

淫羊藿

(EPIMEDH HERBA)

淫羊藿 MI

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

淫羊藿 HPLC

一、材料.....	6
二、儀器及層析管柱.....	6
三、實驗藥品及試劑來源.....	6
四、方法.....	6
五、結果.....	10

淫羊藿 TLC

一、方法.....	28
二、萃法選擇及濃度測試.....	29
三、溶媒系統選擇.....	30
四、觀察方式選擇.....	32
五、十批淫羊藿藥材樣品檢測.....	33

淫羊藿

(EPIMEDH HERBA)

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淫羊藿的乾燥地上部。

二、藥材性狀描述(圖 1)

藥材名：淫羊藿

生藥名：EPIMEDH HERBA

英文名：Epimedium Herb

基原：小蘗科 Berberidaceae 植物箭葉淫羊藿 *Epimedium sagittatum* (Sieb. et Zucc.) Maxim. 的乾燥地上部。

採收加工：夏、秋季莖葉茂盛時採割，除去粗梗及雜質，曬乾或陰乾。

藥材性狀：本藥材為箭葉淫羊藿的乾燥地上部。一回三出複葉，葉柄細長，小葉片長卵形至卵狀披針形，長 4~12 cm，寬 2.5~5 cm；先端漸尖，兩側小葉基部明顯偏斜，外側呈箭形。下表面疏被粗短伏毛或近無毛。葉片革質，硬脆。氣微，味苦。

生長分佈：多年生常綠草本，高 30~50 cm。花期 2~3 月，果期 5~6 月。生於山坡竹林下或路旁岩石縫中。分佈於中國浙江、安徽、江西，湖北、四川、臺灣、福建、廣東、廣西等地。藥材主產於中國陝西、遼寧、山西、湖北、四川、廣西等地。

三、藥材組織顯微鑑別(圖 2)

1. 葉：上、下表皮各由 1 列細胞組成，細胞長方形或類方形，外被角質層。下表皮細胞外平周壁多具乳頭狀突起，偶見多細胞非腺毛。
2. 葉肉為柵狀組織和海綿組織所組成。
3. 海綿組織由數層薄壁細胞組成，排列疏鬆。
4. 主脈維管束 5~7 個。
5. 莖：表皮由 1 列扁平細胞組成，外被角質層。皮層較窄，細胞類圓形。
6. 皮層下方為 3~10 層纖維，連接成環帶。
7. 韌皮部細胞排列緊密，木質部導管類圓形或類橢圓形。
8. 外韌型維管束 8~27 個，斷續呈環狀，散在於薄壁細胞之間。
9. 髓部寬廣，多中空，薄壁細胞較大。

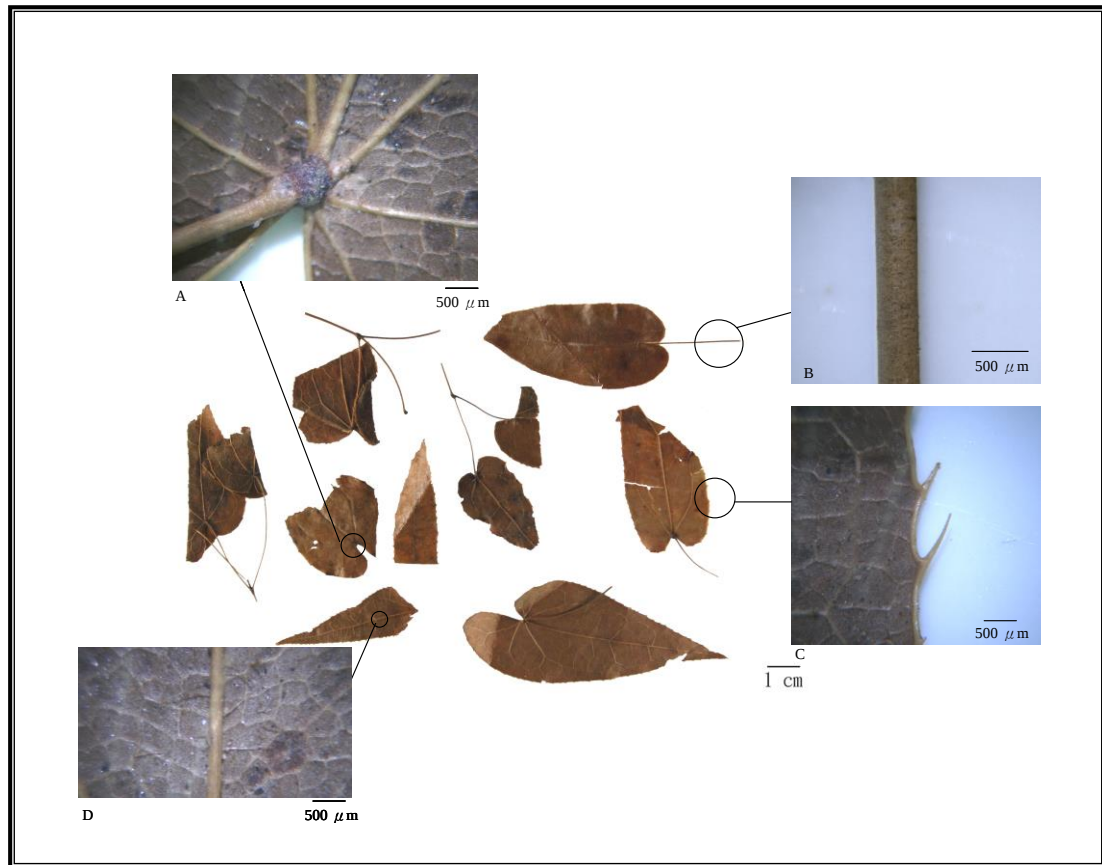


圖 1 淫羊藿藥材圖

A.小葉基部放大圖 B.小葉柄放大圖 C.邊緣刺放大圖 D.葉下表面放大圖

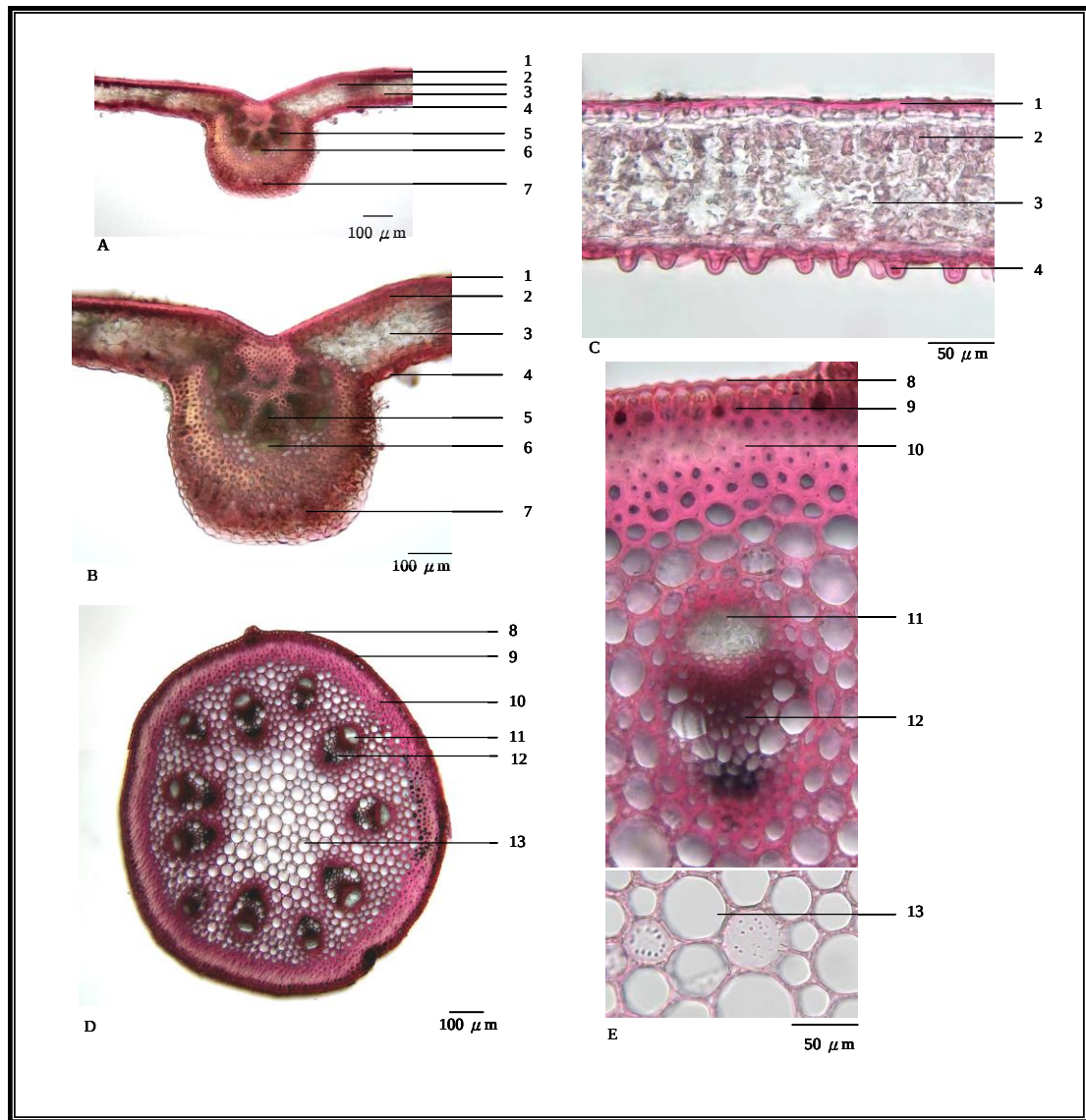


圖 2 淫羊藿橫切面顯微特徵圖

A. 葉簡圖 B. 葉橫切面圖 C. 葉肉組織放大圖 D. 莖簡圖 E. 莖橫切面放大圖

1. 上表皮 2. 柵狀組織 3. 海綿組織 4. 下表皮 5. 木質部 6. 韌皮部 7. 厚壁組織 8. 表皮 9. 皮層 10. 纖維 11. 韌皮部 12. 木質部 13. 髓

參考文獻

1. 行政院衛生署中華藥典中藥集編修小組編輯(2004)。中華中藥典第一版。台北市：行政院衛生署。144-145 頁。
2. 張永勳、何玉玲等編輯(2009)。中藥彩色圖鑑。台北：行政院衛生署中醫藥委員會。144 頁。
3. 張永勳、何玉玲總編輯(2013)。台灣中藥典圖鑑。台北：衛生福利部。214 頁。
4. 中國藥品生物製品檢定所、廣東省藥品檢驗所編著(2011)。中國中藥材真偽鑑別圖典 4：常用花葉、全草、動礦物及其他藥材分冊。廣東：廣東科技出版社。94-98 頁。
5. 中華人民共和國香港特別行政區政府衛生署中醫藥事務部編製(2005)。香港中藥材標準第八冊。香港：香港特別行政區政府衛生署中醫藥事務部。127-148 頁。
6. 肖培根等編輯(2001)。新編中藥志第三卷。北京：化學工業出版社。322-334 頁。
7. 徐國鈞、何宏賢、徐珞珊、金蓉鸞等編輯(1996)。中國藥材學下冊。北京：中國醫藥科技出版社。1397-1402 頁。
8. 國家中醫藥管理局《中華本草》編委會編輯(1999)。中華本草第 3 冊。上海：上海科學技術出版社。308 頁。
9. 國家藥典委員會編輯(2010)。中華人民共和國藥典 2010 年版一部。北京：中國醫藥科技出版社。306-308 頁。
10. 趙中振、陳虎彪等編著(2010)。常用中藥材鑑別圖典。香港：萬里機構·萬里書店。433 頁。
11. 趙中振、陳虎彪編著(2016)。中藥顯微鑑定圖典。福州：海峽出版發行集團·福建科學技術出版社。272-273 頁。

淫羊藿(EPIMEDII HERBA)

一、材料

購自於臺灣各地中藥廠與中藥店淫羊藿藥材共 12 批。

二、儀器及層析管柱

(一) HPLC 儀器及層析管柱

Waters 2695 Separation Module，包含 Waters 2996、Photodiode Array Detector；層析管柱 COSMOSIL 5C₁₈-AR II Column (250 × 4.6 mm, 5 μm)。

(二) UPLC 儀器及層析管柱

Waters AcQuity Ultra Performance LC，包含 Binary Solvent Manager、Sampler Manager、PDA Detector；層析管柱 Waters ACQUITY UPLC® BEH C18 Column (100 × 2.1 mm, 1.7 μm)。

三、實驗藥品及試劑來源

(一) 試劑

乙腈(99.9%)購自於 Sigma-Aldrich；乙醇(95%)購自於國韶實業有限公司；甲醇(HPLC grade)購自於 Merck。

(二) 標準品

標準品朝藿定 C (Epimedin C)購自昇漢科技有限公司、標準品淫羊藿苷 (Icariin)自行純化，純度皆 98%以上。

四、方法

(一) 最佳萃取溶媒評估

取本品粉末 7 份，每份準確稱取 0.2 g，置 50 mL 離心管中，準確加入甲醇、75%甲醇、50%甲醇、乙醇、75%乙醇、50%乙醇、水各 20 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，以 No. 2 濾紙過濾，取濾液，搖勻再過濾(Syringe filter, PTFE 0.22 μm)，即得。每針 10 μL 注入高效能液相層析儀(HPLC)，以所測得每克重量之標準品朝藿定 C 與淫羊藿苷最大波峰面積為最佳淫羊藿萃取溶媒。

(二) 最佳萃取次數評估

準確稱取本品粉末(過第 20 號篩網)約 0.2 g，置 50 mL 離心管中，準確加入 50%乙醇 20 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，以 No. 2 濾紙過濾，取濾液轉移至 25 mL 之定量瓶中，加入 50%乙醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PTFE 0.22 μm)，即得。每針 10 μL 注入 HPLC，殘渣部分重複上述方法多次萃取、進樣，直到指標成分被萃取完全，並選出最佳萃取次數。

(三) 對照標準品溶液

1. 準確稱取標準品朝藿定 C 0.5 mg，加 1 mL 的甲醇製成每 1 mL 含朝藿定 C 500 μg 的標準品儲備溶液，並以甲醇稀釋至 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 製成對照標準品溶液。
2. 準確稱取標準品淫羊藿苷 0.2 mg，加 1 mL 的甲醇製成每 1 mL 含淫羊藿苷 200 μg 的標準品儲備溶液，並以甲醇稀釋至 4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 製成對照標準品溶液。

(四) 檢品溶液

準確稱取本品粉末(過第 20 號篩網)約 0.2 g，置 50 mL 離心管，準確加入 50%乙醇 10 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，以 No. 2 濾紙過濾，取濾液，殘渣部分重複提取 2 次，合併濾液，轉移至 25 mL 之定量瓶中，加 50%乙醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PTFE 0.22 μm)，即得。

(五) 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，用標準曲線計算溶液中朝藿定 C 與淫羊藿苷的含量，即得。

(六) 檢量線

1. 準確吸取朝藿定 C 標準品儲備溶液適量(500 $\mu\text{g}/\text{mL}$)，以甲醇稀釋成含朝藿定 C 分別為 200、100、50、20、5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的標準品溶液。以上溶液各取 10 μL 分別注入 HPLC 進行定量分析，利用標準品之波峰面積(y 軸)和標準品之濃度(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. 準確吸取淫羊藿苷標準品儲備溶液適量(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$)，以甲醇稀釋成含淫羊藿苷分別為 20、10、4.0、2.0、1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的標準品溶液。以上溶液各取 10 μL 分別注入 HPLC 進行定量分析，利用標準品之波峰面積(y 軸)和標準品之濃度(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 。

(七) 精密度試驗

1. 以朝藿定 C 濃度為 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之對照標準品溶液連續進樣 5 針，以朝藿定 C 的波峰面積為指標，求出相對標準差。
2. 以淫羊藿苷濃度為 4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之對照標準品溶液連續進樣 5 針，以淫羊藿苷的波峰面積為指標，求出相對標準差。

(八) 重複性與穩定性試驗

1. 重複性:取同一批市售淫羊藿粉末，依淫羊藿檢品溶液製備方法平行製備 5 份淫羊藿檢品溶液，進樣測定，分別以朝藿定 C 與淫羊藿苷的含量(%) 為指標，求出相對標準差。
2. 穩定性:取同一批市售淫羊藿粉末，依淫羊藿檢品溶液製備方法製備淫羊藿檢品溶液，分別在 0、2、4、8、16、24 小時進樣測定，分別以朝藿定 C 與淫羊藿苷的波峰面積為指標，求出相對標準差。

(九) 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 Quantitation, 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。

(十) 添加回收率試驗

1. 取已知淫羊藿苷含量的淫羊藿藥材粉末 5 份，每份準確稱取約 0.1 g，分別加入 1 mL 的淫羊藿苷溶液(50 $\mu\text{g/mL}$)，並按檢品溶液製備方法操作測定。
2. 取已知朝藿定 C 含量的淫羊藿藥材粉末 5 份，每份準確稱取約 0.1 g，分別加入 1 mL 的朝藿定 C 溶液(500 $\mu\text{g/mL}$)，並按檢品溶液製備方法操作測定。

(十一) HPLC 分析條件

1. 層析管: COSMOSIL 5C₁₈-AR II Column (250 $\times$ 4.6 mm, 5 μm)
2. 檢測波長: UV 270 nm
3. 流速: 1.0 mL/min
4. 管柱溫度: 35 $^{\circ}\text{C}$
5. 注入量: 10 μL
6. 移動相:

時間(min)	乙腈(%)	水(%)
0	30	70
30	30	70

(十二) 臺灣市售淫羊藿含量測定

取 10 批市售淫羊藿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 公式計算樣品朝藿定 C 與淫羊藿苷的百分含量。

(十三) 淫羊藿檢品之 UPLC 層析條件

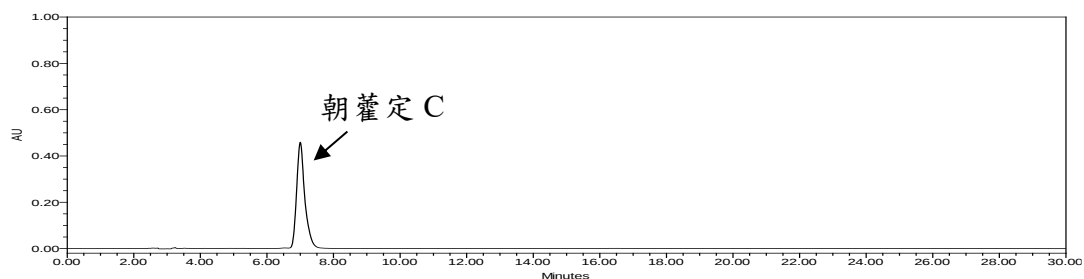
1. 層析管：Waters ACQUITY UPLC® BEH C18 Column (100 × 2.1 mm, 1.7 μm)
2. 檢測波長：UV 270 nm
3. 流速：0.4 mL/min
4. 管柱溫度：35 °C
5. 注入量：1.0 μL
6. 移動相：

時間(min)	乙腈(%)	水(%)
0	5	95
2	20	80
4	30	70
6	30	70
8	70	30
10	100	0

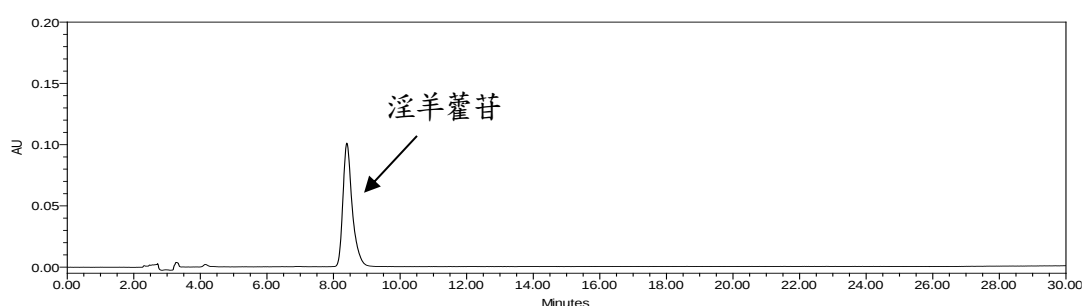
五、結果

(一) 標準品朝藿定 C 與淫羊藿苷之 HPLC 層析

於滯留時間 7.0 及 8.4 分鐘處分別顯示朝藿定 C 與淫羊藿苷標準品波峰(圖一、二)。



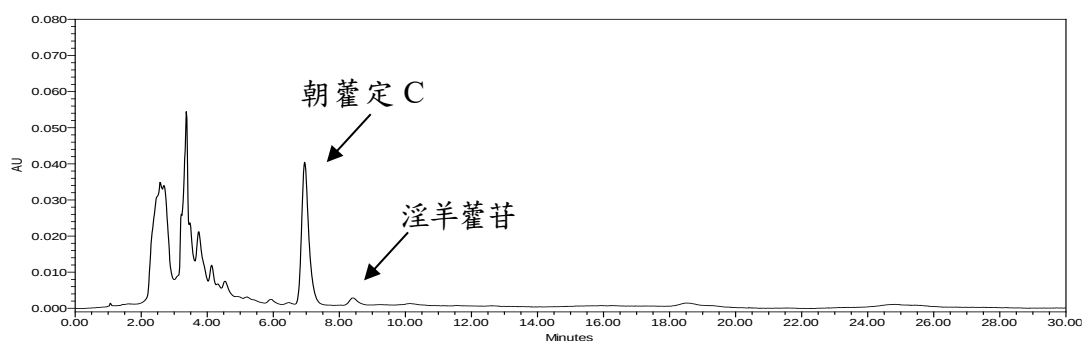
圖一、朝藿定 C 標準品溶液之 HPLC 層析圖



圖二、淫羊藿苷標準品溶液之 HPLC 層析圖

(二) 市售淫羊藿檢品之 HPLC 層析

於滯留時間 6.95 分鐘處顯示淫羊藿檢品中朝藿定 C 波峰(圖三)，分離率(R)為 2.54，托尾因子(T)為 1.19。於滯留時間 8.41 分鐘處顯示淫羊藿檢品中淫羊藿苷波峰(圖三)，分離率(R)為 3.54，托尾因子(T)為 1.16，均在系統適用性要求內。



圖三、市售淫羊藿檢品之 HPLC 層析圖

(三) 最佳萃取溶媒評估

以 50%乙醇為溶媒時，每克藥材重量所得朝藿定 C 與淫羊藿苷的波峰面積最大，顯示 50%乙醇為最佳萃取溶媒。

表一、不同溶媒萃取比較

溶媒	朝藿定 C 波峰面積(mAU)	淫羊藿苷 波峰面積(mAU)	最佳萃取
甲醇	560764	153514	
75% 甲醇	574801	143796	
50% 甲醇	521400	144304	
乙醇	462942	108420	
75% 乙醇	581350	160352	
50% 乙醇	597923	169552	√
水	290419	12066	

(四) 最佳萃取次數評估

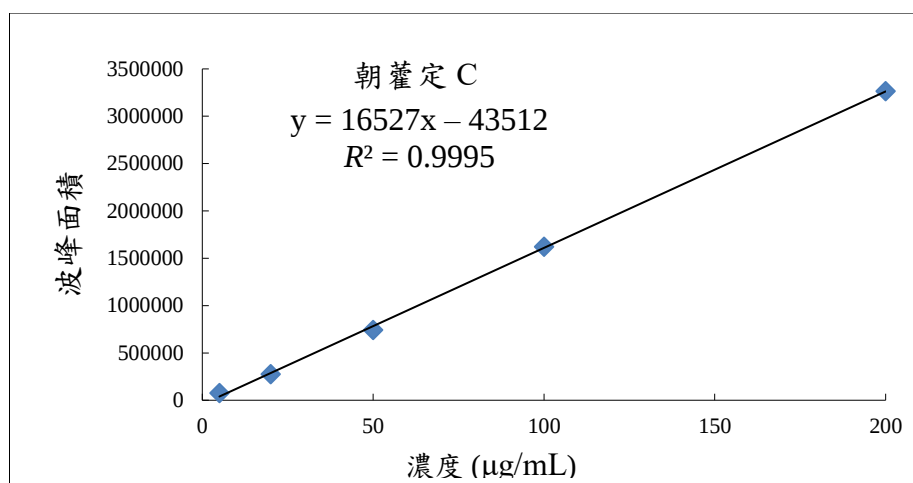
結果顯示萃取 2 次基本上已將朝藿定 C 與淫羊藿苷萃取完全(萃取率大於 98%)。

表二、淫羊藿檢品萃取次數評估

50%乙醇萃取次數	朝藿定 C 波峰面積(mAU)	淫羊藿苷 波峰面積(mAU)
第 1 次	452989	151064
第 2 次	47662	13679
第 3 次	9340	2854
第 4 次	2085	N.D.

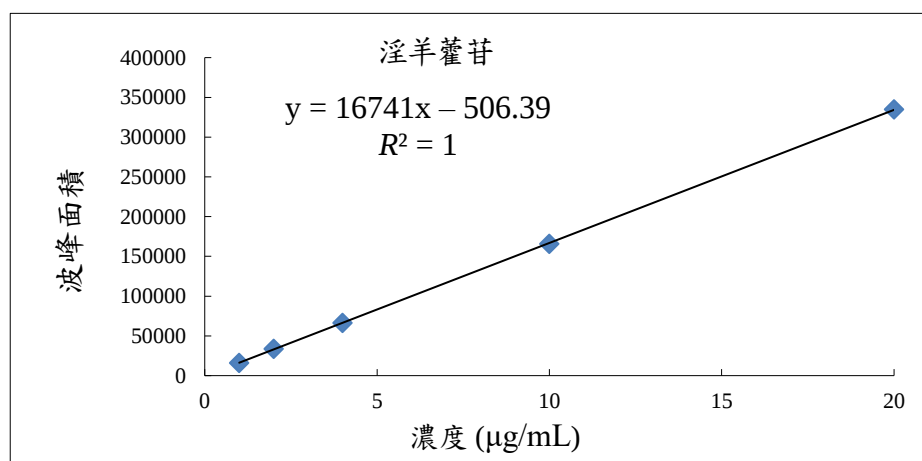
(五) 標準品朝藿定 C 與淫羊藿苷檢量線

經不同濃度朝藿定 C(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 $y = 16527x - 43512$, $R^2 = 0.9995$, 顯示濃度在 5.0–200 $\mu\text{g/mL}$ 有良好的線性關係(圖四)。



圖四、朝藿定 C 之檢量線圖

經不同濃度淫羊藿苷(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 $y = 16741x - 506.39$ ， $R^2 = 1$ ，顯示濃度在 1.0–20 $\mu\text{g/mL}$ 有良好的線性關係(圖五)。



圖五、淫羊藿苷之檢量線圖

表三、朝藿定 C 與淫羊藿苷之檢量線方程式

對照標準品	濃度(μg/mL)	線性回歸方程式	R^2
朝藿定 C	5.0–200	$y = 16527x - 43512$	0.9995
淫羊藿苷	1.0–20	$y = 16741x - 506.39$	1

(六) 精密度試驗

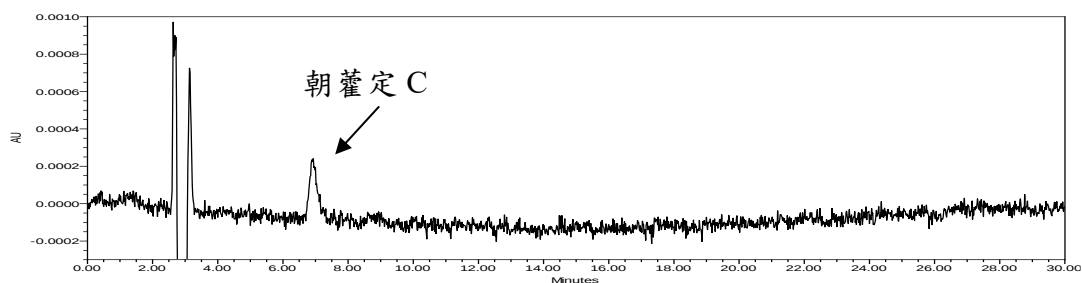
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的精密度良好，朝藿定 C 與淫羊藿苷精密度之相對標準差分別為 0.09%及 0.53%，均在系統適用性要求內。

(七) 重複性與穩定性試驗

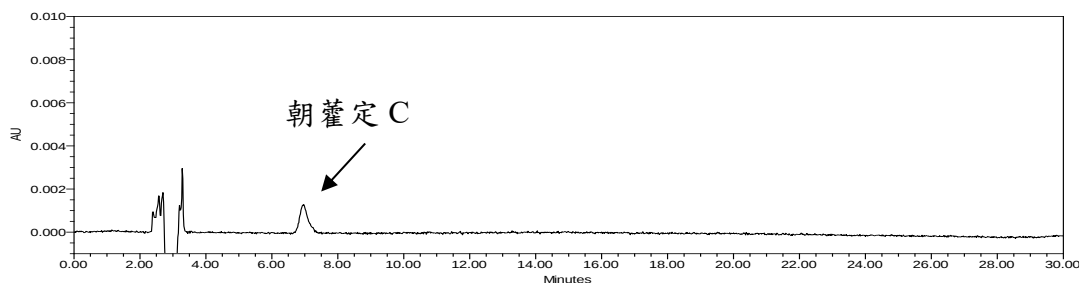
實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的重複性良好，朝藿定 C 與淫羊藿苷重複性之相對標準差分別為 1.74% 及 3.53%，均在系統適用性要求內。朝藿定 C 與淫羊藿苷在 24 小時內穩定，穩定性之相對標準差分別為 1.81% 及 1.74%，變化差異小，若所有樣品處理都在 24 小時內完成，則無太大差異。

(八) 偵測極限與定量極限試驗

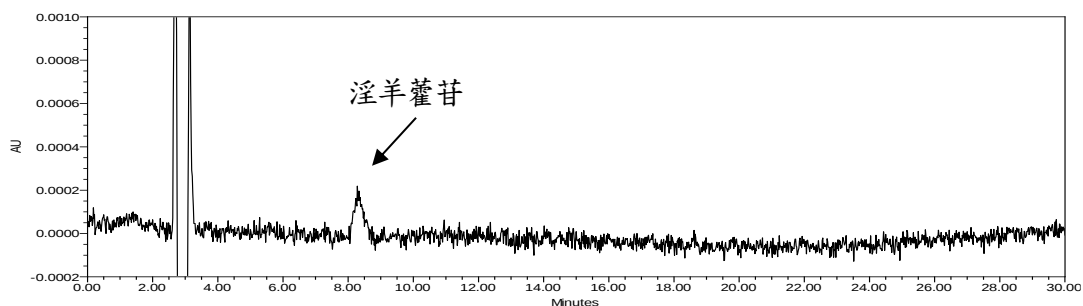
朝藿定 C 偵測極限為 0.2 $\mu\text{g/mL}$ (圖六)，定量極限為 0.7 $\mu\text{g/mL}$ (圖七)。淫羊藿苷偵測極限為 0.3 $\mu\text{g/mL}$ (圖八)，定量極限為 1.0 $\mu\text{g/mL}$ (圖九)。



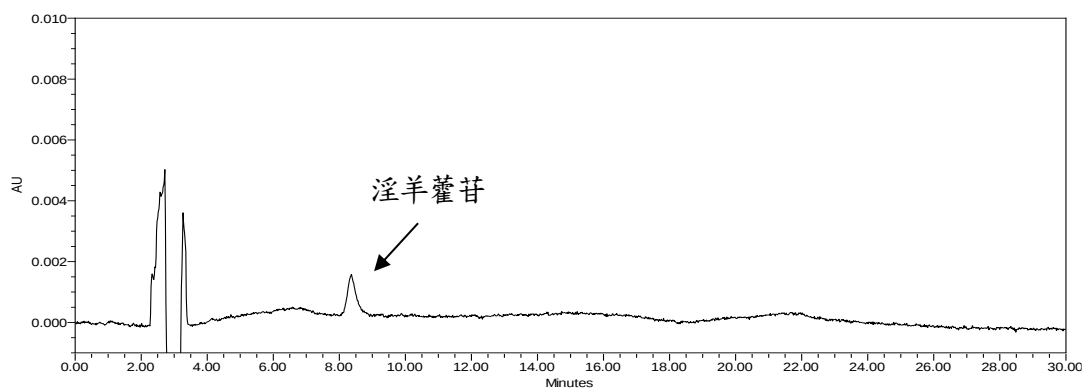
圖六、朝藿定 C 之偵測極限層析圖



圖七、朝藿定 C 之定量極限層析圖



圖八、淫羊藿苷之 LOD 層析圖



圖九、淫羊藿苷之 LOQ 層析圖

表四、各項檢驗分析

檢測項目	朝藿定 C		淫羊藿苷	
	濃度	R.S.D. (%)	濃度	R.S.D. (%)
精密度 (n=5)	20 µg/mL	0.09	4.0 µg/mL	0.53
重複性 (n=5)	檢品溶液(No.2)	1.74	檢品溶液(No.2)	3.53
穩定性 (n=6)	檢品溶液(No.2)	1.81	檢品溶液(No.2)	1.74
偵測極限 (n=3)	0.2 µg/mL	-	0.3 µg/mL	-
定量極限 (n=3)	0.7 µg/mL	-	1.0 µg/mL	-

(九) 添加回收率試驗

朝藿定 C 平均添加回收率為 99.0%，相對標準偏差為 0.11%。

表五、朝藿定 C 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	0.1	0.4487	0.5	0.9895	98.95	98.98	0.11
2	0.1	0.4487	0.5	0.9899	98.98		
3	0.1	0.4487	0.5	0.9893	98.93		
4	0.1	0.4487	0.5	0.9890	98.89		
5	0.1	0.4487	0.5	0.9917	99.17		

淫羊藿苷平均添加回收率為 97.9%，相對標準偏差為 0.9%。

表六、淫羊藿苷添加回收率

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	0.1	0.0517	0.05	0.1011	98.8	97.92	0.9
2	0.1	0.0517	0.05	0.1001	96.8		
3	0.1	0.0517	0.05	0.1008	98.2		
4	0.1	0.0517	0.05	0.1010	98.6		
5	0.1	0.0517	0.05	0.1003	97.2		

(十) 臺灣市售淫羊藿含量測定

12 批淫羊藿藥材(乾燥品)之含量測定結果如表七所示，朝藿定 C 的含量在 0.296–1.491%之間，淫羊藿苷的含量在 0.014–0.720%之間。建議淫羊藿藥材指標成分朝藿定 C 的含量不得少於 0.2%，淫羊藿苷的含量不得少於 0.1%。理論板數按朝藿定 C 波峰計算應不低於 3000 (實際值為 5000)，按淫羊藿苷波峰計算應不低於 3000 (實際值為 6000)。

表七、臺灣市售淫羊藿檢品之朝藿定 C 與淫羊藿苷含量

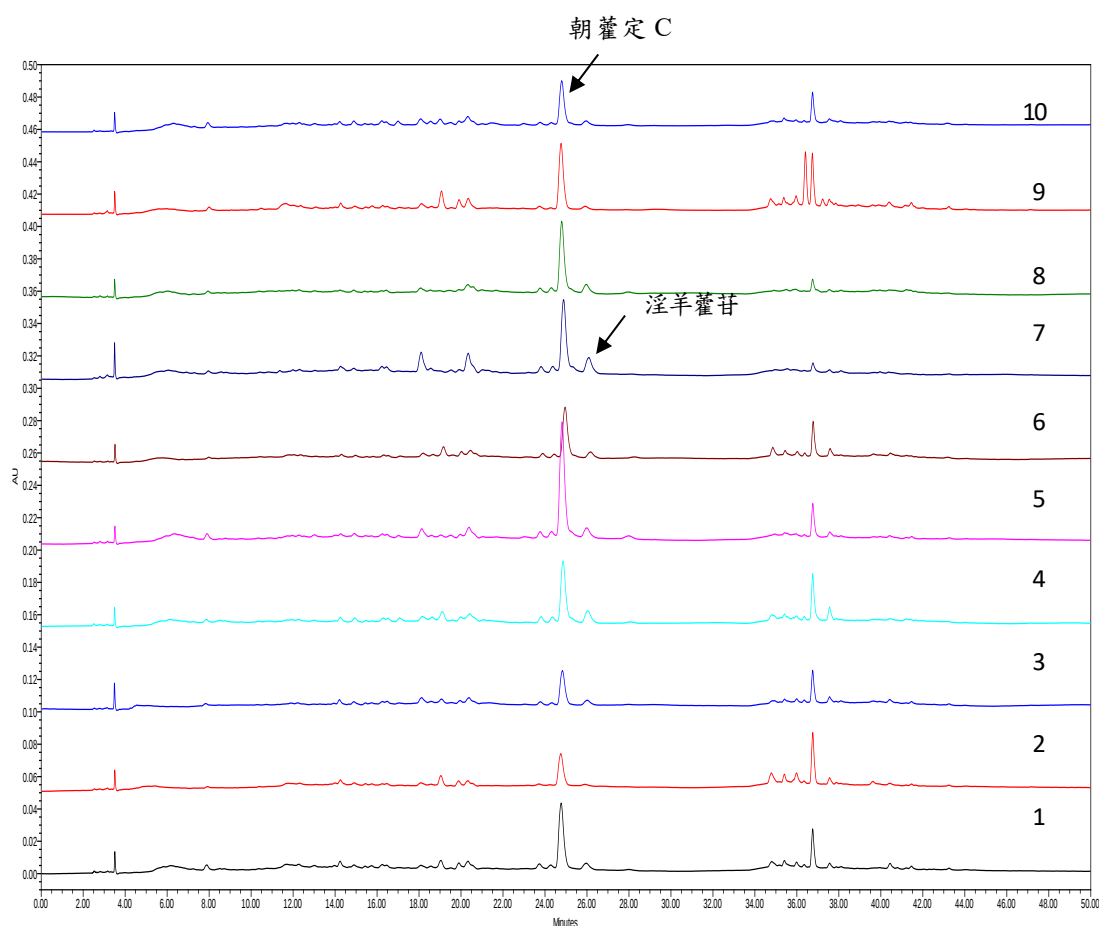
藥材編號(No.)	朝藿定 C 含量(%)	淫羊藿苷含量(%)
1 (NC)	0.352	0.031
2 (NJ)	0.516	0.026
3 (NR)	0.543	0.068
4 (CD)	0.582	0.144
5 (SA)	0.426	0.054
6 (SC)	0.901	0.089
7 (SE)	0.479	0.118
8 (SG)	0.549	0.059
9 (SO)	0.309	0.046
10 (SR)	0.296	0.014
11 (NKOD)	1.173	0.664
12 (SCSZ)	1.491	0.720

(十一) 淫羊藿藥材之 HPLC 指紋圖譜的建立

取 10 批市售淫羊藿檢品溶液各 10 μ L 進樣，進行 HPLC 指紋圖譜的測定。

1. 層析管：COSMOSIL 5C₁₈-AR II Column (250 $\times$ 4.6 mm, 5 μ m)
2. 檢測波長：UV 270 nm
3. 流速：1.0 mL/min
4. 管柱溫度：35 $^{\circ}$ C
5. 注入量：10 μ L
6. 移動相：

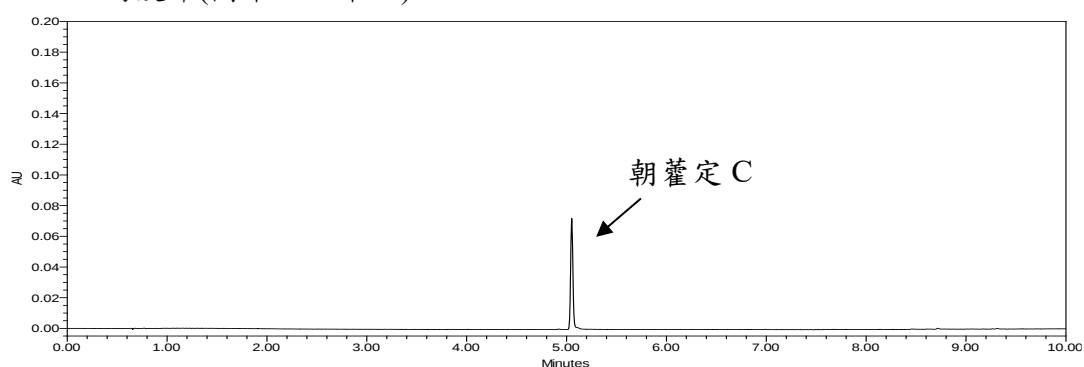
時間(min)	乙腈(%)	水(%)
0	5	95
10	20	80
20	30	70
30	30	70
35	70	30
40	100	0



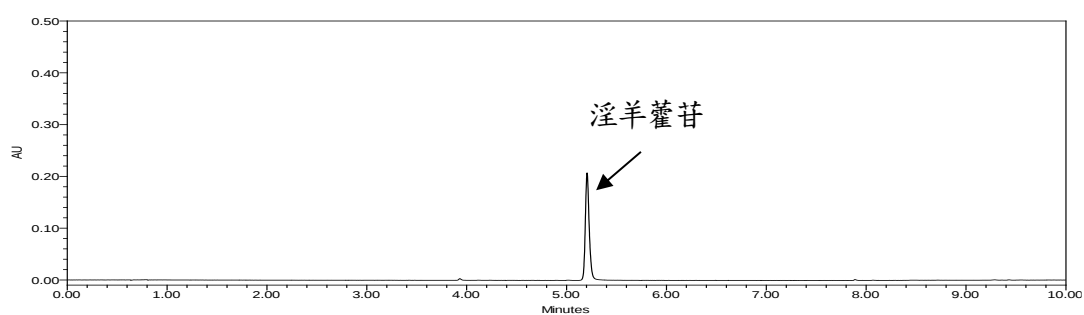
圖十、10 批淫羊藿藥材之 HPLC 指紋圖譜

(十二) 標準品朝藿定 C 與淫羊藿苷之 UPLC 層析

於滯留時間 5.05 及 5.20 分鐘處分別顯示朝藿定 C 與淫羊藿苷標準品的波峰(圖十一、十二)。



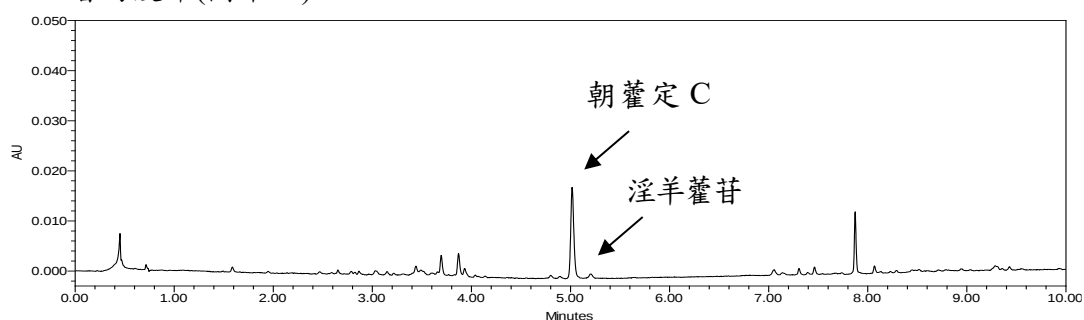
圖十一、朝藿定 C 標準品溶液之 UPLC 層析圖



圖十二、淫羊藿苷標準品溶液之 UPLC 層析圖

(十三) 市售淫羊藿檢品之 UPLC 層析

於滯留時間 5.01 及 5.2 分鐘處分別顯示淫羊藿檢品中朝藿定 C 與淫羊藿苷的波峰(圖十三)。

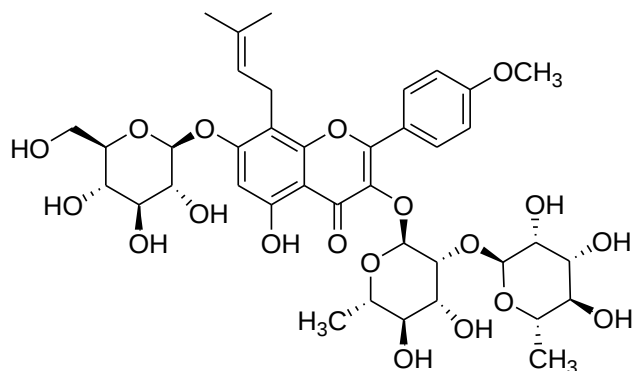


圖十三、市售淫羊藿檢品之 UPLC 層析圖

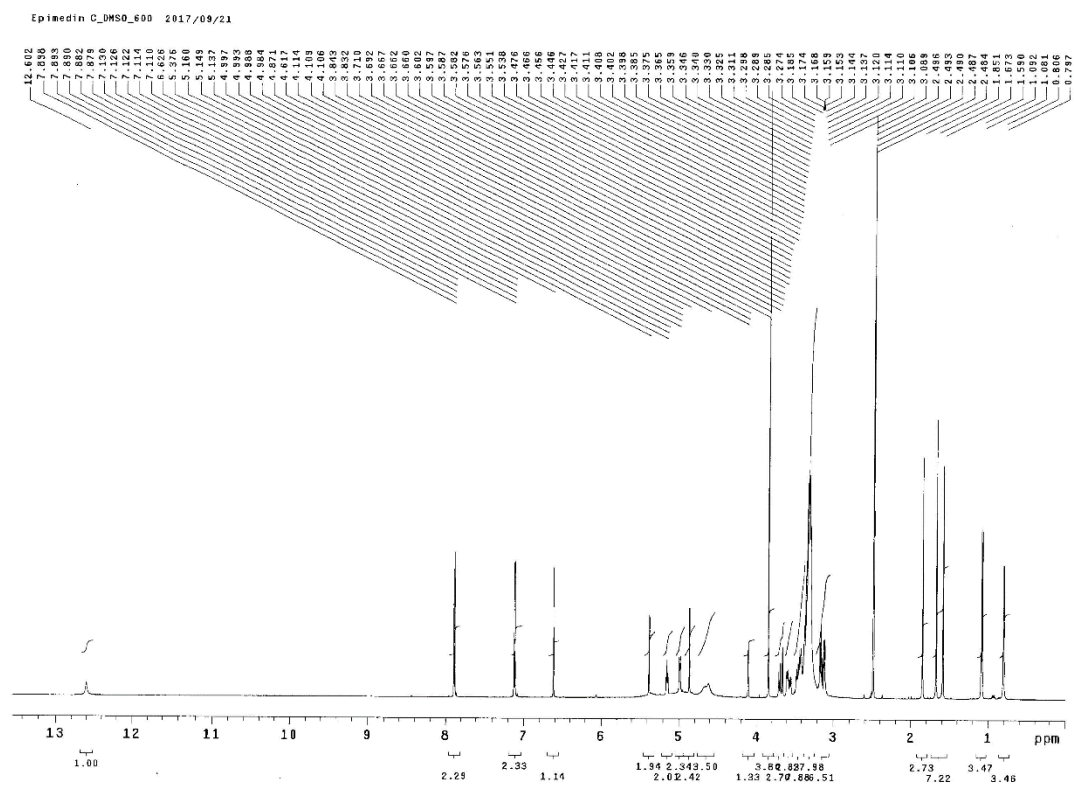
(十四) 朝藿定 C 的分子式、分子量與熔點

分子式： $C_{39}H_{50}O_{19}$ ；分子量：822.8；熔點：178–180 °C；黃色粉末。

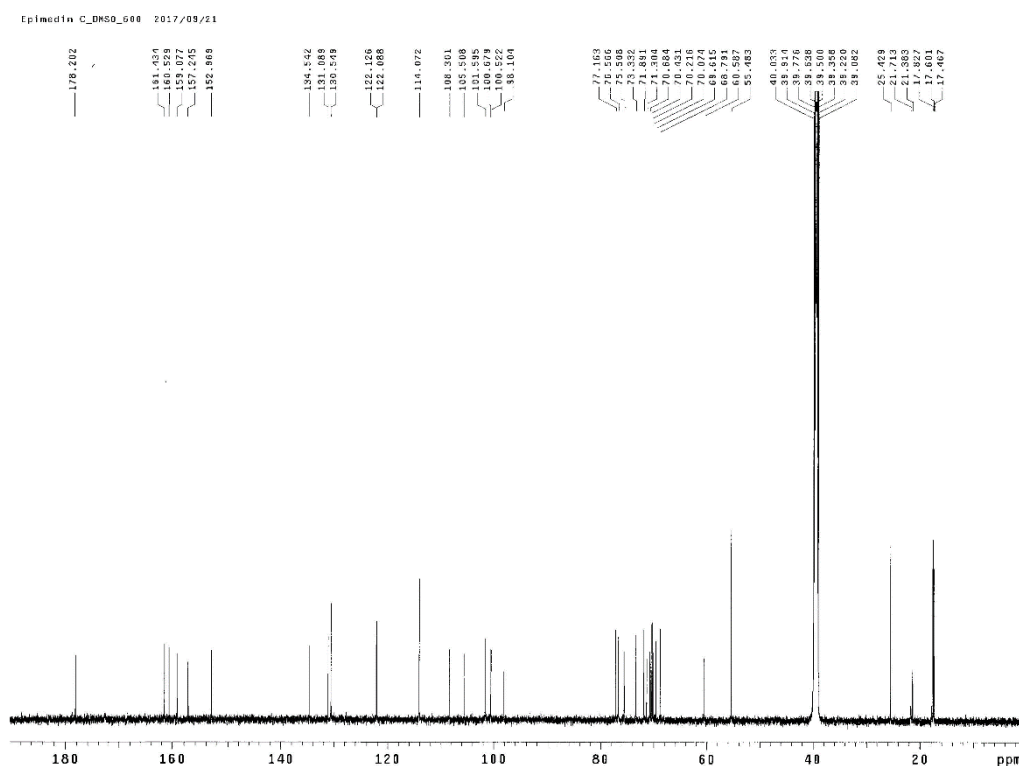
(十五) 朝藿定 C 的結構



(十六) 朝藿定 C 的 1H NMR 圖譜

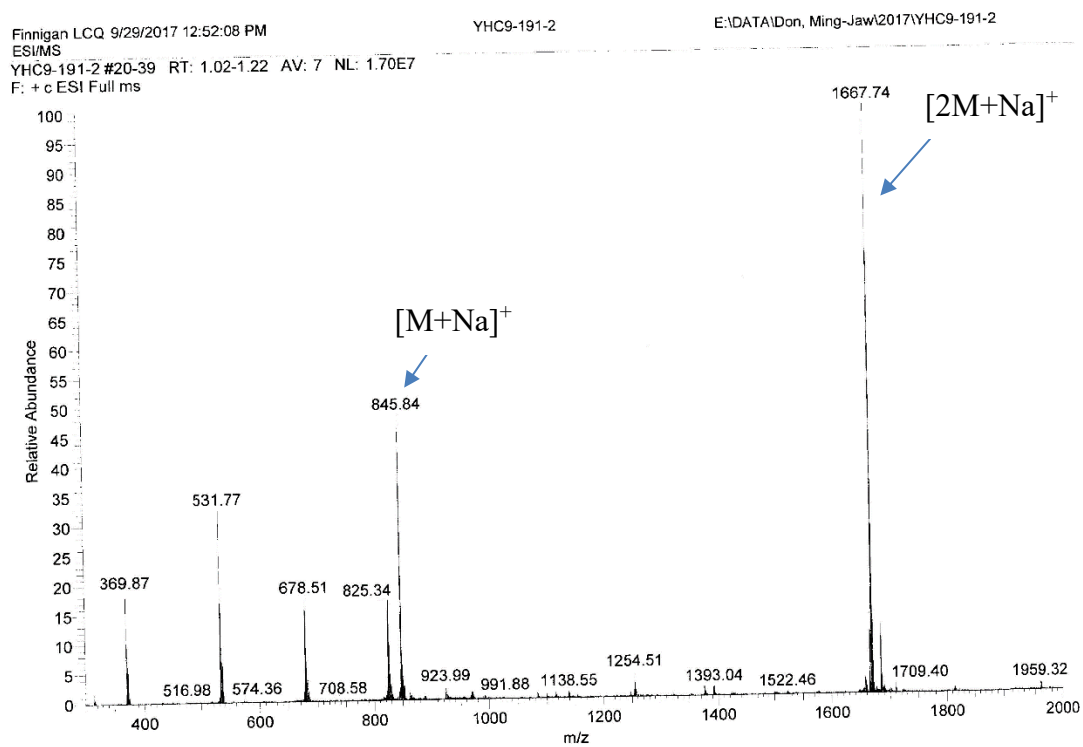


(十七) 朝藿定 C 的 ^{13}C NMR 圖譜



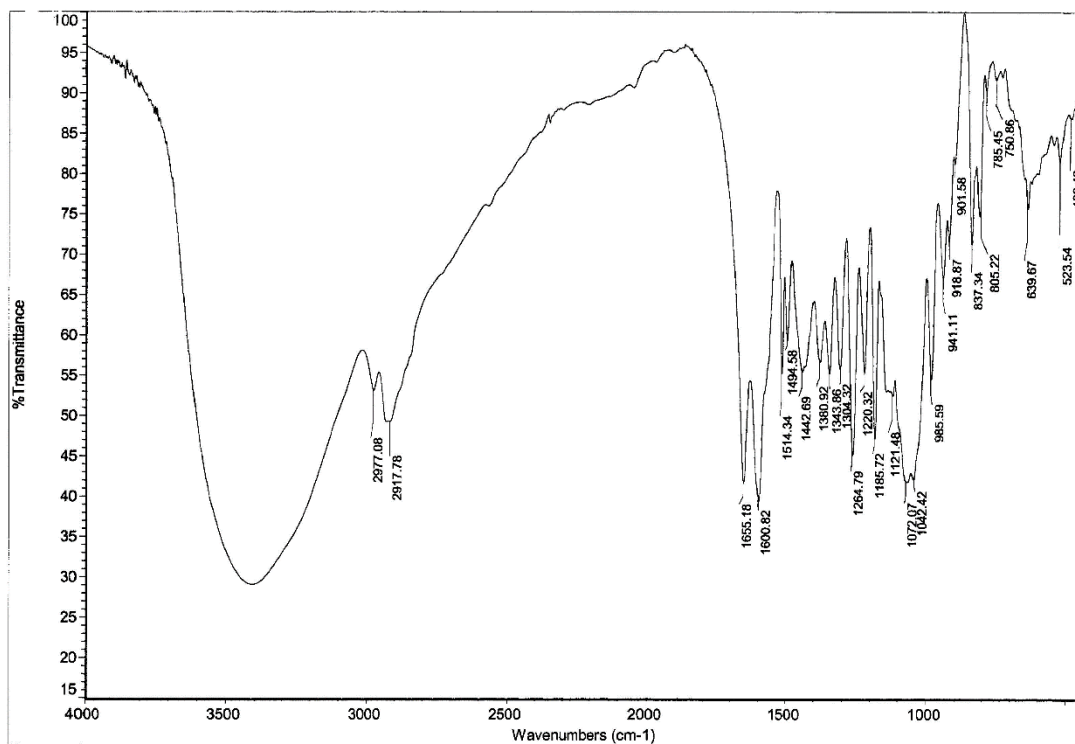
圖十五、朝藿定 C 的 ^{13}C NMR 圖譜(DMSO- d_6)

(十八) 朝藿定 C 的 ESI-MS 圖譜



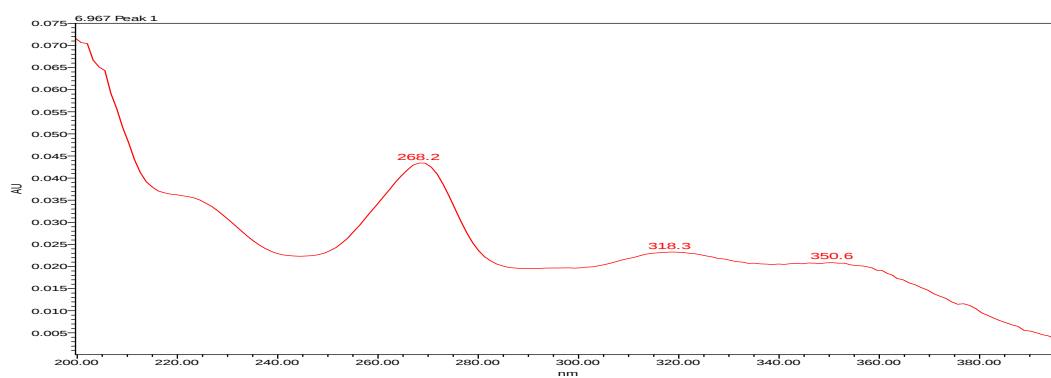
圖十六、朝藿定 C 的 ESI-MS 圖譜

(十九) 朝藿定 C 的 FTIR 圖譜



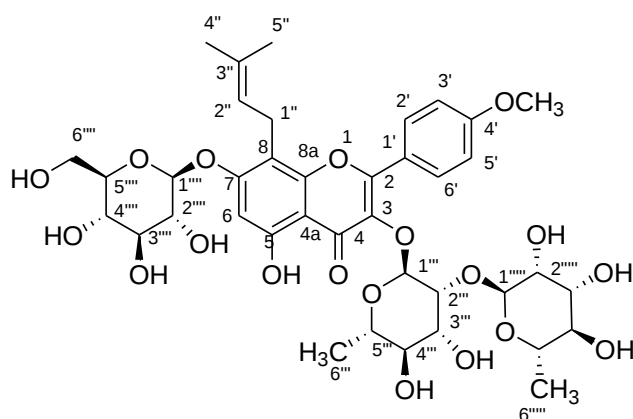
圖十七、朝藿定 C 的 FTIR 圖譜

(二十) 朝藿定 C 的 UV 圖譜



圖十八、朝藿定 C 的 UV 圖譜

(二十一) 朝藿定 C 的氫、碳化學位移



朝藿定 C

表八、朝藿定 C 氫、碳化學位移(DMSO-*d*₆)^a

position	δ_H (600 MHz)	δ_C (150 MHz)
2	-	157.2
3	-	134.5
4	-	178.2
4a	-	105.5
5	-	159.1
6	6.63 (s)	98.1
7	-	160.5
8	-	108.3
8a	-	153.0
1'	-	122.1
2',6'	7.89 (d, 9.0)	130.5
3',5'	7.12 (d, 9.0)	114.1
4'	-	161.4
4'-OMe	3.84 (s)	55.5
1''	3.40–3.43 (m), 3.54–5.58 (m)	21.4
2''	5.14–5.16 (m)	122.1
3''	-	131.1
4''	1.67 (s)	17.8*
5''	1.59 (s)	25.4*
1'''	5.37 (d, 1.8)	100.7
2'''	4.10–4.11 (m)	75.5
3'''	3.58–3.60 (m)	70.1
4'''	3.09–3.12 (m)	71.3
5'''	3.09–3.12 (m)	70.7

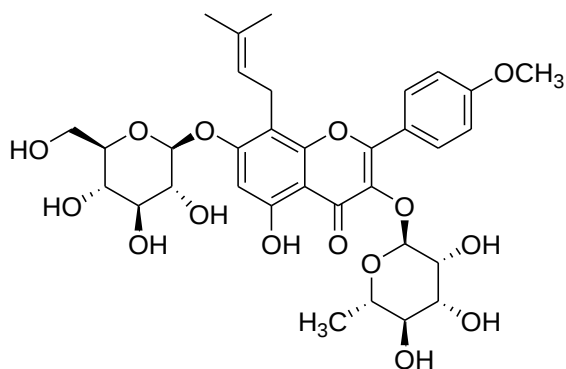
6'''	0.80 (d, 5.4)	17.5
1''''	4.99 (d, 7.8)	100.5
2''''	3.27–3.39 (m)	73.3
3''''	3.27–3.39 (m)	76.6
4''''	3.14–3.19 (m)	69.6
5''''	3.39–3.42 (m)	77.2
6''''	3.45–3.48 (m), 3.70 (d, 10.8)	60.6
1'''''	4.87 (d, 1.2)	101.6
2'''''	3.27–3.39 (m)	70.4
3'''''	3.66–3.67 (m)	70.2
4'''''	3.14–3.19 (m)	71.9
5'''''	3.27–3.39 (m)	68.8
6'''''	1.09 (d, 6.6)	17.6

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

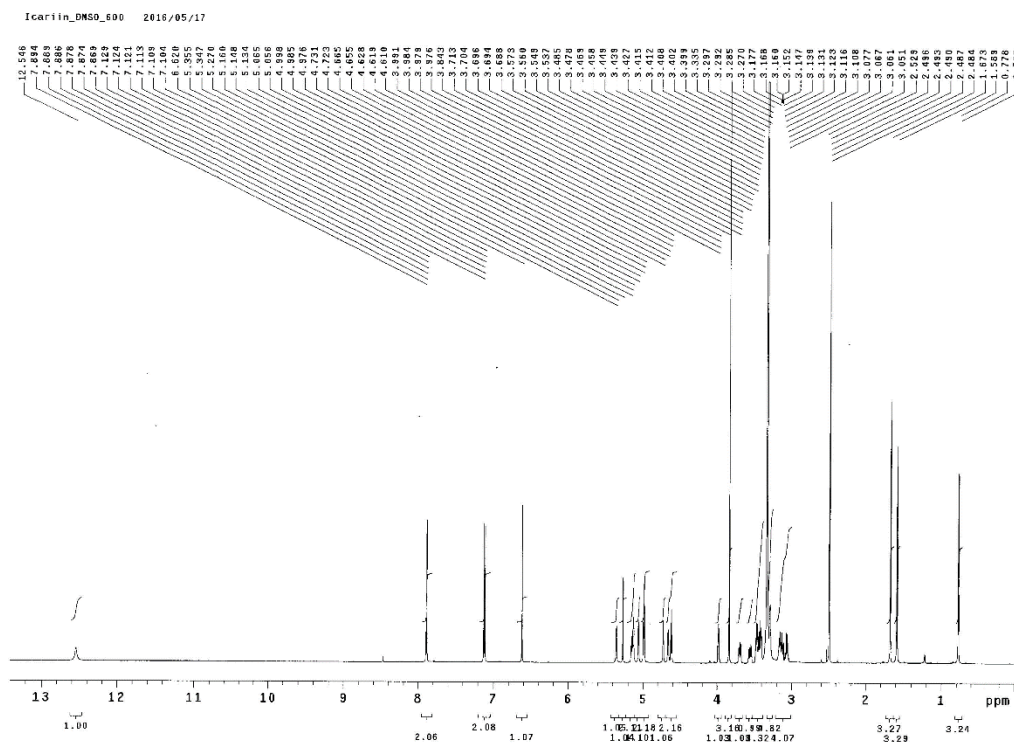
(二十二) 淫羊藿苷的分子式、分子量與熔點

分子式： $C_{33}H_{40}O_{15}$ ；Mol. Wt.：676.66；mp：230–232 °C；白色粉末。

(二十三) 淫羊藿苷的結構

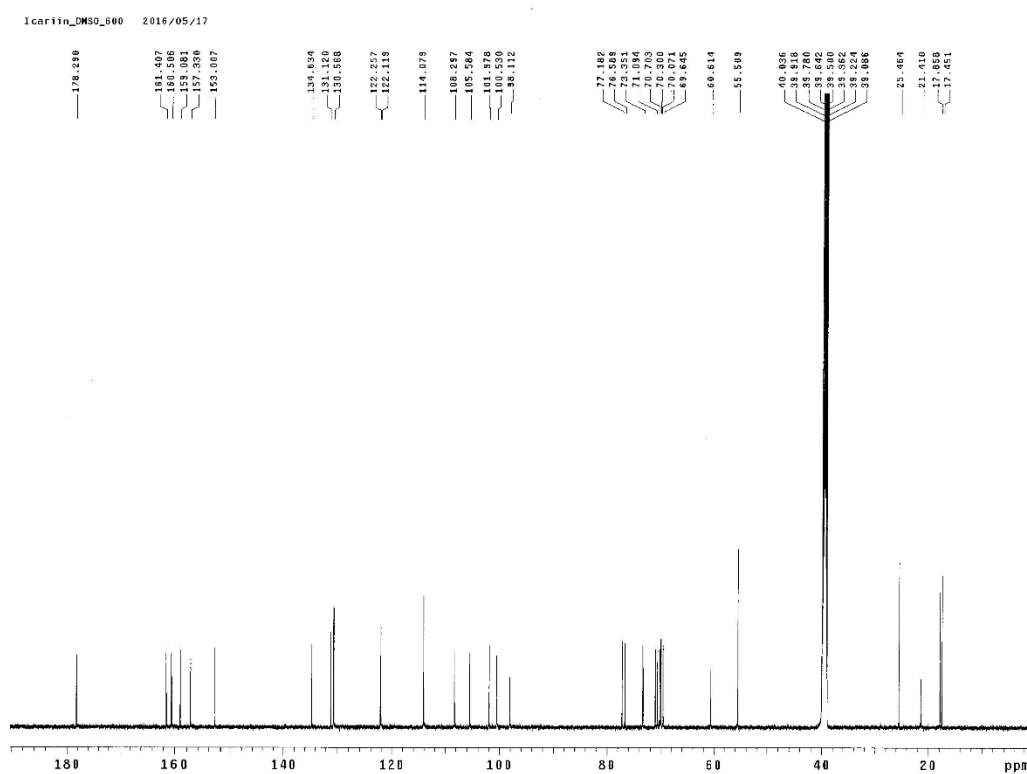


(二十四) 淫羊藿苷的 ^1H NMR 圖譜



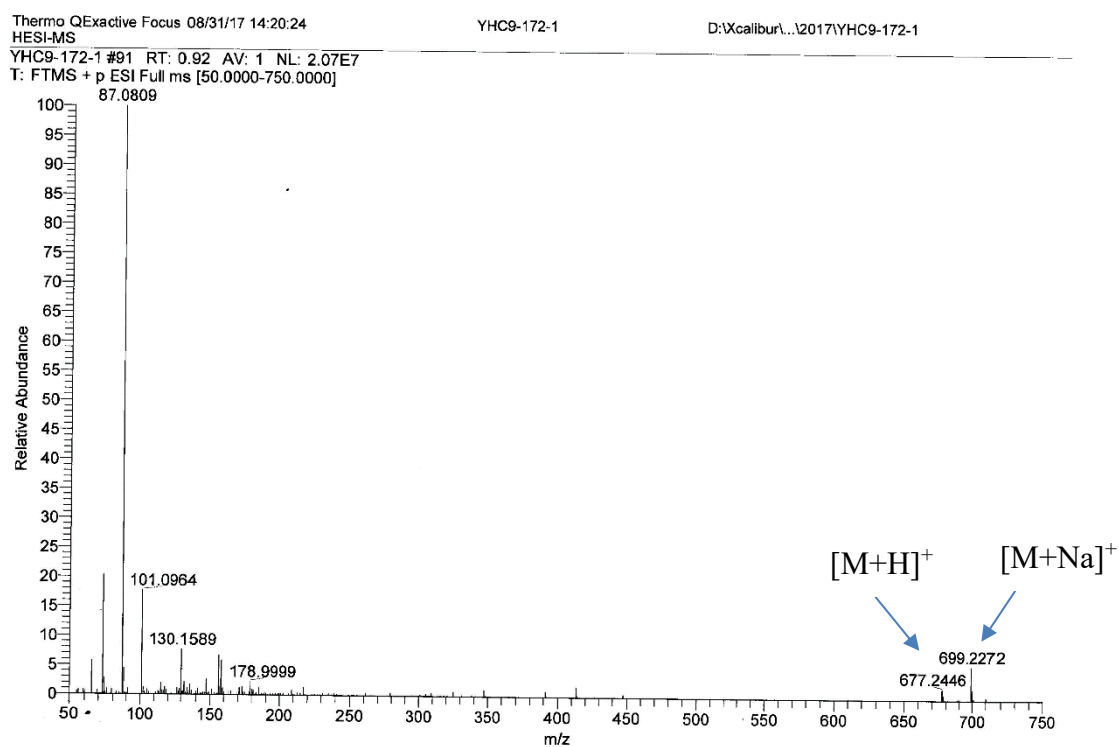
圖十九、淫羊藿苷的 ^1H NMR 圖譜(DMSO- d_6)

(二十五) 淫羊藿苷的 ^{13}C NMR 圖譜



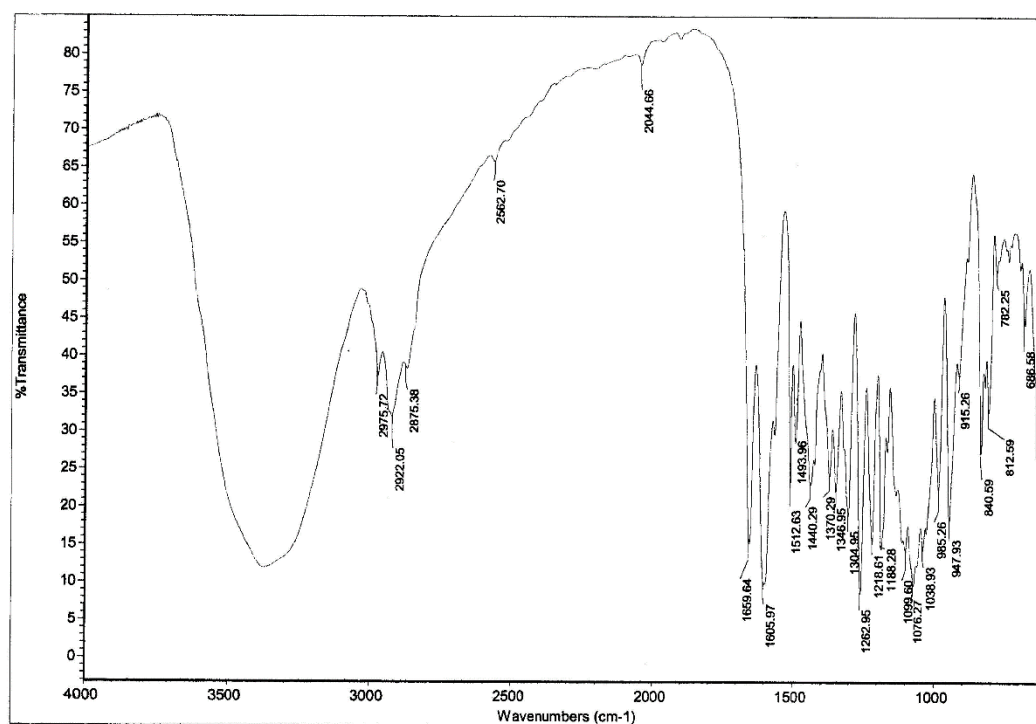
圖二十、淫羊藿苷的 ^{13}C NMR 圖譜(DMSO- d_6)

(二十六) 淫羊藿苷的 ESI-MS 圖譜



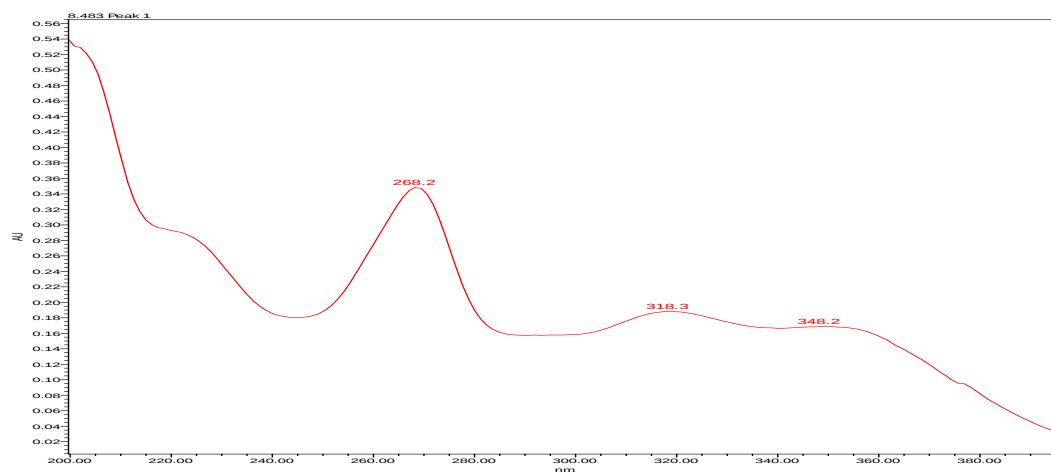
圖二十一、淫羊藿苷的 ESI-MS 圖譜

(二十七) 淫羊藿苷的 FTIR 圖譜



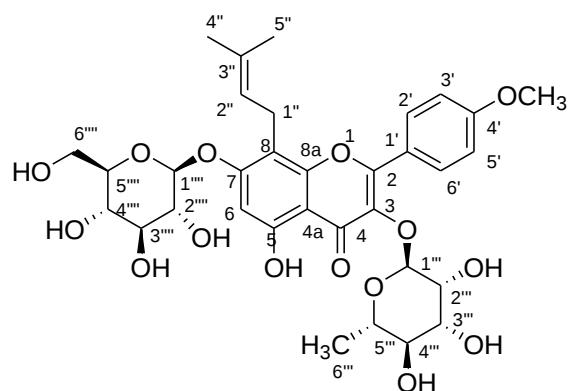
圖二十二、淫羊藿苷的 FTIR 圖譜

(二十八) 淫羊藿苷的 UV 圖譜



圖二十三、淫羊藿苷的 UV 圖譜

(二十九) 淫羊藿苷的氫、碳化學位移



淫羊藿苷

表九、淫羊藿苷氫、碳化學位移(DMSO-*d*₆)^a

position	δ_H (600 MHz)	δ_C (150 MHz)
2	-	157.3
3	-	134.6
4	-	178.3
4a	-	105.6
5	-	159.1
6	6.62 (s)	98.1
7	-	160.5
8	-	108.3
8a	-	153.0
1'	-	122.3
2',6'	7.88 (d, 9.0)	130.6
3',5'	7.12 (d, 9.0)	114.1
4'	-	161.4
4'-OMe	3.84 (s)	55.5
1''	3.40–3.49 (m), 3.56 (dd, 8.4, 7.2)	21.4
2''	5.14–5.16 (m)	122.1
3''	-	131.1
4''	1.67 (s)	17.9*
5''	1.59 (s)	25.5*
1'''	5.27 (d, 1.2)	102.0
2'''	3.98–3.99 (m)	70.1
3'''	3.40–3.49 (m)	70.3
4'''	3.11–3.13 (m)	71.1
5'''	3.05–3.08 (m)	70.7

6'''	0.77 (d, 6.0)	17.5
1'''	4.98 (d, 4.8)	100.5
2'''	3.29–3.30 (m)	73.4
3'''	3.29–3.30 (m)	76.6
4'''	3.14–3.17 (m)	69.6
5'''	3.40–3.49 (m)	77.2
6'''	3.40–3.49 (m), 3.70 (dd, 10.2, 4.8)	60.6
2'''-OH	6.35 (d, 4.8)	-
3'''-OH	5.14 (br s)	-
4'''-OH	5.06 (d, 5.4)	-
6'''-OH	4.62 (t, 6.0)	-

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

淫羊藿

生藥名：EPIMEDII HERBA

英文名：Epimedium Herb

基 原：本品為小蘗科 Berberidaceae 植物箭葉淫羊藿 *Epimedium sagittatum* (Siebold. et Zucc.) Maxim.之乾燥葉。

一、方法

- (一) 檢 品 溶 液 【萃取方法 1】(修飾臺灣中藥典第二版 2013) ✓
——取本品粉末 0.5 g，加甲醇 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，取濾液作為檢品溶液。
【萃取方法 2】(修飾中華人民共和國藥典 2015)
——取本品粉末 0.5 g，加乙醇 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，濾液濃縮至乾，殘渣加乙醇 1 mL 使之溶解，作為檢品溶液。
【萃取方法 3】(香港中藥材標準第八冊)
——取本品粉末 0.5 g，加乙醇 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，取濾液作為檢品溶液。
- (二) 對照標準品
溶 液 取朝藿定 C (Epimedin C)及淫羊藿苷(Icariin)對照標準品，加甲醇製成每 1 mL 含 0.2 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】(臺灣中藥典第二版 2013)
——正己烷：乙酸乙酯 (4：1)
【展開劑 2】(修飾中華人民共和國藥典 2015)
——乙酸乙酯：丙酮：甲酸：水 (10：1：1：1)
【展開劑 3】(香港中藥材標準第八冊) ✓
——乙酸乙酯：甲酸：水 (7：1：1)
- (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 於主波長 365 nm 之紫外燈照射下檢視。

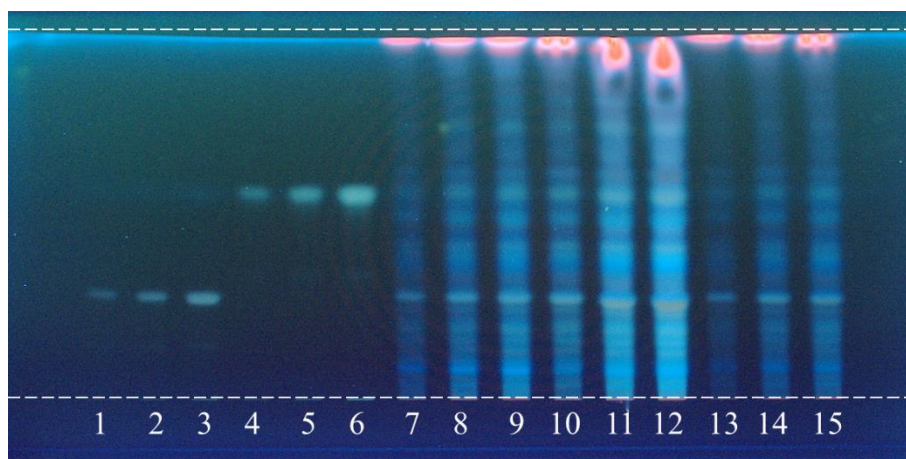
二、萃法選擇及濃度測試

實驗日期：106/09/22

相對溼度(RH)：66%

溫度(RT)：25 °C

【展開劑3】 (香港中藥材標準第八冊)——乙酸乙酯：甲酸：水 (7：1：1)



編號	名稱	點注量
1，2，3	朝藿定 C (0.2 mg/mL)	1，2，5 μ L
4，5，6	淫羊藿苷(0.2 mg/mL)	1，2，5 μ L
7，8，9	檢品溶液 1【萃取方法 1】	2，5，8 μ L
10，11，12	檢品溶液 1【萃取方法 2】	2，5，8 μ L
13，14，15	檢品溶液 1【萃取方法 3】	2，5，8 μ L

建議萃法：3 種萃法之檢品溶液中皆有分離與檢出標準品朝藿定 C 及淫羊藿苷，而由於製備方法較簡便快速，且支持臺灣藥典萃法，故選擇【萃取方法 1】。

建議點注量：朝藿定 C 標準品溶液 2 μ L，淫羊藿苷標準品溶液 1 μ L，檢品溶液【萃取方法 1】5 μ L。

三、溶媒系統選擇

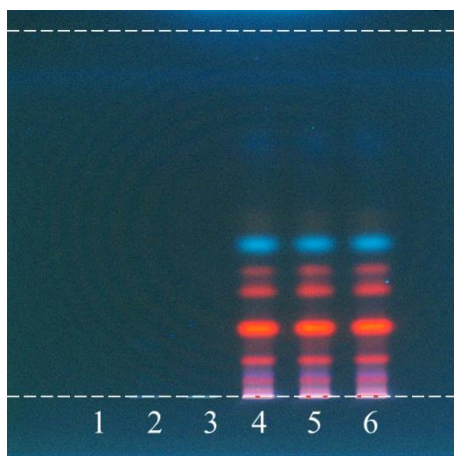
實驗日期：106/09/25

相對溼度(RH)：61%

溫度(RT)：26 °C

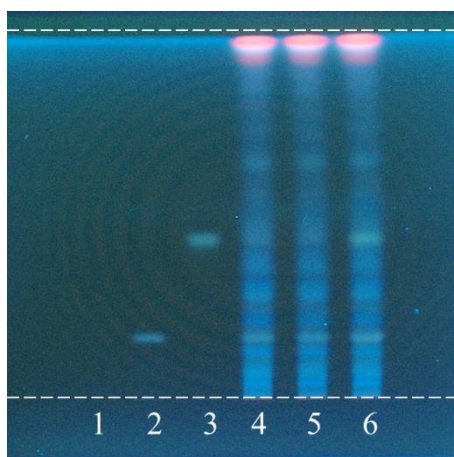
【展開劑 1】 (臺灣中藥典第二版 2013)——正己烷：乙酸乙酯 (4：1)

【萃取方法 1】 (修飾臺灣中藥典第二版 2013)——HPTLC 紫外光(365 nm)檢出
(朝藿定 C R_f 值為 0，淫羊藿苷 R_f 值為 0)



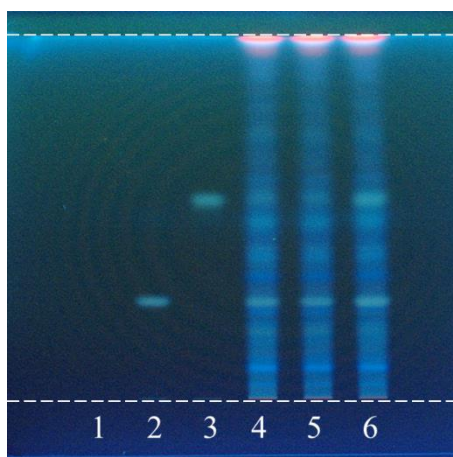
【展開劑 2】 (修飾中華人民共和國藥典 2015)——乙酸乙酯：丙酮：甲酸：水
(10：1：1：1)

【萃取方法 1】 (修飾臺灣中藥典第二版 2013)——HPTLC 紫外光(365 nm)檢出
(朝藿定 C R_f 值為 0.16，淫羊藿苷 R_f 值為 0.43)



【展開劑 3】 (香港中藥材標準第八冊)——乙酸乙酯：甲酸：水 (7：1：1)

【萃取方法 1】 (修飾臺灣中藥典第二版 2013)——HPTLC 紫外光(365 nm)檢出
(朝藿定 C R_f 值為 0.26，淫羊藿苷 R_f 值為 0.54)



1：Blank

2：朝藿定 C

3：淫羊藿苷

4，5：檢品溶液 1

6：Spike

建議溶媒系統：以【萃取方法 1】方式，唯【展開劑 2】及【展開劑 3】展開可從檢品溶液中分離與檢出朝藿定 C 及淫羊藿苷，而由於分離效果較佳，溶媒配製較簡便，且指標成分 R_f 值較趨近於中間值，故採用香港中藥材標準第八冊之【展開劑 3】。

四、觀察方式選擇

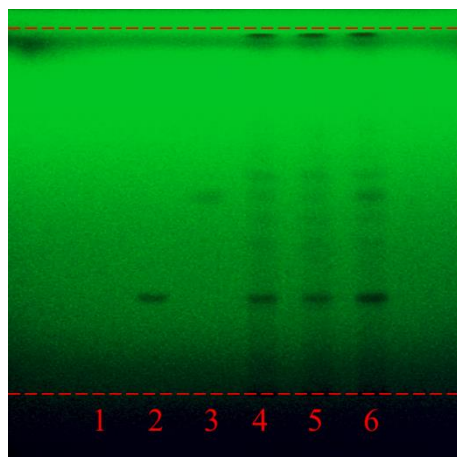
實驗日期：106/09/25

相對溼度(RH)：61%

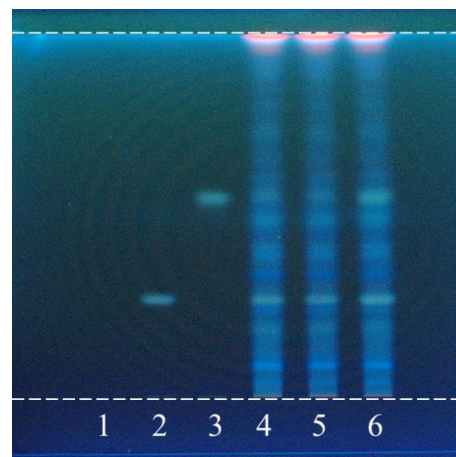
溫度(RT)：26 °C

【展開劑 3】(香港中藥材標準第八冊)——乙酸乙酯：甲酸：水 (7：1：1)

【萃取方法 1】(修飾臺灣中藥典第二版 2013) — HPTLC 紫外光(254 nm)檢出



【萃取方法 1】(修飾臺灣中藥典第二版 2013) — HPTLC 紫外光(365 nm)檢出✓



1：Blank

2：朝藿定 C

3：淫羊藿苷

4，5：檢品溶液 1

6：Spike

建議觀察方式：於紫外光(365 nm)下顯示出較紫外光(254 nm)有較多明顯之條帶及朝藿定 C 與淫羊藿苷標準品斑點。

五、十批淫羊藿藥材樣品檢測

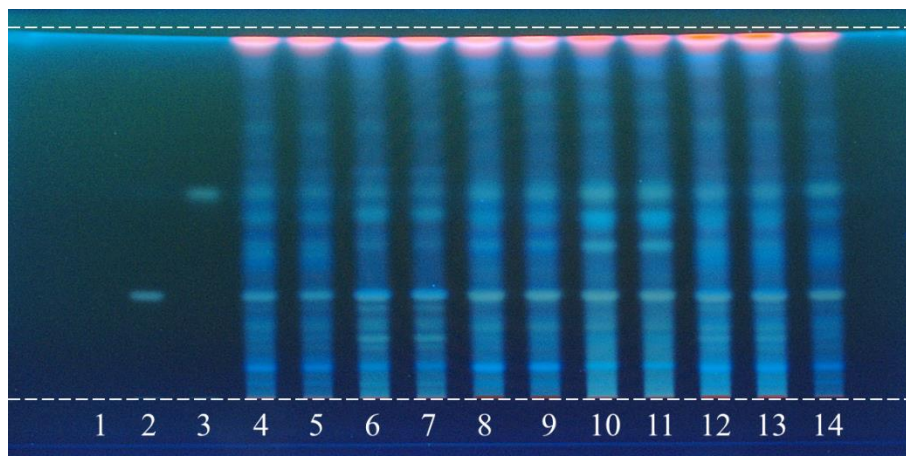
實驗日期：106/09/26

相對溼度(RH)：62%

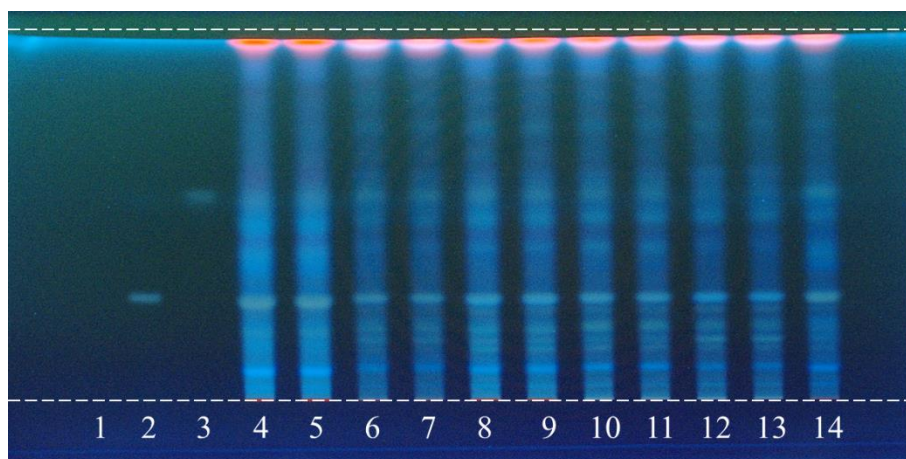
溫度(RT)：25 °C

【展開劑 3】 (香港中藥材標準第八冊)——乙酸乙酯：甲酸：水 (7：1：1)

【萃取方法 1】 (修飾臺灣中藥典第二版 2013) — HPTLC 紫外光(365 nm)檢出



1	Blank
2	朝藿定 C (0.2 mg/mL)
3	淫羊藿苷(0.2 mg/mL)
4 , 5	檢品溶液 1 (NC)
6 , 7	檢品溶液 2 (NJ)
8 , 9	檢品溶液 3 (NR)
10 , 11	檢品溶液 4 (CD)
12 , 13	檢品溶液 5 (SA)
14	Spike (檢品溶液 1)



1	Blank
2	朝藿定 C (0.2 mg/mL)
3	淫羊藿苷(0.2 mg/mL)
4 , 5	檢品溶液 6 (SC)
6 , 7	檢品溶液 7 (SE)
8 , 9	檢品溶液 8 (SG)
10 , 11	檢品溶液 9 (SO)
12 , 13	檢品溶液 10 (SR)
14	Spike (檢品溶液 1)

結論與建議：以修飾臺灣中藥典第二版 2013 之【萃取方法 1】方式，並以香港中藥材標準第八冊之【展開劑 3】分離與檢出朝藿定 C 及淫羊藿苷較佳，於紫外光 (365 nm) 下檢視較佳。