

吹扫-捕集-气相色谱/质谱法定性 分析人尿中挥发性有机物

黄毅¹, 饶竹¹, 王超²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 北京工商大学, 北京 100037)

1 前言

随着现代社会的迅速发展, 卤代烃、苯系物、氯苯类等有机物的使用越来越多。由于这类挥发性有机物的大量使用, 使得其进入环境中的数量和种类都大幅增加。甚至人体血液、尿液、乳汁中都发现 VOCs 的踪迹^[1-3]。并且 VOCs 在环境中产生积累效应, 对人体健康产生危害, 已引起广泛关注^[4]。本文运用吹扫-捕集气相色谱-质谱法测定了尿液中的挥发性有机物, 同时针对部分 VOCs 的来源作了简单讨论。

2 实验部分

2.1 取样

健康成年男性 3 人, 女性 1 人(下文分别用 M1、M2、M3、W 表示), 每人采双样, 每样均收集 5mL 尿液在棕色 40mLVOA 小瓶中, 瓶中预先加入聚四氟搅拌子, 收集样品后立即封盖, 上机测定。或者于-20℃保存 14 天内尽快分析。

2.2 仪器与实验材料

2.2.1 空白溶剂水

蒸馏水在高纯氮气流下煮沸 30min, 冷却后使用。

2.2.2 仪器

气相色谱-质谱仪: QP2010 GC-MS 气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司)。

吹扫捕集进样器: Eclipse 4660-Purge & Trap Sample Concentrator 吹扫捕集仪(美国 OI 公司), 4552 水土两用自动进样器, 5mL 砂芯式吹扫管, 10# 捕集阱(Tenax/ 硅胶/ 碳分子筛)。

2.2.3 色谱柱

RESTEK 公司的 VOC 专用柱, 60m×0.32mm i.d, 1.8μm 膜厚弹性石英毛细管柱。

2.3 仪器分析条件

2.3.1 气相条件

气化室温度: 190℃, 分流进样, 分流比 10。柱箱温度: 初温 45℃, 保持 2min, 以 6℃/min 升至 150℃, 再以 12℃/min 升至 220℃, 保持 3 min。柱前压: 74.2KPa。

2.3.2 质谱条件

离子源温度 200℃，接口温度 220℃。电离方式 EI，扫描方式全扫描。扫描速度 660amu/s，扫描范围 45~350 m/z，溶剂切除时间 3min。

2.3.3 吹扫捕集条件

吹脱气（高纯氮气），流速 40mL/min，吹扫时间 11min；10#捕集阱，解析预热温度 180℃，解析温度 190℃，烘焙温度 220℃。解析时间 1.5 分钟，烘焙时间 10 分钟，样品温度 40℃。阀温 110℃，传输线温度 110℃。

2.4 定性分析

通过随机 NIST05 谱图库进行谱库检索，并结合相关文献进行人工解谱，确认样品中各挥发性有机物成分。

2.5 实验方法

冷冻样品取出后，需平衡至室温。未冷冻样品直接用 0I4552 型水、土两用自动进样器，选择土壤进样模式，液面上吹扫，吹扫过程中搅拌子持续搅拌，样品基座保持 40℃。按照上述条件对尿样中挥发性有机物进行分析，最后用 GC-MS Solution 工作软件分析谱图。

3 结果与讨论

3.1 尿样的定性分析结果

按照实验方法进行分析，得到尿样挥发性有机物的总离子流图，见图 1，其它样品谱图因篇幅限制省略，图上序号与尿样定性分析结果表序号一致。通过谱图解析并结合相关文献，定性检测出 70 多种有机化合物，限于篇幅本文只提供了 20 多种主要检出有机物。尿样定性分析结果见表 1。

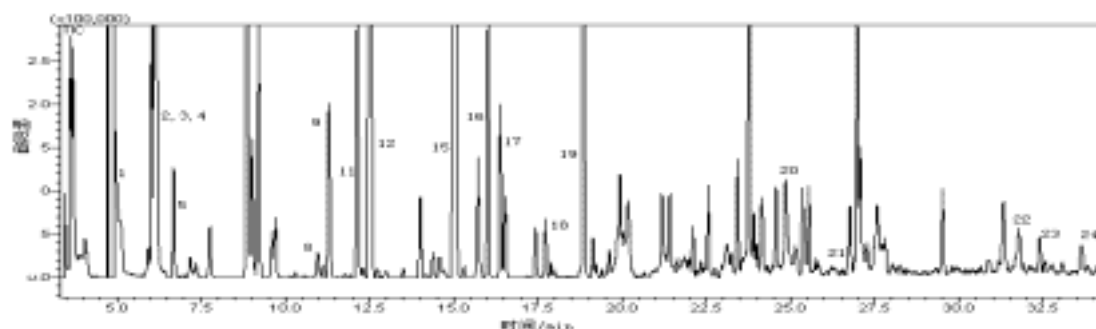


图 1 M₃尿样中挥发性有机物总离子流图

尿样中挥发性有机物种类较多，化学性质差异较大。其中大多数是醇、酮、醛、含氮杂环化合物、硫醚、芳香烃、脂肪烃、卤代烃等。

表1 尿样中主要挥发性有机物成分分析结果

序号	化合物	分子式	M ₁	M ₂	M ₃	W
1	甲硫醇	CH ₄ S	+	+	+	+
2	丁二烯	C ₄ H ₆	+	+	+	+
3	丙酮	C ₃ H ₆ O	+	+	+	+
4	二甲基硫	C ₂ H ₆ S	+	+	+	+
5	二硫化碳	CS ₂	+	+	+	+
6	氯仿	CHCl ₃				+
7	苯	C ₆ H ₆				+
8	吡咯	C ₄ H ₅ N	+	+	+	+
9	2,4-二甲基呋喃	C ₆ H ₈ O		+	+	
10	苯乙烯	C ₈ H ₈	+			
11	2-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	+	+	+	+
12	苯甲醛	C ₇ H ₆ O		+	+	
13	烟碱	C ₆ H ₆ N ₂ O	+			
14	甲苯	C ₇ H ₈				+
15	二甲基二硫	C ₂ H ₆ S ₂	+	+	+	+
16	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	+	+	+	+
17	苯甲酸	C ₇ H ₆ O ₂	+	+	+	+
18	苯乙酸	C ₈ H ₁₀ O ₂	+	+	+	+
19	4-庚酮	C ₇ H ₁₄ O	+	+	+	+
20	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	+	+	+	+
21	邻苯二甲酸二丁酯	C ₁₆ H ₂₂ O ₄			+	
22	萘	C ₁₀ H ₈	+	+	+	+
23	甲基萘	C ₁₁ H ₁₀		+	+	
24	三甲基萘	C ₁₃ H ₁₆			+	

注：+表示该组分检出

3.2 VOCs 来源的初步分析

从检测到的挥发性有机物来看，有和环境空气相似的组分，如部分烷烃、卤代烃、苯系物等，一定程度反映了人体所暴露的环境情况，为生物环境检测提供了信息；也有尿液中细菌分解或人体新陈代谢产生的新的化学成分，如甲硫醇是甲硫氨酸细菌代谢产生；呋喃以及某些醛的衍生物是由于食物诱发的脂类过氧化作用代谢产物。男性测试者样品和女性测试者样品未见显著差异。但在女性样品中检测出苯、甲苯、氯仿等对人体危害较大的有机物，显示该受试者所处环境值得关注。一名受试者尿样中检出属于优先控制污染物的邻苯二甲酸二丁酯，该化合物具有遗传、生殖及发育毒性。其它样品未检出，不能排除其来自人体。作为吸烟者生物标志化合物的烟碱也在一名有吸烟史的受试者中检出。萘及其甲基取代物分别在全部样品和部分样品中有检出，这与萘的化学性质和环境中的生物蓄积效应有关。文献表明 VOCs 从体内清除过程复杂，时间缓慢，尤其是在低浓度反复接触情况更复杂^[5]。由于样品数量限制，本文未作进一步统计。对检出 VOCs 的来源，出现频率，对人体健康的危害等还有待进一步研究探讨。

本研究得到中日友好环境保护中心施钧慧高级工程师的大力帮助，在此表示感谢。

参考文献：

1. M.J.Prieto, V.Berenguer, D.Marhuenda, A.Cardona, et al. Purge-and-Trap Gas Chromatographic Determination of Styrene in Urine and Blood Application to Exposed Workers. *Journal of Chromatography B* [J], 2000, 741, 301–306.
2. David L.Ashley, Michael A. Bonin, Frederick L.Cardinali, et al. Determining Volatile Organic Compounds in Human Blood from a Large Sample Population by Using Purge and Trap Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* [J]. 1992, 64(9):1021-1029.
3. Sungr.Kim, Rolfu.Halden, Timothyj.Buckley. Volatile Organic Compounds in Human Milk: Methods and Measurements. *Environ. Sci. Technol* [J]. 2007, 41, 1662-1667
4. 修光利, 徐捷, 李莉, 氯代挥发性有机物(VOCs)的环境风险及污染防治对策[J]. *中国涂料* 2006, 21(10) :25-31.
5. Ashley DL, Bonin MA, Cardinali FL, et al. Measurement of Volatile Organic Compounds in Human Blood [J]. *Environ Health Perspect*, 1996, 104 (suppl 5) :871

Identification Analysis of Volatile Organic Compounds in Human Urine Using Purge & Trap - Gas Chromatography/Mass Spectrometry

Huang Yi¹, Rao Zhu¹, Wang Chao²

(1.National Research Center for Geoanalysis, Beijing, 100037; 2.Beijing Business and Technology University, Beijing, 100037)

Abstract: The volatile organic compounds in male and female urine were analyzed using P&T/GC-MS. More than 70 VOCs in samples were identified. Identification of compound were based on NIST05 library and relative references. Compounds in double urines included short-chain alcohols, ketones, aldehyde, sulfether, aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon and chlorinated hydrocarbon. The nicotine in urine was identified. The source of VOCs in urine was briefly discussed in the article.

Key words VOCs, Urine, Purge and trap, GC/MS