

安徽特色中药材的硫熏状况调查分析*

葛梦梦, 俞婷婷, 丁 红, 张 敏, 郭雨晴, 欧金梅[△]

(安徽中医药大学药学院, 安徽 合肥 230012)

摘要: 目的 考察安徽市场特色中药材的二氧化硫残留情况。方法 收集了安徽亳州药材市场、合肥药店及医院样品共 43 份, 采用 2015 版药典规定的酸碱滴定法检测样品中二氧化硫的含量。结果 根据药典规定, 除山药、粉葛、天麻、天花粉、白芍、白术含硫量 $\leq 400\text{mg/kg}$, 其它药材含硫量 $\leq 150\text{mg/kg}$ 为符合标准, 亳州市场、药店、医院中药材样品二氧化硫测定情况分别为 4 种, 5 种, 3 种药材超标。结论 当前市场上中药材的二氧化硫残留量超标的问题仍然存在, 有关部门应制定专项检查规定, 以保证中药材的用药安全。

关键词: 中药材; 二氧化硫; 酸碱滴定; 安全性

中图分类号: R284.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2723(2016)05-0028-04

DOI: 10.19288/j.cnki.issn.1000-2723.2016.05.007

硫磺熏蒸中药材是我国中药材的传统加工方法, 通过适量的硫磺熏蒸, 可以达到防虫、防潮、延长药材储存时间的目的^[1-2]。但硫磺燃烧后产生的二氧化硫, 极容易残留在药材当中, 很多中药材经硫磺熏蒸后其主要有效成分会大大降低^[3-7], 有害重金属含量明显增加^[8-10], 甚至在人体内转化为致癌物亚硝胺^[11]。杨智海^[12]、郭婕^[13]等研究表明, 人体服用硫熏的中药材会刺激呼吸道黏膜, 引起气管炎、支气管炎等呼吸道疾病和肝脏损伤, 还可导致神经系统 DNA 损伤。因此, 国家食品药品监督管理局在 2004 年就专门下文, 禁止使用硫磺熏制中药材。

安徽特色中药资源丰富, 沿用历史悠久。凤丹、宣木瓜、滁菊、亳芍等均为安徽地道药材, 在市场上具有举足轻重的作用。中药材加工过程的规范直接影响了中药材的质量和用药安全, 为考察安徽特色中药材是否存在硫熏情况, 课题组通过市场调查、样品检测(采用 2015 版药典规定的酸碱滴定方法^[14]), 对市场常见安徽特色中药材的二氧化硫残留情况进行分析。

1 材料

1.1 仪器

1L 两颈圆底烧瓶, 竖式回流冷凝管, 带刻度分

液漏斗(玻璃仪器照药典标准定做)2, 99.999%高纯氮气(合肥恒兴气体公司), 25ML 碱式滴定管, 电热套(KDM 合肥精科仪器)磁力搅拌器(DF-101B, 巩义市予华仪器有限责任公司)

1.2 样品

购买的白术、丹皮、花粉、天麻、亳菊、山药、茯苓、白芍、白芷、葛根、贡菊、百合、枸杞、薏仁、桔梗, 均经过安徽中医药大学欧金梅副教授鉴定。

1.3 试剂

30%盐酸(上海中试化工总公司), 亚硫酸钠(纯度大于 99.0%, 烟台市双双化工有限公司), 30%过氧化氢(西陇化工股份有限公司), 氢氧化钠(上海苏懿化学试剂有限公司), 去离子水(自制)。

2 实验原理及方法

2.1 实验原理

本方法系将中药材以蒸馏法进行处理, 样品中的亚硫酸盐系列物质加酸处理后转化为二氧化硫后, 随氮气流带入到含有双氧水的吸收瓶中, 双氧水将其氧化为硫酸根离子, 采用酸碱滴定法测定, 计算药材及饮片中的二氧化硫残留量。

反应原理: (1) $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

(2) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ (3) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$

* 基金项目: 安徽中医药大学 2015 年度大学生创新创业基金项目(2015113)

收稿日期: 2016-06-27

作者简介: 葛梦梦(1994-), 女, 安徽亳州人, 在读本科生, 研究方向: 中药材质量评价。

[△]通信作者: 欧金梅, E-mail: toojm9319@163.com

仪器装置如图1。A为1000mL两颈圆底烧瓶;B为竖式回流冷凝管;C为(带刻度)分液漏斗;D为连接氮气流入口;E为二氧化硫气体导出口。另配磁力搅拌器、电热套、氮气源及气体流量计^[14]。

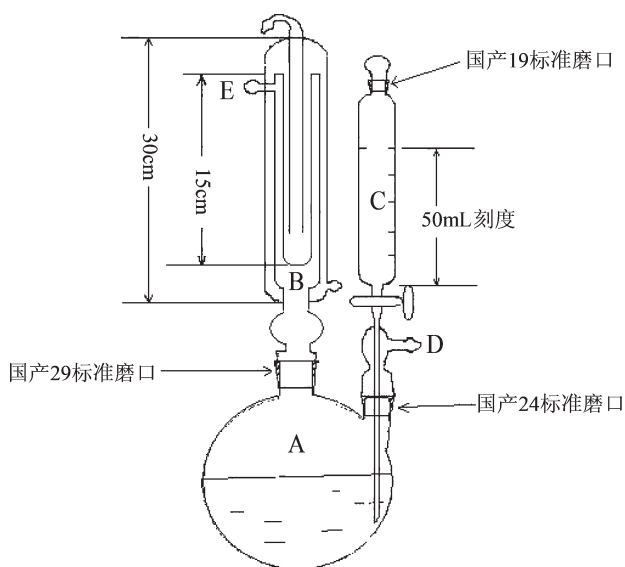


图1

2.2 指示剂及试液配制

甲基红醇溶液指示剂配制(2.5mg/mL),氢氧化钠标准溶液(0.1mol/L)配制^[15](实验中配置的标准溶液标定后实际浓度为0.0998mol/L)

2.3 样品测定

精密称取药材细粉10g,置两颈圆底烧瓶中,加水300~400mL。打开回流冷凝管开关给水,将冷凝管的上端连接一橡胶导气管置于100mL锥形瓶底部。锥形瓶内加入3%过氧化氢溶液50mL作为吸收液。使用前,在吸收液中加入3滴甲基红乙醇溶液指示剂(2.5mg/mL),并用0.01mol/L氢氧化钠滴定液滴定至黄色(即终点)。开通氮气,打开分液漏斗的活塞,使盐酸溶液(6mol/L)10mL流入蒸馏瓶,立即加热两颈烧瓶内的溶液至沸,并保持微沸;烧瓶内的水沸腾1.5h后,停止加热。吸收液放冷后,置于磁力搅拌器上不断搅拌,用氢氧化钠滴定液(0.01mol/L)滴定,至黄色持续时间1min不褪(即终点),并将滴定的结果用空白实验校正^[14]。

照下式计算:

$$\text{供试品中二氧化硫残留量}(\mu\text{g/g}) = (A - B) \times C / C_0 \times 0.0032 \times 10^6 / w$$

式中:

A为供试品溶液消耗氢氧化钠滴定液的

体积, mL

B为空白消耗氢氧化钠滴定液的体积, mL;

C为实验配置氢氧化钠实际摩尔浓度, mol/L;

C_0 为氢氧化钠标准滴定液摩尔浓度, mol/L;

0.0032为1mL氢氧化钠滴定液(0.1mol/L)相当的二氧化硫的质量, g;

W为供试品的重量, g。

3 结果

3.1 重复性

按照2.3项下所述方法对百合样品平行测定6份,测定结果分别为2371.94, 2344.90, 2374.15, 2295.77, 2272.86, 2294.94mg/kg。平均值为2325.76mg/kg。相对标准偏差RSD=1.8%,符合检测要求。

3.2 加样回收率

称取葛根(G0212)样品6份,另精密称取亚硫酸钠固体对照品,加入样品中,按照2.3项下所述方法测定二氧化硫含量,计算加样回收率,见表1。

表1 葛根加样回收率

编号	样品含二氧化硫量/mg	亚硫酸钠对照品含SO ₂ 的量/mg	测得二氧化硫量/mg	回收率/%	RSD/%
1	14.05	14.04	25.24	79.72	3.70
2	14.05	14.04	24.88	77.15	
3	11.24	11.24	20.13	79.10	
4	11.24	11.25	19.87	76.70	
5	9.13	9.12	15.74	72.51	
6	9.13	9.13	15.56	70.43	

3.3 测定结果

采用上述建立的酸碱滴定法对43份样品进行测定,测定结果见表2。本实验对43份中药材样品进行测定,其中采自亳州市场的白芷、亳菊、天花粉、葛根4种样品,药房的白芷、丹皮、天花粉、百合、葛根5种样品,中医院的茯苓、桔梗、百合3种样品含硫量均超过国家药典标准。从结果看到,12种超标样品中,百合、粉葛、桔梗和天花粉含硫量均超过800mg/kg,硫熏现象严重。

4 结论

(1)根据实验结果,白芍、白术、天麻、枸杞、山药、薏苡仁、贡菊无论在市场、医院还是药店都基本可以放心购买。白芷、丹皮、亳菊、天花粉、葛根在医院购买更放心安全,茯苓、桔梗可以选择在药材市场或者药店购买,百合可以在药材市场购买。

(2)本次采用2015版药典规定的酸碱滴定法,

表 2 安徽特色中药材二氧化硫残留量测定结果

编号	样品名	采集地点	收集时间	含硫量(mg/kg ⁻¹)	结论	编号	样品名	采集地点	收集时间	含硫量(mg/kg ⁻¹)	结论
1	白芍	A	2015.09	0.00	未超标	23	桔梗	A	2015.09	25.21	未超标
2	白芍	B	2015.11	6.26	未超标	24	桔梗	B	2015.11	19.23	未超标
3	白芍	C	2015.12	82.12	未超标	25	桔梗	C	2015.12	1184.29	超标
4	白芷	A	2015.09	303.92	超标	26	天麻	A	2015.09	24.20	未超标
5	白芷	B	2015.11	215.89	超标	27	天麻	B	2015.11	131.15	未超标
6	白芷	C	2015.12	25.08	未超标	28	天麻	C	2015.12	132.22	未超标
7	白术	A	2015.09	311.86	未超标	29	百合	A	2015.09	102.03	未超标
8	白术	B	2015.11	326.91	未超标	30	百合	B	2015.11	804.72	超标
9	白术	C	2015.12	341.80	未超标	31	百合	C	2015.12	862.67	超标
10	亳菊	A	2015.09	538.81	超标	32	葛根	A	2015.09	878.49	超标
11	亳菊	C	2015.12	147.86	未超标	33	葛根	B	2015.11	1096.36	超标
12	丹皮	A	2015.09	104.32	未超标	34	葛根	C	2015.12	39.81	未超标
13	丹皮	B	2015.11	548.32	超标	35	枸杞	A	2015.09	15.99	未超标
14	丹皮	C	2015.12	86.68	未超标	36	枸杞	B	2015.11	0.00	未超标
15	茯苓	A	2015.09	36.34	未超标	37	枸杞	C	2015.12	106.34	未超标
16	茯苓	B	2015.11	40.02	未超标	38	山药	A	2015.09	157.98	未超标
17	茯苓	C	2015.12	274.52	超标	39	山药	B	2015.11	276.82	未超标
18	贡菊	A	2015.09	15.92	未超标	40	山药	C	2015.12	142.44	未超标
19	贡菊	B	2015.11	0.00	未超标	41	薏仁	A	2015.09	14.81	未超标
20	花粉	A	2015.09	870.40	超标	42	薏仁	B	2015.11	98.26	未超标
21	花粉	B	2015.11	625.50	超标	43	薏仁	C	2015.12	15.86	未超标
22	花粉	C	2015.12	19.48	未超标						

注:来源 A 为亳州中药材市场,B 为合肥市某中药店,C 为安徽省某中医院

为确保酸碱滴定方法检测中药材中二氧化硫含量的准确性和可重复性,在实验过程中需要注意以下几点:①样品经粉碎后应放入干燥器中,拿出干燥器后要快速称定,防止吸水影响实验结果。②在实验加热前用氢氧化钠滴定吸收液时,滴至溶液恰好变黄,若超过终点则舍弃。③实验过程中,氮气气流不必太大,保持在 0.2L/min 即可。④加水量可调,但要注意分液漏斗的下端一定要没入吸收液中,使通入的氮气能把吸收液中的二氧化硫充分地吹出来。

(3) 课题组在亳州药材市场的实地调查中发现,有些药材如白芍、白芷、丹皮等有两种不同价格,商家告诉我们,一种是硫熏过的,价格较便宜;另一种是未经硫熏的(见表 2)价格较高,我们均买了样品进行检测,明确硫熏过的中药材全部严重超标,其中百合含硫量>2 000mg/kg。将含硫量超标和未超标的药材对比,不难发现,硫超标的药材颜色更美观干净有光泽。因此,民众在购买药材时,需通

过正规渠道购买。在选用药食同源的药材时不要只关注外观白净或者直接在街头小贩处购买,以免买到含硫超标的药材。除此之外,希望国家以及相关部门加大监管力度,从药材加工炮制的源头抵制硫熏以保证人民的用药安全。

参考文献:

- [1] 许靖. 中草药中二氧化硫的使用研究现状[J]. 中国城乡企业卫生, 2011(1):117-119.
- [2] 张耀邦,陈玉武. 定西市地产中药材中二氧化硫残留量的测定[J]. 卫生职业教育, 2011, 29(16):153-154.
- [3] 王桂英,田宇. 硫熏法加工中药材的利弊浅析[J]. 华西药理学杂志, 1997, 12(4):262-263.
- [4] 段金厥,赵润怀,宿树兰,等. 对硫磺熏蒸药材的基本认识与建议[J]. 中国现代中药, 2011, 13(4):3-5.
- [5] 周霞,张小琳,赵杨,等. 可见-紫外分光光度法测定半夏硫熏前后总生物碱的含量 [J]. 安徽农业科学, 2010, 38(9):4587-4588.
- [6] 肖震,孙忠文,蒋俊,等. 硫熏生姜、干姜中 6 种金属元素

- 含量的变化及其鉴别方法的建立 [J]. 江苏大学学报, 2015, 25(1): 81-84.
- [7] 李林, 张志杰, 蔡宝昌. 硫熏对百合有效成分的影响[J]. 上海中医药大学学报, 2006, 20(1): 64-65.
- [8] 孔铭, 白映佳, 徐金娣, 等. 白芍初加工方法和质量控制研究进展 [J]. 世界科学技术-中医药现代化, 2014, 16(10): 2248-2253.
- [9] 马晓青, 蔡皓, 刘晓, 等. 硫磺熏蒸前后中药菊花中金属元素及微量元素的 ICP-AES 检测 [J]. 药物分析杂志, 2011, 31(6): 1031-1034.
- [10] 刘静静, 蔡皓, 刘晓, 等. ICP-AES 法分析硫磺熏蒸前后的白芍中有害重金属、硫及主要微量元素的变化[J]. 中国中药杂志, 2011, 36(13): 1790-1793.
- [11] 李芳. 食品中二氧化硫的危害及检测方法 [J]. 职业与健康, 2009, 25(3): 315-316.
- [12] 杨智海, 宋莉, 乔蓉霞, 等. 中药外源性有害残留物二氧化硫的研究进展[J]. 药物分析杂志, 2010, 30(11): 2246-2250.
- [13] 郭婕, 赵海霞, 颜燕, 等. 硫磺熏蒸山药对大鼠肝组织抗氧化能力及 ATP 酶活性的影响 [J]. 中国实验方剂学杂志, 2010, 16(11): 150-153.
- [14] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 (四部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 208-209.
- [15] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典 (三部)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 187.

(编辑: 徐建平)

The Sulphur Fumigated Condition Investigation and Analysis of Characteristics of Traditional Chinese Medicine in Anhui

GE Mengmeng, YU Tingting, DING Hong, ZHANG Min, GUO Yuqing, OU Jinmei
(College of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the remanent SO₂ in characteristics of Chinese herbal medicine of Anhui. **Methods** The authors collect 43 samples from Chinese medicinal material markets in Bozhou, drugstore in Hefei and Chinese medicine hospital in Hefei, and use acid-base titration in Chp 2015. **Results** According to the Chp 2015, except for yam, fenge, tianma, snakegourd root, white peony root, Atractylodes macrocephalae, which are standard by containing sulfur dioxide no more than 400 mg/kg, the others that content SO₂ no more than 150 mg/kg meet standards, the number of the samples collect from Chinese medicinal material markets, drugstore, Chinese medicine hospital, which exceed criterion, are 4, 5, 3, respectively. **Conclusion** Until now, there remains the phenomenon that remanent SO₂ in Chinese traditional medicine exceeds standard. The related departments should formulate special inspection requirement to make sure the safe medication of Chinese traditional medicine.

KEY WORDS: Chinese traditional medicine; sulfur dioxide; acid-base titration; safety

(原文见第 25 页)

Study on Molding Process of Ruanmailing Granules

ZHENG Meijuan, WANG Qiongjun, HU Juan
(1. Zhangzhou Health Vocational College, Zhangzhou 363000, China;
2. Fujian Provincial Institute of Traditional Chinese Medicine, Fuzhou 350003, China)

ABSTRACT: **Objective** Optimizing Ruanmailing granules pellet the best preparation for molding process. **Methods** Different proportion of the dry extract powder, dextrin and soluble starch respectively after granulating formability of granules, liquidity, the influence of the melt and particles percent of pass, optimize Ruanmailing granules pellet best excipient. **Results** Ruanmailing granules best excipient proportion to dry paste powder: dextrin soluble starch 4:1:2, plus 0.05% stevia sugar, 90% alcohol is right amount, the formability of particles, good liquidity, melt fraction particles is highest, In relative humidity (80±2)%, Temperature is (25±1)℃ is placed under the condition of 12 h, the moisture absorption rate below 6%. **Conclusion** Optimizing Ruanmailing granules pellet molding process is stable, scientific and reasonable, made by the particles tend to do well the indicators and comply with the "Chinese pharmacopoeia" and corresponding quality requirements of the granules.

KEY WORDS: Ruanmailing granules; granules; molding process; excipients