

基质固相分散-气相色谱串联质谱法测定 孕妇血清中 22 种持久性有机污染物

赵鹏¹ 施家威^{* 2} 李继革² 徐奋奋¹ 龚文杰³ 裘立晓¹

¹(宁波市江北区疾病预防控制中心,宁波 315020)

²(浙江省微量有毒化学物健康风险评估技术研究重点实验室,宁波市疾病预防控制中心,宁波 315010)

³(慈溪市疾病预防控制中心,宁波 315300)

摘要 建立了基质固相分散技术-气相色谱串联质谱法(MSPD-GC-QQQ-MS/MS)同时测定孕妇血清中 22 种持久性有机污染物(艾氏剂、狄氏剂、七氯、灭蚁灵、六六六、多氯联苯和滴滴涕)的方法。血清样品与 C₁₈ 吸附剂混合净化,正己烷溶液洗脱,GC-QQQ-MS/MS 测定。采用 Agilent J&W DB-35ms(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)分离,正电子离子源(EI+)模式电离,多反应监测模式(MRM)下进行测定,外标法定量。结果表明,在 1.0~1000.0 ng/mL 的范围内,22 种持久性有机污染物的相关系数均大于 0.99;在 2.0 和 20.0 ng/mL 的添加水平下,所有持久性有机污染物回收率均在 75%~115% 之间,方法定量限均 ≤ 0.15 ng/mL。在比较基质固相分散(MSPD)、液液萃取(LLE)和固相萃取(SPE)提取和净化实际加标血清样品时,MSPD 方法的结果中位数更接近真实值,且离散程度最小。本方法适用于人类血清中多种持久性有机物的定性和定量分析。

关键词 基质固相分散技术;气相色谱串联质谱;持久性有机污染物;血清

1 引言

持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)是一类半挥发性有机物质,它之所以被广泛关注是由于其具有高毒性、持久性、易于生物积累并可以长距离转移^[1]。早在 2005 年斯德哥尔摩公约中明确规定了首批消除的 12 类持久性有机污染物(艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、滴滴涕、七氯、氯丹、灭蚁灵、毒杀芬、六氯苯、多氯联苯、二噁英和呋喃),由于持久性有机污染物可以通过食物链最终累积于人体,并对神经系统、免疫系统以及生育系统造成损伤^[2]。因此,对持久性有机污染物的监测是一项长久且必要的工作。

目前,国际上监测人体中持久性有机污染物普遍以血清总脂(Total serum lipid, ng/g lipids)为计量单位。这是因为持久性有机污染物具有亲脂性,其含量与血清中的脂含量密切相关^[3]。另外,有学者在分析人体血液中有有机氯农药残留时,发现当使用体积基准(ng/mL)时,空腹与否对血清中有有机氯农药的水平是有影响的,因此使用血清总脂作为计量单位则使得结果更稳定,且更具可比性^[4]。

生物组织中持久性有机污染物的提取和净化方法有很多,目前比较常见的有超声破碎提取法^[5]、微波辅助提取法(MAE)^[6,7]、液液萃取法(LLE)^[8,9]、固相萃取法(SPE)^[10,11]等,其中基质固相分散提取法(MSPD)以其简便、高效、安全、价格低廉的特点被广泛用于持久性有机污染物的提取和净化中^[12~14],它直接利用基质固相分散技术去除待测样品中的潜在干扰物,所得洗脱液即可直接用于质谱分析。

本研究基于基质固相分散提取(MSPD)的原理,建立适合提取孕妇血清中 22 种持久性有机污染物的基质固相分散提取法,然后使用 GC-QQQ-MS/MS 对持久性有机污染物进行定性定量分析,从而为研究区域人群中持久性有机污染物的分布特点提供技术支持。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Agilent 7890A 气相色谱仪(Palo Alto, CA) 7000B 三重四极杆串联质谱仪(美国 Agilent 公司);固

2014-12-25 收稿; 2015-03-11 接受

本文系浙江省医药卫生科技计划(No. 2011RCA032)和宁波市社会发展科研项目(No. 2012C50030)资助

* E-mail: shijw_nbcde@hotmail.com

相萃取装置(美国 Agilent 公司); HGC-24 氮吹仪(天津恒奥公司); Milli-Q 纯水发生器(美国 Millipore 公司); 高速离心机(上海安亭公司)。

C_{18} 吸附剂(50 μm , 美国 Agilent 公司); 正己烷、甲醇和丙酮(色谱级, 美国 TEDIA 公司); ProElut Na_2SO_4 固相萃取柱(6 mL, 1000 mg, 美国 DIKMA 公司); 多氯联苯(PCB 28, PCB 30, PCB 52, PCB 73, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 155, PCB 180 和 PCB 204) 购于 Dr. Ehrenstorfer 公司 纯度大于 99%; 六六六(HCH- $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$)、艾氏剂(Aldrin)、狄氏剂(Dieldrin)、灭蚁灵(Mirex)、七氯(Heptachlor)、滴滴涕(*p, p'*-DDE; *p, p'*-DDD; *p, p'*-DDT) 均购于农业环境保护研究所(100 mg/L, 中国天津)。

2.2 标准溶液配制

准确称取 11 种多氯联苯标准品各 1.0 mg 于 10 mL 棕色容量瓶中, 用正己烷溶解并定容, 配成浓度为 100 mg/L 的标准储备液, 于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 密封保存。分别吸取 22 种持久性有机污染物各 50 μL 于 5.0 mL 棕色容量瓶中, 正己烷定容, 配制成混和标准储备溶液, 于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 密封保存, 待用。

2.3 色谱条件和质谱条件

色谱: Agilent J&W DB-35ms 色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm) 程序升温: 初始温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min, 然后以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $180\text{ }^\circ\text{C}$, 再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 5 min; 进样口温度: $260\text{ }^\circ\text{C}$, 进样口压力: 195.39 kPa (氮气, 99.999%), 恒压模式, 采用不分流模式, 加标血清样品色谱图及某孕妇血清样品图谱见图 1。

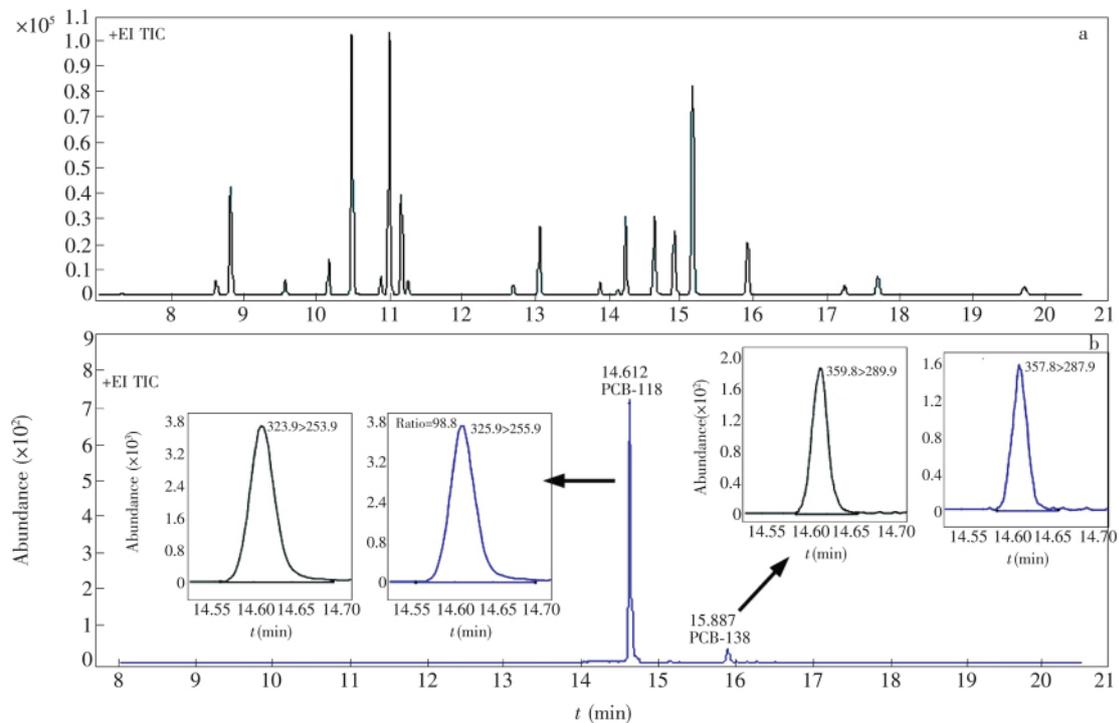


图 1 22 种持久性有机污染物混合标准溶液(20 ng/mL)的总离子流图(a)和某孕妇血清样品(b)定量离子 MRM 图谱

Fig. 1 MRM chromatograms of mixed standard of 22 persistent organic pollutants (POPs) (20 ng/mL) (a) and one pregnant woman's serum sample (b)

质谱: 正电子离子源扫描方式; 多反应监测(MRM)模式; 调节参数使目标物分析条件最优化: 电子电离源(EI) 能量: 70 eV; 离子源温度: $230\text{ }^\circ\text{C}$; 色谱-质谱接口温度: $280\text{ }^\circ\text{C}$; 四级杆温度: $170\text{ }^\circ\text{C}$; 碰撞气流速: $1.5\text{ mL}/\text{min}$, 其它质谱分析参数见表 1。

2.4 样品处理

血液样本采自 2013 年 8 月~12 月待产孕妇, 血液静置 1 h 后, $7000\text{ r}/\text{min}$ 高速离心 5 min, 收集上

表1 22种持久性有机污染物的色谱质谱参数、化学物质登记号和辛醇-水分配系数

Table 1 GC-MS/MS parameters, CAS number and $\lg K_{ow}$ of 22 POPs

分析物 Compound	保留时间 R_T (min)	通道1* Transition 1 (m/z)	碰撞能量 Collision energy (eV)	通道2 Transition 2 (m/z)	碰撞能量 Collision energy (eV)	CAS No.	$\lg K_{ow}$
α -HCH	8.608	181.0/145.0	12	181.0/109.0	30	319-84-6	4.26
PCB-30	8.808	255.6/186.0	20	257.6/186.0	20	35693-92-6	5.69
β -HCH	9.559	181.0/145.0	12	181.0/109.0	30	319-85-7	4.26
γ -HCH	10.161	181.0/145.0	12	181.0/109.0	30	319-86-8	4.26
Heptachlor	10.461	271.6/236.8	20	273.6/236.8	20	76-44-8	5.86
PCB-28	10.477	256.0/186.0	26	258.0/186.0	26	7012-37-5	5.69
ϵ -HCH	10.874	181.0/145.0	12	181.0/109.0	30	6108-10-7	4.26
PCB-73	10.986	289.9/220.0	28	291.9/222.0	28	35693-99-3	6.34
PCB-52	11.153	289.9/220.0	28	291.9/222.0	28	74338-23-1	6.34
Aldrin	11.244	263.0/193.0	30	263.0/191.0	30	309-00-2	6.75
PCB-155	12.689	289.9/220.0	28	291.9/222.0	28	33979-03-2	7.62
PCB-101	13.052	323.9/253.9	28	325.9/255.9	28	37680-73-2	6.98
<i>p</i> - p' -DDE	13.877	235.0/165.0	20	235.0/199.0	20	72-55-9	6.0
Dieldrin	14.123	263.0/193.0	30	263.0/191.0	30	60-57-1	5.45
<i>p</i> - p' -DDD	14.229	235.0/165.0	20	235.0/199.0	20	72-54-8	5.87
PCB-118	14.622	323.9/253.9	28	325.9/255.9	28	31508-00-6	6.98
PCB-153	14.894	359.8/289.9	28	357.8/287.9	28	35065-27-1	7.62
<i>p</i> - p' -DDT	15.149	235.0/165.0	20	235.0/199.0	20	50-29-3	6.79
PCB-138	15.900	359.8/289.9	28	357.8/287.9	28	35065-28-2	7.62
PCB-204	17.229	357.8/287.9	28	359.8/289.9	28	74472-52-9	8.91
PCB-180	17.688	393.8/323.9	30	395.8/325.9	30	35065-29-3	8.27
Mirex	19.696	272.0/237.0	20	271.9/116.9	40	2385-85-5	7.01

* 定量离子 (Quantitative ion); PCB: Polychlorinated biphenyl; HCH: Hexachlorocyclohexane; DDT: Dichlorodiphenyltrichloroethane; DDE: Dichlorodiphenyldichloroethylene; DDD: Dichlorodiphenyldichloroethane.

层血清,于-20℃保存待测。

称取1.0g C_{18} 吸附剂置于玻璃研钵中,加入0.5mL 甲醇碾磨、活化 C_{18} 吸附剂。然后吸取0.5mL 血清样品于研钵中,用玻璃棒将血清与活化的 C_{18} 吸附剂碾磨混合均匀,并将得到的匀质物填入空柱,使用6mL 5% 丙酮-水溶液清洗并抽干,之后将 ProElut Na_2SO_4 固相萃取柱与上述自制小柱连接,最后用4mL 正己烷将目标化合物洗脱,洗脱液在50℃条件下,氮气吹干,使用200 μ L 正己烷溶解残留物,待测。

2.5 血清总脂的计算

血清总脂(TSL)一般可由甘油三酯(Tg)和胆固醇(TC)计算获得^[4]:

$$TSL (g/L) = 2.27 \times TC + Tg + 0.623$$

式中,TC代表游离胆固醇,其分子量为386g/mol。

3 结果与讨论

3.1 提取和净化条件选择

目前,国际上常用的提取和净化持久性有机污染物的吸附剂为 C_{18} 、佛罗里硅土和中性氧化铝。本研究中22种持久性有机污染物的辛醇-水分配系数($\lg K_{ow}$) (表1)均大于4,属于非极性化合物^[15],而 C_{18} 吸附剂主要官能团是十八烷基,其主要作用力是非极性,第二作用力是极性、阳离子交换^[15],因此选择 C_{18} 材料作为本研究的吸附剂材料。在固相萃取(SPE)中,一般认为对 C_{18} 吸附剂的活化是必要的步骤,此过程使目标提取物与吸附剂表明更加紧密接触,易于发生分子间作用力。但在基质固相分散提取法中则往往被忽略^[13,16]。因此,实验中分别采用活化的 C_{18} 吸附剂和未活化的 C_{18} 吸附剂对同一血清样品进行提取和净化。结果表明,活化的 C_{18} 吸附剂对血清样品中保留时间(R_T)在6~13min间杂质的吸附能力更强,进一步减少杂质干扰,见图2。

3.2 质谱条件优化

本方法选择多反应监测(MRM)模式下的两对离子对各目标化合物进行定性分析,选择其中一对进行定量分析。为了获得最佳的质谱条件保证对分析物定量和定性的准确性,对待测物的前级离子、产物离子、碰撞能量等一系列质谱参数进行优化。首先采用全扫描(Full scan)方式获取待测物的前级离子,之后采用产物离子扫描方式(Product scan)通过优化碰撞能量获得产物离子,最后采用多反应监测模式(MRM)对待测物进行定性和定量分析。经过方法优化可以得到较为理想质谱条件和分离效果,表1列举了22种目标物的质谱条件,图1a为加标量为20 ng/mL的MRM模式下总离子流图(TIC)。

3.3 线性关系和方法定量限

分别配制含22种持久性有机物污染物1.0、5.0、20.0、100.0和1000.0 ng/mL的混合标准溶液,采用2.3节的条件进行GC-QQQ-MS/MS分析,以各持久性有机污染物的质量浓度(ng/mL)为横坐标(x),定量离子的色谱峰面积为纵坐标(y)绘制基质校正标准曲线。结果显示,22种持久性有机污染物在1.0~1000.0 ng/mL范围内线性关系良好,且相关系数均大于0.99。

将不同体积的混合标准溶液加入到空白血清样品中,按照已经建立的样品前处理方法和仪器条件对其进行分析,计算定量特征碎片离子色谱峰的信噪比(S/N),确定各持久性有机污染物的定量限(LOQ)。结果表明,22种持久性有机污染物的LOQ \leq 0.15 ng/mL,见表2。

表2 22种持久性有机污染物线性关系以及方法回收率和定量限

Table 2 Correlation coefficients of analytes, and recoveries and LOD of the method

化合物 Compound	添加浓度 Added level				定量限 ^{**} LOQ (ng/mL)	线性关系 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (%)
	2 ng/mL		20 ng/mL				
	回收率 Recovery (%)	相对偏差 RSD [*] (%)	回收率 Recovery (%)	相对偏差 RSD [*] (%)			
Aldrin	78.4	8.6	84.2	8.4	0.13	$y = 8.19x - 1.44$	0.9990
Dieldrin	97.9	8.2	86.3	7.4	0.15	$y = 0.22x + 0.03$	0.9921
Heptachlor	76.1	6.4	96.3	4.7	0.03	$y = 31.76x + 12.12$	0.9992
Mirex	86.3	9.4	88.2	5.7	0.13	$y = 21.19x + 2.74$	0.9947
<i>p p'</i> -DDD	114.1	11.9	96.6	6.2	0.08	$y = 13.14x - 2.35$	0.9972
<i>p p'</i> -DDE	87.0	5.5	86.1	5.9	0.12	$y = 1.84x + 0.31$	0.9965
<i>p p'</i> -DDT	101.3	6.3	76.1	7.2	0.05	$y = 19.39x + 6.79$	0.9991
α -HCH	84.6	10.1	85.2	8.7	0.12	$y = 11.26x + 5.21$	0.9987
β -HCH	78.4	10.5	83.5	8.4	0.11	$y = 8.64x + 2.44$	0.9979
γ -HCH	82.5	10.2	103.8	5.7	0.09	$y = 45.79x - 2.65$	0.9965
ϵ -HCH	89.3	12.4	96.2	10.2	0.12	$y = 4.74x + 3.35$	0.9976
PCB-28	92.3	7.5	94.3	6.8	0.04	$y = 166.02x - 51.17$	0.9992
PCB-30	84.9	5.0	92.7	6.6	0.05	$y = 105.84x - 23.70$	0.9991
PCB-52	111.7	12.6	96.3	9.4	0.07	$y = 61.96x - 2.56$	0.9991
PCB-73	108.2	8.2	96.6	4.3	0.02	$y = 207.43x + 26.19$	0.9993
PCB-101	92.4	10.5	96.4	8.8	0.06	$y = 33.30x + 4.97$	0.9986

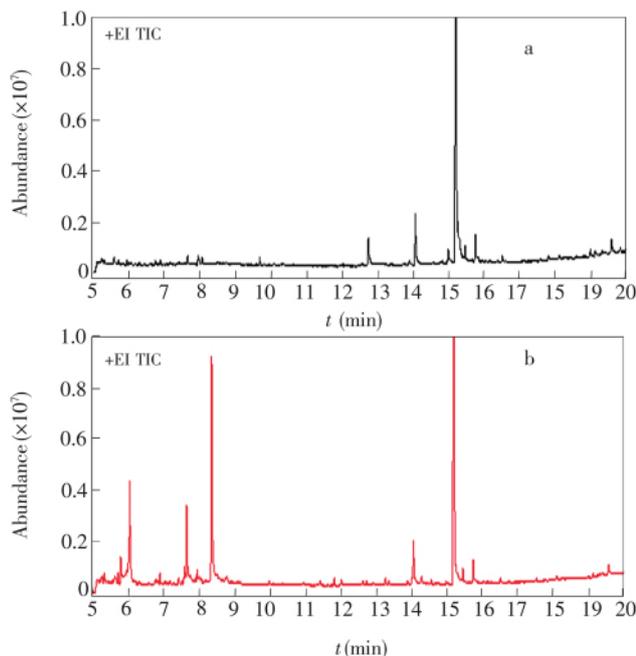


图2 活化后(a)和未活化(b)的C₁₈吸附剂净化后的血清色谱图

Fig. 2 Chromatograms of human serum of activated (a) and inactivated (b) purified by C₁₈ adsorbent

续表 2(Continued to Table 2)

化合物 Compound	添加浓度 Added level				定量限 ^{**} LOQ (ng/mL)	线性关系 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient (%)
	2 ng/mL		20 ng/mL				
	回收率 Recovery (%)	相对偏差 RSD [*] (%)	回收率 Recovery (%)	相对偏差 RSD [*] (%)			
PCB-118	87.5	10.2	92.4	7.3	0.09	$y = 39.75x - 3.64$	0.9987
PCB-138	84.2	10.1	89.3	7.7	0.09	$y = 37.39x + 5.99$	0.9981
PCB-153	92.8	9.5	77.5	4.7	0.06	$y = 46.36x + 3.12$	0.9985
PCB-155	108.3	5.5	99.3	3.9	0.12	$y = 9.83x - 1.17$	0.9982
PCB-180	91.9	12.8	94.8	7.3	0.10	$y = 29.04x + 4.36$	0.9995
PCB-204	87.3	11.3	89.6	7.6	0.12	$y = 22.66x - 6.52$	0.9942

* $n = 7$, * * $S/N = 10$.

3.4 MSPD , LLE 和 SPE 方法应用的比较

为了比较 MSPD、LLE 和 SPE 3 种方法在检测血清中持久性有机污染物的应用, 分别采用本研究建立的基质固相分散(MSPD) -气相色谱串联质谱法、Yao 等^[17]建立的液-液萃取-气相色谱串联质谱法和 Bergonzi 等^[10]建立的固相萃取(SPE) -气相色谱串联质谱法开展加标回收率实验和精密度实验。以实际血清样本中所添加上述 11 种多氯联苯为例, 经计算加标 Σ PCBs(ng/mg lipid) 的真实值为 3.482 ng/mg lipid。通过比较 3 种方法计算所获得的中位数, 本方法所得数值与真实值最接近, 且数据离散程度最小。图 3 显示 3 种方法测得加标样品中 Σ PCBs(ng/mg lipid) 均小于真实值, 另外, 加标回收和精密度的实验结果显示。本方法和 Bergonzi 等^[10]采用的方法测得的 22 种持久性有机污染物回收率分别为 76.1% ~ 114.1% 和 74.3% ~ 122.2%, 精密度分别为 4.3% ~ 12.6% 和 5.1% ~ 17.6%, Yao 等^[17]采用的方法(液-液萃取-气相色谱串联质谱法) 运用于加标血清检测时部分多氯联苯和六六六单体回收率几乎为零。综上所述, 本方法与上述液液萃取和固相萃取相比, 克服了冗长的耗时和大量试剂的耗费, 并且通过破坏复杂生物样本结构, 增加生物样本与吸附材料的接触表面积, 促使固相吸附材料与生物样本产生相互作用力, 从而实现目标化合物的高效提取和分离^[13]。

3.5 实际样品分析

对 38 份孕妇血清样品进行分析, 每份样品平行测定 3 次, 其中艾氏剂、狄氏剂、灭蚊灵和滴滴涕在此次检测中均未检出(见表 3)。32 份孕妇血清样品中检出有 β -HCH 或 PCBs 单体, 其中 β -HCH 平均浓度为 474 ng/g lipid, 低于 Masuda 等^[18]在日本调查的结果(564 ng/g lipid); 而 Σ PCBs 的平均浓度为 118 ng/g lipid, 低于 Voorspoels 等^[19]在比利时的调查结果(237 ng/g lipid), 但高于 Tan 等^[2]在新加坡的调查结果(29 ng/g lipid)。

表 3 38 份孕妇血清样品中总脂含量(g/L) 以及持久性有机污染物检出情况($\bar{X} \pm SD$, $n = 3$)

Table 3 Total serum lipid (TSL) levels (g/L) of 38 pregnant women and the contents of persistent organic pollutants in these samples ($\bar{X} \pm SD$, $n = 3$)

样品 Samples	胆固醇 Total cholesterol (g/L)	甘油三酯 Triglyceride (g/L)	血清总脂 Total serum lipid (g/L)	Σ PCBs (ng/g lipid)	β -HCH (ng/g lipid)
1	1.930	1.259	6.262	106 \pm 7	ND
2	1.937	1.297	6.318	97 \pm 5	ND
3	2.015	1.246	6.442	ND	ND
4	1.961	1.189	6.262	ND	496 \pm 26

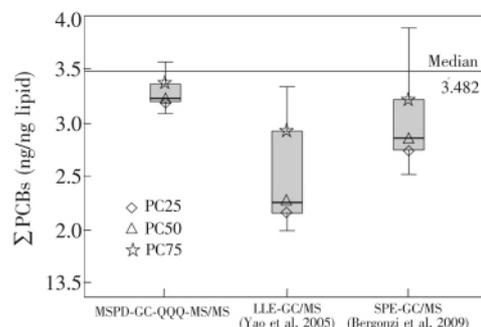


图 3 采用 3 种检测方法计算所得 Σ PCBs(ng/mg lipid, $n = 5$) 的分布情况

Fig. 3 Distribution of Σ PCBs mean concentrations (ng/mg lipid, $n = 5$) with the three methods

每个箱图中三角形代表各自的中位数, 箱体上下两端代表 25% 和 75% 百分位数, 直线标注为真实值。

Each box shows the median as a triangle, the 25th and 75th percentiles as a box. The straight line marks the actual concentration.

续表 3(Continued to Table 3)

样品 Samples	胆固醇 Total cholesterol (g/L)	甘油三酯 Triglyceride (g/L)	血清总脂 Total serum lipid (g/L)	Σ PCBs (ng/g lipid)	β -HCH (ng/g lipid)
5	1.852	1.093	5.920	147 \pm 6	574 \pm 33
6	2.285	1.623	7.434	95 \pm 8	245 \pm 17
7	2.026	1.342	6.565	ND	488 \pm 16
8	2.204	1.604	7.230	71 \pm 4	ND
9	2.038	1.208	6.457	ND	ND
10	1.937	1.272	6.273	104 \pm 4	ND
11	2.224	1.540	7.210	ND	399 \pm 16
12	2.177	1.387	6.952	ND	541 \pm 23
13	1.891	1.054	5.970	123 \pm 11	ND
14	1.841	0.990	5.792	138 \pm 10	ND
15	1.930	1.157	6.160	107 \pm 7	621 \pm 20
16	2.057	1.272	6.565	ND	428 \pm 17
17	1.976	1.233	6.342	ND	ND
18	2.196	1.355	6.964	107 \pm 8	ND
19	1.814	0.786	5.526	182 \pm 8	ND
20	1.984	1.131	6.257	ND	ND
21	2.309	1.604	7.467	98 \pm 4	ND
22	2.057	1.348	6.378	132 \pm 6	ND
23	1.976	1.195	6.304	115 \pm 6	ND
24	1.891	1.003	5.793	126 \pm 5	ND
25	2.022	1.240	6.411	125	ND
26	2.328	1.719	7.778	113	ND
27	1.918	1.029	6.006	ND	ND
28	2.401	1.943	8.017	92	ND
29	2.123	1.412	6.854	104	ND
30	1.845	0.927	5.585	147	ND
31	2.282	1.674	7.476	95	ND
32	1.879	0.901	5.678	111	ND
33	1.814	0.920	5.528	107	ND
34	2.189	1.463	7.055	119	ND
35	2.293	1.655	7.483	144	ND
36	1.976	1.189	5.906	157	ND
37	2.069	1.284	6.604	120	ND
38	2.224	1.514	7.185	ND	ND

注: ND, 低于方法定量限。

Note: ND, Not detected.

References

- de Boer J. *Anal. Lett.*, **2012**, 45(5-6): 485 – 494
- Tan J, Loganath A, Chong Y S, Obbard J P. *Toxico. Enviro. Chem.*, **2008**, 90(5): 837 – 859
- Haddad S, Poulin P, Krishnan K. *Chemosphere*, **2000**, 40(8): 839 – 843
- Phillips D L, Pirke J L, Burse V W, Bernert Jr J T, Omar Henderson L, Needham L L. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **1989**, 18(4): 495 – 500
- Jacobs M N, Covaci A, Gheorghe A, Schepens P. *J. Agric. Food Chem.*, **2004**, 52(6): 1780 – 1788
- Wang P, Zhang Q, Wang Y, Wang T, Li X. *Anal. Chim. Acta*, **2010**, 663(1): 43 – 48
- Tapie N, Budzinski H, Le Ménach K. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, 391(6): 2169 – 2177
- Pan M, Ma X D, Song S L, Zhang J X, Liu C, Guo X C. *Anal. Lett.*, **2014**, 47(13): 2173 – 2182
- SONG Shu-Ling, HU Xiao-Jian, QI Peng, LI Song, TONG Ling, TIAN Qin, MA Xiao-Dong. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2015**, 43(1): 49 – 54
- 宋淑玲, 胡小健, 祁鹏, 李松, 佟玲, 田芹, 马晓东. *分析化学*, **2015**, 43(1): 49 – 54

- 10 Bergonzi R , De Palma G , Tomasi C , Ricossa M C , Apostoli P. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* , **2009** , 82(10) : 1241 – 1247
- 11 Orta-García S , Pérez-Vázquez F , González-Vega C , Varela-Silva J A , Hernández-González L , Pérez-Maldonado I. *Sci. Total Environ.* , **2014** , 472: 496 ~ 501. doi: 10.1016/j.scitotenv. **2013**. 11.059
- 12 Labadie P , Alliot F , Bourges C , Desportes A , Chevreuil M. *Anal. Chim. Acta* , **2010** , 675(2) : 97 – 105
- 13 Barker S A. *J. Biochem. Bioph. Meth.* , **2007** , 70(2) : 151 – 162
- 14 Fidalgo-Used N , Blanco-González E , Sanz-Medel A. *Anal. Chim. Acta* , **2007** , 590(1) : 1 – 16
- 15 CHEN Xiao-Hua. *Technology and Application of Solid Phase Extraction*. Beijing: Science Press , **2010**: 253
陈小华. 固相萃取技术与应用. 北京: 科学出版社 , **2010**: 253
- 16 Silva M G D , Aquino A , Dorea H S , Navickiene S. *Talanta* , **2008** , 76(3) : 680 – 684
- 17 Yao Z , Zhang Y , Jiang G. *Bull. Environ. Contam. Tox.* , **2005** , 74(1) : 155 – 161
- 18 Masuda Y , Haraguchi K , Kono S , Tsuji H , Papke O. *Chemosphere* , **2005** , 58(3) : 329 – 344
- 19 Voorspoels S , Covaci A , Maervoet J , Schepens P. B. *Environ. Contam. Tox.* , **2002** , 69(1) : 22 – 29

Determination of 22 Kinds of Persistent Organic Pollutants in Serum of Pregnant Women by Matrix Solid Phase Dispersion Procedure and Gas Chromatography Coupled to Triple Quadrupole Mass Spectrometry

ZHAO Peng¹ , SHI Jia-Wei^{* 2} , LI Ji-Ge² , XU Fen-Fen¹ , GONG Wen-Jie³ , QIU Li-Xiao¹

¹(Jiangbei Center for Disease Control and Prevention , Ningbo 315020 , China)

²(Key Laboratory of Health Risk Appraisal for Trace Toxic Chemicals of Zhejiang Province , Ningbo Municipal Center for Disease Control and Prevention , Ningbo 315010 , China)

³(Cixi Center for Disease Control and Prevention , Ningbo 315020 , China)

Abstract A method was developed for the simultaneous determination of 22 kinds of persistent organic pollutants (POPs) (Aldrin , Dieldrin , Mirex , HCHs , DDTs and PCBs) in serum of pregnant women by matrix solid phase dispersion procedure and gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry (MSPD-GC-QQQ-MS/MS) . The serum samples were blended with C₁₈ adsorbent and eluted by n-hexane. Agilent DB-35MS column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) was used to separate 22 kinds of POPs with high sensitivity and satisfactory resolution. The identification and quantification were achieved by using electron ionization in positive ion mode (EI +) with multiple reaction monitoring (MRM) . The results showed that matrix-matched calibration curves with good correlation coefficients (R² > 0.99) were obtained in the concentration range of 1.0 – 1000.0 ng/mL. The recoveries of the spiked samples at 2.0 ng/mL and 20.0 ng/mL were in the range of 75% to 115% with the RSD lower than 13%. The limits of quantification (LOQ) for 22 kinds of POPs were ≤ 0.15 ng/mL. Liquid-liquid extraction (LLE) and solid phase extraction (SPE) were used to compare with the MSPD method by spiked serum and the efficiency of the methods mentioned above was evaluated by determining the concentration of POPs (ng/mg lipid) . Median value obtained by MSPD method was the closest to actual concentration , and the dispersion of all data was minimal. The method was successfully applied to the simultaneous determination of POPs for quantification and confirmation in human serum.

Keywords Matrix solid phase dispersion; Gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry; Persistent organic pollutants; Serum

(Received 25 December 2014; accepted 11 March 2015)