

SPE-GC/MS 法检测鱼塘水中微量毒物

李晓民¹ 杨崇俊² 曲筱静² 崔文^{3△} 张璟³

(¹ 菏泽市公安局刑事科学技术研究所, 山东 菏泽 274099; ² 济宁市公安局刑事侦查支队, ³ 济宁医学院司法鉴定中心, 山东 济宁 272067)

摘要 目的 建立固相萃取—气质联用法检测(SPE-GC/MS/SIM)分析方法, 检测鱼塘水中微量敌敌畏、氯氰菊酯、硫丹和五氯酚含量。**方法** 取 1000ml 鱼塘水进行固相萃取, 洗脱后浓缩进行 GC/MS/SIM 定性定量测定。**结果** 固相萃取对 4 种毒物浓缩提取后, 各项定量参数符合分析要求。鱼塘水中敌敌畏农药的最低检测限为 0.1ng/ml, 氯氰菊酯的最低检出限为 5ng/ml, 硫丹和五氯酚的最低检出限为 1ng/mm。**结论** SPE-GC/MS 法简单、灵活、经济、快速、无溶剂, 适用于鱼塘水中微量毒物分析。

关键词 法医毒物分析; 固相萃取; 气质联用

中图分类号: DF795.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9760(2014)120-425-03

Detection of trace amount of poison by GC/MS with SPE in fishpond water

LI Xiaomin, YANG Chongjun, QV Xiaojing, CUI Wen, ZHANG Jing

(Forensic Science and Technology Institute, Heze Public Security Bureau, Heze 274099, China)

Abstract: Objective To establish an analysis method of detection of trace dichlorvos (DDVP), cypermethrin, endosulfan and pentachlorophenol (PCP) in fishpond water by gas chromatography-mass spectrometry in selected ion monitoring (GC/MS/SIM) with solid phase extraction (SPE). **Methods** 1000ml fishpond water was treated with SPE. After being eluted and concentrated, the water sample was treated with qualitative and quantitative analysis by GC/MS/SIM. **Results** After concentration and extraction of four toxicants with SPE, the quantitative parameters for the fishpond sample conformed to the requirements of analysis. The detection limit for DDVP in fishpond water was 0.1 ng/ml, 5 ng/ml for cypermethrin, 1 ng/ml for endosulfan and PCP. **Conclusion** The SPE-GC/MS was simple, flexible, economic, fast, solvent-free, which was suitable for traces analysis of poison in fishpond water.

Key words: Forensic toxicological analysis; Solid phase extraction; GC/MS

近年来鱼塘投毒案件骤增, 鱼塘水中毒物是投毒案的最直接证据。但鱼塘水中毒物一般为痕量或微量, 采用直接萃取方法难以检测。建立简便、快速、准确、无污染的样品处理方法^[1-2], 有利于减少对操作者的危害和对环境的污染, 符合绿色化学的发展趋势。

本文拟用商品化的固相萃取(SPE)装置, 进行水中微量毒物的提取, 该方法与传统的液液萃取和固相微萃取相比, 具有操作简单, 富集能力强的特点, 特别在水中毒物浓度较低时效果显著, 报道如下。

1 实验部分

1.1 检材

涉嫌含有毒物的鱼塘水 1000ml。

1.2 试剂

0.1mg/ml 敌敌畏标准溶液, 1.0mg/ml 氯氰菊酯标准溶液, 1.0mg/ml 硫丹标准溶液及 1.0mg/ml 五氯酚标准溶液, 内标物烯丙异丙基巴比妥用甲醇配制成 1.0mg/ml, 以上标准品和内标物均购自公安部物证鉴定中心, 其余试剂均为分析纯。

1.3 仪器及参数

1.3.1 实验仪器 SPE 装置带真空泵, 缓冲瓶, SPE 柱转接头, HLB SPE 柱(含量 36mg)购自美国 Waters 公司。安捷伦 7890A/5975C 气质联用仪。

△ [通信作者] 崔文, E-mail: cuiwenmd@163.com

1.3.2 色谱条件 色谱柱 DB-5MS 柱 (30m×0.25mm×0.25μm), 进样口温度: 250℃, 柱温设置: 60℃ 保持 1min, 10℃/min 升至 250℃ 保持 2min。载气: 氮气, 流速: 1.0ml/min, 进样方式: 分流, 分流比 5:1。

1.3.3 质谱条件 电子轰击源 (EI), 电子能力 70eV, 检测器温度: 230℃, 全扫描质量范围为 40~400amu, 选择离子检测 (SIM) 各成分定性鉴别和定量检测离子见表 1。

表 1 GC/MS-SIM 定性定量检测离子

样品	特征离子	选择离子
敌敌畏	109, 185, 220	109
氯氰菊酯	91, 163, 181	163
硫丹	159, 195, 241, 265, 339	195
五氯酚	207, 266, 369	266
烯丙异丙基巴比妥	124, 167, 195	167

1.4 检测方法

取鱼塘水 1000ml, 加内标物烯丙异丙基巴比妥 1μg, 将 SPE 柱依次用 5ml 二氯甲烷和 5ml 乙腈活化后, 用 10ml 纯净水洗去溶剂, 用一次性输液管 (去针头管) 接到 SPE 柱转接头上, SPE 柱接在 SPE 真空装置上, 用真空泵以 5ml/min 吸取鱼塘水经过 SPE 柱, 鱼塘水全部通过后除去输液管, 真空泵吸空气 20min 除去柱内水分, 用 5ml 二氯甲烷进行淋洗, 氮吹浓缩至 0.1ml, 进行 GC/MS 分析。

2 结果

2.1 检出限分析

无限稀释鱼塘水中的农药含量, 以检测时信噪比 (S/N) 为 3 时的浓度作为方法的最低检出限。测得敌敌畏的检出限为 0.1ng/ml, 氯氰菊酯为 5ng/ml, 五氯酚和硫丹为 1ng/ml。4 种物质在鱼塘水中的半数致死浓度 (LC50) 分别为 10、5、32~70 及 2 ng/ml。通过分析可知, 对于鱼塘水投毒案中农药含量的测定, 本方法的检出能力可以达到要求。详见表 2。

2.2 内标物回收率

实验过程中添加内标物烯丙基异丙基巴比妥, 其浓度为 1ng/ml, 过 SPE 柱浓缩后测其平均回收率为 97.2%, 证明该方法具有较高的可靠性。

2.3 SPE 萃取流速的选择

水过 SPE 柱的速度是影响萃取效率的主要因素。流速过快, 样品回收率低; 反之, 实验时间过长。通过对加标空白样品的反复检测, 选择水流速度为 5ml/min。

表 2 鱼塘水中毒物的检出限及 LC50 ng/ml

毒物	检出限	LC50
敌敌畏	0.1	10
氯氰菊酯	5	5
五氯酚	1	32~70
硫丹	1	2

3 讨论

3.1 鱼塘中毒物的种类

鱼塘投毒案件所用农药一般分为 2 类, 第 1 类为水产养殖户生产用药, 一般在鱼收获后, 杀死鱼塘内杂鱼专用药物, 主要用的农药为硫丹、五氯酚和拟除虫菊酯类药物。第 2 类为有机磷农药类农药, 此类农药较常见, 市场销售较多, 易于取得。

3.2 鱼塘水中毒物的分解产物

鱼塘投毒案件发生后, 常常要经过一到两天后才会被发现鱼中毒死亡, 农药在水中浓度较低, 加上空气的氧化和阳光照射, 经常出现分解现象。比如硫丹长时间会产生硫丹内酯、硫丹醇等, 五氯酚分解成三氯酚、四氯酚等。根据毒物分解产物的不同, 我们采用不同扫描方式进行检测。通过分析分解产物, 为案件锁定证据进行深入调查。

4 案例应用

4.1 案例 1

2013 年 5 月 17 日, ××镇田某承包的鱼塘内鱼苗大量死亡, 经济损失 10 万余元, 怀疑被同行投毒, 报警后取鱼塘水 10L 送检。采用本检测方法从送检鱼塘水中检出硫丹内酯成分, 含量为 5.2ng/ml。见图 1。

4.2 案例 2

2013 年 6 月 2 日, ××乡陈某承包的鱼塘内出现鱼大量死亡, 报警后取鱼塘水 5L 送检。采用本实验方法从送检鱼塘水中检出五氯酚成分, 含量为 103.7ng/ml。见图 2。

(下转第 429 页)