

玉米须提取液对尿液中草酸钙晶体形成的影响

王润霞^{1,2} 谢安建¹ 李士阔¹ 张宝成¹ 沈玉华^{*1}

(¹ 安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)

(² 安徽医学高等专科学校, 合肥 230601)

摘要: 本文采用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)等方法分析了玉米须提取液对正常人尿液中草酸钙晶体形成的影响,通过电导率法研究了草酸钙晶体生长的动力学过程,以及从生物矿化的角度对玉米须提取液影响尿液中草酸钙晶体的可能机理进行了探讨。由于玉米须提取液中有有机酸或多糖的羟基、羰基等通过配位作用与 Ca^{2+} 结合形成可溶性配位化合物,减少了 Ca^{2+} 与 Oxa^{2-} 的结合能力,从而抑制了 CaOxa 的成核和生长。同时,可能由于玉米须提取液中有效成分与二水草酸钙(COD)的吸附点键合,增强了 COD 晶体在溶液中的热力学稳定性,进而抑制了 COD 晶体向热力学更稳定态的一水草酸钙(COM)晶体转变。结果显示,这种抑制作用随玉米须浓度增大而增大,且 COD 晶体尺寸随着玉米须浓度的增大而减小。玉米须抑制 COD 晶体向 COM 晶体转变的作用为开发预防和治疗尿结石的药物提供了启示。

关键词: 草酸钙; 尿结石; 玉米须; 抑制

中图分类号: O614.23+13; O743+3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)10-1711-06

Effect of Corn Silk Extract on the Growth of Calcium Oxalate Crystal in Urines

WANG Run-Xia^{1,2} XIE An-Jian¹ LI Shi-Kuo¹ ZHANG Bao-Cheng¹ SHEN Yu-Hua^{*1}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039)

(²Anhui Medical College, Hefei 230601)

Abstract: In this paper, the effect of corn silk extract on the formation of calcium oxalate crystal in healthy urines was studied by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the growth process of calcium oxalate crystal was monitored by conductivity instrument. The mechanism of the corn silk extract on the calcium oxalate crystal nucleation and growth was discussed from point of view of biomineralization. The hydroxy and carbonyl of organic acid or polysaccharide existed in corn silk extract can combine with Ca^{2+} by the coordination interaction, resulting in the weakening of binding interaction between Ca^{2+} and Oxa^{2-} , which restrains the nucleation and growth of CaOxa crystal. The change from calcium oxalate dehydrate (COD) to calcium oxalate monohydrate (COM), which exhibits high thermodynamic stability, can also be restrained due to the binding action of the surface of COD and organic molecules. The results indicated that the corn silk extract could not only prohibit the transformation of calcium oxalate monohydrate (COM) to calcium oxalate dehydrate (COD), but also reduce the size of COD. This work may provide an opportunity to enrich the medication of urine stone.

Key words: calcium oxalate; urine stone; corn silk extract; prohibition

收稿日期: 2009-06-29。收修改稿日期: 2009-08-17。

国家自然科学基金(No.20671001, 20871001), 高校博士点基金(No.20070357002)及安徽省高等学校自然科学基金一般项目(No.KJ2008B50ZC)基金资助。

*通讯联系人。E-mail: s_yuhua@163.com

第一作者: 王润霞, 女, 41 岁, 硕士, 副教授; 研究方向: 生物矿化与仿生合成。

泌尿结石是一种世界范围的常见病、多发病,治愈后的复发率高,给病人带来了极大的痛苦,近年来其发病率更是呈逐渐上升趋势^[1]。草酸钙(CaOxa)是尿结石中的主要的无机矿物成分,约占 70%以上。 CaOxa 有 3 种存在形式:即热力学稳定的一水草酸钙($\text{CaOxa} \cdot \text{H}_2\text{O}$, COM)、亚稳态的二水草酸钙($\text{CaOxa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, COD)和热力学不稳定的三水草酸钙($\text{CaOxa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, COT)。由于 COM 晶体的(101)晶面较大、电荷密度较高,其与肾小管细胞间具有较强的亲和力,易在体内滞留生长,难以随尿液排出体外,因而尿结石的主要成分为 COM 晶体^[2]。近年来,尿结石患者虽然可以通过体外碎石等新的医疗手段进行治疗,但一些体外超声震动波对身体内部的机能又有损伤^[3]。因此,寻找预防治疗结石形成或复发的有效药物引起了化学家和医务人员的极大兴趣。

植物药物治疗具有溶石速度快、无毒副作用等优点,已经成为治疗尿结石的重要医疗手段。在我国,利用中草药方剂治疗泌尿结石已有尝试,一些欧美国家最近也有利用植物药治疗结石并取得一定效果的报道,目前尝试用于治疗尿结石的中草药主要有金钱草、乌梅、天葵等^[4-10]。然而,通过利用玉米须提取液抑制草酸钙 COD 晶体向 COM 晶体转变,进而抑制草酸钙尿结石形成的研究还未见文献报道。

玉米须是禾本科作物玉米的干燥花柱和柱头,为《中华人民共和国卫生部药材标准》^[11]1985 版(一部)收录的常用药材品种之一,玉米须内含有多糖、氨基酸以及黄酮类等成分^[12-14]。玉米须来源丰富,价格低廉,易于收集,是一种传统草药,具有抗菌、抗肿瘤、降血糖、利尿等作用^[15]。本文探讨了玉米须对尿液中草酸钙晶体结晶行为的影响,期望为选择新的防石药物和玉米须的医用功能开发提供科学的参考依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

草酸钠(北京化工厂),无水氯化钙(上海泗联化工厂)和叠氮化钠(浙江东阳天宇化工有限公司)均为分析纯,水为二次水,新鲜玉米须洗净自然凉干待用。

傅立叶变换红外光谱在 NEXUS-870 型红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)上测试;扫描电子显微镜(SEM)为 S-450 型(日本),加速电压 10 kV;物相测试

用 MAP18XAHF 型 X-射线衍射仪完成,测试电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。DDS-11A 电导率仪(上海理达仪器厂)。TGL-16G 高速离心机(上海安亭科学仪器厂)。

1.2 实验方法

1.2.1 尿液的处理

收集正常人尿液,加入 2%(w/w)的叠氮化钠溶液防腐,过滤后加入适量 $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液稀释,磁力搅拌使之混合均匀,备用。

1.2.2 玉米须提取液的制备

取玉米须 150 g,加二次蒸馏水 3 000 mL,煮沸 60 min,过滤,收集滤液,滤渣加二次蒸馏水 2 000 mL,煮沸 40 min,过滤,合并两次滤液,浓缩成含生药 $0.1, 0.2$ 和 $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的玉米须提取液,用高速离心机进行离心(转速为 11 000 rpm),取上清液备用。

1.2.3 玉米须对草酸钙晶体生长的影响

在一只洁净的烧杯中分别加入 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液 50 mL,经处理的尿液 24 mL,二次蒸馏水 50 mL 和 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 50 mL,搅拌均匀,静置。分别替换二次水为含生药 $0.1, 0.2$ 和 $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的玉米须提取液,同法操作。将上述 4 个烧杯放入恒温器中,于 $25 \pm 1^\circ \text{C}$ 环境下放置 2 d,对烧杯中的沉淀物进行离心分离,分别用二次蒸馏水和乙醇洗涤数次,真空干燥后所得样品待测。

1.2.4 草酸钙结晶动力学研究

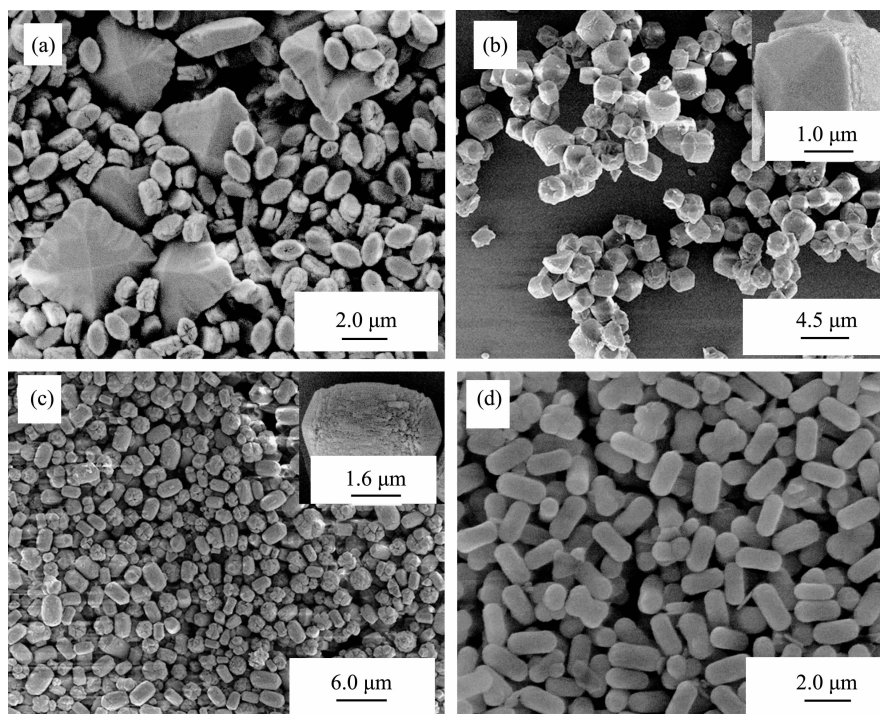
结晶动力学通过测定溶液电导率变化来监测。向 25 mL 浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 溶液中加入经处理的尿液 12 和 25 mL 二次蒸馏水,再加 25 mL 浓度为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,测定所得溶液的电导率,测定过程中用恒定速度搅拌被测溶液。然后分别用生药浓度为 0.1 和 $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的玉米须提取液替换二次蒸馏水,同法测定电导率。

2 结果与讨论

2.1 玉米须对尿液中草酸钙晶体形成的影响

2.1.1 草酸钙晶体的 SEM 照片

不同条件下制得的草酸钙晶体的形貌通过扫描电镜观察。图 1a 为未加玉米须提取液的尿液中形成的草酸钙晶体照片,照片显示草酸钙晶体有 2 种形貌的晶体,一种是拉长的六边形片状结构,晶体的长约 $2 \mu\text{m}$,宽约 $1 \mu\text{m}$,厚约 $0.5 \mu\text{m}$,这种六边形结构的草酸钙是典型的 COM 型晶体^[16],另一种是四方锥形的晶体,晶体的边长约 $4.5 \mu\text{m}$,棱长约 4



a: 0 g·mL⁻¹; b: 0.1 g·mL⁻¹; c: 0.2 g·mL⁻¹; d: 1 g·mL⁻¹ of corn silk extract, respectively

图 1 加入不同浓度玉米须提取液后尿液中生长的草酸钙晶体的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of CaC₂O₄ crystals grown in urines containing different concentrations of corn silk extract

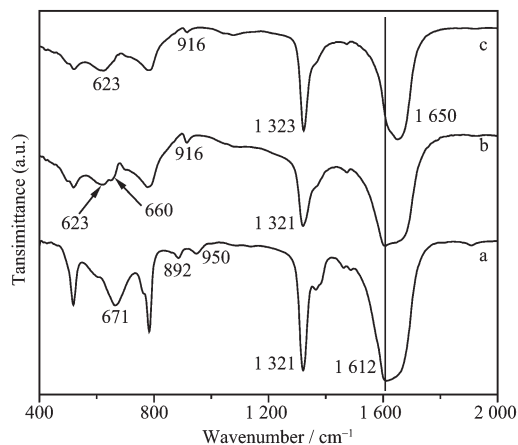
μm,通常,具有四方锥形的草酸钙为 COD 晶体^[7],因此可以推测在未加玉米须提取液的尿液中形成的草酸钙晶体是 COM 与 COD 混合的。图 1b 为加入 0.1 g·mL⁻¹ 玉米须提取液后尿液中所得草酸钙晶体的 SEM 图像,从图中可以观察到,添加玉米须提取液后草酸钙晶体在取向生长的方式上发生了很大的改变,晶体主要是四角双锥柱体,没有发现片状六边形晶体,可以初步推测所得草酸钙晶体主要为 COD 型。图 1b 插图是一个具有代表性的四角双锥柱体颗粒,从图中可以看到,该柱体总长度约为 2 μm,边长约为 2 μm,顶端锥高约为 0.6 μm,明显要比 1a 中四方锥型晶体的尺寸小。当加入 0.2 g·mL⁻¹ 的玉米须提取液后(图 1c),也无片状六边形晶体,与图 1b 相比较,晶体的长度有所增加,但两端的锥形面更趋于圆钝,图 1c 插图显示的是一个具有代表性的四角双锥柱体晶粒,柱体长度约为 3 μm,边长约为 1.5 μm,顶端锥高约为 0.4 μm。图 1d 是加入玉米须提取液浓度达到 1 g·mL⁻¹ 后尿液中形成的草酸钙晶体,此时晶体已由双锥形全部转变成了圆棒状,圆棒的平均长度约为 2 μm 左右,直径约为 1 μm,长度和直径均比图 1c 中晶体尺寸小。从上述讨论可以推测玉米须提取液不仅可以抑制尿液中的

COD 晶体向 COM 晶体转化,而且随玉米须提取液浓度增大 COD 晶体尺寸随之减小,这可能是因为随玉米须提取液浓度增大,其中的有效成分与 Ca²⁺ 配位能力增大,抑制了晶体的成核,导致 COD 晶体的尺寸逐渐减小。

2.1.2 草酸钙晶体的 FTIR 光谱

图 2 所示为加入不同浓度玉米须提取液后尿液中生长的草酸钙晶体的 FTIR 谱图。在不加玉米须提取液中生长的草酸钙晶体的 FTIR 光谱如图 2a 所示,COO⁻的伸缩振动带 $\nu(\text{COO}^-)$ 为 1321 cm⁻¹,反对称伸缩振动带 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 以双峰出现,双峰位置分别在 1612 和 1650 cm⁻¹,峰位置与文献^[8]报道的 COM 和 COD 晶体吸收峰吻合,这表明,此时生成的草酸钙晶体为 COM 和 COD 的混合物^[9],与 SEM 推测结果吻合。在 0.1 g·mL⁻¹ 玉米须提取液中生长的草酸钙晶体的 FTIR 光谱如图 2b 所示,COO⁻的伸缩振动带 $\nu(\text{COO}^-)$ 为 1321 cm⁻¹, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 也以双峰出现,双峰位置分别在 1612 和 1650 cm⁻¹,在指纹区内,又出现双峰,分别为 COM 的特征峰 660 cm⁻¹ 和 COD 的特征峰 623 cm⁻¹,表明形成的晶体仍为 COM 和 COD 的混合物。在 1 g·mL⁻¹ 玉米须提取液中生长的草酸钙晶体的 FTIR 光谱如图 2c 所示,

$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 、 $\nu(\text{COO}^-)$ 分别蓝移至 $1\,650$ 和 $1\,323\text{ cm}^{-1}$, 在指纹区 COD 的特征峰出现在 $916, 623\text{ cm}^{-1}$ 处, 表明此时形成的草酸钙晶体为 COD 型, 与 SEM 推测结果一致。



a: $0\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$; b: $0.1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$; c: $1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ of corn silk extract, respectively

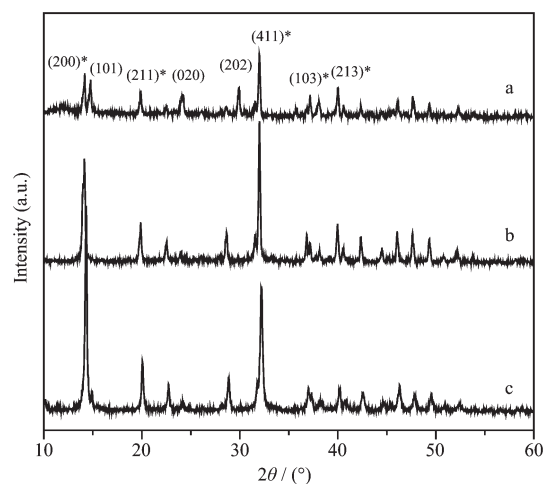
图 2 加入不同浓度玉米须提取液后尿液中生长的草酸钙晶体的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of CaC_2O_4 crystals grown in urines containing different concentrations of corn silk extract

2.1.3 草酸钙晶体的 XRD 图

图 3 所示为加入不同浓度玉米须提取液后尿液中生长的草酸钙晶体的 XRD 图。图 3a 是在未加玉米须提取液的尿液中生长的草酸钙晶体的 XRD 图, 位于 $15.08^\circ, 24.44^\circ$ 和 30.20° 处的衍射峰应归属于 COM 晶体(PDF No.20-0231)的 $(\bar{1}01)$ 面、 (020) 面和 $(\bar{2}02)$ 面, 位于 $14.22^\circ, 19.90^\circ, 32.22^\circ, 37.16^\circ$ 和 40.23° 的衍射峰对应于 COD 晶体 (PDF No.17-0541) 的 $(200), (211), (411), (103)$ 和 (213) 面。这表明未加玉米须提取液的尿液中生长的草酸钙晶体是以 COM 和 COD 两种晶型同时存在的。加入浓度为 $0.1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的玉米须提取液后尿液中生长的草酸钙晶体的 XRD 如图 3b, 与图 3a 相比较, 可以发现图 3b 中 COM 型晶体的衍射峰减弱, COD 型晶体的衍射峰增强, 表明此时草酸钙晶体虽然仍以 COM 和 COD 两种晶型同时存在, 但 COD 的量增多。加入浓度为 $1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的玉米须提取液后, 所得草酸钙晶体的 XRD 如图 3c 所示, 与图 3a 相比较, 可以发现图 3c 中 COM 型晶体的衍射峰消失了, 表明此时所得草酸钙晶体主要为 COD 型。以上结果与 SEM 图及 FTIR 光谱推测的结果吻合。可见, 玉米须提取液能

抑制尿液中生长的草酸钙晶体由 COD 向 COM 晶体转化, 并且这种抑制作用随玉米须提取液浓度增大而增强。将图 3c 与图 3b 相比, 可以发现 COD 晶体的 (411) 面的衍射峰的强度减弱, 而 (200) 面的衍射峰的强度则明显增加了, 这可能是玉米须提取液中的有效成分在抑制 COD 向 COM 晶体转化过程中, 随着玉米须提取液浓度增大, 其有效成分与 Ca^{2+} 具有某种特定的配位作用, 引起不同晶面的生长速率改变^[20], 因而使得 $(200), (411)$ 等面的衍射峰的强度发生变化, 使晶体生长表现取向性, 这与 SEM 图观察的结果相吻合。



a: $0\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$; b: $0.1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$; c: $1\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ of corn silk extract, respectively, the crystal faces with asterisk show COD and those without asterisk show COM

图 3 加入不同浓度玉米须提取液后尿液中草酸钙晶体的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of CaC_2O_4 crystals grown in urines containing different concentrations of corn silk extract

2.2 加入不同浓度玉米须提取液后尿液中草酸钙晶体生长的动力学研究

生物体内草酸钙结石形成的过程分为成核、生长与聚集 3 个步骤^[21], 即在有机基质的调控下, 溶液中 $\text{Ca}^{2+}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的离子相互作用形成过饱和溶液, 由于范德华力、静电作用及微粒与有机基质的作用而聚集成分子簇, 继而逐渐形成结晶核并逐渐长大, 析出草酸钙晶粒。由于浓度随时间的变化在一定程度上反映了结晶动力学^[22], 当溶液中有 CaC_2O_4 晶体析出时, 溶液中离子浓度减少, 导电能力减弱, 溶液的电导率值下降, 而电导率下降速度的变化可以反映出结晶情况的不同, 因而本实验通过测量溶液的

电导率来实现这一监测。

加入不同浓度玉米须提取液后尿液中草酸钙过饱和溶液结晶沉淀过程中溶液电导率随时间的变化如图 4 所示。从图中曲线 4a 可以看出,在未加玉米须提取液的尿液中,加入 CaCl_2 溶液再加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液后,所测电导率在短时间内迅速下降,5 min 后变化变缓,12 min 后电导率基本不变,即达到沉淀溶解平衡,说明 Ca^{2+} 离子与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 离子反应迅速聚集成核。从曲线 4b 可见,加入 $0.1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 玉米须提取液后,电导率的动力学曲线下下降缓慢,持续时间较长,可能是由于玉米须提取液抑制了晶体的成核。当加入 $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 玉米须提取液后(图 4c),电导率的动力学曲线下下降更缓慢,持续时间更长,表明 CaC_2O_4 晶体的成核速率更加缓慢。以上情况说明玉米须提取液对草酸钙晶体的成长具有抑制作用,并且随着玉米须提取液浓度增大,这种抑制作用增强。

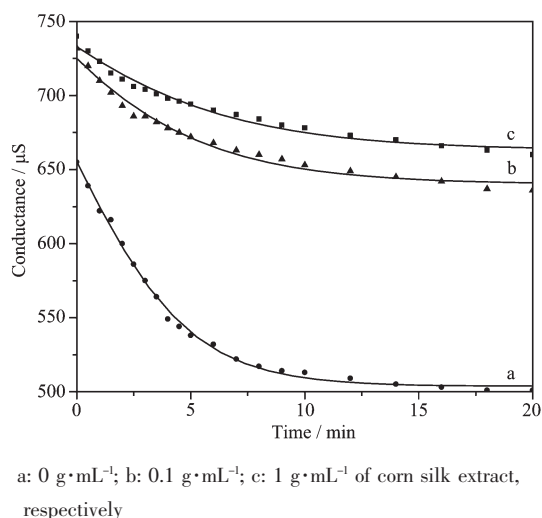


图 4 加入不同浓度玉米须提取液后尿液中草酸钙晶体生长过程中溶液电导率和时间关系

Fig.4 Conductivity change with time in the growth of calcium oxalate in urines

2.3 玉米须提取液对尿液中草酸钙结晶的影响机理探讨

图 5a 是玉米须提取液的红外光谱,图中位于 1651 cm^{-1} 处的吸收峰对应于蛋白、有机酸或者多糖中 $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 的伸缩振动, 1405 cm^{-1} 处的吸收峰对应于有机酸或多糖中 $\nu(\text{C}-\text{OH})$ 的振动峰。图 5b 是玉米须提取液和 CaCl_2 混合液的红外光谱,从图中可看出,玉米须提取液和 CaCl_2 混合液的 $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 的伸缩振动峰及 $\nu(\text{C}-\text{OH})$ 的振动峰向高频移动并变尖锐,这可能是由于玉米须提取液中有有机酸或多糖的

羟基、羰基等通过配位作用与 Ca^{2+} 结合形成可溶性配位化合物,减少了 Ca^{2+} 与 Oxa^{2-} 的结合能力,从而抑制了 CaOxa 的成核和生长。

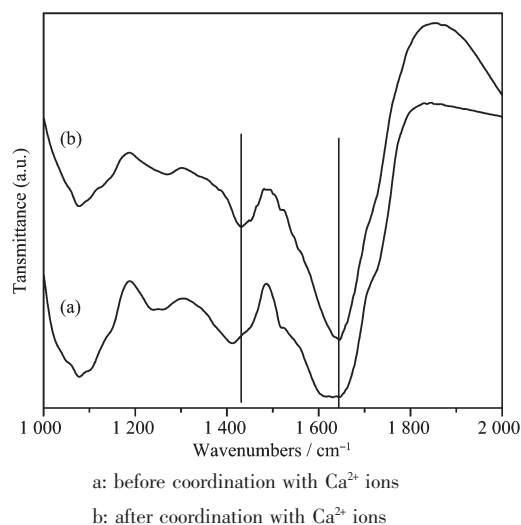


图 5 玉米须提取液的红外光谱

Fig.5 FTIR spectra of the corn silk extract

Cody 等^[23]发现,在几种晶形的草酸钙晶体中,COM 在单位面积里具有最多的吸附点,吸附能力最强,而 COD 在单位面积里具有最少的吸附点,吸附能力最弱。要使 COD 在水溶液中保持长时间的稳定性,就需要使用添加剂将 COD 晶体全部覆盖^[24]。本论文中当加入玉米须提取液为 $0.1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,其有效成分可能不足以将形成的 COD 晶面全部覆盖,不能完全阻止其转变为 COM,故存在 COM 和 COD 两种晶体。随着玉米须提取液浓度增大,有效成分与 COD 的吸附位点键合增多。当加入玉米须提取液为 $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时,估计其有效成分在 COD 上的吸附已达到最大值,减小了 COD 晶体的溶解速率,增强了 COD 晶体在溶液中的热力学稳定性^[25],进而抑制了 COD 晶体向 COM 转变,故此条件下形成的草酸钙晶体主要为 COD 型。

另外,虽然正常人尿液中存在多种抑制剂,如柠檬酸和葡胺聚糖等,也可以抑制 COD 转化为 COM 晶体,但随着尿液的稀释,抑制作用减弱^[26]。本试验是在相同量的经稀释后的正常人尿液中进行的,尿液中的抑制剂对各种条件下的试验结果有同样微小的影响,故忽略其影响,不作讨论。

3 结 论

综上所述,玉米须提取液中的有机分子可以抑制尿液中的亚稳态草酸钙晶体 COD 向热力学更为

稳定的 COM 转化, 并且随着玉米须提取液浓度的增加, 这种抑制效果更加明显, 同时 COD 晶体尺寸随玉米须提取液浓度增大而变小。由于抑制 COM 晶体的形成及减小 COD 尺寸均有利于阻止草酸钙结石的形成, 因此, 本试验结果为玉米须作为绿色防结石药物提供了科学参考依据。

参考文献:

- [1] DENG Hui-Ping(邓穗平), WAN Du-Hua(万杜华), OUYANG Jian-Ming(欧阳健明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(5):887~891
- [2] Mandel N. *J. Am. Soc. Nephrol.*, **1994**, **5**:S37~S45
- [3] DENG Fang(邓芳), LUO Xu-Biao(罗旭彪), CHEN De-Zhi(陈德志), et al. *Chem. Res. (Huaxue Yanjiu)*, **2007**, **18**(3):99~103
- [4] JIANG Yi-Qiang(蒋强), LI Shan(李山), WU Chuang(吴闯), et al. *J. Chengdu Univ. Trad. Chinese Med. (Chengdu Zhongyiyao Daxue Xuebao)*, **1999**, **22**(3):37~38
- [5] Girija E K, Latha S C, Kalkura S N, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **1998**, **52**(3):253~257
- [6] Yu H S, Wen J Y, An J X, et al. *Coll. Surf. A*, **2004**, **234**(13):35~41
- [7] DENG Hui-Ping(邓穗平), OUYANG Jian-Ming(欧阳健明). *Spectrosc. Spectra. Analy. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2007**, **27**(11):2371~2374
- [8] WANG Ping(王萍), SHEN Yu-Hua(沈玉华), XIE An-Jian(谢安建), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(10):1604~1609
- [9] DENG Fang(邓芳), HU Peng(胡鹏), OUYANG Jian-Ming(欧阳健明), et al. *China Pharmaceuticals (Zhongguo Yaoye)*, **2006**, **15**(2):25~27
- [10] WANG Xin-Jie(王信杰). *China Practical Med. (Zhongguo Shiyong Yiyao)*, **2009**, **4**(12):169
- [11] Medicinal Material Standard Commission Ministry of Health P. R. China. *Medicinal Material Standard of Ministry of Health P. R. China*(中华人民共和国卫生部药材标准). Beijing: People's Medical Publishing House, **1985**.
- [12] LIU Yuan(刘媛), XUE Hui-Zhong(薛慧中), YANG Wen-Ge(杨文革), et al. *J. Nanjing Univ. Trad. Chinese Med. (Nat. Sci.) (Nanjing Zhongyiyao Daxue Xuebao Ziran Kexue Ban)*, **1999**, **15**(2):90~91
- [13] WANG Ying-Ping(王英平), LI Xiang-Gao(李向高). *Special Wild Econ. Animal Plant Res. (Techan Yanjiu)*, **2004**, **26**(2):42~46
- [14] ZHANG Hui-En(张慧恩), XU De-Ping(徐德平). *J. Chinese Med. Mater. (Zhongyao Cai)*, **2007**, **30**(2):164~166
- [15] CHEN Pei-Lin(陈沛林), WANG Xin-Yuan(王新元), YANG Jing(杨静). *J. Chinese Integrated Trad Western Nephrol (Zhongguo Zhongxiyi Jiehe Shenbing Zazhi)*, **2009**, **10**(3):191~192
- [16] Deganello S. *Acta Cryst. Sect. B*, **1981**, **37**:826~829
- [17] Tunik L, Fueredi-Milhofer H, Garti N. *Langmuir*, **1998**, **14**(12):3351~3355
- [18] Ouyang J M, Deng S P, Zhou N, et al. *Coll. Surf. A*, **2005**, **256**(1):21~27
- [19] OUYANG Jian-Ming(欧阳健明), DUAN Li(段荔), HE Jian-Hua(何健华). *Acta Chim. Sinica (Huaxue Xuebao)*, **2003**, **61**(10):1597~1602
- [20] LIU Yi-Ming(柳一鸣), YUAN Huan-Xin(袁欢欣), OUYANG Jian-Ming(欧阳健明). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2007**, **22**(1):75~78
- [21] ZHANG Xiao-Ni(张小霓), YU Pin(于萍), LUO Yun-Bo(罗运柏). *Apply Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2004**, **21**(2):187~191
- [22] LIN Pei-Zi(林培滋), HUANG Shi-Yu(黄世煜), CHU Hui-Ping(初惠萍). *Chem. Petr. Nat. Gas. (Tianran Yu Tianranqi Huagong)*, **1997**, **26**(4):232~234
- [23] Cody A M, Cody R D. *Cryst. Growth*, **1994**, **135**:235~245
- [24] Yuzawa M, Tozuka K, Tokue A. *Urol. Res.*, **1998**, **26**:83~88
- [25] Sikiric M, Filipovic-Vincekovic N. *Coll. Interf. Sci.*, **1999**, **212**:384~389
- [26] XU Xiao-Jing(许小晶), LIU Yi-Ming(柳一鸣), YU Hai-Yan(于海燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(4):640~644