

木瓜

(CHAENOMELIS FRUCTUS)

木瓜 MI	3
一、藥材採購及鑑定	3
二、藥材性狀描述（圖1）	3
三、藥材組織顯微鑑別（圖2）	3
四、藥材粉末顯微鑑別（圖3）	4
木瓜 HPLC（藥材）	10
一、材料	10
二、儀器及層析管柱	10
三、實驗藥品及試劑來源	10
四、方法	10
五、結果	14
木瓜 TLC（藥材）	31
一、方法	31
二、萃取選擇及濃度測試	32
三、溶媒系統選擇	33
四、觀察方式選擇	34
五、十批木瓜藥材樣品檢測	35

木瓜（目錄續）

木瓜 HPLC（飲片）	37
一、材料	37
二、儀器及層析管柱	37
三、實驗藥品及試劑來源	37
四、方法	37
五、結果	40
木瓜 TLC（飲片）	46
一、方法	46
二、萃法選擇及濃度測試	47
三、溶媒系統選擇	48
四、觀察方式選擇	49
五、十批木瓜飲片樣品檢測	50

木瓜 MI

一、藥材採購及鑑定

收集 10 批來自全臺北、中、南、東各地不同通路之中藥販賣業或中藥製造業的藥材樣品，確認所收集之藥材為木瓜的乾燥近成熟果實。

二、藥材性狀描述 (圖 1)

藥材名：木瓜

生藥名：CHAENOMELIS FRUCTUS

英文名：Floweringquince Fruit

基原：本品為薔薇科 Rosaceae 植物貼梗海棠 *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai 之乾燥近成熟果實。習稱「皺皮木瓜」。

採收加工：夏、秋二季，果實黃綠色近成熟時採收，置沸水中燙至表皮灰白色，對半縱切，乾燥即得。

藥材性狀：本品呈長圓形，多縱剖成兩半，長 4~9 cm，寬 2~5 cm，果肉厚約 1 cm。外表面棕紅色或紫紅色，多不規則深皺縮凹陷；剖面邊緣向內捲曲，中央有凹陷的子房室包覆種子，剖開面果肉淡紅棕色至黃棕色；種子長三角形，稍大而扁，紅棕色，多已脫落。質硬。氣微，味微酸澀。

飲片性狀：本品多縱切成長橢圓形或月牙形薄片，厚約 1 cm。外表面棕紅色或紫紅色，切面淡紅棕色或黃棕色，種子多已脫落。質硬。氣微，味微酸澀。

生長分佈：為落葉灌木。喜溫暖濕潤氣候，喜日照、較耐寒、略具耐旱性、忌積水，對土壤要求不嚴，以肥沃、深厚、排水良好的土壤為佳。花期 3~4 月，果期 9~10 月。緬甸、中國南部皆有分佈及栽培；藥材主產於中國安徽、四川、湖北等地。

三、藥材組織顯微鑑別 (圖 2)

1. 果肉表皮細胞（原花托部分）1 層，外壁極厚，角質化，內含棕色物。
2. 果肉皮層（原花托部分）寬廣，由薄壁組織組成，佔大部分。最外側 5~6 層細胞類長方形，排列緊密，內側細胞皺縮，細胞界線不明顯。皺縮的皮層最外側部分有石細胞群，排列成不連續的環；皮層中散有維管束。
3. 果皮組織為多層薄壁細胞，外果皮有石細胞群，排列成不連續的環。向內為中果皮，有細小維管束排列成不連續環，內側薄壁細胞排列較疏鬆。最內層為內果皮，向內延伸形成子房壁包覆種子。

四、藥材粉末顯微鑑別 (圖 3)

1. 本品粉末棕紅色。
2. 果肉表皮細胞 (原花托部分) 表面觀類方形、類長方形、矩圓形，外壁角質化，胞腔內含紅棕色物。
3. 果肉皮層細胞 (原花托部分) 壁較厚，極皺縮，細胞界限不清楚，含黃棕色或深棕色物。
4. 石細胞無色、淡黃色或橙黃色。類圓形、類長方形、長條形、長橢圓形、類三角形或類方形，長邊 35~125 μm ，短邊 20~60 μm ，壁厚 5~20 μm ，層紋大多明顯，孔溝細，有的胞腔內含棕色或紅棕色物。
5. 導管主要為螺紋及網紋導管，直徑 5~25 μm 。
6. 纖維成束，壁厚薄不一，木質化，有不規則縱裂紋。偏光顯微鏡下呈多彩色。
7. 草酸鈣方晶稀少，直徑 5~25 μm 。偏光顯微鏡下呈多彩色。

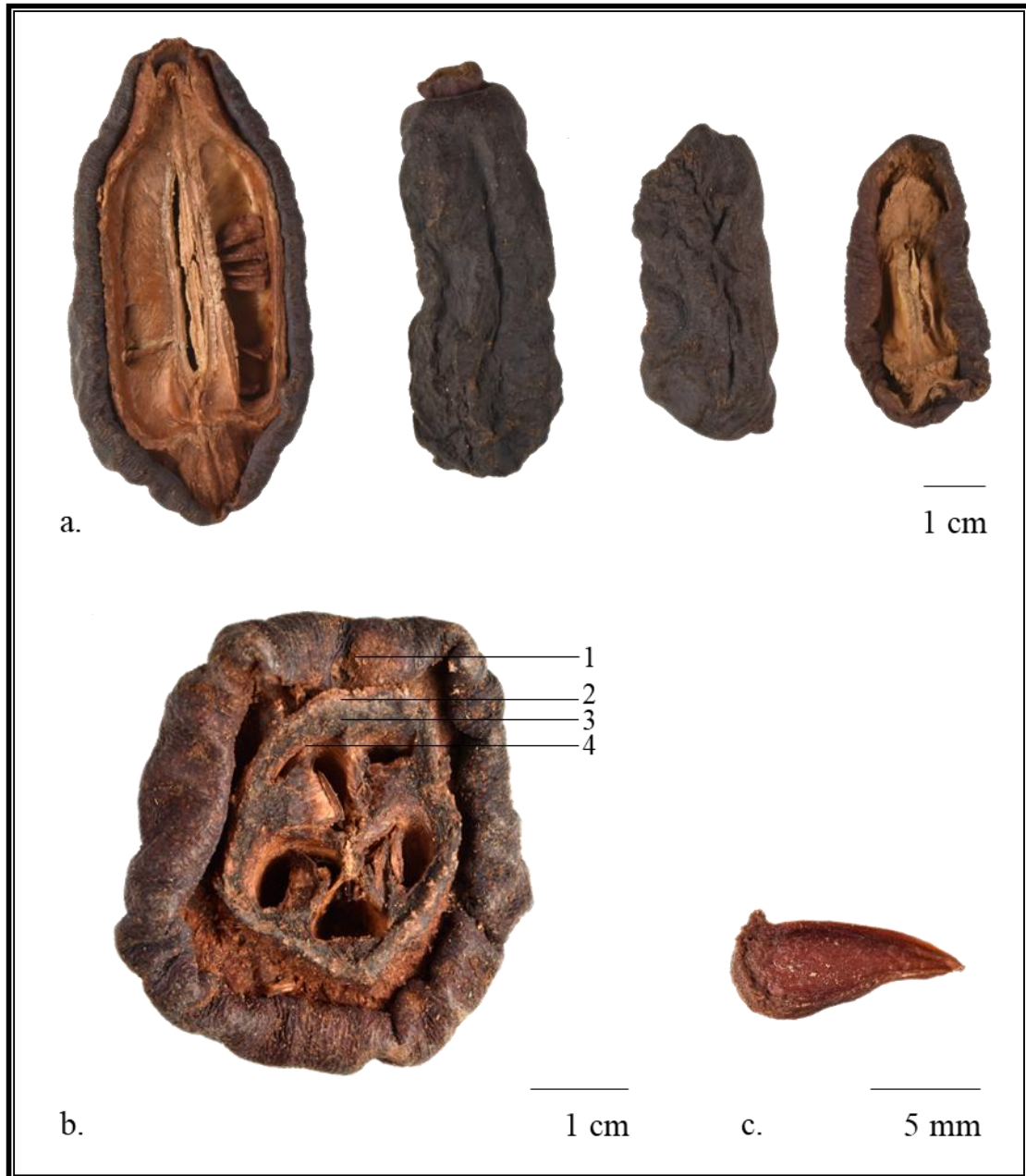


圖 1A 木瓜藥材圖

a. 藥材圖 b. 橫切面圖 c. 種子放大圖

1. 果肉 (原花托部分)
2. 外果皮 (原子房部分)
3. 中果皮 (原子房部分)
4. 內果皮 (原子房部分)



圖 1B 木瓜飲片圖

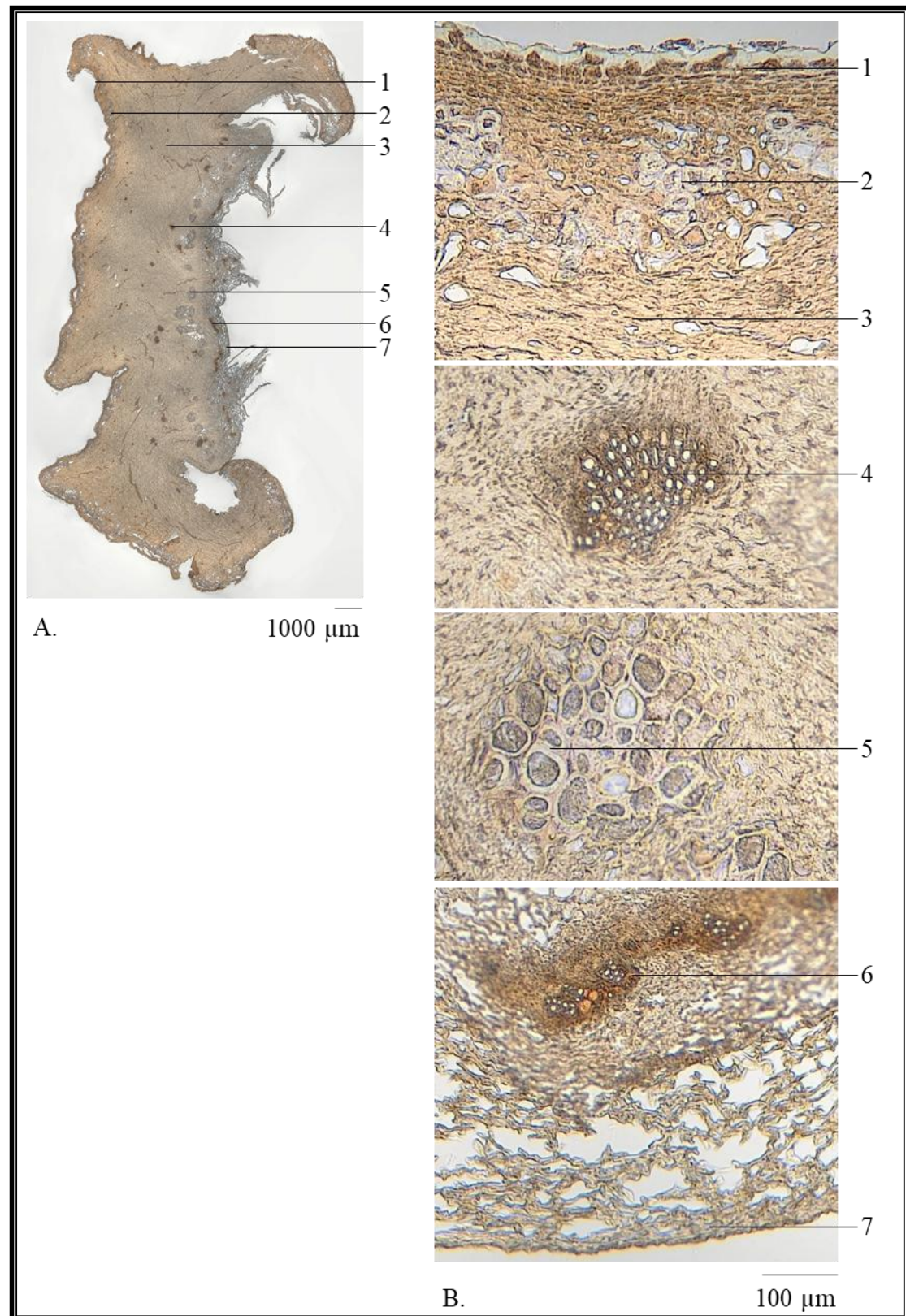


圖 2 木瓜橫切面顯微特徵圖

A.橫切面 B.橫切面放大圖

1.果肉表皮細胞（原花托部分） 2.果肉石細胞 3.果肉薄壁組織（原花托部分） 4.果肉維管束 5.外果皮石細胞 6.中果皮維管束 7.內果皮

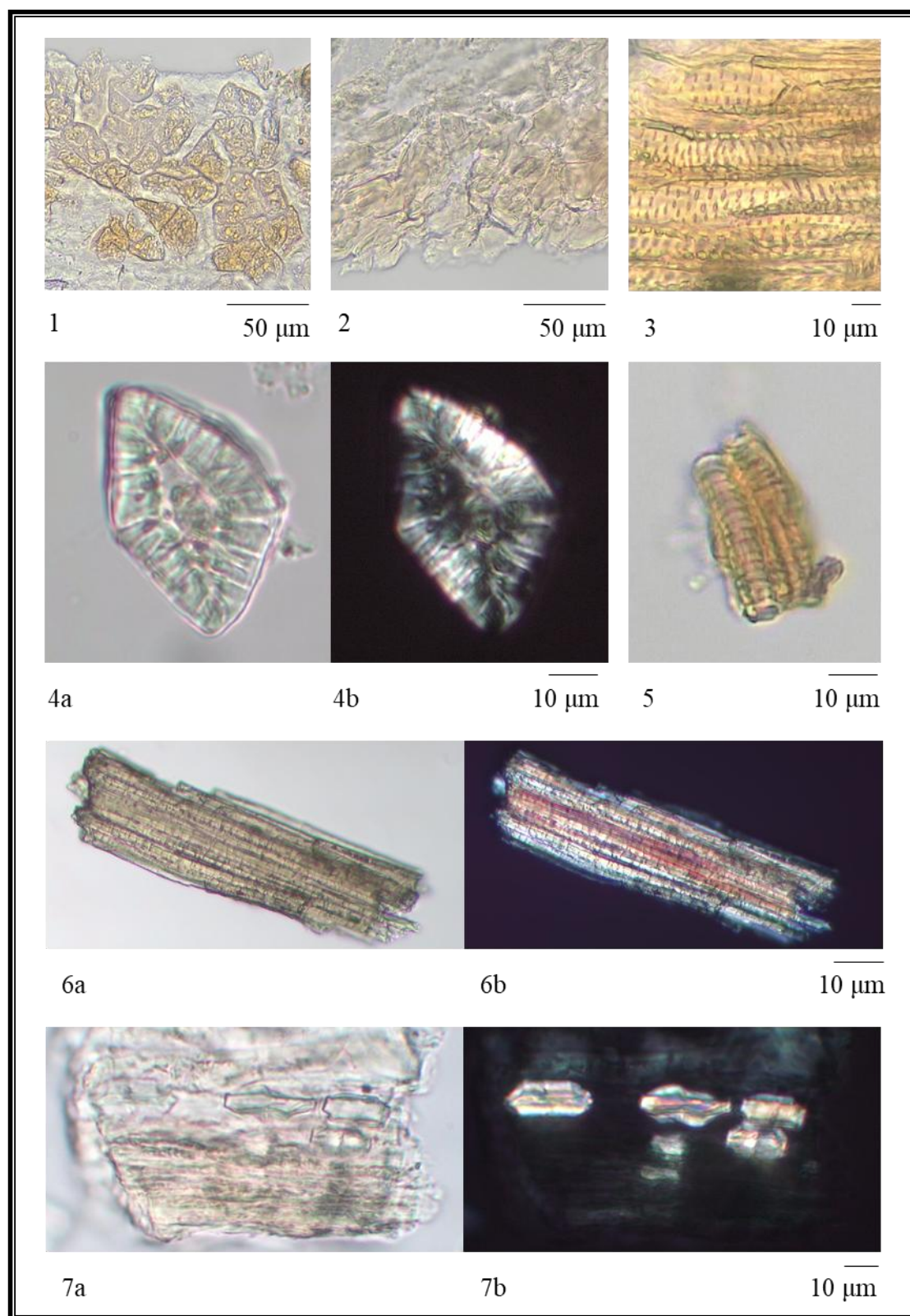


圖 3 木瓜粉末顯微特徵圖

a. 光學顯微鏡下特徵 b. 偏光顯微鏡下特徵

1. 果肉表皮細胞 2. 果肉皮層細胞 3. 網紋導管 4. 石細胞 5. 螺旋導管

6. 纖維 7. 草酸鈣方晶

參考文獻

1. 衛生福利部臺灣中藥典第四版編輯工作小組(2021)。臺灣中藥典第四版。台北市：衛生福利部。57~58 頁。
2. 行政院衛生署中醫藥委員會(1999)。中藥材品質管制：組織形態學鑑定。台北市：行政院衛生署中醫藥委員。117~118 頁。
3. 肖培根(主編)(2002)。新編中藥志第二卷。北京：化學工業出版社。107~111 頁。
4. 國家藥典委員會(2020)。中華人民共和國藥典 2020 年版一部。北京：中國醫藥科技出版社。62~63 頁。
5. 范崔生(主編)(1995)。中藥採收鑑別應用全書。江西科學技術出版社。381~382 頁。
6. 陳士林、林余霖(主編)(2013)。中藥飲片標準圖鑑。福州：海峽出版發行集團·福建科學技術出版社。103 頁。
7. 任仁安(主編)(1986)。中藥鑑定學。上海科學技術出版社。380~382 頁。
8. 王滿恩、趙昌(主編)(2019)。飲片驗收經驗。山西科學技術出版社。91~92 頁。
9. 張繼(主編)(2021)。中國中藥材及飲片真偽鑑別圖典第三冊。廣東科技出版社。52~54 頁。
10. 徐國鈞、徐珞珊、王崢濤(主編)(2001)。常用中草藥品種整理和質量研究第四冊。福建科學技術出版社。405~435 頁。
11. 陳萬生、詹亞華、吳和珍(主編)(2020)。新編中國藥材學第四卷。中國醫藥科技出版社。41~43 頁。
12. 陳代賢、郭秋月(主編)(2017)。中藥真偽質量快速影像檢定(下冊)。北京人民衛生出版社。92~98 頁。

木瓜(CHAENOMELIS FRUCTUS)

一、材料

購置於臺灣各地中藥店木瓜藥材共 10 批。

二、儀器及層析管柱

(一) HPLC 儀器及層析管柱

Shimadzu LC-2060C 3D，包含 Quaternary pump、Autosampler、column compartment、PDA Detector；層析管柱 COSMOSIL 5C₁₈-AR-II Column (250 × 4.6 mm, 5 μm)。

(二) UPLC 儀器及層析管柱

Shimadzu LC-2060C 3D，包含 Quaternary pump、Autosampler、column compartment、PDA Detector；層析管柱 Waters ACQUITY UPLC® BEH C18 Column (100 × 2.1 mm, 1.7 μm)。

三、實驗藥品及試劑來源

(一) 試劑

甲醇(HPLC grade)購置於永定科技有限公司；乙酸胺(ammonium acetate)購置於友和貿易有限公司。

(二) 對照標準品

齊墩果酸(Oleanolic acid)、熊果酸(Ursolic acid)購置於立方科技公司，純度皆 98%以上。

四、方法

(一) 最佳萃取溶媒評估

取本品粉末 6 份，每份準確稱取約 0.5 g，置 50 mL 離心管中，準確加入甲醇、75%甲醇、50%甲醇、乙醇、75%乙醇、50%乙醇各 25 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，離心 10 分鐘(約 4000 × g)，過濾(Syringe filter, PTFE 0.45 μm)，即得。每針 10 μL 注入 HPLC，以所測得每克重量之齊墩果酸及熊果酸最大波峰面積為最佳木瓜藥材萃取溶媒。

(二) 最佳萃取次數評估

準確稱取本品粉末(過第 20 號篩網)約 0.5 g，置 50 mL 離心管中，準確加入甲醇 25 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，離心 10 分鐘(約 4000 × g)，以 No.1 濾紙過濾，取濾液移入 25 mL 之容量瓶中，加甲醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PTFE 0.45 μm)，即得。每

針 10 μL 注入 HPLC，殘渣部分重複上述方法多次萃取、進樣，直到齊墩果酸及熊果酸被萃取完全，並選出最佳萃取次數。

(三) 對照標準品溶液

1. 準確稱取對照標準品齊墩果酸 5.0 mg，加 10 mL 的甲醇製成每 1 mL 含齊墩果酸 500 μg 的對照標準品儲備溶液，並以甲醇稀釋至齊墩果酸 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 製成對照標準品溶液。
2. 準確稱取對照標準品熊果酸 5.0 mg，加 10 mL 的甲醇製成每 1 mL 含熊果酸 500 μg 的對照標準品儲備溶液，並以甲醇稀釋至熊果酸 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 製成對照標準品溶液。

(四) 檢品溶液

準確稱取本品粉末(過第 20 號篩網)約 0.5 g，置 50 mL 離心管中，準確加入甲醇 25 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，離心 10 分鐘(約 $4000 \times g$)，以 No.1 濾紙過濾，殘渣部分重複提取 1 次，合併濾液，移入 50 mL 之容量瓶中，加甲醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PTFE 0.45 μm)，即得。

(五) 測定法

分別準確吸取對照標準品溶液、檢品溶液 10 μL ，注入 HPLC，測定，用標準曲線計算溶液中齊墩果酸及熊果酸的含量，即得。

(六) 檢量線

1. 準確吸取齊墩果酸對照標準品儲備溶液適量(500 $\mu\text{g}/\text{mL}$)，以甲醇稀釋成含齊墩果酸分別為 250、100、50、25、10、5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的對照標準品溶液。以上溶液各取 10 μL 分別注入 HPLC 進行定量分析，利用對照標準品之波峰面積(y 軸)和對照標準品之濃度(x 軸)進行線性回歸，並求得檢量線之方程式 $y = ax + b$ 與相關係數 R^2 。
2. 準確吸取熊果酸對照標準品儲備溶液適量(500 $\mu\text{g}/\text{mL}$)，以甲醇稀釋成含熊果酸分別為 250、100、50、25、10、5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的對照標準品溶液。以上溶液各取 10 μL 分別注入 HPLC 進行定量分析，利用對照標準品之波峰面積(y 軸)和對照標準品之濃度(x 軸)進行線性回歸，並求得檢量線之方程式 $y = ax + b$ 與相關係數 R^2 。

(七) 精密度試驗

1. 以齊墩果酸為 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之對照標準品溶液連續進樣 5 針，以齊墩果酸的波峰面積為指標，求出相對標準差。
2. 以熊果酸為 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之對照標準品溶液連續進樣 5 針，以熊果酸的波峰

面積為指標，求出相對標準差。

(八) 重複性與穩定性試驗

1. 重複性：取同一批市售木瓜藥材粉末，依木瓜藥材檢品溶液製備方法平行製備 5 份木瓜藥材檢品溶液，進樣測定，以齊墩果酸及熊果酸的含量(%)為指標，求出相對標準差。
2. 穩定性：取同一批市售木瓜藥材粉末，依木瓜藥材檢品溶液製備方法製備木瓜藥材檢品溶液，分別在 0、2、4、8、24 小時進樣測定，以齊墩果酸及熊果酸的含量為指標，求出相對標準差。

(九) 偵測極限與定量極限試驗

1. 偵測極限(Limit of Detection, LOD)：將已知濃度之標準品溶液不斷稀釋，並以訊號雜訊比為 $\geq 3:1$ 時之濃度，作為偵測極限估計值。
2. 定量極限(Limit of Quantification, LOQ)：將已知濃度之標準品溶液不斷稀釋，並以訊號雜訊比為 $\geq 10:1$ 時之濃度，作為定量極限估計值。

(十) 添加回收率試驗

1. 取已知齊墩果酸含量的木瓜藥材粉末 5 份，每份準確稱取約 0.5 g，加入齊墩果酸 2.0 mg，並按檢品溶液製備方法操作測定。
2. 取已知熊果酸含量的木瓜藥材粉末 5 份，每份準確稱取約 0.5 g，加入熊果酸 0.5 mg，並按檢品溶液製備方法操作測定。

(十一) HPLC 分析條件

1. 層析管：Cosmosil 5C₁₈ AR-II Column (250 × 4.6 mm, 5 μm)
2. 檢測波長：UV 210 nm
3. 流速：1.0 mL/min
4. 管柱溫度：30 °C
5. 注入量：10 μL
6. 移動相：

時間(min)	甲醇(%)	0.3%乙酸胺(v/v, %)
0	85	15
30	85	15

(十二) 臺灣市售木瓜藥材含量測定

取 10 批市售木瓜藥材依檢品溶液製備方法製備檢品溶液，取各 10 μL 連續 3 針注入 HPLC，所得平均波峰面積依附錄 I 公式計算樣品齊墩果酸及熊果酸的百分比含量。

(十三) 木瓜檢品之 UPLC 分析條件

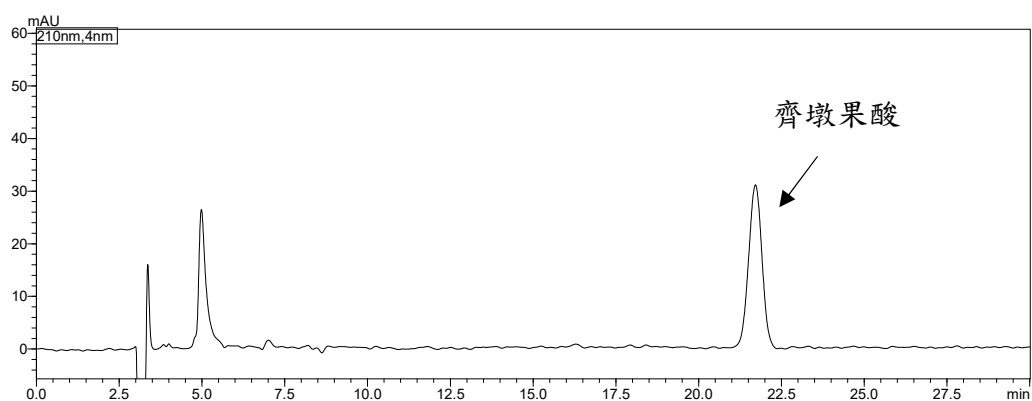
1. 層析管：Waters ACQUITY UPLC® BEH C18 Column (100 × 2.1 mm, 1.7 μm)
2. 檢測波長：UV 210 nm
3. 流速：0.2 mL/min
4. 管柱溫度：30 °C
5. 注入量：1 μL
6. 移動相：

時間(min)	甲醇(%)	0.3%乙酸胺(v/v, %)
0	85	15
10	85	15

五、結果

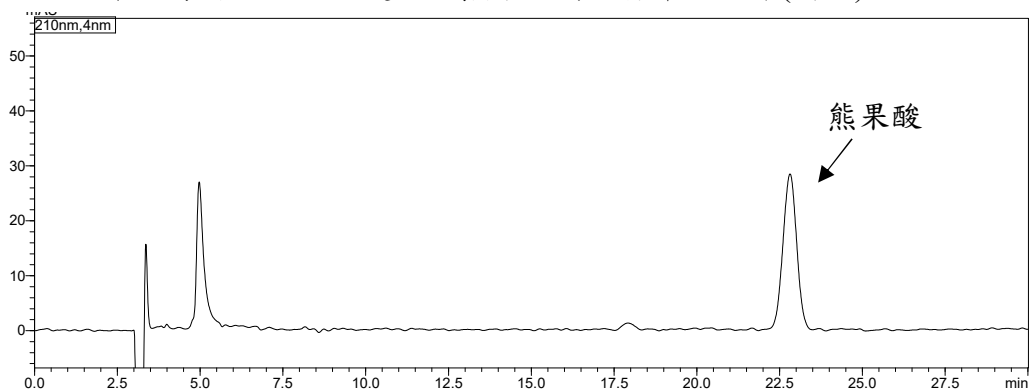
(一) 對照標準品齊墩果酸與熊果酸之 HPLC 層析

於滯留時間 21.7 分鐘處顯示齊墩果酸對照標準品波峰(圖一)。



圖一、齊墩果酸對照標準品溶液之 HPLC 層析圖

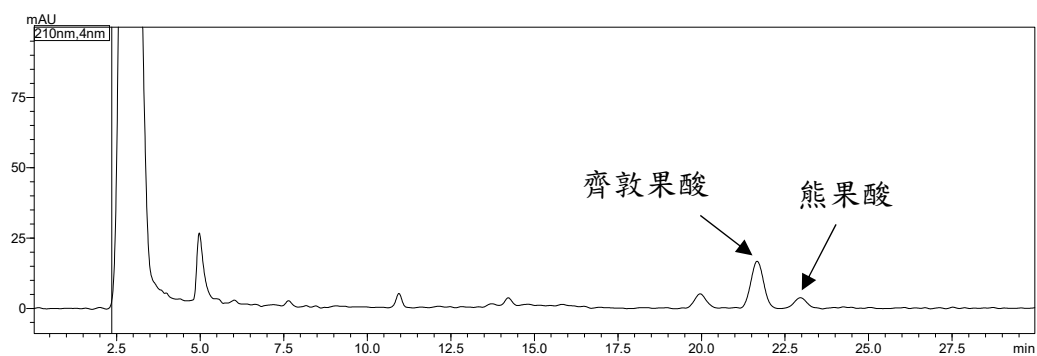
滯留時間 22.8 分鐘處顯示熊果酸對照標準品波峰(圖二)。



圖二、熊果酸對照標準品溶液之 HPLC 層析圖

(二) 市售木瓜藥材檢品之 HPLC 層析

於滯留時間 21.8 與 23.1 分鐘處顯示木瓜藥材檢品中齊墩果酸及熊果酸波峰(圖三)。齊墩果酸及熊果酸分離率(R)分別為 4.1 及 1.8，拖尾因子(T)分別為 0.9 及 1.0，均在系統適用性要求內。



圖三、市售木瓜藥材檢品之 HPLC 層析圖

表一、齊墩果酸與熊果酸之分離率與拖尾因子

	齊墩果酸	熊果酸
分離率	4.1	1.8
拖尾因子	0.9	1.0

(三) 最佳萃取溶媒評估

以甲醇溶液為溶媒時，每克藥材重量所得齊墩果酸及熊果酸的波峰面積最大，顯示甲醇溶液為最佳萃取溶媒(表二)。

表二、不同萃取溶媒評估

溶媒	齊墩果酸波峰面積	熊果酸波峰面積	最佳萃取
甲醇	378313	58207	√
75% 甲醇	252201	42090	
50% 甲醇	N.D.	N.D.	
乙醇	379388	66293	
75% 乙醇	330848	13880	
50% 乙醇	170622	1501	

(四) 最佳萃取次數評估

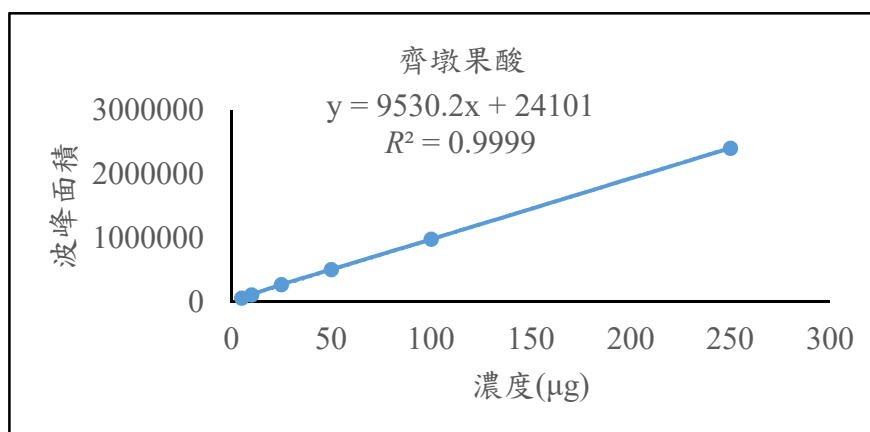
結果顯示萃取 2 次基本上已將齊墩果酸及熊果酸萃取完全(萃取率皆大於 98%)(表三)。

表三、木瓜藥材檢品萃取次數評估

甲醇	齊墩果酸波峰面積	熊果酸波峰面積
第 1 次	334461	62829
第 2 次	14962	3205
第 3 次	2672	N.D.
第 4 次	N.D.	N.D.

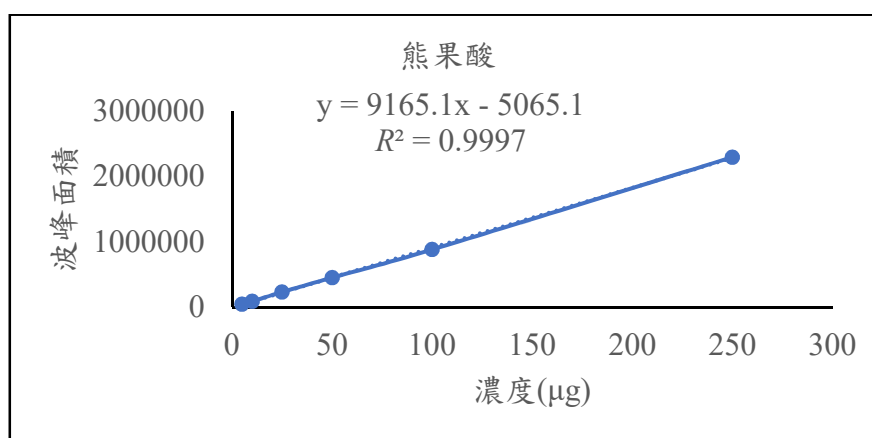
(五) 對照標準品墩果酸與熊果酸檢量線

1. 經不同濃度齊墩果酸(x)對各自層析波峰面積的反應值(y)所得到的檢量線方程式為 $y = 9530.2x + 24101$ ， $R^2 = 0.9999$ ，顯示濃度在 5.0–250 $\mu\text{g/mL}$ 有良好的線性關係(圖四)。



圖四、齊墩果酸之檢量線圖

2. 經不同濃度熊果酸(x)對各自層析波峰面積的反應值(y)所得到的檢量線方程式為 $y = 9165.1x - 5065.1$ ， $R^2 = 0.9997$ ，顯示濃度在 5.0–250 $\mu\text{g/mL}$ 有良好的線性關係(圖五)。



圖五、熊果酸之檢量線圖

表四、齊墩果酸及熊果酸之檢量線方程式

對照標準品	濃度($\mu\text{g/mL}$)	線性回歸方程式	R^2
齊墩果酸	5.0–250	$y = 9530.2x + 24101$	0.9999
熊果酸	5.0–250	$y = 9165.1x - 5065.1$	0.9997

(六) 精密度試驗

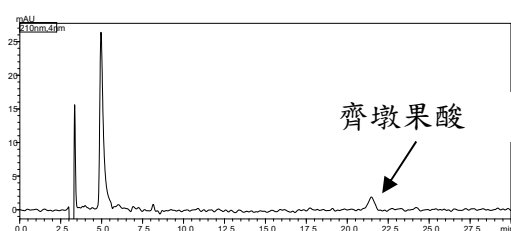
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的精密度良好，齊墩果酸及熊果酸精密度之相對標準差分別為 0.5%與 1.22%，均在系統適用性要求內。

(七) 重複性與穩定性試驗

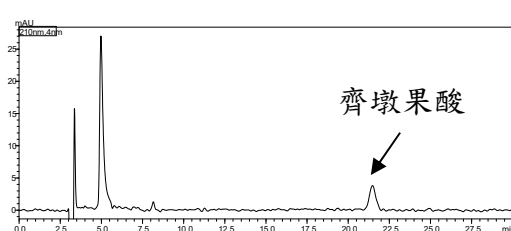
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的重複性良好，齊墩果酸及熊果酸重複性之相對標準差分別為 0.79%及 0.27%，均在系統適用性要求內。齊墩果酸及熊果酸在 24 小時內穩定，穩定性相對標準差分別為 0.90%及 1.64%，變化差異小，若所有樣品分析都在 24 小時內完成，則無太大差異。

(八) 偵測極限與定量極限試驗

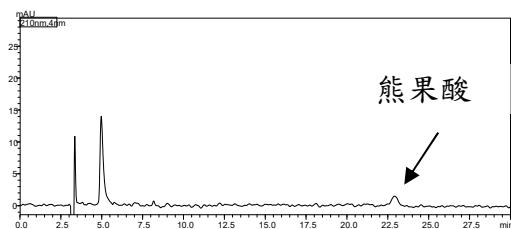
齊墩果酸偵測極限為 1.0 $\mu\text{g/mL}$ (圖六)，定量極限為 5.0 $\mu\text{g/mL}$ (圖七)。
熊果酸偵測極限為 3.0 $\mu\text{g/mL}$ (圖八)，定量極限為 5.0 $\mu\text{g/mL}$ (圖九)。



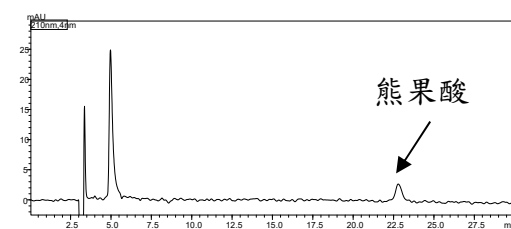
圖六、齊墩果酸之偵測極限層析圖



圖七、齊墩果酸之定量極限層析圖



圖八、熊果酸之偵測極限層析圖



圖九、熊果酸之定量極限層析圖

表五、各項檢驗分析

檢測項目	齊墩果酸		熊果酸	
	濃度	R.S.D. (%)	濃度	R.S.D. (%)
精密度 (n=5)	100 $\mu\text{g/mL}$	0.50	100 $\mu\text{g/mL}$	1.22
重複性 (n=5)	檢品溶液(No.1)	0.79	檢品溶液(No.1)	0.27
穩定性 (n=5)	檢品溶液(No.1)	0.90	檢品溶液(No.1)	1.64
偵測極限(n=1)	1.0 $\mu\text{g/mL}$	-	3.0 $\mu\text{g/mL}$	-
定量極限(n=1)	5.0 $\mu\text{g/mL}$	-	5.0 $\mu\text{g/mL}$	-

(九) 添加回收率試驗

齊墩果酸平均添加回收率為 103.1%，相對標準偏差為 0.46% (表六)。

熊果酸平均添加回收率為 97.5%，相對標準偏差為 0.93% (表七)。

表六、齊墩果酸添加回收率

編號	藥材稱重 (g)	含有量 (mg)	加入量 (mg)	測得量 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	R.S.D. (%)
1	0.5005	2.0894	2.0	4.1649	103.77	103.1	0.46
2	0.5001	2.0878	2.0	4.1451	102.87		
3	0.5006	2.0882	2.0	4.1495	103.07		
4	0.5008	2.0894	2.0	4.1399	102.53		
5	0.5009	2.0911	2.0	4.1577	103.33		

表七、熊果酸添加回收率

編號	藥材稱重 (g)	含有量 (mg)	加入量 (mg)	測得量 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	R.S.D. (%)
1	0.5005	0.4903	0.5	0.9797	103.77	97.5	0.93
2	0.5001	0.4899	0.5	0.9720	102.87		
3	0.5006	0.4900	0.5	0.9834	103.07		
4	0.5008	0.4903	0.5	0.9745	102.53		
5	0.5009	0.4907	0.5	0.9800	103.33		

(十) 臺灣市售木瓜藥材含量測定

10 批木瓜藥材之含量測定結果(乾燥品)如表八所示，齊墩果酸的含量為 0.390–0.517%，熊果酸的含量為 0.055–0.181%，齊墩果酸與熊果酸的總含量為 0.445–0.642%，建議齊墩果酸與熊果酸的總含量不得少於 0.5%。理論板數按齊墩果酸波峰計算應不低於 5000 (實際值為 14207)，按熊果酸波峰計算應不低於 5000 (實際值為 17047)。

表八、臺灣市售木瓜藥材檢品之墩果酸及熊果酸的含量

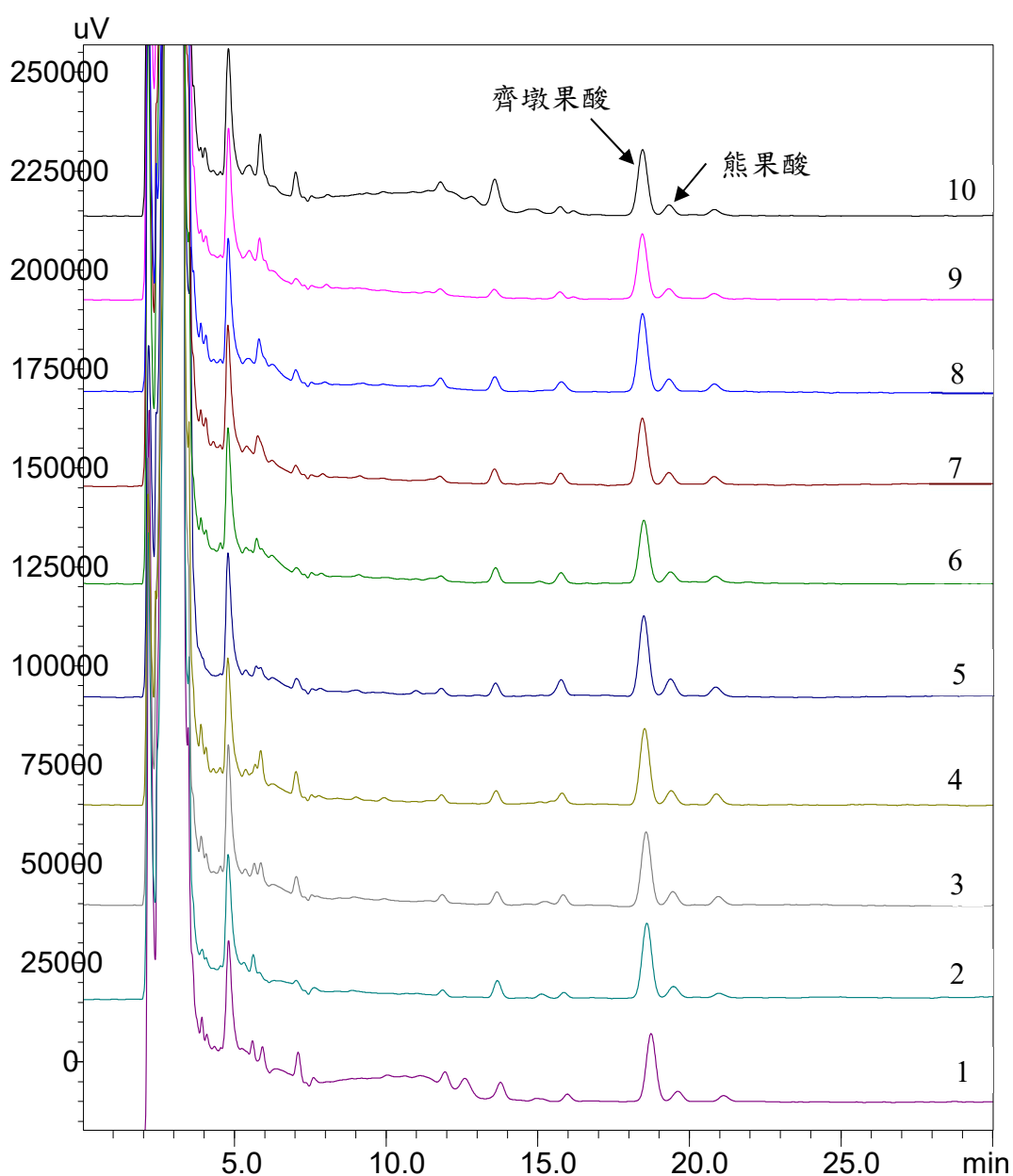
藥材編號 (No.)	齊墩果酸含量 (%)	熊果酸含量 (%)	齊墩果酸與熊 果酸總含量(%)
1 (NF)	0.498	0.086	0.585
2 (NRB)	0.508	0.046	0.553
3 (CA)	0.517	0.124	0.642
4 (CB)	0.497	0.084	0.581
5 (CE)	0.406	0.067	0.473
6 (SK1)	0.323	0.181	0.504
7 (SK2)	0.459	0.085	0.544
8 (SK3)	0.399	0.078	0.478
9 (SK4)	0.441	0.094	0.535
10 (SUD)	0.390	0.055	0.445
平均值±S.D.	0.444±0.064	0.090±0.039	0.534±0.060

(十一) 木瓜藥材之 HPLC 指紋圖譜的建立

取 10 批市售木瓜藥材檢品溶液各 10 μ L 進樣，進行 HPLC 指紋圖譜的測定。

1. 層析管：Cosmosil 5C₁₈ AR-II Column (250 $\times$ 4.6 mm, 5 μ m)
2. 檢測波長：UV 210 nm
3. 流速：0.8 mL/min
4. 管柱溫度：30 $^{\circ}$ C
5. 注入量：10 μ L
6. 移動相：

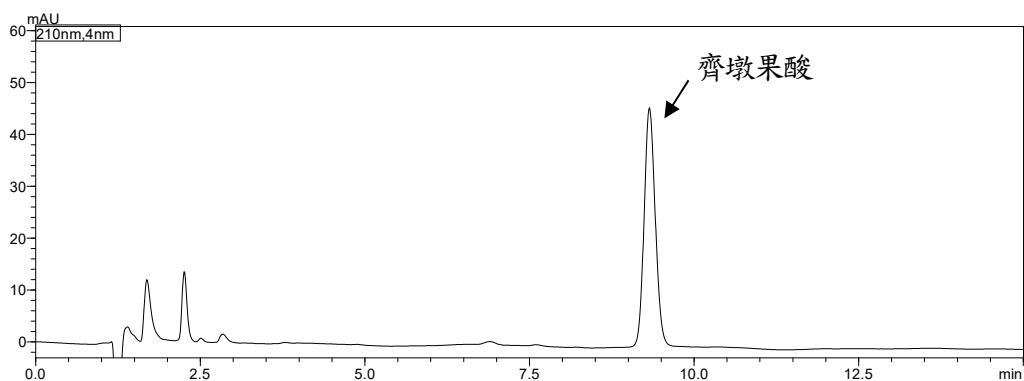
時間(min)	甲醇(%)	0.1%磷酸(v/v, %)
0	88	12
35	88	12



圖十、10 批木瓜藥材之 HPLC 指紋圖譜

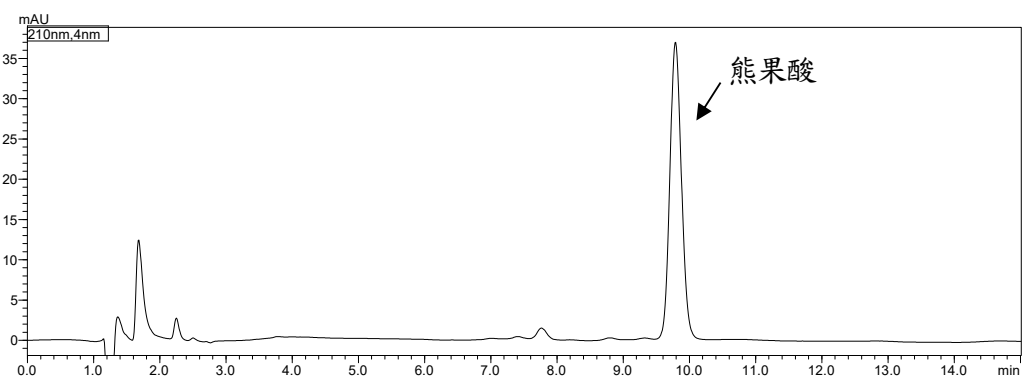
(十二) 對照標準品齊墩果酸及熊果酸之 UPLC 層析

於滯留時間 9.32 分鐘處顯示齊墩果酸對照標準品波峰(圖十一)。



圖十一、齊墩果酸對照標準品溶液之 UPLC 層析圖

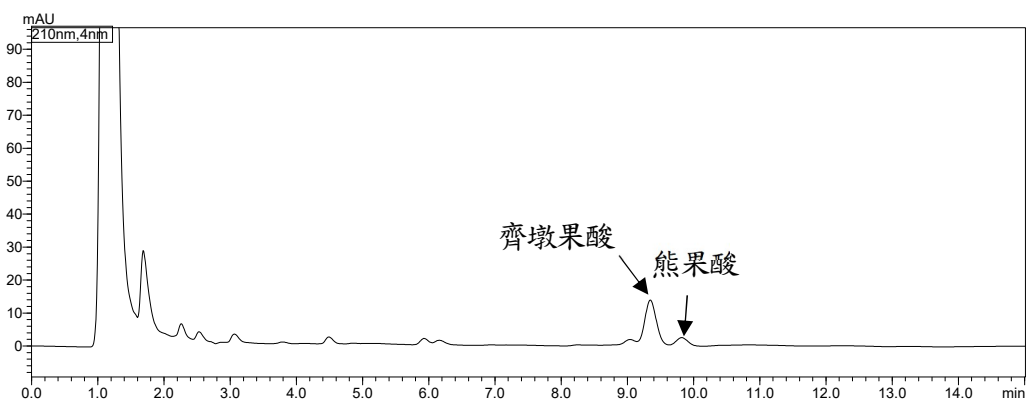
滯留時間 9.78 分鐘處顯示熊果酸對照標準品波峰(圖十二)。



圖十二、熊果酸對照標準品溶液之 UPLC 層析圖

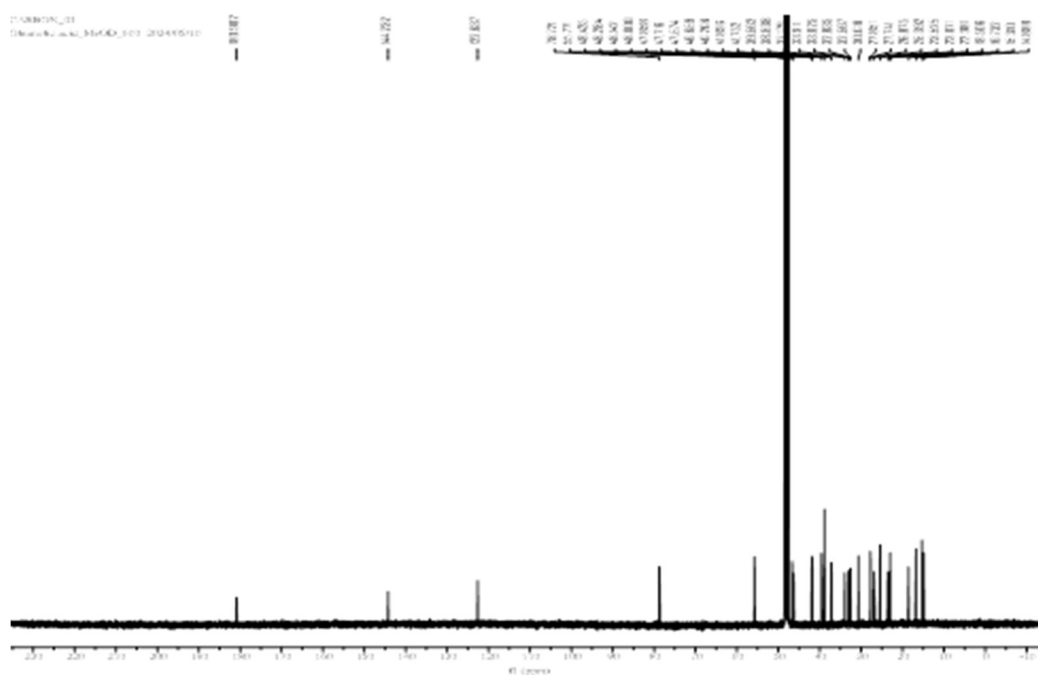
(十三) 市售木瓜藥材檢品之 UPLC 層析

於滯留時間 9.32 分鐘及 9.78 分鐘分別處顯示齊墩果酸及熊果酸波峰(圖十三)



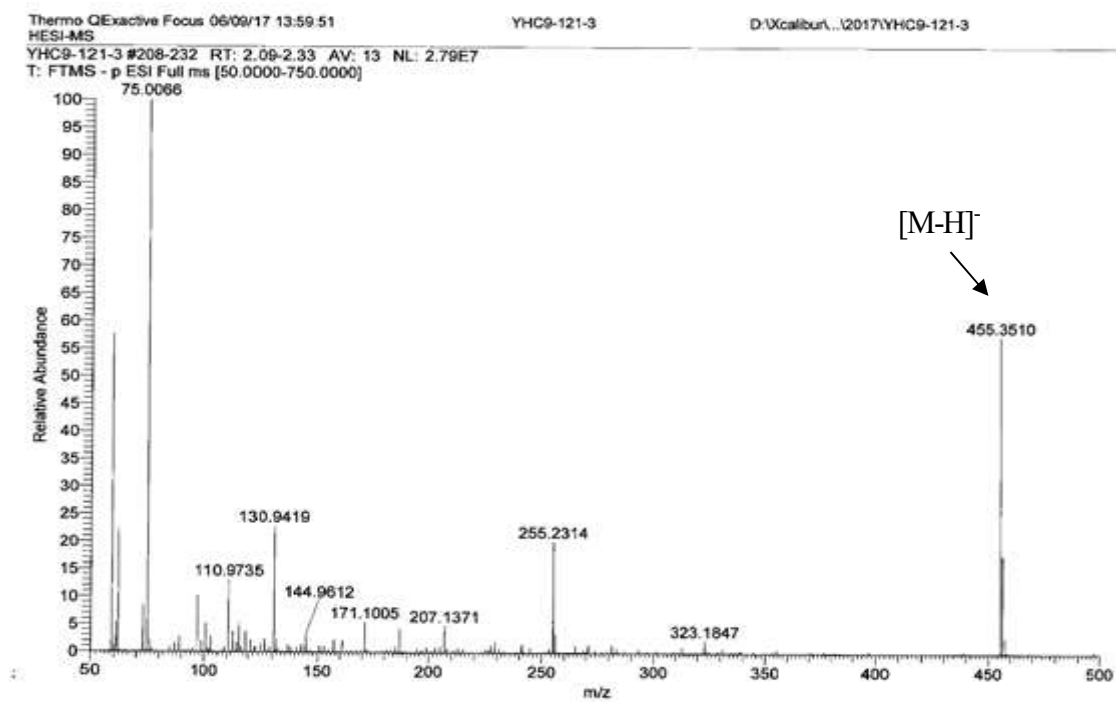
圖十三、市售木瓜藥材檢品之 UPLC 層析圖

(十七) 齊墩果酸的 ^{13}C NMR 圖譜



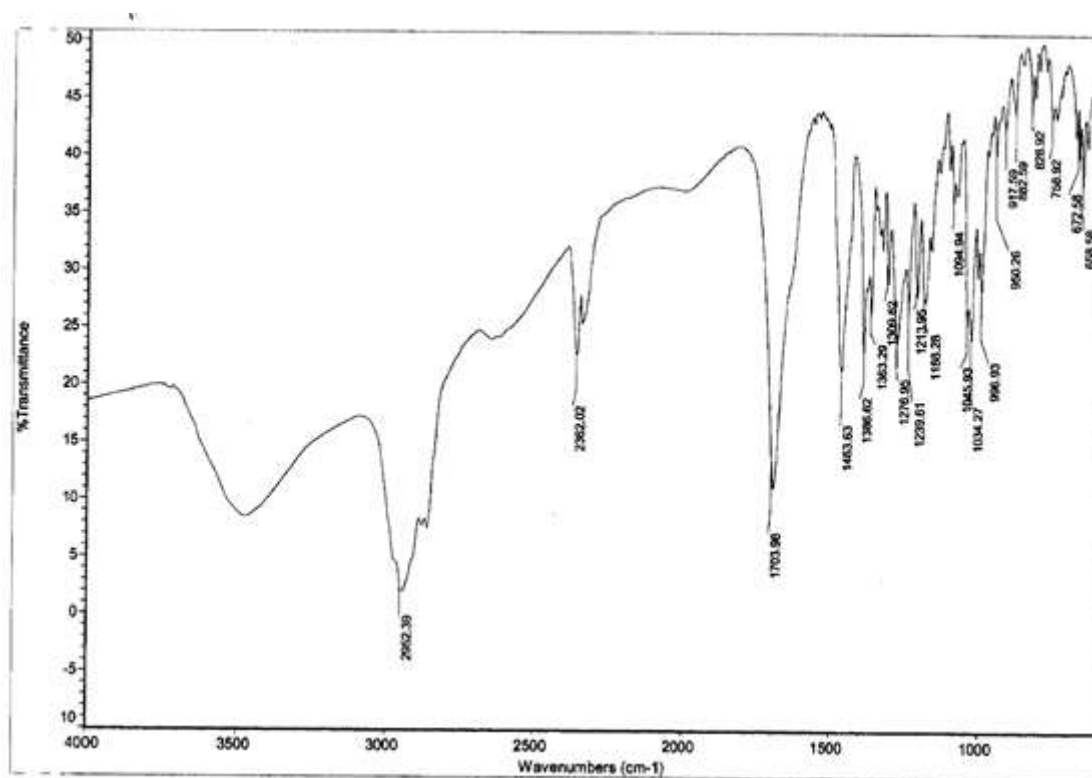
圖十五、齊墩果酸的 ^{13}C NMR 圖譜(CD_3OD)

(十八) 齊墩果酸的 ESI-MS 圖譜



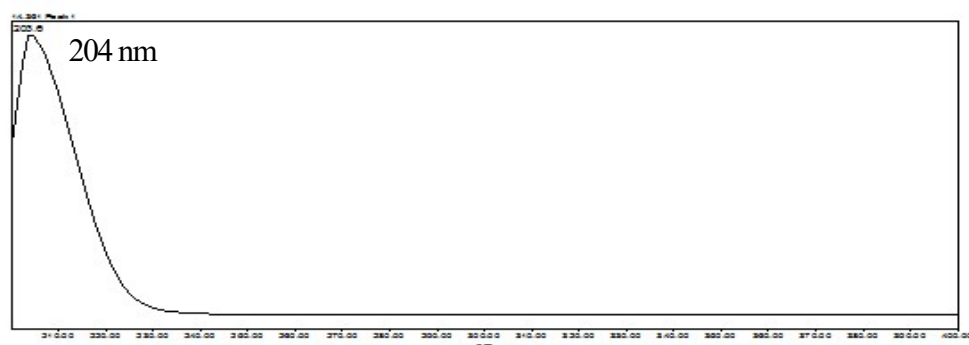
圖十六、齊墩果酸的 ESI-MS 圖譜

(十九) 齊墩果酸的 FTIR 圖譜



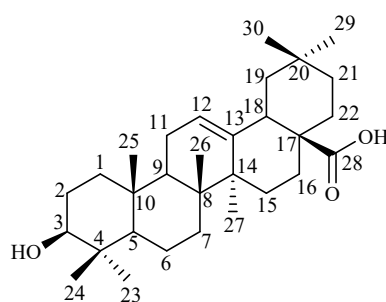
圖十七、齊墩果酸的 FTIR 圖譜

(二十) 齊墩果酸的 UV 圖譜



圖十八、齊墩果酸的 UV 圖譜

(二十一) 齊墩果酸的氫、碳化學位移



齊墩果酸

表九、齊墩果酸的氫、碳化學位移(CD₃OD)^a

position	δ_H (600 MHz)	δ_C (150 MHz)
1	0.98–1.02 (m), 1.59–1.64 (m)	39.8
2	1.53–1.66 (2H,m)	27.9
3	3.14 (dd, 11.4, 4.2)	79.7
4	-	39.8
5	0.75 (dd, 11.4, 1.8)	56.8
6	1.36–1.44 (m), 1.55–1.60 (m)	19.5
7	1.29–1.32 (m), 1.50–1.55 (m)	34.0
8	-	40.6
9	1.56–1.62 (m)	48.7
10	-	38.2
11	1.88–1.91 (2H,m)	24.5
12	5.23 (t, 3.6)	123.6
13	-	145.3
14	-	42.9
15	1.05–1.08 (m), 1.75–1.80 (m)	28.9
16	1.57–1.62 (m), 1.97–2.02 (m)	24.1
17	-	47.7
18	2.84 (dd, 13.8, 4.2)	42.8
19	1.10–1.13 (m), 1.66–1.73 (m)	47.3
20	-	31.6
21	1.18–1.21 (m), 1.36–1.44 (m)	34.9
22	1.48–1.52 (m), 1.71–1.76 (m)	33.8
23	0.97 (s)	28.7*
24	0.77 (s)	16.3*
25	0.94 (s)	15.9
26	0.81 (s)	17.7

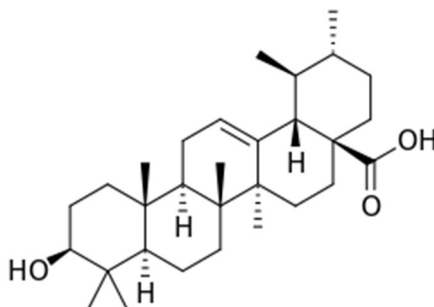
27	1.51 (s)	26.4
28	-	182.0
29	0.90 (s)	33.6 [#]
30	0.93 (s)	24.0 [#]

^a(Multiplicity, *J* in Hz) in ppm. *,[#]interchangeable.

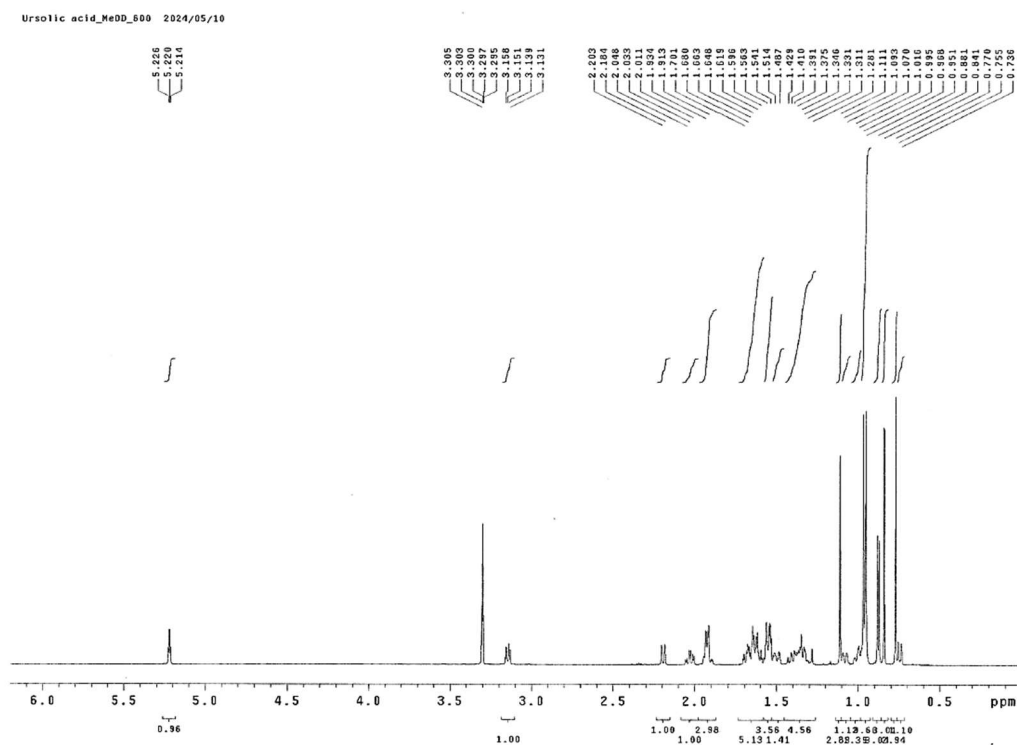
(二十二) 熊果酸的分子式、分子量與熔點

分子式：C₃₀H₄₈O₃；分子量：456.7；熔點：285–288 °C；白色粉末。

(二十三) 熊果酸的結構



(二十四) 熊果酸的 ¹H NMR 圖譜



圖十九、熊果酸的 ¹H NMR 圖譜(CD₃OD)

181.060

139.047

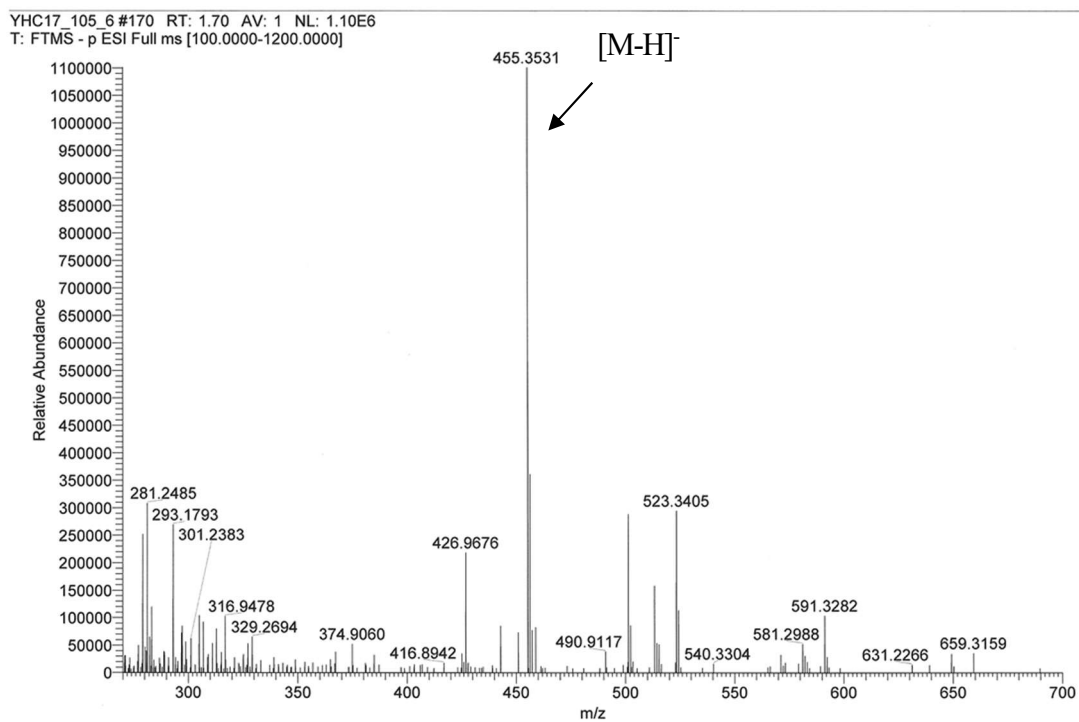
136.885

79.701

56.748
54.372
49.422
48.888
48.138
49.038
49.000
48.854
48.854
48.571
48.245
40.784
40.784
40.417
40.003
39.842
39.842
39.842
31.779
31.779
29.220
29.220
27.462
27.462
25.327
24.301
24.301
21.523
21.523
19.479
17.808
17.677
16.423

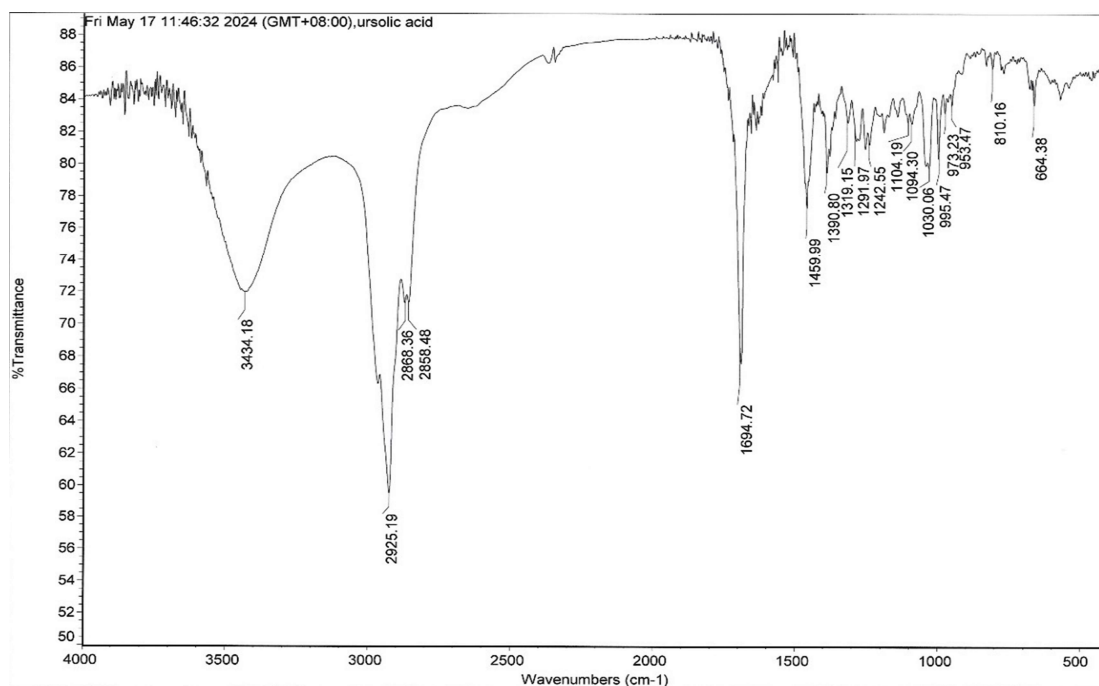
180 160 140 120 100 80 60 40 20 ppm

(二十六) 熊果酸的 ESI-MS 圖譜



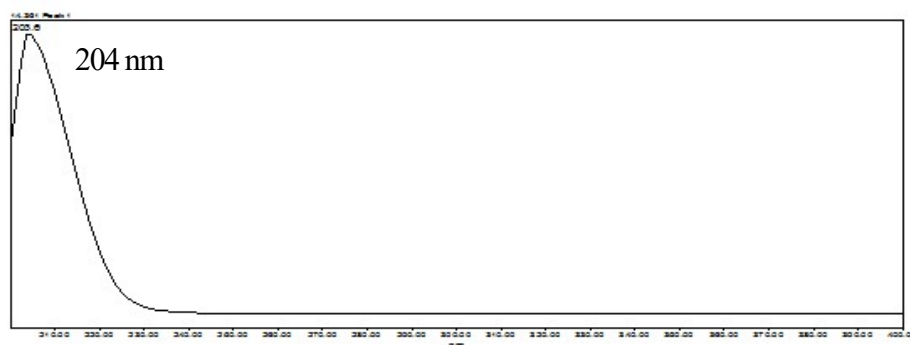
圖二十一、熊果酸的 ESI-MS 圖譜

(二十七) 熊果酸的 FTIR 圖譜



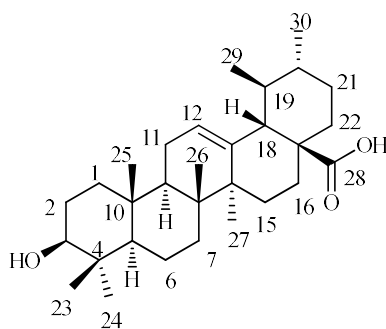
圖二十二、熊果酸的 FTIR 圖譜

(二十八) 熊果酸的 UV 圖譜



圖二十三、熊果酸的 UV 圖譜

(二十九) 熊果酸的氫、碳化學位移



熊果酸

表十、熊果酸的氫、碳化學位移(CD₃OD)^a

position	δ_H (600 MHz)	δ_C (150 MHz)
1	1.59–1.64 (m), 1.67–1.71 (m)	38.1
2	1.53–1.65 (2H,m)	27.9
3	3.15 (dd, 12.0, 4.8)	79.7
4	-	39.8
5	0.75 (d, 11.4)	56.7
6	1.39–1.43 (m), 1.53–1.58 (m)	19.5
7	1.30–1.36 (m), 1.53–1.58 (m)	34.3
8	-	40.8
9	1.53–1.58 (m)	49.0
10	-	38.1
11	1.89–1.94 (2H,m)	24.4
12	5.22 (t, 3.6)	126.9
13	-	139.6
14	-	43.2
15	1.06–1.10 (m), 1.89–1.94 (m)	29.2
16	2.03 (dt, 4.2, 13.2)	25.3
17	-	49.0
18	2.19 (d, 11.4)	54.4
19	1.35–1.40 (m)	40.4
20	1.35–1.40 (m)	40.4
21	1.34–1.39 (m), 1.47–1.52 (m)	31.8
22	0.96–1.02 (m), 1.64–1.68 (m)	40.0
23	0.97 (s)	28.8*
24	0.77 (s)	16.4*
25	0.95 (s)	16.0
26	0.84 (s)	17.8
27	1.11 (s)	24.1

28	-	181.7
29	0.88 d (6.0)	17.6
30	0.96 d (6.0)	21.6

^a(Multiplicity, *J* in Hz) in ppm. *interchangeable.

木瓜

生藥名：CHAENOMELIS FRUCTUS

英文名：Floweringquince Fruit

基 原：本品為薔薇科 Posaceae 植物貼梗海棠 *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai 之乾燥近成熟果實。習稱皺皮木瓜。

一、方法

(一) 檢品溶液 【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版》

——取本品粉末 3.0 g，加乙醇 10 mL，超音波振盪 1 小時，過濾，濾液蒸乾，殘渣加乙醇 5 mL 使之溶解，作為檢品溶液。

【萃取方法 2】《中華人民共和國藥典 2020》

——取本品粉末 1.0 g，加三氯甲烷 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，濾液蒸乾，殘渣加甲醇-三氯甲烷(1：3)混合溶液 2 mL，作為檢品溶液。

【萃取方法 3】(自行開發)✓

——取本品粉末 0.5 g，加乙醇 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，取濾液，作為檢品溶液。

(二) 對照標準品 分別取齊墩果酸(Oleanolic acid) 對照標準品，加甲醇製成每 1 mL 含 1.0 mg 的溶液，熊果酸(Ursolic acid)對照標準品，加甲醇製成每 1 mL 含 0.2 mg 的溶液，作為對照標準品溶液。

(三) 薄 層 板 HPTLC silica gel 60 F₂₅₄，10 cm × 10 cm、20 cm × 10 cm

(四) 展 開 劑 【展開劑 1】《臺灣中藥典第四版》，修飾《中華人民共和國藥典 2020》

——正己烷：乙酸乙酯：丙酮：甲酸 (6：0.5：1：0.1)

【展開劑 2】(自行開發)✓

——正己烷：乙酸乙酯 (2：1)

(五) 展 開 槽 10 cm × 10 cm、20 cm × 10 cm

(六) 展 開 展開槽預先平衡 15 分鐘，上行展開，展開距離 8 cm。

(七) 顯色&檢視 以 10%硫酸/乙醇試液(H₂SO₄/EtOH TS)噴霧後，105 °C加熱至條帶顯色清晰，於紫外光(365 nm)下檢視。

二、萃法選擇及濃度測試

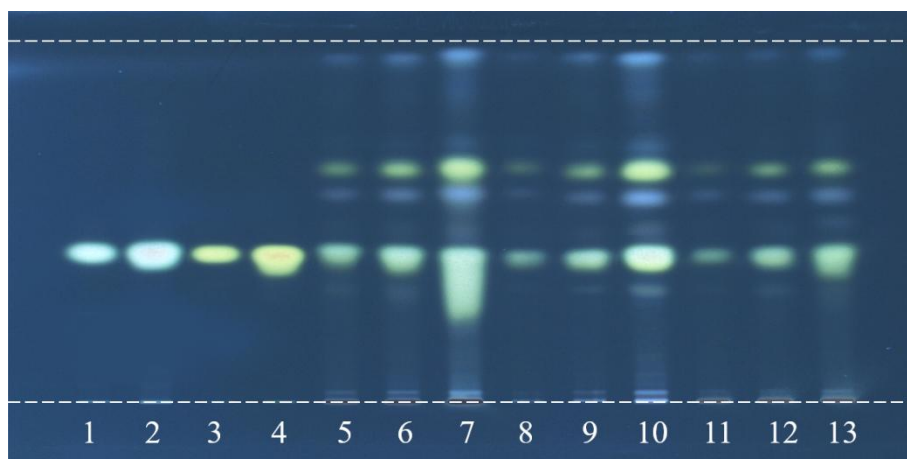
實驗日期：113/07/22

相對溼度(RH)：58%

溫度(RT)：24.5 °C

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (2：1)

——HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm)檢出



編號	名稱	點注量
1，2	齊墩果酸(1.0 mg/mL)	2，5 μ L
3，4	熊果酸(0.2 mg/mL)	2，5 μ L
5，6，7	檢品溶液 7【萃取方法 1】	1，2，5 μ L
8，9，10	檢品溶液 7【萃取方法 2】	1，2，5 μ L
11，12，13	檢品溶液 7【萃取方法 3】	1，2，5 μ L

建議萃法：三種萃取方法，檢品溶液中皆可分離與檢出齊墩果酸、熊果酸，因萃取方法簡單，且濃度適中，故採用自行開發之【萃取方法 3】。

建議點注量：齊墩果酸 2 μ L，熊果酸 2 μ L，檢品溶液【萃取方法 3】 2 μ L。

三、溶媒系統選擇

實驗日期：113/07/22

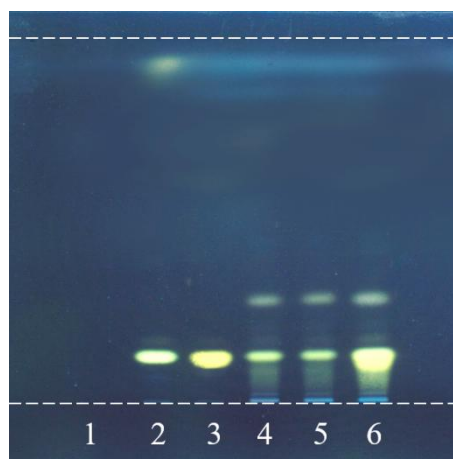
相對溼度(RH)：58%

溫度(RT)：24.5 °C

【展開劑 1】《臺灣中藥典第四版》，修飾《中華人民共和國藥典 2020》——正

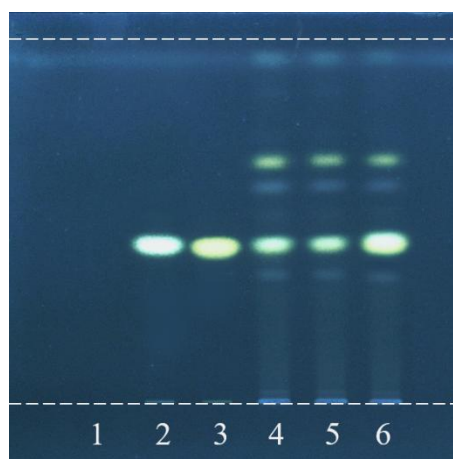
己烷：乙酸乙酯：丙酮：甲酸 (6：0.5：1：0.1)

【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm)檢出(齊墩果酸 R_f 值為 0.11，熊果酸 R_f 值為 0.11)



【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (2：1) ✓

【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm)檢出(R_f 值為 0.42，熊果酸 R_f 值為 0.41)



1：Blank

2：齊墩果酸

3：熊果酸

4，5：檢品溶液 7

6：Spike

建議溶媒系統：以【萃取方法 3】方式，以自行開發之【展開劑 2】展開，顯示齊墩果酸、熊果酸的 R_f 值適中，故採用【展開劑 2】。

四、觀察方式選擇

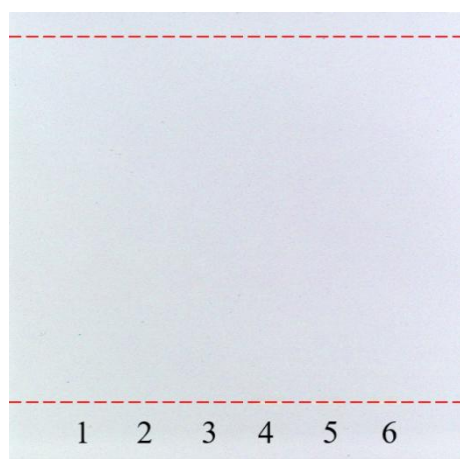
實驗日期：113/07/22

相對溼度(RH)：58%

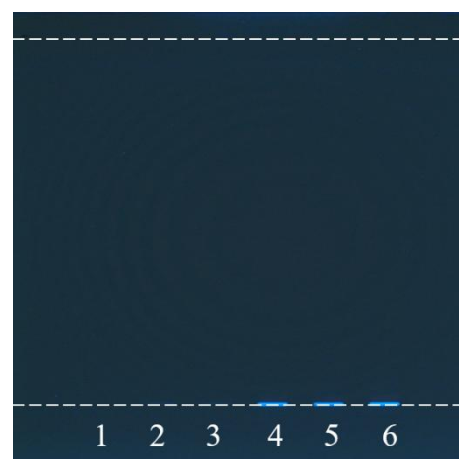
溫度(RT)：24.5 °C

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (2：1)

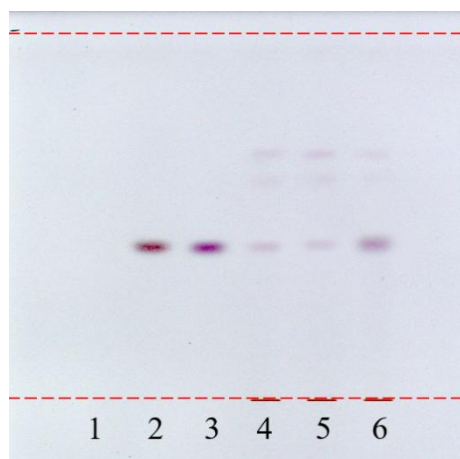
【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 可見光檢出



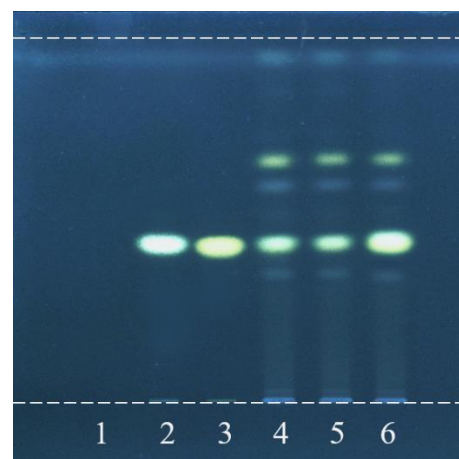
【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 紫外光(365 nm)檢出



【萃取方法 4】(自行開發)——HPTLC
10%硫酸/乙醇顯色後可見光檢出



【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC
10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光
(365 nm)檢出✓



1：Blank
2：齊墩果酸
3：熊果酸

4，5：檢品溶液 7
6：Spike

建議觀察方式：以 10%硫酸/乙醇試液顯色後於紫外光(365 nm)檢視下，有較明顯分離之條帶。

五、十批木瓜藥材樣品檢測

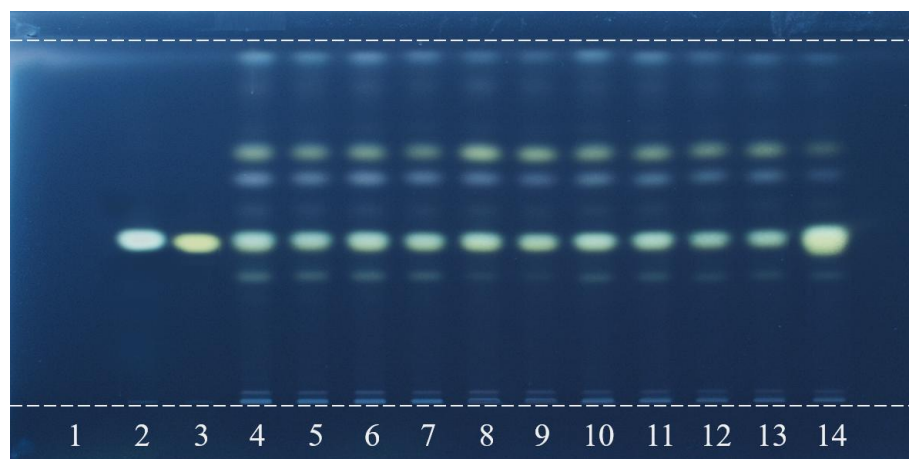
實驗日期：113/07/22

相對溼度(RH)：58%

溫度(RT)：24.5 °C

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (2：1)

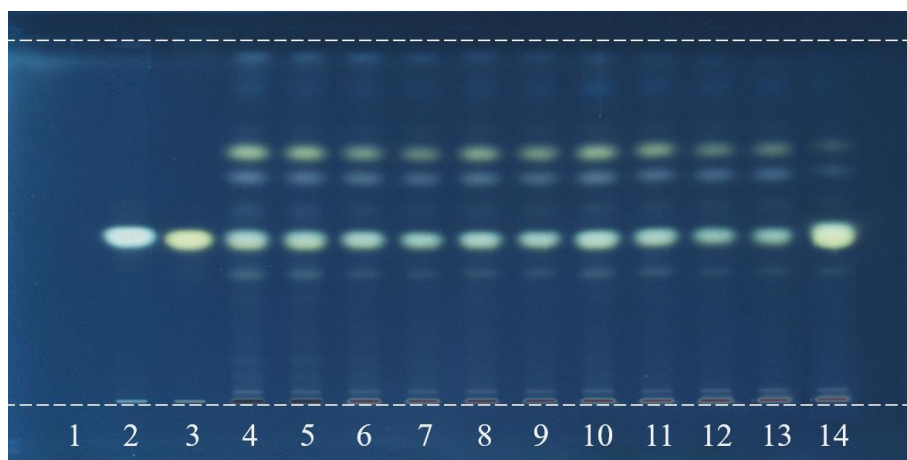
【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 10%硫酸/乙醇顯色後紫外光(365 nm)檢出



1	Blank	8, 9	檢品溶液 3 (CA)
2	齊墩果酸(1.0 mg/mL)	10, 11	檢品溶液 4 (CB)
3	熊果酸(0.2 mg/mL)	12, 13	檢品溶液 5 (CE)
4, 5	檢品溶液 1 (NF)	14	Spike (檢品溶液 7)
6, 7	檢品溶液 2 (NRB)		

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (2：1)

【萃取方法 3】(自行開發)—HPTLC 10%硫酸/乙醇顯色後紫外光(365 nm)檢出



1	Blank	8, 9	檢品溶液 8 (SK3)
2	齊墩果酸(1.0 mg/mL)	10, 11	檢品溶液 9 (SK4)
3	熊果酸(0.2 mg/mL)	12, 13	檢品溶液 10 (SUD)
4, 5	檢品溶液 6 (SK1)	14	Spike (檢品溶液 7)
6, 7	檢品溶液 7 (SK2)		

結論與建議：以【萃取方法 3】方式及自行開發之【展開劑 2】檢出齊墩果酸、熊果酸較佳，以 10%硫酸/乙醇試液顯色後，於紫外光(365 nm)檢視較佳。

因齊墩果酸與熊果酸為同分異構物，TLC 無法明顯分離，原《臺灣中藥典》對照標準品使用熊果酸。因木瓜中齊墩果酸含量較高，建議改使用齊墩果酸為對照標準品。

木瓜飲片(CHAE NOMELIS FRUCTUS)

一、材料

購置於臺灣各地中飲片木瓜飲片共 10 批。

二、儀器及層析管柱

(一) HPLC 儀器及層析管柱

Shimadzu LC-2060C 3D，包含 Quaternary pump、Autosampler、column compartment、PDA Detector；層析管柱 COSMOSIL 5C18 AR-II Column (250 × 4.6 mm, 5 μm)。

(二) UPLC 儀器及層析管柱

Shimadzu LC-2060C 3D，包含 Quaternary pump、Autosampler、column compartment、PDA Detector；層析管柱 Waters ACQUITY UPLC® BEH C18 Column (100 × 2.1 mm, 1.7 μm)。

三、實驗藥品及試劑來源

(一) 試劑

甲醇(HPLC grade)購置於永定科技有限公司；乙酸胺(ammonium acetate)購置於友和貿易有限公司。

(二) 對照標準品

齊墩果酸(Oleanolic acid)、熊果酸(Ursolic acid)購置於立方科技公司，純度皆 98%以上。

四、方法

(一) 最佳萃取溶媒評估

木瓜飲片最佳萃取溶媒同木瓜藥材。

(二) 最佳萃取次數評估

木瓜飲片最佳萃取次數同木瓜藥材。

(三) 對照標準品溶液

1. 準確稱取對照標準品齊墩果酸 5.0 mg，加 10 mL 的甲醇製成每 1 mL 含齊墩果酸 500 μg 的對照標準品儲備溶液，並以甲醇稀釋至齊墩果酸 100 μg/mL 製成對照標準品溶液。
2. 準確稱取對照標準品熊果酸 5.0 mg，加 10 mL 的甲醇製成每 1 mL 含熊果酸 500 μg 的對照標準品儲備溶液，並以甲醇稀釋至熊果酸 100 μg/mL 製成對照標準品溶液。

(四) 檢品溶液

準確稱取本品粉末(過第 20 號篩網)約 0.5 g，置 50 mL 離心管中，準確加入甲醇 25 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，離心 10 分鐘(約 $4000 \times g$)，以 No.1 濾紙過濾，殘渣部分重複提取 1 次，合併濾液，移入 50 mL 之容量瓶中，加甲醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PTFE 0.45 μm)，即得。

(五) 測定法

分別準確吸取對照標準品溶液、檢品溶液 10 μL ，注入 HPLC，測定，用標準曲線計算溶液中齊墩果酸及熊果酸的含量，即得。

(六) 檢量線

1. 準確吸取齊墩果酸對照標準品儲備溶液適量(500 $\mu\text{g/mL}$)，以甲醇稀釋成含齊墩果酸分別為 250、100、50、25、10、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的對照標準品溶液。以上溶液各取 20 μL 分別注入 HPLC 進行定量分析，利用對照標準品之波峰面積(y 軸)和對照標準品之濃度(x 軸)進行線性回歸，並求得檢量線之方程式 $y = ax + b$ 與相關係數 R^2 。
2. 準確吸取熊果酸對照標準品儲備溶液適量(500 $\mu\text{g/mL}$)，以甲醇稀釋成含熊果酸分別為 250、100、50、25、10、5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的對照標準品溶液。以上溶液各取 20 μL 分別注入 HPLC 進行定量分析，利用對照標準品之波峰面積(y 軸)和對照標準品之濃度(x 軸)進行線性回歸，並求得檢量線之方程式 $y = ax + b$ 與相關係數 R^2 。

(七) 精密度試驗

1. 以齊墩果酸為 100 $\mu\text{g/mL}$ 之對照標準品溶液連續進樣 5 針，以齊墩果酸的波峰面積為指標，求出相對標準差。
2. 以熊果酸為 100 $\mu\text{g/mL}$ 之對照標準品溶液連續進樣 5 針，以熊果酸的波峰面積為指標，求出相對標準差。

(八) 重複性與穩定性試驗

1. 重複性：取同一批市售木瓜飲片粉末，依木瓜飲片檢品溶液製備方法平行製備 5 份木瓜飲片檢品溶液，進樣測定，以齊墩果酸及熊果酸的含量(%)為指標，求出相對標準差。
2. 穩定性：取同一批市售木瓜飲片粉末，依木瓜飲片檢品溶液製備方法製備木瓜飲片檢品溶液，分別在 0、2、4、8、24 小時進樣測定，以齊墩果酸及熊果酸的含量為指標，求出相對標準差。

(九) 偵測極限與定量極限試驗

1. 偵測極限(Limit of Detection, LOD)：將已知濃度之標準品溶液不斷稀釋，並以訊號雜訊比為 $\geq 3:1$ 時之濃度，作為偵測極限估計值。
2. 定量極限(Limit of Quantification, LOQ)：將已知濃度之標準品溶液不斷稀釋，並以訊號雜訊比為 $\geq 10:1$ 時之濃度，作為定量極限估計值。

(十) 添加回收率試驗

1. 取已知齊墩果酸含量的木瓜飲片粉末 5 份，每份準確稱取約 0.5 g，加入齊墩果酸 2.0 mg，並按檢品溶液製備方法操作測定。
2. 取已知熊果酸含量的木瓜飲片粉末 5 份，每份準確稱取約 0.5 g，加入熊果酸 0.5 mg，並按檢品溶液製備方法操作測定。

(十一) HPLC 分析條件

1. 層析管：COSMOSIL 5C18 AR-II Column (250 × 4.6 mm, 5 μ m)
2. 檢測波長：UV 210 nm
3. 流速：1.0 mL/min
4. 管柱溫度：30 °C
5. 注入量：10 μ L
6. 移動相：

時間(min)	甲醇(%)	0.3%乙酸胺(v/v, %)
0	85	15
30	85	15

(十二) 臺灣市售木瓜飲片含量測定

取 10 批市售木瓜飲片依檢品溶液製備方法製備檢品溶液，取各 10 μ L 連續 3 針注入 HPLC，所得平均波峰面積依附錄 I 公式計算樣品齊墩果酸及熊果酸的百分比含量。

(十三) 木瓜檢品之 UPLC 分析條件

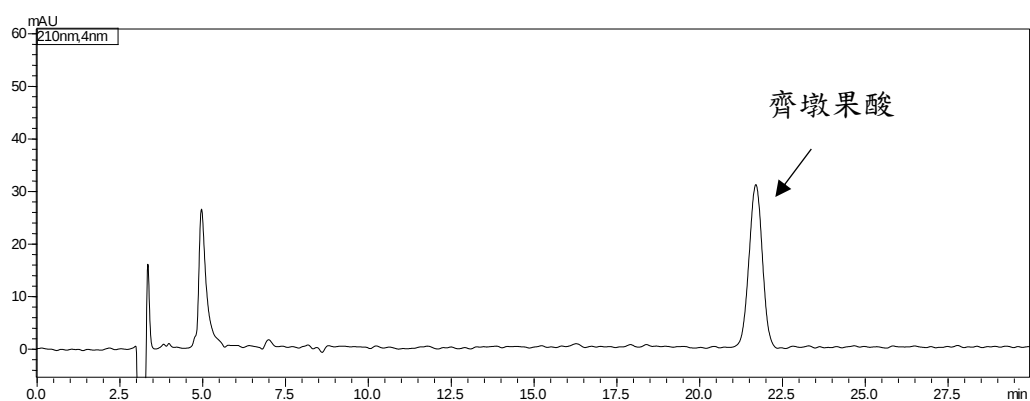
1. 層析管：Waters ACQUITY UPLC® BEH C18 Column (100 x 2.1 mm, 1.7 μ m)
2. 檢測波長：UV 210 nm
3. 流速：0.2 mL/min
4. 管柱溫度：30 °C
5. 注入量：1 μ L
6. 移動相：

時間(min)	甲醇(%)	0.3%乙酸胺(v/v, %)
0	85	15
10	85	15

五、結果

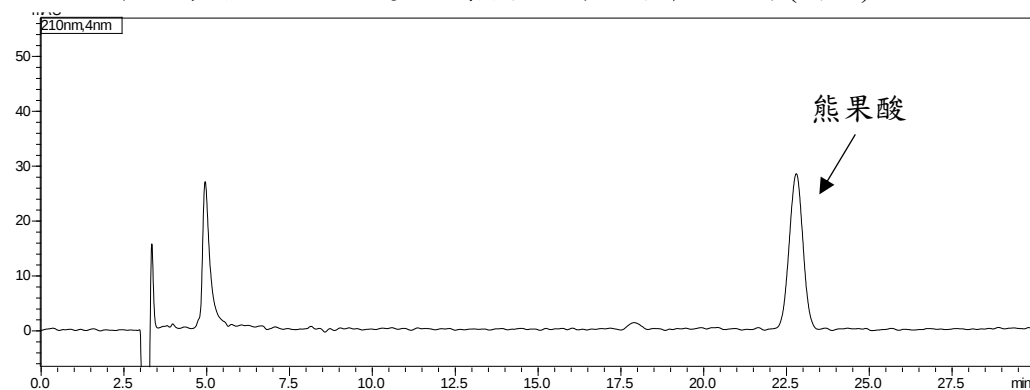
(一) 對照標準品齊墩果酸及熊果酸之 HPLC 層析

於滯留時間 21.7 分鐘處顯示齊墩果酸對照標準品波峰(圖一)。



圖一、齊墩果酸對照標準品溶液之 HPLC 層析圖

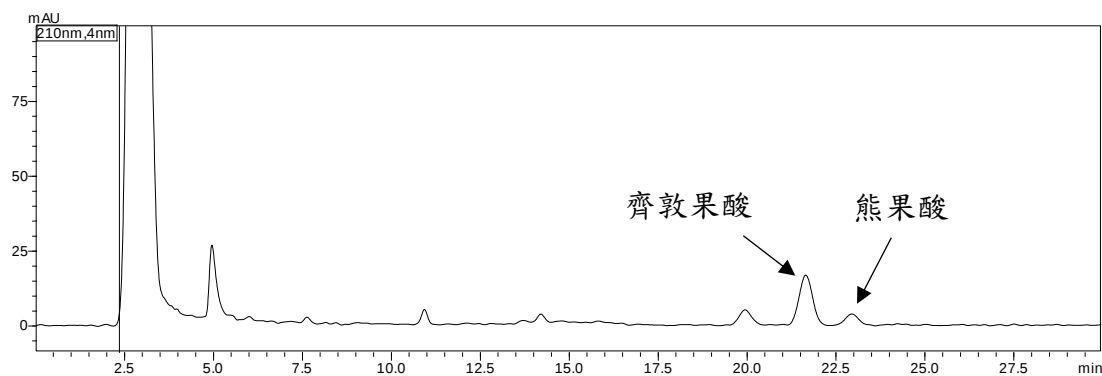
滯留時間 22.8 分鐘處顯示熊果酸對照標準品波峰(圖二)。



圖二、熊果酸對照標準品溶液之 HPLC 層析圖

(二) 市售木瓜飲片檢品之 HPLC 層析

於滯留時間 21.7 與 23.1 分鐘處顯示木瓜飲片檢品中齊墩果酸及熊果酸波峰(圖三)。齊墩果酸及熊果酸分離率(R)分別為 2.5 及 1.6，拖尾因子(T)分別為 1.0 及 1.0，均在系統適用性要求內。



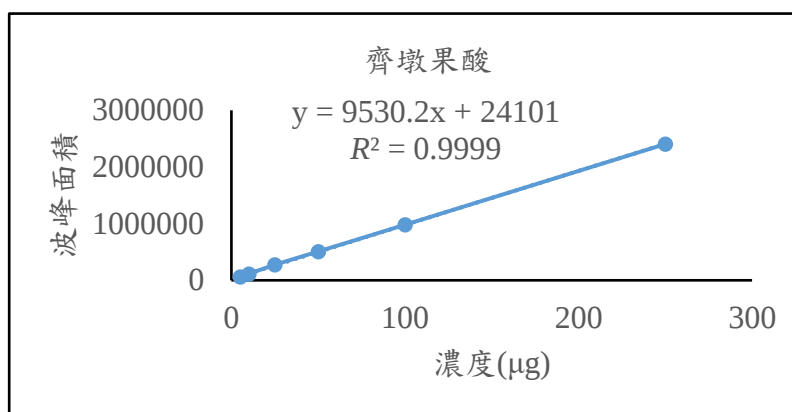
圖三、市售木瓜飲片檢品之 HPLC 層析圖

表一、齊墩果酸與熊果酸之分離率與拖尾因子

	齊墩果酸	熊果酸
分離率	2.5	1.6
拖尾因子	1.0	1.0

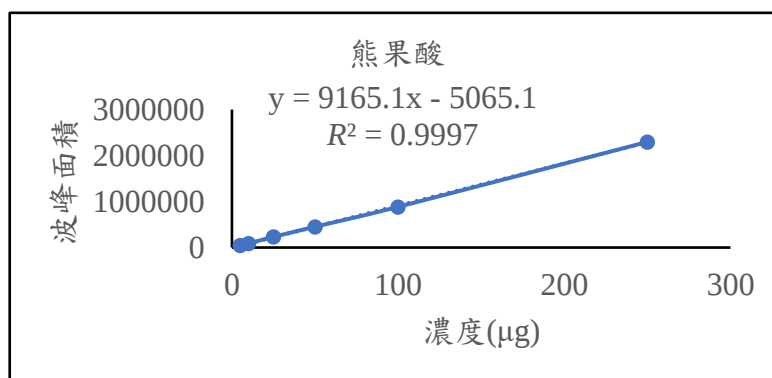
(三) 對照標準品墩果酸及熊果酸檢量線

1. 經不同濃度齊墩果酸(x)對各自層析波峰面積的反應值(y)所得到的檢量線方程式為 $y = 9530.2x + 24101$ ， $R^2 = 0.9999$ ，顯示濃度在 5.0–250 $\mu\text{g/mL}$ 有良好的線性關係(圖四)。



圖四、齊墩果酸之檢量線圖

2. 經不同濃度熊果酸(x)對各自層析波峰面積的反應值(y)所得到的檢量線方程式為 $y = 9165.1x - 5065.1$ ， $R^2 = 0.9997$ ，顯示濃度在 5.0–250 $\mu\text{g/mL}$ 有良好的線性關係(圖五)。



圖五、熊果酸之檢量線圖

表二、齊墩果酸及熊果酸之檢量線方程式

對照標準品	濃度($\mu\text{g/mL}$)	線性回歸方程式	R^2
齊墩果酸	5.0–250	$y = 9530.2x + 24101$	0.9999
熊果酸	5.0–250	$y = 9165.1x - 5065.1$	0.9997

(四) 精密度試驗

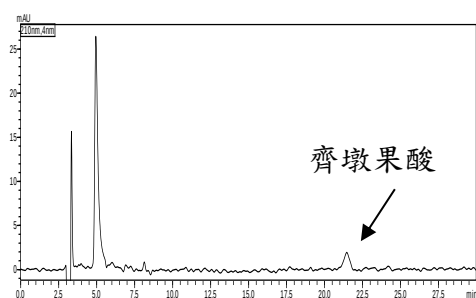
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的精密度良好，齊墩果酸及熊果酸精密度之相對標準差分別為 0.50%與 1.22%，均在系統適用性要求內。

(五) 重複性與穩定性試驗

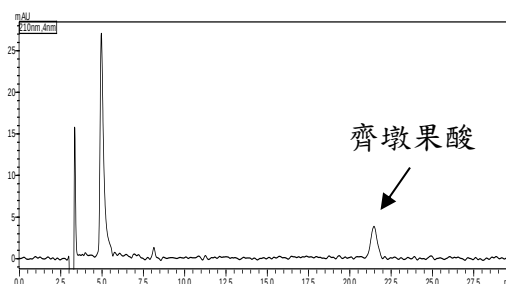
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的重複性良好，齊墩果酸及熊果酸重複性之相對標準差分別為 0.42%及 1.18%，均在系統適用性要求內。齊墩果酸及熊果酸在 24 小時內穩定，穩定性相對標準差分別為 0.69%及 0.96%，變化差異小，若所有樣品分析都在 24 小時內完成，則無太大差異。

(六) 偵測極限與定量極限試驗

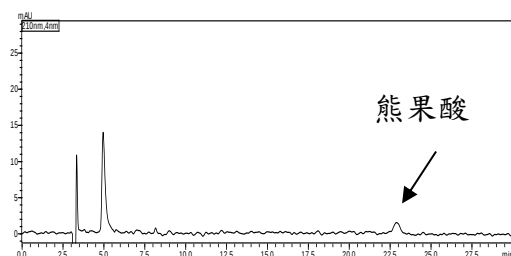
齊墩果酸偵測極限為 1.0 $\mu\text{g/mL}$ (圖六)，定量極限為 5.0 $\mu\text{g/mL}$ (圖七)。熊果酸偵測極限為 3.0 $\mu\text{g/mL}$ (圖八)，定量極限為 5.0 $\mu\text{g/mL}$ (圖九)。



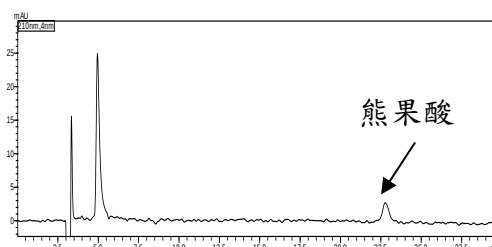
圖六、齊墩果酸之偵測極限層析圖



圖七、齊墩果酸之定量極限層析圖



圖八、熊果酸之偵測極限層析圖



圖九、熊果酸之定量極限層析圖

表三、各項檢驗分析

檢測項目	齊墩果酸		熊果酸	
	濃度	R.S.D. (%)	濃度	R.S.D. (%)
精密度 (n=5)	100 $\mu\text{g/mL}$	0.50	100 $\mu\text{g/mL}$	1.22
重複性 (n=5)	檢品溶液(No.1)	0.42	檢品溶液(No.1)	1.18
穩定性 (n=5)	檢品溶液(No.1)	0.69	檢品溶液(No.1)	0.96
偵測極限(n=1)	1.0 $\mu\text{g/mL}$	-	3.0 $\mu\text{g/mL}$	-
定量極限(n=1)	5.0 $\mu\text{g/mL}$	-	5.0 $\mu\text{g/mL}$	-

(七) 添加回收率試驗

齊墩果酸平均添加回收率為 96.5%，相對標準偏差為 0.72% (表四)。

熊果酸平均添加回收率為 100.0%，相對標準偏差為 1.06% (表五)。

表四、齊墩果酸添加回收率

編號	飲片稱重 (g)	含有量 (mg)	加入量 (mg)	測得量 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	R.S.D. (%)
1	0.5005	1.9707	2.0	3.911	96.99	96.47	0.72
2	0.5000	1.9684	2.0	3.893	96.26		
3	0.5004	1.9676	2.0	3.910	97.11		
4	0.5001	1.9656	2.0	3.873	95.39		
5	0.5001	1.9637	2.0	3.896	96.62		

表五、熊果酸添加回收率

編號	飲片稱重 (g)	含有量 (mg)	加入量 (mg)	測得量 (mg)	回收率 (%)	平均回收率 (%)	R.S.D. (%)
1	0.5005	0.2785	0.5	0.782	100.77	99.9	1.06
2	0.5000	0.2781	0.5	0.772	98.78		
3	0.5004	0.2780	0.5	0.772	98.86		
4	0.5001	0.2778	0.5	0.781	100.70		
5	0.5001	0.2775	0.5	0.782	100.81		

(八) 臺灣市售木瓜飲片含量測定

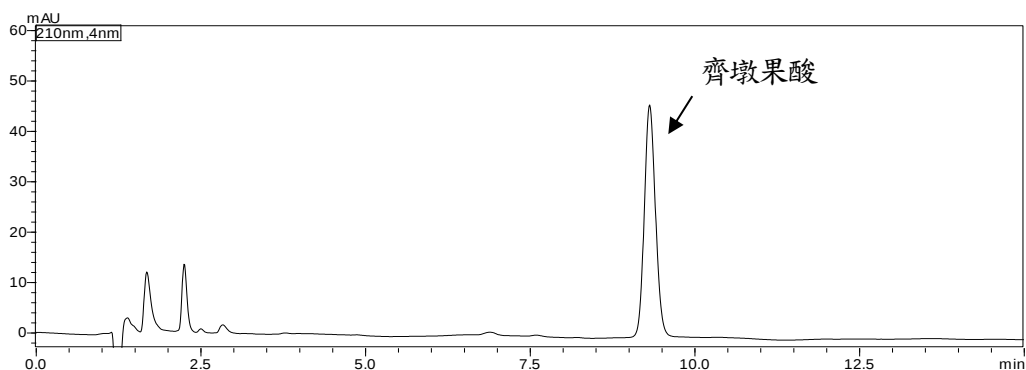
10 批木瓜飲片之含量測定結果(乾燥品)如表六所示，齊墩果酸的含量為 0.294–0.567%，熊果酸的含量為 0.038–0.123，齊墩果酸與熊果酸的總含量為 0.332–0.628%，建議木瓜飲片指標成分齊墩果酸及熊果酸的含量不得少於 0.4%。理論板數按齊墩果酸波峰計算應不低於 5000 (實際值為 14437)，按熊果酸波峰計算應不低於 5000 (實際值為 13110)。

表六、臺灣市售木瓜飲片檢品之齊墩果酸及熊果酸的含量

飲片編號 (No.)	齊墩果酸含量 (%)	熊果酸含量 (%)	齊墩果酸與熊果酸 總含量(%)
1 (NB)	0.378	0.052	0.430
2 (NC)	0.349	0.075	0.424
3 (NJ)	0.294	0.038	0.332
4 (NWB)	0.433	0.067	0.500
5 (CA)	0.567	0.071	0.638
6 (CE)	0.446	0.067	0.513
7 (SA)	0.455	0.092	0.547
8 (SJ)	0.501	0.123	0.628
9 (SK1)	0.461	0.078	0.539
10 (SUB)	0.334	0.049	0.382
平均值±S.D.	0.392±0.134	0.064±0.028	0.455±0.158

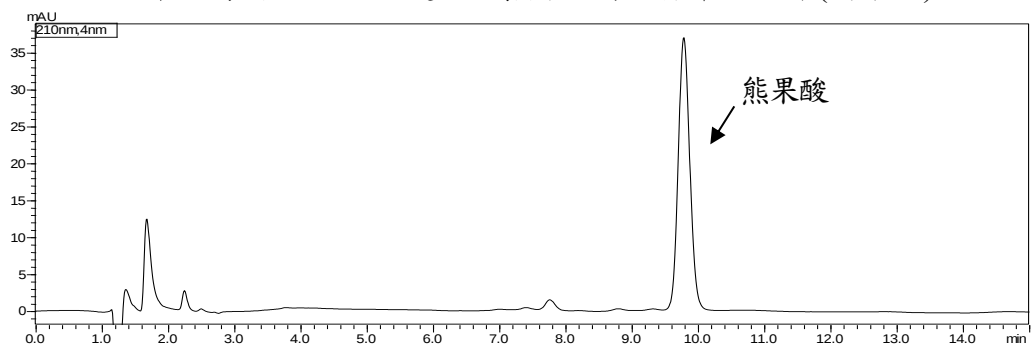
(九) 對照標準品齊墩果酸及熊果酸之 UPLC 層析

於滯留時間 9.32 分鐘處顯示齊墩果酸對照標準品波峰(圖十)。



圖十、齊墩果酸對照標準品溶液之 UPLC 層析圖

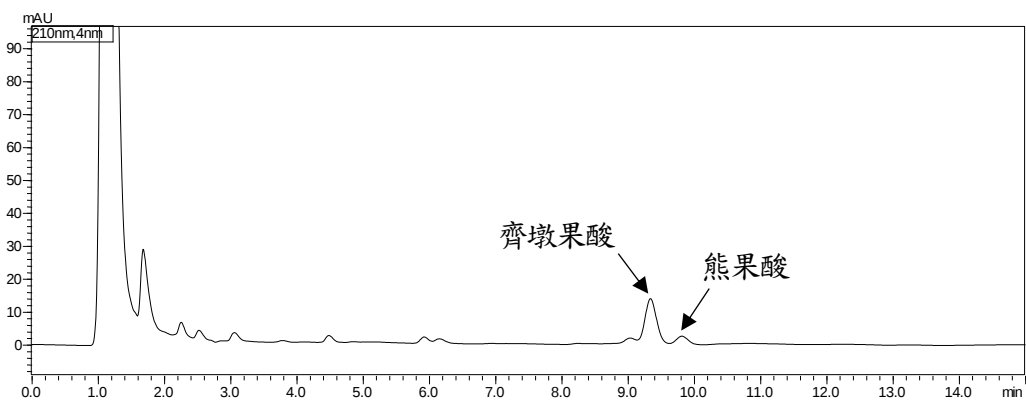
滯留時間 9.78 分鐘處顯示熊果酸對照標準品波峰(圖十一)。



圖十一、熊果酸對照標準品溶液之 UPLC 層析圖

(十) 市售木瓜飲片檢品之 UPLC 層析

於滯留時間 9.31 分鐘及 9.77 分鐘處顯示齊墩果酸及熊果酸波峰(圖十二)。



圖十二、市售木瓜飲片檢品之 UPLC 層析圖

木瓜飲片

生藥名：CHAENOMELIS FRUCTUS

英文名：Floweringquince Fruit

基 原：本品為薔薇科 Posaceae 植物貼梗海棠 *Chaenomeles speciosa* (Sweet) Nakai 之乾燥近成熟果實。習稱皺皮木瓜。

一、方法

(一) 檢品溶液 【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版》

——取本品粉末 3.0 g，加乙醇 10 mL，超音波振盪 1 小時，過濾，濾液蒸乾，殘渣加乙醇 5 mL 使之溶解，作為檢品溶液。

【萃取方法 2】《中華人民共和國藥典 2020》

——取本品粉末 1.0 g，加三氯甲烷 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，濾液蒸乾，殘渣加甲醇-三氯甲烷(1：3)混合溶液 2 mL，作為檢品溶液。

【萃取方法 3】(自行開發)✓

——取本品粉末 0.5 g，加乙醇 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，取濾液，作為檢品溶液。

(二) 對照標準品 分別取齊墩果酸(Oleanolic acid) 對照標準品，加甲醇製成每 1 mL 含 1.0 mg 的溶液，熊果酸(Ursolic acid)對照標準品，加甲醇製成每 1 mL 含 0.2 mg 的溶液，作為對照標準品溶液。

(三) 薄 層 板 HPTLC silica gel 60 F₂₅₄，10 cm × 10 cm、20 cm × 10 cm

(四) 展 開 劑 【展開劑 1】《臺灣中藥典第四版》，修飾《中華人民共和國藥典 2020》

——正己烷：乙酸乙酯：丙酮：甲酸 (6：0.5：1：0.1)

【展開劑 2】(自行開發)✓

——正己烷：乙酸乙酯 (2：1)

(五) 展 開 槽 10 cm × 10 cm、20 cm × 10 cm

(六) 展 開 展開槽預先平衡 15 分鐘，上行展開，展開距離 8 cm。

(七) 顯色&檢視 以 10%硫酸/乙醇試液(H₂SO₄/EtOH TS)噴霧後，105 °C加熱至條帶顯色清晰，於紫外光(365 nm)下檢視。

二、萃法選擇及濃度測試

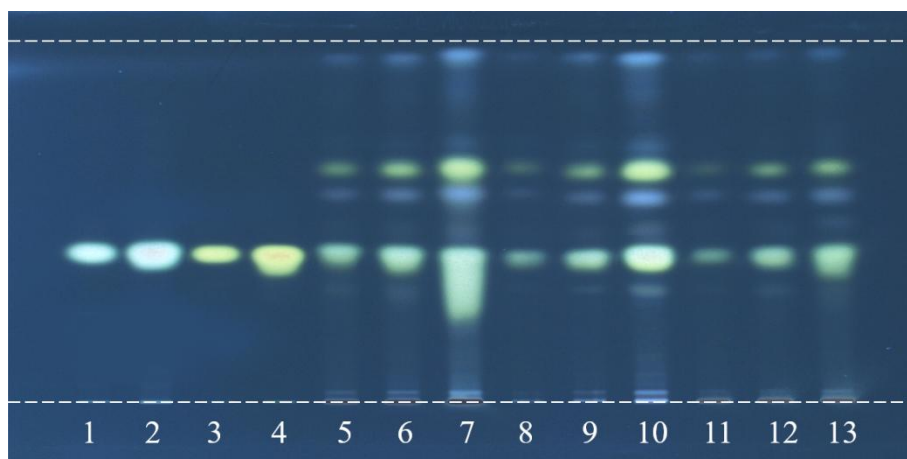
實驗日期：113/07/22

相對溼度(RH)：58%

溫度(RT)：24.5 °C

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (2：1)

——HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm)檢出



編號	名稱	點注量
1，2	齊墩果酸(1.0 mg/mL)	2，5 μ L
3，4	熊果酸(0.2 mg/mL)	2，5 μ L
5，6，7	檢品溶液 7【萃取方法 1】	1，2，5 μ L
8，9，10	檢品溶液 7【萃取方法 2】	1，2，5 μ L
11，12，13	檢品溶液 7【萃取方法 3】	1，2，5 μ L

建議萃法：三種萃取方法，檢品溶液中皆可分離與檢出齊墩果酸、熊果酸，因萃取方法簡單，且濃度適中，故採用自行開發之【萃取方法 3】。

建議點注量：齊墩果酸 2 μ L，熊果酸 2 μ L，檢品溶液【萃取方法 3】 2 μ L。

三、溶媒系統選擇

實驗日期：113/07/22

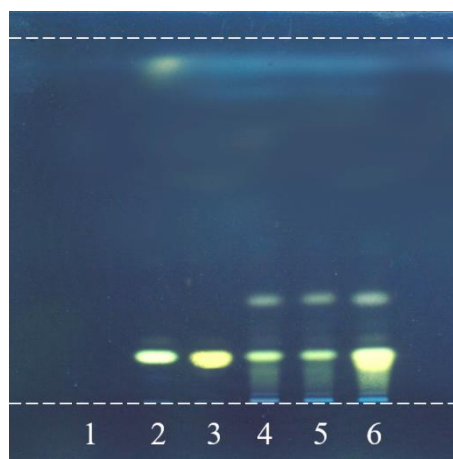
相對溼度(RH)：58%

溫度(RT)：24.5 °C

【展開劑 1】《臺灣中藥典第四版》，修飾《中華人民共和國藥典 2020》——正

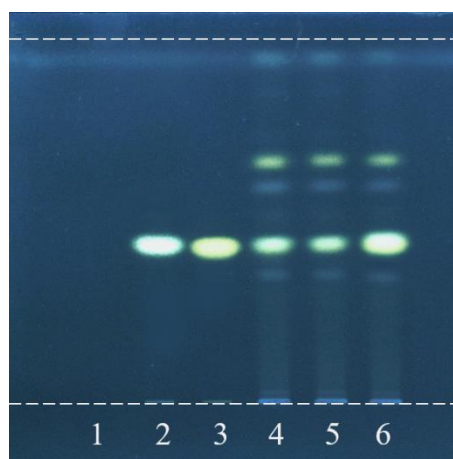
己烷：乙酸乙酯：丙酮：甲酸 (6：0.5：1：0.1)

【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm)檢出(齊墩果酸 R_f 值為 0.11，熊果酸 R_f 值為 0.11)



【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (2：1) ✓

【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm)檢出(R_f 值為 0.42，熊果酸 R_f 值為 0.41)



1：Blank

2：齊墩果酸

3：熊果酸

4，5：檢品溶液 7

6：Spike

建議溶媒系統：以【萃取方法 3】方式，以自行開發之【展開劑 2】展開，顯示齊墩果酸、熊果酸的 R_f 值適中，故採用【展開劑 2】。

四、觀察方式選擇

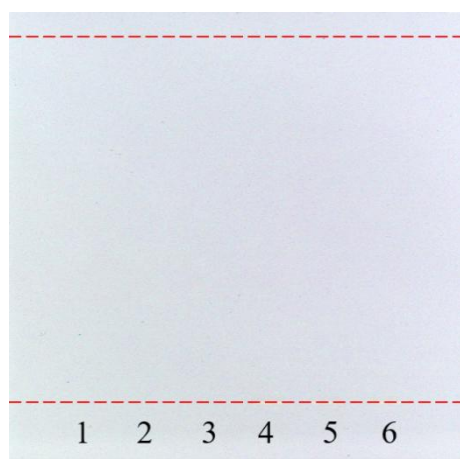
實驗日期：113/07/22

相對溼度(RH)：58%

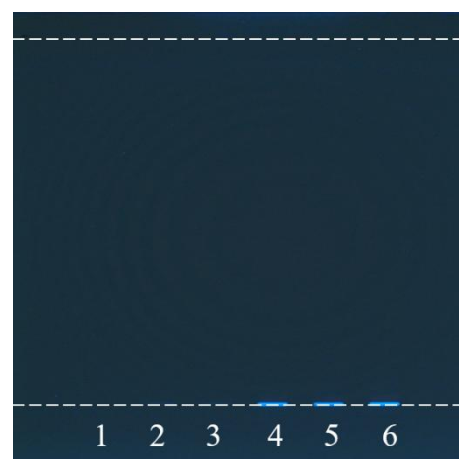
溫度(RT)：24.5 °C

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (2：1)

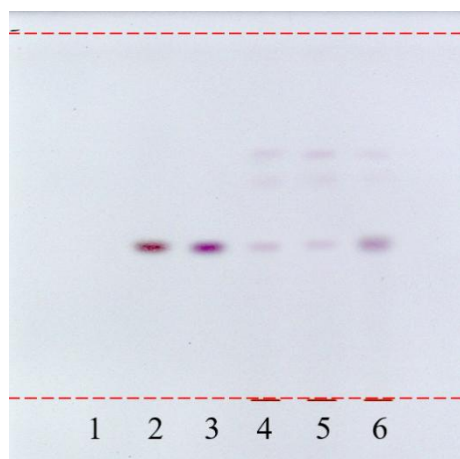
【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 可
見光檢出



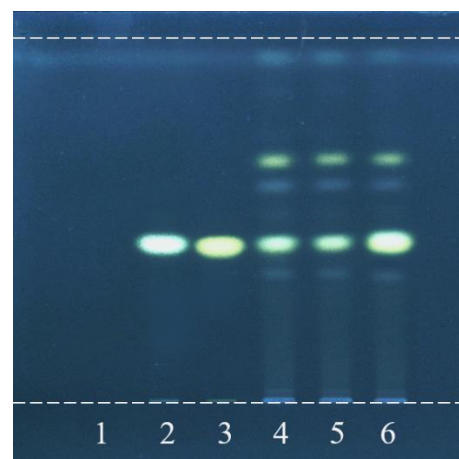
【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 紫
外光(365 nm)檢出



【萃取方法 4】(自行開發)——HPTLC
10%硫酸/乙醇顯色後可見光檢出



【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC
10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光
(365 nm)檢出✓



1：Blank

4，5：檢品溶液 7

2：齊墩果酸

6：Spike

3：熊果酸

建議觀察方式：以 10%硫酸/乙醇試液顯色後於紫外光(365 nm)檢視下，有較明顯分離之條帶。

五、十批木瓜飲片樣品檢測

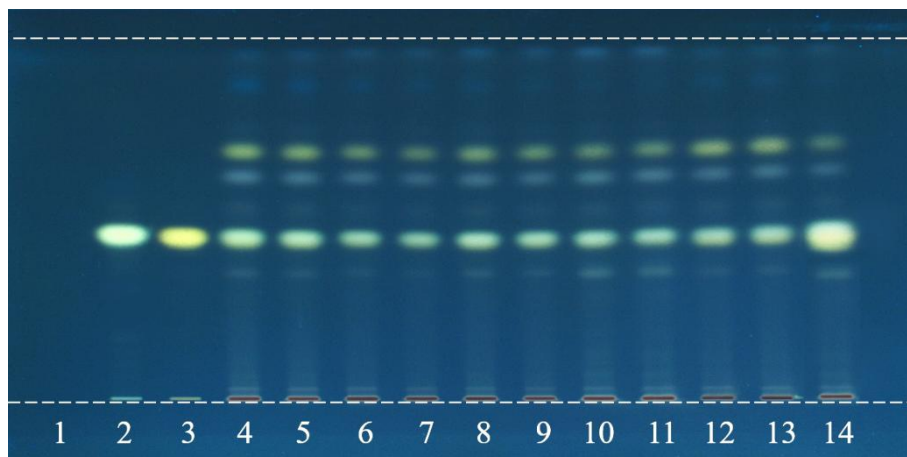
實驗日期：113/07/22

相對溼度(RH)：58%

溫度(RT)：24.5 °C

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (2：1)

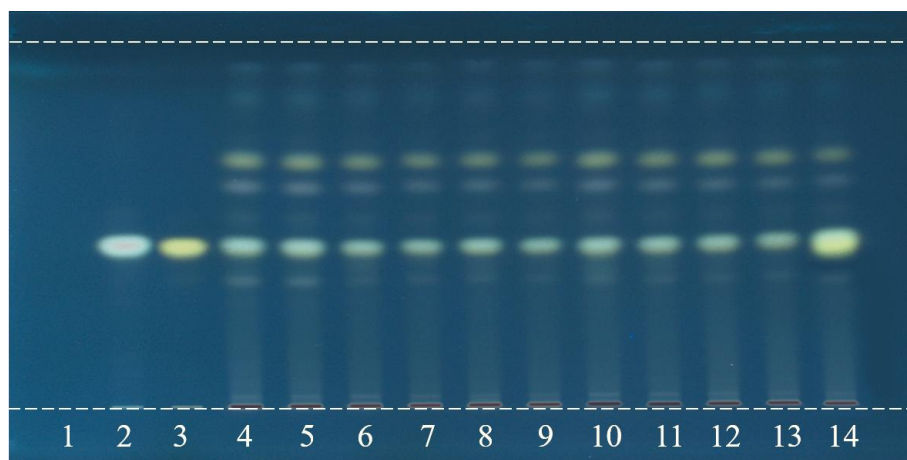
【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 10%硫酸/乙醇顯色後紫外光(365 nm)檢出



1	Blank	8, 9	檢品溶液 3 (NJ)
2	齊墩果酸(1.0 mg/mL)	10, 11	檢品溶液 4 (NWB)
3	熊果酸(0.2 mg/mL)	12, 13	檢品溶液 5 (CA)
4, 5	檢品溶液 1 (NC)	14	Spike (檢品溶液 7)
6, 7	檢品溶液 2 (NB)		

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯 (2：1)

【萃取方法 3】(自行開發)—HPTLC 10%硫酸/乙醇顯色後紫外光(365 nm)檢出



1	Blank	8, 9	檢品溶液 8 (SJ)
2	齊墩果酸(1.0 mg/mL)	10, 11	檢品溶液 9 (SK1)
3	熊果酸(0.2 mg/mL)	12, 13	檢品溶液 10 (SUB)
4, 5	檢品溶液 6 (CE)	14	Spike (檢品溶液 7)
6, 7	檢品溶液 7 (SA)		

結論與建議：以【萃取方法 3】方式及自行開發之【展開劑 2】檢出齊墩果酸、熊果酸較佳，以 10%硫酸/乙醇試液顯色後，於紫外光(365 nm)檢視較佳。

因齊墩果酸與熊果酸為同分異構物，TLC 無法明顯分離，原《臺灣中藥典》對照標準品使用熊果酸。因木瓜中齊墩果酸含量較高，建議改使用齊墩果酸為對照標準品。