

大黃

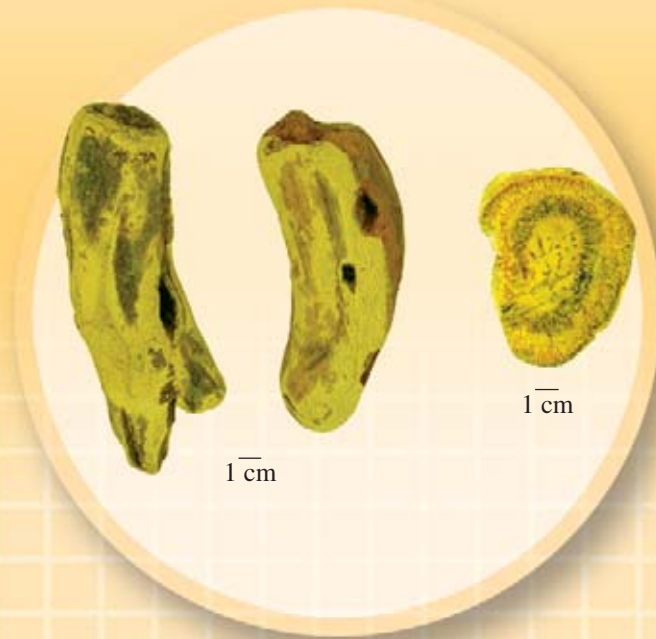


圖1(i) 掌葉大黃外觀圖



圖1(ii) 唐古特大黃外觀圖

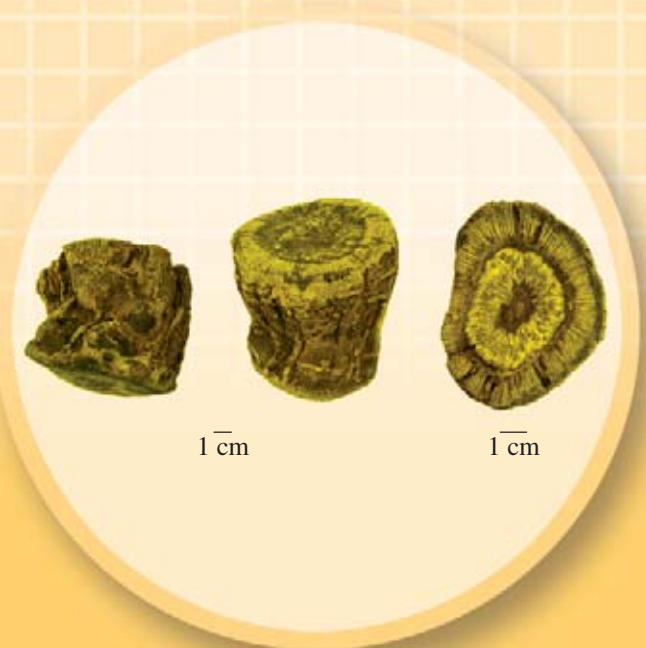


圖1(iii) 藥用大黃外觀圖

1. 名稱

藥材正名: Radix et Rhizoma Rhei

中文名: 大黃

漢語拼音名: Dahuang

2. 來源

本品為蓼科植物掌葉大黃 *Rheum palmatum* L.、唐古特大黃 *Rheum tanguticum* Maxim. ex Balf. 或藥用大黃 *Rheum officinale* Baill. 的乾燥根及根莖。秋末莖葉枯萎或次春發芽前採挖，除去泥沙、細根或刮去外皮，切瓣或段，或加工成卵圓形或圓柱狀，繩穿成串或直接乾燥。

3. 性狀

呈類圓柱形、圓錐形、卵圓形、馬蹄形、不規則塊或片狀，長或厚 0.5-40 cm，直徑 6-200 mm。除盡外皮者表面黃棕色至紅棕色，有的可見類白色網狀紋理及星點（異型維管束）散在，殘留的外皮棕褐色，多具粗皺紋。質堅實，有的中心稍鬆軟。斷面淡紅棕色至黃棕色，顯顆粒性。根莖髓部寬廣，有星點環列或散在。根形成層環明顯，木質部發達，具放射狀紋理，無星點。氣清香，味苦而微澀，嚼之黏牙，有砂粒感 [圖 1(i)、(ii) 和 (iii)]。

4. 鑒別

4.1 顯微鑒別 (附錄 III)

橫切面

木栓層與栓內層大多已除去，偶有部份殘留。殘留木栓層為數列扁平細胞；殘留栓內層由類圓形薄壁細胞組成，常有裂隙。韌皮部薄壁組織發達，多具大型黏液腔；射線較密，時有裂隙。形成層環明顯。木質部射線較密，寬 1 至 10 列細胞，導管單個或成群，稀疏排列，非木化。薄壁細胞中含草酸鈣簇晶及眾多澱粉粒。根莖髓部寬廣，有多數異型維管束，略

排成環狀或散在。異型維管束形成層成環狀，向內為韌皮部，形成層外側為木質部，近形成層處有時可見黏液腔，射線從中央呈星芒狀射出，形成漩渦狀 [圖 2(i)、(ii) 和 (iii)]。

粉末

黃棕色至棕色。草酸鈣簇晶較多，直徑12-200 μm 。網紋導管多見，亦見具緣紋孔或螺紋導管，非木化，直徑12-180 μm 。澱粉粒甚多，單粒圓形、類球形或多角形，直徑2-50 μm ，臍點星狀、點狀、人字形、狹縫形或十字狀；複粒由2-15分粒組成 [圖 3(i)、(ii) 和 (iii)]。

4.2 理化鑒別

操作程序

取本品粉末 0.1 g，置100-mL 錐形瓶中，加水 50 mL，置水浴中加熱30 分鐘，放冷至室溫，濾過。濾液加鹽酸 2 滴，加乙醚提取 2 次，每次 20 mL，棄去乙醚層。水提取液加鹽酸 5 mL，置水浴中加熱30 分鐘，放冷至室溫，用乙醚 20 mL 提取。取乙醚提取液 2 mL 置試管中，加 10% (w/v) 碳酸氫鈉溶液 0.5 mL 振搖，溶液下層顯紅紫色或紅褐色。

4.3 薄層色譜鑒別 [附錄 IV(A)]

對照品溶液

蘆薈大黃素對照品溶液

取蘆薈大黃素對照品 (圖 4) 1.0 mg，溶解於 1 mL 甲醇中。

大黃酚對照品溶液

取大黃酚對照品 (圖 4) 1.0 mg，溶解於 1 mL 甲醇中。

大黃素對照品溶液

取大黃素對照品 (圖 4) 1.0 mg，溶解於 1 mL 甲醇中。

大黃酸對照品溶液

取大黃酸對照品 (圖 4) 1.0 mg，溶解於 1 mL 甲醇中。

展開劑

製備甲苯 - 乙酸乙酯 - 冰乙酸 (15:5:0.3, v/v) 的混合溶液。

顯色劑

取氫氧化鉀 10 g，溶解於 100 mL 甲醇中。

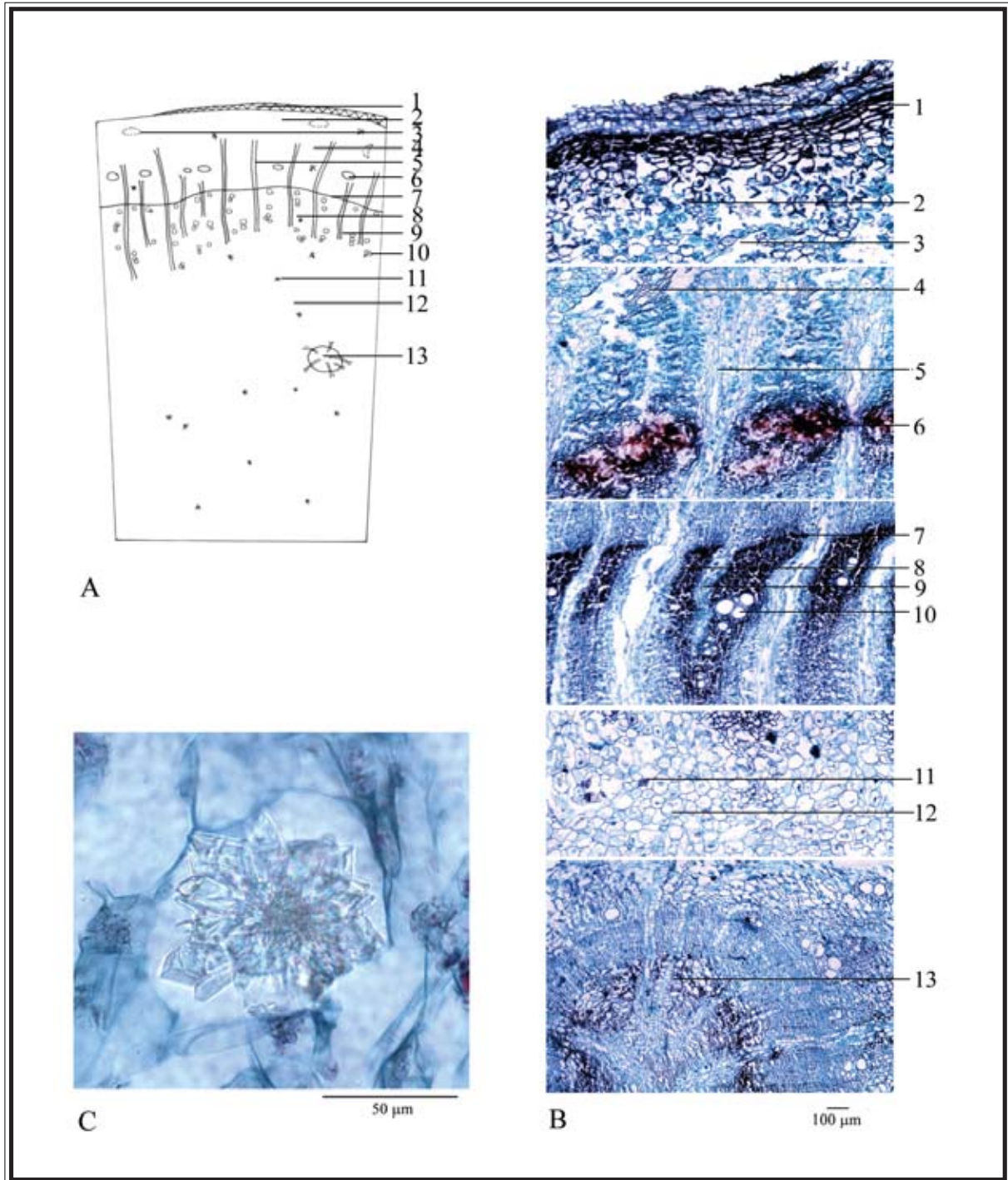


圖 2(i) 掌葉大黃橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖 B. 橫切面圖 C. 草酸鈣簇晶

- 1. 木栓層 2. 栓內層 3. 裂隙 4. 韌皮部 5. 韌皮射線 6. 黏液腔 7. 形成層
- 8. 木質部 9. 木射線 10. 導管 11. 草酸鈣簇晶 12. 髓部 13. 異型維管束

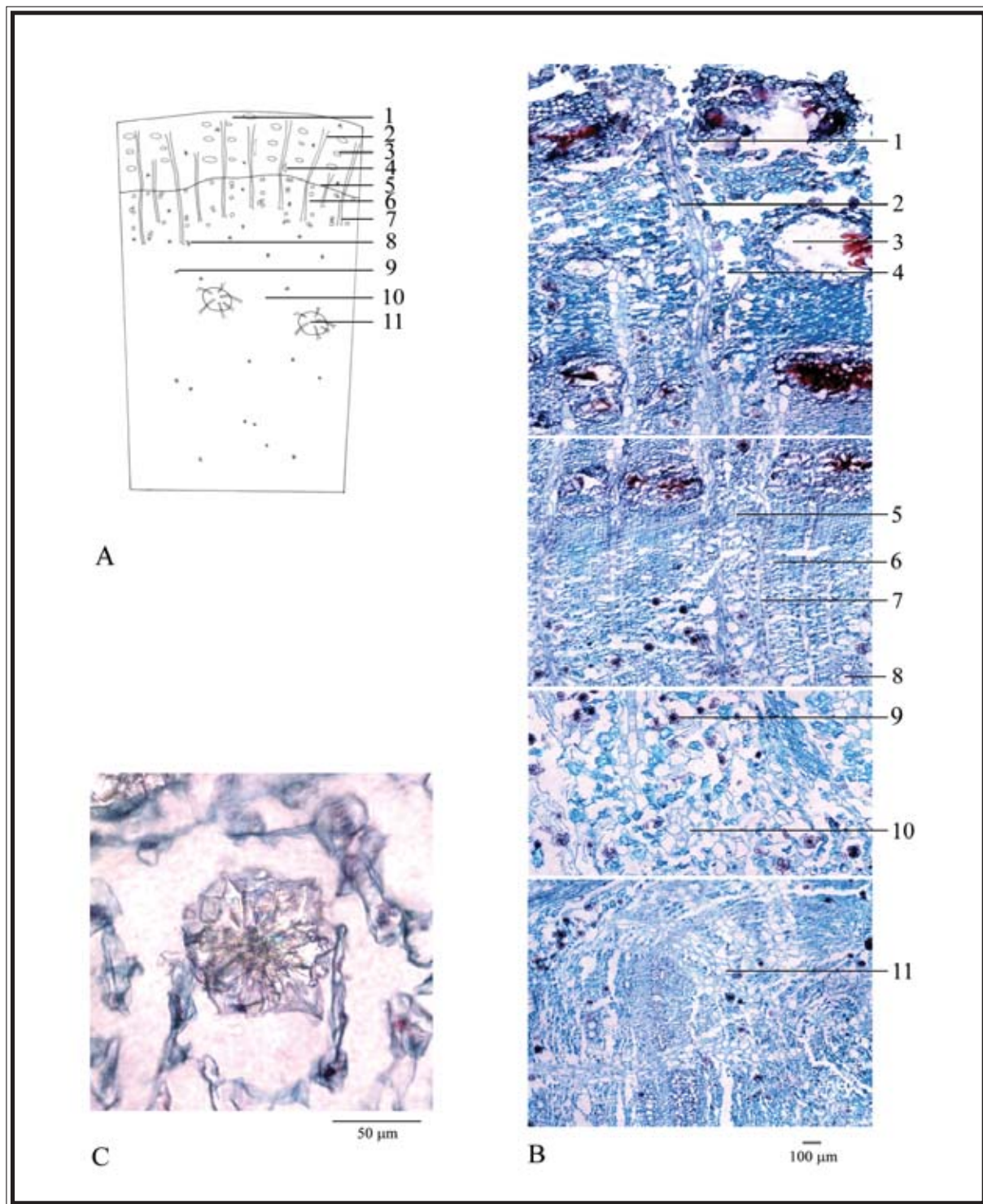


圖 2(ii) 唐古特大黃橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖 B. 橫切面圖 C. 草酸鈣簇晶

1. 韌皮部 2. 韌皮射線 3. 黏液腔 4. 裂隙 5. 形成層 6. 木質部 7. 木射線
 8. 導管 9. 草酸鈣簇晶 10. 髓部 11. 異型維管束

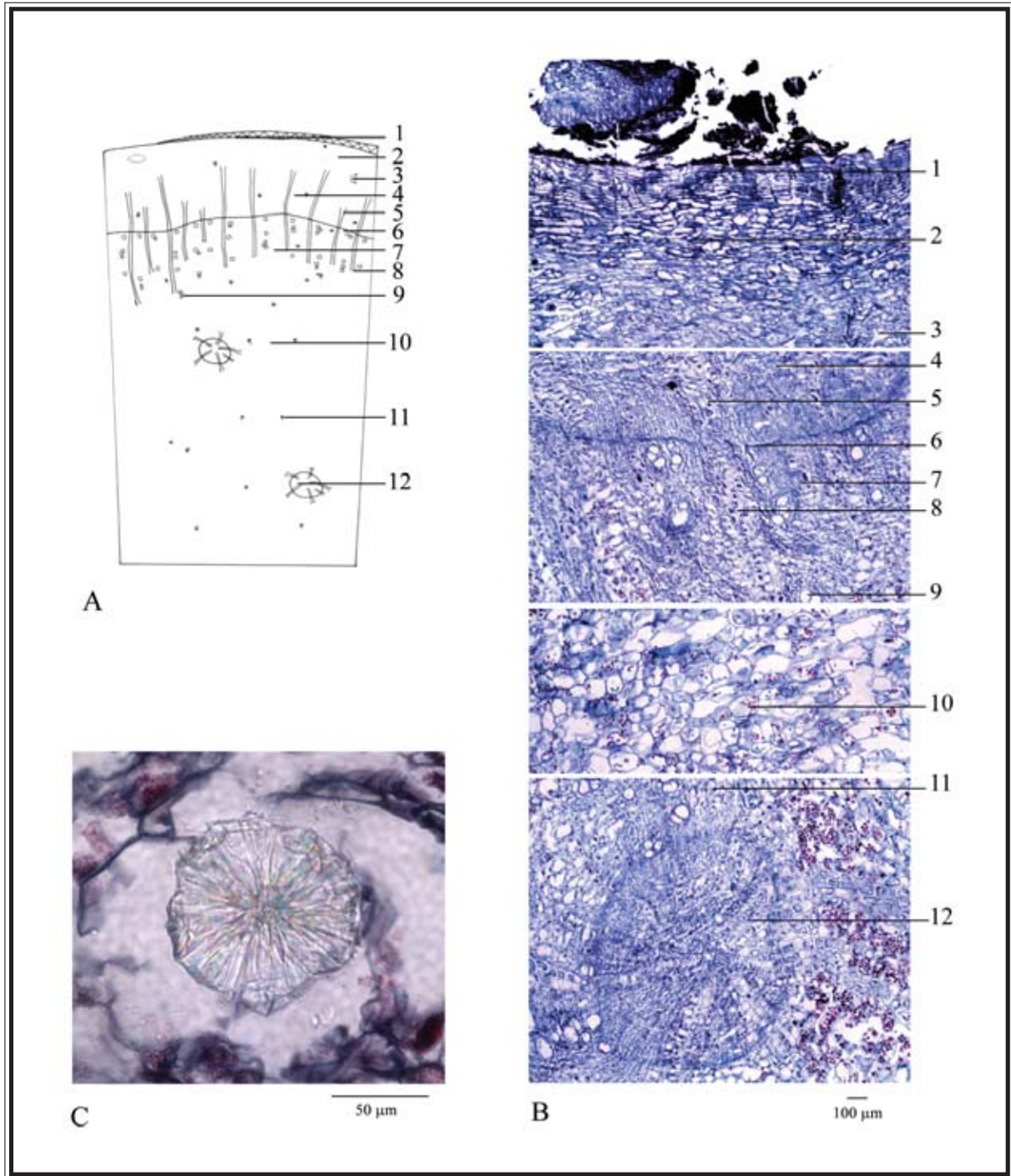


圖 2(iii) 藥用大黃橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖 B. 橫切面圖 C. 草酸鈣簇晶

- 1. 殘留木栓層 2. 栓內層 3. 裂隙 4. 韌皮部 5. 韌皮射線 6. 形成層 7. 木質部
- 8. 木射線 9. 導管 10. 髓部 11. 草酸鈣簇晶 12. 異型維管束

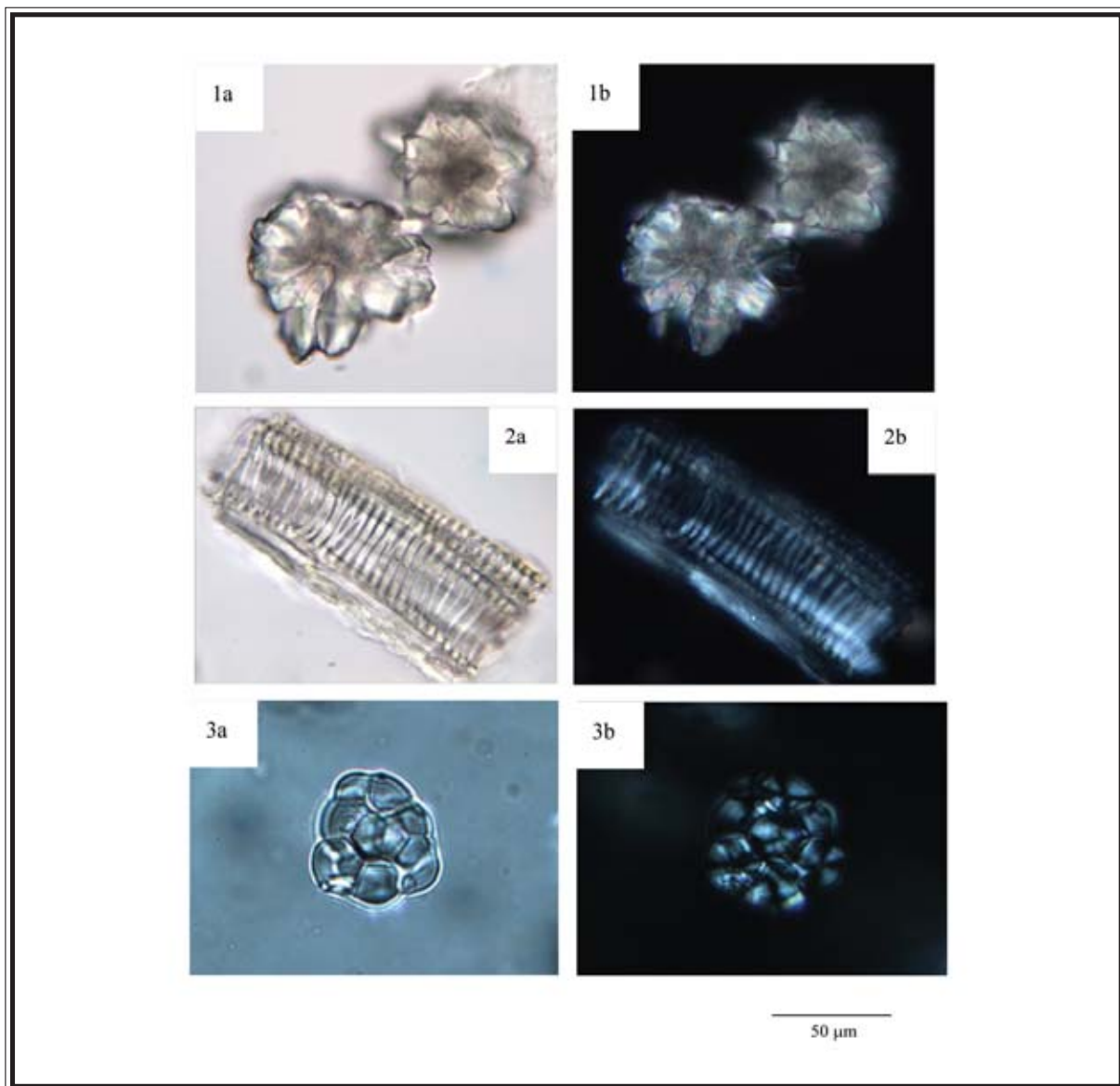


圖 3(i) 掌葉大黃粉末顯微特徵圖

1. 草酸鈣簇晶 2. 網紋導管 3. 澱粉粒

a. 光學顯微鏡下特徵 b. 偏光顯微鏡下特徵

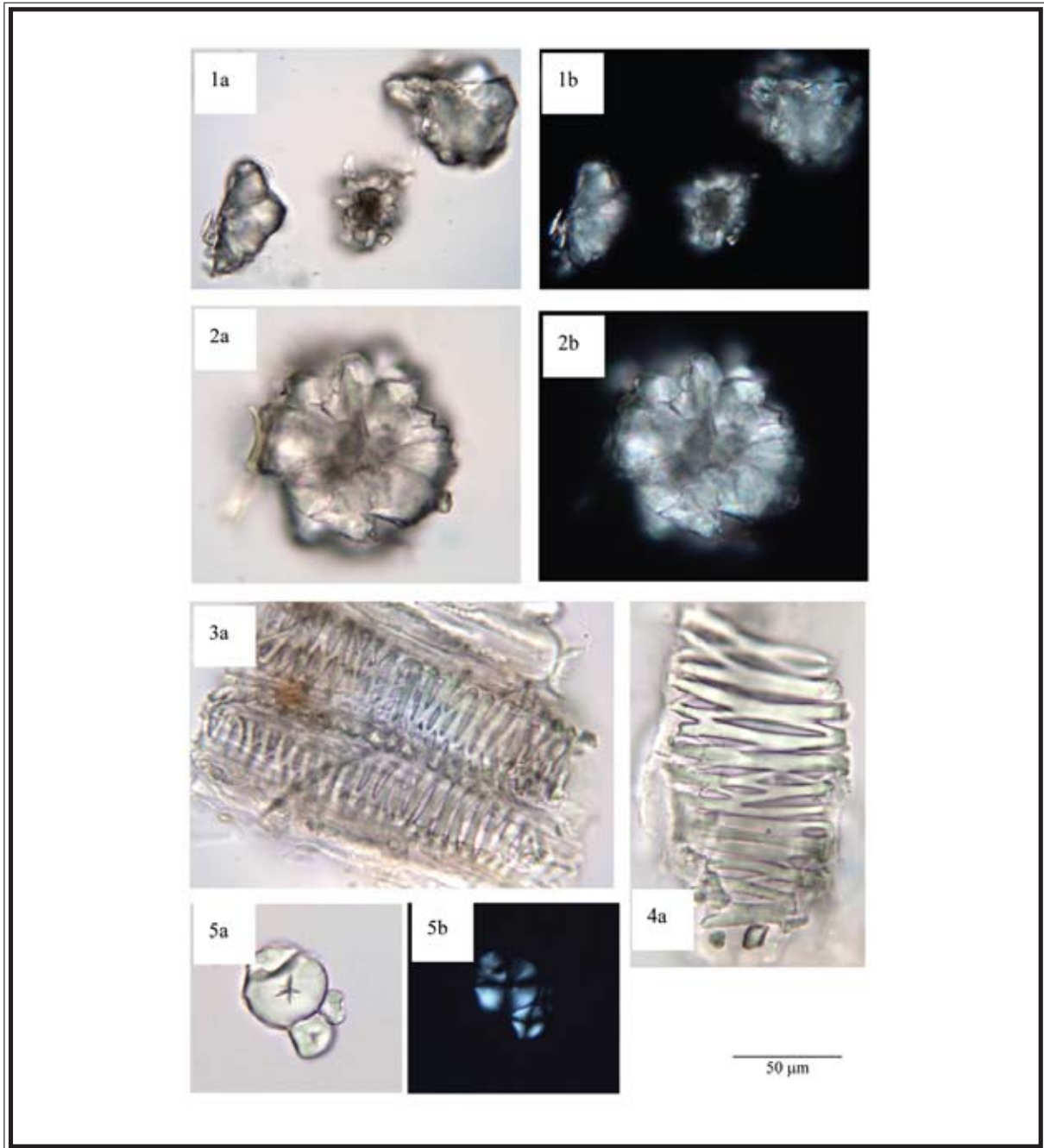


圖 3(ii) 唐古特大黃粉末顯微特徵圖

1. 草酸鈣簇晶 2. 單個草酸鈣簇晶 3. 網紋導管 4. 單個網紋導管 5. 澱粉粒
a. 光學顯微鏡下特徵 b. 偏光顯微鏡下特徵

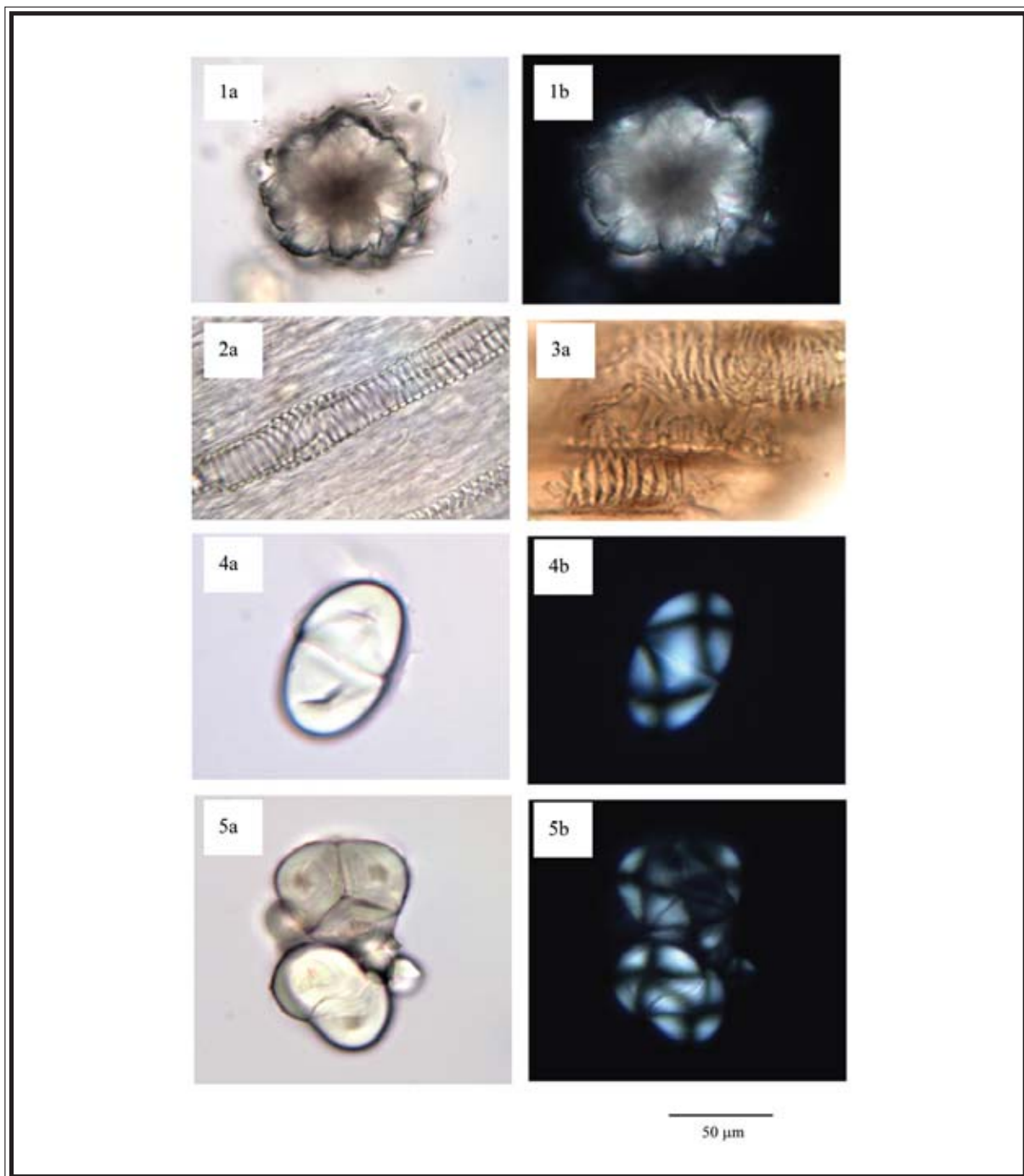


圖 3(iii) 藥用大黃粉末顯微特徵圖

1. 草酸鈣簇晶 2. 網紋和螺紋導管 3. 網紋導管 4. 複粒澱粉粒 5. 澱粉粒
 a. 光學顯微鏡下特徵 b. 偏光顯微鏡下特徵

供試品溶液

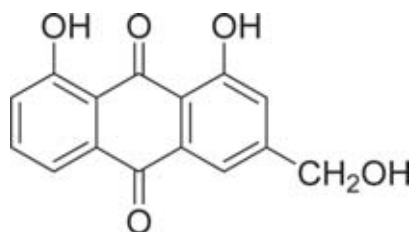
取本品粉末0.1 g，置100-mL錐形瓶中，加甲醇20 mL，靜置1小時，間中振搖，濾過。取濾液5 mL轉移於25-mL蒸發皿中，在約40°C水浴中蒸乾，依次加水10 mL和鹽酸1 mL，在水浴中加熱30分鐘，立即冷卻。加乙醚提取2次，每次20 mL，合併提取液，用旋轉蒸發器減壓蒸乾，殘渣溶於1 mL二氯甲烷，即得。

操作程序

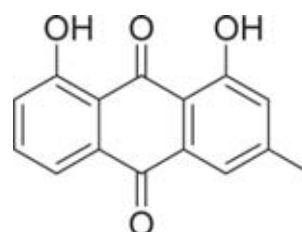
照薄層色譜法 [附錄 IV(A)] 進行。分別吸取蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃酸對照品溶液各4 μL和供試品溶液6 μL，點於同一矽膠F₂₅₄薄層板上。用上述新製備的展開劑展開約8 cm，取出，標記溶劑前沿，晾乾。均勻噴上顯色劑。置可見光下檢視，並計算R_f值。

供試品色譜應顯出與蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素和大黃酸色澤相同、R_f值相應的特徵斑點或條帶。

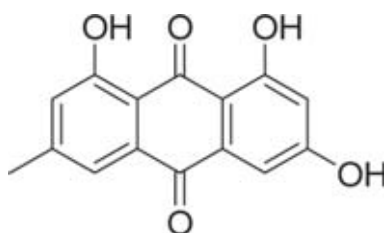
(i)



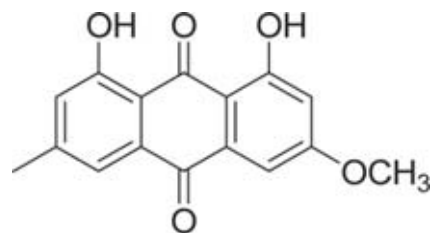
(ii)



(iii)



(iv)



(v)

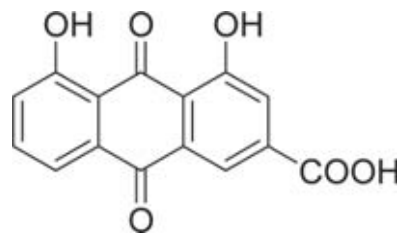


圖4 化學結構式 (i) 蘆薈大黃素 (ii) 大黃酚 (iii) 大黃素
(iv) 大黃素甲醚 (v) 大黃酸

4.4 高效液相色譜指紋圖譜法 (附錄 XII)

對照品溶液

大黃素對照品溶液 *Std-FP* (40 mg/L)

取大黃素對照品2.0 mg，溶解於50 mL 甲醇中，超聲 (220 W) 使其溶解。

供試品溶液

取本品粉末0.1 g，置50-mL離心管中，加甲醇20 mL，超聲 (220 W) 處理15分鐘，離心10分鐘 (約3200 × g)，濾過。取濾液轉移於100-mL圓底燒瓶中，重複提取2次，合併濾液，用旋轉蒸發器減壓蒸乾。加3.4% (v/v) 鹽酸33 mL，加熱回流45分鐘，立即冷卻，加乙醚提取3次，每次60 mL，合併提取液，用旋轉蒸發器減壓蒸乾，殘渣溶於10 mL 甲醇，轉移於25-mL量瓶中，加甲醇至刻度，用0.45- μ m 微孔濾膜 (PTFE) 濾過，即得。

色譜系統

液相色譜：檢測波長254 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠 (5 μ m) 填充柱；流速約1.0 mL/min。色譜洗脫程序如下：

時間 (分鐘)	乙腈 (%, v/v)	0.1% 磷酸 (%, v/v)	洗脫
0 – 35	35 → 80	65 → 20	綫性梯度

系統適用性要求

吸取大黃素對照品溶液 *Std-FP* 20 μ L，注入液相色譜儀，至少重複5次。系統適用性參數的要求如下：大黃素的峰面積相對標準偏差應不大於

5.0%；大黃素峰的保留時間相對標準偏差應不大於 5.0%；理論塔板數按大黃素峰計算應不低於 15000。

供試品測試中 1 號峰與 2 號峰之間的分離度應不低於 1.5 [圖 5(i)、(ii) 或 (iii)]。

操作程序

分別吸取大黃素對照品溶液 *Std-FP* 和供試品溶液各 20 μL ，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。測定對照品溶液 *Std-FP* 色譜圖中大黃素峰的保留時間，及供試品溶液色譜圖中 5 個特徵峰 [圖 5(i)、(ii) 或 (iii)] 的保留時間。在相同液相色譜條件下，與相對照品溶液 *Std-FP* 色譜圖中大黃素峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中大黃素峰。二色譜圖中大黃素峰的保留時間相差應不大於 5.0%。按附錄 XII 公式計算特徵峰的相對保留時間。

大黃提取液 5 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍見表 1。

表 1 大黃提取液 5 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍

峰號	相對保留時間	可變範圍
1 (蘆薈大黃素)	0.65	± 0.03
2 (大黃酸)	0.70	± 0.03
3 (指標成份峰，大黃素)	1.00	-
4 (大黃酚)	1.34	± 0.03
5 (大黃素甲醚)	1.49	± 0.03

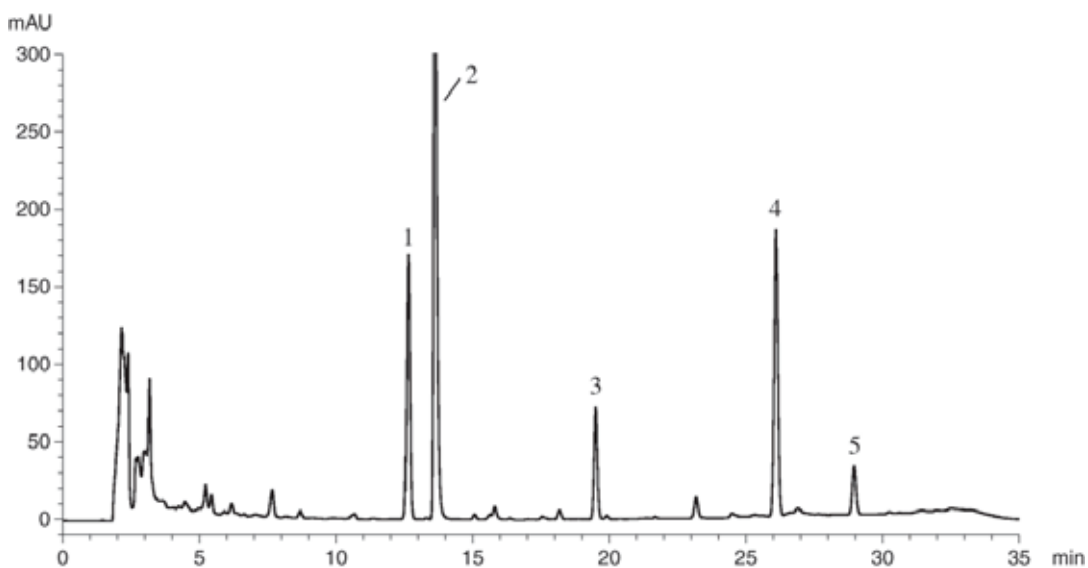


圖 5(i) 掌葉大黃提取液對照指紋圖譜

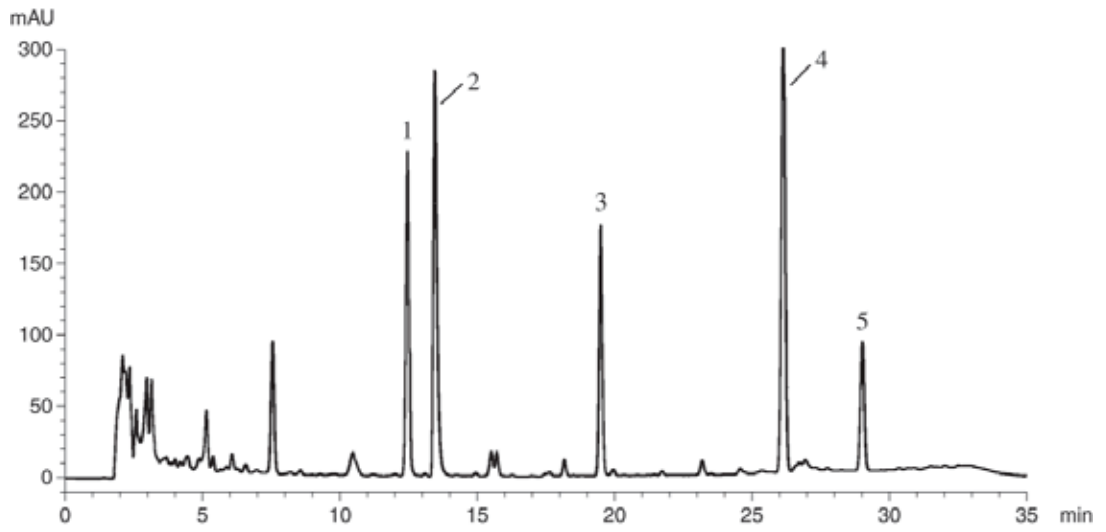


圖 5(ii) 唐古特大黃提取液對照指紋圖譜

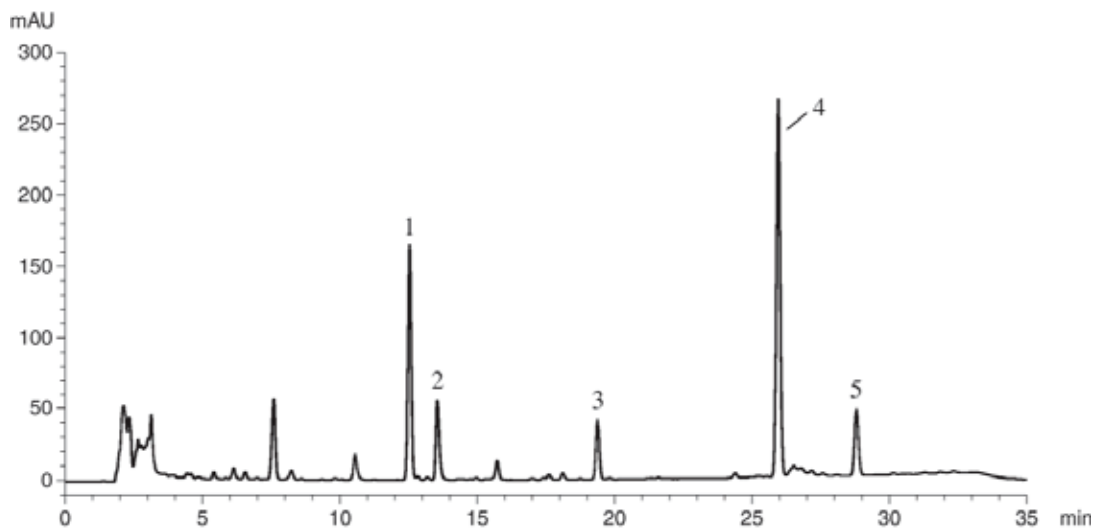


圖 5(iii) 藥用大黃提取液對照指紋圖譜

供試品色譜圖中應有與對照指紋圖譜相對保留時間範圍內一致的5個特徵峰 [圖 5(i)、(ii) 或 (iii)]。

5. 檢查

- 5.1 重金屬 (附錄 V)：應符合有關規定。
- 5.2 農藥殘留 (附錄 VI)：應符合有關規定。
- 5.3 霉菌毒素 (附錄 VII)：應符合有關規定。
- 5.4 二氧化硫殘留 (附錄 XVII)：應符合有關規定。
- 5.5 雜質 (附錄 VIII)：不多於 3.0%。
- 5.6 灰分 (附錄 IX)
 - 總灰分：不多於 13.0%。
 - 酸不溶性灰分：不多於 1.5%。
- 5.7 水分 (附錄 X)：不多於 12.0%。
- 5.8 土大黃苷

操作程序

取本品粉末 0.2 g，置 20-mL 試管中，加甲醇 2 mL，在約 45°C 水浴中浸 10 分鐘，放冷至室溫。吸取上清液 10 μL，點於濾紙上，晾乾，靜置 10 分鐘，以 45% 乙醇 10 μL，點在乾燥的斑點上。置紫外光 (365 nm) 下檢視，不得顯持久的亮紫色熒光。

6. 浸出物 (附錄 XI)

- 水溶性浸出物 (熱浸法)：不少於 27.0%。
- 醇溶性浸出物 (冷浸法)：不少於 20.0%。

7. 含量測定

照附錄 IV(B) 進行。

對照品溶液

蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸混合對照品儲備液 *Std-Stock* (各 40 mg/L)

精密稱取蘆薈大黃素對照品、大黃酚對照品、大黃素對照品、大黃素甲醚對照品 (圖 4) 和大黃酸對照品各 2.0 mg，溶解於 50 mL 甲醇中，溫熱並超聲 (220 W) 使其溶解。

蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸混合對照品溶液 *Std-AS* 精密吸取蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸混合對照品儲備液適量，以甲醇稀釋製成含蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸各分別為 5、7.5、10、20、30 mg/L 系列的混合對照品溶液。

供試品溶液

精密稱取本品粉末 0.1 g，置 50-mL 離心管中，加甲醇 20 mL，超聲 (220 W) 處理 15 分鐘，離心 10 分鐘 (約 3200 × g)，濾過。取濾液轉移於 100-mL 圓底燒瓶中，重複提取 2 次，合併濾液，用旋轉蒸發器減壓蒸乾。加 3.4% (v/v) 鹽酸 33 mL，加熱回流 45 分鐘，立即冷卻，加乙醚提取 3 次，每次 60 mL，合併提取液，用旋轉蒸發器減壓蒸乾，殘渣溶於 10 mL 甲醇，轉移於 25-mL 量瓶中，加甲醇至刻度，用 0.45- μ m 微孔濾膜 (PTFE) 濾過，即得。

色譜系統

液相色譜：檢測波長 254 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠 (5 μ m) 填充柱；流速約 1.0 mL/min。色譜洗脫程序如下：

時間 (分鐘)	乙腈 (%, v/v)	0.1% 磷酸 (%, v/v)	洗脫
0 – 35	35 → 80	65 → 20	綫性梯度

系統適用性要求

將蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸混合對照品儲備液 *Std-Stock* (各 40 mg/L) 20 μ L，注入液相色譜儀，至少重複 5 次。系統適用性參數的要求如下：蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸的峰面積相對標準偏差均應不大於 5.0%；蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲

醚和大黃酸峰的保留時間相對標準偏差均應不大於 2.0%；理論塔板數按蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸峰計算均應不低於 15000。

供試品測試中蘆薈大黃素峰和大黃酸峰之間的分離度應不低於 1.5。

標準曲綫

將蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸系列混合對照品溶液 *Std-AS* 各 20 μL ，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。分別以蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸的峰面積與相應濃度作圖，從相應 5 點的標準曲綫得斜率、截距與相關系數。

操作程序

將供試品溶液 20 μL ，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。與蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸混合對照品溶液 *Std-AS* 色譜圖中各成份峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸峰。二色譜圖中蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸相應峰的保留時間相差均應不大於 5.0%。測定峰面積，按附錄 IV(B) 公式分別計算供試品溶液中蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸的濃度 (mg/L)，並計算樣品中蘆薈大黃素、大黃酚、大黃素、大黃素甲醚和大黃酸的百分含量。

限度

按乾燥品計算，本品含蘆薈大黃素 ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$)、大黃酚 ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$)、大黃素 ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$)、大黃素甲醚 ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$) 和大黃酸 ($\text{C}_{15}\text{H}_8\text{O}_6$) 的總量不少於 1.5%。