芥子

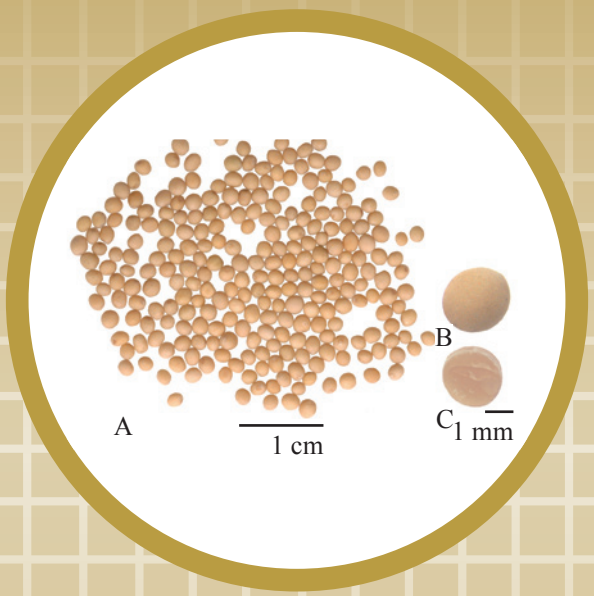

圖 1（i） 白芥子外觀圖

A. 種子　B. 種子放大圖　C. 種子切面放大圖

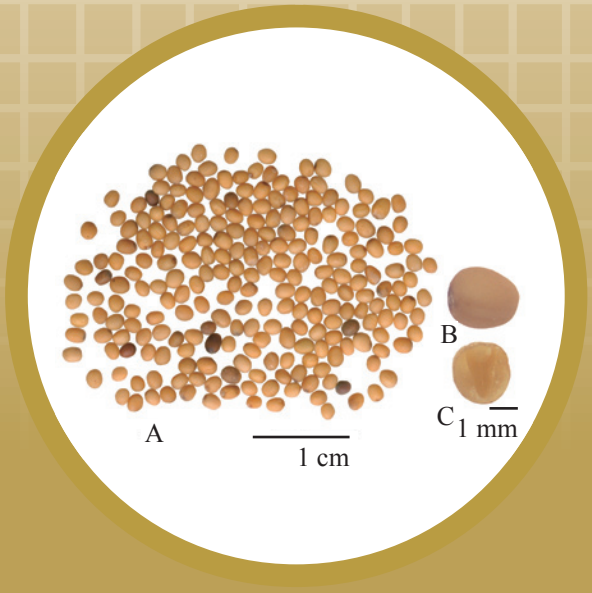

圖 1（ii） 黃芥子外觀圖

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)。

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)。

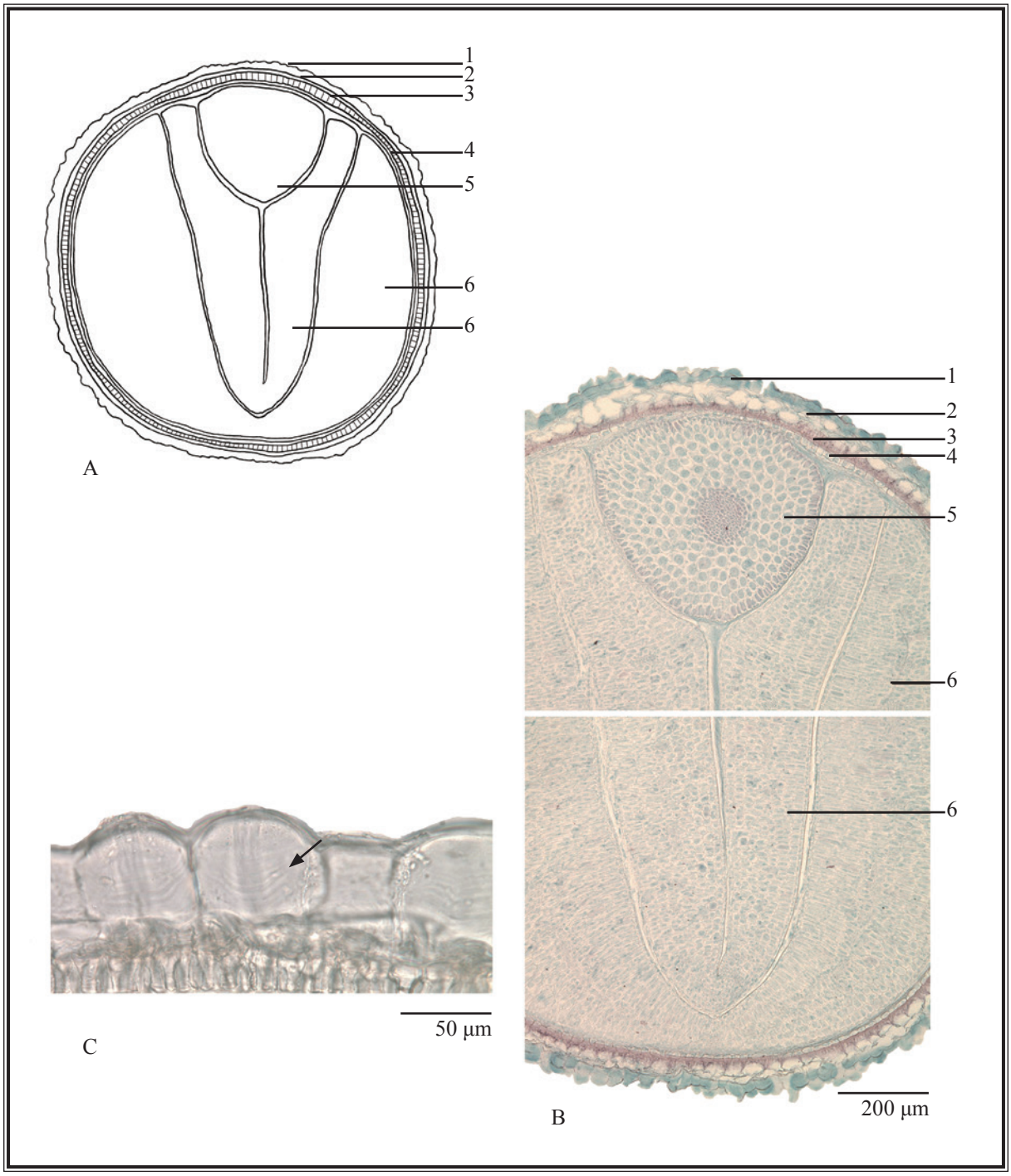

圖 2　白芥子橫切面顯微特徵圖

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

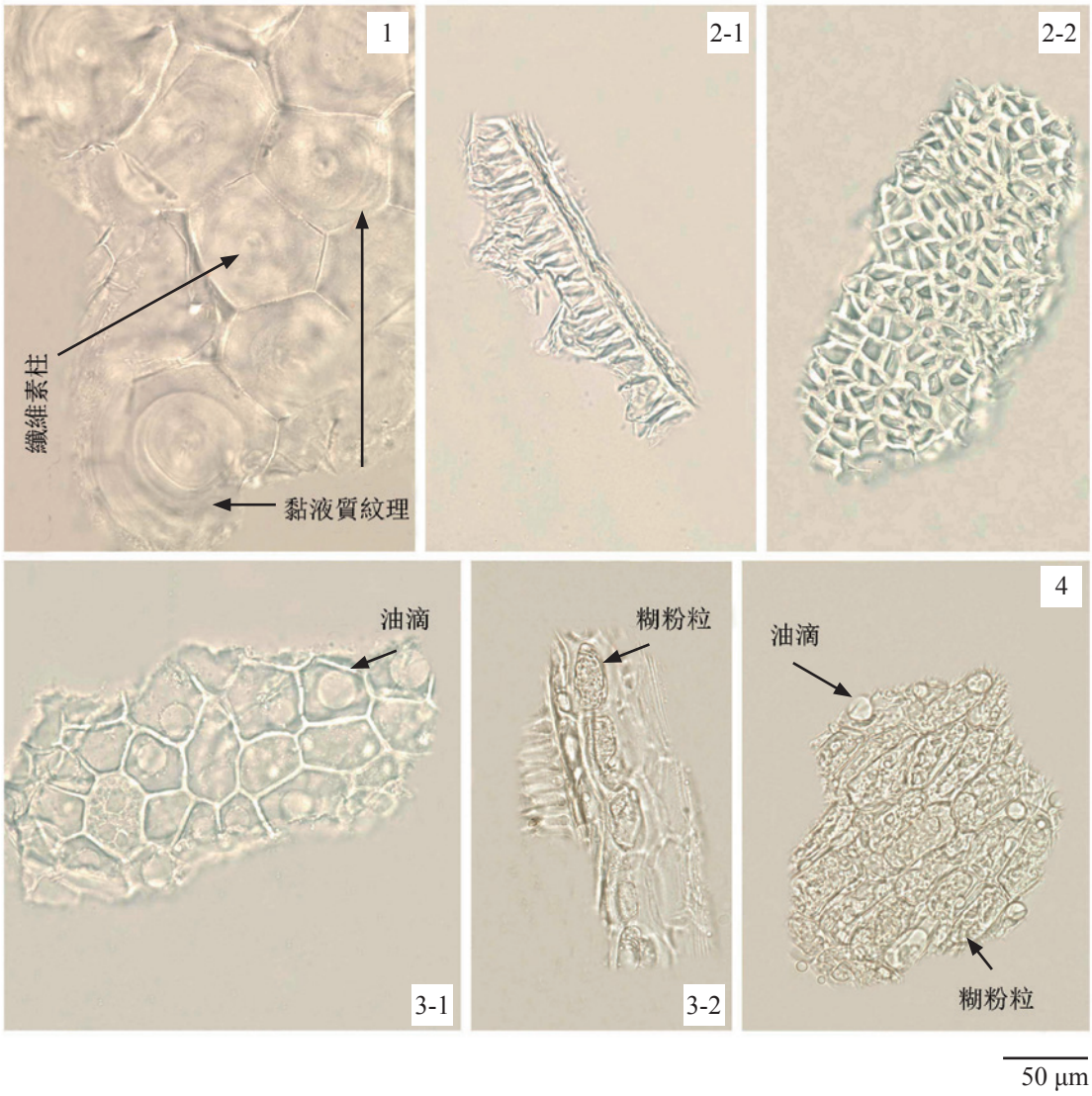

圖 3 白芥子粉末顯微特徵圖(光學顯微鏡下)

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 μL，點於同一高效硅膠 F_{254} 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。

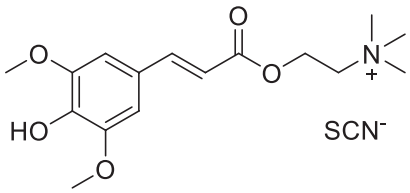

圖 4 芥子鹼硫氰酸鹽化學結構式

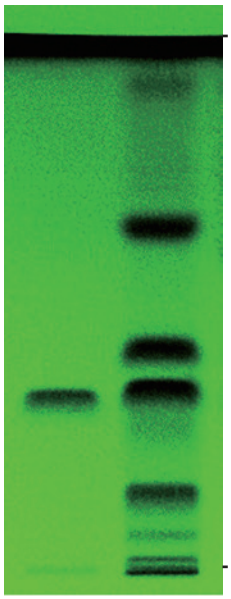

圖 5 白芥子乾燥成熟種子提取液對照高效薄層色譜圖（在紫外光 254 nm 下檢視）

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 × *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 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，與相應對照品溶液 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

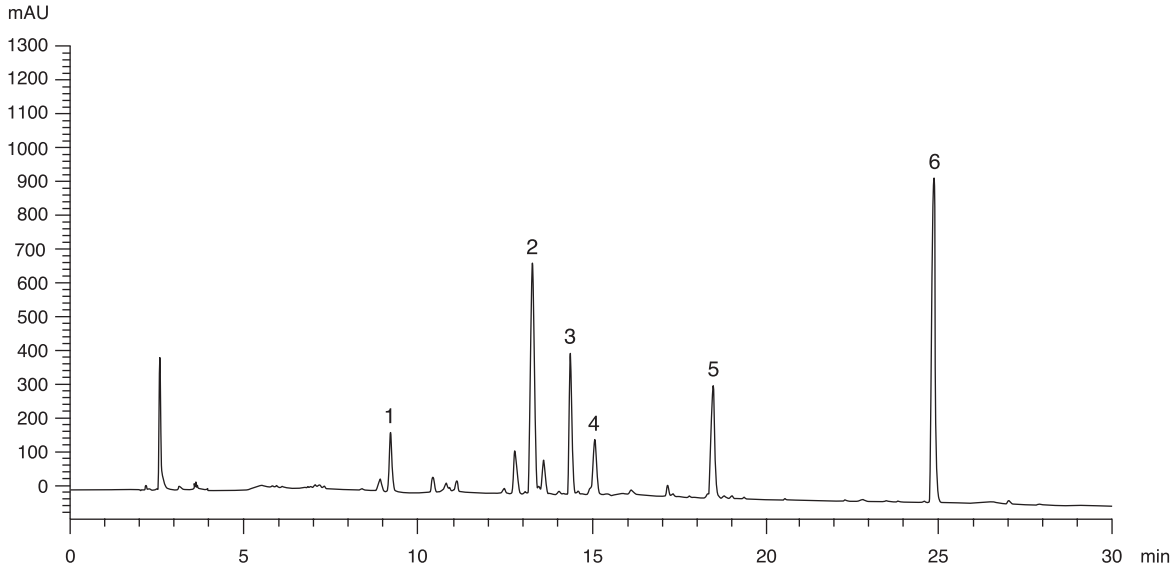

圖 6 白芥子乾燥成熟種子提取液對照指紋圖譜

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－黃曲霉毒素*(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-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 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）。

標準曲綫

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 點的標準曲綫得斜率、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（$C_{16}H_{24}NO_5$）不少於 0.57%。

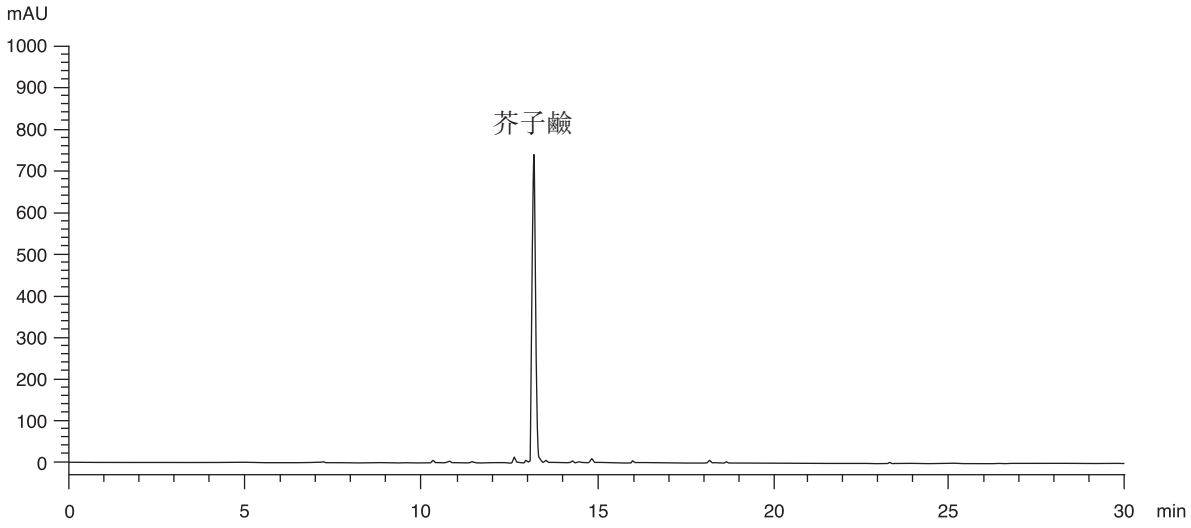

圖 7　白芥子乾燥成熟種子提取液對照含量測定色譜圖

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)。

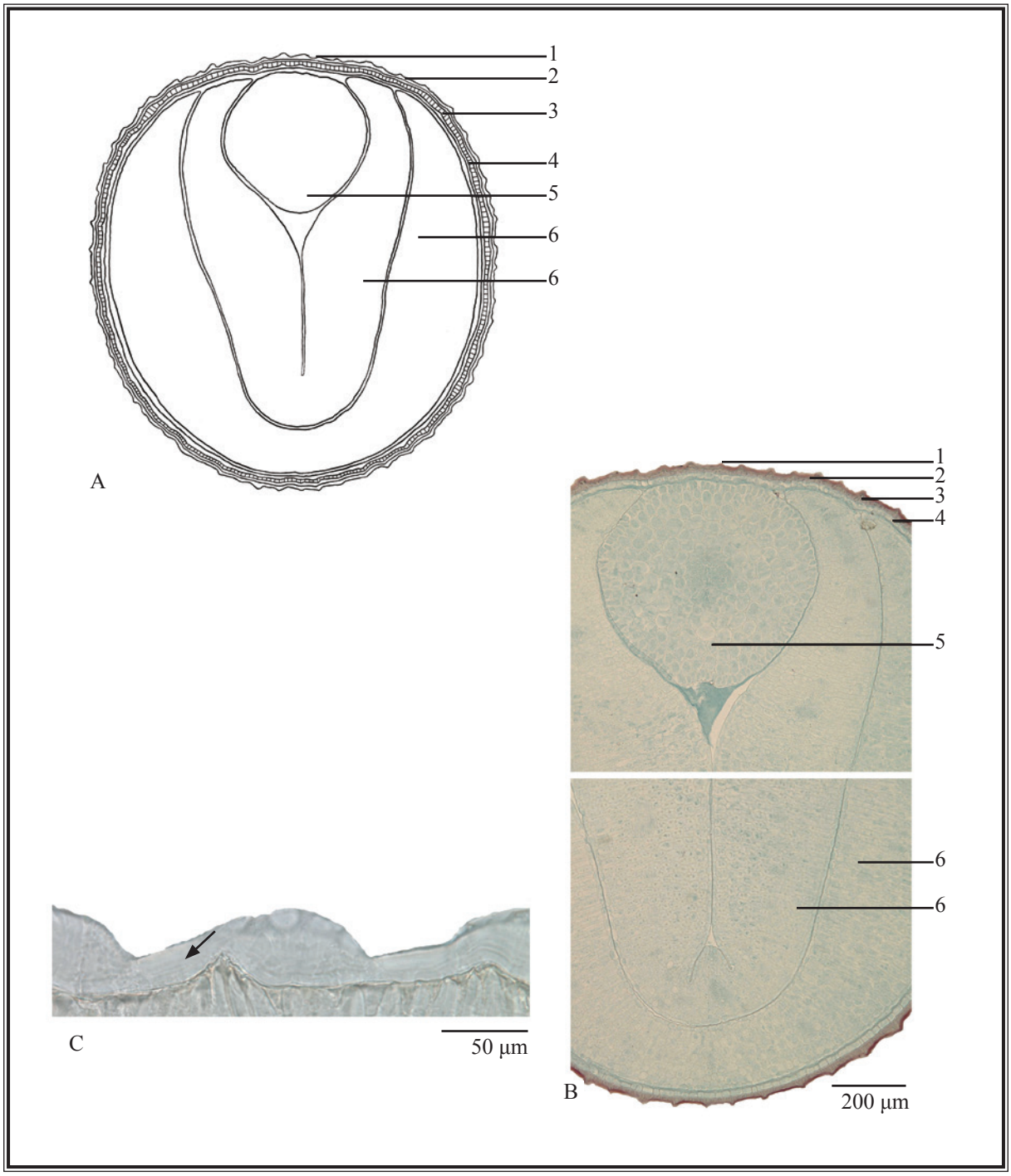

圖 8 黃芥子橫切面顯微特徵圖

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

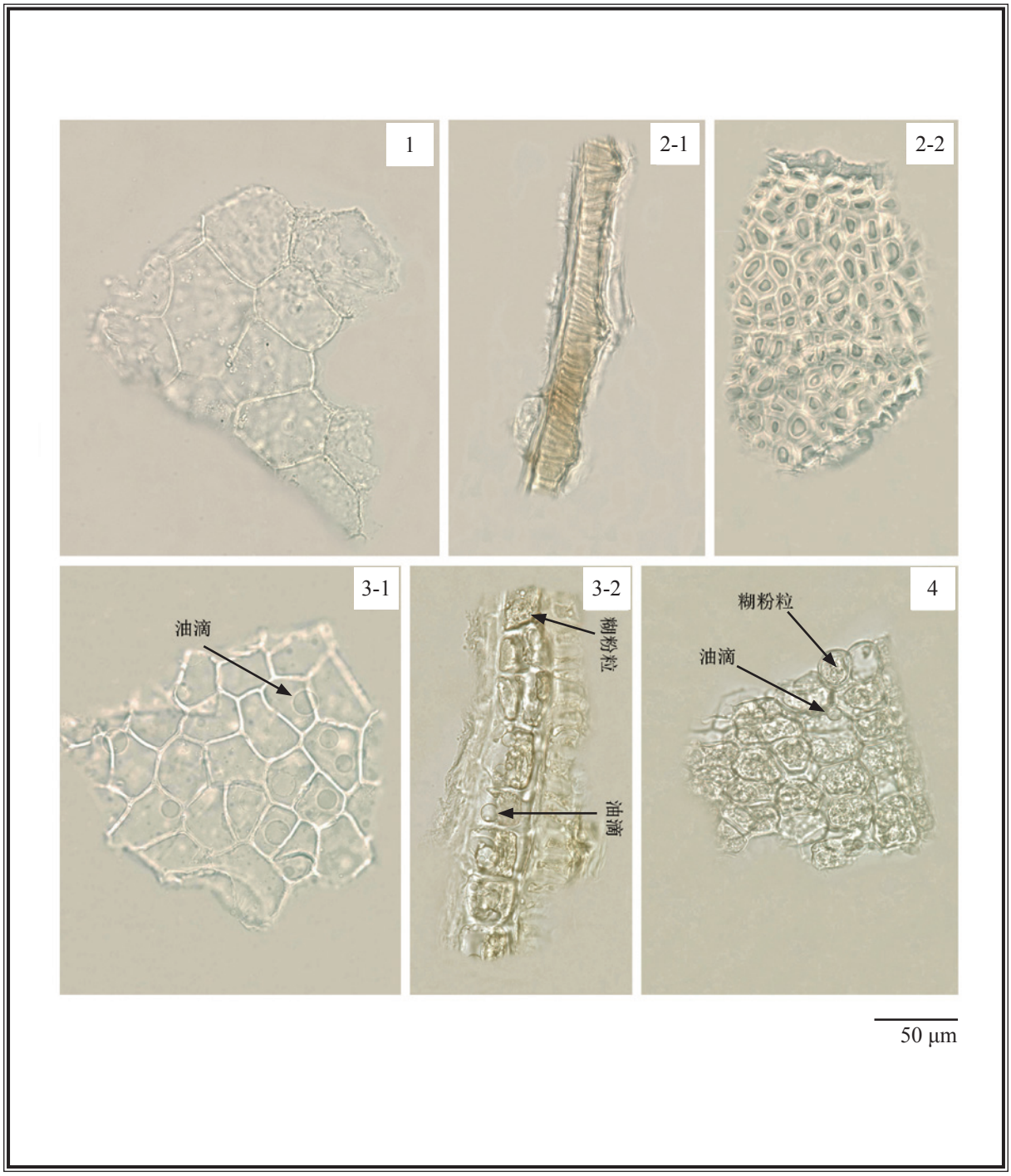

圖 9 黃芥子粉末顯微特徵圖(光學顯微鏡下)

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 μL，點於同一高效硅膠 F_{254} 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。

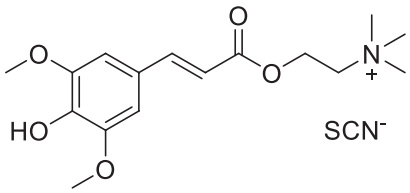

圖 10 芥子鹼硫氰酸鹽化學結構式

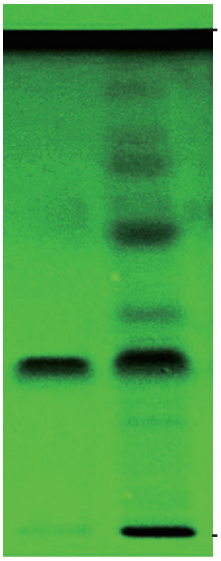

圖 11 黃芥子乾燥成熟種子提取液對照高效薄層色譜圖（在紫外光 254 nm 下檢視）

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 × *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，與相應對照品溶液 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

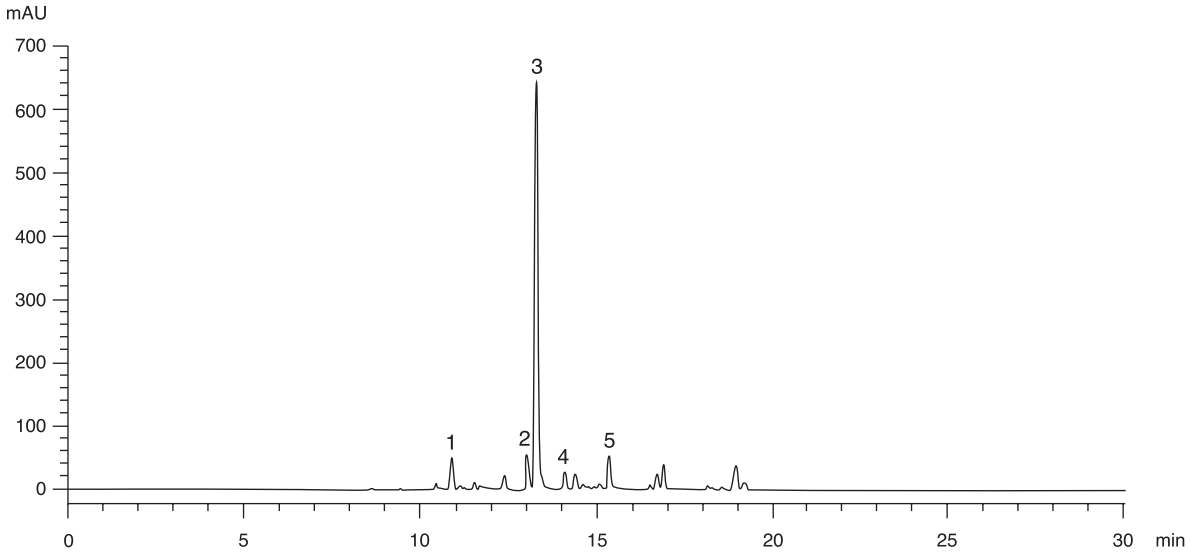

圖 12 黃芥子乾燥成熟種子提取液對照指紋圖譜

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－黃曲霉毒素*(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-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 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）。

標準曲綫

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 點的標準曲綫得斜率、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（$C_{16}H_{24}NO_5$）不少於 0.42%。

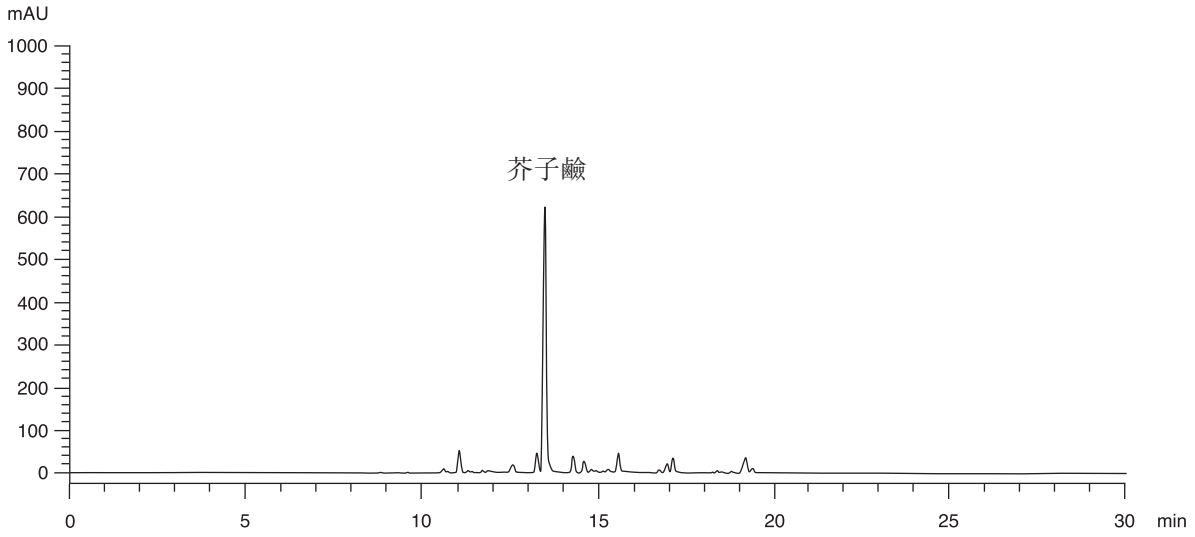

圖 13 黃芥子乾燥成熟種子提取液對照含量測定色譜圖