

基于现代分析技术的矿物药玄精石质量控制和快速鉴别研究

谢仁权, 李玮, 王贤书, 刘振阔, 张羽芳, 王勤* (贵州中医药大学药学院, 贵州贵阳 550025)

摘要 [目的]应用现代分析技术建立矿物药玄精石饮片质量控制和快速鉴别分析的方法。[方法]对10个不同产地玄精石正品采用X射线荧光分析方法(XRF)和粉末X射线衍射技术(XRD)进行元素含量和整体特征测定和分析,并对玄精石进行热稳定性(TG-DSC)分析。[结果]XRF元素测试分析表明,矿物药玄精石除含有大量钙(Ca)、硫(S)外,还含有硅(Si)、铁(Fe)、铝(Al)、镁(Mg)、钾(K)、钠(Na)、锶(Sr)、钛(Ti)、磷(P)、铅(Pb)、氯(Cl)、锰(Mn)等微量元素,而不同产地微量元素的有无及含量差异较大。10批玄精石XRD指纹图谱相似度均达98%以上,具有很好的专属性。热重分析显示,从100℃升至200℃,玄精石发生大幅度失重,质量损失约为20%,符合石膏族矿物药特点,温度继续升高至1000℃,其热稳定性好。[结论]该研究可为矿物药玄精石质量控制和快速鉴别奠定基础,也为临床安全用药提供理论依据。

关键词 现代分析技术;矿物药玄精石;质量控制;快速鉴别

中图分类号 R286 文献标识码 A

文章编号 0517-6611(2019)09-0182-04

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2019.09.053



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

Research on Quality Control and Rapid Identification of Mineral Medicine Xuanjingshi Based on Modern Analytical Technology

XIE Ren-quan, LI Wei, WANG Xian-shu et al (College of Pharmacy, Guizhou University of Traditional Chinese Medicine, Guiyang, Guizhou 550025)

Abstract [Objective] The research aimed to establish a method for quality control and rapid identification and analysis of mineral medicine xuanjingshi decoction pieces. [Method] X-ray fluorescence analysis (XRF) and powder X-ray diffraction (XRD) were used to determine and analyze the element content and overall characteristics of 10 Xuanjingshi from different origins, and the thermal stability (TG-DSC) of Xuanjingshi was analyzed. [Result] XRF analysis showed that the mineral medicine xuanjingshi contained in addition to a large amount of calcium (Ca), sulfur (S), but also contains silicon (Si), iron (Fe), aluminum (Al), magnesium (Mg), potassium (K), sodium (Na), strontium (Sr), titanium (Ti), phosphorus (P), lead (Pb), chlorine (Cl), manganese (Mn) and other trace elements. The content of trace elements in the same place is quite different. The similarity of XRD fingerprints of 10 batches of xuanjingshi is over 98%. It has good specificity and can objectively reflect the intrinsic quality characteristics of mineral medicine xuanjingshi. It can be used as an accurate and rapid method for quality detection and identification of mineral medicine xuanjingshi. Thermogravimetric analysis showed that from 100 °C to 200 °C, basalt had a large loss of weight, the mass loss was about 20%, which accorded with the characteristics of gypsum mineral drugs. The temperature continued to rise to 1 000 °C. The thermal stability of basalt was good, which provided a basis for the preparation of drugs. [Conclusion] This study can lay a foundation for quality control and rapid identification of mineral medicine, and also provide a theoretical basis for clinical safety.

Key words Modern analytical techniques; Mineral medicine Xuanjingshi; Quality control; Rapid identification

玄精石是一种硫酸盐类石膏族矿物药,主要成分为含水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。始载于《开宝本草》,具有滋阴、降火、软坚、消痰之功效,临床用于阳盛阴虚、壮热烦渴、头风脑痛、目赤障翳、重舌、木舌、咽喉生疮^[1]。矿物药是中药的重要组成部分,在传统医学中的应用历史悠久,在临床上具有独特的疗效,为人类健康起到了有效的作用。然而矿物类中药质量控制和鉴定研究较为薄弱,常规的中药鉴别方法不能满足矿物类中药质量控制的要求,因此应用现代分析技术对矿物类中药质量控制进行系统研究很有必要。X射线衍射(XRD)、中红外光谱(IR)、近红外光谱(NIR)、原子吸收光谱(AAS)、电感耦合等离子质谱(ICP-MS)等方法都已经用于矿物类中药的鉴别研究^[2]。目前关于玄精石生品和炮制品的质量标准研究,主要是EDTA法进行含量测定和理化鉴别^[3-5],专属性也不高,由于许多矿物药都含有大量相同的金属离子,区分度并不高,不能有效地控制石膏族玄精石的质

量。也有采用X射线衍射分析技术对玄精石物相与结构进行研究^[6-7],但分析样品批次较少,不能客观地对玄精石质量控制进行全面表征。该研究采用X射线荧光(XRF)技术^[7-8]、X射线晶体衍射(XRD)技术^[9-10]和热重分析(TG-DSC)技术^[11],对10个产地玄精石样品的组成成分和整体特征进行了测定和分析,3种方法相结合,分析玄精石的主要元素含量和整体特征指纹图谱及热稳性,以期对矿物药玄精石质量控制和快速鉴别奠定基础,也为临床安全用药提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料 样品购于四川、亳州、花果园等药材市场,编号和产地见表1。经贵州中医药大学药学院李玮教授鉴定为以无机物为主的矿物中药玄精石。取玄精石原药材,除去杂质、洗净,干燥,碾碎过200目筛。

1.2 主要仪器 德国Bruker D8 Advance X射线衍射仪;Axios max X射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司);STA449F3同步热分析仪(德国耐驰公司)。

1.3 方法

1.3.1 X射线荧光光谱分析。取样品4.00 g,过300目筛,采用专用制样机将样品制样,用Axios 4.0型X射线荧光光谱仪分析其化学成分。试验条件:功率4 kW、工作电压

基金项目 贵州省中药、民族药饮片标准研究项目(贵阳中医学院DB-YP52487);贵州省国内一流建设学科项目(中药学)(GNYL[2017]008号)。

作者简介 谢仁权(1963—),男,重庆人,副教授,硕士,从事中药、民族药质量分析研究。*通信作者,副教授,从事中药、民族药质量分析研究。

收稿日期 2018-12-17

60 kV、工作电流 120 mA、铑靶 X 光管。

表 1 玄精石样品编号及产地

Table 1 Number and origin of Xuanjingshi sample

编号 Number	品种 Variety	产地 Origin	收集时间 Collection time
X ₁	玄精石生品	宁夏银川市	2017-11-28
X ₂	玄精石生品	山西	2017-10-15
X ₃	玄精石生品	四川	2017-11-20
X ₄	玄精石生品	山东	2017-10-15
X ₅	玄精石生品	河北	2017-08-08
X ₆	玄精石生品	宁夏石嘴山	2017-11-26
X ₇	玄精石生品	广西	2017-11-20
X ₈	玄精石生品	江西	2017-10-15
X ₉	玄精石生品	宁夏中卫市	2017-11-26
X ₁₀	玄精石生品	东北	2017-10-15

1.3.2 X 射线衍射分析。试样研磨成 10 μm 左右的细粉

表 2 玄精石样品的元素含量

Table 2 Element content of Xuanjingshi sample

编号 Number	Ca	S	Si	Fe	Al	Mg	K	Sr	Na	Ti	P	Pb	Cl	Mn	%
X ₁	53.14	32.74	2.41	1.01	1.80	1.01	0.43	0.99	0.24	0.04	0.04	0.03	0.06	0.02	
X ₂	59.33	33.15	3.17	1.28	0.85	0.53	0.34	0.17	0.28	0.13	0.06	0.05	—	—	
X ₃	62.31	33.69	1.74	0.69	0.66	0.39	0.25	0.16	0.12	—	—	—	—	—	
X ₄	60.53	33.40	2.77	0.90	1.03	0.69	0.39	0.21	—	—	0.05	—	0.04	—	
X ₅	59.81	32.04	3.53	0.91	1.25	1.36	0.48	0.21	0.20	0.14	0.03	—	—	0.03	
X ₆	58.16	32.23	4.12	1.05	1.33	1.31	0.65	0.15	0.21	0.13	—	—	0.10	0.03	
X ₇	58.68	33.18	3.54	1.23	1.29	1.00	0.58	0.21	0.23	—	—	—	0.08	—	
X ₈	60.55	32.72	2.44	1.29	0.87	0.81	0.36	0.16	0.13	0.12	—	—	0.05	—	
X ₉	61.02	33.52	2.37	0.83	0.81	0.65	0.41	0.15	0.14	0.11	—	—	—	—	
X ₁₀	57.67	31.54	4.20	1.88	1.76	0.71	0.94	0.16	0.50	0.22	0.03	—	0.33	—	

从表 2 可以看出,所测玄精石样品含有钙(Ca)、硫(S)、镁(Mg)、钾(K)、钠(Na)、磷(P)、氯(Cl)等常量元素;且 Ca 和 S 的含量较高,排在第 1、2 位;还含有铁(Fe)、铝(Al)、钛(Ti)、硅(Si)、锶(Sr)、铅(Pb)、锰(Mn)、钡(Ba)等微量元素,不同产地的微量元素的存在与否有明显差异,这主要与地质环境有关。这些元素构成了矿物药玄精石药效的物质基础。铁、锌、铜、碘、硒、铬、钴和钼已经被认定为是必需微量元素;锰、硅、镍、硼、钒被认定为可能的必需微量元素;而氟、砷、镉、铅、汞、铝、锡和锂则认为具有潜在毒性^[13]。通过 XRF 测量,表明玄精石中含有铁(Fe)、锰(Mn)、硅(Si)等人体必需的微量元素,这些元素进入人体后可以促进有效成分的作用。而如铅、铝等对人体有害元素,在用药中要采取一定的处理措施控制其含量,为玄精石的临床应用提供依据。

2.2 玄精石 X 射线指纹图谱分析 粉末 XRD 技术是矿物、材料等方面最常用的方法之一,已经发展得相当成熟,X 射线指纹图谱成为研究中药材道地性评估指标的有效物理分析方法。将其应用于矿物药具有快速简便、图谱稳定可靠、指纹性强并能立即得知样品组分的特点^[14-19]。

2.2.1 玄精石 XRD 指纹图谱形态。利用 XRD 的整体识别法,直观获取 10 批玄精石的 X 射线衍射共有图谱,结果见图 1。图谱显示 10 批玄精石共有几何拓扑图谱规律比较一致,

末,填入德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪样品台的凹槽中,用载玻片压平。试验条件:Cu 靶、电压 40 kV、电流 40 mA、扫描范围 5°~90°,扫描速度 6°/min。在设定条件下,采集样品 X 射线粉末衍射图谱,用 Jade 6.0 软件对样品的 X 射线衍射图谱进行分析处理。

1.3.3 热重分析(TG-DSC)。取 5 mg 样品,过 200 目筛,放在铝皿中,盖上盖子,用卷边压制器冲压制得供试品,用 STA449F3 同步热分析仪对样品进行热分析。试验条件:加热温度 0~1 000 °C,升温速率为 20 °C/min,灵敏度达±0.1 μW,气氛为静态空气。

2 结果与分析

2.1 玄精石 XRF 元素分析 XRF 可分析从 9F 到 92U 的所有元素,且含量范围覆盖常量、微量和痕量,同时制样方法简单^[12]。采用 XRF 粉末压片法测定 10 批玄精石样品化学元素,结果见表 2。

表现为 2θ 值在 5°~61°存在数个尖峰,各组分都在衍射图上贡献出自己特有的一组衍射峰,且各样品强度有差异,证明其主成分的相似性,衍射谱线强度大小与相应各成分含量有关,能客观地反映玄精石药材的内在质量特征。通过 XRD 分析可确定玄精石晶态物质独特的 X 射线衍射特征图谱,可以实现简便快速、可靠鉴别。

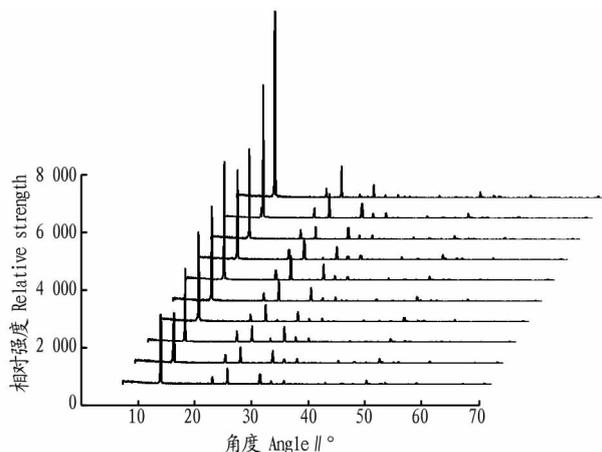


图 1 10 批玄精石共有图谱

Fig. 1 Common map of 10 batches of Xuanjingshi

2.2.2 玄精石 XRD 指纹图谱寻峰处理。进一步以 10 批玄

精石 X 衍射图谱中的峰平均值绘图,得平均数图(图 2a);同时以 10 批玄精石 X 衍射图谱中的峰中位数值绘图,得中位

数图(图 2b)。可建立具有很好专属性的玄精石 XRD-Fourier 指纹图谱。

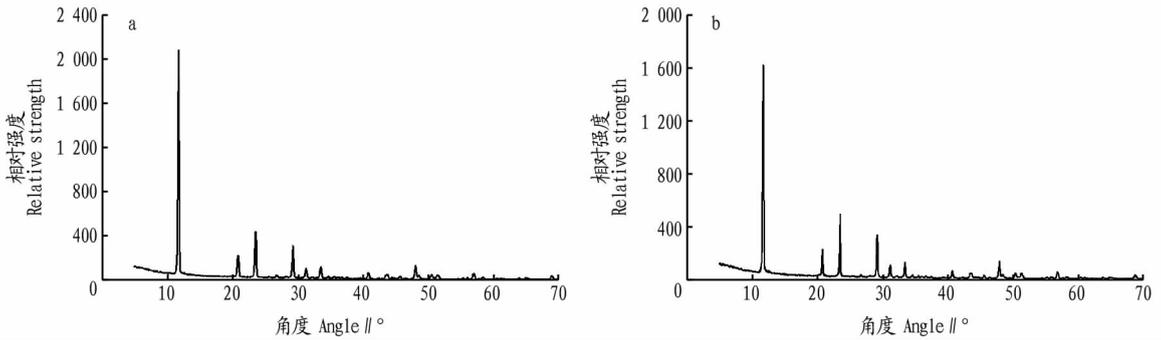


图 2 玄精石的平均数(a)和中位数(b)

Fig. 2 The average number (a) and median (b) of Xuanjingshi

在平均数图和中位数图中应用 MDI Jade 6.0 软件数字信号处理技术对生玄精石指纹图谱进行寻峰处理,经过分析、比较,分别选取强度较大的共有特征峰,得平均值共有峰值和中位数共有峰值均为 14 个,数据见表 3。在 Jade 6.0 软件中进行的物相检索显示,矿物药玄精石的品质与其所含石

膏晶体密切相关,所指定的 14 个指纹峰均为矿物药玄精石的主要成分石膏晶体的 XRD 特征峰。玄精石 XRD Fourier 指纹图谱既能很好地反映矿物药的整体特征,又能体现矿物药的组成结构,专属性强、准确度高,为玄精石药材的鉴定和质量评价提供科学依据。

表 3 10 批玄精石的平均值和中位数共有峰

Table 3 Common peaks of the mean and median of 10 batches of black stone

序号 No.	平均数 Mean			中位数 Median		
	晶面间距 Interplanar spacing d(Å)	峰高 Peak height(I)	峰高相对比 Peak height ratio (I/I ₀)	晶面间距 Interplanar spacing d(Å)	峰高 Peak height(I)	峰高相对比 Peak height ratio (I/I ₀)
1	7.491 1	961	100.0	7.491 8	703	100.0
2	4.257 8	110	11.4	4.258 3	86	12.2
3	3.783 2	222	23.1	3.789 4	154	21.9
4	3.061 1	163	17.0	3.061 3	145	20.6
5	2.869 3	53	5.5	2.872 9	51	7.3
6	2.684 2	58	6.0	2.684 5	50	7.1
7	2.220 5	32	3.3	2.220 6	30	4.3
8	2.083 3	22	2.3	2.085 3	23	3.3
9	1.903 3	73	7.6	1.903 3	66	9.4
10	1.884 6	20	2.1	1.884 9	17	2.4
11	1.818 9	20	2.1	1.817 4	19	2.7
12	1.786 0	18	1.9	1.786 0	19	2.7
13	1.626 1	34	3.5	1.626 0	31	4.4
14	1.370 4	22	2.3	1.370 4	21	3.0

2.2.3 玄精石相似度分析。根据玄精石 XRD Fourier 指纹图谱中 14 个特征峰晶格间距 d(Å)、峰位(2θ)、相对峰强 I/I₀(%)、以各自的均值为参照,以夹角余弦法和相关系数法计算玄精石 XRD 指纹图谱的相似度,结果见表 4。由表 4 可知,10 批玄精石与共有模式相比较,平均值的夹角余弦值为 0.980 2~0.999 8,10 批药材均达 0.98,其中有 7 批药材达 0.99 以上,相关系数为 0.986 5~0.999 8,有 7 批药材达 0.99 以上;中位数的夹角余弦值为 0.985 5~0.998 8,相关系数为 0.987 2~0.998 8,有 6 批达 0.99 以上。可见玄精石对照图谱的相似度很好,说明市场上的玄精石品质比较统一。X-衍射图谱研究显示,玄精石图谱共有峰相似度均大于 98%,说明使用粉晶 X-射线衍射分析可以很容易对玄精石进行鉴别。

表 4 10 批玄精石的相似度比较

Table 4 Comparison of similarity between 10 batches of Xuanjing

编号 Number	平均数 Mean		中位数 Median	
	夹角余弦 Angle cosine	相关系数 Correlation coefficient	夹角余弦 Angle cosine	相关系数 Correlation coefficient
X ₁	0.985 6	0.987 9	0.989 0	0.988 2
X ₂	0.980 2	0.986 5	0.985 5	0.987 8
X ₃	0.985 3	0.986 0	0.990 2	0.989 0
X ₄	0.998 8	0.999 2	0.996 1	0.997 7
X ₅	0.999 8	0.999 8	0.998 0	0.998 5
X ₆	0.999 8	0.999 8	0.998 3	0.998 8
X ₇	0.998 5	0.998 7	0.998 8	0.998 4
X ₈	0.994 8	0.995 5	0.997 5	0.997 1
X ₉	0.999 2	0.999 2	0.998 6	0.991 2
X ₁₀	0.994 7	0.996 1	0.989 6	0.987 2

2.3 玄精石热稳定性分析 热分析能够从整体上反映出样

品在热作用下的质量和能量变化情况。矿物中药采集后一

般要经过炮制处理,炮制过程中可以去除原药所含的有毒元素,有利于用药安全^[20-22]。玄精石的 TG/DSC 图谱如图 3,曲线显示该样品从室温升到 100 °C 时玄精石几乎未发生失重,从 100 °C 升至 200 °C 时发生大幅度失重,结合差热数据分析,温度为 183.664 °C 失重约为 20%,说明样品内部 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子结晶水受热挥发。同时 DSC 曲线在此温度范围内出现明显的下凹峰,与此失重对应,且为吸热反应。此结果与李钢等^[7]的研究结果一致。温度从 200 °C 继续升高至 1 000 °C,质量趋于一条平稳直线,也未出现放热或吸热峰,表明整个热解反应过程结束,达到恒重,说明其热稳定性好,这为玄精石要炮制后入药提供理论依据。

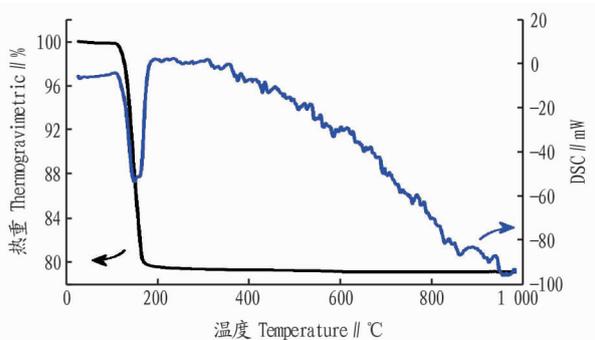


图 3 玄精石 TG/DSC 图谱

Fig. 3 TG/DSC map of Xuanjingshi

3 小结

该研究对 10 个不同产地玄精石正品采用 X 射线荧光 (XRF) 技术、X 射线晶体衍射 (XRD) 技术和热重分析 (TG-DSC) 技术进行元素含量和整体特征测定和分析,结果表明,XRF 元素测试分析表明,矿物药玄精石除含有大量钙 (Ca)、硫 (S) 外,还含有硅 (Si)、铁 (Fe)、铝 (Al)、镁 (Mg)、钾 (K)、钠 (Na)、锶 (Sr)、钛 (Ti)、磷 (P)、铅 (Pb)、氯 (Cl)、锰 (Mn) 等微量元素,而不同产地微量元素的有无及含量差异较大。10 批玄精石 XRD 指纹图谱相似度均达 98% 以上,具有很好的专属性,能建立客观反映玄精石药材的内在质量特征谱,可作为矿物药玄精石准确、快速质量检测与鉴别的手段。热重分析显示,从 100 °C 升至 200 °C,玄精石发生大幅度失重,质量损失约为 20%,符合石膏族矿物药特点,温度继续升高至 1 000 °C,其热稳定性好,为炮制后入药提供依据。

(上接第 169 页)

高会对种子萌发产生很大的影响,显著降低了种子发芽出苗率;在整个试验中,采用松针作为覆盖材料,如果换为其他的覆盖材料,黑蒴出苗率会发生什么样的变化,这些问题都值得进一步研究。

参考文献

- [1] 中国科学院《中国植物志》编辑委员会. 中国植物志: 第 67 卷 第 2 分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1996: 350.
- [2] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 102-103.
- [3] 国家中医药管理局,《中华本草》编委会. 中华本草: 第七部 第 20 卷 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995: 353.
- [4] 云南省思茅地区革命委员会文卫组. 云南思茅中草药选 [M]. 云南: 云

南省思茅地区革命委员会, 1971: 162.

该研究应用现代分析技术从不同方面对矿物药玄精石的研究,均为研究矿物药常用手段,各方法具有其特性,互相印证、互相补充,取得了良好的结果,为矿物药玄精石的质量控制、快速鉴别和安全用药提供更为全面可靠的依据,也为其他中药材的鉴别、表征和质量控制提供一种新方法。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典(上册) [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977: 772.
- [2] 袁明洋, 陈科力, 黄必胜. 矿物药鉴别方法研究进展 [J]. 中国药师, 2014, 17(7): 1220-1224.
- [3] 孟燕. 玄精石质量标准研究 [J]. 时珍国医国药, 2004, 15(3): 156.
- [4] 李贞. 煅玄精石质量标准研究 [J]. 张家口医学院学报, 2004, 21(4): 28-29.
- [5] 张占宗, 谢颖, 孟一鑫, 等. 玄精石的鉴定及质量标准研究 [J]. 湖南中医药大学学报, 2007, 27(S1): 88.
- [6] 吕芳, 万丽, 董芳, 等. 矿物药玄精石的 X 射线衍射鉴定研究 [J]. 中药与临床, 2010, 1(2): 27-28.
- [7] 李钢, 王方, 尤娟, 等. 中药玄精石的物相与结构分析 [J]. 应用化学, 2005, 22(6): 676-678.
- [8] 杨红霞, 李岑, 杜玉枝, 等. 同步辐射 X 射线荧光法分析藏药材和藏药制剂中金属元素 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 1730-1734.
- [9] 黄必胜, 袁明洋, 陈科力. X 射线衍射技术在矿物类中药鉴定中的研究进展 [J]. 中国现代中药, 2013, 15(11): 917-921.
- [10] 吕扬, 郑启泰, 吴楠, 等. 中药材 X-射线衍射图谱研究 [J]. 药学报, 1997, 32(3): 193-198.
- [11] SHIVARAM M, NAGABHUSHANA H, SHARMA S C, et al. Synthesis and luminescence properties of Sm^{3+} doped CaTiO_3 nanophosphor for application in white LED under NUV excitation [J]. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2014, 128(7): 891-901.
- [12] 韩蔚, 丁建军, 梅一飞, 等. X 射线荧光光谱法测定石膏中 11 种元素的含量 [J]. 理化检验 (化学分册), 2015, 51(2): 188-191.
- [13] 张万起. 必需微量元素与人体健康 [J]. 中国社区医师, 2012(40): 5.
- [14] 黄必胜, 袁明洋, 陈科力. X 射线衍射技术在矿物类中药鉴定中的研究进展 [J]. 中国现代中药, 2013, 15(11): 917-921.
- [15] 吕扬, 郑启泰, 吴楠, 等. 中药材 X-射线衍射图谱研究 [J]. 药学报, 1997, 32(3): 193-198.
- [16] 蔡宝昌, 潘扬, 殷武. 指纹图谱在中药研究中的应用 [J]. 世界科学技术, 2000, 2(5): 9-14, 66.
- [17] 房方, 李洋, 陈建伟, 等. 中药紫石英 X-衍射 Fourier 指纹图谱鉴别研究 [J]. 药物分析杂志, 2011, 31(8): 1589-1592.
- [18] 王海波, 张涵硕, 邹童阳, 等. 矿物药研究综述 [J]. 辽宁中医药大学学报, 2017, 19(5): 154-156.
- [19] 陈龙, 明晶, 曹艳, 等. 24 份紫石英样品的 XRD 谱分析 [J]. 中药材, 2016, 39(1): 42-47.
- [20] 杨丽, 李雪莲, 赵梓辰, 等. 差热分析法鉴别碳酸钙类矿物药的研究 [J]. 时珍国医国药, 2014, 25(10): 2412-2414.
- [21] 刘圣金, 杨欢, 徐春祥, 等. TG-DSC 分析法在矿物药禹余粮质量控制中的应用 [J]. 中药材, 2016, 39(1): 121-123.
- [22] 张杰红, 施学骄, 韦正, 等. 炉甘石炮制前后成分分析及热稳定性 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(24): 16-18.

南省思茅地区革命委员会, 1971: 162.

- [5] 徐叔宇, 卞如镰, 陈修. 药理实验方法学 [M]. 3 版. 北京: 人民卫生出版社, 2012: 1203.
- [6] 陈清华, 莫莉, 袁肇凯, 等. 养心通脉方有效成分部位抗心肌缺血的实验研究 [J]. 中华中医药学刊, 2008, 26(9): 1910-1913.
- [7] 明磊, 卢丹, 刘金平, 等. 抗心肌缺血中药有效成分研究进展 [J]. 人参研究, 2010(3): 38-42.
- [8] 杨仁洲, 周俊, 郑启泰, 等. 一个新奇的单萜甙——黑蒴甙 [J]. 云南植物研究, 1983, 5(2): 215-218.
- [9] 杨仁洲, 周俊. 黑蒴中的单萜甙类化合物 [J]. 云南植物研究, 1987, 9(1): 103-107.
- [10] 苏成业, 杨彬, 曹士宁, 等. 七种中草药的不同提取物对动物移植性肿瘤的影响 [J]. 遵义医学院学报, 1995, 5(2): 31-33, 39.
- [11] 李育川, 房海灵, 王定康, 等. 云南珍稀民族药黑蒴茎芽组织培养快繁体系研究 [J]. 时珍国医国药, 2016, 27(11): 2746-2749.