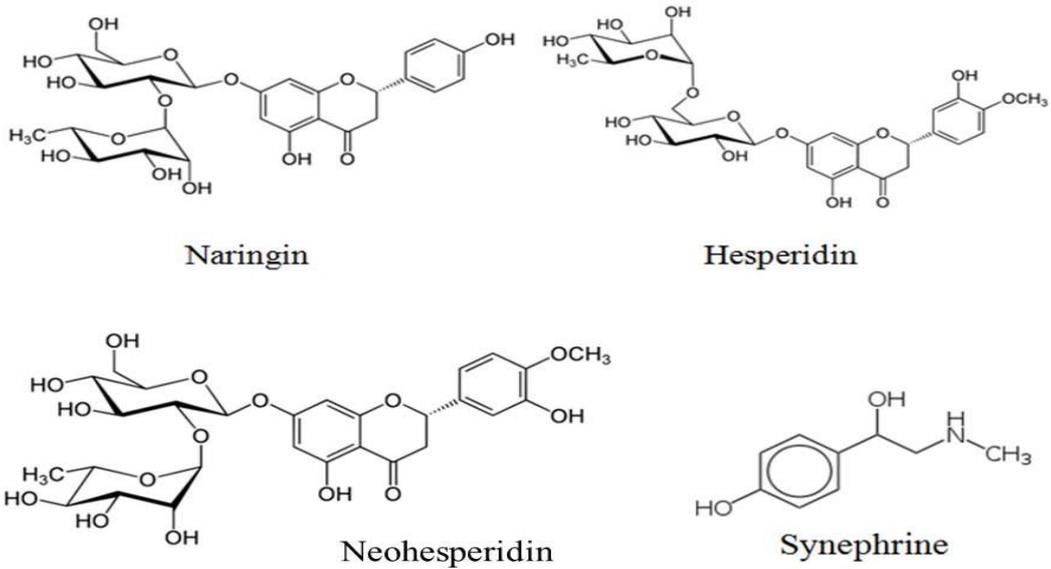


圖 九、標準品結構^[47]

三、檢量線

取配置好濃度之標準品儲備溶液，再依比例稀釋成以下濃度：

Naringin(柚皮苷)：

3000 $\mu\text{g/mL}$ 、1500 $\mu\text{g/mL}$ 、750 $\mu\text{g/mL}$ 、375 $\mu\text{g/mL}$ 、187.5 $\mu\text{g/mL}$ 、
93.75 $\mu\text{g/mL}$ 、46.875 $\mu\text{g/mL}$ 。

Hesperidin(橙皮苷)：

1000 $\mu\text{g/mL}$ 、500 $\mu\text{g/mL}$ 、250 $\mu\text{g/mL}$ 、125 $\mu\text{g/mL}$ 、62.5 $\mu\text{g/mL}$ 、
31.25 $\mu\text{g/mL}$ 、15.625 $\mu\text{g/mL}$ 。

Neohesperidin(新橙皮苷)：

2000 $\mu\text{g/mL}$ 、1000 $\mu\text{g/mL}$ 、500 $\mu\text{g/mL}$ 、250 $\mu\text{g/mL}$ 、125 $\mu\text{g/mL}$ 、

62.5 µg/mL、31.25µg/mL。

Synephrine(辛弗林)：

1000 µg/mL、500 µg/mL、250 µg/mL、125 µg/mL、62.5 µg/mL、

31.25 µg/mL、15.625 µg/mL。

四、使用儀器

層析管：Altima C₁₈ column, 4.6 × 250 mm, 5 µm

Detector：Waters 2996 Photodiode Array Detector

Waters 2695 Separation Module with autosampler 717+

五、分析條件

| | | | | |
|-----------|-------------|----------|----------------------|-------|
| 液相色譜 | 二極管陣列檢測器 | | | |
| 檢測波長 | 224 nm | | | |
| 流速 | 1.0 mL/min | | | |
| 管柱溫 | 25 °C | | | |
| 移動相 比例 | 指紋圖譜 移動相 | 時間 (min) | 0.1% 磷酸和 0.1% SDS | 乙腈(%) |
| | | 0-15 | 80 | 20 |
| | | 15-25 | 80→75 | 20→25 |
| | | 25-30 | 75→67 | 25→33 |
| | | 30-60 | 67→65 | 33→35 |

SDS：十二烷基硫酸鈉

六、藥材指標成分定量

分別取 naringin (柚皮苷)、hesperidin(橙皮苷)、neohesperidin(新橙皮苷)、synephrine(辛弗林)之混合對照標準品溶液及檢品溶液各 10 μ L，注入高效液相層析儀。就標準品溶液與檢品溶液之滯留時間及 UV-Vis 最大吸收波長比較鑑定之。另以標準品之波峰面積製作檢量線，並由檢品溶液所得之波峰面積，利用檢量線分別求出濃度後，換算該成分在檢品之含量。



第五節 枳實之黃麴毒素檢驗

一、化學試劑

氯化鈉採用試藥級(analytical grade)；甲醇液相層析級(LC grade)；黃麴毒素(B₁、B₂、G₁ 及 G₂) 之對照用混合標準品，濃度分別為 1000 ng/mL、300 ng/mL、1000 ng/mL 及 300 ng/mL。

二、實驗儀器

離心管：50 mL，附 PP 材質螺旋蓋。

褐色定量瓶：2 mL、10 mL 及 20 mL

濾膜：直徑 47 mm，孔徑 0.22 μm，Nylon 材質。

濾紙：Whatman No.1，直徑 11 cm。

玻璃纖維濾紙：直徑 9 cm。

免疫親和性管柱 (Immunoaffinity column)：採用內含對黃麴毒素

B₁、B₂、G₁ 及 G₂ 具專一性單株抗體之 AflaTest-P 管柱。

針筒過濾器 (Syringe filter)：直徑 13 mm，濾膜孔徑 0.22 μm，

PTFE 材質。

高效液相層析儀：WATERS 2695 Separation Module with autosampler 717+

偵測器：WATERS 2475 Multi λ fluorescence Detector 螢光檢出器。

層析管：Cosmosil 5C₁₈-AR，5 μm，內徑 4.6 mm × 250 mm、光化

學反應器：Knitted reactor coils (KRC) 25-25。

均質機

粉碎機

三、實驗方法

A、檢體前處理方法：

取 25 g 已磨碎之檢體+ 5 g NaCl + 125 mL 60% MeOH。

↓均質 2 分鐘(15000 rpm)。

↓以 pH 試紙測 pH 值 (pH 4~7 皆可)。

↓ 用 Whatman 1 號，直徑 11 cm 濾紙做初過濾。

↓ 精確量取濾液 20 mL+ 20 mL 甲醇混勻，以玻璃纖維直徑
9 cm 濾紙過濾。

↓ 精確量取濾液 10 mL 以 1 滴/秒之流速通過 Afla-Test
affinity column。

↓ 待濾液完全通過管柱後，取 10 mL 純水以 2 滴/秒之流速
通過 column (重複二次)。

↓ 取 1 mL HPLC 級甲醇以 1 滴/秒之流速洗出黃麴毒素。

↓ 收集洗出液加純水混合定容至 2 mL。

↓ 以針筒過濾器，直徑 13 mm，濾膜孔徑 0.22 μm ，PTFE 材質，過濾，取濾液供作檢液。

↓ 取 50 μL 注入高效液相層析儀分析。

B、標準曲線之製作：

取黃麴毒素原液 0.4 mL (B_1 : 400 ng、 B_2 : 120 ng、 G_1 : 400 ng、 G_2 : 120 ng) 溶於 50% 甲醇 10 mL 後，用 50% 甲醇稀釋調配成一系列濃度為： B_1 及 G_1 (20、10、5、2.5、1.0 ng/mL)， B_2 及 G_2 (6、3、1.5、0.75、0.3 ng/mL) 分別注入於高效液相層析儀分析，以各標準品濃度為 X 軸，以各標準品波峰面積為 Y 軸作圖並求出標準曲線之迴歸方程式 ($y=ax+b$) 及相關係數 (R^2)。

第六節 枳實之抗氧化含量評估

一、化學試劑

Trolox (6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid), sodium bicarbonate (NaHCO_3), gallic acid, (+)-catechin, aluminum chloride hexahydrate ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), rutin 皆購自 Sigma-Aldrich。

Folin-Ciocalteu's reagent 則購自 Merck.

二、實驗儀器

酵素免疫分析儀 (Power Wave X 340 Microplate Spectrophotometer, Bio-Tek, USA)

離心機 (HermLe Z300, Germany)

電子分析天平 (Mettler Toledo AT 201, Hamilton Instrument)

超純水製造機 (TK-5/FM-120D/ZROS6016Y/ZMQS600, Millipore Milli-Q, USA)

震盪混合器 (Vortex-genie 2, Scientific industries, USA)

微量分注器 (BOECO/GILSON, Germany/France)

96 孔微量盤 (96-well microplates, NUNC, Denmark)

微量吸管尖 (Tips, Axygen, USA)

超音波震盪器 (Ultrasonic cleanser, DC400H, Delta)

電動連續分注器 (Handystep® electronic, BRAND, Germany)

微量離心管 (Microtubes, Axygen, USA)

三、實驗方法

A、總多酚含量測定

用比色分析法，以磷酸鉬磷酸鎢試劑 Folin-Ciocalteu's phenol reagent 簡稱 FCP 試劑檢測樣品中酚類化合物含量。試劑的濃度為 2N，使用前將其稀釋 1 倍。多酚類化合物在鹼性溶液中，可以將鎢鉬酸還原(使 W^{6+} 變為 W^{5+})生成藍色化合物，顏色的深淺與多酚的含量成正比，利用 ELISA 測量吸收值，化合物在 760nm 處有最大吸收，用 gallic acid 作為參照標準標準品，做出檢量線，檢測未知物與指示劑反應後之吸收值，對應其檢量線則可測得其分類化合物的含量。總多酚的含量等同於 gallic acid/sample (mg/g) 的表示。

取 20 μ L 樣品溶液或 gallic acid 標準品，接著加入 100 μ L FCP 試劑，再加入 80 μ L 之 5% 碳酸鈉 (sodium carbonate, Na_2CO_3) 溶液，靜置 30 分鐘，再以分光光度計於 760 nm 測其吸光值並計算總多酚含量，以 gallic acid 為標準品，做成檢量線，再利用標準曲線方程式算出測驗樣品總多酚類的含量，結果以 [gallic acid/sample (mg/g)] 表示。

B、總黃酮類含量測定

總黃酮含量一般以 rutin 為參照標準品，經由 ELISA 測定，含黃酮之檢品經甲醇萃取後，可以與鋁鹽(三氯化鋁, AlCl_3)產生螯合，經 ELISA 在 430 nm 波長下，測定其吸光值。萃取物中之總黃酮類的含量以等同於[rutin/sample (mg/g)]的表示。黃酮類化合物可以與鋁鹽(三氯化鋁)產生螯合呈現黃色的螯合物反應，可經 ELISA 在 430 nm 波長下，測定其吸光值。

取 100 μL 溶液或 rutin 標準品溶液，加入 100 μL 之 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液，靜置 10 分鐘，再以 430 nm 測其吸光值，並以 rutin 為標準品做成檢量線計算總黃酮的含量。

總黃酮含量以[rutin/sample (mg/g)]表示。

第七節 枳實之抗氧化活性評估

一、化學試劑

1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH), BHT , 2,2'-azino -bis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonic acid), potassium peroxodisulfate ($K_2S_2O_8$), 皆購自 Sigma-Aldrich。

二、實驗儀器

酵素免疫分析儀 (Power Wave X 340 Microplate Spectrophotometer, Bio-Tek, USA)

離心機 (HermLe Z300, Germany)

電子分析天平 (Mettler Toledo AT 201, Hamilton Instrument)

超純水製造機 (TK-5/FM-120D/ZROS6016Y/ZMQS600, Millipore Milli-Q, USA)

震盪混合器 (Vortex-genie 2, Scientific industries, USA)

微量分注器 (BOECO/GILSON, Germany/France)

96 孔微量盤 (96-well microplates, NUNC, Denmark)

微量吸管尖 (Tips, Axygen, USA)

超音波震盪器 (Ultrasonic cleanser, DC400H , Delta)

電動連續分注器 (Handystep® electronic, BRAND, Germany)

微量離心管 (Microtubes, Axygen, USA)

三、實驗方法

A、DPPH 自由基清除能力：

抗氧化的研究上常使用 DPPH 來評估抗氧化物的供氫能力，DPPH 自由基是一種相當穩定的自由基，其甲醇溶液在 517 nm 下有較強的吸光值，被抗氧化物還原時吸光值會降低，吸光值越低(反應後顏色越淡)，表示抗氧化物的供氫能力愈強。

取 20 μL 不同濃度的樣品之溶液與正對照組 (BHT)，再加入 180 μL 0.3 mM DPPH 甲醇溶液。震盪均勻混合，室溫下避光靜置 30 分鐘，隨即加入 96 孔微量盤，以 ELISA 在 517 nm 下，測定其吸光值。當 DPPH 自由基被清除越多時，其吸光值會下降越多，利用相對於空白對照組的吸光值下降百分比，可判斷樣品清除 DPPH 自由基能力之強弱，亦即表示樣品提供氫能力之強弱。本實驗以抗氧化劑 BHT 為標準品做成檢量線，再利用標準曲線方程式，計算出同濃度樣品相當於多少 BHT 的含量，結果用 BHT/ sample ($\mu\text{g} / \text{mg}$) 表示。自由基清除能力計算公式如下：

$$\text{清除率計算公式 (\%)} = [1 - (\text{ABS sample} / \text{ABS control})] \times 100\%$$

第四章 結果

第一節 顯微鑑別

一、酸橙

1. 表皮細胞 1 列，多角形，外被角質層。
2. 油室卵圓形或長圓形，斷續排成 1~2 環。
3. 中果皮發達，薄壁細胞細胞壁不均勻增厚，細胞間隙較大。
4. 草酸鈣結晶多，分布於中果皮外側及近瓢囊處。
5. 維管束縱向或橫向散布。

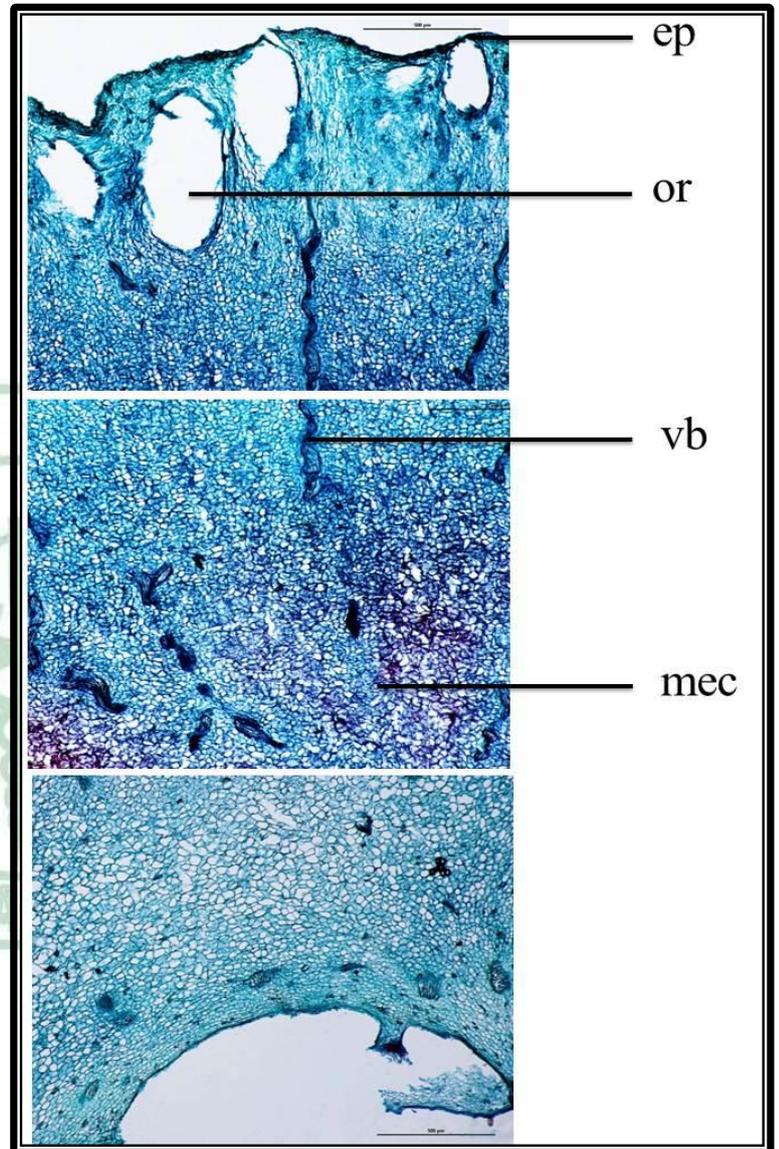


圖 十、酸橙組織橫切面

| 略字 ^[48] | 術語 | 中文名 |
|--------------------|-----------------|-----|
| ep | epidermis | 表皮 |
| or | oil reservoir | 油室 |
| mec | mesocarp | 中果皮 |
| vb | vascular bundle | 維管束 |

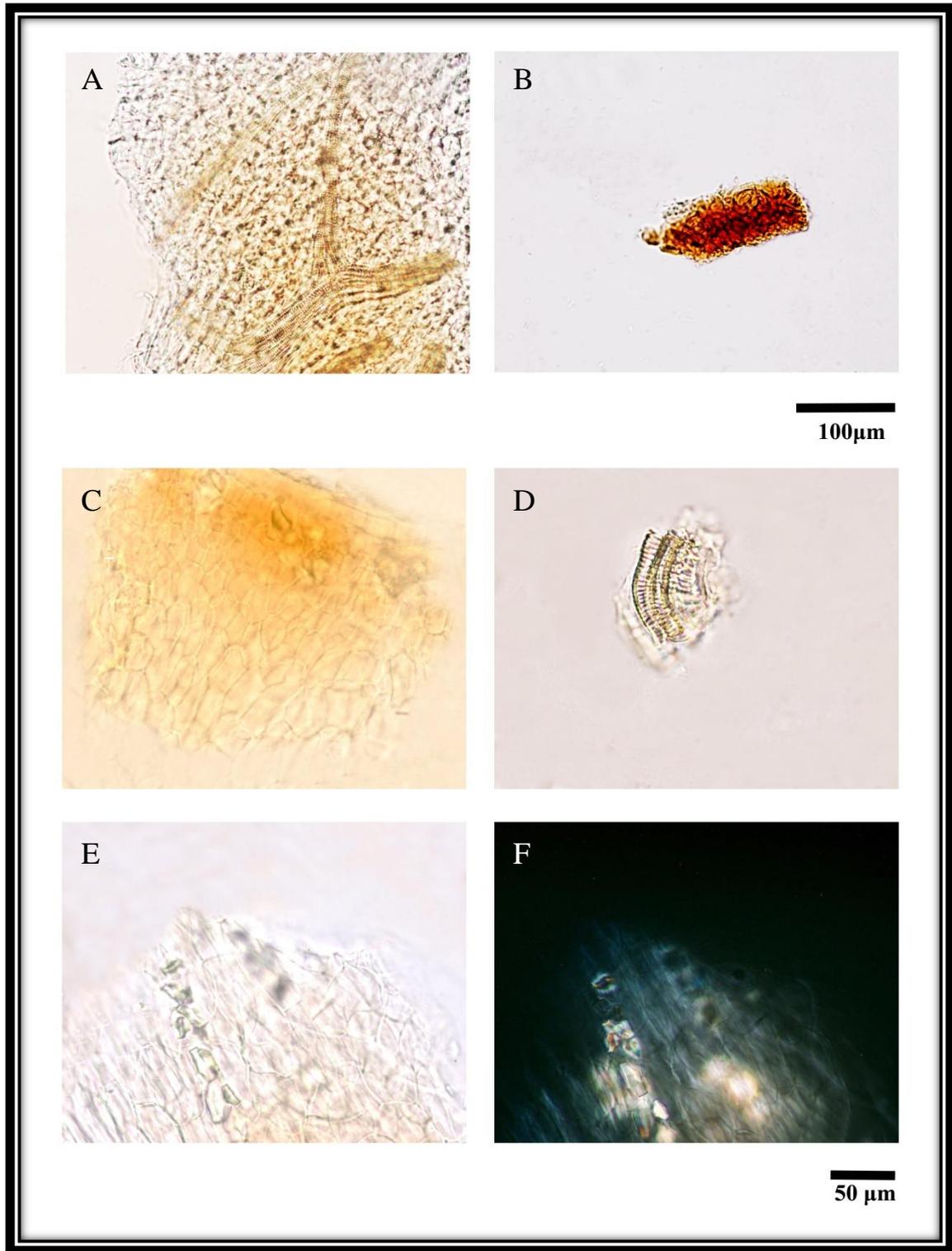


圖 十一、酸橙粉末鑑別特徵

A：導管 B：氣孔 C：表皮細胞 D：導管 E：方晶

F：方晶在偏光下觀察

二、甜橙

1. 表皮細胞 1 列，多角形，外被角質層。
2. 油室卵圓形或長圓形，斷續排成 1 環。
3. 中果皮發達，薄壁細胞細胞壁不均勻增厚，具有孔紋，細胞間隙較小。
4. 扇形狀結晶(hesperidin) 眾多。
5. 草酸鈣結晶少，多分布於中果皮外側。
6. 維管束縱向或橫向散布。

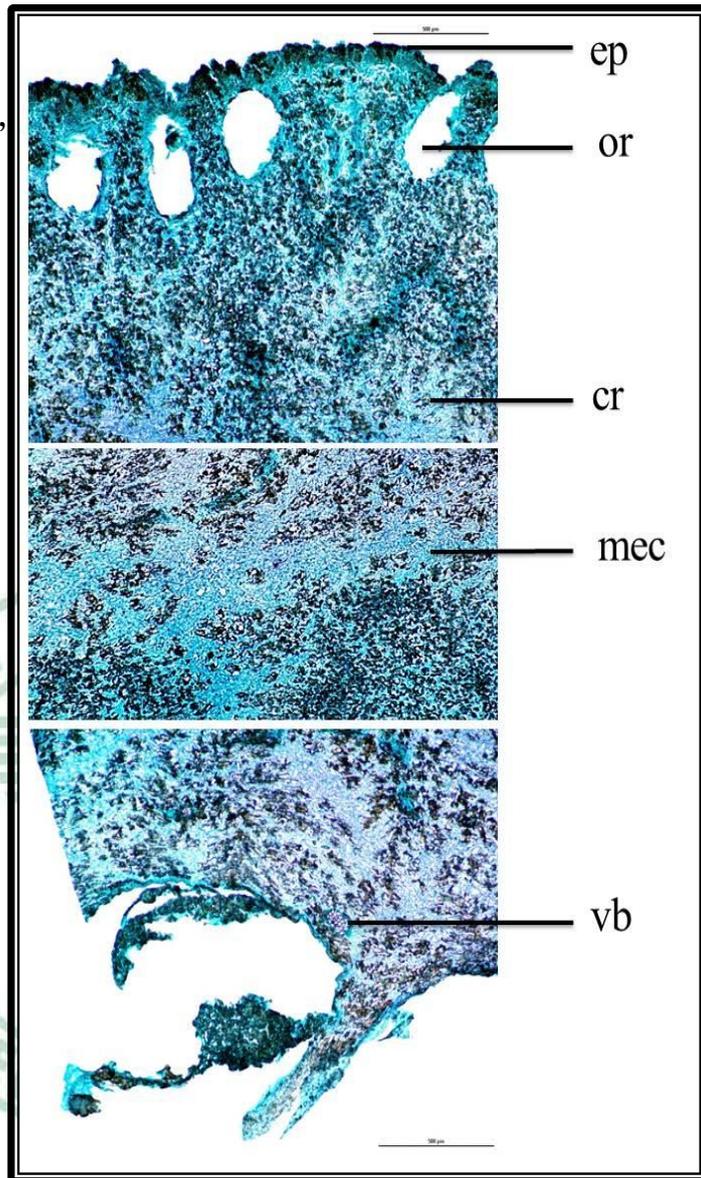


圖 十二、甜橙組織橫切面

| 略字 ^[48] | 術語 | 中文名 |
|--------------------|-----------------|-----|
| ep | epidermis | 表皮 |
| cr | crystal | 結晶 |
| mec | mesocarp | 中果皮 |
| or | oil reservoir | 油室 |
| vb | vascular bundle | 維管束 |

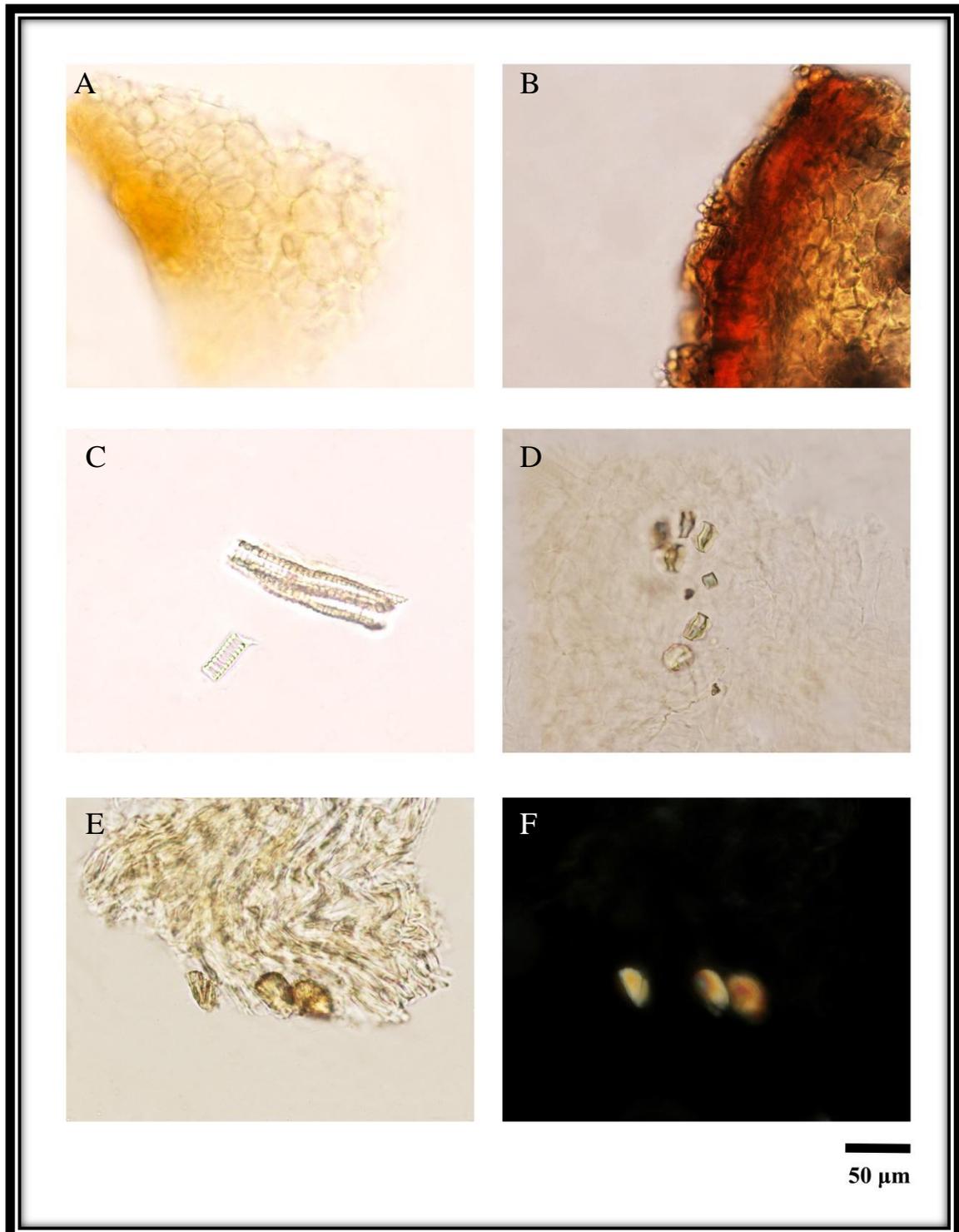


圖 十三、甜橙粉末鑑別特徵

A：表皮細胞 B：油室碎片 C：導管 D：方晶 E：扇形狀橙皮苷結晶

F：扇形狀橙皮苷結晶(hesperidin)在偏光下觀察

三、綠衣枳實

1. 表皮細胞 1 列，多角形，外被角質層及非腺毛。
2. 油室卵圓形或長圓形，斷續排成 1 環。
3. 中果皮發達，薄壁細胞細胞壁不均勻增厚，細胞間隙大。
4. 草酸鈣結晶少，多分布於中果皮外側。
5. 維管束縱向或橫向散布。

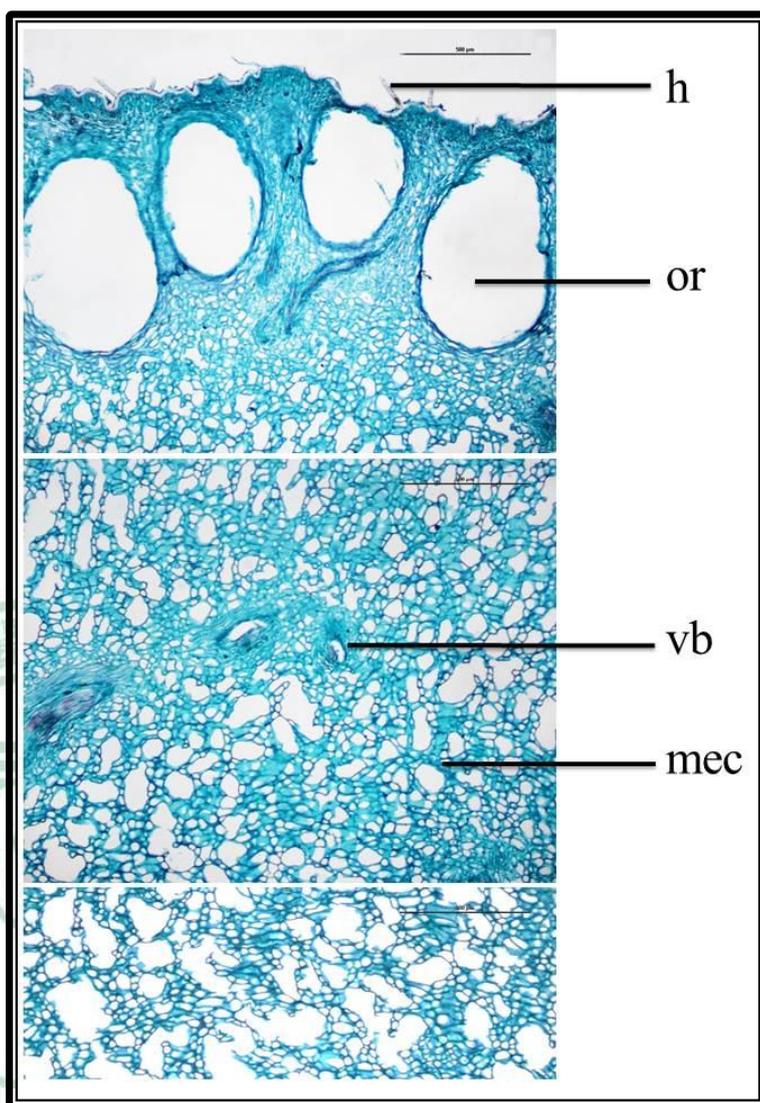


圖 十四、綠衣枳實組織橫切面

| 略字 ^[48] | 術語 | 中文名 |
|--------------------|-----------------|-----|
| h | hair | 毛 |
| mec | mesocarp | 中果皮 |
| or | oil reservoir | 油室 |
| vb | vascular bundle | 維管束 |

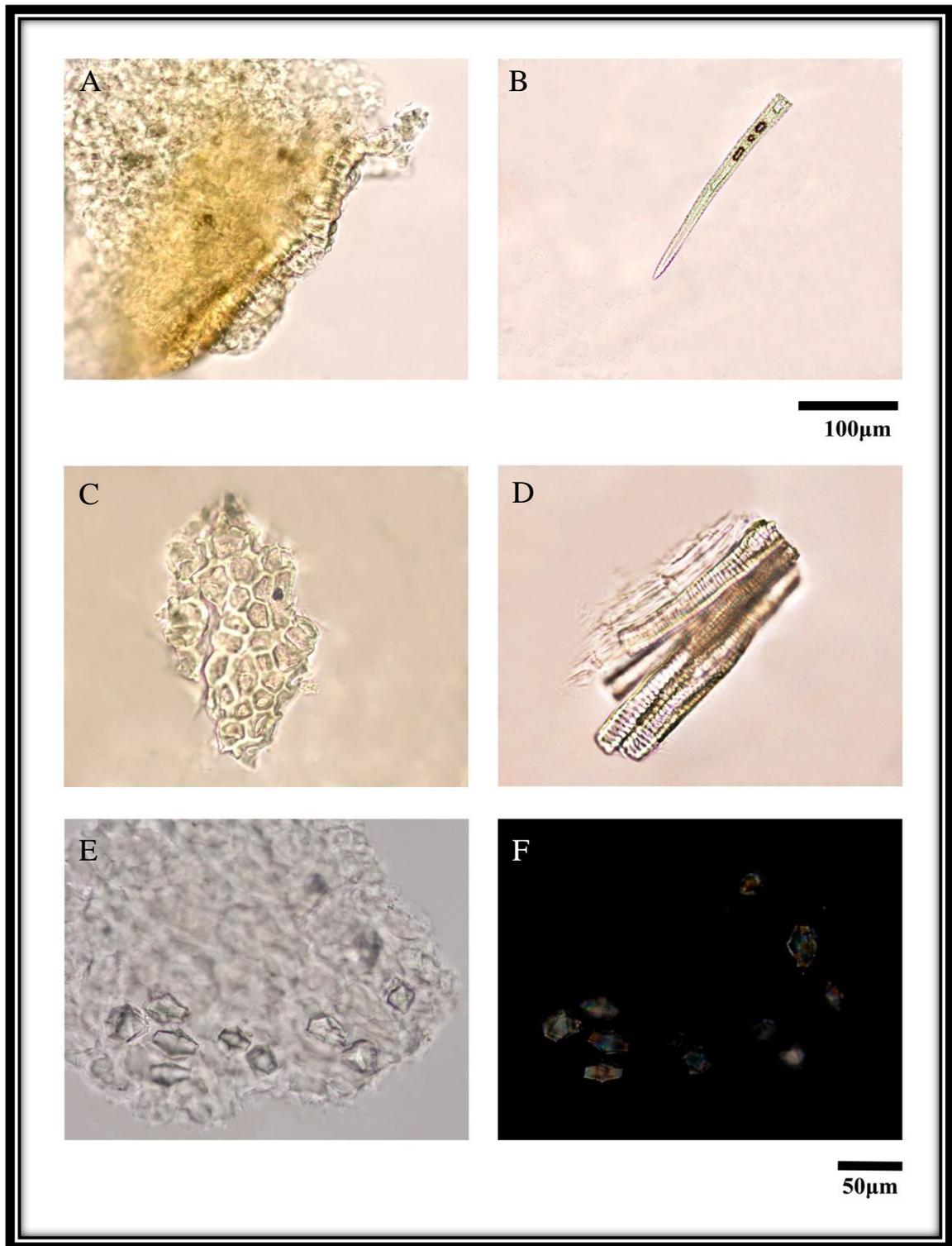


圖 十五、綠衣枳實粉末鑑別特徵

A：油室碎片 B：非腺毛 C：表皮細胞 D：螺紋導管 E：方晶

F：方晶在偏光下觀察

第二節 枳實與其混淆藥材薄層層析之指標成分鑑定

此實驗使用了三種萃取方法與三種展開溶媒系統，再經由一再的比較

選擇較好的分析方法。

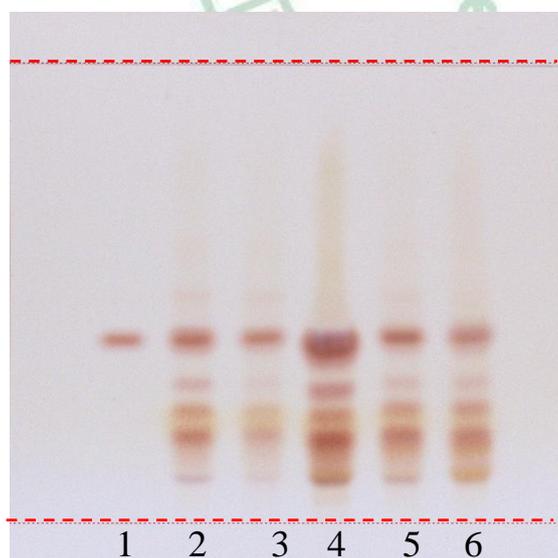
一、萃取方法之比較

用來選擇較好之萃取方法所使用的溶媒系統，為臺灣中藥典^[1]之展開溶媒。

【正丁醇：冰醋酸：水 (4：1：5)混液之上層溶液】

萃取方法一

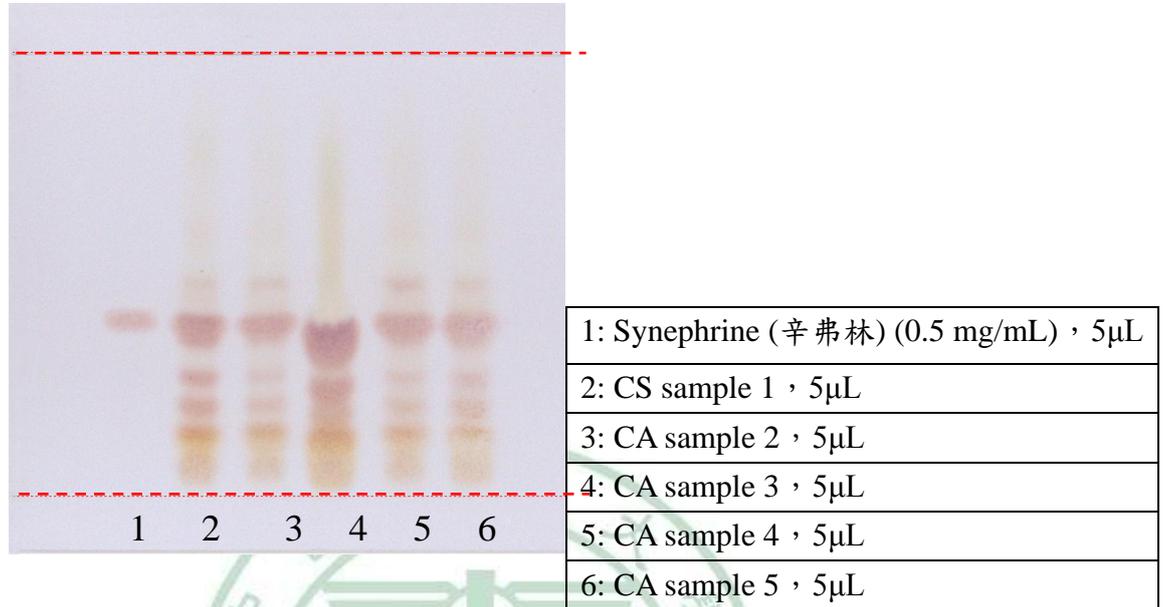
修飾中華中藥典 2004—1% 茛三酮 (Ninhydrin)/可見光 檢出



| |
|--|
| 1: Synephrine (辛弗林) (0.5 mg/mL), 5 μ L |
| 2: CS sample 1, 5 μ L |
| 3: CA sample 2, 5 μ L |
| 4: CA sample 3, 5 μ L |
| 5: CA sample 4, 5 μ L |
| 6: CA sample 5, 5 μ L |

萃取方法二

中華人民共和國藥典 2010—1%節三酮 (Ninhydrin)/可見光 檢出



萃取方法三(建議之萃取方法)

自行開發—1%節三酮 (Ninhydrin)/可見光 檢出

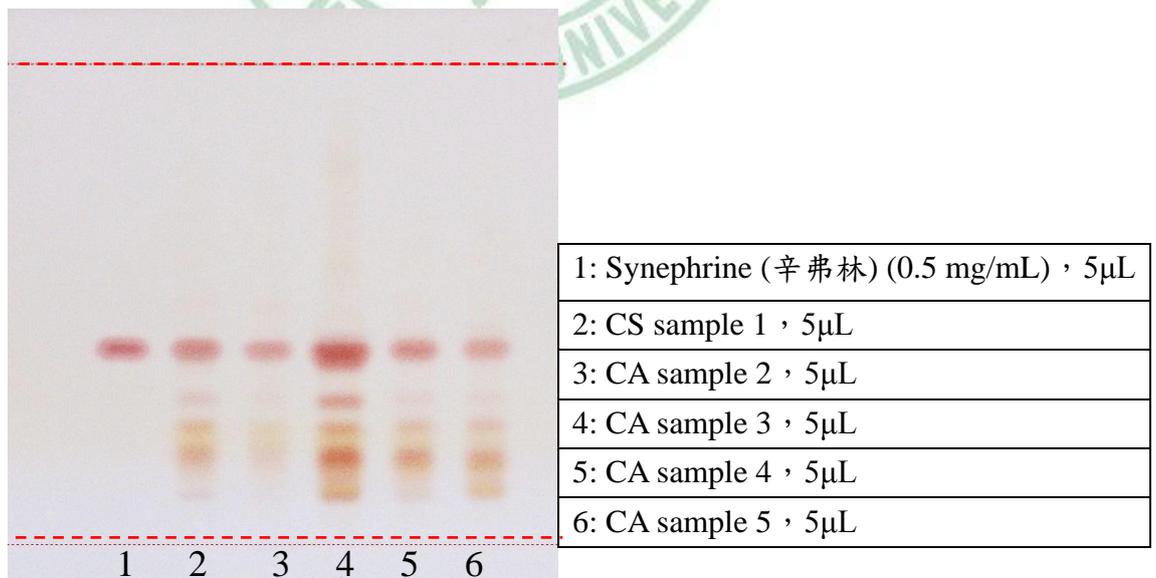


圖 十六、自行開發萃取方法之薄層層析圖

由上三圖可知：

1. 對照標準品 synephrine (辛弗林) $R_f = 0.36$ 。
2. 方法三 萃取法所跑出的薄層層析圖(如圖十六)不拖尾，比方法一、方法二萃取法有較好之展現；且方法三萃取僅經超音波震盪後取其濾液，較其他二法簡便，因此選擇用方法三的萃取方法。

以方法三萃取 萃得本實驗三種品項各三批，以 synephrine (辛弗林)

為對照標準品，臺灣中藥典^[1]之展開溶媒：

【正丁醇：冰醋酸：水(4：1：5)混液之上層溶液】

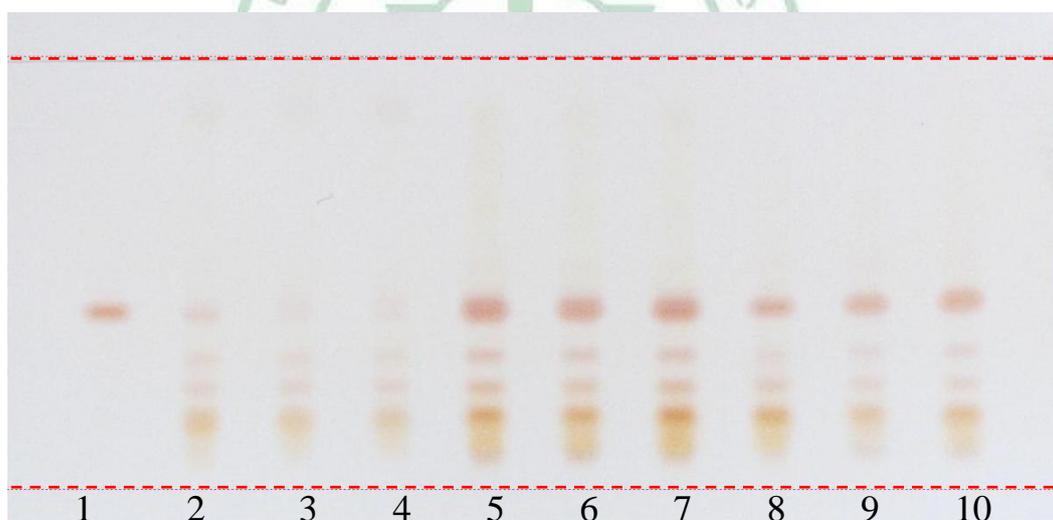


圖 十七、綠衣枳實、酸橙及甜橙各三批之薄層層析圖

1：Synephrine (辛弗林) (1 mg/mL)，5 μ L

2、3、4：綠衣枳實①、②、③，5 μ L

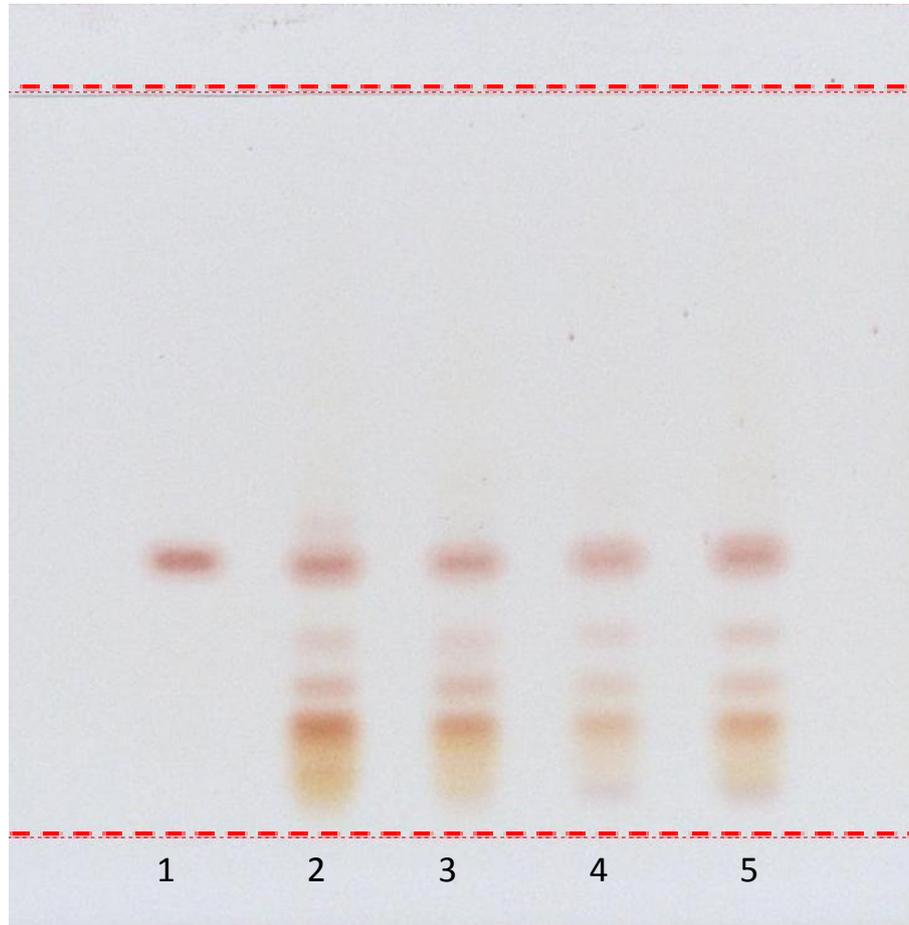
5、6、7：酸橙①、②、③，5 μ L

8、9、10：甜橙①、②、③，5 μ L

以方法三萃取 萃得臺灣產甜橙一批及本實驗甜橙各三批，以

synephrine (辛弗林)為對照標準品，臺灣中藥典^[1]之展開溶媒：

【正丁醇：冰醋酸：水(4：1：5)混液之上層溶液】



| |
|--|
| 1 : synephrine (辛弗林) (1 mg/mL) , 5 μ L |
| 2 : 臺灣產甜橙 , 5 μ L |
| 3、4、5 : 甜橙①、②、③ , 5 μ L |

圖 十八、臺灣產甜橙與本實驗甜橙三批比較之薄層層析圖

由圖十八可知：臺灣產甜橙與三批甜橙主要斑點一致，推測臺灣產甜橙應符合臺灣中藥典枳實之鑑別規範。

二、展開溶媒系統之比較

使用方法三之萃取方法來試另外三種溶媒系統(以黃酮類成分為指標)

展開溶媒一 【二氯甲烷：甲醇：水（13：7：2）之下層溶液】

呈色劑：香荳蔻醛-硫酸（Vanillin/H₂SO₄）

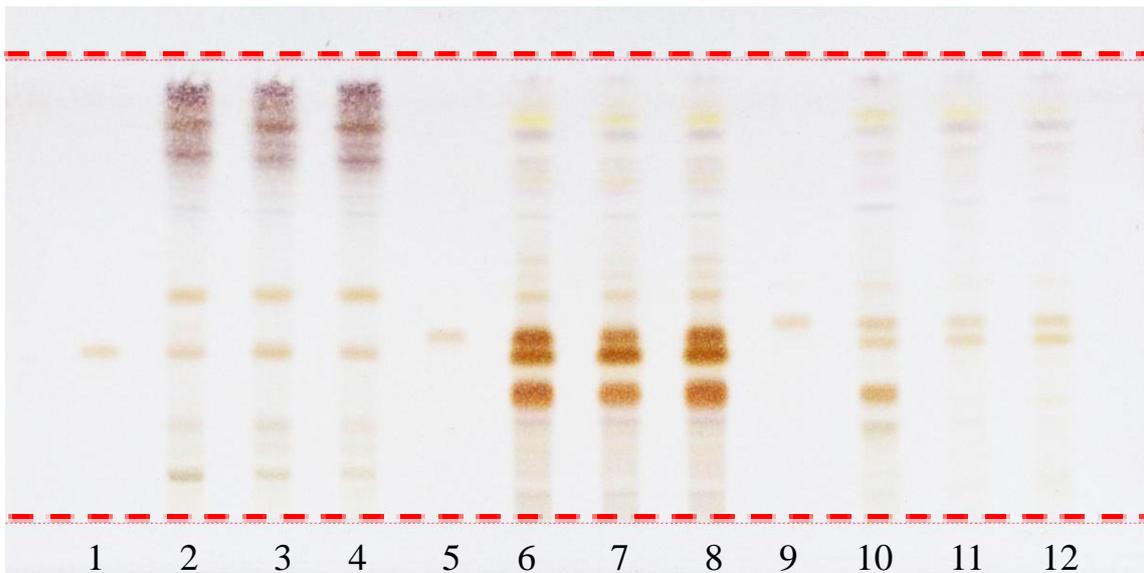


圖 十九、萃取樣品在展開溶媒一之薄層層析圖 (R_f 約 0.4)

| |
|---|
| 1 : naringin (柚皮苷) (1 mg/mL), 5 μ L |
| 5 : neohesperidin (新橙皮苷) (1 mg/mL), 5 μ L |
| 9 : hesperidin (橙皮苷) (1 mg/mL), 5 μ L |
| 2、3、4 : 綠衣枳實①、②、③, 5 μ L |
| 6、7、8 : 酸橙①、②、③, 5 μ L |
| 10、11、12 : 甜橙①、②、③, 5 μ L |

展開溶媒二 【乙酸乙酯：甲醇：水 (10：2：3)】

呈色劑：茴香醛-硫酸 (*p*-anisaldehyde/H₂SO₄)

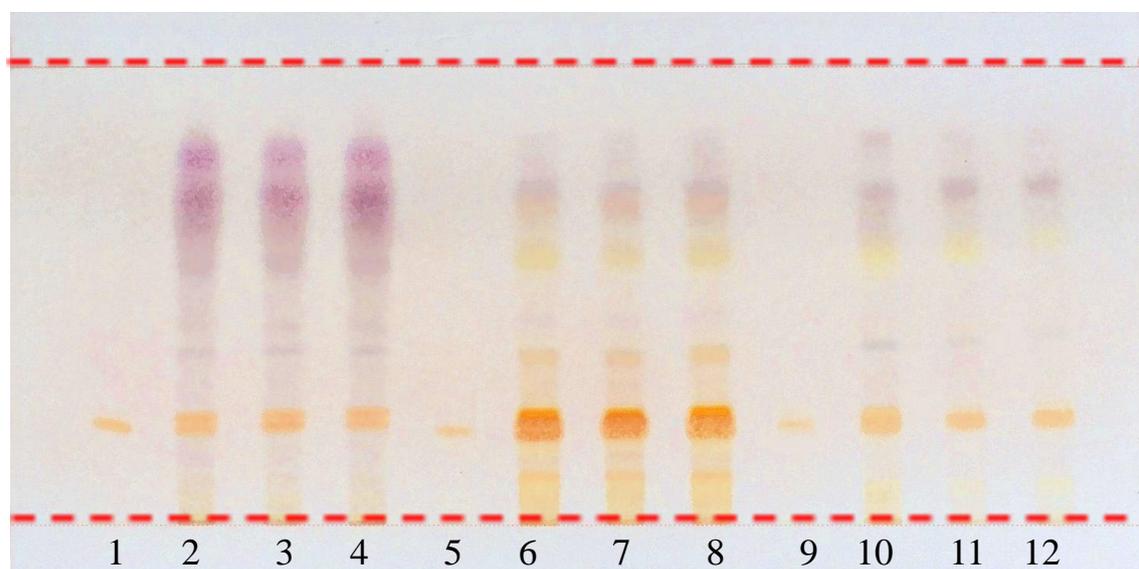


圖 二十、萃取樣品在展開溶媒二之薄層層析圖 (R_f 約 0.2)

| |
|---|
| 1 : naringin (柚皮苷) (1 mg/mL), 5 μ L |
| 5 : neohesperidin (新橙皮苷) (1 mg/mL), 5 μ L |
| 9 : hesperidin (橙皮苷) (1 mg/mL), 5 μ L |
| 2、3、4 : 綠衣枳實①、②、③, 5 μ L |
| 6、7、8 : 酸橙①、②、③, 5 μ L |
| 10、11、12 : 甜橙①、②、③, 5 μ L |

✓ 溶媒系統三 【正丁醇：水：冰醋酸（7：2：1）】（建議之展開溶媒）

呈色劑：10% 硫酸乙醇 (H₂SO₄/EtOH)

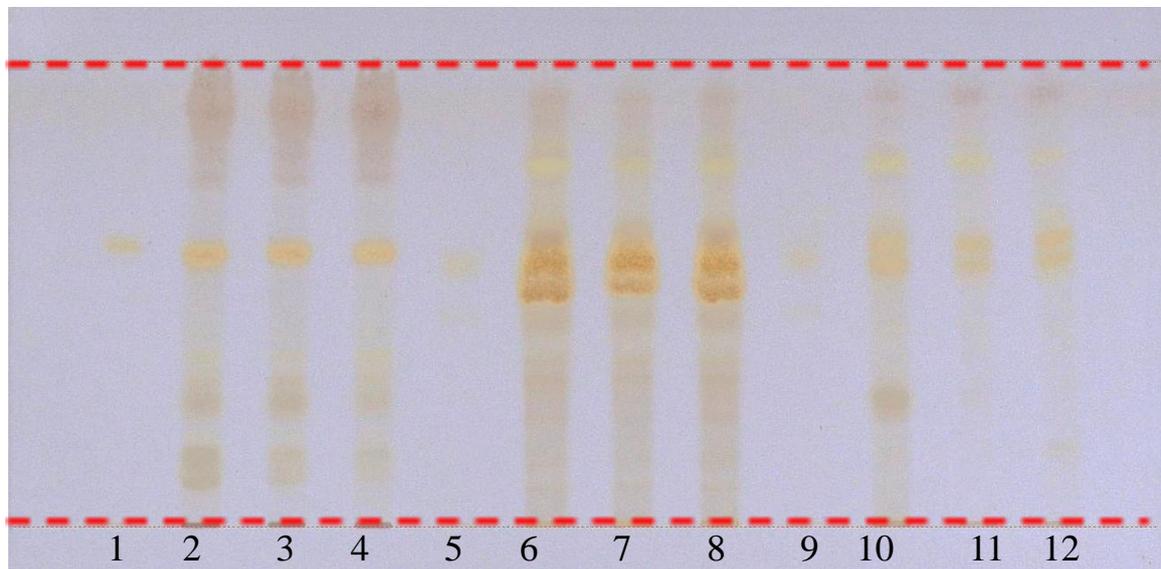


圖 二十一、萃取樣品在展開溶媒三之薄層層析圖 (R_f 約 0.6)

| |
|---|
| 1 : naringin (柚皮苷) (1 mg/mL), 5 μ L |
| 5 : neohesperidin (新橙皮苷) (1 mg/mL), 5 μ L |
| 9 : hesperidin (橙皮苷) (1 mg/mL), 5 μ L |
| 2、3、4 : 綠衣枳實①、②、③, 5 μ L |
| 6、7、8 : 酸橙①、②、③, 5 μ L |
| 10、11、12 : 甜橙①、②、③, 5 μ L |

由以上三組展開溶媒系統圖比較，可以看的出來：圖二十一的展開溶媒【正丁醇：水：冰醋酸（7：2：1）】所跑出來的結果有較高的 R_f 值(約 0.6)的效果，因此分別添加黃酮標準品 naringin(橙皮苷)、neohesperidin (新橙皮苷)、hesperidin (橙皮苷)，作以下確認試驗。

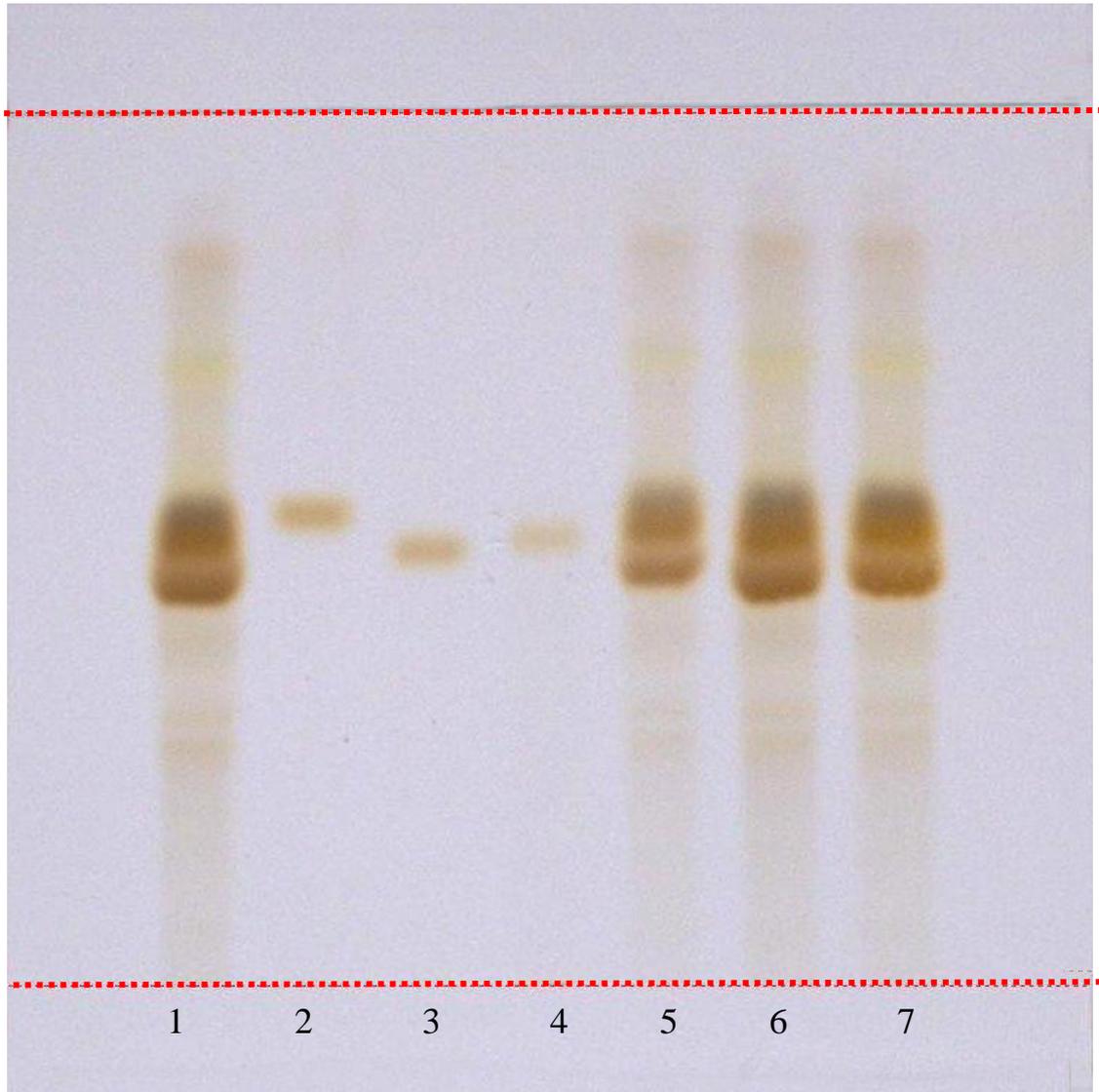


圖 二十二、酸橙添加標準品之確認試驗層析圖

| |
|---|
| 1 : 酸橙①, 3 μ L |
| 2 : naringin (柚皮苷) (1 mg/mL), 3 μ L |
| 3 : neohesperidin (新橙皮苷) (1 mg/mL), 3 μ L |
| 4 : hesperidin (橙皮苷) (1 mg/mL), 3 μ L |
| 5 : 酸橙① (3 μ L) + naringin (3 μ L) |
| 6 : 酸橙① (3 μ L) + neohesperidin (3 μ L) |
| 7 : 酸橙① (3 μ L) + hesperidin (3 μ L) |

由圖二十三可知：

1. 酸橙具有 naringin (柚皮苷) (line 5 具加成性)、neohesperidin (新橙皮苷) (line 6 具加成性)、hesperidin (橙皮苷) (line 7 具加成性)

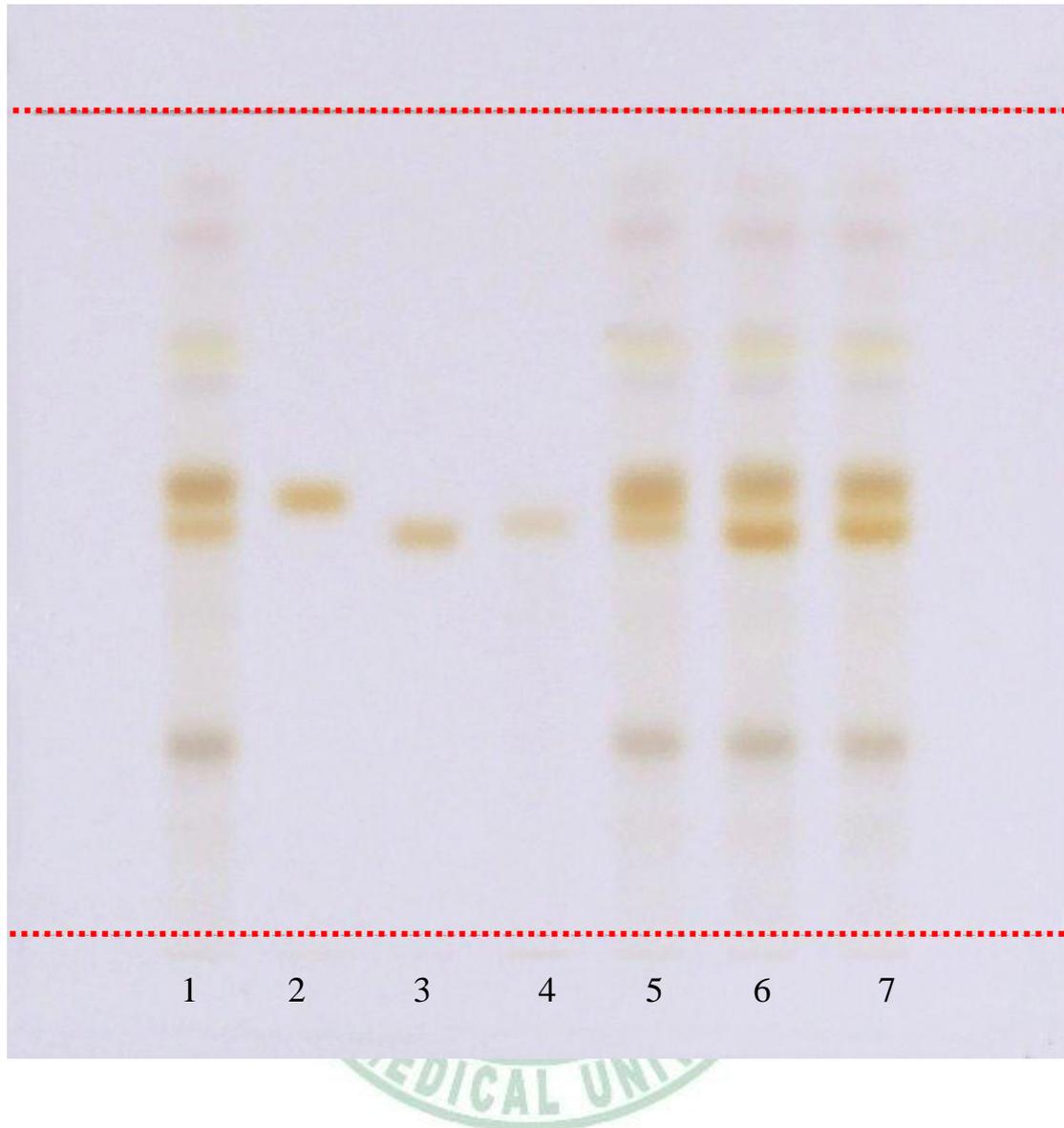


圖 二十三、甜橙添加標準品之確認試驗層析圖

| |
|---|
| 1：甜橙①，3 μ L |
| 2：naringin (柚皮苷) (1 mg/mL)，3 μ L |
| 3：neohesperidin (新橙皮苷) (1 mg/mL)，3 μ L |
| 4：hesperidin (橙皮苷) (1 mg/mL)，3 μ L |
| 5：甜橙① (3 μ L) + naringin (3 μ L) |
| 6：甜橙① (3 μ L) + neohesperidin (3 μ L) |
| 7：甜橙① (3 μ L) + hesperidin (3 μ L) |

由圖二十四可知：

1. 甜橙具有 hesperidin (橙皮苷) (line 7 具加成性)。
2. 甜橙不具有 naringin (柚皮苷)及 neohesperidin (新橙皮苷)。

展開溶媒三 【正丁醇：水：冰醋酸（7：2：1）】

呈色劑：10% 硫酸乙醇

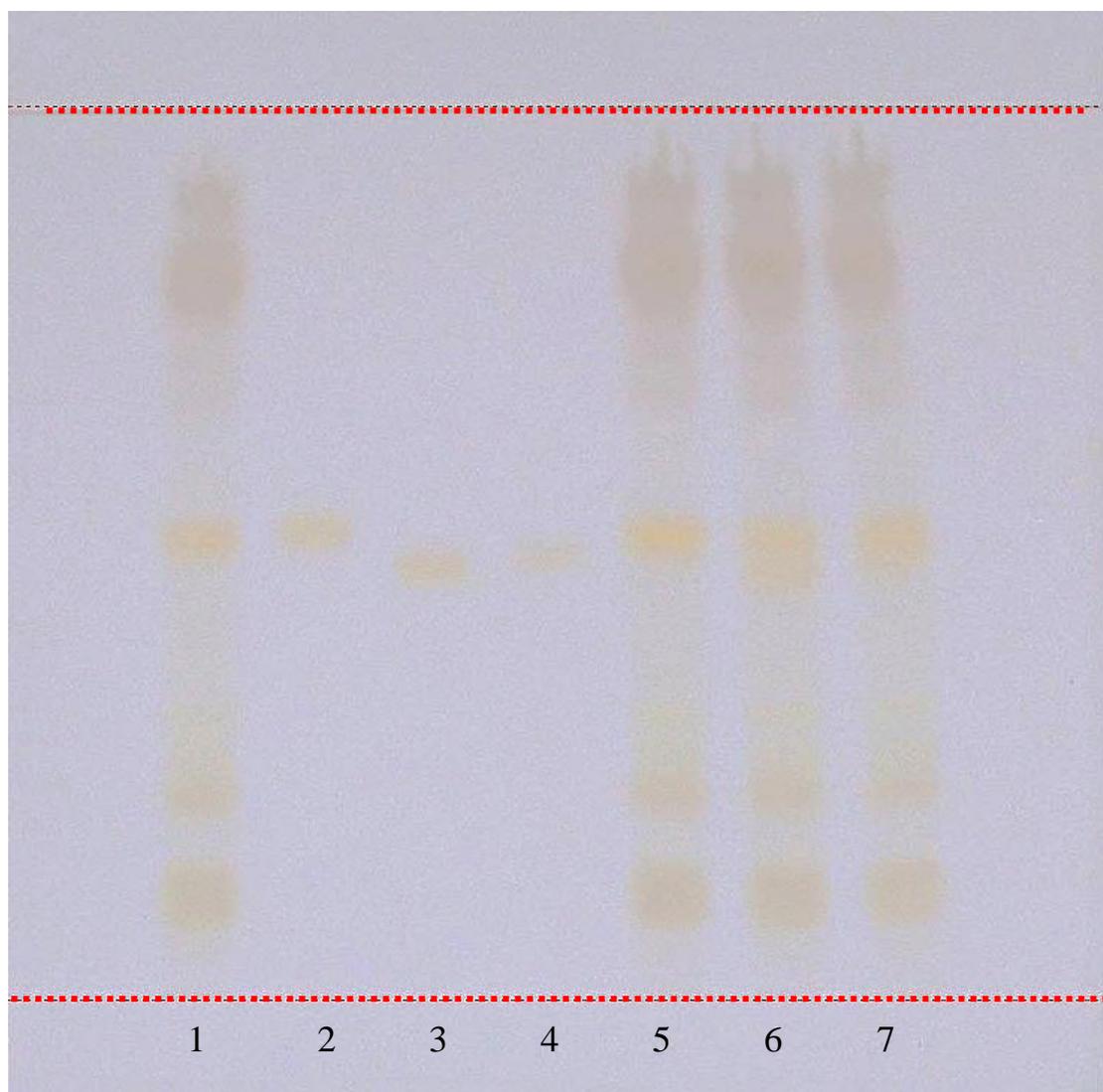


圖 二十四、綠衣枳實添加標準品之確認試驗層析圖

| |
|---|
| 1：綠衣枳實①，3 μ L |
| 2：naringin (柚皮苷) (1 mg/mL)，3 μ L |
| 3：neohesperidin (新橙皮苷)(1 mg/mL)，3 μ L |
| 4：hesperidin (橙皮苷)(1 mg/mL)，3 μ L |
| 5：綠衣枳實① (3 μ L) + naringin (3 μ L) |
| 6：綠衣枳實① (3 μ L) + neohesperidin (3 μ L) |
| 7：綠衣枳實① (3 μ L) + hesperidin (3 μ L) |

由圖二十二可知：

1. 綠衣枳實具有 naringin (line 5 具加成性)
2. 綠衣枳實不具有 neohesperidin (新橙皮苷)及 hesperidin (橙皮苷)

第三節 枳實與其混淆藥材高效液相層析之指標成分測定

枳實與其易混淆藥材之標準品 HPLC 定性、定量部分：

一、標準品之高效液相色譜層析圖

枳實之四種指標成分各別滯留時間見圖二十五

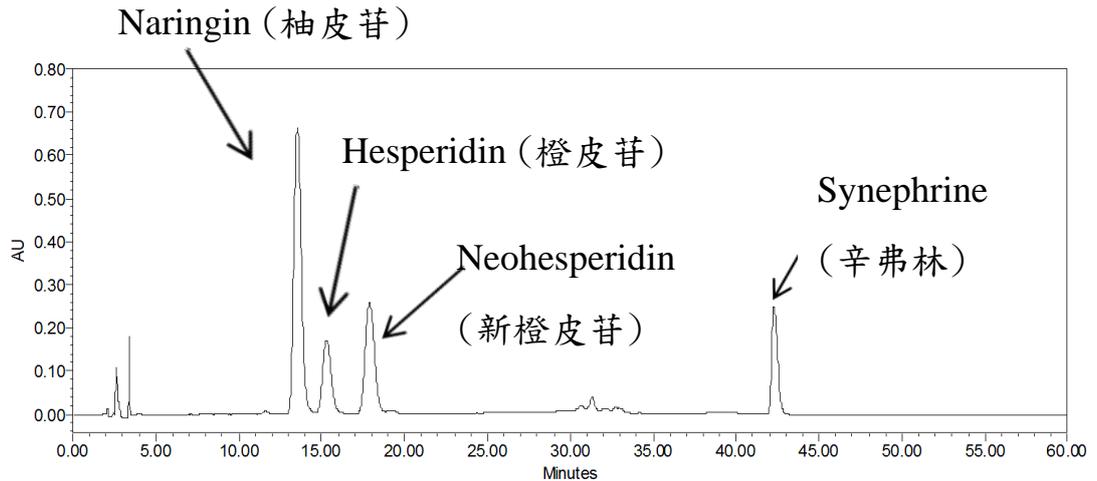


圖 二十五、枳實之指標成分 naringin (柚皮苷)、hesperidin (橙皮苷)、neohesperidin(新橙皮苷)及 synephrine(辛弗林)之層析圖

在約 13.6 min 時有 naringin (柚皮苷)peak 出現。

在約 15.4 min 時有 hesperidin (橙皮苷) peak 出現。

在約 18.0 min 時有 neohesperidin (新橙皮苷)peak 出現。

在約 42.2 min 時有 synephrine (辛弗林)peak。

由文獻^[49]查得，在 naringin(柚皮苷)及 hesperidin(橙皮苷)後之特徵峰可能為 neohesperidin (新橙皮苷)，故以酸橙②添加 neohesperidin(新橙皮苷)做以下確認試驗：

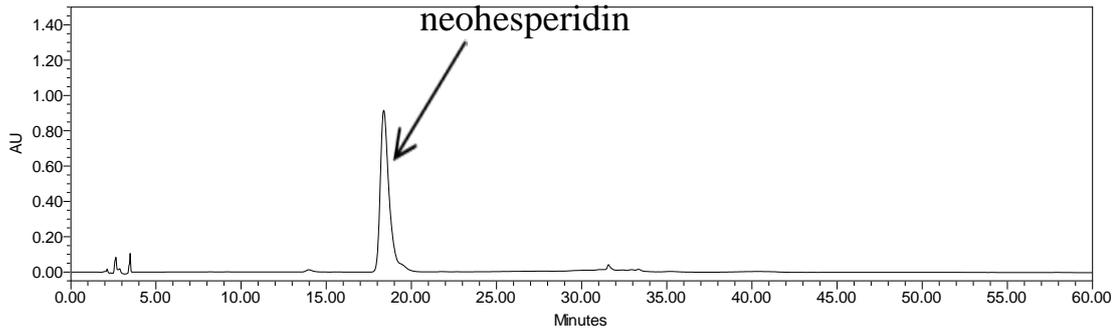


圖 二十六、Neohesperidin (新橙皮苷)之 HPLC 色譜層析圖

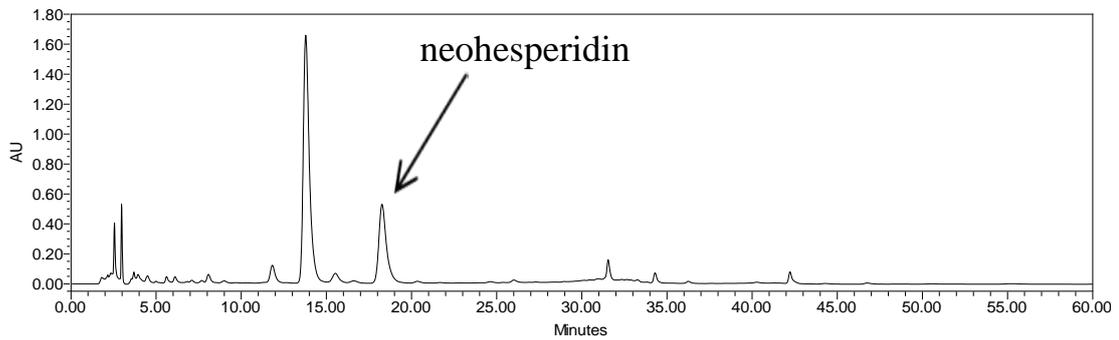


圖 二十七、酸橙②之 HPLC 色譜層析圖

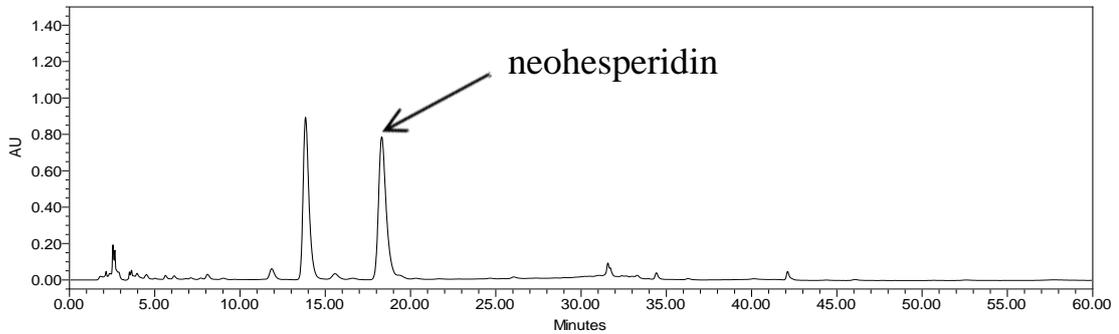


圖 二十八、酸橙②添加 neohesperidin(新橙皮苷)之確認試驗層析圖

由圖二十六~二十八可知：

neohesperidin(新橙皮苷)確實為酸橙之特徵峰之一，其滯留時間為 18.2 min。

二、檢量線之繪製

Naringin (柚皮苷)、hesperidin (橙皮苷)、neohesperidin (新橙皮苷)及 synephrine(新弗林)標準品各自配製成一定濃度，再取配置好濃度之儲備溶液，再依比例向下稀釋成 7 濃度：

標準品之檢量線

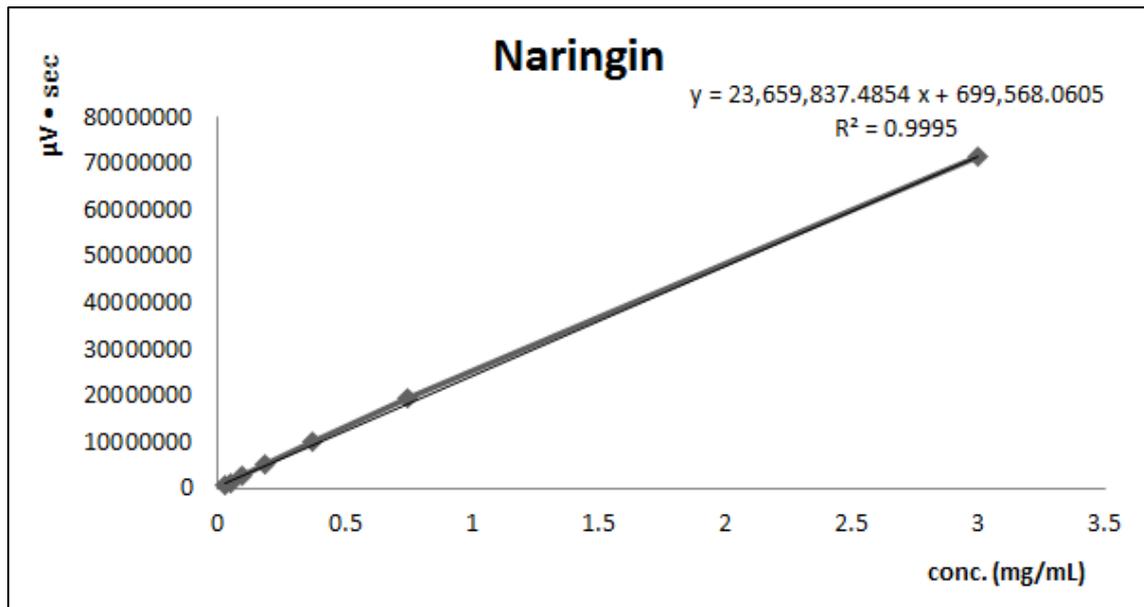


圖 二十九、Naringin(柚皮苷)之檢量線

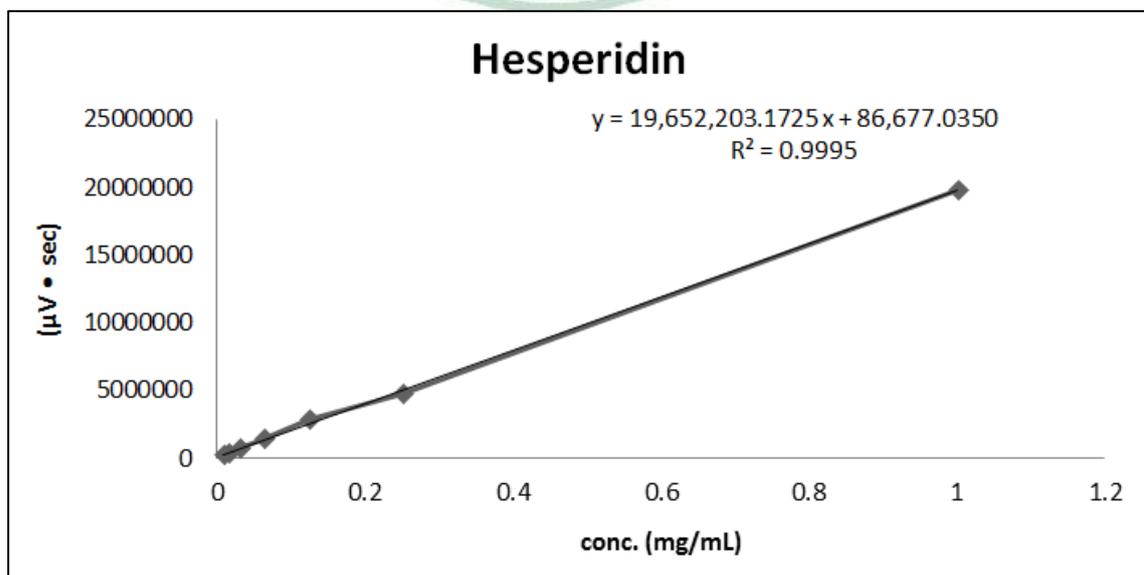


圖 三十、Hesperidin (橙皮苷)之檢量線

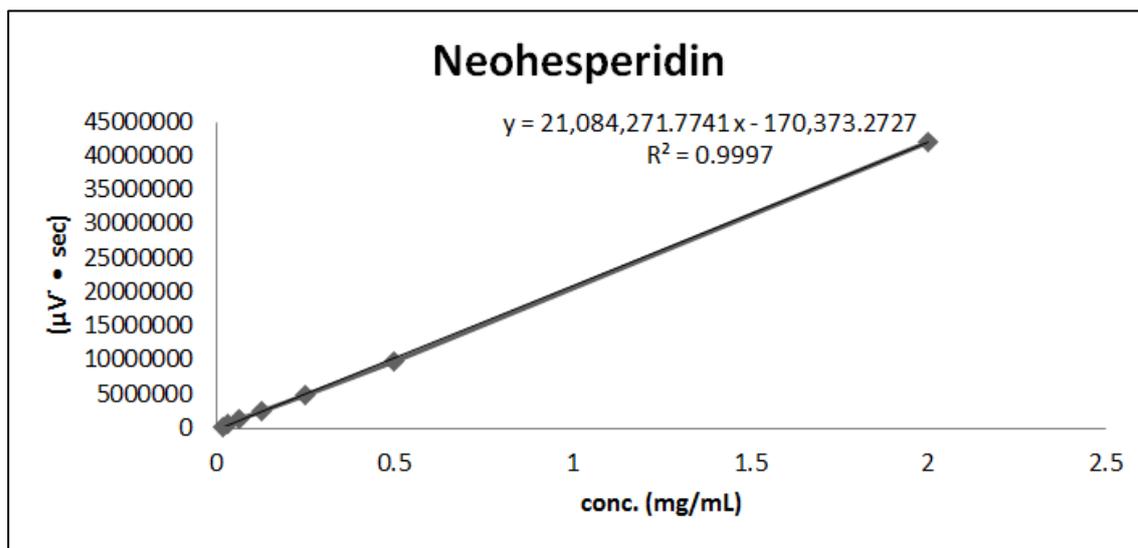


圖 三十一、Neohesperidin (新橙皮苷)之檢量線

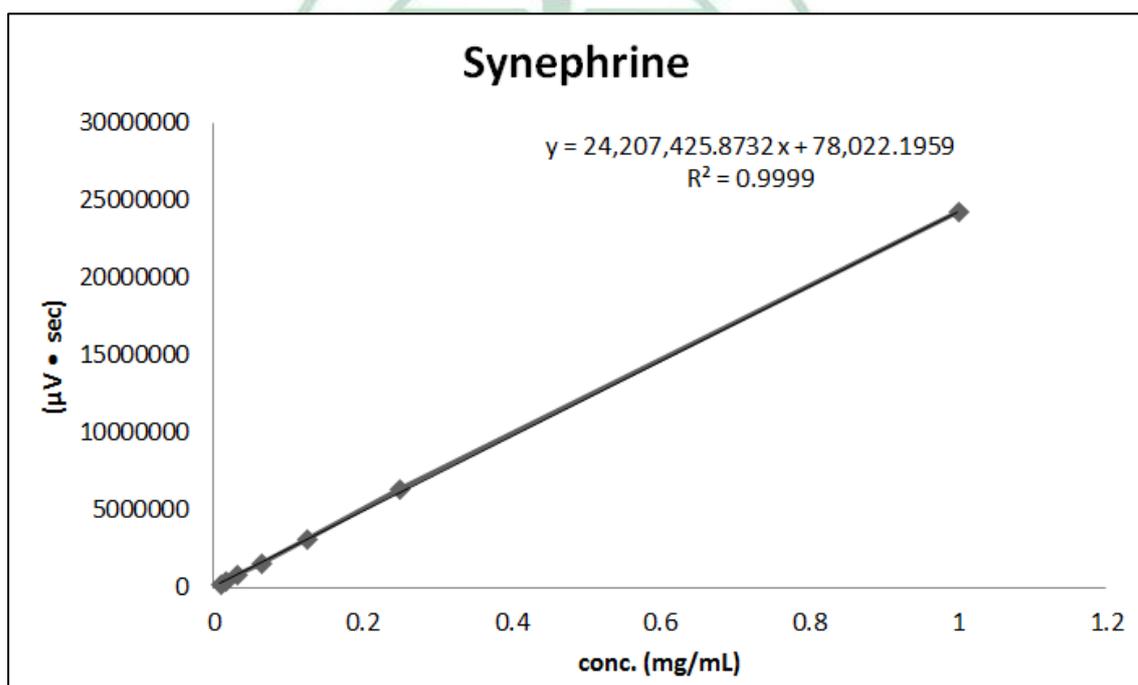


圖 三十二、Synephrine (辛弗林)之檢量線

| standard | 線性方程式 | 相關係數(R ²) |
|----------------------|--|-------------------------|
| Naringin (柚皮苷) | $y = 70,979,512.4562 x + 699,568.0605$ | R ² = 0.9995 |
| Hesperidin (橙皮苷) | $y = 19,652,203.1725 x + 86,677.0350$ | R ² = 0.9995 |
| Neohesperidin (新橙皮苷) | $y = 42,168,543.5481 x - 170,373.2727$ | R ² = 0.9997 |
| Synephrine (辛弗林) | $y = 24,207,425.8732 x + 78,022.1959$ | R ² = 0.9999 |

表 十一、標準品之有效線性範圍

三、指標成分之定性及定量

酸橙檢品層析圖見圖三十三~三十五

甜橙檢品層析圖見圖三十六~三十八

綠衣枳實檢品層析圖見圖三十九~四十一

枳實四種指標成分含量見表十三

在 13.7 min 時有 naringin (柚皮苷) peak 出現。

在 15.4 min 時有 hesperidin (橙皮苷) peak 出現。

在 17.9 min 時有 neohesperidin (新橙皮苷) peak 出現。

在 42.2 min 時有 synephrine (辛弗林) peak 。

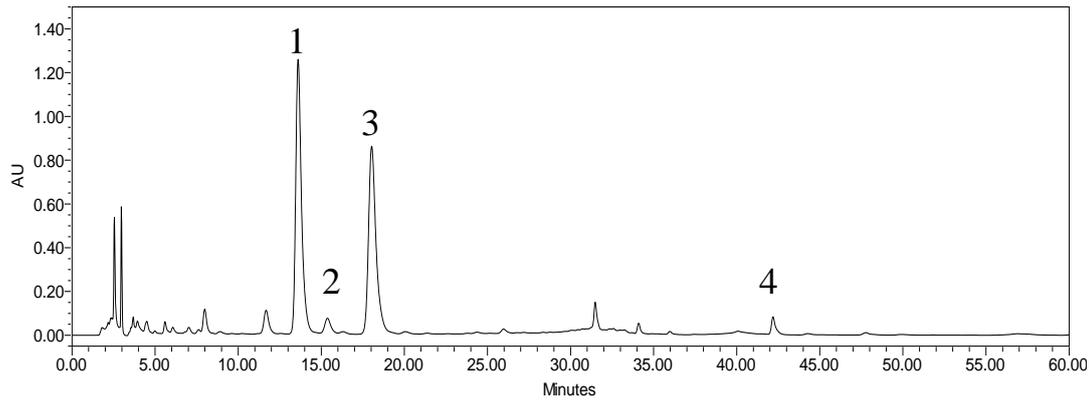


圖 三十三、酸橙(*Citrus aurantium* L.) ①HPLC 層析圖

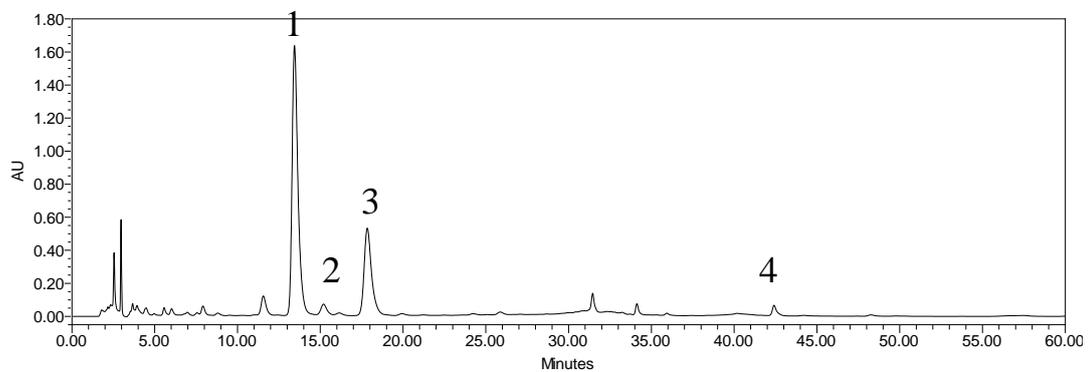


圖 三十四、酸橙(*Citrus aurantium* L.) ②HPLC 層析圖

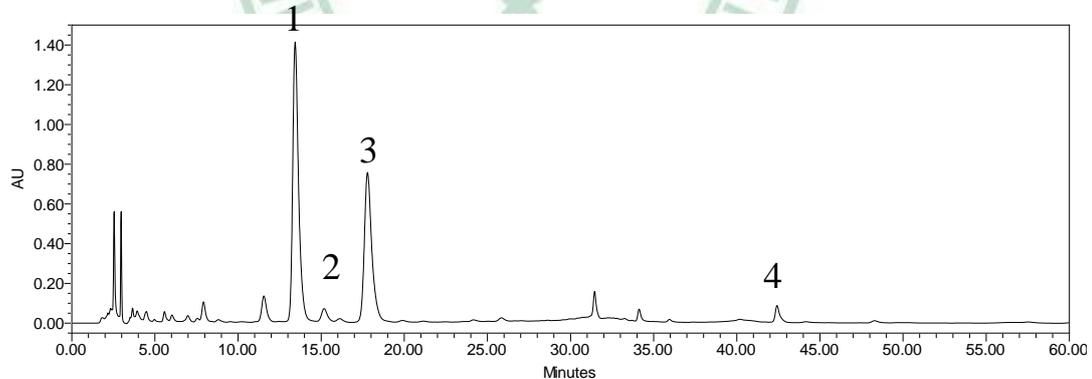


圖 三十五、酸橙(*Citrus aurantium* L.) ③HPLC 層析圖

由圖三十三~三十五可知：

三批酸橙皆含有 naringin (柚皮苷)、neohesperidin (新橙皮苷)、hesperidin (橙皮苷)成分，並含有藥

典規範之 synephrine(辛弗林)成分。

| Peak | Standard |
|------|---------------|
| 1 | Naringin |
| 2 | Hesperidin |
| 3 | Neohesperidin |
| 4 | Synephrine |

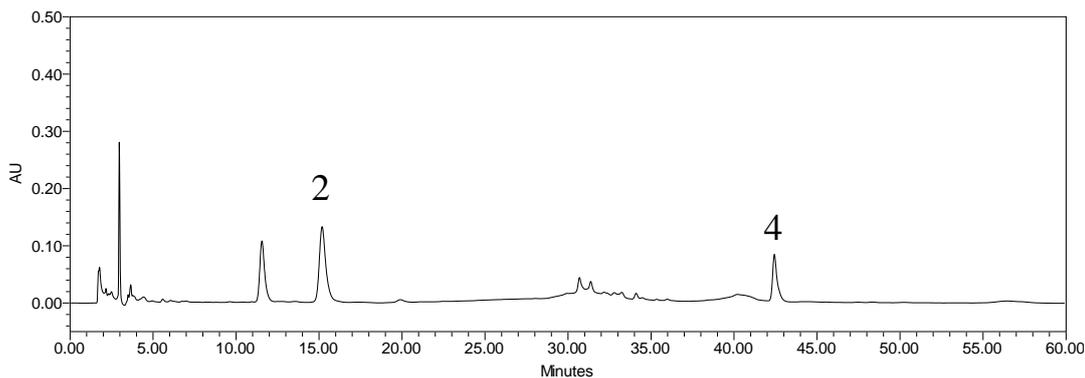


圖 三十六、甜橙(*Citrus sinensis* Osbeck) ①HPLC 層析圖

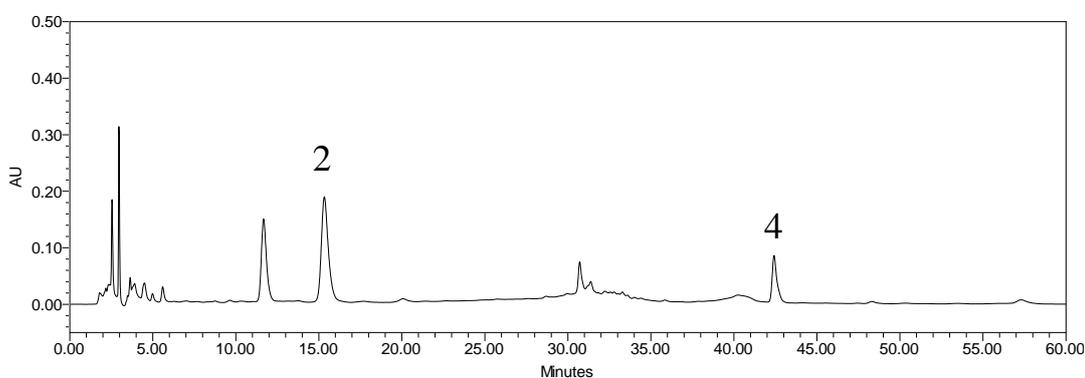


圖 三十七、甜橙(*Citrus sinensis* Osbeck) ② HPLC 層析圖

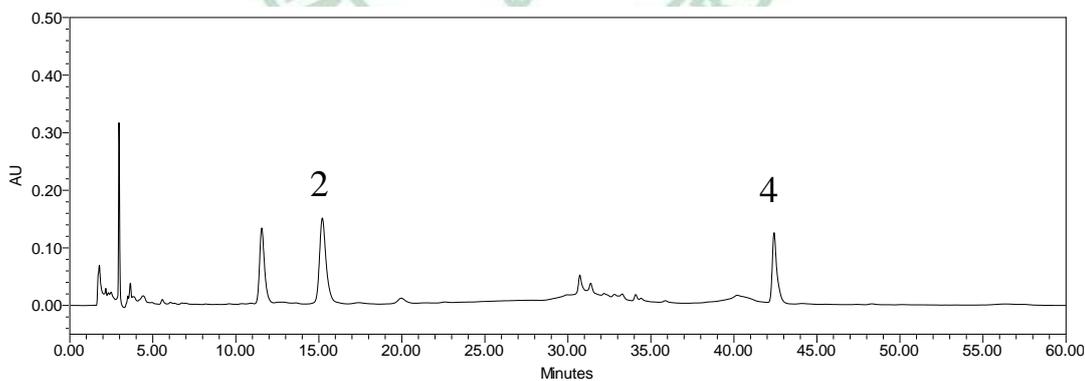


圖 三十八、甜橙(*Citrus sinensis* Osbeck) ③ HPLC 層析圖

由圖三十六~三十八可知：

三批甜橙皆含有 hesperidin (橙皮苷)成分，並含有

藥典規範之 synephrine (辛弗林)成分。

| Peak | Standard |
|------|------------|
| 2 | Hesperidin |
| 4 | Synephrine |

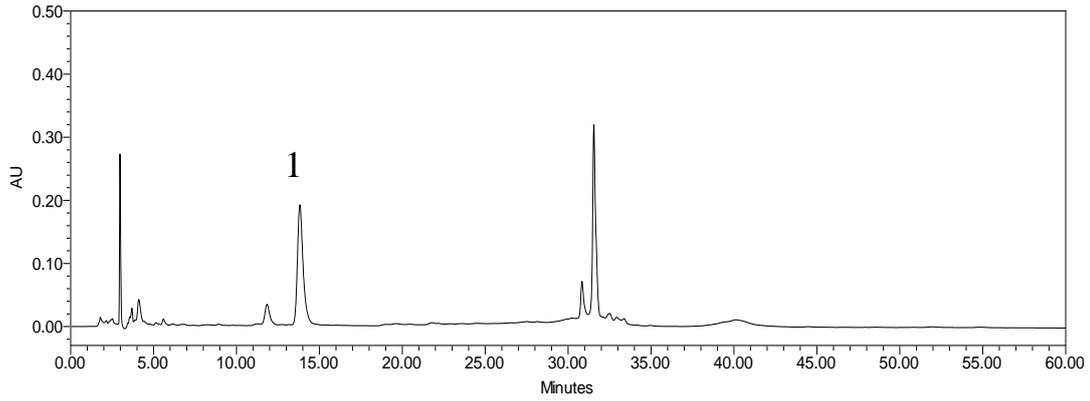


圖 三十九、綠衣枳實(*Poncirus trifoliata* Raf.) ①HPLC 層析圖

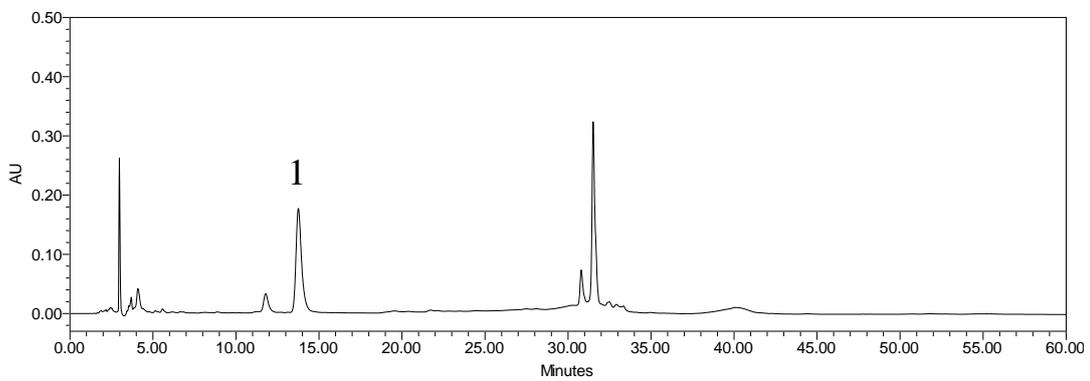


圖 四十、綠衣枳實(*Poncirus trifoliata* Raf.) ②HPLC 層析圖

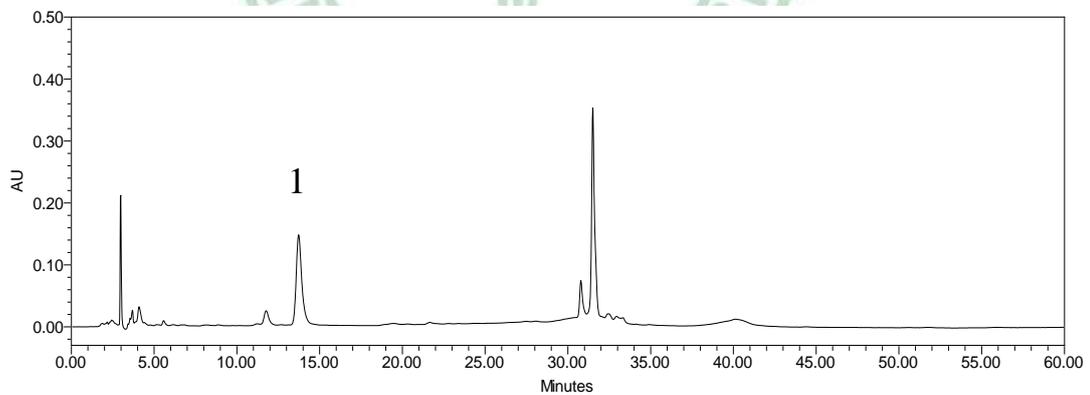


圖 四十一、綠衣枳實(*Poncirus trifoliata* Raf.) ③HPLC 層析圖

由圖三十九~四十一可知：

| Peak | Standard |
|------|----------|
| 1 | Naringin |

三批綠衣枳實皆含有 naringin (柚皮苷)成分，且未檢

出藥典規範之 synephrine (辛弗林)成分。

表 十二、各類藥材其指標成分含量

| sample | naringin (mg/L) | hesperidin (mg/L) | neohesperidin (mg/L) | synephrine (mg/L) |
|--------|--------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| CA① | 1266 | 70 | 1119 | 46 |
| CA② | 1702 | 73 | 696 | 38 |
| CA③ | 1414 | 64 | 995 | 51 |
| CS① | — | 167 | — | 54 |
| CS② | — | 270 | — | 49 |
| CS③ | — | 179 | — | 77 |
| PT① | 63 | — | — | — |
| PT② | 86 | — | — | — |
| PT③ | 95 | — | — | — |

表 十三、酸橙及甜橙藥材之 synephrine (辛弗林)含量

| 檢品 | synephrine 含量(mg/L) | synephrine (%) | 符合 |
|-----|---------------------|----------------|----|
| CA① | 46 | 0.46 | 是 |
| CA② | 38 | 0.37 | 是 |
| CA③ | 51 | 0.50 | 是 |
| CS① | 54 | 0.54 | 是 |
| CS② | 49 | 0.49 | 是 |
| CS③ | 77 | 0.77 | 是 |

由表十三可知：

酸橙三批及甜橙三批，檢測均符合臺灣中藥典^[1]2013 年版：

synephrine (辛弗林)不得少於 0.3% 之規範。

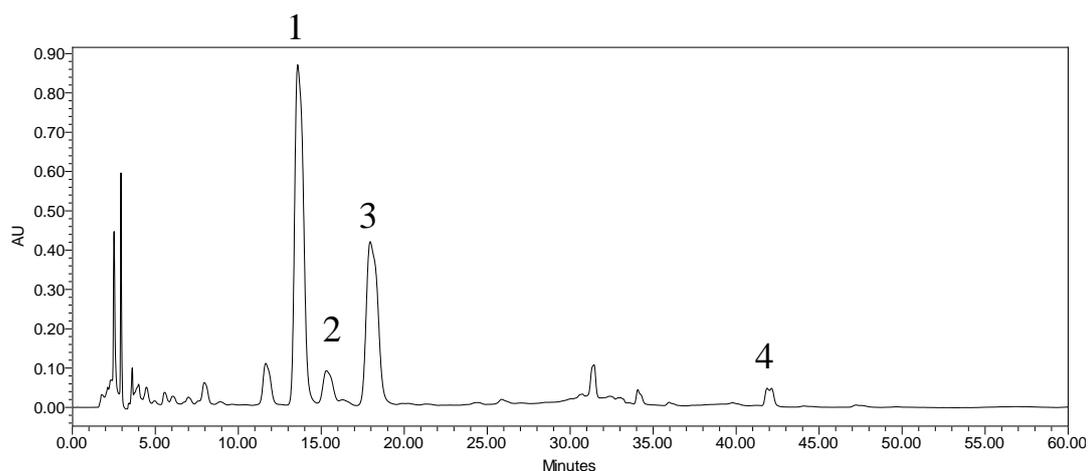


圖 四十二、抽驗市售科學中藥之 HPLC 層析圖



| Peak | Standard |
|------|---------------|
| 1 | Naringin |
| 2 | Hesperidin |
| 3 | Neohesperidin |
| 4 | Synephrine |

由圖四十二可知：

經抽查之枳實市售科學中藥其 HPLC 層析圖譜特徵峰滯留時間與酸橙一致，含有 naringin(柚皮苷)、neohesperidin (新橙皮苷)、hesperidin (橙皮苷)、synephrine (辛弗林)成分。比較滯留時間，推測其基原為酸橙 (*Citrus aurantium* L.)。

第四節 枳實之黃麴毒素檢驗

一、混合標準品(Aflatoxin B₁、B₂、G₁、G₂)對照

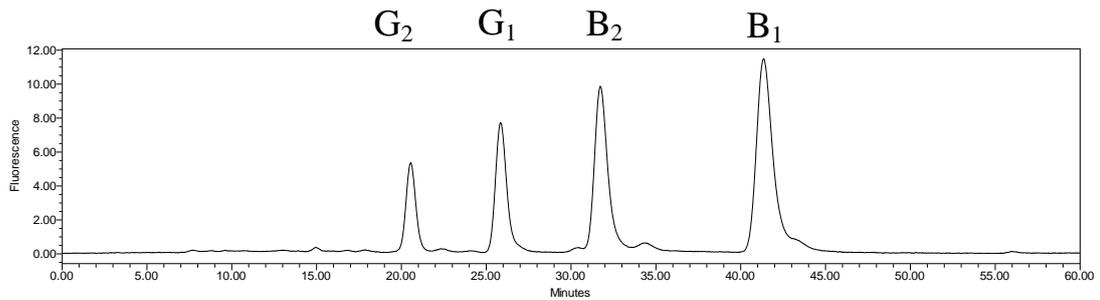


圖 四十三、檢品黃麴毒素標準品 B₁、B₂、G₁、G₂之 HPLC 層析圖

酸橙檢品層析圖見圖四十八~五十

甜橙檢品層析圖見圖五十一~五十三

綠衣枳實檢品層析圖見圖五十四~五十六

在 20.6 min 時有 aflatoxin G₂ peak 出現。

在 25.9 min 時有 aflatoxin G₁ peak 出現。

在 31.7 min 時有 aflatoxin B₂ peak 出現。

在 41.4 min 時有 aflatoxin B₁ peak 。

二、檢量線之繪製

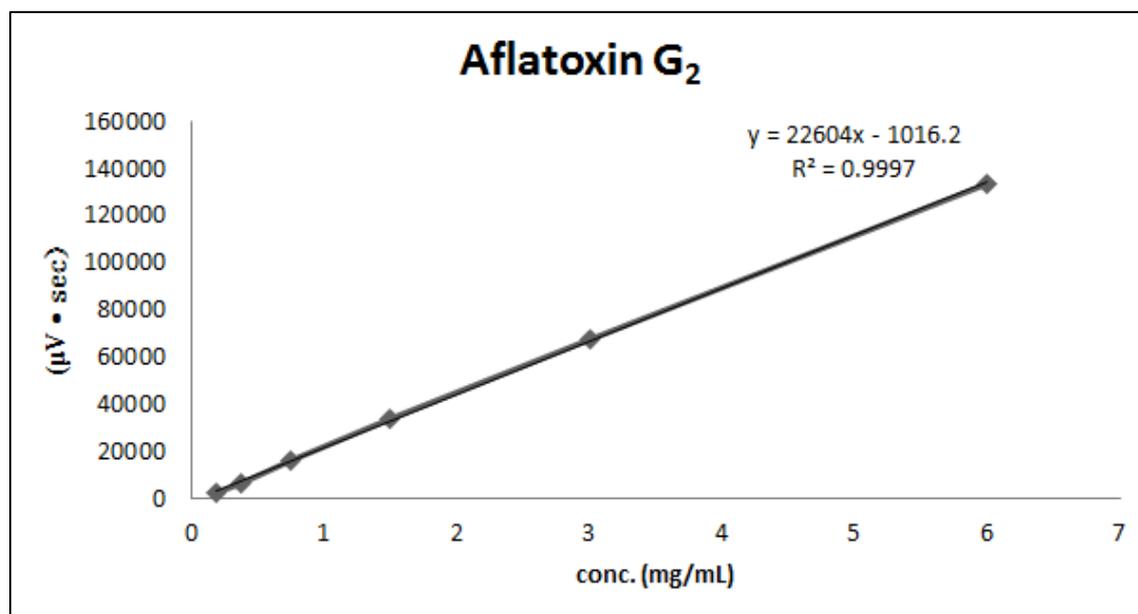


圖 四十四、黃麴毒素 G₂ 之檢量線

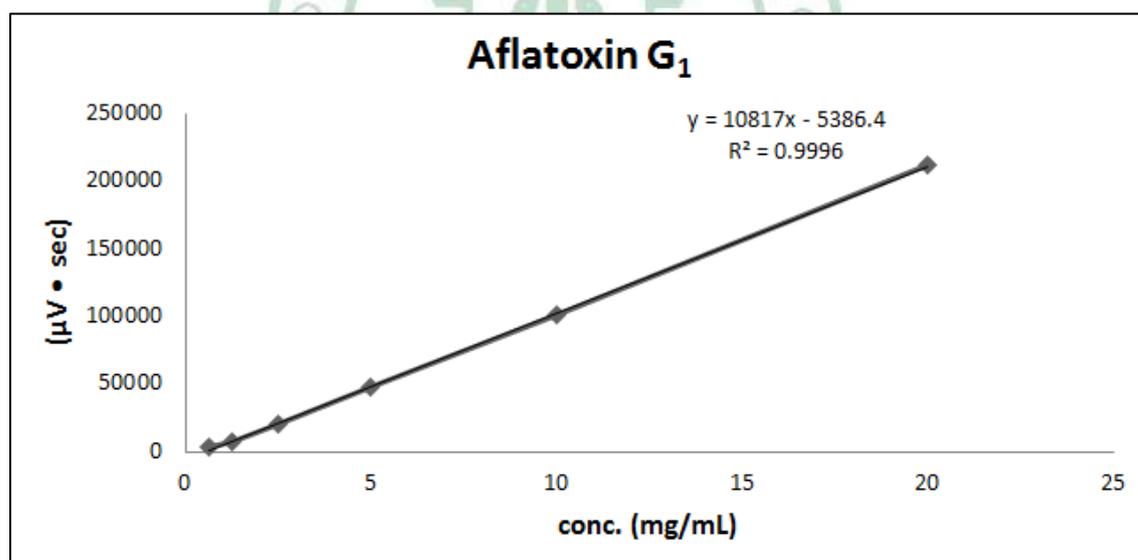


圖 四十五、黃麴毒素 G₁ 之檢量線

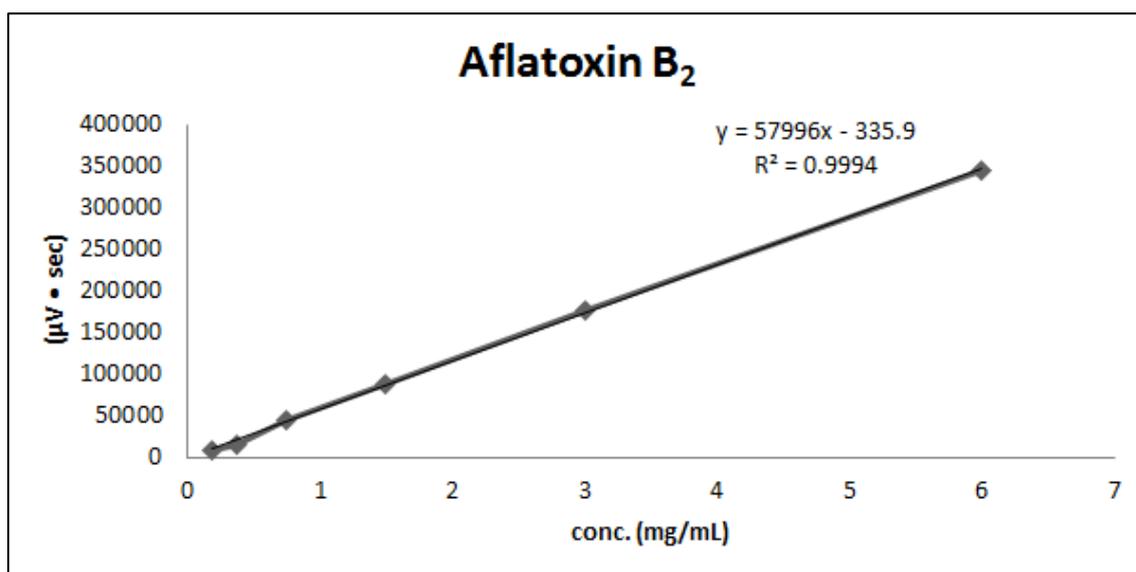


圖 四十六、黃麴毒素 B₂ 之檢量線

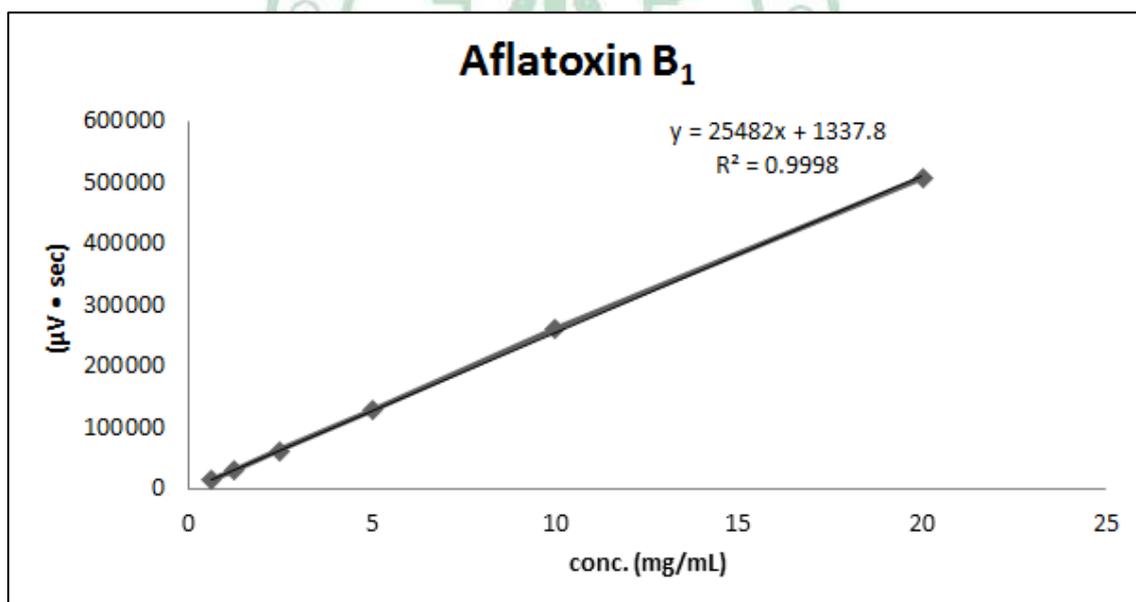


圖 四十七、黃麴毒素 B₁ 之檢量線

表 十四、黃麴毒素標準品之有效線性範圍

| Aflatoxin | 線性方程式 | 相關係數(R ²) |
|----------------------|------------------------|-----------------------|
| G₂ | $y = 6781.2x - 1016.2$ | $R^2 = 0.9997$ |
| G₁ | $y = 10817x - 5386.4$ | $R^2 = 0.9996$ |
| B₂ | $y = 17399x - 335.90$ | $R^2 = 0.9994$ |
| B₁ | $y = 25482x + 1337.8$ | $R^2 = 0.9998$ |

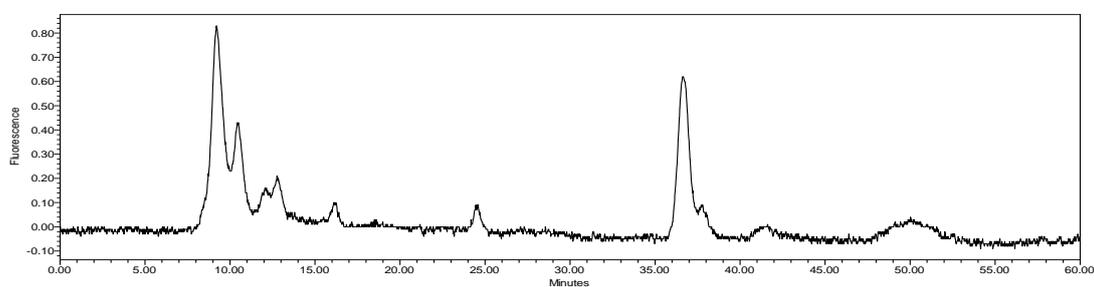


圖 四十八、酸橙檢品①黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖

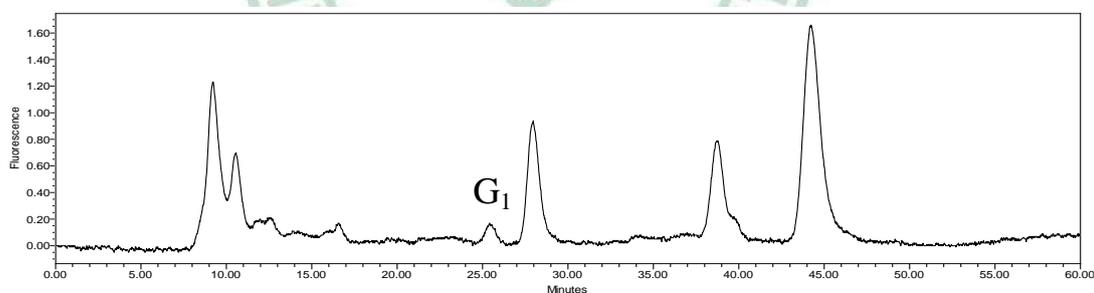


圖 四十九、酸橙檢品②黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(G₁)

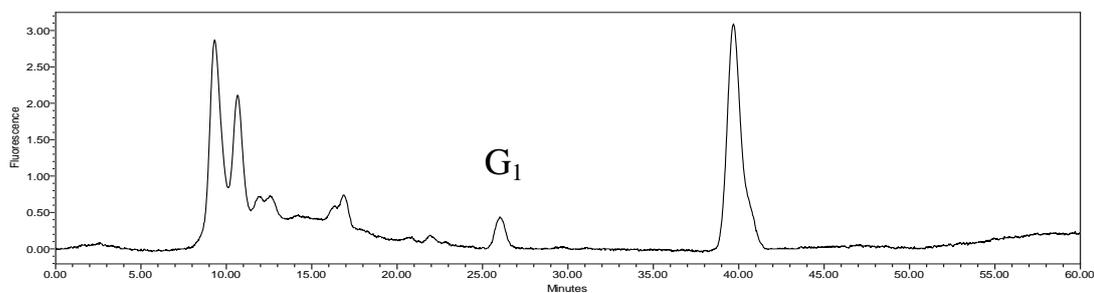


圖 五十、酸橙檢品③黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(G₁)

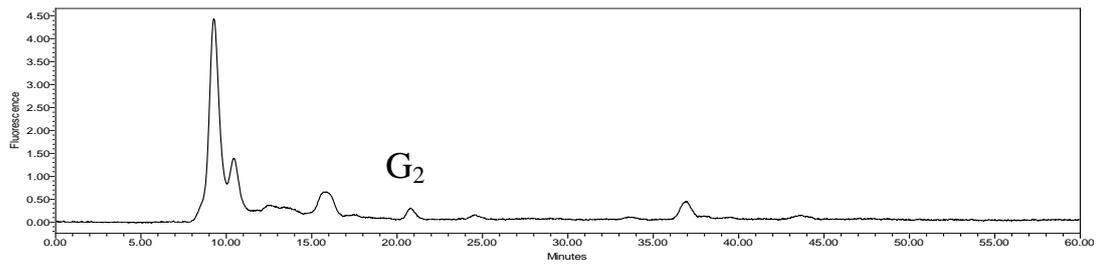


圖 五十一、甜橙檢品①黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(G₂)

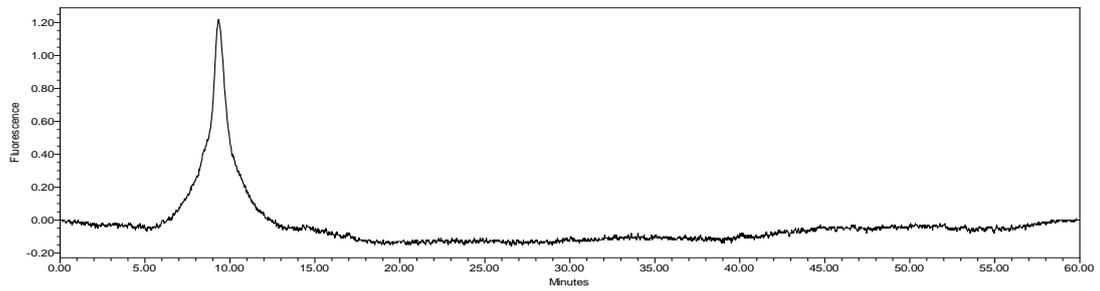


圖 五十二、甜橙檢品②黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖

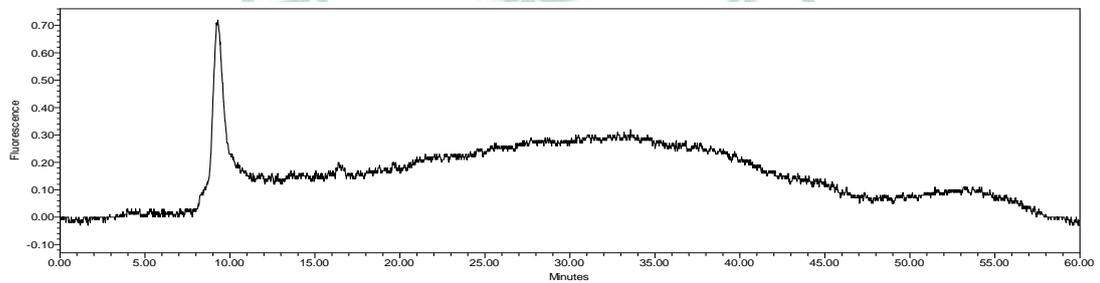


圖 五十三、甜橙檢品③黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖

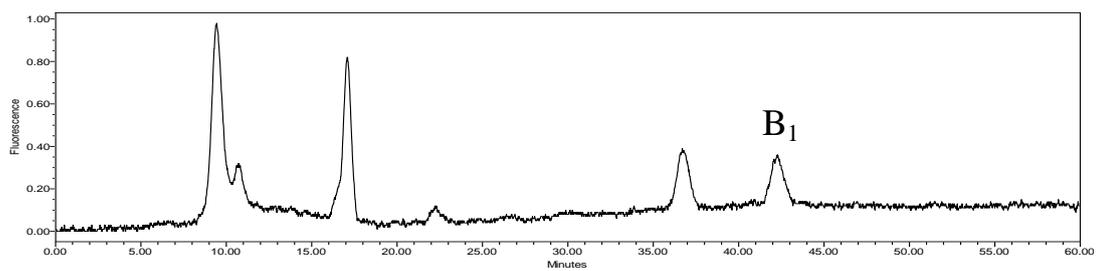


圖 五十四、綠衣枳實檢品①黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(B₁)

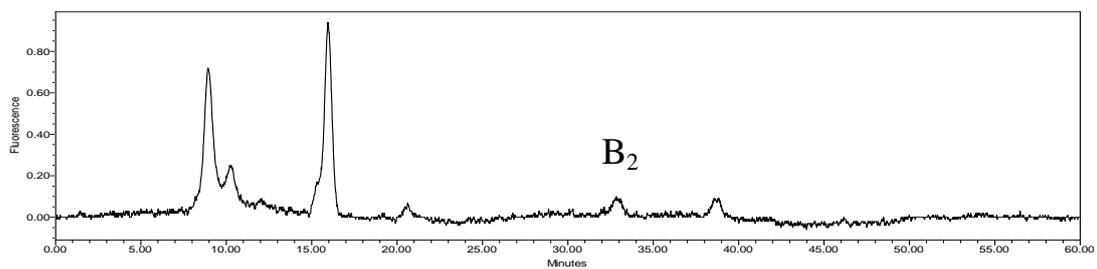


圖 五十五、綠衣枳實檢品②黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(B₂)

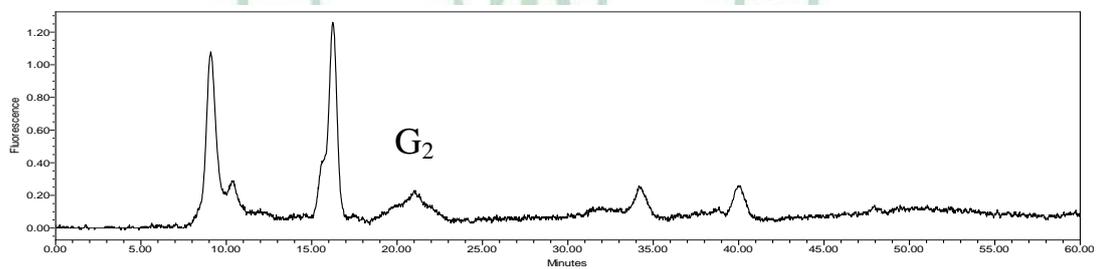


圖 五十六、綠衣枳實檢品③黃麴毒素檢驗之 HPLC 層析圖(G₂)

三、黃麴毒素定性及定量部分

表 十五、各藥材其黃麴毒素檢驗含量

| Sample | Aflatoxin | ng/mL(ppb) | 符合 |
|--------|----------------|------------|----|
| CA② | G ₁ | 0.97 | 是 |
| CA③ | G ₁ | 2.48 | 是 |
| CS① | G ₂ | 1.37 | 是 |
| PT① | B ₁ | 0.35 | 是 |
| PT② | B ₂ | 0.22 | 是 |
| PT③ | G ₂ | 1.13 | 是 |

CA(酸橙)： *Citrus aurantium* L.；CS(甜橙)： *Citrus sinensis* Osbeck；

PT(綠衣枳實)： *Poncirus trifoliata* Raf.

由表十五可知：

綠衣枳實三批檢出三批；酸橙三批檢出二批；甜橙三批檢出一批；皆

符合衛生署規定中藥材黃麴毒素總量以下(15 ppb)。而單獨黃麴毒素

B₁ 限量(歐盟限量 2 ppb，中國限量 5 ppb)亦符合國際標準。

第五節 枳實之抗氧化成分含量測定

總多酚類、總類黃酮成分大多存在天然物之中，而這些類的成分大多與自由基的清除以及抗氧化的能力有相關，本實驗藉由測定枳實與其易混淆藥材之甲醇萃取物之總多酚、總類黃酮含量，作為評估不同枳實之品質參考之一。枳實之甲醇萃取率及所含總多酚類、總類黃酮類之含量分析，總多酚含量以 mg gallic acid equivalent/g dry weight 表示，總類黃酮含量以 mg rutin equivalent/g dry weight 表示。

表 十六、各檢品之甲醇萃取率

| 檢品 | 萃取率% |
|-----|------|
| CA① | 21.0 |
| CA② | 24.1 |
| CA③ | 19.9 |
| CS① | 18.2 |
| CS② | 20.2 |
| CS③ | 21.3 |
| PT① | 27.3 |
| PT② | 29.2 |
| PT③ | 31.5 |

CA(酸橙)： *Citrus aurantium* L.；CS(甜橙)： *Citrus sinensis* Osbeck；
PT(綠衣枳實)： *Poncirus trifoliata* Raf.

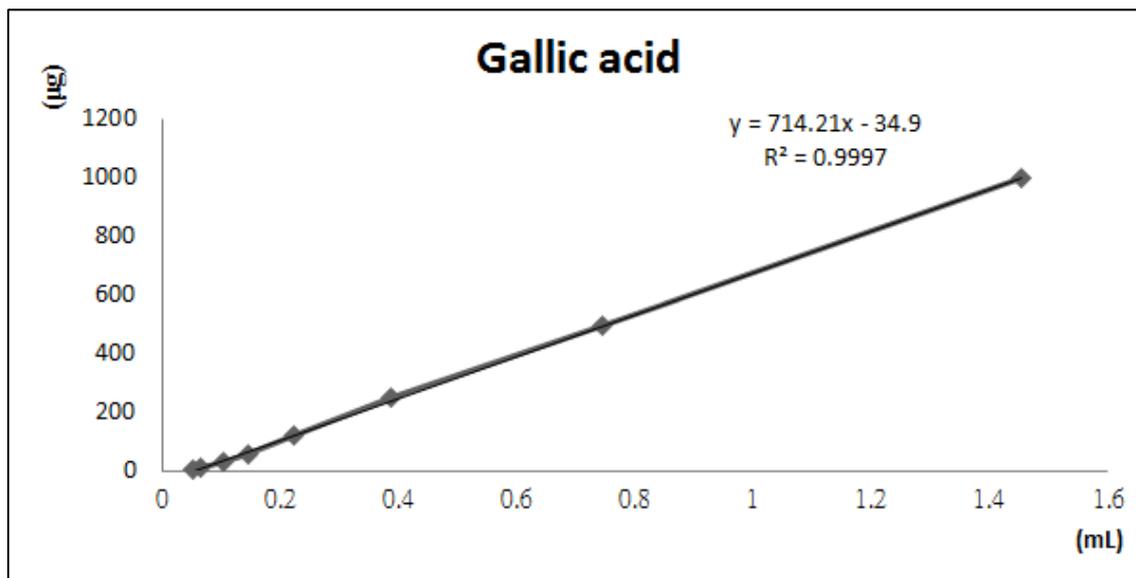


圖 五十七、Gallic acid 檢量線

枳實對應其檢量線則可測得其分類化合物的含量。總多酚的含量等同於 gallic acid/sample (mg/g) 的表示見表十七。

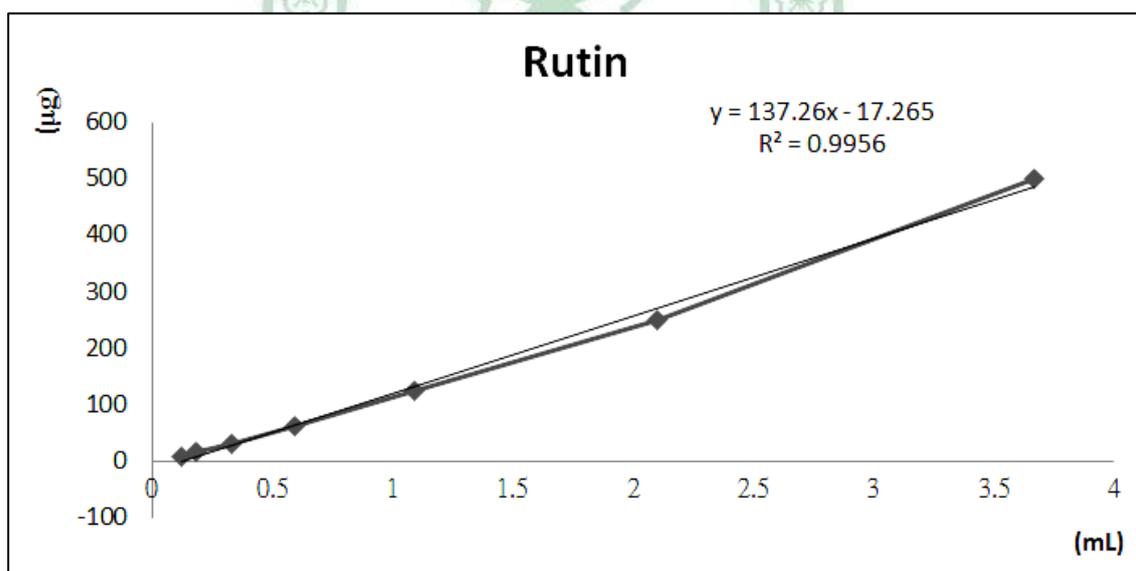


圖 五十八、Rutin 檢量線

枳實對應其檢量線則可測得其分類化合物的含量。總類黃酮的含量等同於 rutin/sample(mg/g) 的表示見表十七。

表 十七、分類化合物的含量

| Sample | Polyphenols (mg/g) | Flavonoids (mg/g) |
|--------|-----------------------|----------------------|
| CA① | 15.93 | 23.94 |
| CA② | 15.31 | 26.32 |
| CA③ | 18.73 | 27.69 |
| CS① | 52.36 | 24.67 |
| CS② | 29.77 | 19.73 |
| CS③ | 35.13 | 23.11 |
| PT① | 35.91 | 15.81 |
| PT② | 57.44 | 4.33 |
| PT③ | 46.43 | 15.91 |

CA(酸橙)： *Citrus aurantium* L.；CS(甜橙)： *Citrus sinensis* Osbeck
PT(綠衣枳實)： *Poncirus trifoliata* Raf.

由表十七可知：

1. 酸橙黃酮類化合物含量為三者最高。
2. 甜橙多酚、黃酮類化合物含量均高。
3. 綠衣枳實多酚類化合物含量為三者最高。

第六節 枳實之抗氧化成分活性評估

DPPH 自由基清除能力

DPPH 是一種相當穩定的自由基，其為黑紫色，在 517 nm 波長下有強的吸收光，當 DPPH 與具有提供氫能力之抗氧化劑反應時，其顏色會變淡，因此，在 517 nm 的吸光值就會降低，而吸光值越低，表示自由基清除力越強，也就是抗氧化劑提供氫能力越強。其反應式：



實驗結果如圖五十九，橫軸代表樣品之濃度，縱軸則為樣品清除

DPPH 自由基的清除率，圖中可以清楚看到隨著樣品濃度增加，其對

DPPH 自由基的清除率也逐漸上升。

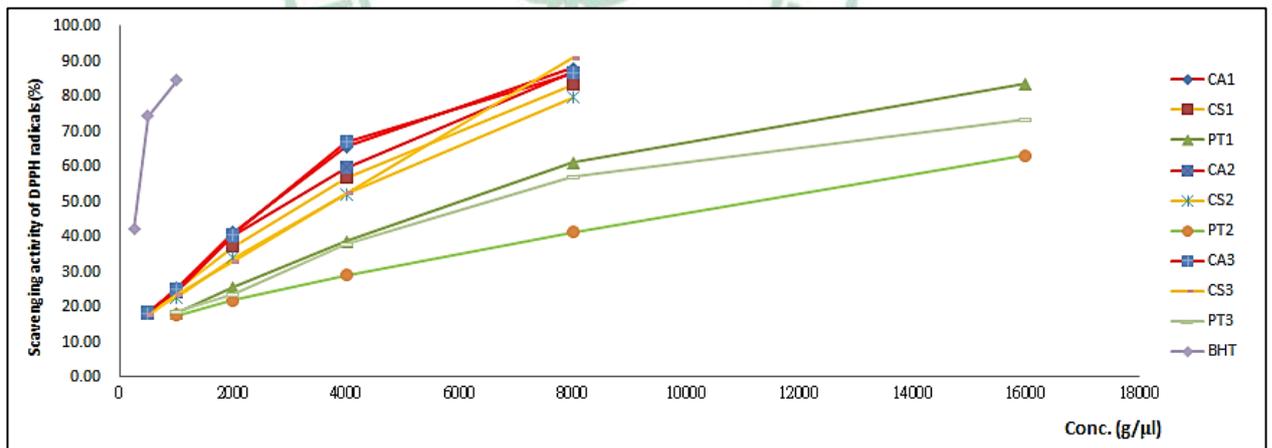


圖 五十九、DPPH 自由基的清除率

CA(酸橙)： *Citrus aurantium* L.；CS(甜橙)： *Citrus sinensis* Osbeck；

PT(綠衣枳實)： *Poncirus trifoliata* Raf.

由圖五十九可知：

DPPH 自由基清除能力依序為：酸橙 > 甜橙 > 綠衣枳實。

第五章 討論

本研究針對枳實與其混淆藥材進行外部形態鑑別、顯微鑑別、薄層層析(定性分析)、高效液相層析(定性、定量分析)、總多酚含量、總黃酮含量、抗氧化活性測定、黃麴毒素測定等實驗。所有實驗結果，將作下列幾個主題探討：

外部形態枳實可依其外觀、顏色、瓢囊數及毛茸有無大致區別出酸橙(*Citrus aurantium* L.)、甜橙(*Citrus sinensis* Osbeck)及綠衣枳實(*Poncirus trifoliata* Raf.)。酸橙外果皮棕褐色，表面較粗糙具顆粒狀突起；斷面中果皮為三者中最寬，約佔半徑 2/3，呈黃白色或淡棕色，瓢囊數 9~11 瓣，深棕褐色。甜橙外果皮棕褐色，表面較酸橙細緻，斷面中果皮寬，約佔半徑 1/3，瓢囊數 9~11 瓣，灰棕色。綠衣枳實外果皮灰綠色，密被細絨毛；斷面中果皮約佔半徑 1/4，瓢囊數 5~7 瓣，深棕褐色。目前市場品多為綠衣枳實，誤用情形嚴重(71%)，收樣 17 家僅 5 家正品^[4]。若飲片因切製角度或炮製後外觀特徵改變，不易辨識則需做進一步檢測辨別。

顯微鑑別部分，組織切片可觀察到綠衣枳實表皮細胞外被非腺毛(鑑別特徵)，中果皮發達，細胞鬆散。酸橙油室 1~2 列，中果皮發達，細胞較緻密，偶有草酸鈣方晶，維管束縱向及橫向分布。甜橙油室 1 列，中果皮發達，細胞緻密，扇形橙皮苷結晶遍布(鑑別特徵)，維管

束縱向及橫向分布。粉末鑑別部分，非腺毛僅存在綠衣枳實粉末，且綠衣枳實、酸橙及甜橙皆可觀察到草酸鈣方晶，而甜橙粉末中散布橙皮苷黃色扇形結晶。另有文獻^[34]指出酸橙氣孔凹下，甜橙氣孔突起，可能因收得藥材經炒製，外果皮已有受損情形，並不易觀察到。

薄層層析鑑定中發現，在臺灣中藥典^[1]展開溶媒【正丁醇：冰醋酸：水(4：1：5) 混液之上層溶液】中，偽品綠衣枳實在 $R_f = 0.36$ 處指標成分 synephrine 處僅微淡粉紅呈色，而正品則有較深呈色以鑑別。進一步添加黃酮類指標成分(naringin、neohesperidin、hesperidin)，經過三種展開溶媒試驗比對後，在中藥檢驗方法專輯八之展開溶媒【正丁醇：水：冰醋酸(7：2：1)】中可清楚分辨特徵黃酮類指標成分 R_f 值(naringin = 0.53，neohesperidin = 0.48，hesperidin = 0.50)進而判定基原為何。

高效液相層析成分定性與定量部分，偽品綠衣枳實在指紋圖譜中未發現滯留時間 42.2 分鐘的指標成分 synephrine 波峰。而酸橙與甜橙在滯留時間 18.0 分鐘的特徵指標成分 neohesperidin 之波峰(酸橙鑑別特徵)加以區分，在 60 分鐘的指紋圖譜中鑑別。以指標成分 synephrine 含量多寡加以區分三種品項，則甜橙(0.60%) > 酸橙(0.44%) >> 綠衣枳實(未檢出)。另有文獻^[25]指出綠衣枳實中含有辛弗林(synephrine)且質量分數達 5.511%，高於其他枳實中藥材。然而在實

驗中十批綠衣枳實並未測得 synephrine，推測可能與採收季節有關。

黃麴毒素檢測中，綠衣枳實取樣三批檢出三批；酸橙取樣三批檢出二批；甜橙取樣三批檢出一批；雖皆未超過行政院衛生署規定限量 (15 ppb)，但考量枳實採收來源為自落的果實，極易因地面潮溼而受真菌污染，黃麴毒素含量應加以重視。

抗氧化成分分析中，綠衣枳實中以多酚類含量較高，酸橙以黃酮類含量較高，而甜橙多酚類及黃酮類含量均高。然而在抗氧化能力分析中，抗氧化能力依序為酸橙 > 甜橙 > 綠衣枳實，可能與酸橙中黃酮類成分之協同抗氧化作用有關^[50]。

枳實有破氣消積、化痰散痞的功用，其黃酮類成分(如 naringin 及 hesperidin)與胃腸道功能^[51]有關，而生物鹼類成分(如 synephrine)與增加代謝率有關，臨床廣泛應用於減重^[52] (如 bitter orange extract) 及改善胃腸道功能(如枳實消痞丸)，說明其藥理作用的多樣化。其相對應的品質標準也應是多種指標的綜合，單純評估一類成分含量是片面的。若以品質管制角度，應對不同來源的枳實訂定不同的指標成分，其中綠衣枳實明顯不符合臺灣中藥典規範，市場上使用有待改進。

第六章 結論

本研究對枳實與其混淆藥材，從歷代本草學文獻、植物學、藥理學探討及對今臺灣市售枳實進行基原鑑定與品質評估。

枳實在臺灣市售品可分為三種：

- A. 綠衣枳實 *Poncirus trifoliata* (L.) Raf.
 - B. 酸橙 *Citrus aurantium* L.
 - C. 甜橙 *Citrus sinensis* Osbeck
1. 外觀鑑定可先由瓢囊數 7 以下及表皮綠褐色、被茸毛而將偽品綠衣枳實區分出。正品包含酸橙與甜橙則可由瓢囊形態、中果皮氣味有所差異分別。
 2. 顯微鑑定綠衣枳實果皮有非腺毛。甜橙有扇形橙皮苷結晶遍佈。
 3. 薄層層析鑑定綠衣枳實在臺灣中藥典收錄溶媒【正丁醇：冰醋酸：水 (4：1：5) 混液之上層溶液】展開後，在 $R_f=0.36$ 處有微淡粉紅點。若無對照藥材，可逕行【正丁醇：水：冰醋酸 (7：2：1)】極性較低之展開溶媒進行黃酮類化合物分析，確認基原。
 4. 高效液相層析鑑定綠衣枳實並未檢出 synephrine，明顯不符合臺灣中藥典的規範。在黃酮類化合物指標成分分析中，偽品綠衣枳實含 naringin，正品酸橙含 naringin、neohesperidin、hesperidin，正

品甜橙含 hesperidin。正品藥材均符合藥典辛弗林(synephrine)不得少於 0.30% 規範。

5. 黃麴毒素檢測中雖有檢出，然而並未超出國家規範。
6. 抗氧化成分分析中酸橙黃酮化合物含量較高，甜橙多酚含量較高。而 DPPH 抗自由基活性評估依序為酸橙 > 甜橙 > 綠衣枳實(多酚含量最高)。

中藥枳實正品品種從上古時代枸橘(綠衣枳實)，逐漸演變成地區習用品(福建、廣東)。現今正品則以酸橙為主流，甜橙則在近代(中華人民共和國藥典 1985 始)收載。這是由於經過長時間的臨床選擇，枸橘(綠衣枳實)肉薄且有臭氣，酸橙肉厚且香氣濃烈，甜橙留待成熟後經濟價值更高。本研究呈現臺灣市場枳實藥材之現況，品質管制並非一時之工作，枳實由於採收方式(落地果實)及採收季節(初夏)，易受霉菌污染，黃麴毒素含量實應加強管制。

第七章 參考文獻

- 1 中華中藥典編修委員會. 臺灣中藥典. 行政院衛生署, 177 (2013).
- 2 中國國家藥典委員會. 中華人民共和國藥典 一部. 中國醫藥科技出版社, 230-231 (2010).
- 3 謝宗方. 中藥品種理論與應用. 人民出版社, 771 (2008).
- 4 高駿彬. 中華中藥典之化學方法應用研究(2-1), CCMP101-RD001. 新生醫護管理專科學校 (2012).
- 5 梁·陶弘景. 本草經集注. 人民衛生出版社, 北京 (1994).
- 6 宋·蘇頌撰; 尚志鈞輯校. 本草圖經. 安徽科技, 365-366 (1994).
- 7 魯軍, 李時珍. 本草綱目. 中國本草全書 四十, 294-297 (1999).
- 8 中華人民共和國衛生部藥典委員會. 中華人民共和國藥典 一部. 人民衛生出版社, 197 (1985).
- 9 俞小平. 本草綱目白話精解全書. 薪傳出版社, 1097-1100 (2003).
- 10 譚淑華. 枳實、枳殼、枸桔關係的考證. 哈爾濱醫藥, 46-47 (2007).

- 11 馬繼興輯，魯軍。神農本草經。中國本草全書 二，84-85 (1999).
- 12 孫星衍輯，魯軍。神農本草經。中國本草全書 二，342 (1999).
- 13 黃奭輯，魯軍。神農本草經。中國本草全書 四，256 (1999).
- 14 雷斅撰，魯軍。雷公炮炙論。中國本草全書 四，478 (1999).
- 15 陶弘景，魯軍。本草經集注。中國本草全書 五，131 (1999).
- 16 唐蘇敬撰，魯軍。重輯新修本草。中國本草全書 六，391 (1999).
- 17 唐慎微撰，魯軍。經史證類備急本草。中國本草全書 八，305-306 (1999).
- 18 唐慎微撰，魯軍。經史證類大觀本草。中國本草全書 十，477 (1999).
- 19 唐慎微撰，魯軍。重修政和經史證類備用本草。中國本草全書 十三，22-23 (1999).
- 20 寇宗奭撰，魯軍。本草衍義。中國本草全書 十六，417-418 (1999).
- 21 劉文泰纂，魯軍。御製本草品彙精要。中國本草全書 三十三，2668-2672 (1999).
- 22 李時珍，魯軍。本草綱目。中國本草全書 四十，294-297

- (1999).
- 23 吳其濬著，魯軍. 植物名實圖考. 中國本草全書 一三〇, 297
(1999).
- 24 中國科學院(中國植物誌編委會). 中國植物誌. 43,
1.163.175 (1997).
- 25 朱祥枝 & 潘東明. 四種枳實中藥材柚皮甙、橙皮甙和辛弗林含
量的比較分析. 福建師範大學學報(自然科學版), 91-93
(2005).
- 26 國家中醫藥管理局(中華本草編委會). 中華本草. 4, 874-885
(1999).
- 27 童承福, 行政院衛生署中醫藥委員會編印. 臺灣常用中藥材炮製
實務彙編. 230-231 (2012).
- 28 許茹, 鐘鳳林, 賴榮才 & 吳德峰. 中藥枳實的本草考證. 中藥
材, 998-1002 (2012).
- 29 趙存義. 本草名考. 383-384 (2000).
- 30 何東輯. 臺灣產芸香科植物分類之研究. 國立中興大學森林學
研究所碩士論文 (1995).
- 31 國立臺灣大學植物標本館. 臺灣植物誌第二版. 臺灣植物資訊
整合查詢系統, <http://tai2.ntu.edu.tw> 3, 515 (2012).

- 32 呂明雄. 臺灣農家要覽. 豐年社發行 (1999).
- 33 張貴君. 常用中藥鑒定大全. 黑龍江科學技術出版社, 561-565 (1993).
- 34 蔡逸平, 陳有根 & 范崔生. 枳殼、枳實類藥材的顯微鑒定研究. 中藥材, 10-13 (1999).
- 35 李水福. 中藥枳實的真偽優劣鑒定. 基層中藥雜誌, 36-37 (2002).
- 36 南京中醫藥大學編. 中藥大辭典. 上海科學技術出版社, 2228-2231 (2006).
- 37 黃泰康. 現代本草綱目. 北京中國醫藥科技出版社, 1877-1897, 2000.
- 38 朱玲, 楊峰 & 唐德才. 枳實的藥理研究進展. 中醫藥學報, 64-66 (2004).
- 39 蔡逸平, 曹嵐 & 范崔生. 枳殼、枳實類藥材的化學成分及藥理研究概況. 江西中醫學院學報, 19-20 (1999).
- 40 張紅, 孫明江 & 王凌. 枳實的化學成分及藥理作用研究進展. 中藥材, 1787-1790 (2009).
- 41 藍曉慶, 高偉城 & 潘馨. 綠衣枳實的化學成分及藥理活性研究進展. 海峽藥學, 9-12 (2009).

- 42 Ozcelik, B., Kartal, M. & Orhan, I. Cytotoxicity, antiviral and antimicrobial activities of alkaloids, flavonoids, and phenolic acids. *Pharmaceutical biology* **49**, 396-402, doi:10.3109/13880209.2010.519390 (2011).
- 43 林隆達等. 中藥檢驗方法專輯. 行政院衛生署藥物食品檢驗局 一, 47 (1988).
- 44 陳政伶. 橘紅與其常見混淆藥材之鑑別及品質評估. 中國醫藥大學, 中國藥學暨中藥資源學系碩士論文 (2012).
- 45 黃成禹等. 中藥檢驗方法專輯製劑薄層層析法. 行政院衛生署藥物食品檢驗局 八, 189 (1995).
- 46 香港特別行政區衛生署中醫藥事務部. 香港中藥材標準. 中華人民共和國香港特別行政區政府 **4**, 59-70 (2011).
- 47 Truchado, P. et al. Inhibition of quorum sensing (QS) in *Yersinia enterocolitica* by an orange extract rich in glycosylated flavanones. *Journal of agricultural and food chemistry* **60**, 8885-8894, doi:10.1021/jf301365a (2012).
- 48 張憲昌等. 中藥檢驗方法專輯十三易混淆及誤用藥材之鑑別. 行政院衛生署藥物食品檢驗局 **2**, 759-761 (2006).
- 49 何洋, 肖偉娟, 曹演威 & 喬明福. 高效液相色譜法同時測定枳

實中 3 種黃酮類成分的含量. 今日藥學, 46-48 (2009).

50 謝貞建, 焦士蓉 & 唐鵬程. 枳實類黃酮體外抗氧化作用研究.

林產化學與工業, 33-36 (2009).

51 王孟珠. 含柚皮苷中草藥之代謝動力學及其與西藥之交互作用.

中國醫藥大學中國藥學研究所博士論文 (2007).

52 Stohs, S. J., Preuss, H. G. & Shara, M. A review of the human clinical studies involving *Citrus aurantium* (bitter orange)

extract and its primary protoalkaloid p-synephrine.

International journal of medical sciences **9**, 527-538,

doi:10.7150/ijms.4446 (2012).

