

芥子

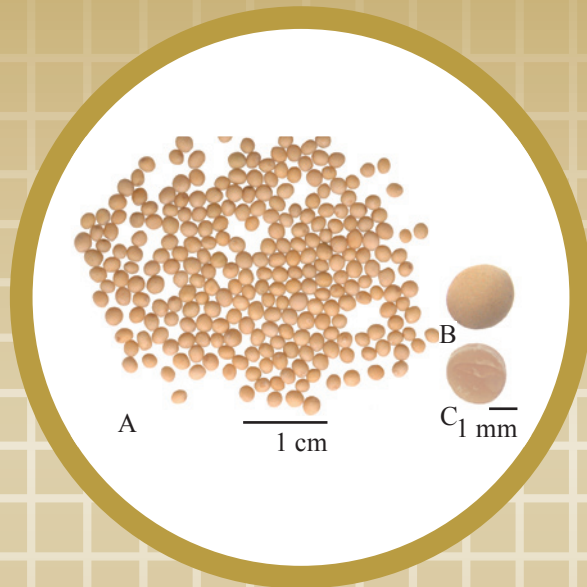


圖 1 (i) 白芥子外觀圖

A. 種子 B. 種子放大圖 C. 種子切面放大圖

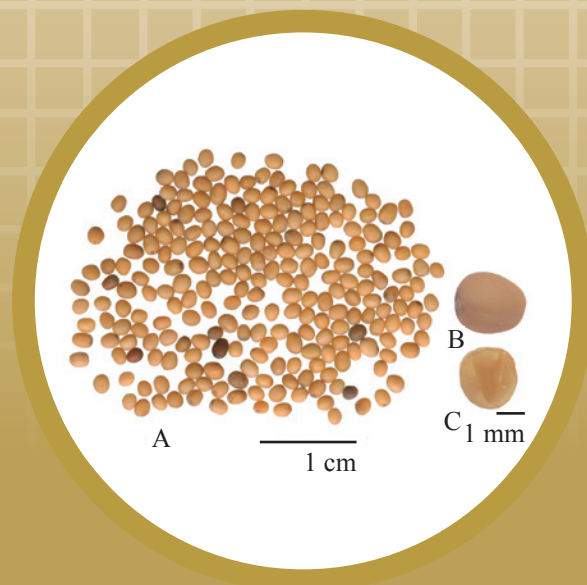


圖 1 (ii) 黃芥子外觀圖

A. 種子 B. 種子放大圖 C. 種子切面放大圖

1. 名稱

藥材正名：Sinapis Semen

中文名：芥子

漢語拼音名：Jiezi

2. 來源

本品為十字花科植物芥子 *Sinapis alba* L. 或芥 *Brassica juncea* (L.) Czern. et Coss. 的乾燥成熟種子，前者習稱“白芥子”，後者習稱“黃芥子”。夏末秋初果實成熟時採割植株，曬乾，打下種子，除去雜質。

第一部分 白芥子的乾燥成熟種子

3. 性狀

本品呈球形，直徑 1.5-2.6 mm，表面灰白色至淡黃色，具細微網紋，有明顯的點狀種臍。種皮薄而脆，破開後內有淡黃色折疊的子葉，富油性。氣微，味辛辣 [圖 1 (i)]。

4. 鑒別

4.1 顯微特徵(附錄 III)

橫切面

種皮表皮細胞類方形或略徑向延長，含黏液，有黏液質紋理。下皮為 2 列厚角細胞，種皮柵狀細胞 1 列，內壁及側壁增厚，外壁薄。內胚乳為 1 列類方形細胞，含油滴(染色前)和糊粉粒。胚根和子葉薄壁細胞含油滴(染色前)和糊粉粒(圖 2)。

Amomi Fructus
砂仁

苦地丁
Corydalis Bungeanae Herba

Ginseng Radix et Rhizoma Rubra
紅參

Garcinia Resina (unprocessed)
藤黃(生)

千年健
Homalomenae Rhizoma

天冬
Asparagi Radix

Bletillae Rhizoma
白及

毛冬青
Ilicis Pubescentis Radix et Caulis

Elephantopi Herba
地膽草

Glechomae Herba
連錢草

Hoveniae Semen
枳椇子
芥子

粉末

黃色。種皮表皮細胞無色，表面觀類圓形，類方形，多角形或略呈類多角形。一些細胞中部可見纖維素柱，可見粘液質紋理。種皮柵狀細胞側面觀內壁及側壁增厚，外壁薄，表面觀細胞呈多角形至略長多角形，直徑 6-14 μm ，壁厚。內胚乳細胞表面觀多角形或長方形，側面觀橢圓形至長方形，含油滴和糊粉粒。子葉細胞含油滴和糊粉粒(圖 3)。

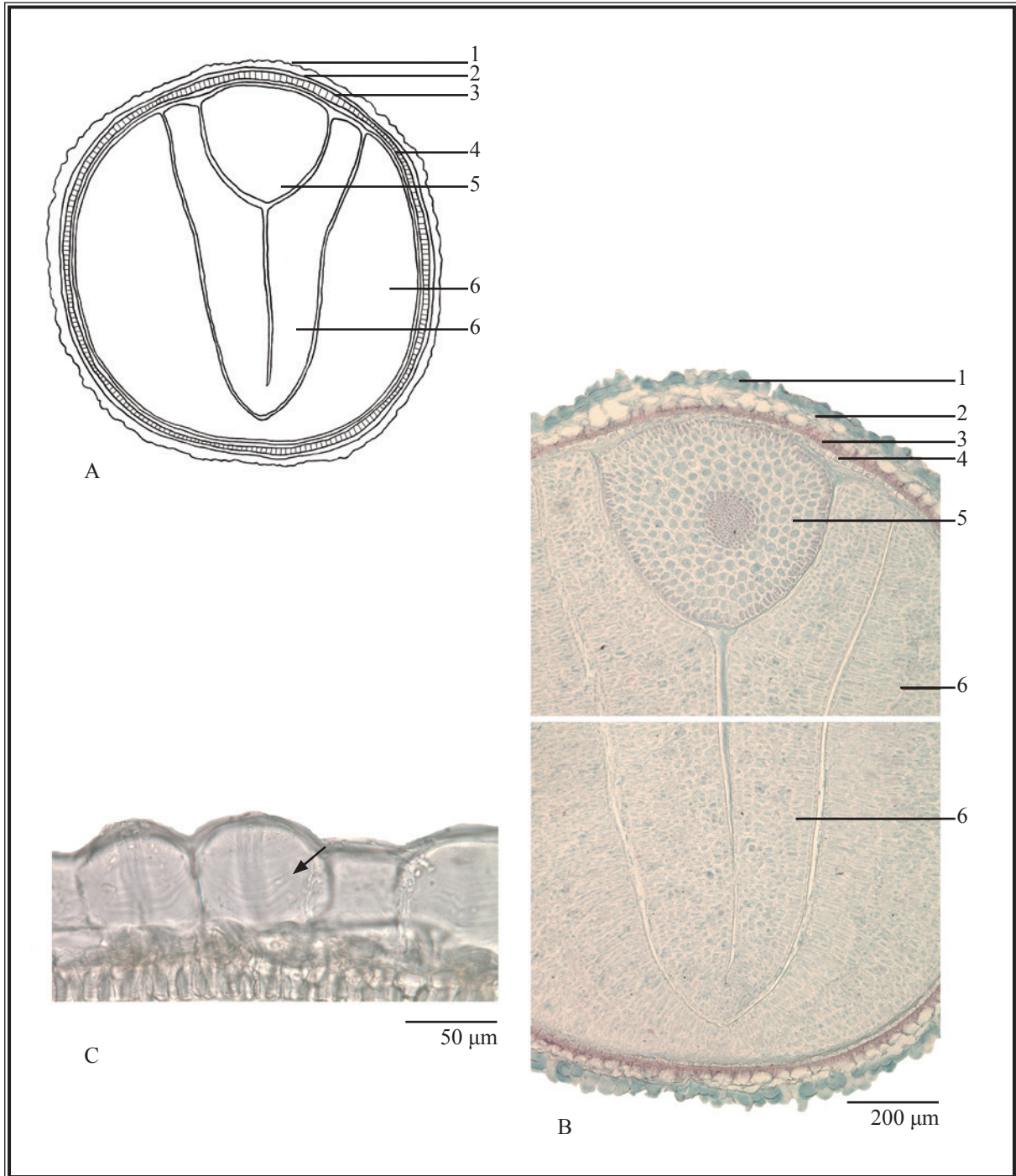


圖 2 白芥子橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖 B. 橫切面圖 C. 含黏液表皮細胞 (黏液質紋理 →)

1. 種皮表皮 2. 下皮 3. 種皮柵狀細胞 4. 內胚乳 5. 胚根 6. 子葉

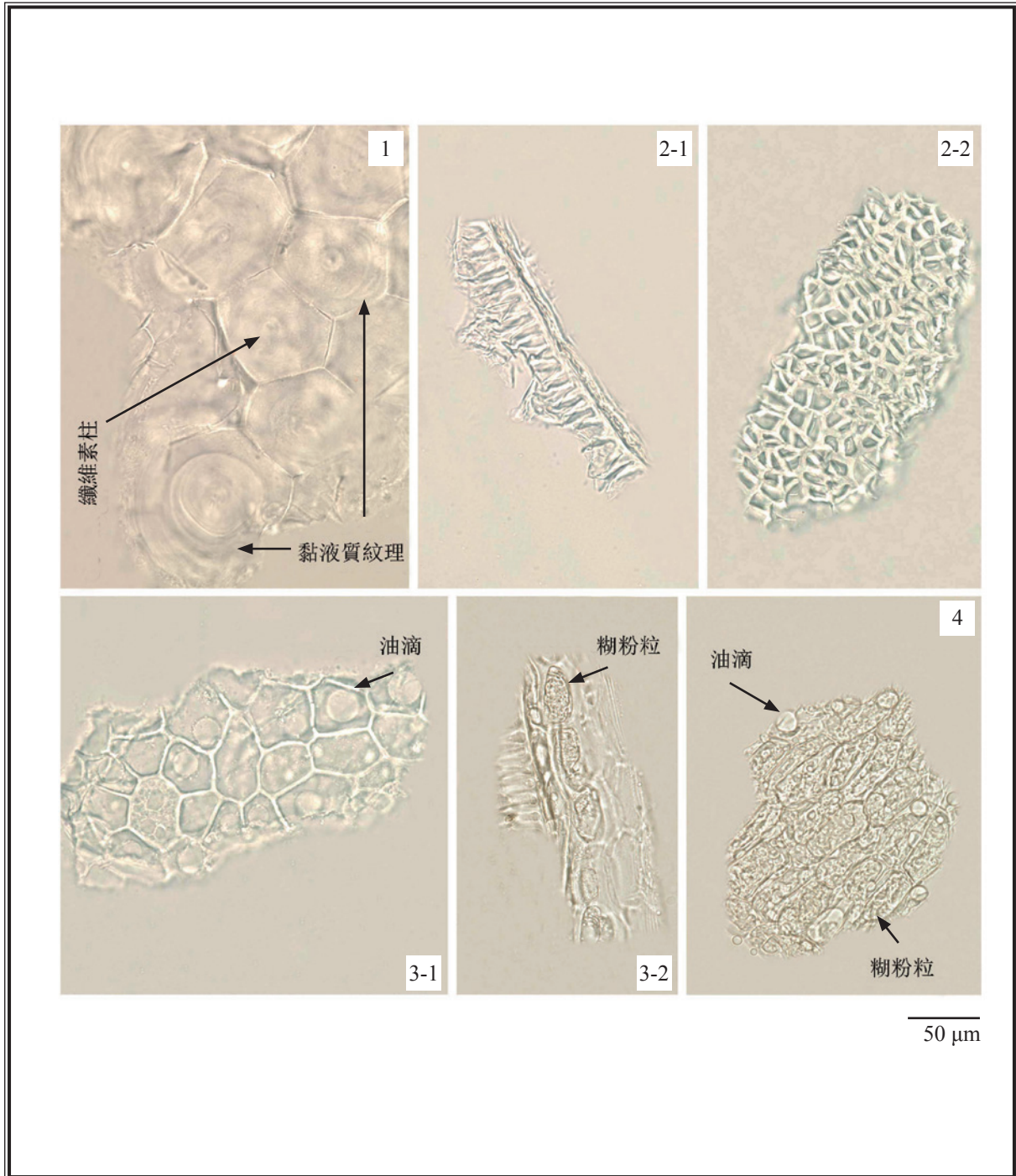


圖 3 白芥子粉末顯微特徵圖(光學顯微鏡下)

1. 種皮表皮細胞表面觀
2. 種皮柵狀細胞(2-1 側面觀, 2-2 表面觀)
3. 內胚乳細胞(3-1 表面觀, 3-2 側面觀)
4. 子葉細胞

4.2 薄層色譜鑒別 [附錄 IV (A)]

對照品溶液

芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液

取芥子鹼硫氰酸鹽對照品(圖 4) 1.0 mg，溶解於 1 mL 50% 乙醇中。

展開劑

製備丙酮－乙酸乙酯－甲酸－水 (5:3.5:1:0.5, v/v) 的混合溶液。

供試品溶液

取本品粉末 0.2 g，置 50-mL 錐形瓶中，加 50% 乙醇 10 mL，超聲 (270 W) 處理 30 分鐘。濾過，取濾液轉移於 50-mL 圓底燒瓶中，用旋轉蒸發器減壓蒸乾，殘渣溶於 1 mL 50% 乙醇，即得。

操作程序

照薄層色譜法 [附錄 IV (A)] 進行。分別吸取芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液和供試品溶液各 2 μ L，點於同一高效硅膠 F₂₅₄ 薄層板上。用上述新製備的展開劑展開約 7 cm，取出，標記溶劑前沿，晾乾。置紫外光 (254 nm) 下檢視，並計算 R_f 值。

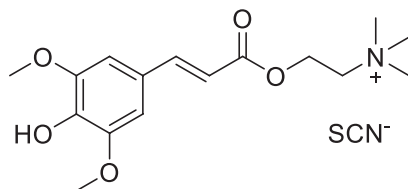


圖 4 芥子鹼硫氰酸鹽化學結構式

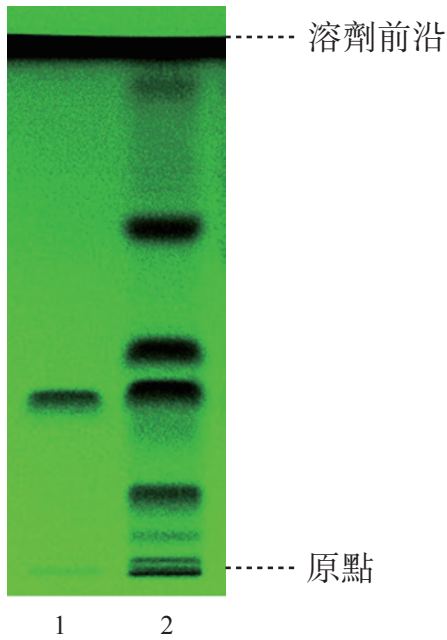


圖 5 白芥子乾燥成熟種子提取液對照高效薄層色譜圖 (在紫外光 254 nm 下檢視)

1. 芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 2. 供試品溶液

供試品色譜應顯出與芥子鹼色澤相同、 R_f 值相應的特徵斑點或條帶 (圖 5)。

4.3 高效液相色譜指紋圖譜法 (附錄 XII)

對照品溶液

芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 *Std-FP* (200 mg/L)

取芥子鹼硫氰酸鹽對照品 2.0 mg，溶解於 10 mL 50% 乙醇中。

供試品溶液

取本品粉末 1.0 g，置 50-mL 離心管中，加 50% 乙醇 25 mL，超聲 (270 W) 處理 30 分鐘，離心 5 分鐘 (約 $5000 \times g$)。濾過，取濾液轉移於 50-mL 量瓶中，重複提取 1 次，合併濾液，加 50% 乙醇至刻度。用 0.45- μ m 微孔濾膜 (RC) 濾過，即得。

色譜系統

液相色譜：二極管陣列檢測器，檢測波長 225 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠 (5 μm) 填充柱；流速約 1.0 mL/min。色譜洗脫程序如下(表 1)：

表 1 色譜洗脫條件

時間 (分鐘)	0.1% 三氟乙酸 (%, v/v)	乙腈 (%, v/v)	洗脫
0 – 30	95 → 30	5 → 70	綫性梯度

系統適用性要求

吸取芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 Std-FP 10 μL，注入液相色譜儀，至少重複 5 次。系統適用性參數的要求如下：芥子鹼的峰面積相對標準偏差應不大於 5.0%；芥子鹼峰的保留時間相對標準偏差應不大於 2.0%；理論塔板數按芥子鹼峰計算應不低於 43000。

供試品測試中 2 號峰與鄰近峰之間的分離度應不低於 1.5 (圖 6)。

操作程序

分別吸取芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 Std-FP 和供試品溶液各 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。測定對照品溶液 Std-FP 色譜圖中芥子鹼峰的保留時間，及供試品溶液色譜圖中 6 個特徵峰(圖 6)的保留時間。在相同液相色譜條件下，與相對照品溶液 Std-FP 色譜圖中芥子鹼峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中芥子鹼峰。二色譜圖中芥子鹼峰的保留時間相差應不大於 2.0%。按附錄 XII 公式計算特徵峰的相對保留時間。

白芥子乾燥成熟種子提取液 6 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍見表 2。

表 2 白芥子乾燥成熟種子提取液 6 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍

峰號	相對保留時間	可變範圍
1	0.68	± 0.03
2 (指標成份峰, 芥子鹼)	1.00	-
3	1.07	± 0.03
4	1.14	± 0.03
5	1.39	± 0.03
6	1.87	± 0.03

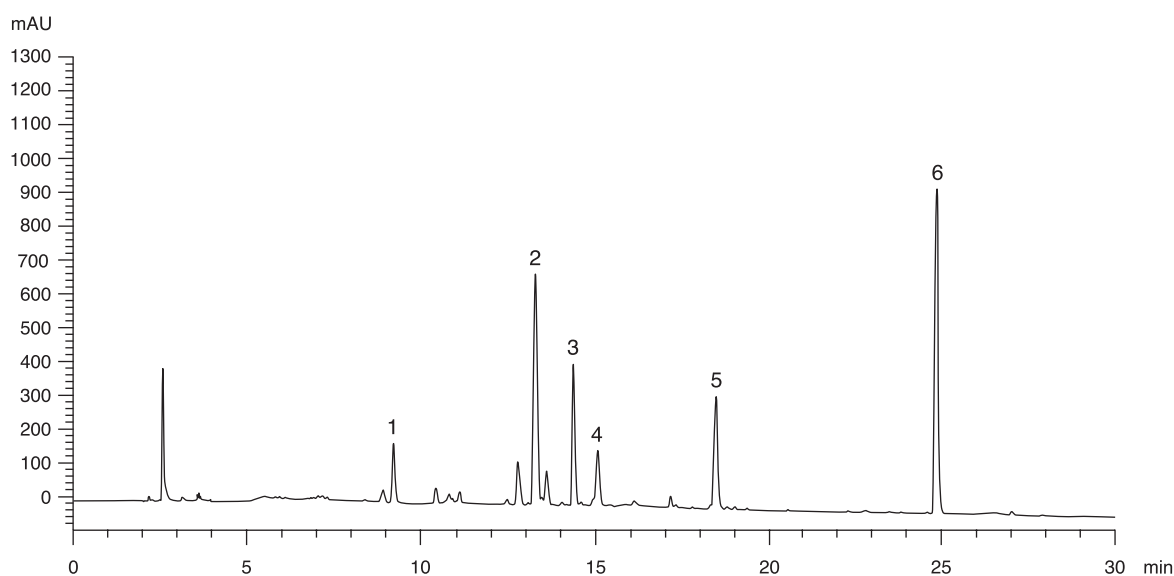


圖 6 白芥子乾燥成熟種子提取液對照指紋圖譜

供試品色譜圖中應有與對照指紋圖譜相對保留時間範圍內一致的 6 個特徵峰(圖 6)。

5. 檢查

5.1 重金屬(附錄 V)：應符合有關規定。

5.2 農藥殘留(附錄 VI)：應符合有關規定。

5.3 霉菌毒素(附錄 VII)：應符合有關規定。

5.4 二氧化硫殘留(附錄 XVI)：應符合有關規定。

5.5 雜質(附錄 VIII)：不多於 1.0%。

5.6 灰分(附錄 IX)

總灰分：不多於 5.0%。

酸不溶性灰分：不多於 0.5%。

5.7 水分(附錄 X)

烘乾法：不多於 9.0%。

6. 浸出物(附錄 XI)

水溶性浸出物(冷浸法)：不少於 20.0%。

醇溶性浸出物(冷浸法)：不少於 13.0%。

7. 含量測定

照附錄 IV (B) 進行。

對照品溶液

芥子鹼硫氰酸鹽對照品儲備液 *Std-Stock* (500 mg/L)

精密稱取芥子鹼硫氰酸鹽對照品 5.0 mg，溶解於 10 mL 50% 乙醇中。

芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 *Std-AS*

精密吸取芥子鹼硫氰酸鹽對照品儲備液適量，以 50% 乙醇稀釋製成含芥子鹼硫氰酸鹽分別為 12.5、50、100、150、250 mg/L 系列的對照品溶液。

供試品溶液

精密稱取本品粉末 1.0 g，置 50-mL 離心管中，加 50% 乙醇 25 mL，超聲 (270 W) 處理 30 分鐘，離心 5 分鐘 (約 5000 × g)。濾過，取濾液轉移於 50-mL 量瓶中，重複提取 1 次，合併濾液，加 50% 乙醇至刻度。用 0.45- μ m 微孔濾膜 (RC) 濾過，即得。

色譜系統

液相色譜：二極管陣列檢測器，檢測波長 329 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠 (5 μm) 填充柱；流速約 1.0 mL/min。色譜洗脫程序如下(表 3)：

表 3 色譜洗脫條件

時間 (分鐘)	0.1% 三氟乙酸 (%, v/v)	乙腈 (%, v/v)	洗脫
0 – 30	95 → 30	5 → 70	綫性梯度

系統適用性要求

將芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 Std-AS (100 mg/L) 10 μL，注入液相色譜儀，至少重複 5 次。系統適用性參數的要求如下：芥子鹼的峰面積相對標準偏差應不大於 5.0%；芥子鹼峰的保留時間相對標準偏差應不大於 2.0%；理論塔板數按芥子鹼峰計算應不低於 43000。

供試品測試中芥子鹼峰與鄰近峰之間的分離度應不低於 1.5 (圖 7)。

標準曲線

將芥子鹼硫氰酸鹽系列對照品溶液 Std-AS 各 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。以芥子鹼的峰面積與相應芥子鹼硫氰酸鹽 Std-AS 的濃度作圖。從相應 5 點的標準曲線得斜率、截距與相關系數。

操作程序

將供試品溶液 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。與芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 Std-AS 色譜圖中芥子鹼峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中芥子鹼峰(圖 7)。二色譜圖中芥子鹼相應峰的保留時間相差應不大於 5.0%。測定峰面積，按附錄 IV (B) 公式計算供試品溶液中芥子鹼硫氰酸鹽的濃度(mg/L)，並計算樣品中芥子鹼(芥子鹼硫氰酸鹽的百分含量乘以換算系數 0.84，0.84 是芥子鹼和芥子鹼硫氰酸鹽的摩爾質量比例)的百分含量。

限度

按乾燥品計算，白芥子乾燥成熟種子含芥子鹼 (C₁₆H₂₄NO₅) 不少於 0.57%。

Potentillae Discoloris Herba
翻白草

了哥王
Wikstroemiae Radix

Lini Semen
亞麻子

Hedyotidis Diffusae Herba
白花蛇舌草

Psidii Guajavae Folium
番石榴葉

天花粉
Trichosanthis Radix

Sparganii Rhizoma
三棱

芥子
Sinapis Semen

瓜子金
Polygalae Japonicae Herba

芥子
Sinapis Semen

Wenyujin Rhizoma Concisum
片薑黃

半邊蓮
Lobeliae Chinensis Herba

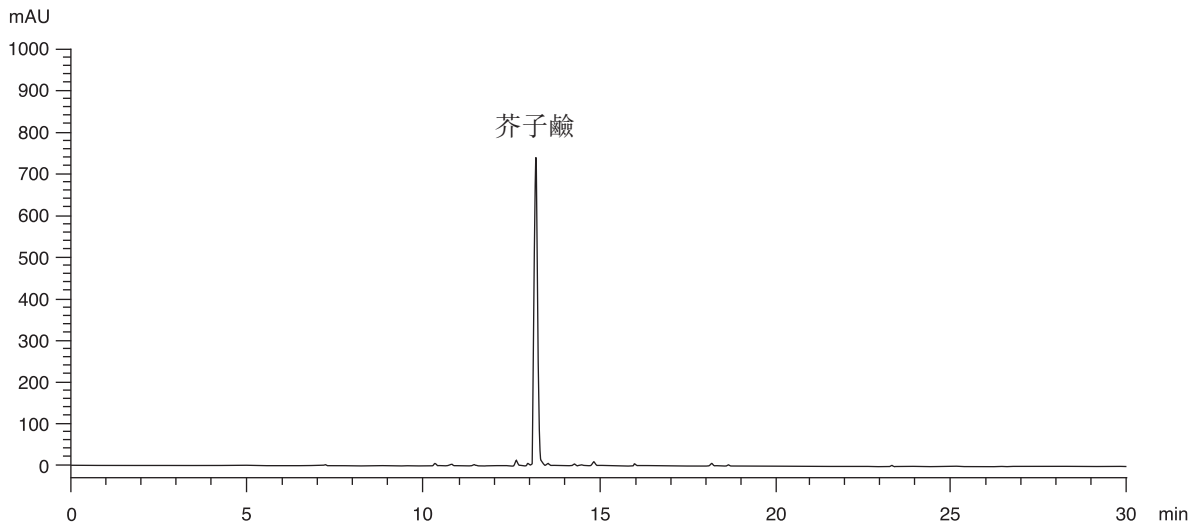


圖 7 白芥子乾燥成熟種子提取液對照含量測定色譜圖

第二部分 黃芥子的乾燥成熟種子

3. 性狀

本品呈球形，較小直徑 1-2 mm，表面黃色至棕黃色，少數暗紅棕色，種皮薄而脆，破開後內有淡黃色折疊的子葉，富油性。氣微，研碎後加水浸濕，則產生辛烈的特異臭氣 [圖 1 (ii)]。

4. 鑒別

4.1 顯微特徵(附錄 III)

橫切面

種皮表皮細胞切向延長，含黏液，黏液質紋理不明顯。下皮為 1 列細胞，壁薄。種皮柵狀細胞 1 列，內壁及側壁增厚，外壁薄。內胚乳細胞為 1 列類方形細胞，含油滴(染色前)和糊粉粒。胚根和子葉薄壁細胞含油滴(染色前)和糊粉粒(圖 8)。

粉末

黃色。種皮表皮細胞無色，表面觀多角形或類多角形，黏液質紋理不明顯。種皮柵狀細胞側面觀內壁及側壁增厚，外壁薄，表面觀細胞呈多角形至略長多角形，直徑 7-17 μm ，壁厚。內胚乳細胞表面觀多角形或長方形，側面觀橢圓形至長方形，含油滴和糊粉粒。子葉細胞含油滴和糊粉粒(圖 9)。

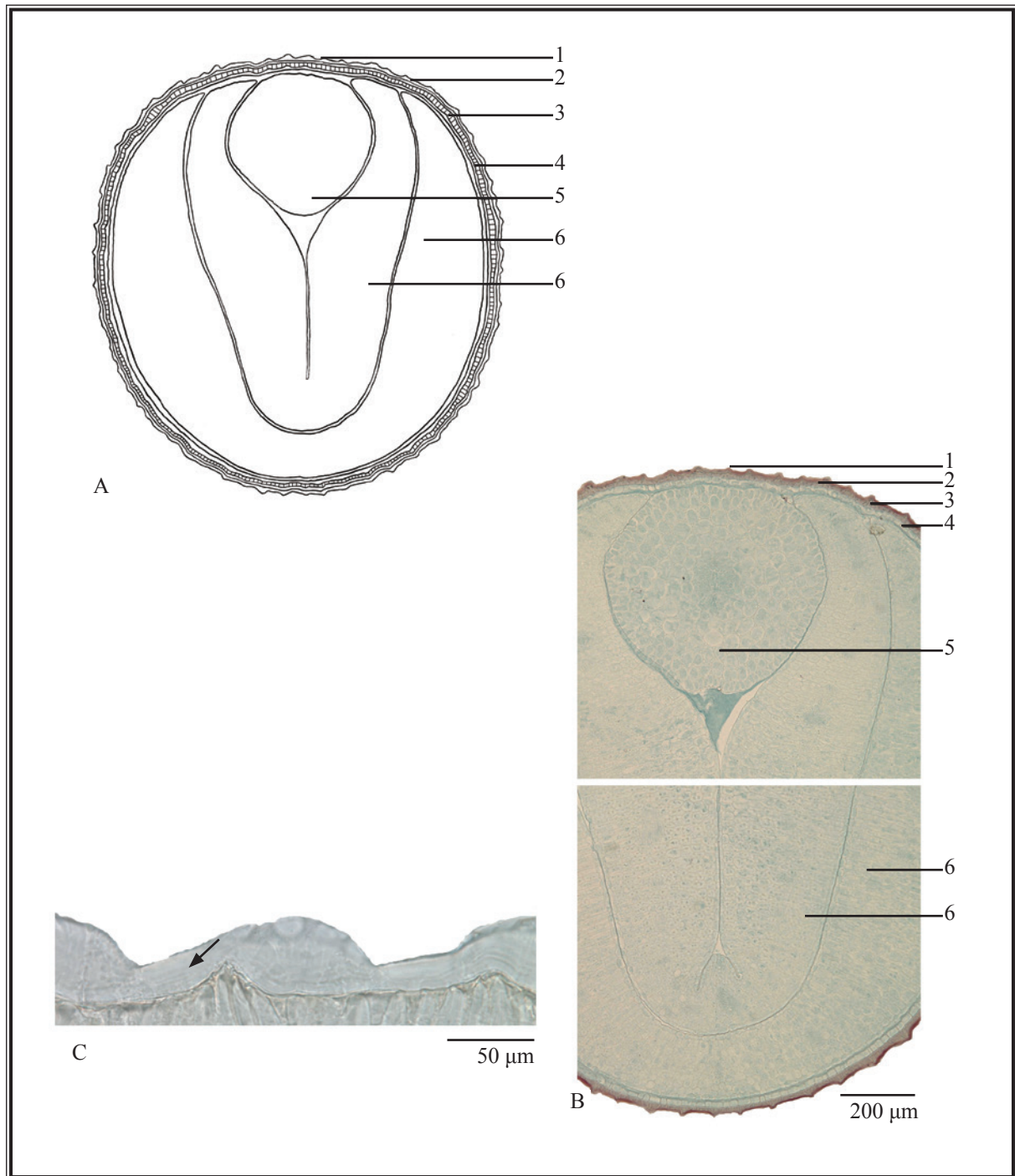


圖 8 黃芥子橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖 B. 橫切面圖 C. 含黏液表皮細胞 (黏液質紋理 →)

1. 種皮表皮 2. 下皮層 3. 種皮柵狀細胞 4. 內胚乳 5. 胚根 6. 子葉

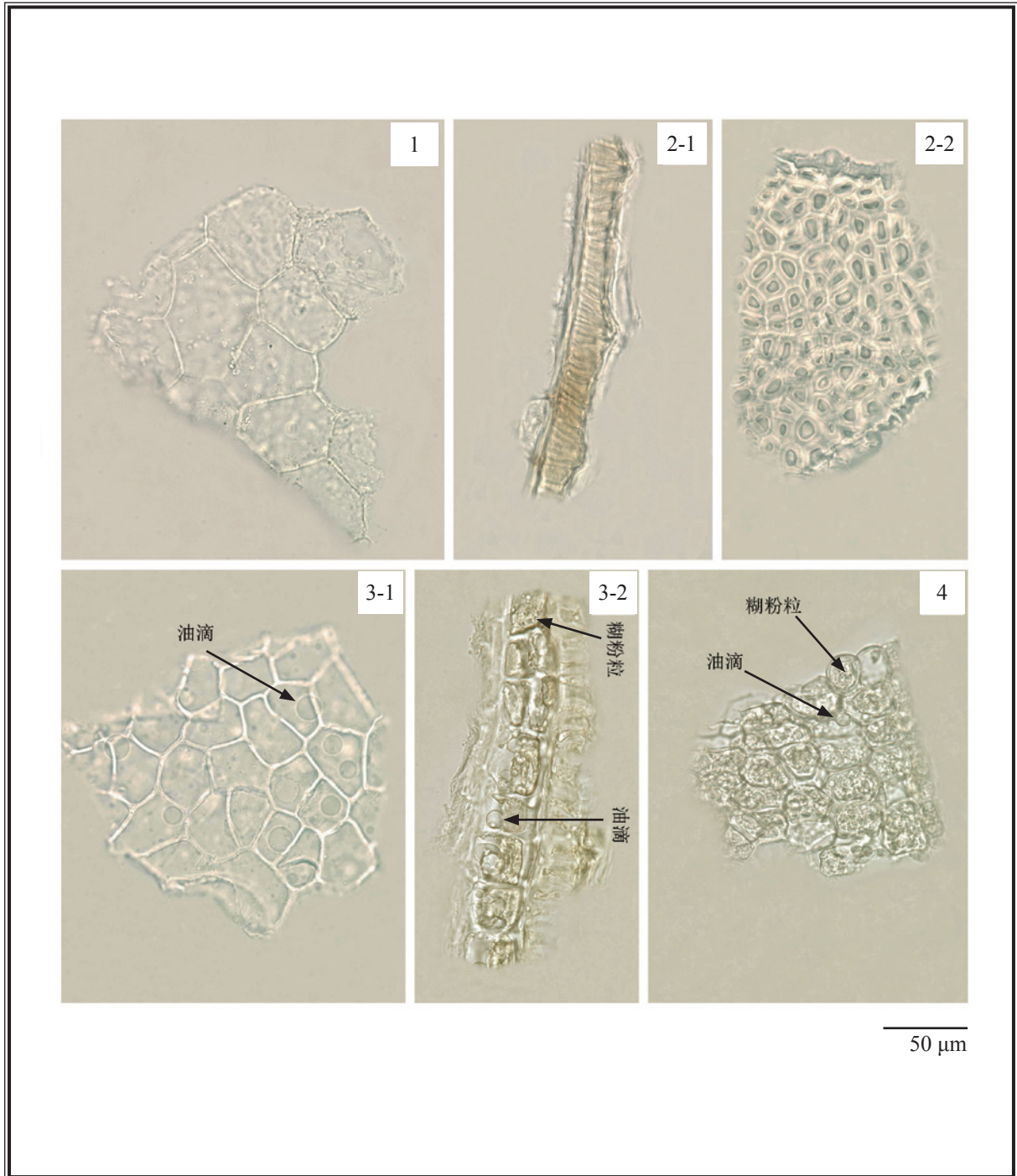


圖 9 黃芥子粉末顯微特徵圖(光學顯微鏡下)

1. 種皮表皮細胞表面觀
2. 種皮柵狀細胞 (2-1 側面觀, 2-2 表面觀)
3. 內胚乳細胞 (3-1 表面觀, 3-2 側面觀)
4. 子葉細胞

4.2 薄層色譜鑒別 [附錄 IV (A)]

對照品溶液

芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液

取芥子鹼硫氰酸鹽對照品(圖 10) 1.0 mg，溶解於 1 mL 50% 乙醇中。

展開劑

製備丙酮－乙酸乙酯－甲酸－水 (5:3.5:1:0.5, v/v) 的混合溶液。

供試品溶液

取本品粉末 0.2 g，置 50-mL 錐形瓶中，加 50% 乙醇 10 mL，超聲 (270 W) 處理 30 分鐘。濾過，取濾液轉移於 50-mL 圓底燒瓶中，用旋轉蒸發器減壓蒸乾，殘渣溶於 1 mL 50% 乙醇，即得。

操作程序

照薄層色譜法 [附錄 IV (A)] 進行。分別吸取芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液和供試品溶液各 2 μ L，點於同一高效硅膠 F₂₅₄ 薄層板上。用上述新製備的展開劑展開約 7 cm，取出，標記溶劑前沿，晾乾。置紫外光 (254 nm) 下檢視，並計算 R_f 值。

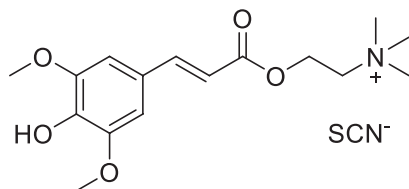


圖 10 芥子鹼硫氰酸鹽化學結構式

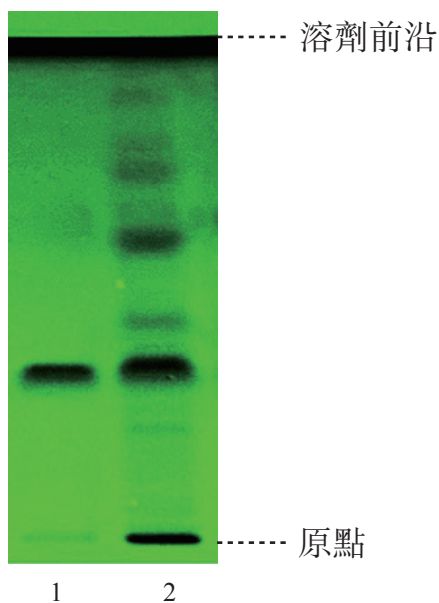


圖 11 黃芥子乾燥成熟種子提取液對照高效薄層色譜圖 (在紫外光 254 nm 下檢視)

1. 芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 2. 供試品溶液

供試品色譜應顯出與芥子鹼色澤相同、 R_f 值相應的特徵斑點或條帶 (圖 11)。

4.3 高效液相色譜指紋圖譜法 (附錄 XII)

對照品溶液

芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 *Std-FP* (200 mg/L)

取芥子鹼硫氰酸鹽對照品 2.0 mg，溶解於 10 mL 50% 乙醇中。

供試品溶液

取本品粉末 1.0 g，置 50-mL 離心管中，加 50% 乙醇 25 mL，超聲 (270 W) 處理 30 分鐘，離心 5 分鐘 (約 $5000 \times g$)。濾過，取濾液轉移於 50-mL 量瓶中，重複提取 1 次，合併濾液，加 50% 乙醇至刻度。用 0.45- μm 微孔濾膜 (RC) 濾過，即得。

色譜系統

液相色譜：二極管陣列檢測器，檢測波長 329 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠 (5 μm) 填充柱；流速約 1.0 mL/min。色譜洗脫程序如下(表 4)：

表 4 色譜洗脫條件

時間 (分鐘)	0.1% 三氟乙酸 (%, v/v)	乙腈 (%, v/v)	洗脫
0 – 30	95 → 30	5 → 70	綫性梯度

系統適用性要求

吸取芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 Std-FP 10 μL，注入液相色譜儀，至少重複 5 次。系統適用性參數的要求如下：芥子鹼的峰面積相對標準偏差應不大於 5.0%；芥子鹼峰的保留時間相對標準偏差應不大於 2.0%；理論塔板數按芥子鹼峰計算應不低於 43000。

供試品測試中 3 號峰與鄰近峰之間的分離度應不低於 1.5 (圖 12)。

操作程序

分別吸取芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 Std-FP 和供試品溶液各 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。測定對照品溶液 Std-FP 色譜圖中芥子鹼峰的保留時間，及供試品溶液色譜圖中 5 個特徵峰(圖 12)的保留時間。在相同液相色譜條件下，與相對照品溶液 Std-FP 色譜圖中芥子鹼峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中芥子鹼峰。二色譜圖中芥子鹼峰的保留時間相差應不大於 2.0%。按附錄 XII 公式計算特徵峰的相對保留時間。

黃芥子乾燥成熟種子提取液 5 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍見表 5。

表 5 黃芥子乾燥成熟種子提取液 5 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍

峰號	相對保留時間	可變範圍
1	0.82	± 0.03
2	0.98	± 0.03
3 (指標成份峰, 芥子鹼)	1.00	-
4	1.06	± 0.03
5	1.16	± 0.03

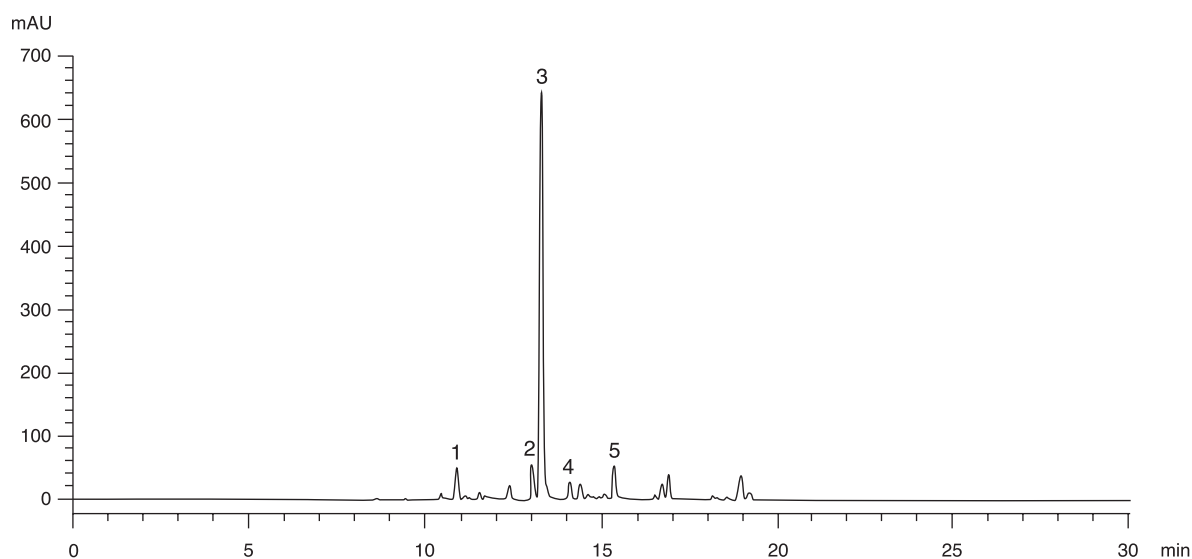


圖 12 黃芥子乾燥成熟種子提取液對照指紋圖譜

供試品色譜圖中應有與對照指紋圖譜相對保留時間範圍內一致的 5 個特徵峰(圖 12)。

5. 檢查

5.1 重金屬(附錄 V)：應符合有關規定。

5.2 農藥殘留(附錄 VI)：應符合有關規定。

5.3 霉菌毒素(附錄 VII)：應符合有關規定。

5.4 二氧化硫殘留(附錄 XVI)：應符合有關規定。

5.5 雜質(附錄 VIII)：不多於 1.0%。

5.6 灰分(附錄 IX)

總灰分：不多於 4.5%。

酸不溶性灰分：不多於 0.5%。

5.7 水分(附錄 X)

烘乾法：不多於 8.0%。

6. 浸出物(附錄 XI)

水溶性浸出物(冷浸法)：不少於 19.0%。

醇溶性浸出物(冷浸法)：不少於 13.0%。

7. 含量測定

照附錄 IV (B) 進行。

對照品溶液

芥子鹼硫氰酸鹽對照品儲備液 *Std-Stock* (500 mg/L)

精密稱取芥子鹼硫氰酸鹽對照品 5.0 mg，溶解於 10 mL 50% 乙醇中。

芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 *Std-AS*

精密吸取芥子鹼硫氰酸鹽對照品儲備液適量，以 50% 乙醇稀釋製成含芥子鹼硫氰酸鹽分別為 12.5、50、100、150、250 mg/L 系列的對照品溶液。

供試品溶液

精密稱取本品粉末 1.0 g，置 50-mL 離心管中，加 50% 乙醇 25 mL，超聲 (270 W) 處理 30 分鐘，離心 5 分鐘 (約 5000 × g)。濾過，取濾液轉移於 50-mL 量瓶中，重複提取 1 次，合併濾液，加 50% 乙醇至刻度。用 0.45- μ m 微孔濾膜 (RC) 濾過，即得。

色譜系統

液相色譜：二極管陣列檢測器，檢測波長 329 nm；4.6 × 250 mm 十八烷基鍵合硅膠 (5 μm) 填充柱；流速約 1.0 mL/min。色譜洗脫程序如下(表 6)：

表 6 色譜洗脫條件

時間 (分鐘)	0.1% 三氟乙酸 (%, v/v)	乙腈 (%, v/v)	洗脫
0 – 30	95 → 30	5 → 70	綫性梯度

系統適用性要求

將芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 Std-AS (100 mg/L) 10 μL，注入液相色譜儀，至少重複 5 次。系統適用性參數的要求如下：芥子鹼的峰面積相對標準偏差應不大於 5.0%；芥子鹼峰的保留時間相對標準偏差應不大於 2.0%；理論塔板數按芥子鹼峰計算應不低於 43000。

供試品測試中芥子鹼峰與鄰近峰之間的分離度應不低於 1.5 (圖 13)。

標準曲線

將芥子鹼硫氰酸鹽系列對照品溶液 Std-AS 各 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。以芥子鹼的峰面積與相應芥子鹼硫氰酸鹽 Std-AS 的濃度作圖。從相應 5 點的標準曲線得斜率、截距與相關系數。

操作程序

將供試品溶液 10 μL，注入液相色譜儀，並記錄色譜圖。與芥子鹼硫氰酸鹽對照品溶液 Std-AS 色譜圖中芥子鹼峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中芥子鹼峰(圖 13)。二色譜圖中芥子鹼相應峰的保留時間相差應不大於 5.0%。測定峰面積，按附錄 IV (B) 公式計算供試品溶液中芥子鹼硫氰酸鹽的濃度(mg/L)，並計算樣品中芥子鹼(芥子鹼硫氰酸鹽的百分含量乘以換算系數 0.84，0.84 是芥子鹼與芥子鹼硫氰酸鹽的摩爾質量比例)的百分含量。

限度

按乾燥品計算，黃芥子乾燥成熟種子含芥子鹼 (C₁₆H₂₄NO₅) 不少於 0.42%。

Potentillae Discoloris Herba
翻白草

了哥王
Wikstroemiae Radix

Lini Semen
亞麻子

Hedyotidis Diffusae Herba
白花蛇舌草

Psidii Guajavae Folium
番石榴葉

天花粉
Trichosanthis Radix

Sparganii Rhizoma
三棱

芥子
Sinapis Semen

瓜子金
Polygalae Japonicae Herba

芥子
Sinapis Semen

片薑黃
Wenyujin Rhizoma Concisum

半邊蓮
Lobeliae Chinensis Herba

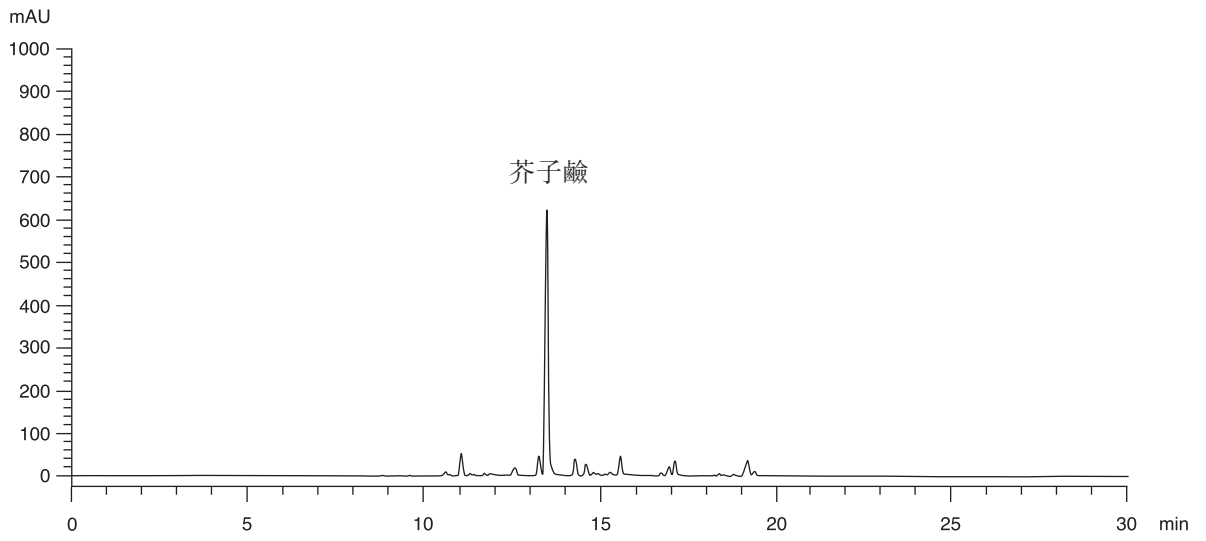


圖 13 黃芥子乾燥成熟種子提取液對照含量測定色譜圖