

· 论 著 ·

# 离子色谱法测定中药材中总二氧化硫残留

孙 磊, 岳志华, 陈 佳, 金红宇\*, 马双成\*, 林瑞超 (中国食品药品检定研究院, 北京 100050)

**摘要:** 目的 建立并优化离子色谱法测定中药材中总二氧化硫残留。方法 样品采用加酸水蒸汽蒸馏法提取, 用 3%过氧化氢溶液吸收二氧化硫并氧化为硫酸根, 以 20mmol·L<sup>-1</sup> KOH 溶液为淋洗液经 IonPac AS-11-HC 离子色谱柱分离, 电导检测器检测。结果 硫酸根在 0.002~2μg 范围内线性良好 ( $r=1$ ), 三水平回收率为 83.3%~100.0%, RSD 为 0.5%~4.7%, 方法检测限为 0.05mg·kg<sup>-1</sup>, 定量限为 0.13mg·kg<sup>-1</sup>。结论 本法快速、简便、专属、灵敏, 适用于中药材中总二氧化硫残留的检测。

**关键词:** 离子色谱法; 中药材; 二氧化硫; 亚硫酸盐

中图分类号: R917; R282 文献标识码: A 文章编号: 1002-7777 (2011) 04-0336-03

**Determination of Total Sulfur Dioxide in Traditional Chinese Medicinal Materials by Ion Chromatography**  
Sun Lei, Yue Zhihua, Chen Jia, Jin Hongyu\*, Ma Shuangcheng\* and Lin Ruichao (National Institutes for Food and Drug Control, Beijing 100050)

**ABSTRACT:** **Objective** To establish and optimize an ion chromatography method for determination of total sulfur dioxide residues in traditional Chinese medicinal materials. **Methods** The samples were extracted by steam distillation with acid and absorbed with hydrogen peroxide solution. Test solution were separated by IonPac AS-11-HC column using 20mmol·L<sup>-1</sup> potassium hydroxide solution as eluent and detected with conductivity detector. **Results** The linear range of sulfate radical was 0.002~2μg ( $r=1$ ). The average recoveries in three levels were 83.3%~100.0% with RSD between 0.5%~4.7%. The limit of detection was 0.05mg·kg<sup>-1</sup>, and the limit of quantitation was 0.13mg·kg<sup>-1</sup>. **Conclusion** The method is rapid, simple, specific, sensitive and suitable for determination of sulfur dioxide residues in traditional Chinese medicinal materials

**KEY WORDS:** ion chromatography; traditional Chinese medicinal materials; sulfur dioxide; sulfite

亚硫酸盐类为常用食品添加剂, 少量摄入对人体无害, 过量会诱发呼吸道炎症<sup>[1]</sup>, 哮喘病人尤为敏感, 会加重病情甚至死亡<sup>[2]</sup>; 还可能损害脑、心、肝、骨髓等多种器官<sup>[3]</sup>。因此, 许多国家均出台了相关法规、限量来规范使用<sup>[4-9]</sup>。由于非法使用硫黄熏蒸, 中药材也面临二氧化硫超标问题。韩国食品医药品安全厅在 2008-3 号公告中对 266 种

中药材规定了 30mg·kg<sup>-1</sup> 的限量值和检验方法; 《中国药典》2010 年版<sup>[6]</sup> 已收录测定二氧化硫残留的滴定法, 但未规定限量。

二氧化硫的检测方法主要有比色法<sup>[7]</sup>、滴定法<sup>[6-10]</sup> 和离子色谱法<sup>[11-16]</sup>。比色法易受干扰且试剂毒性大, 很少采用; 滴定法在现行标准中应用最为广泛, 具有装置简单、低成本的优势, 但专属性不

基金项目: 国家十一五科技支撑项目; 矿物药中金属含量检测技术及中药中外源性有害残留物检测技术研究 (编号 2008BA155B02); 中药有害残留物检测技术标准平台 (编号 2009ZX09308-006)

作者简介: 孙磊, Tel: (010) 67095424; E-mail: dasunlei@sina.com

通讯作者: 金红宇, Tel: (010) 67095424; E-mail: jhyu@nicbp.org.cn; 马双成, Tel: (010) 67095272; E-mail: mashuangcheng@yahoo.com

强，费时较长；离子色谱法则具有专属、灵敏、准确、自动化程度高的优点，随着离子色谱仪的普及，应用前景良好。

本研究对食品和中药领域的离子色谱检测方法<sup>[11-16]</sup>进行了改进和整合：选择硫酸根为目标离子；取消氮气装置，直接采用水蒸汽蒸馏；取消吸收液蒸馏去除过氧化氢的步骤；吸收池由量瓶改为具塞刻度试管。优化后方法大幅简化了操作，节省了分析时间，同时兼顾了灵敏度和准确度。

1 仪器与试药

ICS-3000 离子色谱仪（戴安）。1mg · mL<sup>-1</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 标准溶液 [GBW (E) 080266，中国计量科学院化学所]，无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、NaOH、甲醛溶液（国药集团化学试剂有限公司，分析纯），盐酸、过氧化氢溶液（北京化工厂，分析纯），On Guard II RP 柱（戴安），试验用水为 Milli-Q 系统制备。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

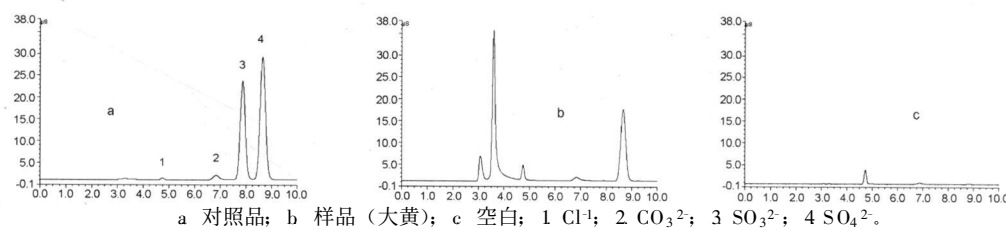


图 1 离子色谱图

2.3 线性关系考察

精密量取 1mg · mL<sup>-1</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 标准溶液适量，加水分别稀释成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度为 0.2、2、5、10、15、20、50、100、150、200 μg · mL<sup>-1</sup> 的对照品溶液，依次进样 10 μL，以进样量 (μg) 为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，得回归方程：

$$Y = 7.955X - 3.8 \times 10^2 \quad r = 1$$

表明 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在 0.002 ~ 2 μg 范围内线性关系良好。

2.4 精密度试验

取“2.3”项下 10 μg · mL<sup>-1</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对照品溶液连续进样 6 次，每次 10 μL，峰面积平均值为 0.8663，RSD 为 1.30%。

2.5 重复性试验

取百合，按“2.2”项下方法制备 6 份供试品溶液并测定，SO<sub>2</sub> 平均含量为 887.3 mg · kg<sup>-1</sup>，RSD 为 2.3%。

2.6 回收率试验

取百合、人参、红花进行回收率试验，其中人参、红花经测定为阴性样品。处理方法为取药材粉末

色谱柱：IonPac AS-11-HC (4mm × 250mm)，保护柱：IonPac AG-11-HC (50mm × 4mm)；淋洗液：20mmol · L<sup>-1</sup> KOH 溶液（在线淋洗液发生器生成）；流速：1mL · min<sup>-1</sup>；柱温：30℃；电导检测器。进样量：10 μL。

2.2 供试品溶液

采用水蒸汽蒸馏法。将 3% 过氧化氢溶液 20mL 加入带刻度的具塞试管，作为吸收池。另取药材粉末（过 3 号筛）10g，精密称定，置 250mL 圆底烧瓶中，加水 50mL 并振摇，加入盐酸（36% ~ 38%）5mL 后迅速用 2 根导气管分别连接水蒸汽发生瓶和吸收池（导气管尽可能没入吸收液液面下），至馏出液体积约 100mL，加水稀释至刻度，摇匀，过 0.45 μm 微孔滤膜，取续滤液，即得（对挥发性成分含量较高或致馏出液有色、混浊的药材，其供试品溶液使用 On Guard II RP 柱再行滤过）。

空白溶液除不加供试品外，其余按上法操作。对照品、供试品、空白溶液色谱图见图 1。

（过 3 号筛）10g（百合取 5g），精密称定，置 250mL 圆底烧瓶中，分别精密加入浓度为 123.77、1237.7、6188.5 μg · mL<sup>-1</sup> 的亚硫酸钠溶液 2mL，后续照“2.2”项操作，每水平制备 3 份，结果见表 1。

表 1 回收率试验结果 (n=3)

| 样品 | 12.6mg · kg <sup>-1</sup> |      |     | 126mg · kg <sup>-1</sup> |       |     | 630mg · kg <sup>-1</sup> |      |     |
|----|---------------------------|------|-----|--------------------------|-------|-----|--------------------------|------|-----|
|    | 回收率                       | 平均值  | RSD | 回收率                      | 平均值   | RSD | 回收率                      | 平均值  | RSD |
| 百合 | -                         | -    | -   | 96.2                     | -     | -   | 94.1                     | -    | -   |
|    | -                         | -    | -   | 93.6                     | 95.9  | 2.3 | 100.1                    | 97.4 | 3.1 |
|    | -                         | -    | -   | 98.1                     | -     | -   | 97.9                     | -    | -   |
| 人参 | 94.0                      | -    | -   | 102.5                    | -     | -   | 88.1                     | -    | -   |
|    | 99.7                      | 95.5 | 3.9 | 95.5                     | 97.3  | 4.7 | 88.4                     | 88.5 | 0.5 |
|    | 92.7                      | -    | -   | 94.0                     | -     | -   | 89.0                     | -    | -   |
| 红花 | 85.2                      | -    | -   | 96.6                     | -     | -   | 82.8                     | -    | -   |
|    | 86.4                      | 85.6 | 0.9 | 99.3                     | 100.0 | 3.8 | 81.4                     | 83.3 | 2.7 |
|    | 85.2                      | -    | -   | 104.0                    | -     | -   | 85.8                     | -    | -   |

注：因百合二氧化硫含量远高于低水平添加，未进行试验。

2.7 方法检测限和定量限

通过测定一系列浓度的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对照品溶液确定检测限（信噪比 S/N=3）和定量限（信噪比 S/N

=10), 经计算方法检测限为 0.05mg · kg<sup>-1</sup>, 定量限为 0.13mg · kg<sup>-1</sup>。

2.8 样品测定

取 69 种 127 批中药材, 按上述方法测定 SO<sub>2</sub> 残留量, 未检出的 32 批, 占 25.2%; 残留量 < 50mg · kg<sup>-1</sup> 的 46 批, 占 36.2%; 残留量 50 ~ 200mg · kg<sup>-1</sup> 的 13 批, 占 10.2%; 残留量 > 200mg · kg<sup>-1</sup> 的 36 批, 占 28.4%。

含量较高的品种有百合、贝母、牡丹皮、天花粉、山药、桔梗、党参、牛膝、麦冬等, 最高残留量达 1738.4mg · kg<sup>-1</sup>。初步样品普查结果表明, 中药材二氧化硫残留情况普遍, 应制定适合我国国情的最大残留限量, 并推广二氧化硫残留测定法, 以加强监管, 同时引导和规范市场行为, 并研究替代硫磺熏制的方法以及脱二氧化硫方法, 提高中药材整体质量。

2.9 方法对比试验

为了进一步验证方法, 参照 AOAC 滴定法<sup>[9]</sup>进行了对比试验, 杜仲、芦根、牡丹皮按本法, 含量分别为 4.1、180.9、1072.4mg · kg<sup>-1</sup>; 按 AOAC 滴定法, 含量分别为 4.8、195.4、1005.7mg · kg<sup>-1</sup>。结果表明, 两法结果基本一致。

3 讨论

3.1 前处理方法

匀浆等直接溶剂提取法既会劣化色谱柱, 又对结合态二氧化硫提取不完全, 不适宜采用。而加酸蒸馏法提取完全且兼具净化效果, 经试验比较, 水蒸汽蒸馏法和通氮气(或二氧化碳)蒸馏法回收率一致, 但前者装置和操作更简单, 耗时大幅缩短, 予以采用。另经试验发现: 直接加入市售盐酸即可, 不必稀释 1 倍; 吸收液也不必蒸馏去除过氧化氢; 吸收池应使用截面积小的具塞刻度试管而非量瓶, 以提高二氧化硫的吸收效率; 对挥发性成分含量较高或致馏出液有色、混浊的药材其供试品溶液使用反相填料的 On Guard II RP 柱滤过, 以除去有机杂质, 保护色谱柱。

3.2 指标离子

亚硫酸根和硫酸根均可作为指标离子, 但亚硫酸根不稳定, 且对照品溶液需临用新配并标定, 操作繁琐且不利于标准物质的溯源。硫酸根则非常稳定, 已有国家标准溶液。综上, 以硫酸根作为指标离子更为适宜。

3.3 淋洗液

文献报道的淋洗液多为碳酸氢钠-碳酸钠体系,

本研究采用 [OH]<sup>-</sup> 体系也可有效分离, 该体系可由在线淋洗液发生器生成, 极大地简化了操作并显著提高保留时间的重现性。

3.4 二氧化硫建议限量

FAO/WHO 联合食品添加剂专家委员会(JECFA) 对此类物质的危险性评估为: 每日允许摄入量(ADI) 为 0~0.7mg · kg<sup>-1</sup> 体重<sup>[7]</sup>; 韩国食品医药品安全厅对中药材的限量值规定为 30mg · kg<sup>-1</sup>; 国内外食品领域中的限量值多在 30~100mg · kg<sup>-1</sup>; 综上并参考我国《食品添加剂使用卫生标准》, 中药材中二氧化硫限量可暂定为 30~50mg · kg<sup>-1</sup>。

参考文献:

[1] Agar A, Kucukatay V, Yargicoglu P, et al. The effect of sulfur dioxide inhalation on visual evoked potentials antioxidant status and lipid peroxidation in alloxan-induced diabetic rats [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2000, 39: 257-262

[2] Fazio T, Warner C R. A review of sulphites in foods: analytical methodology and reported findings [J]. Food Additives and Contaminants, 1990, 7 (4): 433-454

[3] 孟紫强, 张波, 秦国华. 二氧化硫对小鼠不同组织器官的氧化损伤作用 [J]. 环境科学学报, 2001, 21 (6): 769-773

[4] Food labeling: declaration of sulfiting agents [S]. Federal Register, 1986, 51: 25012-25020

[5] GB2760-2007 (中华人民共和国国家标准) [S]. 食品添加剂使用卫生标准.

[6] 中国药典 [S]. 一部, 2010; 附录 IX U: 61

[7] GB/T5009.34-2003 (中华人民共和国国家标准) [S]. 食品中亚硫酸盐的测定.

[8] EP7.1 [S]. method 2.5.29

[9] AOAC Official Method 990.28 [S]. Sulfites in foods, optimized Monier-Williams method

[10] 陈琴鸣, 周海燕, 吴迎春, 等. 改良 Monier-Williams 法测定药材中 SO<sub>2</sub> 的残留量 [J]. 中草药, 2005, 36 (9): 1407-1409

[11] AOAC Official Method 990.31 [S]. Sulfites in foods and beverages, ion exclusion chromatographic method

[12] 钟志雄, 梁春穗, 杜达安, 等. 离子色谱法测定食品中亚硫酸盐的应用研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2003, 13 (1): 29-39

[13] 杨一超, 许春斌. 离子色谱法测定食品中总二氧化硫含量 [J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14 (4): 463-464

[14] 潘炜, 李鹏, 董广彬, 等. 离子色谱法测定辛辣食品中的 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (SO<sub>2</sub>) 含量 [J]. 化学分析计量, 2004, 13 (5): 28-30

[15] 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): 97-99

[16] 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): 444-446

[17] Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Evaluation of certain food additives [S]. WHO Technical Report Series, 2000, 891: 1-168