

# 金华出口产品中中药材二氧化硫安全现状和控制对策研究

柳泉伟

金华市知识产权维权援助中心, 浙江金华 321000

**【摘要】**目前我们国内使用硫磺熏蒸中药材的现状仍较为普遍。为防止硫磺熏蒸的情况在中药材粗加工过程中过度使用或者滥用,保障重要产品拥有较高的质量以及较好的疗效,本文主要针对我市部分出口企业使用工业用硫磺在中药材熏制过程中使用的问题,通过对常见的一些传统中药材二氧化硫含量实验测定,并对这些试验结果进行了数据分析,以达到中药材硫磺熏蒸安全控制应用目的。

**【关键词】**出口中药材;二氧化硫;安全研究

**【中图分类号】**R284.1 **【文献标识码】**A **【DOI】**10.12325/j.issn.1672-5336.2022.04.040

## 1 硫磺熏蒸中药材的情况分析

### 1.1 硫磺按用途可分为工业硫磺和食品硫磺

工业硫磺中含有较多的重金属杂质,是生产硫酸、染料以及橡胶制品的主要材料。在食品中广泛使用的硫磺是食用硫磺,在食品加工过程中的主要作用是防腐、漂白、杀虫以及熏染等。硫磺同时也是一味中药,它性酸、温,有毒,归肾和大肠经。也就是说,应用到食品、中药材上的硫磺,必须达到食品硫磺的要求,如砷含量低于国家标准要求在百万分之一以内。从毒理学上来说,硫磺属低毒危化品,如果在熏制过程中使用时间较长或者使用工业用硫磺来进行熏制,就会出现在服用之后发生重金属中毒的现象。对人的肝脏或肾脏造成严重影响。在我国中药生产过程中,用硫磺熏制中药材是一项传统的中药加工养护方法,在熏制过程中硫磺与氧气发生反应生成二氧化硫,这样可以对中药材进行增色和漂白;同时,硫磺具有杀菌作用,在中药保存中能够有效预防中药材发生霉变的情况,能够延长中药材的保质期。

### 1.2 硫磺熏蒸养护中药材一般在熏室或熏柜内实施

点燃适量硫磺,利用其产生的二氧化硫气体熏死各种霉菌与害虫,熏蒸后再通风散气。而整个熏蒸过程硫磺并不直接跟药材接触。中药材在熏制会残留少量的二氧化硫以及一些亚硫酸盐类物质。其中二氧化硫具有一定的挥发性,在中药材保存中会挥发进一步地减少。但是会存在一部分残留物进入人体中,残留物中的二氧化硫会在人体中反应产生亚硫酸盐,进一步反应生成硫酸盐,这部分硫酸盐会经过人体的解毒系统和泌尿系统来排出体外。同时人体内本来就存在着亚硫酸盐和硫酸盐,

所以少量的二氧化硫和亚硫酸盐通过药材进入人体不会对人体造成伤害的,但是在中药熏制过程中使用工业硫磺的情况以及熏制过程中使用不规范的情况会很严重。过度熏制的药材,刺鼻难闻,含水量即使高达15%甚至更高,也不会发霉变质。

## 2 检测方法与试剂

(1) 采用国家标准 GB/T5009.34-2003 的蒸管法测定二氧化硫含量采用试剂:分析纯盐酸、蒸馏水、琪标准溶液、乙酸铅(20g/L)吸收液 2.3 蒸饱法介绍,试样处理:将药材粉碎成碎末后混匀,称量 500g 实验样品放入 500mL 的蒸管烧瓶中。蒸管:将处理好的式样在蒸管中加入 250mL 的蒸馏水,然后再装上冷凝管,冷凝管的下端插入梨形瓶中,梨形瓶中加入 25mL 的乙酸铅吸收液(20g/L),冷凝管的关口要被乙酸铅吸收液完全淹没。然后再将 10mL 的盐酸(1+1)溶液加入蒸管瓶中。导入氮气至瓶底。加热蒸管。在蒸管瓶中溶液为 200mL 的情况下将冷凝管的关口离开乙酸铅吸收液,再对蒸管瓶蒸管 1 分钟,最后用少量的蒸管溶液清洗在乙酸铅吸收液中的冷凝管。

(2) 在检测试样的同时做空白试验:滴定:向取下的梨形瓶中依次加入 10mL 浓盐酸、1mL 淀粉指示液(10g/L)。摇匀之后用琪标准溶液滴定溶液(0.01mol/L)滴定至变蓝且在 30s 内不褪色为止。二氧化硫浓度可直接由所耗用的琪液量来计算。二氧化硫在中药材中多以亚硫酸、亚硫酸钠或亚硫酸何形式存在,这些化合物与盐酸反应生成二氧化硫,经蒸管与烧杯内的破起还原作用,随着溶液中有典浓度的减少,溶液有褪色现象,后滴加 0.01mol/L

供标准溶液补充耗用掉的碘。使溶液回复成蓝色。

### 3 检测结果

#### 3.1 磐安中药材市场采购样品二氧化硫检测情况二氧化硫浓度 (ppm)

贝母 (ppm12)、半夏 (ppm22)、鱼腥草 (ppm24)、桑叶 (ppm30.5)、山百竹叶 (ppm30.5)、厚朴 (ppm39)、玫瑰花 (ppm39)、金银花 (ppm40.5)、黄连 (ppm30.5)、菊花 (ppm37.5)、猪苓 (ppm43)、川穹 (ppm×89)、百花蛇舌草 (ppm×117)、石葛蒲 (ppm☆274)、丹皮 (ppm☆405.5)、白术 (ppm☆358)。

#### 3.2 根据硫磺熏蒸和以往检测数据比对

药材中的二氧化硫来源于4个方面,一是硫磺熏蒸熏蒸过药材的二氧化硫含量在100~200ppm以上;二是煤炭烘干药材导致的二氧化硫超标;三是未熏蒸的药材和熏蒸过的药材混放,污染导致;四是由于药材中的化学成分被检测方法识别为二氧化硫导致。综合各方面因素,首先,标注“☆”的3个中药材品种肯定是用硫磺熏蒸。丹皮和白术在市场上熏蒸现场很普遍,白术由于价格高,易于腐烂,硫磺熏蒸能防止腐烂;丹皮熏蒸防止内部发黄,检测结果与市场现象高度吻合。石葛蒲由于根茎入药,颜色深,秋冬采挖,客观上不需要硫磺熏蒸,但在以往抽样检测中也有硫磺超标现象,市场存在熏蒸的情况。其次,标注“×”的存在较大用硫磺熏蒸的可能,但不排除是用煤烘干导致二氧化硫超标。白花蛇舌草,易于晒干,不需要硫磺熏蒸,但如果采收时逢下雨等潮湿天气,存在硫磺熏蒸或煤炭烘干导致的超标。最后,指标高于30ppm,在30.5ppm~43ppm之间的品种,不存在用硫磺针对性熏蒸的可能,如硫磺直接熏蒸,二氧化硫浓度肯定在100~200ppm以上;指标高,可能堆放环节污染。特别需要指出的是,浙贝母一直存在用硫磺熏蒸的情况,近几年,在企业 and 地方政府的大力宣传下,市场上存在使用硫磺和不使用硫磺的两种情况,种植户对不使用硫磺熏蒸的单独存放,声明不使用硫磺以求高的销售价格,导致检测结果最低为12ppm。

#### 3.3 本地公司仓库采购样品二氧化硫检测情况

本地外贸药业公司仓库采购样品二氧化硫检测情况汇总二氧化硫浓度 (ppm)

品名:猪苓野生 (ppm10)、半夏 (ppm12.5)、浙贝母 (ppm13.5)、雪夜苓 (ppm14)、元胡 (ppm15.5)、地黄 (ppm28)、玉竹 (ppm29)、黄连去皮 (ppm30)、

葛根 (ppm32.5)、云木香 (ppm37.5)、川芎片 (ppm40.5)、厚朴去皮 (ppm43.5)、厚朴未去皮 (ppm51)、山百竹叶 (ppm52.5)、鱼腥草 (ppm☆×163)、石苔蒲 (ppm☆296.5)、丹皮 (ppm☆377)、综合分析,标注“☆”的中药材品种从二氧化硫数值上分析,肯定是用硫磺熏蒸。鱼腥草与白花蛇舌草的情况类似,硫磺熏蒸的可能性更大,不再重复。其次,结果在32.5ppm~52.5ppm的中药材品种,不存在用硫磺针对性熏蒸的可能,指标高可能系堆放环节污染。与市场采购浙贝母的情况类似,本地公司仓库的浙贝母二氧化硫数值也较低,为硫磺熏蒸药材。其次,野生的猪苓二氧化硫含量最低,也符合科学判断。

#### 3.4 安徽亳州药材市场采购样品二氧化硫检测情况

葛根 (ppm22.89)、茯苓片 (ppm29.88)、元胡 (ppm31.52)、丹皮 (ppm37.06)、山药 (ppm46)、丹皮切割 (ppm46.02)、玄参 (ppm46.43)、厚朴 (ppm54.18)、白术 (ppm54.5)、茯苓 (ppm☆118.76)、贡菊花 (ppm☆121.42)、自苟 (ppm☆131.57)、夜苓 (ppm☆141.21)、贝母 (ppm☆155.67)、石富蒲 (ppm☆466.07)

综合分析,中药材品种从二氧化硫数值上分析,并综合药材特性,基本肯定是用硫磺熏蒸。白芍为安徽主要中药材品种,硫磺熏蒸现象较多;石葛蒲、丹皮和贝母情况已作分析;茯苓为白色,硫磺熏蒸可保证色泽纯白;菊花和白芍类似,硫磺熏蒸可保证质量不腐烂等,熏蒸情况普遍;厚朴从树上剥下后,直接卷成捆,晒干后切丝,熏蒸一般在成捆时进行。其次,其他中药材品种二氧化硫浓度在22ppm~58.11ppm,超标的也不存在直接硫磺熏蒸的情况,多为存放环节交叉污染导致。

#### 3.5 重点品种二氧化硫含量比较分析

用硫磺熏蒸和不用硫磺熏蒸的同一中药材品种,数值差异非常悬殊,如白芍,54.5ppm~632.69ppm;贝母,12ppm~155.67ppm;夜苓,14ppm~141.21ppm;丹皮,37.06ppm~45.5ppm;鱼腥草,24ppm~163ppm数值差异基本在10倍以上。但未用硫磺熏蒸的中药材,二氧化硫含量基本稳定,如山白竹叶、元胡、葛根、半夏等。

#### 3.6 不同产地的同种中药材二氧化硫含量差异分析

鱼腥草磐安市场(24mg/kg)、鱼腥草四川市场(163mg/kg)半夏磐安市场(22mg/kg)、半夏浙江市场(12.5mg/kg)、贝母磐安市场(43mg/kg)、贝母亳州市场(155.67mg/

kg)、菊花亳州市市场 (121.42mg/kg)、菊花磐安市场 (37.5mg/kg)、葛根亳州市市场 (22.89mg/kg)、葛根湖北英山市场 (32.5mg/kg) 通过对贝母、半夏、葛根、菊花等 5 种中药材不同来源的同品种二氧化硫残余量结果比较显示, 半夏、葛根、两种来源的二氧化硫含量较低且相差不大, 来自药材市场与产地明确的菊花、贝母、鱼腥草中二氧化硫含量相差较大, 来自亳州市市场的贝母样品中二氧化硫残余量是来自浙江磐安本地贝母的 12 倍。

#### 4 关于中药材中二氧化硫的结论分析与控制措施

##### 4.1 本试验测定的传统中药材二氧化硫含量

中药材样品都有二氧化硫残留。通过与韩国实施的标准中对 267 种中药材中二氧化硫的残留量不能超过 30mg/KG (30ppm) 的标准进行对比可以发现本次检测的中药材中二氧化硫的残留量是严重超标的。同时按照《食品添加剂使用卫生标准》所规定关于二氧化硫类物质在食品中使用的用量, 使用的范围以及允许的最大残留量也说明本次测验的结果严重超标不符合国家规定的标准。

##### 4.2 从调查的情况及二氧化硫检测的结果来看

药材中熏制硫磺的现确实比较普遍, 同时在多种中药材中出现二氧化硫严重超标的情况, 并且超标的中药材品种繁杂且没有较大的规律, 由此分析可能是种植户以及经营户在对中药材进行熏蒸的过程是随意进行的。所以政府相关部门应当加强在中药材熏蒸过程中硫磺使用情况的相关管制工作。虽然在中药生产过程中熏蒸是常见的加工方式, 在一定程度上也存在合理性和不可替代性, 相关部门在更为全面的调查研究基础上, 应尽快制订出适合我国实际的控制措施, 从标准规定的层面解决目前熏蒸硫磺的普遍性和随意性。

##### 4.3 加工工艺的差异能影响中药材中二氧化硫的变化

进出口企业常用的为蒸汽烘干, 经相关测试, 蒸汽烘干能降低药材中二氧化硫含量 10 ~ 20ppm, 不能显著降低或根除, 但蒸汽烘干会带来药材有效成分的流失, 为此综合考虑, 蒸汽烘干只能作为一种加工工艺在部分品种上应用, 难以推广应用不具备代表性。利用萃取等药材深加工工艺, 通过对药材中有效成分的提取, 能有效地去除药材中的二氧化硫残留, 该类方法多作为药材提出物或中成药等其他形式出口。

##### 4.4 出口企业面临国内外规定不一致的情况

收购中药材原料等生产经营活动的难度加大。统计

表明, 出口企业对中药材的质量控制还是有效的, 确保了大部分出口产品二氧化硫符合标准。出口企业应当对种植户进行先进技术引导, 通过先进的技术来提升中药材在生产种植中的生产规范来提升中药材的质量。同时要按照 GAP 要求来对主要的地方出口品种建立药材生产基地, 并且进行相应的渠道整合来保障药材在采购过程中出现的质量问题。

#### 5 结束语

对出口中药材品种二氧化硫的检测结果来看, 还是存在二氧化硫超标的问题。目前, 国内法规未全面禁止硫磺熏蒸, 导致市场上中药材仍存在二氧化硫残留超标的现象, 对于出口中药材品种而言, 由于面临国外对二氧化硫残留严格要求, 企业应建立自己的基地严格控制质量, 即使是在市场采购中药材原料时, 也要对供货商提出明确要求, 不得使用硫磺熏蒸或不采购硫磺熏蒸的药材, 才能保证出口中药材的质量安全。

#### 参考文献:

- [1] 周石洋, 陈玲. 回流法测定食品中二氧化硫残留量 [J]. 食品安全质量检测学报, 2011, 2(05): 235-238.
- [2] 谢卫祯. 食品中二氧化硫残留量检测的研究及分析 [J]. 现代食品, 2017, 2(3): 115-117.
- [3] 刘明. 食品中二氧化硫残留量检测方法的改进 [J]. 生命科学仪器, 2008, 6(12): 42-43.
- [4] 李月茹, 孙晓秋, 李树殿. 熏硫人参二氧化硫残留量分析测定 [J]. 人参研究, 1995(02): 16-18.
- [5] 曹益鸣, 黄阳. 我院中药饮片二氧化硫残留量测定情况分析 [J]. 医药前沿, 2016, 6(1): 298-299.
- [6] 王星, 朱清杰. 硫磺熏制对黄芪中二氧化硫残留量的作用分析 [J]. 中外健康文摘, 2013(39): 144-145.
- [7] 李成义, 魏学明, 王明伟, 等. 不同熏硫方式对党参中二氧化硫残留量的影响 [J]. 中国现代中药, 2013, 15(6): 487-489.
- [8] 耿武松, 陈红梅, 王雨朦. 亳州市地产中药材白芍中二氧化硫残留量的测定 [J]. 医药前沿, 2012, 2(11): 325-326.
- [9] 吴卫平, 张磊, 李洁, 等. 食品中二氧化硫残留快速检测方法的研究 [J]. 上海预防医学, 2006, 18(9): 470-471.