

# GPC-GCMS 测定蔬菜中 7 种多氯联苯 (PCBs) 含量

## GCMS-203

**摘要：**本文采用在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 (GPC-GCMS)，结合 QuEChERS 方法，建立了一种快速测定蔬菜中 7 种多氯联苯 (PCBs) 含量的方法。将蔬菜样品切碎，均质，利用 QuEChERS 方法进行前处理，通过 GPC 系统进行净化，去除萃取液中的油脂及色素等大分子物质，大体积进样到 GCMS 进行分析。结果显示，方法在 0.001~0.5  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性良好，相关系数均大于 0.999，以 3 倍信噪比计算检出限为 0.01~0.07  $\mu\text{g/L}$ ，以 0.001  $\mu\text{g/mL}$  标液进行重复性实验，各组分峰面积 RSD<5% (n=6)，样品加标回收率：胡萝卜 97~125%；姜 85~104%。该方法操作简单便捷，分析速度快，适合检测蔬菜中 7 种 PCBs 含量。

**关键词：**在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 蔬菜 多氯联苯

多氯联苯 (PCBs) 具有良好的化学惰性、抗热性、不可燃性、低蒸汽压和高介电常数等优点，广泛应用于电力工业，塑料加工业，化工和印刷领域。具有生物蓄积性、生物毒性、远距离迁移性等特点，对免疫系统、生殖系统、神经系统和内分泌系统均会造成不良影响，具有“三致”（致癌、致畸、致突变）作用，是一类典型的持久性有机污染物 (POPs)。因其化学结构稳定，自然环境下难降解，在土壤、沉积物、水和多种食品及食品原料中均有残留。除职业暴露外，食物也是摄入 PCBs 的主要途径，为此，美国环境保护局 (EPA) 列出 7 种多氯联苯混合物作为水中优先分析的污染物，并列

为常规监测项目。因此，建立有效监测食品中 PCBs 含量的分析方法具有现实意义。

蔬菜是人们日常生活的必需品，由于蔬菜多生长于土壤之中，如果土壤遭到 PCBs 污染，蔬菜中的 PCBs 会因其处于食物链中土壤的上一层而得到富集，从而使处于食物链顶层的人类受到危害。本文选取生长在土壤中的蔬菜胡萝卜和姜为研究对象，采用在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 (GPC-GCMS)，建立了一种不同蔬菜基质中 7 种多氯联苯 (PCBs) 的快速检测方法，该方法操作简单，灵敏度高。

## 实验部分

### 1.1 仪器

在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 (GPC-GCMS)

### 1.2 分析条件

GPC 条件：

色谱柱：Shodex CLNpak EV-200 (2.1 mm $\times$ 150 mm)

流动相：丙酮 / 环己烷 (3/7, V/V)

流速：0.1 mL/min

柱温：40 $^{\circ}\text{C}$

进样量：10  $\mu\text{L}$

GC-MS 条件：

色谱柱：惰性石英管：5 m $\times$ 0.53 mm

预柱：Rtx-5 MS, 5 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

分析柱：Rtx-5 MS, 25 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu\text{m}$

柱温程序：82 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)\_8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_300 $^{\circ}\text{C}$  (7.75 min)

PTV 进样口温度程序：120 $^{\circ}\text{C}$  (5 min)\_100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ \_250 $^{\circ}\text{C}$  (33.7 min)

进样口压力程序：120 kPa(0 min)\_100 kPa/min\_180 kPa(4.4min)\_(-49.8 kPa/min)\_120 kPa (33.8 min)

隔垫吹扫程序：5.0 mL/min\_(-10 mL/min)\_0 mL/min(6 min)\_10 mL/min\_5 mL/min(5 min)

不分流进样时间：7 min

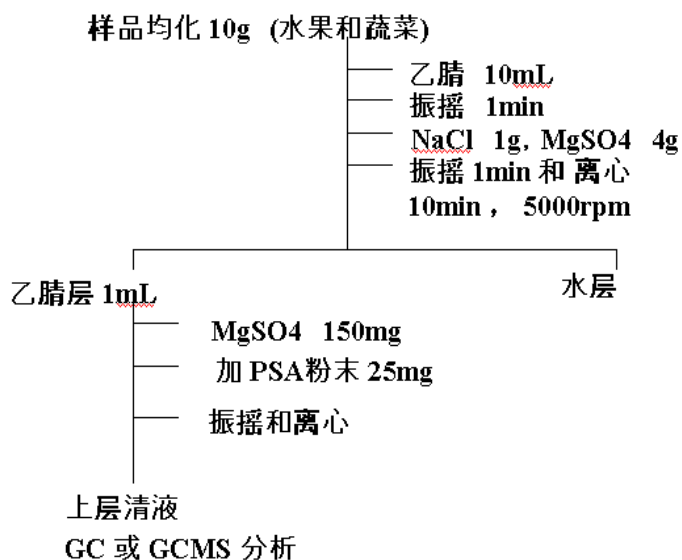
溶剂切割时间：9.7 min

接口温度：300 $^{\circ}\text{C}$ ；离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

采集方式：SIM，采集条件见表 1

### 1.3 样品前处理

利用 QuEChERS 方法对样品进行处理，步骤参照下图所示：



## ■ 结果讨论

### 2.1 标准谱图

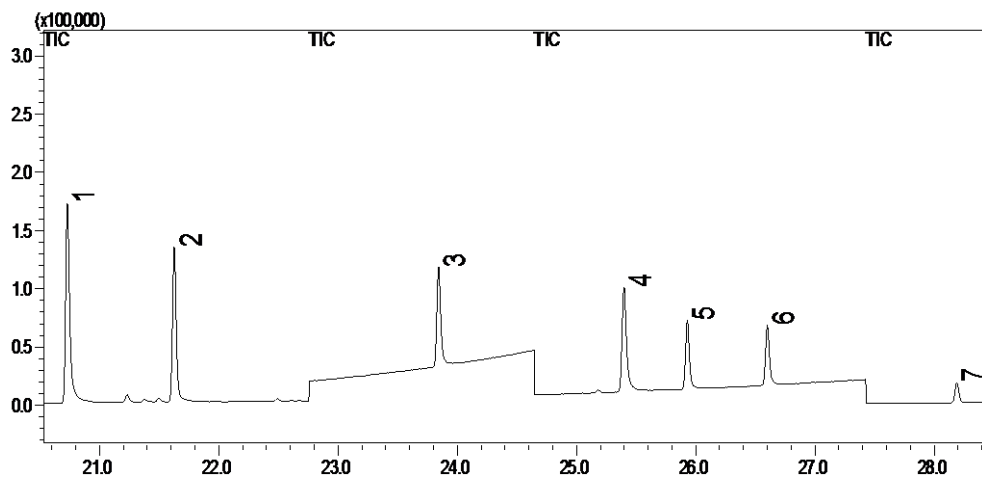


图1 7种 PCBs TIC 图 (10 μg/L)

表1 7种 PCBs 参数及特征离子(m/z)

No.	化合物名称	CAS#	保留时间(min)	定量离子	定性离子	定性离子
1	PCB28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)	7012-37-5	20.74	256	258	186
2	PCB52 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)	35693-99-3	21.65	292	220	290
3	PCB101 (2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl)	37680-73-2	23.88	326	254	328
4	PCB118 (2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	31508-00-6	25.42	326	328	324
5	PCB138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)	35065-28-2	25.96	360	362	290
6	PCB153 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)	35065-27-1	26.63	360	362	290
7	PCB180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl)	35065-29-3	28.23	396	394	324

## 2.2 标准曲线

以 GPC 流动相为溶剂，配制 7 种 PCBs 混合标准溶液，浓度分别为 0.001、0.010、0.050、0.100、0.500  $\mu\text{g/mL}$ 。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标进行线性拟合。各组标准曲线如下图所示。根据 0.001  $\mu\text{g/mL}$  标准溶液数据，计算仪器检出限（3 倍信噪比计算），检出限和标准曲线相关系数如下表 2 所示。

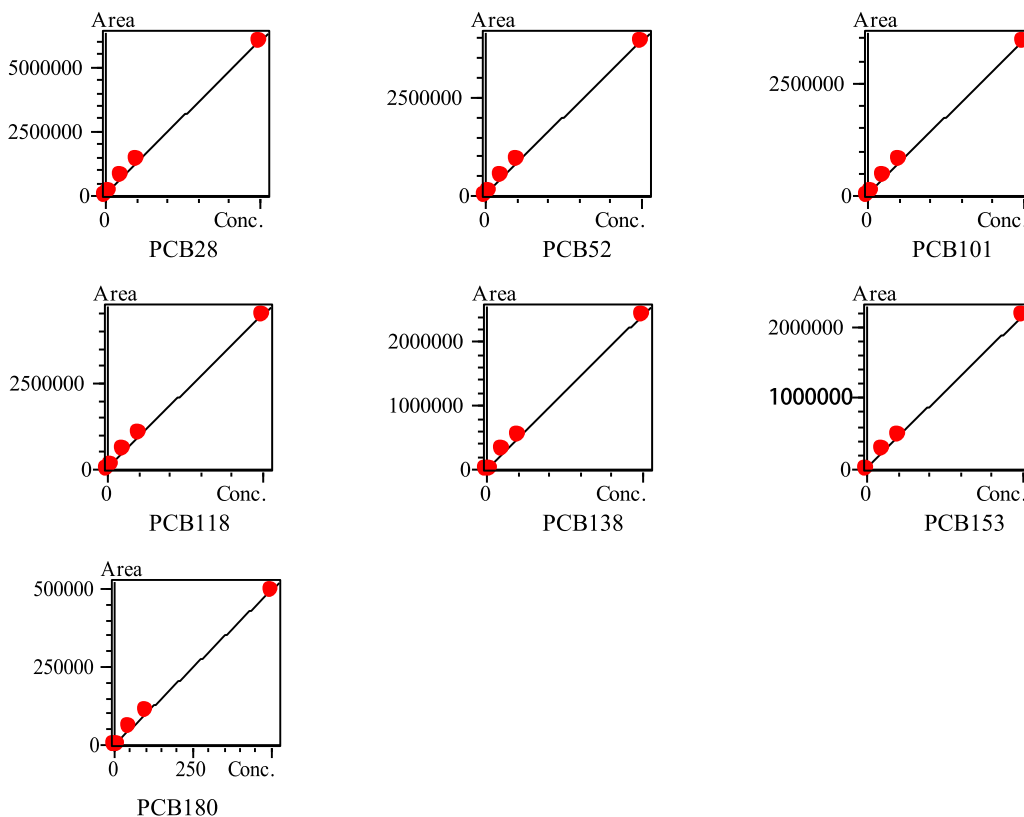


表2 各组分相关系数及检出限

No.	化合物名称	相关系数	检出限 (μg/L)
1	PCB28	0.9990	0.02
2	PCB52	0.9991	0.01
3	PCB101	0.9991	0.02
4	PCB118	0.9991	0.05
5	PCB138	0.9989	0.02
6	PCB153	0.9996	0.02
7	PCB180	0.9994	0.07

### 2.3 重复性结果

选取浓度为 0.001 μg/mL 的标准样品, 连续进样分析 6 次, 各组分峰面积及 RSD % 见表 3。

表3 重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积						RSD(%)
		1	2	3	4	5	6	
1	PCB28	20882	21137	21076	21016	20311	21474	1.83
2	PCB52	13494	13944	13702	13926	13942	13706	1.33
3	PCB101	11428	11678	11653	11397	11349	11558	1.21
4	PCB118	13891	14251	13501	13602	14160	14300	2.45
5	PCB138	5965	5993	5557	5777	5800	5861	2.70
6	PCB153	5469	5470	5063	5148	5364	5091	3.58
7	PCB180	1141	1082	1044	1061	1109	1100	3.20

### 2.4 回收率

选取市售蔬菜胡萝卜和姜进行回收率试验, 加标浓度为 10 μg/kg, 按照样品前处理方法处理, 进样分析, 回收率结果见表 4。

表4 样品加标回收率结果 (%)

No.	化合物名称	胡萝卜基质	姜基质
1	PCB28	100.54	104.39
2	PCB52	97.76	101.63
3	PCB101	98.01	84.13
4	PCB118	99.22	95.70
5	PCB138	108.86	87.79
6	PCB153	116.63	92.21
7	PCB180	125.67	84.94

### 2.5 样品测定结果

选取市售胡萝卜和姜, 依照前处理方法处理后进样分析, 定量结果如下表 5 所示。

表5 样品定量结果 (mg/kg)

No.	化合物名称	胡萝卜	姜
1	PCB28	N.D.	N.D.
2	PCB52	N.D.	N.D.
3	PCB101	N.D.	N.D.
4	PCB118	N.D.	N.D.
5	PCB138	N.D.	N.D.
6	PCB153	N.D.	N.D.
7	PCB180	N.D.	N.D.

注：N.D. 表示未检出

## ■ 结论

采用岛津公司在线凝胶渗透色谱 - 气质联用仪 (GPC-GCMS) 分析蔬菜胡萝卜和姜中 7 种多氯联苯 (PCBs), 方法操作简单, 在 0.001~0.5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  标准曲线范围内线性良好, 仪器检出限为 0.01~0.07  $\mu\text{g}/\text{L}$  (3 倍信噪比计算), 样品加标回收率: 胡萝卜 97~125%; 姜 85~104%。本方法可用于蔬菜中 7 种多氯联苯 (PCBs) 的快速检测。