

气相色谱高分辨质谱测定婴儿胎发中含氯持久性有机污染物

宋淑玲¹ 胡小健³ 祁鹏¹ 李松¹ 佟玲¹ 田芹¹ 马晓东^{* 2}

¹(国家地质实验测试中心,北京 100037) ²(中国农业大学,北京 100193)

³(中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所,北京 100021)

摘要 婴儿的胎发是评价婴儿在母体环境中污染物累积暴露水平的良好介质。含氯持久性有机污染物是人体中残留浓度最高的持久性有机污染物。本研究依次采用 HCl 酸化、正己烷/二氯甲烷混合溶液萃取、硅胶和氧化铝混合填充小柱净化,以及气相色谱高分辨质谱法检测了北京 20 个婴儿胎发中的 16 种典型含氯持久性有机污染物。结果表明,16 种目标物的检出限可达到 1.0 ~ 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 替代物五氯硝基苯回收率大于 67.6%, 加标样品中目标物回收率范围为 62.5% ~ 92.3%。20 个胎发样品中六氯苯、 β -六六六和 *p,p'*-滴滴伊检出率均为 100%, γ -六六六、2,4,4'-三氯联苯和 2,2',5,5'-四氯联苯的检出率分别为 85%, 50% 和 40%。4 种污染物总量的浓度分布范围分别为 5.48 ~ 8.40 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (六氯苯)、3.86 ~ 27.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (六六六)、1.16 ~ 18.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (滴滴涕)和 2.20 ~ 22.1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (多氯联苯), 平均浓度分别为 6.91、6.10、5.53 和 3.44 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。此方法和分析结果可用于胎儿体内 16 种含氯持久性有机污染物蓄积水平和母体内累计暴露水平的评价。

关键词 胎发; 含氯持久性有机污染物; 气相色谱高分辨质谱; 累积暴露

1 引言

大量研究表明,有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs) 和多氯联苯 (Polychlorodiphenyls, PCBs) 是人体内蓄积浓度最高、代谢速度极为缓慢的持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs)^[1]。在怀孕期间,母体中蓄积的高浓度 OCPs 和 PCBs 通过各种途径进入胎儿体内及各种脂肪组织或器官。目前,研究者通常采用脐带血为介质^[2-5],通过分析其中的 POPs 浓度评价胎儿在母体内 POPs 的暴露风险。遗憾的是脐带血取样困难,同时脐带血中 POPs 的浓度会随着母体血液中 POPs 浓度改变^[6]反映的是胎儿的短期暴露水平,不能直接反映胎儿体内以及胎儿在母体内 POPs 的蓄积水平。

胎儿在母体中 15 周后开始生长胎发,而胎发具有生长周期长、容易采集和不伤害婴儿身体的特点。本研究以胎发为介质,分析其中典型的 16 种含氯高浓度 POPs,进而评价婴儿在母体中的累积暴露水平。

早在 1992 年, Schramm 等就指出头发含有 3% ~ 4% 的脂肪,是评价人体在环境中有机污染物长期暴露和短期暴露情况的良好生物介质^[7,8]。随后,更多的研究者均验证了头发作为监测基质,评价人体在环境中有机污染物的暴露风险的可行性,并开展了相关的研究^[9-13]。如 Schummer 等以头发为介质,通过分析当地居民头发等多种介质中农药,评价了不同农药的暴露水平^[14]; Wielgomas 等分析了 40 年内波兰人发中的含氯 POPs 的变化趋势,表明人发中含氯 POPs 浓度持续下降^[15]; Behrooz 等利用人发研究了伊朗怀孕女性含氯 POPs 的暴露水平^[16], Kerstin 等采集德国儿童头发,研究了儿童体外含氯 POPs 的暴露水平^[17]。以上结果均表明,头发可作为一种评价人体含氯 POPs 的暴露水平的良好介质。但当前的研究主要以成年人头发为介质研究暴露水平,鲜有用胎发作为监测介质,评价胎儿在母体内 POPs 的暴露水平或出生前体内 POPs 的蓄积水平。其主要原因是胎发中目标物含量低,且样品难收集、采样量有限,故对分析方法的灵敏度和检出限要求高。

本研究收集了北京地区 20 个胎发样品,采用气相色谱高分辨质谱 (Gas chromatography and high resolution mass spectrometry, GC-HRMS) 准确测定 20 个胎发样品中低含量典型含氯 POPs 的种类和浓度,初步评价北京婴幼儿在母体中含氯 POPs 的暴露水平。

2014-08-21 收稿; 2014-10-09 接受

本文系科技支撑计划 (No. 2011BAE06B09-04)、国家自然科学基金 (No. 41473008) 和中国地质科学院基金 (No. YWF201402) 资助

* E-mail: dongxm@cau.edu.cn

2 实验部分

2.1 仪器与材料

AutoSpec Premier 型高分辨质谱仪,配有 Agilent 7890 气相色谱仪和自动进样器(美国 Waters 公司); GC 2010 气相色谱仪(日本 Shimadzu 公司),配有电子捕获检测器(Electron capture detector, ECD); LABORATA4003 型旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司); KL512/509J 型氮吹仪(中国康林公司)。

硅胶(75~150 μm)和氧化铝(150 μm)均为分析纯(北京化学试剂厂);酸化硅胶:将 27 mL 浓 H_2SO_4 与 50 g 硅胶充分振荡、混匀后放入干燥器备用;10%水钝化氧化铝:向 100 g 中性氧化铝中加入 10 mL 超纯水,充分振荡、混匀放入干燥器中备用。

2.2 标准溶液和主要试剂

8 种 OCPs 混合标准溶液: α -六六六(α -Hexachlorocyclohexane, α -HCH)、 β -六六六(β -HCH)、 γ -六六六(γ -HCH)、 δ -六六六(δ -HCH)、*p,p'*-滴滴伊(1,1-Dichloro-2-(4-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl) ethene, *p,p'*-DDE)、*p,p'*-滴滴滴(1,1-Dichloro-2-(4-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl) ethane, *p,p'*-DDD)、*o,p'*-滴滴涕(*o,p'*-DDT)、*p,p'*-滴滴涕(*p,p'*-DDT),浓度 50 mg/L,甲醇相。六氯苯(Hexachlorobenzene, HCB),浓度为 101 mg/L,异辛烷相。7 种 PCBs 混合标准溶液:2,4,4'-三氯联苯(2,4,4'-Trichlorobiphenyl, PCB28)、2,2',5,5'-四氯联苯(2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl, PCB52)、2,2',4,5,5'-五氯联苯(2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl, PCB101)、2,3',4,4',5-五氯联苯(2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl, PCB118)、2,2',3,4,4',5'-六氯联苯(2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl, PCB138)、2,2',4,4',5,5'-六氯联苯(2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl, PCB153)、2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯(2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl, PCB180),浓度 2.0 mg/L,异辛烷相。以上标准均购自中国计量科学研究院国家标准物质研究中心。

五氯硝基苯,浓度为 10 mg/L,环己烷相(Dr. Ehrenstorfer 公司);正己烷,二氯甲烷(色谱纯,百灵威科技有限公司);HCl(优级纯,北京化学试剂厂)。

2.3 样品处理方法

婴儿出生 30 天内采集胎发,并收集到密封袋中。将胎发用去离子水清洗后,自然晾干,并剪成 1~3 mm。准确称取 100 mg 胎发,转移到 15 mL 的离心管中,加入 20 μL 1.0 mg/L 五氯硝基苯,6 mL 4 mol/L HCl,加盖,置 60 $^\circ\text{C}$ 水浴中连续酸化 16 h^[12]。

向离心管中加入 3 mL 正己烷-二氯甲烷(4:1, V/V)进行液液萃取,充分振摇 5 min,收集上层的提取液,并用等体积的正己烷-二氯甲烷重复萃取一次。合并两次萃取液,将萃取液浓缩到 2~3 mL,并用硅胶、氧化铝和无水 Na_2SO_4 的混合自制 SPE 柱净化样品,以 15 mL 正己烷-二氯甲烷(4:1, V/V)为淋洗液,浓缩洗脱液,并用正己烷定容至 1.0 mL,待测。

2.4 气相色谱-高分辨质谱分析方法

GC 分析条件:进样口温度 290 $^\circ\text{C}$;无分流进样;载气(高纯氦气,99.999%)流速 1.2 mL/min。色谱柱 DB-5MS(J&W, 60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)。色谱柱升温程序:初始 80 $^\circ\text{C}$ 保持 2.0 min,以 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 150 $^\circ\text{C}$,再以 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 270 $^\circ\text{C}$ 保持 3 min,最后以 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 300 $^\circ\text{C}$ 保持 1.0 min。传输线温度 250 $^\circ\text{C}$;质谱条件:电子轰击(EI)离子源能量 35 eV;温度 280 $^\circ\text{C}$;检测方式多离子检测(MID);加速电压 8000 V;分辨率用全氟煤油 PFK43 调协分辨率到 10000。

3 结果与讨论

3.1 色谱柱的选择

弱极性色谱柱通常是分析有机氯农药和多氯联苯类化合物的理想色谱柱。研究中比较了多个厂家、不同长度、相似极性的毛细管色谱柱对 16 种目标物的分离效果。这些色谱柱包括 DB-5, HT-8, Rtx-CLPesticides2, VF-5 和 VF-1701。结果表明,30 m 的色谱柱一般无法实现 16 种目标物的基线分离。

例如, VF-1701 (Varian , 30 m × 0. 25 mm × 0. 25 μm) 无法分离 PCB153 和 *o,p'*-DDT, 以及基线分离 PCB138 和 *p,p'*-DDD; DB-5(J&W , 30 m × 0. 25 mm × 0. 25 μm) 和 VF-5(Varian , 30 m × 0. 25 mm × 0. 25 μm) 无法基线分离 *o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDD, 以及 PCB138 和 *p,p'*-DDT; Rtx-CLPesticides2 无法分离 PCB138 和 *p,p'*-DDT。而 HT-8(SGE , 25 m × 0. 22 mm × 0. 25 μm) 、DM-5MS(Dikma , 30 m × 0. 25 mm × 0. 25 μm) 、DM-5MS(Dikma , 50 m × 0. 25 mm × 0. 25 μm) 和 DB-5MS(J&W , 60 m × 0. 25 mm × 0. 25 μm) 均能有效分离 16 种目标物 特别是 *o,p'*-DDT 和 *p,p'*-DDD、*o,p'*-DDT 和 PCB153 以及 PCB138 和 *p,p'*-DDT 这 3 对化合物。图 1 例举了 3 种色谱柱上 16 种目标物的 GC-ECD 色谱分离图。

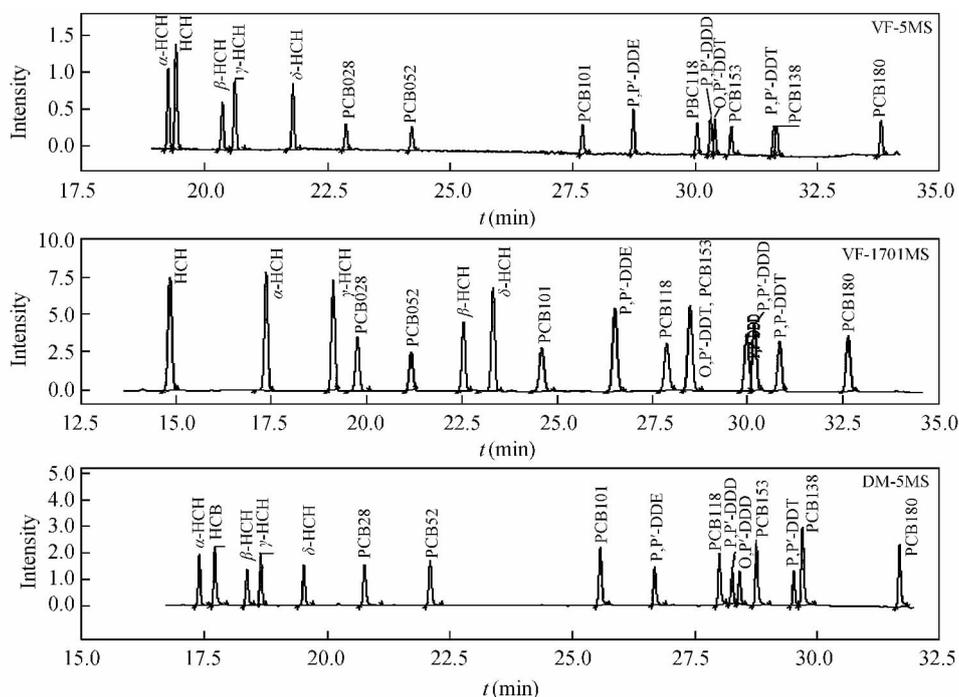


图 1 不同色谱柱上目标物的分离色谱图

Fig. 1 Chromatograms of target compounds separated by different columns

注: α -HCH(α -六六六)、 β -HCH(β -六六六)、 γ -HCH(γ -六六六)、 δ -HCH(δ -六六六)、*p,p'*-DDE(*p,p'*-滴滴伊)、*p,p'*-DDD(*p,p'*-滴滴滴)、*o,p'*-DDT(*o,p'*-滴滴涕)、*p,p'*-DDT(*p,p'*-滴滴涕)、HCB(六氯苯)、PCB28(2,4,4'-三氯联苯)、PCB52(2,2',5,5'-四氯联苯)、PCB101(2,2',4,5,5'-五氯联苯)、PCB118(2,3',4,4',5'-五氯联苯)、PCB138(2,2',3,4,4',5'-六氯联苯)、PCB153(2,2',4,4',5,5'-六氯联苯)、PCB180(2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯)

Note: α -HCH(α -hexachlorocyclohexane), β -HCH(β -hexachlorocyclohexane), γ -HCH(γ -hexachlorocyclohexane), δ -HCH(δ -hexachlorocyclohexane), *p,p'*-DDE(1,1-dichloro-2-(4-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)ethane), *p,p'*-DDD(1,1-dichloro-2-(4-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)ethane), *o,p'*-DDT(1,1,1-trichloro-2-(2-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)ethane), *p,p'*-DDT(1,1,1-trichloro-2-(4-chlorophenyl)-2-(4-chlorophenyl)ethane), HCB(hexachlorobenzene), PCB28(2,4,4'-trichlorobiphenyl), PCB52(2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl), PCB101(2,2',4,5,5'-pentachlorobiphenyl), PCB118(2,3',4,4',5'-pentachlorobiphenyl), PCB138(2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphenyl), PCB153(2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl), PCB180(2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl)。

3.2 质量控制

质量控制主要包括试剂空白和分析过程全流程控制。

16 种目标物是环境中普遍存在的典型含氯 POPs, 其在胎发中浓度远低于其它生物样品中的浓度。为了确保分析结果的准确度和精密度、降低方法的检出限, 需要最低限度地降低空白本底值和减少干扰。将实验中使用的正己烷和二氯甲烷分别取 50 mL 进行浓缩, 然后定容到 1.0 mL, 分别以 HT-8 (30 m), DM-5MS(30 m), DM-5MS(50 m) 和 DB-5MS(60 m) 色谱柱进行分析, 并与 16 种目标物色谱图对比。结果表明, 正己烷和二氯甲烷中的 16 种目标物的浓度均低于 0.02 μg/L, 但 HT-8 无法基线分离 δ -HCH 与干扰物邻苯二甲酸酯; DM-5MS(30 m) 无法基线分离 PCB180 与某大分子干扰物; 只有 DM-5MS

(50 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 和 DB-5MS(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 能同时满足所有目标物, 以及目标物与空白样品中干扰物的基线分离。本研究选择 DB-5MS(60 m) 作为分析色谱柱。

采用添加替代物、全流程试剂空白和试剂空白加标监控分析全流程, 并采用平行样品、实际样品和实际样品添加标准(实际加标样品)评价方法的稳定性、准确性和精密度。样品提取前, 每个样品中添加五氯硝基苯作为替代物, 试剂空白加标和实际加标样品中添加了目标物, 并以五氯硝基苯的回收率、试剂空白加标样品和实际加标样品中目标物的回收率评价目标物在整个过程中的损失及整个分析方法准确度。结果表明, 五氯硝基苯的回收率范围为 67.6% ~ 85.2%, 加标样品中目标物回收率范围为 62.5% ~ 92.3%。

3.3 分析方法的灵敏度和检出限

在 2001 年, Covaci 等^[12]采用 GC-ECD 分析技术检测人发中含氯有机污染物。由于头发中目标物浓度低, 为了提高分析方法的灵敏度和降低检出限, 该方法在样品前处理时需将样品提取液或净化液浓缩到 50 μL 后进样。这样大大延长了样品前处理时间, 同时容易造成低沸点目标物 HCB 和 HCH 的损失, 且单独采用保留时间定性也难以保证定性分析的准确性。本方法采用 GC-HRMS 技术, 将仪器的检出限从 1.0 μg/L(GC-ECD) 降低到 0.20 ~ 0.50 μg/L, 在简化和缩减了样品前处理过程和时间的同时, 确保了分析的灵敏度和定性定量分析的准确性。表 1 中列出了 16 种目标物的 HRGC-HRMS 分析方法参数。

表 1 目标化合物的 HRGC-HRMS 检出限和线性方程等参数

Table 1 Detection limits, linear equation of target compounds obtained with high resolution GC-high resolution MS (HRGC-HRMS)

化合物 Compounds	特征离子 Selected ions (<i>m/z</i>)	检出限 LOD (μg/kg)	线性方程 Linear equation	线性范围 Linear range (μg/L)	相关系数 Correlation coefficient
α-六六六, α-HCH	216.9145, 218.9116	1.00	$y = 0.554x - 0.054$	0.50 ~ 100	0.998
六氯苯, HCB	283.8102, 285.8072	1.00	$y = 3.056x - 0.198$	0.50 ~ 100	0.999
β-六六六, β-HCH	216.9147, 218.9116	1.00	$y = 0.494x - 0.072$	0.50 ~ 100	0.999
γ-六六六, γ-HCH	216.9147, 218.9116	1.00	$y = 0.454x - 0.058$	0.50 ~ 100	0.997
δ-六六六, δ-HCH	216.9147, 218.9116	1.00	$y = 0.452x - 0.049$	0.50 ~ 100	0.999
2,4,4'-三氯联苯, PCB28	255.9613, 257.9584	1.00	$y = 4.038x - 0.009$	0.50 ~ 100	0.998
2,2',5,5'-四氯联苯, PCB52	289.9224, 291.9194	1.00	$y = 1.616x + 0.012$	0.50 ~ 100	0.999
2,2',4,5,5'-五氯联苯, PCB101	323.8834, 325.8804	1.00	$y = 1.047x + 0.048$	0.50 ~ 100	0.997
<i>p,p'</i> -滴滴伊, <i>p,p'</i> -DDE	246.0003, 247.9975	1.00	$y = 2.232x - 0.593$	0.50 ~ 100	0.999
2,3',4,4',5'-五氯联苯, PCB118	323.8843, 325.8804	1.00	$y = 0.585x + 0.010$	0.50 ~ 100	0.997
<i>p,p'</i> -滴滴滴, <i>p,p'</i> -DDD	235.0081, 237.0053	1.00	$y = 0.457x - 0.022$	0.50 ~ 100	0.998
<i>o,p'</i> -滴滴涕, <i>o,p'</i> -DDT	235.0081, 237.0053	1.00	$y = 0.134x - 0.486$	0.50 ~ 100	0.998
2,2',4,4',5,5'- 六氯联苯, PCB153	359.8415, 361.8386	2.00	$y = 1.360x + 0.011$	0.50 ~ 100	0.997
<i>p,p'</i> -滴滴涕, <i>p,p'</i> -DDT	235.0081, 237.0053	1.00	$y = 0.093x - 0.434$	0.50 ~ 100	0.998
2,2',3,4,4',5'- 六氯联苯, PCB138	359.8415, 361.8386	2.50	$y = 1.688x + 0.009$	0.50 ~ 100	0.998
2,2',3,4,4',5,5'- 七氯联苯, PCB180	393.8025, 395.7995	2.50	$y = 1.091x + 0.014$	0.50 ~ 100	0.998

3.4 婴儿胎发中 16 种含氯 POPs 的残留情况

所有样品中均有 HCB, HCHs 和 DDTs 检出, 浓度范围分别为 5.48 ~ 8.40 μg/kg, 3.86 ~ 27.1 μg/kg 和 1.16 ~ 18.3 μg/kg, 表明胎儿在母体中不同污染物的累积暴露水平差异显著。

胎发中检出的 HCHs 以 β-HCH 和 γ-HCH 为主, 两者平均浓度分别为 9.27 和 5.81 μg/kg, 检出率分别为 100% 和 85%。与本研究组前期的母乳中 HCHs 研究结果相比^[18], 婴儿胎发中 γ-HCH 与 β-HCH

浓度差异显著减小,而检出率显著提高。这可能是由于 γ -HCH 的水溶解性比 β -HCH 强,更容易通过血液从母体运输到胎儿体内及胎发。除了 β -HCH 和 γ -HCH 外, α -HCH 的检出率为 30% (均值为 $3.32 \mu\text{g}/\text{kg}$) δ -HCH 未检出。

婴儿胎发中 HCB 的平均浓度为 $6.91 \mu\text{g}/\text{kg}$,与 HCHs 和 PCBs 相比,个体间浓度无显著差异。这可能由于 HCB 是一种多源性释放和多形式传输的典型 POPs。

与有机氯农药相比,胎发样品中 PCBs 的检出率较低,以低氯代 PCB28 和 PCB52 为主,检出率为 50% 和 40%,质量浓度占胎发中 16 种 POPs 总量的 24% (如图 2)。与 HCHs 和 DDTs 相比,PCBs 各种单体的检出浓度差异较大,例如 PCB28 的浓度范围为 $1.70 \sim 21.3 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。这种浓度的显著差异性,以及与母体中 PCBs 蓄积水平的相关性,还有待进一步研究。

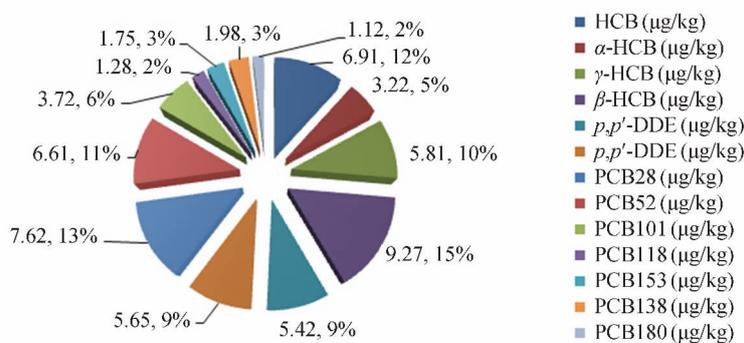


图 2 婴儿胎发中目标待测污染物的平均浓度及所占比重

Fig. 2 Concentration of target compounds and percentage total concentration

4 结 论

采用 HRGC-HRMS 方法检测婴儿胎发中 16 种典型含氯 POPs,对 16 种目标物在多种色谱柱上分离效果进行了比较和筛选,本方法灵敏度高,定性准确,很好地满足婴儿胎发中低含量 POPs 的检测要求。研究表明,20 个胎发样本中普遍检测出典型含氯有机污染物 HCHs, HCB, DDTs 和 PCBs,其中 OCPs 和 PCBs 的平均残留总量分别为 36.3 和 $24.1 \mu\text{g}/\text{kg}$,OCPs 的残留浓度和比重均大于 PCBs。此结果与其它以脐带或胎盘血为介质评价胎儿在母体内含氯 POPs 暴露风险的研究结果一致,但胎发中 HCHs 和 PCBs 浓度显著高于现有报道的脐带或胎盘血中 HCHs 或 PCBs 的浓度^[19, 20]。因此,胎发中 POPs 的监测既可在一定程度上反映胎儿在母体中 POPs 累积蓄积水平,又能反映胎儿在母体中的 POPs 暴露风险。

References

- 1 LIN Zhu-Guang, JIN Zhen, LIU Yong, FAN Yu-Lan, TAN Jun, MA Yu, CHEN Mei-Yu, CHEN Zhao-Bin. *Chem. J. Chinese Universities*, **2005**, 26(12): 2218 - 2222
林竹光, 金珍, 刘勇, 范玉兰, 谭君, 马玉, 陈美瑜, 陈招斌. *高等学校化学学报*, **2005**, 26(12): 2218 - 2222
- 2 HE Sheng-Liang, HAI Guan-Geng, LI Chao-Lin, LI Shuang. *Chinese J. Prev. Med.*, **2006**, 7(4): 334 - 336
何升良, 韩关根, 李朝林, 李霜. *中国预防医学*, **2006**, 7(4): 334 - 336
- 3 LI Shuang, HAN Guan-Geng, XU Ying, CHEN Ling-Xuan, REN Jun, ZHOU An-Shou, SHI Xiao, LI Zhao-Lin. *Chinese J. Ind. Med.*, **2006**, 19(3): 136 - 138
李霜, 韩关根, 徐盈, 陈令宣, 任军, 周安寿, 史晓, 李朝林. *中国工业医学*, **2006**, 19(3): 136 - 138
- 4 Wang Y R, Zhang M, Wang Q, Yang D Y, Li C L, Liu J, Li J G, Li H, Yang X Y. *Sci. Total Environ.*, **2008**, 396(1): 34 - 41
- 5 Yu Y X, Wang X L, Wang B, Tao S, Liu W X, Wang X J, Cao J, Li B G, Lu X X, Wong M H. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(23): 10235 - 10242

- 6 Adetona O , Horton K , Sjodin A , Jones R , Hall D B , Manuel A V , Cassidy B E , Vena J E , Needham L L , Naeher L P. *Chemosphere* , **2013** , 91(10) : 1426 – 1433
- 7 Schramm K W , Kuettner T , Weber S , Lutzke K. *Chemosphere* , **1992** , 24(3) : 351 – 358
- 8 Schramm K W. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* , **1997** , 59(3) : 396 – 402
- 9 Covaci A , Tutudaki M , Tsatsakis A , Schepens P. *Chemosphere* , **2002** , 46(3) : 413 – 418
- 10 Salqu ebre G , Schummer C , Millet M , Briand O , Appenzeller B M R. *Anal. Chim. Acta* , **2012** , 710: 65 – 74
- 11 Zhao G F , Wang Z J , Dong M H , Rao K F , Luo J P , Wang D H , Zha J M , Huang S B , Xua Y P , Ma M. *Sci. Total Environ.* , **2008** , 397(1-3) : 46 – 57
- 12 Covaci A , Schepens P. *Chromatographia* , **2001** , 53(1) : S366 – S371
- 13 Ostrea E M Jr. , Bielawski D M , Posecion N C Jr , Corri on M , Esterlita V Uy , Bernardo R C , Jin Y , Janisse J J , Ager J W. *Environ. Res.* , **2009** , 109(1) : 116 – 122
- 14 Schummer C , Salqu ebre G , Briand O , Millet M , Appenzeller B M. *Toxicol. Lett.* , **2012** , 210(2) : 203 – 210
- 15 Wielgomas B , Czarnowski W , Jansen EH. *Chemosphere* , **2012** , 89(8) : 975 – 981
- 16 Behrooz R D , Barghi M , Bahramifar N , Sari A E. *Chemosphere* , **2012** , 86(3) : 235 – 241
- 17 Kerstin N , Merkel G , Randow F F E. *Toxicol. Lett.* , **1999** , 107(1) : 189 – 192
- 18 Song S L , Ma X D , Tong L , Tian Q , Huang Y , Yin S Q , Sun H B. *Environ. Monit. Assess.* , **2013** , 185(9) : 7225 – 7229
- 19 Lopes B , Arrebola J P , Serafim A , Company R , J. Olea R N. *Chemosphere* , **2014** , 114: 291 – 302
- 20 Dewan P , Jain V , Gupta P , Banerjee B D. *Chemosphere* , **2013** , 90(5) : 1704 – 1710

Determination of Chlorinated Persistent Organic Pollutants in Infant Hair by Gas Chromatography–High Resolution Mass Spectrometry

SONG Shu-Ling¹ , HU Xiao-Jian³ , QI Peng¹ , LI Song¹ , TONG Ling¹ , TIAN Qin¹ , MA Xiao-Dong^{* 2}

¹(National Research Center for Geological Analysis , Beijing 100037 , China)

²(Applied Chemistry , China Agricultural University , Beijing 100193 , China)

³(Institute of Environmental Health and Relative Product Safety China Centers for Disease Control , Beijing 100021 , China)

Abstract Infant hair is a good medium to assess the cumulative exposure level of infant in the mother's body. Chlorinated persistent organic pollutants were ubiquitous and with the highest volume concentration in the human body. In this experiment , 20 infant hairs were collected from Beijing. The sample was overnight incubated in HCl , extracted with the mixture of hexane and dichloromethane , and cleaned up by a cartridge filled with alumina and acidified silica. The final eluate was concentrated , and 16 kinds of typical chlorinated persistent organic pollutants were detected with gas chromatography–high resolution mass spectrometry (HRGC–MS) . The results showed that the detection limit of the target compounds in sample was 1.00 – 2.50 µg/kg , the recovery of surrogate in all samples was more than 67.6% , and the range of recoveries for target compounds in spiked sample was 62.5% – 92.3% . The positive rate is 100% for hexachlorobenzene , β-HCH and p , p'-DDE , 85% for γ-HCH , 50% for PCB28 , and 40% for PCB52. The concentrations of Hexachlorobenzene , HCHs , DDTs and PCBs were 5.48 – 8.40 µg/kg , 3.86 – 27.1 µg/kg , 1.16 – 18.3 µg/kg and 2.20 – 22.1 µg/kg , respectively. The average concentrations were 7.84 µg/kg for hexachlorobenzene , 6.93 µg/kg for HCHs , 5.53 µg/kg for DDTs , and 3.44 µg/kg for PCBs. The method and the analysis results can be used to evaluate the accumulation level and cumulative exposure level of 16 target compounds for fetal in mother's body.

Keywords Infant hair; Chlorinated persistent organic pollutants; Gas chromatography–high resolution mass spectrometry; Cumulative exposure

(Received 21 August 2014; accepted 9 October 2012)

This work was supported by the Key Projects in the National Science & Technology Pillar Program (No. 2011BAE06B09-04)