

•艾之精英“九牛草”(宽叶山蒿)的品质研究专题•

基于热分析研究蕪艾和九牛草的
不同储存年份灸绒品质易冰^{1,3}, 乔嘉祺¹, 赵立春³, 黄显章⁴, 刘大会⁵, 周利², 康利平^{2*}, 张元^{1*}

(1.北京联合大学 天然产物开发与创新药物研究重点实验室, 北京 100023;

2.中国中医科学院 中药资源中心 道地药材国家重点实验室培育基地, 北京 100700;

3.广西中医药大学, 广西 南宁 530200; 4.南阳理工学院 河南省张仲景方药

与免疫调节重点实验室, 河南 南阳 473004; 5.湖北中医药大学 中药资源中心, 湖北 武汉 430065)

[摘要] 灸绒品质是影响灸疗的重要因素, 传统灸绒以三年陈为佳, 但缺乏科学数据。该文以一年陈、三年陈的九牛草绒和蕪艾绒(叶绒比 10:1)为研究对象, 采用扫描电镜(SEM)、Van Soest法和同步热分析方法, 研究一年陈、三年陈的灸绒的燃烧热品质差异及其影响因素。结果表明九牛草绒燃烧为热能均衡型, 三年陈在 140~302 ℃集中释放热量 9 998.84 mJ·mg⁻¹(占 $J_{\text{总}}$ 的 54%), 产热效率为 122 mW·mg⁻¹, 在 302~519 ℃释放 7 512.51 mJ·mg⁻¹(占 $J_{\text{总}}$ 的 41%); 蕪艾绒燃烧释热特征属于热能突释型, 三年陈在 140~311 ℃释放热量 16 695.28 mJ·mg⁻¹(占 $J_{\text{总}}$ 的 70%), 瞬时效能为 218 mW·mg⁻¹, 在 311~483 ℃释放热量 5 996.95 mJ·mg⁻¹(占 $J_{\text{总}}$ 的 25%); 燃烧参数($-R_p$ 、 $-R_v$ 、 D_i 、 C 、 D_b 等)表明, 三年陈灸绒的燃烧热品质较一年新绒更佳, 具有更大的燃烧热量、产热效率、易燃性、燃烧温和持久性以及较高的瞬时燃烧效率。该文利用科学数据阐明了九牛草可作为优良的灸绒使用, 三年陈灸绒的品质优于一年陈。研究结果为九牛草绒的深度开发及灸绒质量标准的提升提供了科学依据。

[关键词] 蕪艾; 九牛草; 一年陈; 三年陈; 同步热分析; 质量评价

Quality of moxa from *Artemisia argyi* and *A. stolonifera*
in different storage years based on simultaneous thermal analysisYI Bing^{1,3}, QIAO Jia-qi¹, ZHAO Li-chun³, HUANG Xian-zhang⁴, LIU Da-hui⁵, ZHOU Li², KANG Li-ping^{2*}, ZHANG Yuan^{1*}

(1.Key Laboratory of Natural Products Development and Innovative Drug Research, Beijing Union University, Beijing 100023, China;

2.State Key Laboratory Breeding Base of Dao-di Herbs, National Resource Center for Chinese Materia Medica, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China; 3.Guangxi University of Chinese Medicine, Nanning 530200, China;

4.Henan Key Laboratory of Zhang Zhongjing Formulae and Herbs for Immunoregulation, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China; 5.Resource Center for Chinese Materia Medica, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China)

[Abstract] The quality of moxa is an important factor affecting moxibustion therapy, and traditionally, 3-year moxa is considered optimal, although scientific data are lacking. This study focused on 1-year and 3-year moxa from *Artemisia stolonifera* and *A. argyi* (leaf-to-moxa ratio of 10:1) as research objects. Scanning electron microscopy (SEM), Van Soest method, and simultaneous thermal analysis were used to investigate the differences in the combustion heat quality of 1-year and 3-year moxa and their influencing factors. The results showed that the combustion of *A. stolonifera* moxa exhibited a balanced heat release pattern. The 3-year moxa released a concentrated heat of 9 998.84 mJ·mg⁻¹ (accounting for 54% of the total heat release) in the temperature range of 140~302 ℃, with a heat

[收稿日期] 2023-04-26

[基金项目] 中央本级重大增减支项目(2060302); 财政部和农业农村部国家现代农业产业技术体系项目(CARS-21)

[通信作者] * 康利平, 研究员, 研究方向为中药化学、质量评价和新资源开发, E-mail: kang_liping21@163.com; * 张元, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为中药质量评价与标准化, E-mail: zhangyuan333@126.com

[作者简介] 易冰, 硕士研究生, 研究方向为中药制药工程与技术, E-mail: 504294515@qq.com

production efficiency of $122 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$. It further released $7\,512.51 \text{ mJ} \cdot \text{mg}^{-1}$ (accounting for 41% of the total heat release) in the temperature range of $302\text{--}519\text{ }^{\circ}\text{C}$. The combustion of *A. argyi* moxa showed a rapid heat release pattern. The 3-year moxa released a heat of $16\,695.28 \text{ mJ} \cdot \text{mg}^{-1}$ (accounting for 70% of the total heat release) in the temperature range of $140\text{--}311\text{ }^{\circ}\text{C}$, with an instantaneous power output of $218 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$. It further released $5\,996.95 \text{ mJ} \cdot \text{mg}^{-1}$ (accounting for 25% of the total heat release) in the temperature range of $311\text{--}483\text{ }^{\circ}\text{C}$. Combustion parameters such as $-R_p$, $-R_v$, D_i , C , and D_b indicated that the combustion heat quality of 3-year moxa was superior to that of 1-year moxa. It exhibited greater combustion heat, heat production efficiency, flammability, mild and sustained burning, and higher instantaneous combustion efficiency. This study utilized scientific data to demonstrate that *A. stolonifera* could be used as excellent moxa, and the quality of 3-year moxa surpassed that of 1-year moxa. The research results provide a scientific basis for the in-depth development of *A. stolonifera* moxa and the improvement of moxa quality standards.

[Key words] *Artemisia argyi*; *Artemisia stolonifera*; storage for one year; storage for three years; simultaneous thermal analysis; quality assessment

DOI: 10.19540/j.cnki.cjcm.20230519.102

艾灸被用于治疗多种疾病,如哮喘、腹泻、骨关节炎等^[1-3]。近年来在美容、养生等大健康领域中,艾灸也被广泛使用。目前灸疗使用的主要灸绒材料来源于艾叶,主要产于中国河南省^[4]和湖北省^[5]。其中,蕲艾年产量约为 12 万吨,产值已超过百亿^[5]。目前,市场上关于优质的灸绒供不应求,质量良莠不齐,特别是使用新艾冒充陈艾绒使用的情况屡见不鲜。因此,建立符合灸法使用特点的精准量化、稳定可控的灸绒品质评价方法与通用性的质量评价体系结合,生产高品质的灸材已成为针灸领域亟待解决的根本性问题。

蕲艾是艾叶的传统道地药材,其优效性在明清以来被历代医家临床实践中广泛记载。明代陈嘉谟的《本草蒙筌》中将九牛草记载为艾之精英“九牛草,叶圆长背白有芒,茎独植高二尺许。……其治病证,遍求蕲州所产茎独、叶圆、背白、有芒者,称为艾之精英。”^[6]黄璐琦院士团队通过本草考证等研究,确认失传的九牛草为菊科蒿属植物宽叶山蒿 *Artemisia stolonifera*^[7]。

与艾相比,九牛草的叶片形状^[8]、表皮毛组织^[8]、化学成分^[9]、灸绒出绒率^[10]、燃烧性能^[11-12]等方面具有相似特性。自古有“犹七年之病,求三年之艾也”^[13]。当前研究多集中在陈艾的叶片性状^[14]、化学成分^[15]、临床灸用疗效^[16]等方面,其中关于不同储存年限灸绒的动态燃烧释热的差异研究,目前可参考的研究报道十分有限。

同步热分析仪(simultaneous thermal analyzer, STA)是研究热分解的有效技术方法,可以测量生物质的动态燃烧变化,可计算科学参数并进行量化分析其燃烧释热的差异^[17-18];扫描电镜(scanning elec-

tron microscope, SEM)可以观察灸绒中 T 型非腺毛的三维立体结构^[19];木质素、半纤维素和纤维素是常见的燃烧物质,其含量影响燃烧性质^[20]。本研究以一年陈、三年陈的蕲艾绒与九牛草绒为实验研究对象,通过对比其纤维素、木质素、半纤维素的含量变化,观察 T 型非腺毛的形态,分析动态燃烧参数的异同,拟阐明蕲艾绒和九牛草绒以及储存时间对灸绒燃烧热品质差异的影响能力,为九牛草临床灸用的深度开发提供科学依据,为高品质灸绒的生产以及质量标准的建立提供指导。

1 材料

蕲艾采集于湖北蕲春,经中国中医科学院中药资源中心彭华胜研究员鉴定为蕲艾 *A. argyi* Levl. et Van. var. *argyi* ‘Qiai’。九牛草采集于吉林省磐石市,经中国中医科学院中药资源中心彭华胜研究员鉴定为九牛草 *A. stolonifera*。

试剂:丙三醇、氢氧化钠、 α -淀粉酶、无水亚硫酸钠等均购自国药集团化学试剂有限公司。

仪器:CKX41SF 光学显微镜(OLYMPUS,日本)、Gemini 300 蔡司扫描电镜(ZEISS,德国)、TGA/DSC 同步热分析仪(METTLER TOLEDO,瑞士)、AN-KOM 220 纤维分析仪[中科扶构(北京)生态科技有限公司]等。

2 方法

2.1 叶绒比 10:1 灸绒的制备 精确称量已干燥叶片的蕲艾和九牛草各 150.0 g,分别放入粉碎机粉碎,每粉碎 1 min 过筛 1 次,称量并记录实验数据,以此方法加工制备叶绒比为 10:1 的灸绒。每个样品平行制备 3 份。

2.2 扫描电镜检测 将样品喷金后,通过 SEM 观

测非腺毛的形貌特征。

2.3 灸绒显微样品的制备与观察 取干净的离心管,并加入稀甘油水溶液和少量灸绒样品,制片观察,并用光学显微镜拍摄非腺毛的形态。以 Feret (max) 为测量结果参数,测量非腺毛的长度,每个样本重复 3 次,每次测量 100 个非腺毛。

2.4 纤维素、半纤维素和木质素含量测定 根据文献中 Van Soest 法^[21]测定灸绒的中性洗涤纤维素、酸性洗涤纤维素、酸不溶木质素和灰分,利用差重法计算出纤维素、半纤维素和木质素含量。

$$\text{酸性洗涤剂纤维的原样基础 (ADF)} = \frac{\text{滤袋与样品的质量} - \text{滤袋质量}}{\text{样品质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{中性洗涤剂纤维的原样基础 (NDF)} = \frac{\text{滤袋与样品的质量} - \text{滤袋质量}}{\text{样品质量}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{纤维素} = \text{ADF} - \text{酸处理后的残渣} \quad (3)$$

$$\text{半纤维素} = \text{NDF} - \text{ADF} \quad (4)$$

$$\text{木质素} = \text{残渣} - \text{灰分} \quad (5)$$

2.5 同步热分析 以空气为载气,并参考相似生物物质热解过程的实验条件^[12,22],程序升温扫描,设定实验的温度范围为 28~900 °C,升温速率 10 °C·min⁻¹,空气流速为 100 mL·min⁻¹,Al₂O₃ 空坩埚为对照,样品用量 7.5 mg 左右。样本测定 $n=3$ 。

燃烧参数包括^[12,18]:平均燃烧速率($-R_v$)、最大燃烧速率($-R_p$)、着火温度(T_i)、着火时间(t_i)、燃尽温度(T_b)、燃尽时间(t_b)、热量(J)、半衰期($\Delta T_{1/2}$)、峰值温度(T_p)、峰值时间(t_p)、产热效率(W)、综合燃烧指数(S)、着火指数(D_i)、燃尽指数(D_b)、可燃性指数(C)、释放热量(J)等。

$$S = \frac{(-R_p) \times (-R_v)}{T_i^2 \times T_b} \quad (6)$$

$$D_i = \frac{-R_p}{t_i \times t_p} \quad (7)$$

$$D_b = \frac{-R_p}{\Delta t_{1/2} \times t_p \times t_b} \quad (8)$$

$$C = \frac{-R_p}{T_i^2} \quad (9)$$

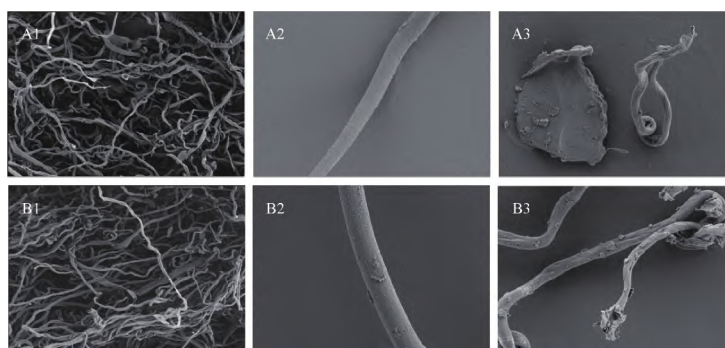
2.6 统计学分析 非腺毛相关实验数据均表示为中位数(MED) $\pm s$,纤维素、半纤维素和木质素相关实验数据均表示为 $\bar{x} \pm s$,并使用 SPSS 24.0 进行统计分析。使用单因素方差分析、Kruskal-Wallis、Duncan 检验来分析组间的差异。 $P < 0.05$ 被认为差异具有统计学意义。

3 结果

3.1 非腺毛的扫描电镜分析 蕲艾和九牛草的自然非腺毛及其叶绒的形态特征见图 1。干燥叶背面的自然非腺毛(干燥叶片背面的非腺毛),其形态饱满且稍微弯曲(图 1A1、1B1),蕲艾和九牛草的自然非腺毛的外部轮廓结构具有高度的相似性(图 1A2、1B2),且长度分布均属于偏态分布^[23],九牛草和蕲艾的自然非腺毛长度的中位数分别为 812.45、542.46 μm 。这一结果与前期九牛草和蕲艾的非腺毛形态特征研究结果基本一致^[8]。将干燥叶片制成 10:1 灸绒之后,非腺毛长度变短且扭曲缠绕,九牛草的非腺毛长度略大于蕲艾(图 1A3、1B3);九牛草绒和蕲艾绒的非腺毛长度的中位数分别为 249.38、220.69 μm ,这一结果与前期用粉碎机加工制备的艾绒非腺毛的长度变短趋势基本一致^[24]。研究表明,随着叶绒比增大,艾绒非腺毛长度变短,在一定范围内,非腺毛的长度与燃烧热量、燃烧温度、平均燃烧速率呈显著负相关^[24]。这提示较高叶绒比的灸绒(较短非腺毛)是具有良好燃烧性能的重要因素之一。

3.2 灸绒的纤维素、半纤维素、木质素含量 不同储存年份的蕲艾绒和九牛草绒的纤维素、半纤维素和木质素含量见图 2。九牛草绒和蕲艾绒具有相似的纤维素、半纤维素和木质素含量,提示九牛草绒可能具有相似的燃烧性能。随着储存时间的增加,蕲艾绒和九牛草绒的纤维素含量均显著增加($P < 0.05$),三年陈蕲艾绒为 51.32%,三年陈九牛草绒为 56.87%,均高于一年陈灸绒。三年陈的蕲艾绒、九牛草绒的半纤维素和木质素总量分别为 27.92%、20.77%,均高于一年陈的蕲艾绒(24.76%)和九牛草绒(19.31%)。研究表明,多孔状的纤维素易于燃烧,可在短时间内使生物物质的质量迅速减少;随着温度上升后,块状结构的木质素的热分解速率较低,生物物质的质量缓慢减少^[20,25],三年陈蕲艾绒和九牛草绒含有较高的纤维素、半纤维素和木质素,可能是其具有更为良好燃烧性能的物质基础。

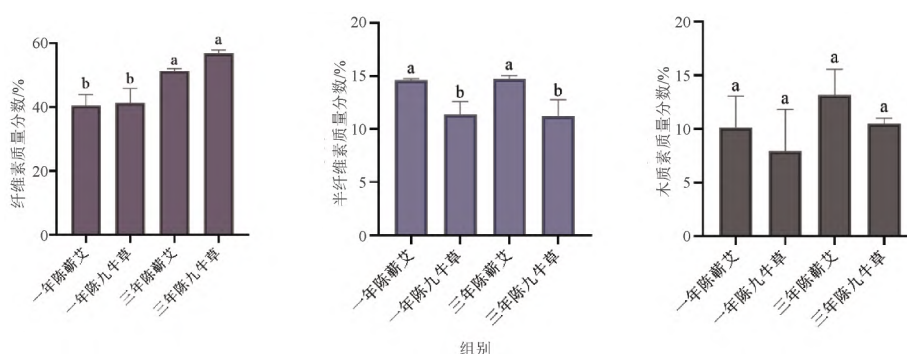
3.3 TG 分析 灸绒的加热速率均为 10 °C·min⁻¹,其热重(TG)和热重的一阶导数(DTG)曲线见图 3。以蕲艾绒燃烧阶段为例,在 28~149 °C 均出现 1 个较小的失重峰,质量损失 5%~7%。这一阶段的质量损失主要归因于水分的蒸发和挥发性物质的释



A1、B1 是干燥叶片背面的自然非腺毛 ($\times 300$) ; A2、B2 是未加工过的自然非腺毛 ($\times 1\ 600$) ; A3、B3 是灸绒 (叶绒比 10:1) 的非腺毛 ,A3 中左边是叶肉碎片 ($\times 1\ 600$) 。

图 1 艾 (A1~A3) 和九牛草 (B1~B3) 的自然非腺毛及其叶绒的扫描电镜结果

Fig.1 Scanning electron microscope results of nonsecretory trichomes from *Artemisia argyi* (A1-A3) and *A. stolonifera* (B1-B3)



不同小写字母表示组间差异显著 ($P < 0.05$) 。

图 2 蕲艾绒和九牛草绒的纤维素、半纤维素和木质素含量

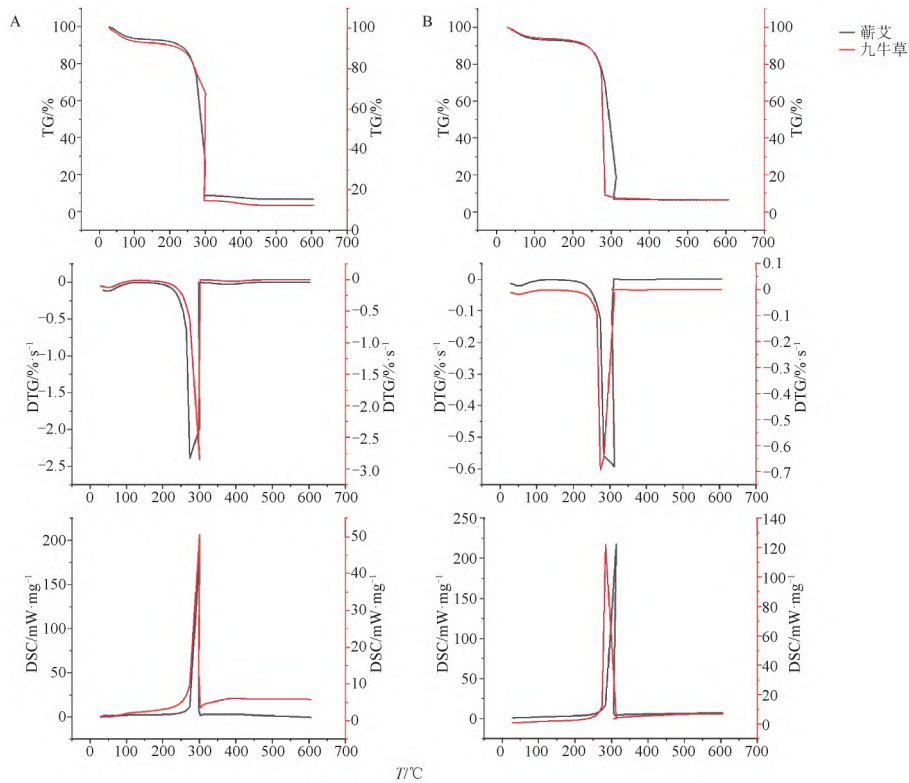
Fig.2 Cellulose, hemicellulose and lignin content of moxa from *Artemisia argyi* and *A. stolonifera*

放^[12]。在 149~311 ℃ 主要的质量损失 84%~86% ,这一阶段的质量变化主要是由于灸绒中纤维素的快速燃烧失重所致^[26]。在 311~544 ℃ ,灸绒的质量损失为 2%~13% ,燃烧速率变得较为缓慢 ,可能归因于半纤维素和木质素碳化后燃烧释放热能 ,可提供更高的燃烧温度和较缓慢的热降解速率^[20-25]。最后 ,热分解反应在 540 ℃ 左右基本完成 ,随着灸绒燃烧的结束 ,DTG 曲线逐渐回到基线。最终残渣由矿物质 (灰分) 组成 ,燃烧残余灰分质量为 6%~12%。

对比研究三年陈与一年陈的结果 ,表明三年陈九牛草绒的着火指数 (D_i ,12.89%·min⁻³)、可燃性指数 (C ,10.84%·min⁻¹·℃⁻²)、最大燃烧速率 ($-R_p$,76.03%·min⁻¹)、燃尽指数 (D_b ,7.04%·min⁻⁴) 高于一年陈九牛草绒 ,三年陈九牛草绒的平均燃烧速率 ($-R_v$,0.13%·min⁻¹) 低于一年陈九牛草绒 ,说明三年陈九牛草绒具有较好的可燃性、峰值燃烧速率大、

燃烧温和持久、燃尽性能较好 ,见表 1。三年陈蕲艾绒的可燃性指数 (C ,8.27%·min⁻¹·℃⁻²)、最大燃烧速率 ($-R_p$,57.98%·min⁻¹) 均高于一年陈蕲艾绒 ;但三年陈蕲艾绒平均燃烧速率 ($-R_v$,0.14%·min⁻¹)、燃尽温度 (T_b ,483.83 ℃)、燃尽时间 (t_b ,45.93 min)、综合燃烧指数 (S ,2.43%²·min⁻²·℃⁻³) 均低于一年陈蕲艾绒。表明三年陈蕲艾绒的更易燃、燃烧温和持久、峰值燃烧速率大 ;而一年陈蕲艾绒的燃烧温度和时间更宽泛、燃烧全程更剧烈。

一年陈的九牛草绒和蕲艾绒相比 ,一年陈九牛草绒的着火温度 (T_i ,287.47 ℃) 和峰值温度 (T_p ,287.47 ℃) 均高于一年陈蕲艾绒。可能归因于一陈九牛草绒含有较高的纤维素 ,其热分解速率快。燃尽温度 (T_b)、燃尽指数 (D_b) 和综合燃烧指数 (S) 的差异可能与高含量的半纤维素和木质素有关 ,因为二者所需热分解的温度较高、热分解速率缓慢。



A. 一年陈; B. 三年陈; TG. 热重; DTG. 热重的一阶导数; DSC. 差示扫描量热法, 曲线代表产热效率的动态变化。

图 3 不同储存年份的蕲艾绒和九牛草绒的 TG、DTG 和 DSC 结果

Fig.3 TG ,DTG and DSC results of moxa from *Artemisia argyi* and *A. stolonifera*

表 1 基于热重实验的蕲艾绒和九牛草绒的燃烧特性参数

Table 1 Combustion characteristics parameters of moxa from *Artemisia argyi* and *A. stolonifera* based on thermogravimetric experiments

年限	点火特征			燃烧参数						燃尽参数		燃烧指数	
	T_i	$D_i/\times 10^2$	$C/\times 10^4$	$-R_p$	$-R_v$	T_p	t_p	t_i	t_b	$\Delta t_{1/2}$	T_b	$D_b/\times 10^2$	$S/\times 10^7$
	/°C	%·min ⁻³	%·min ⁻¹ ·°C ⁻²	%·min ⁻¹	%·min ⁻¹	/°C	/min	/min	/min	/min	/°C	%·min ⁻⁴	% ² ·min ⁻² ·°C ⁻³
一年陈蕲艾	264.24	9.21	7.78	54.34	1.79	273.70	24.73	23.85	52.12	0.88	543.95	4.78	25.60
一年陈九牛草	287.47	4.63	3.68	30.38	1.78	287.47	25.62	25.62	49.47	0.88	518.34	2.71	12.59
三年陈蕲艾	264.80	9.17	8.27	57.98	0.14	313.01	26.50	23.85	45.93	1.77	483.38	2.70	2.43
三年陈九牛草	264.89	12.89	10.84	76.03	0.13	274.36	24.73	23.85	49.47	0.88	518.51	7.04	2.76

注: 叶绒比均为 10:1(表 2 同)。

其中,一年陈蕲艾的 T_b (543.95 °C)、 D_b (4.78%·min⁻⁴)和 S (25.60%²·min⁻²·°C⁻³)均高于一年陈九牛草绒。表明一年陈蕲艾绒的燃烧温度范围宽、燃尽性能更好、综合燃烧性能更好。

储存三年的九牛草绒和蕲艾绒相比,三年陈九牛草绒的燃尽温度(T_b 518.51 °C)和燃尽时间(t_b , 49.47 min)均高于三年陈蕲艾绒(T_b 483.38 °C; t_b , 45.93 min),说明三年陈九牛草绒的燃烧更持久。最大燃烧速率($-R_p$)、可燃性指数(C)、燃尽指数(D_b)、综合燃烧指数(S)对比发现,一年陈九牛草绒

均小于一年陈蕲艾绒,但三年陈九牛草绒均大于三年陈蕲艾绒,说明三年陈九牛草绒具有更快的燃烧速率,燃烧更充分。因此,三年陈九牛草绒具有更好的易燃性、燃烧速度更快、更温和持久、瞬间燃烧效能更好以及充分燃尽的燃烧性能。

综上所述,三年陈灸绒具有较好的可燃性、燃烧瞬间速率高、温和持久、燃尽性能。三年陈蕲艾绒和九牛草绒可以作为优质灸绒的来源。

3.4 DSC 分析 在 50~544 °C 灸绒是燃烧放热的过程,差示扫描量热法(DSC)结果见图 3。以一年陈和三

年陈的蕲艾绒为例。在28~149 ℃ 蕲艾绒的燃热效率 (W_1 2.35~2.71 mW·mg⁻¹) 和释放热量(J_1 1 334.08~1 339.65 mJ·mg⁻¹) 主要归因于水分和挥发性物质^[12-27]。在140~311 ℃ ,一年陈和三年陈蕲艾绒分别释放 13 150.19、16 695.28 mJ·mg⁻¹ 分别占 $J_{总}$ 的 72%、70%; 三年陈蕲艾绒的产热效率(W_2 217.54 mW·mg⁻¹) 大于一年陈蕲艾绒(W_2 185.69 mW·mg⁻¹); 在 297~543

℃ 三年陈蕲艾绒释放的热量(J_3 5 996.95 mJ·mg⁻¹) 大于一年陈(J_3 3 702.47 mJ·mg⁻¹) 但是三年陈蕲艾的产热效率(W_3 6.43 mW·mg⁻¹) 低于一年陈(W_3 8.75 mW·mg⁻¹) ,一年陈和三年陈蕲艾绒的产热效率比值(W_2/W_3) 分别为 21.22、33.83。以上结果说明 蕲艾绒燃烧属于热能突释型、集中释放热量和瞬时产热效能较高,并且以三年陈为佳 见表2、图3。

表 2 蕲艾绒和九牛草绒的 DSC 分析数据

Table 2 Data from DSC analysis of moxa from *Artemisia argyi* and *A. stolonifera*

年限	peak 1				peak 2				peak 3				$J_{总}(J_1+J_2+J_3)$ /mJ·mg ⁻¹
	温度 /℃	$T_{peak 1}$ /℃	W_1 /mW·mg ⁻¹	J_1 /mJ·mg ⁻¹	温度 /℃	$T_{peak 2}$ /℃	W_2 /mW·mg ⁻¹	J_2 /mJ·mg ⁻¹	温度 /℃	$T_{peak 3}$ /℃	W_3 /mW·mg ⁻¹	J_3 /mJ·mg ⁻¹	
一年陈蕲艾	28.33~148.62	52.20	2.35	1 339.65	148.62~297.32	273.70	185.69	13 150.19	297.32~543.95	404.04	8.75	3 702.47	18 192.31
一年陈九牛草	28.33~140.37	52.47	2.28	1 117.40	140.37~302.70	287.47	50.54	6 830.38	302.70~518.34	396.04	6.09	7 423.00	15 370.78
三年陈蕲艾	28.32~140.43	52.50	2.71	1 334.08	140.43~310.97	313.01	217.54	16 695.28	310.97~483.38	313.01	6.43	5 996.95	24 026.31
三年陈九牛草	28.37~140.42	52.43	1.98	1 023.16	140.42~301.87	274.36	122.22	9 998.84	301.87~518.51	274.36	6.74	7 512.51	18 534.51

三年陈和一年陈九牛草绒 DSC 对比分析见表2、图3。在28~140 ℃ ,一年陈和三年陈九牛草的最大燃烧速率对应的峰值温度($T_{peak 1}$)、产热效率(W_1) 和释放热量(J_1) 数值相似,主要归因于水分和挥发性物质。140~519 ℃ ,三年陈九牛草绒释放的热量(J_2 、 J_3) 和产热效率(W_2 、 W_3) 均高于一年陈;一年陈、三年陈九牛草绒的产热效率比值(W_2/W_3) 分别为 8.30、18.13 ,一年陈、三年陈九牛草绒的热量比值(J_2/J_3) 分别为 0.92、1.33。以上结果说明,九牛草绒燃烧属于热能均衡、燃烧均匀、持久稳定地释放能量,并且以三年陈为佳。

一年陈的蕲艾绒和九牛草绒的 DSC 结果表明,一年陈蕲艾产生的热量(J_1 、 J_2 、 $J_{总}$) 和产热效率(W_2 、 W_3) 均大于一年陈九牛草绒,但一年陈九牛草绒释放的热量(J_3) 大于一年陈蕲艾绒,说明一年陈蕲艾的释放热量集中在 148~297 ℃ 释放且产热效率高,而一年陈九牛草绒的热量集中在 140~518 ℃ 释放。这可能归因于一年陈蕲艾绒的纤维素、半纤维素和木质素的总含量高于一年陈九牛草绒。

三年陈的蕲艾绒和九牛草绒的 DSC 结果表明,三年陈蕲艾绒属于热能突释,三年陈九牛草绒属于热能均衡型。三年陈蕲艾绒和九牛草绒的 J_2/J_3 (2.78、1.33)、 W_2/W_3 (33.83、18.13) 说明蕲艾绒在 peak 2(140~311 ℃) 集中释放热量且产热峰值最高;但九牛草绒在 140~519 ℃ 均匀释放热量且具有良好的产热优势。纤维素、半纤维素和木质素是大

自然常见的燃烧性成分,其热降解温度区间分别为 240~360、160~240、160~627 ℃^[26-28]。这可能是三者的总含量(三年陈蕲艾绒的三素总量 79.24%;三年陈九牛草绒的三素总量 77.64%) 及其热降解温度区间造成的。蕲艾绒所含半纤维素和木质素总含量较高,可能与大田栽培、长期驯化等环境因素造成二者累积途径表达有关。九牛草属于野生品种,其半纤维素、木质素的总含量较低,可能与野生环境的光照、温度等因素有关^[29-30]。

综上所述,三年陈灸绒具有更好的燃烧热量和产热效能。其中,三年陈蕲艾绒属于热能突释型,在 140~311 ℃ 集中释放热量并达到最大产热效能;而三年陈九牛草绒属于热能均衡型,在 140~519 ℃ 缓慢持久释放热量,产热效能低于三年陈蕲艾。

4 讨论

灸材的质量是影响灸疗疗效的重要因素。历代本草多以艾绒作为灸疗材料,且以蕲艾为道地药材。明代陈嘉谟认为九牛草为“艾之精英”,具有良好的临床疗效。第四次全国中药资源普查研究发现了已经失传的九牛草,但九牛草与蕲艾的燃烧释热特性还缺乏系统研究。传统灸绒质量受到叶绒比、存储时间等因素影响。历代本草以陈艾为佳,研究发现艾绒(叶绒比 10:1) 具有较好的临床疗效^[31],因此本研究选取了一年陈、三年陈的叶绒比 10:1 的蕲艾绒和九牛草绒作为研究对象,以此考察不同灸材与存储时间对灸绒质量的影响。本研究表明随着存储

年限的增大, 纤维素含量越高, 半纤维素和木质素的总含量越高, 则灸绒的燃烧性能较好。艾叶随着储存年限的增加, 艾叶的叶肉组织和纤维组织也发生了陈化反应。所以三年陈灸绒的纤维素、半纤维素、木质素含量比一年陈多, 分析原因可能是新艾的纤维素对叶肉组织吸附能力较强, 不易脱落; 而经过陈化后, 通过粉碎加工过程的纤维与叶肉组织易于脱落, 则纤维素等含量增加。另外, 艾叶随着存储时间的增加, 其所含挥发性物质的总量随储存时间延长而减少^[32]。这可能是陈艾燃烧比新艾更缓慢、温和、持久, 具有优良的燃烧性能的原因之一。本研究还发现, 九牛草燃烧放热过程属于均衡型, 蕲艾释放热能主要在第二阶段, 占 70% 左右, 可定义为热能较为集中释放的突释型, 这也很好地解释了李时珍《本草纲目》^[33]: “自成化以来, 则以蕲州者为胜, ……相传他处艾灸酒坛不能透, 蕲艾一灸则直透彻, 为异也。”本研究通过对比燃烧参数 ($-R_p$ 、 $-R_v$ 、 D_1 、 C 、 D_b 、 J 、 W_2 等), 表明九牛草和蕲艾的三年陈灸绒具有较好的易燃性、良好的持久性与燃尽性、燃烧热量大等特征, 有效揭示了三年陈的灸绒较一年陈为佳。同时也为九牛草灸用价值的物质组成和燃烧性能提供了科学的参考依据。

九牛草和蕲艾的灸绒质量会受到种质来源、产地、采收时间、采收茬次、加工方式等多重因素影响, 后续研究还需要通过进一步加大样本量, 在样品的一致性和多样性基础上进行系统研究, 为九牛草的合理利用开发提供更多的科学数据和指导, 也为灸绒的质量标准提升和灸疗大健康产业的可持续发展提供助力。

参考文献

- [1] XIONG J, LIU Z, CHEN R, et al. Effectiveness and safety of heat-sensitive moxibustion on bronchial asthma: a Meta-analysis of randomized control trials [J]. J Tradit Chin Med, 2014, 34 (4): 392.
- [2] 张元, 张弛, 刘晓宇, 等. 艾绒的燃烧特征及其对骨关节炎大鼠的生物学效应和作用机制研究 [J]. 中国中药杂志, 2020, 45(17): 4071.
- [3] WANG Z, XU M, SHI Z, et al. Mild moxibustion for irritable bowel syndrome with diarrhea (IBS-D): a randomized controlled trial [J]. J Ethnopharmacol, 2022, 289: 115064.
- [4] 冯春久, 曹国宏, 曹怡然. “世界艾乡”的全产业链构建: 南阳市高质量发展艾产业综述 [J]. 农村·农业·农民 (A 版), 2021(11): 5.
- [5] 李琛. 蕲春产业强县“艾”不释手 [N]. 湖北日报, 2023-01-20 (07).
- [6] 陈嘉谟. 本草蒙筌 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1988: 152.
- [7] 罗丹丹, 彭华胜, 詹志来, 等. 九牛草的本草考证 [J]. 中国中药杂志, 2020, 45(17): 4081.
- [8] 罗丹丹, 彭华胜, 康利平, 等. 宽叶山蒿与艾不同部位叶片腺毛和非腺毛形态特征比较研究 [J]. 中国中药杂志, 2021, 46 (13): 3319.
- [9] 罗丹丹, 彭华胜, 张元, 等. 基于 UPLC-Q-TOF-MS 分析比较宽叶山蒿与艾的化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2020, 45 (17): 4057.
- [10] 黄璐琦, 黄璐明, 刘大会, 等. 一种灸材材料及其生产方法: CN110433186A [P]. 2019-11-12.
- [11] 李双鸽, 赵亚臣, 李慧, 等. 野生和栽培宽叶山蒿生长和叶片品质的比较研究 [J]. 中国中药杂志, 2023, 48(14): 3722.
- [12] ZHANG Y, KANG L, LI H, et al. Characterization of moxa floss combustion by TG/DSC, TG-FTIR and IR [J]. Bioresour Technol, 2019, 288: 121516.
- [13] 孟子 [M]. 万丽华, 蓝旭注释. 北京: 中华书局, 2006: 154.
- [14] 梅全喜. 如何辨别新艾与陈艾 [J]. 中医健康养生, 2022, 8 (4): 53.
- [15] 刘天琪, 江汉美, 卢金清, 等. HS-SPME-GC-MS 分析不同年份陈艾的挥发性成分 [J]. 中国药师, 2022, 25(9): 1642.
- [16] 殷吉磊, 殷长军. 陈艾与新艾临床治疗腰椎间盘突出症疗效对比 [J]. 亚太传统医药, 2014, 10(10): 121.
- [17] HUANG J, LIU J, CHEN J, et al. Combustion behaviors of spent mushroom substrate using TG-MS and TG-FTIR: thermal conversion, kinetic, thermodynamic and emission analyses [J]. Bioresour Technol, 2018, 266: 389.
- [18] MUREDDU M, DESSI F, ORSINI A, et al. Air- and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis [J]. Fuel, 2018, 212: 626.
- [19] FISCHER E R, HANSEN B T, NAIR V, et al. Scanning electron microscopy [J]. Curr Protoc Microbiol, 2012, doi: 10.1002/9780471729259.mc02b02s25.
- [20] LV D, XU M, LIU X, et al. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification [J]. Fuel Process Technol, 2009, 91(8): 903.
- [21] VAN SOEST P J, ROBERTSON J B, LEWIS B A. Methods for dietary fiber, neutral detergent fiber, and nonstarch polysaccharides in relation to animal nutrition [J]. J Dairy Sci, 1991, 74 (10): 3583.
- [22] 姚锡文, 许开立, 闫放, 等. 不同农业生物质废弃物的热解特性及动力学对比 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2016, 37(11): 1593.
- [23] 吴骏, 黄青云. 基于数学史的平均数、中位数和众数的理解 [J]. 数学通报, 2013, 52(11): 16.
- [24] 易冰, 康利平, 赵新宇, 等. 基于艾绒热重特性与其纤维素含量及非腺毛显微特征的关联性分析研究不同叶绒比艾绒的质量 [J]. 中国中药杂志, 2023, doi: 10.19540/j.cnki.cjcm.20230410.101.

- [25] GANI A , NARUSE I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of bio-mass[J]. Renewable Energy , 2006 , 32(4) : 649.
- [26] 吕当振,姚洪,王泉斌,等. 纤维素、木质素含量对生物质热解气化特性影响的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2008 , 29 (10) : 1771.
- [27] 江丹,易筠,杨梅,等. 不同品种艾叶挥发油的化学成分分析[J]. 中国医药生物技术, 2009 , 4(5) : 339.
- [28] DENG S , WANG X , TAN H , et al. Thermogravimetric study on the co-combustion characteristics of oily sludge with plant biomass [J]. Thermochim Acta , 2016 , 633: 69.
- [29] SYROS T , YUPSANIS T , ECONOMOU A. Expression of peroxidases during seedling growth in *Ebenus cretica* L. as affected by light and temperature treatments[J]. Plant Growth Regul , 2005 , 46: 143.
- [30] LE Gall H , PHILIPPE F , DOMON J M , et al. Cell wall metabolism in response to abiotic stress [J]. Plants (Basel) , 2015 , 4 (1) : 112.
- [31] 韩明娟. 蕲春艾绒与南阳艾绒灸治膝关节病的临床疗效差异及作用机制研究[D].北京: 中国中医科学院, 2018.
- [32] 何正有,张艳红,魏冬,等. 湖北产鲜艾与陈艾挥发油的化学成分[J]. 中成药, 2009 , 31(7) : 1079.
- [33] 李时珍. 本草纲目(春阳堂藏版). 第 5 册[M]. 北京: 中国中医药出版社, 1998: 407.

[责任编辑 吕冬梅]