

# 赤石脂和禹余粮作为灶心土替代品的分析

王明芳, 孟祥龙, 何美菁, 薛非非, 马俊楠, 李坤, 张朔生\*  
(山西中医学院 制药与食品工程学院, 山西 晋中 030619)

**[摘要]** **目的:**通过比较灶心土、赤石脂和禹余粮的热解特性及红外光谱相似度来探讨赤石脂、禹余粮替代灶心土的可行性。**方法:**热解特性研究采用热重差热综合热分析仪,取试样量(30±5) mg 置于坩锅中,以 10 °C·min<sup>-1</sup> 的升温速率、流量 60 mL·min<sup>-1</sup> 的恒定流速通入模拟空气[N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(4:1)],从室温升至 900 °C。红外光谱试验采用溴化钾压片法,光谱分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,测量范围 4 000~500 cm<sup>-1</sup>,扫描信号累加 32 次,所得数据经 Omnic 软件进行自动基线校正、平滑及纵坐标归一化。数据处理及图表绘制采用 Origin 8.0 软件和 Omnic 软件完成。**结果:**比较热解特性发现灶心土、赤石脂、禹余粮的热解特性均在 400~600 °C 处出现一段失重台阶;但整体而言,赤石脂与禹余粮热解特性没有体现出灶心土热解特性的复杂性;通过红外光谱相似度数值得出,以灶心土作为对照,赤石脂与灶心土相似度数值较低,禹余粮与灶心土相似度数值处于中等水平。**结论:**就热解特性及红外光谱相似度而言,禹余粮与灶心土相似性较好,可能较赤石脂更适用作灶心土的替代品,为相关中药炮制辅料的研究提供参考。

**[关键词]** 炮制辅料;灶心土;赤石脂;禹余粮;热解特性;红外光谱

**[中图分类号]** R283.2;R284.1;R917 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)06-0023-05

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2017060023

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20161228.1113.014.html>

**[网络出版时间]** 2016-12-28 11:13

## Discussion on Feasibility of Halloysitum Rubrum and Limonitum as Substitutes of Terra Flava Usta

WANG Ming-fang, MENG Xiang-long, HE Mei-jing, XUE Fei-fei, MA Jun-nan, LI Kun, ZHANG Shuo-sheng\*  
(Institute of Pharmaceutical and Food Engineering, Shanxi University of Traditional Chinese Medicine, Jinzhong 030619, China)

**[Abstract]** **Objective:** To discuss on feasibility of Halloysitum Rubrum and Limonitum as substitutes of Terra Flava Usta by comparing their pyrolysis characteristics and infrared spectral similarity. **Method:** Pyrolysis characteristics was analyzed by thermogravimetric differential thermal analysis. Infrared spectrum test was employed potassium bromide tableting method with the spectral resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and the measurement range of 4 000-500 cm<sup>-1</sup>, the data were handled by the Omnic software for automatic baseline correction, smooth and ordinate normalization. Data processing and charting were done with Origin 8.0 software. **Result:** Pyrolysis characteristics of Halloysitum Rubrum, Limonitum and Terra Flava Usta in 400-600 °C all showed a period of weightlessness steps; however, the pyrolysis characteristics of Halloysitum Rubrum and Limonitum did not show the complexity of pyrolysis characteristics of Terra Flava Usta. Taking Terra Flava Usta as the control, similarity values of Halloysitum Rubrum and Limonitum were relatively low, but similarity values between Limonitum and Terra Flava Usta were at the medium level. **Conclusion:** In terms of pyrolysis characteristics and infrared spectral similarity,

**[收稿日期]** 20161208(011)

**[基金项目]** 山西省中药材、中药饮片地方标准研究项目(2014002B)

**[第一作者]** 王明芳, 硕士, 从事中药炮制现代研究, E-mail:18734867090@163.com

**[通讯作者]** \*张朔生, 硕士, 教授, 从事中药炮制现代研究, Tel:0351-3179909, E-mail:zhangshuosheng@aliyun.com

Limonitum is more suitable for a substitute of Terra Flava Usta by comparing with Halloysitum Rubrum.

[Key words] processing accessories; Terra Flava Usta; Halloysitum Rubrum; Limonitum; pyrolysis characteristics; infrared spectrum

灶心土,又名伏龙肝,为久经柴草熏烧的土灶中心的焦土块。主要由硅酸、氧化铝及三氧化二铁组成,其作为药用时,味辛,性微温,入脾、胃经,具有温中止血、止呕、止泻的作用<sup>[1]</sup>;作为中药炮制辅料时,用灶心土土炒炮制药材可增强药材的补脾、安胃、止呕、止泻作用,通过土炒加热可使药物内所含易挥发的刺激性成分除去,使药性缓和<sup>[2]</sup>。赤石脂为硅酸盐类矿物多水高岭石族多水高岭石,主含含水硅酸铝 $[Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8 \cdot 4H_2O]$ ,《神农本草经》将其列为上品,具有涩肠、止血、收湿、生肌之功效<sup>[3]</sup>。禹余粮又名禹粮石、余粮石等,呈不规则块状,其表面黄褐色或红色,为一种矿物类中药,具有涩肠、止带止血之功效,主治久泻久痢、便血崩漏及赤白带下等<sup>[4]</sup>。禹余粮为铁的氢氧化物褐铁矿。铁矿是以针铁矿、水针铁矿、纤铁矿、水纤铁矿为主要矿物成分,再加上含水氧化硅、锰的氧化物及粘土矿物等共同组成的聚集体<sup>[5]</sup>。

热分析技术是指在程序温度下,测量物质的物理性质与温度或时间关系的一类技术,其涵盖多种技术及相关联用技术<sup>[6]</sup>,且已见诸多应用热分析技术进行中药化学成分热分析<sup>[7]</sup>、热分解、热稳定性研究、不同产地中药的鉴别、中药炮制<sup>[8-12]</sup>等方面的文献报道。灶心土的炮制应用与其自身的热解特性密切相关,但有关灶心土的热解特性文献报道属于空白;鉴于灶心土的来源限制,且成分复杂,容易受热不均而使炮制时药材烫焦,导致药效成分改变或失去药效,因此有必要寻找灶心土的稳定替代物。古籍及各地炮制规范收载以赤石脂作为炒制用土,未见有应用禹余粮的记载和报道,但查阅相关文献,闫彦芳等<sup>[13]</sup>发现禹余粮对实验性腹泻有一定的防治作用,且禹余粮能收敛胃肠管壁黏膜,保护创面和促进红血球再生<sup>[14]</sup>。临床研究发现禹余粮和赤石脂常合用于治疗顽固型腹泻等疾病,禹余粮的补脾安胃止泻作用与灶心土相对应,初步推断其可用作土炒炮制的辅料<sup>[15]</sup>。本实验采用热分析技术与红外光谱技术(FTIR)来科学分析灶心土、赤石脂与禹余粮的热解特性,初步探讨赤石脂或禹余粮替代灶心土的可行性,为中药炮制辅料规范化研究提供参考。

### 1 材料

STA-409C 型热重差热综合热分析仪(德国

Netzsch 公司), MB104 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Bomem 公司)。灶心土样品收集于全国 10 个地市,赤石脂及禹余粮购自同仁堂药店,经山西医学院张朔生教授鉴定,均符合相关规定,将灶心土、赤石脂、禹余粮 3 种炮制辅料均研磨、粉碎,过 2 号筛,得细粉,备用。见表 1。

表 1 样品代码、来源及红外光谱相似度波动值

Table 1 Codes, sources and fluctuation values of infrared spectral similarity of samples

物品	代码	产地	红外光谱相似度波动值/%
灶心土	ZXT-SXXJ	山西新绛	95.10
	ZXT-NMGCF	内蒙古赤峰	90.09
	ZXT-SXYC	山西运城	82.84
	ZXT-SXLF	山西临汾	85.80
	ZXT	市售	-
	ZXT-SXXZ	山西忻州	91.49
	ZXT-HB	河北	82.93
	ZXT-SD	山东	78.75
	ZXT-HLJTL	黑龙江铁力	-
赤石脂	ZXT-YN	云南	-
	CSZ-SX1	山西	36.70
	CSZ-SX2	山西	35.15
	CSZ-HB	河北	33.99
禹余粮	CSZ-SD	山东	32.92
	YYL	-	64.16
	YYL-HB	河北	79.90

### 2 方法

2.1 热重试验 分别取试样(30 ± 5) mg 置于坩锅中,以 10 °C · min<sup>-1</sup> 的升温速率、流量 60 mL · min<sup>-1</sup> 的恒定流速通入模拟空气[N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>(4:1)],从室温升至 900 °C。

2.2 红外光谱试验 采用溴化钾压片法,光谱分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,测量范围 4 000 ~ 500 cm<sup>-1</sup>,扫描信号累加 32 次,所得数据经 Omnic 软件进行自动基线校正、平滑及纵坐标归一化。

2.3 数据处理及图表绘制 采用 Origin 8.0 软件和《中国药典》2015 年版“中药指纹图谱相似度评价软件”完成。

### 3 结果

**3.1 灶心土、赤石脂和禹余粮的热解特性分析** 鉴于灶心土的来源各异,其热解特性存在个别差异性,灶心土热解的热重分析-差热重量分析(TG-DTG)曲线见图 1,于 25~400 °C 时,此阶段各来源的灶心土样品热解特性差异较小,其 TG 曲线均较为平缓,未出现较明显的失重台阶,DTG 曲线也仅见微小热失重速率峰;在 400~600 °C 时,此阶段 TG 曲线出现失重台阶,DTG 曲线也出现若干热失重速率峰,不同来源灶心土就热失重起始、结束时间,出现最大热失重速率峰所对应的温度等热解特性均存在部分差异。各来源的灶心土样品热解特性于 600~850 °C 具有差异性,除 ZXT-SXXJ, ZXT-SXYC, ZXT-SD 及 ZXT-HLJTL 外,其余来源的灶心土在此温度区间内均存在热失重台阶及热失重速率峰,就热失重起始、结束时间,出现最大热失重速率峰所对应的温度等参数存在差异,如 ZXY-YN 热失重台阶跨温度区间较大(600~780 °C),且于 748 °C 处达 2.26 %·min<sup>-1</sup> 的最大热失重速率峰,远大于其他来源的灶心土相关热解特性参数,但是灶心土作为炮制辅料而言,其炮制温度一般 <600 °C,在 25~600 °C 时,不同来源灶心土性质都较稳定,未出现较明显的失重台阶,其 DTG 曲线也仅见微小热失重速率峰,说明其作为炮制辅料时较为稳定,且不同来源的灶心土也表现出高度一致性;在 600~800 °C 时,不同来源灶心土的个别差异性可能与其产地饮食风俗等的不同有关,但其整体相似度处于较高水平,具有一致性。

赤石脂与禹余粮的 TG-DTG 曲线均见图 2,赤石脂与禹余粮热解特性并没有体现出灶心土热解特性的复杂性, TG 曲线分别于 25~150, 400~600 °C 处出现较明显的失重台阶,其 DTG 曲线也分别于 70, 490 °C 附近出现相关最大热失重速率峰,结果分别与失去自身自由水及结合水、主要化学成分 [Al<sub>4</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub>·4H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O] 有关。如于 70 °C 附近热失重速率峰值分布于 (0.25~1.74) %·min<sup>-1</sup>, 而于 490 °C 附近热失重速率峰值则分布于 (0.28~1.77) %·min<sup>-1</sup>; 而禹余粮就热失重程度及最大热失重速率均小于赤石脂样品相应热解特性参数,且禹余粮在 25~600 °C, 热失重程度及最大热失重速率均较为平缓,性质较为稳定。而赤石脂在 490 °C 附近热失重程度及最大热失重速率都较高,变化较为明显,作为炮制辅料而言,禹余粮较赤石脂性质更为稳定,更接近于灶心土,为其替代灶心土作为炮制辅料提供了有利依据。

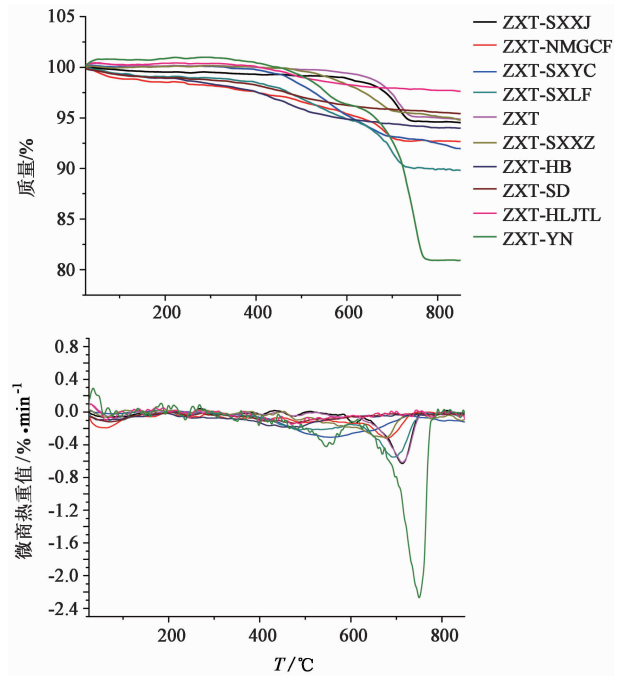


图 1 灶心土热解的 TG-DTG 曲线  
Fig. 1 TG-DTG curves of pyrolysis of Terra Flava Usta

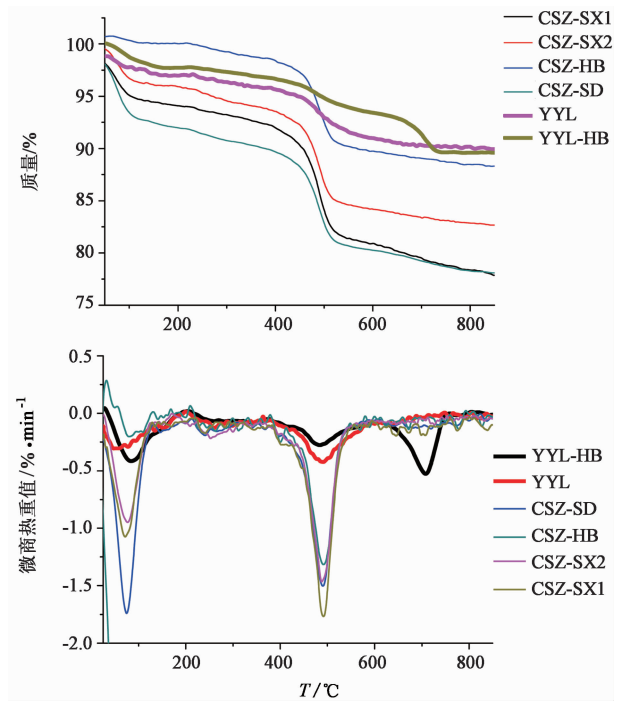


图 2 赤石脂与禹余粮热解的 TG-DTG 曲线  
Fig. 2 Pyrolysis characteristics curves of Halloysitum Rubrum and Limonitum

**3.2 灶心土、赤石脂和禹余粮的 FTIR** 见图 3。就不同来源的灶心土红外光谱而言,虽透光强度各异,但均于 3 440, 2 920, 2 830, 1 630, 1 440, 1 030, 780, 710, 690 cm<sup>-1</sup> 附近出现相关含铝或含铁的硅酸盐的特征红外光谱吸收峰;而赤石脂与禹余粮于 3 700,

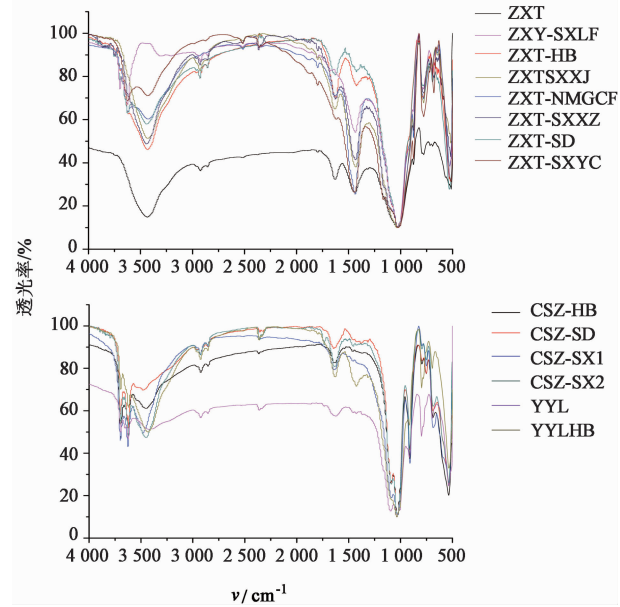


图 3 灶心土、赤石脂和禹余粮红外光谱  
Fig. 3 Infrared spectrums of Terra Flava Usta, Halloysitum Rubrum and Limonitum

3 630, 3 470, 1 640, 1 100, 1 040, 910, 690  $\text{cm}^{-1}$  附近有特征红外光谱吸收峰。综合分析,在 3 630  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的特征峰是由于赤石脂与禹余粮中部分  $\text{CaCO}_3$  分解为  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaO}$  吸收空气中的水分生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 而由  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  中的 O-H 伸缩振动引起<sup>[16]</sup>; 在 3 440, 3 470  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的特征峰是  $\text{H}_2\text{O}$  分子中 O-H 对称伸缩振动引起<sup>[17]</sup>; 在 1 100, 1 040  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰为 Si-O 的伸缩振动引起,这与以往文献报道的禹余粮与赤石脂中含有二氧化硅相一致<sup>[18-19]</sup>。而在 690  $\text{cm}^{-1}$  附近出现的吸收峰还不明确,其可能是赤铁矿的特征吸收峰<sup>[20]</sup>。鉴于相关元素的结合方式不同,考虑红移及蓝移因素,故灶心土、赤石脂和禹余粮特征红外光谱存在一定重叠。

以灶心土作对照,采用《中国药典》2015 年版“中药指纹图谱相似度评价软件”,分别将灶心土、赤石脂和禹余粮进行相似度比较,其红外光谱相似度波动数值见表 1。虽然灶心土各来源之间相似度数值存在差异,但相似度数值整体处于较高水平,分布于 78.75% ~ 95.10%。但是就 2 种替代品与灶心土相似度数值而言,赤石脂与灶心土相似度数值较低,分布于 32.92% ~ 36.70%;禹余粮与灶心土相似度数值处于中等水平,分别为 64.16% 及 79.90%。

#### 4 讨论

对比热解特性得出,灶心土、赤石脂和禹余粮的

热解特性均在 400 ~ 600  $^{\circ}\text{C}$  处出现一段失重台阶,整体而言,赤石脂与禹余粮热解特性没有体现出灶心土热解特性的复杂性;作为炮制辅料而言,灶心土、禹余粮在 25 ~ 600  $^{\circ}\text{C}$  更为稳定,为土炒中药品质提供保障。通过红外光谱相似度数值得出,以灶心土作对照,赤石脂与灶心土相似度数值较低,禹余粮与灶心土相似度数值处于中等水平。就热解特性及红外光谱相似度而言,禹余粮与灶心土相似性较好,初步探讨得禹余粮可能更适用于可作为灶心土的替代品而用于作为中药炮制辅料。

土炒炮制能增强药物补脾止泻的功能,降低药物的刺激性,传统的土炒炮制以灶心土为主要炮制辅料,是历代医家通过长期实践而取得的,但灶心土因产地不同而存在一定差异,且本身成分复杂,从而造成炮制饮片质量不稳定,影响临床用药的安全性和有效性,不能发挥出中药的优势特色;而且随着社会的发展,能源的开发及环境的要求,柴草已不是燃料的主要来源,灶心土原料越来越难以获得<sup>[21]</sup>,所以需要寻找最优的传统灶心土辅料的替代品,以保证炮制饮片质量稳定。

中药炮制技术及手段伴随现代仪器分析手段及药理毒理学的的进步而发展,本实验中就热解特性及红外光谱相似度而言,禹余粮与灶心土相似性较好,可能更适用于可作为灶心土的替代品而用于作为中药炮制辅料,但此后还需对灶心土、赤石脂和禹余粮作为炮制辅料的药理药效学进一步研究,为寻找灶心土的最佳替代品提供全面可靠的依据。

#### [参考文献]

- [1] 牛忻群. 灶心土的临床运用[J]. 甘肃中医, 1994, 7(6): 39-40.
- [2] 张兆宸. 中药炮制常用辅料及其应用[J]. 中成药研究, 1981(11): 22-26.
- [3] 郭兰忠. 矿物本草[M]. 南昌: 江西科学技术出版社, 1995: 62-67.
- [4] 周继法, 朱玉凤, 任仁安. 中药禹余粮的鉴定与含量测定[J]. 药学与临床研究, 1996, 4(1): 55-57.
- [5] 胡魁. 禹余粮的医药地质学研究[J]. 中国矿业, 2004, 13(12): 1-5.
- [6] 刘振海, 陆立明, 唐远旺. 热分析简明教程[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 9.
- [7] 俞励平, 梁晓亮, 曾永长, 等. 麻黄“上沫”成分的热分析 TG-DTG-DSC 及热解-GC-MS 研究[J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2011, 50(3): 94-97.
- [8] 孟祥龙, 马俊楠, 张朔生, 等. 基于热分析的炉甘石煅制研究[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(24): 4303-4308.
- [9] 孟祥龙, 郭晓慧, 张朔生. 基于 TG-DTG 的祖师麻甘草

- 制的炮制机制研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(23):3558-3563.
- [10] 孟祥龙, 崔楠楠, 张朔生. 基于 FTIR 的祖师麻有效部位化学成分整体分析与评价[J]. 光谱实验室, 2013, 30(1):81-88.
- [11] 崔楠楠, 孟祥龙, 张朔生. 基于 FTIR 的祖师麻药材化学成分的整體分析与评价[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(20):68-71.
- [12] 马俊楠, 郭晓慧, 张朔生, 等. 基于 TG-DTG 的祖师麻甘草制的炮制机制研究(续)[J]. 时珍国医国药, 2014, 25(2):350-353.
- [13] 闫彦芳, 张壮, 赵可星, 等. 黄黄连赤石脂禹余粮汤对小鼠蓖麻油性腹泻及胃肠推进运动的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2007, 13(2):58-60.
- [14] 江南. 禹余粮的传奇及药用[J]. 东方药膳, 2006(9):43-44.
- [15] 甘霞, 赵新芳, 林红, 等. 加味赤石脂禹余粮汤对脾胃阳虚证肝硬化腹水患者的影响及疗效分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2016, 22(6):172-176.
- [16] 闻轲. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989:47, 56, 112.
- [17] 房方, 李祥, 陈军, 等. 钟乳石炮制前后 FT-IR 指纹图谱分析[J]. 药物分析杂志, 2014, 34(1):169-173.
- [18] 成立华. 不同购地的禹余粮成分研究简报[J]. 北京中医药大学学报, 1996, 19(2):61-63.
- [19] 孙文君, 周灵君, 丁安伟. 矿物药赤石脂的研究进展[J]. 广州化工, 2010, 38(11):39-41.
- [20] 刘圣金, 杨欢, 吴德康, 等. FTIR 指纹图谱技术在禹余粮质量控制中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(4):909-913.
- [21] 陈康林, 陈鸿平, 陈林. 中药土炒炮制的历史沿革与现代研究进展[J]. 中外医疗, 2009, 28(1):154-156.

[责任编辑 刘德文]

## 《中国实验方剂学杂志》简介

《中国实验方剂学杂志》主编为吴以岭院士, 由国家中医药管理局主管, 中国中医科学院中药研究所和中华中医药学会共同主办。以报道、介绍中医药研究为主旨的专业性学术期刊, 创刊于1995年10月, 目前为半月刊。

随着中医药政策扶持力度的加大和中医药科技创新的振兴, 在中医药事业蓬勃发展的进程中, 《中国实验方剂学杂志》也进入快速发展阶段! 以下是本刊在各权威数据库中的最新评价数据及收录情况:

①中国知网《中国学术期刊影响年报》(2016年版): 影响力指数(CI)学科排序3/122(中医药类122本期刊中排第3名); 复合影响因子1.319, 学科排序9/122;

②万方数据《中国科技期刊引证报告(扩刊版)》: H指标为16, 总被引频次15 664, 复合影响因子1.620, 在中医药类122本期刊中排序分别为第2, 2, 11名;

③入选“中国科学引文数据库来源期刊”(CSCD 2015—2016);

④入选最新版《北大中文核心期刊要目总览》(2014年版);

⑤入选“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊2016年版);

⑥入选“RCCSE 中国核心学术期刊”(2015—2016)。