

生物材料中敌敌畏、氧乐果的气质联用快速定性分析

陈纠, 郭冠浩, 郭晓婧, 周丽屏, 刘移民

摘要: [目的] 建立胃液和血液中敌敌畏、氧乐果的快速定性测定方法。[方法] 胃液和血液中的敌敌畏、氧乐果经二氯甲烷萃取, 冷氮吹干后, 残留物用二氯甲烷溶解, 再用气质联用仪进行定性分析。主要描述样品的前处理过程、气质条件等内容。[结果] 生物材料中的敌敌畏、氧乐果可以在 60 min 内完成检测, 得到的总离子流图和质谱图通过与标准质谱图的比对得到准确可靠的定性分析结果。[结论] 该方法能快速准确地定性分析胃液和血液中的敌敌畏、氧乐果成分。

关键词: 气质联用; 定性分析; 敌敌畏; 氧乐果

Rapid Qualitative Analysis on Dichlorvos and Omethoate in Biomaterials by Gas Chromatography-Mass Spectrometry CHEN Jiu, GUO Guan-hao, GUO Xiao-jing, ZHOU Li-ping, LIU Yi-min (Guangzhou Prevention and Treatment for Occupational Diseases, Guangdong 510620, China). Address correspondence to LIU Yi-min, E-mail: 13189185989@gd165.com · The authors declare they have no actual or potential competing financial interests.

Abstract: [Objective] To establish a rapid qualitative method for detecting dichlorvos and omethoate in biomaterials. [Methods] Dichlorvos and omethoate in gastric juice and blood samples were extracted by dichloromethane and evaporated using nitrogen stream. The residues were dissolved with dichloromethane and detected by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). Indicators of sample pre-treatments and GC/MS conditions were described. [Results] The detection of dichlorvos and omethoate in biomaterials could be finished in 60 min. A qualitative conclusion was drawn by comparing the total ion chromatograms and the mass spectrums of the samples with the standard mass spectra. [Conclusion] The method can rapidly and accurately identify dichlorvos and omethoate in gastric juice and blood samples.

Key Words: gas chromatography-mass spectrometry; qualitative analysis; dichlorvos; omethoate

有机磷农药主要用作农业杀虫剂, 它是我国大陆目前使用最广、用量最大的杀虫药^[1]。多数品种毒性较大, 稍有不慎, 很易引起中毒。在各类农药中毒和死亡患者中, 国内外均以有机磷农药引起者占绝大多数^[1]。有机磷农药品种很多, 敌敌畏和氧乐果是其中两种较为多见的有机磷农药。目前有机磷农药的检测方法常见的有气相色谱法^[2]、气相色谱-质谱联用法 (GC-MS)^[3]、薄层色谱法^[4]等。国内也已经有生物材料的有机磷农药的定性定量分析行业标准方法^[5], 但其操作较为复杂, 耗时过长, 往往容易延误临床诊治时间。本研究拟利用 GC-MS 技术, 建立敌敌畏和氧乐果的快速定性检测方法, 以在不需要有机磷农药标准物质的前提下, 为有机磷农药中毒的临床诊治提供快速可靠的实验依据。

1 材料和方法

1.1 原理

敌敌畏和氧乐果在二氯甲烷中的溶解度远大于水中之溶

解度, 本研究利用二氯甲烷对胃液和血液的敌敌畏和氧乐果进行萃取, 氮吹仪进行浓缩, 用 GC-MS 全扫描方式进行定性分析, 质谱图通过与标准质谱图库进行对比, 从而达到定性分析的目的。

1.2 仪器

安捷伦 7890/5975C 气质联用仪, HP-5MS 交联弹性毛细管石英柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm; 离心机; 氮气浓缩仪。

1.3 试剂

二氯甲烷 (分析纯)、无水硫酸钠 (分析纯)、浓盐酸 (分析纯)。

1.4 实验条件

(1) 色谱条件: 进样口温度 250℃; 柱温: 初温 45℃, 保持 2 min, 以 10℃/min 升至 250℃, 保持 5 min, 再以 20℃/min 升至 280℃, 保持 1 min; 以 10:1 的分流比进样; 载气为高纯氮气, 柱流量: 1.0 mL/min。(2) 质谱条件: 离子源温度: 230℃; 四极杆温度: 150℃; 辅助接口温度: 280℃; EI 电压: 69.9 eV; 扫描方式: 全谱图扫描; 扫描范围: 33~400 amu; 质谱调谐: 自动调谐; 溶剂延迟时间: 3 min。

1.5 样品处理

(1) 取待测胃液约 10 mL 或全血约 5 mL 于离心管中, 以

[作者简介] 陈纠 (1981—), 男, 学士, 主管医师; 研究方向: 职业卫生检测; E-mail: chenjiucj@163.com

[通信作者] 刘移民主任医师, E-mail: 13189185989@gd165.com

[作者单位] 广州市职业病防治院, 广东 510620

4000 r/m、相对离心力 RCF1616 $\times$ g 离心 4 min, 取出上清液; (2) 加入与上清液等量的二氯甲烷, 然后加入无水硫酸钠至过量沉淀, 混匀震荡 5 min, 以 4000 r/m、相对离心力 RCF1616 $\times$ g 离心 4 min, 取出下层二氯甲烷层, 有时离心后仍然有较多的乳化层, 这时可以加入一滴浓盐酸, 混匀后再次离心, 一般可达到较好的分层效果; (3) 加入少许无水硫酸钠至分离出来的下清液中, 混匀震荡后静置 1 min, 或者于离心机上离心 1 min, 取出上清液于 50℃ 水浴中或常温下用冷氮吹至近干; (4) 加入 1~2 滴二氯甲烷溶解, 取 1~2 μ L 进样分析。

1.6 质谱测定

本研究对有机磷农药中毒病人的胃液或全血经过上述处理后, 用全谱图扫描方式对样品进行测定, 得到的每个峰的质谱图通过与美国国家标准与技术研究院质谱图库 (NIST08) 进行匹配比较分析, 确定样品定性分析结果。

2 结果

2.1 图谱分析

图 1 为胃液中敌敌畏的总离子流图, 图中显示敌敌畏的出峰时间为 12.203 min, 在上述色谱条件下, 敌敌畏能与胃液中的杂质很好地分离, 从而能减少对定性结果的干扰; 图 2 为胃液中敌敌畏的质谱图和敌敌畏标准质谱图, 从图中可以看出敌敌畏的特征离子质荷比为 79.0、109.0、185.0 m/z, 样品的质谱图和标准质谱图的匹配度达到 99%, 认为该物质为敌敌畏的概率较大, 结合实际工作, 如临床症状、有机磷农药接触史、出峰时间、具体质谱图等, 综合分析, 可以做出确定的结论。

图 3 为血浆中氧乐果的总离子流图, 图中显示氧乐果的出峰时间为 16.927 min, 在上述色谱条件下, 氧乐果能与胃液中的杂质很好地分离, 从而能减少对定性结果的干扰; 图 4 为血浆中氧乐果的质谱图和氧乐果标准质谱图, 从图中可以看出氧乐果的特征离子质荷比为 79.0、110.0、156.0 m/z, 样品的质谱图和标准质谱图的匹配度达到 99%, 认为该物质为氧乐果的概率较大, 结合实际工作, 如临床症状、有机磷农药接触史、出峰时间、具体质谱图等, 综合分析, 可以做出确定的结论。

2.2 结果分析

(1) 本研究敌敌畏和氧化乐果能与样品的杂峰完全分离, 利用 MS 技术, 在没有标准品的情况下, 通过与化学物标准质谱图库 (气质联用仪需要购买有标准质谱图库, 如 NIST08) 的标准质谱图进行比对 (软件进行自动检索), 从而进行定性分析; (2) 在有预定待分析目标物的情况下, 还可以利用化学物标准质谱图库, 如美国国家标准与技术研究院质谱图库 (NIST08) 提供的化学物质谱图, 使用提取特征离子 (EIC) 法, 可以快速准确地从样品的总离子流图中找到与待测目标特征离子相符的化学物, 提高分析速度和效率, 避免漏检; (3) 本方法的气质条件为针对大部分有机磷农药的分析条件, 用时 30 min, 加上前处理的时间, 总的检测可以在 60 min 内完成, 适用于有机磷农药中毒患者的生物材料进行快速定性分析, 为临床诊治提供实验室依据。

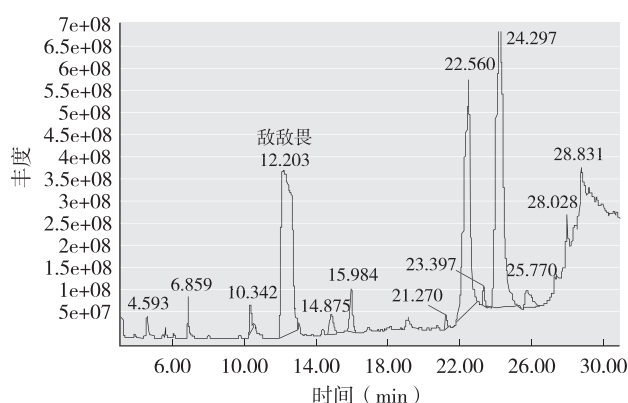


图 1 胃液中敌敌畏的总离子流图

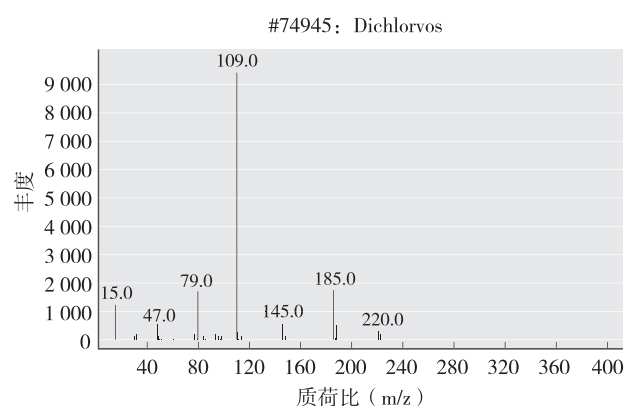
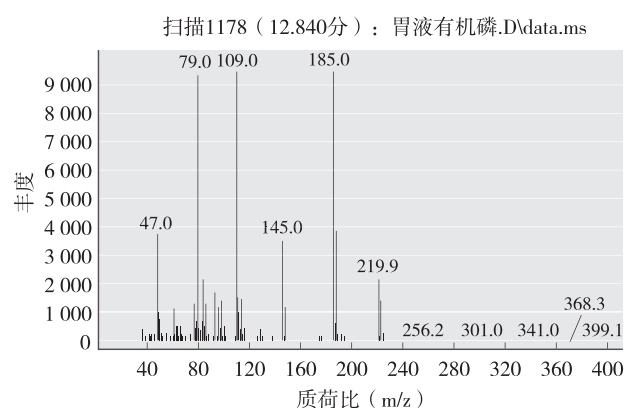


图 2 胃液中敌敌畏的质谱图 (上) 及标准质谱图 (下)
(匹配度 99%)

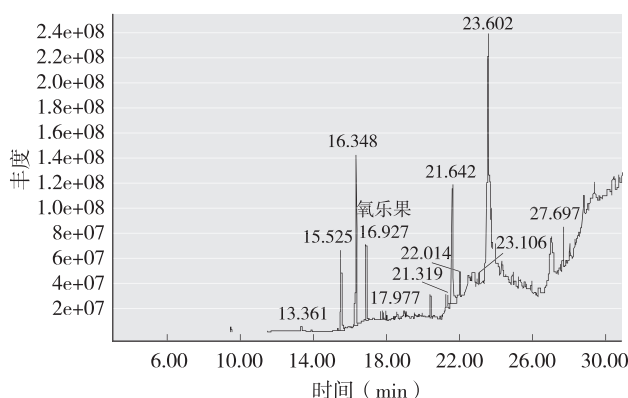


图 3 血浆中氧乐果的总离子流图

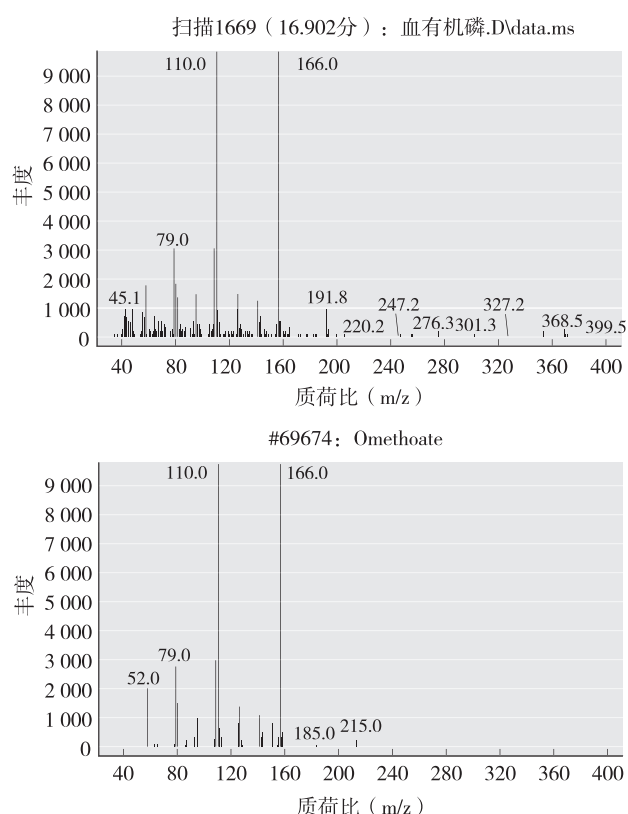


图4 血浆中氧乐果的质谱图(上)及标准质谱图(下)
(匹配度 99%)

3 讨论

中毒材料中有机磷农药的定性定量分析方法^[5]是中国公共安全行业标准方法,该方法的气相色谱法需要装层析柱、净化、做标准品农药阳性对照等步骤,而且如果仅用气相色谱分析方法对样品进行定性分析,必须使用两种以上不同极性的色谱柱进行定性分析,这些步骤非常占用时间。而在有机磷农药中毒的临床诊治中,往往关注的是农药中毒的种类、性质和检测的时间。本方法前处理简单便捷,不需要标准物质和标准曲

线,就可准确、快速(约 60 min)地对有机磷农药中毒中常见的有机磷农药进行定性测定分析,为临床诊治及时提供实验室依据。但是本方法也有其缺点,由于没有对样品用层析柱进行净化,生物材料中的高分子杂质容易进入到 GC-MS 中,样品量大时容易导致进样口污染甚至堵塞,需增加衬管、进样口、分流平板的清洗频率,也容易导致毛细管柱流失增多,使用寿命缩短,质谱仪也需增加清洗的频率以保证灵敏度。衬管中加入玻璃棉,定期清洗衬管或者更换新的衬管,定期清洗分流平板,可减少进样口的污染和提高仪器灵敏度;定期切割毛细管柱进样端口,减少样品的水分(如加入无水硫酸钠以除去水分,文中样品处理部分有提及),可减少毛细管柱流失;定期清洗离子源,按离子源清洗流程 1 年清洗 1 次即可,如果样品量很大,或者灵敏度降低得较多,可考虑半年清洗 1 次,或者按实验需要进行清洗。本方法检测迅速(60 min 内可完成),定性可靠,不需要购买标准品,不需要层析柱,成本较低,故从临床诊治和成本的角度来看,本方法值得推广应用。

·作者声明本文无实际或潜在的利益冲突。

参考文献:

- [1] 何凤生,王世俊,任引津.中华职业医学[M].北京:人民卫生出版社,1999:741-757.
- [2] 王江,王辛,梁晓聪,等.固相萃取-气相色谱法检测蔬菜中 17 种残留的有机磷农药[J].中国卫生检验杂志,2008,18(2):255-256,305.
- [3] 钱宗耀,刘河疆,王建梅,等.气质联用检测蔬菜和水果中 30 种有机磷农药残留[J].分析测试,2011,6(17):79-82.
- [4] 侯玉华,李珊,王宁,等.薄层色谱法测定蔬菜中的甲胺磷农药[J].中国公共卫生,2000,16(9):840.
- [5] 中华人民共和国公安部.GA/T 101—1995 中毒检材中有机磷农药的定性定量分析方法[S].北京:中国标准出版社,1996:1-11.

(收稿日期:2013-03-27)

(英文编审:金克峙;编辑:郑轻舟;校对:张晶)

【EHP 专栏】

荷兰饮用水配送系统铸铁涂层释放 PAH 对健康的影响

E.J. Mirjam Blokker, Bianca M. van de Ven, Cindy M. de Jongh, P.G.G. (Nellie) Slaats

摘要: [背景] 以往铸铁饮用水水管的内部一直使用煤焦油和沥青涂层。多环芳香烃(PAHs)可从这些涂料浸出进入饮用水中,对人类健康形成潜在风险。[目的] 评估铸铁水管涂层中 PAHs 潜在的人类致癌风险。[方法] 在一项荷兰的全国性研究中,在 17d 的时间里、各种操作条件下(诸如无干扰操作、管道冲洗期间、管道维修之后)采集了 120 个地点的饮用水水样,并分析这些样本中的 PAHs。然后评估终身暴露状况下的健康风险。[结果] 在冲洗过程中,PAH 水平经常超过饮用水水质标准;冲洗后,PAH 水平迅速下降。铸铁水管修复后,在一些地点 PAH 水平超过饮用水标准长达 40d。[结论] 在所有 120 个测量点,通过饮用水途径的 PAH 暴露极限估值 > 10000,这表明通过饮用水途径的 PAH 暴露对消费者健康的影响较低。然而,水系统中的影响因素不同,如采用氯化消毒,可能会影响其他地点的 PAH 水平。

关键词: 沥青;铸铁;煤焦油;饮用水质量;健康风险评估

原文详见 *Environmental Health Perspectives*, 2013, 121(5): 600-606.