

乳胶制品中 N-亚硝胺析出物的 GC-MS/SM 检测

鲜启明, 黄沛力

(首都医科大学 公共卫生与家庭医学学院, 北京 100069)

摘要: 使用气相色谱-质谱 (GC-MS/SM) 检测了乳胶制品中 5 种 N-亚硝胺析出物, 样品经过二氯甲烷萃取, 用 RTX-5MS 石英毛细管柱分离, 采用内标法进行检测计算。实验得出 5 种 N-亚硝胺化合物的内标标准曲线日内 RSD (小于 5%), 日间 RSD (小于 14%)。N-亚硝基二乙胺 (NDEA)、N-亚硝基二丙胺 (NDPA)、N-亚硝基哌啶 (NPIP)、N-亚硝基二丁胺 (NDBA)、N-亚硝基二苯胺 (NDPhA) 的方法的检出限分别为 2.0, 5.0, 10.0, 1.0, 112.0 $\mu\text{g/L}$ 。运用该法对北京市场的乳胶制品进行了检测。

关键词: 气相色谱-质谱法; 乳胶制品; N-亚硝胺; N-亚硝基二乙胺; N-亚硝基二丙胺; N-亚硝基哌啶; N-亚硝基二丁胺; N-亚硝基二苯胺

中图分类号: O657.63; TQ427.24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2008)04-0445-03

Determination of Leachable N-Nitrosamines in Latex by Gas Chromatography - Mass Spectrometry/SM

XIAN Qi-ming, HUANG Pei-li

(Public Health and Family Medical College, Capital University of Medical Sciences, Beijing 100069, China)

Abstract: A method for the determination of the N-nitrosamines released from latex by GC-MS/SM was reported. The N-nitrosamines were extracted with dichloromethane, and then separated on a RTX-5MS quartz capillary column. The internal standard was used for quantitation. Calibration curves ($r = 0.9999$) and intra-day RSD ($< 5\%$), inter-day RSD ($< 14\%$) for the NDEA, NDPA, NPIP, NDBA and NDPhA were obtained, the detection limit were 2.0, 5.0, 10.0, 1.0, 112.0 $\mu\text{g/L}$, respectively. This method can be applied to the determination of extractable N-nitrosamines in latex with satisfactory results.

Key words: gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS); latex; N-nitrosamines; NDEA; NDPA; NPIP; NDBA; NDPhA

据联合国环境规划署报道: 已发现的 130 多种 N-亚硝胺 (nitrosamines) 类物质中, 80% 以上是强致癌物^[1]。近年来随着分析方法的发展和改进, 在乳胶制品如医用手套、婴儿奶嘴、避孕套中也检测到了 N-亚硝胺^[2-3]。鉴于此, 全球许多国家出台了相应的限制性法律, 如德国 1982 年颁布法律规定乳胶制品中 N-亚硝胺的限量为 10 $\mu\text{g/kg}$ 以下。对于我国来说, 由于应用广泛且技术成熟的一些助剂是可产生亚硝胺化合物的配合剂, 所以我国乳胶制品“N-亚硝胺析出”问题尤为严重^[4-5]。目前气相色谱-热能分析法 (GC-TEA) 被看作是检测 N-亚硝胺的标准方法。然而, 该法适用性不强, 建立方便易行的检测方法非常必要。Dallinga 等^[6]比较用气相色谱-质谱 (GC-MS) 和 GC-TEA 检测 N-亚硝基二甲胺 (NDMA) 的数据, 发现两种方法有很强的关联性 ($R^2 = 0.86$)。为此, 本文选择乳胶制品中 5 种常见的 N-亚硝胺析出物: N-亚硝基二乙胺 (NDEA)、N-亚硝基二丙胺 (NDPA)、N-亚硝基哌啶 (NPIP)、N-亚硝基二丁胺 (NDBA)、N-亚硝基二苯胺 (NDPhA) 为研究对象, 建立了 GC-MS 分析方法, 并对北京市场上部分乳胶制品中亚硝胺的析出情况进行了初步检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

QP2010 气相色谱-质谱联用仪, 带 AOC-20i 自动进样器 (日本 Shimadzu 公司); 氮吹仪 (北京八方

收稿日期: 2007-08-08; 修回日期: 2007-10-25

基金项目: 北京市教育委员会科技发展计划资助项目 (KM200610025015); 北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目

第一作者: 鲜启明 (1981-), 女, 江苏宝应人, 硕士研究生

通讯作者: 黄沛力, Tel: 010-83911507, E-mail: huangpl@cmu.edu.cn

世纪科技有限公司); 旋转蒸发仪 (上海亚荣生化仪器厂); Milli-Q 超纯水机 (法国 Millipore 公司)。

标准品 NDEA、NDPhA (瑞士 Fluka 公司); NDBA、NPIP (美国 Sigma 公司); NDPA (日本 TCI 公司); 内标: 十二烷 (Dodecane) (比利时 Acros 公司); 色谱纯无水乙醇和二氯甲烷 (美国 Fisher 公司); 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, 用蒸馏水定容至 500 mL, 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。

选取北京市场常见的奶嘴、医用手套、避孕套, 实验前将奶嘴置于沸水中煮沸 10 min, 洗去医用手套表面滑石粉和避孕套表面的润滑油, 晾干。

1.2 样品前处理

参照欧洲标准协会 ECS (European Committee for Standardization) 方法^[7], 将奶嘴、手套、避孕套切成 1~2 mm 的碎片, 称重 20 g, 放入 200 mL 的密闭锥形瓶中, 加入 40 mL 人工唾液, 密封。置于 37 °C、振幅为 300 r/min 的水浴恒温振荡器中 24 h, 滤掉乳胶制品, 加入一定量内标物十二烷, 使用二氯甲烷连续萃取 3 次 (每次 40 mL)。将萃取液使用旋转蒸发仪 (水浴温度 52 °C) 浓缩后, 用高纯氮气吹干, 最后加入 1 mL 二氯甲烷, 混匀, 取 1 μ L 进样分析。

1.3 气相色谱-质谱分析条件

色谱条件: Rtx-5MS 石英毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) (美国 Restek 公司); 升温程序: 初始温度 80 °C, 保持 5 min, 以 30 °C/min 的速率升至 100 °C, 保持 5 min, 以 50 °C/min 的速率升至 200 °C, 保持 5 min。载气: 高纯氦气, 恒线速率为 44.5 cm/s, 进样口温度: 200 °C; 进样方式: 分流进样; 分流比: 5 : 1; 压力: 100.0 kPa; 总流速: 11.8 mL/min。

质谱条件: EI 电离方式, 电子能量 70 eV; 离子源温度 200 °C, 接口温度 200 °C; 溶剂切除时间 2.5 min; 采集方式为全扫描方式 (Scan) 时, 时间间隔 0.5 s, 扫描速率 909, 扫描范围 30~450 u。采集方式为选择离子检测 (SM) 时, 时间间隔 0.2 s, NDEA 扫描时间 3~4 min, 定量离子 m/z 102, 定性离子 m/z 102, 44, 42; NDPA 扫描时间 6.5~7.5 min, 定量离子 m/z 130, 定性离子 m/z 43, 70, 130; NPIP 扫描时间 7.5~8.5 min, 定量离子 m/z 114, 定性离子 m/z 42, 114, 55; 十二烷扫描时间 10~11.5 min, 定量离子 m/z 170, 定性离子 m/z 57, 43, 170; NDBA 扫描时间 12~12.5 min, 定量离子 m/z 158, 定性离子 m/z 84, 57, 158; NDPhA 扫描时间为 15~15.5 min, 定量离子 m/z 168, 定性离子 m/z 168, 167, 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 1 份加入一定浓度的 NDEA、NDPA、NPIP、NDBA、NDPhA 和十二烷标准溶液, 另一份为空白人工唾液盐溶液, 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; 用高纯氮气吹干, 加入 100 μ L 二氯甲烷, 混匀; 取 1 μ L 进样。N 亚硝胺标准品和内标物的总离子流图见图 1, 空白人工唾液盐的总离子流图无干扰峰。

2.2 内标标准曲线、精密度与检出限

配制不同浓度的各种 N 亚硝胺的标准溶液, 以十二烷为内标物^[2], 采用 SM 模式进行定量分析。以各物质的目标离子的峰面积和内标物的峰面积之比为纵坐标, 标准溶液的浓度为横坐标, 作各物质的内标标准曲线。

配制不同 N 亚硝胺低、中、高浓度的标准溶液, 同日处理进行测定, 计算日内精密度; 在 6 天内同一时间进行测定, 计算日间精密度。按照 $S/N = 3$ 计算检出限。测定结果如表 1 所示。

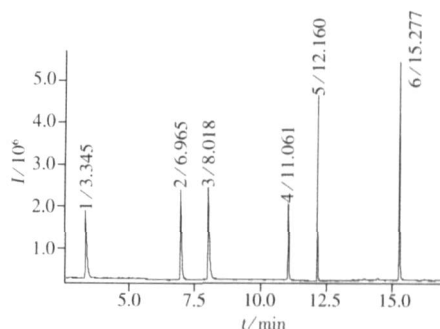


图 1 N 亚硝胺标准品和内标物的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of N-nitrosamine standards and internal standard

1. NDEA; 2. NDPA; 3. NPIP; 4. Dodecane; 5. NDBA; 6. NDPhA

表 1 5种 N-亚硝胺的内标标准曲线、日内 RSD、日间 RSD和检出限

Table 1 Internal standard calibration curves, intra-day RSD (n=6), inter-day RSD (n=6) and the limits of detection for five N-nitrosamines

Analyte	Standard calibration curve	Intra-day RSD (n = 6)			Inter-day RSD (n = 6)			Detection limit ρ/(μg · L ⁻¹)
		s _r / %			s _r / %			
NDEA	Y = 19.82 X + 1.86 ×10 ⁻³ (r = 0.999 9)	2.30,	4.95,	3.43	9.80,	10.84,	13.98	2.0
NDPA	Y = 19.55 X + 5.52 ×10 ⁻³ (r = 0.999 9)	3.68,	4.36,	3.12	9.37,	9.14,	7.83	5.0
NPIP	Y = 10.23 X + 2.46 ×10 ⁻³ (r = 0.999 9)	3.99,	4.25,	1.49	11.29,	9.04,	5.06	10.0
NDBA	Y = 37.15 X + 7.89 ×10 ⁻³ (r = 0.999 9)	3.58,	4.99,	3.94	9.07,	10.50,	6.11	1.0
NDPhA	Y = 52.59 X - 3.29 ×10 ⁻³ (r = 0.999 9)	4.67,	4.95,	3.02	13.28,	8.77,	9.95	112.0

2.3 乳胶制品中 N-亚硝胺析出物的含量测定

表 2为部分乳胶制品：硅胶奶嘴、避孕套、医用手套中的 N-亚硝胺的析出结果。

表 2 乳胶制品中的 N-亚硝胺的析出结果 (ng/g)

Table 2 The concentrations of the N-nitrosamines determined in latex products(ng/g)

Analyte	NDEA	NDPA	NPIP	NDBA	NDPhA
latex teats(硅胶奶嘴)	ND*	11.28 ±2.42	1.20 ±0.32	16.62 ±3.45	413.45 ±12.03
Condoms(避孕套)	ND	74.87 ±12.68	0.71 ±0.23	20.86 ±6.34	424.26 ±11.25
Medical gloves(医用手套)	ND	22.50 ±8.67	0.65 ±0.15	28.62 ±7.54	435.56 ±12.34

* : not detected

参考文献：

[1] 白岚, 孙国云. 强致癌物质——N-亚硝基类化合物[J]. 农业与技术, 2002, 22(4): 98 - 101

[2] BOUMAY K, NABY F M, SCHOTHORSTZ R C, et al Migration of N-nitrosamines, N-nitrosatable substances and 2-mercaptobenzthiazol from baby bottle teats and soothers: a Dutch retail survey[J]. Food Additives and Contaminants, 2003, 20(9): 853 - 858

[3] EHRHARDT P. Review toxicological evaluation of nitrosamines in condoms[J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2001, 204: 103 - 110

[4] 罗卫云. 21世纪国内外乳胶制品的展望[J]. 特种橡胶制品, 2000, 21(2): 60 - 62

[5] 蒲启君. 我国橡胶助剂的现状与问题[J]. 橡胶工业, 2000, 47(1): 40 - 45

[6] DALL NGA 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[J]. European Journal of Cancer Prevention, 2001, 10: 265 - 268

[7] BAUDET H, MOULLETL, DEBRY G Migration of nitrosamines from condoms to physiological secretions[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 1997, 59: 847 - 853

(上接第 444页)

的红外标准谱图进行了比较，它们在 1 000~1 200 cm⁻¹都有一组较强的特征峰，从中选取 PP干扰小的峰 (1 100 cm⁻¹附近)，即可用红外光谱进行定量分析。

参考文献：

[1] 田江波. 二苯叉山梨醇类透明剂合成技术及发展[J]. 塑料助剂, 2005, 53(5): 20 - 23

[2] THLEN M, SHISHOO R. Optimization of experimental parameters for the quantification of polymer additives using SFE/HPLC[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 76(6): 938 - 946

[3] SPATAFORE R, MCDEMOTT L. Near - IR reflectance analysis quantifies polyolefin additives[J]. Plastic Compounding, 1991, 14(6): 68 - 71

[4] 王正熙. 聚合物红外光谱分析和鉴定[M]. 成都: 四川大学出版社, 1989: 38 - 79

[5] 孟令芝, 何永炳. 有机波谱分析[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1997: 32 - 33