秦皮

(FRAXINI CORTEX)

秦皮 MI

一、藥材採購及鑑定

收集 10 批來自全臺北、中、南、東各地不同通路之中藥販賣業或中藥製造業的藥材樣品，確認所收集之藥材為苦櫪白蠟樹的乾燥枝皮或幹皮。

二、藥材性狀描述 (圖 1)

藥 材 名：秦皮

生 藥 名：FRAXINI CORTEX

英 文 名：Ash Bark

基　　原：本品為木犀科 Oleaceae 植物苦櫪白蠟樹 *Fraxinus rhynchophylla* Hance 之乾燥枝皮或幹皮。

採收加工：於春、秋季砍伐樹木時，剝取幹皮及枝皮、曬乾。

藥材性狀：本品已切成 1~3 cm 不等的片狀，枝皮呈捲筒狀或槽狀，厚約 1 mm。外表面灰白色、灰棕色或相間呈斑狀，平坦或稍粗糙，並有灰白色圓點狀皮孔及細斜皺紋。內表面黃白色，平滑。質硬而脆，折斷面呈裂片狀，易成層剝離；而本品幹皮已切成絲條狀，厚 3~6 mm。外表面皺縮明顯，有時具有龜裂狀溝紋。質堅硬，斷面纖維性較強。氣微，味苦。

生長分佈：落葉喬木，高約 10 m。喜光、較不耐寒。常見於海拔 800~1600 m 山地雜木林中。主產於吉林、遼寧、河北、河南等地。花期 4~5 月，果期 8~9 月。

三、藥材組織顯微鑑別 (圖 2)

1. 木栓層為 5~10 餘列細胞，細胞長方形或方形。
2. 栓內層為數列多角形厚角細胞，部分含黃棕色物質。
3. 皮層散有纖維束與石細胞群，石細胞分枝狀，壁厚。
4. 中柱鞘部位有石細胞及纖維束組成環帶，偶有間斷；環帶中的石細胞較大，有明顯的孔溝。
5. 韌皮射線寬 1~3 列細胞。
6. 韌皮部纖維束及少數石細胞成層狀排列，中間貫穿髓線，形成「井」字形。

四、藥材粉末顯微鑑別 (圖 3)

1. 本品粉末為黃白色。
2. 纖維平直或稍彎曲，邊緣微波狀或凹凸，直徑 5~30 µm，壁極厚，木質化，紋孔不明顯，胞腔線形，表面有時可見不規則斜向紋理。偏光顯微鏡下呈亮白色或多彩色。
3. 石細胞黃色，類圓形、類長方形、類紡錘形，並做不規則短分枝，長約至 110~280 µm，直徑 30~90 µm，壁甚厚，孔溝明顯。部分石細胞較小，呈類球形或類方形，直徑約 20~95 µm。偏光顯微鏡下呈亮白色或黃白色。
4. 草酸鈣砂晶存於薄壁細胞中，呈微細梭狀、顆粒狀，長約 3 µm。偏光顯微鏡下呈亮白色。
5. 木栓細胞表面觀多角形，壁微木質化，紋孔較稀疏。

圖 1 秦皮藥材圖

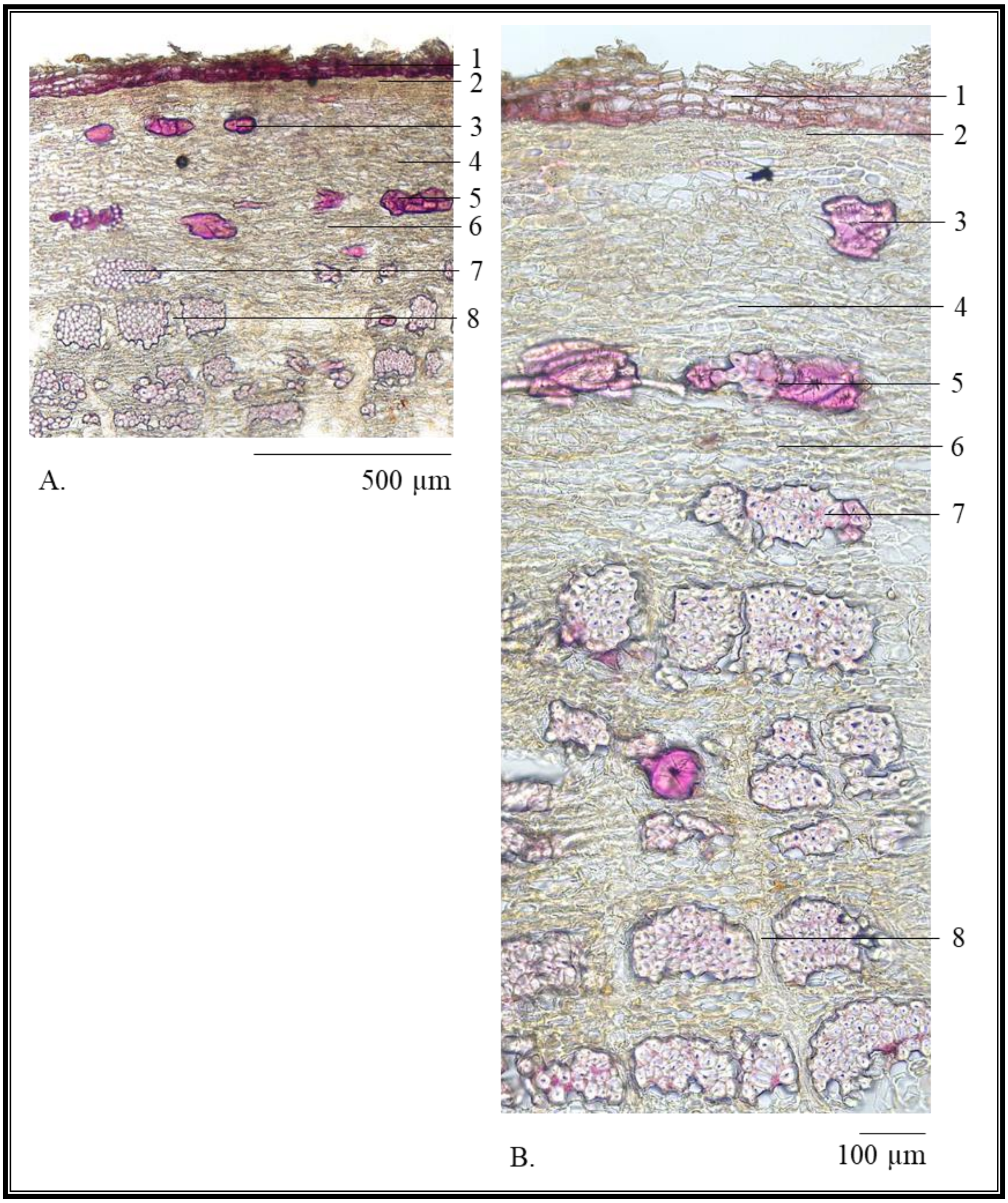


圖 2 秦皮橫切面顯微特徵圖

A.橫切面 B.橫切面放大圖

1.木栓層 2.栓內層 3.石細胞 4.皮層 5.厚壁細胞環帶(石細胞、纖維)

6.韌皮部 7.纖維束 8.韌皮射線

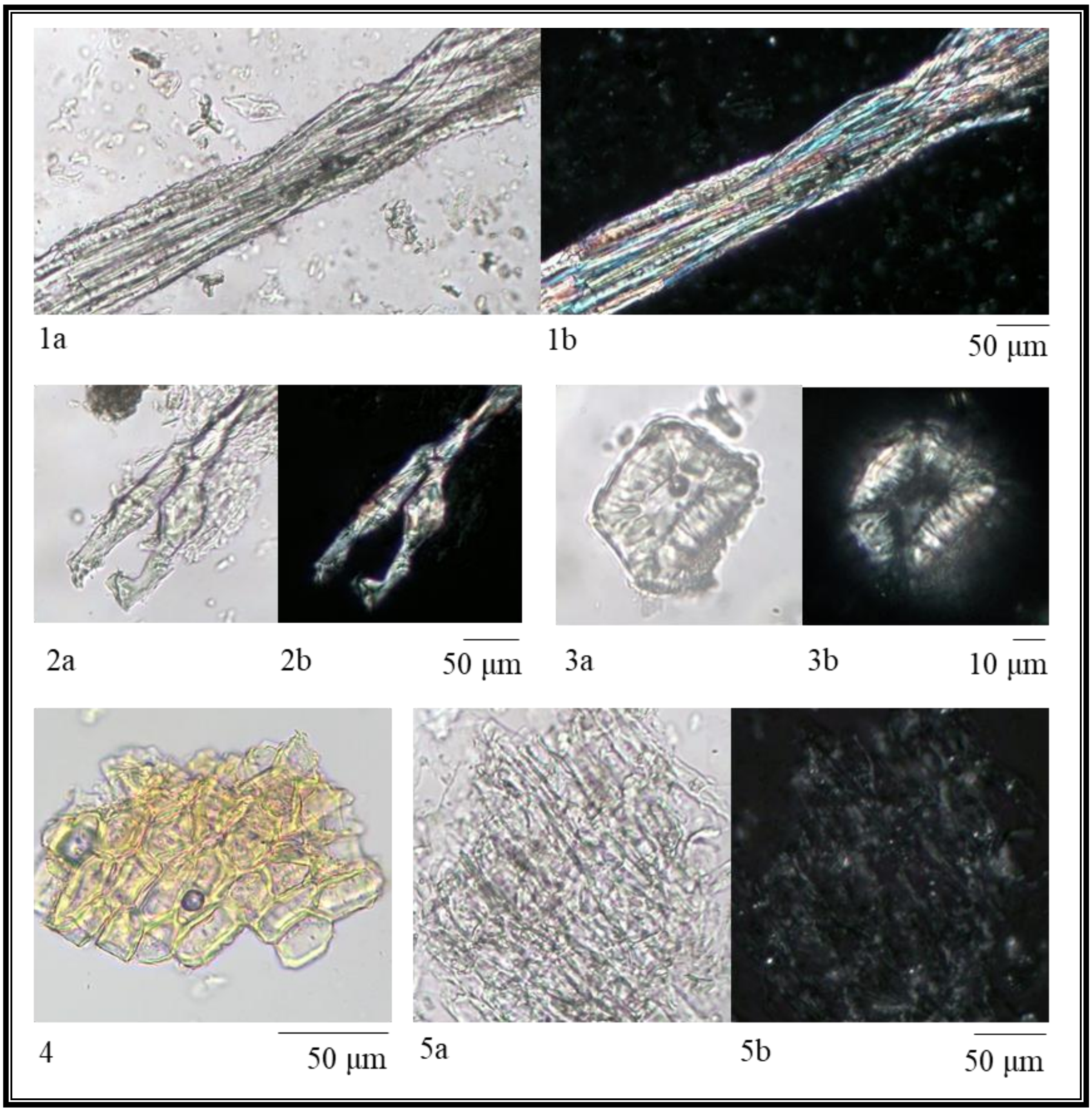


圖 3 秦皮粉末顯微特徵圖

a.光學顯微鏡下特徵　b.偏光顯微鏡下特徵

1.纖維束 2.石細胞(類紡錘形) 3.石細胞(類方形) 4.木栓細胞 5.草酸鈣結晶

參考文獻

1. 衛生福利部臺灣中藥典第四版編輯工作小組(2021)。臺灣中藥典第四版。台北市：衛生福利部。261~262 頁。
2. 現代本草中國藥材學編輯委員(1987)。現代本草中國藥材學下冊。啟業書局。362~363 頁。
3. 中藥鑑別手冊編輯委員(1986)。中藥鑑別手冊。啟業書局。484~485 頁。
4. 張哲賢、蔡貴花(2003)。中藥炮製學。中國醫藥大學。347~348 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(2013)。香港中藥材標準第六冊。香港：香港特別行政區政府衛生署中醫藥事務部。395~410 頁。
6. 肖培根等(2002)。新編中藥志第三卷。北京：化學工業出版社。633~642 頁。
7. 陳士林、林余霖(主編)(2013)。中藥飲片標準圖鑑。福州：海峽出版發行集團·福建科學技術出版社。492~493 頁。
8. 國家藥典委員會編輯(2020)。中華人民共和國藥典 2020 年版一部。北京：中國醫藥科技出版社。282~283 頁。
9. 李家實(主編)(1993)。中藥鑑定學。貴州科技出版社。220~222 頁。
10. 范崔生(主編)(1995)。中藥採收鑑別應用全書。江西科學技術出版社。286~287 頁。
11. 徐國鈞、徐珞珊主編(1997)。常用中藥材品種整理和質量研究第二冊。福建科學技術出版社。577~596 頁。
12. 張繼、陳德昌、林惠蓉、陸惠文(主編)(1997)。中國中藥材真偽鑑別圖典 3。廣東科技出版社。212~213 頁。
13. 陳代賢、郭秋月(主編)(2017)。中藥真偽質量快速影像檢定(下冊)。北京人民衛生出版社。632~641 頁。

秦皮 HPLC

一、材料

購自於臺灣各地中藥店秦皮藥材共 10 批。

二、儀器及層析管柱

（一）HPLC 儀器及層析管柱

Agilent 1260 series，包含 Quat Pump (G1311B)、DAD (G1315D)、Autosampler (G1329B)、Column Oven (G1316A)；層析管柱 COSMOSIL 5C_{18}-AR-II Column (250 × 4.6 mm, 5 m)。

（二）UPLC 儀器及層析管柱

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

三、實驗藥品及試劑來源

（一）試劑

乙腈(99.9%)購自於友和貿易股份有限公司；磷酸(≥85%)購自於 Merck。

（二）標準品

標準品秦皮甲素(Aesculin)與秦皮乙素(Aesculetin)購自於普思生物科技股份有限公司，純度皆 98%以上。

四、方法

（一）最佳萃取溶媒評估

取本品粉末 6 份，每份準確稱取 0.5 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%乙醇各 25 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，離心 5 分鐘(約 4000 × *g*)，以 No.1 濾紙過濾，取濾液移入 25 mL 之容量瓶中，加溶媒至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PVDF 0.45 µm)，即得。每針 10 µL 注入 HPLC，以所測得每克重量之標準品秦皮甲素與秦皮乙素最大波峰面積為最佳秦皮藥材萃取溶媒。

(二）最佳萃取次數評估

準確稱取本品粉末(過第 20 號篩網)約 0.5 g，置 50 mL 離心管中，準確加入 75%甲醇 25 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，離心 5 分鐘(約 4000 × *g*)，以 No.1 濾紙過濾，取濾液移入 25 mL 之容量瓶中，加 75%甲醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PVDF 0.45 µm)，即得。每針 10 µL 注入 HPLC，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. 準確稱取標準品秦皮甲素 5.0 mg，加 10 mL 的 75%甲醇製成每 1 mL 含秦皮甲素 500 µg 的標準品儲備溶液，並以 75%甲醇稀釋至 100 µg/mL 製成對照標準品溶液。
2. 準確稱取標準品氧化秦皮乙素 2.0 mg，加 10 mL 的 75%甲醇製成每 1 mL 含秦皮乙素 200 µg 的標準品儲備溶液，並以 75%甲醇稀釋至 40 µg/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 1.0 g，置 50 mL 離心管中，加入 75%甲醇 25 mL，超音波振盪處理(功率 300 W，頻率 40 kHz) 30 分鐘，離心 5 分鐘(約 4000 × *g*)，以 No.1 濾紙過濾，取濾液，殘渣部分重複提取 1 次，合併濾液，移入至 50 mL 之容量瓶中，加 75%甲醇至刻度，搖勻再過濾(Syringe filter, PVDF 0.45 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秦皮甲素與秦皮乙素的含量，即得。

（六）檢量線

1. 準確吸取秦皮甲素標準品儲備液適量(500 µg/mL)，以 75%甲醇稀釋成含秦皮甲素分別為 500、200、100、50、20、10、5.0 µg/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. 準確吸取秦皮乙素標準品儲備液適量(200 µg/mL)，以 75%甲醇稀釋成含秦皮乙素分別為 100、80、60、40、20、8.0、2.0 µg/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. 以秦皮甲素為 100 µg/mL 之對照標準品溶液連續進樣 5 針，以秦皮甲素的波峰面積為指標，求出相對標準差。
2. 以秦皮乙素為 40 µg/mL 之對照標準品溶液連續進樣 5 針，以秦皮乙素的波峰面積為指標，求出相對標準差。

（八）重複性與穩定性試驗

1. 重複性：取同一批市售秦皮藥材粉末，依秦皮藥材檢品溶液製備方法平行製備 5 份秦皮藥材檢品溶液，進樣測定，以秦皮甲素與秦皮乙素的含量(%)為指標，求出相對標準差。
2. 穩定性：取同一批市售秦皮藥材粉末，依秦皮藥材檢品溶液製備方法製備秦皮藥材檢品溶液，分別在 0、2、4、8、24 小時進樣測定，以秦皮甲素與秦皮乙素的含量為指標，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≧3:1 時之濃度，作為偵測極限估計值。
2. 定量極限(Limit of Quantification, LOQ)：將已知濃度之標準品溶液不斷稀釋，並以訊號雜訊比為≧10:1 時之濃度，作為定量極限估計值。

（十）添加回收率試驗

1. 取已知秦皮甲素含量的秦皮藥材粉末 5 份，每份準確稱取約 0.25 g，分別加入秦皮甲素 3.0 mg，並按檢品溶液製備方法操作測定。
2. 取已知秦皮乙素含量的秦皮藥材粉末 5 份，每份準確稱取約 0.25 g，分別加入秦皮乙素 0.3 mg，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 $5C_{18}$-AR-II Column (250 × 4.6 mm, 5 m)
2. 檢測波長：UV 334 nm
3. 流速：1.0 mL/min
4. 管柱溫度：35 °C
5. 注入量：10 µL
6. 移動相：

時間(min)	乙腈(%)	0.1%磷酸(v/v, %)
0	8	92
30	8	92

（十二）臺灣市售秦皮藥材含量測定

取 10 批市售秦皮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 公式計算樣品秦皮甲素與秦皮乙素的百分比含量。

（十三）秦皮藥材檢品之 UPLC 分析條件

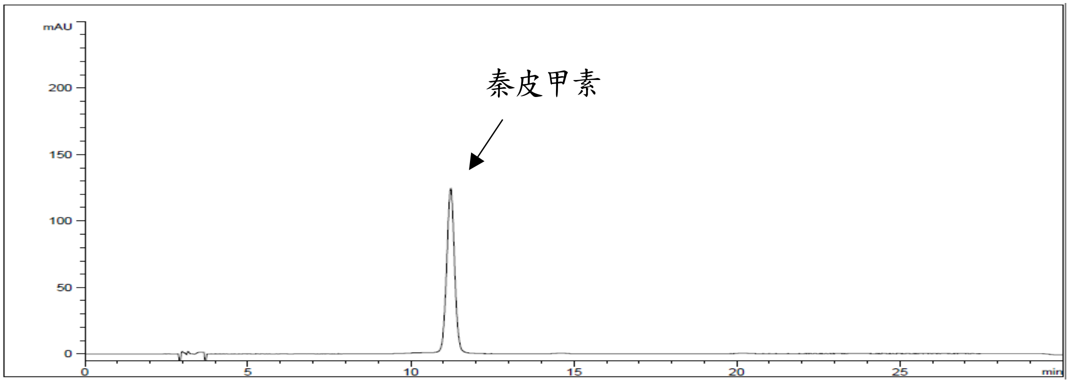
1. 層析管：Waters ACQUITY UPLC® BEH C18 Column (100 x 2.1 mm, 1.7 μm)
2. 檢測波長：UV 334 nm
3. 流速：0.4 mL/min
4. 管柱溫度：35 °C
5. 注入量：1 μL
6. 移動相：

時間(min)	乙腈(%)	0.1%磷酸(v/v, %)
0	8	92
10	8	92

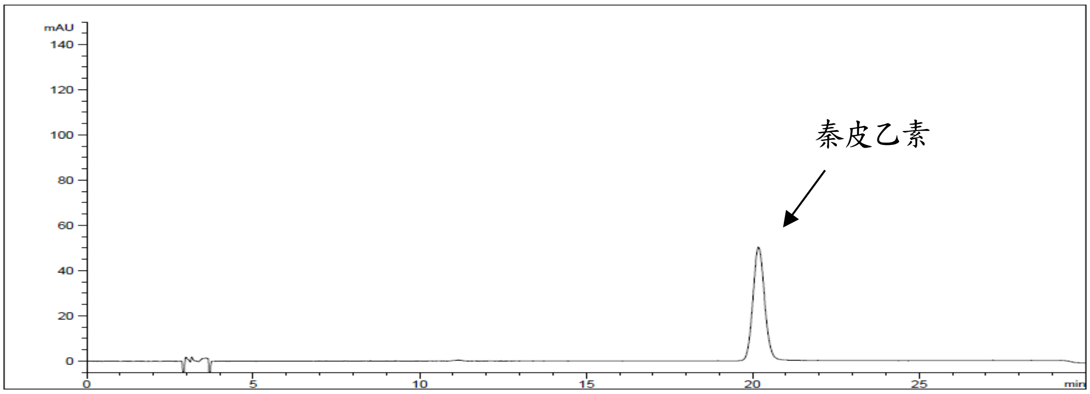
五、結果

（一）標準品秦皮甲素與秦皮乙素之 HPLC 層析

於滯留時間 11.2 分鐘處顯示秦皮甲素標準品波峰(圖一)。於滯留時間 20.2 分鐘處顯示秦皮乙素標準品波峰(圖二)。



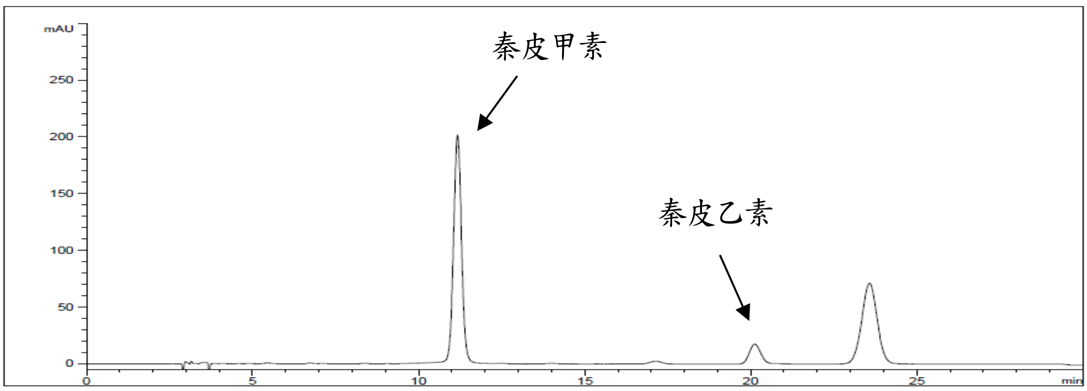
圖一、秦皮甲素標準品溶液之 HPLC 層析圖



圖二、秦皮乙素標準品溶液之 HPLC 層析圖

（二）市售秦皮藥材檢品之 HPLC 層析

於滯留時間 11.2 與 20.2 分鐘處顯示秦皮藥材檢品中秦皮甲素與秦皮乙素波峰(圖三)。秦皮甲素分離率(*R*)為 12.0，拖尾因子(*T*)為 1.0；秦皮乙素分離率(*R*)為 20.1，拖尾因子(*T*)為 1.1，均在系統適用性要求內。



圖三、市售秦皮藥材檢品之 HPLC 層析圖

表一、秦皮甲素與秦皮乙素之分離率與拖尾因子

	秦皮甲素	秦皮乙素
分離率	12.0	20.1
拖尾因子	1.0	1.1

（三）最佳萃取溶媒評估

以 75%甲醇為溶媒時，每克藥材重量所得秦皮甲素與秦皮乙素的波峰面積最大，顯示 75%甲醇為最佳萃取溶媒。

表二、不同萃取溶媒評估

溶媒	秦皮甲素波峰面積	秦皮乙素波峰面積	最佳萃取
甲醇	1256.5	633.4	
75%甲醇	1959.5	698.9	√
50%甲醇	1768.1	630.9	
乙醇	467.4	366.0	
75%乙醇	1343.7	680.3	
50%乙醇	1814.1	698.0	

（四）最佳萃取次數評估

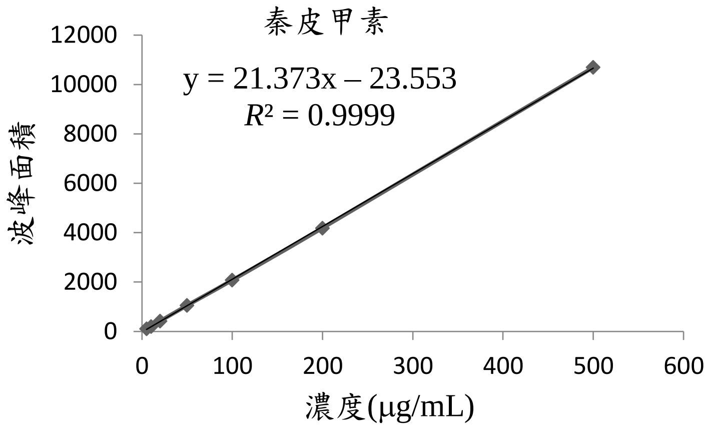
結果顯示萃取 2 次基本上已將秦皮甲素與秦皮乙素萃取完全(萃取率大於 98%)。

表三、秦皮藥材檢品萃取次數評估

75%甲醇	秦皮甲素波峰面積	秦皮乙素波峰面積
第 1 次	2047.1	746.0
第 2 次	197.5	65.0
第 3 次	N.D.	N.D.

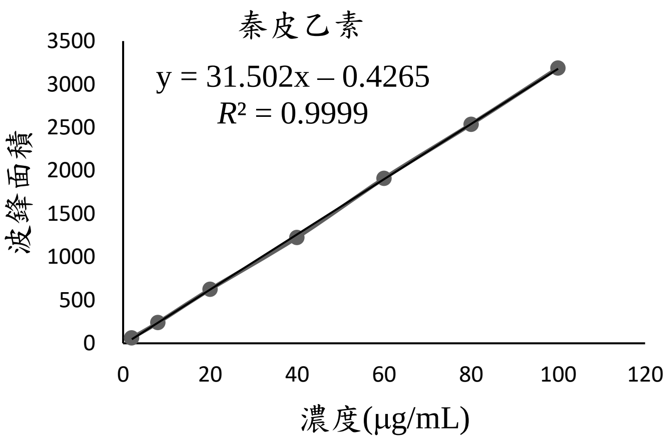
（五）標準品秦皮甲素與秦皮乙素檢量線

1. 經不同濃度秦皮甲素(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 $y = 21.373x - 23.553$ ，$R^2 = 0.9999$，顯示濃度在 5.0–500 μg/mL 有良好的線性關係(圖四)。



圖四、秦皮甲素之檢量線圖

2. 經不同濃度氧化秦皮乙素(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 = 31.502x – 0.4265，R^2 = 0.9999，顯示濃度在 2.0–100 μg/mL 有良好的線性關係(圖五)。



圖五、秦皮乙素之檢量線圖

表四、秦皮甲素與秦皮乙素之檢量線方程式

對照標準品	濃度(μg/mL)	線性回歸方程式	R^2
秦皮甲素	5.0–500	y = 21.373x – 23.553	0.9999
秦皮乙素	2.0–100	y = 31.502x – 0.4265	0.9999

（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，秦皮甲素與秦皮乙素精密度之相對標準差分別為 0.25%與 0.31%，均在系統適用性要求內。

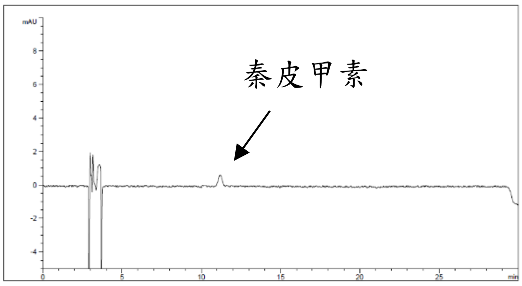
（七）重複性與穩定性試驗

實驗結果顯示，利用 HPLC 定量條件的重複性良好，秦皮甲素與秦皮乙素重複性之相對標準差分別為 0.46%與 1.96%，均在系統適用性要求內。秦皮甲素與秦皮乙素在 24 小時內穩定，穩定性相對標準差分別為 0.41%與 1.19%，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。

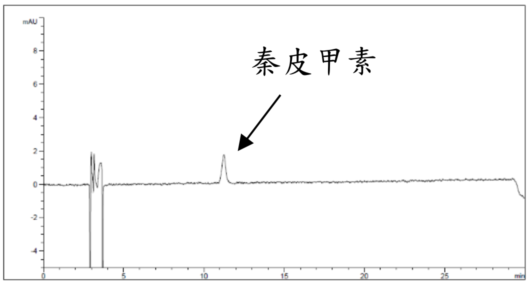
（八）偵測極限與定量極限試驗

秦皮甲素偵測極限為 0.5 µg/mL (圖六)，定量極限為 1.0 µg/mL (圖七)。

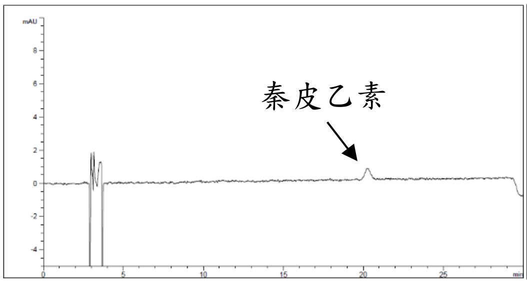
秦皮乙素偵測極限為 0.5 µg/mL (圖八)，定量極限為 1.0 µg/mL (圖九)。



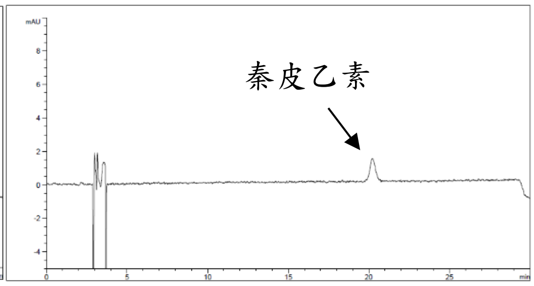
圖六、秦皮甲素之偵測極限層析圖



圖七、秦皮甲素之定量極限層析圖



圖八、秦皮乙素之偵測極限層析



圖九、秦皮乙素之定量極限層析圖

表五、各項檢驗分析

檢測項目	秦皮甲素		秦皮乙素	
	濃度	R.S.D. (%)	濃度	R.S.D. (%)
精密度 (n=5)	100 µg/mL	0.25	40 µg/mL	0.31
重複性 (n=5)	檢品溶液(No.5)	0.46	檢品溶液(No.5)	1.96
穩定性 (n=5)	檢品溶液(No.5)	0.41	檢品溶液(No.5)	1.19
偵測極限 (n=1)	0.5 µg/mL	-	0.5 µg/mL	-
定量極限 (n=1)	1.0 µg/mL	-	1.0 µg/mL	-

（九）添加回收率試驗

秦皮甲素平均添加回收率為 93.3%，相對標準偏差為 1.13% (表六)。秦皮乙素平均添加回收率為 106.6%，相對標準偏差為 0.87% (表七)。

表六、秦皮甲素添加回收率

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	0.250	3.841	3.0	6.635	93.13	93.34	1.13
2	0.250	3.841	3.0	6.624	92.77		
3	0.251	3.841	3.0	6.692	95.03		
4	0.250	3.841	3.0	6.598	91.90		
5	0.251	3.841	3.0	6.657	93.87		

表七、秦皮乙素添加回收率

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	0.250	0.321	0.3	0.640	106.33	106.6	0.87
2	0.250	0.321	0.3	0.641	106.67		
3	0.251	0.321	0.3	0.646	108.33		
4	0.250	0.321	0.3	0.639	106.00		
5	0.251	0.321	0.3	0.638	105.67		

（十）臺灣市售秦皮藥材含量測定

10 批秦皮藥材之含量測定結果(乾燥品)如表八所示，秦皮甲素的含量為 0.825–1.836%，秦皮乙素的含量為 0.095–0.780%。秦皮甲素與秦皮乙素的總含量為 1.056–2.023%，建議秦皮藥材指標成分秦皮甲素與秦皮乙素的總含量不得少於 1.0%。理論板數按秦皮甲素波峰計算應不低於 5000 (實際值為 10000)，秦皮乙素波峰計算應不低於 5000 (實際值為 16000)。

表八、臺灣市售秦皮藥材檢品之秦皮甲素與秦皮乙素的含量

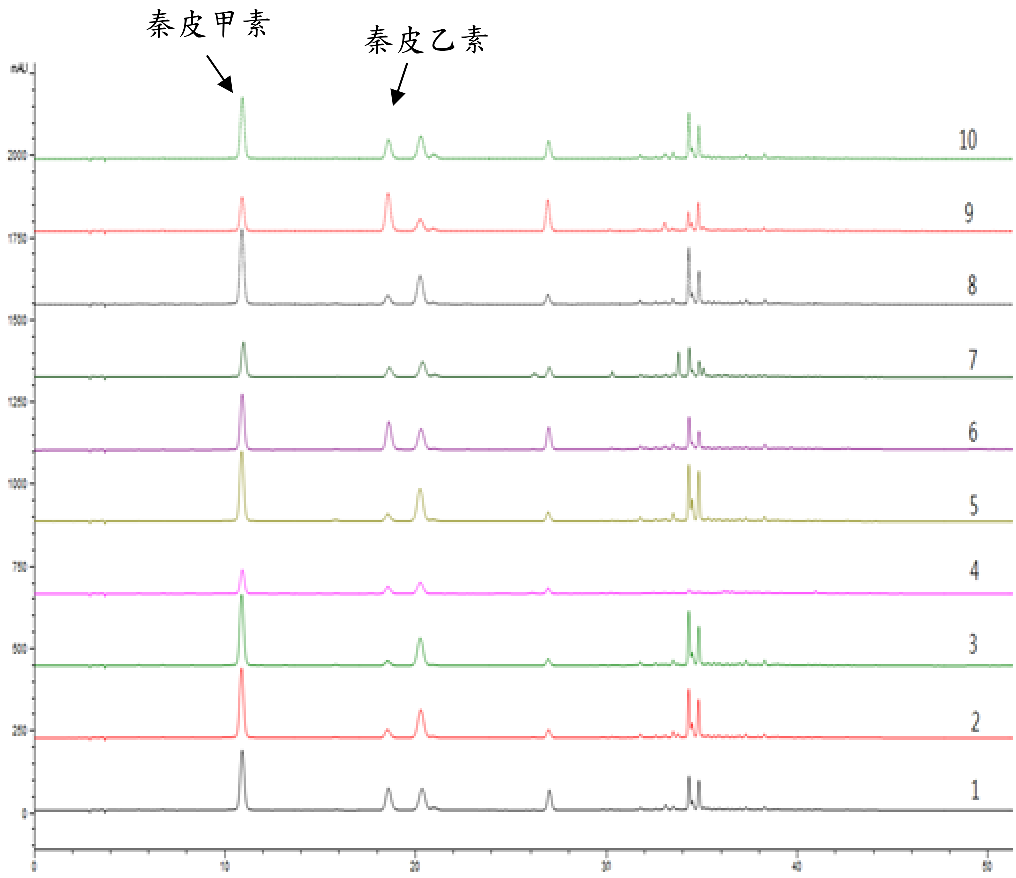
藥材編號 (No.)	秦皮甲素含量 (%)	秦皮乙素含量 (%)	秦皮甲素及秦皮乙素總含量(%)
1 (CE)	1.464	0.468	1.932
2 (CH)	1.725	0.166	1.891
3 (NE)	1.754	0.095	1.849
4 (NO)	1.679	0.099	1.778
5 (SA)	1.702	0.141	1.843
6 (SC)	1.367	0.596	1.963
7 (SUB)	0.859	0.197	1.056
8 (SUC)	1.836	0.187	2.023
9 (SK-1)	0.825	0.780	1.605
10 (SU2-C)	1.501	0.403	1.904
平均值±S.D.	1.471±0.343	0.313±0.224	1.784±0.266

（十一）秦皮藥材之 HPLC 指紋圖譜的建立

取 10 批市售秦皮藥材檢品溶液各 10 μL 進樣，進行 HPLC 指紋圖譜的測定。

1. 層析管：COSMOSIL 5C_{18}-AR-II Column (250 × 4.6 mm, 5 m)
2. 檢測波長：UV 334 nm
3. 流速：1.0 mL/min
4. 管柱溫度：35 °C
5. 注入量：10 μL
6. 移動相：

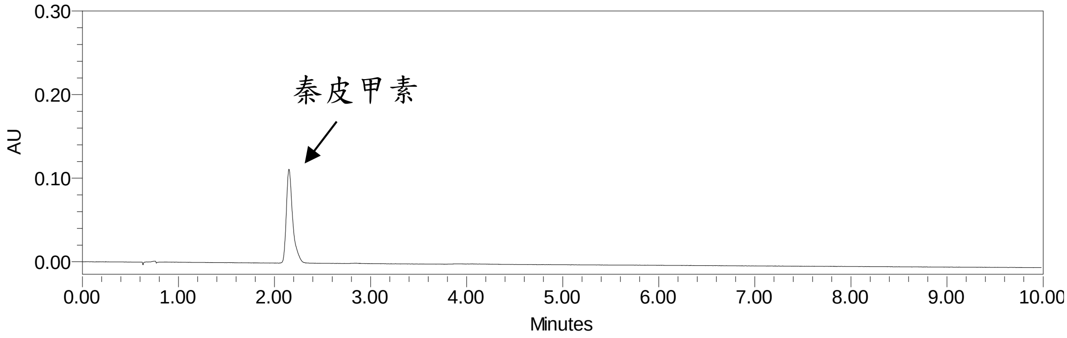
時間(min)	乙腈(%)	0.1%磷酸(v/v, %)
0	8	92
20	10	90
45	40	60
50	100	0



圖十、10 批秦皮藥材之 HPLC 指紋圖譜

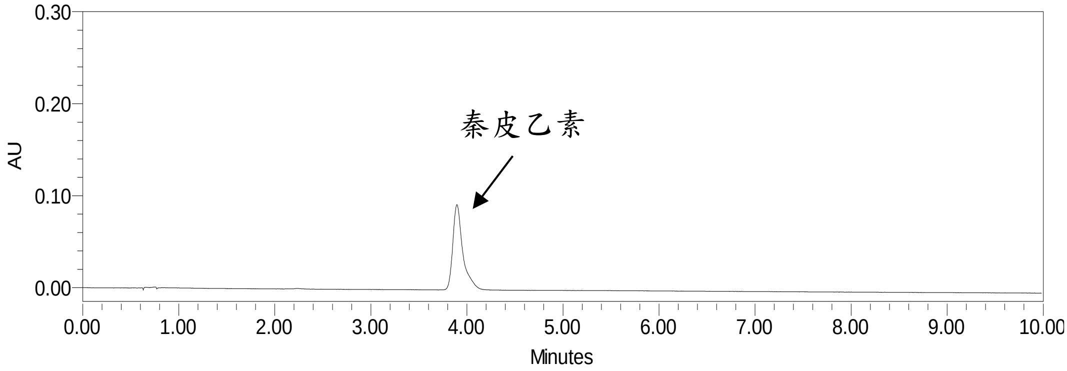
（十二）標準品秦皮甲素與秦皮乙素之 UPLC 層析

於滯留時間 2.15 分鐘處顯示秦皮甲素標準品波峰(圖十一)。



圖十一、秦皮甲素標準品溶液之 UPLC 層析圖

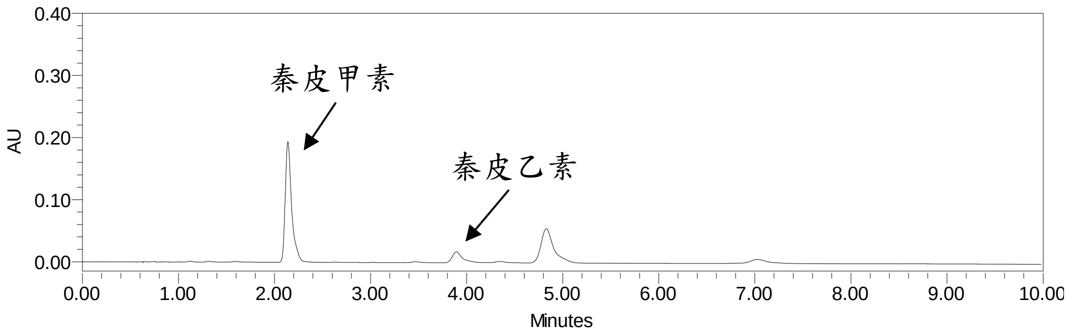
於滯留時間 3.89 分鐘處顯示秦皮乙素標準品波峰(圖十二)。



圖十二、秦皮乙素標準品溶液之 UPLC 層析圖

（十三）市售秦皮藥材檢品之 UPLC 層析

於滯留時間 2.13 與 3.89 分鐘處顯示秦皮藥材檢品中秦皮甲素與秦皮乙素波峰(圖十三)。

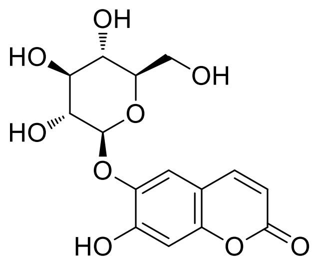


圖十三、市售秦皮藥材檢品之 UPLC 層析圖

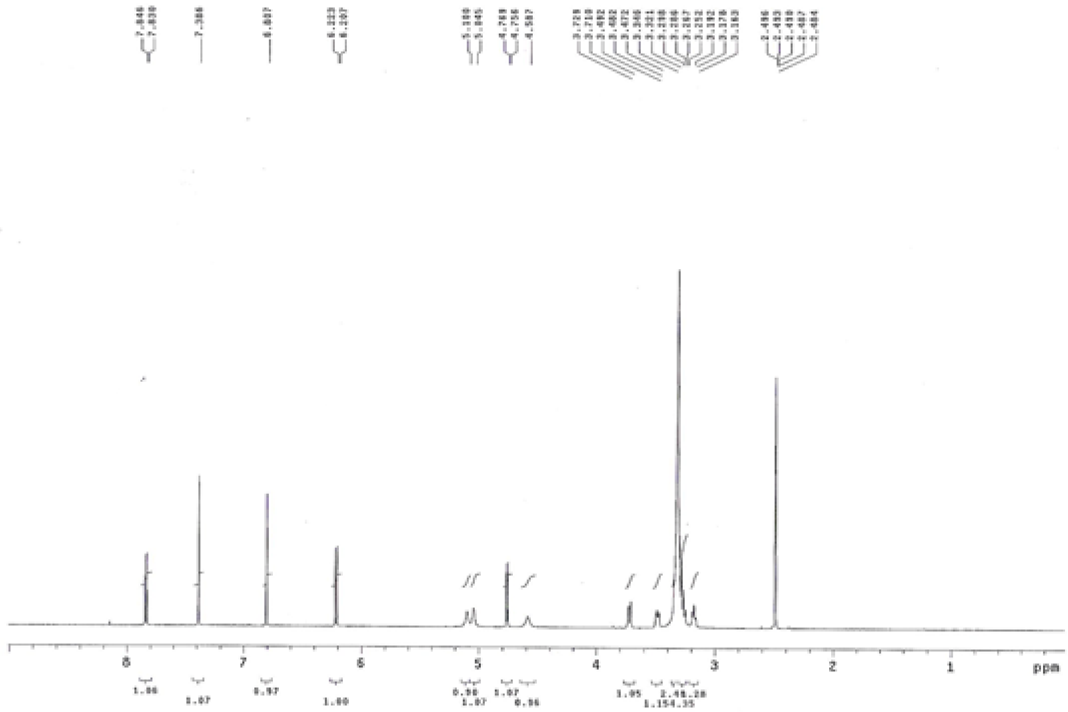
（十四）秦皮甲素的分子式、分子量與熔點

分子式：$C_{15}H_{16}O_9$；分子量：340.28；熔點：203–204 °C；白色粉末。

（十五）秦皮甲素的結構

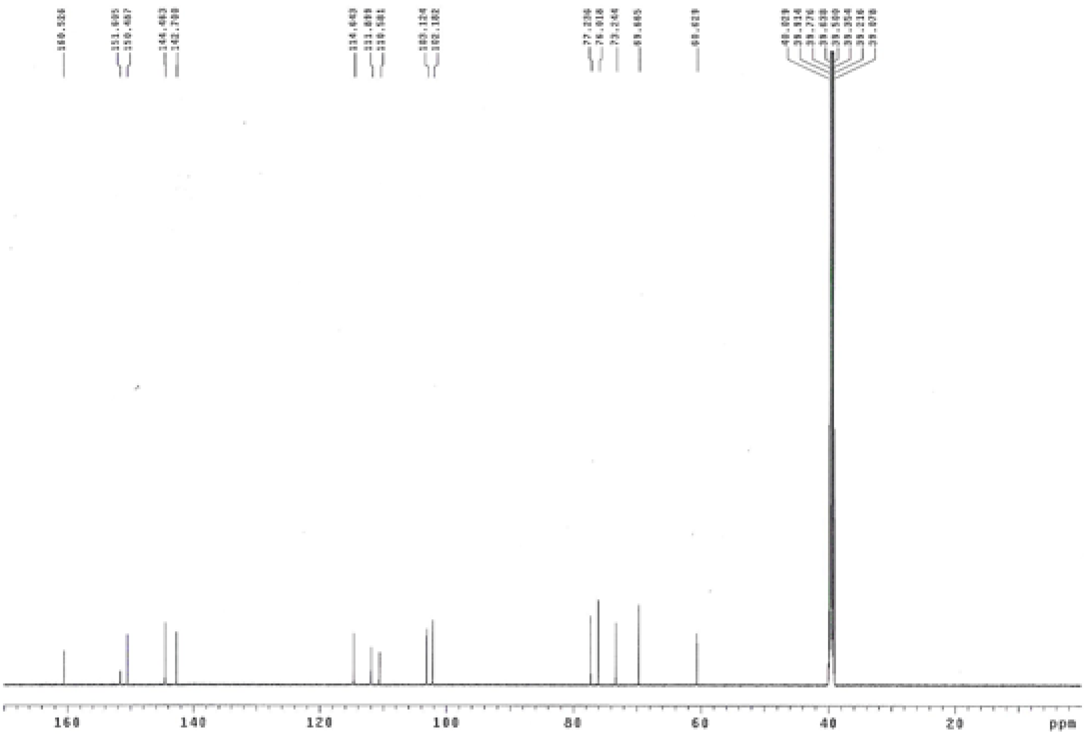


（十六）秦皮甲素的 ^1H NMR 圖譜



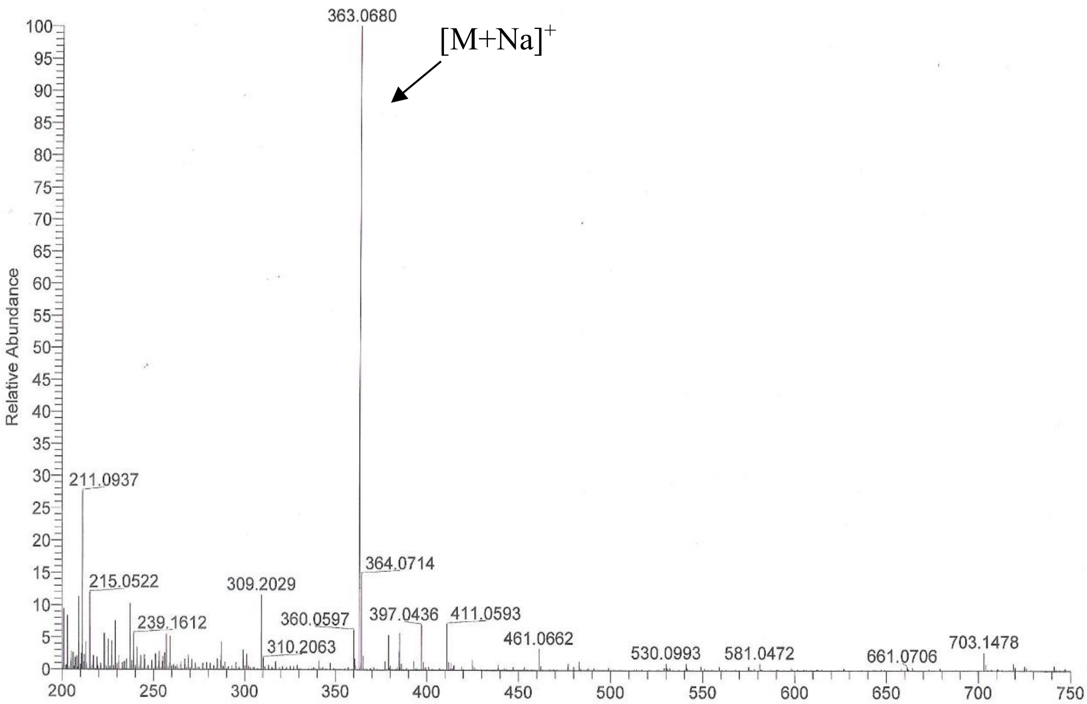
圖十四、秦皮甲素的 ^1H NMR 圖譜(DMSO-d_6)

（十七）秦皮甲素的 ^{13}C NMR 圖譜



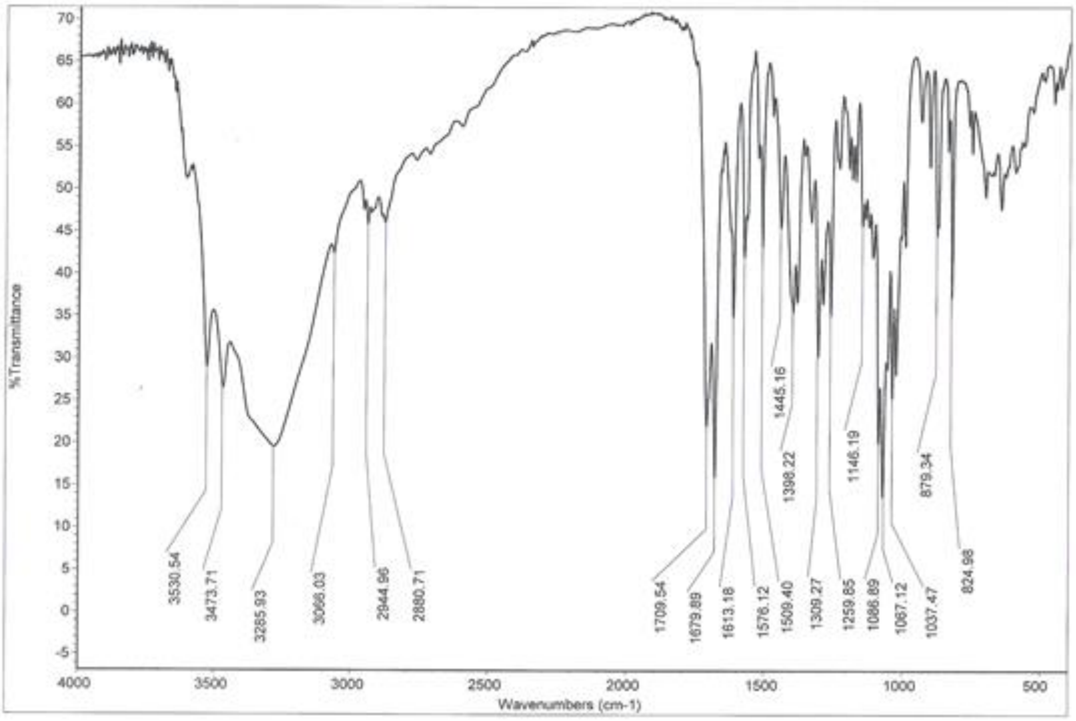
圖十五、秦皮甲素的 ^{13}C NMR 圖譜(DMSO-d_6)

（十八）秦皮甲素的 ESI-MS 圖譜



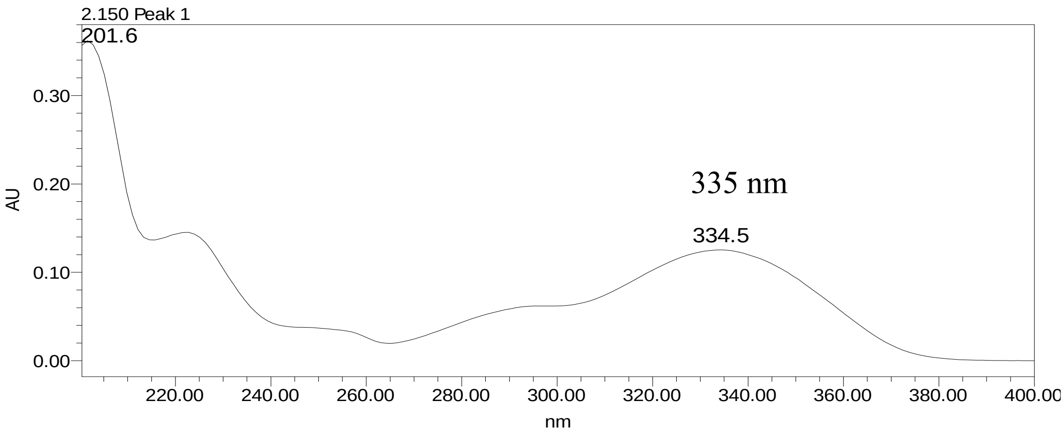
圖十六、秦皮甲素的 ESI-MS 圖譜

（十九）秦皮甲素的 FTIR 圖譜



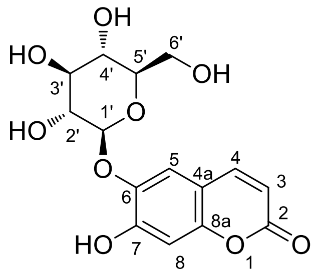
圖十七、秦皮甲素的 FTIR 圖譜

（二十）秦皮甲素的 UV 圖譜



圖十八、秦皮甲素的 UV 圖譜

（二十一）秦皮甲素的氫、碳化學位移



秦皮甲素

表九、秦皮甲素氫、碳化學位移(DMSO-d_6)[a]

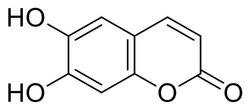
position	$_{\mathrm{H}}$ (600 MHz)	$_{\mathrm{C}}$ (150 MHz)
2	-	160.5
3	6.22 (d, 9.6)	111.9
4	7.84 (d, 9.6)	144.5
4a	-	110.6
5	7.39 (s)	114.6
6	-	142.7
7	-	151.6
8	6.81 (s)	103.1
8a	-	150.5
1’	4.76 (d, 7.8)	102.2
2’	3.25–3.35 (m)	73.2
3’	3.25–3.35 (m)	76.0
4’	3.18 (t, 8.4)	69.7
5’	3.25–3.35 (m)	77.2
6’	3.48 (dd, 12.0, 6.0), 3.72 (d, 12.0)	60.6

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

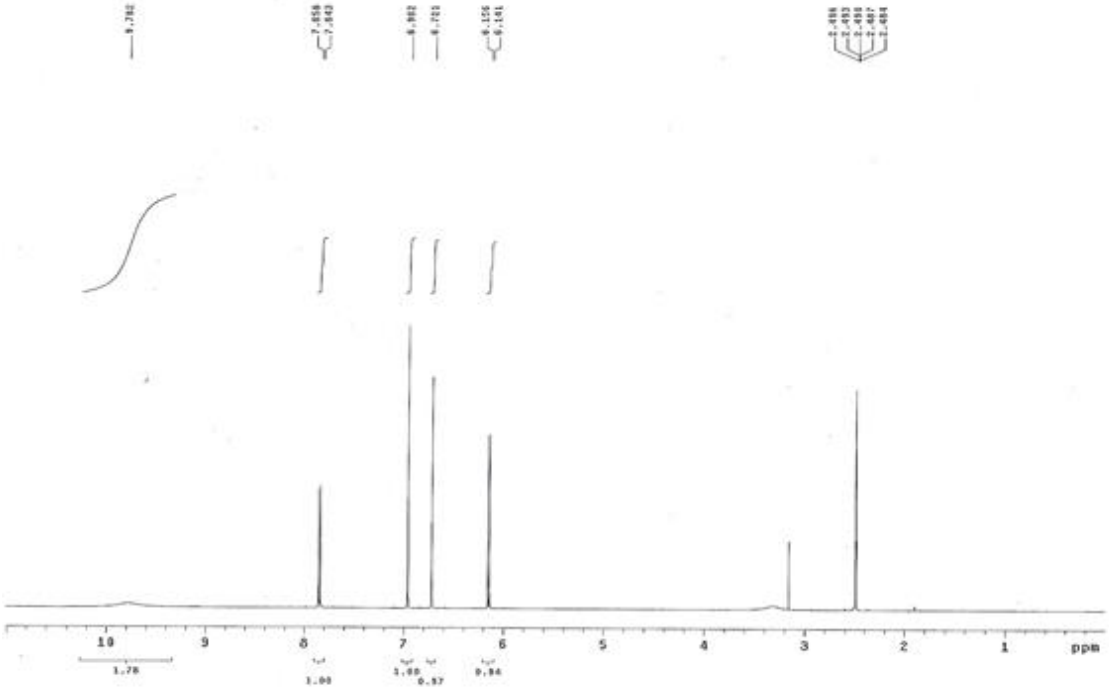
（二十二）秦皮乙素的分子式、分子量與熔點

分子式：$C_9H_6O_4$；分子量：178.14；熔點：271-272 °C；黃色粉末。

（二十三）秦皮乙素的結構

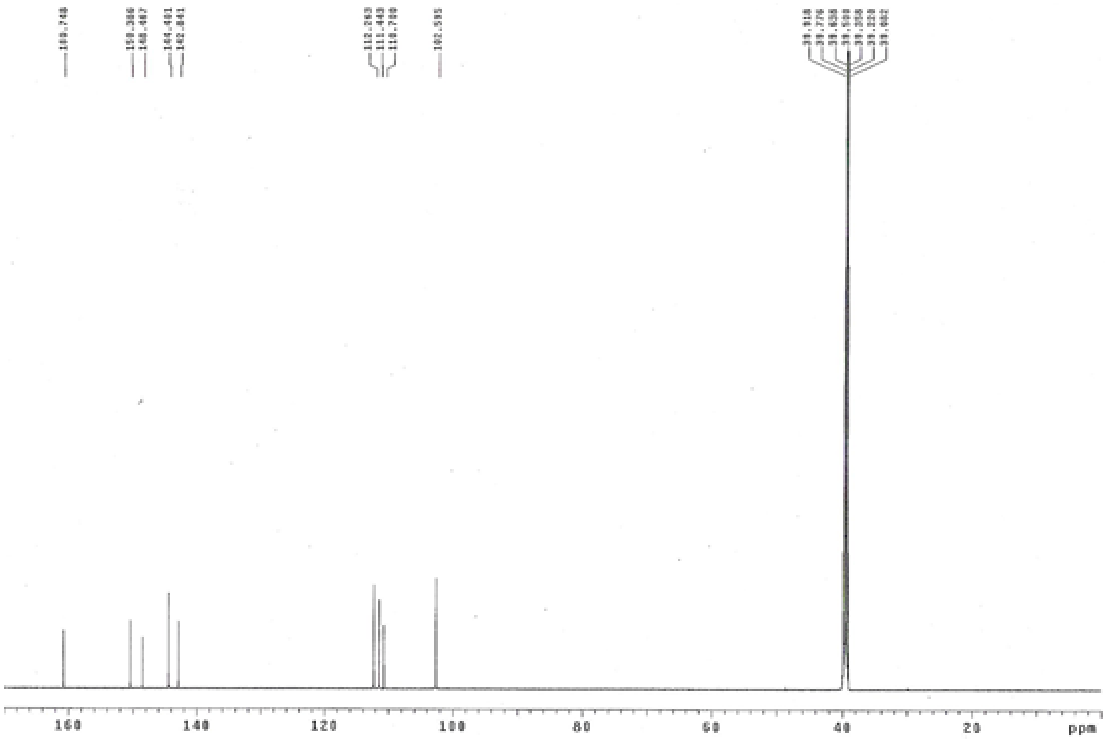


（二十四）秦皮乙素的 ^{1}H NMR 圖譜



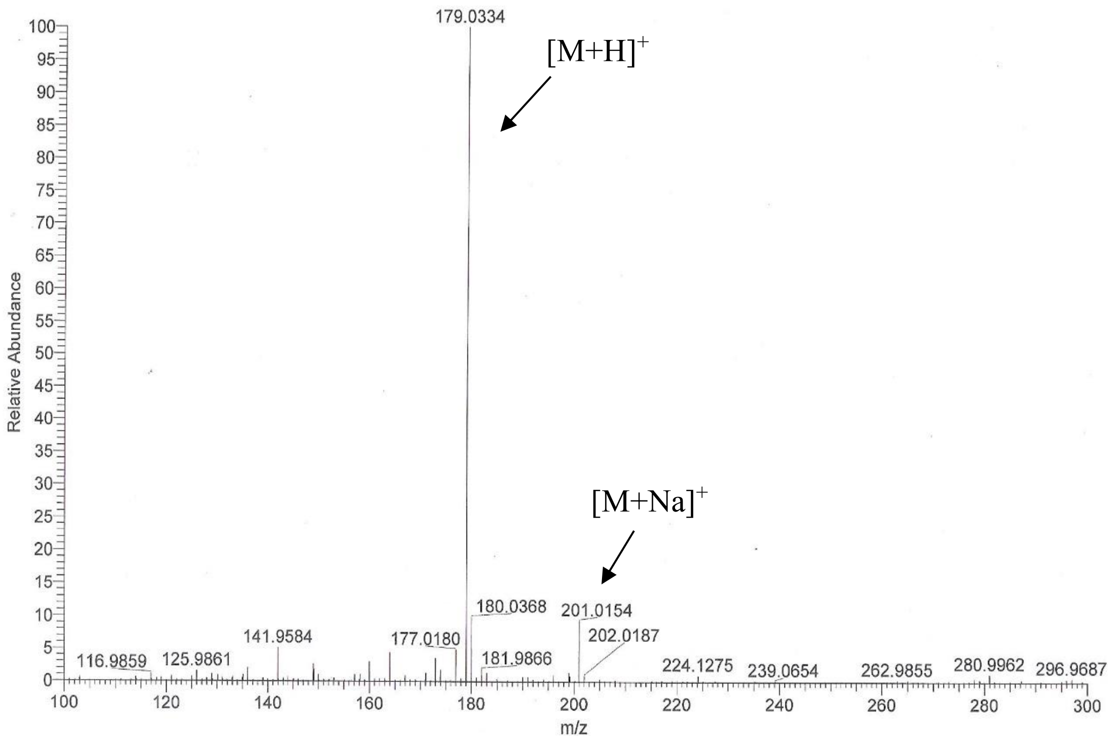
圖十九、秦皮乙素的 ^{1}H NMR 圖譜(DMSO-d_6)

（二十五）秦皮乙素的 ^{13}C NMR 圖譜



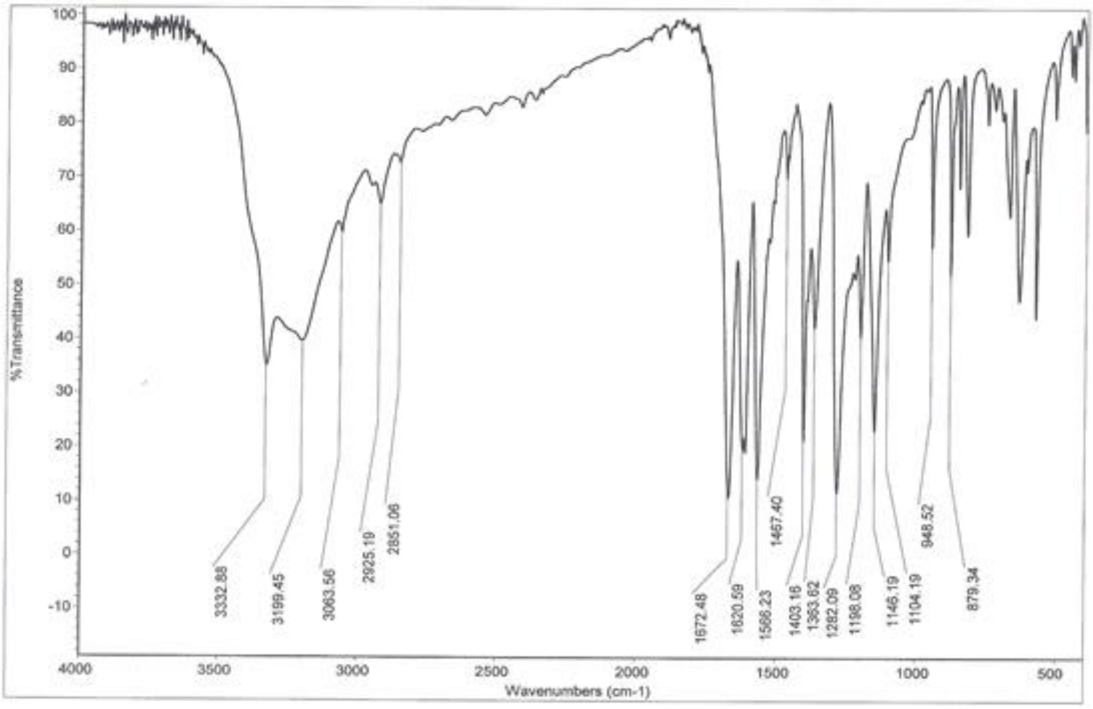
圖二十、秦皮乙素的 ^{13}C NMR 圖譜(DMSO-d_6)

（二十六）秦皮乙素的 ESI -MS 圖譜



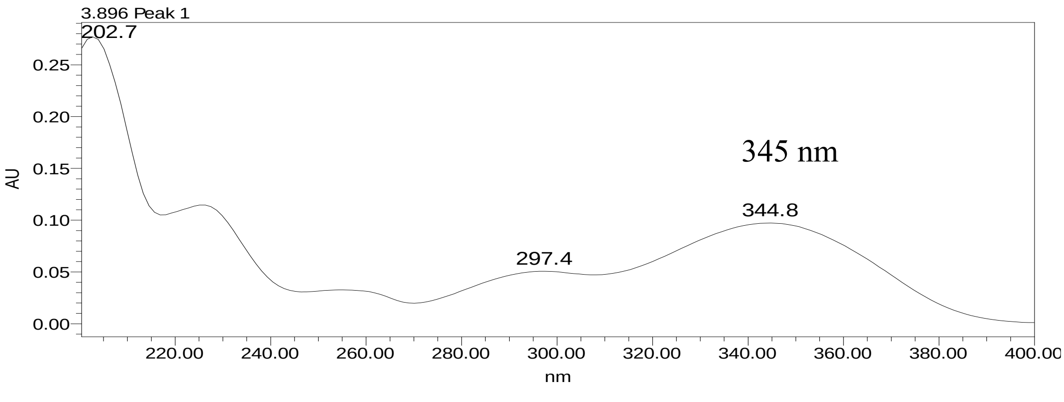
圖二十一、秦皮乙素的 ESI-MS 圖譜

（二十七）秦皮乙素的 FTIR 圖譜



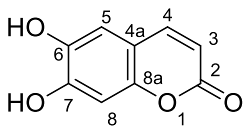
圖二十二、秦皮乙素的 FTIR 圖譜

（二十八）秦皮乙素的 UV 圖譜



圖二十三、秦皮乙素的 UV 圖譜

（二十九）秦皮乙素的氫、碳化學位移



秦皮乙素

表十、秦皮乙素氫、碳化學位移(DMSO-d_6)[a]

position	$_{H}$ (600 MHz)	$_{C}$ (150 MHz)
2	-	160.7
3	6.15 (d, 9.0)	111.4
4	7.85 (d, 9.0)	144.4
4a	-	110.7
5	6.96 (s)	112.3
6	-	142.8
7	-	150.4
8	6.72 (s)	102.6
8a	-	148.5

[a](Multiplicity, J in Hz) in ppm.

秦皮 TLC

生藥名：FRAXINI CORTEX

英文名：Ash Bark

基　原：本品為木犀科 Oleaceae 植物苦櫪白蠟樹 *Fraxinus rhynchophylla* Hance 之乾燥枝皮及幹皮。

一、方法

(一)	檢品溶液	【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版 2021》✓ ──取本品粉末 1.0 g，加甲醇 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，濾液作為檢品溶液。 【萃取方法 2】《中華人民共和國藥典 2020》 ──取本品粉末 1.0 g，加甲醇 10 mL，加熱迴流 10 分鐘，放冷，過濾，濾液作為檢品溶液。 【萃取方法 3】《香港中藥材標準第六冊》 ──取本品粉末 0.1 g，加乙醇 10 mL，超音波振盪 30 分鐘，過濾，濾液作為檢品溶液。
(二)	對照藥材溶液	取秦皮甲素(Aesculin)和秦皮乙素(Aesculetin)對照標準品，分別加甲醇製成每 1 mL 含 0.5 mg 的溶液，作為對照標準品溶液。
(三)	薄層板	HPTLC silica gel 60 F_{254}，10 cm × 10 cm、20 cm × 10 cm
(四)	展開劑	【展開劑 1】《臺灣中藥典第四版 2021》 ──二氯甲烷：甲醇：甲酸 (6：1：1) 【展開劑 2】《中華人民共和國藥典 2020》 ──二氯甲烷：甲醇：甲酸 (6：1：0.5) 【展開劑 3】《香港中藥材標準第六冊》 ──二氯甲烷：甲醇：甲酸 (8：1：0.5) 【展開劑 4】(自行開發) ✓ ──甲苯：乙酸乙酯：乙醇：甲酸 (5：5：4：1)
(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	風乾後，置於主波長 365 nm 之紫外燈照射下檢視。

二、萃法選擇及濃度測試

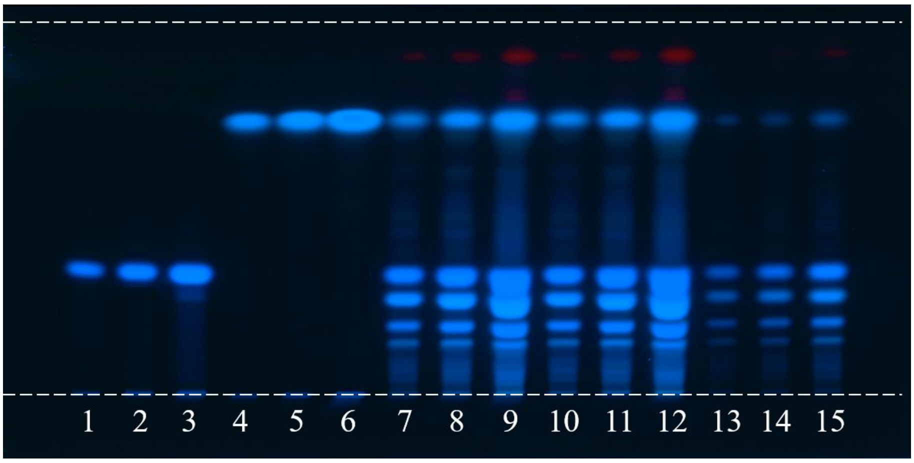
實驗日期：111/08/30

相對溼度(RH)：72%

溫度(RT)：25.4 ℃

【展開劑 4】(自行開發)──甲苯：乙酸乙酯：乙醇：甲酸 (5：5：4：1)

─HPTLC 紫外光(365 nm)檢出



編號	名稱	點注量
1，2，3	秦皮甲素(0.5 mg/mL)	1，2，5 μL
4，5，6	秦皮乙素(0.5 mg/mL)	1，2，5 μL
7，8，9	檢品溶液 10【萃取方法 1】	1，2，5 μL
10，11，12	檢品溶液 10【萃取方法 2】	1，2，5 μL
13，14，15	檢品溶液 10【萃取方法 3】	1，2，5 μL

建議萃法：3 種萃法之檢品溶液中皆有分離與檢出標準品秦皮甲素與秦皮乙素，因方法簡便，濃度適中，故維持臺灣中藥典【萃取方法 1】。

建議點注量：秦皮甲素 2 μL，秦皮乙素 2 μL，檢品溶液【萃取方法 1】2 μL。

三、溶媒系統選擇

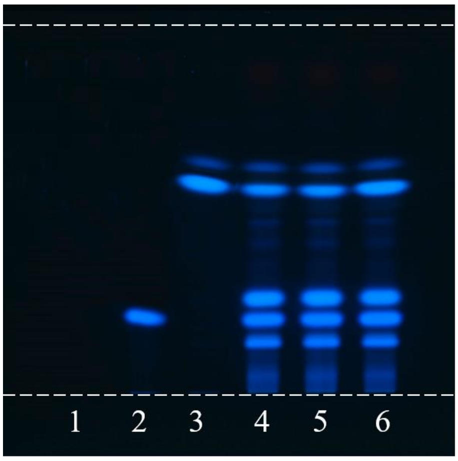
實驗日期：111/08/30

相對溼度(RH)：72%

溫度(RT)：25.4 ℃

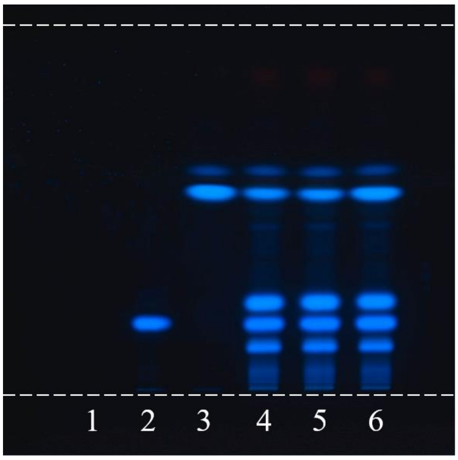
【展開劑 1】《臺灣中藥典第四版 2021》──二氯甲烷：甲醇：甲酸 (6：1：1)

【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版 2021》──HPTLC 紫外光(365 nm)檢出(秦皮甲素 R_f 值為 0.21，秦皮乙素 R_f 值為 0.60)

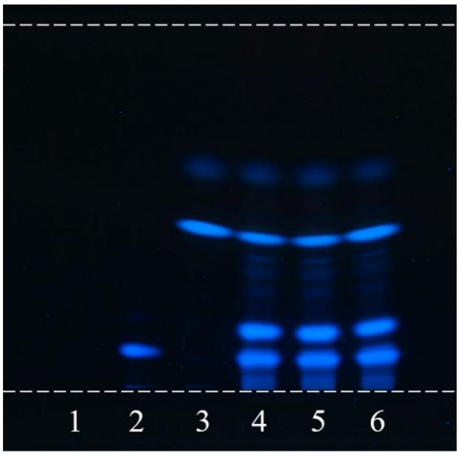


【展開劑 2】《中華人民共和國藥典 2020》──二氯甲烷：甲醇：甲酸 (6：1：0.5)

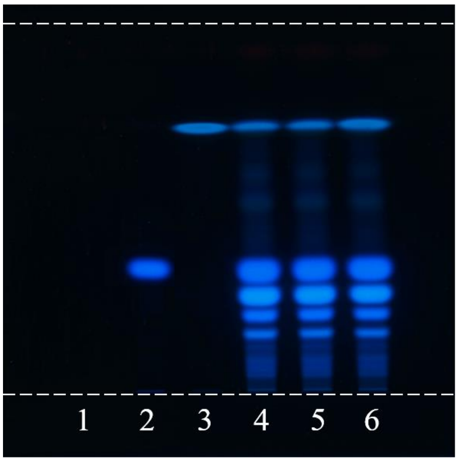
【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版 2021》──HPTLC 紫外光(365 nm)檢出(秦皮甲素 R_f 值為 0.19，秦皮乙素 R_f 值為 0.55)



【展開劑 3】《香港中藥材標準第六冊》──二氯甲烷：甲醇：甲酸(8：1：0.5)
【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版 2021》──HPTLC 紫外光(254 nm)檢出(秦皮甲素 R_f值為 0.09，秦皮乙素 R_f值為 0.40)



【展開劑 4】(自行開發)──甲苯：乙酸乙酯：乙醇：甲酸(5：5：4：1) ✓
【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版 2021》──HPTLC 紫外光(254 nm)檢出(秦皮甲素 R_f值為 0.33，秦皮乙素 R_f值為 0.72)



1：Blank
2：秦皮甲素
3：秦皮乙素
4，5：檢品溶液 10
6：Spike

建議溶媒系統：以【萃取方法 1】方式，四種展開劑皆可分離秦皮甲素及秦皮乙素，其中自行開發之【展開劑 4】因無使用含氯溶媒，且 R_f值適中，故採用【展開劑 4】。

四、觀察方式選擇

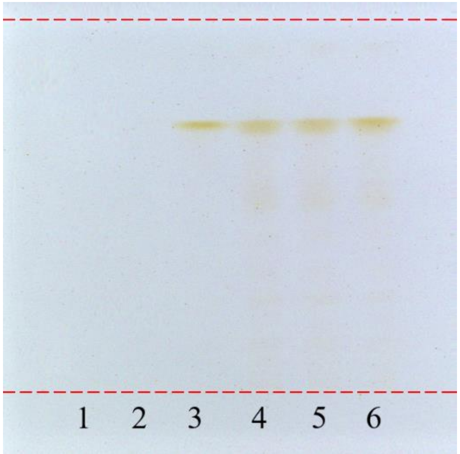
實驗日期：111/08/30

相對溼度(RH)：72%

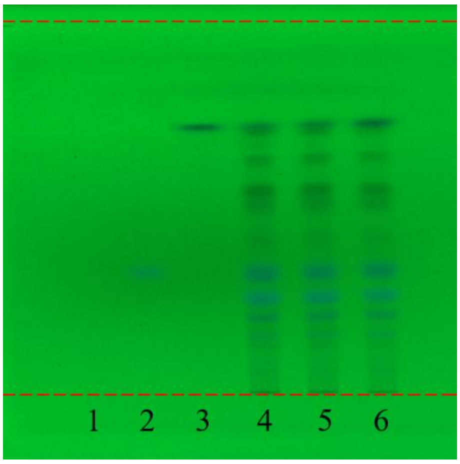
溫度(RT)：25.4 ℃

【展開劑 4】(自行開發)──甲苯：乙酸乙酯：乙醇：甲酸 (5：5：4：1)

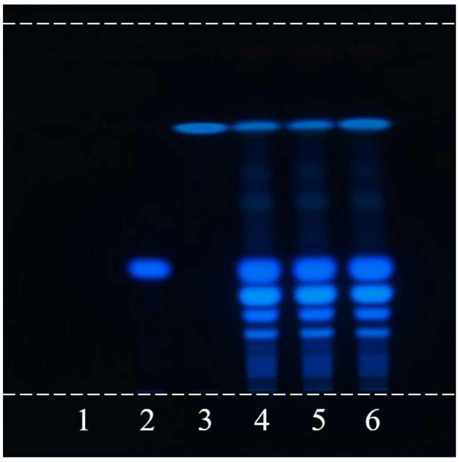
【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版 2021》─HPTLC 可見光檢出



【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版 2021》─HPTLC 紫外光(254 nm)檢出



【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版 2021》─HPTLC 紫外光(365 nm)檢出 ✓



1：Blank

2：秦皮甲素

3：秦皮乙素

4，5：檢品溶液 10

6：Spike

建議觀察方式：於紫外光(365 nm)下檢視，顯示出較紫外光(254 nm)有較明顯之秦皮甲素及秦皮乙素對照標準品斑點。

五、十批秦皮藥材樣品檢測

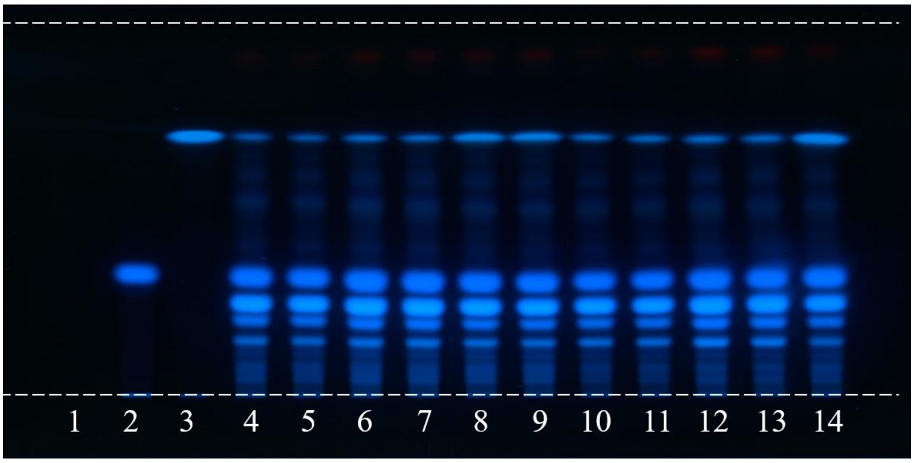
實驗日期：111/08/30

相對溼度(RH)：72%

溫度(RT)：25.4 ℃

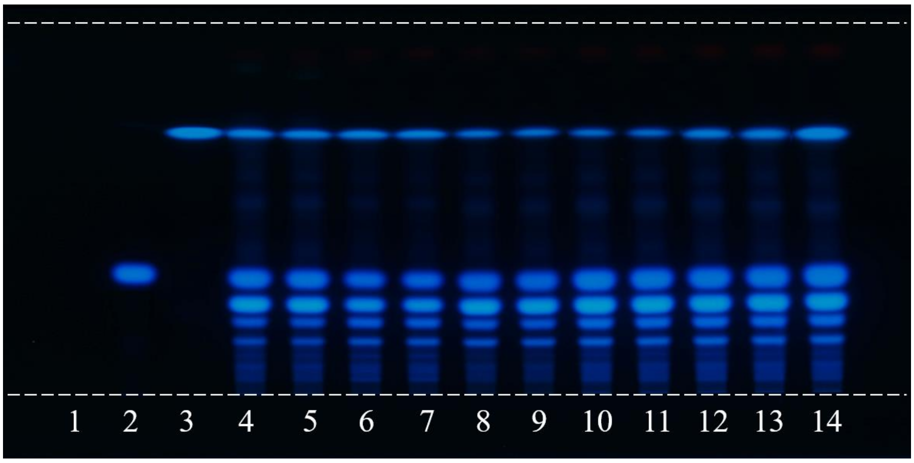
【展開劑 4】(自行開發)──甲苯：乙酸乙酯：乙醇：甲酸 (5：5：4：1)

【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版 2021》──HPTLC 紫外光(365 nm)檢出



1	Blank	8，9	檢品溶液 3 (CE)
2	秦皮甲素(0.5 mg/mL)	10，11	檢品溶液 4 (CH)
3	秦皮乙素(0.5 mg/mL)	12，13	檢品溶液 5 (SA)
4，5	檢品溶液 1 (NE)	14	Spike (檢品溶液 10)
6，7	檢品溶液 2 (NO)		

【展開劑 4】(自行開發)──甲苯：乙酸乙酯：乙醇：甲酸 (5：5：4：1)
【萃取方法 1】《臺灣中藥典第四版 2021》──HPTLC 紫外光(365 nm)檢出



1	Blank	8，9	檢品溶液 8 (SUB)
2	秦皮甲素(0.5 mg/mL)	10，11	檢品溶液 9 (SUC)
3	秦皮乙素(0.5 mg/mL)	12，13	檢品溶液 10 (SU2C)
4，5	檢品溶液 6 (SC)	14	Spike (檢品溶液 10)
6，7	檢品溶液 7(SK1)		

結論與建議：以【萃取方法 1】及【展開劑 4】方式，分離與檢出秦皮甲素及秦皮乙素較佳，以紫外光(365 nm)下檢視較佳。