

的。

表 5 黄花蒿移栽月份及生长时间对植株高度和枝条数的影响 (n=20)

Tab 5 Effect of transplant month and growth time on the height of plant and number of branches (n=20)

移栽月份 (transplant month)	生长时间 (growth time)	平均植株高度 (equilibrium height)	平均植株枝条数 (equilibrium number of branches)
	/d	/cm	
7月5日	30	71	27
5月5日	90	126	38
4月5日	120	189	45
3月5日	150	210	51
2月5日	180	243	63

3 讨论

在黄花蒿生长发育旺盛的期,不同部位叶中青蒿素含量存在差异,上、中部间无显著性差异,下部相对较高。黄花蒿各个生长时期中,从营养生长末期到花芽分化期以及花蕾期的青蒿素含量成递增趋势,开花后青蒿素百分含量明显下降。在同一天不同采收时间对黄花蒿叶中青蒿素含量也有一定的影响,上午采收的黄花蒿中青蒿素含量略高于下午。黄花蒿叶中青蒿素含量还受到移栽期及生长时间的影响,在同一年份中,移栽时间越早,生长时间越长,青蒿素含量越高。另外为了提高黄花蒿叶的产量,提前下种,提前移栽也有必要。

综上所述,为获得较高青蒿素含量的黄花蒿,应该选择在4月以前种植,以利于黄花蒿的发育生长和青蒿素的积

累;黄花蒿的采收期应选择在营养生长末期至花蕾期,因黄花蒿开花后青蒿素含量显著下降;采收的时间可选择在上午气温较低的晴天。

参考文献

- [1] 青蒿素结构研究协作组. 一种新型的倍半萜内酯-青蒿素 [J]. 科学通报, 1977, 22 (3): 142.
- [2] 李英, 虞佩琳, 陈一心, 等. 青蒿素衍生物的合成 [J]. 科学通报, 1979, 24 (14): 667-669.
- [3] 曹有龙, 陈晓斌, 王新坤, 等. 栽培的青蒿生长量及青蒿素含量 [J]. 药用植物栽培, 1996, 19 (8): 379-380.
- [4] 钟凤林, 陈和荣, 陈敏, 等. 青蒿最佳采收时期、采收部位和干燥方式实验研究 [J]. 中国中药杂志, 1997, 22 (7): 405-406.
- [5] Singh A Vishwakarmal RA Husssin. A Evaluation of Artemisia annua strains for higher artemisinin production [J]. Plan La Med, 1998, 54 (7): 475-480.
- [6] 张萍, 张子忠. 山东引种黄花蒿青蒿素含量分析 [J]. 山东中医药大学学报, 2001, 25 (3): 229-231.
- [7] 沈旋坤, 严克东, 罗泽渊, 等. 紫外分光光度法测定青蒿素含量 [J]. 药物分析杂志, 1982, 3 (1): 24-26
- [8] 陈迪钊, 郑雪花, 张智慧, 等. 黄花蒿中青蒿素含量的紫外分光光度法测定 [J]. 光谱实验室, 2010, 27 (2) 451-454.
- [9] 丁洁. 医学统计学 [M]. 2版. 北京: 中国统计出版社, 2005: 67-80.

(收稿日期: 2010-04-12; 修回日期: 2010-04-26)

南寒水石质量标准研究

夏振江^{1,2}, 魏立新^{1*}, 杜玉枝¹, 肖远灿¹, 吕坪^{1,2}, 王东平^{1,2}, 杨红霞^{1,2}, 李岑^{1,2} (1. 中国科学院西北高原生物研究所 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 目的 建立南寒水石的质量标准。方法 采用化学鉴别法进行南寒水石的钙盐和碳酸盐的鉴别反应; 采用乙二胺四乙酸二钠配位滴定法测定南寒水石中碳酸钙 (CaCO₃) 的含量。结果 所收集的南寒水石均符合碳酸盐和钙盐的鉴别反应, 乙二胺四乙酸二钠配位滴定法测定南寒水石中碳酸钙 (CaCO₃) 含量的方法, 重现性好 (RSD=0.34%), 碳酸钙在 0.06~0.30 g 线性关系良好 (r=1.000), 平均回收率 (n=9) 为 98.3%, RSD=0.4%。12 批样品 CaCO₃ 含量的平均值为 98.6%。结论 所建立的南寒水石化学鉴别和定量测定方法简单准确, 能够控制该矿物药的质量。

关键词: 乙二胺四乙酸二钠配位滴定法; 南寒水石; 碳酸钙

中图分类号: R917, R927.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-2981 (2010) 00-0654-04

doi: 10.3969/j.issn.1672-2981.2010.09.005

基金项目: “重大新药创制”科技重大专项资助, “中药生产技术与过程控制技术标准平台” (课题编号: 2009ZX09308-003) 子课题“藏药君西区域炮制规范示范研究” (2009ZX09308-003-11)。

作者简介: 夏振江, 男, 在读硕士研究生, 主要从事藏药的特色炮制技术及质量标准研究, Tel: (0971) 6143765, E-mail: xiazhenjiang6184@163.com * 通讯作者: 魏立新, 男, 博士, 研究员, 主要从事藏药研究, Tel: (0971) 6143668, E-mail: lxwei@nwpb.ac.cn

Quality control of Nanhanshuishi

XIA Zhen-jiang^{1,2}, WEI Li-xin^{1*}, DU Yu-zhi¹, XIAO Yuan-can¹, LV Ping^{1,2}, WANG Dong-ping^{1,2}, YANG Hong-xia^{1,2}, LI Cen^{1,2} (1. Northwest Plateau Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Objective To establish a quality control method for Nanhanshuishi. **Methods** Calcium salt and carbonate were detected by chemical identification, and the quantity of CaCO₃ in Nanhanshuishi was determined by calcium disodium versenate coordination titration method. **Results** The method for the determination of CaCO₃ in Nanhanshuishi had good reproducibility (RSD=0.34%). The calibration curve was linear ($r=1.000$) within 0.06–0.30 g of CaCO₃. The recovery was 98.3% (RSD=0.40%). **Conclusion** This method is convenient and accurate, which can be used to control the quality of the medicinal material.

Key words: calcium disodium versenate coordination titration method; Nanhanshuishi; CaCO₃

寒水石始见于《吴普本草》，别名凝水石。寒水石为石膏和方解石的混品^[1]。寒水石在藏药中称为“君西”。藏药经典著作《晶珠本草》记载：君西止泻，清培根热^[2]。《新修晶珠本草》中《迪庆藏药》列药名为寒水石，是碳酸盐类方解石^[3]。根据对以上文献资料的考证可知，南寒水石来源为碳酸盐类矿物方解石族方解石，主含碳酸钙 (CaCO₃)，表面无色、白色、黄白色或灰色；北寒水石来源为硫酸盐类矿物硬石膏族红石膏，主含含水硫酸钙 (CaSO₄·2H₂O)，颜色为粉红色。南寒水石具有清热降火，除烦止渴功能，用于壮热烦渴、口干舌燥、牙痛、小便不利。南寒水石和北寒水石的成分不一致，在历史上由于用药的地域性及用药习惯的不同曾经一度被混用^[1]。

在 1995 年版、2000 年版和 2005 年版中国药典一部中寒水石均列入“成方制剂中本版药典未收载的药材与饮片”附录中，但未注明是南寒水石还是北寒水石。中国药典 2010 年版中南寒水石和北寒水石列入了“成方制剂中本版药典未收载的药材与饮片”附录中。《中华人民共和国卫生部药品标准》中药材 (第 1 册) 中收载了南寒水石和北寒水石^[4]，但是没有建立主成分含量测定的方法，并未对主成分的含量限度进行规定。本论文研究了南寒水石的性状和鉴别方法，建立了南寒水石主成分碳酸钙的含量测定方法，并对其含量的限度进行了规定。

1 仪器与试药

1.1 仪器

恒温干燥器 (北京中兴伟业实验仪器公司)；电子天平 (AL104 梅特勒-特利多)；酸式滴定管 (北京玻璃仪器厂和天津市天科玻璃仪器制造有限公司，均经检定合格)，箱式电阻炉 (沈阳市节能电炉厂 型号：SY-4-13)。

1.2 药品和试剂

乙二胺四乙酸二钠溶液 (0.05 mol·L⁻¹) 经标定 (乙二胺四乙酸二钠，北京化工厂)，钙黄绿素指示剂，盐酸 (分析纯)，氢氧化钾 (分析纯)，甲基红指示液，0.025% 甲基红的乙醇溶液，氨试液，氨-缓冲液 (pH 10.0)，指示剂 (铬黑 T)，基准氧化锌，其他所用试剂均为分析纯。

对照品：碳酸钙纯度标准物质 [GBW (E) 060080]，

中国计量科学研究院 (国家标准物质中心)，样品编号 CXS8003，定值日期 2008 年 8 月，标准值 99.96%，不确定度 0.04%；采集和购买的南寒水石样品共 12 批，经中国科学院西北高原生物研究所李天才副研究员鉴定为南寒水石。

2 方法与结果

2.1 性状和理化鉴别

性状和理化鉴别部分参照中国药典 2005 年版一部附录方法^[5]。

2.1.1 性状 南寒水石呈斜方块状、斜方板或不规则块状，大小不等。表面无色、白色、黄白色或灰色、透明、半透明或不透明，表面平滑，具玻璃样光泽。体重，质硬，易击碎。断面平坦，有的断面可见棱柱状或板状不规则交互排列组成的层纹。气微，味淡。

2.1.2 理化鉴别 取本品粉末 0.2 g，滴加稀盐酸 10 mL，即发生大量气泡。溶液显钙盐的鉴别反应。所收集的 12 批样品的鉴别反应均呈阳性。

2.2 含量测定

2.2.1 供试品溶液的制备 取本品细粉 (样品粉碎后过 100 目筛) 约 0.12 g，精密称定，置锥形瓶中，加稀盐酸 5 mL，摇匀，即得。

2.2.2 对照品溶液的制备 精密称取 1.00 g 碳酸钙纯度标准物质，溶于 30 mL 盐酸中，定容至 100 mL 作为对照品溶液用。

2.2.3 含量测定方法 取本品细粉约 0.12 g，精密称定，置锥形瓶中，加稀盐酸 5 mL，加水 150 mL 与甲基红指示液 1 滴，滴加氢氧化钾试液至显黄色，继续多加 10 mL，再加钙黄绿素指示剂少量，用乙二胺四乙酸二钠滴定液 (0.05 mol·L⁻¹) 滴定至溶液黄绿色消失而显橙色。每 1 mL 乙二胺四乙酸二钠滴定液 (0.05 mol·L⁻¹) 相当于 5.004 mg 的碳酸钙 (CaCO₃)。

2.2.4 空白实验 在不加入南寒水石样品的情况下进行空白试验。结果表明在不加样品情况下进行滴定，消耗的乙二胺四乙酸二钠滴定液平均值为 0.05 mL 时，指示剂立即变色。

2.2.5 线性关系考察 精密称取 0.06、0.12、0.18、0.24、0.30 g 同一批次的南寒水石样品，按照“2.2.1”项下方法制备供试品溶液 6 份，测定碳酸钙 (CaCO₃) 的含量。以样品称样量 (g) 为纵坐标，样品中的碳酸钙含量 (g) 为横坐标，得回归方程为： $Y=1.0217X-0.0005$ ， $r=1.000$ 。结果表明碳酸钙含量在 0.06~0.30 g 线性关系良好。

2.2.6 精密度实验 选取 3 人使用同一种方法、同一个设备 (滴定管、天平等其他仪器)，在不同的时间，各取同一批次的南寒水石样品 3 份，按照“2.2.1”项下方法制备供试品溶液 9 份，测定碳酸钙 (CaCO₃) 的含量，结果平均含量为 97.3%，RSD=0.1%，结果表明该方法符合精密度要求。

2.2.7 稳定性实验 精密称取 0.12 g 同一批次南寒水石样品，加入 25 mL 盐酸后定容至 50 mL 制成供试品溶液。分别于 0、1、2、4、8、16 h 后，精密吸取 5 mL 供试品溶液按照“2.2.3”项下方法测定。碳酸钙 (CaCO₃) 的平均含量为 97.0%，RSD=0.4%，结果表明待测样品溶液在 16 h 内稳定性良好。

2.2.8 重现性实验 取同一批次南寒水石样品，按照“2.2.1”项下方法制备供试品溶液 6 份，测定碳酸钙 (CaCO₃) 的含量。结果平均含量为 98.6%，RSD=0.3%，表明该方法重复性良好。

2.2.9 加样回收实验 采用加样回收法，精密称取已知含量的南寒水石样品 6 份，每份 0.06 g。分别精密添加对照品 0.06 g。按照“2.2.1”项下方法制备样品溶液，测定碳酸钙含量。计算得平均回收率为 98.3%，RSD 为 0.4%。实验结果表明本方法回收率良好。

表 1 南寒水石样品加样回收实验结果 (n=6)

称样量 (sample weight) /g	加入量 (added amount) /g	测定量 (measured amount) /g	回收率 (recovery) /%	平均 回收率 (average recovery) /%
试验 1	0.059 9	0.060 1	0.117 1	97.9
试验 2	0.060 0	0.059 9	0.117 4	98.6
试验 3	0.060 0	0.060 0	0.117 2	98.0
试验 4	0.060 1	0.059 9	0.117 5	98.6
试验 5	0.060 1	0.060 0	0.117 6	98.5
试验 6	0.060 0	0.060 1	0.117 2	98.0

2.2.10 样品的测定 精密称取 12 批供试品，按照“2.2.1”项下方法制备供试品溶液，测定碳酸钙 (CaCO₃) 含量，结果见表 2。

2.2.11 含量限度的制定 根据 12 批样品测定结果，南寒水石主成分碳酸钙含量最高值为 99.8%，最低值为 96.1%，平均值为 98.6%。考虑到不同地区之间原料的差异，故暂规定南寒水石中碳酸钙的含量限度为 $\geq 96.0\%$ 。

3 讨论

文献中曾经报道过测定寒水石中的碳酸钙的含量^[6-7]，但是没有进行系统的方法学考证。本研究参照中国药典 2005 年

表 2 南寒水石样品中碳酸钙含量测定结果 (n=3)

Tab 2 Determination of CaCO₃ in Nanhanshuishi (n=3)

样品来源 (sample source)	含量 (content)/%	RSD /%
青海西宁九康药材市场	98.2	0.48
青海西宁九康药材市场	96.1	0.40
青海西宁九康药材市场	99.0	0.07
青海西宁九康药材市场	98.4	0.20
西藏自治区藏医院药厂	99.8	0.12
青海省玉树藏族自治州禅古寺藏医院	99.6	0.23
西藏自治区拉萨夺底沟	98.3	0.37
青海省西宁朝阳药材市场	98.2	0.08
青海省西宁朝阳药材市场	98.0	0.14
青海省西宁朝阳药材市场	99.2	0.18
青海省西宁朝阳药材市场	98.6	1.33
河北安国药材市场，产地河南	99.6	0.15
平均值	98.6	

版一部中的“中药质量标准分析方法验证指导原则”^[5]，进行了系统的方法学考证。对南寒水石的取样量的考察结果是取用 0.12 g 南寒水石，滴定所用的滴定液体积约为 20 mL，符合消耗滴定液的精度控制范围。南寒水石主成分碳酸钙含量测定方法，操作简便，滴定终点灵敏，检测结果可靠，可作为该药材的质量控制方法。

寒水石在藏药、蒙药和中药的成方制剂中使用频率较高。据统计在中国药典 2005 年版一部中有 5 种成方制剂中使用了北寒水石^[5]。《中华人民共和国卫生部药品标准 藏药》(第 1 册)中有二十一寒水石散、二十九味能消散等 29 种成方制剂中使用了寒水石^[8]。在六省区《藏药标准》中有十一味甘露丸、十一味诃子清血散等 46 种成方制剂中使用了寒水石^[9]。在《青海省藏药标准》中有二十五味绿绒蒿丸、二十五味寒水石散等 22 种成方制剂中使用了寒水石^[10]。《中华人民共和国卫生部药品标准》(蒙药分册)中有壮西六味丸、补肾健胃二十一味丸等 15 味成方制剂中使用了寒水石^[11]。但是均未说明使用的是南寒水石还是北寒水石。由于南寒水石和北寒水石的化学成分不同就造成了药理药效的不同，因此极大的影响了用药的规范性。此外，煅至火候也对寒水石的药性有一定的影响^[12]。随着研究的逐步深入，根据所建立的南寒水石的质量标准，建议对国标、部标及地区标准中涉及到寒水石的成方制剂进行深入考证，确定所用寒水石是南寒水石还是北寒水石，以便规范用药及提高用药的安全性。

参考文献

- [1] 陈榆. 寒水石的本草考释 [J]. 中国中药杂志, 1989, 14 (12): 7.
- [2] 帝玛尔·丹增彭措. 晶珠本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986: 37-39.
- [3] 罗达尚. 新修晶珠本草 [M]. 四川: 四川科技出版社, 2004: 77-80.
- [4] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准中药材 [S]. 第 1 册. 1992: 29, 66.
- [5] 中国药典 2005 年版. 一部 [S]. 2005: 63, 295, 304, 403.

- 617, 628, 附录 25-26, 114-116,
- [6] 李海棠, 张敏, 曾凡. 西藏寒水石的化学成分分析 [J]. 中药材, 1996, 19 (18): 566-567.
- [7] 张绍琴, 赵忠杰, 郑文理. 中药寒水石主要成分的含量测定 [J]. 中药材, 1986, (4): 42-43.
- [8] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准藏药 [S]. 第 1 册. 1995: 139-142.
- [9] 西藏、青海、四川、甘肃、云南、新疆卫生局. 藏药标准 [S]. 青海: 青海人民出版社, 1978: 132-133.
- [10] 青海省卫生厅. 青海省藏药标准 [S]. 1992: 91-92.
- [11] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国卫生部药品标准 [S]. 蒙药分册. 1998: 92-115.
- [12] 李明雄, 王洪军. 煨至火候对寒水石炮制质量的影响 [J]. 湖北中医学院学报, 2003, 5 (2): 25-26.
- (收稿日期: 2010-04-22; 修回日期: 2010-07-01)

大孔树脂分离纯化玉米苗提取物中提取物中薹苳素的研究

罗卫梅^{1,2}, 曾建国^{2*}, 黄敬^{1,2}, 罗丽娟^{1,2} (1. 湖南中医药大学药学院, 长沙 410007; 2. 湖南省中药提取工程研究中心, 长沙 410331)

摘要: 目的 研究不同型号大孔树脂纯化玉米苗提取物中薹苳素的工艺条件及参数。方法 以静态饱和吸附量、洗脱量、静态洗脱率为参考指标, 比较了 8 种大孔树脂, 并对 LX-11 树脂的动态比上柱量, 比吸附量进行了考察, 以薹苳素转移率和纯度为指标对树脂吸附工艺条件进行了筛选。结果 8 种树脂中 LX-11 树脂具有最佳的吸附及洗脱参数, 其最佳工艺是浓度为 0.155 4~0.233 2 mg·mL⁻¹ 的上样液, 以 3 倍柱体积蒸馏水, 5 倍 70% 乙醇依次洗脱, 薹苳素转移率为 88% 左右, 纯度为 9% 左右。结论 LX-11 树脂综合性能较好, 适合玉米苗提取物中薹苳素的纯化。

关键词: 大孔树脂; 薹苳素; 分离纯化

中图分类号: R284.2, R917

文献标识码: A

文章编号: 1672-2981 (2010) 09-0657-04

doi: 10.3969/j.issn.1672-2981.2010.09.006

Separation and purification of 6-MBOA from fresh maize seedling by macroreticular resin

LUO Wei-mei^{1,2}, ZENG Jian-guo^{2*}, HUAN Jing^{1,2}, LUO Li-juan^{1,2} (1. Hunan University of Chinese Medicine, Changsha 410007; 2. Hunan Engineering Research Center of Botanical Extract, Changsha 410331)

Abstract: Objective To investigate the technology for purifying and separation of total flavonoids from fresh maize seedling with different types of macroporous resin (MR). **Methods** The static capacity adsorption and static elution ratio of 8 types of MR were studied respectively and compared. The dynamic saturation ratio, dynamic adsorption ratio of LX-11 and the yields, and purification degree of 6-MBOA were compared to obtain the optimum technological parameters. **Results** LX-11 type of MR showed optimum adsorption and elution parameters. The concentration of fresh maize seedling extract was 0.155 4-0.233 2 mg·mL⁻¹. After being eluted with 3 column volume of distilled water and 5 column volume of 70% ethanol, the yield of 6-MBOA was 88% and the product purification was 9%.

Conclusion LX-11 type of MR shows good comprehensive adsorption, and it may be used to purify the 6-MBOA.

Key words: macroreticular resin; 6-MBOA; separation and purification

玉米苗为禾本科植物玉米 (*Zea mays* L.) 的幼苗, 玉米是我国传统的药食两用植物。玉米幼苗中含有特殊药理活

性物质——薹苳素 (6-MBOA), 该物质为玉米植物生长的早期阶段在幼嫩的组织上产生的一种环氨基甲酸酯化合物,

基金项目: 湖南省长沙市科技技术局资助项目 (编号: K0802096-31)。

作者简介: 罗卫梅, 女, 在读硕士研究生, 主要从事中药资源与质量的研究, Tel: 15211399375, E-mail: 769418602@qq.com * 通讯作者: 曾建国, 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事中药提取物的研究与开发, Tel: (0731) 84686478, E-mail: ginkgo@world-way E-mail.net