

# 豬牙皂



圖 1 豬牙皂外觀圖

A. 豬牙皂 B. 不育果實的橫切面及縱切面放大圖

## 1. 名稱

藥材正名：Gleditsiae Fructus Abnormalis

中文名：豬牙皂

漢語拼音名：Zhuyuzao

## 2. 來源

本品為豆科植物皂莢 *Gleditsia sinensis* Lam. 的乾燥不育果實。秋季採收，除去雜質，曬乾。

## 3. 性狀

本品呈圓柱形，略扁而彎曲，長 5-11 cm，寬 7-15 mm。表面紫棕色，被灰白色蠟質粉霜，並有細小的疣狀突起及線狀或網狀的裂紋，擦去後有光澤。頂端有鳥喙狀花柱殘基，基部具果梗殘痕。質硬而脆，易折斷，斷面棕黃色，中間疏鬆，有淡綠色或淡棕黃色的絲狀物，偶有發育不全的種子。氣微，有刺激性，味先甜而後辣（圖 1）。

## 4. 鑒別

### 4.1 顯微鑒別（附錄 III）

#### 橫切面

外果皮由 1 列細胞組成，細胞類方形，排列緊密，外被角質層。中果皮主要為薄壁細胞，散佈有纖維束，內側細胞呈頹廢狀；外側有石細胞組成的斷續環帶，內側有 1 至數列厚壁紋孔細胞（木化厚壁細胞）組成的斷續環帶，細胞類方形、類圓形或類多角形，壁上紋孔和層紋明顯。孔紋細胞環帶內側由薄壁組織組成，細胞徑向延長或者類圓形，常常數個長短細胞交替排列，有時呈頹廢狀。內果皮不明顯。維管束位於中果皮內，維管束與纖維束在果實背縫線與腹縫線部位比較發達（圖 2）。

金櫻子  
Rosae Laevigatae Fructus  
密蒙花

Gentianae Macrophyllae Radix  
秦艽  
覆盆子  
Rubi Fructus  
皂角刺 Gleditsiae Spina

Celosiae Cristatae Flos  
雞冠花  
Sennae Folium  
番瀉葉  
鬱金 Curcumae Radix  
豬牙皂  
Gleditsiae Fructus Abnormalis

沙苑子 Astragali Complanati Semen  
川楝子  
Toosendan Fructus

Solidaginis Herba  
一枝黃花  
Cyathulae Radix  
川牛膝  
豬牙皂

## 粉末

棕黃色。石細胞眾多，單個散在或成群，近無色或淡黃色，呈類圓形、類方形、長圓形或形狀不規則，直徑 15-51  $\mu\text{m}$ ，層紋可見，孔溝明顯，胞腔常較小。纖維大多成束，直徑 10-31  $\mu\text{m}$ ，壁微木化，周圍常伴有類方形的含草酸鈣方晶厚壁細胞，形成晶纖維；偏光顯微鏡下呈黃白色。厚壁細胞單個散在或成群，呈類長方形或類長圓形，壁稍不均勻增厚，孔溝明顯，胞腔較小。木化薄壁細胞極多，類長方形，紋孔較大和明顯，壁略增厚，胞腔較大。果皮表皮細胞黃棕色或紅棕色，表面觀呈多角形或圓多角形，壁較厚，表面有稍呈顆粒狀的角質紋理，氣孔不定式，圓形或長圓形，副衛細胞 7-10 個，環狀排列。草酸鈣簇晶較小，直徑 4-12  $\mu\text{m}$ ；偏光顯微鏡下呈亮白色(圖 3)。

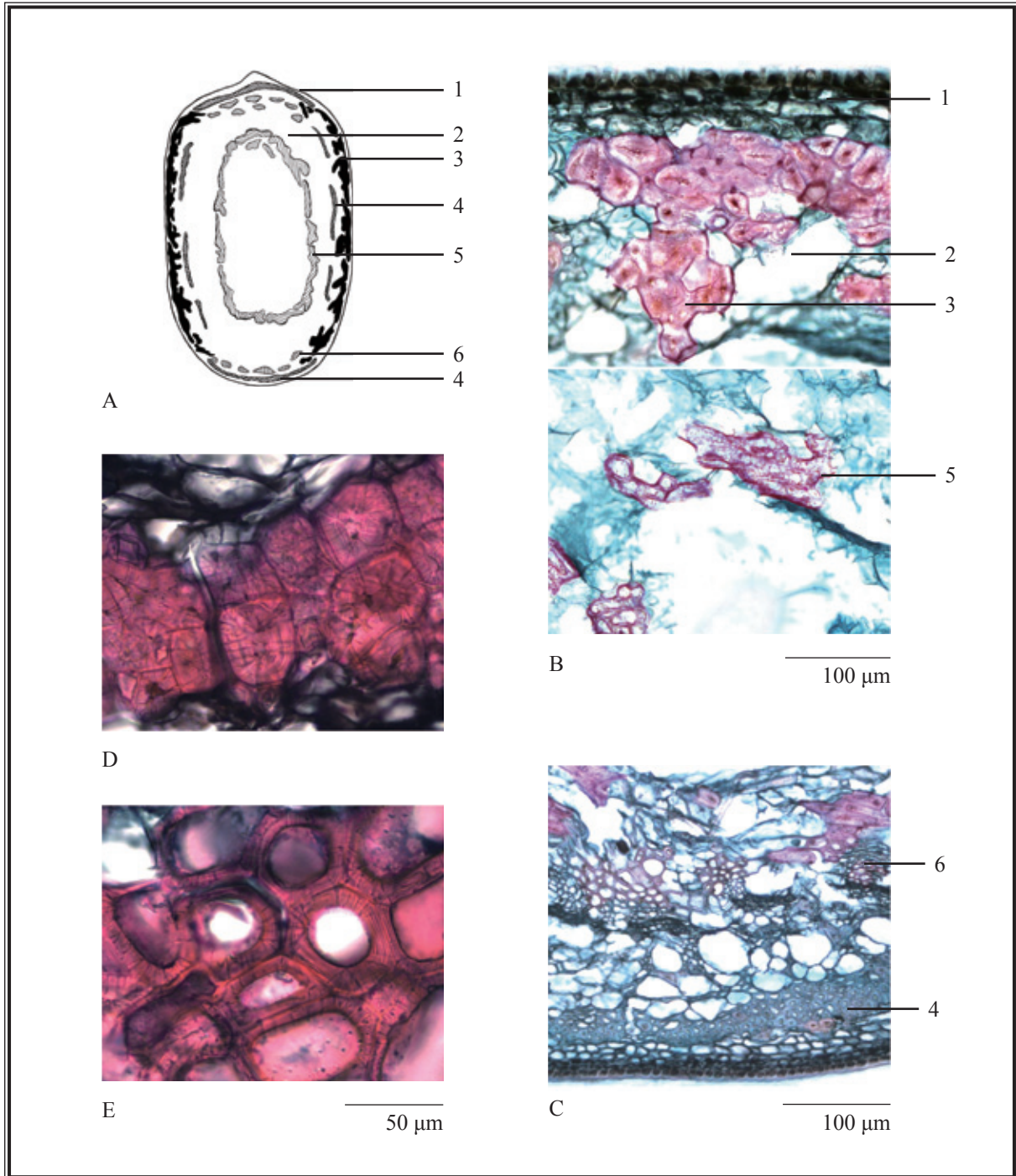


圖 2 豬牙皂橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖 B. 橫切面圖 C. 背縫線部位 D. 石細胞 E. 孔紋細胞

1. 外果皮 2. 中果皮 3. 石細胞 4. 纖維束 5. 孔紋細胞帶 6. 維管束

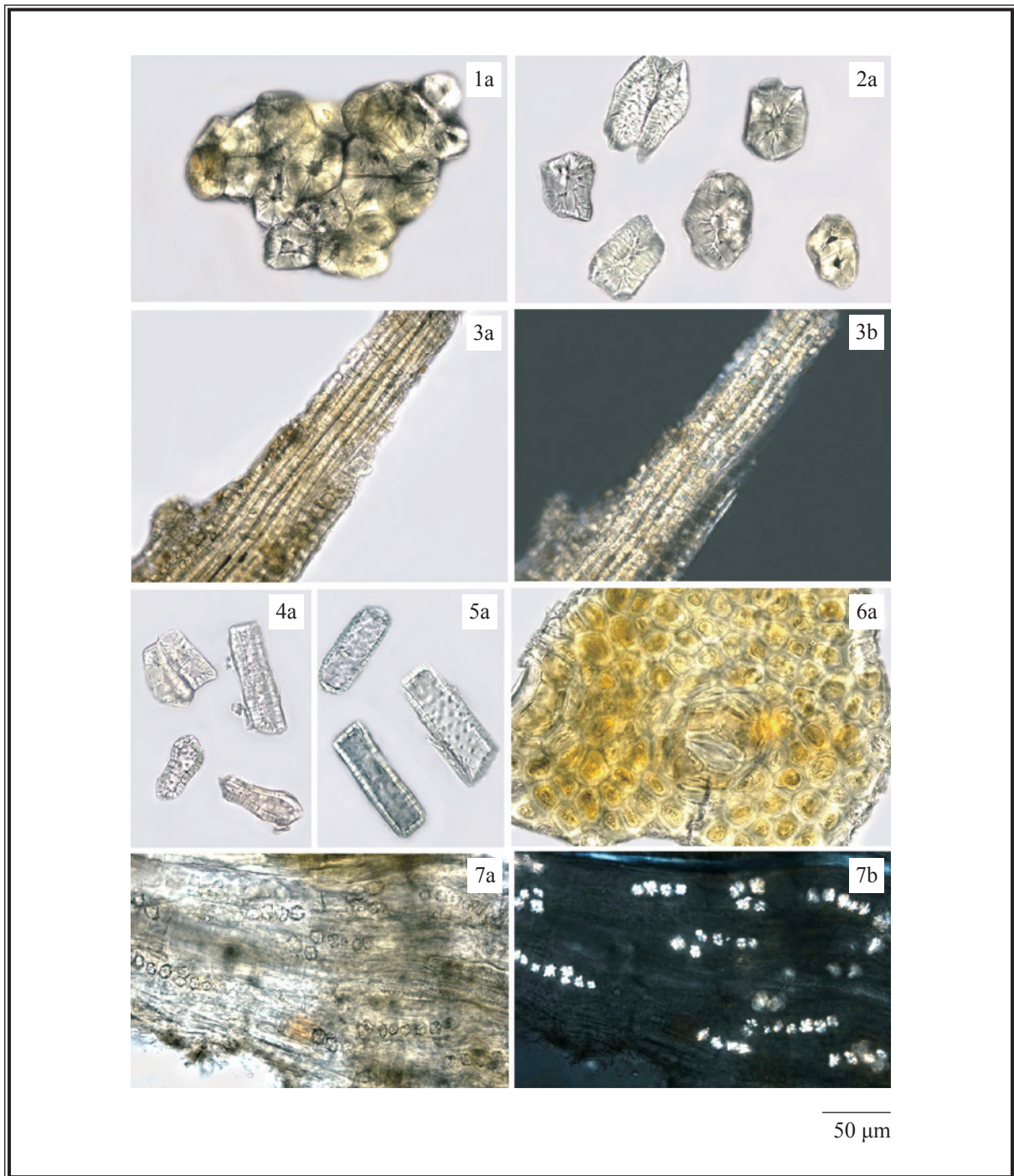


圖 3 豬牙皂粉末顯微特徵圖

- 1. 石細胞群    2. 石細胞    3. 晶纖維    4. 厚壁細胞    5. 木化薄壁細胞
- 6. 果皮表皮細胞    7. 草酸鈣簇晶

a. 光學顯微鏡下特徵    b. 偏光顯微鏡下特徵

## 4.2 薄層色譜鑒別 [附錄 IV (A)]

### 對照品溶液

#### 刺囊酸對照品溶液

取刺囊酸對照品(圖 4) 0.5 mg，溶解於 1 mL 甲醇中。

#### 齊墩果酸對照品溶液

取齊墩果酸對照品(圖 4) 0.5 mg，溶解於 1 mL 甲醇中。

### 展開劑

製備環己烷－乙酸乙酯－甲酸(5:2.5:0.1, v/v)的混合溶液。

### 顯色劑

取硫酸 10 mL，緩緩加至 90 mL 乙醇中。

### 供試品溶液

取本品粉末 0.5 g，置 250-mL 圓底燒瓶中，加甲醇 25 mL，加熱回流 30 分鐘，冷卻至室溫。取溶液轉移於 50-mL 離心管中，離心 5 分鐘(約  $2700 \times g$ )，精密吸取 10 mL 上清液於 250-mL 圓底燒瓶中，用旋轉蒸發器減壓蒸乾。殘渣溶於 8 mL 50% 乙醇和 2 mL 鹽酸，加熱回流 30 分鐘，冷卻至室溫。取溶液轉移於 15-mL 離心管中，離心 5 分鐘(約  $2700 \times g$ )，棄去上清液，合併殘渣，加甲醇 20 mL，轉移於 25-mL 量瓶中，加甲醇至刻度，用 0.45- $\mu\text{m}$  微孔濾膜(PTFE)濾過，即得。

### 操作程序

照薄層色譜法 [附錄 IV (A)] 進行。分別吸取刺囊酸、齊墩果酸對照品溶液和供試品溶液各 4  $\mu\text{L}$ ，點於同一硅膠  $F_{254}$  薄層板上。將薄層板置雙槽層析缸一槽中，加上述新製備的展開劑於另一槽內，預先飽和 15 分鐘，再將展開劑小心傾入置薄層板的槽中，展開約 7 cm，取出，標記溶劑前沿，晾乾。均勻噴上顯色劑，在約 105°C 加熱，直至斑點或條帶清晰可見(約 5-10 分鐘)。置紫外光 (366 nm) 下檢視，並計算  $R_f$  值。

金櫻子

Rosae Laevigatae Fructus

Buddlejae Flos

密蒙花

Gentianae Macrophyllae Radix

秦艽

覆盆子

Rubi Fructus

皂角刺 Gleditsiae Spina

Celosiae Cristatae Flos

雞冠花

Sennae Folium

番瀉葉

Gleditsiae Fructus Abnormalis

鬱金 Curcumae Radix

豬牙皂

沙苑子 Astragali Complanati Semen

川棟子

Toosendan Fructus

Solidaginis Herba

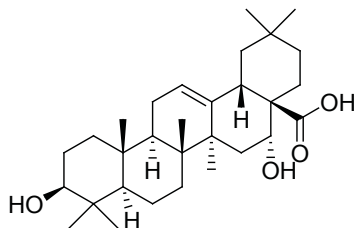
一枝黃花

Cyathulae Radix

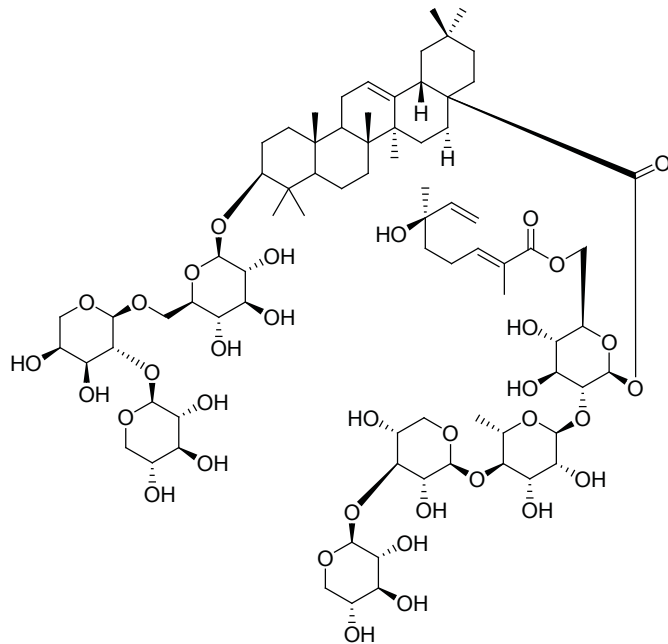
川牛膝

豬牙皂

(i)



(ii)



(iii)

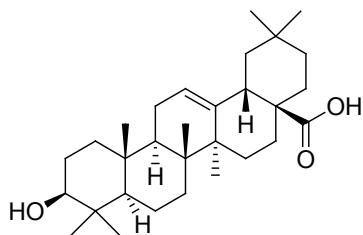


圖 4 化學結構式 (i) 刺囊酸 (ii) 皂莢皂苷 A (iii) 齊墩果酸

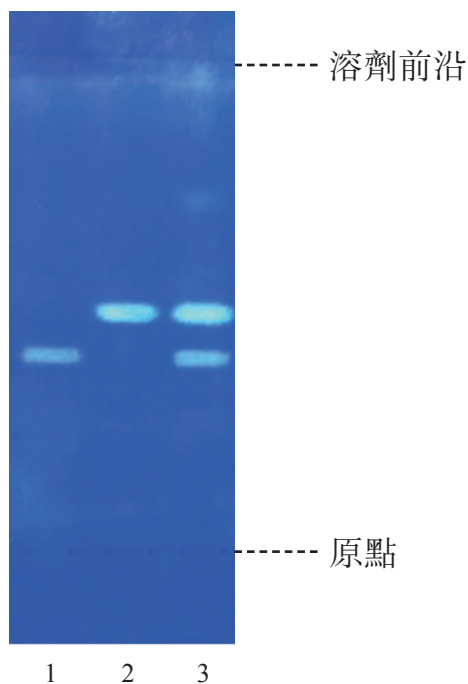


圖 5 豬牙皂提取液對照薄層色譜圖(顯色後在紫外光 366 nm 下檢視)

1. 刺囊酸對照品溶液 2. 齊墩果酸對照品溶液 3. 供試品溶液

供試品色譜應顯出與刺囊酸和齊墩果酸色澤相同、 $R_f$  值相應的特徵斑點或條帶(圖 5)。

### 4.3 高效液相色譜指紋圖譜法(附錄 XII)

#### 對照品溶液

皂莢皂苷 A 對照品溶液 *Std-FP* (200 mg/L)

取皂莢皂苷 A 對照品(圖 4) 1.0 mg，溶解於 5 mL 甲醇中。

#### 供試品溶液

取本品粉末 0.1 g，置 50-mL 錐形瓶中，加 25% 甲醇 10 mL，超聲(100 W)處理 30 分鐘，用 0.45- $\mu\text{m}$  微孔濾膜(PTFE)濾過，即得。

#### 色譜系統

液相色譜：二極管陣列檢測器，檢測波長 210 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠(5  $\mu\text{m}$ ) 填充柱；流速約 1.0 mL/min。色譜洗脫程序如下(表 1)：



表 1 色譜洗脫條件

時間 (分鐘)	乙腈 (%, v/v)	水 (%, v/v)	洗脫
0 – 60	25 → 40	75 → 60	綫性梯度

### 系統適用性要求

吸取皂莢皂苷 A 對照品溶液 Std-FP 10 μL，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：皂莢皂苷 A 的峰面積相對標準偏差應不大於 5.0%；皂莢皂苷 A 峰的保留時間相對標準偏差應不大於 2.0%；理論塔板數按皂莢皂苷 A 峰計算應不低於 100000。

供試品測試中 4 號峰與鄰近峰之間的分離度應不低於 1.0 (圖 6)。

### 操作程序

分別吸取皂莢皂苷 A 對照品溶液 Std-FP 和供試品溶液各 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。測定對照品溶液 Std-FP 色譜圖中皂莢皂苷 A 峰的保留時間，及供試品溶液色譜圖中 4 個特徵峰(圖 6)的保留時間。在相同液相色譜條件下，與相對照品溶液 Std-FP 色譜圖中皂莢皂苷 A 峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中皂莢皂苷 A 峰。二色譜圖中皂莢皂苷 A 峰的保留時間相差應不大於 2.0%。按附錄 XII 公式計算特徵峰的相對保留時間。

豬牙皂提取液 4 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍見表 2。

表 2 豬牙皂提取液 4 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	0.60	± 0.04
2	0.79	± 0.03
3	0.94	± 0.03
4 (指標成份峰，皂莢皂苷 A)	1.00	-

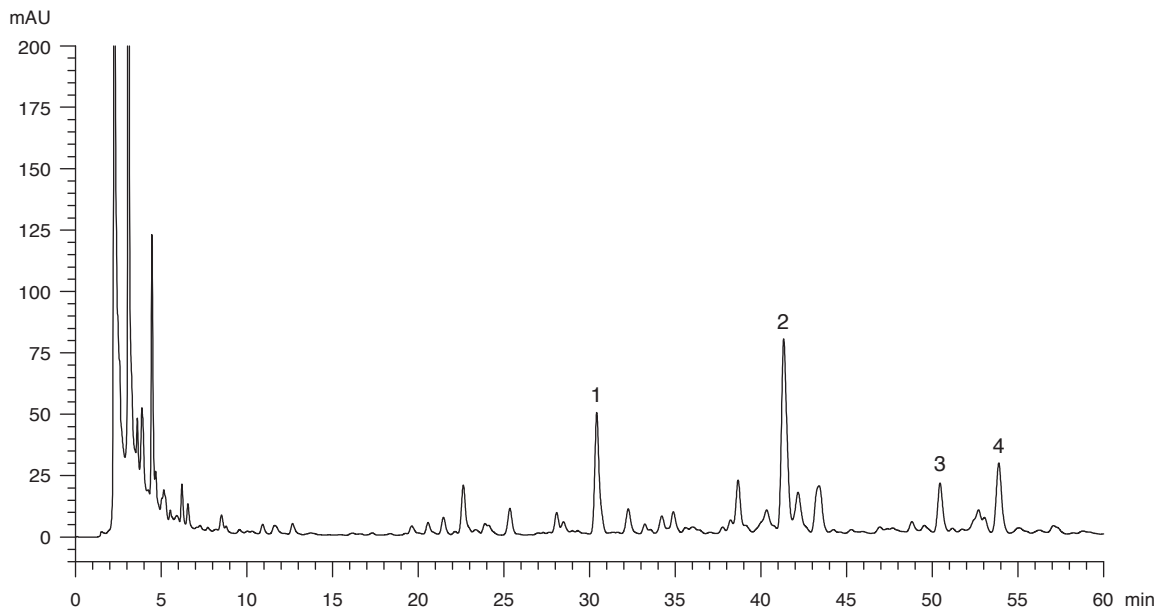


圖 6 豬牙皂提取液對照指紋圖譜

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 4 個特徵峰(圖 6)。

## 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 1.0%。

5.6 灰分(附錄 IX)

總灰分：不多於 4.5%。

酸不溶性灰分：不多於 0.5%。

## 5.7 水分 (附錄 X)

烘乾法：不多於 14.0%。

## 6. 浸出物 (附錄 XI)

水溶性浸出物 (冷浸法)：不少於 35.0%。

醇溶性浸出物 (冷浸法)：不少於 23.0%。

## 7. 含量測定

照附錄 IV (B) 進行。

### 對照品溶液

刺囊酸和齊墩果酸混合對照品儲備液 *Std-Stock* (刺囊酸 400 mg/L 和齊墩果酸 500 mg/L)

精密稱取刺囊酸對照品 4.0 mg 和齊墩果酸對照品 5.0 mg，溶解於 10 mL 甲醇中。

刺囊酸和齊墩果酸混合對照品溶液 *Std-AS*

精密吸取刺囊酸和齊墩果酸混合對照品儲備液適量，以甲醇稀釋製成含刺囊酸分別為 20、40、120、160、240 mg/L 和齊墩果酸分別為 25、50、150、200、300 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 0.5 g，置 250-mL 圓底燒瓶中，加甲醇 25 mL，加熱回流 30 分鐘，冷卻至室溫。取溶液轉移於 50-mL 離心管中，離心 5 分鐘 (約 2700 × g)，精密吸取 10 mL 上清液於 250-mL 圓底燒瓶中，用旋轉蒸發器減壓蒸乾。殘渣溶於 8 mL 50% 乙醇和 2 mL 鹽酸，加熱回流 30 分鐘，冷卻至室溫。取溶液轉移於 15-mL 離心管中，離心 5 分鐘 (約 2700 × g)，棄去上清液，合併殘渣，加甲醇 20 mL，轉移於 25-mL 量瓶中，加甲醇至刻度，用 0.45- $\mu$ m 微孔濾膜 (PTFE) 濾過，即得。

## 色譜系統

液相色譜：二極管陣列檢測器，檢測波長 210 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠(5 μm) 填充柱；流速約 1.0 mL/min。色譜洗脫程序如下(表 3)：

表 3 色譜洗脫條件

時間 (分鐘)	水 (%, v/v)	乙腈 (%, v/v)	洗脫
0 – 10	35	65	等度
10 – 20	35 → 15	65 → 85	綫性梯度
20 – 30	15	85	等度

## 系統適用性要求

將刺囊酸和齊墩果酸混合對照品溶液 Std-AS (刺囊酸 120 mg/L 和齊墩果酸 150 mg/L) 10 μL，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：刺囊酸和齊墩果酸的峰面積相對標準偏差均應不大於 5.0%；刺囊酸峰和齊墩果酸峰的保留時間相對標準偏差均應不大於 2.0%；理論塔板數按刺囊酸峰和齊墩果酸峰計算分別應不低於 13000 和 35000。

供試品測試中刺囊酸峰和齊墩果酸峰分別與其鄰近峰之間的分離度均應不低於 1.5。

## 標準曲綫

將刺囊酸和齊墩果酸系列混合對照品溶液 Std-AS 各 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。分別以刺囊酸和齊墩果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 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。與刺囊酸和齊墩果酸混合對照品溶液 Std-AS 色譜圖中二成份峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中刺囊酸峰和齊墩果酸峰。二色譜圖中刺囊酸和齊墩果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刺囊酸和齊墩果酸的濃度(mg/L)，並計算樣品中刺囊酸和齊墩果酸的百分含量。

## 限度

按乾燥品計算，本品含刺囊酸(C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>)和齊墩果酸(C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>)的總量不少於 3.1%。