

# 中药材二氧化硫残留快速检测方法的建立

彭月<sup>1,2</sup>, 陈鸿平<sup>1,2</sup>, 银玲<sup>1,2</sup>, 李雪莲<sup>1,2</sup>, 杨丽<sup>1,2</sup>, 刘荣<sup>1,2</sup>, 刘友平<sup>1,2\*</sup>

(1. 成都中医药大学药学院, 成都 611137;

2. 成都中医药大学中药资源系统研究与开发利用省部共建国家重点实验室培育基地, 成都 611137)

**[摘要]** **目的:**建立硫熏中药材中二氧化硫残留的快速检测方法。**方法:**采用分光测色计进行颜色测定,利用亚硫酸钠与邻苯二甲醛、乙酸铵溶液在一定条件下反应生成带有紫色物质的原理,对 20 批中药材进行检测,并半定量其二氧化硫残留量。**结果:**亚硫酸钠加入量与溶液颜色色度在 0~25.23 μg 线性关系良好,与标准加入量比对,可确定样品的二氧化硫含量范围。**结论:**该法简便、快速,灵敏度较高,可为中药材二氧化硫的快速检测及其半定量提供参考。

**[关键词]** 二氧化硫残留; 中药材; 快速检测; 半定量; 分光测色计

**[中图分类号]** R283.6, R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)08-0044-03

**[doi]** 10.11653/syfyj2013080044

## Establishment of Rapid Detection Method for Sulfur Dioxide Residues in Chinese Herbal Medicines

PENG Yue<sup>1,2</sup>, CHEN Hong-ping<sup>1,2</sup>, YIN Ling<sup>1,2</sup>,  
LI Xue-lian<sup>1,2</sup>, YANG Li<sup>1,2</sup>, LIU Rong<sup>1,2</sup>, LIU You-ping<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Pharmacy, Chengdu University of Traditional Chinese Medicine (TCM),  
Chengdu 611137, China; 2. State Key Laboratory Breeding Base  
of Systematic Research, Development and Utilization  
of Chinese Medicine Resources, Chengdu University of TCM, Chengdu 611137, China)

**[Abstract]** **Objective:** To establish a fast detection method of sulfur dioxide residues in stoved traditional Chinese medicine (TCM). **Method:** Colour chromaticity was detected by spectrophotometer, taking advantage of the principle of purple substance creation by sodium sulfite reacting with OPA and ammonium acetate under certain conditions, 20 batches of TCM were detected, and their sulfur dioxide residues were semi-quantitative. **Result:** A linear relationship was obtained between color chromaticity and the addition of sodium sulfite in the range of 0-25.23 μg, the range of sulfur dioxide residues in samples could be determined by comparing with the standard addition of sodium sulfite. **Conclusion:** This method was simple, rapid and sensitive, it could provide a reference for fast detection and half quantification of sulfur dioxide residues in TCM.

**[Key words]** sulfur dioxide residues; Chinese herbal medicines; rapid detection; semi-quantitative; spectrophotometer

硫磺熏蒸是中药材传统养护方法之一,不少中药材产地加工时利用硫磺加热产生的二氧化硫达到

漂白药材及杀菌防霉防虫的目的,如山药、葛根、党参、百合、金银花、菊花、枸杞子等。但近年来,在经

**[收稿日期]** 20121119(014)

**[基金项目]** 四川省质量监督局重要技术标准研究项目(ZYBZ2011-50)

**[第一作者]** 彭月,在读硕士,从事中药化学与质量标准研究,Tel:15928102341,E-mail:youwell-done@163.com

**[通讯作者]** \*刘友平,研究员,博士生导师,从事中药药效物质基础及质量标准化研究,Tel:028-61800158,E-mail:liuyou\_ping@yeah.net

济利益驱使下,很多不法商贩滥用硫熏中药,致使药材中二氧化硫残留过量,从而可能对人体产生伤害<sup>[1-2]</sup>。目前,二氧化硫残留量的测定方法操作繁琐、时间较长,某些方法对仪器亦有特定要求,均不适于快速检测<sup>[3-5]</sup>。采用改良古蔡氏法对中药材及中药饮片残留硫及其各价态硫进行定性、半定量研究,但此法要求特殊装置<sup>[6]</sup>。本实验旨在建立一种利用颜色反应快速检测中药材二氧化硫残留的方法,利用在一定条件下,亚硫酸钠与邻苯二甲醛、乙酸铵溶液反应生成带有紫色颜色的物质,且颜色强度与亚硫酸钠的量成正比的原理,对20批中药材进行检测,为中药材二氧化硫残留的快速检测提供新思路。

## 1 材料

CM-5型分光测色计(日本柯尼卡美能达公司),BP211D型1/10万电子分析天平(德国Sartorius公司),BP121S型1/万电子分析天平(德国Sartorius公司),pHS-3C型酸度计(上海雷磁仪器厂),WHY-2型水浴恒温振荡器(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂),W201B型恒温水浴锅(北京国华医疗器械厂)。

亚硫酸钠对照品(成都科龙化工试剂厂,批号20110906,纯度 $\geq 97\%$ ),邻苯二甲醛(日本TCI公司,批号120324,纯度 $\geq 98\%$ ),其他试剂均为分析纯,水为重蒸馏水,中药材样品均购于荷花池中药材市场,经成都中医药大学卢先明教授鉴定,均符合《中国药典》2010年版相关项下要求。

## 2 方法与结果

**2.1 亚硫酸钠对照品溶液的配制** 取亚硫酸钠对照品约126 mg,精密称定,至100 mL量瓶中,加水溶解制成10 mmol·L<sup>-1</sup>溶液。精密吸取1 mL至100 mL量瓶中,加水至刻度,即得0.1 mmol·L<sup>-1</sup>亚硫酸钠溶液。

**2.2 颜色检测** 准确移取pH 6.44的Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>缓冲溶液2.0 mL,分别移取0.1 mmol·L<sup>-1</sup>亚硫酸钠溶液0.1,0.3,0.5,0.7,1.0,1.2,1.5,1.7,

2.0 mL于10 mL比色管中,依次加入2 mmol·L<sup>-1</sup>邻苯二甲醛溶液2.5 mL及5 mmol·L<sup>-1</sup>乙酸铵溶液1.5 mL,混匀,用水定容,于50℃水浴中恒温5 min,取出,立即放入冰水中冷却,终止反应,静置30 min,置白色背景上,从比色管上方向下观察,得到不同颜色深度的溶液,在一定范围内颜色深度与亚硫酸钠含量呈正比,见图1。

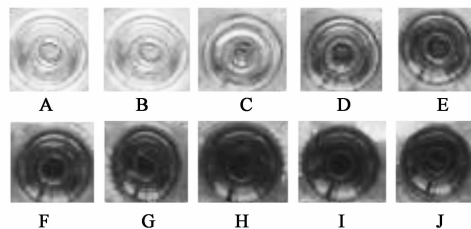


图1 不同亚硫酸钠加入量的溶液颜色变化

**2.3 线性范围考察** 因肉眼对色彩的敏感程度有限,拟采用柯尼卡美能达CM-5型分光测色计对不同亚硫酸钠加入量的溶液颜色进行测定。分别移取0.1 mmol·L<sup>-1</sup>亚硫酸钠溶液0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,0.7,0.8,0.9,1.0,1.1,1.2,1.3,1.4,1.5,1.6,1.7,1.8,1.9,2.0 mL于10 mL比色管中,照2.2项下方法进行检测,经衍生化反应后,以相应试剂为空白,测定不同溶液的颜色色度。以总色差为纵坐标,亚硫酸钠加入量为横坐标,得回归方程 $Y = 0.5761X + 0.3404$  ( $r = 0.9991$ ),表明亚硫酸钠加入量与溶液颜色色度在0~25.23 μg线性关系良好。

**2.4 样品测定** 取中药细粉约1 g于锥形瓶中,精密称定,精密加入0.7%氢氧化钠溶液20 mL,摇匀,称重,振荡提取(200 r·min<sup>-1</sup>,40℃)30 min,放凉,补足质量,滤过,即得供试品溶液。部分样品稀释25倍。取各供试品或其稀释液1 mL于10 mL比色管中,按2.2项下方法操作,加入各衍生试剂反应后,测定溶液的颜色色度,对样品的二氧化硫残留量进行半定量,结果见表1。

由表1可知,20批样品中均检出二氧化硫残

表1 不同批次中药材样品中二氧化硫残留量测定

批号	二氧化硫残留量/μg·g <sup>-1</sup>					
	山药	葛根	黄芪	党参	薏苡仁	银耳
1	1 265 ~ 1 898	1 274 ~ 1 911	635.5 ~ 1 271	1 275 ~ 1 913	622.8 ~ 1 246	197.0 ~ 295.5
2	1 275 ~ 1 913	1 910 ~ 2 548	1 246 ~ 1 869	0 ~ 631.1	622.1 ~ 1 244	203.3 ~ 304.9
3	1 262 ~ 1 894	1 242 ~ 1 863	1 289 ~ 1 933	572.9 ~ 1 146	0 ~ 618.2	202.8 ~ 304.2
4	633.8 ~ 1 268	-	1 239 ~ 1 858	-	-	-

注:“-”表示无此批号。

# 星点设计-效应面法优化熊果酸自微乳给药系统

孙丹丹<sup>1</sup>, 徐新刚<sup>2</sup>, 生立嵩<sup>2</sup>, 于蓓蓓<sup>2</sup>, 闫雪生<sup>2\*</sup>

(1. 山东中医药大学, 济南 250355; 2. 山东省中医药研究院, 济南 250014)

**[摘要]** 目的: 采用星点设计-效应面法优化熊果酸自微乳化给药系统。方法: 以乳化剂与助乳化剂的比例和含油量为考察因素, 微乳粒径、饱和载药量为效应值, 采用 SAS 9.1.3 软件筛选最优处方, 并进行验证。结果: 熊果酸自微乳的优化处方为油相(MCT)-乳化剂(HS15)-助乳化剂(alcohol) 12.5:62.5:25。结论: 应用星点设计-效应面法能方便准确地得到熊果酸自微乳化给药系统的较优处方, 所建立的模型预测性良好。

**[关键词]** 熊果酸; 自微乳; 星点设计-效应面法

**[中图分类号]** R283.6 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2013)08-0046-05

**[doi]** 10.11653/syfj2013080046

## Optimization of Self-microemulsion Drug Delivery System of Ursolic Acid by Central Composite Design/Response Surface Methodology

SUN Dan-dan<sup>1</sup>, XU Xin-gang<sup>2</sup>, SHENG Li-song<sup>2</sup>, YU Bei-bei<sup>2</sup>, YAN Xue-sheng<sup>2\*</sup>

(1. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Ji'nan 250355, China;

**[收稿日期]** 20121113(017)

**[第一作者]** 孙丹丹, 在读硕士, 从事中药学研究, Tel: 13793164073, E-mail: sundandan1005@163.com

**[通讯作者]** \* 闫雪生, 研究员, 从事中药制剂及新药研发, Tel: 0531-82949815, E-mail: temyx@126.com

留, 与中药材中 SO<sub>2</sub> 残留量检测限度征求意见稿规定的限量进行比较, 超过半数样品中二氧化硫残留量不符合要求, 说明目前中药硫熏的现象仍普遍存在, 应加强其市场监管力度, 对中药材二氧化硫残留进行科学准确的监测, 同时应对中药材硫熏的替代加工技术进行深入研究, 以保证用药安全。

### 3 讨论

在一定条件下, 亚硫酸钠与邻苯二甲醛、乙酸铵溶液反应生成带有紫色颜色的物质, 且随着加入的亚硫酸钠量的增加, 颜色逐步加深, 推测亚硫酸钠的量与溶液颜色色度存在一定线性关系。因人体肉眼对色彩的敏感程度有限, 主观性较强, 本研究采用柯尼卡美能达 CM-5 型分光测色计对不同亚硫酸钠加入量的溶液颜色进行测定, 该法简便、快速, 灵敏度较高, 可为中药材二氧化硫的快速检测提供参考。

因提取过程中, 提取液自身颜色可能干扰测色, 本实验对二氧化硫残留半定量时, 以试剂及提取液自身为空白进行对比, 二者测定结果的相对误差 < 5%, 故研究过程中选择以相应试剂为空白对药材中

二氧化硫残留进行半定量。同时对未硫熏的党参、银耳提取, 经衍生化反应后, 结果提取液无变化, 未生成带有紫色颜色的物质。

### [参考文献]

- [1] 刘东奇, 陈华成, 杨雪丽. 二氧化硫对机体各组织器官毒性作用的研究进展[J]. 畜牧兽医学杂志, 2008, 27(1): 37.
- [2] 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, 2009: 46.
- [3] 中国国家标准管理委员会. 食品卫生检验方法理化部分(一)[S]. GB/T5009.34-2003: 267.
- [4] 车镇涛, 宗玉英. 离子色谱法测定常用药食两用中药材中的二氧化硫含量[J]. 中药材, 2006, 29(5): 444.
- [5] 孙艳平, 李涛. 顶空气相色谱火焰光度检测器检测山药中的二氧化硫[J]. 山西医学杂志, 2010, 39(8): 1024.
- [6] 郝延军, 徐秋阳, 桑育黎, 等. 硫熏中药材的快速检测方法研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(3): 335.

[责任编辑 仝燕]