

· 资源与鉴定 ·

# 川麦冬药材中二氧化硫来源及残留积累动态分析

吴发明<sup>1</sup>, 张德林<sup>1</sup>, 陈辉<sup>1</sup>, 包小红<sup>2</sup>, 李敏<sup>1\*</sup>, 周娟<sup>2</sup>

(1. 成都中医药大学, 成都 611137; 2. 四川省食品药品检验检测院, 成都 611130)

**[摘要]** 目的:分析川麦冬药材中SO<sub>2</sub>来源及残留量积累动态变化,为解决其SO<sub>2</sub>残留超标问题提供理论依据。方法:收集主产区不同方法加工的川麦冬药材28份,测定SO<sub>2</sub>残留量,根据测定结果对煤炭火烘烤和熏硫2种加工方法在加工过程中川麦冬药材SO<sub>2</sub>残留积累动态进行考察。结果:产地收集的28份样品中SO<sub>2</sub>残留量超标率35.71%,SO<sub>2</sub>来源为煤炭火烘烤和硫磺熏蒸。SO<sub>2</sub>残留量和烘烤时间成正比,超标临界时间在8~10h;SO<sub>2</sub>残留量和硫磺熏蒸时间、药材水分含量均呈正比关系,鲜麦冬熏硫1h后SO<sub>2</sub>残留量可高到1 017.69 mg·kg<sup>-1</sup>。结论:从麦冬药材质量和安全用药考虑,在麦冬产地加工过程中应当禁止熏硫并严格控制煤炭火烘烤时间。

**[关键词]** 麦冬; 干燥方式; 二氧化硫; 含水量; 熏硫时间

**[中图分类号]** R932;R282.4;R931.4;R282.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2016)09-0012-04

**[doi]** 10.13422/j.cnki.syfjx.2016090012

**[网络出版地址]** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20160314.1610.014.html>

**[网络出版时间]** 2016-03-14 16:10

## Sources and Residue Accumulation Dynamic Analysis of Sulfur Dioxide in Ophiopogonis Radix

WU Fa-ming<sup>1</sup>, ZHANG De-lin<sup>1</sup>, CHEN Hui<sup>1</sup>, BAO Xiao-hong<sup>2</sup>, LI Min<sup>1\*</sup>, ZHOU Juan<sup>2</sup>

(1. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China;

2. Sichuan Institute for Food and Drug Control, Chengdu 611130, China)

**[Abstract]** **Objective:** To analyze sources and residue accumulation dynamic change of SO<sub>2</sub> in Ophiopogonis Radix for providing a theoretical basis to solve problem that SO<sub>2</sub> residue in Ophiopogonis Radix exceeded the standard. **Method:** Twenty-eight medicinal materials of Ophiopogonis Radix were collected, which were processed with different methods in main producing area of Sichuan. Residue of SO<sub>2</sub> in samples were measured. Based on measurement results and after processed by coal fire baking and smouldering sulphur, residue accumulation dynamic change of SO<sub>2</sub> in Ophiopogonis Radix were investigated. **Result:** Residue of SO<sub>2</sub> in 28 samples exceeded the standard with rate of 35.71%. Sources of SO<sub>2</sub> residue were coal fire baking and smouldering sulphur. SO<sub>2</sub> residue was in direct proportional to baking time. Marginal time of SO<sub>2</sub> residue out of the limit was 8-10 h. SO<sub>2</sub> residue was also in direct proportional to smoked sulfur time and material moisture content. SO<sub>2</sub> residue reached up to 1 017.69 mg·kg<sup>-1</sup> when fresh Ophiopogonis Radix was processed with smouldering sulphur for only 1 h. **Conclusion:** Consider of quality and medicine safety of Ophiopogonis Radix, it should be forbidden with smouldering sulphur and control baking time strictly in processing of Ophiopogonis Radix.

**[收稿日期]** 20150803(001)

**[基金项目]** 国家“重大新药创制”科技重大专项(2014ZX09304307-002); 国家科技部科技惠民项目(2013GS510102); 四川省中医管理局科研项目(2014F038); 四川省科技厅科技支撑项目(2015SZ0033)

**[第一作者]** 吴发明, 博士, 从事中药品种、质量及资源研究, E-mail: 283131241@qq.com

**[通讯作者]** \*李敏, 教授, 博士生导师, 从事中药品种、质量及资源研究, E-mail: 028limin@163.com

[Key words] Ophiopogonis Radix; dry method; sulfur dioxide; moisture content; smouldering sulphur time

麦冬是常用中药材之一,主要用于治疗肺燥干咳、阴虚癆嗽等疾病<sup>[1]</sup>,主产于四川、浙江、湖北、山东、安徽等地,形成了川麦冬、杭麦冬等几个具有明显地域特色的品种<sup>[2-3]</sup>。在中药材产地加工中最主要环节是干燥,麦冬的传统干燥方式主要有晒干和煤炭火烘干 2 种<sup>[4]</sup>。近年来,产地药农为了节约时间、提高加工效率,多采用自建烘房进行煤炭火烘干,而煤炭中含有大量硫磺<sup>[5-6]</sup>,燃烧过程中会产生大量 SO<sub>2</sub>;此外,产地多采用熏硫方法以延长保存时间和提升药材外观品质。二氧化硫及亚硫酸盐对动物组织器官、免疫功能、生殖功能等都有极大的危害<sup>[7-9]</sup>,而且 SO<sub>2</sub> 残留量超标还会对药材质量产生一定影响<sup>[10-11]</sup>,进而影响药材临床应用的安全性和有效性。本实验拟通过研究川麦冬产地不同加工方式过程中 SO<sub>2</sub> 残留积累

动态,探讨该药材 SO<sub>2</sub> 残留量积累的主要影响因素,为川麦冬主产区建立可推广应用的绿色加工技术体系提供参考。

### 1 材料

B13-3 型磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司),SQP 型电子天平(北京赛多利科学仪器有限公司),ELB-8 型二氧化硫残留测定装置(中惠科技)。氮气(温江闽南气体有限公司,纯度 > 99.99%),试剂均为分析纯。新鲜麦冬样品由四川代代为本农业科技提供,经成都中医药大学李敏教授鉴定均为百合科植物麦冬 *Ophiopogon japonicus* 的块根。麦冬药材于 2014 年 4~5 月在四川省绵阳市三台县收集,共 28 份,经成都中医药大学李敏教授鉴定均为百合科植物麦冬 *O. japonicus* 的干燥块根。记录每份样品的加工方式,见表 1。

表 1 川麦冬样品加工方式

Table 1 Processing methods of *Ophiopogonis Radix* samples

| 编号   | 加工方式      | 编号   | 加工方式    | 编号   | 加工方式   | 编号   | 加工方式    |
|------|-----------|------|---------|------|--------|------|---------|
| ST-1 | 煤炭火烘干(熏硫) | HY-3 | 煤炭火烘干   | XD-5 | 煤炭火烘干  | YM   | 煤炭火烘干   |
| ST-2 | 煤炭火烘干     | HY-4 | 晒干      | LM-1 | 煤炭火烘干  | QC   | 蒸汽炕干燥   |
| ST-3 | 晒干        | XD-1 | 置换热空气干燥 | LM-2 | 晒干     | LY   | 晒干      |
| ST-4 | 热蒸汽干燥     | XD-2 | 煤炭火烘干   | DZ   | 蒸后晒干   | ZS   | 炕干      |
| ST-5 | 热蒸汽干燥     | XD-3 | 煤炭火烘干   | LC-1 | 晒干     | YM-2 | 煤炭火烘干   |
| HY-1 | 煤炭火烘干     | XD-4 | 置换热空气干燥 | LC-2 | 炕干     | DD   | 置换热空气干燥 |
| HY-2 | 煤炭火烘干     | ZZ-1 | 烘箱烘干    | LX   | 天然气灶干燥 | ZZ-2 | 煤炭火烘干   |

## 2 方法与结果

**2.1 不同产地加工方法对 SO<sub>2</sub> 残留量的影响** 按照《中国药典》2015 年版第四部通则 2331 二氧化硫残留量测定第一法项下方法对麦冬样品中二氧化硫残留量进行检测,结果见表 2。对产地收集样品的加工方式进行统计,28 份样品中煤炭火烘干所占比例高达 42.86%,是川麦冬产地加工采用最广泛的加工方式;其次为晒干,占比 17.86%;热蒸汽干燥、置换热空气干燥等其余加工方式尚处在试用阶段。28 批麦冬样品中有 10 批样品 SO<sub>2</sub> 残留量超过《中国药典》2015 年版的限量标准 150 mg·kg<sup>-1</sup>,超标率达 35.71%,超标样品均采用煤炭火烘干方式加工。其余加工方式的川麦冬药材 SO<sub>2</sub> 残留量均未超标。在 12 份煤炭火烘烤样品中有 10 份 SO<sub>2</sub> 残留超标,超标率达 83.3%,且有 2 份样品达到严重超标水平。其中经熏硫处理的 ST-1 样品中 SO<sub>2</sub> 残留量最高。在未经熏硫处理的 11 份煤炭烘干样品中,SO<sub>2</sub>

残留量差异较大,最高为 LM-1,最低为 ST-2。煤炭火烘烤川麦冬 SO<sub>2</sub> 残留量的差异较大的原因可能为煤炭中含硫量差异大或者不同样品的烘烤时间有差异。

表 2 川麦冬样品中 SO<sub>2</sub> 残留量的测定

Table 2 Residue of sulfur dioxide in *Ophiopogonis Radix* samples  
mg·kg<sup>-1</sup>

| 编号   | 二氧化硫<br>残留量          | 编号   | 二氧化硫<br>残留量          | 编号   | 二氧化硫<br>残留量          | 编号   | 二氧化硫<br>残留量          |
|------|----------------------|------|----------------------|------|----------------------|------|----------------------|
| ST-1 | 777.62 <sup>2)</sup> | HY-3 | 336.79 <sup>1)</sup> | XD-5 | 164.21 <sup>1)</sup> | YM   | 274.19 <sup>1)</sup> |
| ST-2 | 97.10                | HY-4 | 6.39                 | LM-1 | 403.30 <sup>2)</sup> | QC   | 4.25                 |
| ST-3 | 5.97                 | XD-1 | 24.52                | LM-2 | 3.84                 | LY   | 5.33                 |
| ST-4 | 5.31                 | XD-2 | 331.89 <sup>1)</sup> | DZ   | 6.39                 | ZS   | 13.82                |
| ST-5 | 6.40                 | XD-3 | 165.36 <sup>1)</sup> | LC-1 | 12.34                | YM-2 | 204.97 <sup>1)</sup> |
| HY-1 | 227.26 <sup>1)</sup> | XD-4 | 6.37                 | LC-2 | 4.27                 | DD   | 5.97                 |
| HY-2 | 324.33 <sup>1)</sup> | ZZ-1 | 3.20                 | LX   | 4.27                 | ZZ-2 | 138.36               |

注:<sup>1)</sup>表示超标(>150 mg·kg<sup>-1</sup>),<sup>2)</sup>表示严重超标(>400 mg·kg<sup>-1</sup>)(表 3~5 同)。

**2.2 煤炭烘烤时间对药材 SO<sub>2</sub> 残留的影响** 取三台县花园镇产麦冬新鲜块根,清洗干净,晾干表面水分后采用煤炭火烘干,0 h 开始取样,每间隔 2 h 取样 1 次,至烘干为止。取麦冬样品 12 份,编号 G0 ~ G11,测定 SO<sub>2</sub> 残留量,见表 3。结果发现随烘烤时间的延长,麦冬药材中 SO<sub>2</sub> 残留量持续上升,在 8 h 时已经接近残留限量标准,10 h 时残留超标,到 14 h 时 SO<sub>2</sub> 残留量已约达总残留量的 80%。在 SO<sub>2</sub> 残留量持续上升过程中,残留量增加速率在 0 ~ 8 h 较大,从 12 h 开始至干燥结束残留量增加速率呈近直线下降,整个干燥过程中 SO<sub>2</sub> 残留量增加速率呈下降趋势。

表 3 煤炭火烘烤麦冬中 SO<sub>2</sub> 残留量和积累速率

Table 3 Residue and accumulation rate of sulfur dioxide in *Ophiopogonis Radix* by coal fire baking

| 样品 | SO <sub>2</sub> 残留量<br>/mg·kg <sup>-1</sup> | SO <sub>2</sub> 积累速率<br>/mg·kg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> | 样品  | SO <sub>2</sub> 残留量<br>/mg·kg <sup>-1</sup> | SO <sub>2</sub> 积累速率<br>/mg·kg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> |
|----|---|---|-----|---|---|
| G0 | 6.41  | -   | G6  | 201.79 <sup>1)</sup>                        | 14.42   |
| G1 | 38.44                                       | 16.02   | G7  | 224.21 <sup>1)</sup>                        | 11.21   |
| G2 | 76.87                                       | 19.22   | G8  | 246.63 <sup>1)</sup>                        | 11.21   |
| G3 | 108.90                                      | 16.02   | G9  | 262.65 <sup>1)</sup>                        | 8.01  |
| G4 | 147.34                                      | 19.22   | G10 | 275.46 <sup>1)</sup>                        | 6.41  |
| G5 | 172.96 <sup>1)</sup>                        | 12.81   | G11 | 281.86 <sup>1)</sup>                        | 3.21  |

**2.3 熏蒸时间对 SO<sub>2</sub> 残留的影响** 取三台县花园镇产麦冬新鲜块根,清洗干净,晾干表面水分后采用自制熏硫箱,用硫磺熏蒸,从熏蒸 0 h 开始取样,每间隔 1 h 取样 1 次,共取样品 13 份,编号 S0 ~ S12,测定 SO<sub>2</sub> 残留量,见表 4。结果熏硫过程中 SO<sub>2</sub> 残

表 5 药材水分含量对麦冬中 SO<sub>2</sub> 残留量的影响

Table 5 Effects of moisture content of medicinal material on sulfur dioxide residue in *Ophiopogonis Radix*

| 样品  | 水分/%  | SO <sub>2</sub> 残留量<br>/mg·kg <sup>-1</sup> | SO <sub>2</sub> 积累速率<br>/mg·kg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> | 样品  | 水分/%  | SO <sub>2</sub> 残留量<br>/mg·kg <sup>-1</sup> | SO <sub>2</sub> 积累速率<br>/mg·kg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> |
|-----|-------|---|---|-----|-------|---|---|
| HS0 | 63.83 | 1 444.28 <sup>2)</sup>                      | -   | HS5 | 19.76 | 179.38 <sup>1)</sup>                        | 25.54   |
| HS1 | 48.37 | 1 075.39 <sup>2)</sup>                      | 122.96  | HS6 | 16.45 | 108.98                                      | 23.47   |
| HS2 | 35.16 | 645.32 <sup>2)</sup>                        | 143.36  | HS7 | 13.45 | 70.17                                       | 12.94   |
| HS3 | 28.55 | 332.37 <sup>1)</sup>                        | 104.32  | HS8 | 10.86 | 38.35                                       | 10.61   |
| HS4 | 23.32 | 255.99 <sup>1)</sup>                        | 25.46   |     |       |   |   |

### 3 讨论

干燥是中药材加工过程中最主要的工序,是影响药材质量的一个重要环节<sup>[12-13]</sup>。在传统干燥方法中,诸多中药材都采用煤炭烘烤或熏硫的方式,这 2 种加工方式对中药材的干燥和保存发挥过十分重

要的作用,特别在现代加工及储藏技术、设备发展起来之前,煤炭火烘烤及硫磺熏蒸是解决中药材不易干燥、难以储藏问题的主要方法<sup>[14]</sup>。近年来 SO<sub>2</sub> 所引起的药材安全问题逐渐被人们所重视,中药材的无硫干燥、绿色加工也逐渐成为主流观点<sup>[15]</sup>。

表 4 熏硫时间对麦冬中 SO<sub>2</sub> 残留量的影响

Table 4 Effect of smouldering sulphur time on sulfur dioxide residue in *Ophiopogonis Radix*

| 样品 | SO <sub>2</sub> 残留量<br>/mg·kg <sup>-1</sup> | SO <sub>2</sub> 积累速率<br>/mg·kg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> | 样品  | SO <sub>2</sub> 残留量<br>/mg·kg <sup>-1</sup> | SO <sub>2</sub> 积累速率<br>/mg·kg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> |
|----|---|---|-----|---|---|
| S0 | 5.33  | -   | S7  | 2 251.57 <sup>2)</sup>                      | 149.11  |
| S1 | 1 017.69 <sup>2)</sup>                      | 1 012.36  | S8  | 2 424.09 <sup>2)</sup>                      | 172.52  |
| S2 | 1 444.28 <sup>2)</sup>                      | 426.59  | S9  | 2 484.38 <sup>2)</sup>                      | 60.29   |
| S3 | 1 813.44 <sup>2)</sup>                      | 369.16  | S10 | 2 495.22 <sup>2)</sup>                      | 10.84   |
| S4 | 1 976.09 <sup>2)</sup>                      | 162.65  | S11 | 2 512.30 <sup>2)</sup>                      | 17.08   |
| S5 | 2 005.27 <sup>2)</sup>                      | 29.18   | S12 | 2 576.91 <sup>2)</sup>                      | 64.61   |
| S6 | 2 102.46 <sup>2)</sup>                      | 97.19   |     |   |   |

**2.4 药材含水量对 SO<sub>2</sub> 残留的影响** 将清洗干净的川麦冬新鲜块根晾干表面水分,在 60 °C 条件下干燥,从干燥 0 h 开始取样,每间隔 3 h 取样 1 次,共取样品 9 份,将所取样品在自制熏硫箱中熏蒸 2 h,编号 HS0 ~ HS8,测定 SO<sub>2</sub> 残留量见表 5。结果显示药材水分含量与麦冬药材 SO<sub>2</sub> 吸收速率呈正相关,药材水分含量越高,药材对 SO<sub>2</sub> 的吸收速率越快,SO<sub>2</sub> 最终残留量也越高。

麦冬传统的加工方式主要为煤炭烘烤,采用煤炭火烘烤的过程中影响  $\text{SO}_2$  残留量的主要因素为煤炭含硫量和烘烤时间。无硫煤所干燥麦冬虽然不会造成  $\text{SO}_2$  残留量超标,但燃烧慢、火焰低、升温速率慢,不易达到干燥所需温度。不作为麦冬干燥燃料,含硫煤作为燃料升温效果较佳,但其所产生的大量  $\text{SO}_2$  会造成药材  $\text{SO}_2$  超标,严重影响麦冬药材的质量。采用含硫煤烘烤 10 h 后,药材  $\text{SO}_2$  残留量均超过限量标准,煤炭中含硫量越高则达到超标限量的烘烤时间更短,而熏硫在短时间内就会造成药材中  $\text{SO}_2$  的大量蓄积。

解决中药材因煤炭烘烤和熏硫造成的  $\text{SO}_2$  超标问题,需要从根本上改变中药材产地加工方式,当前采用置换热空气干燥设备加工是解决该问题有效途径之一,同时可考虑利用太阳资源、风力资源等环保能源,将之和石化能源、电力能源等相结合,如太阳能与热泵联用系统等应用到中药材加工中,在保证中药材质量的同时,可节约能源、防止污染。

#### [参考文献]

[1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典. 一部[S]. 北京:中国医药科技出版社,2015:155.  
[2] 宋盼来. 2009 年麦冬走势分析[J]. 中国现代中药, 2009,11(4):43-44.  
[3] 孙志国,程东来,钟学斌,等. 麦冬道地药材的国家地理标志产品保护现状分析[J]. 贵州农业科学,2010, 38(1):57-59.  
[4] 潘恒勤. 中药材的产地加工与质量[J]. 时珍国医国

药,1999,10(6):8-9.  
[5] 刘志敏. 对《中国药典》1995 年版一部硫磺熏法加工药材的看法[J]. 中国中药杂志,1997,22(7):412.  
[6] 蒋运斌,卢晓琳,杨枝中,等. 与熏硫加工相关的白芷化学成分研究[J]. 中国实验方剂学杂志,2013,19(22):74-78.  
[7] 孟紫强,刘玉香. 二氧化硫吸入对小鼠脑、心、肾、睾丸超微结构的影响[J]. 环境科学学报,2006,26(1):130-136.  
[8] 郭明秀,李毓琦,陈卫琼,等. 硫熏人参对小鼠免疫功能影响的研究[J]. 华西药学杂志,1995,10(3):147-149.  
[9] 王慧阳,孟紫强,常凤滨. 二氧化硫体内衍生物对雄性小鼠精子的毒性效应[J]. 应用与环境生物学报,2006,12(3):363-366.  
[10] 孟祥松,刘文莘,李军,等. 硫磺熏蒸时间对白芍中药苷含量影响[J]. 安徽医药,2010,14(11):1278-1279.  
[11] 梁颖,陶勇,张小红,等. 八角茴香及其硫熏干燥品挥发油成分 GC-MS 分析[J]. 今日药学,2010,20(8):23-24,31.  
[12] 任迪峰. 中药材干燥过程中质量退化及优化干燥工艺的研究[D]. 北京:中国农业大学,2002.  
[13] 张家春,林绍霞,罗文敏,等. 中药材干燥技术现状及发展趋势[J]. 贵州科学,2013,31(2):89-93,96.  
[14] 朱涛,张云,丛晓东,等. 硫熏对中药饮片质量的影响及应对思考[C]. 北京:中华中医药学会中药炮制分会学术研讨会,2009.  
[15] 中华人民共和国商务部. 药用植物及制剂外经贸绿色行业标准[S]. 2005:WM/T 2-2004.

[责任编辑 刘德文]