

## 钟乳石的本草考证、品质评价及物相分析

魏健雄, 孙媛\*, 陈代红, 王友邵, 章敏, 李娟\*

(湖北中医药大学药学院, 武汉 430065)

**[摘要]** 该文通过查阅历代本草、医书与经典名方及现代文献,对钟乳石的名称、基原和品质评价等进行系统整理与本草考证,结合对20批样品的物相分析,以期对钟乳石品质评价提供依据。考证表明,清代前的本草多以“石钟乳”之名记载,并有“虚中”“夏石”“黄石砂”等;此外,有孔公孽、殷孽、乳床、乳华等别名混用现象,现代多以钟乳石为正名。本草记载的钟乳石与现代碳酸盐类矿物方解石族方解石相符,形状略呈圆锥形或圆柱形,大多有白、灰、黄3种颜色,中心常有孔洞,碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )质量分数在95%以上。历代品质评价包括“鹅翎管”“蝉翼”“明白”“光润”等,更注重光泽;现代评价包括“色白、空心、有亮光,多层纹、断面具闪星状亮光”等特征。扫描电镜下钟乳石可见明显的层纹特征,颗粒大小均匀,而鹅管石呈不规则状;通过不同批次的钟乳石的性状、微性状对比,X射线衍射(XRD)检测和 $\text{CaCO}_3$ 含量测定等,不同批次钟乳石药材物相组成大致相似,均以方解石为主,另含镁方解石,“光润”“闪星状亮光多”者 $\text{CaCO}_3$ 质量分数相对更高,为其品质评价的关键特征,“色白”可作为品质参考,“层纹”“乳头状突起”可作为药材鉴定特征,与本草考证结果基本一致。该研究结果为矿物类药物的质量评价提供参考,以期更好地指导临床用药和资源合理利用。

**[关键词]** 钟乳石; 品质评价; 本草考证; 碳酸钙; 方解石; X射线衍射(XRD); 物相分析

**[中图分类号]** R22;R28;O657;G254 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2024)21-0203-09

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.20240561 **[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.20231220.1615.014>

**[网络出版日期]** 2023-12-21 11:48:39

### Herbal Textual Research, Quality Evaluation and Phase Analysis of Stalactitum

WEI Jianxiong, SUN Yuan\*, CHEN Daihong, WANG Youshao, ZHANG Min, LI Juan\*

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

**[Abstract]** Aiming to provide the foundation for the quality evaluation, in this paper, a comprehensive examination of historical materia medica, medical books and modern literature was conducted to systematically compile and verify the naming, origin and quality of Stalactitum, combined with the phase analysis of 20 batches of samples. The investigation indicates that before the Qing dynasty, Stalactitum was often referred to as Shizhongru, and there are other aliases such as Xuzhong, Xiashi and Huangshisha. In addition, there are some homologous mixed names such as Konggongnie, Yinnie, Ruchuang, Ruhua, but Zhongrushishi is more commonly used. The descriptions of Stalactitum in ancient materia medica align with modern carbonate mineral calcite, slightly conical or cylindrical in shape, mostly white, grey and yellow in colour, often with a hole in the centre, and has a calcium carbonate content of 95% or more. Historical quality assessments include phrases such as gooseneck tube, cicada wing, bright and white, and brightness, the gloss is the most crucial feature. Modern evaluations encompass features like white color, hollow interior, brightness, multiple layers of patterns, and

**[收稿日期]** 2023-09-19

**[基金项目]** 湖北省自然科学基金项目(2024AFD273);湖北省中医药管理局药用矿物学重点学科建设项目(鄂中医通[2023]2号);国家中医药管理局高水平中医药重点学科建设项目(国中医药人教函[2022]226号)

**[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;

\*孙媛,博士,助理研究员,从事中药资源及其品质评价研究,E-mail:421026730@qq.com

cross-sectional mask spark-like luminosity. Under the scanning electron microscope, Stalactitum showed obvious layered characteristics and uniform particle size, while the OS Balanophylliae was irregular. By comparing the characteristics and micro-features of Stalactitum from different batches, along with X-ray diffraction(XRD) and determination of calcium carbonate, the phase composition of different batches of Stalactitum was roughly similar, all of them were dominated by calcite, with magnesium calcite as an additional ingredient, the content of  $\text{CaCO}_3$  was relatively higher for those with brightness and a lot of spark-like luminosity, which were key features of its quality evaluation, the white color could be used as a quality reference, and layered patterns and papillary bulge could be used as a medicinal material identification feature, which were basically consistent with the results of herbal textual research. This study can provide a reference for the quality evaluation of mineral medicines, and can better guide their clinical use and rational utilization of resources.

**[Keywords]** Stalactitum; quality evaluation; herbal textual research; calcium carbonate; calcite; X-ray diffraction(XRD); physical phase analysis

钟乳石为碳酸盐类矿物方解石族方解石,始载于《神农本草经》<sup>[1]</sup>,列为上品,临床应用广泛,功善温肺、助阳、平喘、制酸、通乳。据报道,钟乳石可以增加血中钙离子浓度、维持心肌正常的收缩和舒张、具有血液凝固作用、对神经系统有兴奋交感神经的作用<sup>[2-3]</sup>,但其长期服用可能引起胃结石,故萎缩性胃炎及胃酸缺少者忌服<sup>[4]</sup>。含有钟乳石的处方制剂主要用于止咳治喉痛及补肾治腰痛等,如喉药散和喉痛丸<sup>[5]</sup>用于喉暗、喉痹,延龄长春胶囊、子宫錠<sup>[6]</sup>和还精煎口服液<sup>[7]</sup>用于治疗腰疼,延龄长春胶囊也可用于阳痿早泄,还精煎口服液用于肾虚等。2020年版《中华人民共和国药典》(以下简称《中国药典》)<sup>[8]</sup>将性状和碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )含量作为钟乳石品质评价的重要依据。 $\text{CaCO}_3$ 在医药方面除可用于压片赋形剂、添加剂,还可用于抗酸剂<sup>[9]</sup>、钙补充剂、磷酸盐黏合剂等,可治疗骨质疏松、甲状旁腺功能减退症<sup>[10]</sup>和慢性肾脏病患者的高磷血症等,但是大剂量使用可能造成高钙血症和血管钙化<sup>[11]</sup>,不宜大量使用。

矿物药中含有的微量元素不可忽视<sup>[12]</sup>。吴瑞艳等<sup>[13]</sup>研究表明肾阳虚伴有排尿异常的患者中微量元素锌、铁、镁、铜值低于正常人水平,因而钟乳石中的微量元素可能是其具温肾功效的原因。不同产地的钟乳石微量元素含量不稳定,尤其是伴生黏土矿物时<sup>[14]</sup>;同时由于其特殊形成方式,常有微生物的残留<sup>[15]</sup>,这些因素均有可能导致钟乳石的品质差异。因此,本文通过查阅历代本草和医书等,对钟乳石的命名、基原和品质评价等进行系统整理与本草考证,并通过不同批次的钟乳石的性状、微性状对比,X射线衍射(XRD)检测和 $\text{CaCO}_3$ 含量测定等,综合评价钟乳石的品质,为药用钟乳石的品质评价提供科学依据,以期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),MDI Jade 6.5分析软件,XRD采集由苏州德优博测新材料有限公司完成。JFC-1600型离子溅射仪和JSM-6510LV扫描电子显微镜(日本电子株式会社),JP-040超声波清洗机(深圳市洁盟清洗设备有限公司),AL204型十万分之一电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)。盐酸、乙二胺四乙酸二钠、氢氧化钾、无水乙醇、钙黄绿素和甲基红等试剂均为分析纯。钟乳石样品购自安徽亳州、河南禹州、河北安国等药材市场,以及河南南阳、山西阳泉等产地,另有部分样品由网上采购。20批样品经湖北中医药大学陈科力教授鉴定分别为钟乳石 Stalactium,钙质结核 Loess Concretion、鹅管石 OS Balanophylliae等,样品信息见表1。

## 2 方法

**2.1 钟乳石的本草考证** 通过查阅历代本草、医书及现代文献,从名称、基原、品质等方面对钟乳石品质评价历史源流进行系统整理与考证。

**2.2 扫描电镜分析钟乳石微观结构** 药材粉碎,过100目筛,分别取药材粉末及小片状钟乳石,用镊子夹取适量置于导电胶带上,经离子溅射仪喷金后置于样品槽中,加速电压为30 kV,工作距离约16 mm,用扫描电镜观察并拍照。

**2.3  $\text{CaCO}_3$ 含量测定** 按照2020年版《中国药典》中钟乳石项下含量检测方法检测 $\text{CaCO}_3$ 含量。

**2.4 XRD光谱分析** 将样品粉碎并过200目筛,用玻璃板压实,压平于样品板的凹槽中,角度范围 $3^\circ \sim 65^\circ$ ,X射线管电压40 kV,管电流50 mA,步长0.02,扫描速率 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。将XRD原始图谱导入MDI JADE 6.5软件,利用数字信号处理技术对样品的图

表1 不同样品信息

Table 1 Information of different samples

| 编号  | 样品   | 生产批号     | 采购地   |
|-----|------|----------|-------|
| S1  | 钟乳石  | 20230501 | 安徽亳州  |
| S2  | 土殷孽  | 20230802 | 山西阳泉  |
| S3  | 钟乳石  | 20230703 | 河南方城  |
| S4  | 钟乳石  | 20230704 | 河南方城  |
| S5  | 钟乳石  | 20230405 | 陕西西安  |
| S6  | 钟乳石  | 20230506 | 安徽亳州  |
| S7  | 钟乳石  | 20230507 | 河南禹州  |
| S8  | 钟乳石  | 20230508 | 安徽亳州  |
| S9  | 钟乳石  | 20230609 | 淘宝网购  |
| S10 | 钟乳石  | 20230610 | 广西北海  |
| S11 | 钟乳石  | 20230611 | 西双版纳  |
| S12 | 钟乳石  | 20230512 | 河南南阳  |
| S13 | 钟乳石  | 20230613 | 广西北海  |
| S14 | 钟乳石  | 20230714 | 河北安国  |
| S15 | 钟乳石  | 20230415 | 成都荷花池 |
| S16 | 钟乳石  | 20230716 | 河北安国  |
| S17 | 钟乳石  | 20230717 | 河北安国  |
| S18 | 钙质结核 | 20230818 | 山西阳泉  |
| S19 | 鹅管石  | 20230519 | 安徽亳州  |
| S20 | 鹅管石  | 20230520 | 安徽亳州  |

谱进行寻峰<sup>[16]</sup>。

3 结果

3.1 钟乳石的本草考证

3.1.1 名称考证 钟乳石首见于东汉《神农本草经》<sup>[1]</sup>名“石钟乳”，钟当为潼，《说文解字》云：“乳汁也”，单称“乳”，连称为“钟乳”。魏晋《吴普本草》<sup>[17]</sup>记载：“一名虚中，一名夏”，《名医别录》<sup>[18]</sup>云：“一名公乳，一名芦石，一名夏石”。唐代《石药尔雅》<sup>[19]</sup>记载：“一名公乳，一名卢布，一名殷孽，一名姜石，一名乳华，一名通石，一名乳床，一名夏乳根，一名殷孽根，一名孔公孽，一名逆石，一名石华”。此处“公”与“钟”叠韵相通，“钟乳”亦作“公乳”；“卢布”又指似“芦”之薄片；“夏”称之为“厦”，钟乳石生于洞穴，如生字厦，故名夏石、夏乳根。此外，孔公孽、殷孽、乳床、乳华为钟乳石的同源产物(图1A)，并非其别名，“孔公孽”别名“通石”，殷孽别名“姜石”，石床别名“乳床、逆石”，乳花为石花别名。其中，二孽在上，石床、石花在下；石床为钟乳液滴下后凝集成筭状者，石花为钟乳液滴石上散溅如花者；孔公孽、殷孽和钟乳石同为一体，附着于石上的粗大根盘为殷孽；接殷孽而生，中间稍细部分或有中空者为孔公孽；接孔公孽而生，下端较细的圆柱状管状部分为钟乳<sup>[20-21]</sup>。宋代《太平御览》<sup>[22]</sup>曰：“一名留公乳”，《药性论》<sup>[23]</sup>云：“亦名黄石砂”。明代《本草纲目》<sup>[21]</sup>以石钟乳之名记

载“石之津气，钟聚成乳，滴溜成石，故名石钟乳”；书中又言：“芦与鹅管，象其空中之状也”，固有“虚中”之名。清代《本草崇原》首次以钟乳石之名记载“今倒名钟乳石矣”<sup>[24]</sup>，之后诸多本草均以石钟乳命名<sup>[25-27]</sup>。《中国药学大辞典》<sup>[28]</sup>言：“石乳即钟乳石之古籍别名，现代多以钟乳石为正名”。综上所述，钟乳石别名众多，“石”为其药材性质；以其形态命名的有“虚中、芦石、卢布、夏石、夏乳、夏乳根”等；同音通假的名称有“公乳、留公乳”；以色泽命名的有“黄石砂”，另有倒名石钟乳及简称钟乳等。此外，有孔公孽、殷孽、乳床、乳华等名称混用的现象。

3.1.2 基原考证 《神农本草经》<sup>[1]</sup>首载钟乳石，称其“生少室山谷”但未描述其形态，《名医别录》<sup>[18]</sup>记载钟乳石的同源产物殷孽“钟乳根也”和孔公孽“殷孽根也”，描述孔公孽具中空的特点；魏晋《吴普本草》<sup>[17]</sup>记载钟乳石：“岸下聚溜汁所成，如乳汁，黄白色，空中相通”；《雷公炮炙论》<sup>[29]</sup>记载：“凡使，勿用头粗厚并尾大者，为孔公石，不用。色黑及经大火惊过、并久在地上收者，曾经药物制者，并不得用”，指出孔公孽与钟乳石不能混用，明确区分了二者；《本草经集注》<sup>[30]</sup>曰：“色黄，以苦酒洗刷则白”。唐之前，指出孔公孽、殷孽与钟乳石同一体，下端部分为钟乳石。

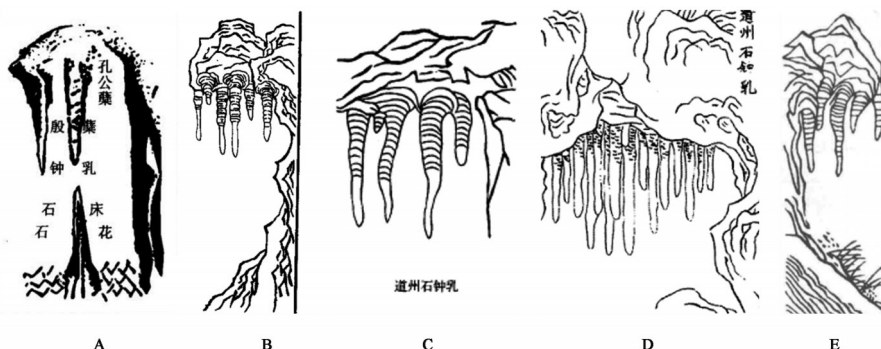
唐宋时期逐渐明确了钟乳石相对于孔公孽、殷孽等同源品种品质更优，并具体记载了钟乳石的性状特征。《新修本草》<sup>[31]</sup>曰：“轻好者为钟乳”，并提及“此二孽不堪丸散”，指出钟乳石相对孔公孽和殷孽更优，并记载土殷孽“生高山崖上之阴，色白如脂”，后《本草纲目》<sup>[21]</sup>言其生于山崖土中，又名土钟乳，为钟乳石易混品种。宋代《开宝本草》<sup>[32]</sup>中注：“乳有三种：有石乳、竹乳、茅山之乳。石乳者，以其山洞纯石，以石津相滋，阴阳交备，蝉翼纹成，谓为石乳；竹乳者，以其山洞偏生小竹，以竹津相滋，乳如竹状，谓为竹乳；茅山之乳者，山有土石相杂，偏生茅草，以茅津相滋为乳，乳色稍黑而滑润”，根据山洞周围的环境进行描述，现不再对此进行区分。《本草图经》<sup>[33]</sup>载钟乳石“色白微红”，且书中附图(图1B)。《大观本草》<sup>[34]</sup>和《绍兴本草》<sup>[35]</sup>沿袭《名医别录》的记载并分别附图1C和图1D，两图均与现钟乳石的生境一致。《桂海虞衡志》<sup>[36]</sup>记载原生钟乳石形状：“乳床下垂，如倒数峰小山；峰端渐锐且长，如冰柱；柱端轻薄中空，如鹅管”。

明代进一步理清二孽的着生位置，详细描述了钟乳石的性状，但清代后仅有钟乳石的报道，孔公孽、殷孽、土阴孽等的报道少见。《本草蒙筌》<sup>[37]</sup>记载

“形类鹅管中空,又若蝉翼轻薄”,并附道州钟乳石图(图1E)。《本草纲目》<sup>[21]</sup>记载:“乳石必须土地清白光润,罗纹、鸟翻、蝉翼一切皆成,白者可用”,指出了钟乳石色白,有层纹、中空、薄等性状,且附有着生位置图(图1A)。《本草原始》<sup>[38]</sup>沿袭《本草图经》对其颜色的描述:“色白微红”。清代《得配本草》<sup>[25]</sup>:“光润轻松,形如鹅翎筒”,《本草求真》<sup>[39]</sup>言:“又兼色白”,描述其光润轻松和色白等特点。

1959年《中药材手册》<sup>[40]</sup>记载:“粗似钟者称为‘钟乳石’,细如笔管者称‘鹅管石’”。但目前所用鹅管石药材,除部分地区用滴乳石外<sup>[41]</sup>,多数使用的如鹅管状一类珊瑚的骨骼,名珊瑚鹅管石。1963年版《中国药典》<sup>[42]</sup>记载其形状为“略呈圆锥形或圆柱形,大小不一,一般长约数寸,直径约0.5~2寸。表面白色、灰白

色或棕黄色,粗糙,凹凸不平,体重,质坚,难折断,断面显闪烁的亮光,中心多有一圆孔,圆孔周图呈多数圈层”;1993年《中华药海》<sup>[41]</sup>记载其“颜色大都为无色或乳白色,如含有混入物,则染成灰、黄、玫瑰、红、褐等各种色彩”,指出钟乳石的颜色与杂质有关。1990—2020年版《中国药典》<sup>[8,43-48]</sup>记载钟乳石为碳酸盐类矿物方解石族方解石,并规定CaCO<sub>3</sub>含量不得少于95.0%。《中华本草》<sup>[20]</sup>记载其晶体结构属三方晶系,偏光显微鉴别特征为薄片无色透明,《新编中药志》<sup>[3]</sup>描述其在偏光显微下可见重结晶的方解石颗粒。现代理清鹅管石与钟乳石的异同,并明确钟乳石的基原为方解石。综上所述,本草记载的钟乳石与现代碳酸盐类矿物方解石族方解石相符,形状略为圆锥形或圆柱形,大多有白、灰、黄3种颜色,中心常有孔洞。



注:A.《本草纲目》石钟乳、孔公孽、股孽、石床、石花;B.《本草图经》石钟乳;C.《大观本草》石钟乳;D.《绍兴本草》石钟乳;E.《本草蒙筌》石钟乳

图1 历代本草所附钟乳石

Fig. 1 Stalactium attached in ancient literature

**3.1.3 品质评价考证** 钟乳石的品质评价最早见于南北朝《本草经集注》<sup>[30]</sup>:“惟通中轻薄如鹅翎管,碎之如爪甲,中无雁齿,光明者为善”。“爪甲”指的是手(脚)指甲,“雁齿”喻指尖角不成薄片,指出轻薄和有光泽者品质更优。《雷公炮炙论》<sup>[29]</sup>描述:“须要鲜明、薄而有光润者,似鹅翎筒子为上”,即颜色明亮、薄且光滑润泽,钟乳状集合体下端较细的圆柱状或管状部分,品质更佳。唐代以前,钟乳石以薄如鹅翎管、有光泽者为佳。唐代《新修本草》<sup>[31]</sup>沿袭《本草经集注》,并补充:“虽厚而光润可爱,饵之并佳”,即只要钟乳石光滑润泽,无论厚薄,《日华子本草》<sup>[49]</sup>记载有光泽者为佳:“通亮者为上”。《四声本草》被转引于《重修政和经史证类备急本草》<sup>[50]</sup>:“如蝉翅者上,爪甲者次,鹅管者下。明白薄者可服”,按厚薄程度分为三等:蝉翼、爪甲、鹅管,并指出色白薄者更佳,更宜内服。唐代,以薄和光泽为主要评价依据。宋代《本草衍义》<sup>[51]</sup>补充描述:“但明白光润轻松,色如炼消石者佳”,指出以光滑润泽,色如炼消石为佳。《开宝本草》<sup>[32]</sup>沿袭《新修本

草》,并言“凡乳以光泽为好”。《本草图经》与《本草经集注》的描述大致相同,王继先《绍兴本草》<sup>[35]</sup>描述为:用之当取状如鹅翎管或碎如爪甲,轻薄光明者佳。《桂海虞衡志》<sup>[36]</sup>:“炼治家又以鹅管之端,尤轻明如云母爪甲者为胜”,指出以形如鹅管的尖端,且轻薄亮如云母为佳。宋代,钟乳石品质以色白、有光泽、中空、质薄者为佳。明代《本草品汇精要》<sup>[52]</sup>指出“明净、白、薄者为上”。《本草蒙筌》<sup>[37]</sup>与《新修本草》描述相似“色白净光润,得此无问厚薄并佳”。《本草纲目》<sup>[21]</sup>引用《四声本草》的描述。《本草原始》<sup>[38]</sup>描述为:“中无雁齿光明者善”。《本草乘雅半偈》<sup>[53]</sup>言:“须要鲜明轻薄,而有光润,如鹅翎筒子者乃佳”。明代与唐代相似,品质评价将光泽放在首位,厚薄为次。清代《本草备要》等<sup>[54-55]</sup>均提及“鹅翎管”“碎之如爪甲”“光明”“薄”等特征,如《本草汇笈》<sup>[56]</sup>云:“须鲜明薄而有光润,似鹅翎筒子,为上”;《本草新编》<sup>[57]</sup>描述:“以明亮者为佳”;《本草纲目》<sup>[58]</sup>言:“以白如玉雪,中空轻薄如鹅翎管,碎之如爪甲,中无雁齿者为佳”;《本草求真》<sup>[27]</sup>言:“如

鹅翎管者良”。现代本草多以颜色、光泽、断面等方面来评价其品质,包括“圆锥形,色白,空心,断面具闪星状亮光,多层纹者”等特征。如1963年版《中国药典》<sup>[42]</sup>:“以色白或灰白、空心、有亮光、无杂石者为佳”。1998年《500味常用中药材的经验鉴别》<sup>[59]</sup>言:“以色白、圆柱形、有孔见光泽、多层纹者为佳”。《中华本草》<sup>[20]</sup>记载:“以色白或灰白、圆锥形、断面具闪星状亮光者为佳”。总之,历代钟乳石的品质评价包括“鹅翎管”“蝉翼”“爪甲”“光明”“明白”“光润”等,更注重光泽,现代则以“色白、空心、有亮光、多层纹、断面具闪星状亮光”等为佳,与历代品质评价基本一致。见增强出版附加材料<sup>[20-21,27,29-33,35-38,41-42,49-59]</sup>。

**3.1.4 产地变迁考证** 钟乳石的产地最早见于汉朝《神农本草经》<sup>[1]</sup>:“生少室山谷”,指在少室的两山间低凹而狭窄处,“少室”,现属河南登封;《名医别录》<sup>[18]</sup>云:“生少室及太山,采无时”,“太山”现属山东省泰安市;《吴普本草》<sup>[17]</sup>记载:“或生太山山谷阴处,岸下聚溜汁所成”;同时《本草经集注》<sup>[30]</sup>言:“第一出始兴,而江陵及东境名山石洞,亦皆有之”,“始兴”今隶属广东省始兴县,“江陵”即今湖北省荆州市。《永嘉郡记》<sup>[60]</sup>言:“安固县东山谷,穴出钟乳”,“安固县”现属浙江瑞安市。唐代以前,钟乳石的产地包括河南、山东、广东、湖北、浙江等多地。唐代《新修本草》<sup>[31]</sup>描述与《名医别录》一致,并补充:“钟乳第一始兴,其次广、连、澧、朗、郴等州者,虽厚而光润可爱,饵之并佳。今峡州、青溪、房州三洞出者,亚于始兴”,“广州”位于珠江主要支流西江、北江、东江三江及江海相汇之处,“连州”今属广西连县,“澧州”应属湖南省澧县,“朗州”应属湖南常德,“郴州”应属湖南郴州,“峡州”为今宜昌及周边地区,“青溪”如今应属浙江淳安县,房州应属湖北房县。宋代《开宝本草》<sup>[32]</sup>、《嘉祐本草》<sup>[61]</sup>均沿袭《名医别录》的记载,《本草图经》<sup>[33]</sup>中描述为“生少室山谷及泰山,今道州江华县及连、英、韶、阶、峡州山中皆有之”。“江华县”为今的江华瑶族自治县东南十里,“英州”应属如今的广东英德市,“韶州”应为今广东省韶关市,“阶州”即今甘肃省陇南市武都区,“峡州”为今宜昌及周边地区。《桂海虞衡志》<sup>[36]</sup>中记载:“钟乳,桂林接宜、融山中洞穴至多,胜连州远甚”。“宜”是指“宜州”,现属广西宜山东南。“融山”在广西。宋代记载的产地多为广西、广东、湖北、甘肃等地。明清时代,《本草纲目》<sup>[21]</sup>将《本草经集注》《新修本草》《本草图经》中描述的产地均收录其中,《本草述钩元》<sup>[62]</sup>已发展为“产处不一”,可见明清代

时钟乳石的产地范围遍布各地。现代,《中药材手册》<sup>[40]</sup>:“全国大部地区均有分布”,1963年版《中国药典》<sup>[42]</sup>记载:“主产于广西、湖北、四川等地”,之后《新编中药志》<sup>[3]</sup>、《中华本草》<sup>[20]</sup>均沿袭此说法,并补充陕西、山西、云南、贵州等产区。1993年《中华药海》<sup>[41]</sup>记载:“产于广西、广东、湖北、四川、贵州、云南、陕西、甘肃、山西等地”。此外,《中华本草:藏药卷》<sup>[63]</sup>详细记载了在西藏的产地,“那曲、浪卡子县、乃东县、昌都的旺西、日喀则”,《中华本草:蒙药卷》<sup>[2]</sup>记载其产地与《中华药海》基本一致,《中华本草:傣药卷》<sup>[64]</sup>在此基础上增加了湖南。总之,现代记载钟乳石的产地全国大部分地区均有分布,以南方地区为主。综上所述,钟乳石随着时代变迁其产地也有相应改变,从唐朝前的“少室山谷”“太山山谷”“始兴”到唐朝开始增加“广、连、澧、朗、郴等州”到宋朝的“今道州江华县及连、英、韶、阶、峡州山中皆有之”。明清时代以后产地更广,记载“产处不一”,现主产于广西、湖北、四川等省,此外陕西、山西、云南、贵州等地亦产。

**3.1.5 功效主治考证** 钟乳石的功效主治早在《神农本草经》<sup>[1]</sup>就有记载:“主治咳逆上气,明目,益精,安五脏,通百节,利九窍,下乳汁”。指出钟乳石主治咳嗽气喘,能使眼睛明亮,补益精气,通利筋脉九窍,通畅乳汁。《名医别录》<sup>[18]</sup>记载:“主益气,补虚损,疗脚弱疼冷,下焦伤竭,强阴。久服延年益寿,好颜色,不老,令人有子”。《本草经集注》将两书功效汇总。唐代《药性论》<sup>[23]</sup>指出其“主泄精,寒嗽,壮元阳,健益阳事,能通声”。《日华子本草》<sup>[49]</sup>在此基础上补充“补五劳七伤”的功效。明代《本草蒙筌》<sup>[37]</sup>提出其可以“通声明目”,《本草纲目》<sup>[21]</sup>增加“明目益精”之效。清朝《本草汇笺》<sup>[56]</sup>云“凡人阳明气衰,或真病命门火衰者,用钟乳石合诸药以救其衰,疾平则止”,指出钟乳石可治疗阳明经脉气血不足及肾阳衰竭。《本草备要》<sup>[54]</sup>中又提出:“服之令人阳气暴充,饮食倍进,形体壮盛”,指出钟乳石的壮阳、促进饮食和增强体魄的功效。《玉楸药解》<sup>[65]</sup>提出其壮阳和通声的功效“阳痿声哑,其功甚速”。《本草求真》<sup>[39]</sup>言其可治咳气上逆、脚弱冷痛、虚滑遗精、阳事不举者。《中华本草:傣药卷》<sup>[64]</sup>记载其主治“菲埋喃皇罗(水火烫伤),说凤令兰(口舌生疮),兵洞飞暖龙(疔疮痈疽脓肿)”。现代描述钟乳石的功效为“温肺,助阳,平喘,制酸,通乳”<sup>[8]</sup>,结合历代描述,还包括通声明目、安五脏及治疗痈疽脓肿等功效。

**3.1.6 炮制加工考证** 汉代《金匱要略》首载钟乳石的炮制方法为“碓炼”<sup>[66]</sup>,指捣碎使用,后世医家在此基础上不断丰富。南北朝《雷公炮炙论》<sup>[29]</sup>记载:“八两钟乳,用沉香、零陵、藿香、甘松、白茅等各一两,以水先煮过一度了,第二度方用甘草等二味各二两再煮了,漉出,拭干,缓火焙之,然后入臼,杵如粉,筛过,却,入钵中……以瓷合子收贮用之”,细述了与药汁炮制的过程及钟乳石研磨的程度。唐代《千金翼方》<sup>[67]</sup>记载了炼钟乳石法、研钟乳法(即水飞钟乳石)、乳煎钟乳石、钟乳酒、草钟乳丸、甲乳方等,主要为水煮(薄者三天三夜,厚者七天七夜,煮至乳色变黄白)、水飞、牛乳中包煎、酒浸、蜜丸、置米下蒸等方法。《外台秘要方》<sup>[68]</sup>补充钟乳酒的另一种制法,即在酒中包煎。《新修本草》<sup>[31]</sup>提出:“多发淋渴,止可捣筛,白练裹之,合诸药草浸酒服之”,指钟乳石捣碎后用布包,然后与其他药一起浸酒服用。《日华子本草》<sup>[49]</sup>曰:“凡将合镇驻药,须是一气研七周时,点末臂上,便入肉不见为度”,指出研细的程度。宋代《扁鹊心书》<sup>[69]</sup>、《绍兴本草》<sup>[35]</sup>、《圣济总录》等也均指出钟乳石应炼后研粉使用“煮炼研成粉,极细为用”<sup>[70]</sup>。《重修政和经史证类备急本草》<sup>[50]</sup>记载了钟乳石的炼乳法“取好细末,置金银瓯器中,瓦一片密盖瓯上,勿令泄气,蒸之自然化作水”。明代《本草蒙筌》<sup>[37]</sup>记载钟乳石与甘草、紫背和天葵水煮拭干后,缓火焙之再捣筛,水飞后晒干,再复研万遍的方法,更强调钟乳石研细的重要性,《本草纲目》<sup>[21]</sup>收录了李补阙服乳法和太清经炼乳法即《千金翼方》所载炼钟乳石法和《证类本草》所载炼乳法。清代多载火煨有毒,《本草新编》<sup>[57]</sup>言:“钟乳石得火有大毒”,《本草求原》<sup>[27]</sup>亦云:“火煨则大毒”,但两本古籍未对火煨有毒的原因做出解释。1963年版《中国药典》<sup>[42]</sup>记载钟乳石净制法:“洗净,打成小块即得”与明煨法:“取钟乳石决,置坩埚内,在无烟炉火中煨红透,取出,晾凉即得”。1993年《中华药海》<sup>[41]</sup>补充了醋淬法:“置武火上煨至红透趁热倾入醋中淬透,冷后研碎”。综上所述,古代钟乳石的炮制方法,以“研”为主,另有专属炮制方法李补阙服乳法和太清经炼乳法等,现代有净制、醋制、煨制、水飞等多种方法。

## 3.2 市售钟乳石的品质评价

**3.2.1 钟乳石及相似品的性状比较及含量测定** 性状观察显示,样品以碎块和颗粒为主,少数保存较完整者(S1~S5、S17)呈圆锥形或圆柱形,体重质硬,其中S1、S3和S5层纹和乳头状凸起明显,S1断面层纹脱落可见质薄的特征;S2和S17可见断面中

空,S5、S7、S10、S12等均可见蜂窝状空隙。 $\text{CaCO}_3$ 含量测定结果未见明显规律;除S3和S5外,其余批次的 $\text{CaCO}_3$ 含量均符合2020年版《中国药典》要求。S18为钟乳石旁生长的钙质结核, $\text{CaCO}_3$ 质量分数相对较低;S19和S20为鹅管石,表面乳白色或灰白色,有节状横环纹及纵直棱线, $\text{CaCO}_3$ 质量分数>90%,但未达到95%。样品以白色和淡黄色为主,大多呈半透明状、有不同程度的闪星状亮光。S1、S3和S5表面为棕黄色, $\text{CaCO}_3$ 含量相对偏低;S1和S3虽然表面颜色较深,但断面仍为白色,S5断面杂色更多,其 $\text{CaCO}_3$ 质量分数低于95%。S6有白色和淡黄色两种颜色,S8、S9和S11等均含有杂色,但断面闪星状亮光特征尤为明显, $\text{CaCO}_3$ 质量分数均为99%以上。见表2。钟乳石及类似品的形态特征见增强出版附加材料。

**3.2.2 钟乳石和鹅管石的扫描电镜观察** 大部分碎块和颗粒状的钟乳石层纹等特征不易察见,进一步采用扫描电镜观察其表面特征。片状钟乳石可见明显的层纹特征。在扫描电镜100倍下,钟乳石的颗粒大小均匀,鹅管石呈不规则状。见图2。

**3.2.3 钟乳石及类似品物相分析** XRD分析显示,18批样品的主要特征谱线均为晶面间距( $d$ )=3.02~3.05、2.27~2.29、1.90~1.92、2.07~2.09 Å (1 Å = 0.1 nm),与国际衍射数据中心方解石粉晶衍射中的主要吸收峰3.04 Å、2.28 Å、2.09 Å、1.91 Å接近,表明样品的主要物相组成为方解石( $\text{CaCO}_3$ );同时XRD图中几个主要特征峰形尖锐,但其右侧均伴有一小尖峰,与镁方解石 $\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.997}\text{CO}_3$ 和 $\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936}\text{CO}_3$ 的主要吸收峰相近,此外,经物相分析S1外层混入杂质中含白硼镁锰矿 $\text{MnBO}_2(\text{OH})$ ,S18钙质结核另含石英( $\text{SiO}_2$ )。通过对不同批次钟乳石药材的性状、微性状、 $\text{CaCO}_3$ 含量及XRD比较,不同形态钟乳石药材物相组成大致相似,均以方解石为主,另含镁方解石。“中空”特征破碎后不易察见,“层纹”“乳头状突起”等可作为药材鉴定依据,“色白”表明其杂质少,可作为参考;断面闪星状亮光多者 $\text{CaCO}_3$ 相对较高,“光润”“闪星状亮光”为其品质评价的关键特征。XRD光谱图见增强出版附加材料。

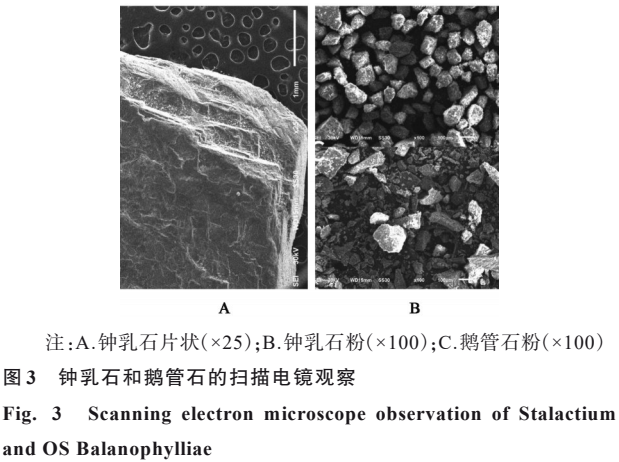
## 4 讨论

钟乳石的同源矿物有孔公孽、殷孽、石床、石花等,其氧化钙含量:钟乳石>孔公孽>殷孽,微量元素也有差别,且均有温肾助阳、治腰膝酸软的功效,其次石花、石床侧重于壮骨,钟乳石、孔公孽、殷孽可用于痔瘕、痢疮<sup>[20]</sup>,钟乳石还可以平喘、通乳<sup>[8]</sup>。到

表2 钟乳石及其相似品的性状比较及含量测定

Table 2 Comparison of characteristics and content determination of Stalactium and its similar products

| 编号  | 形状及表面特征                | 色泽                  | 质地        | 断面                            | CaCO <sub>3</sub> 质量分数/% |
|-----|------------------------|---------------------|-----------|-------------------------------|--------------------------|
| S1  | 块状,密布乳头状突起             | 棕黄                  | 外部脆, 内部质坚 | 白色,多层纹,层纹处可见闪星状亮光,乳头状凸起处不易见   | 95.7                     |
| S2  | 圆锥形                    | 淡黄,半透明状             | 质坚        | 半透明,结晶度高,具明显闪星状亮光             | 98.3                     |
| S3  | 块状,表面众多乳头状凸起           | 灰白                  | 质坚        | 极白,具明显层纹和白色晶体与闪星状亮光           | 94.3                     |
| S4  | 块状                     | 乳白,表面夹杂众多黄色物        | 质坚        | 黄白相间,具亮光,外部具透明晶体              | 97.9                     |
| S5  | 圆锥形,具乳头状凸起,蜂窝状空隙多      | 黄棕、灰白               | 质坚        | 棕白相间,呈蜂窝状                     | 92.5                     |
| S6  | 圆锥形、表面较光滑,边缘较尖锐        | 乳白、淡黄               | 质坚        | 多孔洞,具众多亮光                     | 99.1                     |
| S7  | 块状,表面密被白色粉末,多蜂窝状孔      | 乳白                  | 质坚        | 较平整,多孔洞,部分具亮光                 | 97.1                     |
| S8  | 小颗粒或片状                 | 杂色为主,包括白、灰白、棕色、咖啡色等 | 质坚        | 亮光极多                          | 99.7                     |
| S9  | 多呈块片状,大多具孔洞,被白色粉末      | 白、灰白、淡黄             | 质坚        | 半透明,具较多亮光,层纹可见,大多具孔洞          | 99.0                     |
| S10 | 颗粒状,块片状,少数可见乳头状突起和蜂窝状孔 | 白、灰白、淡黄             | 质坚        | 平整,少数具亮光                      | 96.8                     |
| S11 | 块状                     | 白、淡黄、灰白、橙色等         | 质坚        | 半透明状与不透明状的闪星状亮光均较多            | 99.5                     |
| S12 | 小碎块,表面密被白色粉末,部分具蜂窝状孔   | 乳白                  | 质坚        | 多孔洞,有众多闪星状亮光                  | 99.4                     |
| S13 | 碎状                     | 白、淡黄、灰白             | 质坚        | 半透明状具亮光较多,不透明状亮光不易见           | 97.5                     |
| S14 | 小颗粒                    | 乳白,棕,灰白             | 质坚        | 半透明块状亮光明显,不透明状亮光不易见           | 96.7                     |
| S15 | 晶体样砂砾状                 | 白、乳白                | 质坚        | 闪星状亮光众多                       | 97.4                     |
| S16 | 碎状                     | 乳白                  | 质坚        | 层纹明显                          | 95.4                     |
| S17 | 圆锥状                    | 淡黄                  | 质坚        | 断面中通,中通周围有一层白色晶体,层纹明显,闪星状亮光众多 | 97.5                     |
| S18 | 块状,表面有不规则纹理            | 乳白                  | 质坚        | 外层乳白色,中部似土状                   | 69.7                     |
| S19 | 圆管形,表面有节状横环纹及纵直棱线      | 表面乳白色或灰白色           | 坚硬而脆      | 有多数中隔,自中心呈放射状排列               | 93.8                     |
| S20 | 不规则圆管形,表面有节状横环纹及纵直棱线   | 表面乳白色               | 坚硬而脆      | 有多数中隔,自中心呈放射状排列               | 90.5                     |



清代和近现代,除钟乳石外其余几种记载较少,从市购药材形态观测,推测同源矿物可能混作钟乳石用。S2采自山西阳泉山崖土中,与土阴孽的描述吻合<sup>[18,21]</sup>,然而,殷孽、土阴孽等能否作钟乳石用,值得进一步研究。此外,珊瑚鹅管石的基原、光学性质、功效等均与钟乳石有差异<sup>[71]</sup>;正品南寒水石与钟乳石均含95%以上的CaCO<sub>3</sub>,但南寒水石功善清热降火,利窍,消肿,可能与其Fe、Mn等微量元素含量较

高相关<sup>[72]</sup>,不能随意混用。

钟乳石的化学组成95%以上为CaCO<sub>3</sub>,CaCO<sub>3</sub>在医药、食品、农业等领域有多种应用,常用于维持骨骼健康、神经传导、肌肉收缩等,但是长期过量服用也会导致便秘、胃肠不适、尿结石等不良反应。XRD分析显示,钟乳石主要物相组成为方解石和镁方解石,药典采用滴定法检测CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的含量,并不能完全代表CaCO<sub>3</sub>的含量,具体Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>的浓度和比例,均需进一步分析。Mg<sup>2+</sup>可以特异性地竞争Ca<sup>2+</sup>结合位点,拮抗Ca<sup>2+</sup>的作用<sup>[73]</sup>,降低高Ca<sup>2+</sup>所致的不良反应等,可能为钟乳石相对于单用CaCO<sub>3</sub>的优势之一。此外,房方等<sup>[74]</sup>报道,钟乳石煅后CaCO<sub>3</sub>含量优于煅淬品和生品,炮制后微量元素的数目和比例均发生了改变,为导致钟乳石炮制前后药效不同的重要因素。此外,Ca<sup>2+</sup>能作为凝血因子参与凝血机制和血小板的活化聚集而止血,但钟乳石的止血作用报道较少,具体原因有待进一步研究。

矿物的光泽指矿物对可见光反射的能力,是评价矿物晶体的重要指标,光泽的强弱取决于矿物的折射率、吸收系数和反射率。本研究结果显示,“光

润”“闪星状亮光”为钟乳石品质评价的关键特征,花蕊石中 $\text{CaCO}_3$ 含量越高其闪星状亮光也越明显<sup>[75]</sup>;钟乳石为碳酸钙淀积物,亮光为结晶度高的表现,结晶度会影响药物的溶出度及溶出速率等。本研究团队在后续研究中将围绕钟乳石的晶体结构和光泽等对矿物药品质的影响开展深入研究,为矿物晶体的质量评价提供参考。

综上所述,通过对钟乳石的名称、基原和品质评价进行系统整理与本草考证,发现清代前的本草多以“石钟乳”之名记载,现代多以钟乳石为正名;本草记载的钟乳石与现代碳酸盐类矿物方解石族方解石相符;历代品质评价包括“鹅翎管”“蝉翼”“爪甲”“明白”“光润”等,更注重光泽,现代评价包括“色白、空心、有亮光,多层纹者”等特征。通过不同批次的钟乳石的性状、微性状对比,XRD检测和 $\text{CaCO}_3$ 含量测定等,不同形态钟乳石药材物相组成大致相似,均以方解石为主,另含镁方解石;“光润”“闪星状亮光多”者 $\text{CaCO}_3$ 含量相对更高,为其品质评价的关键特征,“色白”可作为品质参考,“层纹”等可作为药材鉴定特征,与本草考证结果基本一致。

【利益冲突】 本文不存在任何利益冲突。

#### 【参考文献】

- [1] 佚名. 神农本草经[M]. 吴普,叙. 孙星衍,孙冯翼,辑. 成都:四川科学技术出版社,2008:7-8.
- [2] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草·蒙药卷[M]. 上海:上海科学技术出版社,2004:23.
- [3] 肖培根. 新编中药志:第4卷[M]. 北京:化学工业出版社,2002:420-422.
- [4] 河北省革命委员会卫生局,河北省革命委员会商业局. 河北中草药[M]. 石家庄:河北人民出版社,1977:884-885.
- [5] 彭成,黄正明. 中国临床药物大辞典·中药成方制剂卷:上[M]. 北京:中国医药科技出版社,2018:835-837.
- [6] 彭成,黄正明. 中国临床药物大辞典·中药成方制剂卷:下[M]. 北京:中国医药科技出版社,2018:2515,2842.
- [7] 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中药成方制剂:第18册[M]. 北京:中华人民共和国卫生部药典委员会,1998:149.
- [8] 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,2020:268.
- [9] CHINGH C K, LAM S K. Antacids. Indications and limitations[J]. Drugs, 1994, 47(2):305-317.
- [10] 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.
- [11] CHAN S, AU K, FRANCIS R S, et al. Phosphate binders in patients with chronic kidney disease [J]. Aust Prescr, 2017, 40(1):10-14.
- [12] 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.
- [13] 吴瑞艳,崔淑华,张悦,等. 肾阳虚证伴夜尿频多者微量元素中锌、铁、镁、铜值低于正常人水平[J]. 系统医学, 2018, 3(15):148-151.
- [14] 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,1988:169-172.
- [15] ZHOU X K, HUANG Y, ZHANG T K, et al. *Nocardioides stalactiti* sp. nov., isolated from a cave stalactite surface [J]. Int J Syst Evol Microbiol, 2021, 71(2):004636.
- [16] 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.
- [17] 吴普. 吴普本草[M]. 北京:人民卫生出版社,1987:2-3.
- [18] 陶弘景. 名医别录[M]. 尚志钧,辑校. 北京:人民卫生出版社,1986:100-102.
- [19] 佚名,梅彪. 神农本草经(二)·石药尔雅[M]. 上海:商务印书馆,1937:2.
- [20] 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,1999:307-311.
- [21] 李时珍. 本草纲目:上册[M]. 北京:华夏出版社,2008:306,397-401.
- [22] 李昉. 太平御览:第8册[M]. 孙雍长,熊毓兰,点校. 石家庄:河北教育出版社,1994:903-904.
- [23] 甄权. 药性论·药性趋向分类论[M]. 尚志钧,辑校. 合肥:安徽科学技术出版社,2006:2.
- [24] 仲昂庭. 本草崇原集说[M]. 孙多善,点校. 北京:人民卫生出版社,1997:63-64.
- [25] 严洁,施雯,洪炜. 得配本草[M]. 北京:中国中医药出版社,1997:16.
- [26] 郭汝聪. 本草三家合注[M]. 张隐庵,叶天士,陈修园,注. 太原:山西科学技术出版社,2010:90.
- [27] 赵其光. 本草求原[M]. 朱蕴菡,王旭东,校注. 北京:中国中医药出版社,2016:482.
- [28] 前世界书局. 中国药学大辞典:上册[M]. 北京:人民卫生出版社,1956:438.
- [29] 雷斅. 雷公炮灸论[M]. 合肥:安徽科学技术出版社,1991:7.
- [30] 陶弘景. 本草经集注[M]. 尚志钧,尚元胜,辑校. 北京:人民卫生出版社,1994:152.
- [31] 苏敬. 新修本草[M]. 辑复本. 尚志钧,辑校. 合肥:安徽科学技术出版社,1981:93-94,131-132.
- [32] 卢多逊. 开宝本草[M]. 辑复本. 尚志钧,辑校. 合肥:安徽科学技术出版社,1998:108-109.

- [33] 苏颂. 本草图经[M]. 尚志钧, 辑校. 合肥: 安徽科学技术出版社, 1994: 10-11.
- [34] 唐慎微. 大观本草[M]. 艾晟, 刊订. 尚志钧, 点校. 合肥: 安徽科学技术出版社, 2002: 75-77.
- [35] 王继先. 绍兴本草[M]. 所有注. 尚志钧, 校注. 北京: 中医古籍出版社, 2007: 50.
- [36] 范成大. 桂海虞衡志[M]. 齐治平, 校补. 南宁: 广西民族出版社, 1984: 7-8.
- [37] 陈嘉谟. 本草蒙筌[M]. 太原: 山西科学技术出版社, 2015: 293.
- [38] 李中立. 本草原始[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2007: 376.
- [39] 黄宫绣. 本草求真[M]. 太原: 山西科学技术出版社, 2015: 40.
- [40] 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: 563.
- [41] 冉先德. 中华药海: 上册[M]. 哈尔滨: 哈尔滨出版社, 1993: 1669-1671.
- [42] 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, 1964: 204-205.
- [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, 化学工业出版社, 1990: 226-227.
- [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]. 广州: 广东科技出版社, 北京: 化学工业出版社, 1995: 224-225.
- [45] 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: 210.
- [46] 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: 180.
- [47] 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: 240.
- [48] 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: 256-257.
- [49] 日华子. 日华子本草[M]. 安徽: 皖南医学院科研处, 1983: 12.
- [50] 唐慎微. 重修政和经史证类备急本草[M]. 尚志钧, 校点. 北京: 华夏出版社, 1993: 72-73.
- [51] 寇宗奭. 本草衍义[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2018: 22.
- [52] 刘文泰. 本草品汇精要[M]. 曹晖, 校注. 北京: 华夏出版社, 2004: 31-32.
- [53] 卢之颐. 本草乘雅半偈[M]. 刘更生, 校注. 北京: 中国中医药出版社, 2016: 40-42.
- [54] 汪昂. 本草备要[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2018: 195.
- [55] 吴仪洛. 本草从新[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2020: 225.
- [56] 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: 271-272.
- [57] 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: 321.
- [58] 闵钺. 本草细节[M]. 张效霞, 校注. 北京: 中国中医药出版社, 2015: 183.
- [59] 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: 764.
- [60] 郑缉之. 永嘉郡记[M]. 孙诒让, 校集. 宋维远, 点注. 杭州: 政协瑞安文史资料委员会, 1993: 45.
- [61] 掌禹锡. 嘉祐本草[M]. 北京: 中医古籍出版社, 2009: 83-84.
- [62] 杨时泰. 本草述钩元[M]. 科技卫生出版社, 1958: 52-54.
- [63] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草: 藏药卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002: 223.
- [64] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草: 傣药卷[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2005: 15.
- [65] 黄元御. 黄元御医书全集: 下[M]. 北京: 中医古籍出版社, 2016: 1414.
- [66] 王付. 金匱要略白话解[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 2019: 451.
- [67] 孙思邈. 千金翼方[M]. 太原: 山西科学技术出版社, 2010: 463-464.
- [68] 王焘. 外台秘要方[M]. 高文铸, 校注. 北京: 华夏出版社, 1993: 741-746.
- [69] 窦材. 扁鹊心书[M]. 李晓露, 于振宣, 点校. 北京: 中医古籍出版社, 1992: 87.
- [70] 赵佶. 圣济总录校注: 上册[M]. 王振国, 杨金萍, 主校. 上海: 上海科学技术出版社, 2016: 576.
- [71] 李峰, 林静, 崔胜花. 钟乳鹅管石与珊瑚鹅管石的鉴别[J]. 中药材, 1996, 19(7): 340-341.
- [72] 卓鱼周. 矿物药南寒水石微区微量元素及氧同位素组成的均一性分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, doi: 10.13422/j.cnki.syfjx.20250464.
- [73] 谢城, 杨春喜. 软骨焦磷酸钙沉积与  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  失衡的相关性研究进展[J]. 中国运动医学杂志, 2018, 37(10): 891-894.
- [74] 房方, 李祥, 刘圣金, 等. 钟乳石炮制前后微量元素分析[J]. 中药材, 2014, 37(3): 398-401.
- [75] 魏健雄, 袁明洋, 崔红娇, 等. 花蕊石的本草考证、品质评价及物相分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2024, 30(21): 185-193.

[责任编辑 李嘉麟]