

中藥材安全性檢測分享會

衛生署中醫藥事務部

2019年8月22日



內容

第一部分

介紹中藥材二氧化硫殘留檢測方法

第二部分

介紹中藥材重金屬及有毒元素和農藥殘留檢測方法





第一部分
介紹中藥材二氧化硫殘留檢測方法

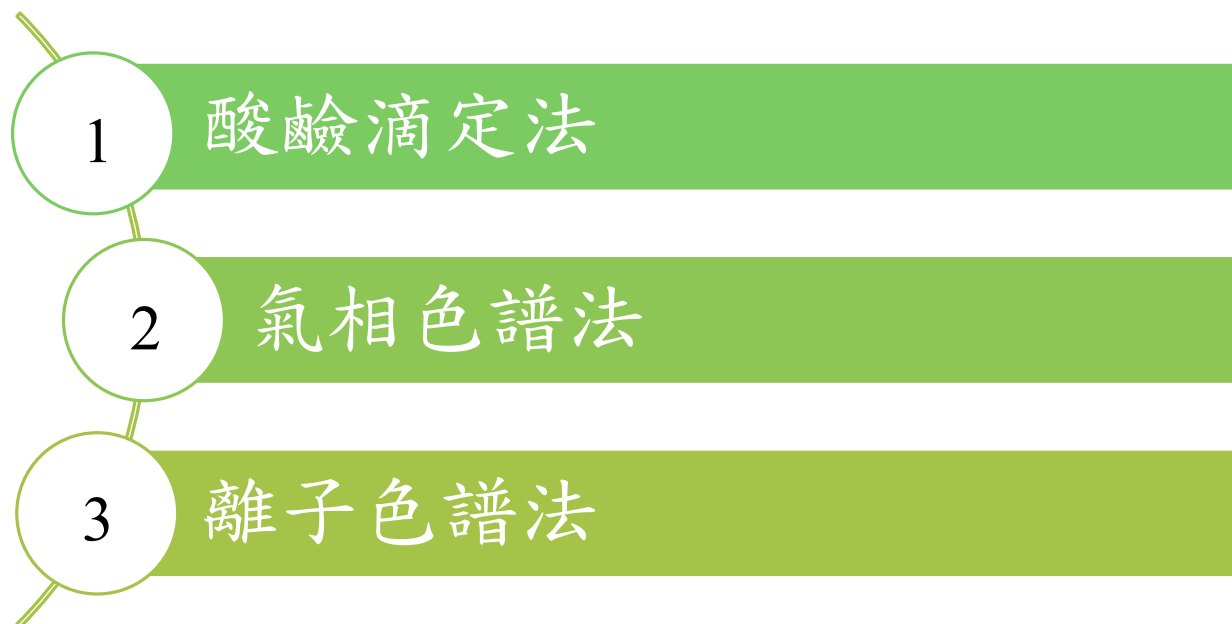
中藥材中二氧化硫殘留

- 硫磺薰蒸為中藥材加工方法,最早記載於《溫縣誌》。
- 目的在於乾燥、漂白、防霉、防蟲和延長貯藏期等作用。
- 由於經硫磺薰蒸的中藥材,可致二氧化硫物質殘留,對人體健康構成潛在風險,故有需要制定有關二氧化硫殘留標準。



二氧化硫殘留測定方法

- 按中國藥典 2015年版二氧化硫殘留量測定法 (通則2331)項下:



二氧化硫殘留測定方法

測定方法	第一法-酸鹼滴定法	第二法-氣相色譜法	第三法-離子色譜法
製備供試品溶液	<ul style="list-style-type: none"> 鹽酸-水蒸餾法 氮氣為載氣，3%過氧化氫溶液作為吸收液 蒸餾時間為1.5小時 	<ul style="list-style-type: none"> 混合氯化鈉、固體石蠟和鹽酸溶液後進行封蠟 樣品置於石蠟層之上，以避免與鹽酸接觸，提前釋放二氧化硫 	<ul style="list-style-type: none"> 鹽酸-水蒸餾法 水蒸氣為載氣，3%過氧化氫溶液作為吸收液 蒸餾至溶液總體積約為95 mL (時間30-40分鐘)
檢測方法	滴定法	氣相色譜法-熱導檢測器	離子色譜法-電導檢測器
優點	<ul style="list-style-type: none"> 檢測方法原理與獲得廣泛認可的AOAC 990.28方法一致 操作簡單和易普及 檢測成本較低 	<ul style="list-style-type: none"> 靈敏度高，專屬性強 前處理方法簡單 	<ul style="list-style-type: none"> 靈敏度高，專屬性強
缺點	<ul style="list-style-type: none"> 檢測時間較長(較耗時) 	<ul style="list-style-type: none"> 需設置相關檢測儀器 檢測成本較高 	<ul style="list-style-type: none"> 需設置相關檢測儀器 檢測成本較高

酸鹼滴定法與AOAC 990.28方法

測定方法

酸鹼滴定法（中國藥典2015年版）

AOAC 990.28方法

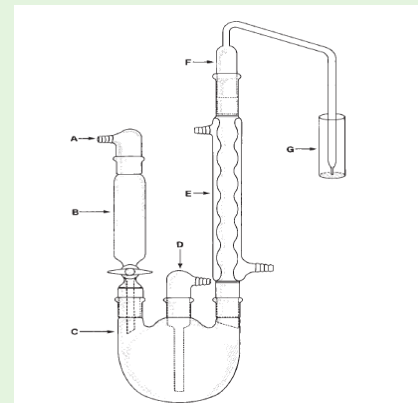
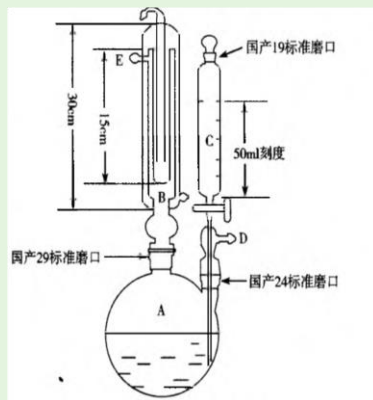
檢測方法原理

- 樣品中亞硫酸鹽系列物質加酸後轉化為二氧化硫
- 氮氣引導二氧化硫至過氧化氫溶液中，並氧化二氧化硫為硫酸根離子
- 採用氫氧化鈉滴定測定樣品中二氧化硫殘留量

製備供試品溶液

操作程序大致相同，但儀器裝置、樣品重量和前期處理、試劑濃度和提取的時間稍有相異之處

蒸餾儀器裝置



樣品重量和前期處理

10 g 樣品細粉粉末

樣品需作前處理：5%乙醇加入50 g 樣品中攪拌

試劑濃度

6 M鹽酸溶液

4 M鹽酸溶液

提取時間

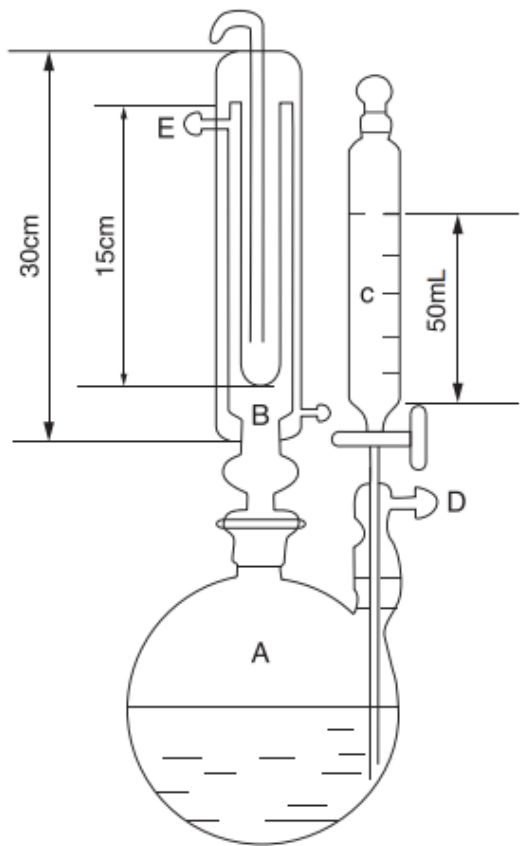
1.5小時

1.7小時



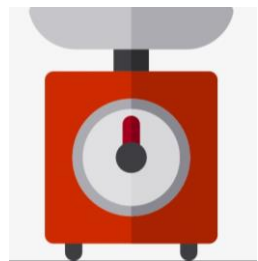
酸鹼滴定法的操作程序：

(1) 蒸餾儀器裝置：



- (A) 1000-mL 標準磨口兩頸圓底燒瓶 (直徑 29 mm 及 24 mm)
- (B) 回流冷凝管
- (C) 50-mL 帶刻度分液漏斗
- (D) 連接氮氣流入口
- (E) 二氧化硫氣體出口

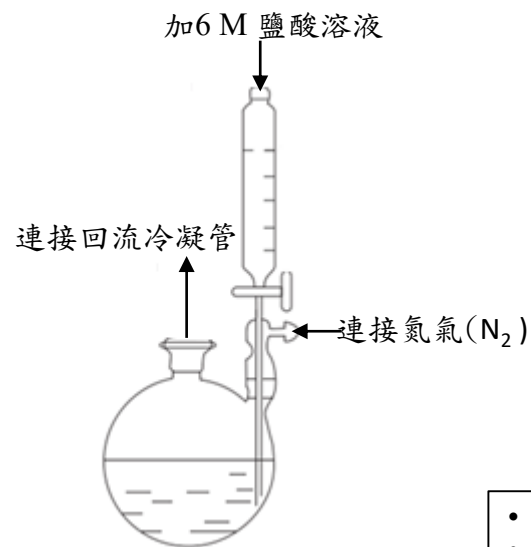
(2) 製備供試品溶液



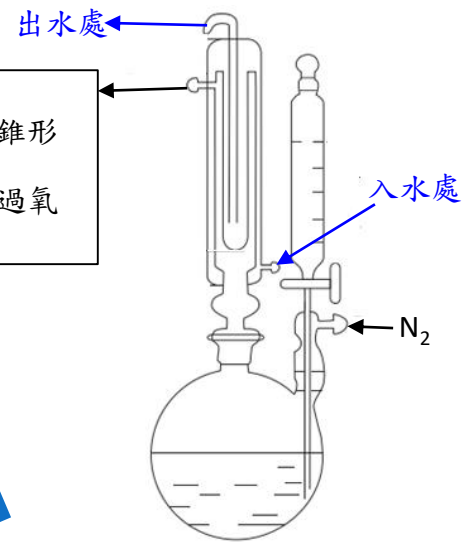
稱取10 g 樣品細粉粉末



置樣品粉末及加水 300-400 mL



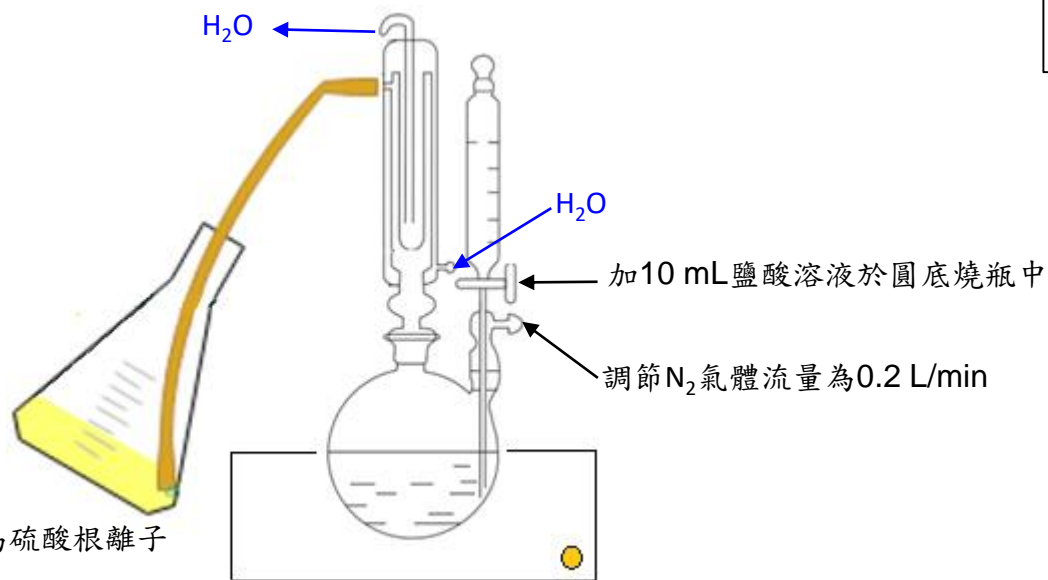
打開回流冷凝管開關給水(H₂O)



- 連接導氣管
- 置出口導氣管於錐形瓶底部
- 錐形瓶內加入3%過氧化氫溶液50mL



1.5小時後



氧化二氧化硫為硫酸根離子

加熱至沸，並保持微沸

採用酸鹼滴定法測定藥材樣品中二氧化硫殘留量

(3) 測定藥材樣品中二氧化硫殘留量

- 用鄰苯二甲酸氫鉀標化氫氧化鈉滴定液
- 已標化滴定液滴定至錐形瓶中，溶液顯黃色及持續時間20秒不褪
- 進行空白測試
- 記錄氫氧化鈉滴定液消耗的體積，按以下公式計算樣品中二氧化硫殘留量 (mg/kg):

$$\frac{(V_A - V_B) \times C_{\text{NaOH}} \times 32.03 \times 1000}{W}$$

V_A = 供試品溶液消耗氫氧化鈉滴定液的體積 (mL)

V_B = 空白測試時消耗氫氧化鈉滴定液的體積 (mL)

C_{NaOH} = 氫氧化鈉滴定液摩爾濃度 (mol/L)

32.03 = 二氧化硫毫克當量

1000 = 轉換毫克當量至微克當量的因數

W = 用以製備供試品溶液的樣品量 (g)



中國藥典2015年版藥材及飲片中二氧化硫殘留限度

項目	藥材	二氧化硫殘留限度（不多於）
1	所有藥材 （— 除源於礦物的藥材或另有規定外）	150 mg/kg
2	源於礦物的藥材	不適用
3	另有規定的藥材	
	(a) 山藥 ^{*注(1)} (b) 天冬 (c) 天花粉 (d) 天麻 (e) 牛膝 (f) 白及 (g) 白朮 (h) 白芍 (i) 黨參 (j) 粉葛	400 mg/kg

*注：(1)山藥片限度為 10 mg/kg

二氧化硫殘留測定方法

《香港中藥材標準》計劃

- 「國際專家委員會」決議選用《中國藥典》2015年版的酸鹼滴定法作為「港標」計劃下測定藥材中二氧化硫殘留的方法：
 - 操作簡單
 - 成本低，實驗室容易配備有關裝置

香港中醫藥管理委員會中藥組

- 可參考「港標」使用2015年版《中國藥典》的酸鹼滴定法
- 亦可參考《中國藥典》2015年版所收載的第二法-氣相色譜法及第三法-離子色譜法檢測二氧化硫殘留



第二部分

介紹中藥材重金屬及有毒元素和農藥殘留檢測方法



中藥材重金屬及有毒元素檢測方法(1)

- 重金屬及有毒元素:砷、鎘、鉛和汞
- 化驗機構可按準確、切合實際和經適當的方法學考察的檢測方法，以測定以上四種重金屬及有毒元素含量。
- 可供考慮採納的儀器檢測方法有原子吸收光譜法(AAS)；電感耦合等離子體—原子發射光譜法(ICP-AES)；電感耦合等離子體—質譜法(ICP-MS)等。

中藥材重金屬及有毒元素檢測方法(2)

參考方法 - 按照香港中藥材標準附錄V”重金屬檢定方法”：



中藥材 0.5 g



硝酸 7.5 mL

酸消解



微波消解爐



供試品溶液

稀釋、進行檢測



電感耦合等離子體質譜儀

中藥材農藥殘留檢測方法(1)

- 農藥殘留: 有機氯(20種)和有機磷(17種)

- 有機氯農藥殘留檢測:

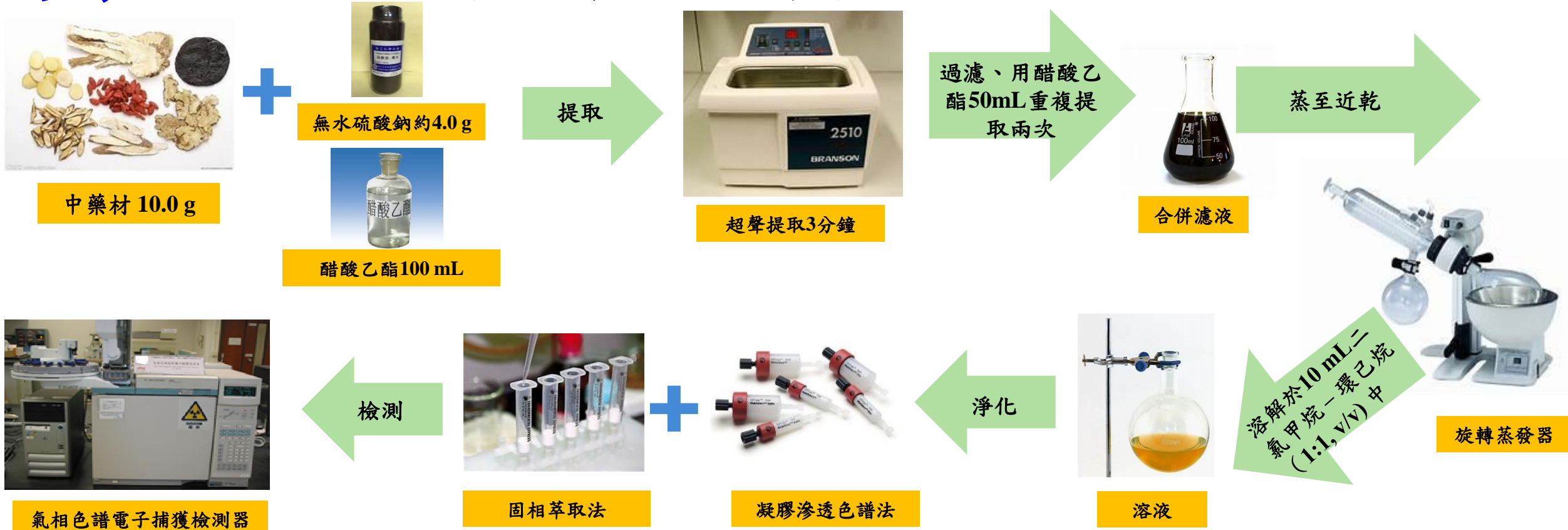
- ✓ 化驗機構可按準確、切合實際和經適當的方法學考察的檢測方法，以測定20種有機氯農藥殘留含量
- ✓ 可供考慮採納的儀器檢測以氣相色譜法(GC)為主，並配合電子捕獲檢測器 (ECD) 作定性和定量分析

有機氯農藥殘留(20種)	
Aldrin	Dieldrin
Cis- Chlordane	Trans- Chlordane
Oxychlordane	p,p'-DDT
o,p'-DDT	p,p'-DDE
p,p'-TDE	Endrin
Heptachlor	Heptachlor epoxide
Hexachlorobenzene	α -Hexachlorocyclohexane
β -Hexachlorocyclohexane	δ - Hexachlorocyclohexane
Lindane	Quintozene
Pentachloroaniline	Methyl pentachlorophenyl sulphide

中藥材農藥殘留檢測方法(2)

有機氯農藥殘留檢測

參考方法 - 按照香港中藥材標準附錄VI” 農藥殘留測定方法”：



中藥材農藥殘留檢測方法(3)

• 有機磷農藥殘留檢測:

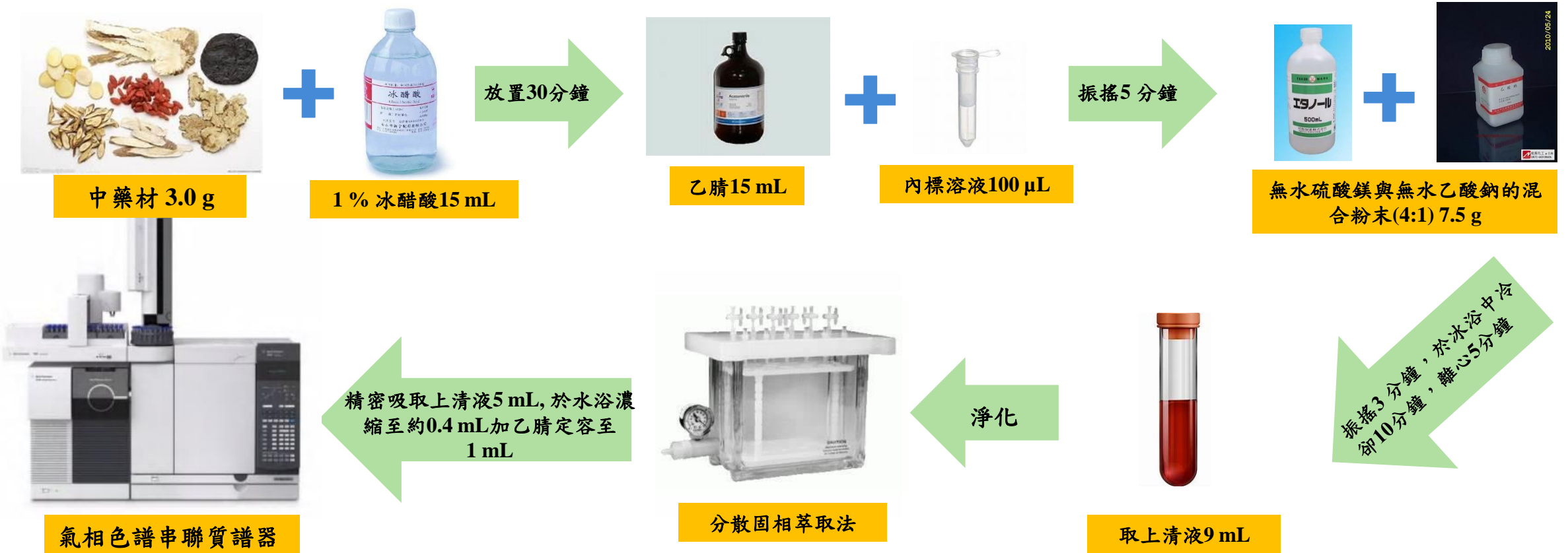
- ✓ 化驗機構可按準確、切合實際和經適當的方法學考察的檢測方法，以測定以上17種有機磷農藥殘留含量。
- ✓ 有機磷多以氣相色譜法(GC)或液相色譜法(LC)並配合串聯質譜法(MS/MS)作定性和定量分析

有機磷農藥殘留 (17種)	
Dichlorvos 滴滴畏	Parathion 對硫磷
Methamidophos 甲胺磷	Parathion-methyl 甲基對硫磷
Trichlorphon 滴百蟲	Monocrotophos 久效磷
Omethoate 氧樂果	Phosphamidon 磷胺
Diazinon 二嗪磷	Chlorpyrifos 毒死蜱
Dimethoate 樂果	Acephate 乙酰甲胺磷
Malathion 馬拉硫磷	Ethion 乙硫磷
Isocarbophos 水胺硫磷	Methidathion 殺撲磷
Triazophos 三唑磷	

中藥材農藥殘留檢測方法(4)

有機磷農藥殘留檢測

參考方法 - 按照中國藥典2015年版農藥殘留量測定法第四法<氣相色譜-串聯質譜法>:



煎煮程序(1)

- 如中藥材樣本被檢出重金屬及有毒元素或農藥殘留含量超出標準，便會模擬服用時的狀態，將有關中藥材樣本經煎煮成爲藥湯再作測試



原藥材或飲片



湯藥樣品

重金屬檢測方法

農藥殘留檢測方法



電感耦合等離子體質譜儀

有機氯農藥殘留檢測

有機磷農藥殘留檢測



氣相色譜電子捕獲檢測器



氣相色譜串聯質譜器

煎煮程序(2)

1. 精密稱取原藥材或飲片20 g 。
2. 加200 mL水。
3. 調較溫度設定至最高加熱樣品，待水沸騰後，把溫度設定改至正中維持微沸20分鐘。如有需要，煎煮期間可加滾水以防止涸乾。
4. 趁樣品仍熱時過濾以收集藥液為藥液A，讓藥液A冷卻至室溫。加150 mL水於藥渣，調較溫度設定至正中維持微沸20分鐘。如有需要，可加滾水以防止涸乾。
5. 趁樣品仍熱時過濾以收集藥液為藥液B，讓藥液B冷卻至室溫。
6. 混合藥液A和藥液B，加水至200 mL成湯藥樣品。
7. 精密抽取20 mL或合適的湯藥樣品，進行重金屬檢測。



煎煮程序(3)

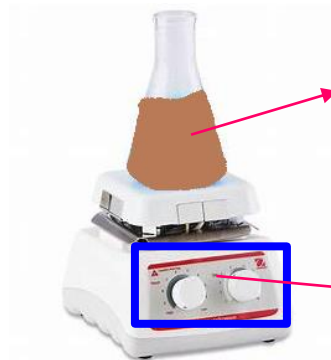
煎煮程序



精密稱取原藥材
或飲片 20 g



加 200 mL 水



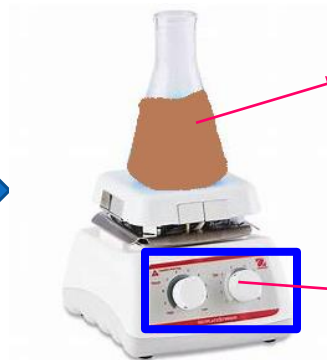
加熱樣本



沸騰



調較溫度設定至
最高



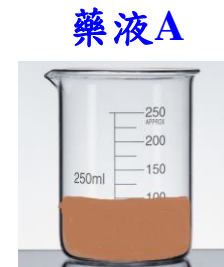
維持微沸20分鐘



微沸



調較溫度設定
至正中



藥液A

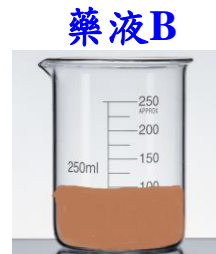
濾過以收集藥
液樣品



加150 mL水於藥
渣, 微沸20分鐘

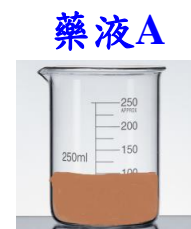


調較溫度設定
至正中

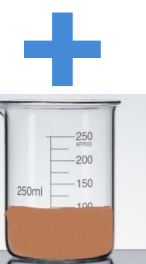


藥液B

濾過以收集
藥液樣品



藥液A



藥液B



200 mL

加水至200 mL成湯藥
樣品



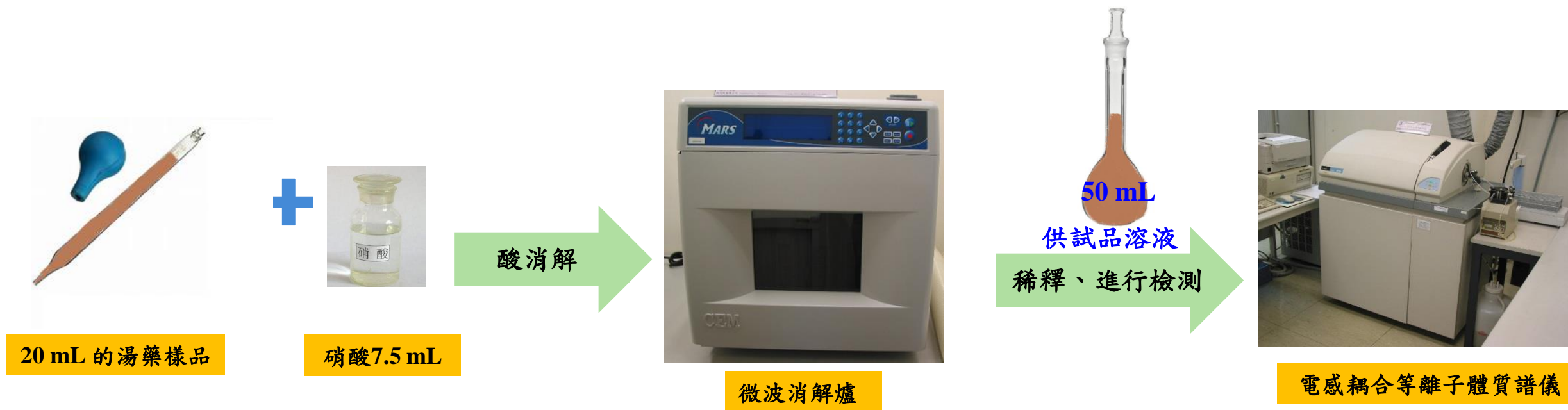
精密抽取20 mL或合適的湯藥樣
品湯藥樣品進行檢測



煎煮程序(4)

• 參考方法

-按照香港中藥材標準附錄V”重金屬檢定方法”：



示範計算原藥材和湯藥中重金屬含量(1)



原藥材或飲片

煎煮



湯藥樣品

重金屬檢定方法



電感耦合等離子體質譜儀

✓ 計算湯藥樣品中重金屬的濃度 (µg/mL):

例子: 湯藥樣品中關注的重金屬是鎘



$$C = \frac{(A \times D - B) \times V}{W \times 1000}$$

$$C = \frac{[5.68 \times 5 - (0.01)] \times 50}{20 \times 1000}$$

$$C = 0.071 \mu\text{g/mL}$$

實驗數據

A = 供試品溶液中鎘的濃度

5.68 µg/L

B = 空白樣品溶液中鎘的濃度

0.01 µg/L

V = 湯藥樣品的最後定容

50 mL

W = 湯藥樣品的精密量用作重金屬檢定方法

20 mL

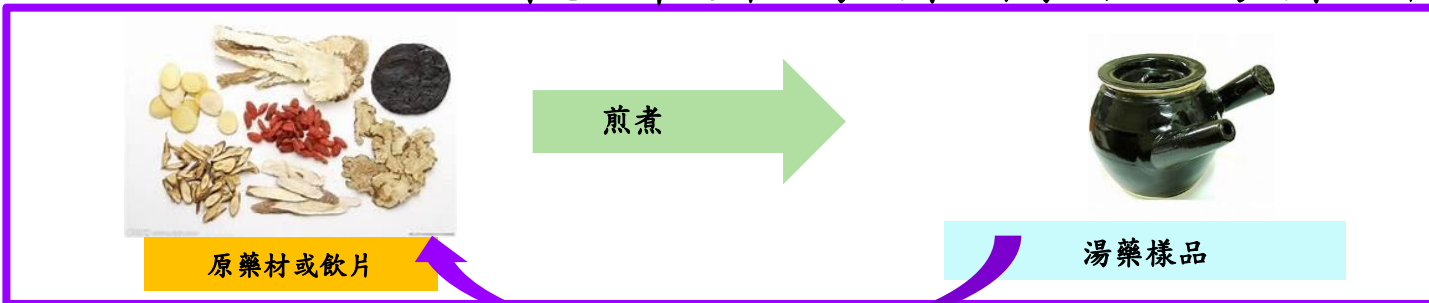
D = 於重金屬檢定方法中的稀釋量 (如有)

5

ICP-MS 檢測中的實驗數據
(從鎘的標準曲線)

重金屬檢定方法的實驗數據

示範計算原藥材和湯藥中重金屬含量(2)



重金屬檢定方法



電感耦合等離子體質譜儀

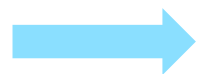
✓ 轉化由湯藥樣品($\mu\text{g}/\text{mL}$)至原藥材或飲片中鎘的含量(mg/kg):

實驗數據	
湯藥樣品中鎘的濃度, $\mu\text{g}/\text{mL}$	0.071 $\mu\text{g}/\text{mL}$
煎煮程序中所用原藥材或飲片的重量, g	20 g
煎煮程序中最後定容, mL	200 mL

煎煮程序的標準實驗數據



湯藥樣品中鎘的含量
 $= 0.071 \mu\text{g} / \text{mL}$



原藥材或飲片中鎘的含量
 $= (0.071 \mu\text{g} / \text{mL} \times 200 \text{ mL} / 20 \text{ g})$
 $= \mathbf{0.71 \text{ mg}/\text{kg}}$



謝謝!

THANK YOU!

