

六种中药材中杀虫剂磷化铝残留量的顶空气相色谱法测定

张彬¹, 李倩¹, 田晨² (1. 山西省食品药品检验所, 太原 030001; 2. 山西省人民医院, 太原 030012)

摘要 目的: 近年药材市场开始采用磷化铝熏蒸来防止药材生虫, 用量过大会产生安全隐患。建立杀虫剂磷化铝的检测方法, 并用于药材中残留量检测。方法: 采用顶空毛细管气相色谱法, SPB-1701 型毛细管气相色谱柱, 火焰光度检测器, 检测器温度: 250 °C, 进样口温度: 250 °C, 测定党参、山茱萸、枸杞、甘草、菊花、麦冬 6 种中药材中杀虫剂磷化铝的残留量。结果: 此方法磷化氢在 0.25~5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内具有良好的线性关系 ($r=0.9985$); 回收率采用高、中、低 3 个浓度进行加标试验, 平均回收率 ($n=4$) 分别为 68.25%、88.09%、90.95%, 相对标准偏差 (RSD) 均小于 5.0%。6 种药材中磷化氢测定结果分别是党参 $\leq 0.0131 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 山茱萸 $\leq 0.0423 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 枸杞 $\leq 0.0618 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 甘草 $\leq 0.03155 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 菊花 $\leq 0.0822 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; 麦冬 $\leq 0.0142 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。结论: 熏蒸药材中的磷化氢解吸速度均很快, 通风放置 5 d 后测定, 残留均小于食品的国家限量标准 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 及国际限量标准 $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 通风放置至 30 d 后, 6 种中药材都检测不到磷化氢的残留; 该方法经验证, 可以用于中药材中磷化铝的含量检测, 为中药材安全监测提供参考。

关键词: 中药材安全监测; 杀虫剂检测; 党参; 山茱萸; 枸杞; 甘草; 菊花; 麦冬; 磷化铝; 磷化氢; 顶空气相色谱法

中图分类号: R917 文献标识码: A 文章编号: 1002-7777(2015)05-0528-05

doi: 10.16153/j.1002-7777.2015.05.016

Residue Determination of Pesticide Aluminum Phosphide in Six Chinese Herbal Medicines by Headspace Gas Chromatography

Zhang Bin¹, Li Qian¹, Tian Chen² (1. Shanxi Institute for Food and Drug Control, Taiyuan 030001, China; 2. Shanxi Provincial People's Hospital, Taiyuan 030012, China)

Abstract Objective: To establish a method for the determination of aluminum phosphide and residues in Chinese herbs since aluminium phosphide was used to prevent breeding of insects in herbs in medicine market recently. **Methods:** Headspace gas chromatography was applied with capillary column SPB-1701 and FPD detector. The temperature of the injection port was maintained at 250 °C and that of detector at 250 °C. Residues of pesticide aluminum phosphide were determined in six Chinese herbal medicines (*codonopsis radix*, *corni fructus*, *lycii fructus*, *glycyrrhizae radix et rhizome*, *chrysanthemi flos*, *ophiopogonis radix*). **Results:** The calibration curve showed a good linearity within the range of 0.25–5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $r=0.9985$. Standard spiked recovery test was conducted at low, medium and high concentration levels. The average recoveries ($n=4$) were 68.25%, 88.09%, 90.95% for the three concentration levels with the relative standard deviation $\text{RSD} < 5.0\%$. The determination

results of the six Chinese herbal medicines were *Codonopsis radix* $\leq 0.0131 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, *Corni fructus* $\leq 0.0423 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, *Lycii fructus* $\leq 0.0618 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, *Glycyrrhizae radix* ethrhizome $\leq 0.03155 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, *Chrysanthemi flos* $\leq 0.0822 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, *Ophiopogonis radix* $\leq 0.0142 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. **Conclusion:** The desorption speed of phosphine in fumigated Chinese herbs was fast. The phosphide residues after ventilation for 5 days were less than the national limit standard of $0.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for food and the international limit standard of $0.01 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The phosphine residues in the six kinds of Chinese herbs could not be detected after 30 days ventilation for 30 days. This method could be used for the determination of aluminum phosphide in Chinese herbal medicines by verification and thus provide a reference for safety monitoring of Chinese herbal medicines.

Keywords: safety monitoring of Chinese herbal medicines; pesticide detection; *codonopsis radix*; *corni fructus*; *lycii fructus*; *glycyrrhizae radix et rhizome*; *chrysanthemi flos*; *ophiopogonis radix*; aluminum phosphide; phosphine; headspace gas chromatography

磷化铝是在粮食仓贮中普遍使用的高效杀虫剂, 其杀虫作用好, 穿透性强, 易挥散^[1]。近年来, 药材市场上也开始普遍采用磷化铝熏蒸技术来代替硫磺熏蒸药材, 经过磷化铝熏蒸处理的中药材可防虫 5 至 6 个月^[2]。但是, 磷化铝遇水或酸则生成极毒的无色磷化氢气体, 吸入后会引引起以神经系统、呼吸系统损害为主的全身性疾病^[3]。磷化铝熏蒸过程中容易残留在密实的药材中, 如果使用不当会造成极为严重的后果, 因此, 极有必要建立检测方法测定药材中磷化铝的残留量, 以保证用药安全。

我国目前尚无直接测定磷化铝含量的标准, 一般通过磷化铝吸水后水解产生的磷化氢进行定性定量检测, 来推算磷化铝等磷化物的残留量。对于磷化氢的分析, 目前国内主要集中在对空气中磷化氢含量的测定, 应用最多的是钼酸铵比色法^[4], 此方法操作步骤繁多, 且灵敏度较低。而对于用磷化铝熏蒸后在药材中的残留量分析, 国内文献鲜见报道^[5], 也尚未制定对药材中残留磷化氢的检测标准。随着人们对用药安全的重视, 迫切需要制定相应的标准, 本研究在参考粮食中测定磷化物残留量方法的基础上制定了本测定方法^[6], 结果表明, 此方法具有简单、快速等优点, 可为检测中药材中磷化铝的残留量提供参考。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

GC2010PLUS 气相色谱仪 (日本岛津), 火焰光度检测器 (FPD); HSS86.50 自动顶空进样器; 20 mL 带密闭硅胶盖顶空进样瓶。SARTORIUS AG BP211D 十万分之一型电子天平。

1.2 试剂

党参、山茱萸、枸杞、甘草、菊花、麦冬 (各 1 批) 均购自安国药材市场, 磷化铝熏蒸 24 h 后及时用封口塑料袋密闭封装。磷化铝标准品 (纯度 85%, 比利时 Acros 公司); 其余试剂均为分析纯。

2 方法与结果

2.1 色谱条件

色谱分离条件: SPB-1701 型毛细管气相色谱柱 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm); 柱温 60 $^{\circ}\text{C}$; 进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$; 载气为高纯氮 30 mL \cdot min⁻¹, 氢气 62.5 mL \cdot min⁻¹, 空气 90 mL \cdot min⁻¹, 柱流量 2 mL \cdot min⁻¹。

顶空进样器条件: 炉温 60 $^{\circ}\text{C}$, 加热 20 min; 取样针温度 100 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度 100 $^{\circ}\text{C}$; 样品瓶平衡时间 12.5 min; 样品瓶加压时间 2.0 min; 进样时间 0.2 min; 拔针时间 0.5 min; 进样量 1 mL。

2.2 标准磷化氢气体的制备

使用磷化铝片剂利用排水法发生磷化氢气体, 利用气密性注射器吸取 1 mL, 加入充有 1 L 空气的气体采样袋中, 混合均匀, 作为磷化氢标准贮备气。按照 GBZ/T160.30-2004^[7] 规定的程序, 使用钼酸铵分光光度法对气袋中的磷化氢气体进行精确定量。

2.3 供试品溶液的制备

取供试品粉碎, 过四号筛, 混匀, 取约 1 g, 精密称定, 置顶空瓶中, 精密加入 10 mL 10% 硫酸溶液, 压盖封口, 将顶空瓶置于 60 $^{\circ}\text{C}$, 马达步幅 100 步 \cdot s⁻¹ 水浴恒温振荡 40 min 后, 使其充分反应, 然后放入顶空进样器相应的瓶位上, 抽取顶空气体注入色谱仪, 分离测定。

2.4 测定方法

抽取顶空瓶内气体注入色谱仪中, 按上述色谱

条件进行测定, 外标法定量。

气相色谱图如图 1 所示。

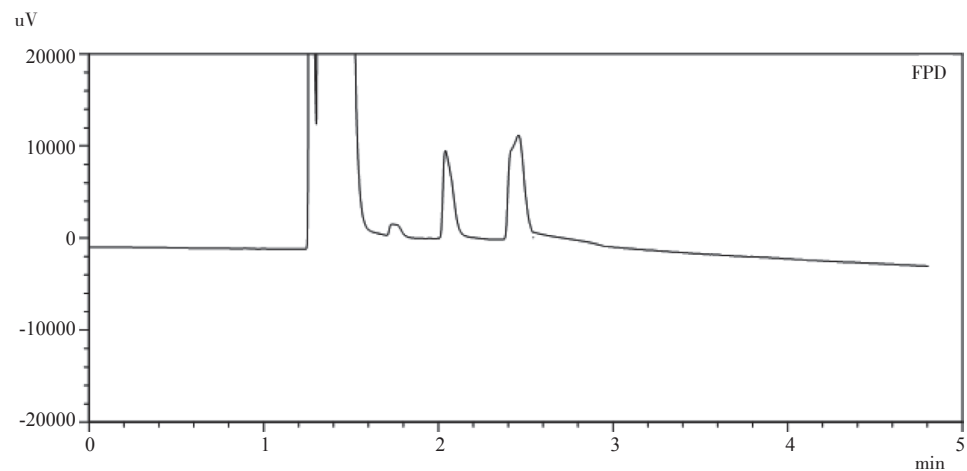
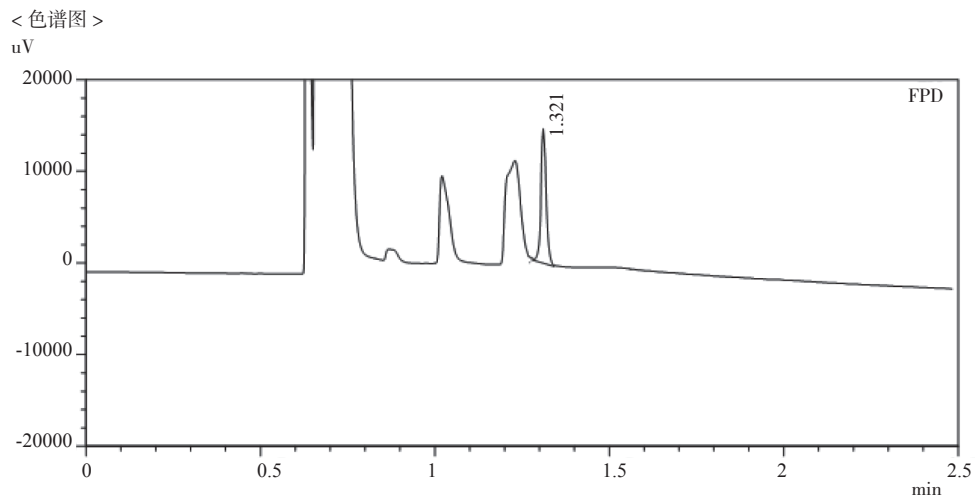
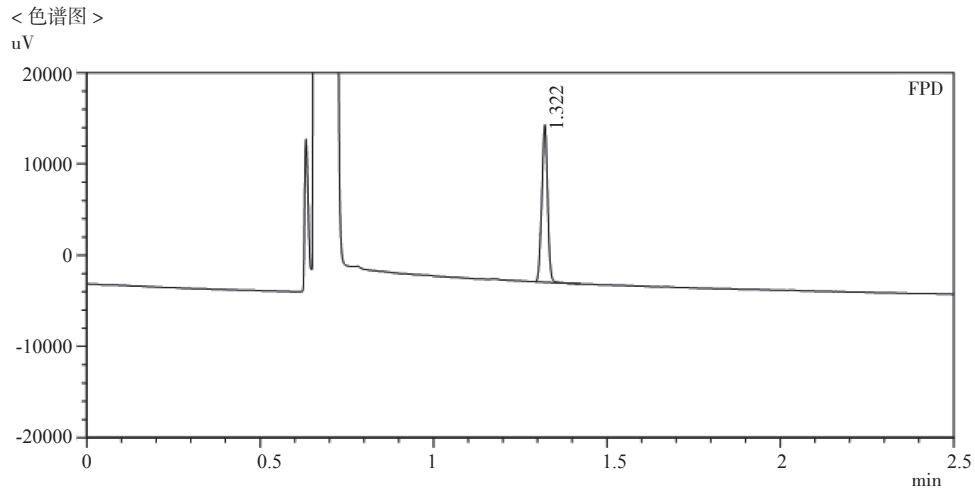


图 1 党参顶空 GC 色谱图

2.5 专属性

取未经磷化铝熏制的同批党参作为阴性样品。按供试品的测定方法进行操作,记录色谱图。见图 1。结果表明: 阴性样品色谱图中未出现与对照品色谱保留时间一致的色谱峰,且无杂质峰干扰样品的测定。

2.6 线性关系考察

逐步稀释不同体积的磷化氢标准贮备气,精密吸取一定量,注入已精密加入 10 mL 10% 硫酸溶液的 20 mL 密封顶空瓶中,配制成磷化氢浓度分别为 0.25、0.50、1.00、2.50 和 5.00 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准气体。将顶空瓶置 60 $^{\circ}\text{C}$, 马达步幅 100 步 $\cdot \text{s}^{-1}$ 水浴恒温振荡 40 min 后,使其充分反应,然后放入顶空进样器相应的瓶位上,抽取顶空气体注入色谱仪,分离测定。

按“2.1”节中色谱条件进样测定峰面积。以峰面积 (Y) 为纵坐标,磷化氢 (PH_3) 浓度 (X) 为横坐标绘制标准曲线,得回归方程:

$$Y=310764X+2279.6 \quad r=0.9985$$

结果表明: 磷化氢 (PH_3) 在 0.25~5.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内呈良好的线性关系。

2.7 重复性试验

取党参药材,按“2.3”节下方法制备 6 份供试品溶液,按“2.4”节下方法测定磷化氢含量,结果磷化氢 (PH_3) 平均含量为 0.0346 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, RSD 为 2.1%。

2.8 精密度试验

为了考察方法的重复性,对磷化氢含量为 1.00 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的样品进行了 6 次平行测定, RSD 为 1.61%。

2.9 检测限测定

将标准储备气逐步用氮气稀释,以信噪比 $S/N = 3$ 时,测得该溶液的检测限为 0.002 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

2.10 回收率试验

取未经磷化铝熏制的同批党参作为空白供试品,粉碎,过四号筛,取约 1 g,共 12 份,置 20 mL 顶空瓶中,采取加标回收法,加入 0.002、0.020、0.035 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 3 个浓度水平的磷化氢气体,按“2.3”节下方法制备,移入顶空进样器,依法测定,计算平均回收率,结果详见表 1。

2.11 样品测定

取 6 种经过 24 h 熏蒸的中药材,按“2.3”节下方法制备 6 份供试品溶液,按“2.4”节下方法测定磷化氢含量,结果见表 2。

表 1 加样回收率测定结果

称样量 / g	加入量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	测得量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 / %	平均回收率 / %	RSD/ %
1.0023	2.00	1.37	68.50	68.25	4.45
1.0056	2.00	1.32	66.00		
1.0047	2.00	1.42	71.00		
1.0035	2.00	1.35	67.50		
1.0038	20.00	17.61	88.05	88.09	1.89
1.0016	20.00	17.82	89.10		
1.0028	20.00	17.15	85.75		
1.0037	20.00	17.89	89.45		
1.0085	35.00	31.12	88.91	90.95	1.78
1.0019	35.00	32.42	92.63		
1.0047	35.00	31.67	90.49		
1.0084	35.00	32.12	91.77		

表 2 6 种药材中磷化氢含量测定结果

mg · kg⁻¹

散气天数	药材名称					
	党参	山茱萸	枸杞	甘草	菊花	麦冬
第 1 天	0.0131	0.0423	0.0618	0.03155	0.0822	0.0142
第 5 天	0.0001	0.0003	0.0007	0.0001	0.0011	0.0006
第 30 天	—	—	—	—	—	—

3 结果与讨论

3.1 平衡温度的选择

顶空分析法的原理是基于 Raoult 定律, 气相组分的分压受温度的影响。常温时部分磷化氢吸附在药材的微孔中, 或者与药材表面的水分以弱氢键结合。温度低时部分磷化氢无法逸出药材表面, 温度过高则会给操作及精密度带来不利影响。因此, 为使磷化氢能够完全离开吸附表面, 试验选择平衡温度为 60 ℃。

3.2 取样量的选择

综合考虑国家对食品磷化氢的限量要求 (0.05 mg · kg⁻¹)^[8]、文献^[9]中气相色谱-质谱法测定磷化氢的定量限 (0.005 μg · L⁻¹) 以及顶空瓶的体积 (0.020 L), 确定本试验称取的样品量为 1.0 g。

3.3 影响残留的因素

除样品水分、熏蒸温度、熏蒸次数和时间外, PH₃ 气体的浓度和密闭时间是影响其残留量的另外 2 个主要因素。在高温高水分的情况下, 磷化氢明显不可逆地被化学吸附, 固定残留在药材中不能除去; 在药材内外 PH₃ 浓度差增大的情况下, 会有较多的 PH₃ 分子从气相进入到药材内部, 密闭时间越长, 进入药材内部的 PH₃ 分子数也愈多, 与药材内部组分发生不可逆吸附的可能性越大。所以说, 有必要科学地选择熏蒸方案, 使熏蒸作业既达到有效的浓度时间, 又不致于形成过多的残留。

3.4 残留程度的比较

总体来说, 熏蒸药材中的磷化氢解吸速度均很快, 通风放置 5 d 后测定, 残留均小于食品的国家限量标准 0.05 mg · kg⁻¹^[8] 及国际限量标准 0.01 mg · kg⁻¹^[10], 通风放置至 30 d 后测定, 6 种药材都检测不到磷化氢的残留; 国内其他一些报告也

指出, 经磷化氢熏蒸过的药材中磷化氢的挥发性残留量在散气以后大都可以降到很低水平^[2]。说明只要通风条件、时间适宜, 使用磷化铝熏蒸中药材的磷化氢残留可以控制在相对安全的剂量, 保证人民群众的用药安全。

参考文献:

- [1] 李调珍. 磷化铝在中药材养护中作为速效的杀虫剂应用[J]. 现代应用药学, 1989, 6(3): 14-15.
- [2] 陈杰林, 刘任, 韩群鑫, 等. 中药材养护片剂防虫防霉试验初报[J]. 中药材, 1999, 22(11): 566-569.
- [3] GBZ11-2002 职业急性磷化氢中毒诊断标准[S]. 2002.
- [4] 姜开友, 王安弘, 邓志平. 磷化铝熏蒸粮仓磷化氢浓度检测[J]. 环境与职业医学, 2003, 20(4): 316-318.
- [5] 李萍, 朱玉香, 陈炜, 等. 枸杞干果中磷化氢残留量的检测方法研究[J]. 宁夏农林科技, 2011, 52(09): 64-65.
- [6] GB/T25222-2010 粮油检验粮食中磷化物残留量的测定分光光度法[S]. 2010.
- [7] GBZ/T160. 30-2004 工作场所空气有毒物质测定无机含磷化合物[S]. 2004.
- [8] GB 2763-2014 食品中农药最大残留限量[S]. 2014.
- [9] Kevin N T N, Kate L. Gas Chromatography-mass Spectrometry Determination of Phosphine Residues in Stored Products and Processed Foods[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(9): 4066-4070.
- [10] 欧洲议会和理事会规定(EC) No396/2005 附录 V[S]. 2005.

(收稿日期 2014 年 8 月 1 日 编辑 王雅雯)