

豬牙皂

(GLEDITSIAE FRUCTUS ABNORMALIS)

豬牙皂 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
豬牙皂 HPLC（藥材）	8
一、材料	8
二、儀器及層析管柱	8
三、實驗藥品及試劑來源	8
四、方法	8
五、結果	12
豬牙皂 TLC（藥材）	29
一、方法	29
二、萃法選擇及濃度測試	31
三、溶媒系統選擇	32
四、觀察方式選擇	34
五、十批豬牙皂藥材樣品檢測	35

豬牙皂 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豬牙皂的乾燥不育果實。

二、藥材性狀描述 (圖 1)

藥材名：豬牙皂

生藥名：GLEDITSIAE FRUCTUS ABNORMALIS

英文名：Chinese Honeylocust Abnormal Fruit

基原：本品為豆科 Leguminosae 植物皂莢 *Gleditsia sinensis* Lam. 之乾燥不育果實。

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：本品呈似鐮刀狀，略扁或圓柱形，長 4~12 cm，寬 0.5~2.0 cm，厚 0.3~1 cm。表面紫棕色或紫黑色，被灰白色蠟質粉霜，擦去後顯光澤，有的可見細小點狀突起及淡黃色線狀或網狀短裂紋，頂端有鳥嘴狀花柱殘基，基部有短果柄，彎曲的內側（腹縫線）突起呈稜脊狀。質硬脆，斷面棕黃色，外果皮革質，中果皮纖維性，內果皮粉質，中間疏鬆，有灰綠色或淡棕黃色絲狀物；縱向剖開見整齊的凹窩，偶可見發育不全的種子。氣微，有刺激性，味微苦、辛，粉末有催嚏性。

生長分佈：落葉喬木，高可達 30 m。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)

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，旁側的薄壁細胞偶可見草酸鈣方晶。
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。
5. 靠近背、腹縫線處有較大型維管束及纖維束，纖維束內、外側及束間區域有時可見石細胞散布，旁側的薄壁細胞有草酸鈣方晶。

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。

四、藥材粉末顯微鑑別 (圖 3)

1. 本品粉末紅棕色。
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 12~51 μm ，壁厚 5~24 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。
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 5~24 μm ，常分布於厚壁細胞中。
7. 草酸鈣簇晶較小直徑 6~15 μm ，常散布於薄壁細胞中。
8. 導管細小，多為網紋導管，直徑 5~11 μm 。



圖 1 猪牙皂藥材圖

a.藥材圖 b.果實橫切面放大圖 c.果實縱切面放大圖

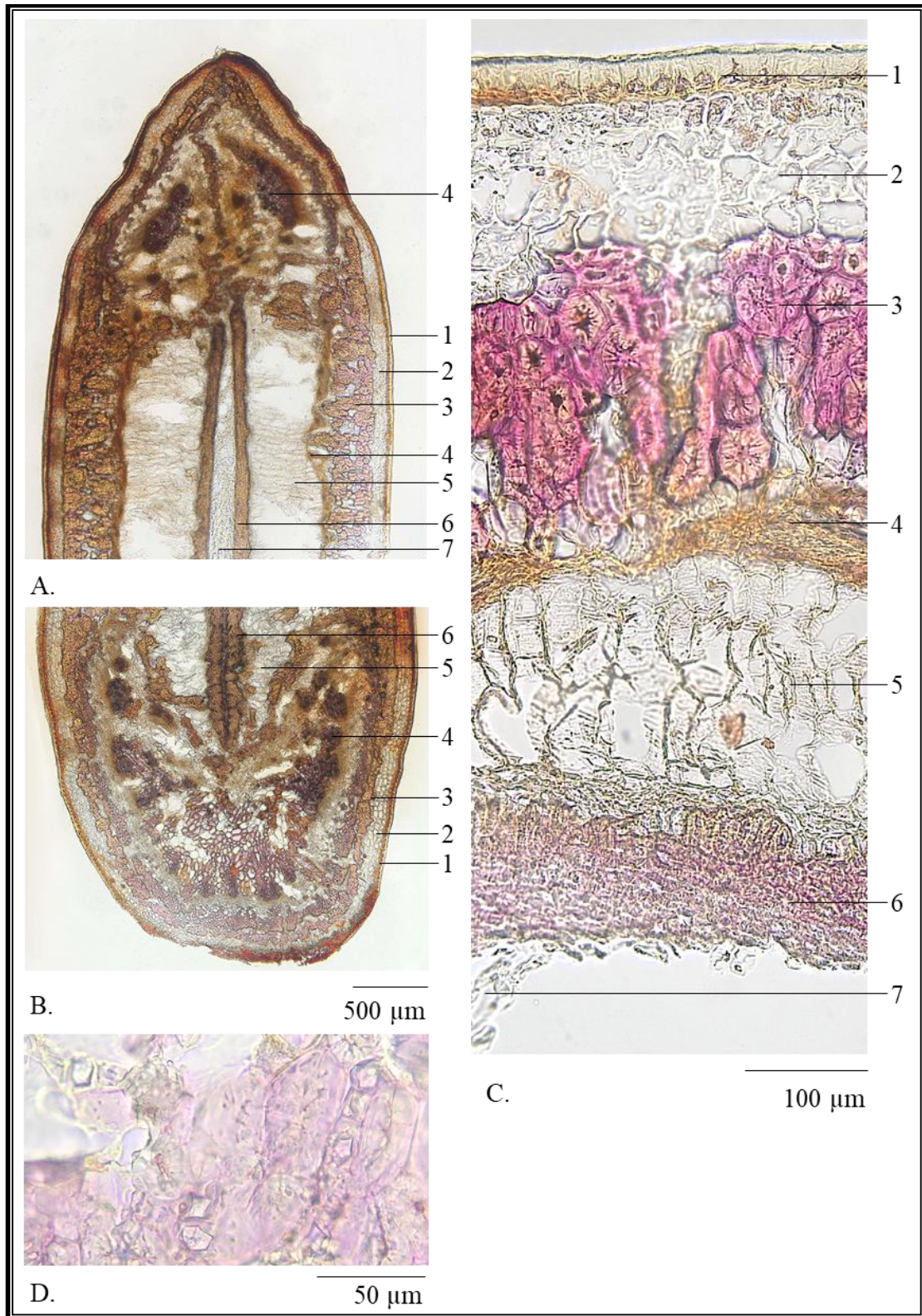


圖 2 豬牙皂中部橫切面顯微特徵圖

A.橫切面示意圖(腹縫線側) B.橫切面示意圖(背縫線側) C.橫切面圖

D.草酸鈣方晶

1.外表皮 2.中果皮薄壁細胞皮層 3.石細胞群 4.維管束 5.薄壁細胞

6.厚壁細胞環帶 7.內果皮

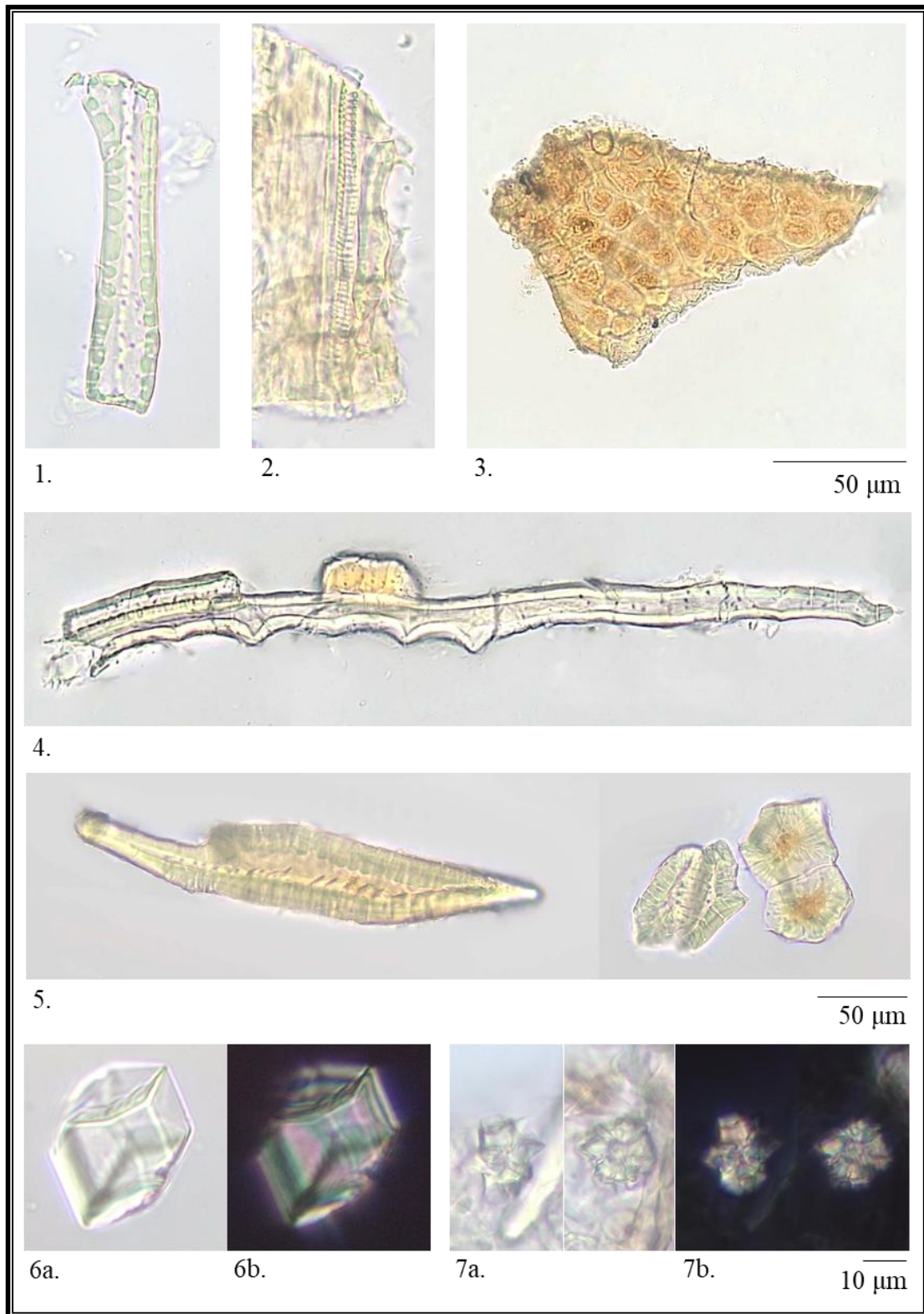


圖 3 豬牙皂粉末顯微特徵圖

a. 光學顯微鏡下特徵 b. 偏光顯微鏡下特徵

1. 厚壁紋孔細胞 2. 螺紋導管 3. 果皮表皮細胞表面觀 4. 纖維 5. 石細胞

6. 草酸鈣方晶 7. 草酸鈣簇晶

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。396~397 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，355 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(2020)。中華人民共和國藥典 2020 年版一部。北京：中國醫藥科技出版社。331 頁。
5. 國家藥典委員會(2009)。中華人民共和國藥典中藥材顯微鑒別彩色圖鑒。人民衛生出版社。389 頁。
6. 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。
7. 趙中振、陳虎彪(主編)(2018)。中藥材鑑定圖典(第二版)。福建科學技術出版社。372 頁。
8. 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。573 頁。
9. 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。
10. 黃璐琦(總主編)(2020)。新編中國藥材學第四卷。中國醫藥科技出版社。278~280 頁。
11. 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。254 頁。
12. 王滿恩、趙昌(主編)(2019)。飲片驗收經驗。山西科學技術出版社。535 頁。
13. 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。
14. 徐國鈞、徐珞 73CA(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。頁。
15. 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。598、29 頁。
16. 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。

豬牙皂(GLEDITSIAE FRUCTUS ABNORMALIS)

一、材料

購置於臺灣各地豬牙皂藥材共 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, 2 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)購置於普思生物科技有限公司，純度 98.52%。CAS No:510-30-5；齊墩果酸 (Oleanolic acid)購置於立方科技公司，純度 98.2%。CAS No:508-02-1

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 μm)，即得。每針 10 μL 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豬牙皂藥材萃取溶媒條件。

(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 μg 的對照標準品儲備溶液，並以甲醇稀釋至刺囊酸 100 $\mu\text{g/mL}$ 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 μg 的對照標準品儲備溶液，並以甲醇稀釋至齊墩果酸 100 $\mu\text{g/mL}$ 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 μm)，即得。

(四) 測定法

分別準確吸取對照標準品溶液、檢品溶液 10 μL ，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 $\mu\text{g/mL}$)，以甲醇稀釋成含刺囊酸分別為 450、300、150、100、50、25 $\mu\text{g/mL}$ 的對照標準品溶液。以上溶液各取 10 μL 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 $\mu\text{g/mL}$)，以甲醇稀釋成含齊墩果酸分別為 450、300、150、100、50、25 $\mu\text{g/mL}$ 的對照標準品溶液。以上溶液各取 10 μL 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：取同一批市售豬牙皂藥材粉末，依豬牙皂藥材檢品溶液製備方法平行製備 5 份豬牙皂藥材檢品溶液，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：取同一批市售豬牙皂藥材粉末，依豬牙皂藥材檢品溶液製備方法製備豬牙皂藥材檢品溶液，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豬牙皂藥材粉末 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 0.5 mg 及 1.0 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 $\times$ 4.6 mm, 5 μ m)
2. 檢測波長：UV 210 nm
3. 流速：1.0 mL/min
4. 管柱溫度：40 $^{\circ}$ C
5. 注入量：10 μ L
6. 移動相：

時間(min)	甲醇(%)	水(%)
0	70	30
40	70	30

(十一) 臺灣市售豬牙皂藥材含量測定

取 10 批市售豬牙皂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) 豬牙皂檢品之 UPLC 分析條件

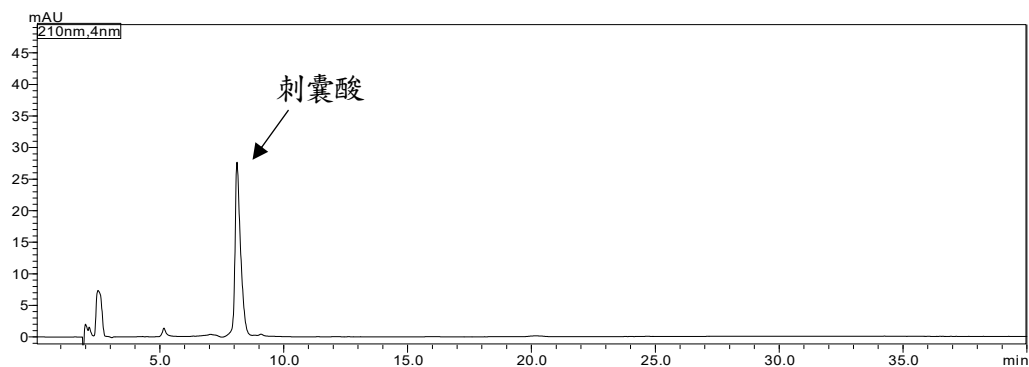
1. 層析管：SHIMADZU Shim-pack Scepter (2.1 x 100 mm, 1.9 μm)
2. 檢測波長：UV 210 nm
3. 流速：0.3 mL/min
4. 管柱溫度：40 $^{\circ}\text{C}$
5. 注入量：1 μL
6. 移動相：

時間(min)	甲醇(%)	水(%)
0	70	30
15	70	30

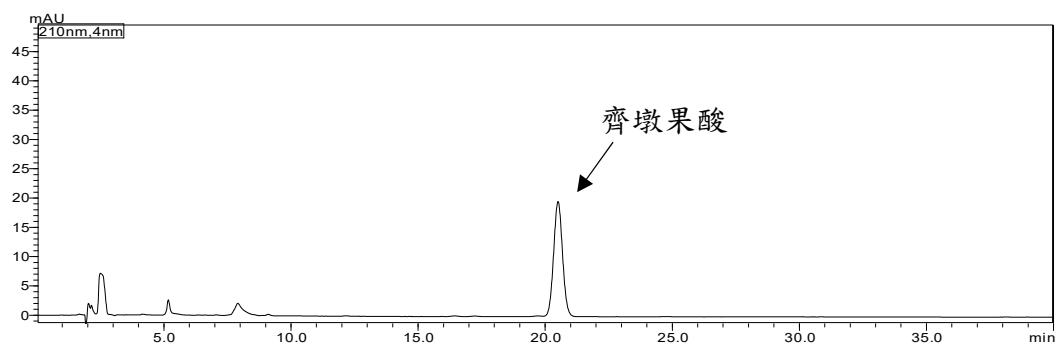
五、結果

(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)。



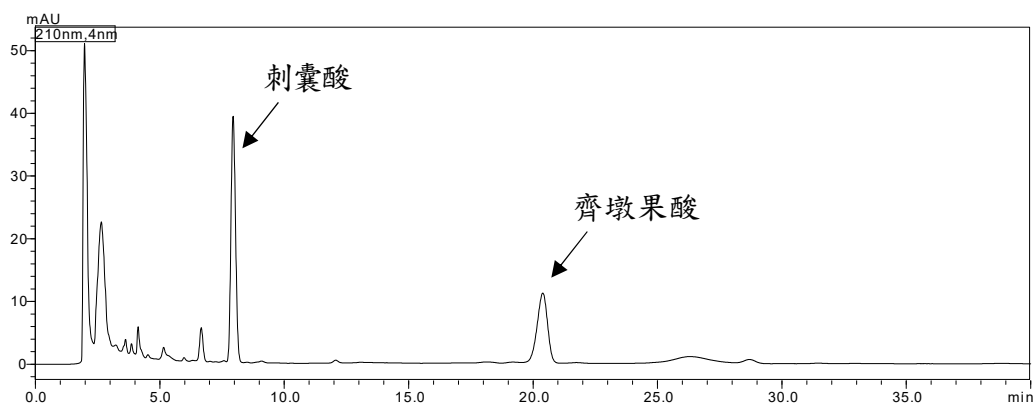
圖一、刺囊酸對照標準品溶液之 HPLC 層析圖



圖二、齊墩果酸對照標準品溶液之 HPLC 層析圖

(二) 市售豬牙皂藥材檢品之 HPLC 層析

於滯留時間 7.95 與 20.4 分鐘處顯示豬牙皂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 4.8 及 26，拖尾因子(T)分別為 1.1 及 1.0，均在系統適用性要求內。



圖三、市售豬牙皂藥材檢品之 HPLC 層析圖

(三) 最佳萃取溶媒與條件評估

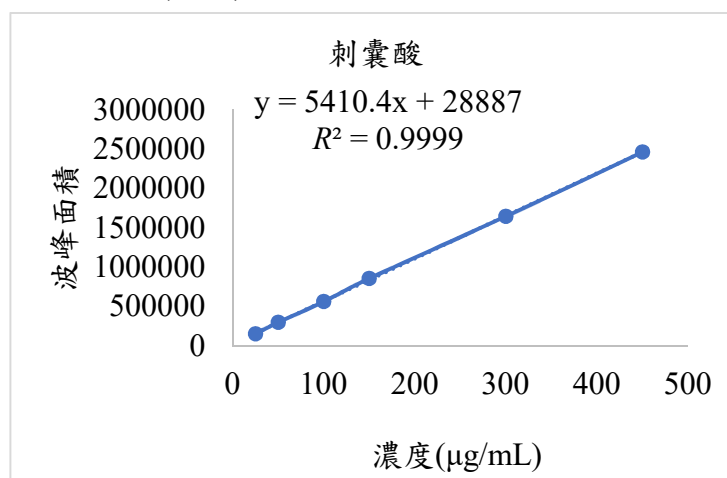
雖然 20 mL 甲醇和 5 mL 鹽酸，經由加熱迴流條件所得到的刺囊酸及齊墩果酸的波峰面積最大(第 3 項)，但是刺囊酸及齊墩果酸的波峰旁有其他化合物干擾，如果採用加甲醇 25 mL，加熱迴流後，再進行加酸水解的操作，刺囊酸及齊墩果酸的波峰旁就沒有其他化合物干擾，因此最終選擇最後 1 種萃取溶媒與條件。

表一、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	√

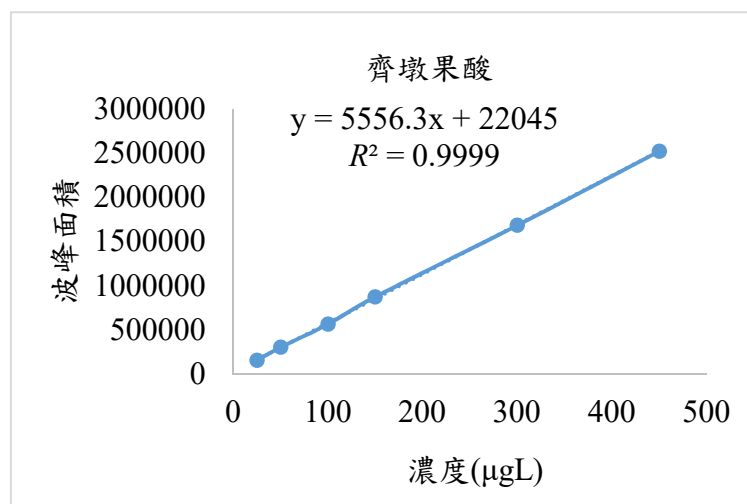
(四) 對照標準品刺囊酸、齊墩果酸檢量線

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、刺囊酸之檢量線圖

表三、刺囊酸及齊墩果酸之檢量線方程式

對照標準品	濃度($\mu\text{g/mL}$)	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

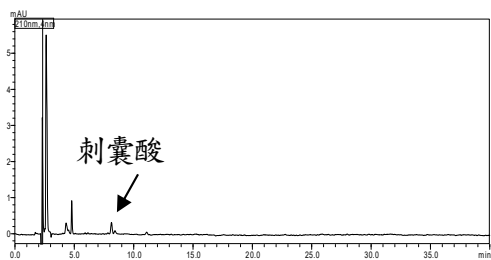
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的精密度良好，刺囊酸及齊墩果酸精密度之相對標準差分別為 0.67%與 0.20%，均在系統適用性要求內。

(六) 重複性與穩定性試驗

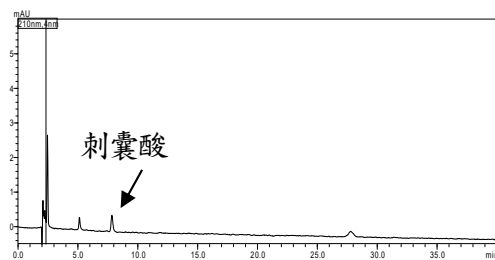
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的重複性良好，刺囊酸及齊墩果酸重複性之相對標準差分別為 0.50%及 0.37%，均在系統適用性要求內。刺囊酸及齊墩果酸在 24 小時內穩定，穩定性相對標準差分別為 0.32%及 0.99%，變化差異小，若所有樣品分析都在 24 小時內完成，則無太大差異。

(七) 偵測極限與定量極限試驗

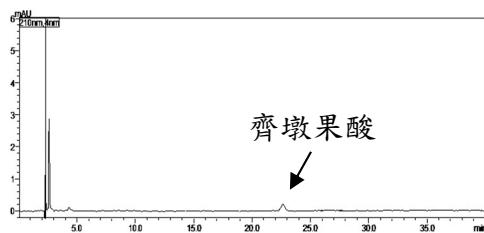
刺囊酸偵測極限為 0.1 $\mu\text{g/mL}$ (圖六)，定量極限為 0.5 $\mu\text{g/mL}$ (圖七)。
齊墩果酸偵測極限為 0.25 $\mu\text{g/mL}$ (圖八)，定量極限為 0.5 $\mu\text{g/mL}$ (圖九)。



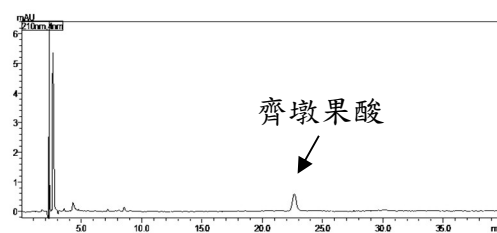
圖六、刺囊酸之偵測極限層析圖



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.4)	0.50	檢品溶液(No.4)	0.37
穩定性 (n=5)	檢品溶液(No.4)	0.32	檢品溶液(No.4)	0.99
偵測極限 (n=1)	0.1 µg/mL	-	0.25 µg/mL	-
定量極限 (n=1)	0.5 µg/mL	-	0.5 µg/mL	-

(八) 添加回收率試驗

刺囊酸平均添加回收率為 97.6%，相對標準偏差為 3.35% (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	0.2006	0.4896	0.5	1.0032	102.71	97.6	3.35
2	0.2009	0.4911	0.5	0.9628	94.33		
3	0.2008	0.4923	0.5	0.9694	95.42		
4	0.2007	0.4933	0.5	0.9855	98.44		
5	0.2005	0.4938	0.5	0.9781	96.86		

齊墩果酸平均添加回收率為 101.7%，相對標準偏差為 3.72% (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	0.2006	0.8896	1.0	1.9444	105.48	101.7	3.72
2	0.2009	0.8923	1.0	1.9516	105.93		
3	0.2008	0.8945	1.0	1.8744	97.99		
4	0.2007	0.8963	1.0	1.8814	98.51		
5	0.2005	0.8972	1.0	1.9030	100.59		

(九) 臺灣市售豬牙皂藥材含量測定

10 批豬牙皂藥材之含量測定結果(乾燥品)如表七所示，刺囊酸的含量為 1.012–1.241%，齊墩果酸的含量為 1.302–1.592%，刺囊酸與齊墩果酸的總含量為 2.368–2.813%，建議刺囊酸與齊墩果酸的總含量不得少於 2.2%。理論板數按刺囊酸波峰計算應不低於 5000 (實際值為 7511)，按齊墩果酸波峰計算應不低於 5000 (實際值為 16015)。

表七、臺灣市售豬牙皂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 (NC)	1.197	1.536	2.732
2 (NF)	1.173	1.406	2.579
3 (NWB)	1.118	1.534	2.653
4 (NX)	1.038	1.329	2.368
5 (CB2)	1.192	1.592	2.784
6 (CE)	1.092	1.394	2.485
7 (SGA)	1.160	1.339	2.499
8 (SK1)	1.241	1.572	2.813
9 (SK5)	1.012	1.374	2.386
10 (SUB)	1.102	1.302	2.403
平均值±S.D.	1.132±0.073	1.438±0.109	2.570±0.168

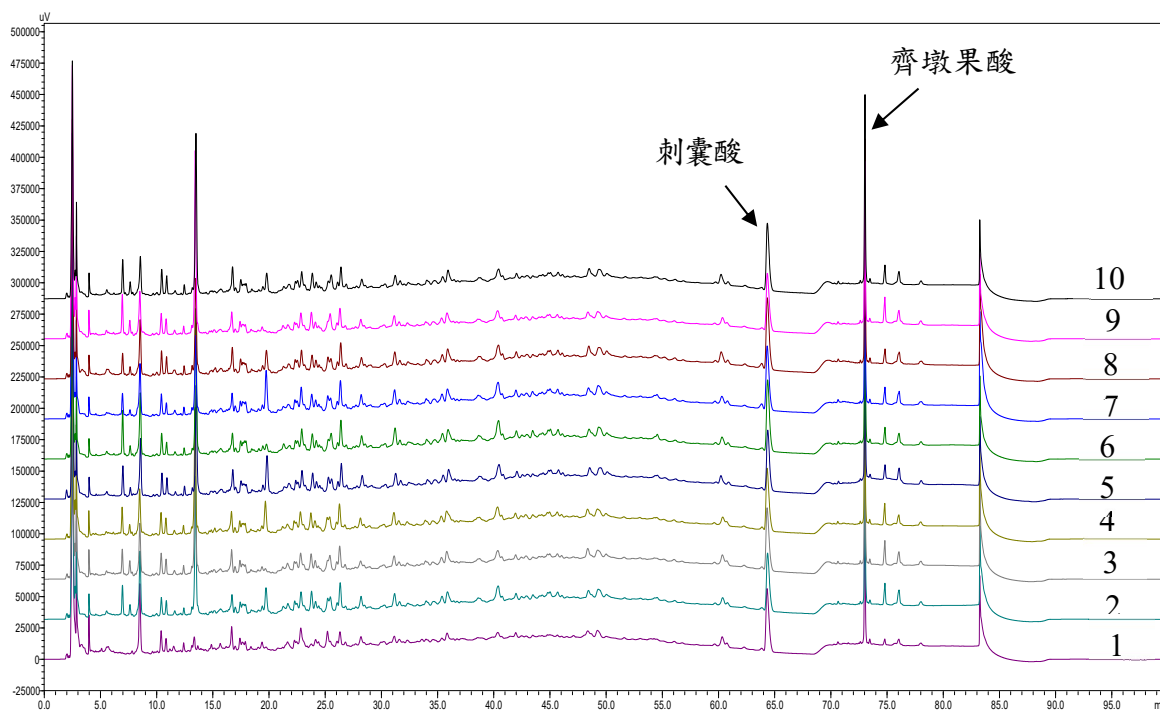
(十) 豬牙皂藥材之 HPLC 指紋圖譜的建立

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 批市售豬牙皂藥材檢品溶液各 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：

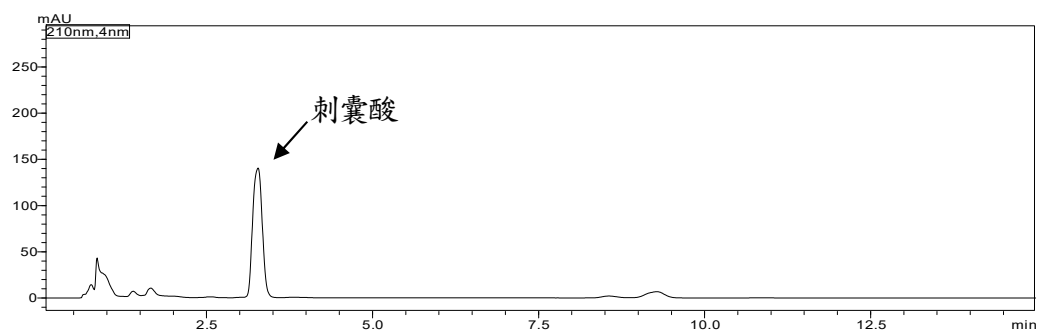
時間(min)	甲醇(%)	水(%)
0	5	95
10	20	80
60	60	40
66	60	40
70	100	0
80	100	0
85	5	95
100	5	95



圖十、10 批豬牙皂藥材之 HPLC 指紋圖譜

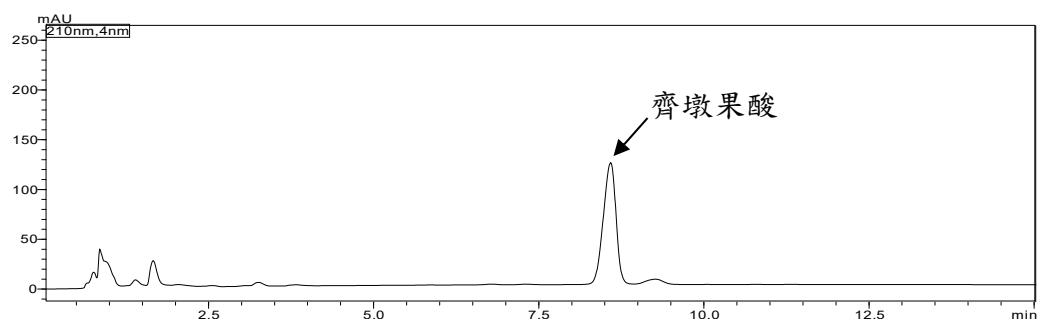
(十一) 對照標準品刺囊酸及齊墩果酸之 UPLC 層析

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

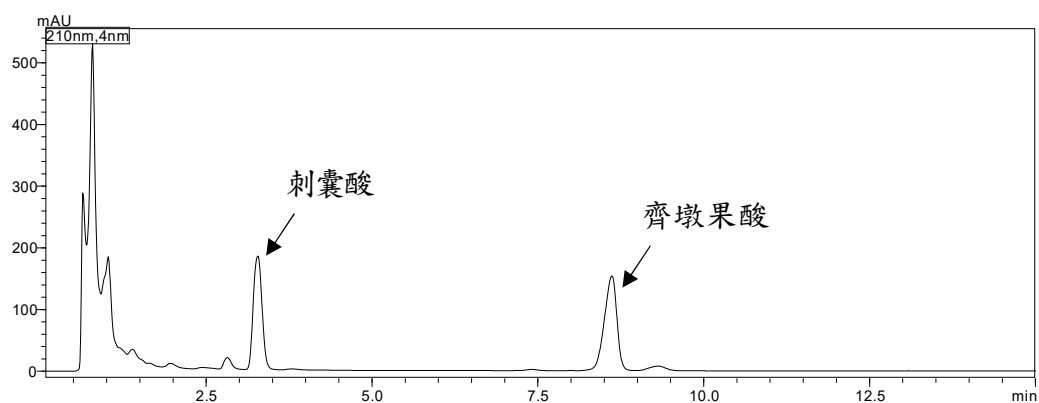
於滯留時間 8.59 分鐘處顯示齊墩果酸對照標準品波峰(圖十二)。



圖十二、齊墩果酸對照標準品溶液之 UPLC 層析圖

(十二) 市售豬牙皂藥材檢品之 UPLC 層析

於滯留時間 3.29 及 8.61 分鐘處顯示豬牙皂藥材檢品中刺囊酸及齊墩果酸波峰(圖十三)。

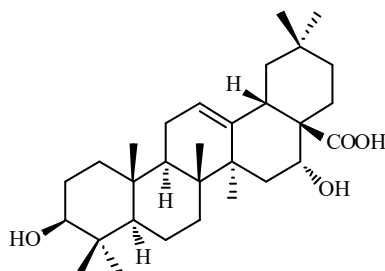


圖十三、市售豬牙皂藥材檢品之 UPLC 層析圖

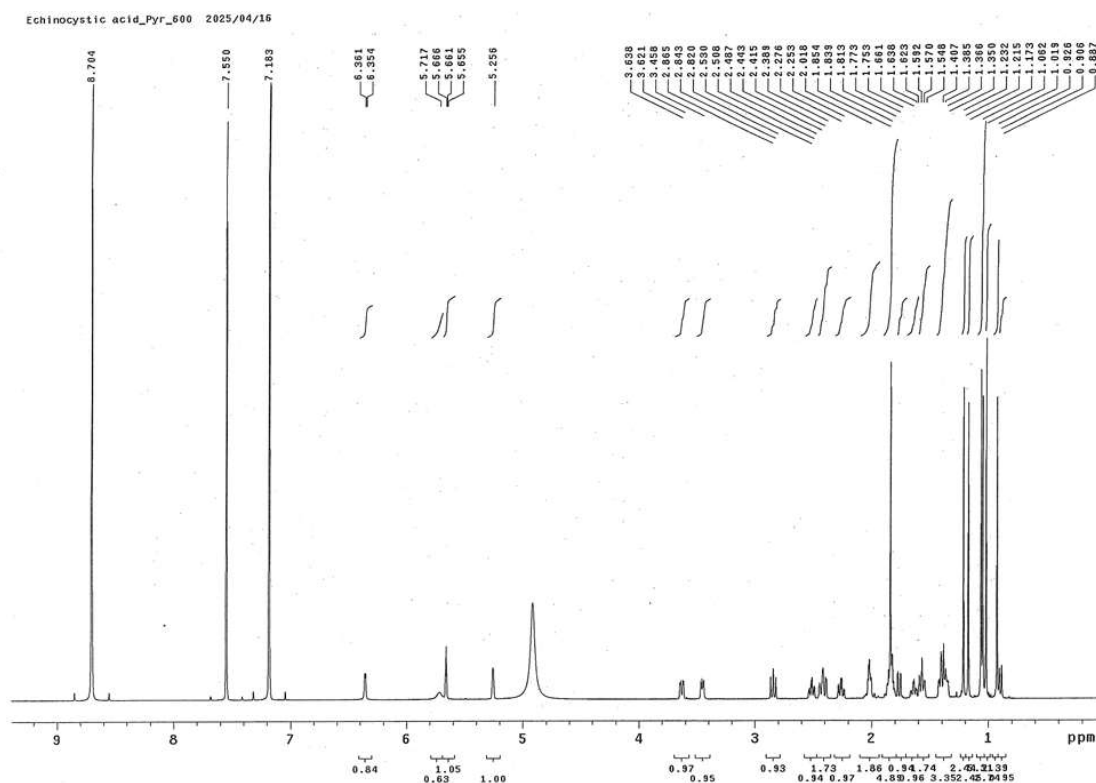
(十三) 刺囊酸的分子式、分子量與熔點

分子式： $C_{30}H_{48}O_4$ ；分子量：472.70；熔點：299-300 °C；白色固體。

(十四) 刺囊酸的結構

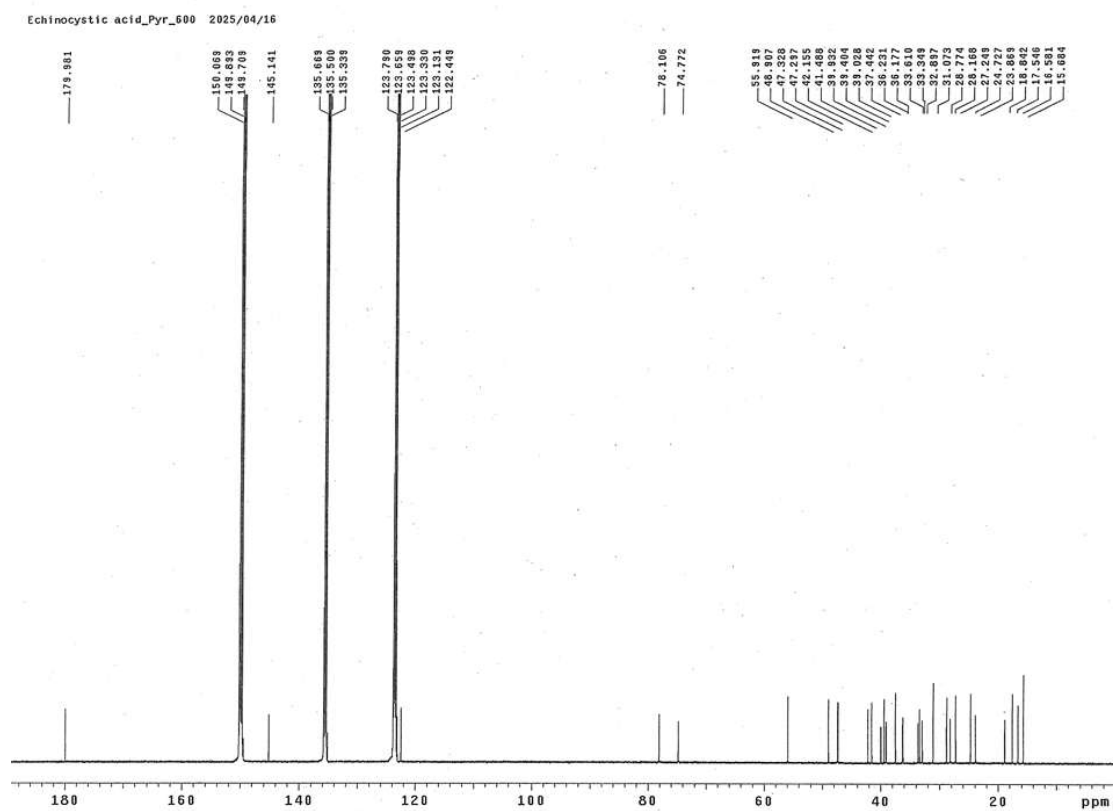


(十五) 刺囊酸的 1H NMR 圖譜



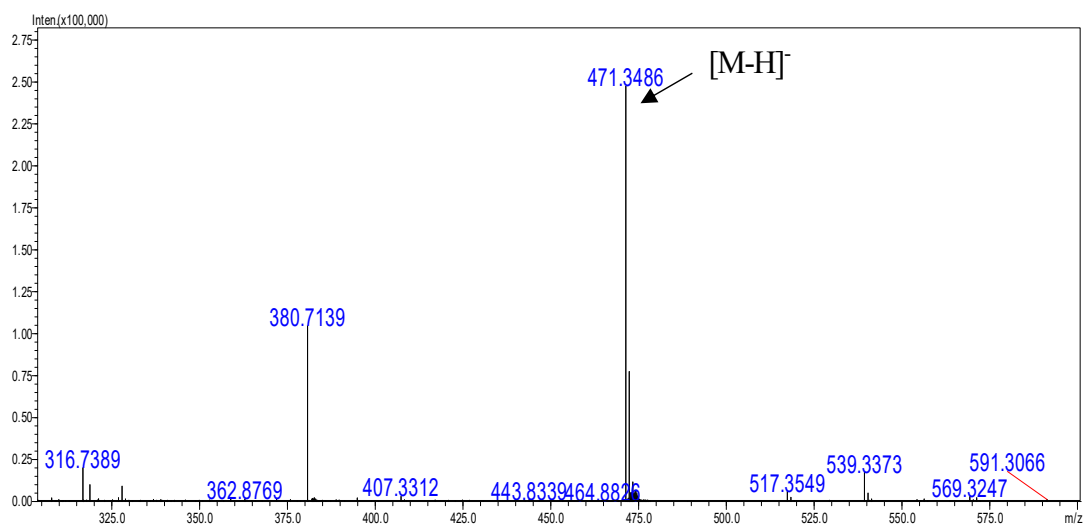
圖十四、刺囊酸的 1H NMR 圖譜($pyridine-d_5$)

(十六) 刺囊酸的 ^{13}C NMR 圖譜



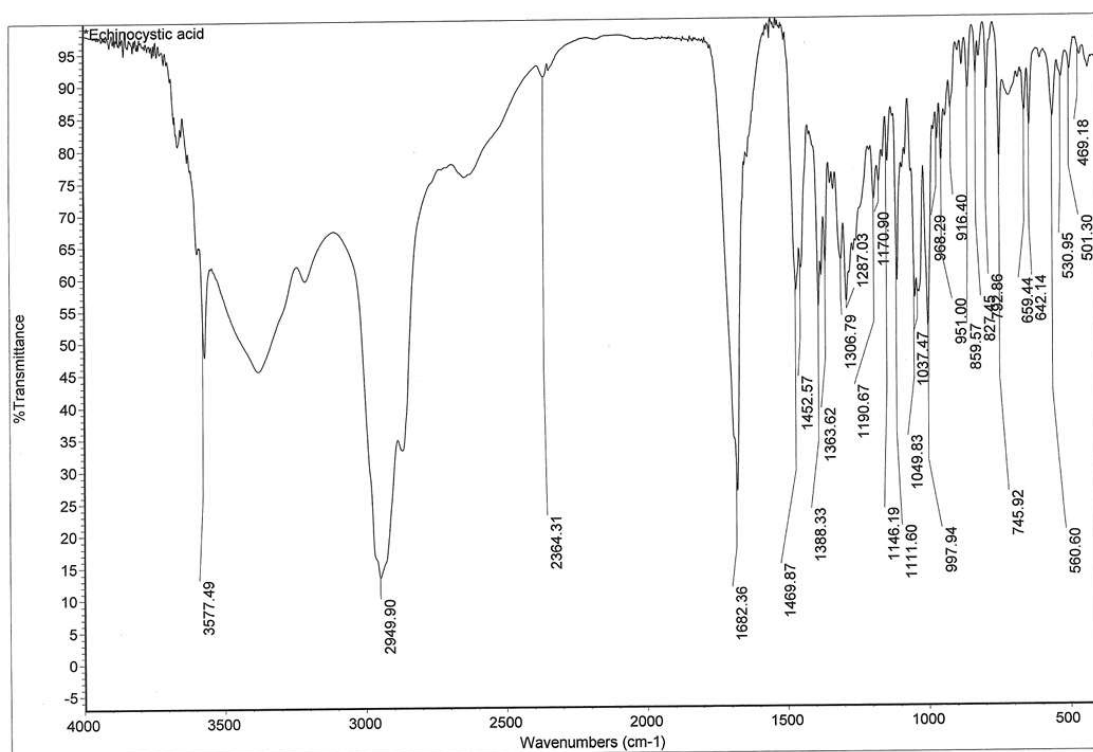
圖十五、刺囊酸的 ^{13}C NMR 圖譜(pyridine- d_5)

(十七) 刺囊酸的 ESI-MS 圖譜



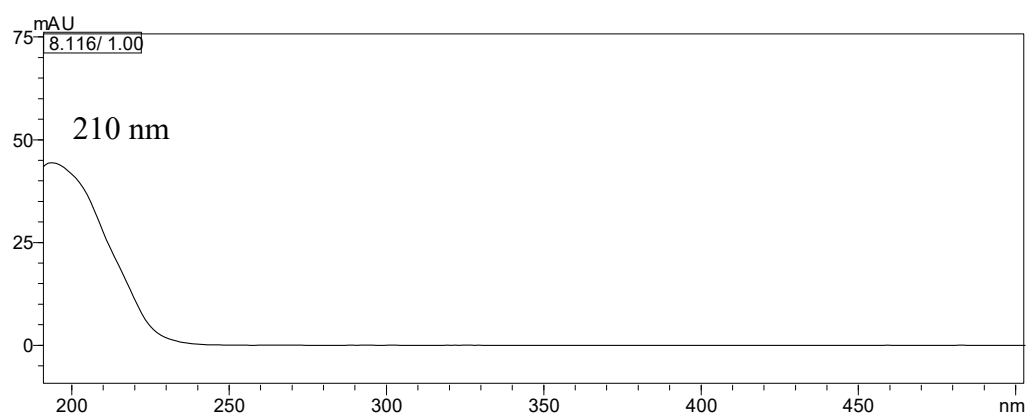
圖十六、刺囊酸的 ESI-MS 圖譜

(十八) 刺囊酸的 FTIR 圖譜



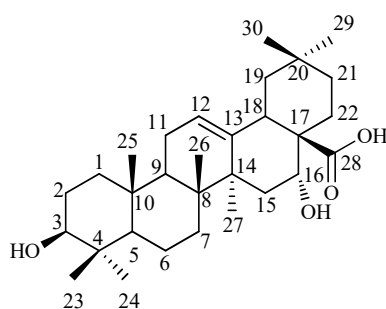
圖十七、刺囊酸的 FTIR 圖譜

(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)	16.6*
24	1.22 (s)	28.8*
25	0.93 (s)	15.7
26	1.06 (s)	17.5

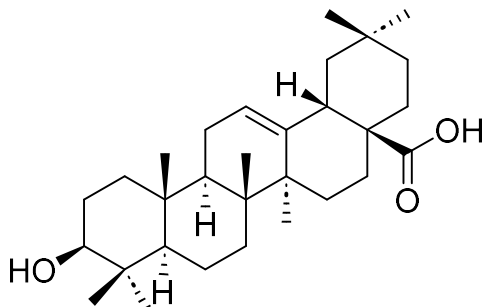
27	1.84 (s)	27.2
28	-	180.0
29	1.17 (s)	24.7 [#]
30	1.05 (s)	33.3 [#]

^a(Multiplicity, *J* in Hz) in ppm. *[#]interchangeable.

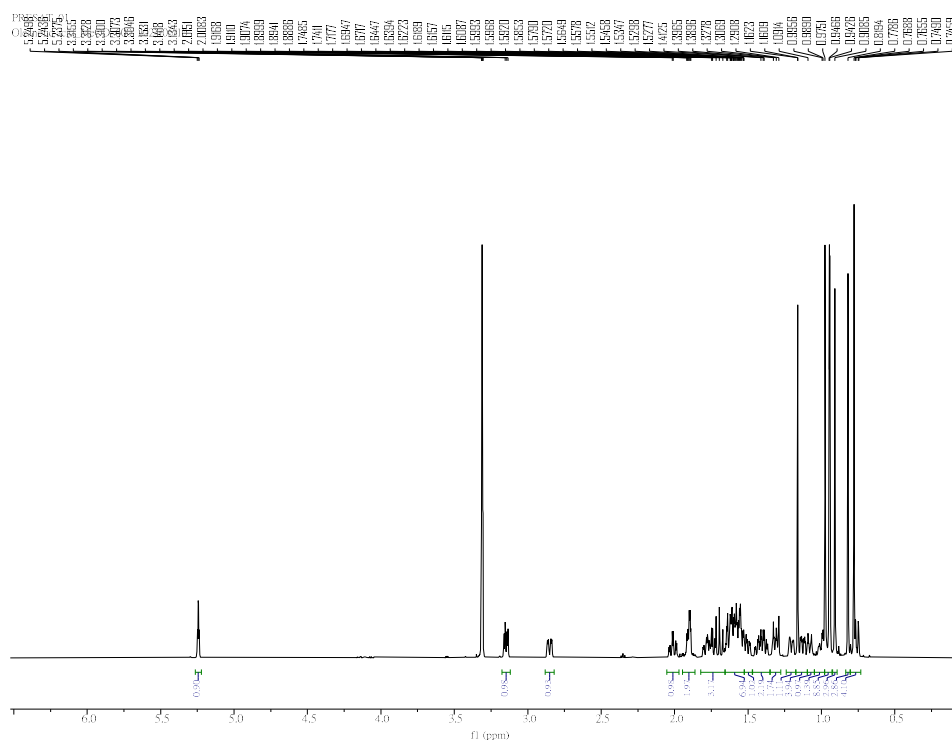
(二十一) 齊墩果酸的分子式、分子量與熔點

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

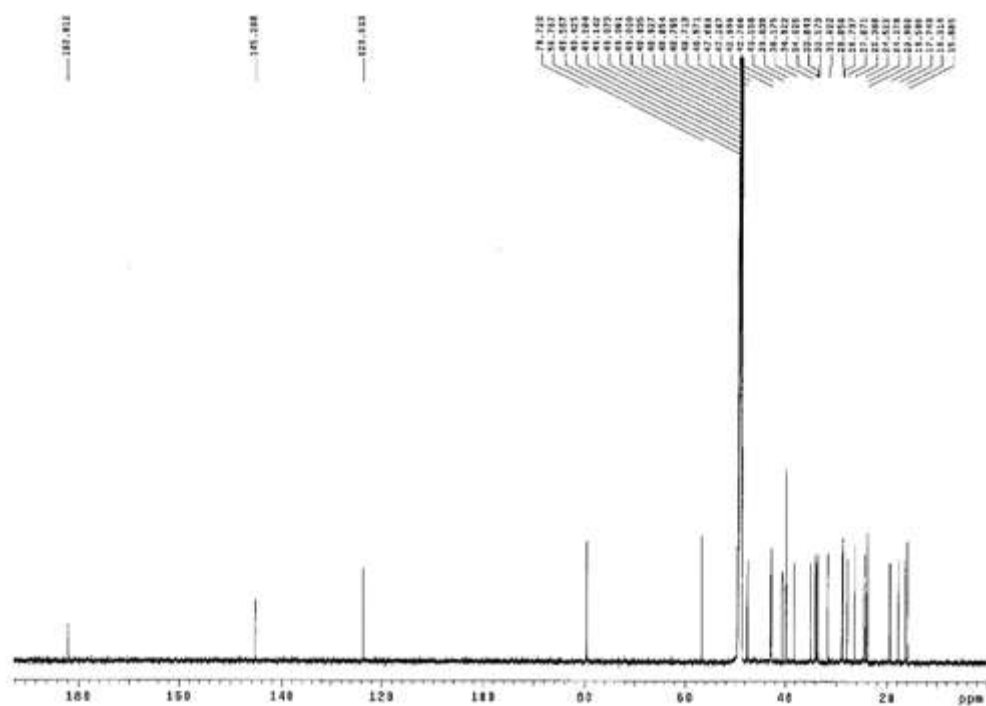


(二十三) 齊墩果酸的 ^1H NMR 圖譜



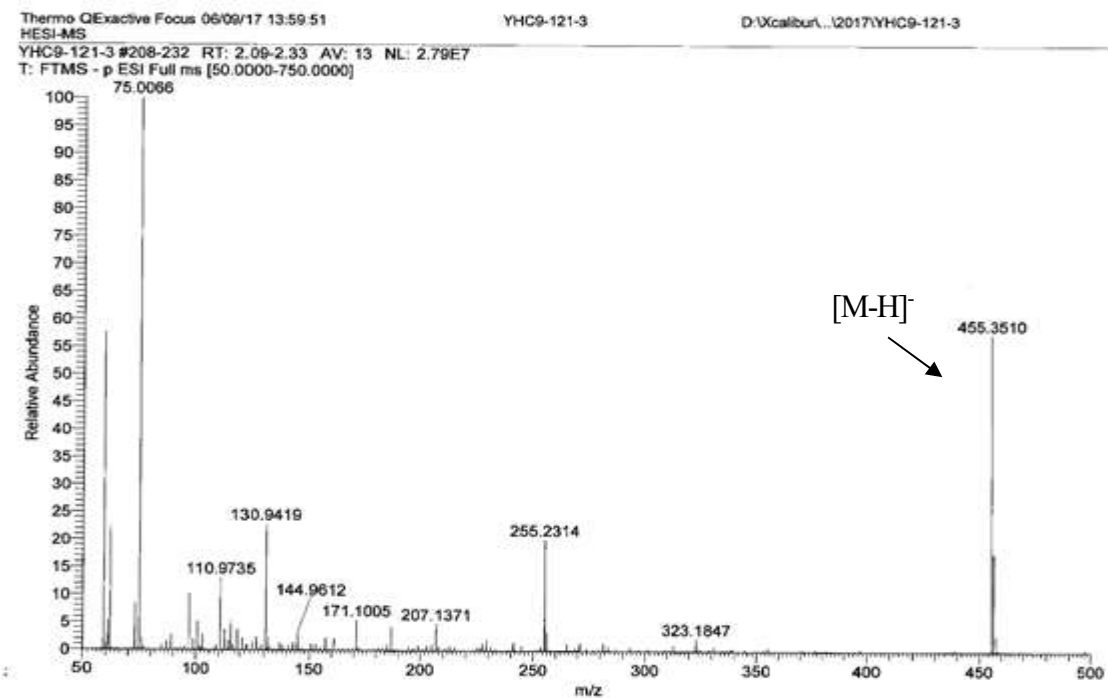
圖十四、齊墩果酸的 ^1H NMR 圖譜(CD_3OD)

(二十四) 齊墩果酸的 ^{13}C NMR 圖譜



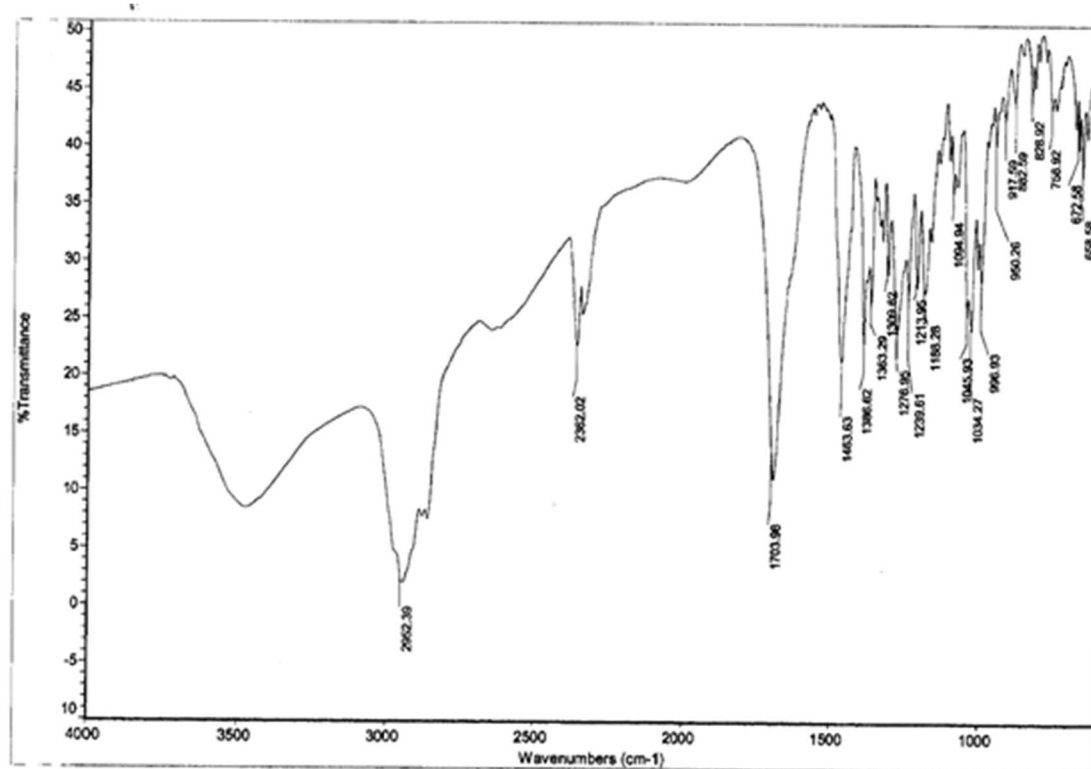
圖二十、齊墩果酸的 ^{13}C NMR 圖譜(CD_3OD)

(二十五) 齊墩果酸的 ESI-MS 圖譜



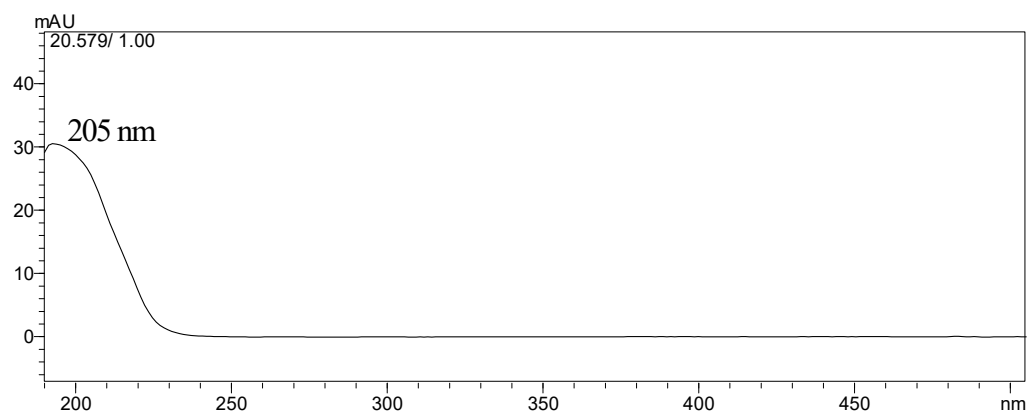
圖二十一、齊墩果酸的 ESI-MS 圖譜

(二十六) 齊墩果酸的 FTIR 圖譜



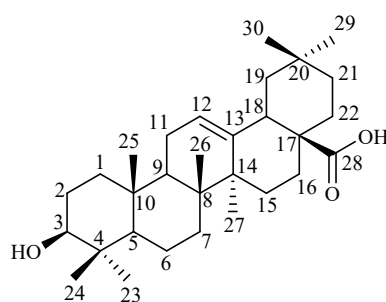
圖二十二、齊墩果酸的 FTIR 圖譜

(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.

豬牙皂

生藥名：GLEDITSIAE FRUCTUS ABNORMALIS

英文名：Chinese Honeylocust Abnormal Fruit

基 原：本品為豆科 Leguminosae 植物皂莢 *Gleditsia sinensis* Lam.之乾燥不育果實。

一、方法

(一) 檢品溶液 **【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版》，《中華人民共和國藥典 2020》**

——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 10 mL 振搖萃取，取乙酸乙酯液，蒸乾，殘渣加甲醇 1 mL 使之溶解，作為檢品溶液。

【萃取方法 2】《香港中藥材標準第六冊》

——取本品粉末 0.5 g，加甲醇 25 mL，加熱迴流 30 分鐘，冷卻，取上清液 10 mL，蒸乾，殘渣加 50%乙醇 8 mL 和鹽酸 2 mL，加熱迴流 30 分鐘，冷卻，棄上清液，殘渣加甲醇 20 mL 使之溶解，作為檢品溶液。

【萃取方法 3】(自行開發)✓

——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。

(二) 對照標準品 溶 液 取刺囊酸(Echinocystic Acid)，齊墩果酸(Oleanolic acid)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】《臺灣中藥典第四版》，《中華人民共和國藥典 2020》**

——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】《香港中藥材標準第六冊》

——環己烷：乙酸乙酯：甲酸 (5：2.5：0.1)

【展開劑 3】修飾《香港中藥材標準第六冊》✓

——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

(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 取採用建議萃取方法之檢品溶液 3，與對照標準品溶液刺囊酸，齊墩果酸(4：1：1)混合，點注量 12 μ L。

二、萃法選擇及濃度測試

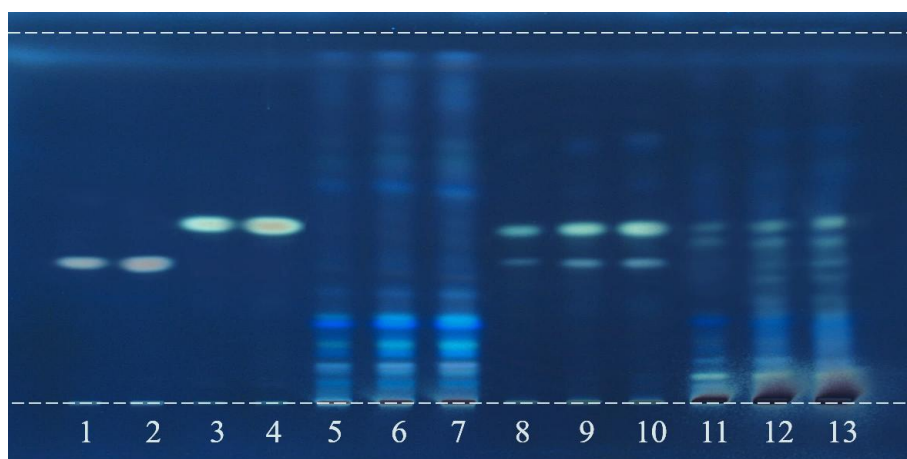
實驗日期：114/05/13

相對溼度(RH)：58%

溫度(RT)：24.9 °C

【展開劑 3】修飾《香港中藥材標準第六冊》——正己烷：乙酸乙酯：甲酸 (10：6：0.5)

——HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(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 3【萃取方法 1】	2, 5, 8 μ L
8, 9, 10	檢品溶液 3【萃取方法 2】	2, 5, 8 μ L
11, 12, 13	檢品溶液 3【萃取方法 3】	2, 5, 8 μ L

建議萃法：除《臺灣中藥典》萃法外，其餘檢品溶液中皆有分離與檢出刺囊酸、齊墩果酸，因方法簡便，故採用自行開發之【萃取方法 3】。

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 3】8 μ L。

三、溶媒系統選擇

實驗日期：114/05/13

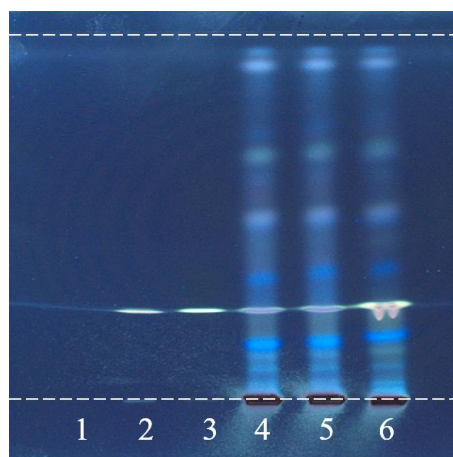
相對溼度(RH)：58%

溫度(RT)：24.9 °C

【展開劑 1】《臺灣中藥典第四版》、《中華人民共和國藥典 2020》——二氯甲烷：

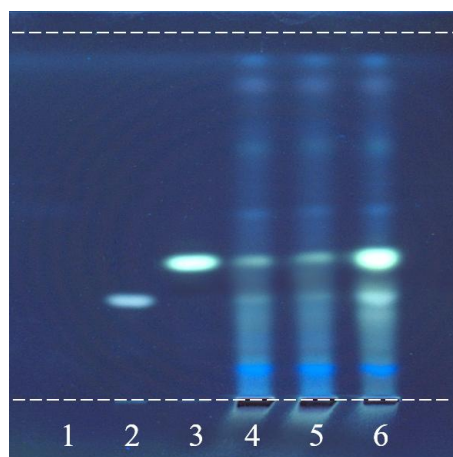
甲醇：無水乙酸：水 (18：1：0.2：0.6)下層溶液

【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm)檢出(刺囊酸 R_f 值為 0.25，齊墩果酸 R_f 值為 0.25)



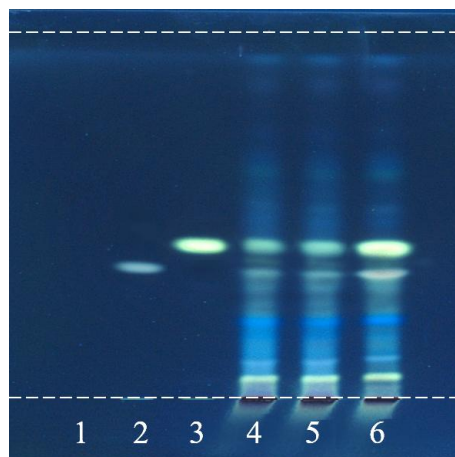
【展開劑 2】《香港中藥材標準第六冊》——環己烷：乙酸乙酯：甲酸 (5：2.5：0.1)

【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm)檢出(刺囊酸 R_f 值為 0.28，齊墩果酸 R_f 值為 0.37)



【展開劑 3】修飾《香港中藥材標準第六冊》——正己烷：乙酸乙酯：甲酸 (10：6：0.5) ✓

【萃取方法 3】(自行開發)——HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm)檢出(刺囊酸 R_f 值為 0.34，齊墩果酸 R_f 值為 0.42)



- | | |
|---------|------------|
| 1：Blank | 4，5：檢品溶液 3 |
| 2：刺囊酸 | 6：Spike |
| 3：齊墩果酸 | |

建議溶媒系統：以【萃取方法 3】方式，以修飾《香港中藥材標準》之【展開劑 3】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 3】。

四、觀察方式選擇

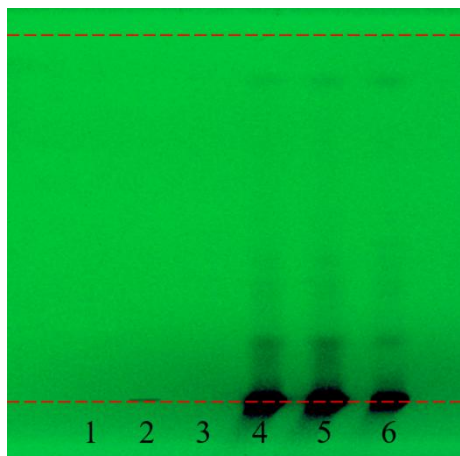
實驗日期：114/05/13

相對溼度(RH)：58%

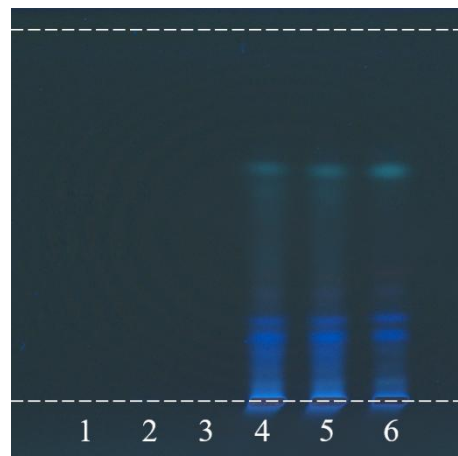
溫度(RT)：24.9 °C

【展開劑 3】修飾《香港中藥材標準第六冊》——正己烷：乙酸乙酯：甲酸 (10：6：0.5)

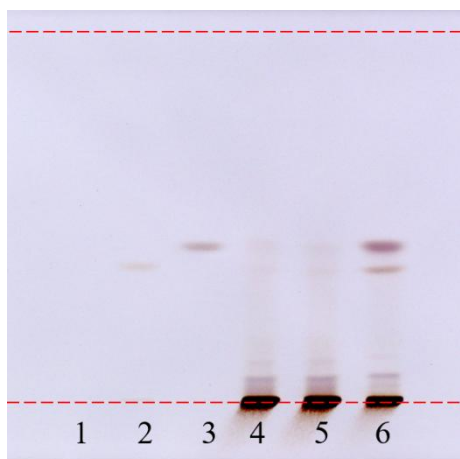
【萃取方法 3】(自行開發)—HPTLC 紫外光(254 nm)檢出



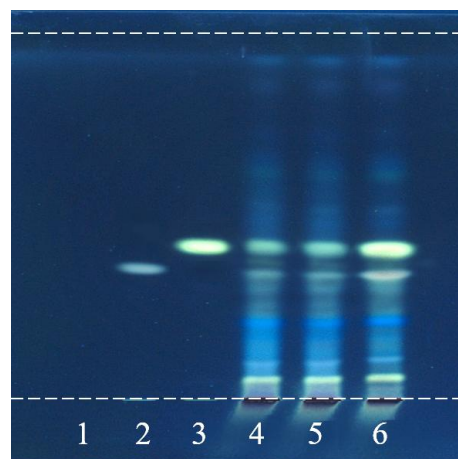
【萃取方法 3】(自行開發)—HPTLC 紫外光(365 nm)檢出



【萃取方法 3】(自行開發)—HPTLC 10%硫酸/乙醇顯色後可見光檢出



【萃取方法 3】(自行開發)—HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm)檢出✓



1：Blank
2：刺囊酸
3：齊墩果酸
4，5：檢品溶液 3
6：Spike

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

五、十批豬牙皂藥材樣品檢測

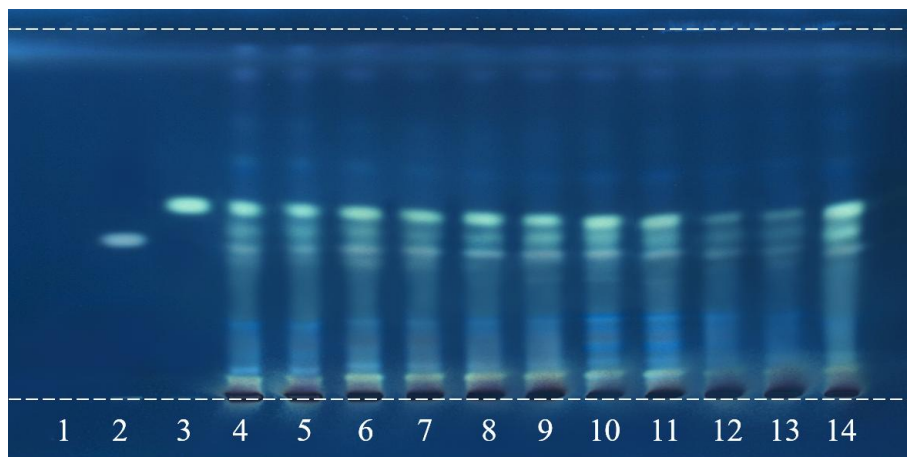
實驗日期：114/05/13

相對溼度(RH)：58%

溫度(RT)：24.9 °C

【展開劑 3】修飾《香港中藥材標準第六冊》——正己烷：乙酸乙酯：甲酸 (10：6：0.5)

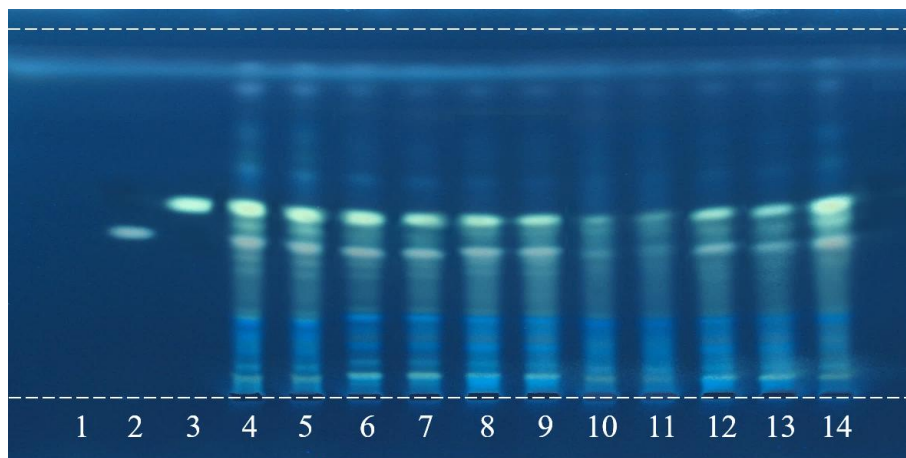
【萃取方法 3】(自行開發)—HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm) 檢出



1	Blank	8, 9	檢品溶液 3 (NWB)
2	刺囊酸(1.0 mg/mL)	10, 11	檢品溶液 4 (NX)
3	齊墩果酸(1.0 mg/mL)	12, 13	檢品溶液 5 (CB2)
4, 5	檢品溶液 1 (NC)	14	Spike (檢品溶液 3)
6, 7	檢品溶液 2 (NF)		

【展開劑 3】修飾《香港中藥材標準第六冊》——正己烷：乙酸乙酯：甲酸 (10：6：0.5)

【萃取方法 3】(自行開發)—HPTLC 10%硫酸/乙醇試液顯色後紫外光(365 nm)檢出



1	Blank	8, 9	檢品溶液 8 (SK1)
2	刺囊酸(1.0 mg/mL)	10, 11	檢品溶液 9 (SK5)
3	齊墩果酸(1.0 mg/mL)	12, 13	檢品溶液 10 (SUB)
4, 5	檢品溶液 6 (CE)	14	Spike (檢品溶液 3)
6, 7	檢品溶液 7 (SGA)		

結論與建議：以自行開發之【萃取方法 3】方式及修飾《香港中藥材標準》之【展開劑 3】分離與檢出刺囊酸、齊墩果酸較佳，以 10%硫酸/乙醇試液顯色後於紫外光(365 nm)下檢視較佳。