

花蕊石的本草考证、品质评价及物相分析

魏健雄, 袁明洋*, 崔红娇, 曹艳, 郑国华, 李娟*

(湖北中医药大学药学院, 武汉 430065)

[摘要] 通过查阅历代本草、医书及现代文献,笔者对花蕊石的名称、基原、产地、品质、功效主治、炮制加工进行系统整理与本草考证。考证结果表明,清代前的本草多以“花乳石”之名记载,现以“花蕊石”为正名,另有混异品名“白云石”;本草所述“淡白点”与大理岩具闪星状光泽特征一致,结合“色如硫黄”“色皆青绿”“黑点”等蛇纹石特征,推断其为蛇纹大理岩,与今用花蕊石一致,且宋代花蕊石的蛇纹石含量较高;产地以河南、陕西、山西、四川为主,江苏、浙江、河北等地亦有;历代本草对花蕊石品质评价较少,现代以整齐质坚、夹有黄绿色斑纹者为佳。花蕊石味酸、涩,性平,归肝经,具“治金疮血流,内漏目翳,下死胎,落胞衣”等功效,现以“化瘀止血”描述其功效。古代炮制方法最早为“火烧”,随后有“硫黄煨”“煨”“童便制”“醋淬”“水飞”“研”等方法,现代将其简化为明煨、醋制并新增水淬等方法。通过重量法与乙二胺四乙酸滴定法分别检测花蕊石中 CO_3^{2-} 和 CaCO_3 的含量,结果发现市售花蕊石中 CaCO_3 含量差异较大,且样品S13与样品S18的 CaCO_3 含量相同,但其组成不同,根据 CO_3^{2-} 与 CaCO_3 含量可计算其中白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 与方解石(CaCO_3)含量,其中方解石含量越高其外观闪星状光泽越明显。采用拉曼光谱与X射线衍射(XRD)检测花蕊石样品粉末的物相组成,并对条纹部分进行拉曼光谱快速无损检测,结果表明花蕊石主要由白云石、方解石、蛇纹石、橄榄石、辉石等组成,条纹部分以蛇纹石为主。综合分析,2020年版《中华人民共和国药典》规定花蕊石 CaCO_3 质量分数不小于40%,较难控制其质量,建议增加 CO_3^{2-} 含量检测。该研究可为花蕊石的溯本清源提供科学依据,并更好地指导临床用药和资源合理利用。

[关键词] 花蕊石; 本草考证; 基原; 拉曼光谱; X射线衍射; 物相分析; 蛇纹石

[中图分类号] R22;R28;Z126.27;R931;O657 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2024)21-0185-09

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.20250265 **[增强出版附件]** 内容详见<http://www.syfjxzz.com>或<http://cnki.net>

[网络出版地址] <https://link.cnki.net/urlid/11.3495.R.20240719.1129.002>

[网络出版日期] 2024-07-22 10:41:37

Herbal Textual Research, Quality Evaluation and Phase Analysis of Ophicalciturum

WEI Jianxiong, YUAN Mingyang*, CUI Hongjiao, CAO Yan, ZHENG Guohua, LI Juan*

(School of Pharmacy, Hubei University of Chinese Medicine, Wuhan 430065, China)

[Abstract] By reviewing the historical materia medica, medical books and modern literature, this paper has systematically sorted out and verified the name, origin, quality and other aspects of Ophicalciturum. After herbal textual research, it is shown that before the Qing dynasty, the mineral medicine was mostly recorded in the name of Huarushi, but now it is called Huaruishi, and there is another mixed name Baiyunshi. The light white spots described in the historical materia medica are consistent with the characteristics of marble with sparkling star-like luster, combined with the color like sulfur, color are green, black spots and other serpentine features, it is deduced that it is serpentine marble, consistent with the present-day Ophicalciturum, and Ophicalciturum in the Song dynasty has a high content of serpentine. The main producing areas are Henan, Shaanxi, Shanxi and Sichuan, Jiangsu, Zhejiang, Hebei and other places are also available. Successive

[收稿日期] 2024-05-10

[基金项目] 湖北省自然科学基金项目(2024AFD273)

[第一作者] 魏健雄,在读硕士,从事中药资源与开发研究,E-mail:2317838274@qq.com

[通信作者] *李娟,博士,教授,从事中药资源及其品质评价研究,E-mail:lz198207@126.com;

*袁明洋,硕士,副教授,从事中药炮制与制剂研究,E-mail:yym0814@163.com

generations of materia medica on the quality evaluation of Ophicalciturum is less, the modern to neat and firm in the texture, sandwiched with yellow-green mottled for the best. Ophicalciturum is acidic, astringent and neutral in nature, belonging to the liver meridian, with the efficacy of treatment of gold sores and blood flow, internal leakage of cataracts, dropping afterbirth, now describing its efficacy as removing blood stasis and stopping bleeding. In ancient times, the earliest processing method was burning, followed by calcination by sulphur, calcination, quenching with vinegar and other methods. In modern times, it has been simplified to open calcination, processing with vinegar and the addition of water quenching. The gravimetric method and ethylenediaminetetraacetic acid titration were used to detect the contents of CO_3^{2-} and CaCO_3 in Ophicalciturum, respectively, and it was found that the gap in CaCO_3 content among commercially available products was wide, and the content of CaCO_3 in sample S13 and sample S18 was the same, but their compositions were different, and according to the contents of CO_3^{2-} and CaCO_3 , the dolomite and calcite contents could be calculated, of which the higher the calcite content the more obvious the sparkling star-like luster. Raman spectroscopy and X-ray diffraction(XRD) were used to detect the physical phase composition of the powder of the samples, and Raman spectroscopy was used for the rapid non-destructive testing of the striped part, which showed that Ophicalciturum was mainly composed of dolomite, calcite, serpentine, olivine and pyroxene, with serpentine dominating the striped part. In summary, the 2020 edition of *Chinese Pharmacopoeia* stipulates that the content of CaCO_3 in Ophicalciturum is not less than 40%, which is difficult to control its quality, and it is suggested to increase the detection of CO_3^{2-} content. This study can provide a scientific basis for the traceability of Ophicalciturum and better guide the clinical medication and rational utilization of resources.

[Keywords] Ophicalciturum; herbal textual research; origin; Raman spectra; X-ray diffraction; physical phase analysis; serpentine

花蕊石始载于《嘉祐本草》^[1],被列为中品。2020年版《中华人民共和国药典》^[2](以下简称《中国药典》)中记载其功善化瘀止血,临床用于咯血,吐血,外伤出血,跌扑伤痛,并收载止血定痛片、颈复康胶囊2个以花蕊石为主要原料的中药成方制剂。花蕊石常见于历代化瘀止血类方剂,如宋代《太平惠民合剂局方》^[3]中的花蕊石散(花蕊石与硫黄合用)、元代《十药神书》花蕊石散(单味药)^[4]、明代《济阴济阳纲目》^[5]中的杖疮膏药、清代《医学衷中参西录》^[6]中的化血丹等。此外,临床常用的珍珠烧伤膏、止血宁胶囊等均以花蕊石为主要原料^[7-8]。现代研究表明,花蕊石单方和复方均能显著缩短凝血时间和出血时间^[9]。同时,花蕊石可参与凝血级联反应过程,与交联石墨烯海绵联用协同止血^[10];与玉红膏合用可减轻踝关节扭伤患者疼痛^[11]。此外,花蕊石还能促进细胞凋亡从而发挥抗肝癌的作用^[12-14],对治疗崩漏、产后恶露不绝也有一定疗效^[15-17]。

《矿物药与丹药》^[18]与《矿物药浅说》^[19]认为花蕊石来源为“三方晶系白云石的矿石”,并有别名“白云石”^[20],而2020年版《中国药典》^[2]记载花蕊石为“蛇纹大理岩”,现对花蕊石名称、基原等相关内容缺乏

系统考证与阐述。质量评价方面现代主要以白灰色含有浅黄色、浅绿色条纹及点状物质为性状鉴定标准,研究表明,花蕊石的止血效果比 CaCO_3 更显著^[21],条纹和点状物质可能为花蕊石止血作用的重要成分,但对于其研究较少;2020年版《中国药典》^[2]规定其 CaCO_3 含量不小于40%, CaCO_3 主要来源于白灰色大理岩中的方解石(CaCO_3)与白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ ^[22],因此会导致不同批次花蕊石 CaCO_3 含量相同,但 MgCO_3 含量差异较大,而 Mg 元素具有良好的抗炎消肿作用,对其质量控制有一定局限性。拉曼与X射线衍射(XRD)适合用于矿物药的物相分析^[23-24]。因此,本文通过查阅历代本草和医书等,对花蕊石进行系统整理与本草考证,通过对比不同批次市售花蕊石的性状,并结合 CO_3^{2-} 与 CaCO_3 含量测定判断白云石与方解石的含量;采用拉曼技术对块状花蕊石的条纹和点状物质进行快速无损检测并分析其组分,同时采用XRD准确检测花蕊石物相组成;以期药用花蕊石的溯本清源提供科学依据,更好地指导临床用药和资源合理利用。

1 材料

SmartLab SE型XRD仪(日本理学株式会社),XRD图谱采集由苏州德优博测新材料有限公司完

成,i-Raman Plus-785H型便携式拉曼光谱仪,包括薄型背照式CCD阵列检测器,配光纤探头及BWSpec4光谱采集软件(美国必达泰克公司),FA2004型十万分之一电子天平(上海浦春计量仪器有限公司)。盐酸、氢氧化钾、无水乙醇、钙黄绿素、甲基红、乙二醇四乙酸二钠均为分析纯。18批样品分别购自安徽亳州、河北安国等药材市场,经湖北中医药大学陈科力教授鉴定分别为花蕊石(Ophicalcitum)、大理岩(Marble)和白云石(Dolomite),样品信息见表1。

表1 样品信息
Table 1 Sample information

编号	样品	生产批号	采购地
S1	花蕊石	20231002	安徽亳州
S2	花蕊石	20220403	河北安国
S3	花蕊石	20220904	安徽亳州
S4	花蕊石	20220908	重庆解放路
S5	花蕊石	20231009	安徽亳州
S6	花蕊石	20220815	陕西西安
S7	花蕊石	20230416	河南禹州
S8	花蕊石	20220717	安徽亳州
S9	花蕊石	20220918	安徽亳州
S10	花蕊石	20231020	安徽亳州
S11	花蕊石	20220921	成都荷花池
S12	花蕊石	20230906	成都荷花池
S13	花蕊石	20231022	河北安国
S14	花蕊石	20231023	河北安国
S15	花蕊石	20220724	河北安国
S16	大理岩	20220725	河北安国
S17	大理岩	20220519	安徽亳州
S18	白云石	20230407	河南云阳

2 方法

2.1 花蕊石的本草考证

2.1.1 数据来源 以“花蕊石”和“花乳石”为关键词,基于现有的中医古籍数据库与知识库检索,如药智数据库、中国古籍文献知识库等,必要时查阅古籍原版内容进行资料收集与内容审校,并结合其他相关古籍资料 and 标准进行对比。

2.1.2 数据纳入与排除标准 纳入标准:①1911年以前的中医古籍;②古籍中明确记载花蕊石相关信息;③同一古籍不同版本以最早版本为准。排除标准:只检索到花蕊石名称,未见出处、品质、炮制等其他相关文献信息者。

2.1.3 数据规范 ①将古籍中记载的花蕊石的相关信息录入Excel表格;②提取信息包括书名、作

者、版本、药名、基原、品质、产地、功效主治、炮制加工等。

2.2 CaCO₃含量测定^[2] 按照2020年版《中国药典》一部,花蕊石项下方法测定CaCO₃含量,具体为取本品细粉约0.2 g,精密称定,置锥形瓶中,加稀盐酸5 mL,加热使溶解,加水100 mL与甲基红指示剂1滴,滴加10%氢氧化钾溶液至溶液显黄色,再继续多加10 mL,并加钙黄绿素指示剂约20 mg,用乙二醇四醋酸二钠滴定液(0.05 mol·L⁻¹)滴定至溶液的黄绿色荧光消失,并显橙色。

2.3 XRD采集与物相分析 用玻璃板将花蕊石细粉压实于样品板的凹槽中,测试参数:测试角度范围3°~65°、X管电压40 kV,管电流50 mA、步长0.02、扫描速率8°·min⁻¹。用JADE 6.5数字信号处理技术对样品图谱寻峰,与国际粉末衍射数据中心粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)标准卡片匹配,确定各样品的物相组成。

2.4 CO₃²⁻含量测定 取2.7 mol·L⁻¹盐酸5 mL,置10 mL锥形瓶中,精密称定,加花蕊石细粉0.2 g(过200目筛),充分震荡,直至无气泡产生,精密称定,计算花蕊石中总CO₃²⁻的质量分数。与CaCO₃测定结果联合能计算方解石与白云石的含量,即ω(方解石)=[2ω(CaCO₃的CO₃²⁻)-ω(总CO₃²⁻)]/0.6;ω(白云石)=1.84[ω(CaCO₃)-ω(方解石)],ω表示质量分数。

2.5 拉曼光谱采集及分析 将块状花蕊石及其细粉(过200目筛)置于载玻片上,压实,枪头轻触样品表面,采集拉曼光谱,激发光源波长785 nm,光谱测量范围65~2 800 cm⁻¹,激光功率300 mW,激光强度70%,扫描时间3 000 ms(根据光谱强度适当调整),每个样品重复3次,取平均值作该样品拉曼光谱图。对比RRUFF数据库与文献记载的各物质拉曼特征峰,确定样品组分。

3 结果

3.1 名称考证 宋代《嘉祐本草》^[1]以花乳石之名记载,并以花蕊石为别名,《本草图经》^[25]始以花蕊石之名记载,《证类本草》^[26]转引《本草别说》言:“花蕊石与花乳石为一物”,同时《本草衍义》^[27]也记载:“《图经》第二卷中,易其名为花蕊石,是却取其色黄也”,并对其进一步释名“色如硫黄……于黄石中间有淡白点,以此得花之名”。清代《本草求真》^[28]与《本草害利》等书籍多以花蕊石为正名^[29]。1962年《矿物药与丹药》^[18]记载其来源为“三方晶系白云石的矿石”,但书中所述“白色或淡灰色,并有黄、绿、棕斑点”为蛇纹大理岩的特征,故其所指应是含有

白云石的矿石,并非仅以白云石药用;笔者认为当时缺少对蛇纹大理岩的标准学名,故书之,1978年《全国中草药汇编》^[20]将“白云石”作为其别名。现以蛇纹大理岩作花蕊石来源,将“白云石”归为花蕊石的混异品名^[30]。1999年《中华本草》^[31]释名月:“本品呈白色而间有淡黄绿色之点状或条状花纹,如花之蕊,故名”。与《本草衍义》释名有所不同,前者所述为一整朵花将花蕊包裹其中,后者应只描述了花蕊,黄石为花蕊,淡白点为花乳,故名花乳石与花蕊石,推测古今所用花蕊石有差异。综上,花蕊石别名“花乳石”,混异品名“白云石”。

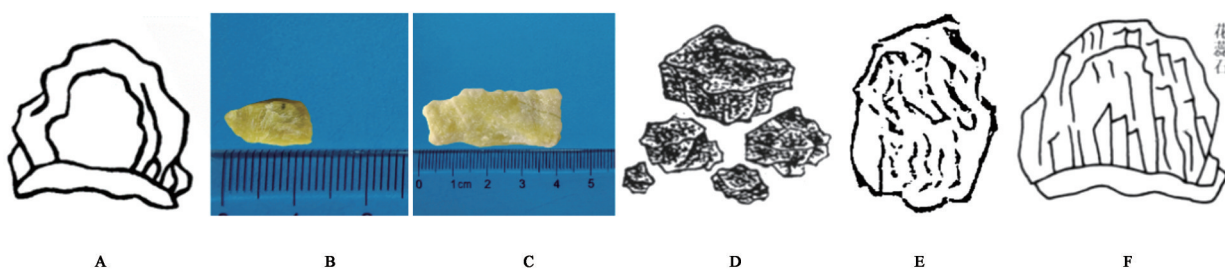
3.2 基原考证 宋代《嘉祐本草》^[1]记载其“色正黄,形之大小、方圆无定”。《本草图经》^[25]言:“体至坚重,色如硫黄,形块有极大者,人用琢器”,硫黄色黄,具脂肪光泽,蛇纹石具油脂样光泽,颜色多为黄绿色^[32],两者颜色与光泽类似,且“人用琢器”与现代蛇纹石质玉(岫玉)作装饰品的用途相符;书中附图(图1A),该图可见其为不规则块状,具棱角但不锋利,与市售黄色蛇纹石含量较高的花蕊石特征相符,推测此处所用为黄色蛇纹石,但不能确定其为蛇纹大理岩。《绍兴本草》^[33]记载:“此石其体坚重,色皆青绿,虽小大方圆不定,破之内有浅黑点及间有晕相杂者是矣”,其中“色皆青绿”与“内有浅黑点”,与现代部分蛇纹石质玉中有黑点特征一致^[34],与市售绿色蛇纹石含量高的花蕊石性状一致(图1B),故推测此处所述花蕊石主含青绿色蛇纹石。《本草衍义》^[27]记载花蕊石“其色如硫黄……于黄石中间有淡白点”,“淡白点”与现代所述由方解石和白云石组成的大理岩具“闪星状亮光”特征一致^[31];市售花蕊石(图1C)该特征明显,结合《本草图经》与《绍兴本草》的描述,推测其为蛇纹大理岩,从“色正黄”“色皆青绿”“黄石”等词说明蛇纹石含量较高。此外该书记载其“《本经》第五卷已著”,然《神农本草经》卷数旧时有两说,一是南北朝《本草经集注序录》^[35]记载:“今之所存,有此四卷,是其《本经》”,二是唐代《新修本草》^[36]记载“惟梁《七录》,有《神农本草》三卷”;此时《神农本草经》早已亡佚,故五卷之说失据。综上所述,花蕊石始载于《嘉祐本草》,宋代以蛇纹石含量较高的大理岩作为药用。

明清时期,《本草品汇精要》^[37]记载“质类硫黄,有淡白点而坚重,色黄白”,该书首次以“黄白”对其颜色进行描述,白色为大理岩的颜色,故明代花蕊石中大理岩含量应高于宋代,该书附图(图1D)可见表面有点状物质,与书中描述“淡白

点”相符,为大理岩特征。《本草纲目》^[38]转引《庚辛玉册》云:“花乳石,阴石也……有五色”,“五色”在古代泛指青、黄、赤、白、黑五色,以此五者为正色^[39],该书所载的矿物药五色石脂亦为此五色,故青、黄二色应为蛇纹石的颜色,黑色为蛇纹石上的黑点,白色为大理岩的颜色,大理岩中的方解石可能含杂质变成赤色^[32],符合花蕊石各组分的颜色,“阴石”指性寒的石药^[40],寒水石,石膏,滑石等性寒的矿物药多为白色,故笔者推测将其归为“阴石”应取自其色含白;且该书附图(图1E),图中可见其呈粒状,具棱角但不锋利,这些特征与今用花蕊石基本相似。清代《本草汇笺》^[41]言:“形之大小方圆无定”,并附图(图1F),图中可见其为致密的块状集合体,为大理岩特征,推测其结构是“方圆无定”的原因。曾仁兴在砚考中记载有一种石城砚名为花蕊石,石中多花纹^[42],与今所述花蕊石“彩晕”一致。总之,明清开始以“色白”“五色”描述花蕊石颜色,呈粒状与块状集合体,具花纹,与今用花蕊石特征一致。

现代,1963年版《中国药典》^[43]记载其来源为“一种含蛇纹石大理岩石”,并言其性状“表面不平坦,灰白色,有黄色或黄绿色花纹相夹其间,对光照之有闪星状亮光”,1977年版《中国药典》^[44]提出“彩晕”的概念,“类白色或黄白色,有黄色和黄绿色花纹相夹其间,习称‘彩晕’”。1985—2020年版《中国药典》^[2,45-51]将来源规范为“变质岩类岩石蛇纹大理岩”,1988年《中国矿物药》^[52]记载“其中晶莹的白点是方解石,黄色的花斑或花纹是蛇纹石”,但本文中采集的白云石也具闪星状光泽,因此“淡白点”应是大理岩的特征,并非方解石专属特征。1990年版《中国药典》^[46]进一步描述:“本品为粒状和致密块状的集合体……蛇纹石具蜡质样光泽”。1998年《中药志》^[53]记载其成分“主含碳酸钙 CaCO_3 (方解石的主要成分),另含含水硅酸镁(蛇纹石的主要成分)和少量Fe、Al及微量Zn、Mn、Cu、Co、Ni、Cr、Cd、Pb等元素”,1999年《中华本草》^[31]记载:“晶莹的白点是由方解石组成的大理岩”。故“淡白点”应为大理岩特征,黄色的花纹或斑点则是蛇纹石。综上所述,宋代描述“色如硫黄”“其色青绿”“黑点”“淡白点”等特征与蛇纹石含量高的大理岩相符;明清时期,图中可见其为粒状和致密块状的集合体,以“黄白”“五色”描述其颜色,且石中多花纹,与今用花蕊石一致,为变质岩类岩石蛇纹大理岩。

3.3 品质考证 历代本草对花蕊石品质评价的记



注:A.《本草图经》花蕊石;B、C.市售花蕊石(S3、S15);D.《本草品汇精要》花乳石;E.《本草纲目》花乳石;F.《本草汇笺》花蕊石

图1 历代本草附图与市售花蕊石比较

Fig. 1 Comparison of ancient herbal appendices and commercially available Ophicalciturum

载较少,现代才描述其品质。《中药材手册》^[54]与1963年版《中国药典》^[43]记载:“以块整齐、坚硬、夹有黄绿色斑纹者为佳”;《全国中药炮制规范》^[55]记载:“以质坚硬、色白带‘彩晕’者为佳”。《中华药海》^[56]与《500味常用中药材的经验鉴别》^[57]均载:“以夹有黄绿色斑纹者为佳”。《中华本草》^[31]记载:“以块整齐、夹有黄绿色斑纹者为佳”。因此,花蕊石应以块整齐、质坚、夹有黄绿色斑纹者为佳。

3.4 产地变迁 关于花蕊石产地的记载最早见于宋代《嘉祐本草》^[1]:“出陕、华诸郡”,“陕”为今之河南三门峡,“华”今为陕西华县。《本草图经》^[25]云:“出陕州阌乡县”,“阌乡”现属山西风陵渡。《证类本草》^[26]收录以上两书所载产地,而明代《本草纲目》^[38]在此基础上转引《庚辛玉册》云:“花乳石,阴石也。生代州山谷中……蜀中汶山、彭县亦有之”,“代州”为今山西代县,“汶山”现属四川茂汶姜族自治县,“彭县”现属四川彭县。至清代,《本草从新》^[58]记载:“出陕、华、代地”。到现代,《中药材手册》^[54]记载产地为陕西、河南和浙江;1999年《500味常用中药材的经验鉴别》^[57]描述更详细:“主产于四川彭县;河南阌乡;江苏镇江;浙江杭州以及山西、陕西、河北等地”。通过梳理以上内容,花蕊石从河南三门峡、陕西华县、山西风陵渡到明代新增的山西代县、四川茂汶姜族自治县、四川彭县等地,呈现陕西、河南,山西中部偏北地区为中心,向四川等地区扩大的趋势;现代则以此为中心进一步扩大,北至河北、南至湖南、东至山东、江苏、浙江等地。

3.5 炮制加工 宋代《嘉祐本草》^[1]记载以“大火烧之”和“刮粉末”的方法。《本草图经》^[25]记载:“合硫黄同煅,研末”。《太平惠民合剂局方》^[3]补充需“将硫黄和花蕊石捣为粗末拌匀”;《鸡峰普济方》^[59]记载“煅”法。《绍兴本草》^[33]沿用《嘉祐本草》的描述,并记载“火煅”法。元代《十药神书》记载火煅的程度并增加童便制^[4],“花蕊石火煅存性,研为末……用

童便一盅,炖温”。《世医得效方》^[60]记载“醋淬”法。明代《本草品汇精要》^[37]记载“煅研”法。《本草蒙筌》^[61]描述“得之煅研粉霜”。《本草纲目》^[38]记载水飞法,“凡入丸散,以罐固济,顶火煅过,出火毒,研细水飞晒干用”。《疮疡经验全书》^[62]描述“火煅,醋淬”。《外科正宗》^[63]记载“童便煅”。《本草通玄》^[64]言:“煅,研,水飞”。清代《本草新编》^[65]指出需研至无声。《本经逢原》^[66]记载“硫黄煅”法。1963—2020年版《中国药典》^[2,43-51]与《全国中药炮制规范》^[55]均载净制、切制、煅制的方法。此外,2005年《浙江省中药炮制规范》^[67]记载水淬法,2009年《湖北省中药炮制规范》^[68]记载了醋淬的方法,每100 kg用醋25 kg。综上所述,历代本草记载了研、火烧、火煅、硫黄煅、童便煅、醋淬等方法,现代新增水淬法,为现代主要炮制方法。研究表明,花蕊石煅后更易粉碎,CaCO₃逐渐分解,蛇纹石转变为镁橄榄石,Ca溶出量显著增高,Mg与As溶出量降低^[69],止血效果比生品更佳^[9]。

3.6 功效主治 花蕊石性味自古至今多以“酸、涩、平”描述;宋代《嘉祐本草》^[1]指出可治产妇失血昏厥,粉末外敷能止血。《太平惠民合剂局方》^[3]记载花蕊石散能“治一切金刃箭镞伤中,及打扑伤损,猫狗咬伤,或至死者……胎死腹中,胎衣不下”,认为其可下死胎。明代《药性歌括四百味》^[70]言:“善止诸血,金疮血流,产后血涌”。《本草纲目》^[38]将历代功效汇总,并补充治目翳的功效,“金疮出血,刮末傅之即合,仍不作脓。又疗妇人血运恶血。治一切失血伤损,内漏目翳”,说明花蕊石止血迅速。《本草经疏》^[71]与《本草述》^[72]沿用《本草纲目》的描述,《玉楸药解》^[73]补充治疗“吐衄”“瘀血老症”。《医林纂要》^[74]指出有生肌功效。《本草从新》^[58]记载:“治金疮出血,产妇失血昏厥,下死胎”。《本草便读》^[75]言其能“敛口生肌”。《晶珠本草》^[76]言:“愈疮益目”。综上所述,历代本草记载花蕊石可以治金疮血流,

内漏目翳,下死胎,落胞胎,敛口生肌,2020年版《中国药典》^[2]描述其能“化瘀止血,用于咯血,吐血,外伤出血,跌扑伤痛”。

3.7 市售花蕊石的基原鉴定与含量测定

3.7.1 花蕊石的物相分析 白云石(S18)和花蕊石样品S1~S12的主要特征谱线晶面间距(d)与国际衍射数据中心白云石粉晶衍射中的主要吸收峰2.89、1.79、1.81、2.40 Å(1 Å=0.1 nm)接近,表明S1~S12、S18含有白云石。样品S4~S17的主要特征谱线为 $d=3.02\sim 3.06$ 、 $1.90\sim 1.92$ 、 $2.27\sim 2.29$ 、 $2.08\sim 2.10$ Å,与方解石粉晶衍射中的主要吸收峰3.04、1.91、2.28、2.09 Å接近,说明其含方解石。蛇纹石的主要吸收峰在7.31、3.66、3.89、4.60 Å左右,S1~S12、S14在此附近均有吸收峰,说明含有蛇纹石。见增强出版附加材料。

3.7.2 不同花蕊石样品中的矿物含量分析 样品多为粒状和致密块状的集合体,呈不规则的块状,颜色以青色、黄色、灰色、白色为主。17批市售花蕊石的CaCO₃含量由2%~95%不等。S18为白云石,S1~S5

的CaCO₃含量<40%,S16~S17无花蕊石特有的黄色或绿色条纹,均不符合2020年版《中国药典》规定;S1~S15随着CaCO₃含量的增加闪星状亮光越明显,而闪星状光泽为大理岩的主要特征,如S3闪星状亮光不明显,S15具明显闪星状亮光。因此,可以通过闪星状亮光的明显与否,判断花蕊石中CaCO₃含量。综合XRD结果,S13~S17主要组成为方解石(不含白云石),CaCO₃中CO₃²⁻与总CO₃²⁻含量的比值约为1:1;S18白云石及方解石含量较低的S4、S9,其比值约为1:2;S5~S8和S10~S12由白云石与方解石组成,比值为1:2~1:1;而S1~S3含有其他碳酸盐矿物,如菱镁矿(MgCO₃),其比值<1:2;S1~S3含量较低且误差较大,故不作联合分析,见表2。综上所述,白云石所含CaCO₃约为等质量方解石的一半,故2020年版《中国药典》中仅测定CaCO₃含量难以较好地评价花蕊石的质量,建议结合本文方法,对CO₃²⁻含量进行检测后综合评价。此外,花蕊石中方解石含量越高,其闪星状光泽更明显。

表2 不同花蕊石样品的性状鉴别、物相分析和含量测定

Table 2 Characterization, physical phase analysis and determination of different Ophealcitum samples

编号	性状	CaCO ₃ /%	CaCO ₃ 中CO ₃ ²⁻ /%	总CO ₃ ²⁻ /%	XRD物相分析
S1	颗粒,绿色为主,另含白色,浅灰白色	1.90	1.15	8	白云石,菱镁矿,蛇纹石,橄榄石,绿泥石
S2	颗粒,绿色为主,另含白色,浅灰白色	2.59	1.51	7	白云石,菱镁矿,蛇纹石,橄榄石,绿泥石
S3	块状和粒状集合体,白、浅灰白、浅绿色	3.28	2.03	9	白云石,菱镁矿,蛇纹石,橄榄石,绿泥石
S4	块状和粒状集合体,白、浅灰白、浅绿色,具闪光	28.75	16.82	33	白云石(51%),方解石(1%),蛇纹石,辉石
S5	块状和粒状集合体,白、灰褐色,具闪光	30.33	18.07	31	白云石(40%),方解石(9%),蛇纹石,辉石
S6	块状和粒状集合体,白、浅灰白、深绿、浅绿色,具闪光	40.53	24.10	34	白云石(31%),方解石(24%),蛇纹石,辉石
S7	块状和粒状集合体,白、浅灰白、深绿、浅绿色,具闪光	42.66	25.50	38	白云石(39%),方解石(22%),蛇纹石,辉石
S8	块状和粒状集合体,白、浅灰白、浅绿色,具闪光	46.80	28.04	31	白云石(6%),方解石(25%),蛇纹石
S9	块状和粒状集合体,白、浅灰白色,浅绿色,具闪光	47.16	28.15	58	白云石(86%),方解石(<1%),蛇纹石
S10	块状和粒状集合体,白、浅灰白、墨绿、浅绿色,具闪光	49.19	29.28	35	白云石(54%),方解石(20%),蛇纹石,滑石,黑云母,辉石
S11	块状和粒状集合体,白、浅灰白、浅绿色,具闪光	50.79	29.71	40	白云石(58%),方解石(19%),蛇纹石
S12	颗粒状,绿色为主,另有黑、灰褐、白、浅绿、深绿、浅黄色,闪光较多	51.63	30.98	54	白云石(74%),方解石(12%),蛇纹石,绿泥石,黑云母,滑石
S13	颗粒状,黑褐、浅绿色,闪光较多	53.55	32.29	32	方解石(53%),黑云母,辉石
S14	块状和粒状集合体,白、灰褐、浅绿、深绿色,闪光较多	57.01	34.43	36	方解石(57%),蛇纹石,辉石
S15	颗粒状,绿色为主,另含白、浅灰白色,闪光较明显	72.42	43.24	44	方解石(72%),绿泥石
S16	颗粒状,浅绿、灰褐、白色,闪光明显	78.74	52.87	54	方解石(79%),镁方解石
S17	块状和粒状集合体,粉色,暗红色,无彩晕,闪光明显	95.87	59.29	61	方解石(96%),镁方解石
S18	粒状集合体,白色,半透明,无彩晕,具玻璃样光泽	53.21	31.93	66	白云石(98%)

3.7.3 拉曼光谱分析 方解石族矿物一般存在2个晶格振动和4个(CO₃²⁻)基团内部振动。150~210 cm⁻¹和270~330 cm⁻¹的2个较低频的特征峰归属为晶格振动,分别为平移(T)和摆动(L),4个内部振动分别

为对称伸缩振动(ν_1)、反对称伸缩振动(ν_3)、面外弯曲振动(ν_2)和面内弯曲振动(ν_4),其中 ν_1 、 ν_3 、 ν_4 是拉曼活性振动范围分别为1 080~1 100、1 430~1 450、700~730 cm⁻¹,而 ν_2 为红外活性振动,故少见^[77]。方

解石 T(154 cm^{-1})、L(284 cm^{-1})、 ν_1 (1 085 cm^{-1})、 ν_3 (1 434 cm^{-1})、 ν_4 (711 cm^{-1})、白云石 T(175 cm^{-1})、L(299、331 cm^{-1})、 ν_1 (1 097 cm^{-1})、 ν_3 (1 439 cm^{-1})、 ν_4 (724 cm^{-1})^[78-79]。18批样品拉曼图谱具有一定相似性,其主要特征谱段在100~1 500 cm^{-1} ,图中S4~S17与方解石的拉曼特征峰一致,S1~S12、S18与白云石拉曼特征峰一致。此外,S4~S7、S10、S13~S14光谱显示在663 cm^{-1} 与1 010 cm^{-1} 有吸收峰,与RRUFF数据库拉曼光谱辉石矿物一致。由RRUFF数据库可知,利蛇纹石(Lizardite R060006)、叶蛇纹石(Antigorite R070228)、纤蛇纹石(Chrysotile R070088)分别在231、385、688 cm^{-1} 左右有共同的拉曼特征峰,688 cm^{-1} 处因与辉石的663 cm^{-1} 的特征峰相隔较近,共同形成一个宽峰。其余差异峰在花蕊石中不明显,样品S1~S12、S14在这3个拉曼位移处均有特征峰存在,说明均含有蛇纹石;铁橄榄石与镁橄榄石的主要特征峰分别为814、842 cm^{-1} 和820、851 cm^{-1} ^[80],样品S1与S3在此处有特征峰。虽然S13和S14的XRD物相分析显示有辉石与蛇纹石,但是其拉曼特征峰不明显,被杂峰掩埋,S2中橄榄石的峰也掩埋。同时,可以直接对“黄绿色斑纹”进行拉曼扫描,排除白色与灰色的大理岩成分干扰,峰形明显,能快速无损地鉴别其组成。综上所述,拉曼光谱分析结果与XRD结果一致,光谱显示花蕊石主要由白云石、方解石、蛇纹石、橄榄石、辉石等组成,条纹部分以蛇纹石为主。见增强出版附加材料。

4 讨论

花蕊石始载于《嘉祐本草》,别名“花乳石”、混异品名“白云石”;宋代描述其“色如硫黄”“其色青绿”“黑点”“淡白点”等特征与蛇纹石含量高的大理岩相符;明清时期,以“黄白”“五色”描述其颜色,且石中多花纹,与今用花蕊石一致,为变质岩类岩石蛇纹大理岩。品质以夹有黄绿色斑纹者为佳;产地呈现以陕西、河南,山西中部偏北地区为中心,向四川等地区扩大的趋势;现代则以此为中心进一步扩大;花蕊石味酸、涩,性平,归肝经,能“冶金疮血流,内漏目翳,下死胎,落胞衣”,现以“化瘀止血”描述其功效;古载炮制方法为“火烧”“硫黄煅”“煅”“童便制”“醋淬”“水飞”“研”,现将其简化为明煅、醋制并新增水淬的方法。

历代所述花蕊石功效主要为止血,但对其止血作用的物质基础研究较少。花蕊石成分主要包括方解石(CaCO_3)、蛇纹石 $\{\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8\}$ 等,其中 CaCO_3 不仅可以作抗酸剂^[81]、钙补充剂、磷酸盐

黏合剂,治疗骨质疏松、甲状旁腺功能减退症等^[82],在止血方面钙离子还能作为凝血因子参与凝血机制和血小板的活化聚集,最终形成血栓止血。蛇纹石中含有大量镁元素,具有良好的抗炎活性和消肿作用^[83-84],因此蛇纹石可能为花蕊石止血“不作脓”^[38]的原因。蛇纹石的表面上存在不饱和活性基团Si-O-Si和O-Si-O^[85],推测其发挥作用的同时将止血成分吸附或交换至伤口,从而达到止血“不作脓”的作用;此外,蛇纹石有良好的抗肝癌与防治氟中毒的作用^[86-87]。结合考证结果,花蕊石应以含蛇纹石的大理岩质佳;但蛇纹石及其他成分止血及辅助止血的作用的研究仍需进一步研究,后续将分析花蕊石元素含量与止血作用的相关性,以期为其质量控制提供科学依据。

花蕊石为变质岩类蛇纹大理岩,大理岩中方解石中含有的 CaCO_3 含量约为白云石的2倍,导致样品S13与S18的 CaCO_3 含量相同,但成分不同。研究表明,花蕊石的止血效果明显优于 CaCO_3 ^[21],且 CaCO_3 含量 $\geq 95\%$ 的钟乳石不具备止血功效^[88],故2020年版《中国药典》仅规定花蕊石 CaCO_3 含量不得少于40%尚有一定局限性。本研究在 CaCO_3 含量测定的基础上增加 CO_3^{2-} 的检测,以便更好地控制花蕊石质量,建议增加此限度时,适当降低 CaCO_3 含量限度,避免以白云石为主的蛇纹大理岩不符合标准。何立巍等^[89]发现花蕊石中Ca、Mg、Fe元素较多,白云石的拉曼特征峰位移与Fe含量呈明显的线性关系^[90],随着Fe含量增加,拉曼特征峰位移均减小;方解石的拉曼振动光谱同样受矿物中镁含量升高向高波数移动^[91]。因此,后续将对花蕊石的元素含量与拉曼光谱进行联合研究,以通过拉曼光谱定性的同时判断其Fe、Mg等元素含量。

[利益冲突] 本文不存在任何利益冲突。

[参考文献]

- [1] 掌禹锡. 嘉祐本草[M]. 北京:中医古籍出版社,2009:110.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2020:167,655,1698.
- [3] 太平惠民和剂局. 太平惠民和剂局方[M]. 北京:中国中医药出版社,2020:234-235.
- [4] 陈修园. 十药神书注解[M]. 福州:福建科学技术出版社,2020:3-4.
- [5] 武之望. 济阴济阳纲目[M]. 苏礼,主校. 北京:中国中医药出版社,1996:1062.
- [6] 张锡纯. 医学衷中参西录[M]. 河北新医大学《医学衷中参西录》修订小组,修订. 石家庄:河北人民出版社

- 社,1957:85-86.
- [7] 国家药典委员会. 国家药品标准·新药转正标准:第62册[M]. 北京:中国医药科技出版社,2008:55-58.
- [8] 国家药典委员会. 国家药品标准·新药转正标准:第88册[M]. 北京:中国医药科技出版社,2011:94-97.
- [9] 丁望,李大同,周洪雷. 花蕊石止血作用的实验研究[J]. 实用医药杂志,2005(12):1109.
- [10] 吴冰昕. 花蕊石-石墨烯非均相复合海绵止血研究[D]. 北京:北京化工大学,2022.
- [11] 李慧芬. 花蕊石现代研究概况[J]. 药学研究,2014,33(2):103-105.
- [12] 庞磊,包永睿,孟宪生,等. 药物筛选微流控芯片的构建及其在花蕊石抗肝癌研究中的应用[J]. 中南药学,2015,13(3):241-245.
- [13] 李天娇,包永睿,王帅,等. 基于PTEN/PI3K/AKT信号通路花蕊石抗肝癌细胞增殖作用机制研究[J]. 时珍国医国药,2017,28(1):63-67.
- [14] 孙瀚,范雪梅,王义明,等. 肝癌复方对小鼠肝癌细胞移植瘤的抑制作用初探[J]. 中成药,2015,37(5):1091-1093.
- [15] 黄亚君,陈宏. 血竭与花蕊石为主药治疗“崩中”62例[J]. 浙江中西医结合杂志,2005(2):46-47.
- [16] 刘正鉴,黄丽光. 擅用花蕊石大黄辨治青春期崩漏[J]. 辽宁中医杂志,1997,24(4):28.
- [17] 徐俊. 花蕊生化汤治疗气虚血瘀型产后恶露不绝临床观察[J]. 浙江中医杂志,2022,57(6):446-447.
- [18] 刘友樑. 矿物药与丹药[M]. 上海:上海科学技术出版社,1962:88.
- [19] 李焕. 矿物药浅说[M]. 济南:山东科学技术出版社,1981:167-168.
- [20] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编:下[M]. 北京:人民卫生出版社,1978:298-299.
- [21] 高锦彪,李祥. 花蕊石止血作用物质基础的研究[J]. 吉林中医药,2007(3):47-48.
- [22] 谢欣玥,程毅,李松龄,等. 大理岩矿物成分及粒径对力学性质的影响[J]. 岩石力学与工程学报,2024,43(S1):3280-3295.
- [23] 王晓飞,王友邵,陈代红,等. 赤石脂的本草考证、品质评价及物相分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2024,30(21):176-184.
- [24] 王友邵,孙媛,王云云,等. 阳起石的本草考证、品质评价及物相分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2024,30(21):194-202.
- [25] 苏颂. 本草图经[M]. 尚志钧,辑校. 合肥:安徽科学技术出版社,1994:47-48.
- [26] 唐慎微. 证类本草[M]. 北京:华夏出版社,1993:138.
- [27] 寇宗奭. 本草衍义[M]. 北京:中国医药科技出版社,2018:38.
- [28] 黄宫绣. 本草求真[M]. 太原:山西科学技术出版社,2015:318.
- [29] 周德生、郭志华. 本草害利释义[M]. 太原:山西科学技术出版社,2012:130-131.
- [30] 韩维恒. 中药正别名速查[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,2011:394.
- [31] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草:第1册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:314-316.
- [32] 陈长伟. 矿物与岩石完全图鉴[M]. 南京:江苏凤凰科学技术出版社,2022:99,157.
- [33] 王继先. 绍兴本草[M]. 尚志钧,校注. 北京:中医古籍出版社,2007:69.
- [34] 秦宏宇,刘瑞. 吉林通化集安蛇纹石质玉的矿物成分与成因分析[J]. 岩石矿物学杂志,2016,35(2):344-348.
- [35] 陶弘景. 本草集注序录[M]. 敦煌卷子本. 北京:学苑出版社,2013:6.
- [36] 苏敬. 新修本草[M]. 尚志钧,辑校. 合肥:安徽科学技术出版社,1981:16.
- [37] 刘文泰. 本草品汇精要[M]. 曹晖,校注. 北京:华夏出版社,2004:85.
- [38] 李时珍. 本草纲目:上[M]. 北京:华夏出版社,2008:430-431.
- [39] 佚名. 黄帝内经·素问[M]. 张南峭、封银曼,主编. 武汉:湖北科学技术出版社,2022:28-30.
- [40] 周仲瑛,于文明. 扁鹊仓公列传·医故[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,2014:50.
- [41] 顾元交. 本草汇笺[M]. 刘更生,郭栋,张蕾,等,校注. 北京:中国中医药出版社,2015:277-278.
- [42] 吕麟素. 中国砚石资源及其开发利用[J]. 地质与勘探,1997(6):23-28.
- [43] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:人民卫生出版社,1963:132-133.
- [44] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:人民卫生出版社,1977:275-276.
- [45] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:人民卫生出版社,化学工业出版社,1985:134.
- [46] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:人民卫生出版社,化学工业出版社,1990:134-135.
- [47] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 广州:广东科技出版社,北京:化学工业出版社,1995:135.
- [48] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:化学工业出版社,2000:127.
- [49] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:化学工业出版社,2005:110-111.
- [50] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M].

- 北京:中国医药科技出版社,2010:149.
- [51] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:160.
- [52] 长春中医学院,长春地质学院. 中国矿物药[M]. 北京:地质出版社,1988:138-143.
- [53] 中国医学科学院中国协和医科大学药用植物研究所. 中药志:第6册[M]. 北京:人民卫生出版社,1998:332-333.
- [54] 中华人民共和国卫生部药政管理局. 中药材手册[M]. 北京:人民卫生出版社,1959:553.
- [55] 中华人民共和国卫生部药政管理局. 全国中药炮制规范[M]. 北京:人民卫生出版社,1988:387.
- [56] 冉先德. 中华药海:上[M]. 哈尔滨:哈尔滨出版社,1993:1007-1009.
- [57] 卢赣鹏. 500味常用中药材的经验鉴别[M]. 北京:中国中医药出版社,1999:744.
- [58] 吴仪洛. 本草从新[M]. 李艳丽,徐长卿,点校. 郑州:河南科学技术出版社,2017:152.
- [59] 张锐. 鸡峰普济方[M]. 上海:上海科学技术出版社,1987:17.
- [60] 危亦林. 世医得效方[M]. 王育学,校注. 北京:中国中医药出版社,1996:296.
- [61] 陈嘉谟. 本草蒙筌[M]. 北京:中国医药科学技术出版社,2021:243.
- [62] 周仲瑛,于文明. 疮疡经验全书:上[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,2014:212.
- [63] 陈实功. 外科正宗[M]. 北京:人民卫生出版社,2007:265.
- [64] 李中梓. 本草通玄[M]. 北京:中国中医药出版社,2015:112.
- [65] 陈士铎. 本草新编[M]. 柳长华,徐春波,校注. 北京:中国中医药出版社,1996:326.
- [66] 张璐. 本经逢原[M]. 北京:中医古籍出版社,2017:23.
- [67] 浙江省食品药品监督管理局. 浙江省中药炮制规范[M]. 杭州:浙江科学技术出版社,2006:432.
- [68] 湖北省食品药品监督管理局. 湖北省中药饮片炮制规范[M]. 武汉:湖北科学技术出版社,2009:535.
- [69] 赵晶,孟宪生,包永睿,等. 花蕊石煅制后结构变化与元素溶出量差异研究[J]. 医药导报,2010,29(5):565-568.
- [70] 任汉阳. 《药性歌括四百味》新解[M]. 郑州:河南科学技术出版社,2013:228.
- [71] 吴世铠. 本草经疏[M]. 田思胜,校注. 北京:中国中医药出版社,2015:80.
- [72] 刘若金. 本草述[M]. 郑怀林,校注. 北京:中医古籍出版社,2005:65-66.
- [73] 黄元御. 黄元御医书全集:下[M]. 北京:中医古籍出版社,2016:1415.
- [74] 汪绂. 医林纂要探源[M]. 江凌圳,校注. 北京:中国中医药出版社,2015:191.
- [75] 张秉成. 本草便读[M]. 太原:山西科学技术出版社,2015:147-148.
- [76] 帝玛尔·丹增彭措. 晶珠本草[M]. 毛继祖,重译. 上海:上海科学技术出版社,2012:75.
- [77] 王祥. 方解石族和文石族碳酸盐高温振动光谱学研究——对碳同位素平衡分馏热力学模型的启示[D]. 北京:中国地质大学,2021.
- [78] WILLIAM D, BISCHOFF, SHIV K, et al. Carbonate ion disorder in synthetic and biogenic magnesian calcites: A Raman spectral study [J]. Am Mineral, 1985,70(5/6):581-589.
- [79] WANG D B, HAMM L M, BODNAR R J, et al. Raman spectroscopic characterization of the magnesium content in amorphous calcium carbonates [J]. J Raman Spectrosc, 2012, doi:10. 1002/jrs. 3057.
- [80] KUEBLER K E, JOLLIFF B L, WANG A, et al. Extracting olivine (Fo-Fa) compositions from Raman spectral peak positions [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2006,70:6201-6222.
- [81] CHINGH C K, LAM S K. Antacids. Indications and limitations [J]. Drugs, 1994,47(2):305-317.
- [82] BILEZIKIAN J P, BRANDI M L, CUSANO N E, et al. Management of hypoparathyroidism: Present and future [J]. J Clin Endocrinol Metab, 2016,101(6):2313-2324.
- [83] 江纯静,杨成雪,喻正文,等. 金属离子抗炎作用的分子机制[J]. 中国组织工程研究,2024,28(10):1626-1633.
- [84] 许娟娟,刘薇,梁玮伦. 产后24 h红外线消肿联合硫酸镁冷热湿敷对会阴侧切伤口水肿的改善效果分析[J]. 智慧健康,2022,8(22):78-81.
- [85] 李学军,王丽娟,鲁安怀,等. 天然蛇纹石活性机理初探[J]. 岩石矿物学杂志,2003(4):386-390.
- [86] 赵晶. 花蕊石抗肝癌活性组分筛选及物质基础研究[D]. 沈阳:辽宁中医药大学,2010.
- [87] 陈志,万佳敏,赵新华,等. 蛇纹石防治地方性氟中毒研究进展[J]. 中国地方病防治杂志,1996(4):212-214.
- [88] 魏健雄,孙媛,陈代红,等. 钟乳石的本草考证、品质评价及物相分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2024,30(21):203-211.
- [89] 何立巍,李祥,高锦彪,等. 中药花蕊石炮制前后宏微量元素分析[J]. 亚太传统医药,2008,4(12):26-27.
- [90] 庞江,张烨毓,黄毅. 铁含量对白云石拉曼光谱特征的影响[J]. 岩矿测试,2023,42(4):852-862.
- [91] 付宛璐,袁学银. 镁对方解石相变压力和拉曼光谱影响的实验研究[J]. 光谱学与光谱分析,2019,39(7):2053-2058.

[责任编辑 李嘉麟]