· 监测与检验 ·

二甲基甲酰胺经皮暴露全身计量检测法

The whole body dosimetry after dermal exposure to N, N-dimetheylformamide

阮征，唐红芳，徐承敏，刘丹华，路艳艳，钱亚玲*

YUAN Zheng, TANG Hong-fang, XU Cheng-min, LIU Dan-hua, LU Yan-yan, QIAN Ya-ling*

(浙江省医学科学院，浙江 杭州 310013)

摘要：接触二甲基甲酰胺作业工人穿戴的防护服，按不同部位剪裁后，加入溶剂，经浸泡、振荡后用不同溶剂对防护服上二甲基甲酰胺进行洗脱，取洗脱液在气相色谱仪上测定。方法线性范围 0.1～5.0 μg/mL，相关系数为 $\gamma=0.9999$，检出限为 0.01 μg/mL，洗脱效率为 92.8%～95.3%，RSD为 1.12%。丙酮作为防护服洗脱剂效果最佳，方法简便、快速、灵敏准确。

关键词：二甲基甲酰胺；全身计量法；防护服；丙酮；洗脱；气相色谱法

中图分类号：R135.1 文献标识码：B

文章编号：1002－221X(2009)05－0382－03

二甲基甲酰胺（DMF）是近年使用量剧增的一种良好的有机溶剂，广泛用于腈纶、PVC合成过程中萃取乙炔、有机合成、染料、制药、皮革及石油提炼等工业，应用范围广，接触人数多，职业危害严重。国内时有职业性 DMF中毒病例发生，急性中毒常是吸入和皮肤吸收并存，因此对经皮肤接触 DMF量的检测与评估不容忽视。

皮肤接触评估技术主要有 4大类：皮肤替代用品技术（surrogate skin techniques）、去除技术（removal techniques）、荧光追踪图像处理法（image processing with fluorescent tracers）及评估模型[1]。其中常用的方法是皮肤替代用品技术和去除技术。皮肤替代用品技术包括贴布法（patch methods）、全身剂量计方法（whole body dosimeter method）和手套法（glove method）。去除技术主要包括洗手法、擦拭法（skin wiping）和胶带撕贴法（tape stripping）等。以上各种方法已经大量应用于农业工人经皮肤接触农药的暴露水平评估以及其他物质经皮肤暴露水平评估，如贴布法[2]、全身剂量计方法[3~5]。目前国内对 DMF作业人员皮肤接触水平的测定主要采用擦拭法。擦拭法虽然相对简单和方便，但它可能会低估接触水平。另外，擦拭法只能估计特定体表区域某化学物的沉积量且通过小面积来推算全身体表的接触水平，存在一定的误差。

全身剂量计的作用相当于一种介质用以采集接触衣物的化学物，或者采集透过衣服到皮肤的化学物（对于内剂量计而言）。剂量计必须由适当的可吸收的材料组成，例如棉制品或棉/聚酯全身工作服以及科罗温一次性工作服（Corovin disposable overalls）和 Tyvek工作服[6]。目前还没有研究对各类材质衣服对化学物的保留效率进行系统测试。实际上，所有的皮肤替代用品技术都有一个假定前提：收集（采样）介质捕获并保留化学物的方式与皮肤相似[7]。这样介质（本文是杜邦 Tyvek防护服）捕获并保留的化学物就相当于皮肤的暴露量。由于全身计量计法代表的是全身体表区域，不需用小面积推算大面积的接触，也不存在贴布法中污染物附着不均匀的缺点，因此被认为可以更准确估算经皮接触量。目前国内还没有全身计量法测定皮肤接触水平的报道。本文将建立全身计量法并对 DMF作业人员潜在的经皮接触水平进行评估。

1 材料与方法

1.1 原理

将作业工人穿戴后的防护服按部位剪裁，丙酮洗脱后进样，经色谱柱分离，氢火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰面积定量。

1.2 仪器

Agilent 6890N气相色谱仪，DB-FFAP毛细管柱（30 m×0.53 mm×1.0 μm），调速多用振荡器。

1.3 试剂材料

丙酮（美国天地），美国杜邦特卫强（Tyvek®）防护服。

1.4 防护服的使用

班前 10 min穿戴好防护服，按平时正常作业，共穿戴 8 h（中间用餐脱下）。将作业工人穿戴后的防护服按图 1剪成 9部分，分别用 PC塑料袋密封，带回实验室分析。

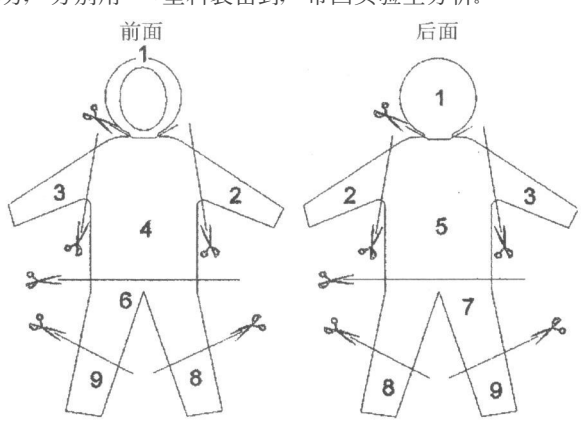

图 1 防护服分解图

1.5 样品前处理

收稿日期：2009－02－16 修回日期：2009－05－25

基金项目：浙江省科技厅项目（编号：2006F12036）；浙江省卫生厅科学研究基金（编号：2006B004）

作者简介：阮征（1981－），男，研究实习员，主要从事职业卫生检测工作。

*：通讯作者。

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

（1）用剪刀剪碎样品，分别放入 1 000 ml的具塞碘量瓶中。（2）加入 200～400 ml丙酮，直至完全浸没样品，密封，静止 30 min，振荡 1 h，洗脱液供测定。

1.6　色谱条件

进样口温度 220 ℃；检测器温度 235 ℃；柱温以初始温度 50 ℃、25 ℃/min的升温速率到 80 ℃保持 1 min，再以 30 ℃/min的升温速率到 180 ℃；载气流量 7.0 ml/min。

1.7　标准曲线制备

于 10 ml容量瓶中，加入约 5 ml丙酮，准确称量后，加入少量的 DMF原液，再准确称量，加丙酮至刻度，由 2次称量之差计算溶液的浓度，为标准贮备液。用标准贮备液稀释成浓度为 25 μg/ml的标准应用液。用 25 μg/ml标准应用液配制成浓度为 0.1、0.2、0.5、2.0、5.0 μg/ml的标准系列。按照色谱条件，将气相色谱仪调节至最佳状态，分别进样 1.0 μl测定各标准系列，每个浓度重复测定 3次，以测得的峰面积均值对 DMF浓度（μg/ml）绘制标准曲线。

1.8　样品测定　将前处理后的样品洗脱液，用测定标准系列的标准条件测定，测得的样品峰面积由标准曲线得 DMF的浓度（μg/ml）。

2　结果与讨论

2.1　洗脱液的选择

由于防护服有良好的防水性，首先就排除了用水做洗脱溶剂。考虑到 DMF的理化性质，在 5块空白样品防护服上各加等量的 DMF原液，分别用丙酮、甲苯、乙酸乙酯、乙醇和二硫化碳试剂按照相同的方法洗脱，洗脱液进样比较。图谱见图 2～6。

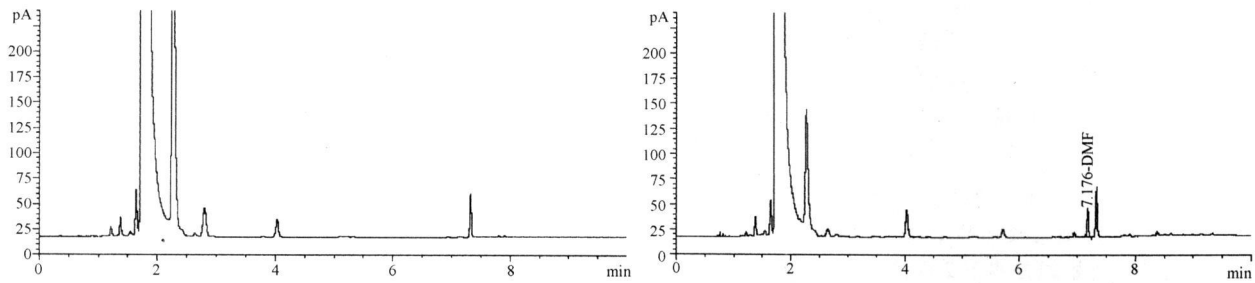

图 2　丙酮试剂空白和加标样品图谱

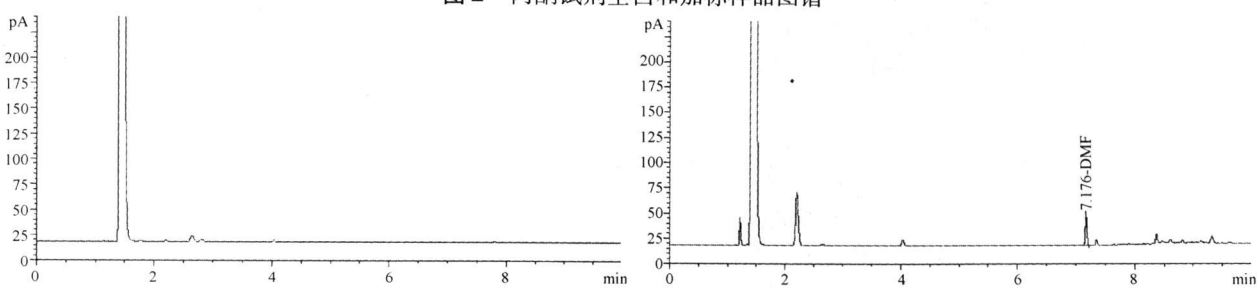

图 3　二硫化碳试剂空白和加标样品图谱

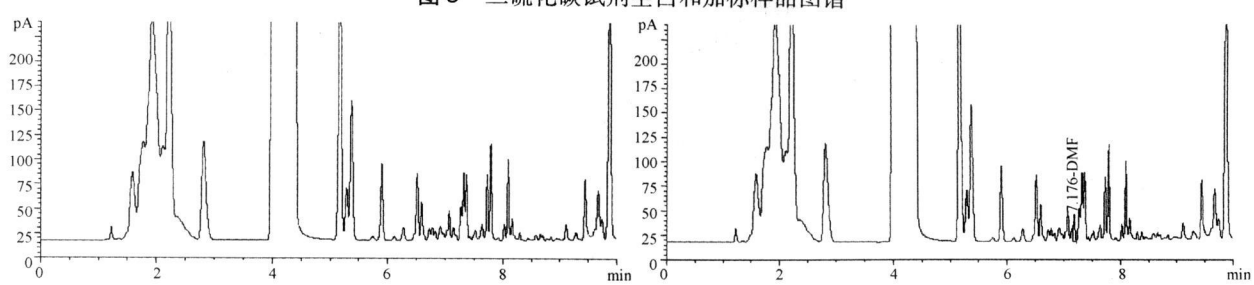

图 4　甲苯试剂空白和加标样品图谱

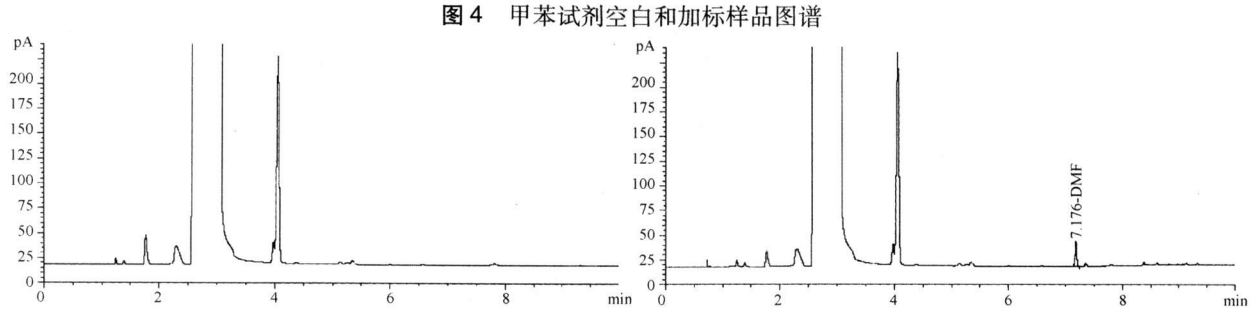

图 5　乙醇试剂空白和加标样品图谱

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

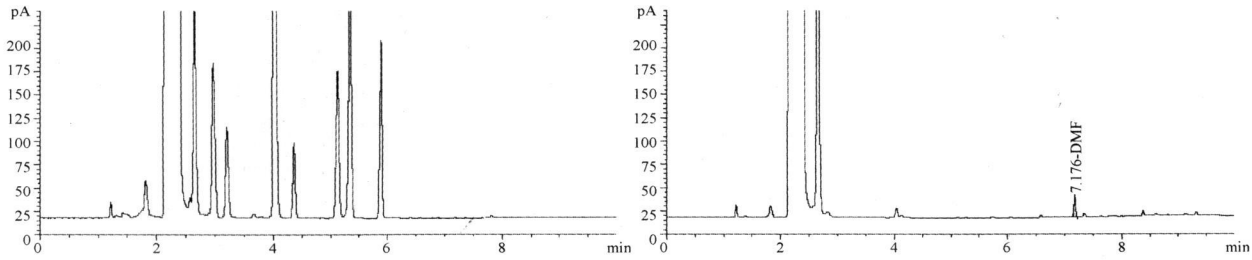

图 6 乙酸乙酯试剂空白和加标样品图谱

经过计算丙酮、甲苯、乙酸乙酯、乙醇和二硫化碳的洗脱效率分别为 75.2%、44.9%、49.9%、52.5%、62.9%。由图谱可以看出二硫化碳的试剂杂峰最少，但是二硫化碳对于防护服有溶解作用，洗脱后的液体为黄色浑浊，不适合进行气相色谱分析，故排除。甲苯、乙酸乙酯和乙醇的洗脱效率均不理想，也排除。而丙酮试剂杂质峰少，洗脱效率高，因此我们选择了丙酮作为洗脱剂。

2.2 洗脱方式的选择

我们比较了浸泡、振荡、超声三种方式，按照时间的长短（0.5~1.5 h）、加洗脱液体积（0.5~2倍洗脱液体积）进行比较，再相同时间相同方式下 2.0倍体积洗脱溶剂洗脱效率略好于 1.0倍洗脱溶剂洗脱，但考虑到溶剂的用量、废液的回收和现场样品的浓度，最终选定浸泡 0.5 h后振荡 1 h，加 1.0倍体积（以刚刚浸没样品为 1.0倍体积）的洗脱溶剂为最佳洗脱方法。

2.3 工作曲线和检出限

浓度范围为 0.1~5.0 μg/mL的工作曲线回归方程为 $Y=5.5686X-0.0249$，相关系数 $r=0.9999$。方法的检出限为 0.01 μg/mL，加丙酮 200 mL时的检出量为 2 μg。

2.4 方法的精密度试验

对 0.2、0.5、2.0 μg/mL的浓度进行测定，每种浓度重复测定 6次，相对标准偏差（RSD）分别为 1.6%、0.21%和 0.33%。

2.5 最佳洗脱方法试验

在空白防护服上加入 2 mg浓度的 DMF原液，按照样品前处理方法进行样品处理洗脱，洗脱液进行测定，测得 DMF洗脱效率为 92.8%~95.3%，RSD为 1.12%。

2.6 现场样品测定

采用本法对浙江平湖某人造革厂的 15个不同工作岗位的接触工人进行皮肤暴露采样，穿上防护服进行 1个班次工作（12 h），下班后脱下防护服，按照图 1分成 9部分，装入洁净密封袋，带回实验室分析，样品在 4 ℃冰箱里密封冷藏至少可以保存 1个月。经检测，样品测得的浓度范围为 0.37~30.0 mg，其中 2、3、4、6部位浓度最高，测定结果与该工人尿中 NMF含量做相关回归方程，$Y=9.95X-100.7$，相关系数 $r=0.92$，与现场工人操作情况相符合，说明本法适用于现场接触工人皮肤暴露水平的测定。现场样品图谱见图 7。

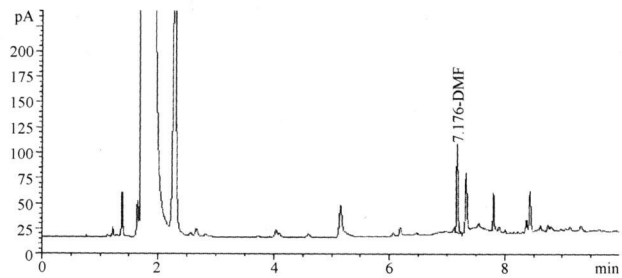

图 7 现场样品图谱

3 结论

人体皮肤是环境空气污染的直接受害组织，对胺类有较强的吸附作用。本法经过丙酮浸泡、振荡后洗脱，经气相色谱法氢火焰离子化检测器测定，结果表明，测定二甲基甲酰胺的效果良好，本方法在 0.1~5.0 μg/mL范围内呈线性关系；样品在 4 ℃冰箱里密封冷藏至少可以保存 1个月；操作简便、快速、准确、重现性好，不同浓度的相对标准偏差为 0.33%~1.61%；方法的最低检出限为 0.01 μg/mL，平均洗脱效率为 92.8%~95.3%；现场样品检测结果能很好地反映出接触工人的实际接触情况。该方法适用于二甲基甲酰胺现场接触工人皮肤暴露水平的检测。

参考文献：

[1] 徐承敏，钱亚玲，张幸. 职业性皮肤接触评估方法研究进展[J]. 中国职业医学，2007，34：495-497.

[2] Kuye R A，Donham K J，Marquez S P. Pesticide handling and exposures among cotton farmers in the gambia[J]. J Agromedicine，2007，12（3）：57-69.

[3] Garrido Frenich A，Aguilera P A，Egea Gonzalez F，et al.（2002）Dermal exposure to pesticides in greenhouses workers：discrimination and selection of variables for the design of monitoring programs[J]. Environ Monit Assess，2002，80：51-63.

[4] Gijsbers J H，Tielemans E，Brouwer D H，et al. Dermal exposure during filling，loading and brushing with products containing 2-（2-butoxyethoxy）ethanol[J]. Ann Occup Hyg，2004，48（3）：219-227.

[5] Mäkinen M，Kalliokoski P，Kangas J. Assessment of total exposure to phenol-formaldehyde resin glue in plywood manufacturing[J]. Int Arch Occup Environ Health，1999，72（5）：309-314.

[6] Soutar A，Semple S，Aitken R J，et al. Use of patches and whole body sampling for the assessment of dermal exposure[J]. Ann Occup Hyg，2000，44（7）：511-518.

[7] Fenske R A. Dermal exposure assessment techniques[J]. Ann Occup Hyg，1993，37（6）：687-706.

?1994-2017 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net