

# 硃砂水飛炮製品之重金屬含量變化研究

胡景銘 謝文全 謝明村 彭文煌

中國醫藥學院 中國藥學研究所

## 摘 要

本研究首先以原子吸光儀測定硃砂天然礦石：鏡面砂(MC)、玉米品級硃砂(CC)、黃豆級硃砂(SC)、綠豆品級硃砂(GC)及合成硃砂：辰砂之鉛、銅、鎘、鋅、砷、硒、有機汞、無機汞、硫化汞及結合態之汞含量，將重金屬含量最低的硃砂，分別經球磨法、高速粉碎法及人工研磨法等三種水飛炮製，再以原子吸光儀測定不同水飛炮製硃砂之鉛、銅、鎘、鋅、砷、硒、有機汞、硫化汞結合態之汞，其他無機汞及總汞含量，以探討不同炮製方法對硃砂重金屬含量之影響。結果顯示，天然硃砂礦以黃豆品級的硃砂所含之鉛、銅、鎘、鋅、砷、硒含量最低，將黃豆品級硃砂分別以球磨法、高速粉碎法及人工研磨法等三種水飛炮製，就其鉛、銅、鎘、鋅、砷、硒等六種重金屬含量而言，其水飛前後並無顯著減少，硫化汞結合態之汞含量並未因水飛炮製而有顯著提高之趨勢，其有機汞、無機汞均未檢出，純汞量之分佈範圍 95.3%-99.9%。綜合以上結果顯示，天然黃豆品級硃砂之重金屬含量最低，水飛前後之重金屬含量無顯著改變，黃豆品級硃砂較適宜用於中醫臨床使用。

**關鍵詞：**硃砂、炮製、重金屬

## 前 言

硃砂載於神農本草經上品<sup>(1)</sup>，主身體五臟百病，養精神，安魂魄，益氣明目，殺精魅，邪惡鬼，故用於鎮靜，殺菌，如硃砂安神丸<sup>(2)</sup>，亦含有硃砂，硃砂亦有用於丸劑，為硃砂衣，如天王補心丹，台灣地區一般之中醫診所，中藥房常使用於八寶粉之處方中，用於治療嬰兒夜啼不止、鎮驚、感冒等證。於民國72年4月間，曾發生以鉛丹誤代硃砂用於八寶粉中，而造成嬰兒鉛中毒死亡事件<sup>(3)</sup>，經檢驗其鉛含量高達44,000ppm，另於民國80年7月間，亦有嬰兒服用八寶粉致鉛中毒事件，其服用之八寶粉經檢驗其鉛含量為239ppm，而再度引起衛生單位，消費團體與民衆之關心。

藥物食品檢驗局於該事件發生後，接受消基會之委託，以及地方衛生單位抽送檢體，發現市售經水飛之硃砂產品，其鉛、銅、鎘含量相差頗大，尤其是鉛之含量高低差異，分佈範圍從未檢出至5,077ppm，對水飛炮製是否可去除鉛、銅、鎘等重金屬乙節，以及顧及硫化汞形態之汞毒性等，為保護民衆健康立場，行政院衛生署責成藥物食品檢驗局加以探討。

硃砂其主成分為硫化汞，產於湖南，貴州，最佳者成片，如鏡面稱為鏡面砂，據古文獻記載，其炮製以水飛為之，且水飛都以人工方式為之者居多<sup>(4-8)</sup>。然市面上大量供應者，據探訪了解，大都以機器為之，水飛以研磨之方式分成兩種，一為球磨法，一為高速粉碎機法(Atomizer)，本試驗擬採取上述兩種方式，及人工水飛之方式，計三種予以水飛，分別就未水飛硃砂原礦、水飛各階段之中間製品、成品以及人工水飛水洗時之最上層浮游液與中層水洗液及沈澱底層等，測定其硫化汞結合態汞、無機汞、有機汞、鉛、鎘、銅、鋅、砷、硒等重金屬含量，以了解其水飛前後之變化。

聯絡作者：謝文全

通訊處：台中市學士路91號

中國醫藥學院 中國藥學研究所

電話：+886-4-22053366 ext. 1702, 1805

傳真：+886-4-43272017

收文日期：08/13/2001

收受日期：11/21/2001

## 材料與方法

### 一、實驗藥材之製備

- (一)天然礦石：(1)鏡面砂；(2)玉米品級；(3)黃豆品級；(4)綠豆品級。
- (二)合成硃砂：辰砂

### 二、硃砂水飛炮製前後重金屬含量變化

- (一)硃砂水飛方法：水飛前，硃砂原礦先以磁鐵吸出內含之鐵屑。

#### 1. 球磨粉碎：

- (1)粉碎：取硃砂 90kg，倒入滾桶機內，加入 50kg 水，以不銹鋼珠進行滾研(12-13 轉/分)，共研磨 7 天。
- (2)水洗：將完成滾研後之硃砂倒入洗桶機內，陸續注入水進行洗選，以便將雜質洗出，水洗攪拌 2-3 分後，靜止，去除懸浮液，每天返覆水洗八次，洗選至桶內之水轉為鮮紅色及水面不再有懸浮之雜質時，始可停止洗選工作，洗選時間約 10 天。
- (3)乾燥：將已完成洗選之硃砂 100g 置於乾燥盤中，放入乾燥機中乾燥，乾燥溫度 60℃，時間約 20 小時，至以紅外線水分測定儀測定，水份含量在 2% 以下。
- (4)過篩：將已乾燥完成後之硃砂，用篩粉機以 120mesh 過篩。

#### 2. 高速粉碎機法

- (1)甘草水浸泡：以甘草水浸泡，每 2kg 原料以 1000ml 甘草水。(甘草：水 = 1kg: 1000 ml)，浸漬約 24 小時，瀝乾。
- (2)高速粉碎：不銹鋼高速粉碎機(15 匹馬力)將原料粉碎成約 1mm 直徑之顆粒(過 150mesh)。
- (3)水飛：一次以 15kg 原料，配等量的水，置於不銹鋼筒中，以 400rpm 之轉速，水洗 1.5 至 2 小時後，一邊加水一邊以 15 至 30rpm 之螺旋攪拌，即以低速旋轉析出懸浮液及雜質，至筒中水澄澈為止，一般需 10 至 12 次，雜質多時，需至 15 次。

- (4)乾燥：將上述炮製硃砂以 60℃，乾燥約 40 小時，至以紅外線水分測定儀測定，水份含量在 2% 以下。
- (5)研粉：以不銹鋼研磨機研成粉(60 轉/分)。
- (6)過篩：以 150mesh 過篩。

#### 3. 人工水飛法：

- (1)取 1122g 硃砂，如 250ml 去離子水，分別研磨 1 小時，靜置 1 小時，返覆前述操作乙次，再加 70ml 去離子水，繼續研磨 1 小時，經靜置 1 小時，再研磨 1 小時後，如 500ml 去離子水，攪拌 10 分鐘，靜置 30 秒，倒出懸浮層，取得沈澱底層，於 60℃ 乾燥 24 小時，得 102.6g。另懸浮層稍靜置後，吸取上層紅色浮游液，約 13.5ml。懸浮層經靜置約 20 小時，俟硃砂完全沈澱後，吸取中層清澈水液，約 300ml 供試。
- (2)將吸取中層清澈水液後之沈澱底層，經 60℃ 乾燥 24 小時供試(2)。
- (3)取上述硃砂，加 250ml 去離子水，分別研磨 1 小時後，靜置 1 小時，返覆前述操作乙次，再加 70ml 去離子水，繼續研磨 1 小時，經靜置 1 小時後，再研磨 1 小時後，加 500ml 去離子水，攪拌 10 分鐘，靜置 30 秒後，吸取上層紅色浮游液約 13.5ml，再靜置約 20 小時，俟硃砂完全沈澱後，吸取中層清澈水液，約 300ml 供試。將吸取中層清澈水液後之沈澱底層，經 60℃ 乾燥 24 小時供試。
- (4)再依上述方法返覆操作五次，分取紅色浮游液，中層水液，沈澱底層之硃砂供測。

#### (二)重金屬測定方法

##### 1. 鉛、銅、鎘、鋅之定量：

- (1)儀器：

A. Microwave digester manual 301(Prolabo):

(a) 消化條件：<sup>(9)(10)</sup>

reagent 1: HCl 21ml speed 7

reagent 2: HNO<sub>3</sub> 7ml speed 7 休息 2 分鐘

reagent 3: Power 50% 10 分鐘

reagent 4: 休息 3 分鐘

reagent5:  $H_2O_2$  5ml speed 5 Power35%  
3分鐘

B. Model Z-6100 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer (Hitachi):

精稱檢體 1g 置於消化用之試管，放入消化器，依設定之消化條件，消化至澄清。另作一空白對照液，於 AA Spectrophotometer 測定後，並依檢量線求出檢體中鉛、銅、鎘、鋅之含量。

## 2. 砷、硒之定量：

### (1) 儀器：

A. Microwave digester manual 301 (Prolabo):

(a) 消化條件：<sup>(11)</sup>

reagent 1: HCl 21ml speed 7

reagent 2:  $HNO_3$  7ml Speed 7 休息 2 分鐘

reagent 3: Power 50% 10 分鐘

reagent 4: 休息 3 分鐘

reagent 5:  $H_2O_2$  5ml speed 5 Power 35%  
3分鐘

B. Model Z-6100 Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer (Hitachi)

C. Model HFS-2 Hydride Formation System (Hitachi)

### (2) 還原液之配製：<sup>(12)</sup>

A. 1% Sodium Borohydride Solution：以去離子水，溶解 Sodium Borohydride 10 g 及 Sodium hydroxide 1g 後，再加去離子水至 1 liter。

B. 5% Hydrochloric Acid：conc. hydrochloric acid 50 ml，加去離子水加至 1 liter。

### (3) 方法：

精稱檢體 1g 置於消化用之消化管，放入消化器中，依設定之消化條件，消化至澄清。另作一空白對照液，經由 HFS-2 Hydride Formation System 於 AA Spectrophotometer 測定後，並依檢量線求出檢體中砷、硒之含量。

## (三) 汞之定量：

### 1. 有機汞之測定：<sup>(13)(14)</sup>

#### (1) 儀器：

A. Model Z-8000 Polarized Zeeman Atomic

Absorption Spectrophotometer (Hitachi)

B. Atomic Vapor Accessory 440 (Instrumentation Laboratory)

### (2) 還原液之配製：

溶解 stannous chloride 4g，cadmium chloride 1.0g，cysteine 4g in 200ml sulfuric acid/ sodium chloride solution (sodium chloride 20.1 g and sulfuric acid 256 ml 加去離子水至 2 liter。

(3) Sodium hydroxide solution：溶解 sodium hydroxide 700 g 於去離子水，並加去離子水至 2 liter。

(4) 方法：精稱檢體 1g，置於 50 ml glass vial，加 1% NaCl (w/v) in hydrochloric acid 20 ml 及 4 ml benzene，以 horizontal shaker 振搖 30 分，離心 5 分 (at 6000 g)，benzene layer 移入另一 50 ml glass vial，此步驟重複以 benzene 4 ml，洗三次，合併 benzene layer 加 0.01M sodium thio-sulfate 5 ml，振搖 30 秒，另作一空白對照液，取水層，於測定時取 aqueous layer 4ml 加還原液 3 ml 及 sodium hydroxide solution 3ml，於 AA Spectrophotometer 測定後，並依檢量線求出檢體中有機汞之含量。

### 2. 砒砂中無機汞之測定：<sup>(15)</sup>

(1) Potentiometric Automatic titration AT-210 (KYOTO Electronics)

A. 電極：Metallic Electrode Type M-211  
Reference Electrode Type R-211

B. 方法：精稱檢體 0.3g，置錐形瓶中，加硫酸 10ml，與硝酸鉀 1.5g，加熱使溶，放冷，加水 50 ml，並加 1% 高錳酸鉀溶液至粉紅色，再滴加 2% 硫酸亞鐵至粉紅色消失後，用  $NH_4SCN$  (0.1 mol/l) 滴定。

### 3. 砒砂中硫化汞結合態汞及其他無機汞之測定：<sup>(16)(17)</sup>

(1) 儀器：Potentiometric Automatic titration AT-210 (KYOTO Electronics)

A. 電極：Metallic Electrode Type M-211  
Reference Electrode Type R-211

B. 方法：精稱檢體 1g，加 12 M ultra-pure  $\text{HNO}_3$  20ml，振搖 1 小時，於室溫放置過夜，離心，沈澱物再以 12 M ultra-pure  $\text{HNO}_3$  5ml 重複洗二次，合併  $\text{HNO}_3$  layer，沈澱層加 ss- $\text{Na}_2\text{S}$  solution 20ml，振搖 1 小時，於室溫放置過夜，離心，沈澱物再以 5ml ss- $\text{Na}_2\text{S}$  solution 重覆洗二次，合併  $\text{Na}_2\text{S}$  layer。  $\text{HNO}_3$  layer 及  $\text{Na}_2\text{S}$  layer 各以 B 方法滴定。

## 結 果

### 一、硃砂各品級原礦及辰砂中鉛、銅、鎘、鋅、砷、硒等重金屬含量

如表一所示，以辰砂及鏡面砂其測得之六種重金屬含量較低。另三種中以黃豆品級所含之鉛含量較高，其他重金屬含量並無顯著之差異，而另兩者之間，所測試之六種重金屬並無顯著之差異，辰砂為人工合成非天然產者，故一般共存之礦物類金屬較少，依測試結果，鏡面砂似與外觀分類相符，含較少共存之礦物類金屬。

### 二、各品級硃砂所含總汞量，有機汞，硫化汞結合態之汞及其他無機汞之含量

各品級硃砂所含各結合態之汞及總汞量，如表二所示，其中有機態汞均未檢出，其他無機態汞以電位差滴定法測定亦未檢出，另硫化汞結合態汞之測定，以王水消化，因會產生黑色顆粒，改以滴定法，可得澄清溶液，以電位差滴定法測定，其各種硃砂之含汞量界於 97% 至 100%，除綠豆品級之硃砂，含汞量稍低外，其他並無顯著之差異。總汞量之測定與硫化汞結合態汞之前處理方式不同。兩者間稍有差異，但各測定值大致有平行關係。

### 三、硃砂水飛炮製前後硫化汞結合態汞之含量變化

硃砂、辰砂經三種水飛炮製前後，其硫化汞結合態之汞含量，如表三所示，硃砂、辰砂

各方法間之各階段檢體，其含量似無顯著差異，又人工研磨水飛其上層浮游液及中層水洗液帶走之硫化汞亦相當有限，另就硃砂及辰砂之三種水飛炮製後硫化汞結合態之汞含量與原礦比較觀之，以各方法水飛並沒有提高其硫化汞之含量。

### 四、硃砂水飛炮製前後其鉛、銅、鎘、鋅、砷、硒等重金屬之含量變化

#### (一)鉛含量之變化：

黃豆品級硃砂經球磨法，高速粉碎法，人工研磨法，其各階段水洗後，各硃砂之鉛含量如表四-1 所示，就各品級硃砂其各水飛法各階段之硃砂鉛含量觀之，並無顯著差異，其中球磨法第四次水洗之鉛含量幾為各階段硃砂之四倍，辰砂之兩種機械式水飛，其各階段水洗硃砂之鉛含量，如表四-1 所示，並無顯著減少之差異。另外人工研磨法，所取之最上層浮游液，中層之水洗液與水洗後之硃砂及其第一次研磨之最底層沈澱層，其鉛含量如表四-2 所示，各上層及中層水洗液所能帶走之鉛含量仍很有限，對整體之大量檢體，幾無影響。

#### (二)銅含量之變化

黃豆品級硃砂經三種水飛炮製，其各階段經水洗後，各硃砂之銅含量如表五-1 所示，其中除高速粉碎法第一次水洗後硃砂之銅含量測定值，其 C.V. 值較高，達 57.88% 外，就其他測定值而言，三種水飛炮製各別及相互間並無顯著減少。辰砂之兩種機械式水飛，其各階段水洗後之硃砂其銅含量如表五-1，所示，兩種方法之各階段硃砂均有較原礦高之現象，其中高速粉碎法有增加一倍，甚至第一次水洗後增加二倍之現象，此兩者水飛之硃砂係委託不同業者炮製，是否因水飛之水或其他因素，存在少許之銅污染所致。黃豆品級硃砂經人工水飛炮製，其各階段經水洗後之硃砂與水洗液等之含銅量如表五-2 所示，各階段水洗液能帶走之銅含量很有限。

#### (三)鎘含量之變化

黃豆品級硃砂經三種水飛炮製，其各階段經水洗後，各硃砂之鎘含量如表六-1 所示，球

磨法之各硃砂之鎘含量與原礦所含相同，並無減少之情形，而高速粉碎法及人工水飛法卻有增加約5ppm之現象。辰砂之兩種機械式水飛，其各階段水洗後之硃砂其鎘含量如表六-1所示，似與原礦無顯著差異。黃豆品級硃砂經人工水飛炮製，其各階段經水洗後之硃砂與水洗液等之含鎘量如表六-2所示，其水洗液帶走之鎘仍屬有限。

#### 四 鋅含量之變化

黃豆品級硃砂經三種水飛炮製，其各階段經水洗後，各硃砂之鋅含量如表七-1所示，其中除高速粉碎法第一次水洗後硃砂之銅含量測定值，其CV值較高，達49.50%外，就其他測定值而言，三種水飛炮製各別及相互間非無顯著減少及差異。辰砂之兩種機械式水飛，其各階段水洗後之硃砂其鋅含量，如表七-1，所示，除球磨法之第一次水洗後及高速粉碎法於甘草水浸漬後，有少許檢出外，其餘均未檢出。黃豆品級硃砂經人工水飛炮製，其各階段初水洗後之硃砂與水洗液等之含鋅量如表七-2所示，各階段水洗液之含鋅見亦很有限。

#### 五 硒含量之變化

黃豆品級硃砂經三種水飛炮製，其各階段經水洗後，各硃砂之硒含量如表八-1所示，其

中球磨法，高速粉碎法分別約有3.6至11.2ppm及2.8至13.0ppm之增加現象，而人工水飛部份，有部份減少，但就整體數值而言，似無顯著減少。

辰砂之兩種機械式水飛，其各階段水洗後之硃砂其硒含量如表八-1，所示，就整體而言，各檢出量與原礦並無顯著差異，黃豆品級硃砂經人工水飛炮製，其各階段經水洗後之硃砂與水洗液等之含硒量如表八-2所示，其中中層之水洗液幾無檢出，上層雖有少數檢出，但由水洗之洗液帶走者，仍屬有限。

#### 六 砷含量之變化

黃豆品級硃砂經三種水飛炮製，其各階段經水洗後，各硃砂之砷含量如表九-1所示，三者就砷含量於水洗之後階段似有減半之趨勢，惟因原礦其含量原本就很低，若含量高，是否水洗有該等效果，仍有待探討必要。

但另觀辰砂之兩種機械式水飛，其各階段水洗後之硃砂其砷含量如表九-1，所示，並無減少之趨勢。黃豆品級硃砂經人工水飛炮製，其各階段經水洗後之硃砂與水洗液等之含砷量如表九-2所示，其水洗之洗液帶走者，可能因含量低，而似有其效果。

## 討 論

表一 硃砂各品級原礦及辰砂中鉛、銅、鎘、鋅、砷、硒含量 (ppm)

	鉛	銅	鎘	鋅	砷	硒
玉米砂	29.0 ± 0.71	7.99 ± 0	7.24 ± 0.43	254.82 ± 1.58	1.54 ± 0.02	25.86 ± 0.37
綠豆砂	37.23 ± 0.43	12.5 ± 0.5	8.99 ± 0	126.67 ± 0.43	1.40 ± 0.03	29.73 ± 0.65
鏡面砂	7.75 ± 1.09	6.00 ± 0	4.25 ± 0.43	N.D.	0.14 ± 0.01	30.33 ± 0.17
黃豆砂	108.52 ± 0.98	26.88 ± 0	10.75 ± 0	201.38 ± 0.00	1.64 ± 0.05	26.92 ± 0.55
辰砂	23.42 ± 1.89	6.90 ± 0	0.99 ± 0	N.D.	0.41 ± 0.03	1.58 ± 0.11

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

表二 硃砂各品級原礦及辰砂中各類汞之含量百分比 (%)

	有機汞	無機汞	硫化汞	總汞量
玉米砂	N.D.	N.D.	100.35	99.33
綠豆砂	N.D.	N.D.	96.97	95.28
鏡面砂	N.D.	N.D.	98.07	99.69
黃豆砂	N.D.	N.D.	98.36	96.44
辰砂	N.D.	N.D.	100.01	99.86

Data presented as percentage (%). N.D.= None determined.

表三 黃豆品級硃砂、辰砂經不同水飛炮製前後硫化汞結合態汞之含量(%)

	黃豆品級硃砂			辰砂		黃豆品級硃砂		
	球磨法	高速粉碎法	人工水飛	球磨法	高速粉碎法	上層	中層	下層
原礦	96.44	96.44	96.44	99.86	99.86	96.44	96.44	96.44
甘草水浸	-	95.07	-	-	98.46	-	-	-
高速粉碎	-	95.02	-	-	98.79	-	-	-
1st	95.14	95.23	95.70	99.59	96.17	2.27	N.D.	95.70
2nd	96.04	97.95	98.25	100.58	97.42	1.20	N.D.	98.25
3rd	96.10	97.97	95.65	100.13	101.65	1.48	N.D.	95.65
4th	95.98	95.64	96.47	100.88	101.58	1.20	N.D.	96.47
5th	97.20	95.48	95.35	100.78	97.44	1.32	N.D.	95.35
6th	97.36	95.20	97.94	101.48	100.19	2.38	N.D.	97.94
7th	96.86	95.47	95.41	101.33	100.17	1.78	N.D.	95.41
8th	96.53	96.51	95.12	99.41	96.15	1.66	N.D.	95.12
9th	97.55	95.62	96.26	100.63	100.33	-	-	-
10th	97.10	97.69	-	100.26	99.07	-	-	-
11th	-	96.65	-	100.44	101.71	-	-	-
12th	-	96.18	-	-	99.77	-	-	-
粉碎	-	97.91	-	-	100.66	-	-	-

Data presented as percentage (%). N.D.= None determined.

表四-1 黃豆品級硃砂、辰砂經不同水飛炮製前後鉛之含量(ppm)

	黃豆品級硃砂			辰砂	
	球磨法	高速粉碎法	人工水飛	球磨法	高速粉碎法
原礦	108.52 ± 0.98	108.52 ± 0.98	108.52 ± 0.98	23.42 ± 1.89	23.42 ± 1.89
甘草水浸	-	88.87 ± 5.59	-	-	11.46 ± 0.46
高速粉碎	-	91.81 ± 3.76	-	-	24.24 ± 1.27
1st	118.50 ± 1.17	95.24 ± 6.20	104.04 ± 1.52	16.56 ± 2.18	24.47 ± 1.44
2nd	108.09 ± 1.48	97.13 ± 3.87	108.75 ± 0.97	42.02 ± 1.47	24.39 ± 1.11
3rd	118.71 ± 0.97	76.57 ± 5.75	108.23 ± 0.33	15.08 ± 1.28	23.47 ± 2.46
4th	439.34 ± 2.99	89.66 ± 2.51	91.12 ± 1.07	15.22 ± 0.78	27.04 ± 1.18
5th	113.66 ± 2.66	77.44 ± 5.43	107.68 ± 0.81	14.28 ± 1.05	25.43 ± 0.42
6th	102.75 ± 1.14	88.02 ± 3.80	104.09 ± 2.03	15.78 ± 1.39	22.67 ± 0.70
7th	114.70 ± 1.60	97.62 ± 5.68	105.59 ± 0.00	14.50 ± 1.83	26.72 ± 1.03
8th	126.61 ± 1.65	88.93 ± 3.84	-	18.32 ± 0.40	24.78 ± 1.46
9th	114.04 ± 0.41	95.33 ± 3.87	-	14.51 ± 0.79	22.78 ± 1.21
10th	106.92 ± 0.79	97.31 ± 2.70	-	16.28 ± 1.88	23.57 ± 1.44
11th	-	90.36 ± 2.69	-	-	22.99 ± 2.13
12th	-	83.35 ± 2.13	-	-	25.07 ± 1.26
粉碎	-	118.10 ± 2.72	-	-	26.54 ± 1.55

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

表四-2 黃豆品級硃砂經人工水飛之各階段水洗液及中間製品之鉛含量 (ppm)

	黃豆品級硃砂		
	上層	中層	下層 (硃砂)
原礦	108.52 ± 0.98	108.52 ± 0.98	108.52 ± 0.98
1st	20.87 ± 1.78	17.45 ± 1.49	104.04 ± 1.52
2nd	15.56 ± 0.94	16.76 ± 1.78	108.75 ± 0.97
3rd	14.57 ± 1.28	19.16 ± 0.97	108.23 ± 0.33
4th	15.60 ± 0.47	22.24 ± 0.59	91.12 ± 1.07
5th	13.39 ± 0.97	16.42 ± 1.68	107.68 ± 0.81
6th	12.07 ± 1.29	15.40 ± 0.59	104.09 ± 2.03
7th	9.11 ± 1.02	15.74 ± 0.68	105.59 ± 0.00
沈澱層	-	-	104.48 ± 1.45

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

表五-1 黃豆品級硃砂、辰砂經不同水飛炮製前後銅之含量 (ppm)

	黃豆品級硃砂			辰砂	
	球磨法	高速粉碎法	人工水飛	球磨法	高速粉碎法
原礦	26.88 ± 0.49	26.88 ± 0.49	26.88 ± 0.49	6.90 ± 0.00	6.90 ± 0.00
甘草水浸	-	21.98 ± 0.42	-	-	6.76 ± 0.24
高速粉碎	-	21.98 ± 0.33	-	-	12.00 ± 0.42
1st	27.48 ± 0.41	16.58 ± 9.58	21.68 ± 0.44	7.31 ± 0.49	18.23 ± 0.00
2nd	27.89 ± 0.43	22.14 ± 0.41	21.85 ± 0.30	9.95 ± 0.00	12.69 ± 0.43
3rd	27.73 ± 0.49	21.70 ± 0.43	21.68 ± 0.38	10.38 ± 0.49	14.08 ± 0.43
4th	28.13 ± 0.00	22.35 ± 0.69	17.87 ± 0.28	9.84 ± 0.47	13.28 ± 0.42
5th	27.71 ± 0.47	21.78 ± 0.48	20.35 ± 0.95	9.68 ± 0.00	14.53 ± 0.00
6th	27.79 ± 0.40	22.78 ± 0.42	19.30 ± 0.61	10.36 ± 0.49	13.55 ± 0.43
7th	28.25 ± 0.69	23.49 ± 0.69	20.76 ± 0.24	9.98 ± 0.48	14.19 ± 0.67
8th	26.97 ± 0.46	22.60 ± 0.69	19.87 ± 0.37	10.20 ± 0.00	14.82 ± 0.42
9th	27.74 ± 0.41	23.59 ± 0.00		10.46 ± 0.00	14.86 ± 0.00
10th		22.80 ± 0.41		10.32 ± 0.40	13.95 ± 0.48
11th	-	22.77 ± 0.48		-	15.16 ± 0.49
12th	-	23.36 ± 0.43		-	15.89 ± 0.00
粉碎	-	22.34 ± 0.48		-	15.73 ± 1.70

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

表五-2 黃豆品級硃砂經人工水飛之各階段水洗液及中間製品之銅含量 (ppm)

	黃豆品級硃砂		
	上層	中層	下層 (硃砂)
原礦			
1st	26.88 ± 0.49	26.88 ± 0.49	26.88 ± 0.49
2nd	5.37 ± 0.49	5.47 ± 0.00	21.85 ± 0.30
3rd	4.94 ± 0.45	5.47 ± 0.00	21.68 ± 0.38
4th	5.20 ± 0.47	6.50 ± 0.59	17.87 ± 0.28
5th	4.53 ± 0.37	5.47 ± 0.00	20.35 ± 0.95
6th	3.89 ± 0.00	5.13 ± 0.59	19.30 ± 0.61
7th	3.61 ± 0.30	6.50 ± 0.59	20.76 ± 0.24
沈澱層	-	-	19.87 ± 0.37

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

表六-1 黃豆品級硃砂、辰砂經不同水飛炮製前後鎊之含量 ( ppm )

	黃豆品級硃砂			辰砂	
	球磨法	高速粉碎法	人工水飛	球磨法	高速粉碎法
原礦	10.75 ± 0.00	10.75 ± 0.00	10.75 ± 0.00	0.99 ± 0.00	0.99 ± 0.00
甘草水浸	-	15.46 ± 0.00	-	-	0.69 ± 0.24
高速粉碎	-	15.42 ± 0.00	-	-	0.98 ± 0.00
1st	10.51 ± 0.00	17.15 ± 2.92	14.71 ± 0.27	0.97 ± 0.00	0.96 ± 0.00
2nd	10.61 ± 0.43	15.71 ± 0.48	15.66 ± 0.30	0.99 ± 0.00	1.00 ± 0.00
3rd	10.46 ± 0.42	15.55 ± 0.00	15.60 ± 0.38	0.99 ± 0.00	1.24 ± 0.43
4th	11.88 ± 0.42	15.49 ± 0.00	13.20 ± 0.32	0.94 ± 0.00	1.21 ± 0.42
5th	10.80 ± 0.47	15.83 ± 0.48	15.40 ± 0.00	0.97 ± 0.00	1.70 ± 0.42
6th	11.21 ± 0.00	16.39 ± 0.42	15.09 ± 0.20	0.99 ± 0.00	0.99 ± 0.00
7th	10.71 ± 0.00	16.21 ± 0.49	15.40 ± 0.00	1.19 ± 0.41	0.95 ± 0.00
8th	10.97 ± 0.00	16.46 ± 0.43	14.21 ± 0.31	1.16 ± 0.40	1.46 ± 0.49
9th	10.43 ± 0.00	15.98 ± 0.00	-	0.95 ± 0.00	1.73 ± 0.43
10th	10.76 ± 0.41	15.99 ± 0.48	-	0.92 ± 0.00	1.44 ± 0.48
11th	-	16.47 ± 0.43	-	-	0.95 ± 0.00
12th	-	15.92 ± 0.41	-	-	1.46 ± 0.49
粉碎	-	-	-	-	±

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

表六-2 黃豆品級硃砂經人工水飛之各階段水洗液及中間製品之鎊含量 ( ppm )

	黃豆品級硃砂		
	上層	中層	下層 ( 硃砂 )
原礦	10.75 ± 0.00	10.75 ± 0.00	10.75 ± 0.00
1st	1.37 ± 0.00	1.03 ± 0.59	14.71 ± 0.27
2nd	1.13 ± 0.00	1.37 ± 0.00	15.66 ± 0.30
3rd	0.78 ± 0.45	1.37 ± 0.00	15.60 ± 0.38
4th	0.95 ± 0.00	1.03 ± 0.59	13.20 ± 0.32
5th	0.86 ± 0.00	1.37 ± 0.00	15.40 ± 0.00
6th	0.78 ± 0.00	1.03 ± 0.59	15.09 ± 0.20
7th	0.69 ± 0.00	1.03 ± 0.59	15.40 ± 0.00
沈澱層	-	-	14.21 ± 0.31

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

表七-1 黃豆品級硃砂、辰砂經不同水飛炮製前後鋅之含量 ( ppm )

	黃豆品級硃砂			辰砂	
	球磨法	高速粉碎法	人工水飛	球磨法	高速粉碎法
原礦	201.38 ± 0.00	201.38 ± 0.00	201.38 ± 0.00	N.D.	N.D.
甘草水浸	-	196.09 ± 0.97	-	N.D.	1.10 ± 0.00
高速粉碎	-	198.31 ± 0.80	-	N.D.	N.D.
1st	210.48 ± 0.41	155.75 ± 77.13	167.05 ± 0.80	3.41 ± 0.45	N.D.
2nd	230.75 ± 0.43	200.45 ± 0.82	184.80 ± 0.34	N.D.	N.D.
3rd	207.25 ± 0.69	199.79 ± 0.43	185.65 ± 0.93	N.D.	N.D.
4th	244.88 ± 0.48	203.12 ± 0.00	159.70 ± 0.46	N.D.	N.D.
5th	200.54 ± 0.47	199.15 ± 0.80	175.47 ± 0.67	N.D.	N.D.
6th	200.82 ± 1.14	196.18 ± 1.07	163.85 ± 0.61	N.D.	N.D.
7th	200.90 ± 0.42	200.62 ± 1.20	175.57 ± 0.24	N.D.	N.D.
8th	192.65 ± 0.40	196.03 ± 0.85	160.77 ± 0.31	N.D.	N.D.
9th	190.61 ± 1.77	193.85 ± 0.81	-	N.D.	N.D.
10th	184.89 ± 0.79	192.03 ± 0.78	-	N.D.	N.D.
11th	-	191.86 ± 1.37	-	N.D.	N.D.
12th	-	192.26 ± 0.49	-	N.D.	N.D.
粉碎	-	194.13 ± 0.79	-	N.D.	N.D.

Mean ± SD. N.D.= None determined.

表七-2 黃豆品級硃砂經人工水飛之各階段水洗液及中間製品之鋅含量 ( ppm )

	黃豆品級硃砂		
	上層	中層	下層 ( 硃砂 )
原礦	201.38 ± 0.00	201.38 ± 0.00	201.38 ± 0.00
1st	8.21 ± 0.00	11.97 ± 0.59	167.05 ± 0.80
2nd	7.36 ± 0.57	4.11 ± 0.00	184.80 ± 0.34
3rd	7.29 ± 0.00	10.95 ± 0.00	185.65 ± 0.93
4th	8.51 ± 0.00	8.21 ± 0.00	159.70 ± 0.46
5th	6.04 ± 0.00	0.00 ± 0.00	175.47 ± 0.67
6th	3.89 ± 0.00	10.61 ± 0.59	163.85 ± 0.61
7th	7.56 ± 0.00	11.29 ± 0.59	175.57 ± 0.24
沈澱層	-	-	160.77 ± 0.31

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

表八-1 黃豆品級硃砂、辰砂經不同水飛炮製前後硒之含量 ( ppm )

	黃豆品級硃砂			辰砂	
	球磨法	高速粉碎法	人工水飛	球磨法	高速粉碎法
原礦	26.36 ± 0.54	26.36 ± 0.54	26.36 ± 0.54	1.67 ± 0.11	1.67 ± 0.11
甘草水浸	-	29.14 ± 0.48	-	-	0.97 ± 0.02
高速粉碎	-	38.60 ± 0.35	-	-	1.77 ± 0.06
1st	34.90 ± 0.31	34.16 ± 0.49	22.90 ± 0.24	2.58 ± 0.15	1.44 ± 0.02
2nd	37.57 ± 0.30	37.88 ± 0.21	25.79 ± 0.26	2.18 ± 0.09	1.49 ± 0.07
3rd	35.19 ± 0.37	39.40 ± 0.33	27.84 ± 0.19	2.11 ± 0.12	1.46 ± 0.04
4th	34.87 ± 0.56	34.66 ± 0.43	22.53 ± 0.15	1.24 ± 0.02	1.40 ± 0.06
5th	36.77 ± 0.32	33.79 ± 0.22	20.72 ± 0.19	1.29 ± 0.08	1.29 ± 0.06
6th	30.63 ± 0.62	33.15 ± 0.26	16.54 ± 0.12	1.36 ± 0.02	1.30 ± 0.07
7th	33.53 ± 0.37	33.01 ± 0.24	19.46 ± 0.20	1.55 ± 0.09	1.28 ± 0.07
8th	29.97 ± 0.45	34.64 ± 0.40	16.20 ± 0.14	1.28 ± 0.04	1.24 ± 0.05
9th	34.52 ± 0.31	37.47 ± 0.24	1.50	3.86	1.24 ± 0.06
10th	35.95 ± 0.28	36.08 ± 0.37	-	1.05 ± 0.04	1.14 ± 0.04
11th	-	37.07 ± 0.48	-	-	1.19 ± 0.03
12th	-	37.84 ± 0.33	-	-	1.13 ± 0.03
粉碎	-	35.99 ± 1.07	-	-	1.29 ± 0.08

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

表八-2、黃豆品級硃砂經人工水飛之各階段水洗液及中間製品之硒含量 ( ppm )

	黃豆品級硃砂		
	上層	中層	下層 ( 硃砂 )
原礦	26.92 ± 0.55	26.92 ± 0.55	26.92 ± 0.55
1st	13.45 ± 0.63	0.01 ± 0.01	22.90 ± 0.24
2nd	5.49 ± 0.43	0.01 ± 0.01	25.79 ± 0.26
3rd	3.61 ± 0.44	0.01 ± 0.01	27.84 ± 0.19
4th	3.61 ± 0.22	0.01 ± 0.00	22.53 ± 0.15
5th	4.30 ± 0.21	0.01 ± 0.01	20.72 ± 0.19
6th	3.89 ± 0.21	0.01 ± 0.01	16.54 ± 0.12
7th	4.12 ± 0.14	0.00 ± 0.00	19.46 ± 0.20
沈澱層	-	-	16.20 ± 0.14

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

表九-1 黃豆品級硃砂、辰砂經不同水飛炮製前後砷之含量 ( ppm )

	黃豆品級硃砂			辰砂	
	球磨法	高速粉碎法	人工水飛	球磨法	高速粉碎法
原礦	1.67 ± 0.05	1.67 ± 0.08	1.67 ± 0.05	0.42 ± 0.03	0.42 ± 0.03
甘草水浸	-	1.00 ± 0.03	-	-	0.31 ± 0.07
高速粉碎	-	1.04 ± 0.05	-	-	0.29 ± 0.03
1st	1.42 ± 0.09	1.17 ± 0.06	1.05 ± 0.03	0.34 ± 0.04	0.31 ± 0.04
2nd	1.02 ± 0.04	1.19 ± 0.08	1.16 ± 0.03	0.35 ± 0.03	0.11 ± 0.01
3rd	1.18 ± 0.08	1.39 ± 0.04	1.19 ± 0.03	0.35 ± 0.03	0.19 ± 0.05
4th	0.88 ± 0.06	1.02 ± 0.02	1.07 ± 0.02	0.30 ± 0.04	0.25 ± 0.03
5th	0.85 ± 0.01	1.01 ± 0.04	0.94 ± 0.01	0.22 ± 0.03	0.34 ± 0.04
6th	0.73 ± 0.02	1.03 ± 0.05	0.81 ± 0.02	0.40 ± 0.05	0.27 ± 0.03
7th	0.80 ± 0.01	0.91 ± 0.01	0.72 ± 0.02	0.07 ± 0.01	0.24 ± 0.02
8th	0.83 ± 0.01	0.94 ± 0.02	±	0.32 ± 0.02	0.28 ± 0.01
9th	0.72 ± 0.05	0.67 ± 0.05	±	0.23 ± 0.02	0.32 ± 0.05
10th	0.81 ± 0.03	0.99 ± 0.08	±	0.32 ± 0.03	0.30 ± 0.03
11th	-	1.27 ± 0.07	-	-	0.28 ± 0.04
12th	-	0.79 ± 0.03	-	-	0.29 ± 0.04
粉碎	-	0.87 ± 0.04	-	-	0.46 ± 0.04

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

表九-2 黃豆品級硃砂經人工水飛之各階段水洗液及中間製品之砷含量 ( ppm )

	黃豆品級硃砂		
	上層	中層	下層 ( 硃砂 )
原礦	1.67 ± 0.05	1.67 ± 0.05	1.67 ± 0.05
1st	0.26 ± 0.03	0.00 ± 0.00	1.05 ± 0.03
2nd	0.24 ± 0.01	1.15 ± 0.01	1.16 ± 0.03
3rd	0.17 ± 0.01	1.30 ± 0.03	1.19 ± 0.04
4th	0.26 ± 0.02	1.56 ± 0.03	1.19 ± 0.03
5th	0.12 ± 0.02	1.15 ± 0.02	1.07 ± 0.02
6th	0.18 ± 0.02	1.60 ± 0.04	0.94 ± 0.01
7th	0.17 ± 0.00	1.93 ± 0.05	0.81 ± 0.02
沈澱層	-	-	0.72 ± 0.02

Data presented as Mean ± SD. N.D.= None determined.

辰砂及鏡面砂其測得之六種重金屬含量較低。另三種中以黃豆品級所含之鉛含量較高，其他重金屬含量並無顯著之差異，而另兩者之間，所測試之六種重金屬並無顯著之差異，辰砂為人工合成非天然產者，故一般共存之礦物類金屬較少，依測試結果，鏡面砂似與外觀分類相符，含較少共存之礦物類金屬。

前述各品級硃砂之重金屬含量以黃豆品級者含量較高，鏡面砂，辰砂較低，為便於觀察及辰砂比鏡面砂較易取得且價廉，故水飛炮製採此二種檢體，分別以球磨法，高速粉碎法，人工研磨法予以水飛，前二者於每次水洗後，

均取樣分別測定。至於人工研磨者，除採取水洗後之硃砂外，亦分別採取每次研磨後，浮在最上層之浮游液及中層之水洗液，以及第一次研磨後之最底層之沈澱層硃砂予以測定其鉛，銅，鎳，鋅，硒，砷等六種重金屬含量，以探討其理化。

黃豆品級硃砂經球磨法，高速粉碎法，人工研磨法，其各階段水洗後，各硃砂之鉛含量並無顯著差異，其中球磨法第四次水洗之鉛含量幾為各階段硃砂之四倍，經探討多點取樣分析結果並非因取樣不均所導致之差異，故推測其可能為取樣至乾燥過程後或許受污染所致。

黃豆品級硃砂經三種水飛炮製，其各階段經水洗後，各硃砂之銅含量，除高速粉碎法第一次水洗後硃砂之銅含量測定值，其C.V.值較高，其他測定值而言，三種水飛炮製各別及相互間並無顯著減少及差異。辰砂之兩種機械式水飛，其各階段水洗後之硃砂其銅含量，兩種方法之各階段硃砂均有較原礦高之現象，其中高速粉碎法有增加一倍，甚至第一次水洗後增加二倍之現象，此兩者水飛之硃砂係委託不同業者炮製，是否因水飛之水或其他因素，存在少許之銅污染所致。

黃豆品級硃砂經三種水飛炮製，其各階段經水洗後，球磨法之各硃砂之銅含量與原礦所含相同，並無減少之情形，而高速粉碎法及人工水飛法卻有增加約5ppm之現象，其可能係因製作過程之污染所致。

黃豆品級硃砂經三種水飛炮製，其各階段經水洗後，三者就砷含量於水洗之後階段似有減半之趨勢，惟因原礦其含量原本就很低，若含量高，是否水洗有該等效果，仍有待探討必要。

硃砂之商品品級，就其鉛、鎘、銅、鋅、砷、硒等六種重金屬含量而言，以鏡面砂，辰砂之含量低於一般之綠豆，玉米，黃豆等品級之硃砂。

硃砂以球磨法，高速粉碎法，人工研磨法等三種水飛炮製，其鉛、鎘、銅、鋅、砷、硒等六種重金屬含量並無顯著減少且方法間並無差異。

硃砂經球磨法，高速粉碎法，人工研磨法等三種水飛炮製，就其硫化汞結合態汞含量並無提高之趨勢。

就共存之有害重金屬而言，硃砂之選用宜選擇原礦無其他共存礦物性污染之原礦，另其亞急性，慢性急性毒性有再進一步探討之必要。

## 參考文獻

1. 明·李時珍：本草綱目，國立中國醫藥研究所，台北1981；pp.301。
2. 中國方藥學，啓業書局，1985；p780。
3. 謝伯舟、謝王昭、劉宜祝、劉芳淑、鄭建
4. 詒：臺灣地區市售小兒驚風散類製劑中鉛、汞含量之調查研究。藥物食品調查研究年報1983；109-114。
4. Yeoh TS, Lee LS, Lee AS. Gastrointestinal absorption of mercury following oral administration of Cinnabar in a traditional Chinese medicine. *Asia Pacific Journal of Pharmacology* 1989; 69-73.
5. 宋志剛、楊艷榮、周發堯：朱砂炮製法改進的體會。時珍國藥研究，1994；5(2)：30。
6. 趙金英、田永慶、呂玉鳳：朱砂炮製方法的改進。中草藥，1996；27(1)：58。
7. 徐敏友：朱砂的歷代炮製方法。中藥材，1999；22(2)：71-72。
8. 高天愛、朱天琪：朱砂不同炮制方法研究。中成藥研究1985；7：20-21。
9. 李興國：朱砂炮制工藝的初步研究。中醫藥研究1988；4：10-13。
10. Wong MK, Koh LL. Mercury, Lead, and Other Heavy Metals in Chinese Medicines. *Biol Trace Element Res* 1985; 10:91-97.
11. Arnold K. Extraction of Geological Materials With Mineral Acids for the Determination of Arsenic, Antimony, Bismuth and Selenium by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Analyst* 1989; 114: 126.
12. Instruction manual for model HFS-2 hydride formation system, Hitachi pp.3-1.
13. Macro F. Determination of Trace Amounts of Organic and Inorganic Mercury in Biological Materials by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Organic Mercury Speciation by Gas Chromatography. *Anal Chem.* 1987; 116-118.
14. Wigfield DC. Daniels RS. The observation of unusually large blank values in the cold-vapor atomic absorption analysis for total mercury. *J Analytical Toxicol.* 1988; 12(2): 94-97.
15. Mizukawa K. Tseng IM. Ôtsuka N. Quantitative electron microscopic analysis of postnatal development of zinc-positive nerve endings in the rat amygdala using Timm's sulphide silver technique. *Develop Brain Res.* 1989; 50(2):197-

- 203.
16. 田南卉、楊國紅：原子吸收分光光度法測定炮製朱砂中可溶性汞含量。藥物分析雜誌，1995；15(1)：27-30.
17. 楊國紅、田南卉：炮制對朱砂中遊離汞的影響。中國中藥雜誌1995；20(3)：156-157.
-

# Changes of Heavy Metal Contents of Different Preparations of Cinnabar

Ching-Ming Hu, Wen-Chuan Hsieh,  
Ming-Tsuen Hsieh, Wen-Huang Peng

Institute of Chinese Pharmaceutical Sciences, China Medical University

## ABSTRACT

In this study, we detected the contents of Pb, Cu, Cd, Zn, As, and Se in four different types of morphology of natural Cinnabar (Mirror Cinnabar (MC)), Corn Cinnabar(CC), Soybean Cinnabar(SC), Gram Cinnabar(GC) using AA. The lowest amounts of heavy metals is the SC. Therefore, We detected the contents of Pb, Cu, Cd, Zn, As, and Se in different preparations of SC using AA. SC had the lowest contents of Pb, Cu, Cd, Zn, As, and Se. The contents of Pb, Cu, Cd, Zn, As and Se in the different preparations of SC had no significant differences. The amount of Hg conjugated with HgS was not elevated in the different preparations of SC. Neither organic nor inorganic Hg was detected. The distribution level of pure Hg in the different preparations of SC ranged from 95.3% to 99.9%. These results suggest that SC contained the lowest amount of heavy metals. The amount of heavy metals in the water suspension of SC was not different from the other forms of SC. Thus, SC may be the best specimen for clinical use in Traditional Chinese Medicine.

**Key words:** Cinnabar, preparation, heavy metal

---

received: 08/13/2001

accepted: 11/21/2001

reprint requests: Wen-Chuan Hsieh

address: Institute of Chinese Pharmaceutical Sciences,  
China Medical University  
91,Hsueh-Shih Rd, Taichung,  
Taiwan, R.O.C.

Tel: +886-4-22053366 ext. 1702, 1805

Fax: +886-(0943)272017