

两种不同来源的矿物药石膏矿物学分析及鉴定

张丽倩¹, 刘养杰^{1,2}

(1.陕西国际商贸学院, 陕西 咸阳 712046; 2.西北大学 陕西 西安 710069)

摘要: 目的: 从矿物学角度, 对陕西省矿物药石膏产地西乡县及陕西省药材公司两种不同来源的石膏矿物药进行系列测试分析及鉴定, 以确定是否符合入药条件。方法: 肉眼鉴定矿物学特征、X 射线衍射、红外光谱、差热分析等进行了对比测试, 并综合前人 X 射线粉晶数据, 对其进行化学分析及光谱半定量分析。结果: 两种不同来源的矿物药石膏矿物学特征相似, 陕西省西乡县所产矿物药石膏符合入药条件。结论: 经对比, 笔者认为陕西省西乡县产出的石膏符合矿物药开发标准, 可作为矿物药资源进行开采。

关键词: 不同来源;矿物药;石膏;矿物学;分析;鉴定

分类号: R284

Mineralogical analysis and identification of two different sources of mineral medicine gypsum

(ZHANG Liqian¹, LIU Yangjie^{1,2})

(1. Shaanxi Institute of International trade and commerce of Geosciences, Xianyang Shaanxi 712046, China;

2. Shaanxi Northwestern University Xi'an Shaanxi 710069;)

Abstract: Objective: from the viewpoint of mineralogy, a series of test analysis and identification of Shaanxi province mineral medicine gypsum production in Xixiang county and Shaanxi Province medicine company from two kinds of gypsum mineral drug, to determine compliance with the conditions. Methods: the visual identification of mineralogy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and differential thermal analysis were compared, and previous X-ray powder diffraction data analysis, semi quantitative chemical analysis and spectrum of the. Results: the mineralogical characteristics of two kinds of mineral medicine gypsum were similar, and the mineral medicine gypsum produced in Shaanxi County of Xixiang province was in accordance

项目: 陕西省教育厅 2017 年度专项科学研究计划 (17JK0945): 陕西省雄黄矿物药资源的开发与研究; 校级重点科研项目 (SMXY201606): 雄黄矿物药资源的开发与研究。

作者简介: 张丽倩 (1985-), 女, 汉族, 河北乐亭人, 讲师/院长助理/理学硕士, 主要从事矿物药等教学与科学研究工作。邮箱: zqlq1218@163.com。

with the medical conditions. Conclusion: through comparison, the author believes that the gypsum produced in Shaanxi County of Xixiang province conforms to the mineral drug development standard and can be used as mineral medicine resources for exploitation.

Key words: Different sources; mineral medicine; gypsum; mineralogy; analysis; identification

1 引言

矿物药石膏，药材名称为大石膏、细理石、软石膏、寒水、玉大石、白虎、冰石^[1-3]，始载于《神农本草经》，列为中品，主要成分为含水硫酸钙，还含有锌、铜、铁、锰等丰富的微量元素^[4]。首载于《神农本草经》，临床应用广泛而历史悠久^[5]。性大寒，味甘辛，有透表解肌之力，具有清热泻水、除烦止渴等功效，是最常见的矿物性中药之一^[6]。汉代张仲景曾在《伤寒论》中指出，以石膏为主药，将石膏 30g，知母 10g，甘草 3g，粳米 15g 熬制白虎汤可治阳阴气、分热症已达清热目的^[1]。我国历代均有不同以石膏为主要的案例，现代临床中石膏也是退热必用中药之一^[2]，并且在治疗乙型脑膜炎等热性病也有较好的效果^{[3][7]}。药理研究成果颇丰^{[8][9]}。

笔者调研陕西省内主要药材市场发现，不同产地的矿物药石膏存在“此药非彼药”或成分不符等现象，主要原因不同产地的石膏含有的成分不一，需要对其进行矿物学分析、鉴定以判断是否符合入药条件。前人对于矿物药石膏多采用 X 射线衍射、红外光谱及指纹图谱等方法^[10-13]，也有部分学者根据不同地区在售的石膏矿物药化学成分进行质量评价探索^[14]。

笔者分布从陕西省主要产地西乡县及陕西省药材公司进行样品采集、测试，从矿物学角度，肉眼鉴定特征、光谱半定量测试、X 射线衍射、红外光谱、差热分析等进行了对比测试分析及鉴定，并结合前人的 X 射线粉晶数据，以判断陕西省西乡县矿物药石膏是否符合本省的药材市场入药条件，以期为资源开发提供些许参考。

2 矿物学肉眼鉴定特征分析

陕西省药材公司矿物药石膏的主要矿物学肉眼鉴定特征形态为长块状或不规则形态的扁平块状，少量为纤维状的集合体，粒径相差较悬殊。颜色为白色，由于内部含有少量的杂质而略带灰黄色调，略对透明度有影响，但仍以透明度高为特征，玻璃光泽，解理及纤维状集合体位置可见丝绢光泽，质地疏松易碎。^[15]

陕西省西乡县矿物药石膏产地的主要矿物学肉眼鉴定特征形态为纤维状集合体^[16]，即由针状单晶体呈放射状或纤维状组成。颜色为白色或无色，内部几乎未见杂质，透明度高，丝绢光泽，硬度可用指甲刻划，小于 2，沿纤维状的延长方向及垂直方向略有差异。

3 对比测试分析

3.1 X 射线衍射对比测试分析

为了明确陕西省西乡县矿物药石膏与陕西省药材公司矿物药石膏的差异，笔者首先对两种样品分别进行了 X 射线衍射技术测试，曲线图如图 1、图 2。由 X 射线衍射曲线可看出，陕西省药材公司的石膏占 100%，曲线特征为 7.595 (10)、3.797 (7)、3.062 (7)；西乡县矿物药石膏的特征为石膏占 99%，曲线特征为 7.880 (10)、3.791 (7)、3.062 (9)。

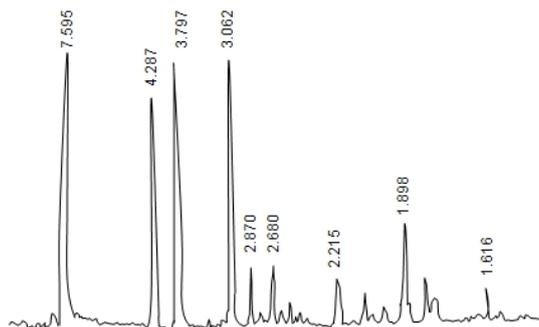


图 1 陕西省药材公司矿物药石膏的 X 射线衍射曲线

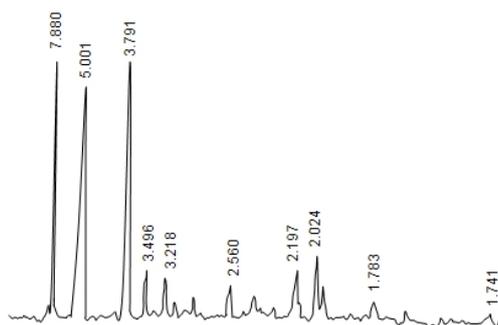


图 2 陕西省西乡县矿物药石膏的 X 射线衍射曲线

3.2 红外光谱测试

笔者又分别对两个样品进行了红外光谱测试，测试结果基本与 X 射线衍射技术一致，两种矿物药质地均很纯净，几乎百分百为石膏矿物成分，未见杂质元素对应的红外光谱特征。

陕西省药材公司石膏矿物药红外光谱图显示比例 100%，3546、3403、1688、1621、1143、1116、668、598、465、312、230 cm^{-1} 。

陕西省西乡县产出的石膏矿物药红外光谱图显示比例 99%，3548、3401、3240、1689、1621、1143、1116、668、600、465、312、235 cm^{-1} 。

同时结合前人^[7]关于西乡县石膏的 X 射线衍射粉晶分析数据，也证明该地的石膏矿物药纯净程度较高，只含有极少量的杂质（详见表 1）。

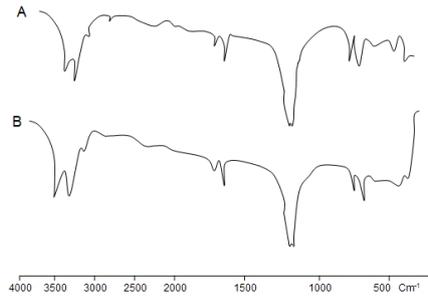


图3 两种石膏样品红外光谱图对比

A: 陕西省药材公司采购样品; B: 陕西省西乡县产出样品

表1 陕西省西乡县矿物药石膏的 X 射线粉晶数据

I	d	I	d	I	d
6	7.80	5	2.70	4	1.81
2	4.70	1	2.60	2	1.63
10	4.30	2	2.48	2	1.36
2	3.81	3	2.22	3	1.24
2	3.40	5	2.09	3	1.20
9	3.07	1	2.00	3	1.13
4	2.89	6	1.88		

注: 数据来源于叶芳等《陕西矿物》, 1985

3.3 差热分析测试

图4两种石膏样品的差热分析对比曲线表明, 陕西省药材公司石膏样品只在130℃出现了一个中等强度的吸热谷, 其它位置未见明显的吸热效应, 与炮制过程对于石膏的处理有一定关系, 也可能与矿物药的保存不当导致轻微水化有关。

陕西省西乡县产出的石膏样品在140℃、180℃时出现明显吸热效应, 且出现双谷特征, 推测与天然产出, 未经炮制, 其中石膏生药中含有少量水分有关, 也即石膏与硬石膏存在转化关系, 导致在100℃之后其中的水分逸出不彻底, 而在180℃时再次出现吸热谷。

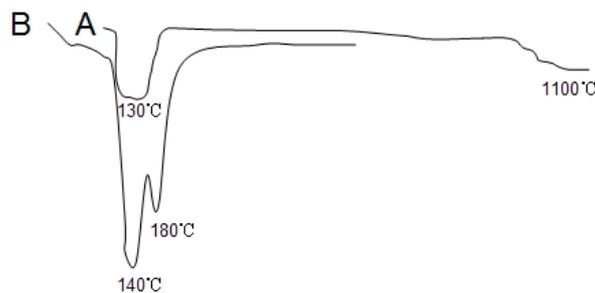


图4 两种样品矿物药石膏的差热分析对比曲线

A: 陕西省药材公司采购样品; B: 陕西省西乡县产出样品

3.4 主量化学分析及微量元素光谱半定量对比分析

分别对两种不同来源的石膏样品进行化学成分分析，其中陕西省药材公司石膏样品主要化学成分基本与理论值一致，表现为 CaO 32.3%、SO₃46.6%、H₂O 20.3%，陕西省西乡县产出的石膏样品所测的化学成分数据为 CaO 32.2%、SO₃46.4%、H₂O 19.3%，相对含有约 3.1%的杂质组分。

为了进一步明确其中两种来源的石膏样品中含有的微量元素种类及含量，对其进行了微量元素光谱半定量分析，详见表 2。由此可见，陕西省药材公司的微量元素种类较复杂，含量也较高，而陕西省西乡县产出的石膏样品只检测出两种微量元素，推测原因主要为陕西省药材公司的样品产地的地质环境与陕西省西乡县不同，导致元素的地球化学元素富集、分散程度有异，但两者均含有较多的 Cu、Sr，可能与样品内含物相同有关，机械混入物中含有两种元素。

表 2 两种不同来源矿物药石膏微量元素光谱半定量分析结果 (ppm)

元素 样品来源	Cu	Sr	Ti	Pb	Ga	Mo	V
陕西省药材公司	15	800	<200	350	1	10	50
陕西省西乡县产样	<5	200					

4 结论

(1) 矿物学肉眼鉴定特征对比显示两种不同来源的矿物药石膏略有差异，可从形态、光泽加以区分，可能与是否经历炮制过程有关。

(2) X 射线衍射及红外光谱测试：两者的曲线及光谱特征高度相似，细微差异，均反映了化学成分非常纯净，矿物石膏含量接近百分之百。

(3) 差热分析测试中，陕西省药材公司石膏样品只在 130℃ 出现了一个中等强度的吸热谷，陕西省西乡县产出的石膏样品在 140℃、180℃ 时出现明显的双吸热谷特征，与矿物药中是否含有含水矿物——硬石膏有关。

(4) 主要化学成分测试及微量元素光谱半定量测试显示两者主要化学成分一致，其中微量元素均含有较多 Cu、Sr，相对陕西省药材公司的石膏中杂质元素种类较多，数量较高，与两种不同产地的地质地球化学背景存在差异有关。

近年来，中药的安全性问题备受关注^[18]，尤其含重金属的矿物药安全引起科学界的广

泛关注^[19]。笔者调研发现,前人对含钙类矿物药进行了鉴定与分析^[20],具体产地的石膏矿物药鉴定具有更深远的意义。综上所述,陕西省西乡县产出的石膏符合矿物药开发标准,可作为矿物药资源进行开采。

参考文献

- [1]喻嘉言.尚论张仲景伤寒论三百九十七法[M].人民军医出版社,2011.
- [2]杨柳,张义生,徐惠芳等.矿物类中药石膏清热作用研究进展[J].中国药师,2016,19(10):1943-1945.
- [3]王凤霞.石膏的药性功效及临床应用文献整理研究[D].北京中医药大学,2015.
- [4]王建华.矿物药石膏中有害元素的研究[D].湖南中医药大学,2013.
- [5]杨柳,张义生,徐惠芳等.矿物类中药石膏清热作用研究进展[J].中国药师,2016,19(10):1943-1945.
- [6]孙姝.石膏的药理作用与微量元素的探究[J].中国中医药现代远程教育,2009,7(05):170.
- [7]祝之友.石膏古今临床应用解读[J].中国中医药现代远程教育,2017(9)
- [8]龚传美,管喜文,周永良.生石膏煎剂的药理作用观察[C]//全国矿物药学术会议.1989.
- [9]吕晓霞,郭春萍.中药矿物药研究及发展概况[J].吉林中医药,1997,(03):42-43.
- [10]张强,李祥,陈建伟.药用石膏生、煅品与类似含钙矿物药 X-衍射谱的比较[J].南京中医药大学学报,2009,25(1):42-45.
- [11]闫蔚.硫酸盐类矿物药红外指纹图谱研究[D].广东药科大学,2016.
- [12]李祥,李凡,刘元芬.中药石膏 X 射线衍射分析及指纹图谱的确定[C]//2006 中国科协年会.2006:91-93.
- [13]闫蔚,曾柏淋,孟江等.石膏红外图谱鉴定研究[J].光谱学与光谱分析,2016,36(7):2098-2103.
- [14]罗燕梅.市售中药石膏的鉴定及质量考察[J].中草药,2000,(02):61
- [15]赵珊萁,边秋娟,王勤燕.结晶学及矿物学[M].北京:高等教育出版社,2011.
- [16]白学让.陕西省药用矿物[M].西安:陕西人民教育出版社.1992.
- [17]叶芳,雷宗荣,周胜利等.陕西矿物[M].陕西省地质矿产局西安测试中心.1985
- [18]朱葛馨,王丽霞,仝小林.中药安全性研究[J].长春中医药大学学报,2015,31(01):32-34.
- [19]韩炜.含矿物类中药制剂中砷的质量控制[J].云南中医学院学报,2017,(04):98-102.
- [20]梁素娇.六种常用含钙类矿物药鉴别分析[J].光明中医,2015,30(06):1349-1350.