

# 抑制型离子色谱法测定益母草中水苏碱含量

鄢星<sup>1</sup>, 魏惠珍<sup>1,2</sup>, 林苗苗<sup>1</sup>, 朱敏<sup>1</sup>, 金浩鑫<sup>2</sup>, 吕尚<sup>2</sup>, 饶毅<sup>1,2\*</sup>

(1. 江西中医药大学药学院, 南昌 330006;

2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 南昌 330006)

**[摘要]** 目的:建立一种离子色谱测定益母草及其制剂中水苏碱的新型分离检测方法,以期为水苏碱的研究提供一种新的思路。方法:采用CS12A阳离子交换柱(4 mm×250 mm)为色谱柱,以CSRS 500(4 mm)自循环电的抑制方式抑制洗脱液背景电离,抑制电流为16 mA,6 mmol·L<sup>-1</sup>的甲磺酸溶液为淋洗液等度洗脱,流速为0.8 mL·min<sup>-1</sup>,柱温为30℃,检测方式为电导检测。结果:在上述色谱条件下,益母草中的水苏碱达到有效分离和快速检测。水苏碱质量在0.41~10.23 mg有良好的线性关系( $r=0.9999$ ),检测限为0.11 mg·L<sup>-1</sup>,定量限为0.41 mg·L<sup>-1</sup>,重复性验证结果为7.88~8.38 mg·g<sup>-1</sup>,RSD为2.3% ( $n=6$ ),加样回收验证结果的平均回收率为98.74%~101.82%,RSD为1.2% ( $n=6$ ),8批不同产地的益母草中水苏碱的平均质量分数为7.16~15.63 g·L<sup>-1</sup>,其中贵州修文县中水苏碱含量最高为15.63 mg·g<sup>-1</sup>,平邑流峪中水苏碱含量最低为7.16 mg·g<sup>-1</sup>。结论:该方法重复性好,准确性高,专属性强、操作简单,可用于益母草及其制剂中水苏碱的定量、定性检测分析,同时也为离子色谱法测定季铵型结构的化合物的实验研究提供方法依据。

**[关键词]** 离子色谱; 电导检测器; 水苏碱; 益母草

**[中图分类号]** R284.1;R22;R223 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2018)05-0059-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2018050059

## Method for Determination Content of Stachyose in Leonuri Herba by Inhibitory Ion Chromatography

YAN Xing<sup>1</sup>, WEI Hui-zhen<sup>1,2</sup>, LIN Miao-miao<sup>1</sup>, ZHU Min<sup>1</sup>, JIN Hao-xin<sup>2</sup>, LYU Shang<sup>2</sup>, RAO Yi<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Pharmacy, Jiangxi University of Traditional Chinese Medicine, Nanchang 330006, China;

2. National Pharmaceutical Engineering Center for Solid Preparation in Chinese Herbal Medicine, Nanchang 330006, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a new type method for Separation-determination of stachyose in Leonuri Herba and its preparation by ion chromatography, which provides a new idea for the study of stachyose. **Method:** The CS12A cation exchange column (4 mm×250 mm), CSRS 500 (4 mm) self circulation electric control mode to suppress the background conductance signal of eluent, and the suppression current is 16 mA, 6 mmol·L<sup>-1</sup> mesylate solution as eluent of isocratic eluent by isocratic elution, the flow rate is 0.8 mL·min<sup>-1</sup>, the column temperature is 30℃, and the detection method is conductivity detection. **Result:** According to the above chromatographic conditions, the effective separation was achieved and the rapid detection was achieved in Leonuri Herba of stachydrine. The mass concentration of stachyose is 0.41-10.23 mg, the scope of insider relations is good ( $r=0.9999$ ), the detection limit is 0.11 mg·L, the limit of quantitation was 0.41 mg·L, reproducible test results for 7.88-8.38 mg·g<sup>-1</sup>, RSD was 2.3% ( $n=6$ ), the average recovery rate of sample recovery test results was 98.74%-101.82%, RSD was 1.2% ( $n=6$ ), the average content of stachyose in the 8 batches of leonurus

**[收稿日期]** 20170815(007)

**[基金项目]** 国家中医药管理局中医药行业科研专项(201307009)

**[第一作者]** 鄢星,在读硕士,从事中药分析研究,E-mail:1156075845@qq.com

**[通信作者]** \*饶毅,教授,博士生导师,从事中药质量控制,Tel:0791-87119609,E-mail:fxs\_ry021228@126.com

japonicus from different habitats was 7.16-15.63 g·L<sup>-1</sup>, the content of in Guizhou province Xiuwen county up to 15.63 mg·g<sup>-1</sup>, and the content of Pingyi Liuyu for a minimum of 7.16 mg·g<sup>-1</sup>. **Conclusion:** The method has good reproducibility, high accuracy, strong specificity and simple operation in this paper. It can be used for quantitative and qualitative analysis of the stachydrine in Leonuri Herba and its preparations, and also provides a basis for the experimental study on the determination of quaternary ammonium compounds by ion chromatography.

[**Key words**] ion chromatography; conductivity detector; stachyose; Leonuri Herba

益母草是临床常用妇科类中药可全草入药,是唇形科益母草属植物的干燥地上部分<sup>[1-2]</sup>,首次记载于古书《神农本草经》中,全国各地均产,一般在花初开时采割,洗净,切断干燥。性微寒,味苦,具有清热凉血,祛瘀调经,利尿抗炎等功效<sup>[3-5]</sup>。生物碱是益母草主要化学成分,水苏碱是益母草具有显著生理活性的成分之一,是益母草及其各类制剂质量评价的主要检测成分<sup>[6-7]</sup>。目前用于水苏碱的检测分析方法很多,主要有 UV, TLC, RP-HPLC, HPLC-ELSD 等,由于传统的高效液相洗脱液多采用有机相结合一定浓度的缓冲盐或离子对试剂,流动相配置较为麻烦,且对色谱柱的使用寿命伤害较大。

离子色谱(ion chromatography)是高效液相色谱分析中一项新型液相色谱分析技术,是利用离子色谱仪通过离子交换柱对样品中的离子进行分离<sup>[8]</sup>。最早应用于化学研究、环境检测、工业生产等领域,用于检测和分析无机阴、阳离子,随着分析技术不断的完善发展,在食品和药品检测中得到较好的推广<sup>[9]</sup>,开始用于对有机物化学成分的检测分析,文献报道,采用离子色谱法分离测定食品中的脯氨酸<sup>[10-11]</sup>、胆碱<sup>[12-14]</sup>、甜菜碱<sup>[15-17]</sup>的含量。目前,离子色谱在中药中主要应用于有害有毒等安全性指标物质的检测,而对于中药中有效成分的检测分离应用报道较少<sup>[18]</sup>,本实验使用离子色谱法对中药益母草中有效成分水苏碱进行检测分离,可为离子色谱法应用于中药的检测分析提供借鉴和参考。

水苏碱的碱性较强,水溶性较大,在酸性溶液中以质子化的阳离子形式存在,在紫外末端存在吸收,采用常规反相高效液相色谱法检测时,分离度和峰型较差,无法得到有效分离。其化学结构与脯氨酸、胆碱、甜菜碱结构类似,是一种季铵型的生物碱,目前离子色谱法测定水苏碱的研究未见报道,故本文探索拟建立一种离子色谱法测定益母草中水苏碱的方法,以期水苏碱的研究提供一种新的研究思路,为益母草及其制剂质量标准的研究提供一种新的方法依据。

## 1 材料

益母草药材(8批不同产地的益母草药材,均购买于樟树药材市场,经江西中医药大学中药植物鉴定学老师张中立教授鉴定为唇形科植物益母草 *Leonurus japonicus* 的干燥地上部分,样品信息见表 1),水苏碱对照品(批号 S110214,规格 1 g,纯度以 98% 计,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),甲磺酸(分析纯),屈臣氏超纯水,三氯甲烷(分析纯,广东光华科技股份有限公司),正丁醇(分析纯,广东光华科技股份有限公司)。

表 1 益母草样品信息

Table 1 Sample information of Leonuri Herba

编号	产地	编号	产地
S1	广西玉林	S5	四川船山区
S2	河南南阳	S6	山东
S3	贵州修文县	S7	山东平邑铜石
S4	贵州紫云县	S8	山东平邑流峪

ICS-2100 型离子色谱仪(包括 DS6 电导检测器),CERS 500 型(4 mm)抑制器(美国戴安公司);TGL-16C 型离心机(上海安亭科学仪器厂制造),KQ-250DB 型数控超声仪(昆山市超声仪器有限公司),AB104-N 型 1/1 万天平(瑞士梅特勒-托利多公司),AUW2200 型 1/10 万天平(日本岛津公司)。

## 2 方法与结果

### 2.1 溶液的配制

**2.1.1 淋洗液溶液的配制** 精密称取甲磺酸适量,加去离子水溶解,配成高浓度的甲磺酸淋洗液(1.0 mol·L<sup>-1</sup>)作为储备液,准确移取一定体积的储备液稀释至所需浓度的淋洗液(如需 6 mmol·L<sup>-1</sup>的淋洗液,则取储备液 6 mL,加去离子水稀释至 1 000 mL)。

**2.1.2 对照品溶液的配制** 精密称取水苏碱对照品 10.23 mg,加入 6 mmol·L<sup>-1</sup>甲磺酸淋洗液配成 0.102 3 g·L<sup>-1</sup>的水苏碱对照品储备溶液,待用。精密吸取对照品储备液 2 mL 置 10 mL 量瓶中,加入 6 mmol·L<sup>-1</sup>甲磺酸淋洗液稀释至刻度,作为水苏碱

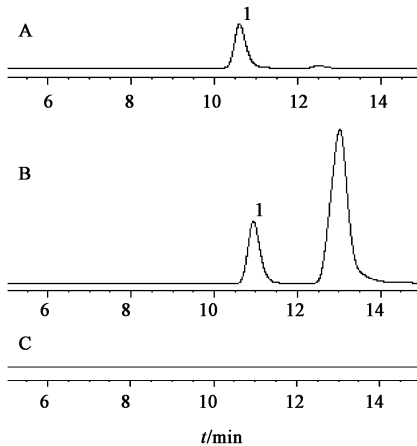
对照品溶液。

**2.1.3 样品的纯化处理** 精密称取益母草药材粉末 3.0 g,加 6 mmol·L<sup>-1</sup>甲磺酸淋洗液 100 mL,称定质量,超声提取(功率 250 W,40 kHz)30 min,用淋洗液补足减少的质量,摇匀过滤,取 2 mL 于离心管中,加入 Sevag 试剂(三氯甲烷-正丁醇 4:1),剧烈震荡使其充分混合,离心 5 min(转速 1 万 r·min<sup>-1</sup>),下层有机相和中间蛋白层弃去,上层水相重复上述操作,直至不再出现中间蛋白层为止,吸取上层水相,过 IC-RP 柱色谱(过滤掉有机物质),再过 0.22 μm 微孔滤膜。

**2.2 色谱条件** 6 mmol·L<sup>-1</sup>的甲磺酸淋洗液,用 IonPac™ CS12A 阳离子交换色谱柱(4 mm × 250 mm),电导检测器,抑制电流 15 mA,柱温 30 °C,进样量 25 μL。

**2.3 方法学考察**

**2.3.1 系统适应性** 按照上述色谱条件,精密吸取 2.1.2 项下制备的水苏碱对照品溶液和 2.1.3 项下前处理过的供试品溶液 25 μL 注入色谱仪,水苏碱色谱峰与杂质峰分离度良好,空白溶液对实验结果没有影响。见图 1。



A. 对照品;B. 供试品;C. 空白;1. 水苏碱

图1 益母草离子色谱

Fig.1 Ion chromatogram of Leonuri Herba

**2.3.2 标准曲线、检测限和定量限** 分别精密移取 2.1.2 项下水苏碱对照品储备溶液 1 mL,加甲磺酸淋洗液分别稀释至 0,5,10,15,20,25 倍,对 6 个质量浓度的水苏碱进行测定,以水苏碱的质量浓度为横坐标(X),峰面积为纵坐标(Y),建立标准曲线,回归方程为 Y=21.661X-0.000 1(r=0.999 9),表明水苏碱在 0.41~10.23 mg 线性关系良好。为了验证所用仪器对实验结果的可靠性,对仪器的检测限以及定量限进行考察,以对照品溶液进样,逐级稀

释的方法,直至目标峰的峰高是基线噪音的 3 倍和 10 倍,得到水苏碱在该仪器上的检测限为 0.11 mg·L<sup>-1</sup>,定量限为 0.41 mg·L<sup>-1</sup>。

**2.3.3 精密度试验** 精密吸取 2.1.2 项下的水苏碱对照品溶液 25 μL 注入离子色谱仪,按照上述的色谱条件,连续进样 6 次测定,计算 RSD 为 0.6%,表明供试品仪器精密度良好。

**2.3.4 稳定性试验** 取 2.1.3 项下前处理过供试品,依上述色谱条件,分别于 0,2,4,6,8,12,24 h 精密吸取 25 μL 注入色谱仪,测定峰面积,计算 RSD 为 1.0%,表明该溶液在 24 h 内稳定。

**2.3.5 重复性试验** 按照 2.1.3 项下方法制备供试品溶液,平行操作 6 份,依上述色谱条件,分别精密吸取 25 μL 注入色谱仪,测定峰面积,计算水苏碱质量分数为 8.13 mg·g<sup>-1</sup>,RSD 为 2.3%,表明该方法重复性良好。

**2.3.6 加样回收率试验** 精密称定益母草药材粉末约 1.5 g,精密加入对照品约 12.5 mg,按照 2.1.3 项下前处理方法制备供试品溶液,平行操作 6 份,根据上述色谱条件测定,加样回收实验结果见表 2。

表2 益母草中水苏碱加样回收试验

Table 2 Experimental results of sample recovery of stachyose

No.	称样量 /g	样品中量 /mg	加入量 /mg	测得量 /mg	回收率 /%	RSD /%
1	1.528 4	12.43	12.59	25.09	100.56	
2	1.522 3	12.37	12.61	24.86	99.05	
3	1.518 4	12.34	12.73	24.91	98.74	1.2
4	1.501 8	12.21	12.59	24.92	100.95	
5	1.511 1	12.29	12.61	25.13	101.82	
6	1.520 9	12.32	12.77	25.01	99.37	

**2.4 样品含量测定** 根据上述实验选定的方法,对 8 批不同产地的益母草药材中水苏碱进行分离测定,见表 3。不同产地之间的水苏碱含量差异较大,其中贵州修文县中水苏碱质量分数最高达到 15.63 mg·g<sup>-1</sup>,平邑流峪中水苏碱含量最低为 7.16 mg·g<sup>-1</sup>。

**3 讨论**

**3.1 样品纯化及方法的选择** 为了减少检测干扰和提高准确性的确定性,需尽可能地除去药材提取液中的有机物杂质。本研究参照相关文献<sup>[19-22]</sup>中的样品前处理方式,使用了 Sevag 试剂除去样品中的有机色素和植物蛋白质,因为过多的色素和蛋白质会对色谱柱造成不可逆的损伤,所以必须先除去。

表 3 8 批不同产地益母草中水苏碱含量测定

Table 3 8 Determination results of stachydrine in Leonuri Herba from different habitats  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

编号	水苏碱	编号	水苏碱
S1	14.91	S5	12.54
S2	8.13	S6	11.28
S3	15.63	S7	8.66
S4	10.13	S8	7.16

将除去色素和蛋白质的样品,过 IC-C<sub>18</sub> 色谱柱, IC-Rp 色谱柱以及不过柱 3 种处理方式进行比较,实验结果发现,过色谱柱处理的样品溶液颜色明显浅于不过柱处理的样品,且色谱图中目标峰处的杂质峰干扰得到降低,但分别用 IC-C<sub>18</sub> 和 IC-RP 色谱柱处理过的样品颜色和实验结果没有差异,本文选用的 IC-RP 色谱柱过滤。为了进一步验证样品是否纯化干净,将最后一步得到的样品采用 HPLC-ELSD (2015 年版《中国药典》方法)检测<sup>[23]</sup>,并与未纯化处理的样品进行比较,纯化过的样品色谱图中除了水苏碱色谱峰外,几乎没有其他杂质的存在。

**3.2 色谱条件的优化** 为了减少样品中其他阳离子的干扰,本研究选择了电导率较强、洗脱强度较强的甲磺酸溶液作为本次实验的淋洗液,考察了淋洗液的流速和浓度对水苏碱色谱峰的影响,分别用 1.5, 3, 6, 9, 12  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的甲磺酸淋洗液考察水苏碱与其他阳离子杂质峰的分离情况,发现随着淋洗液浓度的增大,水苏碱以及杂质阳离子色谱峰保留时间越弱,且水苏碱色谱峰与杂质的分离效果越差,随着淋洗液浓度的稀释,所有离子的保留时间都增加,但水苏碱的保留时间变化幅度较其他离子的小,在确保与其他杂质分离的前提下,最后确定的淋洗液浓度为 6  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,流速为 1.0  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

**3.3 现行标准方法与 IC 检测方法的比较** 水苏碱结构中含有季铵氮, N 原子的核外电子较为活跃,在非碱性环境中以质子化的阳离子形式存在,碱性较大,极性较大,在常规的 RP-C<sub>18</sub> 色谱柱上没有保留,且只在紫外末端存在吸收,故使用常规的 RP-HPLC 检测无法得到有效分离,需用到具有特殊填料的亲水色谱柱结合 ELSD 检测分离,首先,ELSD 的局限在于需使用挥发性的化合物来调节流动相的 pH,流动相的配制较为复杂,流动相必须能够全部蒸发,否则影响到检测器的使用寿命<sup>[24-25]</sup>;其次,洗脱液中的有机相试剂对环境对人体都有害;再者,ELSD 检测峰面积与样品浓度的对数值成正比,测定法采用外标两点对数方程计算,计算较为繁琐。而本研究

采用的离子色谱法,样品处理操作简单,无需用到特殊填料的色谱柱,用到的淋洗液为单一纯净的去离子水,配制简单,无需用到有机溶剂,色谱柱的使用寿命长,对人体和环境绿色无害,检测结果准确、重复性好。

为了体现本实验建立的方法测定结果的准确可靠,依照 2015 年版《中国药典》方法,采用 HPLC-ELSD 对益母草中水苏碱含量进行测定,其色谱图见图 2,样品中的杂质峰较多,目标峰水苏碱与杂质峰未达到基线分离,由于 ELSD 的灵敏度低,导致基线不稳,峰曲线不够平稳光滑,出现很多大大小小的毛刺信号,影响了目标峰的判断和峰面积的准确积分,而本文建立的检测方法,处理后的样品杂质少,目标峰与杂质峰在较短的时间内即可达到有效分离,峰的对称性好,基线平稳,重复性好,灵敏度高。

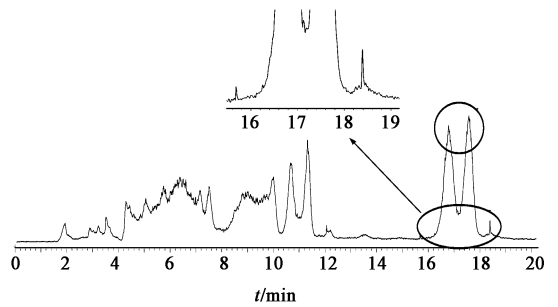


图 2 益母草中水苏碱 HPLC-ELSD 色谱  
Fig. 2 HPLC-ELSD chromatogram of stachydrine in Leonuri Herba

为了减小误差和说明实验结果的可靠性,选用 3 个不同产地的益母草药材,每个产地平行操作 3 次进行考察,对现行标准中水苏碱含量测定方法的实验结果和本文拟建立的含量方法进行比较,见表 4,2 种方法的实验结果 RSD 在 0.9% ~ 2.6% ( $n = 3$ ),表明 HPLC-ELSD 和 IC 法测定水苏碱含量的实验结果几乎没有差异,可以认为 2 种方法在水苏碱含量测定上有着一致的效果。进一步说明本文拟建立的离子色谱法测定水苏碱方法的可行性、准确性。

表 4 《中国药典》方法与 IC 检测方法水苏碱含量测定结果比较  
Table 4 Comparison of current standard methods and IC detection methods of content determination of stachyose  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

产地	《中国药典》方法	IC 检测方法
河南南阳	8.43	8.13
广西玉林	15.11	14.91
平邑流峪	6.98	7.16

**3.4 不足之处** 考虑到实验条件有限,本方法未对

离子色谱法测定益母草中水苏碱的方法进行耐用性考察,还有待补充完善。本研究建立离子色谱法测定益母草药材中水苏碱,暂时未对益母草其他制剂展开相关实验研究,离子色谱法是否适用于益母草制剂中水苏碱测定还有待进一步考察,故本课题组下一步将继续开展对益母草制剂的有关实验进行研究。

#### 4 结论

本文建立了离子色谱法测定益母草中水苏碱的含量的方法,对该方法进行方法学验证,并对广西玉林、河南南阳等8批不同产地的益母草中水苏碱进行含量测定,实验结果表明,该方法重复性好、准确性好、灵敏度高、操作简单。该方法的建立,为水苏碱的研究提供一种新思路,为益母草质量标准研究提供理论依据,同时也为离子色谱法测定季铵型结构的化合物的实验研究提供方法依据。

#### [参考文献]

[1] 毛益申,石家齐,朱明宇,等. 益母草水苏碱药理作用的研究进展[J]. 微循环学杂志,2017,27(1):65-69.

[2] 郑劼. 益母草的药用作用及妇科临床的应用研究[J]. 中外医学研究,2016,14(3):107-108.

[3] 边文会. “女科要药”益母草[J]. 中医健康养生,2017(4):42-43.

[4] 陈晓燕,冉华阳,张锦安. 益母草浸膏对产后子宫内膜炎作用功效的实验研究[J]. 中国中医急症,2017,26(1):50-52,64.

[5] 王懿,张艳,礼海. 益气活血方干预 PGC-1 $\alpha$  调控心衰心肌细胞能量代谢重构的作用机制[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(6):169-173.

[6] 田硕,苗明三. 益母草现代研究分析[J]. 中医学报,2014,29(1):64-67.

[7] 郝莹莹,李强,陈少丽,等. 补中益气汤“要药”配伍的关键性增效作用对脾虚小鼠的影响[J]. 中国实验方剂学杂志,2015,21(6):150-154.

[8] 宋志铭,顾佳,吴昊,等. 有关离子色谱法在药品检测中最新进展的探讨[J]. 黑龙江科技信息,2016(33):5.

[9] 胡双修,杨光明,周光明,等. 低压离子色谱法及其应用[J]. 理化检验:化学分册,2015,51(5):732-736.

[10] 张怡评,易瑞灶,陈晖,等. 离子色谱法测定鱼鳞胶原蛋白中羟脯氨酸含量方法的研究[J]. 中国海洋药物,2011,30(4):45-48.

[11] 赵娅鸿,梁宝爱. 离子色谱法测定饮料中 L-脯氨酸含量方法的研究[J]. 食品工程,2006(3):55-56.

[12] SUO D C, LI L, ZHANG S, et al. Simultaneous determination of choline, carnitine and betaine in premixes by non-suppressed ion chromatography [J]. Anal Method,2012,5(1):59-63.

[13] 林立,王海波. 离子色谱法测定全血样品中的胆碱[J]. 中国卫生检验杂志,2013,23(7):1706-1708.

[14] Laikhtman M, Rohrer J S. Determination of choline in infant formula by ion chromatography [J]. J Aoac Int, 1999,82(5):1156-1162.

[15] 耿丹丹,谭亮,肖远灿,等. 离子色谱法测定黑果枸杞中的甜菜碱[J]. 食品科学,2015,36(20):145-147.

[16] 杨一青,李慧琴,许晓菁,等. 非抑制离子色谱法检测甜菜碱的含量[J]. 精细石油化工,2013,30(4):79-82.

[17] SHI H, WANG Z, WANG H, et al. Determination of glycolate acid, mono- and dichloroacetic acids in synthetical betaine by anion-exchange chromatography [J]. Chin J Chem,2011,29(4):778-782.

[18] 彭俊文,陈建平,布仁,等. 离子色谱在药物分析中的应用进展[J]. 中南药学,2016,14(3):290-294.

[19] 王婷,王存进,杜晓磊,等. 离子色谱法测定饲料中的甜菜碱[J]. 化学分析计量,2013,22(5):61-63.

[20] 程轩轩,桑雪雨,黄照曦,等. 益母草提取物脱色除杂的方法研究[J]. 中药材,2013,36(11):1873-1875.

[21] 潘雪丰. 铁皮石斛多糖 Seville 法脱蛋白效果分析[J]. 亚热带农业研究,2015,11(4):258-261.

[22] 郝博慧,杨鑫,马莺. 蕨麻 Seville 法脱蛋白工艺研究[J]. 食品工业科技,2011,32(2):254-255,258.

[23] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:1405.

[24] 张悦晗,甄汉深,成莉. 蒸发光散射检测器(ELSD 应用概况)[J]. 中华中医药学刊,2007,25(4):831-833.

[25] 万斯斯,黄琳琅. 益母草及其成方制剂中盐酸水苏碱含量测定方法浅析[J]. 中国现代药物应用,2010,4(19):107-108.

[责任编辑 顾雪竹]