

专稿

对硫磺熏蒸药材的基本认识与建议

段金廛^{1*}, 赵润怀², 宿树兰¹, 严辉¹, 郭盛¹

(1. 南京中医药大学, 江苏 南京 210046; 2. 中国药材公司, 北京 102600)

[摘要] 论述和分析硫磺熏蒸方法引入药材贮藏养护和加工的应用沿革与管理现状、硫磺熏蒸药材的品种类型及其化学特点、硫磺过程可能引发的化学变化与药材品质的关系等, 依据目前国内外对相关产品中二氧化硫残留量的限量标准和规范要求, 结合我国的现实情况提出几点建议, 以期为推进我国药材贮藏养护和加工过程的规范化生产与规模化发展, 保护药材生产区域和药农发展生产的积极性, 保障药材的品质和用药安全与有效, 为促进中医药事业的健康可持续发展提供借鉴与参考。

[关键词] 药材; 贮藏养护; 硫磺熏蒸; 品质变化

硫磺熏蒸方法被长期应用于食品、农产品及药材等产品门类的贮藏养护和加工过程, 其主要目的是实现防腐、防霉、防虫蛀, 以及有利于干燥和增色等^[1]。药材硫磺熏蒸法是部分药材加工养护的传统方法之一。然而, 随着人们对硫磺导致药材中二氧化硫的残留可能会影响人体健康的担忧, 以及近年来硫磺熏蒸药材品种和范围有所扩展, 熏蒸环节有所提前, 反复熏蒸可能影响药材品质等问题, 已引起社会及国家相关部门的高度重视。

2004年基于个案处理, 国家食品药品监督管理局下发了《关于对中药材采用硫磺熏蒸问题的批复》相关规定。《中国药典》2005年版取消山药、葛根等中药材的硫磺工艺。《中国药典》2008年增补本中增加了二氧化硫残留量的检测。《中国药典》2010年版将二氧化硫检测方法收列入附录中^[2]。目前, 国家有关部门和地方政府组织专家进行调研和座谈, 充分听取各方面的意见和建议, 客观分析和正视问题, 提出解决问题的途径和方法。相信, 相关政策的不断完善、限量标准的研究制定、科技成果的推广应用, 必将进一步规范药材硫磺工艺与产品的贮藏养护和加工过程, 减少硫化物的残留, 保障药材及其饮片的品质, 推进中医药事业的健康可持续发展。

1 硫磺熏蒸方法的应用沿革与管理现状

据考证, 中药材硫磺熏蒸方法的应用最早见于1900年对光山药的加工与贮藏养护技术^[3]。硫磺可使山药在产地加工过程中利于干燥和改善外观色泽,

又能在流通贮存过程中起到防霉变、防虫蛀等作用, 有利于药材管护和品质稳定。该方法的引入与当时西方医药知识和技术的传播密切相关, 被认为是中药材加工与贮藏养护技术进步的体现^[4]。

此后, 《中国药典》1995年版收录的硫磺熏蒸中药材品种有山药、牛膝、白附、附子、金银花、葛根6个品种; 《中国药典》2000年版硫磺熏蒸药材品种已减少至山药、葛根、湖北贝母3个品种。然而, 在中药材生产加工和流通仓储领域实际硫磺熏蒸品种多达数十种。如《中药材手册》、《中国药材商品学》等在行业使用的代表性著作中记载^[5,6], 在贮藏过程中需采用硫磺熏蒸的药材有65种, 依据其药用部位或类别分为: 根及根茎类40个, 果实、种子类14个, 花类1个, 茎木皮类1个, 动物性药材9个; 在产地加工中需用硫磺熏蒸的药材有29种。

目前, 世界卫生组织规定每人每日二氧化硫摄入量(ADI)为 $0 \sim 0.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。硫磺熏蒸只限于蜜饯、干果、干菜、粉丝、食糖, 如各国的干果标准为 $50 \sim 2\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。我国现行食品添加剂国家标准GB3150-1999规定, 硫磺仍可以作为漂白剂, 用于蜜饯类、干果、干菜、粉丝、食糖等的熏蒸。

韩国于2009年1月7日正式实施新的中药材中二氧化硫限量标准: 规定葛根等267种中药材中残留二氧化硫必须低于 $30 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与以前执行标准相比, 其中72种中药材中二氧化硫残留限量规定从200, 500, 1 000, 1 500 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 全部修订为 $30 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 最大指标提高了50倍。同时, 新增了对60种中草药进行二氧化硫残留检测, 对23种源自岩石和矿物传统

[通讯作者] *段金廛, E-mail: duanja@163.com

药物中重金属(包括铅和砷)的最高限量进行了规定。

由于中药材及中药饮片只有特殊人群特定时期限量服用,其二氧化硫限量标准应与食品不同,我国目前尚未建立中药材及中药饮片中二氧化硫残留量的限量标准。

2 硫磺熏蒸的品种类型及其化学特征

采用硫磺熏蒸药材品种的选择及其熏蒸程度的判断,是依据药材的理化性质决定的。

粉性足的药材,常为富含淀粉等多糖类物质的肥大根及根茎,在流通贮藏过程中易滋生虫害和霉变,常需硫磺熏,且宜熏透或反复进行。在生产加工过程中为了防止褐变或利于干燥,常通过熏蒸使其品相美观或质地硬实。如:山药、粉葛、粉防己、天花粉、党参、白芷、白芍、白术、当归、川芎、明党参、南沙参、泽泻、贝母等。

动物性药材,常为富含蛋白质、脂肪、氨基酸类等营养物质的动物组织器官。在加工、流通贮藏过程中易生虫害和质变,通过硫磺熏以延长保质期。如:海马、海龙、土鳖虫、水蛭、鹿鞭、海狗肾、骨类和角类药材等。

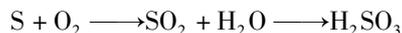
花类药材,常富含香味物质和各类营养成分,吸引和产生昆虫,易霉变或褐变。在产地加工和流通贮藏过程中常采用硫磺熏以起到防虫、杀虫、品相美观、延长保质期的目的。如:金银花、菊花等。

其他还有一些茎木皮类、果实种子类药材,在产地加工和流通贮藏过程中也需采用硫磺熏方法。

3 硫磺熏蒸过程可能引发的化学变化与药材品质

3.1 硫磺熏蒸机理

硫磺是一种黄色或淡黄色粒(粉)状或片块状物,易燃烧。燃烧过程中与氧结合产生二氧化硫,二氧化硫与水分子结合形成亚硫酸。



硫磺燃烧生成 SO_2 气体可直接杀死为害药材的成虫、卵、蛹、幼虫等,同时抑制霉菌等各种真菌的活性,起到防虫、防霉的作用。

硫磺燃烧产生的二氧化硫气体与药材中的水分结合生成具有还原性的亚硫酸,亚硫酸在被氧化时将呈色物质还原呈现漂白作用。亚硫酸对氧化酶活性具有很强的抑制作用,防止酶促褐变,有利于中药材的贮藏。亚硫酸与葡萄糖能进行加成反应,其加成物不酮化,阻断了含羰基的化合物与氨基酸的缩合反应,从而防止由糖氨反应所造成的非酶性

褐变。

3.2 硫磺熏蒸过程中可能发生的化学变化

3.2.1 挥发性成分的变化 当归、川芎、白术等富含挥发性成分的芳香性根及根茎类药材,在硫磺熏蒸作用下导致芳香类药材含有的挥发油中低沸程组分的少量逸失,其挥发性成分中的单萜(烯)、倍半萜(烯)等有可能发生化学转化,包括硫与不饱和烯烃的反应、硫与芳烃的反应等。化学反应过程见图1。

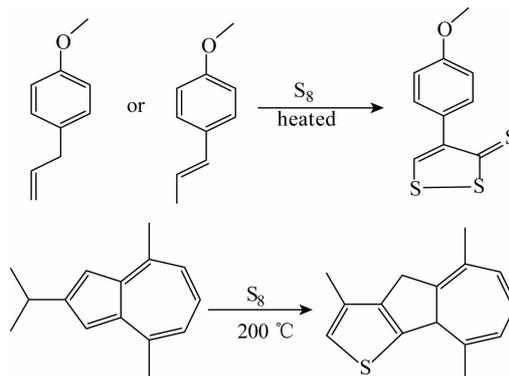


图1 药材中不饱和单萜、倍半萜成分与硫可能发生的化学变化

3.2.2 内酯类成分的变化 药材中含有内酯结构的化学成分类型多样,如香豆素类、环烯醚萜类等各种萜内酯成分等。白芷、前胡、补骨脂、独活等药材中富含的香豆素类成分,当归、川芎等所含的藁本内酯、正丁基酞内酯、洋川芎内酯等,在硫磺熏蒸过程中受氧化、酶解等作用发生复杂的化学变化^[7]。在酸性条件下,内酯环被打开与氧作用使结构中的烯键发生氧化等,致使药材中该类成分含量降低。

有文献报道^[8],白芷经硫磺熏蒸后所含香豆素类成分总含量下降60%左右,其中欧前胡素损失3倍,氧化前胡素损失26倍,挥发油损失2.5倍。同时,白芷的药味变酸,从而影响其品质^[9]。

以藁本内酯和香豆素成分为例,探讨硫磺熏蒸过程中可能发生的化学结构转化,见图2、3。

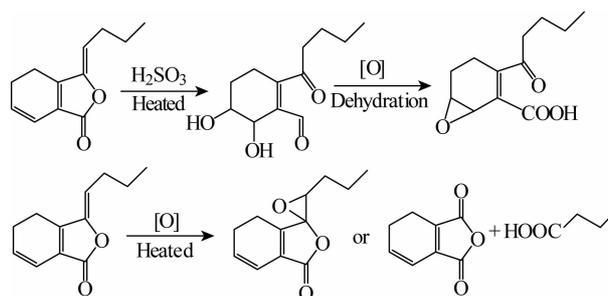


图2 藁本内酯硫磺熏蒸过程可能发生的化学变化

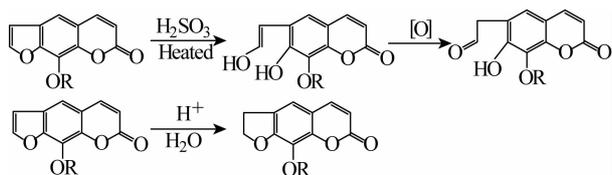


图3 香豆素类成分硫熏过程可能发生的化学变化

3.2.3 苷类成分的变化 据报道,人参经硫熏后,亚硫酸与人参皂苷作用导致发生水解^[10]。党参经硫磺熏蒸后其党参炔苷含量明显下降^[11]。白芍硫熏后,其活性成分芍药苷转化为芍药苷亚硫酸酯,造成芍药苷含量降低^[12]。其转化过程见图4。

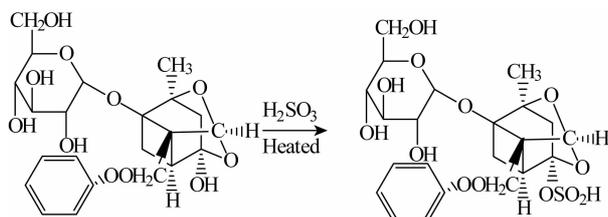


图4 萜苷类成分硫熏过程可能发生的化学变化

3.2.4 酚酸类成分的变化 经硫磺熏蒸后可使菊花、金银花等花类药材保持良好的外观形状、色泽、防虫蛀、防霉变等作用。研究表明,采用硫磺熏蒸,可致菊花总黄酮含量下降,而挥发油含量则有所升高^[13]。有报道,硫熏使金银花中主要有效成分绿原酸的含量明显升高,可能与药材中多酚氧化酶的活性受到抑制有关。但熏蒸时间过长或反复熏蒸,可导致金银花的颜色逐渐变白,二氧化硫残留量超过食品卫生标准规定^[14]。

3.2.5 糖类、蛋白质等生物大分子的变化 在硫磺熏蒸过程中,生物大分子也可能发生一系列变化。多糖类成分与亚硫酸形成多糖硫酸酯。研究表明,百合经硫磺熏蒸后总磷脂、总多糖、总皂苷含量均下降^[15]。尚有报道,适度的硫磺熏制可使山药中的多糖含量升高,但在继续加大熏蒸时间和用量时,则可逆转致使多糖含量下降^[16]。

5 建议

现代研究表明,二氧化硫及亚硫酸盐会破坏维生素B₁,影响生长发育,长期服用会导致胃肠道功能紊乱,损害肝脏,危害人体消化系统。亚硫酸盐还会引发支气管痉挛,引起支气管哮喘。因此,针对药材硫熏的传统性和现实性,通过规范硫熏过程,控制硫熏程度,制定限量标准,限制硫化物的残留量,以保障人们的用药安全有效。

5.1 依据不同的利用途径,分门别类地制定二氧化硫残留量限量国家标准

依据药材原料及中药饮片用途的广泛性:配方调剂用、制药工业原料用、保健食品用、膳食原料用等,分门别类,区别对待。可参考世界卫生组织规定每人每日SO₂摄入量、我国食品中硫的限量标准和国际上已有的相关标准,研究制定出台客观适宜的我国药材及中药饮片中二氧化硫残留量的限量标准。

5.2 基于不同的理化性质和硫熏目的,遴选确定采用硫熏的必要保留品种

药材采用硫熏的主要目的是防止在流通贮藏阶段发生的霉变、虫蛀等。目前该方法在药材生产过程中其应用环节有所提前,利用硫化物可保持一定水分的特性以达到增重的目的。同时,需根据现代科学认知,对于不同类型药材硫磺熏蒸的利弊进行深入研究与分析,以客观评价传统的硫磺熏蒸方法的必要性,依据各药材的理化性质,对富含硫熏敏感的化学成分相应药材品种宜慎重对待,从严管理,直至禁止采用硫熏方法。

5.3 规范硫熏工艺与适宜技术条件,探索新型适宜的替代方法

对于采用硫磺熏蒸方法的药材品种,制定硫熏过程的规范化工艺和技术条件,建立规范化标准操作规程。同时,随着科技进步,创制标准化的硫熏机械设备,以使熏蒸过程可控;对现代无损加工干燥技术(微波干燥技术、红外干燥技术等)开展适宜性研究;开展新型熏蒸剂和替代养护技术探索研究。目的是寻找能够替代硫磺熏蒸方法的更为安全、有效、可行的适宜技术体系。**TCM**

参考文献

- [1] 程明,冯学锋,杨连菊,等. 硫磺熏制在中药材加工和贮藏中的应用探讨[J]. 中国中医药信息杂志,2010,17(增刊):18-19.
- [2] 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,2010:124.
- [3] 温县志编纂委员会. 温县志[M]. 北京:光明日报出版社,1991:408.
- [4] 冯学峰,杨连菊,格小光. 中药材使用硫磺熏蒸方法探源[J]. 湖南中医药大学学报,2007,27(S1):374-376.
- [5] 朱圣和. 中国药材商品学[M]. 北京:人民卫生出版社,1990.
- [6] 王慧清. 中药材产销[M]. 成都:四川科学技术出版社,2004.
- [7] 王兆基,关锡耀,汪洁,等. 中药材中二氧化硫的含量测定[J]. 中草药,2000,31(2):97. (下转第14页)