DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.06.017

血清中二噁英测定方法的优化*

徐 洁^{1,2} 张素坤^{2**} 任明忠² 王 拯¹ 张漫雯² 马飞攀¹

(1. 兰州交通大学, 兰州, 730070; 2. 环境保护部华南环境科学研究所, 广州, 510655)

摘 要 以国内外文献及标准方法为基础,优化了血清中17种2、3、7、8位取代的PCDD/Fs的测定方法,建 立了同位素内标稀释-索式萃取一段法层析柱净化-高分辨气质联用分析方法.实验结果表明,17种2、3、7、8 位取代的PCDD/Fs的方法检出限范围为3.72—14.74 pg. 基质加标实验中目标化合物回收率为94.61%— 117.14%,标准参考物质 SRM1958 中 PCDD/Fs 的多数单体测定结果也在参考值范围内.实际样品同位素内标 回收率为66.2%—95.2%,RSD是4.0%—9.0%.该分析方法准确可靠、灵敏、操作简便,适用于血清中二噁 英的测定.

关键词 血清, 二噁英, 方法优化.

二噁英(dioxins)是多氯代二苯并二噁英(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, PCDDs)和多氯代二苯并 呋喃(polychlorinated dibenzofuran, PCDFs)的总称,由于分子中氯原子的不同取代位置和数目不同,共有 210 种异构体.其中 17 种 2、3、7、8 位有氯取代的四氯—八氯代二噁英与呋喃的毒性最强(以下简称为 PCDD/Fs)^[1].二噁英具有高毒性、生物富集效应、远距离迁移等特性,对人体健康有一定的危害,特别是 在神经系统、内分泌系统和生殖系统等方面的不良作用明显^[2].

血液样品是了解人体对于 PCDD/Fs 暴露的最直接、最重要的途径,因此对人体血液样品中的 PCDD/Fs 进行检测并开展健康影响评估研究是非常必要的^[3].国内外学者对血液中 PCDD/Fs 的检测方 法开展过大量研究,但是由于血液样品极难获得且样品中 PCDD/Fs 的含量极低,一般每克脂肪中的含量为几到几十 pg^[4],并且基质中存在多种脂肪、蛋白质等干扰物质,基质效应不易去除,故检测难度很大^[5].目前血液中 PCDD/Fs 的萃取技术有液液萃取法、固相萃取法和索式抽提法.其中应用较广泛的萃取方法为液液萃取法,该法以正己烷和甲基叔丁基醚的混合溶液(1:1,*V/V*)为萃取液^[6-8].由于该法在 萃取过程中容易乳化,需要加入极性相对较强的溶剂如异丙醇进行破乳,极性溶剂的加入不仅增加了有 机相的量,且由于其挥发性差,不易浓缩,给脂肪含量测定带来不便^[9].固相萃取法是近年来新兴的对血 清中 PCDD/Fs 和多溴联苯醚(PBDEs)等持久性污染物进行富集和净化的方法^[10-15],方法虽有一定优势,但其前处理过程比较复杂,限制了该方法的广泛应用.

为优化血清中17种2、3、7、8位有氯取代的PCDD/Fs的测定方法,本研究对比了液液萃取与索式 抽提的萃取效果,并筛选出较适宜的萃取技术;另外,还研究了实验室干扰,通过方法检出限、初始精密 度与回收率实验及标准参考物质的测定来评价方法的性能并对方法进行验证.

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂及材料

(1)本实验所用标准溶液均购自美国 Cambridge Isotope Laboratory, Austin, Texas, USA. US EPA 1613 标准曲线溶液、17 种二噁英类化合物的 PAR 混标(简写为 PCDD/Fs)、15 种¹³C₁₂同位素标记的二噁英类化合物回收率内标和两种¹³C₁₂标记的二噁英类化合物进样内标(简写为¹³C-PCDD/Fs).标准参考物质

²⁰¹²年11月15日收稿.

^{*《}全国重点地区环境与健康专项调查》(21111011101);中央级公益性科研院所基本科研(20603020902-6);《典型行业环境 PCDO/Fs 人体暴露评估技术研究》(pm-zx007-201305-051)资助.

^{**}通讯联系人, Tel:13533957942; E-mail: zhangsukun@ scies. org

SRM1958 购自美国 NIST(美国国家标准技术研究所).

(2)有机溶剂 丙酮、异丙醇和甲基叔丁基醚(MTBE)为农残级(德国 Fluka 公司);甲醇、二氯甲烷、正己烷为农残级试剂(美国 Honeywell 公司);甲苯农残级(美国,天地公司);

(3)净化材料 弗罗里硅酸镁(美国,Fluka),硅藻土(0.02—0.1mm,德国 Merck 公司)HCl(37%); 硅胶(0.24—0.098 mm 粒径,63—200 目,德国 Merck 公司);碱性氧化铝(瑞士,Sigma);

(4) 其它材料 KOH、无水 Na₂SO₄和 KCl(分析纯,广东西陇化工厂), 硫酸为优级纯(广州化学试剂 厂). 实验用血清由新鲜鸡血经离心所得.

(5)关键仪器设备 高分辨气相色谱-高分辨质谱联用(HRGC-HRMS, Agilent 6890N GC/Waters AutoSpec Premier);旋转蒸发仪(瑞士 BUCHI R-215);氮吹仪,(日本,EYELA MG-2200;冷冻离心机 (Sigma 4K-15);真空干燥器(瑞士 SalvisLAB, Vacucenter VC50).

1.2 填料的准备

6期

硅胶置于马弗炉中550℃活化12.0h后,加入浓硫酸摇匀配制成40.0%(浓硫酸质量分数)酸性硅胶;加入NaOH(1.0mol·L⁻¹)溶液配制成33%(NaOH溶液质量分数)碱性硅胶;碱性氧化铝经500℃焙烧冷却后加入3%超纯水去活;弗罗里硅酸镁经550℃焙烧12.0h活化;玻璃棉和无水硫酸钠在450℃ 焙烧4.0h后置于干燥器备用;硅藻土经二氯甲烷索式抽提后真空干燥备用.

1.3 层析柱制备

将制备好的填料装入净化柱(内径 2.0 cm,高 40.0 cm),从下到上依次为玻璃棉,1.0 cm 石英砂, 1.0 g 弗罗里硅酸镁,3.0 g 碱性氧化铝,3.0 g 中性硅胶,4.0 g 碱性硅胶,3.0 g 中性硅胶,40.0 g 酸性硅 胶,1.0 cm 无水硫酸钠,填料平实后用 80.0 mL 正己烷淋洗待用.

1.4 样品萃取

索式抽提:量取 5.0 mL 血清样品,加 EPA1613 提取内标,静置 3.0 h 待用. 称取约 15.0 g 硅藻土加 入滤筒中,将血清样用滴管转移到硅藻土中后,用 160.0 mL 二氯甲烷和正己烷混合溶剂(1:1,V/V)索 式抽提 48.0 h.

液液萃取:量取 5.0 mL 血清样品并转移到 50.0 mL 分液漏斗,加入 2.0 mL(6 mol·L⁻¹) HCl 溶液, 振荡器振荡 10.0 min 后,快速加入 12.0 mL 异丙醇,剧烈振荡 10.0 min,再加入 10.0 mL 正己烷和甲基 叔丁基醚混合溶液(1:1,*V/V*),振荡 15 min,从分液漏斗顶部分离出上层有机相,用 5.0 mL KCl 溶液 (1%)洗涤,弃 KCl 溶液,收集有机相用无水硫酸钠脱水干燥^[16],如此反复 3 次,合并有机相.

以上两种方法得到的提取液均在旋转蒸发仪上浓缩至1—2 mL,经氮气吹至恒重得到脂肪重量;称 重后,脂肪再用正己烷溶解后过层析柱净化.

1.5 层析柱净化

用正己烷将提取液转移至净化柱(1.3),用120.0 mL 正己烷和30.0 mL95:5(正己烷:二氯甲烷, V/V)依次洗脱,并收集以上两部分的洗脱液(该部分含有大部分的多氯联苯),最后加100.0 mL 二氯甲 烷洗脱,收集洗脱液(该部分含有绝大部分的二噁英组分),浓缩后添加进样内标进行仪器分析.

所有用到的玻璃器皿使用之前都经甲醇、丙酮、二氯甲烷、甲苯和正己烷5种溶剂依次淋洗净化.

1.6 空白干扰去除实验

(1) 硅藻土的空白干扰研究

比较硅藻土层析柱淋洗去除干扰和萃取去除干扰效果的差异.具体步骤如下:取硅藻土约15g装于层 析柱,用160 mL 二氯甲烷淋洗后将硅藻土真空干燥,索式提取已净化的硅藻土,收集萃取液按"1.5节"净 化获得的结果为(a);将硅藻土包裹在预抽提过的滤纸中用160 mL 二氯甲烷索式抽提4h 后真空干燥,接 着索式提取已净化的硅藻土,收集萃取液按"1.5节"净化获得的结果为(b).每种方式平行分析2次.

(2)研究多次抽提对索式萃取系统空白干扰的去除效果.具体步骤如下:选取已抽提过高浓度二噁 英样品的抽提器(简称旧抽提系统)和新购买的抽提器(简称新抽提系统)各2套,经淋洗后以二氯甲烷 为溶剂进行抽提,抽提次数为3次,收集萃取液并分别测定 PCDD/Fs.每一次抽提前均对所有的整套玻 璃抽提系统进行淋洗净化.

1.7 仪器条件

色谱条件:色谱柱 DB-5MS,60 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管柱,进样口温度:280 ℃,不分流进样,

进样量 1.0 μL;升温程序:90 ℃保持 2 min,以 8.00 ℃·min⁻¹的速率上升至 220 ℃,再以 1.40 ℃·min⁻¹的速率升至 310 ℃,保持 5 min.

质谱条件:电离方式 EI;选择离子检测(SIM);离子源温度 300 ℃;加速电压 7900 V;电子能量 35 eV;以全氟煤油(PFK)m/z 为 292.98241 调谐仪器分辨率高于 10000.

2 结果与讨论

2.1 不同提取方法的对比

采用相同的血清样品,分别考察了液液萃取和索式抽提对血液样品中 PCDD/Fs 的提取效率和脂肪 含量测定的影响,每次进行 3 个平行实验.

回收率试验结果如图 1 所示,由图 1 可见,采用索式抽提进行预处理,15 种二噁英单体的同位素内标回收率在 64.1%—97.1% 之间,相对标准偏差在 0.04%—0.11% 之间,液液萃取的回收率在 47.7%—98.2% 之间,相对标准偏差在 0.13%—0.42% 之间.相对于液液萃取,索式抽提具有更好的回收率和稳定性.但是索式抽提方法个别单体(1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、1,2,3,4,7,8,9-HpCDF、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 和 OCDD)的回收率略低于液液萃取.



图 1 两种预处理方式回收率及相对标准偏差 Fig. 1 Recoveries and relative standard deviations of two different pretreatment methods

脂肪含量测定结果表明,经索式抽提处理后样品脂肪含量的测定值范围为0.115%—0.345%,液 液萃取后测得样品的脂肪含量为0.638%—0.834%,相关文献报道,血清中脂肪含量范围为0.100%— 0.550%^[17],可见,采用液液萃取后获得的样品的脂肪含量相对偏高,而索式抽提法获得的脂肪含量与 文献报道值较为一致.所以以后的方法性能评价实验均采用索式萃取法.

2.2 空白干扰

硅藻土空白干扰实验的结果表明,经(a)、(b)两种方法处理后 17 种单体测定值分别为 0—8.25 pg 和 0—4.81 pg,(b)处理方式空白干扰结果相对较低,故后续实验采用二氯甲烷索氏抽提对硅藻土进行预处理.

索式抽提对空白干扰去除的实验结果表明,旧抽提系统 3 次萃取液中 PCDD/Fs 总浓度分别为 1048 pg、839 pg 和 37.9 pg;新抽提系统 3 次萃取液中 PCDD/Fs 总浓度分别 182 pg、16.0 pg 和 12.2 pg, 由于第 3 次抽提 PCDD/Fs 的测定结果与样品的空白差不多,所以假设经 3 次索式抽提能将抽提系统中 的大部分干扰去除.对于旧抽提系统,第 1 次抽提后,PCDD/Fs 的浓度虽有大幅下降,但残留的 PCDD/Fs 总体还是偏高,第 2 次索式萃取后 PCDD/Fs 总浓度较第一次又降低了 43.6%,前两次合计去除了 98.0% 的干扰物.所以,对于 PCDD/Fs 含量较低的血液样品,不适宜用抽提过高浓度样品的抽提器,如

要使用应对抽提系统进行 2—3 次预抽提方可有效去除干扰.

对于新抽提器,经1次抽提后,干扰明显被去除,去除率高达86.6%,第2次抽提的去除率为 7.61%,新抽提系统经第3次抽提后相比第2次抽提干扰物略有去除,但去除效果不明显,这一现象与 旧抽提系统干扰物的去除有差异,这可能是因为新玻璃器皿对污染物吸附程度与使用过多次的玻璃器 皿对污染物的吸附程度不同造成的,关于此现象还有待进一步研究.

2.3 回收率与方法检出限

采用以上确定的实验方案对 14 个血清样品中 PCDD/Fs 进行了回收率内标测定,结果表明,样品 ¹³C-同位素标记化合物的回收率范围为 66.2% — 95.2% (RSD 范围是 4.0% — 9.0%), 与文献报道的回 收率 59.5% — 89.7% 相当^[18].

为了进一步评价方法的性能,进行了 0.02—0.2 ng、0.04—0.4 ng 和 0.4—4 ng 3 种浓度梯度的基 质加标实验,结果详见表1.由表1可见,¹³C-同位素标记化合物的回收率范围为45.40%—93.96%,添 加的 17 种¹²C-PCDD/Fs 回收率为 94.61%—117.14%,结果达到 EPA1613 方法性能的要求.

Table 1 Recovery rate of PCDD/Fs standards spiked in matrix $(n = 4)$							
¹³ C-PCDD/Fs	回收率/% 0.02—0.2 ng	回收率/% 0.04—0.4 ng	回收率/% 0.4—4 ng	¹² C-PCDD/Fs	回收率/% 0.02—0.2 ng	回收率/% 0.04—0.4 ng	回收率/% 0.4—4 ng
¹³ C-2,3,7,8-TCDF	54.51 ± 1.46	72.79 ±1.83	64.40 ± 2.65	2,3,7,8-TCDF	96.50 ± 0.41	92.53 ± 2.46	94.61 ±1.21
¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF	45.40 ± 2.53	49.23 ± 2.41	54.13 ± 3.27	1,2,3,7,8-PeCDF	107.79 ± 0.74	102.02 ±2.67	103.36 ± 1.21
¹³ C-2,3,4,7,8-PeCDF	47.87 ± 2.73	71.98 ± 3.33	54.40 ± 3.12	2,3,4,7,8-PeCDF	107.82 ± 1.20	102.36 ±1.09	102.83 ±1.88
¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDF	56.13 ± 3.39	58.05 ± 3.21	61.92 ± 1.78	1,2,3,4,7,8-HxCDF	107.35 ± 2.15	104.75 ±1.78	103.80 ± 0.32
¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDF	52.91 ± 2.52	66.82 ± 4.23	53.76 ± 3.02	1,2,3,6,7,8-HxCDF	109.37 ± 3.00	107.76 ±2.34	106.80 ± 3.21
¹³ C-2,3,4,6,7,8-HxCDF	61.23 ± 0.79	65.13 ± 2.18	62.24 ± 2.36	2,3,4,6,7,8-HxCDF	106.11 ± 2.60	104.84 ± 3.65	102.35 ± 1.87
¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF	79.81 ± 1.32	78.72 ± 1.78	74.22 ± 0.91	1,2,3,7,8,9-HxCDF	110.69±0.15	109.73 ±3.10	104.95 ± 0.23
¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	54.76 ± 1.65	76.56±1.13	93.96 ± 0.25	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	111.04 ± 4.70	107.58 ±4.78	107.89 ± 3.79
¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	67.63 ± 1.33	73.51 ± 1.66	80.71 ± 1.96	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	113.21 ± 2.66	108.50 ± 3.25	108.27 ±1.68
				OCDF	98.72±6.19	92.01 ±4.67	95.57±5.69
¹³ C-2,3,7,8-TCDD	71.36±6.30	78.64 ± 3.32	81.71 ± 3.21	2,3,7,8-TCDD	107.15 ±4.02	97.84 ±2.78	98.02 ± 2.64
¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDD	46.82 ± 2.75	49.13 ± 4.29	44.60 ± 1.97	1,2,3,7,8-PeCDD	105.13 ±1.50	104.56 ±1.04	103.95 ± 1.62
¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	56.15 ± 0.28	71.11 ± 2.77	64.27 ± 1.11	1,2,3,4,7,8-HxCDD	106.99 ±3.54	102.33 ±1.45	104.90 ± 1.01
¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	55.55 ± 2.82	69.91 ± 3.28	54.27 ± 4.26	1,2,3,6,7,8-HxCDD	110.23 ±2.56	109.22 ±2.05	108.27 ± 0.65
				1,2,3,7,8,9-HxCDD	117.14 ±2.09	112.59 ±1.56	112.69 ± 2.64
¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	57.96 ±4.48	65.61 ± 2.16	51.94 ± 1.67	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	112.91 ±1.08	103.68 ±2.98	106.92 ± 3.09
¹³ C-OCDD	53.56 ± 7.00	61.83±6.38	73.36 ± 8.36	OCDD	106.03 ±7.66	91.65 ±4.56	95.38±6.44

表1 基质加标目标化合物回收率(*n*=4)

方法检出限(MDL)通过添加法实测而得,根据相关文献[19-20],结合血清中二噁英实际含量,向 5.0 mL血清中添加了 0.02—0.2 ng 的二噁英^[21-22], 重复 4 次平行, 计算 4 次平行测定的标准偏差, 按公 式 MDL = t(n-1,0.99) × S 计算方法检出限为 3.72—14.74 pg,当血清的取样量为 5 mL,最后定容体积 为 20 μL,进样量为 1 μL 时,本方法的样品检测限为 0.74—2.95 pg·mL⁻¹血清.

2.4 标准样品验证

将建立的分析方法应用于标准参考物质 SRM1958 中二噁英的测定,以验证方法的重现性.测定结 果列于表 2. 与参考值比较,17 种单体的重现性在 70. 8%—111% 之间, PCDD/Fs 总浓度的重现性为 85.8%,其中1,2,3,7,8-PeCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、OCDF、OCDD 4 种单体的重现性略超出了参考值 范围,但其回收情况也在70%—130%.从毒性当量上看,17种单体实测值与标准值相差不大,重现性在 74.4%—111%,总TEQ 重现性为93.7%,说明本方法存在一定基质效应,但可应用于血清中 PCDD/Fs 的分析测定.

	表 2	标准参考物质实测值与标准值对比(ng·kg ⁻	¹ 重组血清 <i>n</i> =4)
--	-----	------------------------------------	-------------------------------	---

Table 2 Comparison between the measured and standard value of the standard

Fabre 2 Comparison between the measured and standard value of the standard									
reference material ($pg \cdot kg^{-1}$ reconstituted serum)									
PCDD/Fs	实测浓度/ (pg·kg ⁻¹)	标准浓度/ %	重现性/ (pg·kg ⁻¹)	実測 TEQ/ (pg・kg ⁻¹)	标准 TEQ/ (pg·kg ⁻¹)	重现性/ %			
2,3,7,8-TCDF	97.6±1.45	97.3 ± 3.90	100	9.76 ± 0.15	9.73 ± 0.39	100			
1,2,3,7,8-PeCDF	84.8 ± 3.21	114 ± 4.00	74.3	4.24 ± 0.16	5.70 ± 0.20	74.4			
2,3,4,7,8-PeCDF	201 ± 8.40	221 ± 2.00	91.0	100 ± 4.20	110 ± 1.00	91.0			
1,2,3,4,7,8-HxCDF	106 ± 3.61	102 ± 4.00	104	10.6 ± 0.36	10.2 ± 0.40	104			
1,2,3,6,7,8-HxCDF	123 ± 5.78	110 ± 4.00	111	12.3 ± 0.58	11.0 ± 0.40	111			
2,3,4,6,7,8-HxCDF	920 ± 12.5	958 ± 62.0	96.0	92.0 ± 1.26	95.8 ± 6.20	96.0			
1,2,3,7,8,9-HxCDF	70.5 ±5.43	99.6 ± 6.70	70.8	7.05 ± 0.54	9.96 ± 0.67	70.8			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	280 ± 6.76	310 ± 17.0	90.3	2.80 ± 0.07	3.10 ± 0.17	90.3			
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	66.4 ±4.67	86.2 ± 9.50	77.1	0.66 ± 0.047	0.86 ± 0.095	76.7			
OCDF	64.8 ±2.98	88.6 ± 7.50	73.1	0.065 ± 0.003	0.09 ± 0.01	72.2			
2,3,7,8-TCDD	91.8 ±8.54	97.3 ± 3.09	94.4	91.8 ± 8.54	97.3 ± 3.09	94.4			

 114 ± 4.00

 98.5 ± 5.50

 363 ± 43.0

 103 ± 3.00

 595 ± 65.0

 2750 ± 140

 6307 ± 384

86.8

102

99.2

81.1

100

75.1

85.8

51.9 ±1.73

 10.0 ± 0.47

 36.0 ± 0.99

 8.36 ± 0.47

 5.98 ± 0.050

 2.07 ± 0.014

 446 ± 19.6

 57.0 ± 2.00

 9.85 ± 0.55

 36.3 ± 4.30

 10.3 ± 0.30

 5.95 ± 0.65

 2.75 ± 0.14

 476 ± 20.57

91.1

102

99.2

81.2

100

75.3

93.7

 98.9 ± 3.45

 100 ± 4.65

 360 ± 9.87

 83.6 ± 4.65

 598 ± 4.98

 2066 ± 13.6

 5413 ± 105

3 结论

OCDD

总和

1,2,3,7,8-PeCDD

1,2,3,4,7,8-HxCDD

1,2,3,6,7,8-HxCDD

1,2,3,7,8,9-HxCDD

1,2,3,4,6,7,8-HpCDD

本文对血清中二噁英的测定方法进行了优化,在萃取效率及脂肪含量测定方面,索式抽提优于传统的液液萃取法,采用索式抽提对提取助剂硅藻土及抽提系统进行预处理,可有效降低了实验室空白值,对于新抽提系统一次抽提可去除大部分干扰物,而对于旧抽提系统二次抽提可以去除 98.0% 的干扰物.方法的检出限为 3.72—14.74 pg.0.02—0.2 ng、0.04—0.4 ng 和 0.4—4 ng 浓度梯度的基质加标实验结果为¹³C-同位素标记化合物的回收率范围为 45.40%—93.96%,添加的 17 种¹²C-PCDD/Fs回收率为 94.61%—117.14%,结果达到了 EPA1613 方法性能的要求.标准参考物质 SRM1958 中 17 种单体的重现性在 70.8%—111%,PCDD/Fs 总浓度的重现性为 85.8%,其重现性在 70%—130%, 1,2,3,7,8-PeCDF、1,2,3,7,8,9-HxCDF、OCDF、OCDD 单体的重现性略超出了参考值范围,结果可疑.该分析方法能操作简便、准确可靠可有效地去除干扰,符合国际标准方法 US EPA1613 的质量控制标准.

参考文献

- [1] 张建清,钟伟祥,姜杰,等.高分辨气相色谱/高分辨双聚焦磁式质谱联用定量检测市售牛奶中的二噁英和呋喃[J].中国卫生检验 杂志,2002,12(1): 16-19
- [2] 张兵. 二噁英研究进展及影响[J]. 职业与健康, 2001, 17(1): 46-48
- [3] Takashi Todaka a, Hironori Hirakawa, Tsuguhide Hori, et al. Concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and non-ortho and mono-ortho polychlorinated biphenyls in blood of Yusho patients [J]. Chemosphere, 2007,66(6):1983-1989
- [4] Covaci A, Koppen G, Cleuvenbergen R, et al. Persistent organochlorine pollutants in human serum of 50-65 years old women in the Flanders Environmental and Health Study (FLEHS). Part 2: correlations among PCBs, PCDD/PCDFs and the use of predictive markers
 [J]. Chemosphere, 2002,48(8):811-825
- [5] 闻胜,龚艳,史廷明,等.二噁英、多溴联苯醚和多氯联苯同时测定方法的研究[J]. 分析科学学报,2009,25(6): 629-633
- [6] 何升良,韩关根,李朝林,等.母乳和脐血中多氯联苯暴露水平研究[J].中国预防医学杂志,2006,7(4): 334-336
- [7] Zubero M B, Ibarluzea J M, Aurrekoetxea J J, et al. Serum levels of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans and PCBs in the

general population living near an urban waste treatment plant in Biscay, Basque Country[J]. Chemosphere, 2009,76(6): 784-791

- [8] Jursa S, Chovancova J, Petrik J, et al. Dioxin-like and non-dioxin-like PCBs in human serum of Slovak population [J]. Chemosphere, 2006,64(4): 686-691
- [9] 任国发,罗湘凡,马盛韬,等. 气相色谱-质谱法检测人血清样品中新型含氯阻燃剂德克隆[J]. 分析化学,2011,39(2): 235-238
- [10] Chang R R, Jarman W M, Hennings J A. Sample cleanup by solid-phase extraction for the ultratrace determination of polychlorinated dibenzo-pdioxins and dibenzofurans in biological samples[J]. Anal Chem, 1993;65:2420-7
- [11] Hsiu-Ling Chen, Huei-Jen Su, Ching-Chang Lee. Patterns of serum PCDD-Fs affected by vegetarian regime and consumption of local food for residents living near municipal waste incinerators from Taiwan [J]. Environment International, 2006, 32: 650-655
- [12] Tung S Shih, Hsiu L Chen, Yei L. et al. Exposure assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD-Fs) in temporary municipal-waste-incinerator maintenance workers before and after annual maintenance[J]. Chemosphere, 2006, 64: 1444-1449
- [13] Jung-Ho Kang, Hyokeun Park, Yoon-Seok Chang, et al. Distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in human serum from urban areas in Korea[J]. Chemosphere, 2008,73(10): 1625-1631
- [14] 黄飞飞,赵云峰,李敬光,等.固相萃取-气相色谱-负化学源质谱法测定人血清中的多溴联苯醚[J].色谱,2011,29(8):743-749
- [15] Shen H, Ding G, Han G, et al. Distribution of PCDD/Fs, PCBs, PBDEs and organochlorine residues in children's blood from Zhejiang, China[J]. Chemosphere, 2010, 80(2):170-175
- [16] 曹明,李斯明,王新明,等. 人体血液中多溴联苯醚检测方法的研究[J]. 中国职业医学,2009,36(4): 318-320
- [17] 王英,丁问微,金军,等.超高效液相色谱-电喷雾离子源-串联三重四极杆质谱分析人血中羟基多溴联苯醚[J].分析化学研究报告,2011,1(39): 22-26
- [18] Croes K, Langenhove K Van, Hond E Den, et al. Quantification of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in small amounts of human serum using the sensitive H1L7.5c1 mouse hepatoma cell line: Optimization and analysis of human serum samples from adolescents of the Flemish human biomonitoring program FLEHS II[J]. Talanta, 2011,85:2484-2491
- [19] 环境保护部. HJ 168-2010. 环境监测分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社
- [20] 吴库生,徐锡金,刘俊晓,等. GC- MS 法检测新生儿脐带血多氯联苯[J]. 现代预防医学,2012,39(1): 119-122
- [21] U. S. Environmental Protection Agency. Method 1613 Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS [EB/OL]. [2011-10-20]. http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/organics/dioxins/index.cfm
- [22] Liu Y P, Li J G, Zhao Y F, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine fish from four areas of China[J]. Chemosphere, 2011, 83(2); 168-174

Development of GC-MS method for analysis of PCDD/Fs in serum

XU Jie^{1,2} ZHANG Sukun^{2*} REN Mingzhong² WANG Zheng¹

ZHANG $Manwen^2$ MA $Feipan^1$

(1. Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou, 730070, China;

2. South China Institute of Environmental Sciences. Ministry of Environmental Protection, Guangzhou, 510655, China)

ABSTRACT

Based on the domestic and international literatures and standard methods, this research developed a method for detecting dioxins in serum by Soxhlet extraction chromatography column purification-isotope dilution HRGC-HRMS analysis. The results showed that the limit detection of method was in the range of 3. 72—14. 74 pg, and the recoveries of ¹²C—PCDD/Fs ranged from 94. 61%—117. 14% for matrix spiking samples. The method was successfully employed for the determination of dioxin ins the standard reference material SRM1958. The recovery and the relative standard deviation were in the range of 66. 2%—95. 2% and 4. 0%—9. 0% for real samples, respectively. It was proved that this method was accurate, sensitive, operable, and suitable for the determination of dioxins in serum.

Keywords: serum, PCDD/Fs, method development.