

调查研究

中药类保健食品中二氧化硫残留状况调查研究

黄丽娜,董宇,那海秋,王晓黎

(辽宁省食品药品检验所,辽宁沈阳 110023)

摘要:目的 对中药类保健食品进行SO₂残留检测,了解目前中药类保健食品中SO₂残留情况。方法 采用水蒸气蒸馏-离子色谱检测法对97批中药类保健食品进行SO₂残留检测,采用 χ^2 检验对SO₂残留量分布情况进行统计分析。结果 97批中药类保健食品SO₂水平在30.0 mg/kg以下者居多,占总样品的88.7% (86/97),但有4批保健食品SO₂残留量超过150 mg/kg。不同生产工艺的中药类保健食品中SO₂残留量分布差异有统计学意义($\chi^2=9.952, P<0.05$)。结论 中药类保健食品中存在一定的SO₂残留情况,应引起相关监管部门注意。

关键词:二氧化硫;残留量;中药类保健食品;食品安全

中图分类号:R155.5⁺¹;TS201.6 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2013)06-0558-03

Investigation on the residue level of sulfur dioxide in herbal health functional foods

HUANG Li-na, DONG Yu, NA Hai-qi, WANG Xiao-li

(Liaoning Provincial Institute of Food and Drug Control, Liaoning Shenyang 110023, China)

Abstract: Objective To understand the current status of sulfur dioxide in herbal health foods. **Methods** 97 samples were collected and the sulfur dioxide residue were detected by steam distillation-ion chromatography method. The distribution of sulfur dioxide residue was compared by χ^2 analysis. **Results** The level of sulfur dioxide were mostly less than 30.0 mg/kg (accounting for 88.7% of the samples) and there were four samples whose sulfur dioxide residues exceeding 150 mg/kg. The distribution of sulfur dioxide residue had a significant difference in different products of herbal health foods ($\chi^2=9.952, P<0.05$). **Conclusion** There was a certain degree of sulfur dioxide residues in herbal health foods, which should arouse concerns of regulatory authorities.

Key words: Sulfur dioxide; residue; herbal health foods; food safety

随着社会进步和生活水平的提高,食品、药品安全问题如有害物质残留等日益引起国人的关注和有关部门的重视。硫磺熏蒸是中药传统养护和加工方法之一,主要用于难于干燥中药材的防腐、防霉、防虫蛀等。但过量熏蒸会使部分药材的性状发生改变甚至降低药效和导致残留SO₂等有害物质^[1]。人体过量摄入SO₂会刺激呼吸道黏膜,诱发呼吸道炎症,如气管炎、支气管炎等^[2],哮喘病人尤其敏感,会加重病情甚至导致死亡^[3]。有动物试验表明,SO₂还可能对脑、肺、心、肝、脾、肾等多种器官造成氧化损伤^[4]。因此,关于硫熏工艺,我国已有相关法律限制,且不少国家和国际组织也出台了相关法规、限量来规范亚硫酸盐等的使用^[5-6]。但近年来,一些不良商贩在利益的驱动下非法使用硫磺熏制中药材,致使一些中药材中SO₂残留状况严重^[7-8],这也使以这些中药材为原材料的中药类保

健食品可能面临SO₂残留问题,而目前相关研究仍处于空白状态。本研究采用水蒸气蒸馏-离子色谱检测法^[7-8]对97批中药类保健食品进行SO₂残留量的检测,并对检验结果进行统计分析,初步了解目前中药类保健食品中SO₂残留状况。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品来源及种类

收集以中药材为原料的中药类保健食品97批次,其中剂型覆盖液(口服液、保健酒等)、固体饮料(茶剂、冲剂等)、固体制剂(包括胶囊、片剂、丸剂等);功能覆盖缓解体力疲劳/调节免疫力、减肥/祛痤疮/祛黄褐斑、改善睡眠、辅助降血糖/脂/压等。97批保健食品中有24批经过提取工艺或原料药材经过提取工艺(包括口服液、保健酒及以中药提取物作为原料的片剂、胶囊等)。

1.1.2 主要仪器与试剂

ICS-3000 离子色谱仪(戴安)、电导检测器。

1 mg/ml SO₄²⁻标准溶液[GBW(E)080266,中

收稿日期:2013-08-02

作者简介:黄丽娜 女 工程师 研究方向为食品安全卫生

E-mail:bbwznl@163.com

国计量科学院化学所]、无水 Na_2SO_3 (纯度 97%), 盐酸、过氧化氢溶液为分析纯, 试验用水为 Milli-Q 去离子水。

1.2 检测方法

1.2.1 色谱条件

色谱柱 IonPac AS-11-HC (4 mm × 250 mm); 保护柱 IonPac AG-11-HC (50 mm × 4 mm); 淋洗液 20 mmol/L KOH 溶液 (在线淋洗液发生器生成); 流速 1 ml/min; 柱温 30 °C; 检测器为电导检测器; 进样量 50 μl 。

1.2.2 溶液制备

对照品溶液的制备: 精密量取 1 mg/ml SO_4^{2-} 标准溶液适量, 加去离子水分别稀释成 SO_4^{2-} 浓度为 0.1、0.5、1、2、5、10、20、50、100、200 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的溶液, 作为对照品溶液。

供试品溶液的制备: 取胶囊内容物、片剂、颗粒剂、茶剂用研钵研细混匀, 称取 10 g; 取口服液用移液管量取 10 ml, 置水蒸汽蒸馏装置的样品瓶中, 加水 100 ml 振摇混匀。于 100 ml 量瓶中加入 3% 过氧化氢溶液 25 ml 作为接收液 (导气管尽可能没入吸收液液面下)。连接好水蒸汽蒸馏装置, 快速于样品瓶中加入盐酸 (36% ~ 38%) 5 ml, 立即密封, 进行水蒸汽蒸馏。至接收瓶中液体接近 100 ml 时, 停止蒸馏, 取下接收瓶。用去离子水定容至刻度, 摇匀, 以 0.22 μm 滤膜过滤, 取续滤液作为供试品溶液。空白溶液除不加供试品外, 其余按上法操作。

1.2.3 测定

分别取对照品溶液、供试品溶液和空白溶液各 50 μl , 注入离子色谱仪。采用标准曲线法计算含量。

1.2.4 方法检测限

通过测定一系列浓度的 SO_4^{2-} 对照品溶液确定检测限 (信噪比 $S/N = 3$), 经计算本方法检测限为 0.05 mg/kg。

1.2.5 回收率

取液态保健品 (饮液) 和固态保健品 (固体制剂/固体饮料) 各 1 种阴性样品进行回收率试验, 处理方法为取饮液或样品粉末 10 ml 或 10 g 置 500 ml 圆底三颈瓶中, 分别精密加入低、中、高 3 个水平的亚硫酸钠溶液, 后续按“1.2.2 中供试品溶液制备”项操作, 每水平制备 3 份。经计算液态保健品的平均回收率为 95.6%, 固态保健品平均回收率为 92.6%。

1.2.6 专属性试验

取一批减肥茶 (无 SO_2 残留) 称取 10 g, 加入一定量的亚硫酸钠溶液后按“1.2.2 中供试品溶液制备”项操作并按上述色谱条件测定, 硫酸根离子可以与其他离子较好地分离, 见图 1。

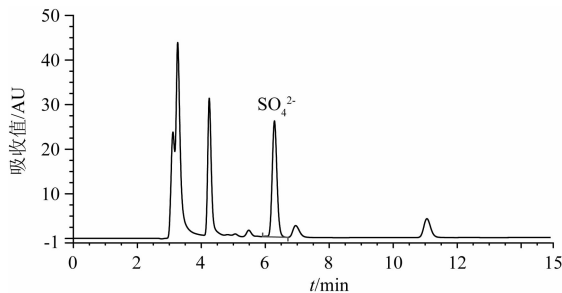


图 1 离子色谱图

Figure 1 Ion chromatogram

1.3 统计学分析

本研究采用 SPSS 统计软件对数据进行统计分析, 其中率的比较采用 χ^2 检验, $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果

本研究共检测中药类保健食品 97 批次, 其中有 57 批 SO_2 残留量大于本次 SO_2 检测限 (检测限为 0.05 mg/kg)。关于保健食品中 SO_2 残留标准我国仍是空白, 《保健 (功能) 食品通用标准》对保健食品中有害金属及有害物质的限量规定是应符合类属产品卫生标准。韩国食品医药品安全厅第 2008-3 号公告中对 266 种中药材规定的限量值为 30 mg/kg, 国际食品法典委员会 (CAC) 发布的《食品添加剂通用标准》^[9] 中规定香草和香辛料的限量值为 150 mg/kg。参考上述数据将检测限 30 mg/kg 和 150 mg/kg 作为本次调查 SO_2 残留量的分段点进行统计, 以便更直观了解中药类保健食品中 SO_2 残留状况。结果表明, 97 批次样品 SO_2 残留水平在 30.0 mg/kg 以下者居多, 占总样品的 88.7% (86/97); 残留量在 30 ~ 150 mg/kg 的占总样品的 7.2%; 个别中药类保健食品中 SO_2 残留量超过了 150.0 mg/kg, 结果见表 1。

表 1 97 批中药类保健食品中 SO_2 残留状况

Table 1 The level of sulfur dioxide in 97 herbal health functional foods samples

SO_2 残留量范围/(mg/kg)	占总样品百分率/%
残留量 < 检测限	41.2 (40/97)
检测限 < 残留量 < 30.0	47.4 (46/97)
30.0 ≤ 残留量 < 150.0	7.2 (7/97)
150.0 ≤ 残留量	4.2 (4/97)

将本次检测的中药类保健食品按是否经过提取工艺进行进一步分类统计分析发现, 两组中药类保健食品 SO_2 残留量分布差异有统计学意义 ($\chi^2 = 9.952, P < 0.05$), 由表 2 可以看出经过提取工艺的中药类保健食品 SO_2 残留状况要明显好于未经提取工艺的中药类保健食品, 且经过提取工艺的样品其

SO₂ 残留水平都集中在 30.0 mg/kg 以下这一范围内,而检出 SO₂ 残留量相对较高的几批样品都出现在未经提取这一组中,结果见表 2。

表 2 不同生产工艺中药类保健食品中 SO₂ 残留情况比较

Table 2 Compared to the level of sulfur dioxide in different production of herbal health functional foods

SO ₂ 残留量范围/(mg/kg)	占各组样品百分率/%	
	经过提取	未经过提取
残留量 < 检测限	66.7 (16/24)	32.9 (24/73)
检测限 < 残留量 < 30.0	33.3 (8/24)	52.1 (38/73)
30.0 ≤ 残留量 < 150.0	0.0 (0/24)	9.6 (7/73)
150.0 ≤ 残留量	0.0 (0/24)	5.5 (4/73)

3 讨论

目前 SO₂ 的检测方法有多种,如比色法^[9]、滴定法^[9-11]和离子色谱法^[7,11-16]等,其中,滴定法在现行标准中应用最为广泛,但离子色谱法简单、灵敏、专属、自动化程度高,是目前分析 SO₂ 的研究热点^[8]。考虑到保健食品多为复配产品,干扰组分较多,为能够灵敏、准确地检测保健食品中 SO₂ 残留量,最终采用加酸蒸馏的方式将供试品中的亚硫酸盐转化成 SO₂,用双氧水吸收并氧化为硫酸根后用离子色谱对其进行检测。此法水蒸气蒸馏的过程可以有效去除多种组分干扰,起到净化作用,且操作过程不用充入氮气使过程更易于控制,另外将亚硫酸根转化为硫酸根更稳定、更易于检测^[7-8]。

从本次中药类保健食品中 SO₂ 残留状况调查结果来看,中药类保健食品确实存在一定程度的 SO₂ 残留状况,而且对本次检测结果进行分类统计发现,不同生产工艺的中药类保健食品 SO₂ 残留量分布具有明显差异,即经过提取工艺或原料药材经过提取工艺的中药类保健食品其 SO₂ 残留状况明显好于未经提取工艺的中药类保健食品。通常口服液、保健酒及部分其他剂型如片剂、胶囊等保健食品原料的加工生产工艺中会有浸提(一般采用煎煮方法)、净化、灭菌等工艺过程^[17-18],车镇涛等^[18]的研究表明煎煮可降低中药材中 SO₂ 含量,且煎煮时间对煎液中残留的 SO₂ 含量也有影响。而直接以原料药材粉末投料的生产工艺,如将几种原料粉末混合均匀分装于空心胶囊中制成中药类保健食品,可能会无形之中加大残留于原料药材中 SO₂ 进入保健食品中的风险。因此,对于直接以原料药材粉末投料的中药类保健食品应重视其可能存在的 SO₂ 残留风险,并加强监管。

综上所述,中药类保健食品中由于原料药材中

SO₂ 的引入而可能存在一定的 SO₂ 残留风险,而保健食品作为一种特殊功能性食品,应具有食品的共性即无毒无害,对人体不产生任何急性、亚急性或者慢性危害。因此,中药类保健食品中 SO₂ 残留情况应引起相关监管部门的重视,并加强监管,以更好地保障广大消费者的食用安全。

参考文献

- [1] 刘静静,刘晓,李松林,等. 硫磺熏蒸中药材及饮片的研究现状[J]. 中草药,2010,41(8):1043-1045.
- [2] Agar A, Kucukatay V, Yargicoglu P, et al. The effect of sulfur dioxide inhalation on visual evoked potentials antioxidant status and lipid peroxidation in alloxaninduced diabetic rats[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2000,39:257-262.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GB 2760—2011 食品安全国家标准食品添加剂使用标准[S]. 北京:中国医药科技出版社,2011.
- [6] Codex Alimentarius Commission. Codex general standard for food additives(GSFA) online database; updated up to the 34th session of the Codex Alimentarius Commission(2011) [DB/OL]. [2011-10-24]. <http://www.codexalimentarius.net/gsaonline/groups/details.html?id=161>.
- [7] 孙磊,岳志华,陈佳,等. 离子色谱法测定中药材中总二氧化硫残留[J]. 中国药事,2011,25(4):336-338.
- [8] 孙磊,金红宇,马双成,等. 中药中二氧化硫残留的检测方法与最大残留限量分析[J]. 中国药品标准,2012,13(1):16-19.
- [9] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5009.34—2003 食品中亚硫酸盐的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2003.
- [10] 国家药典委员会. 中国药典 2010 年版[S]. 北京:中国医药科技出版社,2010.
- [11] 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.
- [12] 王欣美,夏晶,王柯,等. 碱性溶液提取-离子色谱法测定中药中二氧化硫残留量[J]. 中国中药杂志,2011,36(19):2656-2659.
- [13] Kim Y K, Kon E K, Park S Y, et al. Determination of sulfite in oriental herbal medicines[J]. J AOAC International, 2000,83(5):1149-1154.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 刘海静,杨瑞瑞,袁向辉,等. 离子色谱法测定当归中二氧化硫残留量[J]. 药物分析杂志,2011,31(4):752-754.
- [17] 张烈华,万怀志. 保健酒生产工艺探讨[J]. 酿酒科技,2006,(9):63-64.
- [18] 胡博然,张国栋,高璐,等. 枸杞当归保健酒浸提工艺优化试验研究[J]. 扬州大学烹饪学报,2008(4):59-62.