

## ◆ 草 果

## □□□□□□□ ( 嗚果拉 )

## 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、 $\beta$ -广藜香烯、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  $\text{CHCl}_3$ - $\text{Rg}_1$  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。

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.