

## · 综述 ·

## 毒物现场快速检测方法的研究进展

张瑜(综述), 孙承业, 吴宜群, 张寿林(审校)

(中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所, 北京 100050)

**摘要:** 在突发中毒事件处理时, 毒物现场快速检测是应急处理的关键技术之一。其方法包括感官检测法、生物试验法(动物毒性试验法、动物检测法、植物检测法)、理化分析法(化学法、便携式仪器法)、免疫学方法。本文概述了各类方法在现场处理中的作用及特点的进展, 着重介绍化学法和便携式仪器法, 并对其在中毒控制中的作用进行展望。

**关键词:** 中毒; 快速检测; 试纸法

中图分类号: R12; O65 文献标识码: A 文章编号: 1002-221X(2006)02-0106-03

## Advance of the methods of poison rapid analysis

ZHANG Yu, SUN Cheng-ye, WU Yi-qun, ZHANG Shou-lin

(National Institute of Occupational Health and Poison Control, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100050, China)

**Abstract:** The method of rapid analysis is the key technique in dealing with poisoning incidents. It includes sensory analysis, biological analysis (animal toxic test, animal analysis, plant analysis), physical and chemical analysis (chemical analysis, portable instrument analysis) and immunoassay analysis. This review briefly introduces the advance of the function and characteristics of each method, and introduces the chemical analysis and portable instrument analysis in detail. In the end, it describes a good large potential of rapid analysis in poison control.

**Key words:** Poisoning; Rapid analysis; Test strip

毒物现场快速检测是处理突发中毒事件中的关键技术之一。检测结果对确定事件原因和患者救治方案具有重要作用, 也是人群疏散方案、环境污染处理方案制定的可靠依据, 同时快速检测结果对现场样品采集和实验室检测提供工作方向<sup>[1]</sup>。现场检测方法主要有感官检测法、生物试验法、理化分析法、免疫学方法等。感官检测法和生物试验法是提供旁证性信息的方法, 理化分析法是应用最为广泛的方法, 免疫学方法是正在发展中的一种新型技术。

## 1 感官检测法

是通过眼、鼻、口、皮肤等人体感觉器官对样品颜色、性状、气味和表面情况等进行判定, 来进行毒物甄别的方法。如通过形态鉴别毒蕈<sup>[2]</sup>、某些有毒气体具有特殊气味(如氰化物的苦杏仁味、硫化氢的臭鸡蛋味)<sup>[3]</sup>。感官检测法可对可疑样本进行初步判定, 是其他鉴定检测的基础。

## 2 生物试验法

## 2.1 动物毒性试验法、动物检测法

动物毒性试验法是利用毒物对动物的毒性作用表现的特征, 对毒物进行甄别的方法。如将被检测样本滴入猫眼内检测阿托品的猫瞳孔试验, 将被检测样本注入蛙背部淋巴管囊内观察青蛙肌肉是否痉挛的土的宁的青蛙毒性试验等。动物检测法是利用动物的嗅觉或敏感性来检测毒物的方法。如利用狗的嗅觉侦查毒品<sup>[4]</sup>、化学毒剂; 利用金丝鸟或雏鸟发现化工厂微量化学物质泄漏等。

## 2.2 植物检测法

是通过检测植物表皮的损伤对毒物进行定性及半定量分析, 正逐步被人们重视<sup>[5]</sup>。如利用敏感植物检测二氧化硫、氟化氢、光化学烟雾等。

## 3 理化分析法

是利用毒物或其反应产物的物理或化学性质以达到分析目的的方法。主要包括化学法和便携式仪器法。

## 3.1 化学法

该方法利用化学反应所产生的现象, 如颜色改变、沉淀、结晶等进行毒物检定, 大多是定性或半定量方法, 具有简便快速和费用低等特点。

3.1.1 试纸法(test strip) 是利用毒物与固化在试纸上的试剂的变色反应, 用以定性或定量检测毒物的方法。近年来随着适用于试纸法检测的微型仪器的出现<sup>[6]</sup>, 试纸法由传统的定性半定量检测逐渐转化为定量分析, 拓展了此类方法的应用范围。特点是操作简单、便于携带、快速、成本低、具有一定的准确度和灵敏度。但现能够应用的毒物检测试纸种类较少, 因此在实际应用中有一定局限性<sup>[7]</sup>。

测定血样的胆碱酯酶试纸, 和应用同样原理制备的测定蔬菜有机磷污染的试纸在血样和环境样本检测中得到了广泛应用<sup>[8,9]</sup>。近年出现了用于检测水样品的化学物(亚硝酸盐、氰化物)和重金属离子(砷、铅、汞等)<sup>[10,11]</sup>以及空气样品的有毒气体(硫化氢、氨气、氰化氢等)<sup>[12]</sup>和生物样品(玻璃体、尿)中乙醇的检测试纸<sup>[13]</sup>。

3.1.2 侦检粉、侦检粉笔、侦检片法 是利用毒物与固化在粉末、粉笔或试纸的试剂发生变色反应, 以定性或半定量检测毒物的方法<sup>[14]</sup>。主要用于化学战、恐怖事件处理等突发事

收稿日期: 2006-01-23; 修回日期: 2006-03-06

基金项目: 科研院所社会公益研究专项项目(No. 2004DIB1J037)。

作者简介: 张瑜(1981-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 中毒控制。

件。现使用的有芥子气侦检粉、氯化氢侦检粉笔、有机磷侦检片等, 这些产品携带性好, 性能较稳定, 具有一定的灵敏度, 部分产品可进行半定量分析。

3.1.3 气体检测管法(简称检气管法) 是通过毒物与固化在玻璃管中试剂产生的变色反应对毒物进行定性或半定量检测的方法。可用于短时测量(给出瞬间的实际浓度)和数小时以上测量(给出时间加权的平均浓度)。目前已有500种有毒气体和挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOC)检气管产品, 检出限为 $\text{mg}/\text{m}^3$ 级, 量程范围为 $10^{-6}$ 至 $10^{-2}$ 级。此类方法具有成本低和使用方便的优点<sup>[15, 16]</sup>, 但灵敏度和准确度均不高。

3.1.4 化学测试组件法(chemical test kits) 是利用比色立体柱、比色盘、比色卡、计数滴定器、数字式滴定器等组件, 通过比色或滴定法的原理对毒物进行定性或定量检测的方法。可检测化学物、气体、金属等。已建立的方法有测定有机磷和氨基甲酸酯类农药的便携式紫外-可见分光光度法<sup>[17]</sup>、亚硝酸盐的试液管<sup>[8]</sup>、对乙酰氨基酚比色法<sup>[18]</sup>、水样品中砷<sup>[19]</sup>、车间铅粉尘<sup>[20]</sup>的化学测试组件法等。具有便携、保存期长和准确度高的优点。

3.1.5 薄层色谱法 是利用流动相的毛细现象推动组分迁移的色谱原理对毒物进行定性检测的方法。由于被测物经过分离纯化, 基质干扰较少, 故有较高的灵敏度、准确度和精密度。多用于药物检测, 也有将此方法用于蘑菇毒素(毒肽、毒伞肽)的检测<sup>[21]</sup>, 可弥补形态学鉴定的局限性。

### 3.2 便携式仪器法

是利用毒物的热学、光学、电化学、色谱学等特征测定毒物种类和浓度的方法。主要包括气体检测仪法、便携式气相色谱法、便携式气相色谱-质谱法等。有准确度、灵敏度、精密度高、线性范围宽、全程操作时间短的优点。

3.2.1 气体检测仪法 主要用来检测化学品作业场所或设备内部空气中的有毒气体和蒸气浓度, 可用于泄漏检测、检修检测、应急检测等情况。主要测定指标包括有毒气体瞬时浓度、短时间接触容许浓度(PC-STEL)和时间加权平均容许浓度(PC-TWA)。检出限为 $\text{mg}/\text{m}^3$ 级, 量程范围为零至几十(或几百) $\text{mg}/\text{m}^3$ 。该仪器关键部件是传感器, 其中检测VOC多为光离子化检测器(photo ionization detector, PID)、火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)检测器, 由于PID较FID具有便携的优点, 因此应用更广泛。检测无机有毒气体多为基于电化学法原理(利用有毒气体同电解液反应产生的电势差对其进行定量)的传感器<sup>[22]</sup>。具有使用方便、快速、线性范围宽、精密度和灵敏度高的优点。

3.2.2 便携式气相色谱法 近年出现了可用于毒物检测的便携式气相色谱, 多配备PID和电子捕获检测器、紫外检测器或热导检测器等。PID由于具有高灵敏度( $10^{-9}$ 级)、连续测量、宽范围的特点, 使其成为首选检测器。可检测离子化电位 $\leq 12$  eV的任何化合物<sup>[23, 24]</sup>。有些还具备高效毛细管柱、持续使用的载气系统及电源、便携的计算机控制系统和完善的谱库、自动定时采样和进样功能。此方法较为准确、可靠, 测定速

度快, 能够进行毒物的定性定量分析。

3.2.3 便携式气相色谱-质谱法(GC/MS) 气相色谱-质谱法是确定毒物种类最可靠的方法之一。随着科技的进步, 已出现可用于现场的便携式气相色谱-质谱仪, 该方法因具有快速、准确的特征, 发展较快<sup>[25~28]</sup>。随着不同样品前处理技术与便携GC/MS结合使用, 此方法可对不同基质中的有毒化合物进行分析, 甚至包括常温下非气态的有毒化合物<sup>[29]</sup>。

### 4 免疫学方法

该方法的原理是利用毒物与标记毒物竞争性结合抗体的特性检测毒物, 可分为放射免疫分析法、酶免疫分析法和荧光免疫法等。如用于有机磷农药<sup>[30]</sup>、蛇毒、毒蘑菇测定的酶联免疫法<sup>[31]</sup>、用于瘦肉精、药物测定的免疫胶体金法, 用于黄曲霉毒素的免疫乳胶法、无毒免疫法等<sup>[32]</sup>。免疫学方法的优点是准确度和灵敏度高, 可用于中毒初步筛选后的毒物的定性检测。

### 5 进展

综上所述, 毒物现场快速检测方法的发展可归纳为两类。一类为在通用实验室方法基础上改良的方法, 此类方法在不改变国标方法灵敏度、准确度、精密度、线性范围的前提下, 缩短了全程操作时间, 增强了便携性, 主要包括化学法。另一类为引入新原理的方法, 此类方法在一定程度上提高了灵敏度、准确度、精密度、线性范围, 并缩短了全程操作时间, 增强了便携性, 主要包括便携式仪器法和免疫学方法。近代科技的进步给毒物现场快速检测方法带来了新发展: 材料科学的发展促使了PID(发现窗口材料)和高效能毛细管柱的出现; 电子技术的发展使便携式气相色谱、便携式气相色谱-质谱的谱库更加完善; 生物学的发展促进了免疫学方法的广泛使用以及检测水的总毒性的发光菌法(Microtox法)、检测农药、罂粟碱的蛋白质芯片, 检测砷的细菌探针<sup>[33]</sup>等前沿技术的出现。此外, 流动实验室(mobile laboratory)的出现也为突发中毒事件提供更有力的保障。可以预见, 随着公共卫生突发事件中毒物类型的复杂化和多样化改变及快速检测技术的发展, 现场快速检测方法将在处理突发中毒事件中发挥越来越大的作用。

### 参考文献:

- [1] 孙承业. 毒物危害现状和救援中急需解决的问题[J]. 中国医刊, 2004, 39(1): 7-9.
- [2] 丁茂柏. 蘑菇中毒的诊断与临床处理[J]. 中国临床医生, 2001, 29(9): 15-16.
- [3] 任引津, 张寿林, 倪为民, 等. 实用急性中毒全书[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2003, 23.
- [4] Lorenzo N, Wan T, Harper RJ, et al. Laboratory and field experiments used to identify *Canis lupus* var. *familiaris* active odor signature chemicals from drugs, explosives, and humans[J]. Anal Bioanal Chem, 2003, 376(8): 1212-1224.
- [5] 李国刚. 环境化学污染事故应急监测技术与装备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 13.
- [6] Heiss C, Weller MW, Niessner R. Dip-and-read test strips for the determination of trinitrotoluene (TNT) in drinking water[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 396, 309.

- [7] 周焕英, 高志贤, 崔晓亮. 试纸法在食品、水质及其他快速检测中的应用 [J]. 解放军预防医学杂志, 2003, 219 (2): 148-151.
- [8] 李凤琴. 生物毒素和中毒控制中常见毒物快速测定技术研究简介 [J]. 中国食品卫生杂志, 2005, 17 (4): 294-302.
- [9] 刘永杰, 张金振, 曹明章, 等. 酶抑制法快速检测农产品农药残留的研究与应用 [J]. 现代农药, 2004, 3 (4): 25-27.
- [10] Amelin VG. Paper tests for the determination of heavy metals in waste and natural waters [J]. Journal of Analytical Chemistry, 1999, 54 (6): 651.
- [11] Shi GQ, Jiang G. A dip-and-read test strip for the determination of mercury (II) ion in aqueous samples based on urease activity inhibition [J]. Anal Sci, 2002, 18 (11): 1215-1219.
- [12] 黄金印, 屈震, 梁清泉. 显色反应在化学事故应急侦检监测中的应用 [J]. 消防科学与技术, 2001, 3 (2): 11.
- [13] Penttila A, Karhunen PJ, Pikkarainen J. Alcohol screening with the Alcoscan test strip in forensic praxis [J]. Forensic Sci Int, 1990, 44 (1): 43-48.
- [14] 李国刚. 环境化学污染事故应急监测技术与装备 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 14.
- [15] 吴佛运, 李官贤, 张华山, 等. 氨气气管的研制与评价 [J]. 中国公共卫生, 1999, 15 (5): 433.
- [16] 余倩, 李小如, 黄新平, 等. 硫化氢气体快速检测方法研究 [J]. 生态环境, 2005, 14 (3): 316-318.
- [17] 可成友, 吴晓芳. 蔬菜中农药残留的分光光度法快速检测 [J]. 中国公共卫生, 2005, 21 (5): 628-629.
- [18] Yokoyama A, Namera A, Yashiki M, et al. A rapid determination kit for acetaminophen [J]. Chudoku Kenkyu, 2003, 16 (3): 323-327.
- [19] Uchino T, Tokunaga H, Ando M. Validation of simple analytical equipment for arsenic [J]. Kokuritsu Iyakuin Shokuhin Eisei Kenkyusho Hokoku, 2000, 118: 103-106.
- [20] Ashley K, Fischbach TJ, Song R. Evaluation of a chemical spot-test kit for the detection of airborne particulate lead in the workplace [J]. Am Ind Hyg Assoc, 1996, 57 (2): 161-165.
- [21] 林洁. 蘑菇中毒性物质的检验综述 [J]. 中国食用菌, 1996, 15 (2): 40-41.
- [22] 李国刚, 施文. 气体检测器及其在环境污染事故应急监测中的应用 [J]. 环境监测管理与技术, 1999, 11 (4): 1-5.
- [23] 刘廷良, 陈德义. 光离子化检测器便携式气相色谱仪快速测定水中苯系物 [J]. 中国环境监测, 1997, 13 (2): 17-19.
- [24] 吴迺名, 胡敏. 便携式气相色谱仪在 VOCs 污染源监测中的应用 [J]. 上海环境科学, 2001, 20 (9): 439-440.
- [25] Eckenrode BA. Environmental and forensic applications of field-portable GC-MS: an overview [J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2001, 12 (6): 683-693.
- [26] Santos FJ, Galceran MT. Modern developments in gas chromatography-mass spectrometry-based environmental analysis [J]. J Chromatogr A, 2003, 1000 (1-2): 125-151.
- [27] Hook GL, Jackson Lepage C, Miller SL, et al. Dynamic solid phase microextraction for sampling of airborne sarin with gas chromatography-mass spectrometry for rapid field detection and quantification [J]. J Sep Sci, 2004, 27 (12): 1017-1022.
- [28] Smith PA, Kluchinsky TA Jr, Savage PB, et al. Traditional sampling with laboratory analysis and solid phase microextraction sampling with field gas chromatography/mass spectrometry by military industrial hygienists [J]. AIHA J (Fairfax, Va), 2002, 63 (3): 284-292.
- [29] Smith PA, Sng MT, Eckenrode BA, et al. Towards smaller and faster gas chromatography-mass spectrometry systems for field chemical detection [J]. J Chromatogr A, 2005, 1067: 285-294.
- [30] 芮玉奎, 黄昆仑, 郭晶, 等. 一种快速检测甲胺磷的方法 [J]. 安全与环境学报, 2005, 5 (2): 40-42.
- [31] Butera R, Locatelli C, Coccini t, et al. Diagnostic accuracy of urinary amanitin in suspected mushroom poisoning: a pilot study [J]. J Toxicol Clin Toxicol, 2004, 42 (6): 901.
- [32] 陈福生, 高志贤, 王建华. 食品安全检测与现代生物技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 68.
- [33] Trang PT, Berg M, Viet PH, et al. Bacterial bioassay for rapid and accurate analysis of arsenic in highly variable groundwater samples [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39 (19): 7625-7630.

## 21例慢性轻度铅中毒治疗体会

左建荣, 田辉, 秦晓飞

(抚顺市职业病防治院, 辽宁 抚顺 113007)

某炼铅厂 2003 年 7 月中旬开始投产炼铅, 接铅作业 94 人, 9 月初有人出现恶心、厌食、腹痛等症状, 先后有 21 人送入我院, 男性 19 例, 女性 2 例, 年龄 24~62 岁, 平均年龄 43 岁; 接铅作业工龄 42~60 d, 平均 51 d。露天作业, 作业环境中铅烟浓度高达 0.53 mg/m<sup>3</sup> (最高允许浓度为 0.03 mg/m<sup>3</sup>), 个人防护为口罩、工作服, 日作业 8 h。

患者入院时主要症状及体征为腹部隐痛 17 例 (81.0%), 乏力、腹胀、厌食各 10 例 (47.6%), 头晕 8 例 (38.1%), 头痛、恶心、腹部压痛各 5 例 (23.8%), 便秘、腹泻、失眠各 2 例 (9.5%)。血铅 (石墨炉原子吸收光谱法):  $\geq 2.90 \mu\text{mol/L}$  者 1 例,  $\geq 1.93 \mu\text{mol/L}$  者 19 例,  $\geq 1.45 \mu\text{mol/L}$  者 1 例。

尿铅 (双硫腍比色法):  $\geq 0.58 \mu\text{mol/L}$  16 例,  $\geq 0.34 \mu\text{mol/L}$  4 例,  $< 0.34 \mu\text{mol/L}$  1 例。红细胞锌卟啉 (ZPP)  $\geq 13.0 \mu\text{g/gHb}$  16 例。诊断性驱铅试验尿铅:  $\geq 0.004 \text{ mmol/L}$  12 例。胸片示双肺纹理增强 4 例, 心电图窦性心律不齐 3 例、过缓 4 例, 血常规白细胞增高 1 例, 脑电图示局限性脑电图 1 例。按照《职业性铅中毒诊断标准》GBZ37-2002, 排除其类似症状的疾病, 21 例诊断为职业性慢性轻度铅中毒。

21 例入院后均予驱铅治疗, 予依地酸钠钙 (EDTA) 1.0 g, 加入 5%GS250 ml, 静脉滴注, 每日 1 次, 连续 3 d, 停药 4 d 为一个疗程, 同时予以能量合剂及多种维生素和矿物质等对症治疗。患者经 1~5 个疗程, 平均 3 个疗程驱铅对症治疗, 症状体征基本消失, 血铅、尿铅值均在正常范围内, 全部治愈出院。

小结 21 例患者来自同一炼铅厂, 接铅作业工龄平均 51 d, 较以往慢性铅中毒的发病时间明显缩短, 其重要原因是该冶炼厂劳动保护条件差, 工人每日接铅时间长, 作业环境中铅烟浓度高。治疗中全部予以 EDTA 驱铅治疗, 并及时补充了多种维生素和矿物质。

收稿日期: 2004-05-08