

气相色谱-质谱法鉴定中毒病人血液中的有毒物质

吴惠勤, 林晓珊, 黄芳, 黄晓兰

(中国广州分析测试中心, 广东省化学危害应急检测技术重点实验室, 广东 广州 510070)

摘要: 基于临床实际病例, 建立了采用气相色谱-质谱(GC/MS)技术即时鉴定中毒病人血液中有毒物质的临床分析方法。取5 mL中毒血液, 用质量分数10%的磷酸溶液调节pH=4~5, 加入15 mL甲醇-丙酮(1:1, 体积比)混合液, 超声振荡10 min后, 用无水 N_2SO_4 脱水, 超声振荡5 min, 过滤, 浓缩。用GC/MS对中毒病人的血液进行全面分析, 鉴定出10种成分, 主要为: 糠醛、2-呋喃甲醇、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛、2,3-二氢化-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮等有害物质。此分析结果为抢救病人提供科学依据, 为抢救此类病人积累了经验。

关键词: 气相色谱-质谱(GC/MS); 中毒病人; 血液; 有毒物质

中图分类号: O 657.63; R 991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2005)02-96-03

Analysis of Blood from Toxic Patient by Gas Chromatography-Mass Spectrometry

WU Hui-qin, LIN Xiao-shan, HUANG Fang, HUANG Xiao-lan

(Guangdong Key Laboratory of Chemical Emergency Test,
China National Analysis Center, Guangzhou 510070, China)

Abstract The analytical method for identification of the toxicosis in blood was established by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) based on the practical clinical case. 5 mL blood sample of the patient was adjusted to pH 4—5 with 10% H_3PO_4 , then diluted by 15 mL methanol/acetone (1:1, v/v). After supersonic vibration, dehydration with N_2SO_4 , and filtered mixture was concentrated to 1 mL. The extracted sample was comprehensive analyzed and ten toxic components were identified by GC/MS. The main toxic components were furfural, 5-methyl furfural, 5-hydroxymethyl furfural, and 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one, etc. The analytical results provided scientific evidences for salving this kind of patients.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry; toxic patient; blood; toxic components

广州某医院收到一病情奇怪的十多岁男孩, 其症状为胸口痛、呕吐、抽筋、无法正常进食。已

在多家医院接受治疗, 一个多月均无好转, 病情日益严重, 无法找到有效的治疗方法。本实验室

收稿日期: 2003-08-28; 修回日期: 2004-10-02

作者简介: 吴惠勤(1961~), 男(汉族), 广东恩平人, 教授, 从事有机质谱分析研究。E-mail: wu.hui.qin@163.net

曾用气相色谱-质谱(GC/MS)技术测定胃液中
毒鼠药^[1]、糠醛^[2]等成分,在毒物分析中具有
一定的经验。作者在过去研究工作的基础上拟采用
GC/MS方法对该病孩的血液进行全面分析,为
抢救病人提供科学依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

HP 6890GC/5973MS 气相色谱-质谱联用
仪:美国Hew let-Packard公司产品。所用试剂均
为分析纯。

1.2 实验条件

1.2.1 色谱条件 色谱柱:HP-1 石英毛细管色
谱柱(15 m × 0.2 mm × 0.25 μm);升温程序:初
始温度 100 ,以 10 /min 升温至 260 ;进
样口温度 250 ;载气He;柱前压 50 kPa;分流
比 10 :1;进样量 0.20 μL。

1.2.2 质谱条件 接口温度 280 ;电子轰击
(EI)离子源;电子能量 70 eV;离子源温度 230
;电子倍增器电压 2 200 V;扫描方式 Scan;质
量扫描范围 m/z 29~ 350。

1.3 样品前处理

血液样品约 5 mL,加入 15 mL 甲醇-丙酮(1
:1,体积比)溶剂,超声波振荡 10 min,加入 10
g 无水 Na_2SO_4 ,继续超声波振荡 5 min,过滤,浓
缩至 1 mL 后待测。

2 结果与讨论

2.1 血样检测结果

病人血液的 GC/MS 测定总离子流图
(TIC)示于图 1。各色谱峰相应的质谱图,经人工
解析及计算机检索确定其化学结构,共鉴定出 10
种成分。其中 4 种主要成分的质谱图示于图 2~
5,结果列于表 1。

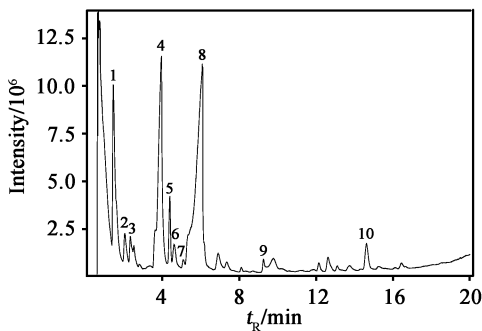


图 1 病人血液总离子流色谱图

Fig 1 TIC of blood from toxic patient

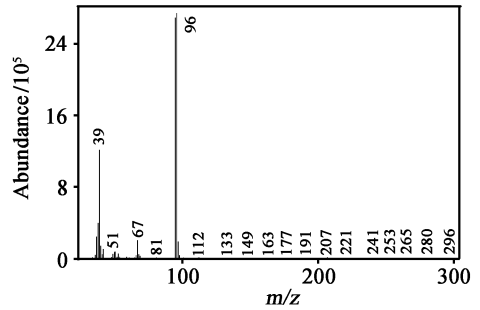


图 2 糠醛质谱图

Fig 2 Mass spectrum of furfural

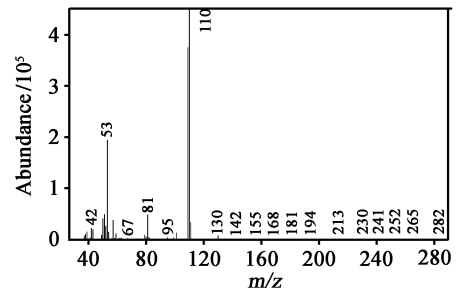


图 3 5-甲基糠醛质谱图

Fig 3 Mass spectrum of 5-methyl furfural

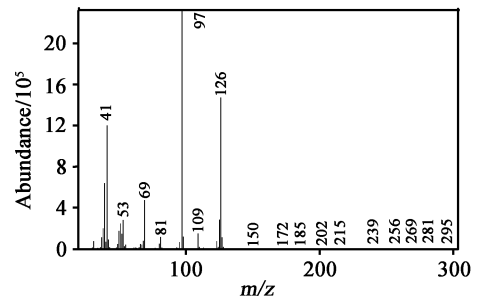


图 4 5-羟甲基糠醛质谱图

Fig 4 Mass spectrum of 5-hydroxy methyl furfural

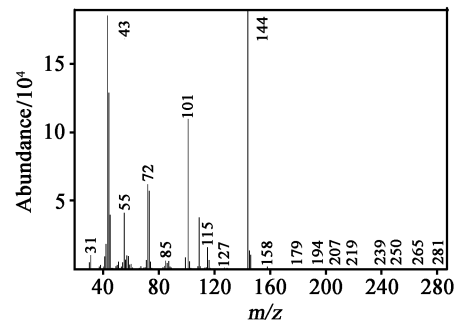


图 5 2,3-二氢化-3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮的质谱图

Fig 5 Mass spectrum of 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one

表 1 病人血液中化成分鉴定分析结果

Table 1 Toxic components of the blood from toxic patient

Peak No.	Compound	Molecular formula	Relative molecular mass	Relative content/%	Similarity/%
1	furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	15.22	98
2	4,5-dihydro furfural	C ₅ H ₆ O ₂	98	2.67	97
3	5-methyl furfural	C ₆ H ₆ O ₂	110	3.01	95
4	2-furan methanol	C ₅ H ₆ O ₂	98	25.52	98
5	2-methyl-5-propyl thiophene	C ₈ H ₁₂ S	140	3.00	93
6	2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one	C ₆ H ₈ O ₄	144	1.76	92
7	2-ethyl-3-hydroxy-4H-pyrone	C ₇ H ₈ O ₃	140	0.47	95
8	5-hydroxymethyl furfural	C ₆ H ₆ O ₃	126	45.55	92
9	5-(5-methyl-2-furan)methyl-2-furan furfural	C ₁₁ H ₁₀ O ₃	190	0.94	93
10	5,5'-oxy-dimethyl-bis(2-furan form aldehyde)	C ₁₂ H ₁₀ O ₄	218	2.67	96

2.2 治疗方法

根据测定结果, 试图寻找解毒药物, 查阅文献资料, 均未见相关的报道, 由此建议医院作血液透析处理, 即将血液抽出体外经过吸附装置吸附有毒物质, 吸附后的血液再流回体内。对血液透析前后的血样对比分析。结果表明, 透析后糠醛等有毒物质含量明显下降, 经过 3 次血液透析治疗, 病人康复。

2.3 毒物来源

利用 GC/MS 对患者食用的食物进行全面分析, 探究体内有毒物质的来源。结果发现某品牌龟苓膏含有此类物质。由于病人连续服用此品牌的龟苓膏, 有毒物质不断积累而引起中毒。龟苓膏的有毒物质来源有待进一步研究。

3 结论

采用 GC/MS 方法对人病孩的血液进行全面分析, 结果鉴定出 10 种主要成分: 糠醛、2-呋喃甲醇、5-甲基糠醛、5-羟甲基糠醛、2,3-二氢化-

3,5-二羟基-6-甲基-4H-吡喃-4-酮等有害物质。这些物质中毒后无特效解药, 给治疗带来困难, 通过采用血液透析方法处理, 病人很快康复。GC/MS 检测这物质的来源, 发现与患者食用的劣质龟苓膏有关。

GC/MS 技术分析 with 临床相结合是治疗疑难杂症的新方法。采用此方法鉴定病人体液为抢救病人提供科学依据, 为糠醛中毒病人找到有效治疗方法。糠醛类物质对人体影响的机理尚未清楚, 有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 吴惠勤, 张桂英, 曾莉, 等. 用气相色谱/质谱法测定嗜睡物质. 见: 广东省质谱学会第三次学术年会论文集. 1999. 12
- [2] 吴惠勤, 张桂英, 曾奇. 气毒灭鼠药的质谱分析. 见: 广东省化学会第五届学术年会论文集. 1994. 12