

乳胶制品中亚硝胺析出物的气相色谱-质谱测定

鲜启明, 李珊珊, 黄沛力*

(首都医科大学, 北京 100069)

Gas Chromatography-Mass Spectrometry Method for the Determination the Release of *N*-Nitrosamines from Latex

XIAN Qi-ming, LI Shan-shan, HUANG Pei-li*

(Capital University of Medical Sciences, Beijing 100069, China)

Abstract: We establish a method of determination of the release of *N*- nitrosamines from latex using GC/MS-SIM. The lower limit of quantification of NDEA, NPYR, NDBA and NDPA are 2, 5, 1, 100 ng/mL. Extraction recovery are more than 85%; with day RSD are less than 5% and inter-day RSD are less than 15%. This method can be used for the determination the release of *N*-nitrosamines from latex.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; latex; *N*-nitrosamines

中图分类号: O657. 63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-33-02

亚硝胺很容易由前身物仲胺和亚硝酸盐反应生成, 广泛分布在土壤、工业废水、空气以及烟草、熏肉、腌菜、啤酒等食品饮料中。据联合国环境规划署 1987 年报道, 已发现的 130 多种亚硝胺(Nitrosamines)类物质中, 80% 以上可使试验动物致癌, 是强致癌物^[1]。近年来因为分析方法的改进, 在乳胶制品, 如医用手套、婴儿奶嘴、避孕套中也检测到了亚硝胺。由于这些产品与人们的日常生活密切相关, 因此建立乳胶制品中亚硝胺析出物的分析方法非常重要。目前气相色谱-热能分析法(GC-TEA)被看作是检测亚硝胺的金标准。然而, 由于很多实验室不能够承担这种非常特殊的检测系统, 选择检测方法仍是非常必要的。Dallinga J W 等^[2]比较用气相色谱-质

谱联机(GC/MS)和 GC-TEA 检测亚硝基二甲胺(NDMA)的数据, 表明两种方法有很强的关联性($R_2=0.86$)。为此, 我们选择乳胶制品中 4 种亚硝胺析出物, *N*-亚硝基二乙胺(NDEA)、*N*-亚硝基吡咯烷(NPYR)、*N*-亚硝基二丁胺(NDBA)、*N*-亚硝基二苯胺(NDPA)为研究对象, 对其 GC/MS-SIM 的分析方法进行了探讨。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

QP2010 气相色谱-质谱联用仪: 日本 SHIMADZU 公司产品; 氮吹仪: 北京八方世纪科技有限公司; 标准品 NDEA、NDPA, 瑞士 Fluka 公司产品; NDBA、NPYR: 美国 Sigma 公司产品;

作者简介: 北京市教育委员会科技发展计划资助项目(KM200610025015)

基金项目: 鲜启明(1981~), 女(汉族), 江苏人, 硕士研究生, 卫生毒理学专业。E-mail: chynashina1981@163.com

* 通讯作者: 黄沛力(1963~), 女(汉族), 江苏人, 副教授, 硕士生导师, 从事卫生毒理学研究。E-mail: wshxjys@126.com

无水乙醇、二氯甲烷:色谱纯,美国 Fisher 公司产品;其它试剂均为分析纯,水为超纯水;人工唾液盐溶液配制:将碳酸氢钠 2.1 g、氯化钠 0.25 g、碳酸钾 0.1 g 和亚硝酸钠 15 mg 溶于蒸馏水中,再移入 500 mL 的容量瓶中用蒸馏水定容,使用 0.1 mol/L 的盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节 pH 至 9.0,密封保存,两周内使用。

1.2 样品处理

1 mL 人工唾液盐溶液,使用 1 mL 二氯甲烷萃取,静置,待分层后弃去上层液体,保留下层;在 32 ℃ 温度以下,用高纯氮气吹干,加入 100 mL 无水乙醇,混匀;取 1 mL 进样。

1.3 实验条件

1.3.1 色谱条件 分析柱:Rtx-5MS 石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),美国 REST-EK 公司产品;初始温度 50 ℃,以 3 ℃/min 的速率升至 220 ℃,保持 30 min,再以 8 ℃/min 的速率升至 280 ℃,保持 30 min 结束。载气:高纯氮气,恒线速率为 47.2 cm/s,进样口温度:200 ℃;进样方式:分流进样;压力:100.0 kPa;总流量:50.0 mL/min。

1.3.2 质谱条件 用 EI 电离方式,电子能量 70 eV;离子源温度 200 ℃,气-质接口温度为 200 ℃;溶剂切除时间 2 min;定性实验采集方式为全扫描方式,时间间隔 0.5 s,扫描速度 1 666,扫描范围 40~800 u。定量实验采集方式为选择离子检测(SIM),时间间隔为 0.2 s,NDEA 扫描时间为 5~7 min,定量离子 m/z 102;NPYR 扫描时间为 11~13 min,定量离子 m/z 100;NDBA 扫描时间为 20~23 min,定量离子 m/z 84;NDPA 扫描时间为 35~37 min,定量离子 m/z 169。

2 结果与讨论

2.1 方法的特异性

分别取人工唾液盐溶液样品 1.0 mL 两份,其中一份加入一定浓度的 NDEA、NPYR、NDBA、NDPA 标准溶液,另一份为空白人工唾液盐溶液,按“样品处理”所描述的方法进行操作,进样 1 mL,其中 NDEA 的保留时间为 5.8 min 左右,NPYR 的保留时间为 11.9 min 左右,NDBA 的保留时间为 20.8 min 左右,NDPA 的保留时间为 35.9 min 左右。人工唾液盐溶液不干扰测

定。

2.2 标准曲线的绘制

取人工唾液盐溶液 1.0 mL 5 份,依次加入 NDEA、NPYR、NDBA、NDPA 标准溶液,配成标准溶液系列;按“样品处理”所描述的方法进行操作,进样 1 μL,记录色谱图,以 NDEA 的峰面积为纵坐标,浓度 C (mg/mL) 为横坐标,得 NDEA 回归方程为 $A=214\,906.6+833\,803.4\rho$ ($r=0.999\,9$),最低检出限($K=3$)为 2 ng/mL;NPYR 回归方程为 $A=144\,923.3+623\,992.2\rho$ ($r=0.999\,0$),最低检出限为 5 ng/mL;NDBA 回归方程为 $A=-131\,802.5+144\,572.00\rho$ ($r=0.999\,9$),最低检出限为 1 ng/mL;NDPA 回归方程为 $A=-452\,1.421+385\,80.99\rho$ ($r=0.999\,8$),最低检出限为 100 ng/mL。

2.3 精密度实验

配制含 NDEA 0.10、1.00、2.50 mg/mL;NPYR 0.25、1.00、5.00 mg/mL;NDBA 0.05、0.20、1.00 mg/mL;NDPA 0.50、10.00、25.00 mg/mL 的唾液盐溶液样品各 6 份,同日处理进行测定,计算日内误差,然后在 6 d 内测定,计算日间误差。高、中、低 3 种浓度的回收率($n=3$) NDEA 为 96%~110%;NPYR 为 88%~95%;NDBA 为 95%~111%;NDPA 为 94%~109%。

本实验的样品处理方法采用从人工唾液盐溶液中萃取 N-亚硝胺的方法,更适合于婴幼儿奶嘴中亚硝胺析出物的含量测定。对医用乳胶手套、避孕套中的亚硝胺析出物进行分析,由于需要建立从血液或体液中的萃取方法,还需进一步探讨。

参考文献:

- [1] Brown J L. N-Nitrosamines Occupational Medicine (Philadelphia, a.), 1999, 14(2): 839-842.
- [2] Dallinga J W, Krul C A, Tenfelde A, et al. Determination of N-nitrosodimethylamine in Artificial Gastric Juice by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and by Gas Chromatography-Thermal Energy Analysis. European Journal Of Cancer Prevention: The Official Journal Of The European Cancer Prevention Organisation (ECP), 2001, 10: 265-268.