

皂莢

(GLEDITSIAE FRUCTUS)

皂莢 MI	2
一、藥材採購及鑑定	2
二、藥材性狀描述（圖1）	2
三、藥材組織顯微鑑別（圖2）	2
四、藥材粉末顯微鑑別（圖3）	3
皂莢 HPLC（藥材）	9
一、材料	9
二、儀器及層析管柱	9
三、實驗藥品及試劑來源	9
四、方法	9
五、結果	13
皂莢 TLC	31
一、方法	31
二、萃法選擇及濃度測試	32
三、溶媒系統選擇	33
四、觀察方式選擇	34
五、十批皂莢藥材樣品檢測	35

皂莢 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皂莢的乾燥成熟果實。

二、藥材性狀描述 (圖 1)

藥材名：皂莢

生藥名：GLEDITSIAE FRUCTUS

英文名：Chinese Honeylocust Fruit

基原：本品為豆科 Leguminosae 植物皂莢 *Gleditsia sinensis* Lam. 之乾燥成熟果實。習稱「皂角」。

採收加工：於秋末果實成熟後採收，除去雜質，乾燥即得。

藥材性狀：本品呈扁長條狀或劍鞘狀，略彎曲，於種子處稍隆起，長 12~25 cm，寬 2~4 cm，厚 1.0~1.5 cm；表面紫棕色或深棕色，被灰白色蠟粉，擦去後有光澤，頂端銳，基部漸狹，有短果柄或果柄痕，兩側有明顯的縱稜線，搖之有響聲；質硬，斷面黃色，纖維性，並可見疏鬆的絲網狀結構。種子多數，卵圓形，長 1.0~1.4 cm，直徑 8 mm，黃棕色，光滑。氣特異，具強烈刺激性，易引起噴嚏，味辛辣。

生長分佈：落葉喬木，高可達 30 公尺。喜陽光充足、溫暖濕潤之環境，適應性強，耐蔭、耐旱、耐寒，對土壤要求不嚴，耐鹽鹼，以排水良好、深厚、肥沃的砂質壤土為宜。花期 3~5 月，果熟期 9~12 月，原產於中國，分布於東北、華北、華東、華南以及四川、貴州等地，現今歐洲、南亞等地亦有引種栽培。藥材主產於中國山東及四川。

三、藥材組織顯微鑑別 (圖 2)

果實：

1. 本品中部橫切面，外果皮由 1 層類長方形的表皮細胞組成，外被厚角質層，偶可見氣孔及皮孔。
2. 中果皮寬，外側為 4~5 列薄壁細胞，最外側 1 列細胞常含有紅棕色內容物。
3. 薄壁細胞內有 3~9 列石細胞排列成環帶。
4. 石細胞環帶下方有並立型維管束環列，木質部導管細小，有少數纖維。靠近背、腹縫線處有較大型維管束及纖維束。
5. 纖維束內、外側及束間區域有時可見石細胞散布。
6. 維管束內側為數列薄壁細胞，有時可見石細胞。

7. 中果皮最內側為數列石細胞及橫向或斜向排列纖維束，排列成環帶。
8. 內果皮為橫向及斜向排列的薄壁細胞，且常有大空隙。
9. 草酸鈣簇晶散佈於薄壁細胞中。

種子：

1. 本品橫切面呈橢圓形，外種皮為 1 列柵狀細胞，狹長柱狀，外被厚角質層。
2. 柵狀細胞上部 1/3 胞腔不含分泌物，下部 2/3 胞腔內含黃色分泌物，上部 1/3 處有一條光輝帶。
3. 中種皮為 1 列支持細胞，兩端膨大，中央漸窄，呈啞鈴狀。
4. 內種皮為 10 數列厚壁細胞，細胞橢圓形或類圓形，向內漸小。
5. 內種皮橫切面長軸兩端中各有一個維管束。
6. 內種皮最內側為 1 列薄壁細胞。
7. 胚乳細胞淡黃色，長條形或多角形，排列稀疏。
8. 子葉細胞呈類方形或類多角形，內含豐富油滴及糊粉粒，並可見少數草酸鈣小方晶。

四、藥材粉末顯微鑑別 (圖 3)

1. 本品粉末黃棕色。
2. 果皮表皮細胞紅棕色，表面觀多角形，壁較厚，稀可見氣孔。
3. 石細胞眾多，細胞類圓形、類方形、長圓形、梭形或不規則長條形，有的邊緣凹凸或短分枝狀，長至 160 μm ，直徑 25~51 μm ，壁厚 10~24 μm ，層紋可見，孔溝大多明顯，胞腔較小，常含有棕色物。
4. 厚壁木化孔紋細胞方形或長方形，紋孔明顯，常含有草酸鈣方晶。
5. 纖維長梭形，直徑 10~30 μm ，壁厚 5~12 μm ，木質化，常伴有較小的類方形或長方形厚壁細胞。
6. 草酸鈣方晶直徑 5~20 μm ，常分布於厚壁細胞中。
7. 草酸鈣簇晶直徑 10~25 μm ，常散布於薄壁細胞中。
8. 導管細小，多為螺紋導管，直徑 8~15 μm 。
9. 種皮柵狀細胞側面觀長 170~410 μm ，光輝帶位於中間偏外 1/3 或 1/2 處，下部常有支持細胞伴隨，偏光顯微鏡下呈亮黃色至多彩色。



圖 1A 皂莢藥材圖



圖 1B 皂莢飲片圖

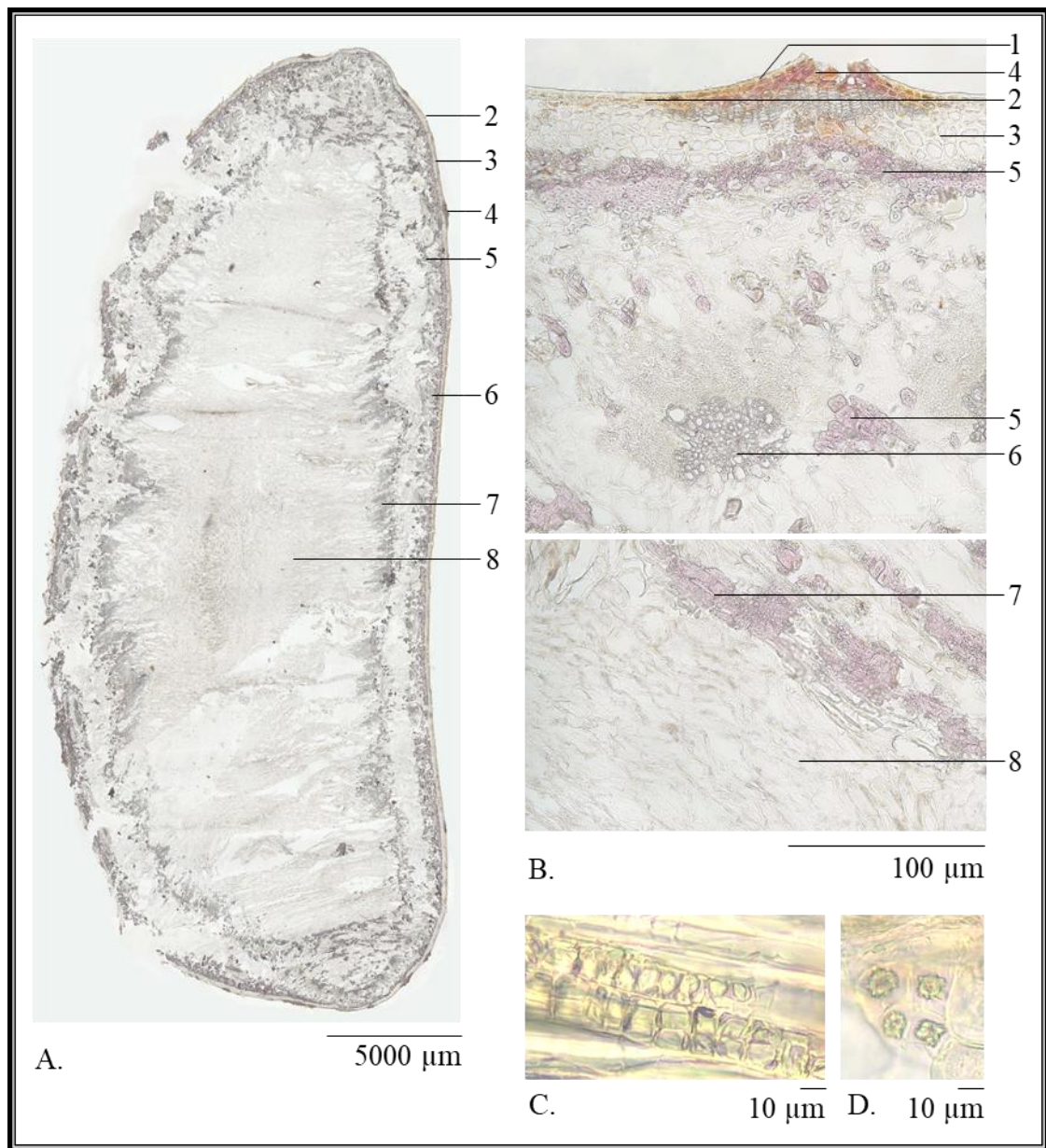


圖 2A 皂莢中部橫切面顯微特徵圖

A.橫切面圖 B.橫切面放大圖 C.草酸鈣方晶 D.草酸鈣簇晶

1.角質層 2.外表皮 3.中果皮薄壁細胞 4.皮孔 5.石細胞群 6.維管束

7.石細胞及纖維束環帶 8.薄壁細胞

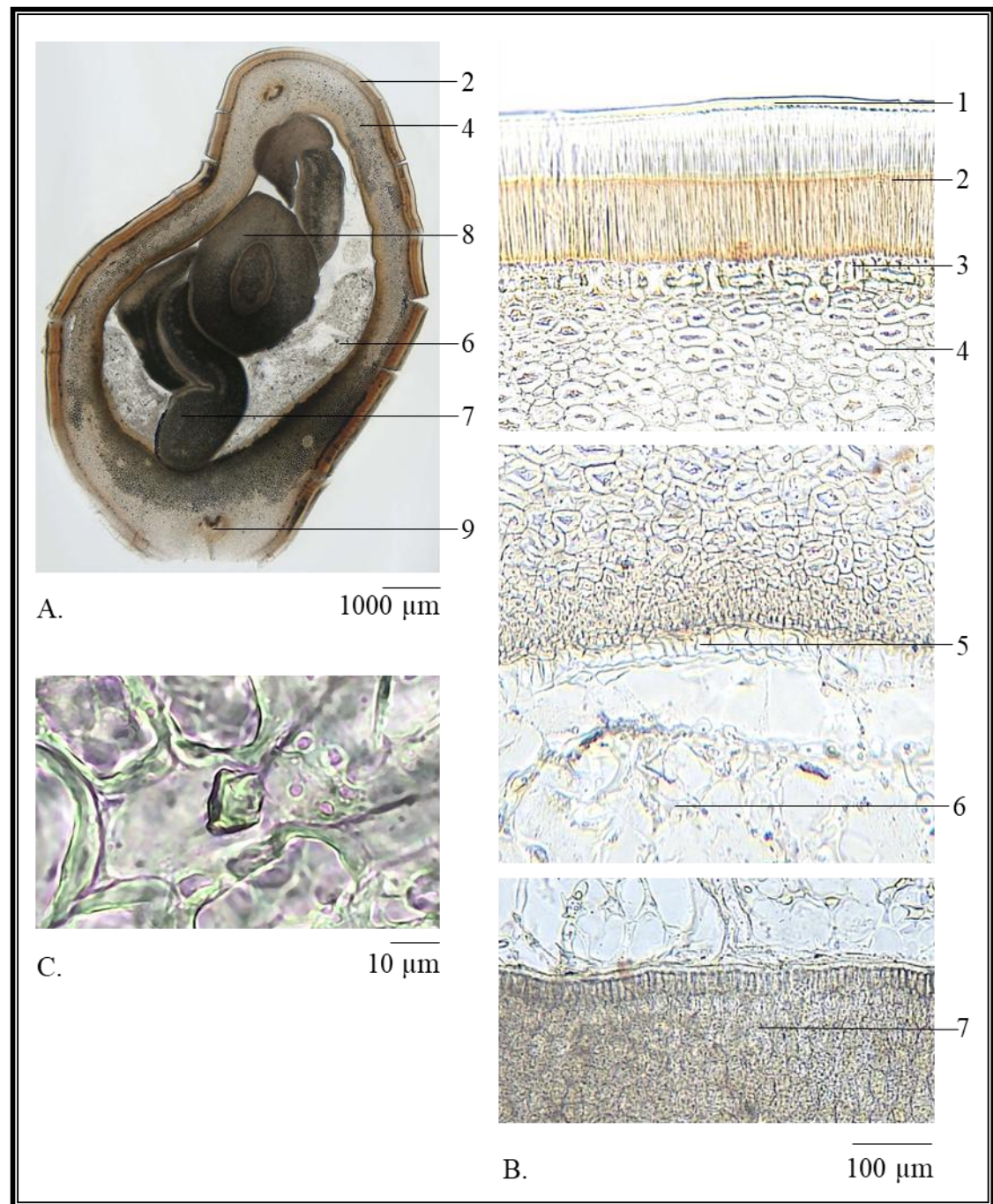


圖 2B 皂莢種子橫切面顯微特徵圖

A.橫切面圖 B.橫切面放大圖 C.草酸鈣方晶

1.角質層 2.種皮柵狀細胞 3.支持細胞 4.厚壁細胞 5.內種皮薄壁細胞

6.胚乳 7.子葉 8.胚 9.維管束

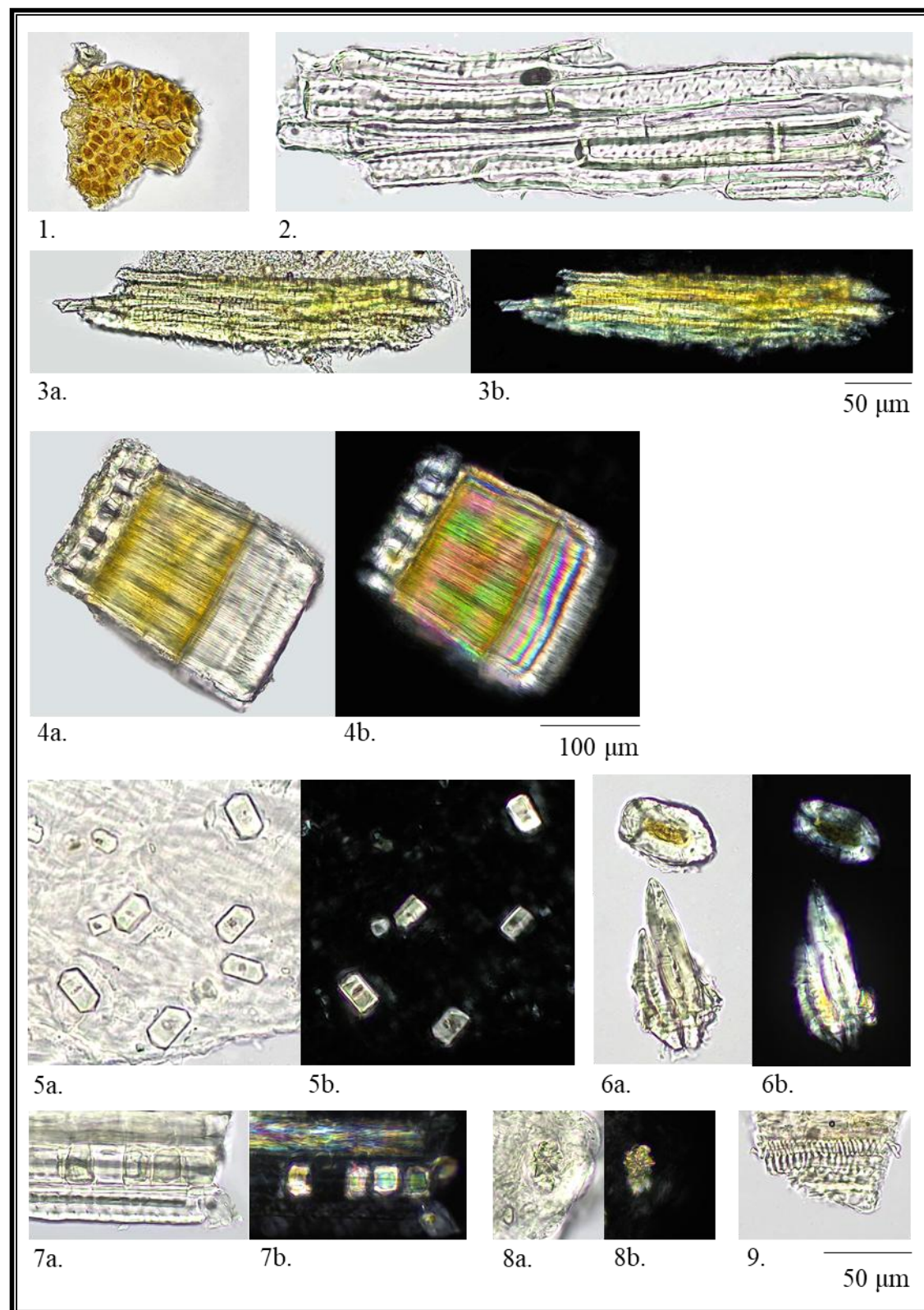


圖 3 皂莢粉末顯微特徵圖

a. 光學顯微鏡下特徵 b. 偏光顯微鏡下特徵

1. 果皮表皮細胞 2. 厚壁木化孔紋細胞 3. 纖維 4. 種皮柵狀細胞及支持細胞
5. 草酸鈣方晶 6. 石細胞 7. 含晶厚壁細胞 8. 草酸鈣簇晶 9. 螺紋導管

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。155 頁。
2. 張永勳、何玉鈴(主編)(2023)。臺灣中藥典圖鑑(第二版)。臺北市：衛生福利部，145 頁。
3. 張永勳、何玉鈴(主編)(2015)。臺灣市售易混淆中藥鑑別圖鑑。臺北市：衛生福利部，292~294 頁。
4. 國家藥典委員會(2025)。中華人民共和國藥典 2025 年版一部。北京：中國醫藥科技出版社。23 頁。
5. 肖培根(主編)(2002)。新編中藥志第二卷。北京：化學工業出版社。579~583 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。29 頁。
7. 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。392 頁。
8. 黃璐琦、姚霞(主編)(2020)。新編中國藥材學第二卷。中國醫藥科技出版社。6~10 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。143~144 頁。
10. 王滿恩、趙昌(主編)(2019)。飲片驗收經驗。山西科學技術出版社。28 頁。
11. 黃璐琦(主編)(2018)。中國中藥材種子原色圖典。海峽出版發行集團·福建科學技術出版社。162~163 頁。
12. 徐國鈞、徐珞(主編)(1994)。常用中藥材品種整理和質量研究第二冊。福建科學技術出版社。729~747 頁。
13. 艾鐵民(主編)(2022)。中國藥典中藥材及原植物志。北京：中國醫藥科技出版社。29 頁。
14. 陳代賢、郭月秋(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。18~24 頁。

皂莢(GLEDITSIAE FRUCTUS ABNORMALIS)

一、材料

購置於臺灣各地皂莢藥材共 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、Thermostatted column compartment、Diode-Array Detector；層析管柱 SHIMADZU shim-pack GIST (4.6 × 250 mm, 5 μm)。

(二) UPLC 儀器及層析管柱

Shimadzu LC-2060C 3D, 包含 Quaternary pump、Autosampler、Thermostatted column compartment、Diode-Array Detector；層析管柱 SHIMADZU shim-pack GIST (2.1 × 100 mm, 1.9 μm)。

三、實驗藥品及試劑來源

(一) 試劑

甲醇(HPLC grade)購置於友和貿易股份有限公司；鹽酸(37%)購置於台灣默克有限公司。

(二) 對照標準品

刺囊酸(Echinocystic acid) CAS No. 510-30-5, 純度為 98.52%, Lot No. 25042305, 普思生物科技有限公司(購於昇漢科技有限公司)。齊墩果酸(Oleanolic acid) CAS No. 508-02-1, 純度為 98.2%, Lot No. 5SLHF-PY, 購於立方科技公司。

四、方法

(一) 最佳萃取溶媒與條件評估

取本品粉末 4 份，每份準確稱取約 0.5 g，置 100 mL 圓底燒瓶中，準確加入 20 mL 50%乙醇和 5 mL 鹽酸、22.5 mL 50%乙醇和 2.5 mL 鹽酸、20 mL 甲醇和 5 mL 鹽酸、22.5 mL 甲醇和 2.5 mL 鹽酸，加熱迴流 30 分鐘，冷卻後以 No. 1 濾紙過濾，取濾液移入 25 mL 之容量瓶中，加入溶媒至刻度；另再取本品粉末 1 份，準確稱取約 0.5 g，置 100 mL 圓底燒瓶中，加甲醇 25 mL，加熱迴流 30 分鐘，冷卻後，取溶液轉移於 50 mL 離心管中，離心 10 分鐘(約 4000 × g)，精密吸取 10 mL 上清液進行濃縮，濃縮物溶於 8 mL 50%乙醇和 2 mL 鹽酸，加熱迴流 30 分鐘，冷卻後，取溶液移入 25 mL 離心管中，離心 10 分鐘(約 4000 × g)，棄去上清液，沉澱物加甲醇 20 mL，移入 25 mL 之容量瓶中，加入甲醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe

filter, PVDF 0.45 μ m)，即得。每針 10 μ L 注入 HPLC，以所測得進注量之刺囊酸及齊墩果酸最大波峰面積為最佳皂莢藥材萃取溶媒條件（第五份樣品評估峰面積，為進注量之峰面積*2.5）。（皂莢與豬牙皂具有非常高的相似性，因此採用豬牙皂的最佳萃取溶媒及條件評估方法及收據。）

（二）對照標準品溶液

1. 準確稱取對照標準品刺囊酸 5.0mg，加 10 mL 的甲醇製成每 1 mL 含刺囊酸 500 μ g 的對照標準品儲備溶液，並以甲醇稀釋至刺囊酸 100 μ g/mL 製成對照標準品溶液。
2. 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 μ g 的對照標準品儲備溶液，並以甲醇稀釋至齊墩果酸 100 μ g/mL 製成對照標準品溶液。

（三）檢品溶液

準確稱取本品粉末(過第 20 號篩網)約 0.5 g，置 100 mL 圓底燒瓶中，加甲醇 25 mL，加熱迴流 30 分鐘，冷卻後，取溶液轉移於 50 mL 離心管中，離心 10 分鐘(約 4000 $\times$ g)，精密吸取 10 mL 上清液進行濃縮，濃縮物溶於 8 mL 50%乙醇和 2 mL 鹽酸，加熱迴流 30 分鐘，冷卻後，取溶液移入 25 mL 離心管中，離心 10 分鐘(約 4000 $\times$ g)，棄去上清液，沉澱物加甲醇 20 mL，移入 25 mL 之容量瓶中，加入甲醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PVDF 0.45 μ m)，即得。

（四）測定法

分別準確吸取對照標準品溶液、檢品溶液 10 μ L，注入 HPLC，測定，用標準曲線計算檢品溶液中刺囊酸及齊墩果酸的含量，即得。

（五）檢量線

1. 準確吸取刺囊酸對照標準品儲備液適量(500 μ g/mL)，以甲醇稀釋成含刺囊酸分別為 450、300、150、100、50、25 μ g/mL 的對照標準品溶液。以上溶液各取 10 μ L 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. 準確吸取齊墩果酸對照標準品儲備液適量(500 μ g/mL)，以甲醇稀釋成含齊墩果酸分別為 450、300、150、100、50、25 μ g/mL 的對照標準品溶液。以上溶液各取 10 μ L 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 。

(六) 精密度試驗

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

(七) 重複性與穩定性試驗

1. 重複性：取同一批市售皂莢藥材粉末，依皂莢藥材檢品溶液製備方法平行製備 5 份皂莢藥材檢品溶液，進樣測定，以刺囊酸及齊墩果酸的含量(%)為指標，求出相對標準差。
2. 穩定性：取同一批市售皂莢藥材粉末，依皂莢藥材檢品溶液製備方法製備皂莢藥材檢品溶液，分別在 0、2、4、8、24 小時進樣測定，以刺囊酸及齊墩果酸的含量為指標，求出相對標準差。

(八) 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。

(九) 添加回收率試驗

取已知刺囊酸及齊墩果酸含量的皂莢藥材粉末 5 份，每份準確稱取約 0.2 g，置 100 mL 圓底燒瓶中，加甲醇 25 mL，加熱迴流 30 分鐘，冷卻後，取溶液轉移於 50 mL 離心管中，離心 10 分鐘(約 $4000 \times g$)，精密吸取 10 mL 上清液進行濃縮，濃縮物溶於 8 mL 50%乙醇和 2 mL 鹽酸，加熱迴流 30 分鐘，冷卻後，取溶液移入 25 mL 離心管中，離心 10 分鐘(約 $4000 \times g$)，棄去上清液，沉澱物加甲醇 20 mL，並分別加入 1.0 mg 及 0.5 mg 的刺囊酸及齊墩果酸，移入 25 mL 之容量瓶中，並按檢品溶液製備方法操作測定。

(十) HPLC 分析條件

1. 層析管：SHIMADZU shim-pack GIST (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：40 °C
5. 注入量：10 μL
6. 移動相：

時間(min)	甲醇(%)	水(%)
0	70	30
40	70	30

(十一) 臺灣市售皂莢藥材含量測定

取 10 批市售皂莢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 公式計算樣品刺囊酸及齊墩果酸的百分比含量。

(十二) 皂莢檢品之 UPLC 分析條件

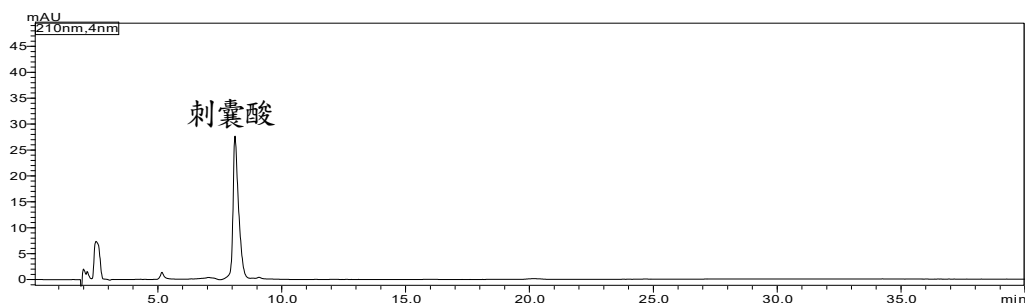
1. 層析管：SHIMADZU Shim-pack Scepter (2.1 x 100 mm, 1.9 μm)
2. 檢測波長：UV 210 nm
3. 流速：0.3 mL/min
4. 管柱溫度：40 °C
5. 注入量：1 μL
6. 移動相：

時間(min)	甲醇(%)	水(%)
0	70	30
15	70	30

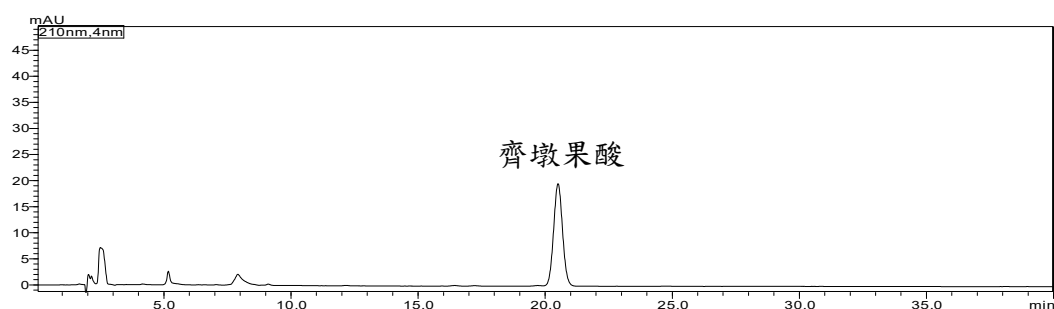
五、結果

(一) 對照標準品刺囊酸之 HPLC 層析

於滯留時間 8.11 分鐘處顯示刺囊酸對照標準品波峰(圖一);於滯留時間 20.4 分鐘處顯示齊墩果酸對照標準品波峰(圖二)。



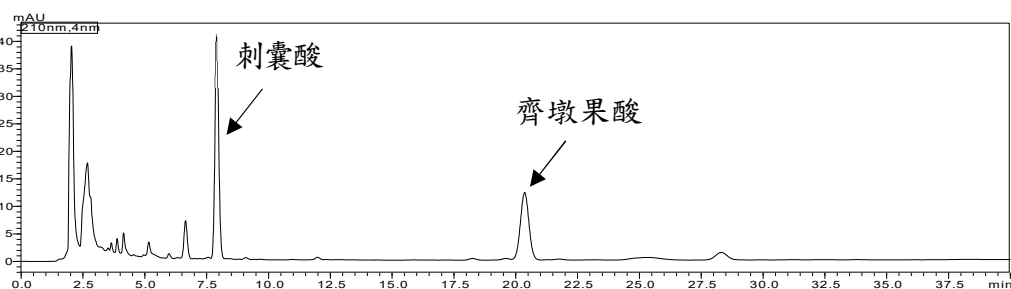
圖一、刺囊酸對照標準品溶液之 HPLC 層析圖



圖二、齊墩果酸對照標準品溶液之 HPLC 層析圖

(二) 市售皂莢藥材檢品之 HPLC 層析

於滯留時間 7.95 與 20.4 分鐘處顯示皂莢藥材檢品中刺囊酸及齊墩果酸波峰(圖三)。刺囊酸及齊墩果酸分離率(R)分別為 4.5 及 16, 拖尾因子(T) 均為 1.0, 均在系統適用性要求內。



圖三、市售皂莢藥材檢品之 HPLC 層析圖

表一、刺囊酸與齊墩果酸之分離率與拖尾因子

	刺囊酸	齊墩果酸
分離率	4.5	16
拖尾因子	1.0	1.0

(三) 最佳萃取溶媒與條件評估

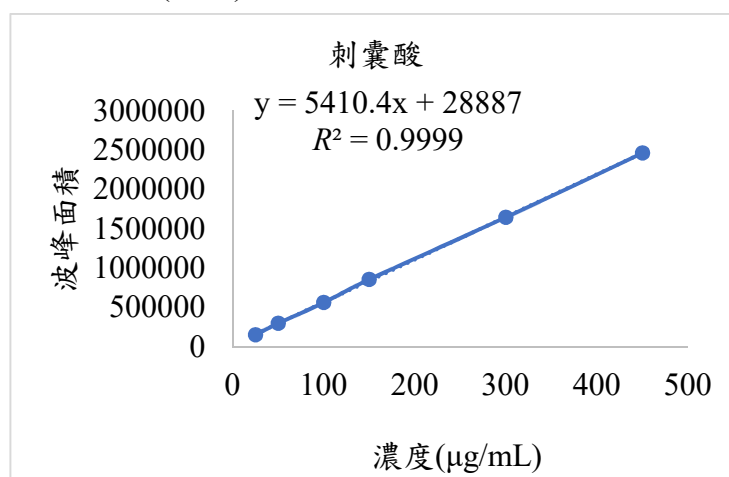
雖然 20 mL 甲醇和 5 mL 鹽酸，經由加熱迴流條件所得到的刺囊酸及齊墩果酸的波峰面積最大(第 3 項)，但是刺囊酸及齊墩果酸的波峰旁有其他化合物干擾，如果採用加甲醇 25 mL，加熱迴流後，再進行加酸水解的操作，刺囊酸及齊墩果酸的波峰旁就沒有其他化合物干擾，因此最終選擇最後 1 種萃取溶媒與條件。

表二、不同萃取溶媒與條件評估

溶媒	刺囊酸波峰面積	齊墩果酸波峰面積	最佳萃取
20 mL 50%乙醇和 5 mL 鹽酸	646813	N.D	
22.5 mL 50%乙醇和 2.5 mL 鹽酸	971628	99388	
20 mL 甲醇和 5 mL 鹽酸	1399638	1157117	
22.5 mL 甲醇和 2.5 mL 鹽酸	950775	713284	
25 mL 甲醇，再 8 mL 50%乙醇和 2 mL 鹽酸	1073115	1224265	√

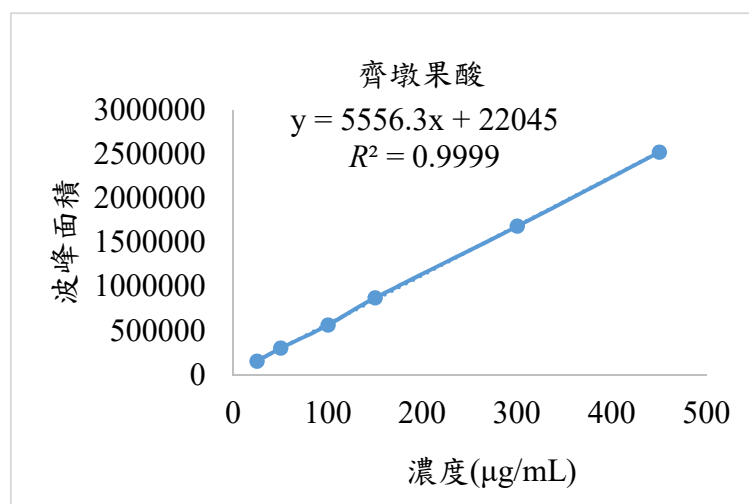
(四) 對照標準品刺囊酸、齊墩果酸檢量線

經不同濃度刺囊酸(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 $y = 5410.4x + 28887$ ， $R^2 = 0.9999$ ，顯示濃度在 25–450 $\mu\text{g/mL}$ 有良好的線性關係(圖四)。



圖四、刺囊酸之檢量線圖

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 $y = 5556.3x + 22045$ ， $R^2 = 0.9999$ ，顯示濃度在 25–450 $\mu\text{g/mL}$ 有良好的線性關係(圖五)。



圖五、齊墩果酸之檢量線圖

表三、刺囊酸及齊墩果酸之檢量線方程式

對照標準品	濃度(µg/mL)	線性回歸方程式	R^2
刺囊酸	25–450	$y = 5410.4x + 28887$	0.9999
齊墩果酸	25–450	$y = 5556.3x + 22045$	0.9999

(五) 精密度試驗

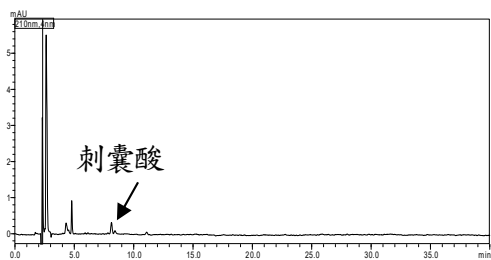
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的精密度良好，刺囊酸及齊墩果酸精密度之相對標準差分別為 0.67% 與 0.20%，均在系統適用性要求內。

(六) 重複性與穩定性試驗

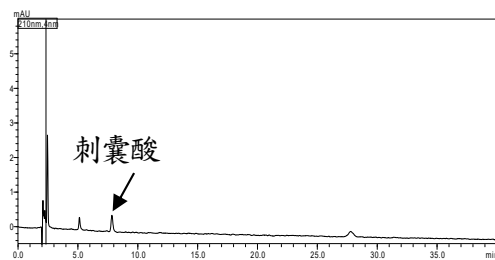
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的重複性良好，刺囊酸及齊墩果酸重複性之相對標準差分別為 0.26% 及 0.36%，均在系統適用性要求內。刺囊酸及齊墩果酸在 24 小時內穩定，穩定性相對標準差分別為 0.22% 及 0.07%，變化差異小，若所有樣品分析都在 24 小時內完成，則無太大差異。

(七) 偵測極限與定量極限試驗

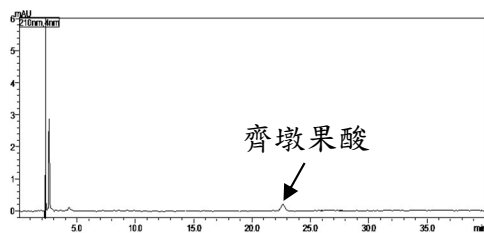
刺囊酸偵測極限為 0.10 µg/mL (圖六)，定量極限為 0.50 µg/mL (圖七)。齊墩果酸偵測極限為 0.25 µg/mL (圖八)，定量極限為 0.50 µg/mL (圖九)。



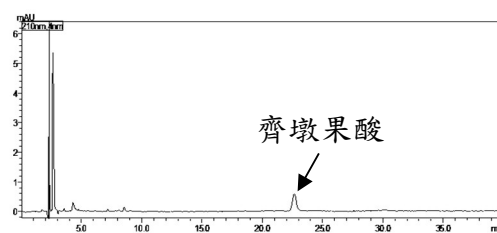
圖六、刺囊酸之偵測極限層析圖



圖七、刺囊酸之定量極限層析圖



圖八、齊墩果酸之偵測極限層析圖



圖九、齊墩果酸之定量極限層析圖

表四、各項檢驗分析

檢測項目	刺囊酸		齊墩果酸	
	濃度	R.S.D. (%)	濃度	R.S.D. (%)
精密度 (n=5)	100 µg/mL	0.67	100 µg/mL	0.20
重複性 (n=5)	檢品溶液(No.3)	0.26	檢品溶液(No.3)	0.36
穩定性 (n=5)	檢品溶液(No.3)	0.22	檢品溶液(No.3)	0.07
偵測極限 (n=1)	0.10 µg/mL	-	0.25 µg/mL	-
定量極限 (n=1)	0.25 µg/mL	-	0.50 µg/mL	-

(八) 添加回收率試驗

刺囊酸平均添加回收率為 98.9%，相對標準偏差為 1.63% (表五)。

表五、刺囊酸添加回收率

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	0.2004	0.9365	1.0	1.9418	100.53	98.90	1.63
2	0.2007	0.9356	1.0	1.9342	99.87		
3	0.2002	0.9351	1.0	1.9293	99.42		
4	0.2003	0.9351	1.0	1.8992	96.41		
5	0.2004	0.9360	1.0	1.9190	98.29		

齊墩果酸平均添加回收率為 93.9%，相對標準偏差為 1.63% (表六)。

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	0.2004	0.4355	0.5	0.9102	94.94	93.85	1.63
2	0.2007	0.4350	0.5	0.9066	94.32		
3	0.2002	0.4348	0.5	0.9029	93.61		
4	0.2003	0.4348	0.5	0.8914	91.31		
5	0.2004	0.4353	0.5	0.9105	95.05		

(九) 臺灣市售皂莢藥材含量測定

10 批皂莢藥材之含量測定結果(乾燥品)如表七所示，刺囊酸的含量為 0.457–1.767%，齊墩果酸的含量為 0.394–0.955%，刺囊酸與齊墩果酸的總含量為 0.851–2.613%，建議刺囊酸與齊墩果酸的總含量不得少於 2.20%。理論板數按刺囊酸波峰計算應不低於 5000 (實際值為 13585)，按齊墩果酸波峰計算應不低於 5000 (實際值為 16178)。

表七、臺灣市售皂莢藥材檢品之刺囊酸與齊墩果酸的含量

藥材編號 (No.)	刺囊酸含量 (%)	齊墩果酸含量 (%)	刺囊酸與齊墩果酸 總含量(%)
1 (NA)	1.767	0.846	2.613
2 (NF2)	0.457	0.394	0.851
3 (CA1)	1.050	0.651	1.701
4 (SUA)	0.765	0.478	1.243
5 (NF1)	1.164	0.570	1.734
6 (NRB)	0.580	0.541	1.122
7 (SK3)	0.691	0.955	1.646
8 (SGC)	0.463	0.606	1.069
9 (SA)	0.937	0.604	1.540
10 (SC)	0.951	0.914	1.865
平均值±S.D.	0.882±0.374	0.656±0.179	1.538±0.479

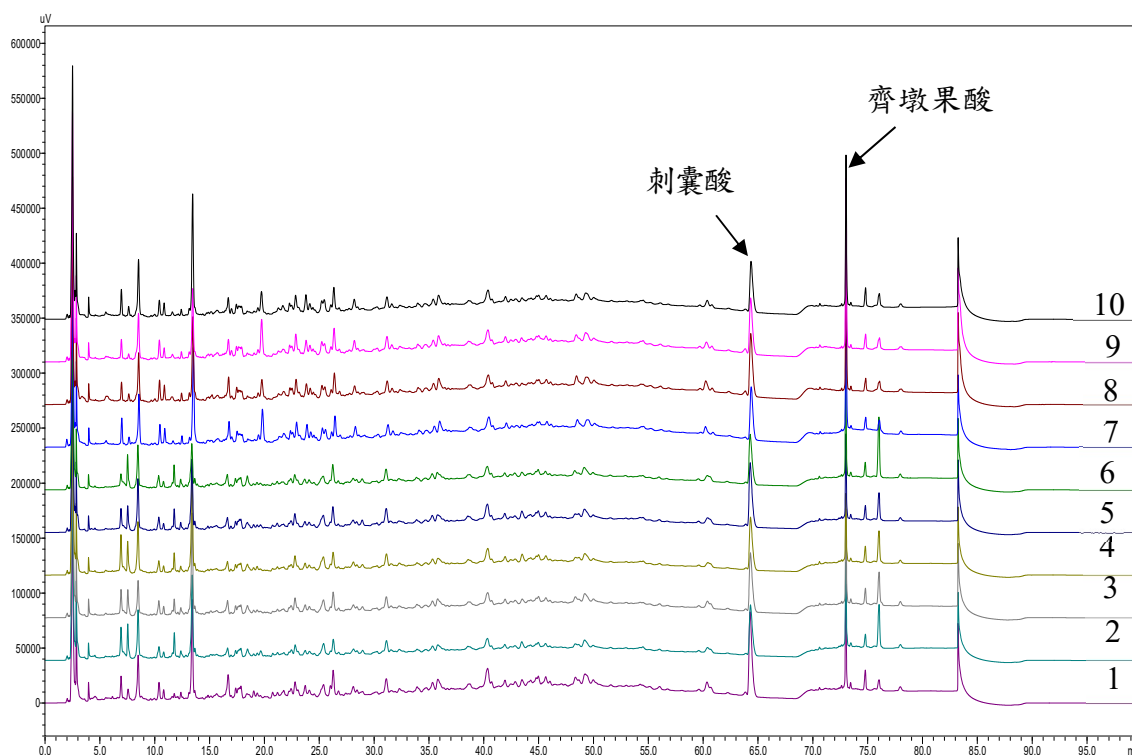
(十) 皂莢藥材之 HPLC 指紋圖譜的建立

準確稱取本品粉末(過第 20 號篩網)約 0.5 g，置 100 mL 圓底瓶中，準確加入 20 mL 甲醇和 5 mL 鹽酸，加熱迴流 30 分鐘，冷卻後，取溶液轉移於 50 mL 離心管中，離心 10 分鐘(約 $4000 \times g$)，取上清液移入 10 mL 之容量瓶中，加入甲醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PVDF 0.45 μm)，即得。

取 10 批市售皂莢藥材檢品溶液各 10 μL 進樣，進行 HPLC 指紋圖譜的測定。

1. 層析管：SHIMADZU shim-pack GIST (250 $\times$ 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：40 $^{\circ}\text{C}$
5. 注入量：10 μL
6. 移動相：

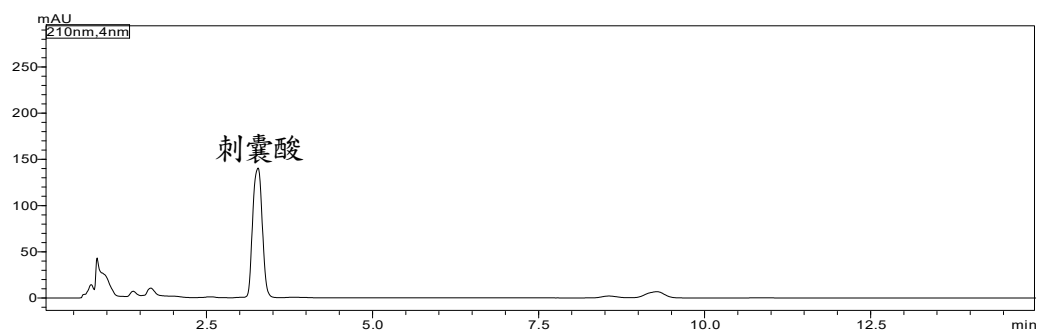
時間(min)	甲醇(%)	水(%)
0	5	95
10	20	80
60	60	40
66	60	40
70	98	2
80	98	2
85	5	95
100	5	95



圖十、10 批皂莢藥材之 HPLC 指紋圖譜

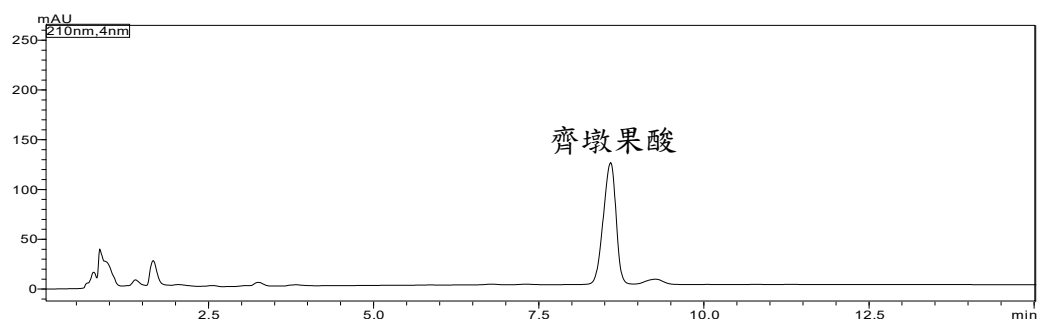
(十一) 對照標準品刺囊酸及齊墩果酸之 UPLC 層析

於滯留時間 3.27 分鐘處顯示刺囊酸對照標準品波峰(圖十一)。



圖十一、刺囊酸對照標準品溶液之 UPLC 層析圖

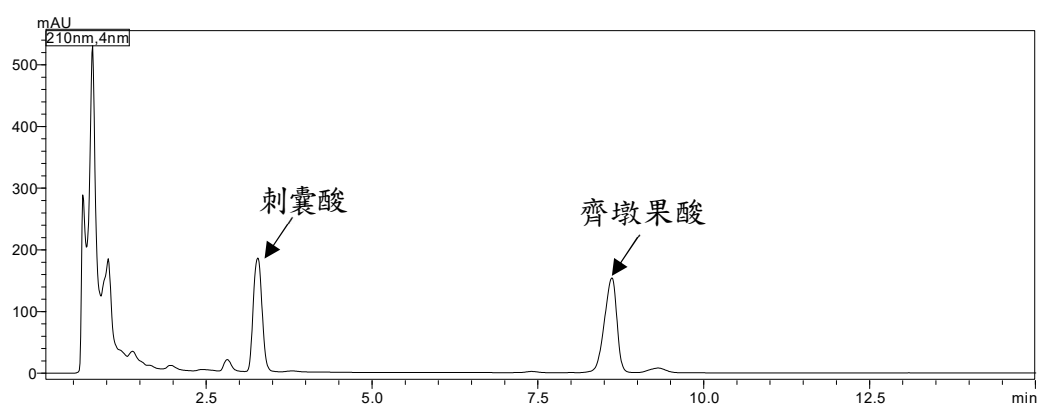
於滯留時間 8.59 分鐘處顯示齊墩果酸對照標準品波峰(圖十二)。



圖十二、齊墩果酸對照標準品溶液之 UPLC 層析圖

(十二) 市售皂莢藥材檢品之 UPLC 層析

於滯留時間 3.29 及 8.61 分鐘處顯示皂莢藥材檢品中刺囊酸及齊墩果波峰(圖十三)。

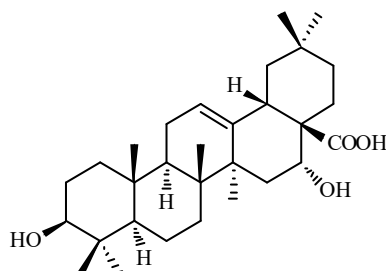


圖十三、市售皂莢藥材檢品之 UPLC 層析圖

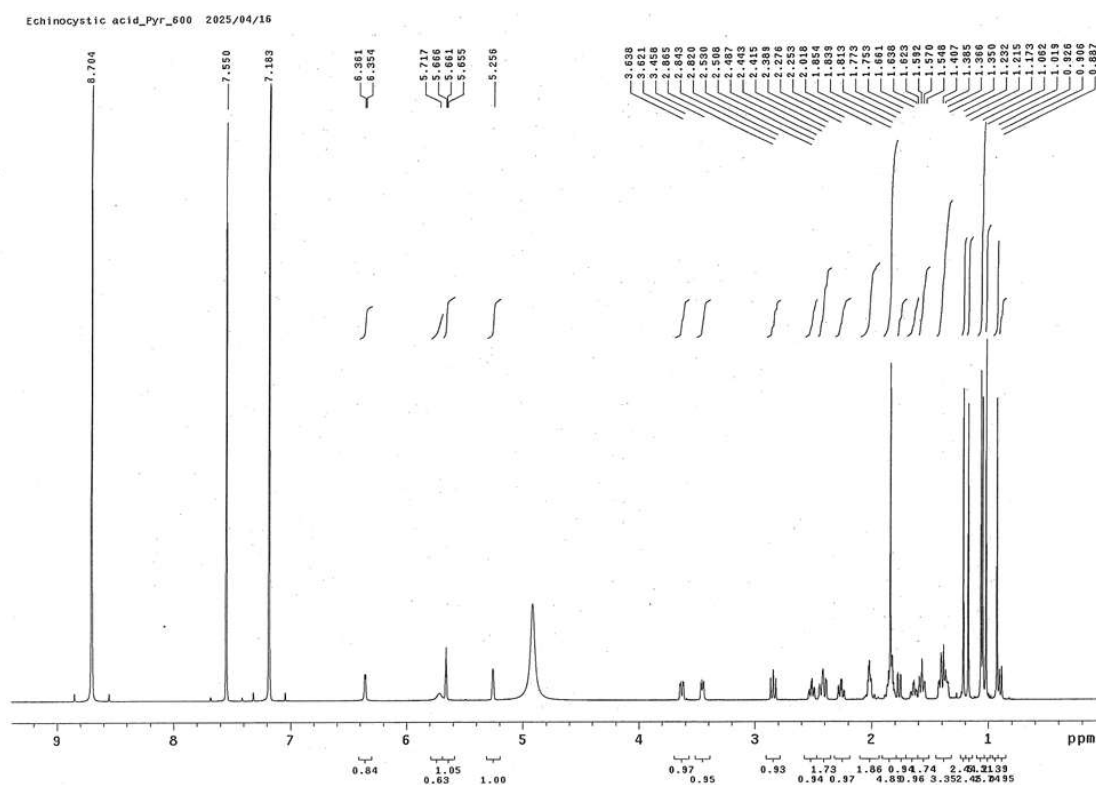
(十三) 刺囊酸的分子式、分子量與熔點

分子式： $C_{30}H_{48}O_4$ ；分子量：472.70；熔點：298-300 °C；白色固體。

(十四) 刺囊酸的結構

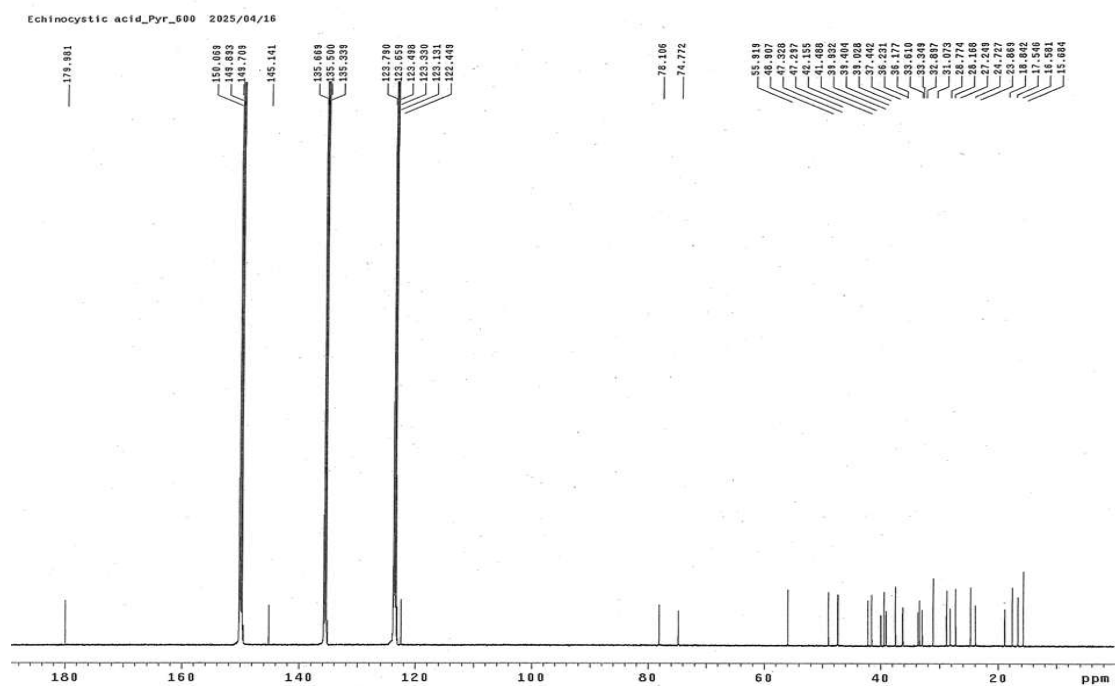


(十五) 刺囊酸的 1H NMR 圖譜



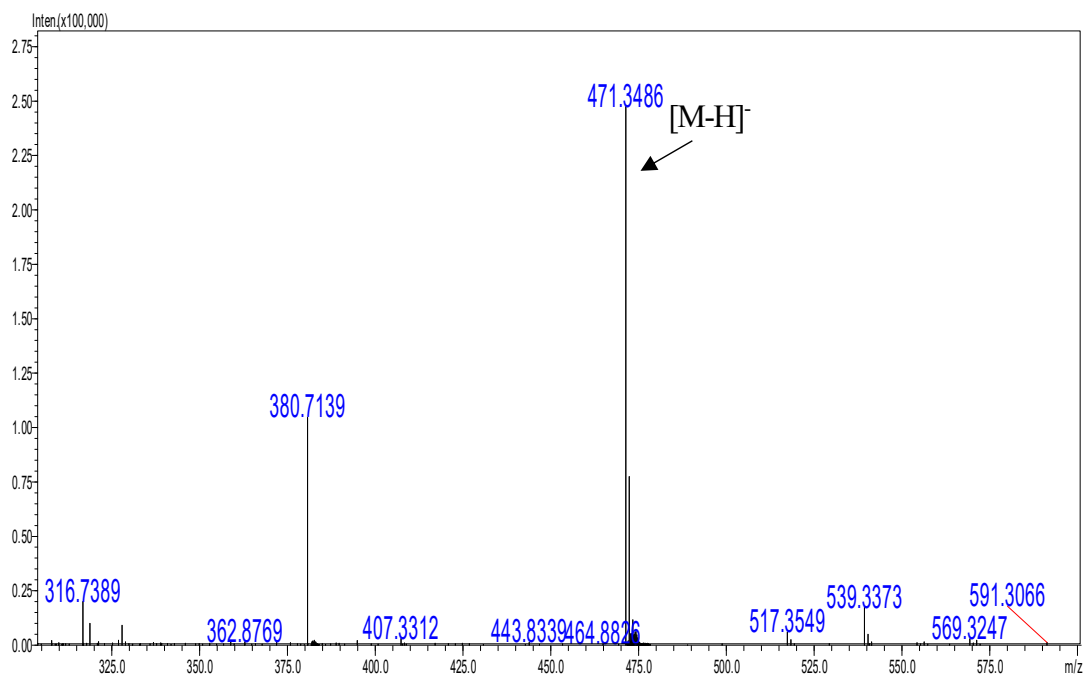
圖十四、刺囊酸的 1H NMR 圖譜($pyridine-d_5$)

(十六) 刺囊酸的 ^{13}C NMR 圖譜



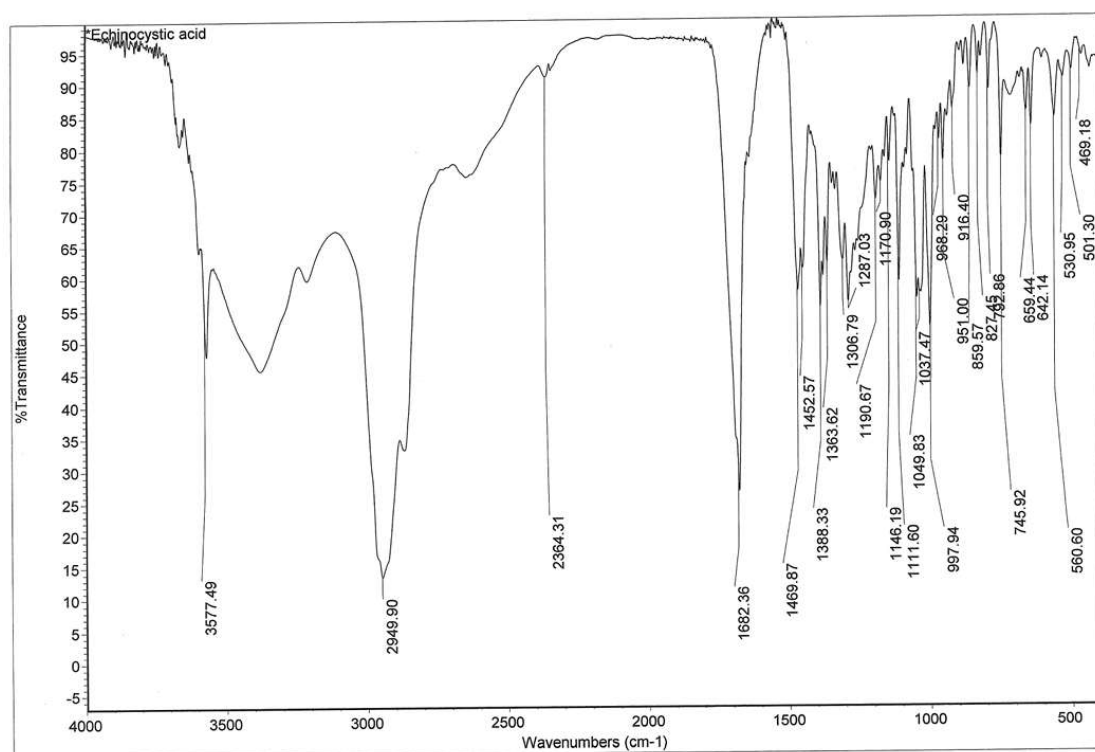
圖十五、刺囊酸的 ^{13}C NMR 圖譜(pyridine- d_5)

(十七) 刺囊酸的 ESI-MS 圖譜



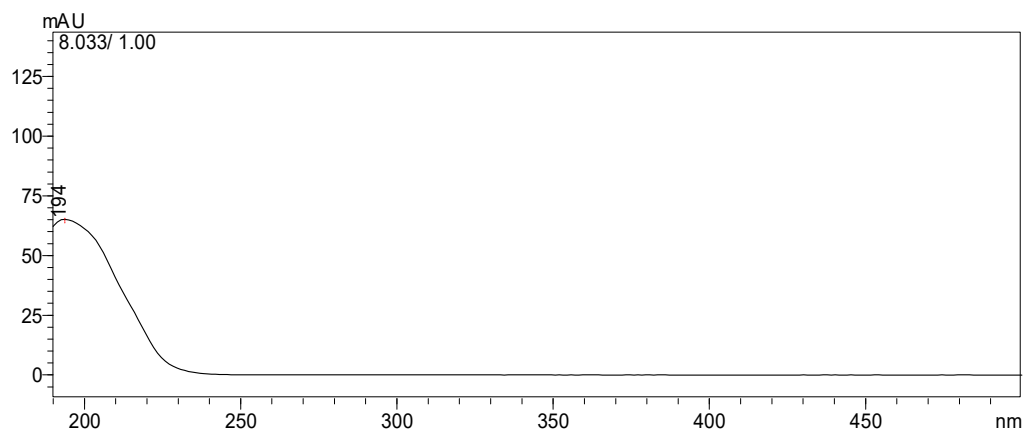
圖十六、刺囊酸的 ESI-MS 圖譜

(十八) 刺囊酸的 FTIR 圖譜



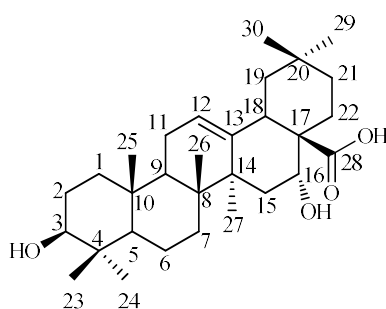
圖十七、刺囊酸的 FTIR 圖譜

(十九) 刺囊酸的 UV 圖譜



圖十八、刺囊酸的 UV 圖譜

(二十) 刺囊酸的氫、碳化學位移



刺囊酸

表八、刺囊酸的氫、碳化學位移(pyridine- d_5)^a

position	δ_H (600 MHz)	δ_C (150 MHz)
1	1.02–1.06 (m), 1.55–1.60 (m)	39.0
2	1.80–1.86 (m)	28.2
3	3.45 (dd, 10.8, 4.8)	78.1
4	-	39.4
5	0.89 (d, 11.4)	55.9
6	1.35–1.37 (m), 1.55–1.60 (m)	18.8
7	1.40–1.42 (m), 1.62–1.66 (m)	33.6
8	-	39.9
9	1.82–1.87 (m)	47.3
10	-	37.4
11	2.00–2.04 (m)	23.9
12	5.66 (t, 3.0)	122.4
13	-	145.1
14	-	42.2
15	1.35–1.37 (m), 1.76 (dd, 12.0, 2.4)	36.2
16	5.26 (s)	74.8
17	-	48.9
18	3.63 (dd, 13.8, 4.2)	41.5
19	1.40–1.43 (m), 2.84 (t, 13.8)	47.3
20	-	31.1
21	2.39–2.45 (m), 2.51 (dt, 4.8, 13.2)	36.2
22	2.39–2.45 (m), 2.26 (dt, 4.8, 13.2)	32.9
23	1.02 (s)	28.8
24	1.22 (s)	16.6
25	0.93 (s)	15.7
26	1.06 (s)	17.5

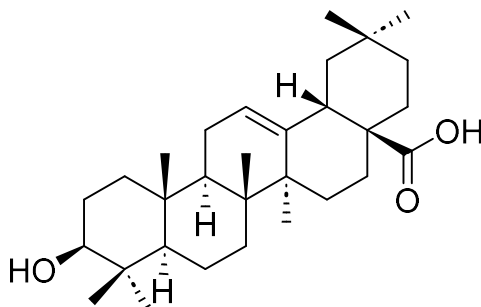
27	1.84 (s)	27.2
28	-	180.0
29	1.17 (s)	33.3
30	1.05 (s)	24.7

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

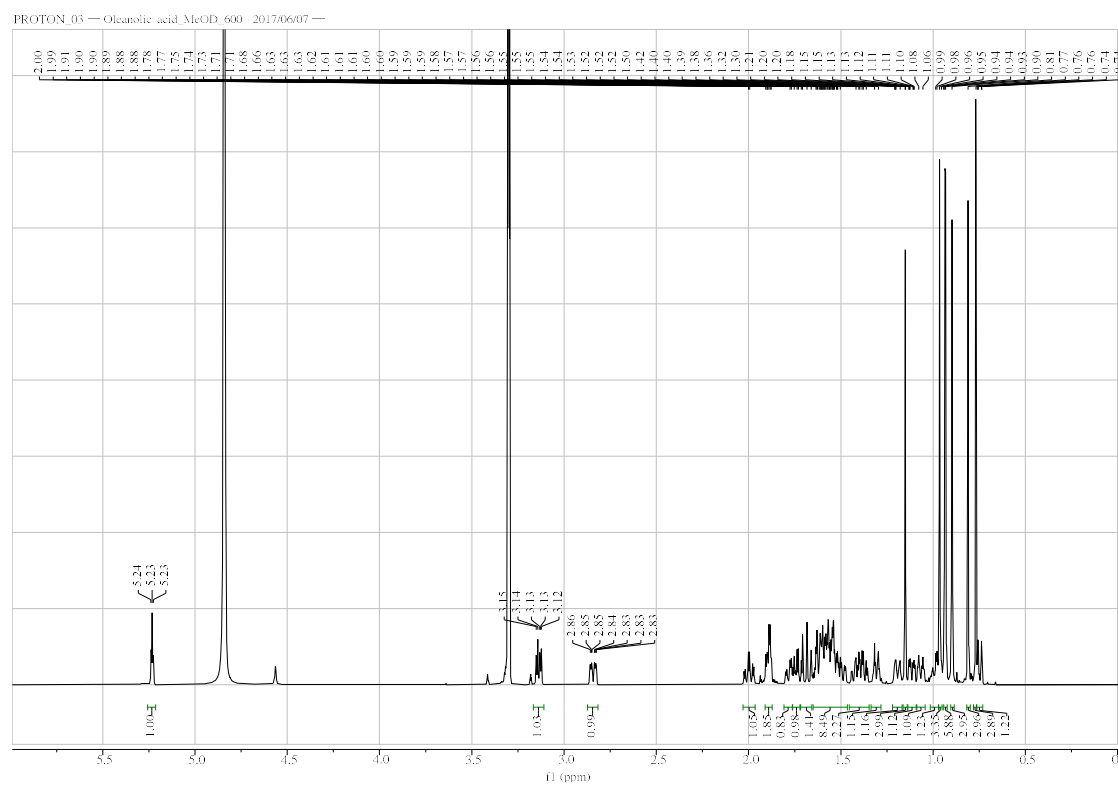
(二十一) 齊墩果酸的分子式、分子量與熔點

分子式： $C_{30}H_{48}O_3$ ；分子量：456.7；熔點：308–310 °C；白色固體。

(二十二) 齊墩果酸的結構

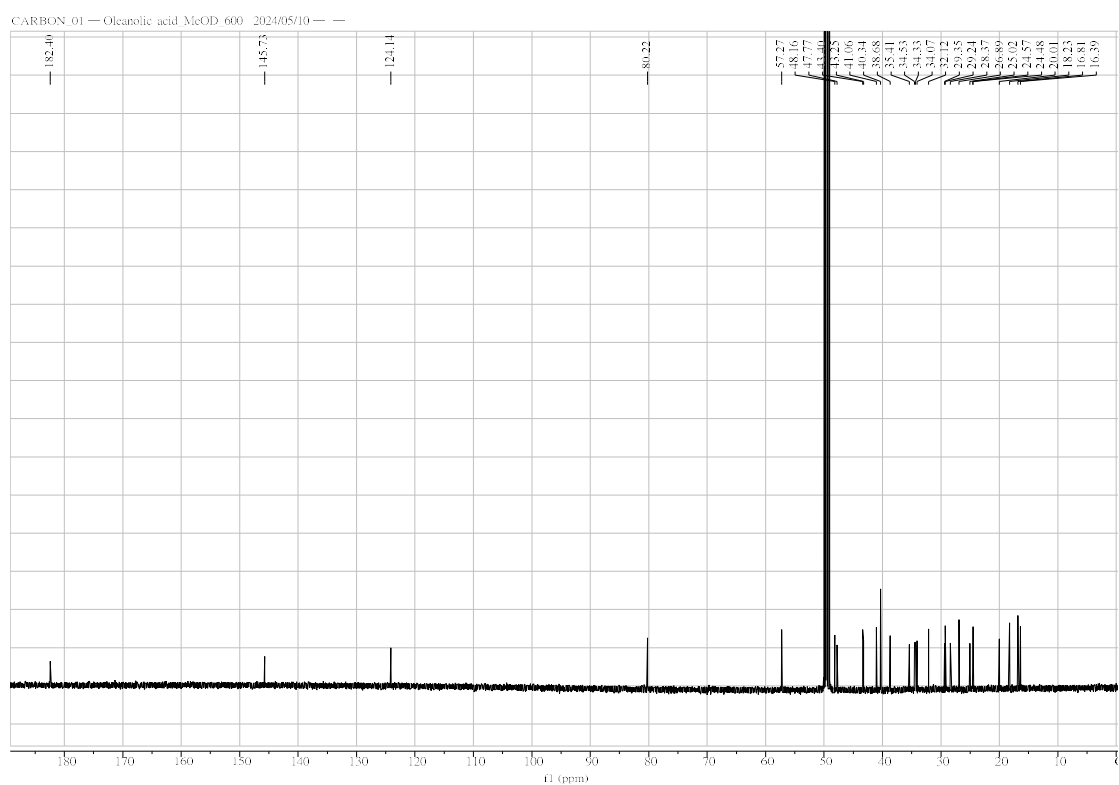


(二十三) 齊墩果酸的 1H NMR 圖譜



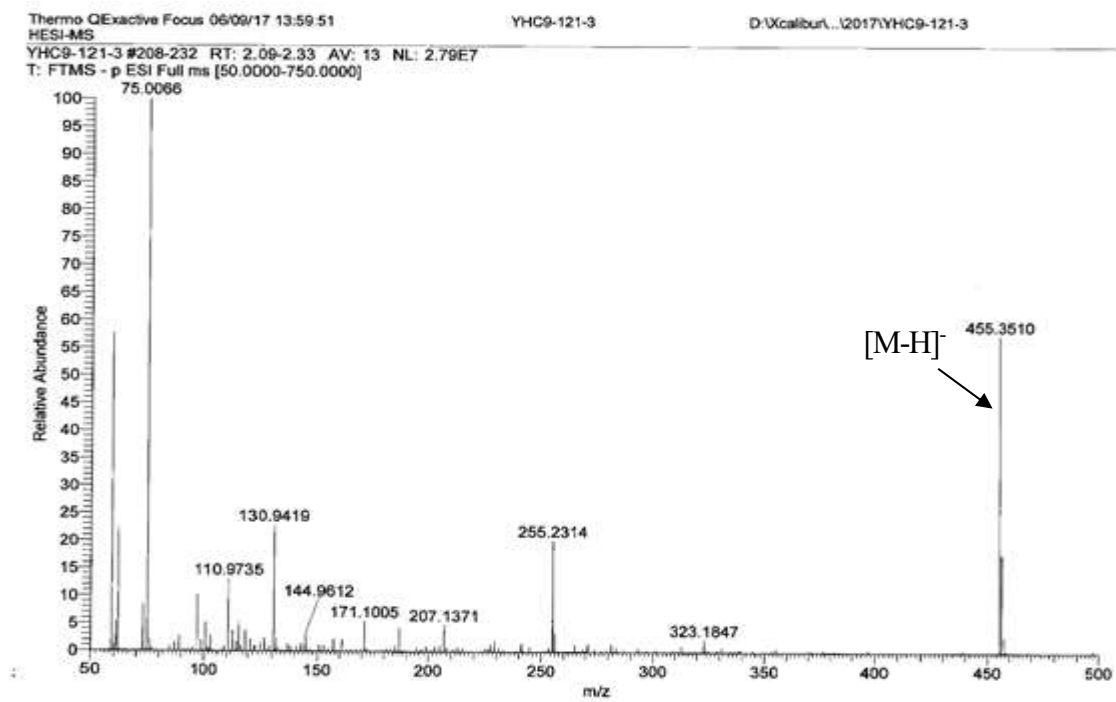
圖十九、齊墩果酸的 1H NMR 圖譜(CD_3OD)

(二十四) 齊墩果酸的 ^{13}C NMR 圖譜



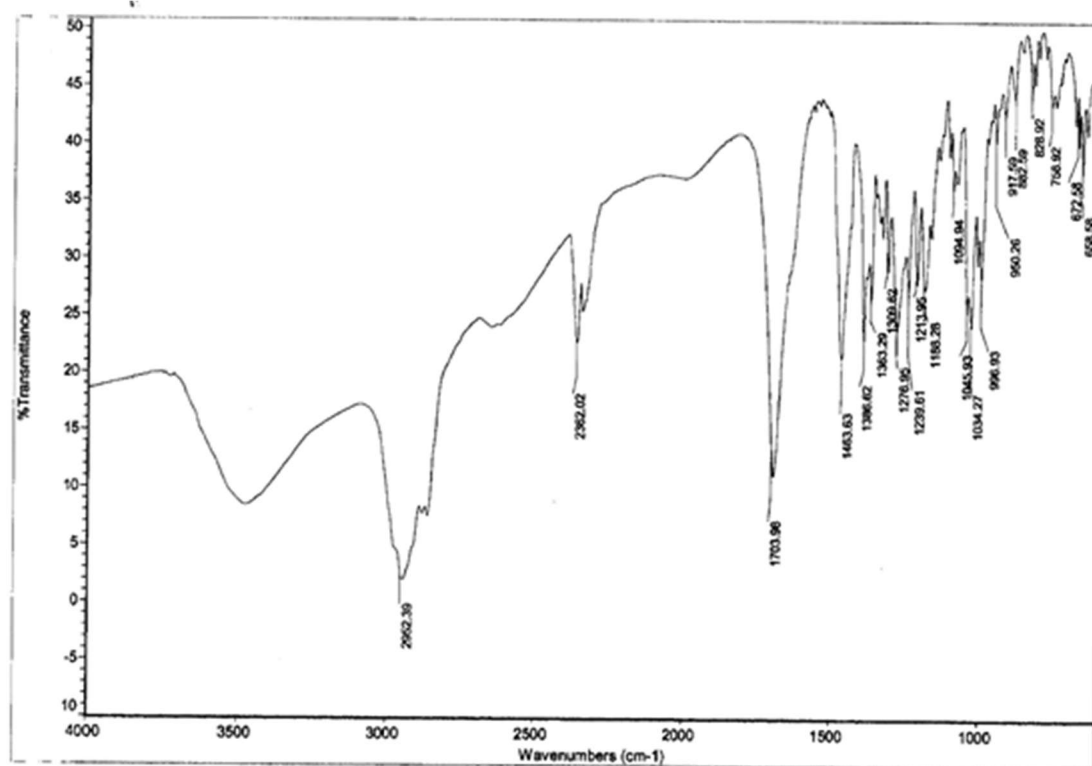
圖二十、齊墩果酸的 ^{13}C NMR 圖譜(CD_3OD)

(二十五) 齊墩果酸的 ESI-MS 圖譜



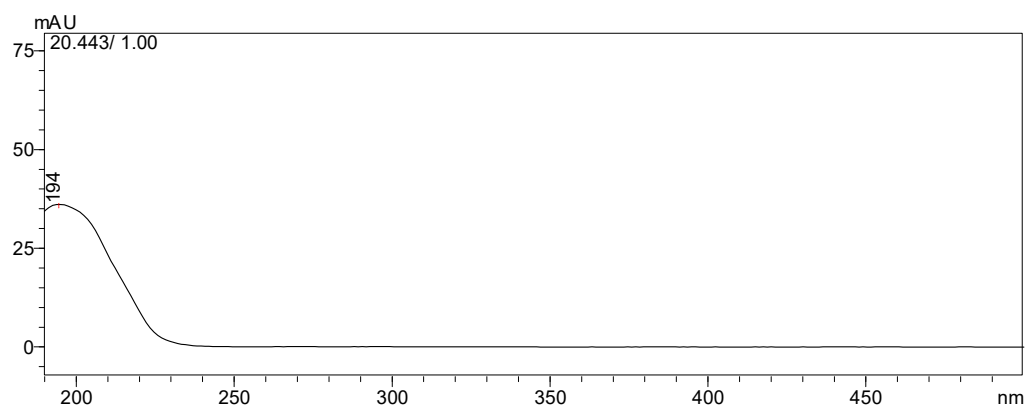
圖二十一、齊墩果酸的 ESI-MS 圖譜

(二十六) 齊墩果酸的 FTIR 圖譜



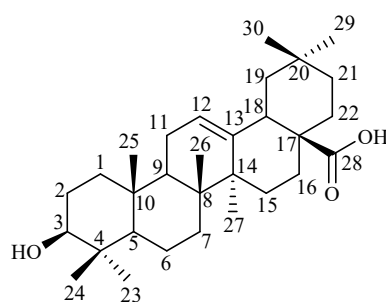
圖二十二、齊墩果酸的 FTIR 圖譜

(二十七) 齊墩果酸的 UV 圖譜



圖二十三、齊墩果酸的 UV 圖譜

(二十八) 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 (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 (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.

各國藥典HPLC分析方法規範比較與建議

藥典	《臺灣中藥典》-IV	《中國藥典》 2025版 一部	《香港中藥材標準》 第六冊 豬牙皂	自行研究
對照標準品	未收載	未收載	刺囊酸 齊墩果酸	刺囊酸 齊墩果酸
含量限度			總量不少於3.1%	
檢品溶液製備			準確稱取本品粉末約0.5 g，置燒瓶中，加甲醇 25 mL，加熱迴流 30 分鐘，冷卻後，取溶液轉移於離心管中，離心 5 分鐘，精密吸取 10 mL 上清液，減壓蒸乾。殘渣溶於 8 mL 50%乙醇和 2 mL 鹽酸，加熱迴流 30 分鐘，冷卻至室溫。取溶液轉移於離心管中，離心 5 分鐘，棄去上清液，合渣加甲醇 20 mL，轉移於 25 mL 量瓶中，加入甲醇至刻度，搖勻再過濾，即得。	同《香港中藥材標準》第六冊 豬牙皂
色譜洗脫條件			乙腈(A)/水(B) 0-10' 65% (A) 10-20' 65%-85% (A) 20-30' 85 (A)	甲醇/水 (70:30)
檢測方法			檢測波長 210 nm	檢測波長 210 nm
優缺點說明及建議			1. 色譜洗脫條件使用乙腈	1. 優化色譜洗脫條件為等度洗脫，方法簡便。 2. 洗脫溶媒由乙腈改為甲醇，

皂莢

生藥名：GLEDITSIAE FRUCTUS

英文名：Chinese Honeylocust Fruit

基 原：本品為豆科 Leguminosae 植物皂莢 *Gleditsia sinensis* Lam.之乾燥成熟果實。習稱「皂角」。

一、方法

(一) 檢品溶液 【萃取方法 1】《中華人民共和國藥典》2025

——取本品粉末 1.0 g，加甲醇 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，濾液蒸乾，殘渣加水 10 mL 使之溶解，加乙酸乙酯振搖萃取 2 次，每次 10 mL，合併乙酸乙酯液，蒸乾，殘渣加甲醇 1 mL 使之溶解，作為檢品溶液。

【萃取方法 2】(自行開發 1) ✓

——取本品粉末 0.5 g，加甲醇 25 mL，加 3N 鹽酸 5 mL，加熱迴流 30 分鐘，冷卻，過濾，濾液蒸乾，殘渣加甲醇 5 mL 使之溶解，作為檢品溶液。

【萃取方法 3】(自行開發 2)

——取本品粉末 1.0 g，加甲醇 25 mL，加 3N 鹽酸 5 mL，加熱迴流 30 分鐘，冷卻，過濾，濾液蒸乾，殘渣加甲醇 5 mL 使之溶解，作為檢品溶液。

(二) 對照標準品 取刺囊酸(Echinocystic Acid, CAS No. 510-30-5 廠牌普思生物科技，批號 25042305)，齊墩果酸(Oleanolic acid, CAS No. 508-02-1 廠牌 SIGMA-ALDRICH，批號 MKBX9018V)對照標準品，分別加甲醇製成每 1 mL 含 1.0 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】《中華人民共和國藥典》2025

——二氯甲烷：甲醇：無水乙酸：水 (18：1：0.2：0.6)下層溶液

【展開劑 2】(自行開發) ✓

——正己烷：乙酸乙酯：甲酸 (10：6：0.5)

(五) 展 開 槽 10 cm × 10 cm、20 cm × 10 cm CAMAG 雙槽展開槽

(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(365nm)下檢視。

(八) Spike 配製 取採用最佳萃取方法之檢品溶液 9，與對照標準品溶液刺囊酸，齊墩果酸(5：2：2)混合，點注量 9 μL。

二、萃法選擇及濃度測試

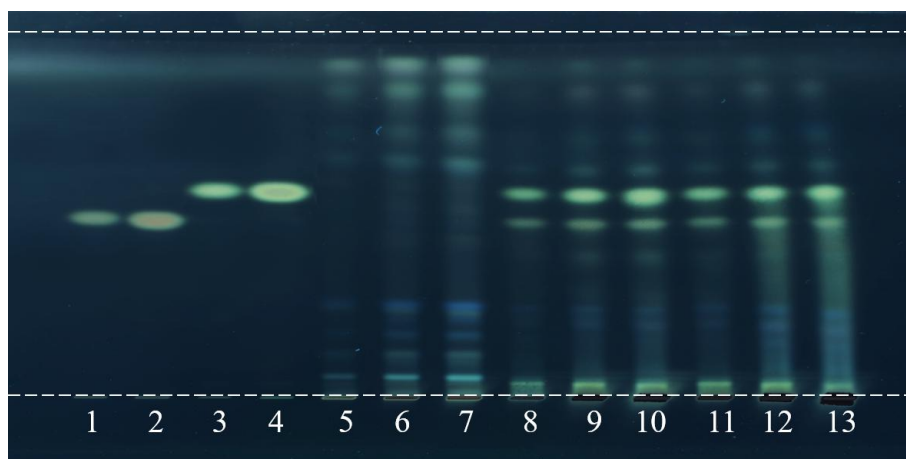
實驗日期：114/07/14

相對溼度(RH)：62%

溫度(RT)：25.6 °C

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯：甲酸 (10：6：0.5)

——HPTLC 10%硫酸/乙醇顯色後紫外光(365 nm)檢出



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

建議萃法：除《中華人民共和國藥典》萃法外，其餘檢品溶液中皆有分離與檢出刺囊酸、齊墩果酸，因濃度適中，故採用自行開發 1 之【萃取方法 2】。

建議點注量：刺囊酸 2 μ L，齊墩果酸 2 μ L，檢品溶液【萃取方法 2】5 μ L。

三、溶媒系統選擇

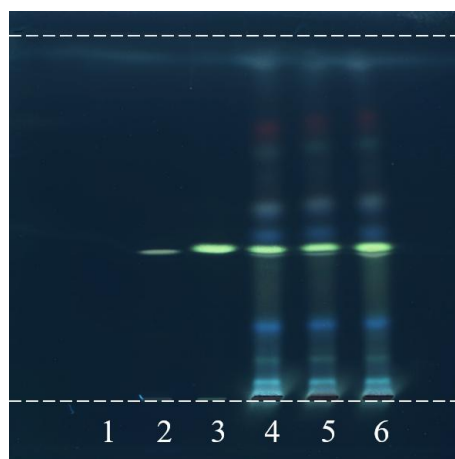
實驗日期：114/07/14

相對溼度(RH)：62%

溫度(RT)：25.6 °C

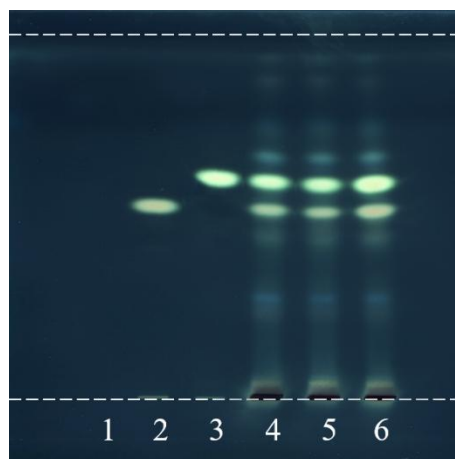
【展開劑 1】《中華人民共和國藥典》2025——二氯甲烷：甲醇：無水乙酸：水 (18：1：0.2：0.6)下層溶液

【萃取方法 2】(自行開發 1)——HPTLC 10%硫酸/乙醇顯色後紫外光(365 nm)
檢出(刺囊酸 R_f 值為 0.37，齊墩果酸 R_f 值為 0.39)



【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯：甲酸 (10：6：0.5) ✓

【萃取方法 2】(自行開發 1)——HPTLC 10%硫酸/乙醇顯色後紫外光(365 nm)
檢出(刺囊酸 R_f 值為 0.45，齊墩果酸 R_f 值為 0.58)



1：Blank

4，5：檢品溶液 9

2：刺囊酸

6：Spike

3：齊墩果酸

建議溶媒系統：以【萃取方法 2】方式，以自行開發之【展開劑 2】展開刺囊酸、齊墩果酸之 R_f 值適中，分離佳，且符合綠色化學要求，故採用【展開劑 2】。

四、觀察方式選擇

實驗日期：114/07/14

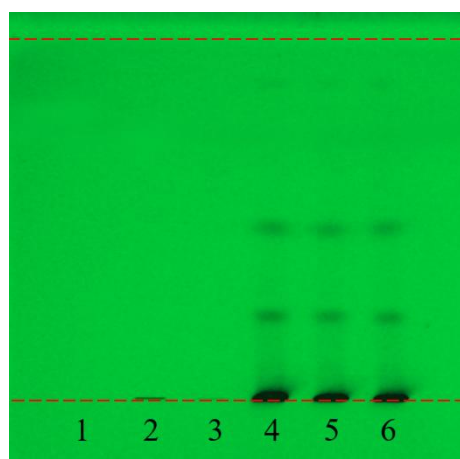
相對溼度(RH)：62%

溫度(RT)：25.6 °C

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯：甲酸 (10：6：0.5)

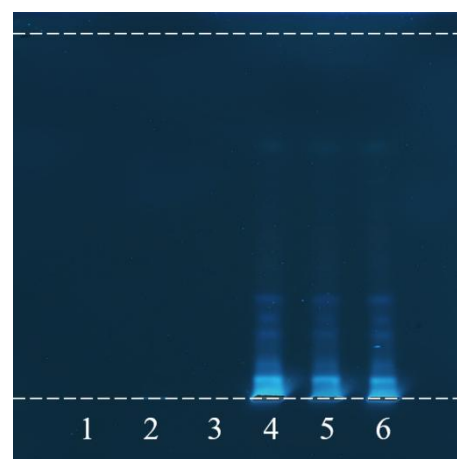
【萃取方法 2】(自行開發 1)—HPTLC

紫外光(254 nm)檢出



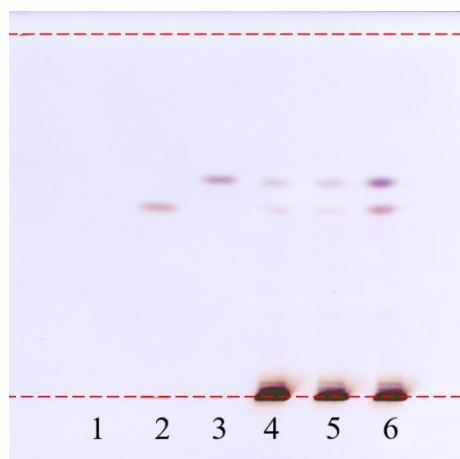
【萃取方法 2】(自行開發 1)—HPTLC 紫

外光(365 nm)檢出



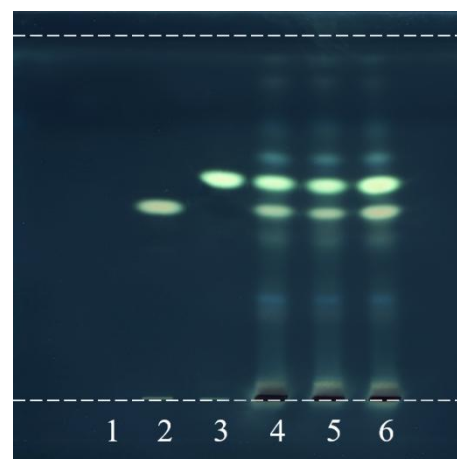
【萃取方法 2】(自行開發 1)—HPTLC

10%硫酸/乙醇顯色後可見光檢出



【萃取方法 2】(自行開發 1)—HPTLC

10%硫酸/乙醇顯色後紫外光(365 nm)檢出✓



1：Blank

4，5：檢品溶液 9

2：刺囊酸

6：Spike

3：齊墩果酸

建議觀察方式：以 10%硫酸/乙醇顯色後，於紫外光(365 nm)檢視顯示有較明顯分離之條帶。

五、十批皂莢藥材樣品檢測

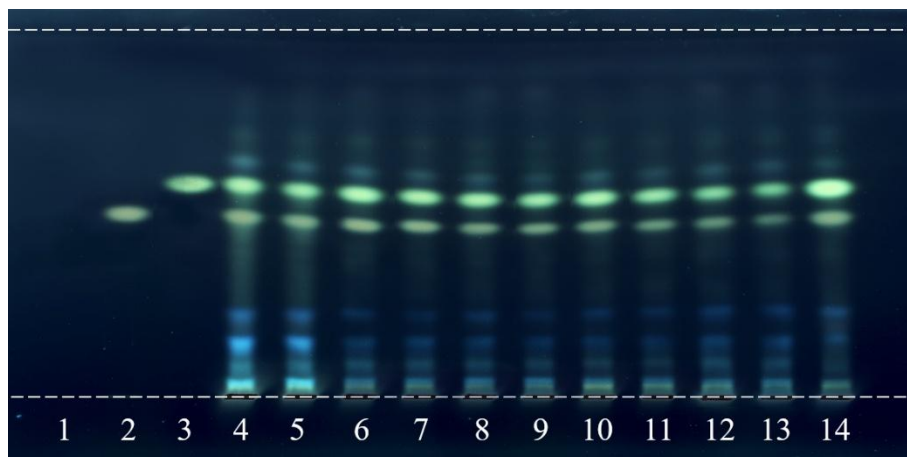
實驗日期：114/07/14

相對溼度(RH)：62%

溫度(RT)：25.6 °C

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯：甲酸 (10：6：0.5)

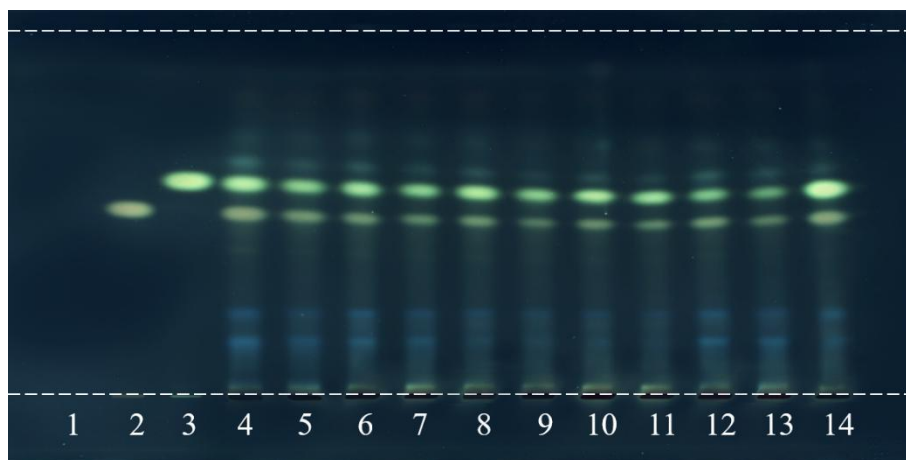
【萃取方法 2】(自行開發 1)—HPTLC 10%硫酸/乙醇顯色後紫外光(365 nm)檢出



1	Blank	8, 9	檢品溶液 3 (NF2)
2	刺囊酸(1.0 mg/mL)	10, 11	檢品溶液 4 (NRB)
3	齊墩果酸(1.0 mg/mL)	12, 13	檢品溶液 5 (CA1)
4, 5	檢品溶液 1 (NA)	14	Spike (檢品溶液 9)
6, 7	檢品溶液 2 (NF1)		

【展開劑 2】(自行開發)——正己烷：乙酸乙酯：甲酸 (10：6：0.5)

【萃取方法 2】(自行開發 1)—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 (SGC)
2	刺囊酸(1.0 mg/mL)	10, 11	檢品溶液 9 (SK3)
3	齊墩果酸(1.0 mg/mL)	12, 13	檢品溶液 10 (SUA)
4, 5	檢品溶液 6 (SA)	14	Spike (檢品溶液 9)
6, 7	檢品溶液 7 (SC)		

結論與建議：以自行開發 1 之【萃取方法 2】方式及自行開發之【展開劑 2】分離與檢出刺囊酸、齊墩果酸較佳，以 10%硫酸/乙醇顯色後於紫外光(365 nm)下檢視較佳。