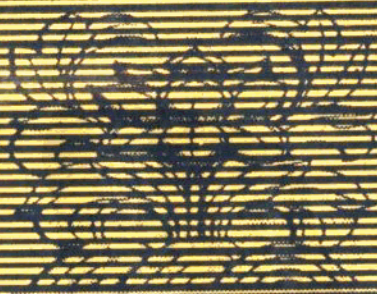


重金属与中药

主编 梁忠明



中国中医药出版社

重 金 属 与 中 药

主 编 梁 忠 明

副主编 金 霭 璞 曹 治 权

编 委 (按姓氏笔画)

田金改 田南卉 金霭璞 梁忠明

曹治权 杨菁颖

中 国 中 医 药 出 版 社

5828/54 1232076

(京)新登字025号

重金属与中药

主编 梁忠明

中国中医药出版社出版

(北京市东城区新中街11号)

邮编: 100027 电话: 4652240 电挂: 3406

新华书店总店北京发行所发行 北京市卫顺印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 7.375印张 160千字

1994年8月第1版 1994年8月第1次印刷

印数1—2500册

ISBN 7-80089-377-4/R·379

定价: 7.00元

内 容 提 要

本书对中药重金属元素研究作了较全面的论述。内容包括重金属类矿物药研究简史,重金属与中药,中药中重金属来源、存在状态、检测方法,限量控制等。重点以理论和实践相结合的方法全面介绍了原子吸收分光光度法在中药重金属检测方面的应用,简要介绍了其它方法在中药重金属元素测定中的应用。阐述了祖国医药学在历史上对重金属类矿物药应用的贡献以及中药重金属元素研究的指导原则和方法论。强调多学科研究重金属元素的重要性以及正确认识重金属元素在中医药微观化研究中的地位和作用。

本书内容新颖,材料充实,理论与应用并重。可供中医药微量元素研究者、中药研究工作者、中医临床和中药质量控制工作者使用。

前 言

中药重金属元素的研究近几年发展迅速，引起了国内外广大学者的重视。这一新兴的边缘学科已取得了很多有益成果，其中有些成果对指导临床合理用药和保障中药的安全有效具有重要的意义和启示。

本书在总结过去重金属元素研究成果的同时，注重现代科学方法对重金属类矿物药的研究成果，侧重应用研究。提出了中药重金属元素研究的指导思想和方法论，强调多学科研究的重要性，使读者能够从本书中得到启迪，开扩视野，既了解中药重金属元素研究的概貌，又能从书中找到中药重金属元素研究的正确思路和方法，以便使中药重金属元素的研究工作向纵深发展，取得重大的或突破性的成果，

本书共分三篇。第一篇总论，介绍含重金属类矿物药研究简史、中药与重金属、中药中重金属的来源、中药中重金属元素的限量控制、中药中重金属元素存在状态、标准物质及其在重金属检测中的应用、中药重金属元素研究的指导原则和方法论。第二篇中药重金属元素的检测，介绍样品处理及测定方法的选择、原子吸收分光光度法简介、冷原子吸收法及中药中汞的测定、火焰原子吸收法及中药重金属元素的测定、石墨炉原子吸收法及中药重金属元素的测定、氢化物原子吸收法及中药重金属元素的测定、其它方法在中药重金属元素测定中的应用。第三篇中药中重金属元素研究展望，介绍正确评价重金属元素研究在中医药研究中的地位和作用、中药中重金属元素研究展望。

中药重金属元素的研究是一门新兴的学科，具有重要的现实意义和深远的历史意义。我们希望这本书的出版有助于推动正确和深入地开展中药重金属元素的研究工作，尽快建立我国中成药中重金属限量标准。

由于编者水平有限，错误和不足之处，希望读者批评指正。在编写过程中吸收了很多研究者的有益资料，并得到很多人的指导和帮助，在此一并致谢。

编者

一九九四年六月

序

中药微量元素研究是一新兴的边缘学科，在我国已经形成并取得了很大进展。在中药有效化学成分的配位化学学说的指引下，中药微量元素研究在批判了中药微量元素研究中“微量元素对号入座论”的极端片面的研究思路之后，提出了以中药中微量元素的存在状态为核心，以微量元素和有机成分的相互作用为基础来开展中药中微量元素的研究工作的正确研究思路，使中药微量元素的研究工作取得了飞速的发展。重金属元素也是微量元素的一部分。中国使用矿物药及其复方的历史很久，其中含有很多重金属，而且具有比较理想的疗效，应当对比进行深入的研究。想要深入研究它们在中药中作用也应当按上述原则进行，才能使中药中重金属元素研究走向深入。

本书主要从含重金属类矿物药的研究历史、中药中重金属的来源、中药中重金属的存在状态、标准物质在重金属检测中的应用、中药中重金属元素的检测方法以及中药中重金属元素研究的指导原则和方法论角度，较全面系统地讨论了重金属与中药的关系，并对中药中重金属元素的限量控制进行了讨论，最后提出了中药中重金属元素研究展望。本书以应用为主，可供从事中药微量元素研究工作者和中药制药厂从事生产和检验的科技人员参考和使用。

由于有些重金属是有毒的，所以在经过实验研究后，制订出中药和中成药中重金属元素含量的限量标准，对于提高中药质量管理和保证疗效以及中药走向世界是十分必要的，

因此，要提高对重金属元素和中药关系的认识，加强这方面的研究工作。本书为有志于从事上述研究工作的科技人员引路和抛砖引玉。

北京中医药大学教授

曹治权

1994年6月于北京

目 录

第一篇 总论	1
第一章 含重金属类矿物药研究简史	1
一、含重金属类矿物药的应用历史	1
二、含重金属类矿物药对医学的贡献	3
三、中国古代对重金属类矿物药的制用	5
四、中医古代对重金属类矿物药毒性的认识	9
五、现代对含重金属类矿物药的研究	12
六、中成药中重金属限量标准的研究	24
第二章 重金属与中药	27
一、重金属定义	27
二、含重金属类矿物药	27
三、朱砂与汞	38
四、雄黄与砷	48
第三章 中药中重金属的来源	60
一、重金属在自然界的分布	60
二、农药的污染	62
三、中药材采制加工中的污染	63
四、生产环节的污染	66
第四章 中药中重金属元素的限量控制	70
一、中药中微量重金属元素的质量控制	71
二、中药中微量重金属元素的限量控制	73
第五章 中药中重金属元素存在状态研究	77
一、中药中重金属元素存在状态	77
二、重金属元素不同存在状态与生物活性的关系	77

三、影响重金属元素存在状态的因素·····	78
四、重金属元素存在状态研究的意义·····	79
五、重金属元素存在状态的研究方法·····	80
第六章 标准物质及其在重金属检测中的应用·····	81
一、标准物质·····	81
二、医药标准物质及重金属检测用的标准物质·····	84
第七章 中药重金属元素研究的指导原则和方法论·····	86
一、中药中重金属元素研究必须用中医药理论做指导， 保持和突出中药特色·····	87
二、中药中重金属元素的研究必须运用系统论的原则和 方法论·····	88
三、中药有效化学成分配位化学学说对中药中重金属 元素研究的指导意义·····	90
四、中药有效化学成分提出的意义·····	97
第二篇 中药重金属元素的检测研究 ·····	100
第一章 样品处理及测定方法的选择·····	100
一、样品消化·····	101
二、重金属元素测定方法的选择·····	111
第二章 原子吸收分光光度法简介·····	117
一、原子吸收分光光度法·····	117
二、原子吸收光谱法的定量分析方法·····	120
三、原子吸收测定的数据处理·····	122
第三章 冷原子吸收法及中药中汞的测定·····	125
一、冷蒸气技术·····	126
二、仪器装置·····	126
三、汞的还原·····	127
四、系统误差的产生·····	128
五、样品处理·····	129

六、干扰及其消除	129
附：冷原子吸收法测定中药中汞的含量	131
第四章 火焰原子吸收法及中药中重金属元素的测定	132
一、原理	132
二、火焰原子吸收最佳分析条件的选择	132
三、火焰原子吸收法的干扰及其消除	136
附：火焰原子吸收法测定中成药中铜、镉含量	141
第五章 石墨炉原子吸收法及中药重金属元素的测定	142
一、原理	142
二、实验条件的选择及干扰的消除	143
附：石墨炉原子吸收光谱法在中药重金属检测的应用 ..	159
第六章 氢化物原子吸收法及中药重金属元素的测定	172
一、基本原理和机理	172
二、氢化物原子吸收法的实验装置	176
三、最佳条件的选择	178
四、氢化物分析过程中的干扰及其消除	179
附：氢化物原子吸收法测定中药中重金属元素砷、锑含量	189
第七章 其它方法在中药重金属元素测定中的应用	191
一、原子发射光谱法 (AES)	191
二、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)	193
三、电化学分析法	194
四、光度分析法	196
五、容量分析法	197
六、中子活化法	198

七、色谱分析法·····	198
八、发光光度法·····	198
第三篇 中药中重金属元素研究展望 ·····	201
第一章 正确评价中药中重金属元素研究在中医 药研究中的地位和作用·····	201
一、正确认识中医药的宏观化和微观化的辩证关系·····	201
二、多学科研究重金属元素是中药中重金属元素研究 必由之路·····	203
三、正确认识和评价重金属元素研究在中医药微观化 研究中的地位和作用·····	203
第二章 中药重金属元素研究展望 ·····	204
附录1. 标准储备液的配制 ·····	206
附录2. 原子吸收分析中元素主要吸收线及相对 灵敏度 ·····	208
附录3. 中国生物标准物质(仅列出重金属及有 害元素)·····	209
附录4. 常用中草药中微量重金属元素含量一 览表 ·····	212
附录5. 历代矿物药名录·····	220

第一篇 总 论

第一章 含重金属类矿物 药研究简史

一、含重金属类矿物药的应用历史

中国古代劳动人民对矿物药的应用可以追溯到远古时代。可以说中国在利用自然界的矿物和岩石作为中药进行防病治病方面，在世界上是最早的。

在我国安阳出土的 3000 多年前商代的甲骨文中，就载有朱砂，据考证这是公元前 1566~1120 年间的古物。这证明早在公元前 1000 多年我国古代劳动人民就利用过朱砂。在长沙马王堆出土的我国现在发现的最古医书《五十二病方》中，记载了 21 种矿物药，其中包括雄黄。《五十二病方》据考证可能是公元前 1000 年左右西周时代的产物。它不但记载了这么多矿物药，还有以矿物药组成的方剂。

《山海经》是我国古代书籍之一，据考证是春秋时代的作品，其中记载矿物药 4 种，有朱砂、砒霜等。

我国炼丹术始于周代，早期的西洋医药学，用药也是以矿物药为多，但到 15 世纪才开始炼丹，比我国晚 1000 多年。《周礼·天官·疡医》篇：“凡疗疡以五毒攻之，五毒五药之有毒者”。“合黄堊置石胆、丹砂、雄黄、矾石、磁石于其中，烧之三日三夜，其烟上着，以鸡羽扫取之，以注创，恶肉破

骨尽出”，这就是轻粉、粉霜、银朱、生生乳之祖。李时珍《本草纲目》引谓：“昔萧史与秦穆公（公元前659~621年）炼飞云丹，第一转乃轻粉（氯化亚汞）”。在秦汉时期，我国矿物药的应用又有了进一步的发展，此时炼丹术盛行，用矿物药炼取仙丹，在公元前二世纪就已有用朱砂制取水银的记载。东汉魏伯阳著《周易参同契》，其中有关于汞和锡炼制方法的记载，这是我国第一部记载炼丹方法的书。

世界上第一部本草书——《神农本草经》（公元前一世纪）记载了矿物药46种，并分上中下三品。其中有关于汞剂（水银、轻粉、朱砂）和砷剂（砒石、雄黄、雌黄）的记载。

在魏晋和南北朝时期（公元五世纪前），葛洪对炼丹术又有了进一步的发展，他的《抱朴子·内篇》中的金丹、仙丹、黄白三卷就是集炼丹术的大成。可以说炼丹的过程开辟了化学之源，开创了世界制药化学的端倪，扩大了矿物药的应用范围，开创了世界制药化学的先声。

雷教的《雷公炮炙论》对药物的采集、加工、修治一直指导着药物的加工炮制，是我国医学史上最早的一部制药专著。此时就知道矿物药炮炙加工中的煅和水飞法。这些炮制方法可以提高有效微量元素的含量，降低有毒微量元素的含量。

在隋唐五代时期（公元581~960年），孙思邈就用水银软膏、朱砂、硫黄为消毒药品治疗皮肤病。唐代苏敬等编的我国第一部药典，也是世界上最早的药典——《新修本草》就有以金属铜直接内服与外用的文字记载。

宋代（公元1076年）的“太医局卖药所”是世界上最早的药局。这个药局下设二个部门，其中一个为和剂局，它专管制做药物，当时已有丹剂、膏剂、丸剂、散剂。在这些方

剂中，有不少是含重金属类矿物药的。如《太平惠民和剂局方》中，有些成方至今仍然应用而很有效，如紫雪丹、至宝丹、牛黄清心丸等，其中都含有朱砂，这说明 1000 多年前，我国已经知道矿物药在复方中的作用和地位。在唐·王焘的《外台秘要方》中，矿物药朱砂、雄黄等已见于方剂中。

明代缪希雍的《神农本草经疏》中有矿物药 253 种，而李时珍（1518~1593 年）著的《本草纲目》，更是集前人之大成。书中共收集 1892 种药物，而矿物药则发展到 355 种，并且都有比以前更详细的记载和论述。特别是在有毒药物分类，有毒药物炮制，有毒药物使用剂量、用法、解毒以及批驳前人谬误邪说等诸方面给我们留下了极为珍贵的资料。

清朝以后至新中国成立前，有关重金属类矿物药的研究处于停滞阶段。新中国成立后，特别是近十几年，有关重金属类矿物药的研究日趋深入和广泛，正在引起广大医药研究者的关注与重视。

二、含重金属类矿物药对医学的贡献

几千年来，祖国医学在临床医疗用药上，主要取之于自然界现成的动物、植物、矿物。我国矿物药的发现和应用，可以追溯到原始社会末期，人们从煮盐的过程中发现盐水明目，芒硝泻下，从冶炼过程中发现硫黄壮阳，水银杀虫。

在我国现在发现的最早医书《五十二病方》中，有三个用水银治病的方子。如治“干骹”病的方子，“以雄黄二两，水银两少半，先孰酒以肉渍其灌，抚以布…而敷之。一夜一…”。方中，干骹为皮肤瘙痒症，这个方子用水银、雄黄和脂肪类作赋形剂放在一起，制成药膏，是最早的水银软膏。另一治疗“痂”的方子中也有水银和铜屑。再一个治疗痈疽的方子中，是把水银放在药汤中，药汤为白芷、茵桂、干姜、辛夷、

五味子等放在牛油中熬成的水银制剂。

《神农本草经》中有矿物药 46 种，分上中下三品，此时已经指出药物的相使、相须及相畏、相反作用，也就是现代所说的协同和拮抗作用。《神农本草经》中有石胆，即胆矾“主明目，目痛，金疮，诸病症，女子阴蚀痛，石淋，寒热，崩中下血，诸邪毒气”的记载。有关铅类矿物药的功能，《神农本草经》载：“铅丹，味辛，微寒，主吐逆胃反，惊痫癫狂，除热下气”。认为朱砂“养精神，安魂魄，益气，明目。”雄黄“主寒热，鼠瘻，恶疮，疽痔，死肌，杀百虫毒。”由此可见，二千多年前，我国人民就对含重金属类矿物药有了如此深刻的认识，并用于治疗疾病。

从周代始到盛行炼丹的秦汉时期，炼丹术使部分含重金属类矿物药，如含汞、铅、铜等的化合物，开始从道家方士等以养生服食为目的进行制炼，以后逐渐转向医药上的应用。公元前 659~621 年，萧史与秦穆公炼飞云丹，发明轻粉。《本草拾遗》记载轻粉“通大肠，转小儿疳并瘰癧，杀疮疥癣虫及鼻上酒皰，风疮瘙痒。”

唐代的《新修本草》中已提出汞与白锡、银箔等做成汞合金用来做镶牙的填充剂。《外台秘要》所引录的“必效杀齿虫方”即用雄黄末以枣膏和为丸塞牙孔中，这一记载说明我国用含砷矿物药治疗牙病是世界上最早的。我国也是世界上用含砷矿物药治疗疟疾最早的国家，在唐代孙思邈的《千金要方》的太一神经丹用以治疗疟疾。

自唐朝以后有关重金属类矿物药治疗各种疾病的记载较多，应用也很广泛。如《医宗金鉴》记载：“熟石膏九钱，升丹一钱，共研末，撒于疮上。”治恶疮腐肉不脱。《圣惠方》“轻粉一钱，生麻油一合，相和空心服。”用于利尿通便。《普济

方》“黄丹炒紫，黄连炒，等分为末，以糊丸麻子大，每服五十丸，生姜、甘草汤下。”用于止泻治赤白痢。《和剂局方》“鹤虱、槟榔、苦楝根皮，铅粉炒各一两，枯矾二钱半，糊丸，每服二钱半，米汤送下。”治肠中诸虫。《直指方》“胆矾、雀屎各少许点之。”治肿毒不破。

明代医药学家李时珍，用三十年时间，积累和总结了劳动人民同疾病作斗争的经验，写成了医药学巨著《本草纲目》。它概括和总结了我国十六世纪以前历代的药理学和实践经验，并发展到一个新的高度，达到当时世界先进的医药科学水平。其中收载矿物药 355 种，对含重金属类矿物药的功能主治，毒性大小，临床应用均有了进一步的认知。《本草纲目》认为朱砂“治惊痫，解胎毒，痘毒，驱邪疰，能发汗。”雄黄“治疟疾寒热，伏暑泄痢，酒饮成癖，惊痫，头风眩晕，化腹中瘀血，杀劳虫疳虫。”铅粉“治疥癣狐臭，黑须发。”胆矾“治咽喉口齿疮毒有奇功。”李时珍不仅对重金属类矿物药的功能主治进行了系统研究，也对其毒副作用进行了详细研究，见下节详述。

从上述讨论中可以看出，含重金属类矿物药对人类的贡献是巨大的。在治疗当时的疑难病证方面功不可没。

三、中国古代对重金属类矿物药的制用

重金属类矿物药种类繁多，如按其化学元素进行分类，则有汞化合物、砷化合物、铅化合物、铜化合物、锡化合物等。这些矿物药品，有的为自然的形成物，见于天然的矿物，如朱砂、雄黄、雌黄、胆矾等。有的则须依靠人工冶炼才能获得，如轻粉、白降丹、红升丹、砒石、铅粉等。

虽然我国古代对重金属类矿物药的冶炼是建立在炼丹术的基础上，而且仅仅冶炼如汞、铅一类的化合物，同时方法