

柏子仁

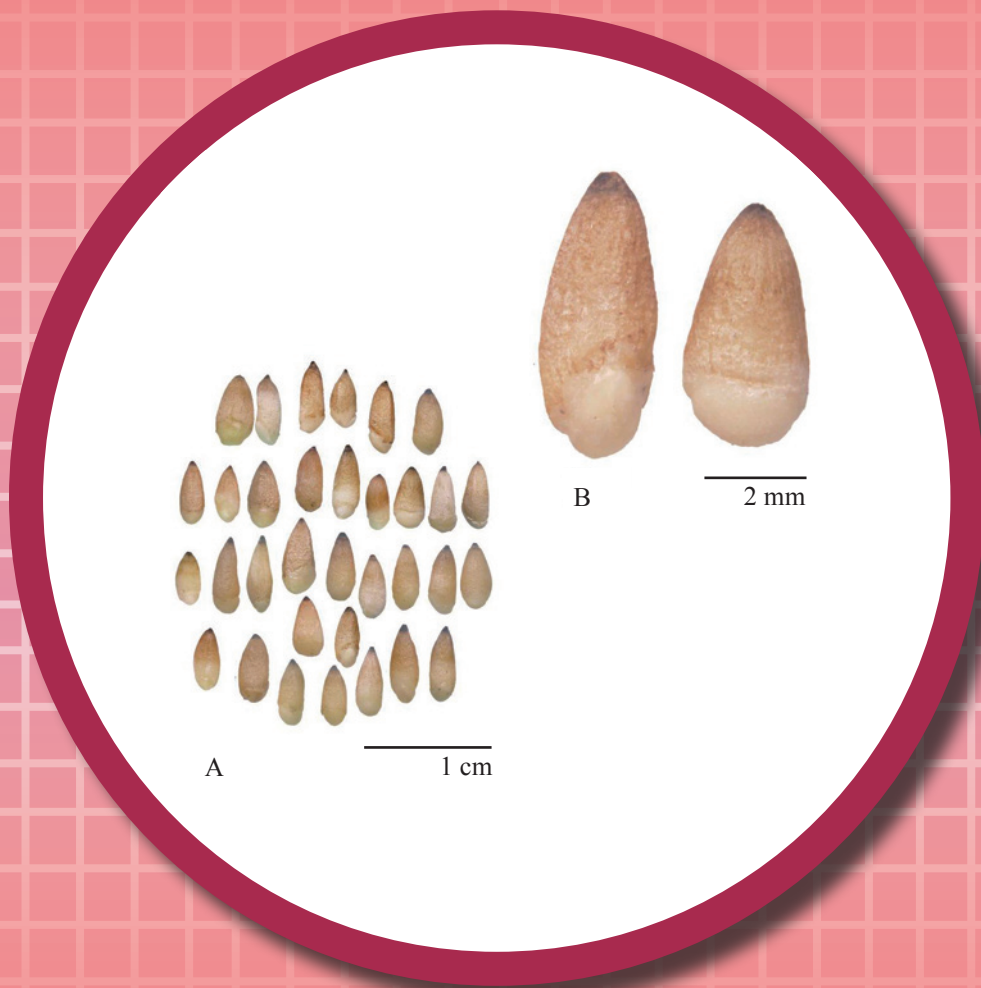


圖 1 柏子仁外觀圖

A. 柏子仁 B. 成熟種仁放大圖

1. 名稱

藥材正名：Platycladi Semen

中文名：柏子仁

漢語拼音名：Baiziren

2. 來源

本品為柏科植物側柏 *Platycladus orientalis* (L.) Franco 的乾燥成熟種仁。秋、冬二季採收成熟種子，曬乾，除去外種皮。

3. 性狀

本品呈長卵形或長橢圓形，長 0.4-0.7 cm，直徑 1.5-3 mm。表面黃白色至淡黃棕色，可見膜質內種皮，頂端略尖，有深棕色的小點，基部鈍圓。質軟，富油性。氣微香，味淡(圖 1)。

4. 鑒別

4.1 顯微鑒別 (附錄 III)

橫切面：

頂端：內種皮細胞皺縮，大多細胞界限不明顯。胚乳發達，表皮細胞切向延長。胚表皮細胞呈類方形至類多角形。維管束在胚的中部，細胞較小。胚乳和胚細胞充滿糊粉粒 [圖 2 (i)]。

基部：橫切面可見子葉兩枚 [圖 2 (ii)]。

粉末

水合氯醛製片：內種皮細胞棕黃色，呈長條形。胚乳細胞近無色、淡黃色至黃綠色，呈類多角形、類長方形或類圓形，壁薄。胚細胞近無色，側面觀呈長方形至條形，排列較整齊，壁薄。脂肪油滴可被蘇丹 III 試液染成紅色，較多，呈圓形。

液體石蠟製片：糊粉粒可被碘試液染成黃棕色，較多，呈橢圓形或類圓形，直徑 3-9 μm (圖 3)。

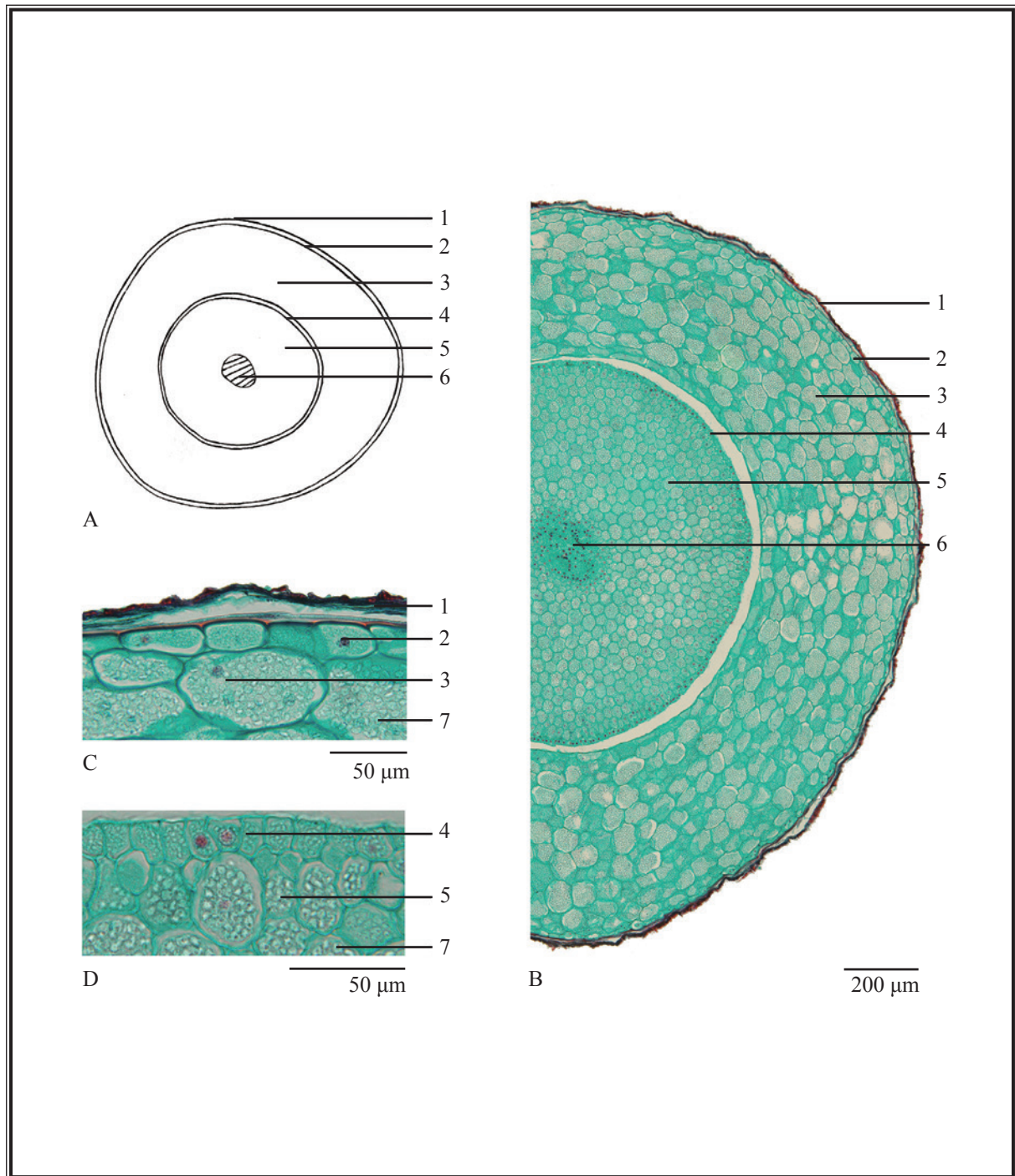


圖 2 (i) 柏子仁頂端橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖 B. 橫切面圖 C-D. 橫切面放大圖

1. 內種皮 2. 胚乳表皮 3. 胚乳 4. 胚表皮 5. 胚 6. 維管束 7. 糊粉粒

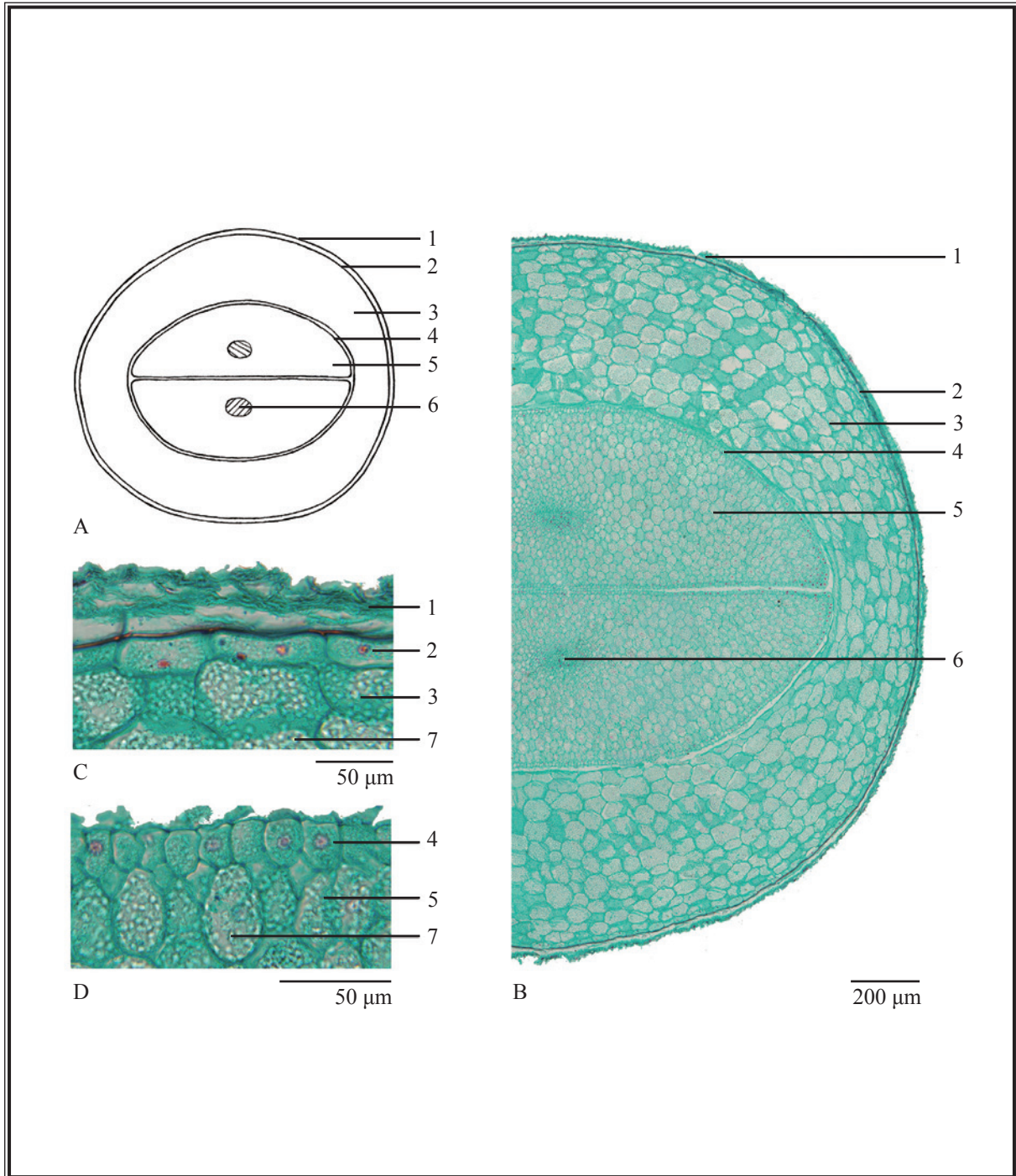


圖 2(ii) 柏子仁基部橫切面顯微特徵圖

A. 簡圖 B. 橫切面圖 C-D. 橫切面放大圖

1. 內種皮 2. 胚乳表皮 3. 胚乳 4. 胚表皮 5. 胚 6. 維管束 7. 糊粉粒

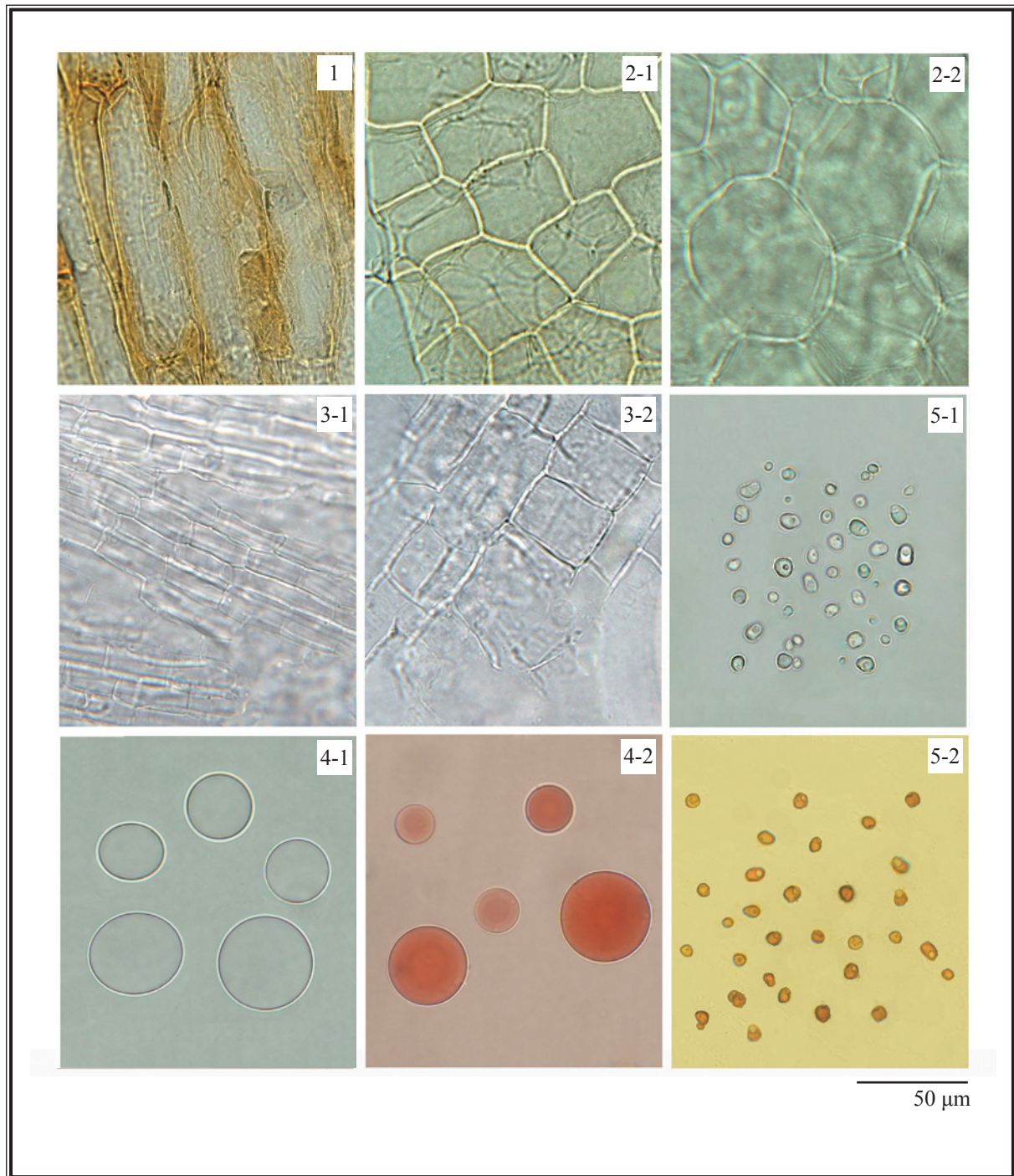


圖 3 柏子仁粉末顯微特徵圖(光學顯微鏡下)

1. 內種皮細胞
2. 胚乳細胞(2-1 胚乳表皮細胞側面觀, 2-2 胚乳內部細胞)
3. 胚細胞(3-1 胚表皮細胞側面觀, 3-2 胚內部細胞側面觀)
4. 脂肪油滴(4-1 未染色, 4-2 蘇丹 III 試液染色)
5. 糊粉粒(5-1 未染色, 5-2 碘試液染色)

4.2 薄層色譜鑒別 [附錄 IV (A)]

對照品溶液

亞油酸對照品溶液

取亞油酸對照品(圖 4) 4.0 mg，溶解於 1 mL 乙酸乙酯中。

α -亞麻酸對照品溶液

取 α -亞麻酸對照品(圖 4) 4.0 mg，溶解於 1 mL 乙酸乙酯中。

油酸對照品溶液

取油酸對照品(圖 4) 4.0 mg，溶解於 1 mL 乙酸乙酯中。

展開劑

製備正己烷-乙酸乙酯-冰醋酸-乙腈(6:2.5:0.1:0.25, v/v)的混合溶液。

顯色劑

取 2', 7'-二氯熒光素 0.1 g，溶於 50 mL 乙醇中。

供試品溶液

樣品加入硅藻土後粉碎，而樣品及硅藻土比例為 1:1。取本品粉末 2.0 g，置於 50-mL 錐形瓶中，加正己烷 25 mL，超聲(400 W)處理 10 分鐘，濾過，取濾液 10 mL 轉移於 50-mL 圓底燒瓶中，用旋轉蒸發器減壓蒸乾，殘渣加氫氧化鈉乙醇溶液(4%, w/v) 5 mL，置 70°C 水浴加熱 30 分鐘，放冷，加入硫酸乙醇溶液(50%, v/v) 1 mL，取溶液轉移於分液漏斗中，用正己烷 10 mL 和放冷的沸水 20 mL 振搖提取。取正己烷提取液轉移於另一分液漏斗中，用放冷的沸水洗滌 3 次，每次 10 mL。收集正己烷提取液，加適量無水硫酸鈉，濾過，即得。

操作程序

照薄層色譜法 [附錄 IV (A)] 進行。分別吸取亞油酸對照品溶液、 α -亞麻酸對照品溶液、油酸對照品溶液和供試品溶液各 3 μ L，點於同一用 15% 硝酸銀溶液製備高效硅膠 H 薄層板上。用上述新製備的展開劑展開約 8 cm，取出，標記溶劑前沿，晾乾。均勻噴上顯色劑，晾乾。置紫外光(366 nm)下檢視，並計算 R_f 值。

望江南

陳皮

Smilacis Chinae Rhizoma

豆蔻

漏蘆

Chrysanthemi Indici Flos

竹節參

Panacis Japonici Rhizoma

Lycoridis Radiatae Bulbus

菝葜

Amomi Fructus Rotundus

野菊花

委陵菜

石蒜

洋金花 Daturae Flos

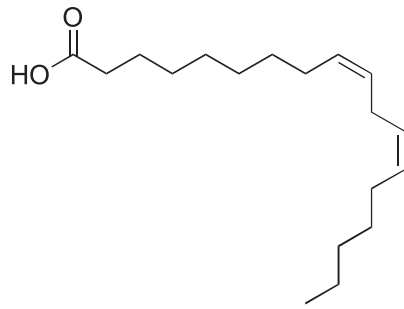
Tinosporae Radix

柏子仁

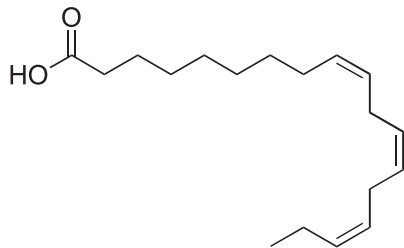
Potentillae Chinensis Herba

金果欖

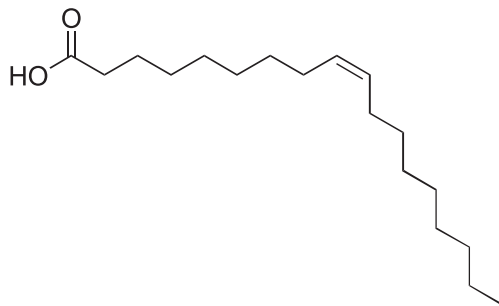
(i)



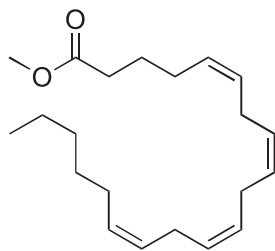
(ii)



(iii)



(iv)



山豆根

Saururi Herba 三白草

牡荊葉

車前草

蓮鬚

Saussureae Involucratae Herba

Polygoni Perfoliati Herba

Lonicerae Flos

Plantaginis Herba

天山雪蓮

白花丹

杠板歸

北豆根

山銀花

Bruceae Fructus 鴉膽子

Plumbaginis Zeylanicae Radix

Menispermii Rhizoma

柏子仁

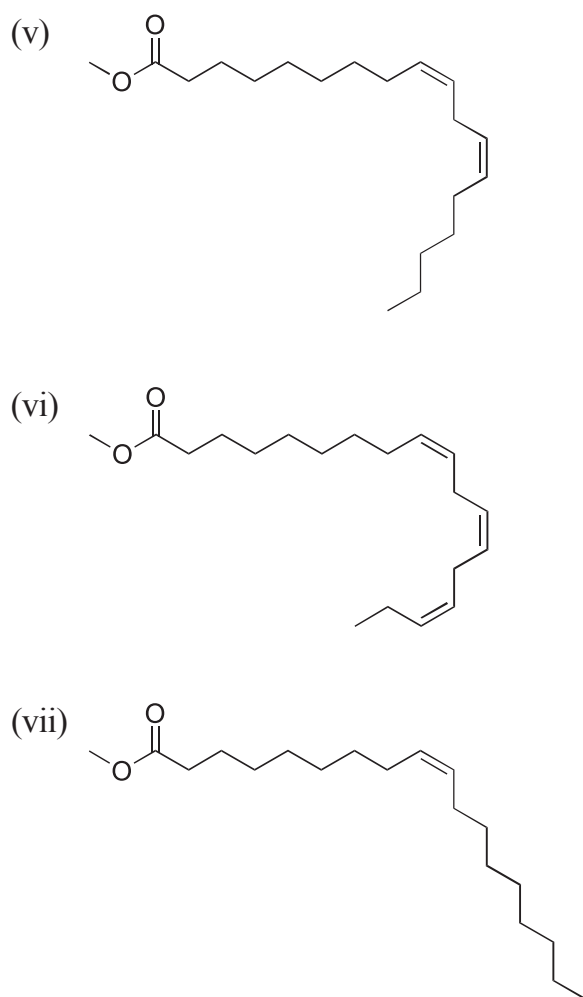


圖 4 化學結構式 (i) 亞油酸 (ii) α - 亞麻酸 (iii) 油酸 (iv) 花生四烯酸甲酯 (v) 亞油酸甲酯 (vi) 亞麻酸甲酯 (vii) 油酸甲酯

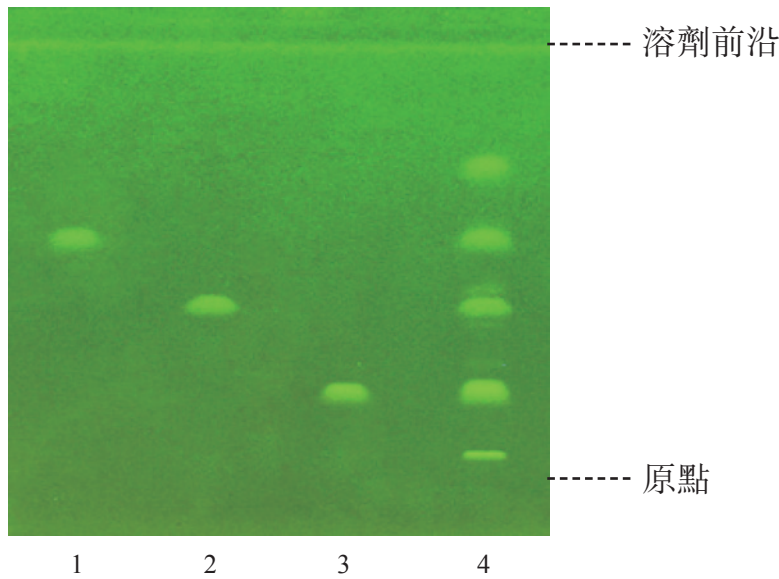


圖 5 柏子仁提取液對照高效薄層色譜圖(顯色後在紫外光 366 nm 下檢視)

1. 油酸對照品溶液
2. 亞油酸對照品溶液
3. α -亞麻酸對照品溶液
4. 供試品溶液

供試品色譜應顯出與亞油酸、 α -亞麻酸和油酸色澤相同、 R_f 值相應的特徵斑點或條帶(圖 5)。

4.3 氣相色譜指紋圖譜法(附錄 XII)

對照品溶液

花生四烯酸甲酯對照品溶液 *Std-FP* (23 mg/L)

取花生四烯酸甲酯(圖 4) 0.23 mg，溶解於 10 mL 乙酸乙酯中。

亞油酸甲酯對照品溶液 *Std-FP* (500 mg/L)

取亞油酸甲酯對照品(圖 4) 5.0 mg，溶解於 10 mL 乙酸乙酯中。

亞麻酸甲酯對照品溶液 *Std-FP* (800 mg/L)

取亞麻酸甲酯對照品(圖 4) 8.0 mg，溶解於 10 mL 乙酸乙酯中。

油酸甲酯對照品溶液 *Std-FP* (300 mg/L)

取油酸甲酯對照品(圖 4) 3.0 mg，溶解於 10 mL 乙酸乙酯中。

供試品溶液

樣品加入硅藻土後粉碎，而樣品及硅藻土比例為 1：1。取本品粉末 0.8 g，置 50-mL 離心管中，加乙酸乙酯 20 mL，超聲(400 W)處理 20 分鐘，離

山豆根

Saururi Herba 三白草

牡荊葉

車前草

蓮鬚

Saussureae Involucratae Herba

Polygoni Perfoliati Herba

北豆根

Loniceræ Flos

Plantaginis Herba

Bruceae Fructus 鴉膽子

天山雪蓮

白花丹

杠板歸

Menispermī Rhizoma

山銀花

柏子仁

Plumbaginis Zeylanicae Radix

心5分鐘(約 $690 \times g$)，濾過，取濾液轉移於50-mL量瓶中，重複提取1次，合併濾液，加乙酸乙酯至刻度。吸取提取液5 mL，置50-mL圓底燒瓶中，用旋轉蒸發器減壓蒸乾。加氫氧化鉀甲醇溶液(2.8%, w/v) 3 mL，於45°C加熱30分鐘，加入硫酸甲醇溶液(50%, v/v) 0.5 mL和三氟化硼甲醇溶液(14%, w/v) 1 mL，搖勻，於45°C加熱15分鐘，加入異辛烷10 mL和飽和氯化鈉溶液20 mL，提取液轉移於100-mL分液漏斗中，搖勻，收集異辛烷層。水層用異辛烷振搖提取2次，每次5 mL。合併異辛烷層，加無水硫酸鈉適量，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。殘渣溶於異辛烷，提取液轉移於10-mL量瓶中，加異辛烷至刻度，用0.45- μm 微孔濾膜(PTFE)濾過，即得。

色譜系統

氣相色譜：火焰離子檢測器；毛細管色譜柱(VF-23 MS，柱長30 m，內徑0.25 mm，氰丙基聚硅氧烷為固定相，塗膜厚度0.25 μm)；進樣口溫度250°C；檢測器溫度300°C；分流比10:1。程序升溫如下(表1)：

表1 程序升溫條件

時間 (分鐘)	溫度 (°C)	速率 (°C/分鐘)
0-9	80 → 170	10
9-24	170 → 200	2
24-26	200 → 250	25
26-31	250	-

系統適用性要求

吸取花生四烯酸甲酯對照品溶液 Std-FP、亞油酸甲酯對照品溶液 Std-FP、亞麻酸甲酯對照品溶液 Std-FP 和油酸甲酯對照品溶液 Std-FP 各1 μL ，注入氣相色譜儀，至少重複5次。系統適用性參數的要求如下：花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯的峰面積相對標準偏差均應不大於5.0%；花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯的保留時間相對標準偏差均應不大於2.0%；理論塔板數按花生四烯酸甲酯峰、亞油酸甲酯峰、亞麻酸甲酯峰和油酸甲酯峰計算均應不低於200000。

供試品測試中3號峰、4號峰、5號峰和10號峰分別與其鄰近峰之間的分離度均應不低於1.5(圖6)。

操作程序

分別吸取花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯、油酸甲酯對照品溶液 Std-FP 和供試品溶液各 1 μL，注入氣相色譜儀，並記錄色譜圖。測定對照品溶液 Std-FP 色譜圖中花生四烯酸甲酯峰、亞油酸甲酯峰、亞麻酸甲酯峰和油酸甲酯峰的保留時間，及供試品溶液色譜圖中 11 個特徵峰(圖 6)的保留時間。在相同氣相色譜條件下，與相應對照品溶液 Std-FP 色譜圖中各成份峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中花生四烯酸甲酯峰、亞油酸甲酯峰、亞麻酸甲酯峰和油酸甲酯峰。二色譜圖中花生四烯酸甲酯峰、亞油酸甲酯峰、亞麻酸甲酯峰和油酸甲酯峰的保留時間相差均應不大於 2.0%。按附錄 XII 公式計算特徵峰的相對保留時間。

柏子仁提取液 11 個特徵峰的相對保留時間及可變範圍見表 2。

表 2 柏子仁提取液 11 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	0.69	± 0.03
2	0.82	± 0.03
3 (油酸甲酯)	0.86	± 0.03
4 (亞油酸甲酯)	0.92	± 0.03
5 (指標成份峰，亞麻酸甲酯)	1.00	-
6	1.04	± 0.03
7	1.07	± 0.03
8	1.11	± 0.03
9	1.15	± 0.03
10 (花生四烯酸甲酯)	1.20	± 0.03
11	1.24	± 0.03

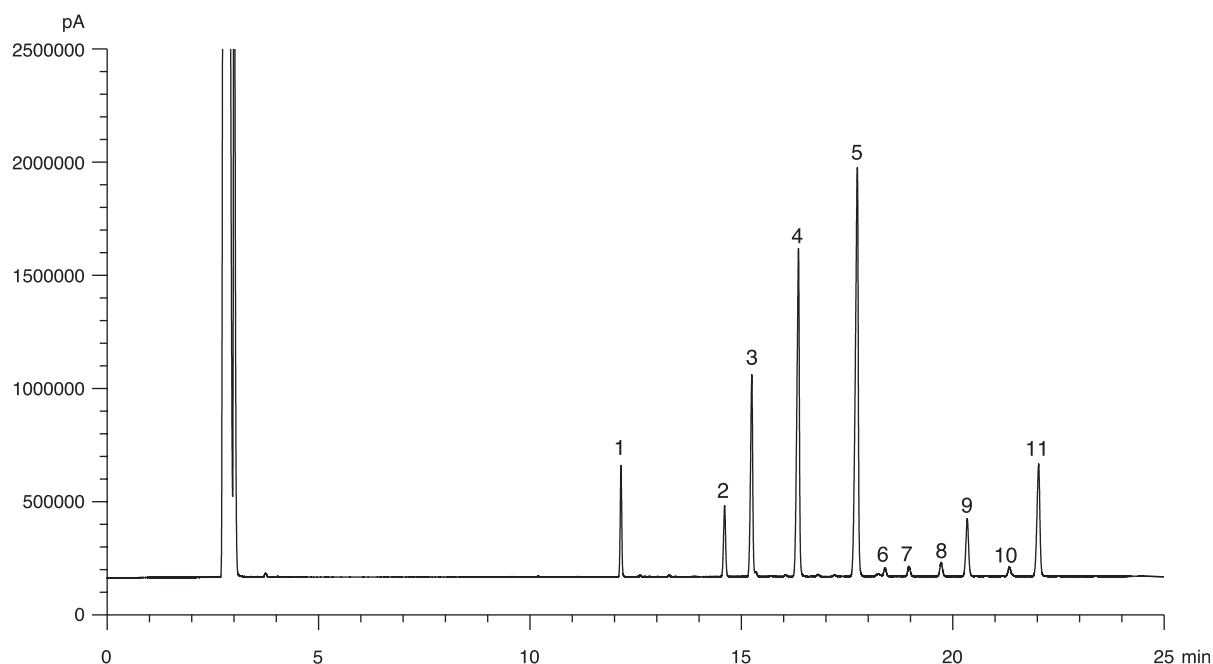


圖 6 柏子仁提取液對照氣相指紋圖譜

供試品色譜圖中應有與對照氣相指紋圖譜相對保留時間範圍內一致的 11 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 6.0%。

5.6 灰分(附錄 IX)

總灰分：不多於 5.5%。

酸不溶性灰分：不多於 1.5%。

5.7 水分(附錄 X)

烘乾法：不多於 6.0%。

5.8 酸值(附錄 XIV)：不多於 40.0。

6. 浸出物(附錄 XI)

水溶性浸出物(熱浸法)：不少於 9.0%。

醇溶性浸出物(熱浸法)：不少於 6.0%。

7. 含量測定

照附錄 IV (C) 進行。

對照品溶液

花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯混合對照品儲備液 *Std-Stock* (花生四烯酸甲酯 150 mg/L，亞油酸甲酯 2500 mg/L，亞麻酸甲酯 4000 mg/L 和油酸甲酯 1500 mg/L)

精密稱取花生四烯酸甲酯對照品 1.5 mg、亞油酸甲酯對照品 25 mg、亞麻酸甲酯對照品 40 mg 和油酸甲酯對照品 15 mg，溶解於 10 mL 乙酸乙酯中。

花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯混合對照品溶液 *Std-AS*
精密吸取花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯混合對照品儲備液適量，以乙酸乙酯稀釋製成含花生四烯酸甲酯分別為 6、12、24、48、75 mg/L，亞油酸甲酯分別為 100、250、500、1250、2500 mg/L，亞麻酸甲酯分別為 160、400、800、2000、4000 mg/L，和油酸甲酯分別為 60、150、300、750、1500 mg/L 系列的混合對照品溶液。

供試品溶液

樣品加入硅藻土後粉碎，而樣品及硅藻土比例為 1：1。精密稱取本品粉末 0.8 g，置 50-mL 離心管中，加乙酸乙酯 20 mL，超聲(400 W)處理 20 分鐘，離心 5 分鐘(約 690 × g)，濾過，取濾液轉移於 50-mL 量瓶中，重複提取 1 次，合併濾液，加乙酸乙酯至刻度。吸取提取液 5 mL，置 50-mL 圓底燒瓶中，用旋轉蒸發器減壓蒸乾。加氫氧化鉀甲醇溶液(2.8%, w/v) 3 mL，於 45°C 加熱 30 分鐘，加入硫酸甲醇溶液(50%, v/v) 0.5 mL 和三氟化硼甲醇溶液(14%, w/v) 1 mL，搖勻，

於 45°C 加熱 15 分鐘，加入異辛烷 10 mL 和飽和氯化鈉溶液 20 mL，提取液轉移於 100-mL 分液漏斗中，搖勻，收集異辛烷層。水層用異辛烷振搖提取 2 次，每次 5 mL。合併異辛烷層，加無水硫酸鈉適量，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。殘渣溶於異辛烷，提取液轉移於 10-mL 量瓶中，加異辛烷至刻度，用 0.45- μ m 微孔濾膜 (PTFE) 濾過，即得。

色譜系統

氣相色譜：火焰離子檢測器；毛細管色譜柱 (VF-23 MS，柱長 30 m，內徑 0.25 mm，氰丙基聚硅氧烷為固定相，塗膜厚度 0.25 μ m)；進樣口溫度 250°C；檢測器溫度 300°C；分流比 10:1。程序升溫如下 (表 3)：

表 3 程序升溫條件

時間 (分鐘)	溫度 (°C)	速率 (°C/分鐘)
0 – 9	80 → 170	10
9 – 24	170 → 200	2
24 – 26	200 → 250	25
26 – 31	250	-

系統適用性要求

將花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯混合對照品溶液 Std-AS (花生四烯酸甲酯 24 mg/L、亞油酸甲酯 500 mg/L、亞麻酸甲酯 800 mg/L 和油酸甲酯 300 mg/L) 1 μ L，注入氣相色譜儀，至少重複 5 次。系統適用性參數的要求如下：花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯的峰面積相對標準偏差均應不大於 5.0%；花生四烯酸甲酯峰、亞油酸甲酯峰、亞麻酸甲酯峰和油酸甲酯峰的保留時間相對標準偏差均應不大於 2.0%；理論塔板數按花生四烯酸甲酯峰、亞油酸甲酯峰、亞麻酸甲酯峰和油酸甲酯峰計算均應不低於 200000。

供試品測試中花生四烯酸甲酯峰、亞油酸甲酯峰、亞麻酸甲酯峰和油酸甲酯峰分別與其鄰近峰之間的分離度均應不低於 1.5。

標準曲線

將花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯系列混合對照品溶液 Std-AS 各 1 μ L，注入氣相色譜儀，並記錄色譜圖。分別以花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯的峰面積與相應濃度作圖。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 1 μL ，注入氣相色譜儀，並記錄色譜圖。與花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯混合對照品溶液 Std-AS 色譜圖中各成份峰的保留時間比較，鑒定供試品溶液色譜圖中花生四烯酸甲酯峰、亞油酸甲酯峰、亞麻酸甲酯峰和油酸甲酯峰。二色譜圖中花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯相應峰的保留時間相差均應不大於 5.0%。測定峰面積，按附錄 IV (B) 公式分別計算供試品溶液中花生四烯酸甲酯、亞油酸甲酯、亞麻酸甲酯和油酸甲酯的濃度 (mg/L)，並計算樣品中花生四烯酸 (花生四烯酸甲酯的百分含量乘以換算系數 0.96，0.96 是花生四烯酸與花生四烯酸甲酯的摩爾質量比例)、亞油酸 (亞油酸甲酯的百分含量乘以換算系數 0.95，0.95 是亞油酸與亞油酸甲酯的摩爾質量比例)、 α -亞麻酸 (亞麻酸甲酯的百分含量乘以換算系數 0.95，0.95 是 α -亞麻酸與亞麻酸甲酯的摩爾質量比例) 和油酸 (油酸甲酯的百分含量乘以換算系數 0.95，0.95 是油酸與油酸甲酯的摩爾質量比例) 的百分含量。

限度

按乾燥品計算，本品含花生四烯酸 ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$)、亞油酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$)、 α -亞麻酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$) 和油酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) 的總量不少於 32%。