

不同熏硫方式对党参中二氧化硫残留量的影响[△]

李成义¹, 魏学明¹, 王明伟^{1*}, 周海燕², 李硕¹, 强正泽¹

(1. 甘肃中医学院, 甘肃 兰州 7300002; 2. 中国药材公司, 北京 102600)

[摘要] 目的: 探讨不同含水量、不同熏硫时间对党参中二氧化硫残留量的影响, 为建立党参药材的标准化熏硫工艺研究奠定基础。方法: 采用《中国药典》2010版一部附录IX U中二氧化硫残留量测定法, 对熏硫后的党参中二氧化硫残留量进行测定。结果: 不同水分党参经过不同时间熏硫后, 发现当党参水分含量分别控制在15%、25%、35%时, 熏硫时间分别控制在21 h、18 h、15 h以内, 二氧化硫低于400 mg·kg⁻¹; 水分含量在65%左右或趁鲜熏蒸后, 二氧化硫残留量超过400 mg·kg⁻¹。结论: 二氧化硫残留量与熏硫时药材水分及熏硫时间有相关性, 药材水分越高、熏硫时间越长, 二氧化硫残留量越大。

[关键词] 党参; 二氧化硫; 残留量

党参为桔梗科植物党参 *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf.、素花党参 *Codonopsis pilosula* Nannf. var. *modesta* (Nannf.) L. T. Shen 或川党参 *Codonopsis tangshen* Oliv. 的干燥根^[1]。党参具有补中益气, 健脾益肺的功能, 主治脾肺虚弱, 气短心悸, 食少便溏, 虚喘咳嗽, 内热消渴等症。

近年来, 有关党参药材熏硫成为关注的焦点, 但熏硫作为一种传统的产地加工方式, 在药材贮藏养护和加工过程有重要作用。据研究, SO₂ 被摄入后会产生全身毒性, 对动物组织器官如脑, 肺, 心, 胃, 血液, 肝脏, 脾脏以及雄性生殖器官均有毒性作用^[2]。党参采用硫熏加工对它的活性成分之一党参炔苷损失较大^[3]。中药中的二氧化硫残留主要以游离态和结合态的形式存在, 游离态主要包括亚硫酸氢盐(HSO₃⁻)、SO₂ 分子和亚硫酸盐(SO₃⁻), 并极易与药材中的还原糖、蛋白质、色素、酶、维生素、醛、酮等发生作用而形成各种形式的结合态二氧化硫残留^[4-5]。本实验结合甘肃党参产地加工实际, 以规范加工程序, 提高党参药材品质为目的, 对党参药材熏硫方式进行探讨, 通过对熏硫后药材中SO₂ 含量为指标, 考察不同熏硫方法对药材中二氧化硫残留量的影响, 为今后控制药材熏硫及建立科学、合理的产地加工方式提供一定科学依据。

1 材料、试剂及仪器

1.1 材料

药材来源: 党参药材采自渭源县会川镇, 经甘肃中医学院药学系李成义教授鉴定, 为桔梗科植物党参 *Codonopsis pilosula* (Franch.) Nannf. 的根。

1.2 试剂

6 mol·L⁻¹盐酸、碘滴定液(0.010 9 mol·L⁻¹)、可溶性淀粉、蒸馏水、药用硫磺(兰州复兴厚药材有限公司, 批号: 20110301)。

1.3 仪器

1 000 mL两颈圆底烧瓶、竖式冷凝管、带刻度分液漏斗、氮气钢瓶、250 mL锥形瓶、25 mL酸式棕色滴定管、调温型电热套(北京科伟永兴仪器有限公司)、磁力加热搅拌器(金坛市新航仪器厂, 型号: 78-1)、分析天平(北京赛多利斯仪器系统有限公司, 型号: Sartorius Bs 224s)、超声波清洗器(上海新苗医疗器械制造有限公司, 型号: BX7200HP)。

2 方法

2.1 硫磺熏蒸

采收新鲜党参药材, 将党参置于阴凉处, 每天测定其水分, 并将药材水分含量控制在15%、25%、35%、65%左右, 分别置于具有网状隔板的密封通

[△] [基金项目] 甘肃省科技重大专项项目(1002FKDA048); 甘肃中医学院中青年基金项目(2012-01)

* [通讯作者] 王明伟, 讲师, 硕士, Tel: (0931) 8765390, E-mail: wmw2009@126.com

风橱内,称取 10 g 药用硫磺,置于蒸发皿中并将其放入密封通风橱内,点燃硫磺,(每隔 1.5 h 加 10 g 硫磺,共用药用硫磺 160 g),关闭通风橱窗,熏蒸时每隔 3 h 取样一次,熏至 24 h,即得所需样品。

2.2 淀粉指示液的配制

取可溶性淀粉 0.5 g,加水 5 mL 搅匀后,缓缓倾入 100 mL 沸水中,随加随搅拌,继续煮沸 2 min,放冷,倾取上清液,即得。(注:本液应临用新制)

2.3 空白校正与样品测定^[1]

参照《中华人民共和国药典》2010 版第一部附录 IX U 中规定的二氧化硫残留量测定法测定。即:

取药材或饮片细粉约 10 g,精密称定,置两颈圆底烧瓶中,加水 450 mL 和 6 mol·L⁻¹ 盐酸溶液 10 mL,连接刻度分液漏斗,并导入氮气至瓶底,连接回流冷凝管,在冷凝管的上端连接导气管,将导气管插入 250 mL 锥形瓶底部。锥形瓶内加水 125 mL 和淀粉指示液 1 mL 作为吸收液,置于磁力搅拌器上不断搅拌。加热两颈圆底烧瓶内的溶液至沸,并保持微沸约 5 min 后开始用碘滴定液(0.010 9 mol·

L⁻¹) 滴定,至蓝色或蓝紫色持续 20 s 不褪,并将滴定的结果用空白试验校正。照下式计算:

$$\text{二氧化硫残留量}(\text{mg/g}) = \frac{(A - B) \times C \times 0.032 \times 1000}{W}$$

(其中 A 为供试品消耗碘滴定液的体积, mL; B 为空白消耗碘滴定液的体积, mL; C 为碘滴定液浓度, 0.010 9 mol·L⁻¹); W 为供试品的重量, g; 0.032 为每 1 mL 碘滴定液(1 mol·L⁻¹) 相当的二氧化硫的重量, g)。

2.3.1 空白校正

在 1 000 mL 两颈圆底烧瓶中不加入药材粉末,只加水 450 mL 和 6 mol·L⁻¹ 盐酸溶液 10 mL,其余参照《中华人民共和国药典》2010 版第一部附录 IX U 中规定的二氧化硫残留量测定法测定。所测得的碘滴定液的消耗体积作为空白校正值。

2.3.2 样品测定

参照《中华人民共和国药典》2010 版第一部附录 IX U 中规定的二氧化硫残留量测定法测定,测定结果见表 1。

表 1 不同熏硫时间党参样品中二氧化硫残留量的测定

熏硫时间/h SO ₂ 残留量/mg·kg ⁻¹ 水分/%	0	3	6	9	12	15	18	21	24
15%	0	0	30.5	38.4	47.6	52.3	149.9	382.3	426.6
25%	0	0	34.4	66.3	94.2	149.9	275.4	391.5	467.3
35%	0	0	38.4	152.8	156.9	380.1	401.1	496.2	610.2
65%	0	373.1	801.8	1 054.0	1 520.6	1 525.5	1 647.3	1 747.4	2 011.8

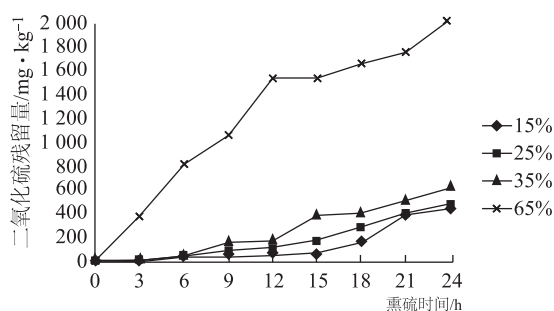


图 1 不同熏硫时间与二氧化硫残留量关系图

上述实验表明,对不同水分含量党参样品(15%、25%、35%、65%)进行不同熏硫时间处理,结果表明,党参药材熏硫时,药材水分含量对熏硫后与 SO₂ 残留量有相关性,不同含水量党参随着熏硫时间的延长,其 SO₂ 残留量相应增加,水分含量越高,

残留量越大。通过实验发现,当水分含量分别控制在 15%、25%、35% 时,熏硫时间分别控制在 21 h、18 h、15 h 以内,党参熏硫后 SO₂ 低于目前行业标准规定的 400 mg·kg⁻¹;当党参水分含量在 65% 左右或以新鲜党参药材熏硫 3 h 后,药材中 SO₂ 残留量已经基本超过行业标准要求,而且随着熏硫时间的延长,二氧化硫残留量增加最为显著,当熏硫到 24 h 后,SO₂ 残留量达 2 011.8 mg·kg⁻¹ 所以水分含量对党参熏硫后 SO₂ 残留量有一定影响。

4 讨论

通过 SPSS16.0 分析软件分析数据,当党参含水量为 15% 时,熏硫 3 h 与熏硫 6 h 党参药材 SO₂ 残留量之间 P > 0.05,没有显著性差异;熏硫 3 h 和熏硫

6 h 党参药材中 SO_2 残留量与熏硫 9、12、15、18、21、24 h 党参药材之间 $P < 0.05$, 有显著性差异; 当党参含水量为 25%、35%、65% 时, 熏硫 3、6、9、12、15、18、21、24 h 党参药材中 SO_2 残留量之间 $P < 0.05$, 有显著性差异。随着时间的增长 SO_2 残留量呈上升趋势, 熏硫时间越长, 其 SO_2 残留量越大, 故在中药熏硫过程中要严格控制熏硫时间。

硫磺熏蒸中药材作为一种传统中药材加工方法, 产生了大量二氧化硫, 以亚硫酸盐的形式残留, 可能对人体造成严重危害, 但是, 在药材储藏过程中, 如果不进行熏硫党参药材极易被虫蛀、发霉或变质, 严重影响药材质量。党参干药材, 在库贮存时, 党参含水量一般在 15% 左右, 为了防止生虫, 合理熏库不会造成大量二氧化硫残留。因此, 在今后研究过程中, 通过对药材熏硫方式的研究, 制定合理、可行的药材加工方法, 加强中药材产地加工和仓储

方法以及中药材中 SO_2 对人体危害程度的研究, 尽快出台中药材中二氧化硫残留量的限制标准, 本实验为今后寻找更加科学、安全的产地加工和仓储方法提供一定技术资料。

参考文献

- [1] 国家药典委员会, 中国药典[S]. 一部. 北京: 中国医药科技出版社, 2010.
- [2] 孟紫强, 张波, 秦国华, 等. 二氧化硫对小鼠不同脏器 DNA 的损伤作用[J]. 中国环境科学. 2005, 25(4): 424.
- [3] 李成义, 魏学明, 王明伟, 等. 硫熏对党参中党参炔苷含量的影响[J]. 中国现代中药. 2010, 12(12): 11-13.
- [4] 王丽丽, 纪淑娟, 李顺. 食品中二氧化硫及亚硫酸盐的作用与检测方法[J]. 食品与药品, 2007, 9(02A): 64.
- [5] Lester M R. Sulfitesensitivity - significance in human health [J]. *Jam Coll Nutr*, 1995, 14(3): 229.

Study on influences of different sulphur-fumigation methods on the sulfur dioxide residues in *Codonopsis Radix*

LI Cheng-yi¹, WEI Xue-ming¹, WANG Ming-wei^{*}, ZHOU Hai-yan², LI Shuo¹, QIANG Zheng-ze¹

(1. *Gansu College of Traditional Chinese Medicine, Gansu 730000;*

2. *China National Corporation of Traditional and Herbal Medicine, Beijing 102600)*

[Abstract] **Objective:** This study has explored the influence of water contents and fumigation duration on the amount of sulfur dioxide residue in *codonopsis radix*. Results of this experiment have laid a foundation for the study of the standardized fumigation technology for the herb *codonopsis radix*. By the method presented in the Appendix IX U of *Chinese Pharmacopoeia* (2010 version), we measured the sulfur dioxide residues in *Codonopsis Radix* that was treated by different sulphur-fumigation methods in the laboratory. Measured results show that the water content and fumigation duration have important implications on the sulfur dioxide residue: the higher the water content of *Codonopsis Radix* has and the longer the fumigation duration is, the more the sulfur dioxide residue has. When the water contents of *codonopsis radix* are controlled at 15%, 25%, 35%, and the corresponding fumigation periods are controlled within 21 h, 18 h, 15 h, respectively, the sulfur dioxide residues are lower than $400 \cdot \text{kg}^{-1}$; when the water content is about 65% or *Codonopsis Radix* is fumigated by fresh, the sulfur dioxide residues are above $400 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

[Key words] *Codonopsis Radix*; Sulfur dioxide; Residue

(收稿时间 2012-11-09)