

中藥炮炙之研究（二）

國立中國醫藥研究所

周正仁

中藥炮炙之研究（二）

周正仁⁺ 蔡東湖⁺ 林麗純⁺ 陳建志⁺ 陳介甫⁺

⁺國立中國醫藥研究所 國立陽明醫學院藥理科暨研究所

摘 要

本研究延續去年計畫，繼續對市售中藥（延胡索、吳茱萸、甘草、芍藥、玄參、苦參）及其炮製品作指標成分含量變化的探討。

延胡索，分別以單、酒、醋炒來處理，由 HPLC 檢視其指標成份 tetrahydropalmatine (THP) 及 corydaline (Cor) 的含量，發現此三種炮炙方法對 THP 及 Cor. 含量均有負面影響特別是酒炒，THP 降低為原來的 0.22 倍，Cor. 為 0.26 倍，其次為單炒（THP 為 0.38 倍，Cor. 為 0.65 倍），醋炒（THP 為 0.56 倍，Cor. 為 0.60 倍）。

吳茱萸分別以單、酒、醋、炙炒等方法來炮炙，就指標成分 Dehydroevodiamine (DeHE) 而言，酒炒降低其含量為原來的 1/2，而醋炒處理後的 DeHE 約可保持原有的 93%，單炒、酒炒居中約 67%。就 evodiamine, rutaecarpine 而言，四種炮炙方法差異不大，約維持在 70~85% 之間。

甘草以蜜炙來處理，指標成分 glycyrrhizin 含量降為原來的 72%。

白芍經單炒、酒炒及焦炒等方法處理，其中指標成分 paeoniflorin 因焦炒而含量遽降為原來的 17%，而單炒、酒炒處理後，paeoniflorin 含量分別為原來的 73% 及 45%。另一指標成分 paeonol，在此次購得的白芍中，含量相當少，故其炮炙品的 paeonol 變化更是難以偵測。

玄參以鹽水炒、鹽水煮，及蒸來處理，其指標成分 harpagoside 除了鹽水煮會降低其含量外（為原來的 65%），其餘鹽水炒及蒸均會提高其抽提量，特別是蒸玄參，harpagoside 含量可高達原來的 2.04 倍。

苦參以單、酒、醋炒及蒸來處理，其指標成分 matrine 的含量會因酒炒而大量減少其含量為原來的 48%，醋炒也有相同情形、降為原來的 83%，而單炒處理與未經炮炙樣品沒有多大的差異，而蒸苦參其 matrine 的抽取量有少許的提高。

實驗部份

一、樣品及指標成分

延胡索、吳茱萸、甘草、芍藥、玄參、苦參等樣品係購於台北市中藥房。

所用指標成分：延胡索為 tetrahydropalmatine (謝明村教授惠贈)，corydaline；甘草為 glycyrrhizin；白芍為 paeonol, paeoniflorin；苦參為 matrine (購自KISHIDA CHEMICAL CO., LTD)；及玄參為 harpagoside (購自 ROTH)。吳茱萸所用之指標成分為 dehydroevodiamine, evodiamine, rutaecarpine, 係得自原植物，並經光譜分析鑑定。

二、指標成分檢量線的製作

取各指標成分一相當量配成 50ml 的甲醇溶液，然後以吸量管分別取出 25ml, 12.5 ml, 6.25ml 的甲醇溶液，再稀釋成 50ml 的標定溶液，以下為各指標成分的相當量及配製後的濃度

指標成分	相當量 (mg)	配製後濃度 ($\mu\text{g/ml}$)			
延胡索					
THP	5.8	116.0	58.0	29.0	14.5
corydaline	5.5	110.0	55.0	27.5	13.8
吳茱萸					
DeHE	3.0	60.0	30.0	15.0	7.5
evodiamine	3.0	60.0	30.0	15.0	7.5
rutaecarpine	3.3	66.0	33.0	16.5	8.3
甘草					
Glycyrrhizine	0.5	10.0	5.0	2.5	1.3
芍藥					
paeoniflorin	5.2	104.0	52.0	26.0	13.0
paeonol	5.0	100.0	50.0	25.0	12.5
玄參					
harpagoside	0.5	10.0	5.0	2.5	1.3
苦參					
matrine	4.0	80.0	40.0	20.0	10.0

把以上各指標成分的四種配製濃度分別注入高效能液相層析儀，每次注射 $20\mu\text{l}$ ，從圖上取其對應面積可分別作出各指標成分的檢量線。

三、樣品之炮炙 (1-6)

1、延胡索 (Corydalis Tuber)

- 單炒—延胡索片炒至變色為止。
- 酒炒—加酒拌勻，炒至微黃色，烘乾。

(c) 醋炒—加醋悶透，用文火炒至微黃色。

2、吳茱萸 (Evodiae Fructus)

(a) 單炒、酒炒、醋炒方法均與延胡索之炮炙法相同。

(b) 炙吳茱萸—吳茱萸加入甘草湯液中，俟湯吸盡，不斷翻炒至微乾、取出、曬乾即得。

3、甘草 (Glycyrrhizae Radix)

蜜炙甘草—取甘草片，加煉熟的蜂蜜與開水少許，拌勻，置鍋內用文火炒至變為深黃色，不黏手為度、取出、放涼即得。

4、芍藥 (Paeoniae Radix)

(a) 酒白芍—取白芍片，用酒噴淋均勻，稍潤，置鍋內用文火微炒、取出、放涼即得。

(b) 炒白芍—白芍片，置鍋內用文火炒至黃色，即得。

(c) 焦白芍—白芍片，炒至焦黃色，即得。

5、玄參 (Scrophulariae Radix)

(a) 鹽水炒—將玄參片浸於鹽水後，略予炒熟。

(b) 鹽水煮—將玄參片用鹽水煮至水分全被吸收。玄參變黑後稍以日晒，使其成為半乾，悶透後除去蘆頭隨作切片即可。

(c) 蒸—置籠筐內蒸透，取出晾七成乾，悶潤至內外均呈黑色。

6、苦參 (Sophorae Radix)

(a) 炒—單炒、酒炒、醋炒。

(b) 蒸—生品，水蒸2~4小時。

四、樣品及炮炙品之配製

每一種生藥樣品及炮炙品各取3g經由切片機切細後，分別以甲醇加熱迴流萃取三次，配成 100ml 檢液以供分析用。

五、高效能液相層析條件：

1、延胡索

Apparatus: Waters associates 510 pump

Detector: Waters 990 photodiode array (203nm) detector

Column: Nucleosil 7 C18 (250×4.6mm)

Eluent: Solvent A: CH₃CN, Solvent B: 0.1% H₃PO₄

gradient: 10% Solvent A to 100% Solvent A in 30 min,

Flow rate: 1ml/min

2、吳茱萸

Detector : Waters 990 photodiode array detector (254nm)

Column : Nucleosil 7 C18

Eluent : Solvent A : CH_3CN , Solvent B : 0.1% H_3PO_4

gradient : 10% Solvent A to 100% Solvat A in 30 min.

Flow rate : 1ml/min

3、甘草

Detector : Waters 990 photodiode array detetor (254nm)

Column : Nuclcosil 7 C18

Eluent : Solvent A : CH_3CN , Solvent B : 0.1% HClO_4 / 0.1% NH_4OH , pH7.7

gradient : 10% Solvent A to 100% Solvent A in 60 mnin.

Flow rate : 1ml/min

4、芍藥

Detector : Waters 990 photodiode array detector (275nm)

Column : Nucleosil 7 C18

Eluent : Solvent A : CH_3CN , Solvent B : 0.1% H_3PO_4

gadiant : 10% Solvent A to 100% Solvent A in 30 min.

Flow rate : 1ml/min

5、玄參

Detector : Waters 990 photodiode array detector (281nm)

Column : Nucleosil 7 C18

Eluent : Solvent A : CH_3CN , Solvent B : 0.1% H_3PO_4

gradient : 10% Solvent A to 100% Solvent A in 30 min.

Flow rate : 1ml/min

6、苦參

Detector : Waters 990 photodiode array detector (202nm)

Column : Nucleosil 7 C18

Eluent : Solvent A : CH_3CN , Solvent B : 0.1% H_3PO_4

gradient : 10% Solvent A to 100% Solvent A in 30 min.

Flow rate : 1ml/min

結果與討論

一、各指標成分，配成標準溶液製作成檢量線，結果為

1、延胡索

$$\text{THP } Y = -0.00097 + 0.000198X, r = 0.996$$

$$\text{Corydaline } Y = -0.0052 + 0.00021X, r = 0.999$$

2、吳茱萸

$$\text{Dehydroevodiamine } Y = 0.0001 + 0.0756X; r = 0.999$$

$$\text{Evodiamine } Y = 0.00124 + 0.2004X, r = 0.999$$

$$\text{Rutaecarpine } Y = 0.00032 + 0.04772X, r = 0.999$$

3、甘草

$$\text{Glycyrrhizin } Y = -0.00214 + 0.00788X, r = 0.999$$

4、芍藥

$$\text{Paeoniflorin } Y = 0.0019 + 0.0166X, r = 0.998$$

$$\text{paeonol } Y = -0.0038 + 0.0776X, r = 0.997$$

5、玄參

$$\text{Harpagoside } Y = 0.0001 + 0.0441X, r = 0.999$$

6、苦參

$$\text{Matrine } Y = 0.000623 + 0.02352X, r = 0.997$$

表一 延胡索與炮炙品指標成分的定量分析

處理方式	萃取溶劑	THP (mg/g)	corydaline (mg/g)
未處理	甲醇	0.751	0.372
單炒		0.283	0.242
酒炒		0.166	0.095
醋炒		0.418	0.222

表二 吳茱萸與炮炙品指標成分的定量分析

處理方式	萃取溶劑	Dehydroevodiamine (mg/g)	Evodiamine (mg/g)	Rutaecarpine (mg/g)
未處理	甲醇	4.409	5.214	11.124
單炒		3.023	3.548	7.987
酒炒		2.147	4.023	9.109
醋炒		4.121	3.830	9.439
炙吳茱萸		2.926	4.644	9.560

表三 甘草與炮炙品指標成分的定量分析

處理方式	萃取溶劑	glycyrrhizin (mg/g)
未處理	甲醇	28.0
蜜炙甘草		20.2

表四 芍藥與炮炙品指標成分的定量分析

處理方式	萃取溶劑	Paeoniflorin (mg/g)
未處理	甲醇	24.94
炒白芍		18.13
酒白芍		11.33
焦白芍		4.36

表五 玄參與炮炙品指標成分的量分析

處理方式	萃取溶劑	Harpagoside (mg/g)
未處理	甲醇	0.3003
蒸		0.6132
鹽水煮		0.1964
鹽水炒		0.3560

表六 苦參與炮炙品指標成分的定量分析

處理方式	萃取溶劑	matrine (mg/g)
未處理	甲醇	1.2087
單炒		1.2081
酒炒		0.5869
醋炒		0.7663
蒸		1.3167

表一顯示延胡索中 THP 的含量約為 Corydaline 的2倍，而單、酒、醋炒對 THP與 Corydaline 2 種指標成分含量而言，均有負面的作用，特別是酒炒，THP 降低為原來的0.22倍，corydaline 為0.26倍，其次為單炒（THP為0.38倍，corydaline為0.65倍，醋炒（THP為0.56倍，Corydaline 為0.60倍）。

由表二發現，吳茱萸含有相當多量的 *rutaecarpine* (11.124mg/g)，其次為 *evodiamine* (5.214mg/g)，*DeHE* (4.409mg/g)。吳茱萸分別以單、酒、醋、炙炒等方法來炮炙，就以上三指標成分而言均有負面作用；以 *DeHE* 而言，酒炒降低其含量為原來的1/2，醋炒處理約可保有93%，單、酒炒居中約67%；就 *evodiamine*，*rutaecarpine* 而言，四種炮炙方法差異不大，約維持在70~85%之間。

表三顯示甘草含有大量的 *glycyrrhizin* 28mg/g，經過蜜炙處理的甘草，其 *glycyrrhizin* 含量下降為72% (20.2mg/g)。

表四為白芍炮炙品的定量分析，結果發現炒焦後的白芍，其指標成分 *paeomflorin* 遠降為原來的17%，而單炒、酒炒處理，*paeoniflorin* 含量分別為原來的73%及45%。另一指標成分 *paeonol*，在此次購得的白芍中，含量相當少，故其炮炙品 *paeonol* 變化更是難以偵測。

表五顯示玄參的指標成分 *harpagoside* 除了鹽水煮會降低其含量外（為原來的65%），其餘鹽水炒及蒸均會提高其抽取量，具有正面的意義，特別是蒸玄參，*harpagoside* 含量可高達原來的2.04倍，而鹽水炒也可達1.19倍。

表六為苦參炮炙品的定量結果，其中顯示酒炒，醋炒皆會降低指標成分 *matrine* 的含量，分別為48%和83%；而相反的，蒸苦參中 *matrine* 的含量有少許的提高；而單炒的結果與未經炮炙的樣品沒有多大的差異。

致謝

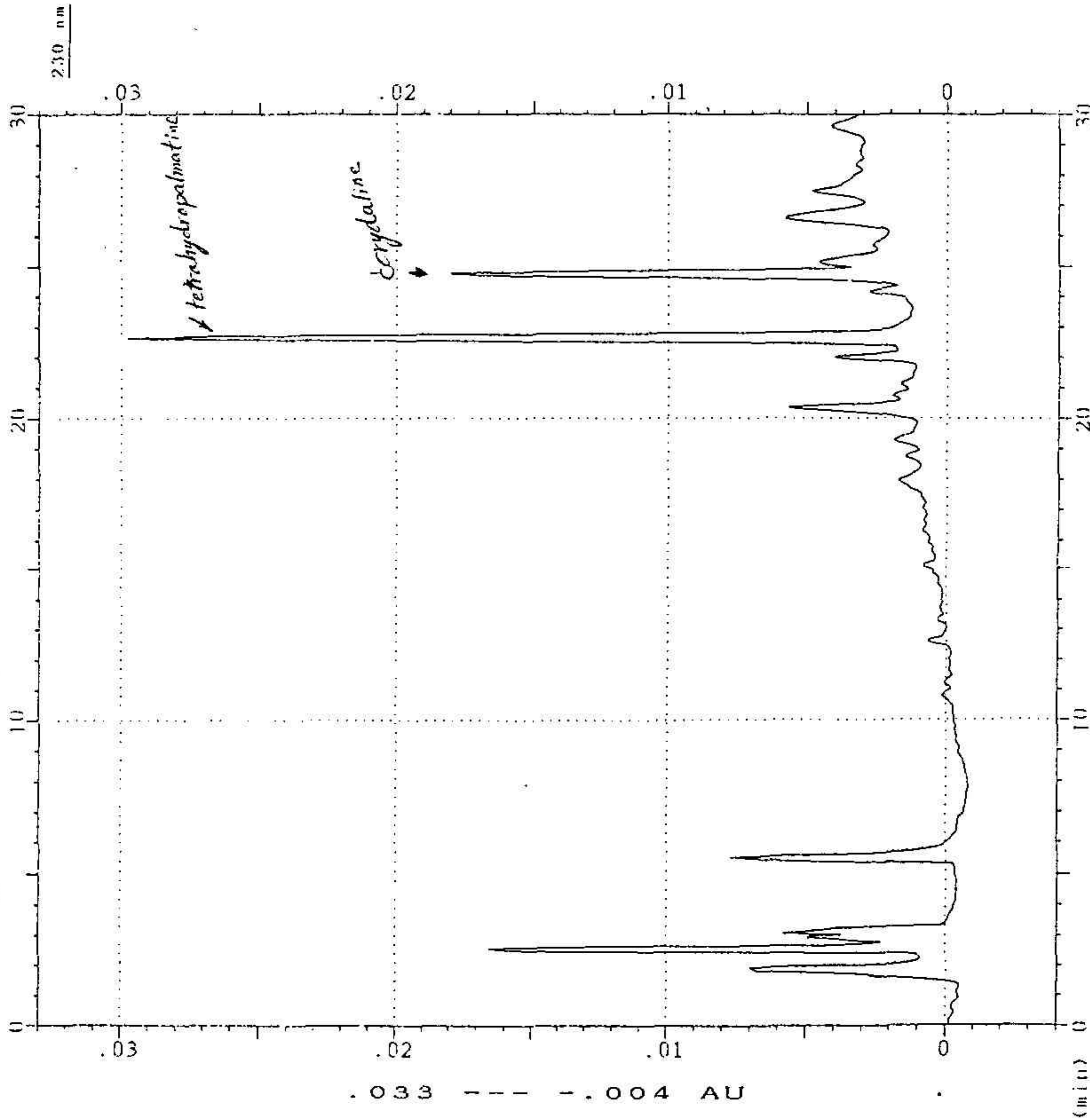
著者感謝衛生署中醫藥委員會支持本研究計畫，同時，感謝中國醫藥學院謝所長明村惠贈 *Tetrahydropalmatine* 標準品。

參考文獻

1. 行政院衛生署編：中華民國中藥典範，台北，七十四年出版。
2. 張賢哲，蔡貴花：中藥炮製學，中國醫藥學院，台中，一九八四。
3. 許鴻源：中藥之炮炙，新醫藥出版社，台北，一九八〇。
4. 顏焜熒：常用中藥之炮製，南天書局，台北，一九八二。
5. 許鴻源：陳玉盤，許順吉，許照信，陳建志，張憲昌：簡明藥材學，新醫藥出版社，台北，一九八五。
6. 雷公炮製藥性賦，文化圖書公司，台北，一九七〇。

M990 Chromatogram analysis

YEN-BK.DT3	05-22-1991	10:07:49	Sample name	yenhuso-blk
Y-scale	.037	AU/FS	Paper speed	5 mm/min
Sampling time	33	msec *4	Column	mm ID * nm
Sense	high	4	Packing material	
Resolution	3	nm	Mobile phase	
Time range	0	--- 30 min	Flow rate	ml/min
Interval	3.2	sec	Pressure	
Baseline		OFF		

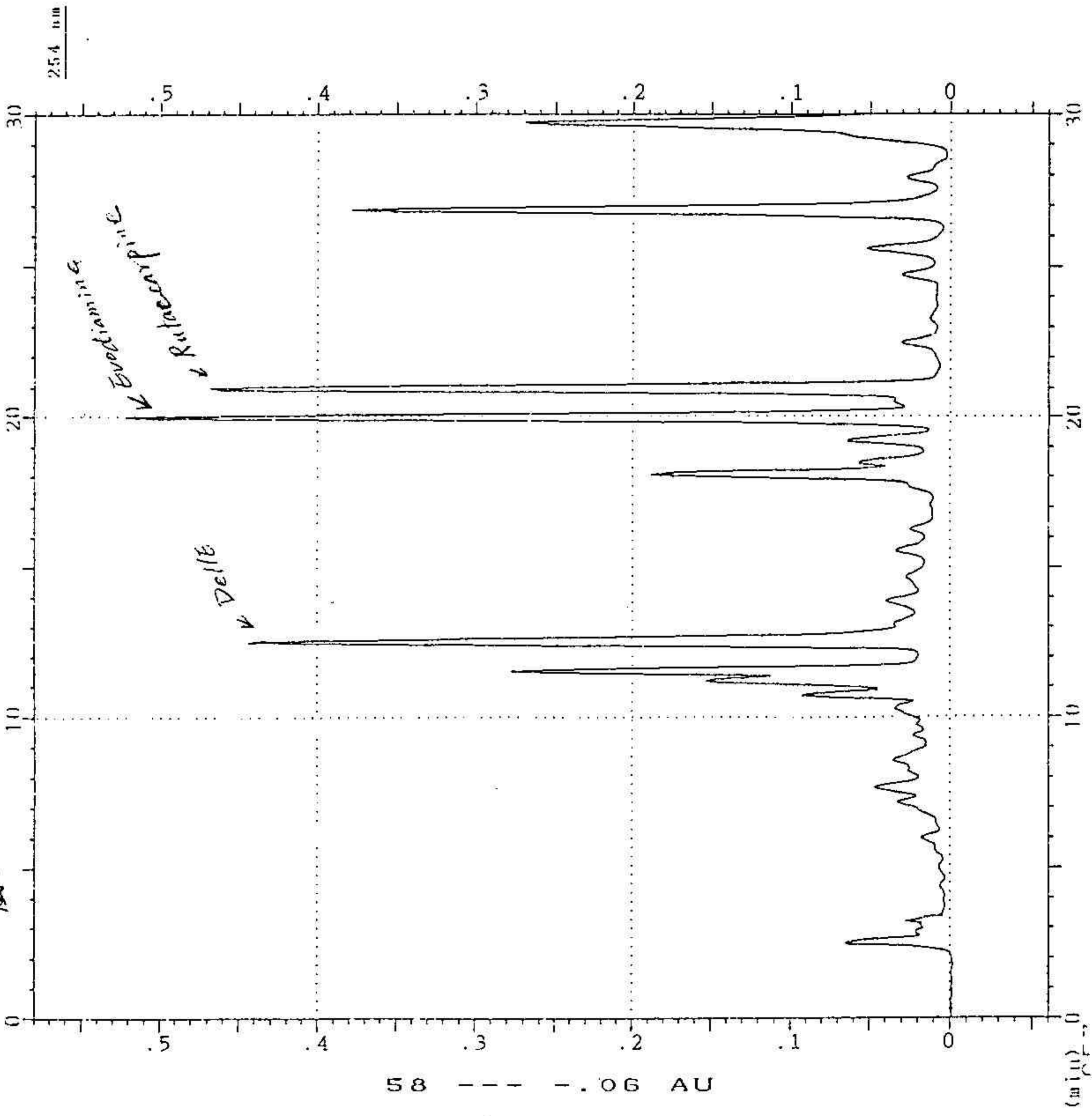


圖一：延胡索甲醇抽出物之 HPLC 層析圖

M990 Chromatogram analysis

wu-blk.DT3	06-16-1991	13:21:10	Sample name	wuzuyu-blk20ul
Y-scale	.64 AU/FS		Paper speed	5 mm/min
Sampling time	35 msec *4		Column	mm ID * mm
Sense	high 4		Packing material	
Resolution	3 nm		Mobile phase	
Time range	0 --- 30 min		Flow rate	ml/min
Interval	3.2 sec		Pressure	
Baseline	OFF			

圖二：吳萊曼甲醇抽出物之HPLC層析圖

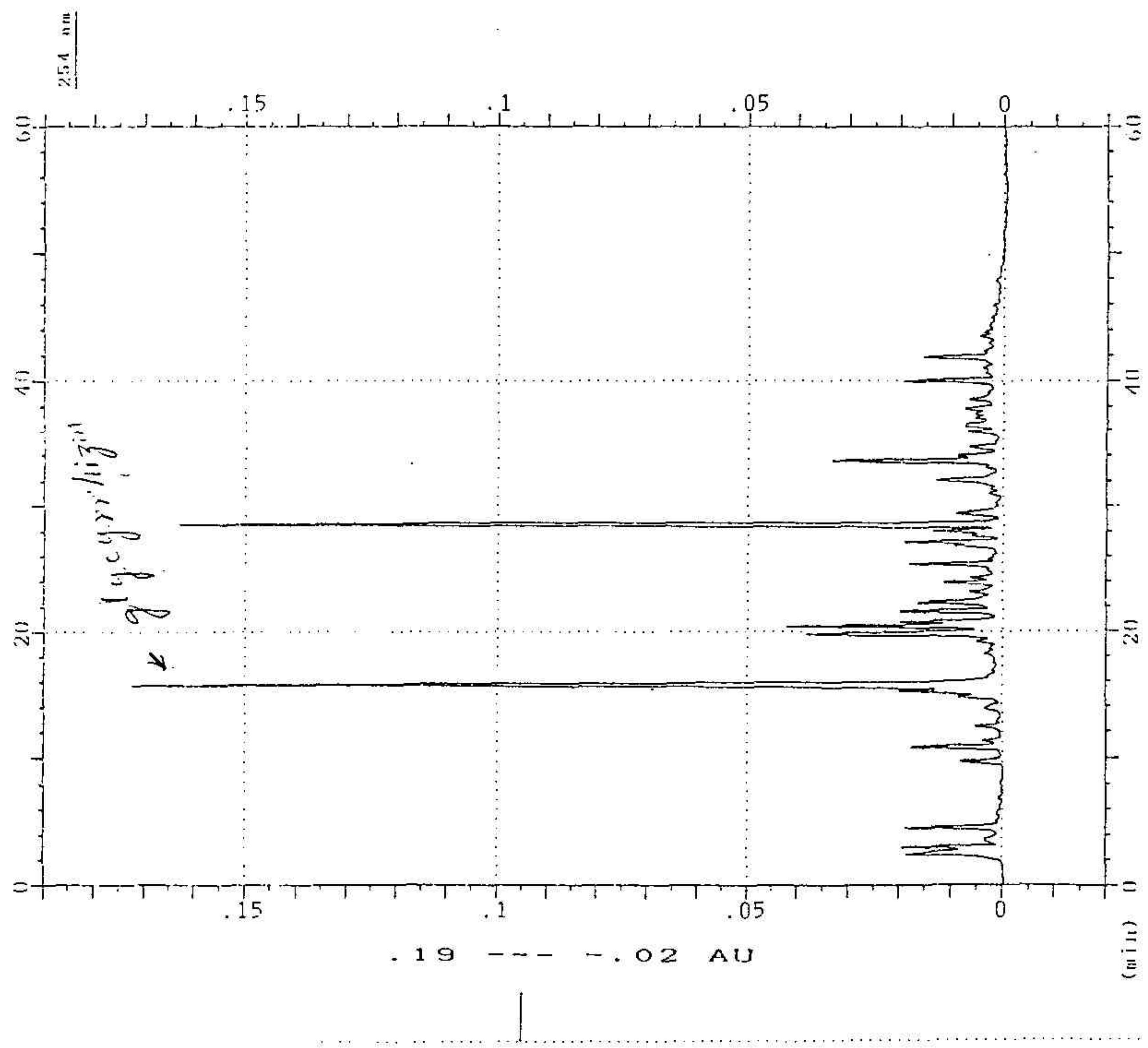


```

-----
M990 Chromatogram analysis
gz-bee.DT3      05-17-1991 17:02:10      Sample name      gz-bee
Y-scale        .21 AU/FS                      Paper speed      2 mm/min
Sampling time  34 msec *4                          Column           mm ID *      mm
Sense          high 4                      Packing material
Resolution     3 nm                          Mobile phase
Time range     0 --- 60 min                       Flow rate        ml/min
Interval       3.2 sec
Baseline       OFF                          Pressure
-----

```

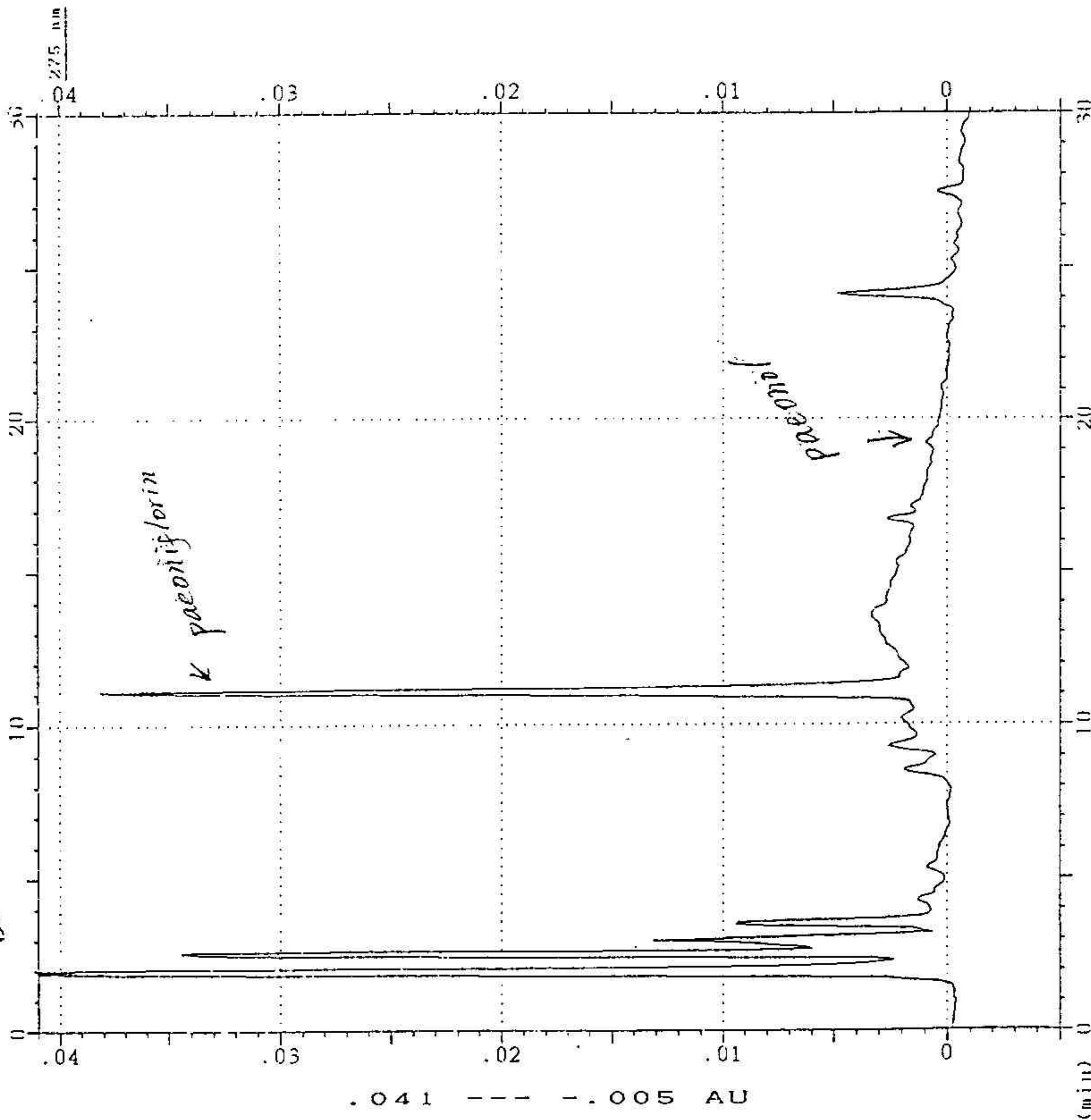
圖三：蜜衆甘草甲醇抽出物之HPLC層析圖



M990 Chromatogram analysis

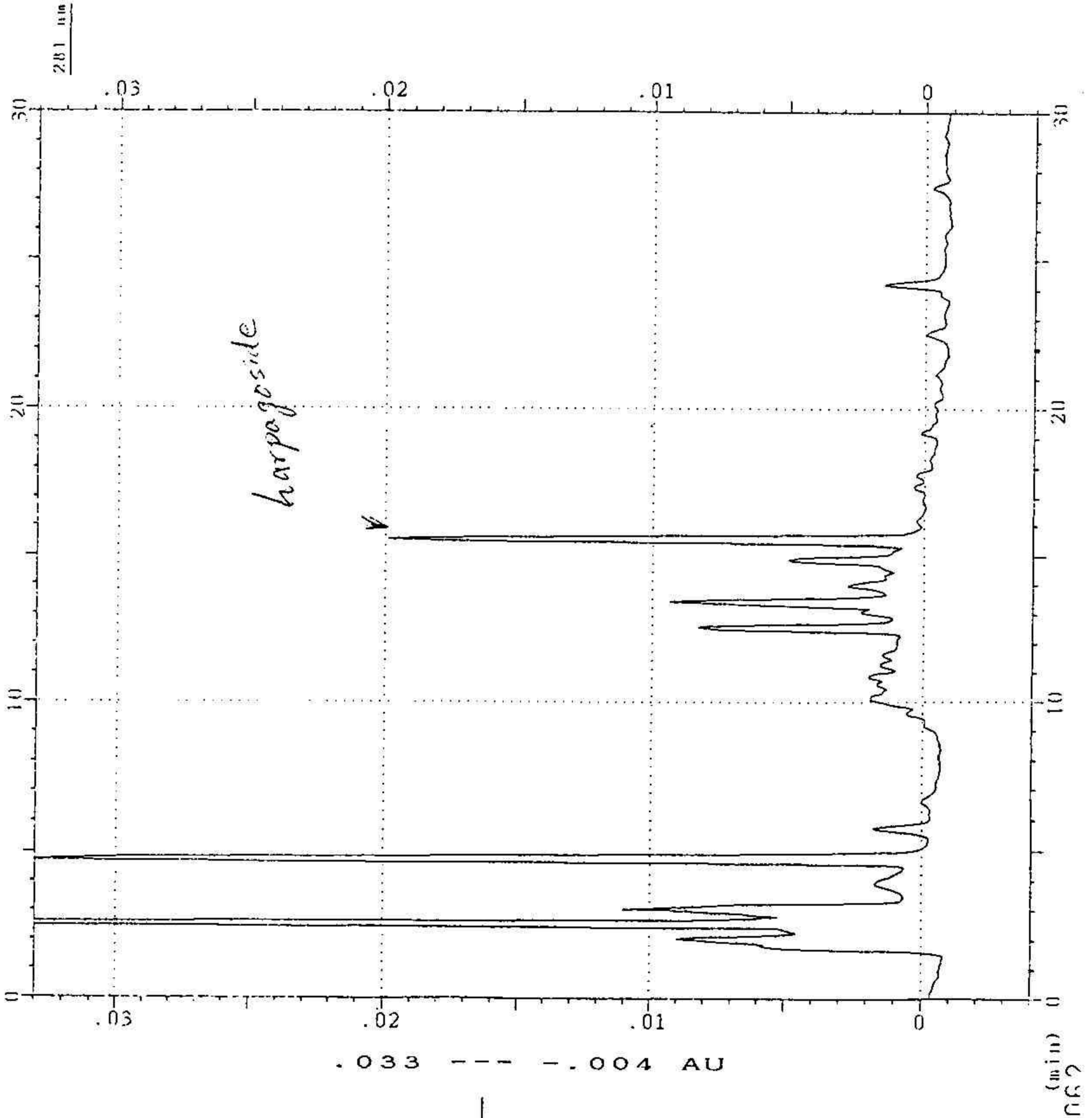
sau-blk.DT3	05-24-1991	18:15:18	Sample name	sauyao-blk
Y-scale	.046	AU/FS	Paper speed	5 mm/min
Sampling time	32 msec	*4	Column	mm ID * mm
Sense	high	4	Packing material	
Resolution	3	nm	Mobile phase	
Time range	0 --- 30	min	Flow rate	ml/min
Interval	3.2	sec	Pressure	
Baseline		OFF		

圖四：芍藥甲醇抽出物之HPLC分析圖



M990 Chromatogram analysis

xuanblk.D13	05-25-1991	14:11:26	Sample name	xuan-blk.10ul
Y-scale	.037	AU/FS	Paper speed	5 mm/min
Sampling time	34	msec *4	Column	mm ID * mm
Sense	high	4	Packing material	
Resolution	3	nm	Mobile phase	
Time range	0	--- 30 min	Flow rate	ml/min
Interval	3.2	sec	Pressure	
Baseline		OFF		



圖五：玄參甲醇抽出物之HPLC層析圖

M990 Chromatogram analysis

ku20.DT3	06-19-1991	14:12:18	Sample name	Kusang.20ul
Y-scale	1.21	AU/FS	Paper speed	5 mm/min
Sampling time	34	msec *4	Column	mm ID * mm
Sense	high	4	Packing material	
Resolution	3	nm	Mobile phase	
Time range	0	--- 30 min	Flow rate	ml/min
Interval	3.2	sec	Pressure	
Baseline		OFF		

圖六：苦參甲醇抽出物之HPLC層析圖

