网络出版地址：http://www.cnki.net/kcms/detail/51.1705.R.20170116.1700.006.html
doi：10.3969/j.issn.1674-2257.2017.01.009

·论　著·

基于中国药典的中药饮片二氧化硫残留检测

敬小丽，王旭东，刘兴睿，刘　阳，赵美莲△
成都中医药大学 医学技术学院（成都 611137）

【摘要】 目的　了解成都市温江区中药饮片中二氧化硫（SO_2）残留情况，为安全用药提供参考。方法　酸蒸馏碘滴定法。结果　大部分检测样本均有 SO_2 残留，部分 SO_2 残留超过国家药典标准；同药房不同品种中药饮片 SO_2 残留量差别较大，最低未检出，最高为1 904.0 mg/kg；不同药房的同种中药饮片 SO_2 残留量差异也较大，有的高达1 184.0 mg/kg，有的未检出。结论　成都市温江区部分药房所售部分中药饮片 SO_2 残留量过高，相关部门应加强监管。

【关键词】　中药饮片；二氧化硫残留量；中国药典
【中图分类号】 R284.1　　【文献标志码】 A

Determination of SO2 Residues in TCM Decoction Pieces Based on Chinese Pharmacopoeia　*Jing Xiaoli, Wang Xudong, Liu Xingrui, Liu Yang, Zhao Meilian*△. *College of Medical Technology, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu* 611137, *China*

【Abstract】 Objective　To investigate the residues of sulfur dioxide in the traditional Chinese medicine (TCM) decoction pieces of Wenjiang District in Chengdu and provide references for the safe medication. **Methods**　The acid distilled iodine titration was adopted in the study. **Results**　Most of the samples contained the residues of sulfur dioxide, and the amounts of some samples were beyond the standard amount of Chinese Pharmacopoeia. The amounts of sulfur dioxide were different in different kinds of the TCM decoction pieces in the same pharmacy and they ranged from 0 to 1,904.0 mg/kg. The amounts of sulfur dioxide in the same TCM decoction piece in the different Pharmacies were also different, and they ranged from 0 to 1,184.0 mg/kg. **Conclusion**　There are excessive residues of sulfur dioxide in some TCM decoction pieces in Wenjiang District of Chengdu, so it is urgent for the relevant authority to strengthen supervision.

【Key words】　Traditional Chinese medicine decoction piece; Sulfur dioxide residue; Chinese Pharmacopoeia

硫磺是一种古老的用于中药防虫的药物。硫熏有利于中药材的干燥、防霉、防虫蛀，利于药材的存储养护，并使药材美观增色[1-5]。因此，不少中药材产地加工时都会熏硫。此外，随着人们生活水平的不断提高，药食两用中药材越来越受到人们的喜爱，逐渐进入百姓的餐桌，而这些药材在产地加工时也常会用硫磺熏蒸。但硫熏后会造成中药材的性状及化学成分改变，且硫熏后残留的二氧化硫（SO_2）对人体有较大伤害[6-8]。自 2003 年起，国家药典委员会按国家食品药品监督管理局的部署，对中药材及其饮片中 SO_2 残留量的检测方法及限量进行了立项研究。2005 版《中国药典》取消了药材的硫磺熏蒸方法，并在《中国药典》2008 年增补版中增加了 SO_2 残留量的检测；在 2010 版《中国药典》附录中，专门增加了 SO_2 残留量的检测方法，中药材及其饮片的 SO_2 残留量的限度标准也收载进增补版，规定“粉葛、天麻、天花粉、山药、牛膝、天冬、党参、白及、白芍、白术 10 种中药材及其饮片中 SO_2 残留量不得超过 400 mg/kg，其他中药材及饮片中 SO_2 残留量不得超过 150 mg/kg[9]”；2015 版《中国药典》修订“蒸馏滴定法”为“酸碱滴

*基金项目：四川省中医药管理局青年项目（No：2016Q058）；四川省教育厅自然科学项目（No：16ZB0122）；成都中医药大学中医药信息化专项重点课题（No：MIEC1502）
△通信作者：赵美莲，E-mail：zhaomeilian2009@126.com

定法”，并将酸碱滴定法作为第一法，增加了气相色谱法为第二法，离子色谱法为第三法[10]。两种色谱法的检测下限低，灵敏度较高，需要大型设备和填充柱，检测成本较高，不适合在基层推广；酸碱滴定法操作简便，成本低廉，适合基层和贫困边远地区使用。历版《中国药典》对允许使用硫磺熏蒸的中药材品种记载及其 SO_2 残留量的检测方法见表 1。

表 1　历版《中国药典》收载的允许使用硫磺熏蒸药材情况

版本	品种数	收载品种	限量标准	检测方法
1963	6	甘遂、天冬、天花粉、白附子、天麻、牛膝	无	无
1977	6	牛膝、附子（白附片）、白附子、金银花、山药、葛根	无	无
1985	6	牛膝、附子（白附片）、白附子、金银花、山药、葛根	无	无
1990	5	牛膝、附子（白附片）、白附子、山药、葛根	无	无
1995	5	牛膝、白附子、金银花、山药、葛根	无	无
2000	3	山药、葛根（粉葛）、湖北贝母	无	无
2005	0	无	无	蒸馏滴定法
2010	0	无	见备注	蒸馏滴定法
2015	0	无	见备注	酸碱滴定法 气相色谱法 离子色谱法

注：“山药、牛膝、粉葛、天冬、天麻、天花粉、白及、白芍、白术、党参 10 种中药材及其饮片中 SO_2 残留量不得超过 400 mg/kg，其他中药材及饮片中 SO_2 残留量不得超过 150 mg/kg”

《欧洲药典》也收录了 SO_2 残留量检测方法，但未规定限量要求。2002 年韩国第一次提出对中药材中 SO_2 残留量制订限量标准，2004 年韩国食药厅颁布“食品添加剂规格”，规定“中药材 SO_2 残留限量不得超过 10 mg/kg”（试行），2009 年实施“中药材中 SO_2 残留量限量标准”，规定进入韩国市场销售的 266 个中药品种 SO_2 残留量必须低于 30 mg/kg。可能由于对传统工艺的依赖或受经济利益的驱使，中药硫熏的现象仍然普遍存在。本研究用 2015 版《中国药典》规定的酸碱滴定法测定了常用的党参、白芍、苍术、粉葛、肉桂、菊花、百合、黄连、山药、天麻、金银花和枸杞共 12 种中药饮片的 SO_2 残留量，揭示温江部分药房中药饮片 SO_2 残留量的现状，以期为确保临床安全用药提供相应的参考。

1　材料与方法

1.1　仪器与材料

恒温电热套（海宁市华星仪器厂，型号 TC-15）、定时恒温磁力搅拌器（北京科伟永兴仪器有限公司，型号 79-1），所用水为自制蒸馏水。样品：甘肃党参、四川粉葛、河北苍术、菊花、河南山药、安徽白芍、广西肉桂、宁夏枸杞、天麻、金银花、百合、黄连共 12 种中药饮片购于成都市温江区西南财经大学后街某药房、成都师范学院后街某药房和成都中医药大学后街某医院药房 3 个正规药房，每种 3 个批次，共 36 批次。所有样品均由成都中医药大学药学院刘薇博士鉴定为正品。

1.2　方法

1.2.1　**溶液配制**　滴定液：称取氢氧化钠 0.2 g，用 500 mL 容量瓶定容至 500 mL。过氧化氢：取 50 mL 30％过氧化氢定容至 500 mL。

1.2.2　**样品预处理**[10]　按《中国药典》2015 年版 SO_2 残留量测定法。精密称取中药饮片粉末 10.0 000 g，置于1 000 mL 两颈圆底烧瓶中，加水至 400 mL。打开与自来水连接的回流冷凝管开关给水，将一橡胶导气管连接到冷凝管的上端，置于 100 mL锥形瓶底部，并在锥形瓶内加入 3％过氧化氢溶液 50 mL 作为吸收液。使用前，在吸收液中滴入 3 滴甲基红乙醇溶液指示剂（2.5 mg/mL），并用 0.01 mol/L 氢氧化钠滴定液滴定至黄色（即终点；如果超过终点，则应舍弃该吸收溶）。打开氮气阀，使用流量计调节气体流量约至 0.2 L/min；打开分液漏斗的活塞，使 10 mL 的盐酸溶液（6 mol/L ）流入蒸馏瓶，加热使两颈烧瓶内的溶液至沸，保持微沸；待烧瓶内的水持续沸腾 1.5 h 后，停止加热。在吸收液放冷后，置于磁力搅拌器上不断搅拌，用氢氧化钠滴定液（0.01 mol/L）滴定，滴至黄色持续时间 20 s 后不褪色，并将滴定的结果用空白实验校正。

1.2.3　**计算公式**　SO_2 留量（μg/g）＝32.03×VB×M×1 000÷m。其中，M 为氢氧化钠溶液摩尔浓度，mol/L；m 为药材称样量，g；32.03 为 SO_2 的毫

克当量重量；VB 为摩尔浓度中达到终点所需氢氧化钠的体积，mL；1 000为单位转化，毫克当量转为微克当量。

2 结果

将 36 批次的中药饮片参照 2015 版药典规定的酸蒸馏碘滴定法进行测定，每批次测定 2 次，取其平均值，并按照 2015 版《中国药典》对中药饮片中 SO_2 的限量规定，对测定结果进行判定(表 2)。

表 2 12 种中药饮片 SO_2 残留量检测结果(mg/kg)

药品名称	西南财经大学后街某药房		成都师范学院后街某药房		成都中医药大学后街某医院药房	
	SO_2 残留量	评判结果	SO_2 残留量	评判结果	SO_2 残留量	评判结果
甘肃党参	未检出	达标	44.80	达标	35.20	达标
四川粉葛	19.20	达标	3.20	达标	未检出	达标
河北苍术	151.00	达标	86.40	达标	18.60	达标
菊花	230.40	超标	1 203.00	超标	未检出	达标
河南山药	188.80	超标	358.40	超标	3.80	达标
安徽白芍	32.00	达标	192.00	超标	9.60	达标
广西肉桂	未检出	达标	5.20	达标	56.90	达标
宁夏枸杞	未检出	达标	未检出	达标	3.20	达标
天麻	183.70	超标	1 904.00	超标	408.60	超标
金银花	6.40	达标	3.20	达标	1.20	达标
百合	1 184.00	超标	10.80	达标	5.60	达标
黄连	15.40	达标	未检出	达标	未检出	达标

3 讨论

由表 2 可知，除了 8 种中药饮片未检出 SO_2，其余 28 种中药饮片均有不同程度的 SO_2 残留，检出有 SO_2 残留的中药饮片比例高达 77.8%，大部分样本均有 SO_2 残留，说明 SO_2 残留在中药饮片中是普遍现象。部分样品 SO_2 残留量超过国家标准，其中 SO_2 含量＜30 mg 有 13 种，SO_2 含量在 30～150 mg/kg 有 5 种，SO_2 含量在 150～400 mg/kg 有 5 种，SO_2 含量＞1 000 mg/kg 有 3 种。同药房不同品种中药饮片 SO_2 残留量差别较大，最低未检出，最高为1 904.00 mg/kg；购自财大后街某药房的百合 SO_2 残留量高达1 184.00 mg/kg，而购自另外两个药房的百合 SO_2 残留量分别为 10.80、5.60 mg/kg。由表 2 还可以看出，不同药房的同种中药饮片 SO_2 残留量差异也较大，有的高达1 184.00 mg/kg，有的未检出；购置于中医大后街某医院药房的中药饮片 SO_2 残留量明显低于另外两个药房的中药饮片 SO_2 残留量。

综上所述，根据本实验收集样品的外观观察，中药饮片经硫磺熏蒸后色泽鲜艳、外观漂亮，说明中药材及其饮片外观的好坏与是否使用硫磺熏蒸有关系。因此，硫磺熏蒸的滥用或者过度使用是部分中药材经营者为了实现其经济利益最大化的产物，建议相关部门完善相关的法律法规和加强监管。

参考文献

[1] 张华，钟虹敏，尚妍. 中药材硫磺熏蒸检测方法[J]. 世界科学技术-中医药现代化，2013，15(4)：685-688.

[2] 董琼，赵雪梅，赵蕾，等. 中药材及饮片硫黄熏蒸的研究概况[J]. 山东中医杂志，2014，33(12)：1046-1048.

[3] 郑征伟，毛北萍，苗水，等. 顶空气相色谱法测定硫黄熏蒸中药材中二氧化硫的残留量[J]. 药学学报，2014，49(2)：277-281.

[4] 陆兔林，单鑫，李林，等. 中药材硫磺熏蒸及其现代加工技术研究进展[J]. 中国中药杂志，2014，39(15)：2791-2795.

[5] 单秀明，吴爱英，郭楠. 100 批中药材中二氧化硫残留量的考察[J]. 中国药师，2014，17(1)：163-164.

[6] 陆兔林，宁子琬，单鑫，等. 硫磺熏蒸对中药材化学成分和药理作用影响的研究进展[J]. 中国中药杂志，2014，39(15)：2796-2800.

[7] Zhang Q，Tian J，Bai Y，*et al*. Effects of Sulfur Dioxide and Its Derivatives on the Functions of Rat Hearts and their Mechanisms [J]. Procedia Environmental Sciences，2013，18：43-50.

[8] 毛春芹，季琳，陆兔林，等. 中药材硫磺熏蒸后有害物质及其危害研究进展[J]. 中国中药杂志，2014，39(15)：2801-2806.

[9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：第二增补本一部[S]. 北京：化学工业出版社，2010：87-89.

[10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典：四部 [S]. 北京：中国医药科技出版社，2015：208-209.