

編號：CCMP93-RD-040

中藥方劑基準方 HPLC 檢測方法之研究

賴宏亮

國立屏東科技大學

摘要

本計畫以衛生署公告二十個方劑須作指標成分定量之方劑為研究對象，選擇葛根湯、小青龍湯、桂枝湯、麻杏甘石湯及黃連解毒湯等五個方劑，利用組織切片及薄層層析法進行藥材之基原鑑定，同時開發高效液相層析（HPLC）方法。葛根湯以葛根（puerarin, daidzin, daidzein）、桂枝（cinnamic acid）、白芍（paeoniflorin）、炙甘草（glycyrrhizin）及生薑（gingerol）等七種成分為指標成分，開發葛根湯多成分同時分析之 HPLC 方法。小青龍湯以白芍（paeoniflorin, paeonol）、桂枝（cinnamic acid, cinnamaldehyde）、炙甘草（glycyrrhizin）、五味子（gomisin A, schizandrin）、乾薑（gingerol）等八種成分為指標成分，開發小青龍湯多成分同時分析之 HPLC 方法。桂枝湯以白芍（paeoniflorin, benzoic acid, paeonol）、桂枝（cinnamic acid, cinnamaldehyde）、炙甘草（glycyrrhizin）等六種成分為指標成分，開發桂枝湯多成分同時分析之 HPLC 方法。黃連解毒湯以黃連（coptisine, palmatine）、黃柏（palmatine）、黃芩（baicalin, baicalein, wogonin）、山梔子（geniposide）等六種成分為指標成分，開發黃連解毒湯多成分同時分析之 HPLC 方法。麻杏甘石湯以杏仁（amygdalin）、炙甘草（glycyrrhizin）等二種成分為指標成分，開發麻杏甘石湯之 HPLC 分析方法。這五種方劑之 HPLC 分析方法經確效試驗之驗證，得到安定且值得信賴之定量法，建立檢驗標準，達到品質管制之目的，將來提供藥廠作為品管參考。

關鍵詞：葛根湯、小青龍湯、桂枝湯、麻杏甘石湯、黃連解毒湯

Number: CCMP93-RD-040

Studies on the Analysis Method in Preparation of Chinese Herb Medicine by HPLC

Horng-Liang Lay

National Pingtung University of Science & Technology

ABSTRACT

This project, in the unified formulas of traditional Chinese medicine preparation had announced from Department of Health, the Executive Yuan, we selected Ko-Keng-Tang, Hsiao-Ching-Lung-Tang, Kuei-Chih-Tang, Ma-Hsing-Kan-Shih-Tang and Huang-Lien-Chieh-Tang for model drugs to develop analytic HPLC techniques. In Ko-Keng-Tang, puerarin, daidzin and daidzein in Puerariae Radix, cinnamic acid in Cinnamomi Ramulus, paeoniflorin in Paeoniae Radix, glycyrrhizin in Glycyrrhizae Radix, and gingerol in Zingiberis Rhizoma were used as indicator components to analyze multi-components simultaneously by HPLC. In Hsiao-Ching-Lung-Tang, the indicator components were paeoniflorin and paeonol in Paeoniae Radix, cinnamic acid and cinnamaldehyde in Cinnamomi Ramulus, glycyrrhizin in Glycyrrhizae Radix, gomisin A and schizandrin from Schizandrae Fructus, and gingerol in Zingiberis Rhizoma. In Kuei-Chih-Tang, paeoniflorin, benzoic acid and paeonol in Paeoniae Radix, cinnamic acid and cinnamaldehyde in Cinnamomi Ramulus, glycyrrhizin in Glycyrrhizae Radix. In Huang-Lien-Chieh-Tang, coptisine and palmatine in Coptidis Rhizoma, palmatine in Phellodendri Cortex, baicalin, baicalein and wogonin in Scutellariae Radix, and geniposide in Gardeniae Fructus. Regarding in Ma-Hsing-Kan-Shih-Tang, amygdalin in Armeniaca Semen, and glycyrrhizin in Glycyrrhizae Radix were used as indicator components to analyze multi-components simultaneously by

HPLC.

The analytic HPLC methods described above have been confirmed to be reliable for quantification. These methods can also be used to establish standards for quality control to ensure the accuracy and efficiency in Chinese medicine preparation.

Keywords : Ko-Keng-Tang, Hsiao-Ching-Lung-Tang, Kuei-Chih-Tang, Ma-Hsing-Kan-Shih-Tang, Huang-Lien-Chieh-Tang

壹、前言

近年來中草藥的風潮席捲全球，根據世界衛生組織統計，全世界約有40億人使用中草藥，且估計中草藥的開發在10年內將在世界上全面興起。去年全球中草藥市場規模已突破200億美元，各區域佔有率中，排名最高為歐洲佔41%、北美洲佔22%次之、第三為日本及其他國家佔14%、中國大陸則為3%，並且每年以10%幅度快速成長，國內的相關市場約150-250億元新台幣⁽¹⁾。造成全球重視中草藥開發的主要原因為各國法令明確，明定管理機制，讓有意參與投資的廠商依法可循，加速產業發展。中草藥為我國傳統醫學之用藥，經歷數千年而不衰，是非常重要的文化資源，值得加以發揚光大，台灣應趁全世界的中草藥市場正大幅成長中，且西方世界剛剛起步之時，將中草藥科學化，是切入全球醫藥市場之大好良機。

行政院召開第三次生物技術策略（SRB）會議提出三個議題，其中包括「中草藥研究開發規劃」，此規劃係基於中草藥開發為國內推動生物技術產業之獨特利基，因此延續第二次會議議題「中藥發展策略」，更提出具體發展計畫。在第四次生物技術策略（SRB）會議中亦有相關之議題「中草藥研發及市場之國際化」。由以上顯現政府對中草藥長期發展之重視程度且不遺餘力。此外，中醫藥委員會在「研發中草藥的步驟與展望」中，亦希望將臺灣發展成中草藥科技島，繼電子業後，期待中草藥帶動臺灣產業開創國際市場的另一片天空。

產品之優劣取決於品質與有效性，在「研發中草藥的步驟與展望」第一項亦指出「提昇與管控中草藥的品質」，要推動中草藥，最先決條件要提昇與管控中草藥的品質，一旦中草藥品質參差不齊，就會影響到療效。行政院衛生署公告“自民國九十年元月一日起，申請葛根湯、小青龍湯、加味消遙散、桂枝湯、甘露飲、麻杏甘石湯、補中益氣湯、六味地黃丸、黃連解毒湯、獨活寄生湯等十方濃縮製劑以及自民國九十二年二月一日起再公告增加知柏地黃丸、龍膽瀉肝湯、辛夷清肺湯、血府逐瘀湯、杞菊地黃丸、消風散、清心蓮子飲、四逆散、定喘湯、柴葛解肌湯等十方，共二十個中藥濃縮製劑之國產及輸入新案藥品查驗登記及藥品許可證有效期間展延時，應依附件「中藥濃縮製劑制訂指標成分定量法及規格注意事項」檢附相關資料辦理，未能檢附該項資料者，新案無法獲准查驗登記，藥品許可證有效期限不得展延”。「中藥濃縮製劑制訂指標成分定量法及規格注意事項」中，規定

每一處方中應選擇來自不同原料藥之二種以上指標成分予以定量，目前雖只公告葛根湯等二十個方劑須作指標成分之定量，但這是將來中草藥發展之必然趨勢。

中藥方劑指標成分定量法之相關研究，在張等人及藥物食品檢驗局之中藥檢驗方法專輯（九）中，各針對 25 個方劑及 172 個方劑開發 HPLC 指標成分定量方法^(2,3)，然而這些分析方法大部分僅探討方劑中 1-2 指標成分，多成分同時分析之方法仍屬少數。其他相關文獻查尋中曾發現多篇中藥或漢方藥多成分同時分析之研究⁽⁴⁻¹²⁾。本校農園生產系，歷年來承蒙政府經費補助，致力於中草藥成分分析之研究，亦曾發表多篇中藥製劑多成分同時分析之相關論文於國內外期刊上⁽¹³⁻²⁰⁾。但是相對於為數眾多的中藥方劑而言，仍不足以應付所需，必須持續進行分析方法之研發，方可滿足中草藥業界對產品之製造、品質管制、研究開發，進而提昇中草藥製劑之品管水準。

因此，本計畫將以衛生署公告二十個方劑須作指標成分定量之方劑為研究對象，選擇葛根湯、小青龍湯、桂枝湯、麻杏甘石湯及黃連解毒湯，先利用各種不同分離材質（如 silica gel、sephadex LH-20 等）之管柱層析法（column chromatography），或製備型薄層層析法（thin layer chromatography）進行指標成分之單離純化及結構式鑑定，同時開發各種指標成分 HPLC 分析方法，並經同日間（inter-day）、異日間（intra-day）及回收率（recovery）等確效試驗之驗證，開發安定性、再現性良好且值得信賴之多指標成分同時定量分析技術，可減少藥材或製劑的分析時間，提高定量之效率，並建立標準操作程序（SOP）及檢驗標準，達到品質管制之目的，以確保醫療用製劑之有效性及安全性，消費者能受到保障。

貳、材料與方法

一、材料

(一) 方劑及處方依據

1. 葛根湯：衛生署公告中藥基準方
2. 小青龍湯：衛生署公告中藥基準方
3. 桂枝湯：衛生署公告中藥基準方
4. 麻杏甘石湯：衛生署公告中藥基準方
5. 黃連解毒湯：衛生署公告中藥基準方

(二) 方劑處方內容、製劑及藥材收集

1. 葛根湯：葛根 6.0g、麻黃 4.5g、桂枝 3.0g、白芍 3.0g、炙甘草 3.0g、生薑 4.5g、大棗 4.0g。
2. 小青龍湯：麻黃 4.0g、白芍 4.0g、五味子 1.5g、乾薑 4.0g、炙甘草 4.0g、桂枝 4.0g、半夏 4.0g、細辛 1.5g。
3. 桂枝湯：炙甘草 4.0g、生薑 6.0g、大棗 5.0g、桂枝 6.0g、白芍 6.0g。
4. 麻杏甘石湯：麻黃 8.0g、杏仁 6.0g、炙甘草 4.0g、石膏 16.0g。
5. 黃連解毒湯：黃連 6.0g、黃芩 6.0g、黃柏 6.0g、山梔子 6.0g。

上述方劑之各種藥材及製劑檢品，將至藥材市場購買。

(三) 指標成分及內部標準物質

1. 葛根湯

葛根：puerarin、daidzin、daidzein

桂枝：cinnamic acid

白芍：paeoniflorin

炙甘草：glycyrrhizin

生薑：gingerol

內部標準物質：baicalein

2. 小青龍湯

白芍 : paeoniflorin、paeonol

桂枝 : cinnamic acid、cinnamaldehyde

炙甘草 : glycyrrhizin

五味子 : gomisin A、schizandrin

乾薑 : gingerol

內部標準物質 : propyl-4-hydroxy benzoate

3. 桂枝湯

白芍 : paeoniflorin、benzoic acid、paeonol

桂枝 : cinnamic acid、cinnamaldehyde

炙甘草 : glycyrrhizin

內部標準物質 : honokiol

4. 麻杏甘石湯

杏仁 : amygdalin

炙甘草 : glycyrrhizin

內部標準物質 : 3,4-dihydroxy-benzaldehyde

5. 黃連解毒湯

黃連 : coptisine、palmatine

黃柏 : palmatine

黃芩 : baicalin、baicalein、wogonin

山梔子 : geniposide

內部標準物質 : propyl-4-hydroxy benzoate

(四) 試藥及溶媒

95% Ethanol (公賣局)、超純水 (18MΩ, Millipore)、Acetonitrile (LC 級)、Methanol (LC 級)、Phosphoric acid (特級)、0.45μm 濾膜 (Millipore)、95% ethanol、無水酒精、xylene、n-buthanol、formalin、faster green、safranin、glycerol、ethylacetate、toluene、chlorform、ether、n-hexane、冰醋酸、30% H₂SO₄、

Dragendorff、矽膠 TLC 片、Balsam、麻油、石蠟塊等。

二、方法

(一) 組織切片：石蠟包埋切片法

將藥材以固定、脫水、滲蠟、埋蠟、切片、張貼切片、染色脫水及封片等步驟進行染色切片。

1. 固定

將藥材切成適當之大小，加入 FAA 固定液 (70% Ethanol 90 mL+冰醋酸 5mL+ formalin 5mL) 中浸置 5 小時，並用真空 pump 抽氣，再以 50% Ethanol 沖洗 30 分。

2. 脫水

以 n-buthanol 及 Ethanol 之各種不同混合液，將藥材逐次換置於混合液中進行脫水。其步驟如下：

15% Ethanol	2hr
30% Ethanol	2hr
50% Ethanol	2hr
70% Ethanol	2hr
85% Ethanol	2hr
80% Ethanol 65 mL+n-Butanol 35 mL	2hr
90% Ethanol 45 mL+n-Butanol 55 mL	2hr
無水 Ethanol 25 mL+n-Butanol 75 mL	2hr
n-Buthanol	2hr
n-Buthanol	2hr

3. 滲蠟

將石蠟裝於玻璃瓶中 (可用燒杯或三角瓶)，置於 65°C 之烘箱內，使之完全熔解，再加入等量 n-Butanol，同時將植物組織放入其中，使 n-Butanol 挥發完全 (約需 2-3 天)。

4. 埋蠟

將液狀蠟倒入模型內 (如小的製冰盒)，同時將植物組織

放入其中進行埋蠟，待蠟塊冷切凝固後，將蠟塊修成大小適中之方正形狀。

5. 切片

將修好之蠟塊固定於台座（木塊）上，確定牢固，利用組織切片機進行切片，切片厚度以 12-15 μm 為宜。

6. 展片（張貼切片）

在載玻片上塗上一層薄薄的 Mayer's 黏附劑，將挑選好的片子張貼於其上，置於展片台上進行展片。

7. 脫蠟及染色

將藥材之薄片進行下列之脫蠟、染色及脫水步驟如下：

Xylene	10min
Xylene+無水 Ethanol	10min
無水 Ethanol	10min
95% Ethanol	5min
85% Ethanol	5min
70% Ethanol	5min
50% Ethanol	5min
30% Ethanol	5min
Safranin	1hr-overnight
水洗	10min
50% Ethanol	10min
70% Ethanol	10min
95% Ethanol	10min
Fast green	5-30sec
無水 Ethanol	10min
無水 Ethanol	10min
Xylene+無水 Ethanol	10min
Xylene	10min

8. 封片、鏡檢

完整之載玻片加上封鎖劑，蓋上蓋玻片待乾後即可於顯微鏡下觀察、拍照存檔，並與文獻中所記載之各藥材組織切片比對，以確定各藥材之基原。

(二) 藥材之指標成分 TLC 鑑定

將五種方劑中各藥材經粉碎後，稱取各藥材約 2g，分別加甲醇 100mL，於水浴器中加熱迴流 30 分，冷卻後過濾，取濾液，濃縮並以甲醇定容至 10mL，作為藥材 TLC 檢品溶液。分別以適當展開溶媒展開，紀錄展開至頂點之距離，風乾 TLC 片，於 UV 燈下用 366nm 或 245nm 照射或以 10% H_2SO_4 呈色劑呈色，比較藥材甲醇萃取檢品溶液所呈現之斑點是否與指標成分標準溶液所呈現之斑點相同，並紀錄兩者之 Rf 值，同時拍照存檔。

(三) 方劑之 HPLC 分析

1. 標準湯劑之製備

(1) 葛根湯：

稱取葛根 6.0g、麻黃 4.5g、桂枝 3.0g、白芍 3.0g、炙甘草 3.0g、生薑 4.5g、大棗 4.0g，置於煎煮瓶內加入二十倍量 (560mL) 的水進行煎煮，待煎煮至倍量的水時，趁熱以三層紗布過濾，再定容至 280mL，即得葛根湯之標準湯劑。

(2) 小青龍湯：

稱取麻黃 4.0g、白芍 4.0g、五味子 1.5g、乾薑 4.0g、炙甘草 4.0g、桂枝 4.0g、半夏 4.0g、細辛 1.5g，置於煎煮瓶內加入二十倍量 (540mL) 的水進行煎煮，待煎煮至十倍量的水時，趁熱以三層紗布過濾，再定容至 270mL，即得小青龍湯之標準湯劑。

(3) 桂枝湯：

稱取炙甘草 4.0g、生薑 6.0g、大棗 5.0g、桂枝 6.0g、白芍 6.0g，置於煎煮瓶內加入二十倍量 (540mL) 的水進行煎煮，待煎煮至十倍量的水時，趁熱以三層紗布過濾，再定容至 270 mL，即得桂枝湯之標準湯劑。

(4) 麻杏甘石湯：

稱取麻黃 8.0g、杏仁 6.0g、炙甘草 4.0g、石膏 16.0g，置於煎煮瓶內加入二十倍量 (680mL) 的水進行煎煮，待煎煮至十倍量的水時，趁熱以三層紗布過濾，再定容至 340 mL，即得麻杏甘石湯之標準湯劑。

(5) 黃連解毒湯：

稱取黃連 6.0g、黃芩 6.0g、黃柏 6.0g、山梔子 6.0g 共 24g，置於煎煮瓶內加入二十倍量 (480mL) 的水進行煎煮，待煎煮至約十倍量的水時，趁熱以三層紗布過濾，再定容至 240 mL，即得黃連解毒湯之標準湯劑。

2. 標準湯劑檢品溶液之製備

上述所製備五種方劑之標準湯劑，依所需之分析濃度取適量標準湯劑並稀釋成 70% methanol 溶液，同時添加適量內部標準品溶液，再經 0.45μm 過濾膜過濾，供作標準湯劑檢品溶液。

3. 濃縮製劑檢品溶液之製備

收集購買上述五種方劑之市售濃縮製劑各四至六種不同藥廠之產品，各精確稱取 2g，加 40mL 70% methanol 以超音波振盪三十分鐘，經過濾後，濾液定容至 25mL，並添加適量內部標準品溶液，再經 0.45μm 過濾膜過濾，供作 HPLC 定量之檢品溶液。

4. 分析方法之建立

(1) 高效液相層析儀系統配備

- a. 高效液相層析儀：Hitachi 系統
- b. Autosampler L-7200
- c. UV/Vis Detector L-7420
- d. Pump L-7100
- e. Interface D-7000
- f. Data analysis: Computer control

(2) 以 HPLC 來分離樣品，循以下步驟來求得適當的分離條件：

- a. 按所要分析之樣品的特性，來選擇所要的層析模式、偵測

器及偵測波長。

- b. 決定最初的操作條件。
- c. 進行第一次的操作條件。
- d. 由實驗所得的層析圖，判斷改進分離結果所需改變的條件。
- e. 以改變後的條件，進行再一次的實驗。
- f. 重複步驟 d. 及 e.，直到求得最佳結果。
- g. 決定高效液相層析條件包括固定相之層析管柱種類及長度、移動相溶媒系統、流速、檢測器波長及注入量等。

5. Calibration curve 之建立^(21, 22)

(1) 葛根湯：

精確量取各對照標準品並添加適量之 70% methanol 稀釋調配成一系列不同濃度標準品溶液。Puerarin 之濃度依序為 7.81、15.63、31.25、62.5、125.0 及 250.0 μ g/mL；Paeoniflorin 為 3.91、7.81、15.63、31.25、62.5 及 125.0 μ g/mL；Daidzin 為 1.56、3.13、6.25、12.5、25.0 及 50.0 μ g/mL；Daidzein 為 0.94、1.88、3.75、7.5、15.0 及 30.0 μ g/mL；Cinnamic acid 為 2.97、5.94、11.88、23.75、47.5 及 95.0 μ g/mL；Glycyrrhizin 為 7.81、15.63、31.25、62.5、125.0 及 250.0 μ g/mL。

(2) 小青龍湯：

精確量取各對照標準品並添加適量之 70% methanol 稀釋調配成一系列不同濃度標準品溶液。Paeoniflorin 之濃度依序為 12.5、25.0、50.0、100.0 及 200.0 μ g/mL；Cinnamic acid 為 5.0、10.0、20.0、40.0 及 80.0 μ g/mL；Cinnamaldehyde 為 3.75、7.5、15.0、30.0 及 60.0 μ g/mL；Paeonol 為 2.5、5.0、10.0、20.0 及 40.0 μ g/mL；Glycyrrhizin 為 15.0、30.0、60.0、120.0 及 240.0 μ g/mL；Schizandrin 為 2.0、4.0、8.0、16.0 及 32.0 μ g/mL；Gomisin A 為 1.25、2.5、5.0、10.0 及 20.0 μ g/mL。

(3) 桂枝湯：

精確量取各對照標準品並添加適量之 70% methanol 稀釋調配成一系列不同濃度標準品溶液。Paeoniflorin 之濃度

依序為 43.75、87.5、175.0、350.0 及 700.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；Benzoic acid 之濃度依序為 7.06、14.13、28.25、56.5 及 113.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；Cinnamic acid 為 7.5、15.0、30.0、60.0 及 120.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；Cinnamaldehyde 為 5.0、10.0、20.0、40.0 及 80.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；Paeonol 為 2.5、5.0、10.0、20.0 及 40.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；Glycyrrhizin 為 106.25、212.5、425.0、850.0 及 1,700.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

(4) 麻杏甘石湯：

精確量取各對照標準品並添加適量之 70% methanol 稀釋調配成一系列不同濃度標準品溶液。Amygdalin 為 18.75、37.5、75.0、150.0 及 300.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；Glycyrrhizin 為 15.63、31.25、62.5、125.0 及 250.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

(5) 黃連解毒湯：

精確量取各對照標準品並添加適量之 70% methanol 稀釋調配成一系列不同濃度標準品溶液。Geniposide 之濃度依序為 15.0、30.0、60.0、120.0 及 240.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；Coptisine 為 7.81、15.63、31.25、62.5 及 125.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；Palmatine 為 3.13、6.25、12.5、25.0 及 50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；Baicalin 為 0.94、1.88、3.75、7.5、15.0 及 30.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；Baicalein 為 5.94、11.88、23.75、47.5 及 95.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ；Wogonin 為 15.63、31.25、62.5、125.0 及 250.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

上述五種方劑之標準品溶液皆添加適量內部標準品，並經 0.45 μm 濾膜過濾後，供製作標準曲線之溶液，各取 20 μL 注入 HPLC 進行分析，以標準品與內部標準品各波峰面積比為 Y 軸及標準品之濃度為 X 軸，繪圖製作檢量線，並求得標準曲線之線性回歸方程式 ($y=ax+b$) 及相關係數 (γ)。

6. 分析方法之確效試驗 (validation) ^(21, 22)

(1) 同日內 (intra-day)、異日內 (inter-day)：

取上述配製完成之檢量線各標準品溶液低、中、高三種濃度，同一濃之標準品溶液分別於 24 小時內及每 24 小時間隔以循環方式分析三次，並分別計算同濃度檢品所得之對照標準品面積比值之平均值、標準偏差及變異係數。

7. 回收率 (recovery)

- (1) 取標準萃取液 1.5mL，分別添加三種不同濃度（分別為低濃度 C_l 、中濃度 C_m 、高濃度 C_h ）之指標成分標準品溶液，且每一濃度均重複操作三組，添加適量之標準品，經 $0.45\mu\text{m}$ 過濾膜過濾，以供 HPLC 分析，分別所得之濃度各為 C_1-C_3 。
- (2) 分析未添加標準品溶液之標準湯劑之指標成分濃度 C_0 。
- (3) 依所求得之檢量線推算，求分析所得指標成分含量為添加入之百分率。

參、結果

一、組織切片之基原鑑定

(一) 大棗^(23, 27)

1. 藥材性狀

本藥材為果實橢圓形或球形，長約 1.7cm，直徑約 1.23cm。表面呈紅色至暗紅色，帶光澤，有不規則皺褶。基部呈凹陷狀，有短果柄。外果皮薄，中果皮呈棕黃色，肉質柔軟，含糖高，具油潤。果核呈紡錘形，兩端銳尖，質堅硬。帶有微香，味甜。

2. 組織鑑定

以顯微鏡檢大棗果肉之橫切面，外果皮最外為一列表皮細胞，胞腔充滿棕紅色物質並有顆粒狀物；外被厚 7.2-13.8 μm 的角質層；內側為層棕紅色厚角細胞。中果皮由類圓形薄壁細胞組成，細胞間隙大，散列不規則走向的細小維管束（圖 4）；薄壁細胞含顆粒狀團塊和草酸鈣簇晶，大都為碎片，少見。導管，以螺紋為主，徑 50 μm 。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為鼠李科 *Rhamnaceae* 植物之大棗 *Zizyphus jujuba* Mill.var. *inermis* 之果實。

(二) 五味子⁽²⁴⁻²⁶⁾

1. 藥材性狀

本藥材呈皺縮狀、狀似球形但不規則，徑約 4.3-8.9mm，外皮呈黑紅色。內含種子 1-3 枚，呈腎形，棕黃色具光澤，堅硬，種仁呈白色。果肉味酸。種子破碎後具有香氣，味辛而苦。

2. 組織鑑定

以顯微鏡檢視其果實橫切面，外果皮為一列呈類似方形或長方形之表皮細胞。中果皮為數層類長方形之薄壁細胞，內具澱粉粒，為單粒狀，呈圓球形、圓三角形、圓多角形，徑 5.8-23.9 μm 。並散有小形外韌維管束。

內果皮為一列類方形薄壁細胞。種皮之表皮具一列柵狀形

石細胞，呈多角形、長多角形或類長方形，壁厚、具小孔溝。種皮內層石細胞為類圓形、類橢圓形長 $25.3-89.4\mu\text{m}$ ，徑 $22.6-46.8\mu\text{m}$ ，壁厚，壁孔及孔溝明顯。

種脊部位具維管束、纖維束，其上下具有柔細胞。油細胞呈類方形，內含棕黃色揮發油，呈徑向延長，少見。種皮外表細胞呈類圓形、類橢圓形、類長方形，切線性延長。胚乳細胞，呈類長方形、類多角形，含脂肪油滴。導管，主為螺紋，徑 $50\mu\text{m}$ 。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為木蘭科 Magnoliaceae 植物之北五味子 *Schizandra chinensis* (Turcz.) Baill. 之乾燥種子。

(三) 半夏⁽²⁴⁻²⁶⁾

1. 藥材性狀

本藥材呈為圓球形或橢圓形，徑約 $0.9-15.3\text{cm}$ ，外皮帶有黃白色斑點。上部多圓平，有凹陷之棕褐色點為芽點之殘痕，周圍密布黃棕色凹點狀鬚根痕，下部鈍圓而光滑，質堅實緻密，去淨外皮表面呈白色或淺黃色，縱切面呈腎形，色白，具粉性。味辛辣，嚼之發黏，麻舌而刺喉。

2. 組織鑑定

以顯微鏡鏡檢其塊莖之橫切面，最外層為栓皮層約由 8-12 層細胞所組成，呈木質化。其內側為柔細胞，呈類圓形、卵圓形、橢圓形、多角形等形狀，柔細胞中充滿澱粉粒，呈類圓形、橢圓形或多角形，部分具臍點，較大之澱粉粒可見明顯層紋；常單獨或數粒聚集為複粒，徑約 $4.8-28.9\mu\text{m}$ 。皮部散布黏液細胞，內含多量草酸鈣針晶束，呈單獨或多數成束或殘留在黏液細胞內，針晶極細，部分呈折斷狀，長約 $50.2-93.8\mu\text{m}$ ，徑約 $1.1-2.2\mu\text{m}$ 。

維管束為並立型、放射型或外木包圍型，導管徑約 $10.7-39.2\mu\text{m}$ ，壁厚，木化明顯或不明顯，層紋明顯，以螺旋紋導管為主，極少數呈環紋導管。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為天南星科 *Araceae* 植物之半夏 *Pinellia ternata* (Thunb.) Breit. 之乾燥塊莖。

(四) 白芍⁽²⁴⁻²⁶⁾

1. 藥材性狀

本藥材為橫切薄片，厚約 2.3-6.5mm，切面不平坦，粉性，角質，類白至微紅色，形成層環紋明顯。射線類白色，較寬。氣無，味微苦而酸。

2. 組織鑑定

以顯微鏡鏡檢根之橫切面，偶具有數層之薄膜性栓皮細胞。皮層最外方由 1-3 層厚壁細胞組成，其內為層切線延長的薄壁細胞，細胞多呈長橢圓形。

韌皮部薄壁細胞較小，呈類圓方形。具形成層由多列扁平細胞所組成。木質部導管呈單獨或成群狀，伴隨有假導管及木質纖維。導管以有緣孔紋為主，直徑約 28.7-75.2 μm ，偶可見階紋或網紋導管，呈木化反應。木纖維，主為纖維管胞，長梭形，壁厚，弱木化，具緣紋孔或斜紋孔，有的胞腔充顆粒狀草酸鈣結晶。草酸鈣簇晶較多，散在或存在於薄壁細胞中，直徑約 17.6-38.2 μm ，有的含晶細胞較小，類方形或長方形，縱列成行，也有一個細胞內含 2 個或數個簇晶。含糊化澱粉粒的薄壁細胞甚多，呈類圓形或橢圓形。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為毛茛科 *Ranunculaceae* 植物之白芍 *Paeonia lactiflora* Pall. 之乾燥根。

(五) 細辛^(24, 25)

1. 藥材性狀

本品根及根莖帶葉柄切成小段。根莖表面灰棕色，粗糙，具環形節，明顯而密，節間 2.1-3.2mm。根表面灰黃色，平滑或具微細縱皺紋，質脆易折，斷面平坦，切面類白或淡黃白色，無較明顯特徵。以氣辛香，味辛辣、麻舌者為佳。

2. 組織鑑定

以顯微鏡檢視其根之橫切面，最外緣為外被角質層之表皮細胞，一列，細胞呈長方形、類方形。

皮層，寬廣，約佔 3/4-4/5，細胞呈類方形、類多邊形、類橢圓形、類圓形，具有明顯的細胞間隙，內含豐富的澱粉粒。可見含有黃色油滴之油細胞。內皮層明顯，中柱鞘為薄壁細胞。二次組織不發達。形成層不甚明顯；其外側為韌皮部，細胞小，呈類方形、類多邊形、類橢圓形、類圓形。中央為原生木部，由導管及木部柔細胞所組成；原生木部，呈四原型；導管，大，數個連生，徑 8.9-17.2 μm ，主由網紋導管所組成，亦有螺旋紋、階紋、環紋，細胞呈類圓形、類多邊形、類卵形、類方形；木部柔細胞，細胞呈類長方形、類方形、類多邊形、類圓形。

澱粉粒，極多，單粒呈類圓形，徑 4.7-10.9 μm ，臍點為點狀、人字狀、裂縫狀、三叉狀，層紋不明顯；複粒，大小不一，由 2-6 分粒組成。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為馬兜鈴科 *Aristolochiaceae* 植物之細辛 *Asiasrum heterotropiodes* Fr.Schmidt var. *mandshuricum* (Maxim.) Kitagawa 之全草。

(六) 麻黃⁽²⁴⁻²⁶⁾

1. 藥材性狀

本品為細長圓柱形，直徑 1.0-1.4mm，表面淡綠-黃綠色，有細縱走稜線，觸之有粗糙感。節明顯，節間長 2.5-5.6cm。節上膜質鱗葉二片，偶見三片，長 3.1-3.9cm，銳長三角形，先端灰白色，反曲，基部連線成筒狀，紅棕色。體輕，質脆，易折，斷面纖維性，周邊黃綠色，髓部紅棕色，近圓形。氣微香，味澀微苦。

2. 組織鑑定

以顯微鏡檢視其草質莖橫切面，表皮，呈微波狀凸起，為一列類方形的細胞所構成，外壁甚厚，含少許草酸鈣砂晶。其外具有角質層，稜線有突起之瘤狀角質，在兩稜線之間有內陷

的氣孔，易見。表皮下方具有纖維群，壁甚厚，不木化或木化、甚長，直徑約 9.8-28.2 μm 。初生壁上有微小類方形結晶，類似嵌晶纖維，細胞腔甚窄，成線性。

皮層薄壁細胞排列較疏鬆，呈類圓形、類多角形，有少數皮層纖維散在，亦含多數之結晶。篩部外側具有中柱鞘纖維，排列呈新月形的纖維束。維管束為開放形，成熟莖其維管束形成束間形成層，木質部連接成環狀，束間形成層外側的篩部明顯。木質部呈三角形，具有木質纖維，壁厚，木化，孔紋明顯。導管大都成束，主要為螺旋紋導管，網紋、有緣孔紋導管則較少。導管細小。髓部薄壁細胞大小不一，但以大形居多，具膜孔，壁增厚木化或不木化，呈類圓形、類橢圓形、不規則形，細胞間隙明顯，胞腔內含有棕色塊狀物質。髓部與木質部交界處偶可見環髓纖維，木化。草酸鈣砂晶，細小。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為麻黃科 *Ephedraceae* 植物之麻黃 *Ephedra sinica Stapf* 乾燥地上草質莖。

(七) 葛根^(25, 26)

1. 藥材性狀

本藥材呈長圓柱形或略彎曲長條形，縱切呈長板塊狀，長寬不一，長約 47.5mm，寬 19.6mm。外表呈白色或淡棕色，偶留棕色外皮，縱切面粗糙，粉質，多纖維性，橫切面可見同心環狀纖維層與粉質層相間。

2. 組織鑑定

以顯微鏡鏡檢其橫切面，表皮組織，切線延長栓皮細胞排列整齊，膜壁木栓化或木化，含淡黃褐至黃褐色內容物。皮部表層由切線性延長柔細胞組，內接柔組織間。

柔組織中放射性排列纖維束團，纖維束細長，排列不規則，壁厚，木化，周圍細胞大多含草酸鈣方晶，形成晶纖維，含晶細胞壁增厚木化。

纖維團內為篩管部，其內側由形成層劃分韌皮部和木質部，形成層由 2-4 層切線性延長柔細胞而成。

木部柔組織中散生排列整齊之纖維群。木部內側與纖維群對應部散生導管群，單獨或二至數個成群排，可見緣紋孔導管。草酸鈣方晶，多呈類雙錐形，長約至 $16-25\mu\text{m}$ 。澱粉粒多，單粒球形、半圓形或多角形，直徑 $2.5-7.5\mu\text{m}$ ，臍點點狀，裂縫狀、人字狀或星狀，複粒由 2-10 分粒組成。具緣紋孔導管，但多破裂成塊片狀，具緣紋孔排列緊密為橢圓形，少見。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為豆科 Leguminosae 植物之葛根 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi 之乾燥根。

(八) 生薑及乾薑^(24, 25)

1. 藥材性狀

本藥材鮮品呈不規則塊狀，略扁，具枝狀分枝，長 $2.2-9.8\text{ cm}$ ，厚 $0.3-1.7\text{ cm}$ ，表面灰棕色或淺黃棕色，粗糙，具縱皺紋及明顯的環節。分枝處常有鱗葉殘存，分枝頂端有莖痕或芽。乾品質堅實，斷面黃白色或灰白色，具粉性和顆粒性。有一明顯圓環（內皮層），有筋脈點（維管束）散在，可見黃色油點。香氣特異。味辛辣。

2. 組織鑑定

以顯微鏡檢視其根莖之橫切面，栓皮層 4-8 列，表皮為一層切線延長的扁平細胞組成。

皮層具多層細胞，散生有多數葉跡維管束，油細胞隨處可見；皮層外側柔細胞呈多角性，內側呈圓性、橢圓形、卵形。油細胞呈橢圓形或類橢圓形，壁較薄。柔細胞內充滿澱粉，以單粒為主，甚少複粒，長約 $10.2-47.8\mu\text{m}$ ，直徑約 $4.8-27.3\mu\text{m}$ ，類卵形大小不一，有明顯的偏心性臍點。

中心柱占根莖大部分，散列多數外韌型維管束。近中柱鞘處，維管束形狀較小，排列緊密成環狀。中柱內散生多數油細胞，木質部內側或周圍有非木化纖維，直徑約 $17.4-32.9\mu\text{m}$ 。導管以階紋為主，弱木化，直徑約 $22.3-87.5\mu\text{m}$ 。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為薑科 *Zingiberaceae* 植物之乾薑 *Zingiber officinale* Rosc. 之乾燥地下根莖。

(九) 甘草^(24, 25)

1. 藥材性狀

本藥材根部呈長條狀圓柱形，無分枝，長約 35.2-126.8 mm，帶皮者，表面鬆緊不均，皺紋明顯，具鬚根痕及鱗葉，呈紅棕、棕或灰棕色，兩端切面平整，斷面具纖維性，呈黃白色，有粉性，明顯環紋和菊花心紋，其特有香氣，味甘甜。去皮者呈淡黃色，外表具纖維狀，形成層明顯，中心髓部小，木質部及韌皮部呈放射狀，斷面具纖維性。

2. 組織鑑定

以顯微鏡鏡檢其根之橫切面，最外部為被有一列角質層之木栓表皮細胞，為破裂狀，細胞呈長方形、類方形。栓皮層，16-18 層，細胞壁薄而扁小，細胞呈長方形、扁長方形，已有部分脫落。

皮層由數列薄壁細胞所組成，細胞呈長方形、類長方形、類方形、類多邊形，有略明顯的細胞間隙，與韌皮部相接處，散見有韌皮纖維束。

韌皮部由韌皮纖維束、韌皮薄壁細胞、篩管群等交錯排列組成，其中初生韌皮部的篩管多已成條狀。韌皮纖維束，微木化，壁厚，細胞呈類方形、類多邊形、類圓形、不規則形，草酸鈣方晶而形成結晶纖維分佈其中；韌皮薄壁細胞，細胞呈類長方形、類方形、類多邊形及類圓形，具有略明顯的細胞間隙，豐含的澱粉粒。髓線，稍彎曲，成裂隙狀。形成層約 4-5 列，細胞亦呈扁平狀，束間形成層不明顯。

木質部由導管、木部纖維束、木部薄壁細胞、髓線細胞所組成；導管，單個或數個連生，徑約 25-50 μm ，具有緣紋孔導管及網紋導管，細胞呈類圓形、類橢圓形、類卵圓形；木部薄壁細胞，細胞呈類長方形、類多邊形、類圓形、不規則形，具多數草酸鈣方晶而形成結晶纖維；中央為初生木質部，由柔細

胞所組成，具有明顯的細胞間隙，常見有不規則裂隙，細胞呈類長方形、類圓形、類多邊形、類卵圓形、類方形，內含豐富的澱粉粒。

澱粉粒，極多，單粒呈類圓形，橢圓形，類卵圓形，徑約 5-7.5 μm ，臍點明顯為點狀，層紋不明顯。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為豆科 Leguminosae 植物之甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. 之乾燥根及地下根狀莖。

(十) 黃連⁽²⁴⁻²⁶⁾

1. 藥材性狀

本藥材根莖呈圓柱形或不規則形，稍彎曲，長約 32.3mm，徑約 9.4mm，頂端有殘餘莖葉基部和細小鱗片，表面黃褐色，有不規則結節狀隆起，多數鬚根殘基。質堅實，斷面具纖維性，木部呈鮮黃色。

2. 組織鑑定

以顯微鏡鏡檢其根莖之橫切面，最外緣為一列外被厚角質之表皮細胞，呈長方形、類方形。木栓層，細胞呈長方形、類方形、類多邊形，4-5 層，有的可見表皮和木栓化皮層薄壁細胞殘留。

皮層，細胞呈類圓形、類方形、類多邊形，內含有眾多細小之澱粉粒，散見有紅色之石細胞，單生或 1-5 成群，壁厚，層紋及胞腔明顯。

維管束約有 6-9 個，呈不連續的環狀排列。韌皮部，有韌皮維管束，成黃色，有石細胞，細胞呈扁小之類長方形。形成層，1-2 列，細胞呈扁小之長方形，但束間形成層不明顯。木質部，由導管、木部纖維、木部柔細胞、木部薄壁細胞及管胞所組成，細胞呈類方形、類長方形、類多邊形、不等形，木部柔細胞及木部薄壁細胞，內含有眾多細小之澱粉粒，髓線明顯寬狹不一。

髓線細胞，呈方形、長方形，具明顯細胞間隙，伴有木部薄壁細胞。中央為髓部，散見有數目不等的石細胞群，細胞呈

類方形、類多邊形、類圓形、長方形，內含澱粉粒。

石細胞，紅色，單個散生或數個成群。細胞呈類圓形、類方形、類多角形、類長方、及不等形、徑 37.5-70 μm ，壁厚，有明顯之孔溝、孔紋。澱粉粒，類圓形、橢圓形、卵圓形或腎形，量多但細小，少數可見臍點。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為毛茛科 Ranunculaceae 植物之黃連 *Coptis chinesis* Franch. 之乾燥根莖。

(十一) 黃芩⁽²⁴⁻²⁶⁾

1. 藥材性狀

本藥材呈類圓柱形，外形似枯木，長約 95.4mm，徑約 5.1mm。老根露出腐朽之木部外表黃棕色，有扭曲狀縱皺紋，及多數疣狀支根痕。內部鮮綠色，斷面不平整，黃綠色，髓部黃褐色，斷面粗糙而纖維化。老根多腐蝕而中空，內部暗褐色，稱枯芩、片芩。新根充實而質硬，稱條芩、子芩。

2. 組織鑑定

以顯微鏡鏡檢其根之橫切面，最外部為破裂栓皮細胞，呈長方形、類長方形、類方形、類多邊形。木栓層 3-6 層，外緣多破裂，細胞呈扁平長方形，排列規則，偶見散生石細胞。

皮層細胞呈卵圓形長方形、類方形、類多邊形，3-5 層，與韌皮部界限不甚明顯。

韌皮部約占 1/2，細胞呈類方形、類多邊形，由數列細胞組成，細胞愈接近木質部愈小，其間散生多數單個或成群之石細胞及韌皮纖維，石細胞多分佈於外緣，韌皮纖維多分佈於內側。

形成層明顯，呈扁平形，切線性排列。木質部，約占 1/2，由導管，木部纖維、木部薄壁細胞，木部柔細胞組成，細胞呈類方形、類長方形、類圓形、類多邊形、不等形，近原生木部常見裂隙。

石細胞，極多，單個散生或2-4個成群，呈類圓形、類方形、類橢圓形、類多角形、類紡錘形或不規則形，長約32-68 μm ，木化，紅色。澱粉粒，單粒類球形，直徑約10 μm ，臍點明顯，復粒由2-3分粒組成。

導管主為網紋，亦有有緣孔導管，徑約30-73 μm ，長約67-78 μm 或更長。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為唇形科Labiaceae植物之黃芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi之乾燥根。

(十二) 桂枝⁽²⁴⁻²⁶⁾

1. 藥材性狀

本藥材呈類長圓柱形，多分枝，長約5.6-19.4cm，徑約0.6-1.7mm，外表紅棕色-黑棕色，具縱稜線及細皺紋、皮孔，皮孔為點狀或點狀橢圓形，質硬而脆，易折斷，斷面不平坦，緣紅棕色，味甜微辛。

2. 組織鑑定

以顯微鏡檢視其莖枝之橫切面，最外緣為一列外被厚角質層之表皮細胞，呈長方形、類方形，散見有單細胞之非腺毛。

木栓層，細胞呈類長方形、類多邊形，最內一層外壁增厚。皮層，細胞呈類長方形、類方形、類圓形、類多邊形，散見有大形之分泌細胞，偶見單個散生之石細胞。

中柱鞘由韌皮纖維束及半月形石細胞群，連成間斷之環層。韌皮部，細胞較小，呈長方形、類方形，類圓形、類多邊形及不等形，散見有較大之油細胞。髓線不明顯。形成層，1-2層，細胞扁小，明顯。木質部，約佔1/2-2/3，由導管、木部纖維組成，髓線1-2列，明顯。

中央為髓部，約佔1/3-2/5，細胞呈類方形、類圓形、類長方形及類多邊形，具明顯細胞間隙，內含澱粉粒，徑約2.5-7.8 μm 。

油細胞，呈類圓形或長圓形，含有黃色油滴狀物。具多數石細胞，單個散生或成群，呈無色或淡黃色，細胞呈類圓形、類方形、類長方形及短梭形，有的三邊厚，一邊較薄，孔溝及孔紋明顯。導管，以網紋為主，亦有有緣孔紋及螺旋紋。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為樟科 Lauraceae 植物之肉桂 *Cinnamomum cassia* Presl 之嫩枝。

(十三) 苦杏仁^(24, 27)

1. 藥材性狀

本藥材呈扁心臟形，長約 0.9-1.5cm，寬約 0.7-1.3cm，厚約 0.4-0.6cm。基部圓形，左右不對稱，頂端尖。種皮薄，紅褐色，有不規則縱紋及基部合點處射出之多數紋理，頂端有珠孔，下方邊緣具短線形種臍，種脊自種臍沿邊緣延伸至合點。表面有細微顆粒狀突起，除去種皮及胚乳，具二片大形同淺黃白色子葉。味微苦。

2. 組織鑑定

以顯微鏡鏡檢其橫切面，種皮為薄壁細胞所構成，一般皆皺縮成界限不明顯的種皮層，呈紅褐色或褐色，其外含有多數之石細胞，單獨或 2 至多個連接成型或聚集成群，呈淡黃色、鮮黃色或黃棕色，外形呈類圓形、卵圓形、類方形、類多角形或梭形、貝殼形、不規則形，壁厚，直徑約 35-80 μm ，長約 70-100 μm 。種皮薄壁細胞間散生螺紋導管，排列成行或聚集成束，直徑約為 5-15 μm 。外胚乳為一層類廢細胞。內胚乳為 1 至數層類方形、類多角形細胞構成。子葉細胞內含有多個厚形成層絲，內含糊粉粒及脂肪油滴；糊粉粒，徑約 3.5-7.5 μm 。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為薔薇科 Rosaceae 植物之苦杏仁 *Prunus armenniaca* L. var. *ansu* Maxim. 之乾燥成熟種子。

(十四) 黃柏^(24, 25, 27)

1. 藥材性狀

本藥材呈板片狀，木栓層常已剝離，厚2.9-4mm，呈綠黃色或淡黃棕色，外表面平滑，帶纖維性，內表面呈黃色至黃棕色，未去木栓的部分，見有皺紋及縱裂並橫向的皮孔。質輕、易折斷、折斷面黃色，裂片狀，帶纖維性。

2. 組織鑑定

以顯微鏡鏡檢其樹皮之橫切面，木栓層由十數層呈切線性延長的類長方形、多角形厚化細胞組成，長20-50 μm ，寬7.5-12.5 μm ，木化及木栓化，含黃褐色物質。

皮層極厚，由數十層呈類方形、長方形或多角形柔細胞組成，含黃色內容物，其外層有1-2列石細胞層，分段排列，石細胞呈類橢圓形、多角形，長40-200 μm ，徑20-100 μm ，多個聚集一起，微木化，含黃色物質；並具草酸鈣方晶，徑約15-30 μm 。其內層有3-5列纖維細胞層，階梯狀分段排列，纖維細胞呈類圓形、橢圓形，徑12-50 μm ，多個聚集，木化至強木化。其間可見3-6列放射性延長髓線細胞，細胞呈類長方形、多角形。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為芸香科Rutaceae植物之黃柏 *Phellodendron wilsonii* Hay. et Kaneh.之除去栓皮之乾燥樹皮。

(十五) 山梔子⁽²⁸⁾

1. 藥材性狀

本品呈長卵形或橢圓形，長21.6-32.7mm，直徑8.4-16.3mm。表面深紅色或紅黃色，具有6條縱凌。頂端殘留萼片，另一端稍尖，有果柄痕。果皮薄而脆，內表面呈鮮黃色，有光澤，據2-3條隆起的側膜及假隔膜，內有多數種子，黏結成團。種子扁長圓形，紅棕色，密具細小疣狀突起。浸入水中可使水染成鮮黃色。氣微，味微酸而苦。

2. 組織鑑定

以顯微鏡檢其種子橫切面，果皮纖維直徑 $8\text{-}12\mu\text{m}$ ，長約 $97\text{-}113\mu\text{m}$ ，斜向鑲嵌狀排列。

石細胞可見 1-2 個含簇晶薄壁細胞。果皮石細胞及含晶石細胞，呈類方形、類圓形或多角形，直徑 $27.5\text{-}49.5\mu\text{m}$ ，壁薄。胞腔內含草酸鈣方晶，直徑 $7.6\text{-}9.5\mu\text{m}$ 。種皮石細胞黃色或淡棕色，長多角形、長方形或不規則形狀，直徑 $57.8\text{-}106.4\mu\text{m}$ ，長 $183.4\text{-}230.7\mu\text{m}$ ，壁厚，紋孔甚大，胞腔棕紅色。草酸鈣簇晶直徑 $12.5\text{-}43.5\mu\text{m}$ 。

3. 鑑別

依本品外觀型態及組織切片觀察，並與文獻比對，鑑定為茜草科 Rubiaceae 植物之山梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis. 之成熟果實。

二、TLC 之分析

藥材	展開溶媒及呈色法	指標成分 R_f 值	甲醇萃取 R_f 值
大棗 (圖 16)	正己烷：乙酸乙酯 (4:1) 10% H_2SO_4	Ursolic acid 0.48(紫色)	0.48 (紫色)
五味子 (圖 17)	正己烷：乙酸乙酯 (3:1) UV254	Gomisin A 0.18	0.18
半夏 (圖 18)	正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1) Vanillin spray reagent	無指標成分	0.64 (淡紫色) 0.82 (紫色)
白芍 (圖 19)	氯仿：甲醇 (3:1) Ninhydrin spray reagent	Paeoniflorin 0.26(藍色)	0.26 (藍色)
細辛 (圖 20)	正己烷：乙酸乙酯 (9:1) UV254	Eugenol 0.50 Methyleugenol 0.57	0.50 0.57
麻黃 (圖 21)	正丁醇：冰醋酸：水 (5:4:1) Ninhydrin spray reagent	Ephedrine 0.37 Pseudoephedrine 0.34	0.37 (褐色) 0.34 (褐色)
葛根 (圖 22)	正己烷：乙酸乙酯 (1:1) UV254	Puerarin 0.74 Daidzin 0.69	0.74 0.69
生薑及乾薑 (圖 23)	正己烷：乙酸乙酯 (2:1) UV254	Gingerol 0.36	0.36
甘草	正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1)	Glycyrrhizin 0.36	0.36

(圖 24)	1) UV254		
黃連 (圖 25)	正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1) UV366	Berberine 0.42 Coptisine 0.31 Palmatine 0.34	0.42 0.31 0.34
黃芩 (圖 26)	正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1) UV254	Baicalin 0.34	0.34
桂枝 (圖 27)	正己烷：乙酸乙酯 (3:1) UV254	Cinnamic acid 0.21	0.21
苦杏仁 (圖 28)	正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1) 10% H ₂ SO ₄	Amygdalin 0.44 (褐色)	0.44 (褐色)
黃柏 (圖 29)	正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1) UV366	Berberine 0.54 Palmatine 0.46	0.54 0.46
山梔子 (圖 30)	正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1) UV254	Geniposide 0.60	0.60

三、方劑之 HPLC 分析

(一) 葛根湯

1. 分析條件

(1) Column : Inertsil 5 ODS-2, 4.6 I.D.×250mm。

(2) 移動相 : 5%、40% 及 90% acetonitrile (各以磷酸調其 pH 值為 2.8) 進行梯度沖提，沖提程式如表 1。

(3) 注入量 : 20μL。

(4) 流速 : 1mL/min。

(5) 檢出波長 : UV245nm。

2. HPLC 之分離

以葛根 (Puerarin, Daidzin, Daidzein)、桂枝 (Cinnamic acid)、白芍 (Paeoniflorin)、炙甘草 (Glycyrrhizin) 及生薑 (Gingerol) 等七種指標成分，開發葛根湯多成分同時分析之 HPLC 分析方法。由層析圖 1 所示，標準方各指標成分之滯留時間各為：Puerarin 為 18.93 分、Paeoniflorin 為 31.15 分、Daidzin 為 33.92 分、Daidzein 為 68.48 分、Cinnamic acid 為 75.25 分、

Glycyrrhizin 為 101.90 分、Gingerol 為 108.82 分、內部標準物質 Baicalein 之滯留時間為 86.41 分，並經標準湯劑缺葛根、桂枝、白芍、炙甘草及生薑之確認，且各指標成分之波峰純度經 Photodiode array (PDA) detector 確認均達到可接受範圍（圖 2），在此分離條件下目標之七個成分之波峰未受到方劑中其他成分干擾，均有良好分離效果。

3. 確效試驗

表 2 為 intra-day、inter-day 及 recovery 之確效試驗結果。各指標成分在低、中、高濃度之 intra-day 及 inter-day 檢測結果，CV 值有均小於 5%，再現性良好。recovery 檢測則在 90.29-119.47% 之間，具有良好的回收率（表 3）。

4. 檢量線之製作

(1) Puerarin：在 7.81-250 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0546x-0.094, r=0.9999 (n=5)$$

(2) Paeoniflorin：在 3.91-125 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0183x-0.0051, r=0.9999 (n=5)$$

(3) Daidzin：在 1.56-50 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0497x-0.013, r=0.9999 (n=5)$$

(4) Daidzein：在 0.94-30 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0823x-0.0278, r=0.9995 (n=5)$$

(5) Cinnamic acid：在 2.97-95 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0209x-0.0142, r=0.9999 (n=5)$$

(6) Glycyrrhizin：在 7.82-250 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0123x+0.037, r=0.9999 (n=5)$$

以上各指標成分之檢量線均可得到良好的直線關係，並可求出各指標成分濃度及含量。

5. 葛根湯之定量結果

定量結果顯示六種指標成分在不同產品間差異相當大，最大差異倍數可達 19 倍以上，以 A 藥廠之製品含量較高。六種指標成分之含量各為 Puerarin 239.40-4,609.69 μ g/g，Paeoniflorin 287.21-1,268.31 μ g/g，Daidzin 88.93-728.67 μ g/g，Daidzein 30.62-

184.92 $\mu\text{g/g}$ ，Cinnamic acid 83.13-588.94 $\mu\text{g/g}$ ，Glycyrrhizin 416.15-1,372.44 $\mu\text{g/g}$ ，Gingerol 則在製劑中檢測不到（表 4）。

(二) 小青龍湯

1. 分析條件

(1) Column : Inertsil 5 ODS-2, 4.6 I.D. \times 250 mm。

(2) 移動相：5% 及 60% acetonitrile (各以磷酸調其 pH 值為 2.8)
進行梯度沖提，沖提程式如表 5。

(3) 注入量：20 μL 。

(4) 流速：1mL/min。

(5) 檢出波長：UV245nm。

2. HPLC 之分離

以白芍 (Paeoniflorin, Paeonol)、桂枝 (Cinnamic acid, Cinnamaldehyde)、炙甘草 (Glycyrrhizin)、五味子 (Gomisin A, Schizandrin) 等七種指標成分，開發小青龍湯多成分同時分析之 HPLC 分析方法。由層析圖 3 所示，標準方各指標成分之滯留時間各為：Paeoniflorin 為 16.79 分、Cinnamic acid 為 53.72 分、Cinnamaldehyde 為 56.83 分、Paeonol 為 61.39 分、Glycyrrhizin 為 70.11 分、Schizandrin 為 77.86 分、Gomisin A 為 83.02 分、內部標準物質 Propyl-4-hydroxy benzoate 之滯留時間為 66.03 分，並經標準湯劑缺白芍、桂枝、炙甘草及五味子之確認，且各指標成分之波峰純度經 Photodiode array (PDA) detector 確認均達到可接受範圍 (圖 4)，在此分離條件下目標之七個成分之波峰未受到方劑中其他成分干擾，均有良好分離效果。

3. 確效試驗

表 6 為 intra-day、inter-day 及 recovery 之確效試驗結果。各指標成分在低、中、高濃度之 intra-day 及 inter-day 檢測結果，CV 值有均小於 5%，再現性良好。recovery 檢測則在 94.72-122.31% 之間，具有良好的回收率 (表 7)。

4. 檢量線之製作

(1) Paeoniflorin：在 12.5-200 $\mu\text{g/mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為
 $y=0.0068x+0.0182, r=0.9995 (n=5)$

(2) Cinnamic acid：在 5-80 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為
 $y=0.0144x+0.0167, r=0.9999 (n=5)$

(3) Cinnamaldehyde：在 3.75-60 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為
 $y=0.0087x+0.0046, r=0.9996 (n=5)$

(4) Paeonol：在 2.5-40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為
 $y=0.011x+0.0023, r=0.9999 (n=5)$

(5) Glycyrrhizin：在 15-240 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為
 $y=0.0037x-0.0111, r=0.9998 (n=5)$

(6) Schizandrin：在 2-32 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為
 $y=0.0173x+0.0066, r=0.9999 (n=5)$

(7) Gomisin A：在 1.25-20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為
 $y=0.0203x+0.0036, r=0.9998 (n=5)$

以上各指標成分之檢量線均可得到良好的直線關係，並可求出各指標成分濃度及含量。

5. 小青龍湯之定量結果

定量結果顯示七種指標成分在不同產品間差異相當大，最大差異倍數可達 69 倍以上，以 A 藥廠之製品含量較高。七種指標成分之含量各為 Paeoniflorin 1,544.42-4,314.57 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，Cinnamic acid 116.58-378.66 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，Cinnamaldehyde 73.51-526.90 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，Paeonol 4.10-283.39 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，Glycyrrhizin 774.86-6,497.25 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，Schizandrin 58.60-278.92 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，Gomisin A 1.22-3.95 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。D 藥廠之製品則在 Schizandrin 及 Gomisin A 等二成分檢測不到（表 8）。

(三) 桂枝湯

1. 分析條件

(1) Column : Inertsil 5 ODS-2, 4.6 I.D.×250 mm。

(2) 移動相：10% 及 60% acetonitrile(各以磷酸調其 pH 值為 2.8)
 進行梯度沖提，沖提程式如表 9。

(3) 注入量：20 μL 。

(4) 流速：1mL/min。

(5) 檢出波長：UV245nm。

2. HPLC 之分離

以白芍 (Paeoniflorin, Benzoic acid, paeonol)、桂枝 (Cinnamic acid, Cinnamaldehyde)、炙甘草 (Glycyrrhizin) 等六種以上各種指標成分，開發桂枝湯多成分同時分析之 HPLC 分析方法。由層析圖 5 所示，標準方各指標成分之滯留時間各為：Paeoniflorin 為 25.38 分、Benzoic acid 為 36.51 分、Cinnamic acid 為 48.09 分、Cinnamaldehyde 為 54.73 分、Paeonol 為 70.28 分 Glycyrrhizin 為 85.10 分、內部標準物質 Honokiol 之滯留時間為 98.21 分，並經標準湯劑缺白芍、桂枝及炙甘草之確認，且各指標成分之波峰純度經 Photodiode array (PDA) detector 確認均達到可接受範圍 (圖 6)，在此分離條件下目標之六個成分之波峰未受到方劑中其他成分干擾，均有良好分離效果。

3. 確效試驗

表 10 為 intra-day、inter-day 及 recovery 之確效試驗結果。各指標成分在低、中、高濃度之 intra-day 及 inter-day 檢測結果，CV 值有均小於 5%，再現性良好。recovery 檢測則在 93.89-118.10% 之間，具有良好的回收率 (表 11)。

4. 檢量線之製作

(1) Paeoniflorin：在 43.75-700.0 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為 $y=0.0005x-0.0068$, $r=0.9995$ ($n=5$)

(2) Benzoic acid：在 7.0625-113.0 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為 $y=0.0093x-0.0116$, $r=0.9999$ ($n=5$)

(3) Cinnamic acid：在 7.5-120.0 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為 $y=0.0171x-0.0249$, $r=0.9997$ ($n=5$)

(4) Cinnamaldehyde：在 5.0-80.0 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為 $y=0.0051x-0.0027$, $r=0.9998$ ($n=5$)

(5) Paeonol：在 2.5-40.0 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為 $y=0.0016x-0.0007$, $r=0.9999$ ($n=5$)

(6) Glycyrrhizin：在 106.25-1,700.0 μ g/mL 濃度範圍標準曲線方程式為 $y=0.0013x+0.0295$, $r=0.9997$ ($n=5$)

以上各指標成分之檢量線均可得到良好的直線關係，並可求出各指標成分濃度及含量。

5. 桂枝湯之定量結果

定量結果顯示六種指標成分在不同產品間差異相當大，最大差異倍數可達 32 倍以上，以 B 藥廠之製品含量較高。六種指標成分之含量各為 Paeoniflorin 5,044.20-15,645.26 $\mu\text{g/g}$ ，Benzoic acid 37.55-407.38 $\mu\text{g/g}$ ，Cinnamic acid 196.99-359.28 $\mu\text{g/g}$ ，Cinnamaldehyde 96.25-3,074.41 $\mu\text{g/g}$ ，Paeonol 63.98-580.90 $\mu\text{g/g}$ ，Glycyrrhizin 2,677.91-9,777.91 $\mu\text{g/g}$ (表 12)。

(四) 麻杏甘石湯

1. 分析條件

- (1) Column : Inertsil 5 ODS-2, 4.6 I.D. \times 250mm。
- (2) 移動相：5% 及 60% acetonitrile (各以磷酸調其 pH 值為 2.8)
進行梯度沖提，沖提程式如表 13。
- (3) 注入量：20 μL 。
- (4) 流速：0-35min 0.9mL/min、36-80min 1mL/min。
- (5) 檢出波長：0-35min UV 210nm、36-80min UV 245nm。

2. HPLC 之分離

以杏仁 (Amygdalin)、炙甘草 (Glycyrrhizin) 等二種指標成分，開發麻杏甘石湯之 HPLC 分析方法。由層析圖 7 所示，標準方各指標成分之滯留時間各為：Amygdalin 為 31.47 分、Glycyrrhizin 為 62.81 分內部標準物質 3,4-dihydroxy-benzaldehyde 之滯留時間為 18.89 分，並經標準湯劑缺杏仁及炙甘草之確認，且各指標成分之波峰純度經 Photodiode array (PDA) detector 確認均達到可接受範圍 (圖 8)，在此分離條件下目標之二個成分之波峰未受到方劑中其他成分干擾，均有良好分離效果。

3. 確效試驗

表 14 為 intra-day、inter-day 及 recovery 之確效試驗結果。各指標成分在低、中、高濃度之 intra-day 及 inter-day 檢測結果，CV 值有均小於 5%，再現性良好。recovery 檢測則在 95.24-116.21% 之間，具有良好的回收率 (表 15)。

4. 檢量線之製作

(1) Amygdalin：在 $18.75\text{-}300\mu\text{g/mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為 $y=0.0096x+0.0033, r=0.9997$ ($n=5$)

(2) Glycyrrhizin：在 $7.82\text{-}250\mu\text{g/mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為 $y=0.0042x+0.0213, r=0.9995$ ($n=5$)

以上各指標成分之檢量線均可得到良好的直線關係，並可求出各指標成分濃度及含量。

5. 麻杏甘石湯之定量結果

定量結果顯示二種指標成分在不同產品間差異相當大，二種指標成分之含量各為 Amygdalin $361.92\text{-}3, 118.86\mu\text{g/g}$ ，Glycyrrhizin $13,516.44\text{-}39,323.39\mu\text{g/g}$ (表 16)。

(五) 黃連解毒湯

1. 分析條件

(1) Column : Inertsil 5 ODS-2, 4.6 I.D. \times 250mm。

(2) 移動相：5% 及 50% acetonitrile (各以磷酸調其 pH 值為 2.8) 進行梯度沖提，沖提程式 (表 17)。

(3) 注入量：20 μL 。

(4) 流速：1mL/min。

(5) 檢出波長：UV245nm。

2. HPLC 之分離

以黃連 (Coptisine, Palmatine)、黃柏 (Palmatine)、黃芩 (Baicalin, Baicalein, Wogonin)、山梔子 (Geniposide) 等六種指標成分，開發黃連解毒湯多成分同時分析之 HPLC 分析方法。由層析圖 9 所示，標準方各指標成分之滯留時間各為：Geniposide 為 12.99 分、Coptisine 為 16.57 分、Palmatine 為 45.88 分、Baicalin 為 66.85 分、Baicalein 為 71.96 分、Wogonin 為 82.58 分、內部標準物質 Propyl-4-hydroxy benzoate 之滯留時間為 76.01 分，並經標準湯劑缺黃連、黃柏、黃芩及山梔子之確認，且各指標成分之波峰純度經 Photodiode array (PDA) detector 確認均達到可接受範圍 (圖 10)，在此分離條件下目標之六個成分之波峰未受到方劑中其他成分干擾，均有良好分離效果。

3. 確效試驗

表 18 為 intra-day、inter-day 及 recovery 之確效試驗結果。各指標成分在低、中、高濃度之 intra-day 及 inter-day 檢測結果，CV 值有均小於 5%，再現性良好。recovery 檢測則在 91.22-118.15% 之間，具有良好的回收率（表 19）。

4. 檢量線之製作

(1) Geniposide：在 15-240 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0098x + 0.0074, r=0.9994 (n=5)$$

(2) Coptisine：在 3.91-125 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0153x - 0.0028, r=0.9999 (n=5)$$

(3) Palmatine：在 1.56-50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0166x - 0.0306, r=0.9996 (n=5)$$

(4) Baicalin：在 0.94-30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0114x - 0.0239, r=0.9995 (n=5)$$

(5) Baicalein：在 2.97-95 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0109x - 0.0046, r=0.9999 (n=5)$$

(6) Wogonin：在 7.82-250 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 濃度範圍標準曲線方程式為

$$y=0.0201x + 0.0018, r=0.9999 (n=5)$$

以上各指標成分之檢量線均可得到良好的直線關係，並可求出各指標成分濃度及含量。

5. 黃連解毒湯之定量結果

定量結果顯示六種指標成分在不同產品間差異相當大，最大差異倍數可達 32 倍以上，各廠之製品含量高低互見。六種指標成分之含量各為 Geniposide 4,604.91-19,010.11 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，Coptisine 862.66-5,992.18 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，Palmatine 1,940.90-9,928.72 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，Baicalin 1,138.54-46,953.62 $\pm 0.71\mu\text{g}/\text{g}$ ，Baicalein 3,138.97-4,923.16 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，Wogonin 783.71-1,873.93 $\mu\text{g}/\text{g}$ （表 20）。

肆、討論

一、各種藥材經組織切片及 TLC 之基原鑑定後，各種藥材之基原如下：

大棗 *Zizyphus jujuba* Mill.var. *inermis* (Bunge) Rehd.

五味子 *Schizandra chinensis* (Turcz.) Baill.

半夏 *Pinellia ternate* (Thunb.) Breit.

白芍 *Paeonia lactiflora* Pall.

細辛 *Asiasrum heterotropiodes* Fr.Schmidt var. *mandshuricum* (Maxim.)
Kitagawa

麻黃 *Ephedra sinica* Stapf

葛根 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi

生薑及乾薑 *Zingiber officinale* Rosc.

甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.

黃連 *Rubia cordifolia* L.

黃芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi

桂枝 *Cinnamomum cassia* Presl

苦杏仁 *Prunus armenniaca* L. var. *ansu* Maxim.

黃柏 *Phellodendron wilsonii* Hay. et Kaneh.

山梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis.

二、葛根湯以葛根 (puerarin, daidzin, daidzein)、桂枝 (cinnamic acid)、白芍 (paeoniflorin)、炙甘草 (glycyrrhizin) 及生薑 (gingerol) 等七種成分為指標成分，開發葛根湯多成分同時分析之 HPLC 方法。小青龍湯以白芍 (paeoniflorin, paeonol)、桂枝 (cinnamic acid, cinnamaldehyde)、炙甘草 (glycyrrhizin)、五味子 (gomisin A, schizandrin)、乾薑 (gingerol) 等八種成分為指標成分，開發小青龍湯多成分同時分析之 HPLC 方法。桂枝湯以白芍 (paeoniflorin, benzoic acid, paeonol)、桂枝 (cinnamic acid, cinnamaldehyde)、炙甘草 (glycyrrhizin) 等六種成分為指標成分，開發桂枝湯多成分同時分析之 HPLC 方法。黃連解毒湯以黃連 (coptisine, palmatine)、黃柏 (palmatine)、黃芩 (baicalin, baicalein, wogonin)、山梔子

(geniposide) 等六種成分為指標成分，開發黃連解毒湯多成分同時分析之 HPLC 方法。麻杏甘石湯以杏仁 (amygdalin)、炙甘草 (glycyrrhizin) 等二種成分為指標成分，開發麻杏甘石湯之 HPLC 分析方法。

三、HPLC 分析方法之 intra-day、inter-day、recovery 等確效試驗，其準確度及再現性良好。

四、完成各指標成分檢量線之製作，經回歸統計分析均可得到良好的直線性及相關系數。

五、完成五種方劑之市售濃縮製劑各四至六種不同藥廠產品之定量分析。

伍、結論與建議

- 一、本研究使用之各種藥材皆經組織切片及 TLC 等方法，鑑定藥材之基原。
- 二、葛根湯、小青龍湯、桂枝湯、黃連解毒湯及麻杏甘石湯等五種方劑之 HPLC 分析方法。
- 三、五種方劑之 HPLC 分析方法皆經同日間 (inter-day)、異日間 (intra-day) 及回收率 (recovery) 等確效試驗之驗證，為安定性、再現性良好且值得信賴之多指標成分同時定量分析技術，可減少藥材或製劑的分析時間並提高定量之效率，達到品質管制之目的。
- 四、由於指標成分種類不足，在 HPLC 層析圖中尚有些波峰無法分析，建議配合指標成分供應中心的成立，多開發指標成分的種類，以利分析之開發。

誌謝

本研究計畫承蒙行政院衛生署中醫藥委員會，計畫編號 CCMP93-RD-040 提供經費贊助，使本計畫得以順利完成，特此誌謝。

陸、參考文獻

1. 2001 科技產業現況與市場趨勢研討會—生物技術及製藥產業、食品產業。
2. 張光雄。1994。中藥方劑之定性與定量。明通醫藥雜誌社。
3. 中藥檢驗方法專輯（九）-中藥濃縮製劑指標成分定量方法。1996。藥物食品叢書出版社。
4. Masatoshi Harada, Yukio Ogihara, Yoshihiro Kano.1988. Quantitative Analysis of Chinese Pharmaceutical Preparations (I) .*IYAKUHIN KENKYU* 19(5): 852-860.
5. Masatoshi Harada, Yukio Ogihara, Yoshihiro Kano.1989. Quantitative Analysis of Oriental Pharmaceutical Preparations (II). *IYAKUHIN KENKYU* 20(6): 1300-1309.
6. Shuenn-Jyi Shet, Chyong-Fang Lu. 1995. Determination of eight constituent of Hsiao-cheng-chi-tang by high performance liquid chromatography. *Journal of chromatography A* 704: 518-523.
7. Tomoko Hamano, Ichiro Yasuda, Nahoko Takahashi, Ichiro Takano, Takako Seto, Yohya Watanabe and Kazuyuki Akitama.1992. Pharmaceutical studies on Kampo Medicines (1). Simultaneous Determination of Morroniside, Loganin, Paeoniflorin and Paeonol in “Rokumi-gan” by High Performance Liquid Chromatography. *Shoyakugaku Zasshi* 47(1): 79-83.
8. Xijun Wang, Ken-ichi Saito and Yoshihiro Kano. 1993. On the Evaluation of the Preparation of Chinese Medicinal prescriptions (V II). HPLC Analysis of the Component in “Inchinko-to” (茵陳蒿湯) and “Inchin-gorei-san” (茵陳五苓散). *Shyoakugaku Zasshi* 47(3): 243-248.
9. Lih-Ching Chang and Shuenn-Jyi, Sheu.1993. Quantitative Analysis of Cardamon and Fennel Combination. *Journal of Food and Drug Analysis* 1(2): 183-189.
10. Shion-Jane Lin, Cheng-Yu Huang, Kuo-Ching Wen and Erick Tsi-Tee Suen. 1994. Quantitative Analysis of Paeoniflorin, Geniposide and Glycyrrhizin in Jing-Jieh-Lian-Chyau-Tong by High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Food and Drug Analysis* 2(2): 133-140.
11. Ichiro Takano, Nahoko Takahashi, Tomoko Hamano, Ichiro Yasuda, Takako

- Seto, Yohya Watanabe and Kazuyuki Akiyama. 1994. Simultaneous Analysis of Various Components in Kampo Medicine “Un-Sei-In” (溫清飲) by High performance liquid chromatography. *Natural Medicines* 48(2): 111-115.
12. Yuh-Chuang Lee, Cheng-Yu Huang, Kuo-Ching Wen, Tsui-Tee Suen. 1995. Determination of Liquirutin, Glycyrrhizin, Hesperidin, Cinnamic acid, Cinnamaldehyde, Honokiol and Magnolol in the Traditional Chinese Medicinal Preparation Wuu-Ji-San by high performance liquid chromatography. *Journal of chromatography A* 692: 137-145.
13. Horng-Liang Lay, Hui-Ju Chan and Chwan-Fwu Lin. 1997. Simultaneous Analysis of Six Components in “Chai-Hu-Kuei-Chih-Tang” by High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Food and Drug Analysis* 5(4): 381-390.
14. 賴宏亮、鄧秀政、劉新裕、許博文。1999。山藥藥材鑑別之研究。藥物食品分析 7(4): 313-325。
15. Horng-Liang Lay, Chien-Chih Chen. 2000. Simultaneous Analysis of Eight Components in “Pin-Wei-San” by High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 23(9): 1439-1450.
16. 賴宏亮、許世興、吳勇興、郭俊宏。2000。還少丹軟囊製程與分析技術開發。藥物食品分析 8(1): 35-43。
17. Horng-Liang Lay, I-Jen Shih, Chih-Ho Yeh, Chwan-Fwu Lin and J-Wen Liang. 2000. Simultaneous Determination of Five Constituents in “Tzyy-Yun-Gau” Medicine by High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Food and Drug Analysis* 8(4): 304-308.
18. Y. L. Huang, H. L. Lay, C. C. Shen, F. C. Chen and C. C. Chen. 2000. Stilbenoids from the Stems of *Dendrobium Sonia*. *Chin. Pharm. J.*, 52: 305-311.
19. Horng-Liang Lay, Hung-Jen Liu, Ming-Huei Liao, Chien-Chih Chen, Sin-Yie Liu, and Bor-Wen Sheu. 2001. Identification of Chinese Drug Materials in Yams (*Dioscorea* spp.) by RAPD Analysis. *Journal of Food and Drug Analysis* 9(3): 132-138.
20. Horng-Liang Lay, Shiow-Chyn Huang, Chia-Chi Chen and Tian-Shung Wu. 2002. Studies on the component analysis and quality control in tonic wine preparation of King-Mon-Long-Fong-Jyo. *Journal of Food and Drug Analysis*

- 11(3): 201-208。
21. 原田正敏。1989。繁用生藥之成分定量，廣川書店。
 22. 高效液相層析儀 (HPLC)、氣相層析儀 (GC) 之應用與實習講義。1995。財團法人製藥工業技術發展中心。
 23. 國家中醫藥管理局「中華本草」編委會。1999。大棗。中華本草 (第五冊)。上海科學技術出版社出版。中國上海。
 24. 行政院衛生署中醫藥委員會編。1999。五味子。中藥材品質管制：組織形態學鑑定。行政院衛生署中醫藥委員會。台北市。
 25. 李家實。2000。五味子。中藥鑑定學。上海科學技術出版社出版。中國上海。
 26. 趙達文。1995。五味子。常見中藥材組織粉末圖解。人民衛生出版社。台北市。
 27. 顏焜熒。1985。原色生藥學。南天書局有限公司。台北市。
 28. 樓之芩、秦波主編。1995。綃股藍莖。常用中藥材品種整理和質量研究 (北方編) 第一冊。北京醫科大學、中國協和醫科大學聯合出版。中國上海。

植物解剖學術語之英文略字表

略字	術語	中文名	略字	術語	中文名
ag	Aleurone grain	糊粉粒	ph	phloem (=leptome)	篩部
alb	albumen	胚乳	pxy	xylem parenchyma	木部柔組織
ba	bark	樹皮	sec	secretory cell	分泌細胞
bf	bast fiber	韌皮纖維	sp	spongy tissue	海綿狀組織
c	cambium	形成層	st	stone cell	石細胞
ca	clustered crystal	集晶，簇晶	sta	starch grain	澱粉粒
cb	crystal bundle	束晶，針晶束	v	trachea, vessel	導管
co	collenchyma (tous)(cell)	厚角組織(細胞)	vb	vascular bundle	維管束
cot	cotyledon	子葉	vc	scalariform vessel	階紋導管
cu	cutiucle	角皮	vd	Bordered pit vessel	重緣孔導管
cul	cuticular layer	角質層	vs	Spiral vessel	螺旋紋導管
cuw	cuticular wen	角質囊	x, xy	xylem	木部
cx	cortex	皮，皮部，皮層	xm	metaxylem	後生木部
enc	endocarp	內果皮	xp	protoxylem	原生木部
end	endodermis	內皮			
ep	epidermis	表皮			
epc	epicarp	外果皮			
epl	lower epidermis	下表皮			
f	fiber	纖維			
fb	fiber bundle	纖維束			
hi	hilum	臍點			
i	intercellular space	細胞間隙			
k	Cork, (cork cell)	栓皮(栓皮細胞)			
kl	cork layer	栓皮層			
m	mark, pith, medulla	髓			
mec	mesophyll				
mph	phloem medullary ray	篩部髓線			
mr	medullary ray	髓線			
muc	mucilage cell	黏液細胞			
oc	oil cell	油細胞			
ol	ovule				
or	oil (secreting) reservoir,	油室			
-	oil (secretory) cavity				
p	parenchyma (cell)	柔組織(柔細胞)			

柒、圖表

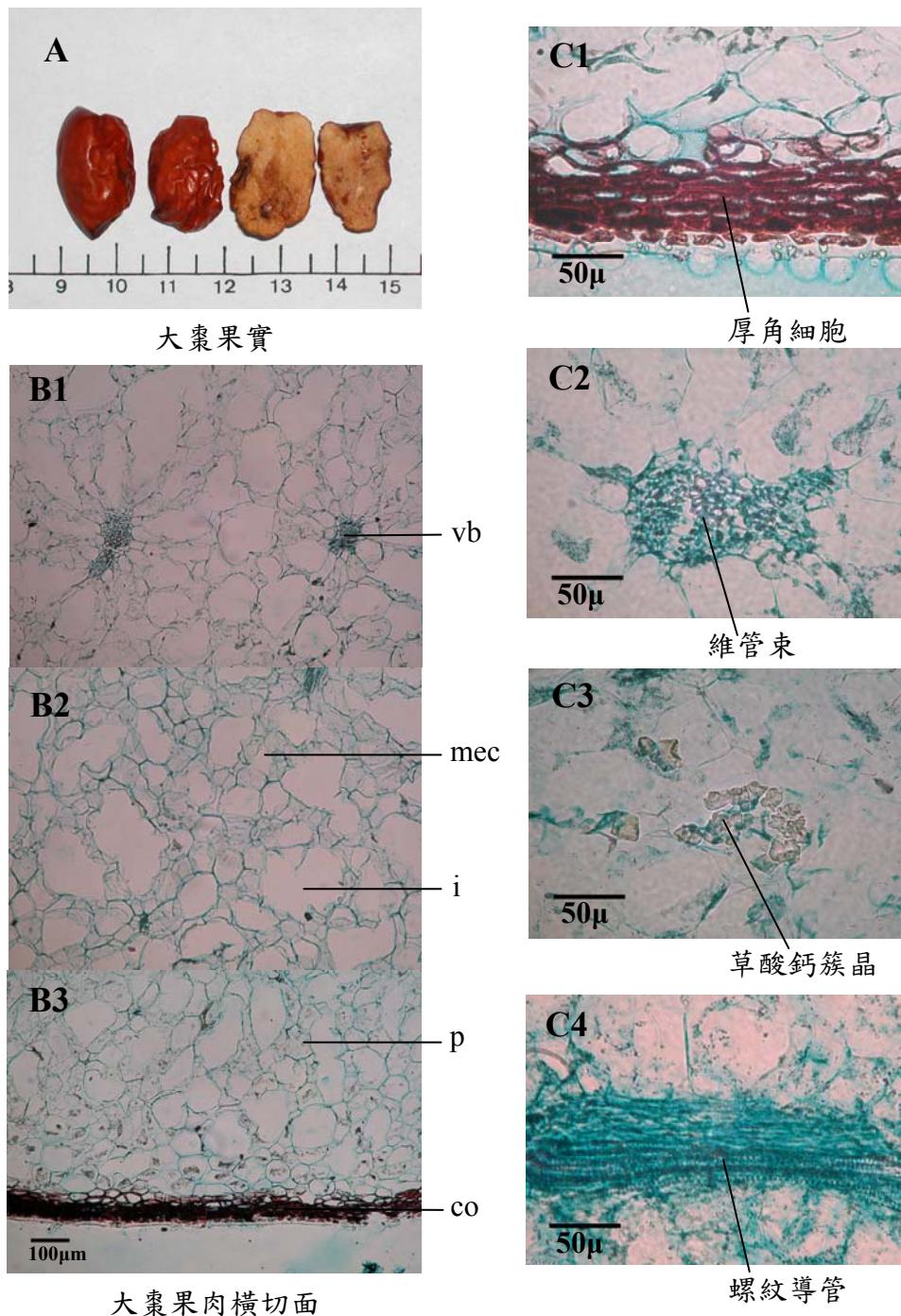


圖 1 紅棗 *Zizyphus jujuba* MILL.var. *inermis* (Bunge) Rehd.

A : Sketch of the fruit

B : Diagram of transverse section

C : Detailed drawing of transverse section

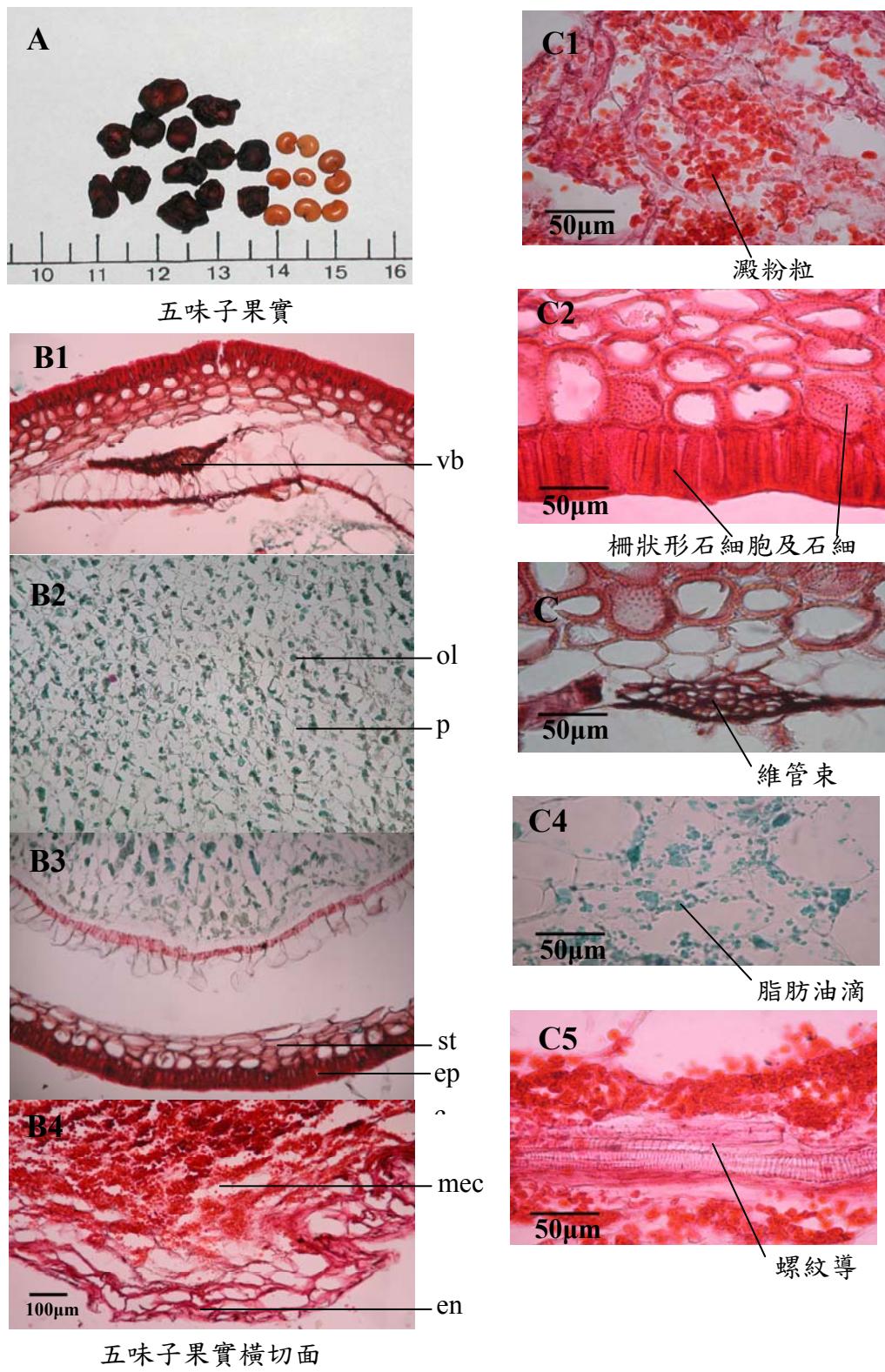


圖 2 五味子 *Schizandra chinensis* (Turcz.) Baill.

A : Sketch of the seed

B : Diagram of transverse section

C : Detailed drawing of transverse section

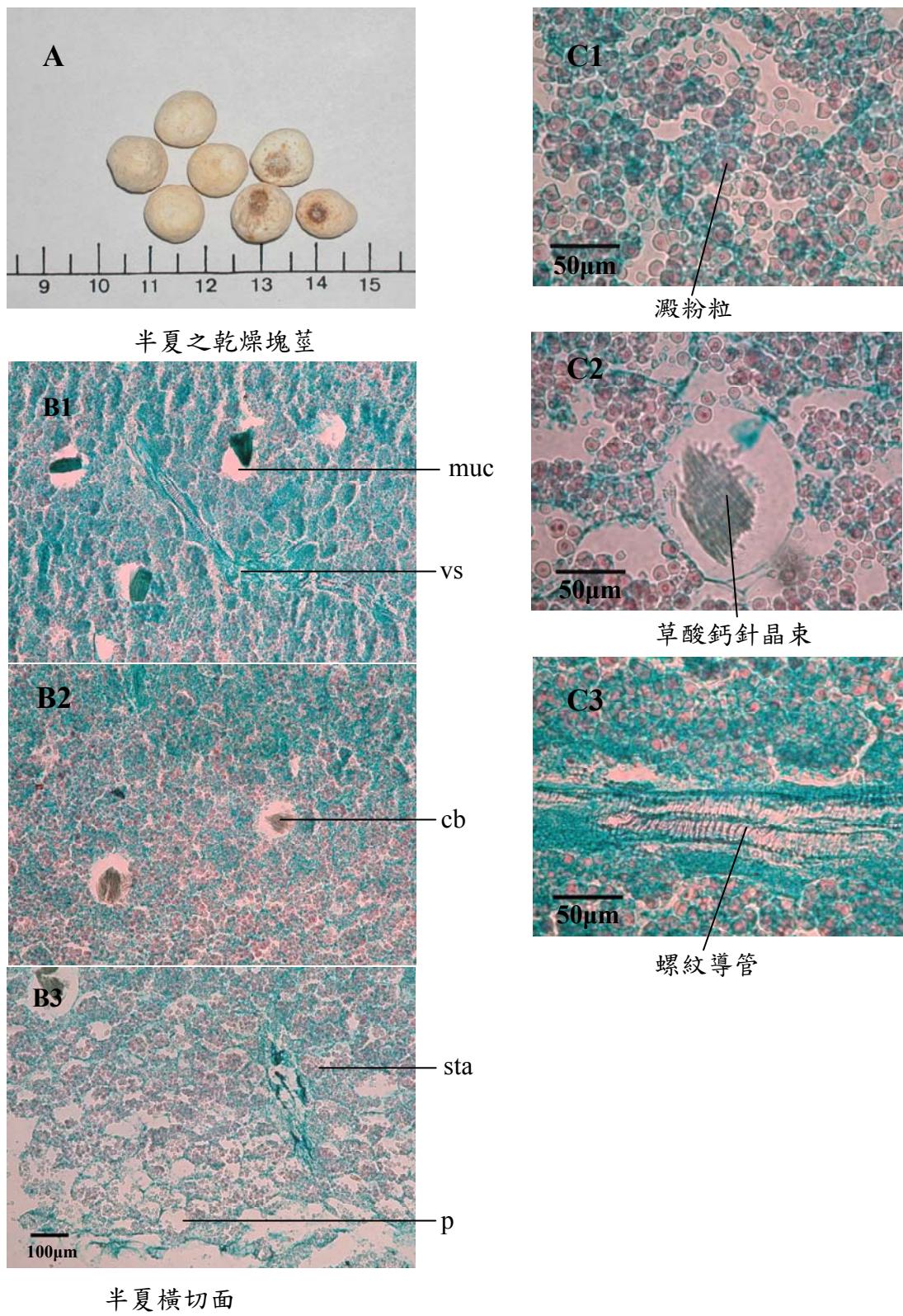


圖 3 半夏 *Pinellia ternata* (Thung.) Brett.

A : Sketch of the rhizoma

B : Diagram of transverse section

C : Detailed drawing of transverse section

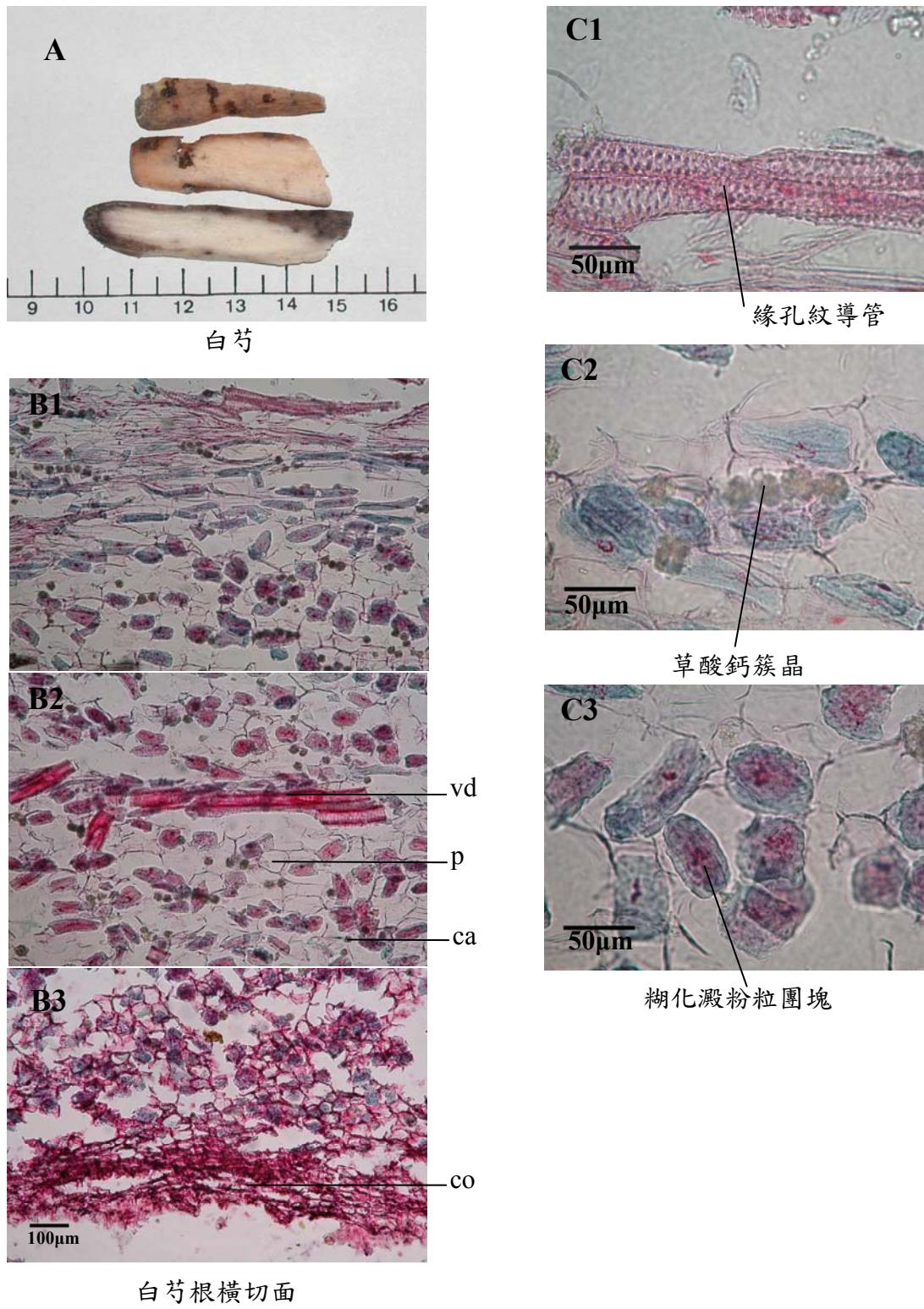
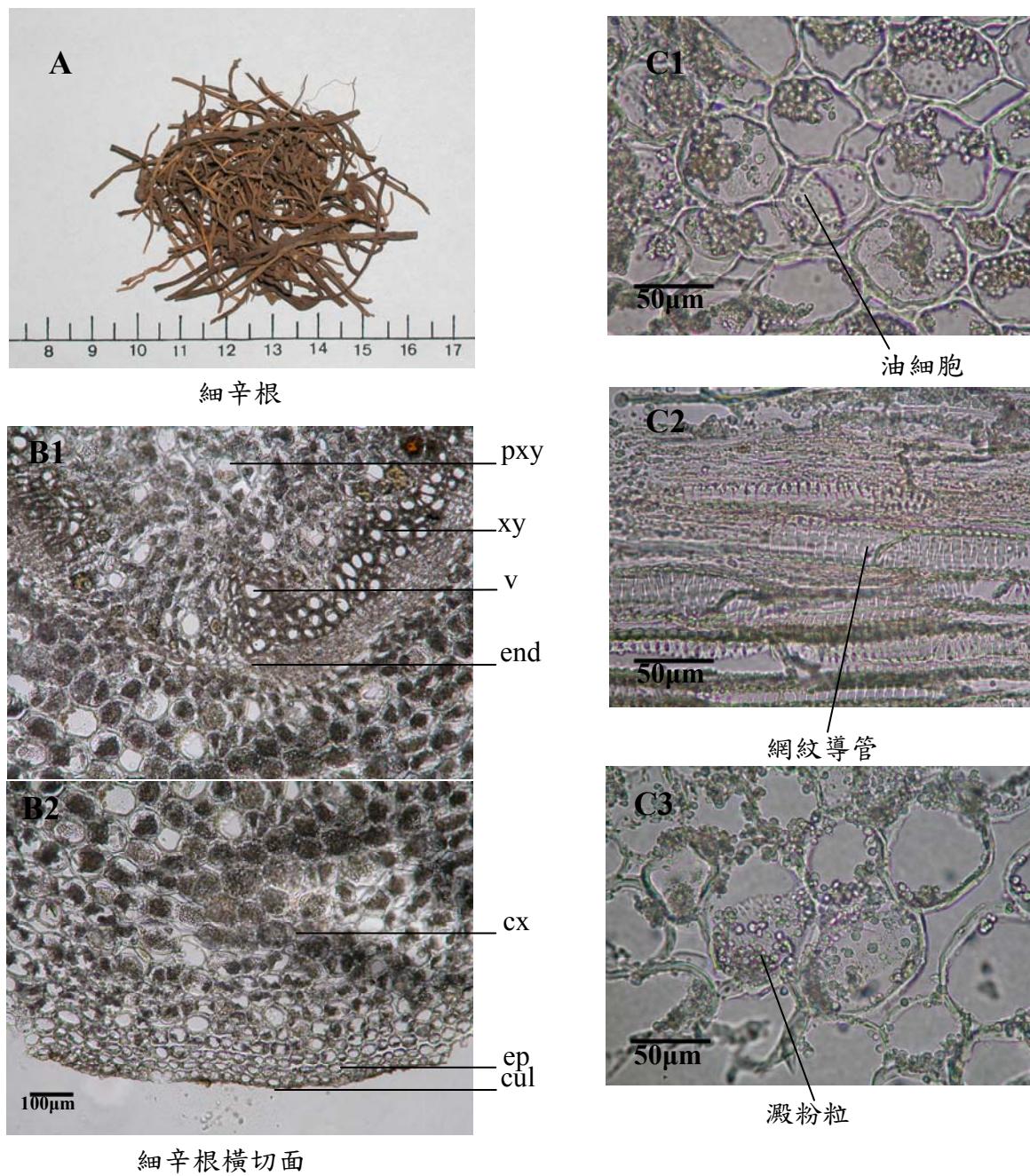


圖 4 白芍 *Paeonia lactiflora* Pall.

A : Sketch of the root

B : Diagram of transverse section

C : Detailed drawing of transverse section



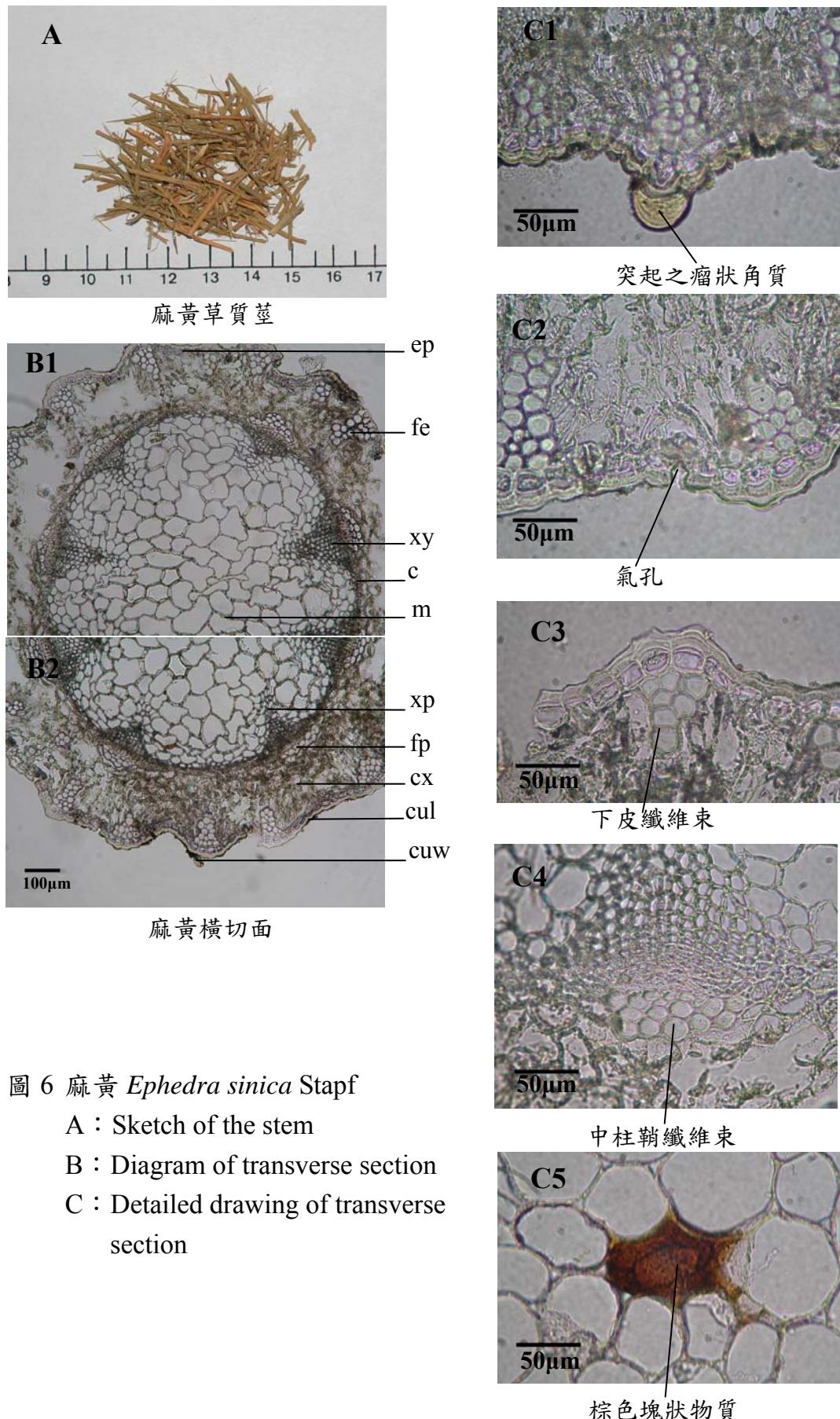


圖 6 麻黃 *Ephedra sinica* Stapf

- A : Sketch of the stem
- B : Diagram of transverse section
- C : Detailed drawing of transverse section

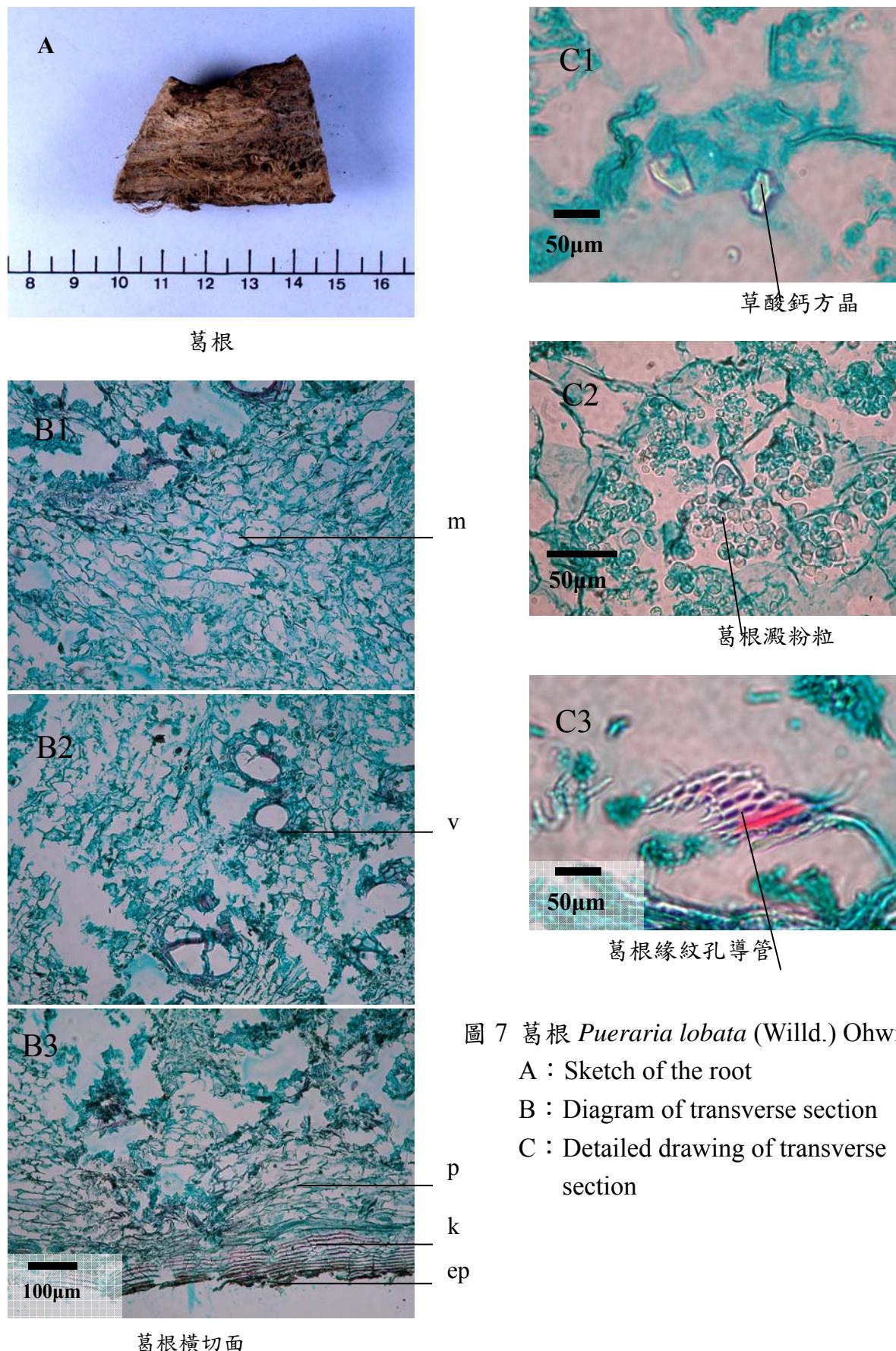


圖 7 葛根 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi.

A : Sketch of the root
 B : Diagram of transverse section
 C : Detailed drawing of transverse section

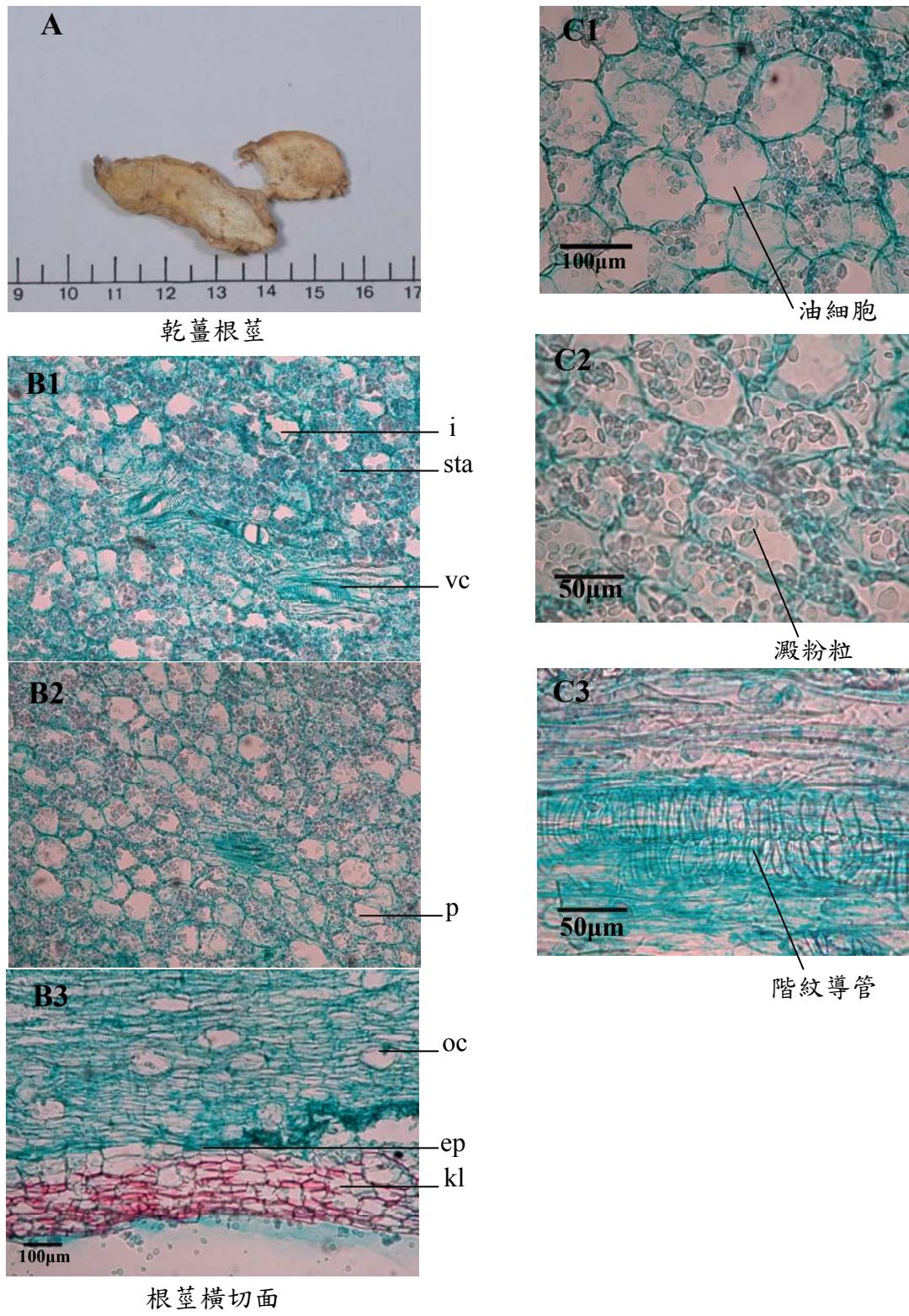
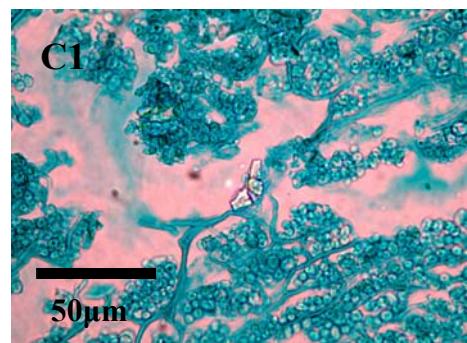


圖 8 乾薑 *Zingiber officinale* Rosc.

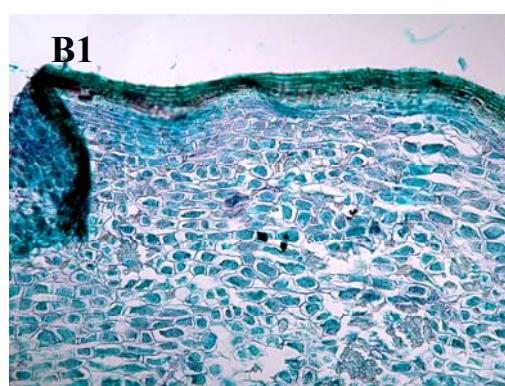
- A : Sketch of the rhizoma
- B : Diagram of transverse section
- C : Detailed drawing of transverse section



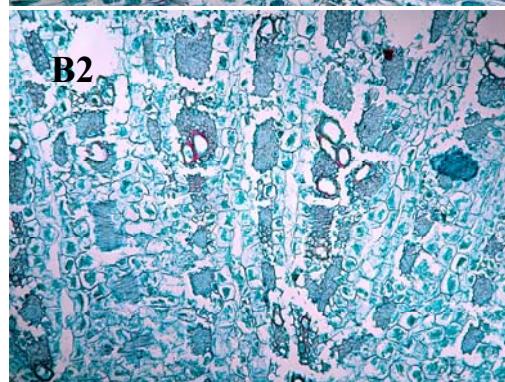
甘草根



草酸鈣方晶及澱粉粒



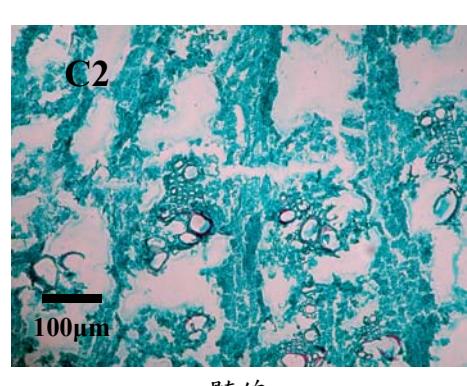
kl



cx

fb

sp



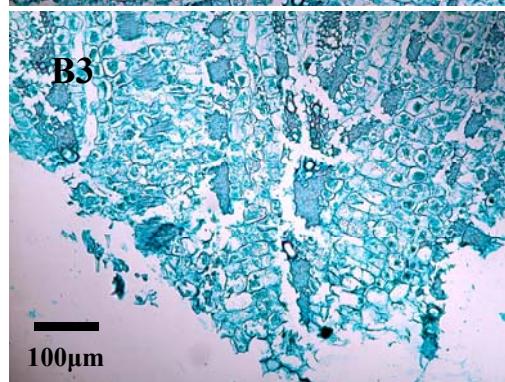
C2

髓線

v

wf

mr



xy

m

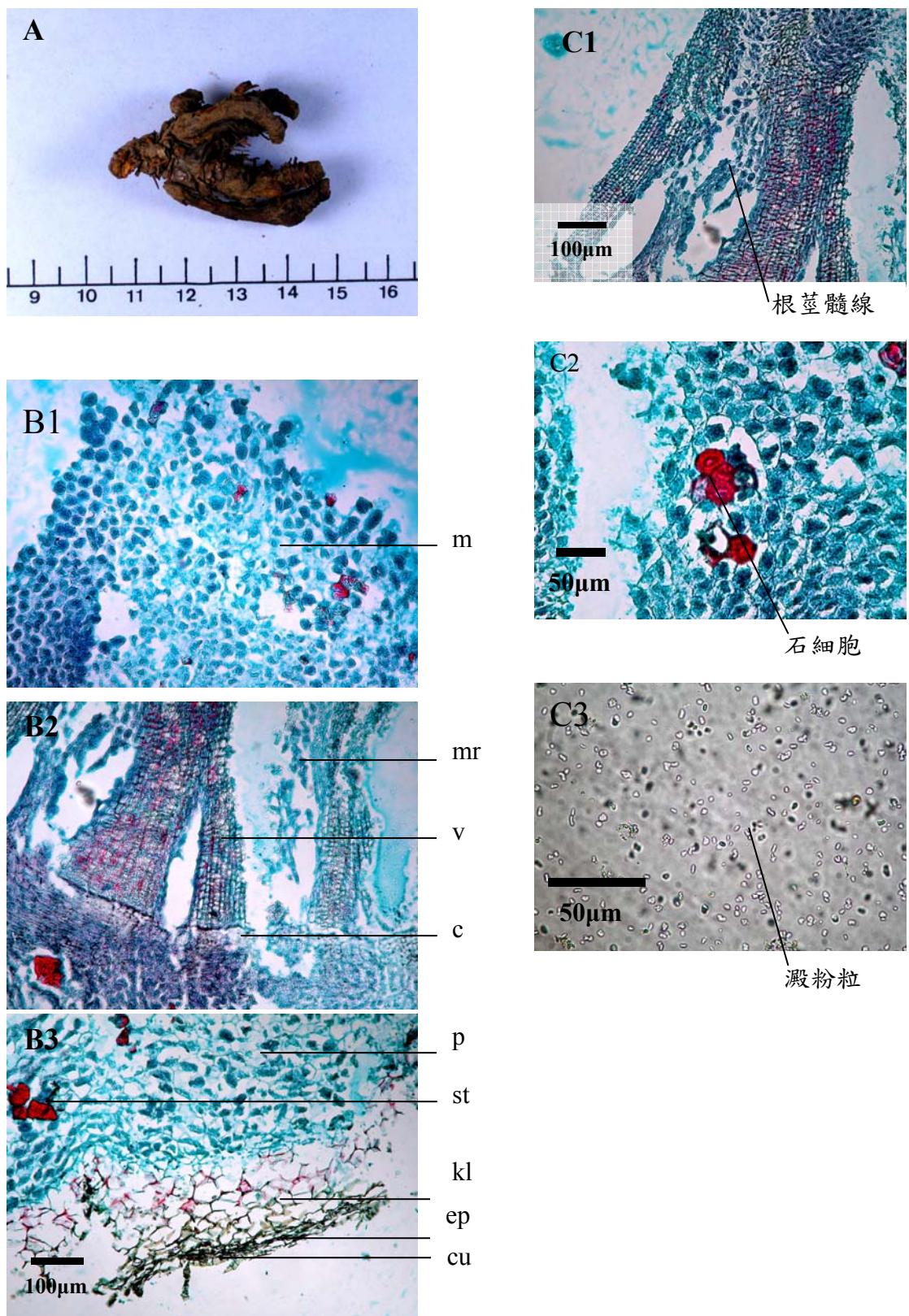
甘草根橫切面

圖 9 甘草 *Glycyrrhiza uralensis* Fisch.

A : Sketch of the root and the rhizoma

B : Diagram of transverse section

C : Detailed drawing of transverse section



黃連根莖橫切面

圖 10 黃連 *Coptis chinensis*

A : Sketch of the rhizoma

B : Diagram of transverse section

C : Detailed drawing of transverse section

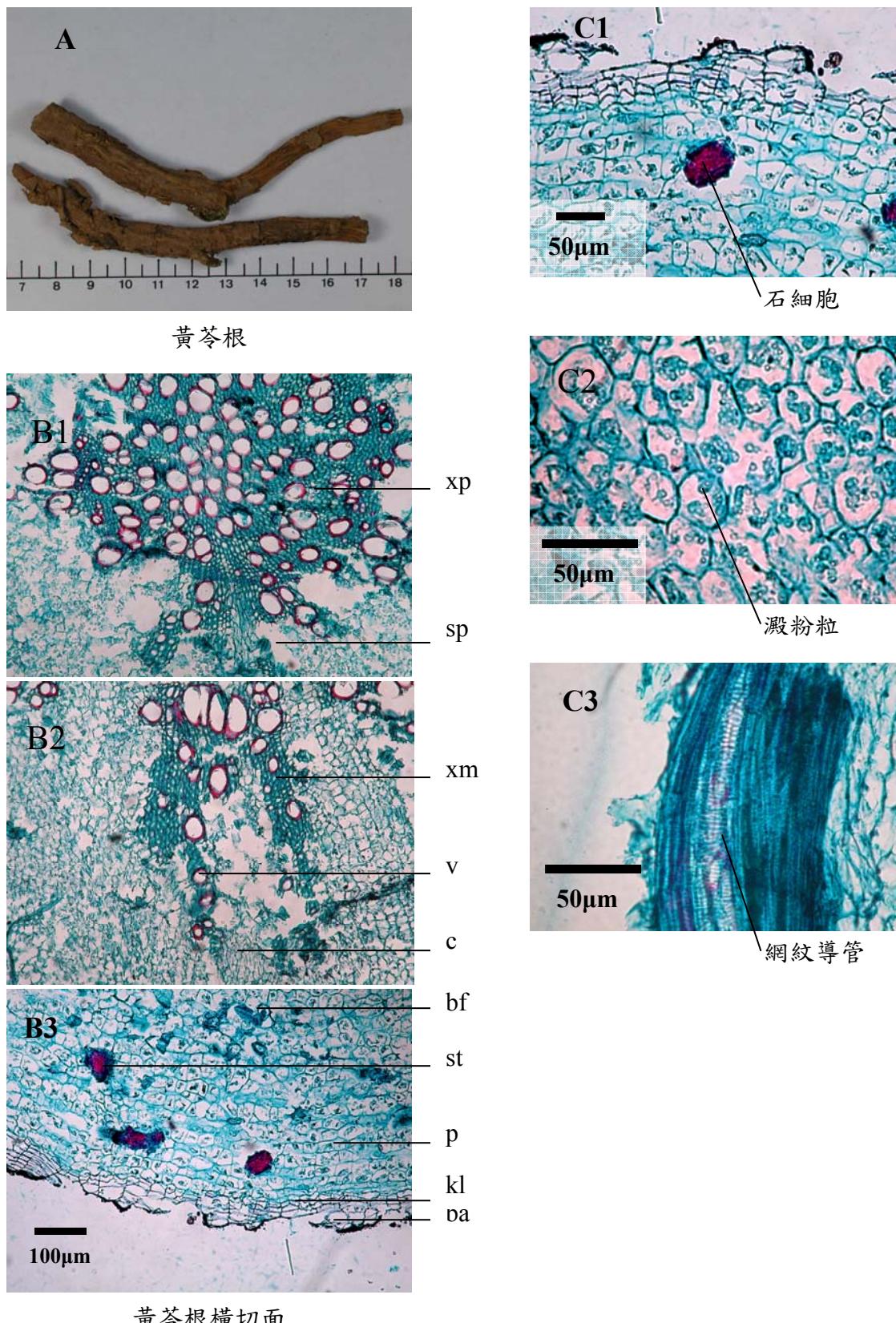


圖 11 黃芩 *Scutellaria baicalensis* Georgi

A : Sketch of the root

B : Diagram of transverse section

C : Detailed drawing of transverse section

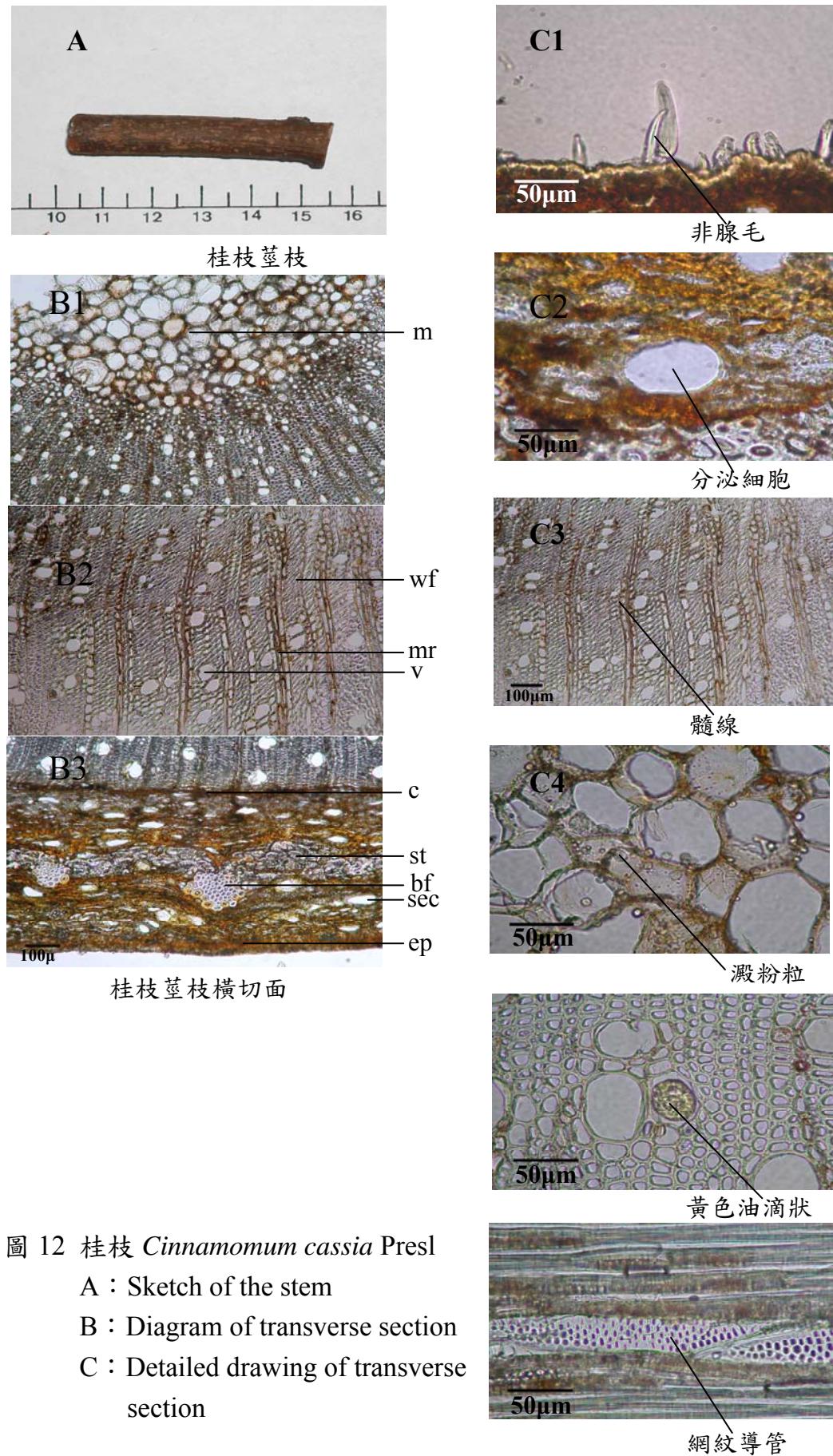


圖 12 桂枝 *Cinnamomum cassia* Presl

A : Sketch of the stem

B : Diagram of transverse section

C : Detailed drawing of transverse section

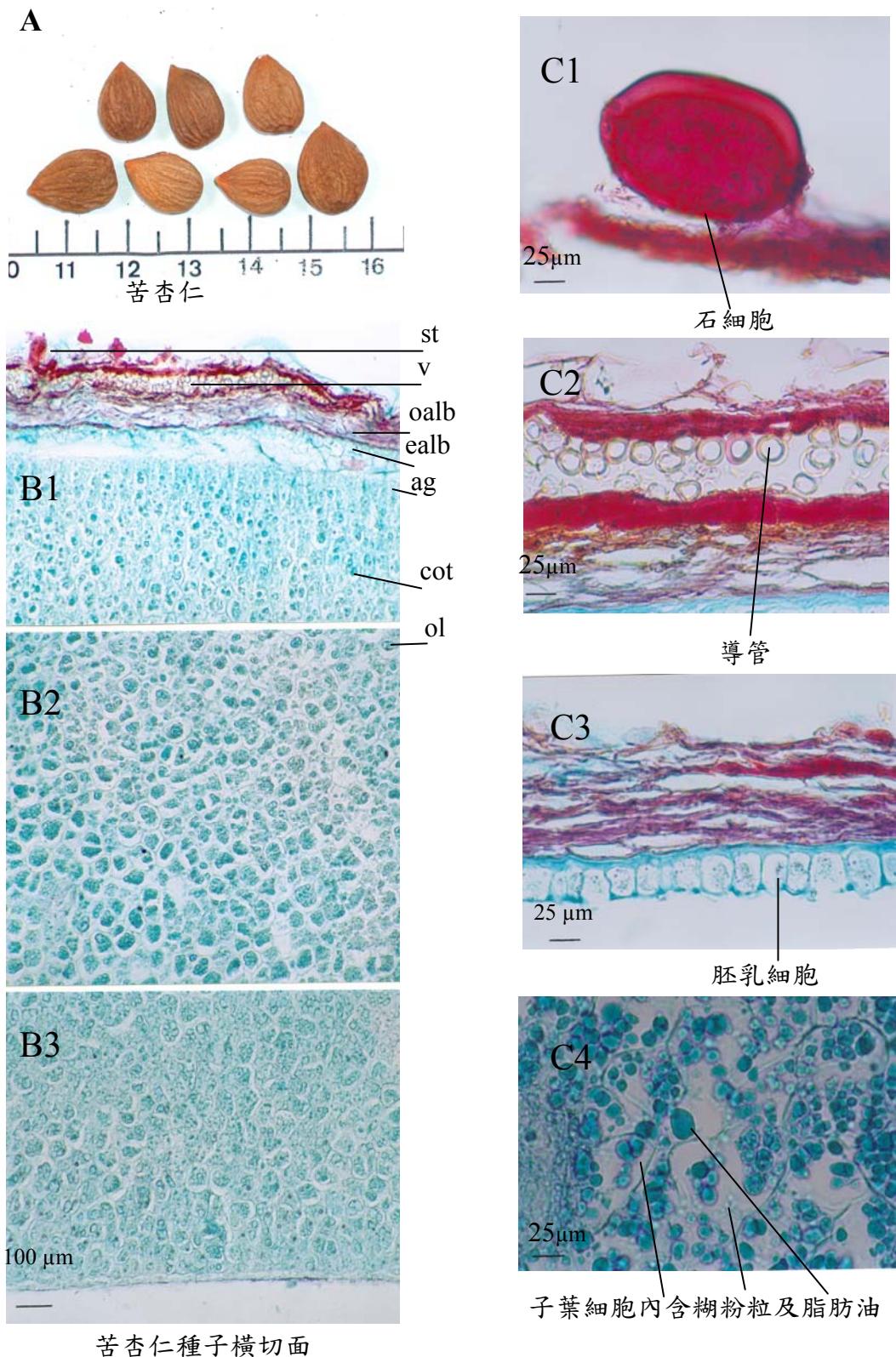
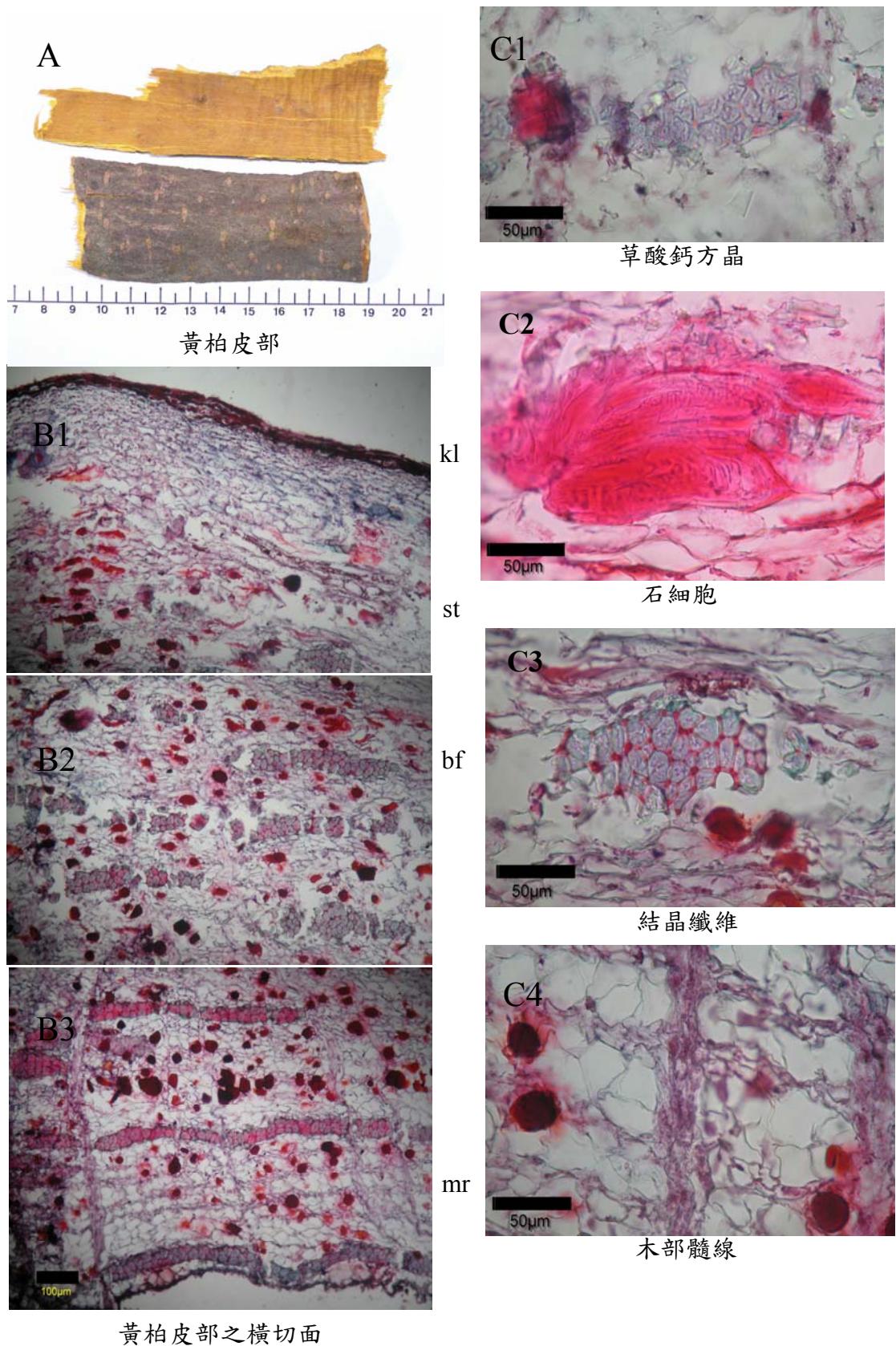


圖 13 苦杏仁 *Prunus armeniaca* L. var. *ansu* Maxim.

A : Sketch of the kernel

B : Diagram of transverse section

C : Detailed drawing of transverse section



黃柏皮部之橫切面

圖 14 黃柏 *Phellodendron wilsonii* Hay. et Kaneh.

A : Sketch of the cortex

B : Diagram of transverse section

C : Detailed drawing of transverse section

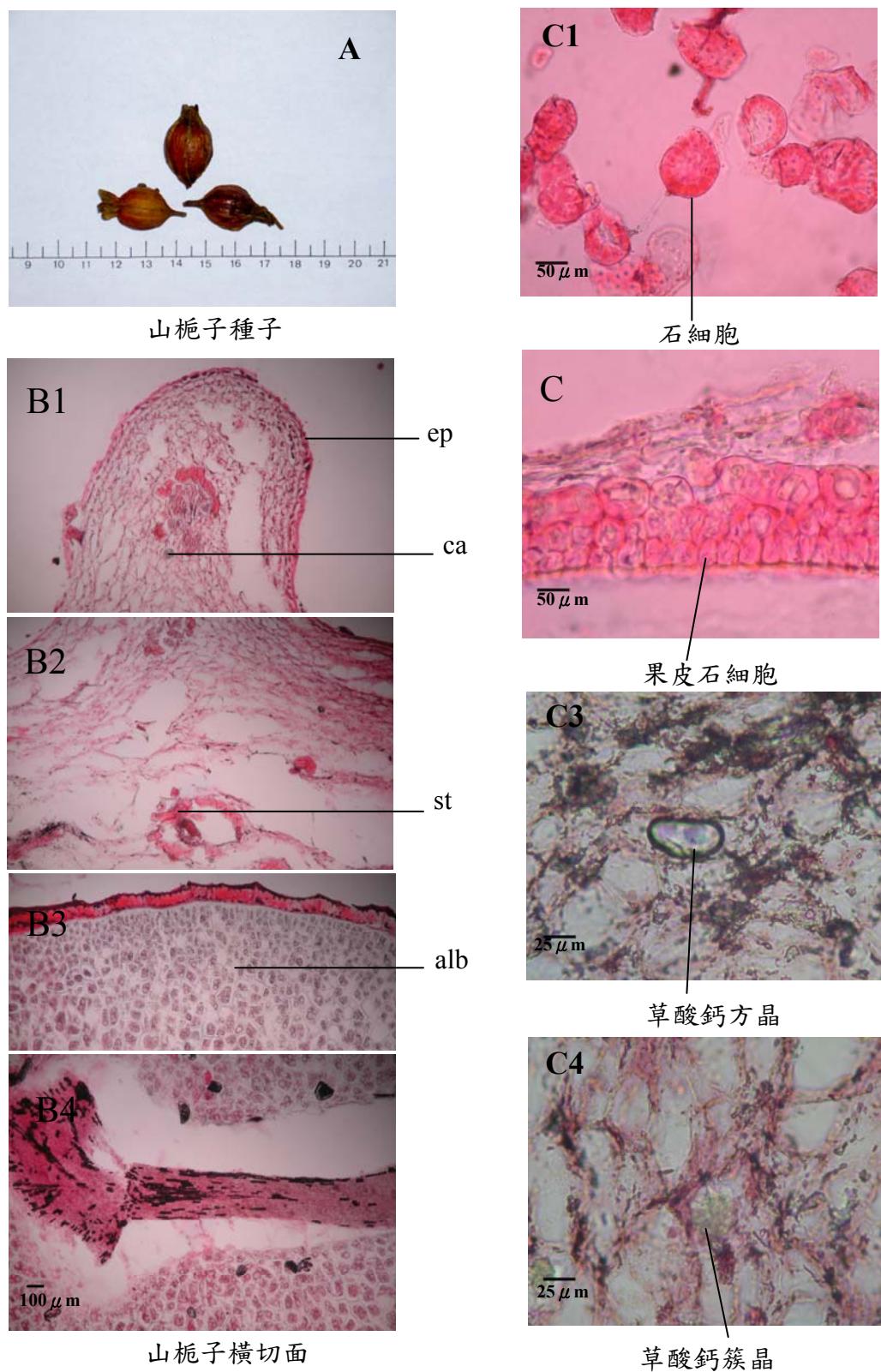
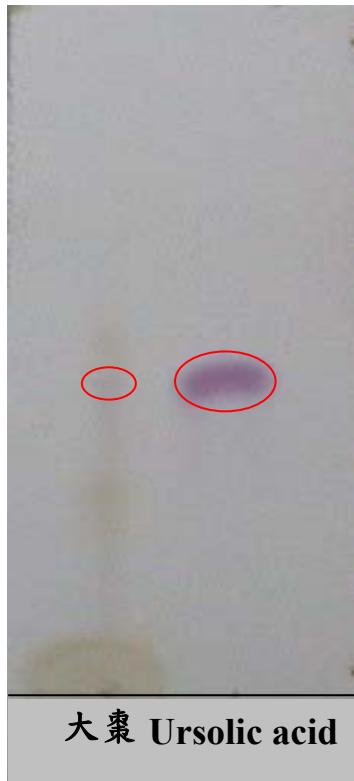


圖 15 山梔子 *Gardenia jasminoides* Ellis.

A : Sketch of the fruit

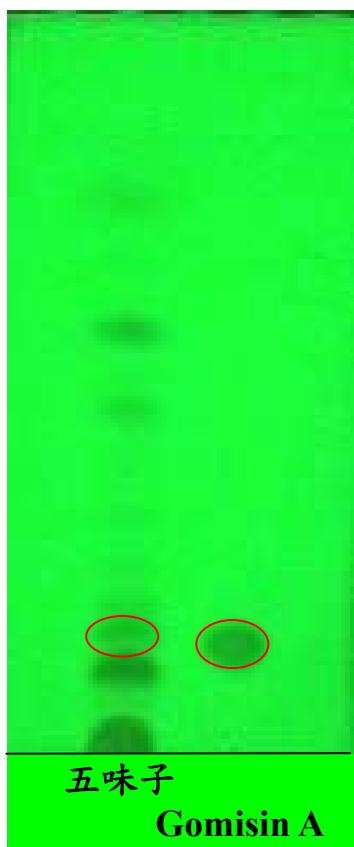
B : Diagram of transverse section

C : Detailed drawing of transverse section



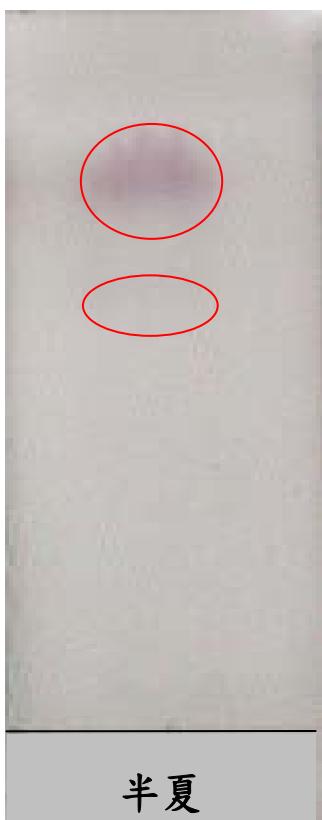
薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正己烷：乙酸乙酯 (4:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Ursolic acid
Rf 值：0.48
檢出方法：10% H₂SO₄
呈色：紫色

圖 16 大棗之 TLC 圖譜



薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正己烷：乙酸乙酯 (3:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Gomisin A
Rf 值：0.18
檢出方法：UV 254nm

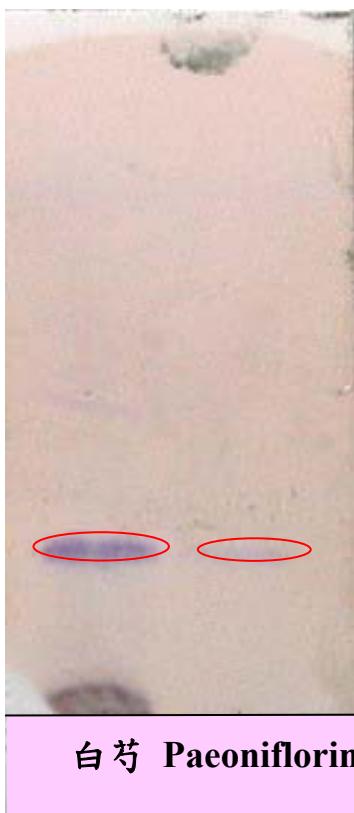
圖 17 五味子之 TLC 圖譜



半夏

薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
Rf 值：0.64、0.82
檢出方法：Vanillin spray reagent, 105°C
加熱 2 分鐘
呈色：淡紫色及紫色

圖 18 半夏之 TLC 圖譜



白芍 Paeoniflorin

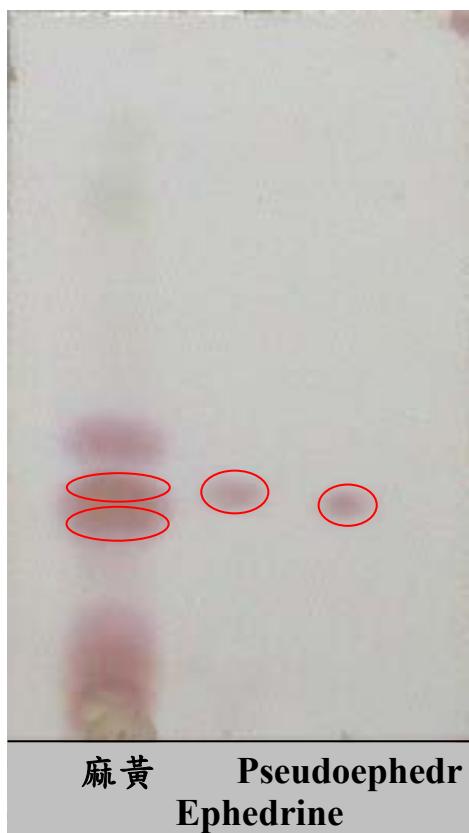
薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：氯仿：甲醇 (3:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Paeoniflorin
Rf 值：0.26
檢出方法：Ninhydrin spray reagent,
105°C 加熱 2 分鐘
呈色：藍色

圖 19 白芍之 TLC 圖譜



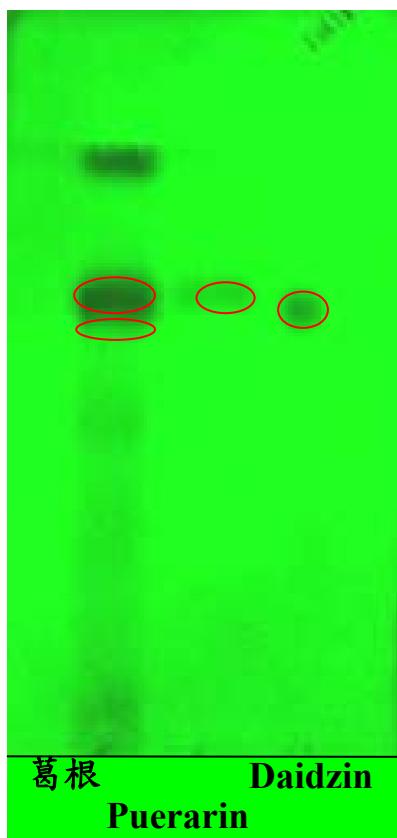
薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正己烷：乙酸乙酯（9：1）
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Eugenol、Methyleugenol
Rf 值：0.50、0.57
檢出方法：UV 254nm

圖 20 細辛之 TLC 圖譜



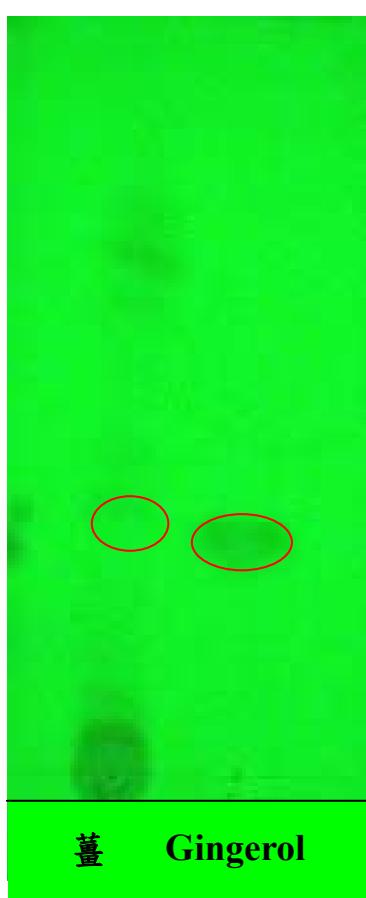
薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正丁醇：冰醋酸：水（5：4：1）
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Ephedrine、Pseudoephedrine
Rf 值：0.37、0.34
檢出方法：Ninhydrin spray reagent，
105 °C 加熱 2 分鐘
呈色：褐色

圖 21 麻黃之 TLC 圖譜



薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Puerarin、Daidzin
Rf 值：0.74、0.69
檢出方法：UV 254nm

圖 22 葛根之 TLC 圖譜



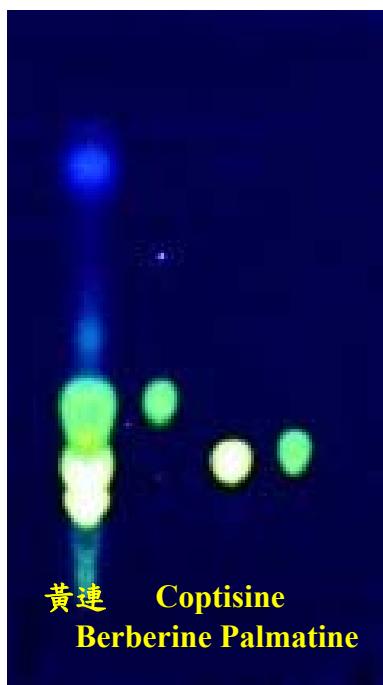
薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正己烷：乙酸乙酯 (2:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Gingerol
Rf 值：0.36
檢出方法：UV 254nm

圖 23 薑之 TLC 圖譜



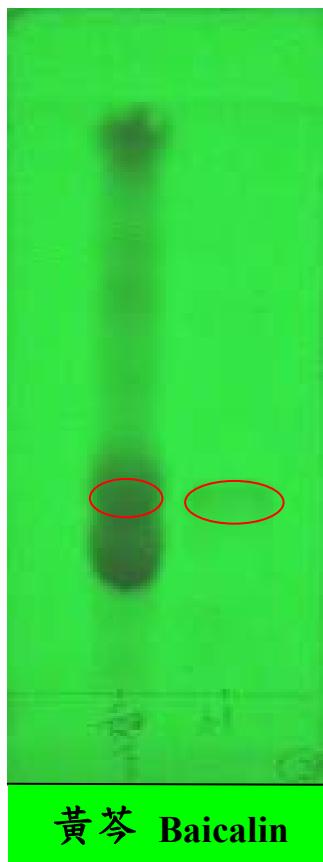
薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Glycyrrhizin
Rf 值：0.36
檢出方法：UV 254nm

圖 24 甘草之 TLC 圖譜



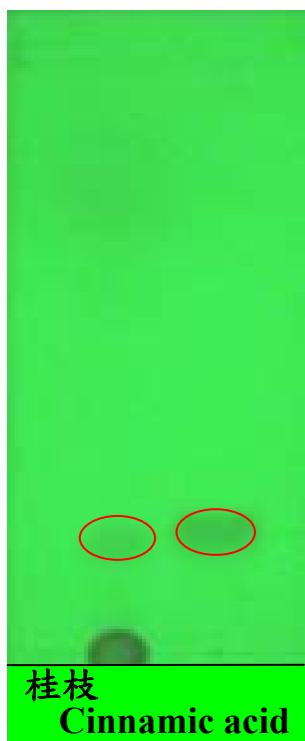
薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Berberine、Coptisine、Palmatine
Rf 值：0.42、0.31、0.34
檢出方法：UV 366nm

圖 25 黃連之 TLC 圖譜



薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Baicalin
R_f 值：0.34
檢出方法：UV 254nm

圖 26 黃芩之 TLC 圖譜



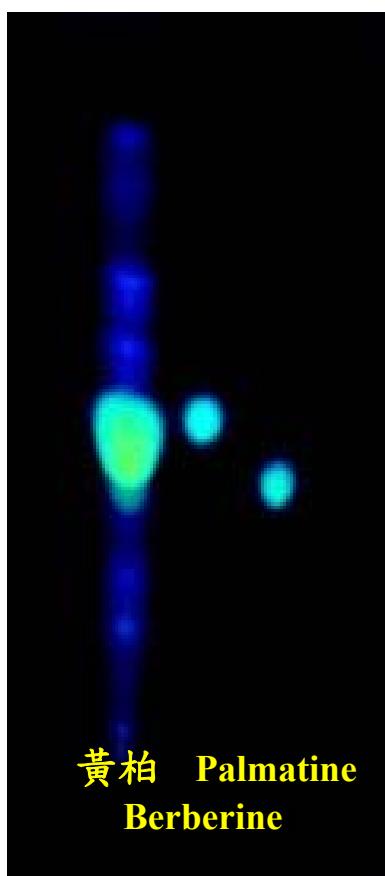
薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正己烷：乙酸乙酯 (3:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Cinnamic acid
R_f 值：0.21
檢出方法：UV 254nm

圖 27 桂枝之 TLC 圖譜



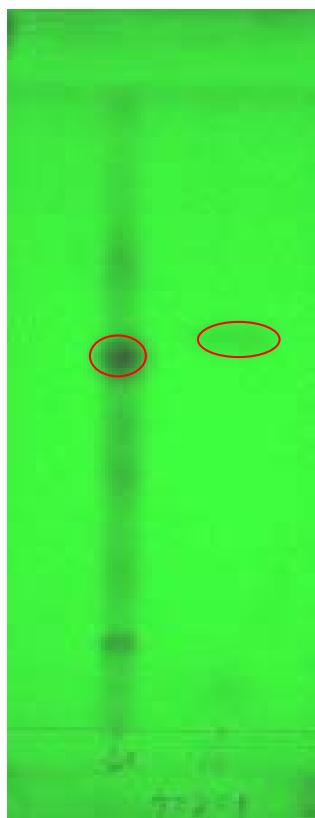
薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Amygdalin
Rf 值：0.44
檢出方法：20% H₂SO₄
呈色：褐色

圖 28 杏仁之 TLC 圖譜



薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1)
點注量：各 5 μ L
展開距離：10cm
指標成分：Berberine、Palmatine
Rf 值：0.54、0.46
檢出方法：UV 366nm

圖 29 黃柏之 TLC 圖譜



山梔子
Geniposide

薄層層析版：silica gel 60 F254
展開溶媒：正丁醇：冰醋酸：水 (7:2:1)
點注量：各 $5\mu\text{L}$
展開距離：10cm
指標成分：Geniposide
Rf 值：0.60
檢出方法：UV 254 nm

圖 30 山梔子之 TLC 圖譜

標準方劑

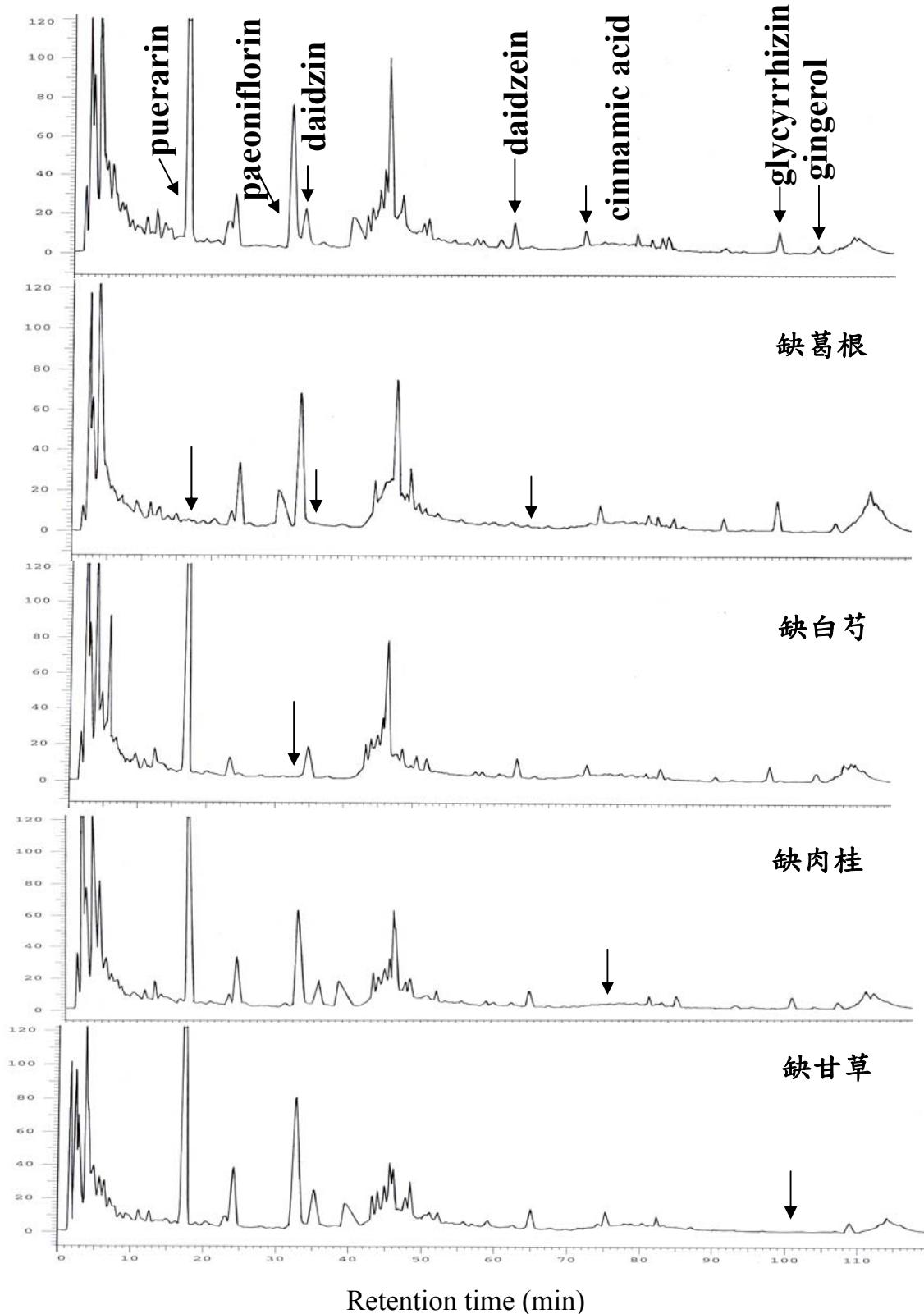


圖 31 葛根湯標準湯劑與標準湯劑中缺葛根、缺白芍及缺肉桂之 HPLC 層析圖

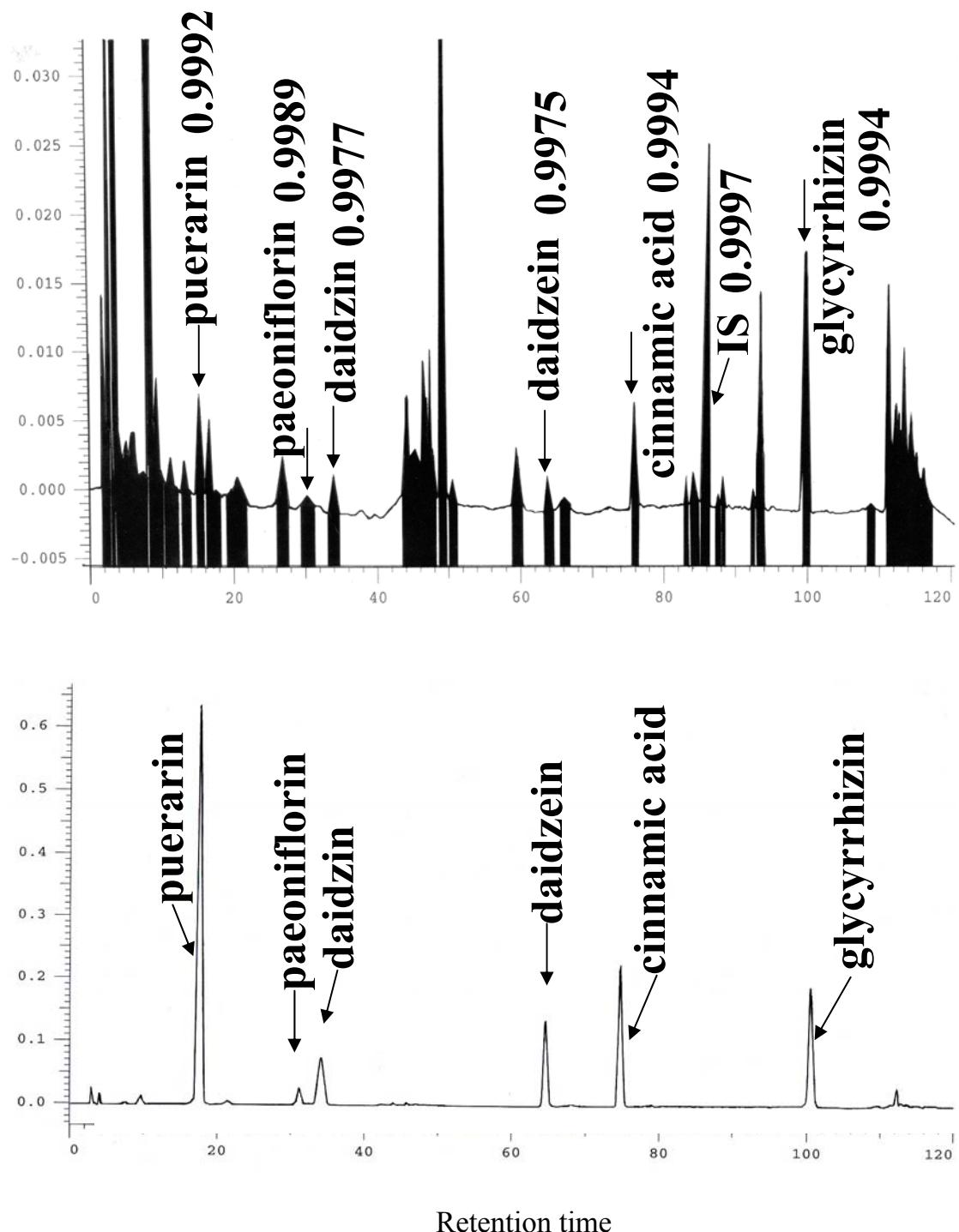


圖 32 葛根湯標準湯劑之 PDA-HPLC 層析圖與各指標成分之 HPLC 層析圖

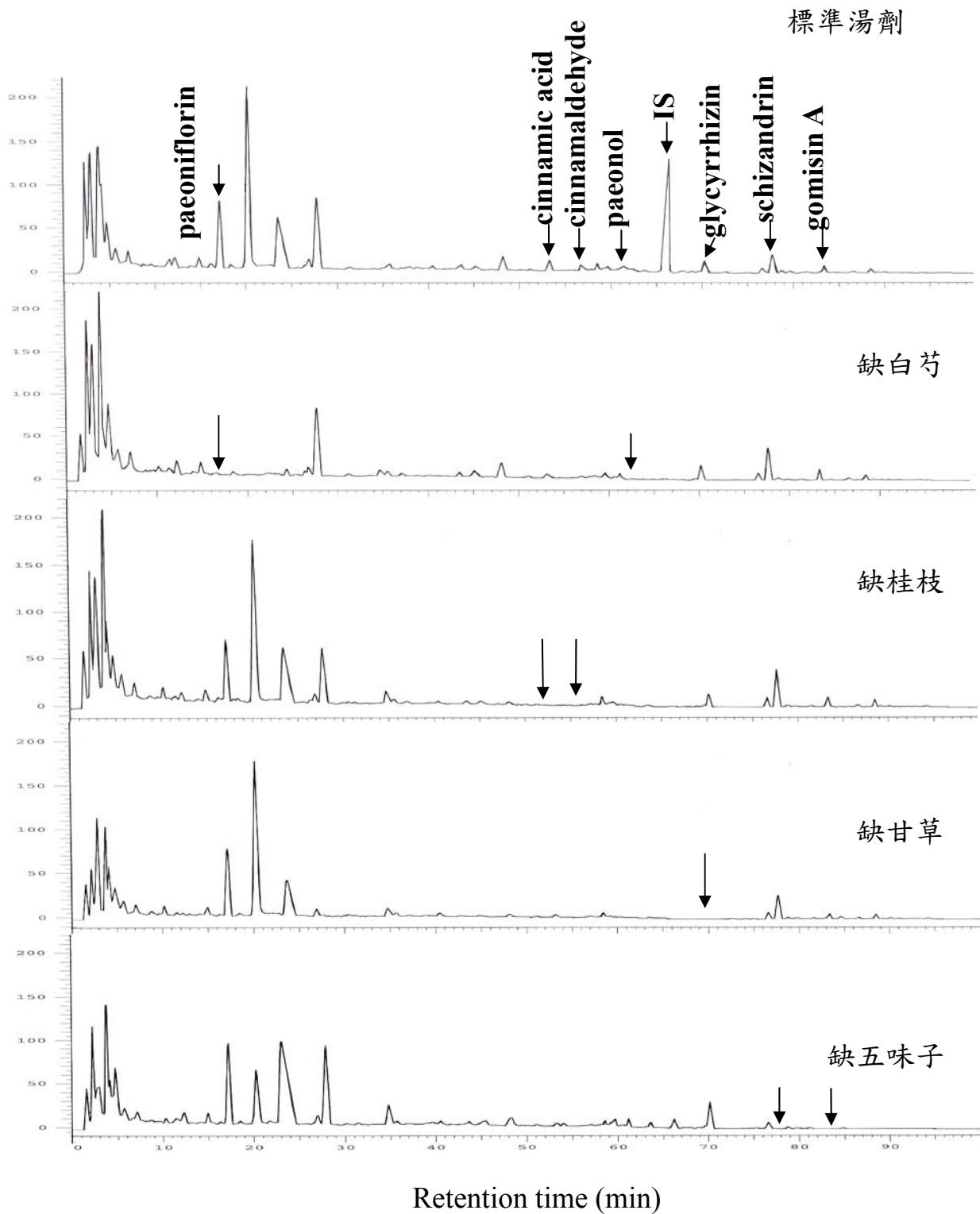


圖 33 小青龍湯標準湯劑與標準湯劑中缺白芍、缺桂枝、缺甘草及缺五味子之 HPLC 層析圖

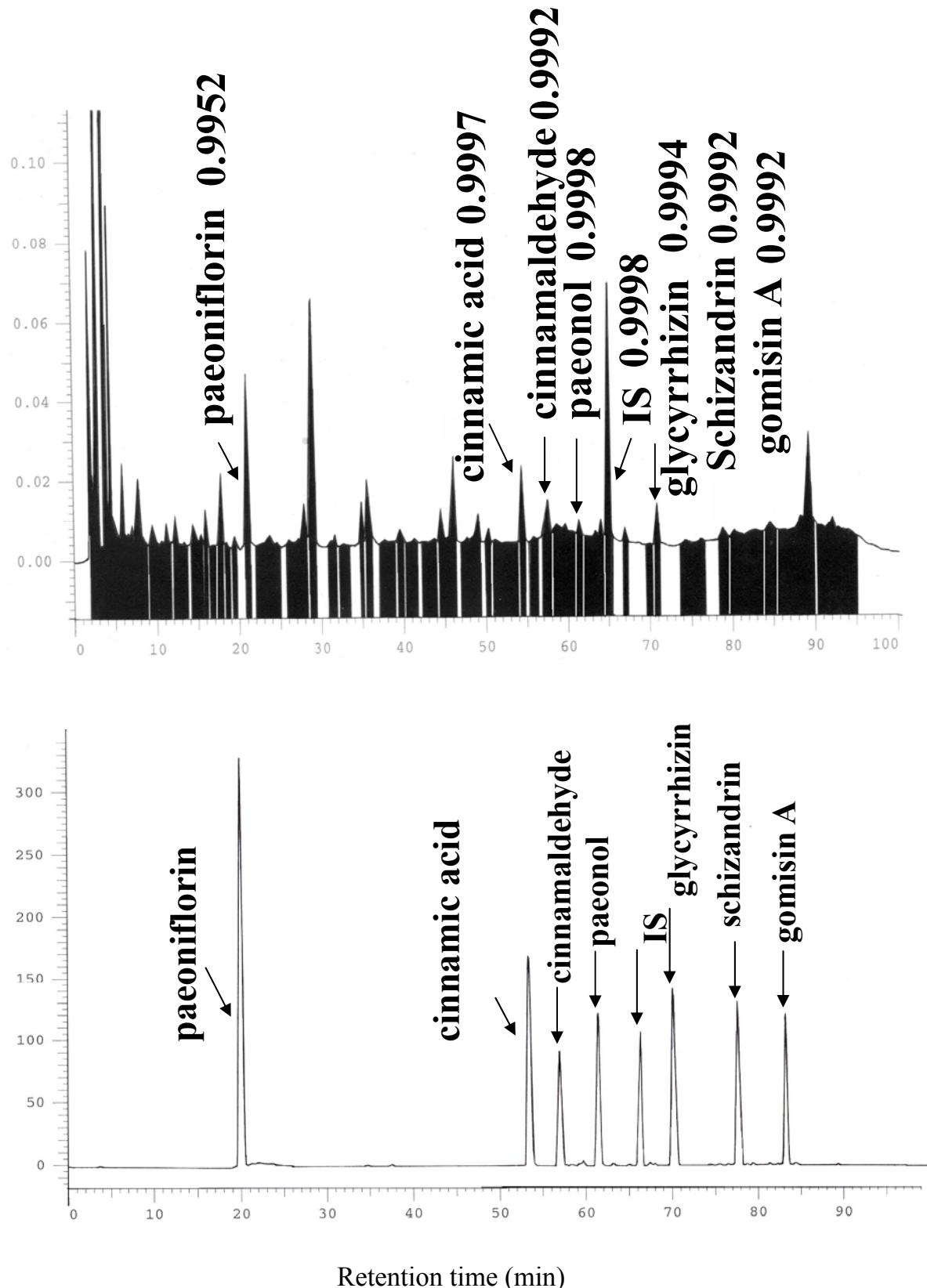


圖 34 小青龍湯標準湯劑之 PDA-HPLC 層析圖與各指標成分之 HPLC 層析圖

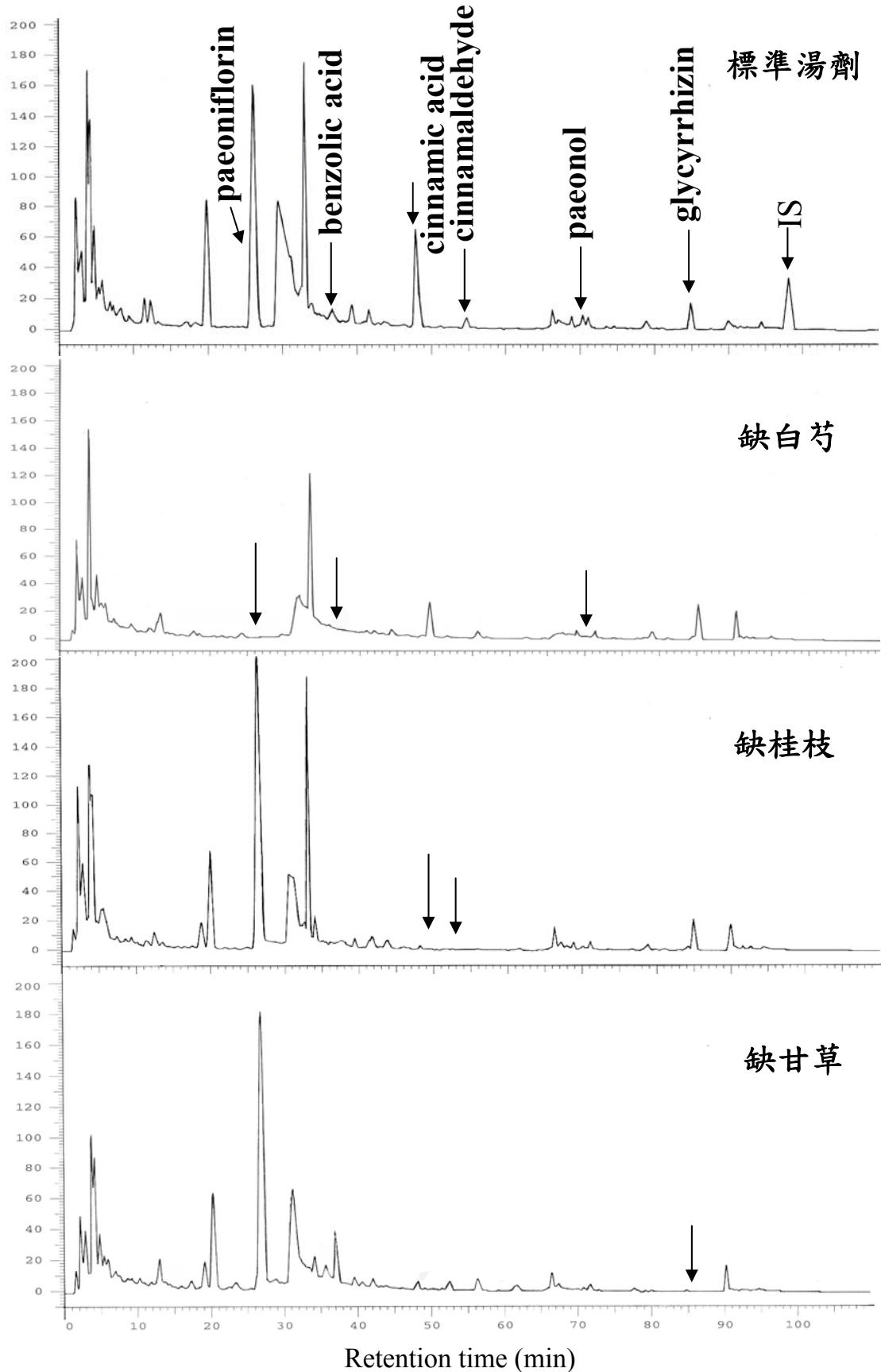


圖 35 桂枝湯標準湯劑與標準湯劑中缺白芍、缺桂枝及缺甘草之 HPLC 層析圖

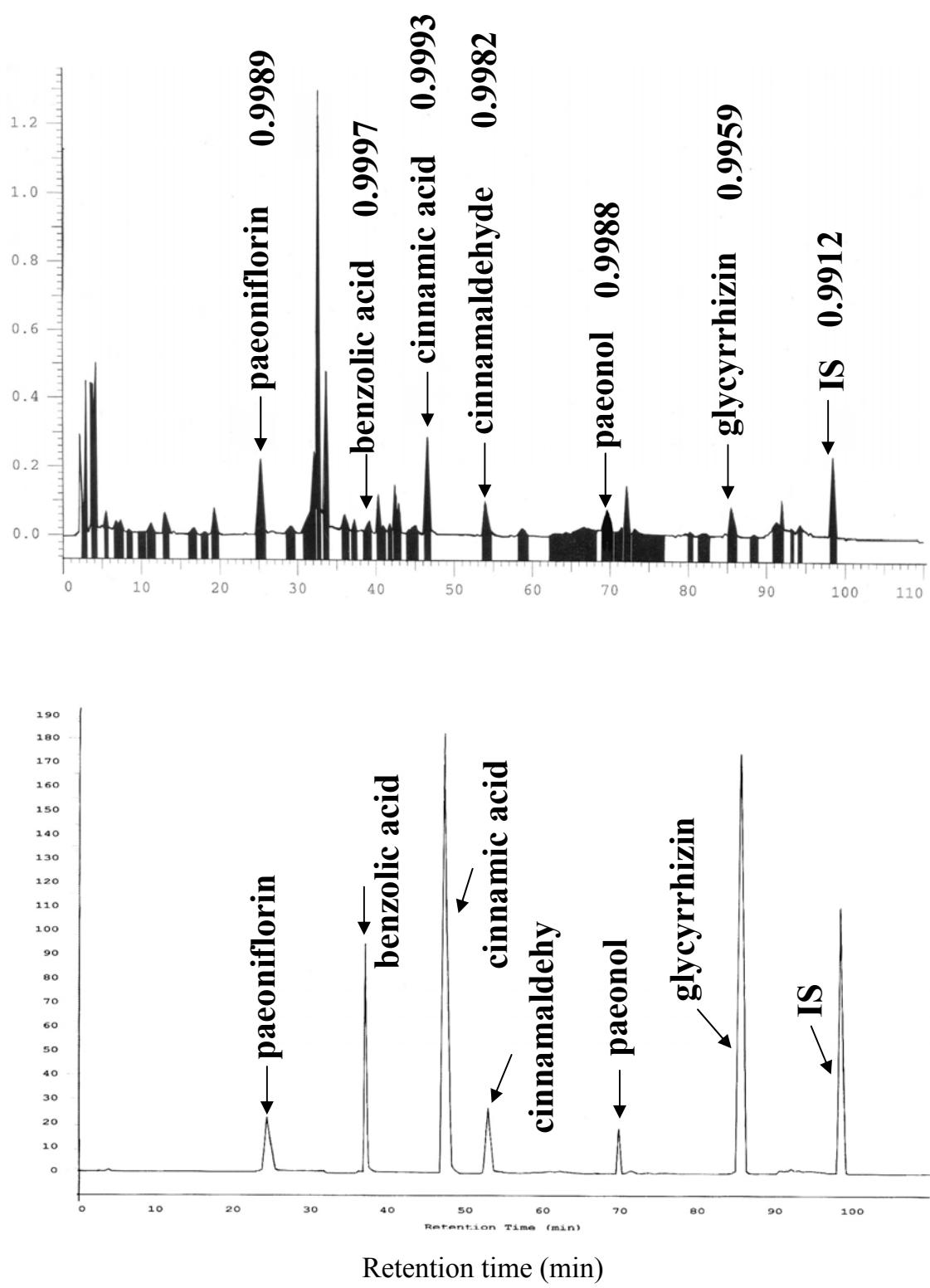


圖 36 桂枝湯標準湯劑之 PDA-HPLC 層析圖與各指標成分之 HPLC 層析圖

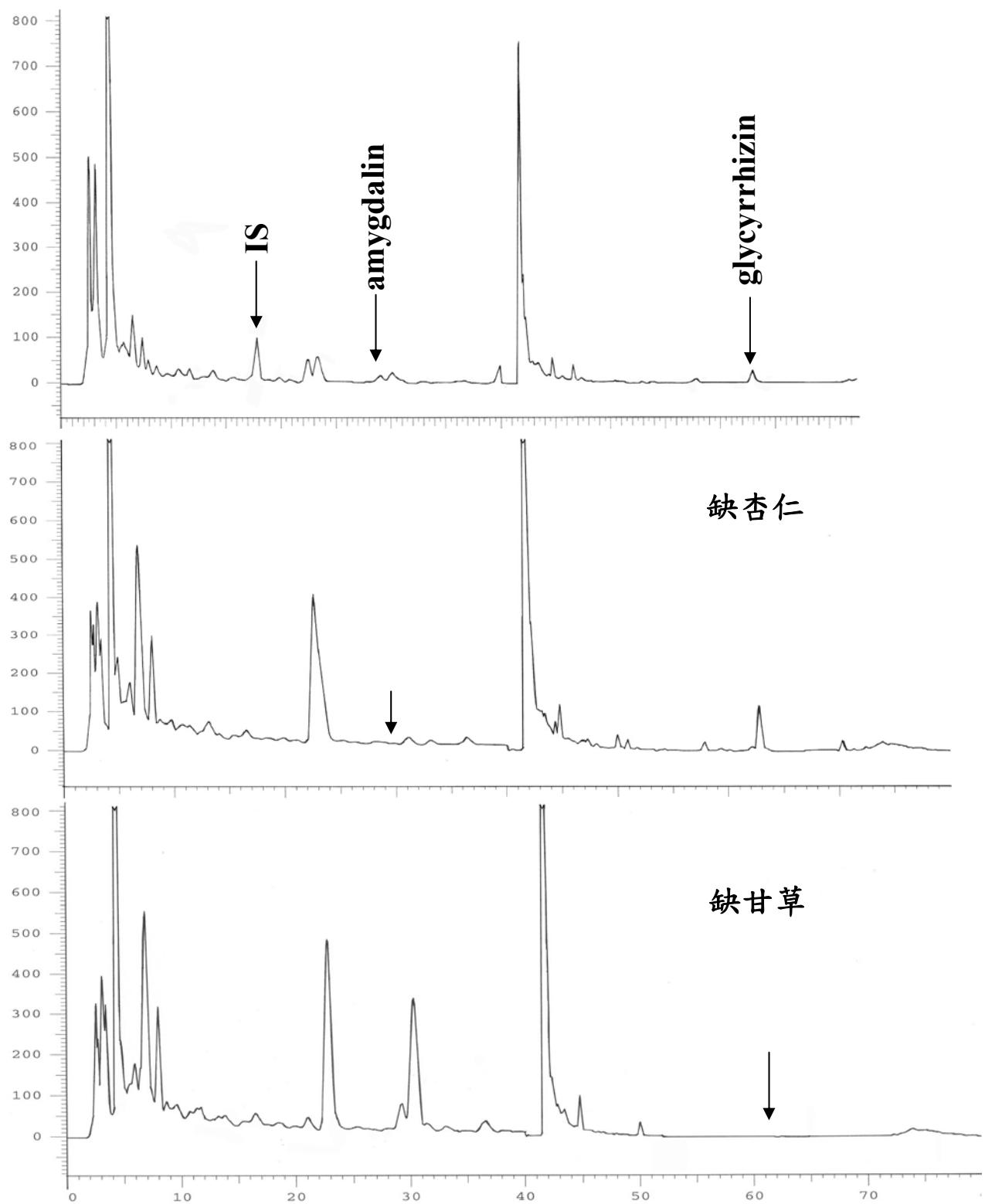


圖 37 麻杏甘石湯標準湯劑與標準湯劑中缺杏仁及缺甘草之 HPLC 層析圖

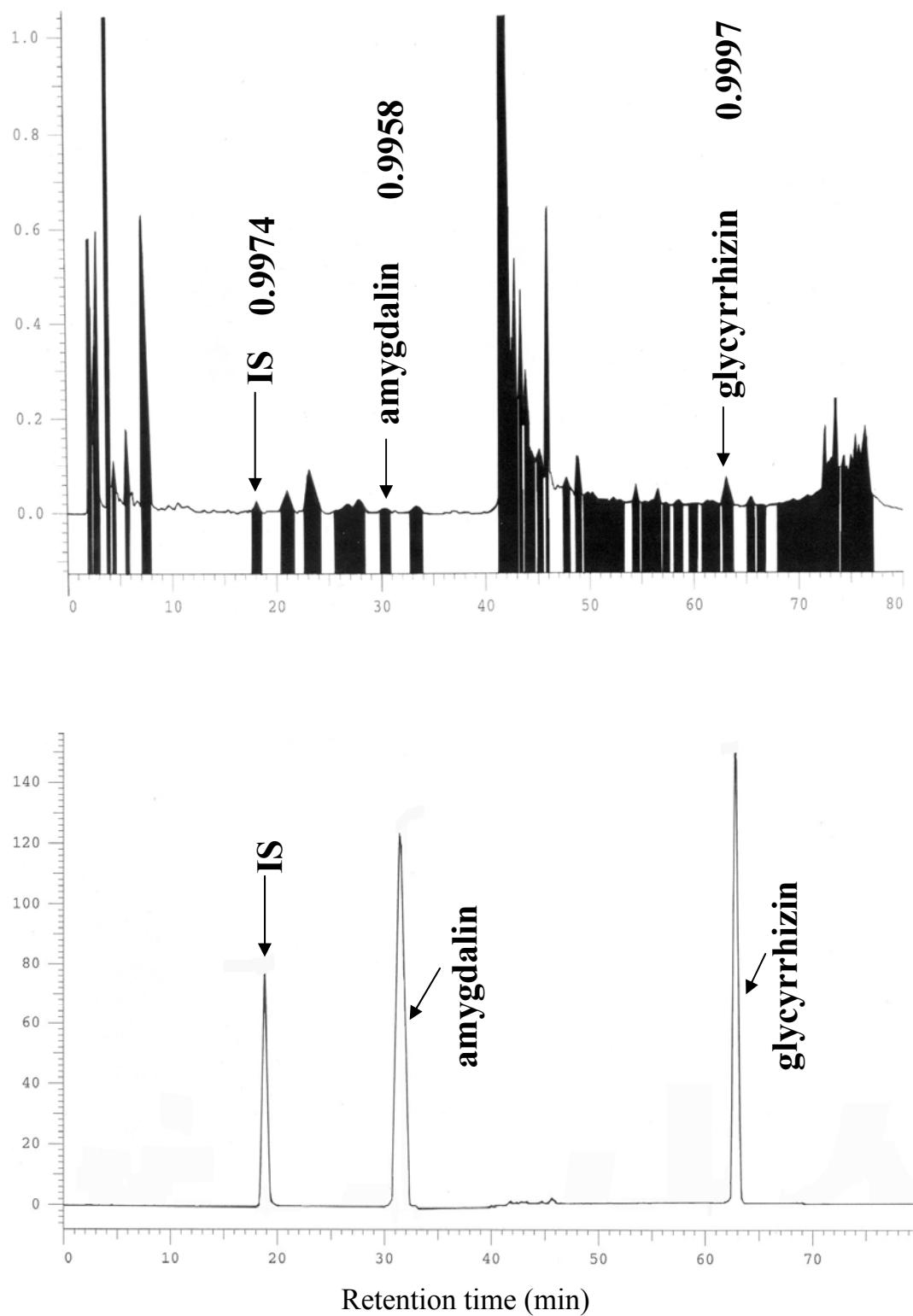


圖 38 麻杏甘石湯標準湯劑之 PDA-HPLC 層析圖與各指標成分之 HPLC 層析圖

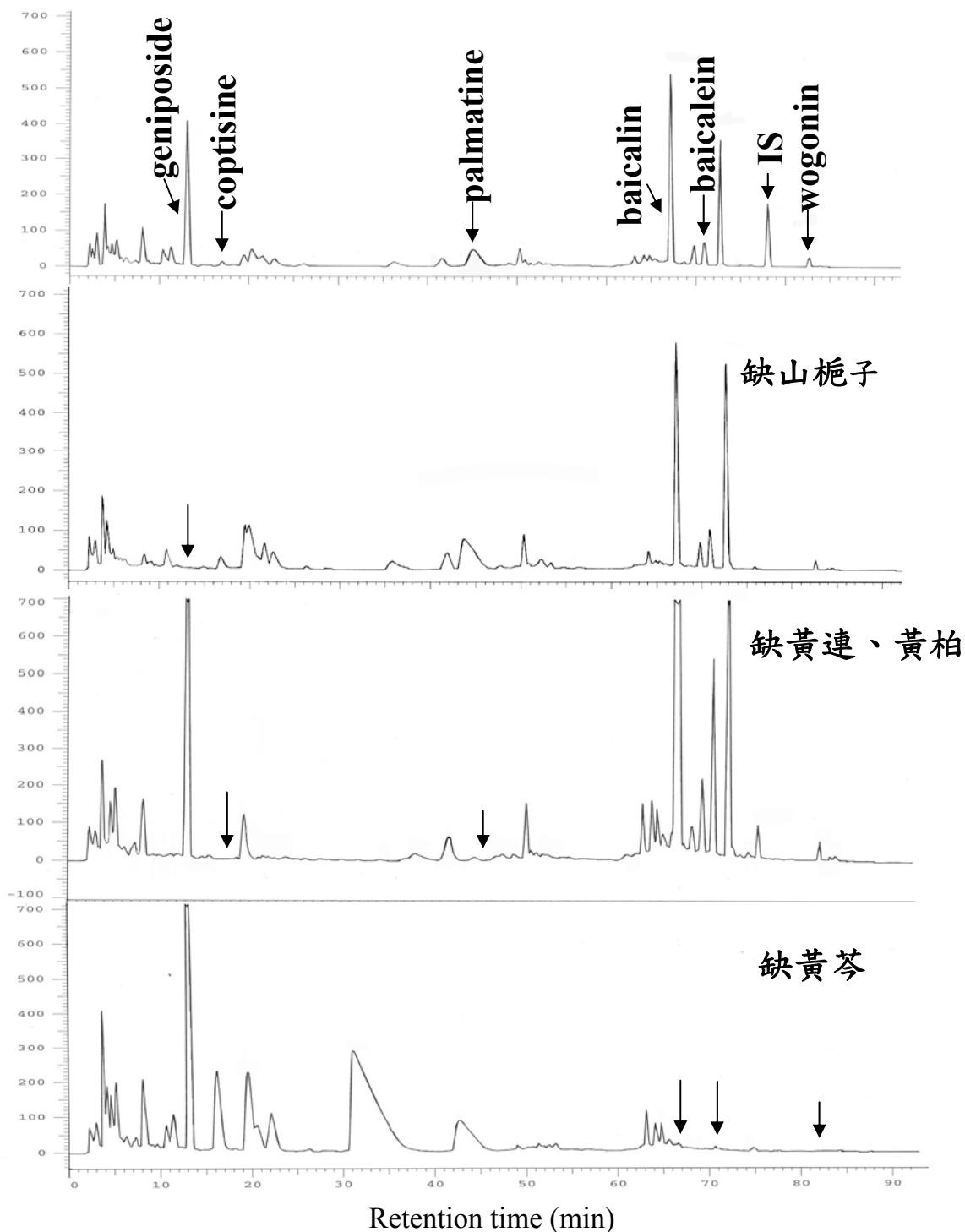


圖 39 黃連解毒湯標準湯劑與標準湯劑中缺山梔子、缺黃連、缺黃柏及缺黃芩之 HPLC 層析圖

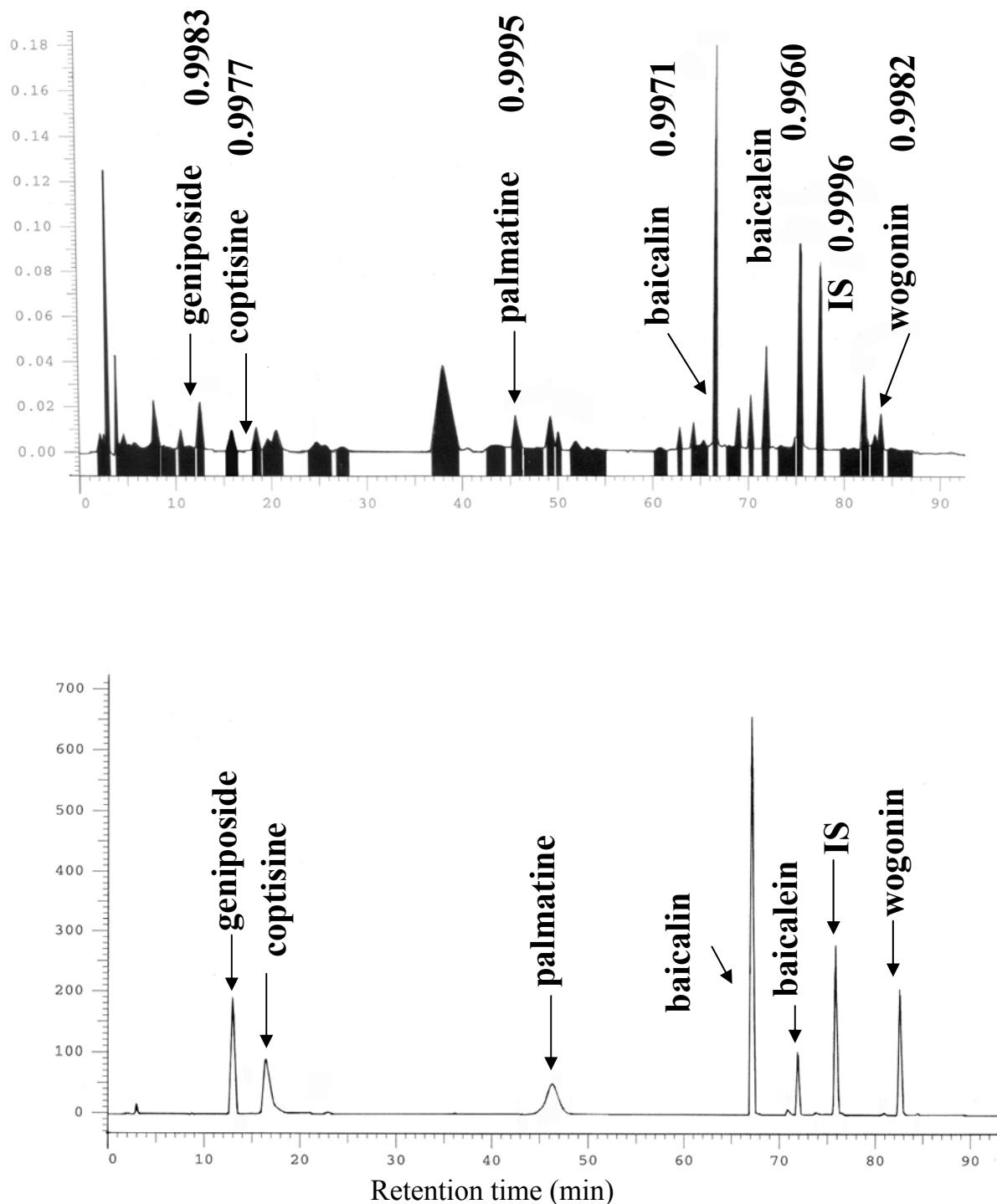


圖 40 黃連解毒湯標準湯劑之 PDA-HPLC 層析圖與各指標成分之 HPLC 層析圖

表 1 葛根湯移動相之梯度沖提程式

Time (min)	Flow rate (mL/min)	Mobile phase A (%)	Mobile phase B (%)	Mobile phase C (%)
0	1.0	85	15	0
35	1.0	85	15	0
40	1.0	55	45	0
65	1.0	53	47	0
75	1.0	25	75	0
80	1.0	13	87	0
105	1.0	13	87	0
110	1.0	0	0	100
120	1.0	85	15	0

A: 5% acetonitrile (adjusted to pH 2.8 with phosphoric acid).

B: 40% acetonitrile (adjusted to pH 2.8 with phosphoric acid).

C: 90% acetonitrile (adjusted to pH 2.8 with phosphoric acid).

表 2 葛根湯分析方法之同日間及異日間試驗

Compound	Concentration (μ g/mL)	Mean \pm R.S.D %	
		intra-day (n=3)	inter-day (n=4)
Puerarin	250.00	249.00 \pm 0.58(2.32)	251.00 \pm 4.37(1.74)
	62.00	63.72 \pm 0.31(0.49)	63.27 \pm 0.32(0.50)
	15.63	15.23 \pm 0.06(0.39)	15.43 \pm 0.03(0.22)
Paeoniflorin	124.00	124.38 \pm 4.78(3.84)	124.30 \pm 4.57(3.68)
	31.00	32.60 \pm 0.54(1.66)	33.81 \pm 0.82(2.44)
	7.81	7.39 \pm 0.16(2.11)	7.69 \pm 0.24(3.09)
Daidzin	50.00	49.18 \pm 0.90(1.84)	50.23 \pm 0.94(1.88)
	12.50	12.11 \pm 0.08(0.68)	12.99 \pm 0.12(0.96)
	3.13	2.70 \pm 0.11(3.90)	3.21 \pm 0.08(2.38)
Daidzein	30.00	29.08 \pm 0.73(2.50)	1.33 \pm 0.60(1.90)
	7.50	7.73 \pm 0.03(0.40)	8.30 \pm 0.05(0.61)
	1.88	1.73 \pm 0.01(1.18)	2.34 \pm 0.07(0.29)
Cinnamic acid	95.00	94.31 \pm 2.37(2.51)	95.28 \pm 1.34(1.41)
	23.75	24.31 \pm 0.25(1.04)	24.31 \pm 0.14(1.03)
	5.94	5.82 \pm 0.03(0.60)	6.01 \pm 0.04(0.71)
Glycyrrhizin	250.00	247.77 \pm 4.68(1.89)	252.30 \pm 4.64(1.84)
	62.50	68.14 \pm 0.31(0.46)	67.42 \pm 0.41(0.62)
	15.63	17.43 \pm 0.07(0.39)	14.81 \pm 0.06(0.42)

表 3 葛根湯分析方法之添加試驗

Compound	Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	Recovery
		Mean \pm R.S.D %
Puerarin	250.00	115.20 \pm 4.12(3.42)
	62.00	110.00 \pm 4.81(4.18)
	15.63	99.38 \pm 2.79(2.80)
Paeoniflorin	124.00	103.88 \pm 3.31(3.19)
	31.00	90.29 \pm 3.59(4.21)
	7.81	111.36 \pm 0.54(4.76)
Daidzin	50.00	112.87 \pm 1.97(1.67)
	12.50	111.23 \pm 3.14(2.70)
	3.13	98.77 \pm 4.67(4.23)
Daidzein	30.00	95.01 \pm 2.31(2.43)
	7.50	119.47 \pm 2.85(2.20)
	1.88	115.52 \pm 4.26(3.53)
Cinnamic acid	95.00	105.52 \pm 4.26(3.53)
	23.75	92.61 \pm 3.61(4.12)
	5.94	93.88 \pm 3.16(3.56)
Glycyrrhizin	250.00	94.00 \pm 3.95(4.20)
	62.50	106.54 \pm 3.24(2.62)
	15.63	118.22 \pm 2.82(2.53)

(a): Mean, n=7; (b) : Mean \pm S.D., n=7

表 4 葛根湯不同萃取方法之定量分析

	A 家	B 家	C 家	D 家	E 家	F 家
PU	4,609.69±3.65	383.17±1.44	1,045.36±4.33	239.40±4.65	455.69±3.98	322.60±3.66
Pa	1,268.31±3.76	644.20±0.95	287.21±1.91	610.78±3.16	996.27±4.79	783.86±1.90
Di	728.67±4.12	115.58±2.05	197.27±0.88	98.22±2.65	88.93±2.75	99.62±3.25
De	184.92±3.82	30.62±1.52	32.65±0.82	130.62±2.24	56.52±3.90	57.60±1.44
Ca	191.14±3.43	117.77±1.15	83.13±0.07	588.94±2.18	147.05±3.90	229.55±3.50
Gl	1,372.44±3.90	844.55±2.26	416.15±1.18	1196.03±4.41	1337.65±2.43	928.78±2.77
Gi	--	--	--	--	--	--

Data represented as mean ($\mu\text{g/g}$) \pm C.V. value (%).

Pu: Puerarin ; Pa: Paeoniflorin ; Di: Daidzin ; De: Daidzein ; Ca: Cinnamic acid ;

Gl: Glycyrrhizin ; Gi: gingerol.

--: Not detected.

表 5 小青龍湯移動相之梯度沖提程式

Time (min)	Flow rate (mL/min)	Mobile phase A (%)	Mobile phase B (%)
0	1.0	90	10
25	1.0	77	23
50	1.0	57	43
55	1.0	40	60
68	1.0	40	60
75	1.0	25	75
85	1.0	0	100
90	1.0	0	100
98	1.0	90	10

A: 5% acetonitrile (adjusted to pH 2.8 with phosphoric acid).

B: 60% acetonitrile (adjusted to pH 2.8 with phosphoric acid).

表 6 小青龍湯分析方法之同日間及異日間試驗

Compound	Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	Mean \pm R.S.D %	
		intra-day (n=3)	inter-day (n=4)
Paeoniflorin	200.00	199.00 \pm 0.69(0.35)	201.70 \pm 3.09(1.53)
	50.00	49.89 \pm 0.44(0.89)	49.27 \pm 0.38(0.77)
	12.50	11.52 \pm 0.11(0.99)	12.65 \pm 0.32(2.54)
Cinnamic acid	80.00	79.41 \pm 1.71(2.15)	80.30 \pm 0.80(1.22)
	20.00	20.04 \pm 0.26(1.32)	20.85 \pm 0.53(2.54)
	5.00	4.92 \pm 0.09(2.16)	5.36 \pm 0.54(1.01)
Cinnamaldehyde	60.00	59.70 \pm 0.22(0.37)	60.55 \pm 1.41(2.33)
	15.00	14.94 \pm 0.29(1.92)	16.11 \pm 0.11(0.68)
	3.75	3.55 \pm 0.03(0.87)	3.51 \pm 0.11(3.16)
Paeonol	40.00	39.87 \pm 1.69(4.24)	39.33 \pm 0.87(2.22)
	10.00	10.52 \pm 0.24(2.30)	11.21 \pm 0.06(0.55)
	2.50	2.66 \pm 0.20(0.80)	2.64 \pm 0.11(4.13)
Glycyrrhizin	240.00	241.44 \pm 0.80(0.33)	239.45 \pm 3.68(1.54)
	60.00	60.86 \pm 0.59(0.97)	59.28 \pm 0.08(0.14)
	15.00	14.20 \pm 0.02(0.14)	16.47 \pm 0.06(0.36)
Schizandrin	32.00	31.71 \pm 0.09(0.28)	32.10 \pm 0.14(1.47)
	8.00	8.00 \pm 0.08(0.97)	8.07 \pm 0.17(2.11)
	2.00	1.87 \pm 0.06(3.14)	2.11 \pm 0.11(0.83)
Gomisin A	20.00	19.88 \pm 0.15(0.76)	21.28 \pm 0.62(2.91)
	5.00	4.98 \pm 0.04(0.77)	5.59 \pm 0.37(0.67)
	1.25	1.20 \pm 0.05(4.53)	1.21 \pm 0.01(1.11)

表7 小青龍湯分析方法之添加試驗

Compound	Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	Recovery
		Mean \pm R.S.D %
Paeoniflorin	200.00	100.60 \pm 3.23(3.21)
	50.00	94.72 \pm 3.19(3.36)
	12.50	105.53 \pm 2.22(2.10)
Cinnamic acid	80.00	103.55 \pm 1.33(1.28)
	20.00	98.70 \pm 1.67(1.69)
	5.00	99.39 \pm 2.45(2.47)
Cinnamaldehyde	60.00	109.38 \pm 1.65(1.51)
	15.00	111.11 \pm 3.69(3.32)
	3.75	97.70 \pm 3.46(3.45)
Paeonol	40.00	109.58 \pm 4.04(3.69)
	10.00	122.31 \pm 1.24(1.01)
	2.50	97.36 \pm 1.20(1.23)
Glycyrrhizin	240.00	101.11 \pm 2.66(2.63)
	60.00	106.51 \pm 1.50(1.41)
	15.00	111.00 \pm 4.97(4.52)
Schizandrin	32.00	112.63 \pm 4.83(4.29)
	8.00	98.34 \pm 2.60(2.46)
	2.00	117.53 \pm 3.97(3.38)
Gomisin A	20.00	105.46 \pm 1.18(1.12)
	5.00	98.14 \pm 3.81(3.88)
	1.25	96.43 \pm 4.06(4.21)

a): Mean, n=7; b): Mean \pm S.D., n=7

表 8 小青龍湯不同萃取方法之定量分析

	A 家	B 家	C 家	D 家
Paeoniflorin	4,314.57±0.26	1,544.52±1.87	2,011.35±1.54	1,936.00±0.99
Cinnamic acid	378.66±0.91	154.00±1.42	121.99±1.15	116.58±0.94
Cinnamaldehyde	526.90±0.11	368.96±2.69	185.53±4.26	73.51±1.89
Paeonol	283.39±2.58	130.94±0.17	166.54±3.33	4.10±2.27
Glycyrrhizin	6,497.25±0.10	2,396.48±0.13	2,027.46±0.49	774.86±0.08
Schizandrin	278.92±1.97	97.22±1.97	58.60±4.74	--
Gomisin A	3.95±2.52	2.28±1.15	1.22±3.17	--

Data represented as mean (μg/g) ± C.V. value (%).

--: Not detected

表 9 桂枝湯移動相之梯度沖提程式

Time (min)	Flow rate (mL/min)	Mobile phase A (%)	Mobile phase B (%)
0	1.0	97	3
20	1.0	97	3
25	1.0	92	8
26	1.0	75	25
60	1.0	67	33
61	1.0	50	50
85	1.0	45	55
86	1.0	15	85
90	1.0	0	100
110	1.0	97	3

A: 10% acetonitrile (adjusted to pH 2.8 with phosphoric acid).

B: 60% acetonitrile (adjusted to pH 2.8 with phosphoric acid).

表 10 桂枝湯分析方法之同日間及異日間試驗

Compound	Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	Mean \pm R.S.D %	
		intra-day (n=3)	inter-day (n=4)
Paeoniflorin	700.00	698.80 \pm 2.59(0.37)	694.84 \pm 2.71(0.39)
	175.00	177.95 \pm 2.97(1.67)	184.50 \pm 0.42(0.23)
	43.75	42.36 \pm 0.55(1.29)	44.53 \pm 0.11(0.24)
Benzoic acid	113.00	113.04 \pm 1.71(1.51)	114.10 \pm 1.70(1.49)
	28.25	29.07 \pm 0.08(0.29)	28.21 \pm 0.74(2.63)
	7.06	6.59 \pm 0.15(2.36)	6.38 \pm 0.24(3.85)
Cinnamic acid	120.00	119.73 \pm 3.23(2.70)	120.66 \pm 0.43(0.36)
	30.00	31.76 \pm 0.17(0.52)	31.22 \pm 0.06(0.20)
	7.50	6.78 \pm 0.09(1.38)	6.68 \pm 0.08(1.19)
Cinnamaldehyde	80.00	79.51 \pm 0.87(1.09)	79.40 \pm 0.58(0.73)
	20.00	20.89 \pm 0.32(1.51)	20.09 \pm 0.12(0.58)
	5.00	4.64 \pm 0.03(0.64)	4.52 \pm 0.07(1.60)
Paeonol	40.00	39.65 \pm 0.67(1.69)	40.33 \pm 0.95(2.36)
	10.00	10.21 \pm 0.03(0.25)	11.39 \pm 0.39(3.44)
	2.50	2.48 \pm 0.09(3.83)	2.51 \pm 0.10(4.09)
Glycyrrhizin	1700.00	1760.20 \pm 2.46(0.14)	1771.63 \pm 3.37(0.19)
	425.00	435.89 \pm 0.92(0.21)	430.28 \pm 1.33(0.31)
	106.25	108.52 \pm 0.31(0.29)	105.36 \pm 1.00(0.95)

表 11 小桂枝湯分析方法之添加試驗

Compound	Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	Recovery	
		Mean \pm R.S.D %	
Paeoniflorin	700.00	98.56 \pm 2.83(2.87)	
	175.00	100.60 \pm 3.56(3.56)	
	43.75	99.18 \pm 3.77(3.80)	
Benzoic acid	113.00	105.36 \pm 3.36(3.19)	
	28.25	93.89 \pm 2.30(2.45)	
	7.06	114.46 \pm 5.55(4.76)	
Cinnamic acid	120.00	96.27 \pm 2.57(2.67)	
	30.00	111.35 \pm 1.89(1.70)	
	7.50	99.77 \pm 2.53(2.54)	
Cinnamaldehyde	80.00	118.10 \pm 4.03(3.42)	
	20.00	111.20 \pm 2.42(2.18)	
	5.00	94.48 \pm 4.53(4.80)	
Paeonol	40.00	106.38 \pm 1.27(1.19)	
	10.00	93.89 \pm 2.07(2.21)	
	2.50	116.01 \pm 3.20(2.76)	
Glycyrrhizin	1700.00	102.27 \pm 2.73(2.67)	
	425.00	110.23 \pm 1.87(1.70)	
	106.25	109.17 \pm 2.43(2.23)	

a): Mean, n=7; b): Mean \pm S.D., n=7

表 12 桂枝湯不同萃取方法之定量分析

	A 家	B 家	C 家	D 家
Paeoniflorin	7,998.82 \pm 2.89	1,5645.26 \pm 2.89	6,616.62 \pm 3.86	5,044.20 \pm 2.82
Benzoic acid	264.02 \pm 1.51	407.38 \pm 1.28	75.29 \pm 1.59	37.55 \pm 4.91
Cinnamic acid	221.00 \pm 1.00	359.28 \pm 0.74	207.92 \pm 0.89	196.99 \pm 1.93
Cinnamaldehyde	96.25 \pm 4.25	3,074.41 \pm 0.91	336.61 \pm 0.69	96.49 \pm 0.26
Paeonol	307.93 \pm 1.40	580.90 \pm 1.81	252.58 \pm 1.61	63.98 \pm 0.56
Glycyrrhizin	8,653.91 \pm 0.28	9,777.91 \pm 1.23	5,658.76 \pm 1.01	2,677.91 \pm 1.56

Data represented as mean ($\mu\text{g/g}$) \pm C.V. value (%).

表 13 麻杏甘石湯移動相之梯度沖提程式

Time (min)	Flow rate (mL/min)	Mobile phase A (%)	Mobile phase B (%)
0	0.9	96	4
35	0.9	96	4
36	1.0	45	55
60	1.0	40	60
65	1.0	35	65
70	1.0	0	100
80	1.0	96	4

A: 5% acetonitrile (adjusted to pH 2.8 with phosphoric acid).

B: 60% acetonitrile (adjusted to pH 2.8 with phosphoric acid).

表 14 麻杏甘石湯分析方法之同日間及異日間試驗

Compound	Concentration (μ g/mL)	Mean \pm R.S.D %	
		intra-day (n=3)	inter-day (n=4)
Amygdalin	300.00	301.14 \pm 0.63(0.21)	300.85 \pm 0.93(1.75)
	75.00	76.15 \pm 0.24(0.32)	76.63 \pm 0.32(0.14)
	18.75	16.53 \pm 0.18(1.10)	15.58 \pm 0.22(1.39)
Glycyrrhizin	420.00	420.41 \pm 1.09(0.26)	421.95 \pm 0.63(0.15)
	105.25	111.84 \pm 0.16(0.15)	112.35 \pm 0.04(0.04)
	26.25	21.34 \pm 0.22(1.05)	21.54 \pm 0.43(0.20)

表 15 麻杏甘石湯分析方法之添加試驗

Compound	Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	Recovery	
		Mean \pm R.S.D %	
Amygdalin	300.00	95.24 \pm 2.10(2.21)	
	75.00	96.11 \pm 3.41(3.55)	
	18.75	110.00 \pm 4.65(4.23)	
Glycyrrhizin	420.00	116.21 \pm 3.90(3.36)	
	105.25	113.10 \pm 2.50(2.21)	
	26.25	104.00 \pm 1.27(1.22)	

a): Mean, n=7; b): Mean \pm S.D., n=7

表 16 麻杏甘石湯不同萃取方法之定量分析

	A 家	B 家	C 家	D 家
Amygdalin	3,118.86 \pm 0.33	1,786.05 \pm 0.82	2,275.48 \pm 0.64	361.92 \pm 1.13
Glycyrrhizin	15,852 \pm 1.52	16,160.24 \pm 0.92	13,516.44 \pm 0.74	39,323.39 \pm 0.53

Data represented as mean ($\mu\text{g/g}$) \pm C.V. value (%).

表 17 黃連解毒湯移動相之梯度沖提程式

Time (min)	Flow rate (mL/min)	Mobile phase A (%)	Mobile phase B (%)
0	1.0	86	14
35	1.0	86	14
40	1.0	83	17
45	1.0	72	28
55	1.0	72	28
60	1.0	50	50
70	1.0	30	70
80	1.0	0	100
90	1.0	86	14
93	1.0	86	14

A: 5% acetonitrile (adjusted to pH 2.8 with phosphoric acid).

B: 50% acetonitrile (adjusted to pH 2.8 with phosphoric acid).

表 18 黃連解毒湯分析方法之同日間及異日間試驗

Compound	Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	Mean \pm R.S.D %	
		intra-day (n=3)	inter-day (n=4)
Geniposide	240.00	239.88 \pm 0.94(0.39)	241.20 \pm 3.28(1.36)
	60.00	60.03 \pm 0.12(0.20)	60.27 \pm 1.09(1.81)
	15.00	13.65 \pm 0.06(0.45)	15.53 \pm 0.37(2.37)
Coptisine	125.00	124.38 \pm 4.48(3.84)	124.07 \pm 2.90(2.34)
	31.25	31.44 \pm 0.06(0.18)	32.51 \pm 0.60(1.87)
	7.81	7.76 \pm 0.04(0.56)	7.69 \pm 0.13(1.69)
Palmatine	130.00	131.48 \pm 0.92(0.70)	129.63 \pm 1.76(1.36)
	32.50	32.20 \pm 0.03(0.10)	33.01 \pm 0.18(0.54)
	8.13	9.17 \pm 0.28(3.03)	8.01 \pm 0.20(2.55)
Baicalin	600.00	601.37 \pm 4.69(0.78)	600.23 \pm 0.06(0.01)
	150.00	153.22 \pm 0.60(0.39)	151.22 \pm 3.90(2.58)
	37.50	36.68 \pm 1.10(3.01)	38.01 \pm 0.89(2.33)
Baicalein	237.00	237.44 \pm 2.52(1.06)	237.28 \pm 2.59(1.09)
	59.25	58.21 \pm 0.06(0.11)	59.02 \pm 1.19(2.01)
	14.81	15.78 \pm 0.48(3.06)	14.22 \pm 0.08(0.54)
Wogonin	85.00	85.22 \pm 0.53(0.62)	85.30 \pm 1.44(1.69)
	21.25	21.93 \pm 0.21(0.94)	22.32 \pm 0.08(0.36)
	5.31	5.33 \pm 0.24(4.43)	5.41 \pm 0.12(2.42)

表 19 黃連解毒湯分析方法之添加試驗

Compound	Concentration ($\mu\text{g/mL}$)	Recovery	
		Mean	$\pm \text{R.S.D.} \%$
Geniposide	240.00	111.20	$\pm 2.47(2.22)$
	60.00	108.00	$\pm 3.39(3.14)$
	15.00	96.36	$\pm 1.45(1.50)$
Coptisine	125.00	103.01	$\pm 3.30(3.20)$
	31.25	91.22	$\pm 3.05(3.35)$
	7.81	115.65	$\pm 4.87(4.21)$
Palmatine	130.00	96.65	$\pm 1.42(1.47)$
	32.50	114.45	$\pm 4.23(3.70)$
	8.13	118.15	$\pm 3.00(2.54)$
Baicalin	600.00	96.31	$\pm 1.47(1.53)$
	150.00	112.63	$\pm 1.69(1.50)$
	37.50	106.52	$\pm 3.64(3.42)$
Baicalein	237.00	104.22	$\pm 1.80(1.73)$
	59.25	96.21	$\pm 4.25(4.42)$
	14.81	94.78	$\pm 2.14(2.26)$
Wogonin	85.00	95.10	$\pm 1.17(1.23)$
	21.25	104.34	$\pm 3.83(3.67)$
	5.31	115.42	$\pm 2.10(1.82)$

a) : Mean, n=7; b): Mean \pm S.D., n=7

表 20 黃連解毒湯不同萃取方法之定量分析

	A 家	B 家	C 家	D 家
Geniposide	12,059.71 ± 0.70	13,683 ± 2.40	19,010.11 ± 1.77	4,604.91 ± 2.60
Coptisine	4,581.97 ± 1.19	5,992.18 ± 0.50	4,153.34 ± 1.68	862.66 ± 3.76
Palmatine	6,900.56 ± 1.37	9,928.72 ± 2.42	6,693.28 ± 0.83	1,940.90 ± 0.96
Baicalin	46,953.62 ± 0.71	27,772.68 ± 0.66	38,314.67 ± 0.81	1,138.54 ± 2.25
Baicalein	4,923.16 ± 3.30	4,391.83 ± 1.11	3,402.83 ± 4.07	3,138.97 ± 2.24
Wogonin	1,219.58 ± 3.46	1,122.75 ± 3.26	783.71 ± 1.30	1,873.93 ± 1.95

Data represented as mean ($\mu\text{g/g}$) \pm C.V. value (%).

