

(1.469), 360.8(0.987); + NaOMe: 274.2(2.116), 327.8(0.841); + NaOAc: 269.2(1.479), 364.4(0.870); + NaOAc/HBO₃: 262.4(1.402), 299.0(0.904), 377.4(0.988); + AlCl₃: 276.4(1.825), 435.2(1.289); + AlCl₃/HCl: 271.0(1.659), 401.2(0.855)。¹H NMR(400 MHz, Me₂CO-d₆+ D₂O, δ) 谱中芳香区域有 6.26(1H, d, J= 2.0 Hz, H-6), 6.51(1H, d, J= 2.0 Hz, H-8), 说明 A 环为 5, 7-二取代, 7.94(1H, d, J= 2.0 Hz, H-2), 7.66(1H, dd, J= 2.0, 8.4 Hz, H-6), 6.90(1H, d, J= 8.4 Hz, H-5), 说明 B 环为 3, 4'-二取代, 另外在芳香区域 6.99 出现一尖锐的 2H 单峰, 为 galloyl 基的特征信号, 5.25(1H, d, J= 7.6 Hz) 为糖端基 H 的信号, 糖的构型为 β 型, 糖上 H 信号归属: 4.31(1H, dd, J= 10.8, 6.8 Hz, H-6), 4.21(1H, ddd, J= 10.8, 6.4, 6.0 Hz, H-6), 3.98(1H, d, J= 2.8 Hz, H-4), 3.91 ~ 3.84(2H, m, H-5, 2), 3.70(1H, dd, J= 9.6, 3.2 Hz, H-3), 糖上 H-6, 6 化学位移明显向低场移动, 说明糖上 C-6 连一个 galloyl 基。同文献^[6]对照, 确定该化合物为 quercetin-3-O-(6'-O-galloyl)- β -D-galactoside。

化合物: 黄色粉末, 不溶于冷水, 溶于甲醇、乙醇, HCl-Mg 反应阳性, Molish 反应阴性, 与 FeCl₃ 试剂反应显蓝黑色, 提示为黄酮类成分, 与槲皮素标准品(本实验室自制) TLC 对照, 3 种展开系统 Rf 值均一致, 同文献^[4]确定该化合物为槲皮素(quercetin)。

参考文献:

- [1] 余传隆, 黄泰康, 丁志遵, 等. 中药辞海(一)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1993.
- [2] Hiermann A, Reidlinger M, Juan H, et al. Isolation of the antiplogistic principle from *Epilobium angustifolium* [J]. Planta Med. 1991, 57(4): 357-360.
- [3] Spiridonov N A, Arkhipov V V, Foigel A G, et al. Cytotoxicity of *Chamaenerium angustifolium* (L.) Scop. and *Hipophyllum rhamnoides* L. tannins and their effect on mitochondrial respiration [J]. Ksp Klin Farmakol, 1997, 60(4): 60-63.
- [4] Marita N, Arisawa M, Naggaes M, et al. Studies on the constituents of Formosan Leguminosae. Flavonoids from *Leucaena glauca* (L.) Benth, *Cassia fistula* L., and 8 other varieties [J]. Shoyakugaku Zasshi, 1977, 31(2): 172-174(Japan).
- [5] Markham K R, Ternai B, Stanley R, et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids. Naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. Tetrahedron 1978, 34(9): 1389-1397.
- [6] Pichon-prum N, Raynaud J, Debouchieu L, et al. Presence of an acylated glycoside of quercetin in the leaves of *Myrsine communis* L. (Myrtaceae) [J]. J Pharmazie, 1989, 44(7): 308-309.

药用蒙脱石粘土的矿物组成与化学成分分析

翟永功, 次向明, 邹星, 郭丽丽*

(北京师范大学生命科学院生物医学研究所, 北京 100875)

摘要: 目的 对国产天然蒙脱石粘土的矿物组成和化学成分进行分析, 探讨蒙脱石粘土作为药用的物质基础。方法 应用 X-射线衍射和 X-射线荧光分析法对蒙脱石粘土样品中的矿物组成和化学成分进行定量分析。结果 得到了 6 个蒙脱石粘土样品的基本矿物组成和化学成分。结论 不同矿床的蒙脱石粘土的矿物组成有一定差异, 但主矿物蒙脱石的含量平均为 86%, 且化学组成基本相似。

关键词: 蒙脱石; 矿物组成; 化学成分

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)04-0291-03

Analysis of mineralogical and chemical composition of pharmaceutical montmorillonite clay

ZHAI Yong-gong, CI Xiang-ming, ZOU Xing, GUO Li-li

(Institute of Biomedicine Research, College of Life Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: **Object** The mineralogical and chemical compositions of the natural pharmaceutical montmorillonite clay were analysed with the aim of approaching the material base of its action. **Methods** The means of X-ray diffraction (SRD) and X-ray fluorescence (SRF) were used for the quantitative analysis of

* 收稿日期: 2001-10-31

基金项目: 国家新药基金资助项目(96-901-05-220)

作者简介: 翟永功(1961-), 男, 陕西省岐山县人, 副教授, 硕士生导师, 西安交通大学生物医学工程博士, 北京师范大学生物学博士后, 现在北京师范大学生物医学研究所主要从事分子生物医学和天然药物化学方面的研究, 主持国家新药基金、国家星火计划和省级科研基金项目 6 项, 参加国家“八五”、“九五”攻关项目 3 项, 发表论著 33 篇, 参编著作 2 部。

Tel: (010) 62206656

Fax: (010) 62206656

E-mail: ygzhai369@yahoo.com

the mineralogical and chemical compositions of the montmorillonite clay samples. **Results** The essential mineralogical and chemical compositions of the six samples were obtained. **Conclusion** Though there is some difference in mineralogical composition of the montmorillonite clay samples from different deposits, the average percentage of montmorillonite content in samples is 86%, and the chemical compositions of six samples are nearly similar.

Key words: montmorillonite; mineral contents; chemical composition

矿物药作为三大中药材之一, 逐渐受到国内外医药界的重视和关注。除传统的矿物药之外, 粘土矿物的药用价值研究已成为该领域之热点。蒙脱石是一天然的吸附性粘土, 其作为药用矿物始载于《本草纲目拾遗》^[1], 但在此后的药学典籍中未有记载。将抗菌素加入糊状的蒙脱石乳浊液中可提高抗菌素的稳定性。蒙脱石对吗啡、柯卡因、尼古丁、马钱子碱的毒性有缓解作用, 可改善放射性检查的硫酸钡的悬浮性能。用于维生素制品的浓缩与提纯。近年来, 国外有关粘土矿物的药用研究日趋增多, 其中二八面体蒙脱石(Dioctahedral Smectite, DS)已被FDA列为抗腹泻的“非处方药”, 1982年被WHO列入腹泻病控制规划(Programe for Control of Diarrheal Diseases, CDD)用药^[2]。但国内有关药用蒙脱石矿物的组成和化学成分尚未见报道。为此, 我们对国内5个不同地区的蒙脱石粘土矿物进行了采样分析, 为今后药用蒙脱石粘土的开发利用奠定基础。

1 材料和方法

1.1 材料和样品制备: 本研究所用的6个蒙脱石矿物样品分别来自我国5个省市的不同矿床, 分别为XHB01~06。将选出的原料矿物样品制成浓度为30%~50%的粗分散体系, 再将其稀释为3%~5%的悬浮液。该悬浮液经过一定时间的静置, 具有一定分散性能的粘土颗粒(颗粒直径1~2 μm)悬浮于上层。根据溶液的分层情况进行抽滤分离, 再将滤液脱水干燥, 即可得到纯度较高的蒙脱石。每一样品干粉的粉碎细度为75~125 μm。将粉碎后的样品在室温(22~25)和相对湿度40%的条件下保存至少48 h, 备用。

1.2 矿物组成和化学成分分析方法: 样品的矿物组成由X-射线粉末衍射数据获得, 所用仪器为日本理学DMAX-3C全自动衍射仪, 实验条件为: Cu靶、Kα线、石墨晶体单色器、管压40 kV、管流40 mL、狭缝DS、RS、SS分别为1, 0.3 mm, 1。样品的化学元素组成分析由X-射线荧光(XRF)法测定, 所用仪器为Philips PW1400。

2 结果

2.1 蒙脱石粘土的矿物组成特征: 用X-衍射分析和化学分析所得的蒙脱石样品的矿物组成见表1。表中的C-07为商品药物, 其作为一种消化道粘膜保护剂被广泛用于食管炎、胃炎及成人和儿童的急、慢性腹泻等疾病的治疗。矿物组成分析表明, C-07中的主矿物成分为蒙脱石, 含量约为93%, 此外还含有铁明矾、石英和正长石等杂矿物。样品XHB01~06的主矿物蒙脱石的含量平均为86%, 杂矿物中除含有石英和正长石外, 还含有方解石、赤铁矿和高岭石, 但均不含铁明矾。值得指出的是XHB04样品的主矿物蒙脱石的含量达99%, 杂矿物只有石英1%, 几乎为纯蒙脱石, 这在粘土矿物中是很少见的。

表1 蒙脱石粘土矿物样品的矿物组成(%)

样品号	蒙脱石	正长石	石英	方解石	赤铁矿	铁明矾	高岭石
XHB01	83	7	8	2	-	-	-
XHB02	86	4	8	2	-	-	-
XHB03	84	10	2	2	2	-	-
XHB04	99	-	1	-	-	-	-
XHB05	85	5	10	-	-	-	-
XHB06	80	-	12	-	-	-	8
C-07	93	1	2	-	-	4	-

2.1 蒙脱石粘土的化学成分: 药用蒙脱石样品的化学成分分析结果列于表2。研究表明, 包括蒙脱石族矿物在内的各种粘土矿物是常温常压下的氧化物和氢氧化物的混合物。蒙脱石的理论分子式为Si₈Al₄O₂₀(OH)·nH₂O, 在不考虑层间分子水时的理论组成为: SiO₂ 66.7%, Al₂O₃ 28.3%, H₂O 5%。但是蒙脱石的实际化学组成常常与其理论式有很大差异。由表2分析数据可以看出, 我们所分析的6个蒙脱石矿物样品的主要化学组分是SiO₂、Al₂O₃、H₂O、Fe₂O₃和MgO。此外Na₂O、K₂O、CaO常以不同的含量对蒙脱石的物理化学性能、工艺性能及药用价值影响较大。从Na/Ca比值来看, 6个矿物样品的Na/Ca比值均大于1, 按此指标判断, 6个粘土矿物样品均属于钠型蒙脱石。从化学分析结果看, 对照品C-07的Na/Ca比值(0.26/1.38)小于1, 其原矿物应属于钙型蒙脱石。

表 2 蒙脱石粘土矿物的化学组成 (%)

样品号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	PPC
XHB01	70.44	14.67	2.35	2.62	0.15	2.85	2.72	0.10	0.03	0.02	3.68
XHB02	70.74	14.87	2.50	2.66	0.10	2.91	1.86	0.10	0.02	0.02	3.82
XHB03	61.99	18.26	4.50	2.98	0.18	3.24	3.46	0.21	0.04	0.03	4.94
XHB04	58.78	19.55	5.60	4.22	0.22	3.17	2.23	0.27	0.09	0.02	5.06
XHB05	55.13	19.92	4.08	1.87	0.14	1.94	0.58	0.35	0.01	0.08	15.64
XHB06	54.65	17.06	3.20	2.60	0.23	2.91	0.58	0.19	—	0.04	16.77
C-07	45.29	12.88	3.29	2.74	1.38	0.26	0.19	0.28	—	0.03	32.23

3 讨论

蒙脱石属于粘土矿物(clay mineral) , 在自然界中纯净单一的天然粘土矿物是很少见的。在自然形成的过程中常含有非粘土的物质, 如石英、长石、方解石和褐铁矿等, 有机质也经常存在。粘土物质主要是由颗粒细、结晶质的粘土矿物组成, 其显著的特性是和水能形成具有可塑性的分散体系。天然蒙脱石粘土的主矿物成分为蒙脱石。一般工业用蒙脱石粘土的主矿物含量在 40% 以上。根据我们初步的研究结果和国外药用蒙脱石矿物的组成, 药用级别的蒙脱石矿物的含量至少应在 75% 以上, 因蒙脱石粘土的主要药用活性成分是蒙脱石。含量在 75% 以上的蒙脱石原矿, 经分离提纯之后, 其主矿物蒙脱石的含量一般能够达到 90% 。这样才能保证药用蒙脱石所具有的吸附性、粘结性、可塑性和离子交换特性。

从表 1, 2 的化学分析数据中可知, XHB04 样品中蒙脱石含量达 99%, 其 MgO 的含量最高为 4. 22% 。Harder 曾指出, 原矿物中存在镁, 有利于蒙脱石族矿物的形成, 少量的镁将导致蒙脱石族矿物的发育。Yurevich 和 Sokolova 叙述了火山灰转变为蒙脱石的强度是受火山灰中镁量的调节, 高镁量有利于蚀变。这说明 XHB04 样品的高蒙脱石含量是可能的。

由分析结果可知, 组成蒙脱石粘土的主要成分为 SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃, 其构成蒙脱石晶体的 Si-O 四面体和 Al-O 八面体层状结构, 其次为层间可交换阳离子 MgO、CaO、K₂O、Na₂O。其中各成分的含量与 Grim 和 Kulbicki 所测美国亚利桑那州和怀俄明州所产蒙脱石粘土极相近似(SiO₂ 58% ~ 65%;

Al₂O₃ 18% ~ 24%; Fe₂O₃ 2% ~ 6%; MgO 2% ~ 6%; CaO 1% ~ 3%; K₂O 0% ~ 3%; Na₂O 0% ~ 3%) 。由于蒙脱石化学元素的分析结果可知, 蒙脱石粘土中含有人体所需的大部分常量元素和微量元素, 元素种类较为齐全。将其做为一种药用矿物, 用作药物载体、赋形剂或胃肠道药物的组成成分有其特殊性。但其所含微量元素及其与水形成的乳浊液所具有的吸附性、粘合力和其本身的阳离子交换性能, 可能是其对腹泻病和其它胃肠道疾病发挥疗效的主要物质基础。就其主要元素硅、铝而言, 在肠道粘膜的保护方面可能具有重要的意义。

参考文献:

[1] 江苏新医学院 . 中药大辞典[M] . 上海: 科学技术出版社, 1991.

[2] Ahmed A M, Ekram M, Madina H, *et al.* Smectite in acute diarrhea in children: a double-blind placebo-controlled clinical trial [J] . J Pediatric Gastroenterology and Nutrition, 1993, 17: 176-181.

[3] Leber W. A new suspension from smectite (Liquid Diasorb) for the treatment of acute diarrhoea: a randomized comparative study [J] . Pharmatherapeutia, 1988, 5(4): 256-260.

[4] Gamiz E, Caballero E. Spanish talcs for pharmaceutical use: mineralogic, chemical composition, physico-chemical properties [J] . Annales pharmaceutiques Francaises, 1989, 47920: 53-61.

[5] Kurtz W. Role of bile acids in the development of peptic lesions: studies on the bile acid-binding capacity of a new kind of antacid [J] . Fortschritte der Medizin, 1991, 109(29): 592-594.

[6] Jaynes U F, Boyd S A. Trimethylphenylammonium-smectite aromatic hydrocarbons [J] . J Air & Waste management Association, 1990, 40(12): 1649-1653.

[7] Banin A, Rishpon J. Smectite clay in Mars soil: evidence for their presence and role in viking biology experimental results [J] . J Molecular Evolution, 1979, 14(1-3): 133-152.

[8] Loeper J. Biochemistry of silicon and related problems [M] . N Y: Bendz G Plenum Press, 1978: 281-289.

“第四届全国超临界流体技术学术及应用研讨会”通知

由中国化工学会化学工程专业委员会超临界流体技术专业学组主办, 中国科学院地球化学研究所承办的“第四届全国超临界流体技术学术及应用研讨会”将于 2002 年 8 月中旬在贵州省贵阳市召开。大会征集论文, 并将出版论文集。

欢迎在超临界流体技术研究与应用领域的专家、学者和企业人士积极参加。

电话: (0851) 5895814 传真: (0851) 5895814
电子信箱: zkscf2002@ 163.com scf. igcas@ 163. net
联系人: 余德顺 刘毅 田弋夫