

## ◆ 草 果

## □□□□□□□ ( 嗶果拉 )

## TSAOKO FRUCTUS

本品为姜科植物草果 (*Amomum tsao-ko* Crevost et Lemaire) 的干燥成熟果实。秋季果实成熟时采收, 除去杂质, 晒干或低温干燥<sup>[1]</sup>。

## 【化学成分】

草果果实含挥发油, 主要有 1, 8-桉叶素, 反-S-十一烯醛, 柠檬醛 A、B, 香叶醇, 草果醇, 癸醇,  $\alpha$ -松油醇, 对伞花素,  $\alpha$ -蒎烯,  $\beta$ -蒎烯, 芳樟醇, 樟脑, 壬醛, 牻牛儿苗醇。此外, 还含油脂、淀粉<sup>[2]</sup>。

## 【理化鉴别】

取【含量测定】(1)项下的挥发油, 加乙醇制成 1 ml 含 50  $\mu$ l 的溶液, 作为供试品溶液。另取桉油精对照品, 加乙醇制成 1 ml 含 20  $\mu$ l 的溶液, 作为对照品溶液。按照薄层色谱法(2015年版《中国药典》通则 0502) 试验, 量取上述两种溶液各 1  $\mu$ l, 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以正己烷-乙酸乙酯(17:3) 为展开剂展开, 取出, 晾干, 喷以 5%香草醛硫酸溶液, 在 105  $^{\circ}$ C 加热至斑点显色清晰。供试品色谱中, 在与对照品色谱相应的位置上, 显相同的蓝色斑点<sup>[1]</sup>。

## 【含量测定】

(1)按照挥发油测定法(2015年版《中国药典》通则 2204) 测定

本品种子团含挥发油不得少于 1.4%( ml/g )<sup>[1]</sup>。

## (2) 气相色谱法

①色谱条件: 毛细管柱 Agilent 19091 N-213 HP-INNOWAX Polywthlene Glycol (柱长为 30.0 m, 内径为 320  $\mu$ m, 膜厚度为 0.50  $\mu$ m), FID 检测器; 进样口温度 200  $^{\circ}$ C; 检测器温度 250  $^{\circ}$ C; 柱温为程序升温: 以 60  $^{\circ}$ C 为起始温度, 保持 4 min, 以 5  $^{\circ}$ C/min 的速率升至 180  $^{\circ}$ C; 不分流, 进样量 1  $\mu$ l。

$\alpha$ -蒎烯、桉油精和香叶醇色谱峰的保留时间分别是 5.77, 10.45, 25.63 min。

②对照品溶液的制备: 精密称取  $\alpha$ -蒎烯、桉油精和香叶醇对照品适量, 用正己烷制成 1 ml 含  $\alpha$ -蒎烯 7.58 mg、桉油精 38.1 mg 和香叶醇 15.3 mg 的溶液, 作为对照品溶液。

③供试品溶液的制备: 取临用前粉碎过 40 目筛的供试品粉末 100 g, 精密称定, 按 2015 年版《中国药典》通则 2204<sup>[1]</sup>甲法提取各供试品的挥发油, 加适量无水硫酸钠脱水, 振摇, 静置过夜。精密量取脱水后的供试品 50  $\mu$ l, 置于 5 ml 容量瓶中, 加正己烷定容至刻线, 摇匀, 即得。

④测定法: 供试品溶液依法进样测定, 用外标法计算  $\alpha$ -蒎烯、桉油精和香叶醇的含量<sup>[3]</sup>。

## (3) GC-MS 法

①供试品的制备: 称取草果药材粗粉 50 g, 照 2015 年版《中国药典》通则 2204<sup>[1]</sup>甲法提取挥发油。收集挥发油, 精密量取 20  $\mu$ l, 置于 2 ml 容量瓶中, 用乙酸乙酯定容至刻线, 以无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥, 即得。

②气相色谱条件: HP-5MS UI 弹性石英毛细管色谱柱 (0.25  $\mu$ m $\times$ 0.25 mm $\times$ 30 mm); 柱温为程序升温: 初始温度为 80  $^{\circ}$ C, 保持 3 min, 以 6  $^{\circ}$ C/min

的速率升温至 180 °C，保持 2 min；分流进样，分流比为 50：1；进样口温度 250 °C，汽化温度 250 °C，载气 He 流量：1.0 ml/min；溶剂延迟 3.0 min；进样量 0.2 μl。

③质谱条件：电离方式 EI ( 70 eV )；离子源温度 230 °C；四级杆温度 150 °C；检测器温度 280 °C；倍增电压 1471 V；发射电流 34.6 μA；接口温度 250 °C；质量扫描范围 50~550 amu。

④测定法：供试品经 GC-MS 联用分析，得到总离子流图，所得各组分的质谱数据用 NIST08 等数据库进行检索，并结合相关文献进行图谱分析，确定挥发油成分；用峰面积归一法测定各化学成分在挥发油中的含量<sup>[4]</sup>。

#### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[S]. 北京：中国医药科技出版社, 2015：239.
- [2] 罗达尚, 等. 中华藏本草[M]. 北京：民族出版社, 1997：289.
- [3] 沈勇, 等. GC 法测定草果挥发油中  $\alpha$ -蒎烯、桉油精和香叶醇的含量[J]. 中国药师, 2014, 17 ( 8 ): 1426-1428.
- [4] 何俏明, 等. 草果果仁及果壳挥发油化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19 ( 14 ): 112-117.

#### ◆ 悬钩木

□□□□□□ □□□□□□□□□□( 甘扎嘎日 )

MEDULLA RUBI

本品为蔷薇科植物石生悬钩子 ( *Rubus saxatilis* L. ), 粉刺莓( *Rubus biflorus* Buch.-Ham. ex Smith ) 或青海悬钩子 ( *Rubus kokoricus* Hao. ) 等干燥去皮及髓的茎部。于秋季割取枝条，刮去外皮，去掉髓部，阴干<sup>[1]</sup>。

#### 参考文献

- [1] 西藏、青海、四川、甘肃、云南、新疆卫生局. 藏药标准[S]. 西宁：青海人民出版社, 1979：93.

#### ◆ 葫芦

□□□□□□□□□□□□□□□□ ( 嘎贝哲布 )

SEMEN LAGENARIAE SICERARIAE

本品为葫芦科植物葫芦 [*Lagenaria siceraria* ( Molina ) Standl.] 的干燥种子。立冬前后摘下果实，取出种子，晒干<sup>[1]</sup>。

#### 【化学成分】

种子含蛋白质( protein )38.27%、油 48.6%、糖 5.2%。组成蛋白质的氨基酸有 18 种，包括所有必需氨基酸。棕榈酸( palmitic acid )、棕榈油酸( palmitoleic acid )、硬脂酸( stearic acid )、油酸( oleic acid )及亚油酸( linoleic acid )为组成油的主要脂肪酸。糖主要有鼠李糖( rhamnose )、果糖( fructose )、半乳糖( galactose )、蔗糖( sucrose )、棉子糖( raffinose )及水苏糖( stachyose )。还含胰蛋白酶抑制剂( trypsininhibitor )LLTI- I、II、III。

葫芦杂交种果实含 22-脱氧葫芦苦素 D (22-deoxocucurbitacin D) 及少量 22-脱氧异葫芦苦素 D (22-deoxoisocucurbitacin D) [2]。

#### 【理化鉴别】

取本品 1 g, 研碎, 加甲醇 15 ml, 超声处理 20 min, 过滤, 滤液蒸干, 残渣加甲醇 1 ml 使溶解, 作为供试品溶液。另取葫芦子对照药材 1 g, 同法制成药材对照溶液。按照薄层色谱法 (2015 版《中国药典》通则 0502) 试验, 量取上述两种溶液各 2  $\mu$ l, 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以甲苯-乙酸乙酯-甲酸 (8:2:1) 为展开剂展开, 取出, 晾干, 喷以 3% 三氯化铝乙醇溶液, 置紫外光灯 (365 nm) 下检视。供试品色谱中, 在与对照药材色谱相应的位置上显相同颜色的斑点 [3]。

#### 参考文献

- [1] 卫生部药典委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准 藏药 (第一册) [S]. 1995: 101.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草 (维吾尔药卷) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 356.
- [3] 董刚, 等. 伊孜黑儿降糖片成型工艺与薄层鉴别研究[J]. 新疆中医药, 2009 (5): 25-27.

#### ◆ 马钱子

□□□□□□□□ (果齐拉)

SEMEN STRYCHNI

本品为马钱科植物马钱 (*Strychos nux-vomica* L.) 的干燥成熟种子。冬季采收成熟果实, 取出种子, 晒干 [1]。

#### 【化学成分】

本品含生物碱 1.5%~5%, 主要为番木鳖碱 (strychnine, 土的宁) 和马钱子碱 (brucine), 并含有少量可鲁勃林、16-羟基可鲁勃林、伪番木鳖碱、番木鳖次碱等 [2,3]。

#### 【理化鉴别】

薄层色谱法:

(1) 称取本品粉末 2 g, 置于 100 ml 具塞三角瓶中, 加入乙醚- $\text{CHCl}_3$  (3:1) 混合液 40 ml, 加入氨水 1 ml, 密塞振摇 0.5 h, 静止, 过滤, 滤液挥发至 10 ml, 作为供试品溶液。另取马钱子碱和硝酸土的宁对照品, 加入乙醇溶解, 制成 5 mg/ml 的溶液, 作为对照品溶液。量取以上溶液各 10  $\mu$ l, 分别点于硅胶 G 板上, 以环己烷-二乙胺 (6:4) 作为展开剂展开, 取出, 晾干, 喷以碘化铋钾试液。供试品和对照品在相应的位置上, 显同样的橙红色斑点 [2]。

(2) 称取本品粉末 0.5 g, 置于具塞锥形瓶中, 加入 80% 乙醇 20 ml, 超声处理 2 次, 每次 15 min, 合并两次滤液, 浓缩至干。用适量甲醇溶解, 并转移至 5 ml 容量瓶中, 加入甲醇至刻线, 摇匀, 过滤, 作为供试品溶液。取土的宁对照品、马钱子碱对照品, 加  $\text{CHCl}_3$  制成 1 ml 各含 0.2 mg 的混合溶液, 即得对照品溶液。量取上述溶液各 10  $\mu$ l, 点于硅胶 G 板上, 以含有 3% 醋酸铵的无水乙醇作为展开剂展开, 取出, 晾干, 喷以碘化铋钾试液。供试品和对照品在相应的位置上, 显同样的橙红色斑点 [3]。

(3) 取本品粉末 0.5 g, 加入  $\text{CHCl}_3$ -甲醇 (10:1) 混合溶液 5 ml 与浓氨试液 0.5 ml, 密塞, 振摇 5 min, 放置 2 h, 过滤, 取滤液作为供试品溶液。另取土的宁对照品、马钱子碱对照品, 加  $\text{CHCl}_3$  制成 1 ml 各含 2 mg 的混合溶液, 作为对照品溶液。量取上述两种溶液各 10  $\mu\text{l}$ , 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以甲苯-丙酮-乙醇-浓氨试液 (4:5:0.6:0.4) 为展开剂展开, 取出, 晾干, 喷以稀碘化铋钾试液。供试品色谱中, 在与对照品色谱相应的位置上, 显相同颜色的斑点。

(4) 取本品粉末 1 g, 加乙醇 15 ml 冷浸 2 h, 振荡, 过滤, 滤液浓缩至干, 残渣加入 2 ml 稀盐酸溶解, 移至分液漏斗中, 用氨水调节 pH 至 10, 用  $\text{CHCl}_3$  萃取 2 次, 浓缩至 1 ml, 作为供试品溶液。另取土的宁对照品、马钱子碱对照品, 加  $\text{CHCl}_3$  制成 1 ml 各含 2 mg 的混合溶液, 作为对照品溶液。量取上述三种溶液点于同一硅胶 G 板上, 以乙酸乙酯-异丙醇-浓氨水 (6:3:1) 作为展开剂展开, 取出, 晾干, 喷以改良碘化铋钾试液。供试品色谱中, 在与对照品色谱相应的位置上, 显相同颜色的斑点。

#### 【含量测定】

##### (1) 液相色谱法一

① 色谱条件: 流动相采用乙腈-水 (38:62), 每 1 000 ml 流动相加入 3.4 g 磷酸二氢钾和 1.7 g SDS。检测波长 260 nm。

② 对照品的制备: 精密称取土的宁、马钱子碱各 5 mg, 置于 5 ml 容量瓶中, 甲醇稀释至刻线, 置于 4℃ 下冷藏。临用时分别量取 2 ml, 置于 10 ml 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻线, 摇匀, 作为对照品混合液<sup>[4]</sup>。

③ 供试品的制备: 称取马钱子粉末 0.2 g, 置于具塞锥形瓶中, 加入氢氧化钠 1 ml, 混匀, 放置 30 min。量取 10 ml  $\text{CHCl}_3$ , 密塞, 在 75~80℃ 水浴中回流提取 2 h, 用铺有无水硫酸钠的滤纸过滤, 滤液水浴蒸干。残渣加甲醇溶解, 转移至 25 ml 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻线, 量取 1 ml 于 5 ml 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻线。用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤即得。

##### (2) 液相色谱法二

① 色谱条件: 以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂, 以乙腈-0.01 mol/L 庚烷磺酸钠和 0.02 mol/L 磷酸二氢钾等量混合溶液 (用 10% 磷酸调节 pH 值至 2.8) (21:79) 为流动相, 检测波长 260 nm, 理论板数按土的宁计算不低于 5 000。

② 对照品的制备: 称取土的宁对照品 6 mg、马钱子碱对照品 5 mg, 精密称定, 分别置于 10 ml 容量瓶中, 加  $\text{CHCl}_3$  适量使之溶解并稀释至刻线, 摇匀。分别精密量取 2 ml, 置同一 10 ml 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻线, 摇匀, 即得 (1 ml 含土的宁 0.12 mg、马钱子碱 0.1 mg)。

③ 供试品的制备: 取本品粉末 (过 3 号筛) 0.6 g, 精密称定, 置于具塞锥形瓶中, 加入氢氧化钠溶液 3 ml, 混匀, 放置 30 min, 精密加入 20 ml  $\text{CHCl}_3$ , 密塞称重<sup>①</sup>, 置水浴中回流提取 2 h, 放冷称重, 用  $\text{CHCl}_3$  补足减少的质量。分取  $\text{CHCl}_3$  液, 用铺有无水硫酸钠的滤纸过滤, 量取滤液 3 ml 于 10 ml 容量瓶中, 用甲醇稀释至刻线, 摇匀。进样量 10  $\mu\text{l}$ <sup>[9]</sup>。

本品按干燥品计算, 含土的宁 ( $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ )

注: ① 实为质量, 包括后文的重量、恒重等。在现阶段的农林、医药等行业的生产实践和科研中一直沿用, 为使读者了解、熟悉行业实际, 本书予以保留。——编者注

应为 1.20%~2.20%，马钱子碱 (  $C_{23}H_{26}N_2O_4$  ) 不得少于 0.8%<sup>[1]</sup>。

#### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：一部[S]. 北京：中国医药科技出版社，2015：50.
- [2] 金永清. 中药材马钱子的薄层层析鉴别及马钱子中土的宁含量测定[J]. 齐鲁药事，1983，04：19-21.
- [3] 李鹏，蔡宝昌，姚仲青，等. 马钱子的薄层色谱法改进研究[J]. 中国药品标准，2013 ( 1 )：29-32.
- [4] 刘学湘，潘扬. 反相离子对 HPLC 同时测定制马钱子中 4 种生物碱的含量[J]. 中国药理学杂志，2010 ( 9 )：698-702.

#### ◆ 草豆蔻

□□□□□□□□□□ ( 果拉曼巴 )

ALPINIAE KATSUMADAI SEMEN

本品为姜科植物草豆蔻 ( *Alpinia katsumadai* Hayata ) 的干燥近成熟种子。夏、秋两季采收，晒至九成干( 或用水略烫，晒至半干 )，除去果皮，取出种子团，晒干<sup>[1]</sup>。

#### 【化学成分】

主要成分包括萜类化合物、芳香族化合物、脂肪族化合物等。几种主要组分为棕榈酸、3, 7, 11-三甲基-2, 6, 10-十二碳三烯-1-醇、桉油精、1-

甲基-2-( 1-甲基乙基 ) 苯、3-苯基-2-丁酮等<sup>[2]</sup>。

#### 【理化鉴别】

取本品粉末 1 g，加甲醇 5 ml，置水浴中加热振摇 5 min，过滤，取滤液作为供试品溶液。另取山姜素对照品、小豆蔻明对照品，加甲醇制成 1 ml 各含 2 mg 的混合溶液，作为对照品溶液。按照薄层色谱法 ( 2015 年版《中国药典》通则 0502 ) 试验，量取上述两种溶液各 5  $\mu$ l，分别点于同一硅胶 G 薄层板上，以甲苯-乙酸乙酯-甲醇 ( 15：4：1 ) 为展开剂展开，取出，晾干，在 100  $^{\circ}$ C 加热至斑点显色清晰，置紫外光灯 ( 365 nm ) 下检视。供试品色谱中，在与山姜素对照品色谱相应的位置上，显相同的浅蓝色荧光斑点；喷以 5% 三氯化铁乙醇溶液，供试品色谱中，在与小豆蔻明对照品色谱相应的位置上，显相同的褐色斑点<sup>[1]</sup>。

#### 【含量测定】

##### ( 1 ) 挥发油

按照挥发油测定法 ( 2015 年版《中国药典》通则 2204 ) 测定<sup>[1]</sup>。

本品含挥发油不得少于 1.0% ( ml/g )。

##### ( 2 ) 山姜素、乔松素、小豆蔻明与桉木酮

按照高效液相色谱法 ( 2015 年版《中国药典》通则 0512 ) 测定<sup>[1]</sup>。

① 色谱条件与系统适用性试验：以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂；以甲醇为流动相 A，以水为流动相 B，按表 1 中的规定进行梯度洗脱，检测波长为 300 nm。理论板数按小豆蔻明峰计算应不低于 5000。

表 1 测定草豆蔻中山姜素、乔松素、小豆蔻明、桉木酮含量色谱法梯度洗脱设置

时间/min	流动相 A 含量/%	流动相 B 含量/%
0~20	60	40
20~21	60→74	40→26
21~31	74	26
31~32	74→80	26→20
32~42	80	20
42~45	80→95	20→5

②对照品溶液的制备：取山姜素对照品、乔松素对照品、小豆蔻明对照品、桉木酮对照品适量，精密称定，加甲醇分别制成 1 ml 含山姜素、乔松素、小豆蔻明各 40 μg，桉木酮 80 μg 的溶液，即得。

③供试品溶液的制备：取本品粉末（过三号筛）约 0.5 g，精密称定，置具塞锥形瓶中，精密加入甲醇 50 ml，称定质量，超声处理 30 min，放冷，称定质量，用甲醇补足减失的质量，摇匀，过滤，取续滤液，即得。

④测定法：分别精密量取对照品溶液与供试品溶液各 5 μl，注入液相色谱仪，测定，即得。

本品按干燥品计算，含山姜素（ $C_{16}H_{14}O_4$ ）、乔松素（ $C_{15}H_{12}O_4$ ）和小豆蔻明（ $C_{16}H_{14}O_4$ ）的总量不得少于 1.35%，桉木酮（ $C_{19}H_{18}O$ ）不得少于 0.50%<sup>[1]</sup>。

#### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：一部[S]. 北京：中国医药科技出版社，2015：238.
- [2] 张力，包玉敏，杨利青，等. 草豆蔻化学成分的 GC/MS 研究[J]. 内蒙古民族大学学报自然科学版，2006，21（5）：502-504.

#### ◆ 秦 艽

□□□□□□□□□□□□□□□□ ( 吉解莪布、吉

解嘎布 )

GENTIANAE MACROPHYLLAE RADIX

本品为龙胆科植物秦艽(*Gentiana macrophylla* Pall.)、麻花秦艽(*Gentiana straminea* Maxim.)、粗茎秦艽(*Gentiana crasicaulis* Duthie ex Burk.)或小秦艽(*Gentiana dahurica* Fisch.)的干燥根。前三种按性状不同分别习称“秦艽”和“麻花艽”，后一种习称“小秦艽”。春秋两季采挖，除去泥沙，秦艽和麻花艽晒软，堆置“发汗”至表面呈红黄色或灰黄色时，摊开晒干，或不经“发汗”直接晒干；小秦艽趁鲜时搓去黑皮，晒干<sup>[1]</sup>。

#### 【化学成分】

秦艽中含有马钱苷酸、龙胆苦苷(gentiopicroside)、当药苦苷(swertia marin)、当药苷(sweroside)、龙胆碱、褐煤酸、褐煤酸甲酯、 $\alpha$ -香树醛、栎瘿酸(roburicacid)、 $\beta$ -谷甾醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷、 $\beta$ -谷甾醇、秦艽苷 A、哈巴苷以及 2 个甾醇苷、胡萝卜苷和谷甾醇-3-O-龙胆糖苷、落干酸、异苾草苷、3, 4-二羟基-8-甲基-1H-吡喃、吡啶-1-醇、苯甲酰胺和谷甾醇。秦艽根中还含有挥发油、糖类、异苾草素(homoorientin)等<sup>[3]</sup>。5-羧基-3, 4-二氢-1H-2-苯并吡喃-1-酮(5-carboxyl-3, 4-dihydro-1H-2-benzopyran-1-one)、红白金花内酯(erythrocentaurin)、齐墩果酸(oleanolicacid)、龙胆苦苷(gentiopicroside)、獐牙菜苦苷(swertiamarine)、獐牙菜苷(sweroside)。

6'-O-β-D-葡萄糖基龙胆苦苷 ( 6'-O-β-D-gluco-sylgentiopicroside )、红白金花酸、番木鳖酸<sup>[4]</sup>。

#### 【理化鉴别】

( 1 ) 取本品粉末 0.5 g, 加甲醇 10 ml, 超声处理 15 min, 过滤, 取滤液作为供试品溶液。另取龙胆苦苷对照品, 加甲醇制成 1 ml 含 1 mg 的溶液, 作为对照品溶液。按照薄层色谱法 ( 2015 年版《中国药典》通则 0502 ) 试验, 量取供试品溶液 5 μl、对照品溶液 1 μl, 分别点于同一硅胶 GF<sub>254</sub> 薄层板上, 以乙酸乙酯-甲醇-水 ( 10 : 2 : 1 ) 为展开剂展开, 取出, 晾干, 置紫外光灯 ( 254 nm ) 下检视。供试品色谱中, 在与对照品色谱相应的位置上, 显相同颜色的斑点<sup>[1]</sup>。

( 2 ) 取栝楼酸对照品, 加 CHCl<sub>3</sub> 制成 1 ml 含 0.5 mg 栝楼酸的溶液, 作为对照品溶液。按照薄层色谱法 ( 2015 年版《中国药典》通则 0502 ) 试验, 量取【理化鉴别】( 1 ) 项下的供试品溶液 5 μl 和上述对照品溶液 1 μl, 分别点于同一硅胶 G 薄层板上, 以 CHCl<sub>3</sub>-甲醇-甲酸 ( 50 : 1 : 0.5 ) 为展开剂展开, 取出, 晾干, 喷以 10% 硫酸乙醇溶液, 在 105 °C 加热至斑点显色清晰。供试品色谱中, 在与对照品色谱相应的位置上, 显相同颜色的斑点<sup>[1]</sup>。

( 3 ) 取秦艽对照品粉末 2 g, 加 CHCl<sub>3</sub>-甲醇-浓氨水 ( 15 : 5 : 1 ) 混合溶液 30 ml, 超声提取 10 min, 过滤。滤液置水浴上浓缩到约 1 ml, 加 1 mol/L 盐酸 2 ml, 继续蒸去 CHCl<sub>3</sub>, 放冷, 过滤。滤液分置 2 支试管中, 取 1 管滴入碘化汞钾试液 2 滴, 即生成白色沉淀; 另一管滴入碘化铋钾试液 2 滴, 即生成棕红色沉淀<sup>[5]</sup>。

#### 【含量测定】

##### ( 1 ) 龙胆苦苷和马钱苷酸的含量测定

按照高效液相色谱法 ( 2015 年版《中国药典》通则 0512 ) 测定。

① 色谱条件与系统适用性试验: 以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂; 以乙腈-0.1% 醋酸溶液 ( 9 : 91 ) 为流动相; 检测波长为 254 nm。理论板数按龙胆苦苷峰计算应不低于 3000。

② 对照品溶液的制备: 取龙胆苦苷对照品、马钱苷酸对照品适量, 精密称定, 加甲醇分别制成 1 ml 含龙胆苦苷 0.5 mg、马钱苷酸 0.3 mg 的溶液, 即得。

③ 供试品溶液的制备: 取本品粉末 ( 过三号筛 ) 约 0.5 g, 精密称定, 置具塞锥形瓶中, 精密加入甲醇 20 ml, 超声处理 30 min, 放冷, 称定重量, 用甲醇补足减失的重量, 摇匀, 过滤, 取续滤液, 即得。

④ 测定法: 分别精密量取两种对照品溶液与供试品溶液各 5~10 μl, 注入液相色谱仪, 测定, 即得。

本品按干燥品计算, 含龙胆苦苷 ( C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub> ) 和马钱苷酸 ( C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub> ) 的总量不得少于 2.5%<sup>[1]</sup>。

##### ( 2 ) 气相色谱-质谱联用分析挥发油的相对含量

色谱条件: AgilentDB-5MS ( 50 m×0.25 mm×0.25 μm ); 色谱柱程序升温条件: 起始温度 40 °C, 以 3 °C/min 的速率升温至 260 °C 并保温 10 min; 载气 He; 分流比 10 : 1, 分流流量: 9.9 ml/min, 省气流量: 20.0 ml/min, 进样量 1.0 μl。质谱条件: 离子源电压 70 eV; 质量分析器温度 150 °C, 离子源温度 230 °C; 离子扫描范围 30~550 amu。

取 SFE-CO<sub>2</sub> 法得到的秦艽、龙胆挥发油进行 GC-MS 检测, 解析质谱, 用面积归一化法确定各成分的相对含量<sup>[2]</sup>。

## 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[S]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 270.
- [2] 何希瑞, 等. 秦艽与龙胆挥发油的化学成分及抗炎活性研究[J]. 药学实践杂志, 2011, 29(4): 275.
- [3] 芦启琴, 等. 秦艽化学成分及药理作用研究进展[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(29): 9299.
- [4] 徐泽红. 中药秦艽的研究进展[J]. 中国医药导报, 2008, 5(6): 29.
- [5] 余志萍, 等. 几种常见中药饮片鉴别要点[J]. 中国医院药学杂志, 2003, 23(5): 317.

## ◆ 藏党参

□□□□□□□□□□□□□□□□□□□□(鲁堆多吉)

## HERBA CODONOPSIS MOLLIS

本品为桔梗科植物长花党参 (*Codonopsis mollis* Chipp.) 的全草。7~9 月采集, 除去杂质泥沙, 切断, 晒干<sup>[1]</sup>。

## 【化学成分】

本品含有皂苷、多糖、挥发油、甾醇、三萜类等。三萜类包括蒲公英萜醇乙酸酯、木栓酮、蒲公英萜酮等。植物甾醇有  $\beta$ -谷甾醇、 $\beta$ -豆甾烯醇等。此外还含有 17 种氨基酸和 14 种无机元素<sup>[2]</sup>。

## 【理化鉴别】

## (1) 皂苷的检测

取本品粉末 0.5 g, 加水 10 ml, 放入水浴加热 10 min, 冷却至室温。取上清液, 置于具塞试管中, 用力振摇, 可以观测到持久性的蜂窝状泡沫。

## (2) 植物甾醇的检测

取本品粉末 1 g, 置于具塞三角瓶中。加入乙醚 10 ml, 振摇数分钟, 冷浸 1 h, 过滤。滤液置于蒸发皿中, 挥干乙醚。残渣加入 1 ml 乙酸酐溶解, 转移到干燥试管中。小心沿着管壁加入硫酸 1 ml, 两液面交界处出现棕色环, 上层由蓝色变为绿色。

## 【含量测定】

## (1) 糖含量的测定

精确称取 105 °C 干燥至恒重的葡萄糖对照品 25 mg, 置于 25 ml 容量瓶中, 加水溶解并定容, 制成 1 mg/ml 的标准葡萄糖溶液。分别量取 10, 20, 40, 60, 80  $\mu$ l, 置于干燥试管中, 加入蒸馏水 2 ml, 加入 5% 苯酚 1 ml, 摇匀。滴加浓硫酸 5 ml, 室温放置 25 min, 测定 490 nm 下的吸光度, 并绘制标准曲线。

精确称取药材粉末 0.2 g, 置于圆底烧瓶中, 加入 80% 乙醇 150 ml, 80 °C 水浴回流提取 1 h。趁热过滤, 残渣用 80% 乙醇洗涤。然后向残渣中加入蒸馏水 150 ml, 80 °C 水浴提取 1 h, 趁热过滤, 滤液置于 250 ml 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻线。精密量取 0.2 ml 供试品溶液, 按照和对照品相同的方法测定吸光度, 按照标准曲线计算葡萄糖的含量<sup>[3]</sup>。

## (2) 总黄酮含量的测定

将芦丁对照品置于 120 °C 减压干燥至恒重,



精密称取 11 mg,置于 100 ml 容量瓶中,加 80%乙醇溶解并稀释至刻线,得到对照品储备液。分别量取储备液 0, 1, 2, 3, 4 ml,加入 80%乙醇 3 ml、5%亚硝酸钠 0.4 ml,摇匀,放置 6 min。加入 4%氢氧化钠 4 ml,置于 10 ml 容量瓶中,用蒸馏水定容至刻线,放置 15 min。以 510 nm 为最大吸收波长,进行紫外分光光度测定,并绘制标准曲线。

精密称取本品粉末 6 g,用 100 ml 80%乙醇回流提取 2 次,每次 50 ml,合并置于 200 ml 容量瓶中,加水定容至刻线,即为供试品溶液。将供试品溶液按照上述方法进行紫外分光光度测定,按照标准曲线计算总黄酮含量<sup>[3]</sup>。

#### 参考文献

- [1] 卫生部药典委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准 藏药第一册[S]. 1995: 130.
- [2] 罗达尚,等. 中华藏本草[M]. 北京:民族出版社,1997: 235.
- [3] 王丽蕃,郑娟,徐斯凡,等. 藏党参和潞党参中活性成分含量的对比研究[J]. 时珍国医国药,2008,19(12): 2928-2930.

#### ◆ 人 参

□□□□□□□□□□□□□□□□ (嘎保齐图)

GINSENG RADIX ET RHIZOMA

本品为五加科植物人参 (*Panax ginseng* C.A.Mey.) 的干燥根和根茎。多于秋季采挖,洗

净经晒干或烘干。栽培的俗称“园参”;播种在山林野生状态下自然生长的称“林下山参”,习称“籽海”<sup>[1]</sup>。

#### 【化学成分】

(1) 三萜皂苷类 人参皂苷 (ginsenoside) 多数为达玛烷型四环三萜皂苷,如人参皂苷 Ra<sub>1</sub>、Ra<sub>2</sub>、Ra<sub>3</sub>、Rb<sub>1</sub>、Rb<sub>2</sub>、Rb<sub>3</sub>、Rc、Rd、Re、Rf、Rg<sub>1</sub>、Rg<sub>2</sub>、Rg<sub>3</sub>、Rh<sub>1</sub>、Rh<sub>2</sub> 及 20-葡萄糖基-人参皂苷 Rf 等,由于苷元不同,达玛烷型皂苷又分为 20(S)-原人参二醇 (protopanaxadiol) 型皂苷 (A 型) 和 20(S)-原人参三醇 (protopanaxatriol) 型皂苷 (B 型),以前者为多;少数为齐墩果烷型 (C 型) 五环三萜皂苷,如人参皂苷 Ro。皂苷中糖有葡萄糖、鼠李糖、木糖、阿拉伯呋喃糖、阿拉伯吡喃糖等。A 型和 B 型人参皂苷经酸水解后,由于 C<sub>20</sub> 上的甲基与羟基发生差向异构并与支链上双键环合,分别得到人参二醇 (panaxadiol) 和人参三醇 (panaxatriol),而不能得到真正的皂苷元。鲜人参根中还含丙二酰基人参皂苷 Rb<sub>1</sub>、Rb<sub>2</sub>、Rc、Rd 等,这些人参皂苷不稳定,在人参加工过程中易被水解掉丙二酰基而生成相应的人参皂苷 Rb<sub>1</sub>、Rb<sub>2</sub>、Rc、Rd 等。上述丙二酰基人参皂苷在生晒参中含量极微。

(2) 挥发性成分 生晒参含挥发油,油中含  $\gamma$ -榄香烯、 $\beta$ -金合欢烯、 $\alpha$ -愈创木烯、蛇麻烯、艾里莫欢烯、 $\beta$ -广藿香烯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、十七烷醇-1 等 20 余种成分。还含人参炔醇 (panaxynol)、人参环氧炔醇 (panaxydol) 等。

(3) 多糖 人参多糖由人参淀粉和人参果胶两部分组成,具显著生理活性的主要是人参果胶。人参果胶中有两种酸性杂多糖 SA 与 SB,SA 以  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3) D-半乳糖基为主链,SB 以  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) 半

乳糖醛酸为主链<sup>[2]</sup>。

### 【理化鉴别】

取本品粉末 1 g,加  $\text{CHCl}_3$  40 ml,加热回流 1 h,弃去  $\text{CHCl}_3$  液,药渣挥干溶剂,加水 0.5 ml 搅拌湿润,加水饱和的正丁醇 10 ml,超声处理 30 min,取上清液,加 3 倍量氨试液,摇匀,放置分层,取上层液蒸干,残渣加甲醇 1 ml 使溶解,作为供试品溶液。另取人参对照药材 1 g,同法制成对照药材溶液。取人参皂苷  $\text{Rb}_1$  对照品、人参皂苷  $\text{Re}$  对照品、人参皂苷  $\text{Rf}$  对照品及人参皂苷  $\text{Rg}_1$  对照品,加甲醇制成 1 ml 各含 2 mg 的混合溶液,作为对照品溶液。按照薄层色谱法(2015 年版《中国药典》通则 0502)试验,量取上述三种溶液各 1~2  $\mu\text{l}$ ,分别点于同一硅胶 G 薄层板上,以  $\text{CHCl}_3$ -

乙酸乙酯-甲醇-水(15:40:22:10)在 10 °C 以下放置的下层溶液为展开剂展开,取出,晾干,喷以 10%硫酸乙醇溶液,在 105 °C 加热至斑点显色清晰,分别置日光和紫外光灯(365 nm)下检视。供试品色谱中,在与对照药材色谱和对照品色谱相应位置上,分别显相同颜色的斑点或荧光斑点<sup>[1]</sup>。

### 【含量测定】

按照高效液相色谱法(2015 年版《中国药典》通则 0512)测定。

(1) 色谱条件与系统适用性试验:以十八烷基硅烷键合硅胶为填充剂;以乙腈为流动相 A,以水为流动相 B,按表 2 中的规定进行梯度洗脱;检测波长为 203 nm。理论板数按人参皂苷  $\text{Rg}_1$  峰计算应不低于 6 000。

表 2 测定人参中人参皂苷含量色谱法梯度洗脱设置

时间/min	流动相 A	流动相 B
	含量/%	含量/%
0~35	19	81
35~55	19→29	81→71
55~70	29	71
70~100	29→40	71→60

(2) 对照品溶液的制备:精密称取人参皂苷

试品溶液。另取人参对照药材 1 g,同法制成对照药材溶液。取人参皂苷  $\text{Rb}_1$  对照品、人参皂苷  $\text{Re}$  对照品、人参皂苷  $\text{Rf}$  对照品及人参皂苷  $\text{Rg}_1$  对照品,加甲醇制成 1 ml 各含 2 mg 的混合溶液,作为对照品溶液。按照薄层色谱法(2015 年版《中国药典》通则 0502)试验,量取上述三种溶液各 1~2  $\mu\text{l}$ ,分别点于同一硅胶 G 薄层板上,以  $\text{CHCl}_3$ -

$\text{Rg}_1$  对照品、人参皂苷  $\text{Re}$  对照品及人参皂苷  $\text{Rb}_1$  对照品,加甲醇制成 1 ml 各含 0.2 mg 的混合溶液,摇匀,即得。

(3) 供试品溶液的制备:取本品粉末(过四号筛)约 1 g,精密称定,置索氏提取器中,加  $\text{CHCl}_3$  加热回流 3 h,弃去  $\text{CHCl}_3$  液,药渣挥干溶剂,连同滤纸筒移入 100 ml 锥形瓶中,精密加水饱和的正丁醇 50 ml,密塞,放置过夜,超声处理 30 min,过滤,弃去初滤液,精密量取续滤液 25 ml,置蒸发皿中蒸干,残渣加甲醇溶解并转移至 5 ml 容量瓶中,加甲醇稀释至刻线,摇匀,过滤,取续滤液,即得。

(4) 测定法:分别精密量取对照品溶液 10  $\mu\text{l}$  与供试品溶液 10~20  $\mu\text{l}$ ,注入液相色谱仪,测定,即得。

本品按干燥品计算,含人参皂苷  $\text{Rg}_1$  ( $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{O}_{14}$ ) 和人参皂苷  $\text{Re}$  ( $\text{C}_{48}\text{H}_{82}\text{O}_{18}$ ) 的总量不得少于 0.30%,人参皂苷  $\text{Rb}_1$  ( $\text{C}_{54}\text{H}_{92}\text{O}_{23}$ ) 不得少于 0.20%<sup>[1]</sup>。

### 参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:8.
- [2] 李萍,等. 生药学[M]. 北京:中国医药科技出版社,2010:278.