

基于串联SPE净化和GC-HRMS技术测定 母乳中溴代二噁英/呋喃

林元杰¹, 乐孙阳¹, 冯超¹, 邱歆磊¹, 徐骞¹, 张慧敏¹, 饶钦雄², 卢大胜¹

1. 上海市疾病预防控制中心化学品毒性检测所, 上海 200336
2. 上海市农业科学院农产品质量标准与检测技术研究所, 上海 201403

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2019.19032

摘要:

[背景] 溴代二噁英/呋喃(PBDD/Fs)主要来源于溴代阻燃剂的排放。随着近几十年来溴代阻燃剂的大量使用, 环境中的溴代二噁英/呋喃的含量逐渐增高。

[目的] 建立快速、准确测定母乳中13种溴代二噁英/呋喃的气相-高分辨质谱(GC-HRMS)检测方法。

[方法] 将母乳冷冻干燥后, 经加速溶剂萃取仪提取, 分散固相萃取除脂, 串联固相萃取净化和气相-高分辨质谱检测, 同位素稀释法定量。

[结果] 本方法的检出限为0.002~0.012 pg/g(以50g样品计); 具有良好的线性范围, 决定系数(R^2)>0.99; 准确度和精密度实验结果显示, 低浓度和高浓度的加标回收率分别为71.8%~101.8%、80.5%~97.8%, 相对标准偏差(RSD)<10%。基于本方法, 测定了40份上海地区的母乳样品, PBDDs没有检出, PBDFs有2, 3, 7, 8-四溴代二苯并呋喃(2, 3, 7, 8-TetraBDF)、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-七溴代二苯并呋喃(1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDF)和八溴代二苯并呋喃(OBDF)共3种化合物检出, 检出率分别是72.5%、100%和67.5%。

[结论] 所建方法用于测定母乳样本中PBDD/Fs, 结果表明该方法快速、准确、高效、可靠, 为开展PBDD/Fs暴露风险评估和毒理学研究提供了方法学支持。

关键词: 串联固相萃取净化; 溴代二噁英/呋喃; GC-HRMS; 同位素稀释法; 母乳

Determination of polybrominated dibenzo-*p*-dioxin/furans in human milk using tandem SPE purification and GC-HRMS LIN Yuan-jie¹, LE Sun-yang¹, FENG Chao¹, QIU Xin-lei¹, XU Qian¹, ZHANG Hui-min¹, RAO Qin-xiong², LU Da-sheng¹ (1. Division of Chemical Toxicity and Safety Assessment, Shanghai Municipal Center for Disease Control and Prevention, Shanghai 200336, China; 2. Institute for Agri-food Standard and Testing Technology, Shanghai Academy of Agricultural Sciences, Shanghai 201403, China)

Abstract:

[Background] The emissions of brominated flame retardants have been proved to be the major source of polybrominated dibenzo-*p*-dioxin/furans (PBDD/Fs). With the extensive use of brominated flame retardants in recent decades, the concentrations of PBDD/Fs in the environment increase gradually.

[Objective] This study aims to establish a rapid and accurate method for the determination of 13 PBDD/F congeners in human milk by gas chromatography-high resolution mass spectrometry (GC-HRMS).

[Methods] Lyophilized human milk was subject to accelerated solvent extraction, dispersive solid phase extraction (SPE) defatting, and tandem SPE purification successively, and consequently detected by GC-HRMS with isotopic dilution method.

[Results] This method showed low limits of detection (LOD, 0.002-0.012 ng/g, in 50g milk sample), good linearity (correlation coefficients, R^2 >0.99), satisfactory accuracy (the recovery rates of low-concentration spiked standard were 71.8%-101.8%, and the recovery rates of high-concentration spiked standard were 80.5%-97.8%), and high precision (relative standard deviations, RSD<10%). Forty breast milk samples collected in Shanghai were determined by the method. PBDDs were not detected, and three PBDF congeners including 2, 3, 7, 8-tetrabromodibenzofuran (2, 3, 7, 8-TetraBDF), 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-heptabromodibenzofuran (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDF), and

基金项目

上海市卫生和计划生育委员会项目(20174Y0105); 上海市科技兴农重点攻关项目(沪农科攻字(2016)第3-1号)

作者简介

林元杰(1983—), 男, 硕士, 主管技师; E-mail: linyuanjie@scdc.sh.cn

通信作者

卢大胜, E-mail: ludasheng@scdc.sh.cn

利益冲突 无申报

收稿日期 2019-01-16

录用日期 2019-04-16

文章编号 2095-9982(2019)06-0589-06

中图分类号 O657.6

文献标志码 A

引用

林元杰, 乐孙阳, 冯超, 等. 基于串联SPE净化和GC-HRMS技术测定母乳中溴代二噁英/呋喃[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(6): 589-594.

本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19032

Funding

This study was funded.

Correspondence to

LU Da-sheng, E-mail: ludasheng@scdc.sh.cn

Competing interests None declared

Received 2019-01-16

Accepted 2019-04-16

To cite

LIN Yuan-jie, LE Sun-yang, FENG Chao, et al. Determination of polybrominated dibenzo-*p*-dioxin/furans in human milk using tandem SPE purification and GC-HRMS[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(6): 589-594.

Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19032

octabromodibenzofuran (OBDF) were positive, with detection rates of 72.5%, 100%, and 67.5%, respectively.

[Conclusion] This method has exhibited rapidness, accuracy, efficiency, and reliability for the determination of PBDD/Fs in human milk samples. It provides methodological support for PBDD/Fs exposure risk assessment and toxicological research.

Keywords: tandem solid phase extraction; polybrominated dibenzo-*p*-dioxin/furans; gas chromatography-high resolution mass spectrometry; isotopic dilution method; human milk

多溴二苯并-对-二噁英和二苯并呋喃 (polybrominated dibenzo-*p*-dioxin/furans, PBDD/Fs) 是一类理化性质和生物学效应与多氯二苯并-对-二噁英和二苯并呋喃 (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxin/furans, PCDD/Fs) 相似的持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs), 包括 75 种多溴二苯并-对-二噁英和 135 种多溴二苯并呋喃。毒理学研究表明, 2, 3, 7, 8-取代的 PBDD/Fs 具有与 2, 3, 7, 8-四氯代二苯并-对-二噁英 (2, 3, 7, 8-TetraCDD) 经典模型相当的毒性, 主要表现为致死、致畸、生殖缺陷、免疫毒性、甲状腺素 T4 和维生素 A 水平降低、肝叶淋增加等^[1]。PBDD/Fs 主要来源于溴代阻燃剂的燃烧^[2-3]。与 PCDD/Fs 相比, 以往人们对 PBDD/Fs 的关注较少。随着大规模溴代阻燃剂 (如多溴联苯醚、四溴双酚 A 和多溴联苯等) 的使用, PBDD/Fs 在环境中的含量逐渐增高^[4-7]。因此, PBDD/Fs 对人体的暴露机会增加, 其对生态环境和人群健康带来的潜在风险逐渐成为环境科学与公共卫生等领域研究的热点。

POPs 具有亲脂性, 通常选用血液或母乳作为人体生物监测的样品基质。由于母乳相对于血液没有侵入性, 因此被认为是特定人群最适合用于 POPs 人体生物监测的基质^[8-10]。目前, 母乳中 PCDD/Fs 的测定方法一般采用加速溶剂萃取 (accelerated solvent extraction, ASE)、流体管理系统 (fluid management system, FMS) 净化、气相-高分辨质谱 (gas chromatography-high resolution mass spectrometry, GC-HRMS) 法分析^[11-12]。此外, 本实验室建立的快速测定母乳中 PCDD/Fs、多溴二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 和多氯联苯 (polychlorinated biphenyls, PCBs) 的方法也得到了较好的验证^[13]。近年来溴代阻燃剂的大量使用, PBDD/Fs 开始受到关注, 但是有关 PBDD/Fs 的分析方法非常少^[1], 尤其是在食品中, 主要归结为 2 种: Fernandes^[14] 提到了一种至少需要 500 mL 有机溶剂的复杂层析柱纯化方法; Croes^[15] 报道了一种快速、廉价的化学活化荧光素酶基因表达 (chemical activated luciferase gene expression, CALUX) 生物测定方法。但

研究表明, 与 POPs 金标准测定方法 GC-HRMS 相比, CALUX 测定结果具有一定偏差, 且无法获得单个目标化合物的含量。目前还没有一种快速、简便、准确、高通量的母乳中 PBDD/Fs 化学检测方法。基于此, 本研究结合前期实验室工作基础, 参考 EPA1613^[16], 建立了串联固相萃取 (solid phase extraction, SPE) 净化-GC/HRMS 测定母乳中 PBDD/Fs 含量的超痕量分析方法。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

PBDD/Fs 标准系列溶液 [EDF-5407, 包含 2, 3, 7, 8-四溴代二苯并-对二噁英 (2, 3, 7, 8-TetraBDD), 1, 2, 3, 7, 8-五溴代二苯并-对-二噁英 (1, 2, 3, 7, 8-PentaBDD), 1, 2, 3, 4, 7, 8-六溴代二苯并-对-二噁英 (1, 2, 3, 4, 7, 8-HexaBDD), 1, 2, 3, 6, 7, 8-六溴代二苯并-对-二噁英 (1, 2, 3, 6, 7, 8-HexaBDD), 1, 2, 3, 7, 8, 9-六溴代二苯并-对-二噁英 (1, 2, 3, 7, 8, 9-HexaBDD), 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-七溴代二苯并-对-二噁英 (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HeptaBDD), 八溴代二苯并-对-二噁英 (OctaBDD), 2, 3, 7, 8-四溴代二苯并呋喃 (2, 3, 7, 8-TetraBDF), 2, 4, 6, 8-四溴代二苯并呋喃 (2, 4, 6, 8-TetraBDF), 1, 2, 3, 7, 8-五溴代二苯并呋喃 (1, 2, 3, 7, 8-PentaBDF), 2, 3, 4, 7, 8-五溴代二苯并呋喃 (2, 3, 4, 7, 8-PentaBDF), 1, 2, 3, 4, 7, 8-六溴代二苯并呋喃 (1, 2, 3, 4, 7, 8-HexaBDF), 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-七溴代二苯并呋喃 (1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HeptaBDF), 八溴代二苯并呋喃 (OctaBDF)], 未标记的 PBDD/Fs 标准 (EDF-5059) 和 ¹³C₁₂ 同位素内标 (EDF-5408, EDF-5409) 购自美国剑桥同位素实验室, 硅胶 60 (0.063~0.100 mm, 100~200 目) (Merck, 美国)、Optima 级正己烷和二氯甲烷 (Fisher Scientific, 美国)、无水壬烷 (Sigma Aldrich, 美国), 酸性硅胶柱 (5g 酸性硅胶: 1g 无水硫酸钠)、碱性氧化铝柱 (5g 碱性氧化铝: 1g 无水硫酸钠) 根据我实验室要求由中国安谱公司定制。母乳样品委托上海市长宁区和浦东新区的 2 家社区卫

生服务中心采集。

1.2 仪器与设备

气相-高分辨磁质谱 MAT95XP (Thermo Finnigan, 美国), 配有程序升温进样口 (PTV); 加速溶剂萃取仪 ASE350 (Thermo, 美国); 二噁英全自动净化仪 (普立泰科, 中国); 冷冻干燥机 FreeZone 12L (Labconco, 美国); 12 位固相萃取装置 (Supelco, 美国)。

1.3 分析条件

1.3.1 ASE 萃取条件 萃取过程参照本实验室之前的研究方法^[16]。提取溶剂为正己烷:二氯甲烷 (1:1, 体积比), 萃取温度:90°C; 萃取压力:1500 psi (相当于 10.34 MPa); 静态萃取 3 次, 每次 5 min, 溶剂冲洗体积为 100%, 冲洗时间为 90 s。

1.3.2 气相色谱分析条件 色谱柱:Agilent DB-HT5 毛细管色谱柱 (15 m×0.25 m, 0.10 μm); 载气:高纯氦; 恒流模式, 流速为 1.3 mL/min; PTV 程序升温不分流进样模式:90°C (保持 0.8 min), 以 600°C/min 升温至 330°C (保持 15 min); 传输线温度:300°C; 程序升温:初始温度 120°C, 以 40°C/min 升温至 220°C (保持 15 min), 再以 10°C/min 升温至 310°C (保持 10 min); 进样体积:2 μL。

1.3.3 质谱条件 离子源:EI 源; 灯丝发射电流:0.55 A; 电子能量:42 eV; 离子源温度:260°C; 检测方式:多离子监测 (MID); 调谐校准液:PFK, 分辨率:10000。

1.4 实验方法

1.4.1 样品提取 母乳样品解冻后, 称取约 50 g 样品在 -80°C、0.03 mbar (相当于 3 Pa) 的条件下冷冻干燥 48 h。干燥后将乳粉充分研磨, 加入 2 g 硅藻土搅拌均匀, 随后一起转移至 100 mL 萃取池中, 并加入 PBDD/Fs 同位素内标 EDF-5408 (10~75 ng/mL, 壬烷稀释 5 倍)、EDF-5409 (20~50 ng/mL, 壬烷稀释 10 倍) 各 10 μL, 放置 30 min 后, 放入 ASE350 中按 ASE 萃取条件进行萃取。

1.4.2 样品脱脂 将萃取溶液转移至 250 mL 圆底烧瓶, 并经旋转蒸发仪浓缩至恒重后, 重量法测定脂肪质量。随后, 残渣按每 1 g 脂肪加 15 mL 正己烷复溶并转移至 60 mL 样品瓶中, 按每 1 g 脂肪加入 10 g 酸性硅胶, 盖紧瓶盖, 充分振摇后, 于超声波清洗器中超声 20 min, 中间拧松瓶盖放气 1~2 次。脱脂完成后, 将上清液转移至另一个 60 mL 样品瓶中, 并用 5 mL 正己烷清洗残渣 2 次。然后, 将合并的萃取溶液在 37°C 下氮吹浓缩至约 0.5 mL 左右, 待净化。

1.4.3 串联固相萃取净化 将上述 0.5 mL 样品溶液转

移到事先已活化好的自上而下串联的酸性硅胶柱和碱性氧化铝柱 (酸性硅胶用 9 mL 正己烷活化, 碱性氧化铝柱依次用 7 mL 正己烷/二氯甲烷 (1:1, 体积比) 和 4 mL 正己烷活化) 上, 然后用 0.5 mL 正己烷清洗样品瓶 2 次, 加至酸性硅胶柱上, 并用 8 mL 正己烷淋洗。然后, 移去酸性硅胶柱, 分别用 3 mL 正己烷和 3 mL 正己烷/二氯甲烷 (1:1, 体积比) 淋洗碱性氧化铝柱。最后, 用 8 mL 正己烷/二氯甲烷 (1:1, 体积比) 洗脱碱性氧化铝柱, 收集洗脱液, 并在 37°C 下氮吹浓缩至干, 用 10 μL 壬烷复溶, 振荡混匀后待 GC-HRMS 分析测定。

2 结果

2.1 串联 SPE 净化方法的研究

在空白溶剂中加入 13 种目标化合物的同位素内标, 分步收集从上样、淋洗酸性硅胶柱、淋洗碱性氧化铝柱和 2 次洗脱碱性氧化铝柱 4 个步骤所有的流出溶液。结果如图 1 所示, 在第 3 阶段用 8 mL 正己烷/二氯甲烷 (1:1, 体积比) 洗脱碱性氧化铝柱后, 全部 13 种目标化合物的同位素内标回收率范围在 96.3%~100%。

2.2 线性范围和检出限

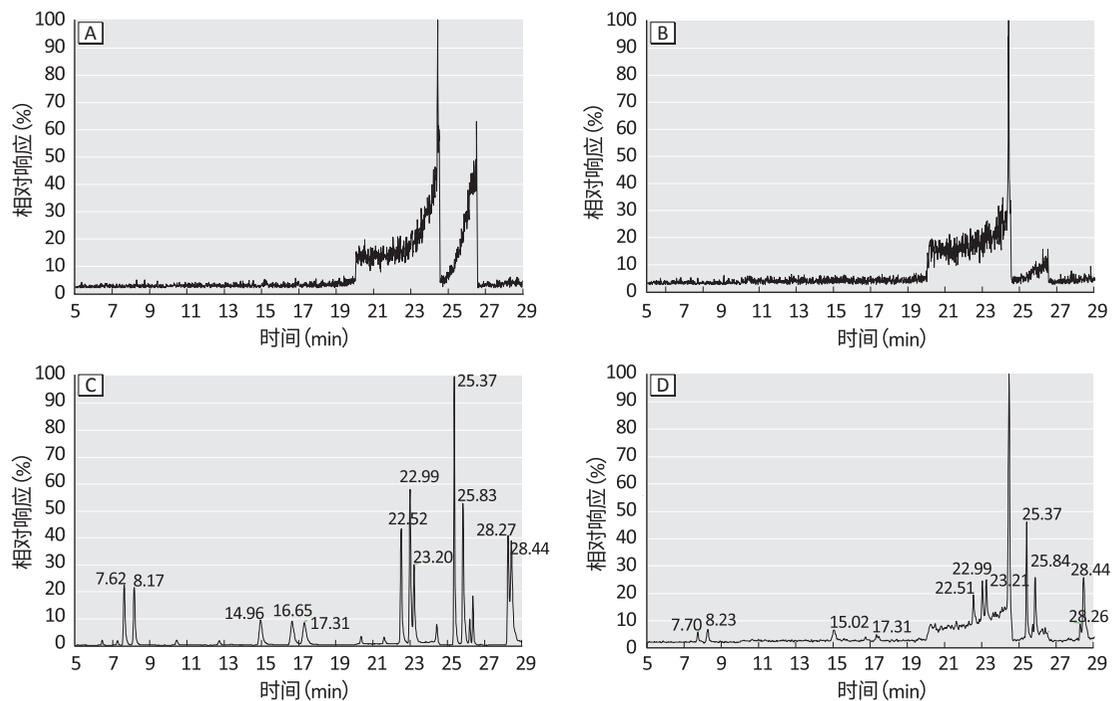
本研究采用溶剂标准系列和同位素内标法制作标准曲线, 13 种化合物的动态线性范围见表 1, 各化合物线性方程的决定系数 (R^2) 均大于 0.99。按信噪比 $S/N=3$ 计算检出限为 0.002~0.012 pg/g (按 50 g 取样量计)。

2.3 样品加标回收实验和精密度

一份 450 mL 的母乳混合样品按每份 50 mL 分成 9 份样品, 用于本研究的方法准确度和精密度实验。其中, 6 份样品分为高低浓度 (50、5 pg/μL) 各 3 份加入 EDF-5059, 剩余 3 份样品作为空白对照, 按上述操作流程进行实验。实验结果如表 1 所示。

2.4 实际样品的测定

基于本研究的测定方法, 对 40 份上海地区的母乳样品进行了检测分析。同时, 在进行样品测定的过程中, 每 20 份样品会包含一个低浓度的加标样品 (5 pg/μL) 作为质控样品进行测定。实验结果显示, 13 种 PBDD/Fs 中, PBDDs 均没有检出, PBDFs 有 2, 3, 7, 8-TBDF、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDF 和 OBDF 3 种化合物检出, 检出率分别是 72.5%、100% 和 67.5%, 中位值及测定范围见表 2, 质控样品的结果也均在加标回收实验的结果范围内。



[注] A: 上样+8mL淋洗; B: 3 mL正己烷+3mL正己烷/二氯甲烷(1:1, 体积比)淋洗; C: 8 mL正己烷/二氯甲烷(1:1, 体积比)洗脱; D: 8 mL正己烷/二氯甲烷(1:1, 体积比)洗脱。

图1 不同洗脱体积下的PBDD/Fs流出示意图

表1 PBDD/Fs的线性范围和加标回收率

| 化合物 | 线性范围 (pg/ μ L) | 保留时间 (min) | 离子通道 (m/z) | | 低浓度 (n=3) | | 高浓度 (n=3) | |
|--|--------------------|------------|------------|----------|-----------|---------|-----------|---------|
| | | | 定性离子 | 定量离子 | 平均回收率 (%) | RSD (%) | 平均回收率 (%) | RSD (%) |
| 2, 3, 7, 8-TBDD | 0.10~50 | 8.17 | 497.6923 | 499.6903 | 87.4 | 1.00 | 85.3 | 4.86 |
| 1, 2, 3, 7, 8-PeBDD | 0.20~100 | 17.31 | 577.6008 | 579.5988 | 87.8 | 2.40 | 84.1 | 4.90 |
| 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxBDD | 0.60~300 | 22.99 | 655.5113 | 657.5093 | 99.6 | 2.05 | 96.1 | 1.30 |
| 1, 2, 3, 6, 7, 8-HxBDD | 0.60~300 | 22.99 | 655.5113 | 657.5093 | 99.6 | 2.05 | 96.1 | 1.30 |
| 1, 2, 3, 7, 8, 9-HxBDD | 0.60~300 | 23.20 | 655.5113 | 657.5093 | 101.8 | 2.48 | 95.2 | 2.80 |
| 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDD ^a | 0.75~375 | 25.83 | 735.4198 | 737.4178 | — | — | — | — |
| OBDD | 1.00~500 | 28.44 | 813.3302 | 815.3282 | 90.0 | 4.28 | 91.1 | 1.15 |
| 2, 3, 7, 8-TBDF | 0.20~100 | 7.62 | 481.6974 | 483.6954 | 95.3 | 3.00 | 92.0 | 3.21 |
| 1, 2, 3, 7, 8-PeBDF | 0.40~200 | 14.96 | 561.6059 | 563.6039 | 90.5 | 1.22 | 85.4 | 3.60 |
| 2, 3, 4, 7, 8-PeBDF | 0.40~200 | 16.65 | 561.6059 | 563.6039 | 84.0 | 3.67 | 81.6 | 4.92 |
| 1, 2, 3, 4, 7, 8-HxBDF | 0.60~300 | 22.52 | 639.5164 | 641.5144 | 100.6 | 1.80 | 97.8 | 1.77 |
| 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDF | 0.75~375 | 25.37 | 719.4248 | 721.4228 | 71.8 | 1.91 | 80.5 | 5.74 |
| OBDF ^a | 1.00~500 | 28.27 | 797.3353 | 799.3333 | — | — | — | — |

[注] a: 未标记的标准溶液 EDF5059 中没有包含 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDD 和 OBDF。

表2 母乳样品中PBDD/Fs测定结果

| PBDFs | 测定值 (pg/g, 以脂肪计) | | 检出率 (%) |
|---------------------------|------------------|-----------------|---------|
| | 中位值 | 范围 ^a | |
| 2, 3, 7, 8-TBDF | 2.5 | ND~21.0 | 72.5 |
| 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDF | 7.2 | 1.9~37.0 | 100.0 |
| OBDF | 16.0 | ND~282.0 | 67.5 |

[注] a: ND为未检出。

3 讨论

样品净化是否彻底, 对后续的仪器分析会产生很大的影响。一个好的净化方法能有效降低基质及

各类干扰物的影响, 提高检测灵敏度。由于目前没有一个统一的PBDD/Fs净化方法, 在样品净化方法的选择上, 首先采用了本实验室日常用来同时测定PCDD/Fs、PCBs和PBDEs的FMS自动净化方法^[17]。实验结果显示, 一部分PBDD/Fs从一个收集口流出, 另一部分PBDD/Fs两个收集口均有流出, 说明这一净化方法不能直接用于净化PBDD/Fs。对于一个全自动净化仪, 一个净化流程从净化柱的活化、上样、洗脱需要至少花费1.5 h, 消耗有机溶剂1.5 L。因此, 如果想用该方

法完成对PBDD/Fs的净化,必须经过一个复杂、漫长和烦琐的过程,且消耗大量有机溶剂。然而,PBDD/Fs从净化仪的两个收集口中全部收集到的实验结果也说明了PBDD/Fs的极性介于极性较弱的PCBs和极性较强的PBDEs之间。

基于这一发现,本研究采用了本实验室已成功开发的串联SPE技术净化PBDD/Fs^[13, 18]。整个实验过程分为四个部分(图1),采用空白溶剂中加入同位素内标的方式进行。第一部分,将待净化溶液转移至事先已活化好的自上而下串联的酸性硅胶SPE柱和碱性氧化铝SPE柱上,并用8 mL正己烷淋洗。第二部分,移去酸性硅胶SPE柱后,分别用3 mL正己烷、3 mL正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)淋洗碱性氧化铝SPE柱。第三部分,用8 mL正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)洗脱碱性氧化铝SPE柱。第四部分,再用8 mL正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)洗脱碱性氧化铝SPE柱。收集上述四个部分中所有经过2根SPE柱的溶液,氮吹浓缩至干后,用10 μ L 壬烷复溶,振荡混匀后GC/HRMS分析测定。根据3个平行样品的测定结果显示,所有的目标化合物在第一和第二部分均没有流出。当用正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)洗脱碱性氧化铝SPE柱的体积达到8 mL时,全部13种目标化合物可收集到96.3%~100%。当再用8 mL正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)洗脱碱性氧化铝SPE柱时,只能收集到0%~3.7%的目标化合物。实验结果表明,使用串联SPE净化技术在能净化PCDD/Fs、PCBs、PBDEs的同时,还能有效的净化PBDD/Fs。

从母乳样品加标回收和精密度实验的结果来看,低浓度和高浓度的加标回收率分别为71.8%~101.8%、80.5%~97.8%,相对标准偏差(RSD)均小于10%。这2个回收率数据均满足其氯代化合物(PCDD/Fs)美国EPA1613(32%~123%)的要求。

此外,样品经串联SPE净化后,所有目标化合物(除了1, 2, 3, 4, 7, 8-HxBDD和1, 2, 3, 6, 7, 8-HxBDD不能分离,与其他文献报道的一致^[15, 19])分离效果良好,无明显干扰。说明该方法在实际样品的测定中是可行的。

本方法相对其他文献报道的层析柱净化方法,有机溶剂的使用量从每个样品至少500 mL,减少到了50 mL以内,大大降低了有机试剂的使用量,符合当今绿色分析化学的理念,同时也减少了有机试剂的本底干扰。在实验操作方面,由于SPE净化柱的体积远

远小于层析柱的体积,满足了高通量的样品前处理操作。此外,GC/HRMS方法弥补了生物测定方法无法测定每个化合物具体含量的缺陷,可以得出每个样品的指纹图谱,为今后的POPs人体生物监测工作提供了一个可选的工具。

本研究采用上述分析方法测定了40份母乳样品中所有13种PBDD/Fs的含量。其中,PBDDs没有检出,PBDFs检出3种化合物,分别是2, 3, 7, 8-TBDF、1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDF和OBDF。由于目前国外相关报道^[15, 20]只涉及了有6~8种PBDD/Fs化合物,这一测定结果与国外报道的略有差异,但从暴露水平来看,本次的检测结果处于相对较高的水平^[10, 15, 19-20]。

由于本次测定母乳样品的数量有限,后续将通过测定实物参考样品和参加国际能力验证,进一步验证该方法的适用性。

参考文献

- [1] PISKORSKA-PLISZCZYŃSKA J, MASZEWSKI S. Brominated dioxins: little-known new health hazards - a review [J]. Bull Vet Inst Pulawy, 2014, 58 (3): 327-335.
- [2] SAKAI SI, WATANABE J, HONDA Y, et al. Combustion of brominated flame retardants and behavior of its byproducts [J]. Chemosphere, 2001, 42 (5/7): 519-531.
- [3] ZHANG M, BUEKENS A, LI X. Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion [J]. J Hazard Mater, 2016, 304: 26-39.
- [4] HAYAKAWA K, TAKATSUKI H, WATANABE I, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PBDD/Fs) and monobromo-polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (MoBPXDD/Fs) in the atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan [J]. Chemosphere, 2004, 57 (5): 343-356.
- [5] LI H, FENG J, SHENG G, et al. The PCDD/F and PBDD/F pollution in the ambient atmosphere of Shanghai, China [J]. Chemosphere, 2008, 70 (4): 576-583.
- [6] LI H, YU L, SHENG G, et al. Severe PCDD/F and PBDD/F pollution in air around an electronic waste dismantling area in China [J]. Environ Sci Technol, 2007, 41 (16): 5641-5646.
- [7] LI H, ZHOU L, MO L, et al. Levels and congener profiles of particle-bound polybrominated dibenzo-p-dioxins/furans

- (PBDD/Fs) in ambient air around Guangzhou, China [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2011, 87 (2) : 184-189.
- [8] SHY CG, HUANG HL, CHAO HR, et al. Cord blood levels of thyroid hormones and IGF-1 weakly correlate with breast milk levels of PBDEs in Taiwan [J]. Int J Hyg Environ Health, 2012, 215 (3) : 345-351.
- [9] RAWN DF, SADLER AR, CASEY VA, et al. Dioxins/furans and PCBs in Canadian human milk : 2008-2011 [J]. Sci Total Environ, 2017, 595 : 269-278.
- [10] CHEN MW, CASTILLO BA, LIN DY, et al. Levels of PCDD/Fs, PBDEs, and PBDD/Fs in breast milk from southern Taiwan [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2018, 100 (3) : 369-375.
- [11] ZHANG L, YIN S, LI J, et al. Increase of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in human milk from China in 2007-2011 [J]. Int J Hyg Environ Health, 2016, 219 (8) : 843-849.
- [12] DENG B, ZHANG J, ZHANG L, et al. Levels and profiles of PCDD/Fs, PCBs in mothers' milk in Shenzhen of China : estimation of breast-fed infants' intakes [J]. Environ Int, 2012, 42 : 47-52.
- [13] LIN Y, FENG C, XU Q, et al. A validated method for rapid determination of dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in human milk : focus on utility of tandem solid phase extraction (SPE) cleanup [J]. Anal Bioanal Chem, 2016, 408 (18) : 4897-4906.
- [14] FERNANDES AR, ROSE M, MORTIMER D, et al. Mixed brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls : simultaneous congener-selective determination in food [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218 (51) : 9279-9287.
- [15] CROES K, COLLES A, KOPPEN G, et al. Determination of PCDD/Fs, PBDD/Fs and dioxin-like PCBs in human milk from mothers residing in the rural areas in Flanders, using the CALUX bioassay and GC-HRMS [J]. Talanta, 2013, 113 : 99-105.
- [16] Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS : Method 1613 [S]. Washington DC : US Environmental Protection Agency, 1994.
- [17] LU D, LIN Y, FENG C, et al. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) in breast milk in Shanghai, China : a temporal upward trend [J]. Chemosphere, 2015, 137 : 14-24.
- [18] LU D, LIN Y, FENG C, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in fishery and aquaculture products using sequential solid phase extraction and large volume injection gas chromatography/tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2014, 945-946 : 75-83.
- [19] WASSER J, BERMAN T, LERNER-GEVA L, et al. Biological monitoring of persistent organic pollutants in human milk in Israel [J]. Chemosphere, 2015, 137 : 185-191.
- [20] PRATT I, ANDERSON W, CROWLEY D, et al. Brominated and fluorinated organic pollutants in the breast milk of first-time Irish mothers : is there a relationship to levels in food? [J]. Food Addit Contam, 2013, 30 (10) : 1788-1798.

(英文编辑 : 汪源 ; 编辑 : 邱丹萍, 丁瑾瑜 ; 校对 : 宋琪)