

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2017.06.012

文章编号:2095-6002(2017)06-0077-08

引用格式:许志彬,贺丽苹,李巧琪,等.气相色谱-四极杆飞行时间质谱法同时测定水产品中19种多氯联苯[J].食品科学技术学报,2017,35(6):77-84.



XU Zhibin, HE Liping, LI Qiaqi, et al. Simultaneous determination of 19 kinds of polychlorinated biphenyls in aquatic products by gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Food Science and Technology, 2017,35(6):77-84.

气相色谱-四极杆飞行时间质谱法同时测定水产品中19种多氯联苯

许志彬^{1,2,3}, 贺丽苹², 李巧琪^{1,3}, 冯会敏^{1,3},
陈壮耀^{1,3}, 曾令浩^{1,3}, 郭新东^{1,3}

(1. 广州检验检测认证集团有限公司 国家加工食品质量检验中心(广东), 广东 广州 511447;
2. 华南农业大学 食品学院, 广东 广州 510642; 3. 广州质量监督检测研究院, 广东 广州 511447)

摘要:建立同时测定水产品中19种多氯联苯的气相色谱-四级杆飞行时间质谱法。样品采用丙酮和石油醚混合溶液为提取溶剂,利用分散高速匀质法提取19种多氯联苯,提取液用浓硫酸和层析柱进行双重净化,正己烷洗脱,经气相毛细管柱(HP-5MS)分离,以1.5 mL/min流速的氦气作为载气,电子轰击离子源电离,用TOF/MS全扫描模式采集数据,以保留时间和离子精确质量数定性,外标法定量,建立了水产品中19种多氯联苯同时测定的方法。结果显示19种多氯联苯在5.0~500.0 $\mu\text{g/L}$ 线性良好,相关系数大于0.998 6,方法检出限(LOD, $S/N=3$)介于0.12~1.07 $\mu\text{g/kg}$,方法定量限(LOQ, $S/N=10$)介于0.40~3.57 $\mu\text{g/kg}$ 。在5.0,10.0,20.0 $\mu\text{g/kg}$ 3种加标水平下,19种多氯联苯的平均回收率介于79.6%~103.4%,日内相对标准偏差介于2.2%~9.6%;在20.0,100.0,200.0 $\mu\text{g/kg}$ 3种加标水平下,19种多氯联苯的平均回收率介于77.4%~104.6%,日间相对标准偏差介于2.7%~9.8%。结果表明,建立的检测方法准确、灵敏、可靠,可用于水产品中19种多氯联苯的监督检测。

关键词:气相色谱-四级杆飞行时间质谱法;水产品;多氯联苯;同时测定

中图分类号: TS254.7; TS207.3

文献标志码: A

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)又称氯化联苯,是以联苯为原料,在高温条件下,利用金属催化剂的作用,氯化生成的氯代芳烃。多氯联苯有广泛用途,常用作热载体、绝缘油和润滑油等,也可作为添加剂添加到工业产品中,如陶釉、树脂、结合剂、防火剂、染料分散剂、农药增效剂、橡胶、涂料、复写纸等。开放源使用的多氯联苯基本都进入环境,封闭使用的多氯联苯也有部分进入到环境里^[1-2]。PCBs结构极为稳定,具有高度耐酸碱和抗氧化性,是一种持久性的有机污染物,具有一定的危害性,能通过

皮肤、呼吸道或消化道而被人体吸收,并在人体组织中富集,严重时危及人的健康和生命安全^[3]。

多氯联苯广泛存在于水体环境中^[4-9],通过水产生物体内富集、食物链累积放大,最终对人体健康造成危害。因此,对水产品中多氯联苯的监控检测具有重要的现实意义。目前,水产品中多氯联苯的检测方法主要有气相色谱法^[10-12]、气相色谱-质谱法^[13-14]、气相色谱-串联质谱法^[15-16],而采用气相色谱-四极杆飞行时间质谱法尚未报道。我国产品质量监督检测机构对水产品中19种指示性多氯联

苯残留检测,是依据国标法中的气相色谱-质谱法^[17],该法条件苛刻,前处理极其繁杂,前处理需时 4 d,试剂消耗量大,实验耗材多,因此,建立一种快速测定水产中指示性多氯联苯的方法具有重要的现实意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

水产品购自广州市菜市场及超市。

石油醚、丙酮、无水硫酸钠、硫酸、硅胶、弗罗里硅土(均为分析纯),广州试剂厂;正己烷(色谱纯),美国 Fisher 公司;层析柱 20 cm × 2 cm;PCBs (PCB18、PCB28、PCB33、PCB44、PCB52、PCB70、PCB101、PCB105、PCB118、PCB128、PCB138、PCB153、PCB170、PCB180、PCB187、PCB194、PCB195、PCB199、PCB206)标准物质(含量≥99%),上海甄准生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

7890B 型气相色谱仪、7890B-7200B 型气相色谱-四极杆-飞行时间质谱仪,安捷伦科技公司(美国);D3024R 型冷冻高速台式离心机,Scilogex 公司;FJ-200 型高速分散均质机,上海标本模型厂;MS3 型 basic 漩涡混合器,德国 IKA 公司;HR7629/90 型搅拌机,飞利浦(Philips)公司;ME204E 型电子天平,瑞士梅特勒-托利多公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

样品制备:取不少于 100 g 可食部分的样品用搅拌机打碎,存放在-18℃的冰箱里。

样品提取:准确称取样品 5.0 g 于 100 mL 带塞离心管中,分别加入无水硫酸钠 10 g,丙酮-石油醚(体积比 1:3)混合液 40 mL,以 10 000 r/min 高速分散萃取 2 min,提取液在 4 000 r/min 的转速下离心 5 min,将上清液全部转移到另一 100 mL 带塞离心管中。加入浓硫酸 8 mL,涡旋震荡 30 s,静置分层,弃酸层,重复净化 1 次。氮吹,将提取液浓缩到约 2 mL。

样品净化:在层析柱底端用玻璃棉封堵后从底端到顶端依次填入 1 cm 无水硫酸钠、5 cm 弗罗里硅土、5 cm 硅胶、1 cm 无水硫酸钠,然后用 10 mL 丙酮预淋洗,将提取液转移到柱上,过柱,用 40 mL 正己烷分 2 次洗脱。洗脱液浓缩到 1 mL,供 GC-QTOF 分析。

1.3.2 标准溶液的配制

19 种 PCBs 混合标准贮备液:精确地称取各种 PCBs 标准物质,用正己烷溶解、合并、稀释,配制成 19 种 PCBs 质量浓度均为 1 000 μg/L 的混合标准贮备液。

将 19 种 PCBs 混合标准贮备液用正己烷进行稀释,配制成 19 种 PCBs 质量浓度分别均为 5.0、10.0、20.0、100.0、200.0、500.0 μg/L 的混合标准溶液。

以上各标准溶液均置于 4℃冰箱冷藏避光保存,可保存 3 个月,过期需要重新配制标准溶液。

1.3.3 气相色谱条件

色谱柱,HP-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm);程序升温,初始温度 100℃,5℃/min 升到 250℃,20℃/min 升到 290℃;载气氮气;载气流量 1.5 mL/min;进样口温度 270℃;进样模式,不分流;进样体积 1.0 μL。

1.3.4 质谱条件

离子源,EI 离子源;离子化能量 70 eV;离子源温度 230℃;气质接口温度 275℃;溶剂延迟 10 min;工作模式,TOF/MS 全扫描模式;扫描范围 m/z 100~500 u;采集速率 5 spect/s。

1.3.5 精确质量数数据库的建立

采用 TOF/MS 全扫描模式对 19 种多氯联苯进行采集,利用工作站自动筛选功能筛选 3 种离子的精确质量数,同时结合保留时间的信息建立 TOF/MS 精确质量数的数据库,见表 1。

2 结果与分析

2.1 色谱检测结果

19 种多氯联苯的总离子流色谱图(100 μg/L)见图 1。

2.2 提取溶剂的选择

非极性溶剂正己烷和弱极性溶剂石油醚被认为是多氯联苯的良好提取溶剂,被广泛运用^[10-19]。实验采用加标质量比为 50 μg/kg 的小黄鱼为样本,考察了 2 种溶剂对样品中多氯联苯回收率的影响。实验表明,2 种提取溶剂提取效果相当,由于石油醚较正己烷廉价,因此,选择石油醚作为提取溶剂。

由于水产样品中水分含量高,单单采用石油醚来进行提取时,石油醚跟水产品样品相容性较差,对样品的穿透效果不佳,影响了提取效果。因而,为增强石油醚和水产样品之间的相容性,实验时引入了与石油醚和水均能互溶的中间溶剂丙酮,从而使水

表 1 19 种多氯联苯的保留时间和离子精确质量数

Tab.1 Retention time and exact mass numbers of 19 kinds of PCBs

名称	t/min	离子 1	离子 2	离子 3
PCB18	15.846	257.957 73	255.961 07	186.022 71
PCB28	17.742	257.957 73	255.961 07	186.022 71
PCB33	18.039	257.957 73	255.961 07	186.022 71
PCB52	19.070	291.919 15	289.921 91	219.984 15
PCB44	19.765	291.919 15	289.921 91	219.984 15
PCB70	21.340	291.919 15	289.921 91	219.984 15
PCBI01	22.287	325.879 67	323.882 54	253.944 56
PCBI18	24.560	325.879 67	323.882 54	253.944 56
PCBI53	25.193	359.840 07	361.837 52	289.902 09
PCBI05	25.442	325.879 67	323.882 54	253.944 56
PCBI38	26.268	359.840 07	361.837 52	289.902 09
PCBI87	26.790	393.801 32	395.798 66	323.863 74
PCBI28	27.171	359.840 07	361.837 52	289.902 09
PCBI80	28.643	393.801 32	395.798 66	323.863 74
PCBI70	29.579	393.801 32	395.798 66	323.863 74
PCBI99	29.833	427.762 41	429.759 28	357.825 83
PCBI95	31.083	427.762 41	429.759 28	357.825 83
PCBI94	32.001	427.762 41	429.759 28	357.825 83
PCB206	33.182	463.718 65	465.719 09	391.785 27

产样品更好地分散在提取溶液中,有效提高了提取效果。实验考察了丙酮-石油醚体积比在 1:1,1:2,1:3,1:4,1:5,1:7 时对加标质量比为 50 μg/kg 小黄鱼提取效果的影响。当丙酮-石油醚体积比为 1:3 时,PCBs 提取回收率达到 93.1%,提取效果最好。当体积在 1:3 以下时,由于丙酮所占比例较高,样品在经浓硫酸净化离心后发现,净化后下层溶液体积较大,导致部分 PCBs 溶解在下层溶液中,从而被舍弃,以致回收率降低。当体积比大于 1:3,特别是达到 1:5 和 1:7 时,由于石油醚所占含量过高,样品在高速分散匀质萃取的过程中有结团的现象,基质分散不均匀,不能达到有效分散效果,影响了 PCBs 目标物的提取,致使 PCBs 回收率逐渐降低。因此选择体积比 1:3 丙酮-石油醚溶剂作为提取溶剂。

2.3 不同提取方法的比较

采用加标质量比为 50 μg/kg 的小黄鱼为样本,对比了 1.3.1 前处理方法与国标法中气相色谱-质谱法前处理方法^[17]提取率的效果,平行测定 6 次。结果显示,使用本文前处理方法测定样本中 19 种多氯联苯的平均回收率为 86.7%~98.9%,相对标准偏差为 3.1%~8.7%;采用国标法测定样本中 19

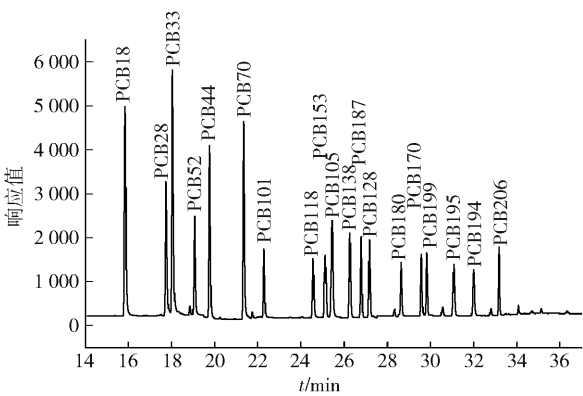


图 1 19 种多氯联苯总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of 19 kinds of PCBs

种多氯联苯的平均回收率为 78.9%~92.5%,相对标准偏差为 1.7%~3.2%。在符合方法精密度的前提下^[20],采用本文前处理方法提取回收率比国标法高,并且大大缩短前处理时间,试剂材料消耗量更少。

2.4 标准曲线和线性关系

19 种 PCBs 的线性范围、线性方程、相关系数结果见表 2。结果显示,19 种 PCBs 在质量浓度为 5.0~500.0 μg/L 内呈良好的线性关系,线性方程相关系数在 0.998 6~0.999 9。

表 2 19 种多氯联苯的线性方程、相关系数

Tab.2 Linear equations and correlation coefficients of 19 kinds of PCBs

目标物	线性范围/(μg·L ⁻¹)	线性方程	相关系数
PCB18	5.0~500.0	y=156.74x+220.72	0.999 7
PCB28	5.0~500.0	y=166.7x+13.308	0.999 9
PCB33	5.0~500.0	y=230.55x+208.57	0.999 6
PCB44	5.0~500.0	y=144.19x+112.04	0.999 8
PCB52	5.0~500.0	y=140.96x+155.39	0.999 9
PCB70	5.0~500.0	y=221.13x-43.449	0.999 9
PCBI01	5.0~500.0	y=191.71x+1113.7	0.998 6
PCBI05	5.0~500.0	y=104.46x-215.05	0.999 9
PCBI18	5.0~500.0	y=180.26x-656.45	0.999 6
PCBI28	5.0~500.0	y=105.41x-285.63	0.999 8
PCBI38	5.0~500.0	y=99.692x-171.35	0.999 8
PCBI53	5.0~500.0	y=179.74x-830.11	0.999 6
PCBI70	5.0~500.0	y=99.301x+342.38	0.999 9
PCBI80	5.0~500.0	y=113x-198.82	0.999 5
PCBI87	5.0~500.0	y=102.75x-203.4	0.999 6
PCBI94	5.0~500.0	y=47.95x-65.884	0.999 6
PCBI95	5.0~500.0	y=47.989x-18.92	0.999 6
PCBI99	5.0~500.0	y=109.68x+2 688.6	0.998 9
PCB206	5.0~500.0	y=39.765x+132.67	0.999 6

2.5 检出限及定量限

择鱼(小黄鱼)、虾(对虾)、蟹(大闸蟹)、贝(花甲)4种基质的空白样品,采用在空白基质中添加目标物的方法,样品经过前处理净化提取后,上机,根据信噪比 $S/N = 3$ 以及信噪比 $S/N = 10$,计算4种基质样品的方法检出限(LOD)以及方法定量限

(LOQ),结果见表3。从表3中可见,19种PCBs待测物的方法检出限(LOD)介于 $0.12 \sim 1.07 \mu\text{g/kg}$,方法定量限介于 $0.40 \sim 3.57 \mu\text{g/kg}$,与GB 2762对水产品中7种指示性多氯联苯的限量 $500 \mu\text{g/kg}$ 相比,方法定量限远远低于国标限量要求,表明方法灵敏,能满足检测监控要求。

表3 鱼、虾、蟹、贝4种基质中19种PCBs的检出限和定量限
Tab.3 Limits of detection and limits of quantification of 19 kinds of PCBs in 4 kinds of base materials including fish, shrimps, crabs, and shellfish $\mu\text{g/kg}$

目标物	鱼		虾		蟹		贝	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
PCB18	0.18	0.60	0.16	0.53	0.16	0.53	0.18	0.60
PCB28	0.26	0.87	0.29	0.97	0.27	0.90	0.24	0.80
PCB33	0.14	0.47	0.15	0.50	0.12	0.40	0.12	0.40
PCB44	0.19	0.63	0.17	0.57	0.20	0.67	0.19	0.63
PCB52	0.27	0.90	0.28	0.93	0.30	1.00	0.26	0.87
PCB70	0.18	0.60	0.16	0.53	0.15	0.50	0.18	0.60
PCB101	0.32	1.07	0.35	1.17	0.33	1.10	0.37	1.23
PCB105	0.30	1.00	0.26	0.87	0.32	1.07	0.29	0.97
PCB118	0.36	1.20	0.36	1.20	0.33	1.10	0.35	1.17
PCB128	0.29	0.97	0.27	0.90	0.24	0.80	0.30	1.00
PCB138	0.30	1.00	0.28	0.93	0.31	1.03	0.31	1.03
PCB153	0.35	1.17	0.34	1.13	0.31	1.03	0.33	1.10
PCB170	0.32	1.07	0.33	1.10	0.33	1.10	0.34	1.13
PCB180	0.36	1.20	0.31	1.03	0.34	1.13	0.36	1.20
PCB187	0.34	1.13	0.35	1.17	0.31	1.03	0.33	1.10
PCB194	0.96	3.20	0.93	3.10	0.99	3.30	1.04	3.45
PCB195	0.98	3.27	1.01	3.37	0.97	3.23	0.95	3.17
PCB199	0.95	3.17	0.97	3.23	1.02	3.40	0.92	3.07
PCB206	1.00	3.33	0.97	3.23	0.94	3.13	1.07	3.57

2.6 基质效应

实验根据Mauszewski等^[21]建立的基质效应确认法,选择鱼(小黄鱼)、虾(对虾)、蟹(大闸蟹)、贝(花甲)4种基质的空白样品,配制了与纯溶剂标准溶液浓度匹配的基质校准工作液,分别绘制标准曲线,计算基质校准曲线与标准曲线的斜率比值,4种不同水产品基质的基质效应值为 $1.06 \sim 1.26$,均存在基质增强效应现象。故将本研究建立的方法运用到日常水产品中19种多氯联苯的定量检测中,需使用空白基质匹配标准曲线来进行校正,以减小在定量过程产生的误差。

2.7 回收试验

采用空白小黄鱼样品进行加标回收试验,分别采用3个质量比水平进行加标,使样品中19种PCBs的加标质量比达到 $5.0, 10.0, 20.0 \mu\text{g/kg}$,按本文建立的方法平行测定6次,采用基质校准曲线计算其日内回收率并计算相对标准偏差;再分别采用3个质量比的加标水平,使样品中的19种PCBs的加标质量比达到 $20.0, 100.0, 200.0 \mu\text{g/kg}$,按本方法平行测定6次,连续3d进行试验,采用基质校准曲线计算其日间回收率和相对标准偏差,结果见表4。

表 4 回收试验结果
Tab.4 Results of recover test

目标物	加标量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/%	日内 RSD/%	加标量/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	回收率/%	日间 RSD/%
PCB18	5.0	93.6	3.3	20.0	94.3	2.9
	10.0	92.3	4.6	100.0	92.8	5.1
	20.0	95.2	2.7	200.0	91.6	3.6
PCB28	5.0	87.6	3.6	20.0	90.3	3.8
	10.0	93.4	5.1	100.0	92.3	3.2
	20.0	90.6	4.2	200.0	88.9	5.2
PCB33	5.0	94.5	5.3	20.0	95.9	2.6
	10.0	91.7	3.9	100.0	92.7	4.4
	20.0	97.6	2.2	200.0	94.8	3.9
PCB44	5.0	92.7	4.9	20.0	92.7	3.6
	10.0	93.6	7.0	100.0	90.6	6.3
	20.0	94.0	3.5	200.0	93.5	4.9
PCB52	5.0	86.9	8.8	20.0	88.7	4.0
	10.0	93.3	5.1	100.0	96.4	5.1
	20.0	89.8	4.7	200.0	93.0	3.2
PCB70	5.0	95.4	6.1	20.0	92.4	5.3
	10.0	91.7	3.0	100.0	88.9	6.4
	20.0	93.3	4.3	200.0	91.2	4.2
PCB101	5.0	84.0	5.3	20.0	90.4	3.6
	10.0	90.6	6.2	100.0	84.6	5.1
	20.0	89.3	3.4	200.0	91.1	4.3
PCB105	5.0	92.2	4.5	20.0	90.2	3.9
	10.0	88.6	3.2	100.0	91.0	2.8
	20.0	91.2	3.6	200.0	94.3	5.9
PCB118	5.0	90.4	5.1	20.0	90.4	4.1
	10.0	85.3	2.9	100.0	89.2	6.8
	20.0	88.2	3.7	200.0	93.2	4.6
PCB128	5.0	79.6	5.5	20.0	87.9	4.1
	10.0	90.2	6.2	100.0	86.1	3.4
	20.0	86.3	4.3	200.0	88.3	7.2
PCB138	5.0	81.4	7.6	20.0	92.1	5.1
	10.0	86.8	5.1	100.0	77.4	4.2
	20.0	91.3	4.5	200.0	84.9	2.7
PCB153	5.0	86.7	4.5	20.0	89.9	4.9
	10.0	92.4	3.6	100.0	87.6	3.6
	20.0	88.9	5.1	200.0	90.8	4.7
PCB170	5.0	91.3	4.6	20.0	90.9	3.6
	10.0	94.6	3.8	100.0	84.6	8.8
	20.0	87.5	3.2	200.0	93.2	6.2
PCB180	5.0	90.6	5.1	20.0	95.4	4.1
	10.0	86.9	2.9	100.0	93.2	3.3
	20.0	97.2	3.4	200.0	88.2	5.9
PCB187	5.0	98.2	2.3	20.0	92.2	5.0
	10.0	87.8	5.8	100.0	91.3	4.2
	20.0	91.1	4.6	200.0	86.9	2.7
PCB194	5.0	88.7	3.9	20.0	94.6	9.8
	10.0	93.2	8.3	100.0	92.3	6.3
	20.0	99.6	6.1	200.0	89.8	7.4
PCB195	5.0	103.4	3.9	20.0	102.7	4.5
	10.0	92.9	4.6	100.0	92.8	3.9
	20.0	96.9	3.5	200.0	95.2	5.5
PCB199	5.0	89.6	9.6	20.0	97.3	4.2
	10.0	95.9	2.7	100.0	95.4	5.1
	20.0	94.3	3.4	200.0	96.4	3.6
PCB206	5.0	91.4	5.6	20.0	104.6	9.8
	10.0	88.9	4.4	100.0	94.3	8.2
	20.0	102.4	7.3	200.0	95.4	5.3

$n = 6$ 。

结果显示,在 5.0,10.0,20.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下,19 种 PCBs 的平均回收率介于 79.6% ~ 103.4%,日内相对标准偏差介于 2.2% ~ 9.6%;在 20.0,100.0,200.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下,19 种 PCBs 的平均回收率介于 77.4% ~ 104.6%,日间相对标准偏差介于 2.7% ~ 9.8%,表明方法的重现性好、精密度高,达到残留分析实验的要求^[22],满足水产品中 19 种 PCBs 残留量的检测分析。

2.8 实际样品检测

采用本研究建立方法对送检的 12 例水产样品进行检测,所有样品中 19 种多氯联苯总量检出最大值 90.80 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中全球环境监测系统/食品规划中的 7 种指示性多氯联苯检出最大值为 34.92 $\mu\text{g}/\text{kg}$,远远低于国家标准限量要求^[23] 的 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

3 结 论

本研究建立了同时测定水产品中 19 种多氯联苯的气相色谱-四极杆飞行时间质谱法。样品采用分散高速匀质法提取后,提取液用浓硫酸和层析柱双重净化,有效地提高了前处理效率,前处理仅需 2 h,试剂用量少,既可大大缩短样品测定时间,又可减少化学药品对环境的污染,适用于水产品中多氯联苯的快速提取除杂。在建立的仪器条件下,获得较高的灵敏度和准确度,本方法回收率和精密度良好,适用于水产品中 19 种多氯联苯的快速测定。

参考文献:

- [1] BREIVIK K, SWEETMAN A, PACYNA J M, et al. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners—a mass balance approach: emissions [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 290(1): 199 – 224.
- [2] KARAKAS F, GEDIK K, IMAMOGLU I. Apportionment of PCB sources near a transformer maintenance and repair facility in Ankara, Turkey[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 91(2): 141 – 147.
- [3] FURUE M, UENOTSUCHI T, URABE K, et al. Overview of Yusho[J]. *Journal of Ermatological Science Supplement*, 2005, 1(S1): 3 – 10.
- [4] 管玉峰,涂秀云,吴宏海,等. 珠江入海口水体中多氯联苯及其归趋分析[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2011(3): 87 – 91.
- [5] GUAN Y F, TU X Y, WU H H. Distribution and fate of polychlorinated biphenyls(PCBs) in the riverine water of the Pearl River delta[J]. *Journal of South China Normal University(Natural Science Edition)*, 2011(3): 87 – 91.
- [6] 葛元新,喻文熙,潘健民,等. 上海市西南郊区表层水体中多氯联苯分布特征与毒性评价[J]. *环境监测管理与技术*, 2011,23: 44 – 48.
- [7] GE Y X, YU W X, PAN J M, et al. The distribution characteristics and toxicity assessment of polychlorinated biphenyl at surface water of southwest suburb of Shanghai [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2011,23:44 – 48.
- [8] 胡英,祁士华,张俊鹏,等. 重庆地下河中多氯联苯的分布特征及健康风险评价[J]. *环境科学学报*, 2011,31(8): 1685 – 1690.
- [9] HU Y, QI S H, ZHANG J P, et al. Distribution and health risk assessment of polychlorinated biphenyls in underground rivers of Chongqing, southwest China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011,31(8):1685 – 1690.
- [10] 李昆,赵高峰,周怀东,等. 长江中游干流及 22 条支流表层水中多氯联苯的分布特征及其潜在风险[J]. *环境科学*, 2012,33(5): 1676 – 1681.
- [11] LI K, ZHAO G F, ZHOU H D, et al. Distribution characteristics and potential risk of PCBs in surface water from 22 tributaries and mainstream in middle reaches of Yangtze River [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(5): 1676 – 1681.
- [12] 裴国霞,张岩,马太玲,等. 黄河内蒙古段水体中六六六和多氯联苯的分布特征[J]. *水资源与水工程学*, 2010,21(4): 25 – 27.
- [13] PEI G X, ZHANG Y, MA T L, et al. Distribution of HCHs and PCBs in water body of Inner Mongolia section of Yellow River[J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 2010,21(4):25 – 27.
- [14] 孙振中,戚隽渊,曾智超,等. 长江口九段沙水域环境及生物体内多氯联苯分布[J]. *环境科学研究*, 2008,21(3): 92 – 97.
- [15] SUN Z Z, QI J Y, ZENG Z C, et al. Polychlorinated biphenyls in the water, soil and aquatic animals from the Jiuduansha wetland of Yangtze River estuary [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008,21(3):92 – 97.
- [16] 柯常亮,刘奇,王许诺,等. 气相色谱法同时测定水产品中 28 种多氯联苯同系物[J]. *食品与发酵工业*, 2015,41(7):155 – 159.
- [17] KE C L, LIU Q, WANG X N, et al. Simultaneous de-

- termination of 28 polychlorinated biphenyls in aquatic products using gas chromatography [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41 (7): 155 – 159.
- [11] 丁立平, 蔡春平, 王丹红. 双重净化/气相色谱法测定水产品中指示性多氯联苯[J]. 分析测试学报, 2014, 33 (10): 1178 – 1183.
- DING L P, CAI C P, WANG D H. Determination of indicator polychlorinated biphenyls in aquatic products by double depuration/gas chromatography [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, 33 (10): 1178 – 1183.
- [12] 田良良, 史永富, 王媛, 等. 气相色谱法测定虾中有有机氯农药和多氯联苯残留量[J]. 分析试验室, 2014, 33 (9): 1043 – 1046.
- TIAN L L, SHI Y F, WANG Y, et al. Determination of organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in shrimp by gas chromatography [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33 (9): 1043 – 1046.
- [13] 许志彬, 李巧琪, 区硕俊, 等. 气相色谱-质谱法同时测定三文鱼中12种多氯联苯含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7 (10): 4150 – 4155.
- XU Z B, LI Q Q, OU S J, et al. Simultaneous determination of 12 kinds of polychlorinated biphenyls in salmon by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7 (10): 4150 – 4155.
- [14] 方杰, 王凯雄. 气相色谱-离子阱质谱法测定海洋贝类中多残留有机氯农药、多氯联苯和多环芳烃[J]. 分析化学, 2007, 35 (11): 1607 – 1613.
- FANG J, WANF K X. Multiresidual analysis of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine shellfishes by gas chromatography-ion trap mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35 (11): 1607 – 1613.
- [15] 夏静雪. 鱼肉制品中多氯联苯的检测-气相色谱串联质谱法[J]. 肉类工业, 2017, 432 (4): 38 – 40.
- XIA J X. Determination of polychlorinated biphenyls in fish products by gas chromatography tandem mass spectrometry method [J]. Meat Industry, 2017, 432 (4): 38 – 40.
- [16] 周蓓蕾, 赵玲, 沈燕, 等. 气相色谱-串联质谱法测定虾体中18种多氯联苯[J]. 农药学报, 2017, 19 (2): 223 – 230.
- ZHOU B L, ZHAO L, SHEN Y, et al. Multi-determination of 18 polychlorinated biphenyls in *Macrobrachium nipponense* by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2017, 19 (2): 223 – 230.
- [17] 中华人民共和国卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中指示性多氯联苯含量的测定: GB 5009.190—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [18] 边归国. 多氯联苯检测技术的新进展[J]. 中国卫生检验杂志, 2007, 17 (4): 766 – 768.
- BIAN G G. Advances in detection of polychlorinated biphenyls [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2007, 17 (4): 766 – 768.
- [19] 李敬光, 吴永宁. 食品中多氯联苯分析前处理技术进展[J]. 中国食品卫生杂志, 2004, 16 (6): 540 – 545.
- LI J G, WU Y N. Progress in pretreatment for determination of polychlorinated biphenyls from food matrices [J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2004, 16 (6): 540 – 545.
- [20] The Commission of the European Communities. 2002/657/EC. commission decision of 12 August 2002 implementing council directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results [J]. Official Journal of the European Communities, 2002, 221: 8 – 36.
- [21] MAUSZEWSKI B K, CONSTANZER M L, CHAVEZ-ENG C M. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS [J]. Analytical Chemistry, 2003, 75 (13): 3019 – 3030.
- [22] KRUBE A, KUNNAPAS A, HERODES K, et al. Matrix effects in pesticide multi-residue analysis by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1187: 58 – 66.
- [23] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

Simultaneous Determination of 19 Kinds of Polychlorinated Biphenyls in Aquatic Products by Gas Chromatography-Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry

XU Zhibin^{1,2,3}, HE Liping², LI Qiaoqi^{1,3}, FENG Huimin^{1,3}, CHEN Zhuangyao^{1,3},
ZENG Linghao^{1,3}, GUO Xindong^{1,3}

(1. *National Quality Testing Center for Processed Food (Guangdong),
Guangzhou Inspection and Testing Certification Group Co Ltd, Guangzhou 511447, China;*
2. *College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;*
3. *Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 511447, China*)

Abstract: In this study, a method of simultaneous determination of 19 kinds of polychlorinated biphenyls in aquatic products by gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectroscopy was established. The samples were extracted by the use of dispersed high-speed homogenization technique with mixed solution of acetone and petroleum ether as extraction solvent, the extracting solution doubly purified by concentrated sulfuric acid and chromatographic column, eluted by n-hexane. The extracting solution was separated by GC capillary column (HP-5MS) with helium as a carrier gas at the flow rate of 1.5 mL/min. The resultant separation was ionized by electron impact ion source. The data were collected by TOF/MS full scan mode. The qualitative analysis was performed using retention time and ion precise mass number, and the quantitative analysis was performed using the external standard method. The results showed that the calibration curves of 19 kinds of PCBs showed good linearities when the concentrations from 5.0 $\mu\text{g/L}$ to 500.0 $\mu\text{g/L}$, and the correlation coefficients of more than 0.998 6, the limits of detection (LOD, $S/N=3$) between 0.12 $\mu\text{g/kg}$ and 1.07 $\mu\text{g/kg}$ and the limits of quantification (LOQ, $S/N=10$) between 0.40 $\mu\text{g/kg}$ and 3.57 $\mu\text{g/kg}$. At 3 different standard addition levels of 5.0, 10.0, and 20.0 $\mu\text{g/kg}$, the average recoveries of 19 kinds of PCBs was between 79.6% and 103.4%, and the intra-day relative standard deviation was between 2.2% ~ 9.6%. While at 3 different standard addition levels of 20.0, 100.0, and 200.0 $\mu\text{g/kg}$, the average recoveries of 19 kinds of PCBs was between 77.4% and 104.6% and the inter-day relative standard deviation was between 2.7% and 9.8%. It is indicated that, the developed method is accurate, sensitive and reliable and suitable for the monitoring and detection of 19 kinds of PCBs in aquatic products.

Keywords: GC-QTOF mass spectrometry; aquatic products; polychlorinated biphenyls; simultaneous determination

(责任编辑:檀彩莲)