

GCMS 法测定水产品中酚类和雌酮等环境雌激素类物质残留量

GCMS-344

摘要：本文建立了气相色谱-质谱联用仪测定水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、已烯雌酚、雌酮、17 α -乙炔雌二醇、17 β -雌二醇、雌三醇残留量的分析方法。结果表明：在 3.0~200 $\mu\text{g/L}$ 的浓度范围内，各化合物的线性相关系数 R 均在 0.999 以上，线性关系良好。方法检出限为 0.002~0.233 $\mu\text{g/L}$ 。取一标准品衍生后溶液重复进样 6 次，各组峰面积的相对标准偏差 (RSD%) 均在 3% 以下，精密度良好。实际样品在含量为 3.00~10.0 $\mu\text{g/kg}$ 的加标水平下，各组分的基质加标回收率为 74.5-108%。本方法参照标准 GB 31660.2-2019，操作简单、灵敏度高，可为水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、已烯雌酚、雌酮、17 α -乙炔雌二醇、17 β -雌二醇、雌三醇残留量的测定提供参考。

关键词：气相色谱-质谱联用仪 水产品 环境雌激素

环境雌激素类物质理化性质稳定、可经由食物链进行传递和浓缩、易于被动物体吸收和富集、难以被排除或降解，最终将进入海洋，污染海洋水和水产品。这类物质进入生物体后能破坏体内环境的稳定，引起生殖障碍、发育异常和某些癌症，其危害已引起全世界广泛关注。

农业农村部在 2019 年 9 月 6 日首次发布 GB31660.2-2019《水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、已烯雌酚、雌酮、17 α -乙炔雌二醇、17 β -雌二醇、

雌三醇残留量的测定 气相色谱-质谱法》，该标准规定了水产品中环境雌激素类残留量检测的制样和气相色谱-质谱测定方法。

本文参考 GB31660.2-2019《水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、已烯雌酚、雌酮、17 α -乙炔雌二醇、17 β -雌二醇、雌三醇残留量的测定 气相色谱-质谱法》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立分析水产品中环境雌激素的检测方法，该方法操作简单、灵敏度高，完全满足标准的要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气相色谱-质谱联用仪

1.2 分析条件

GCMS 条件

色谱柱：Rtx-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm)

柱温程序：120 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)_15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _250 $^{\circ}\text{C}$ _5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _280 $^{\circ}\text{C}$ _20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ _300 $^{\circ}\text{C}$ (2 min)

进样口温度：250 $^{\circ}\text{C}$

载气控制方式：恒线速度

线速度：37.5 cm/sec

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子源温度：200 $^{\circ}\text{C}$

接口温度：280 $^{\circ}\text{C}$

扫描方式：SIM

检测器电压：相对于调谐电压 +0.3 KV

1.3 样品前处理

1.3.1 样品前处理流程见下图 1。

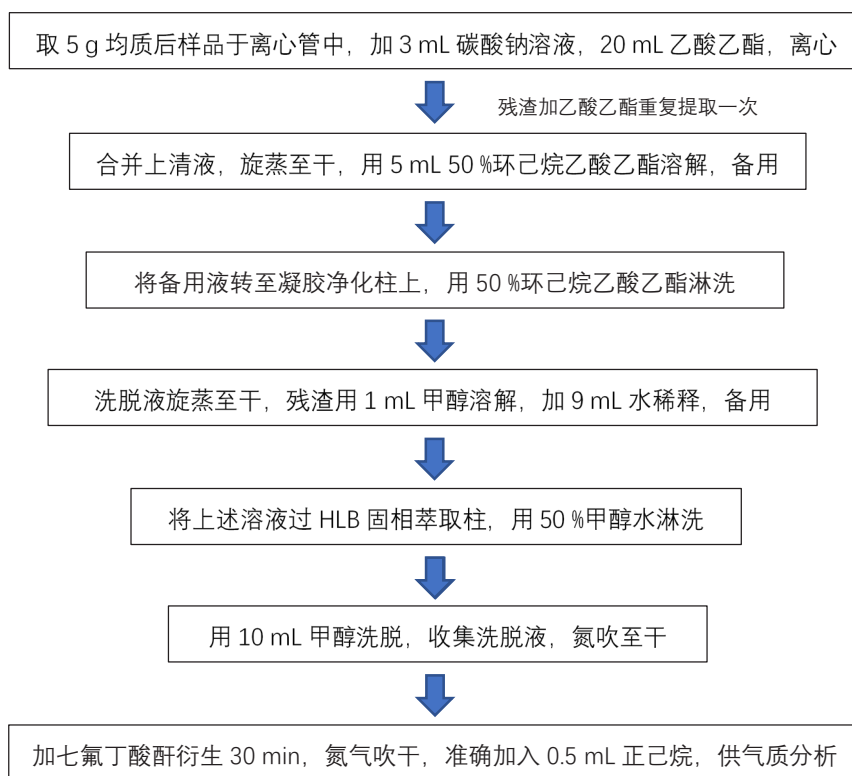


图 1 前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准品图谱

待测物标准品衍生物谱图见图 2，相关化合物信息见表 1，质量色谱图如图 3 所示。

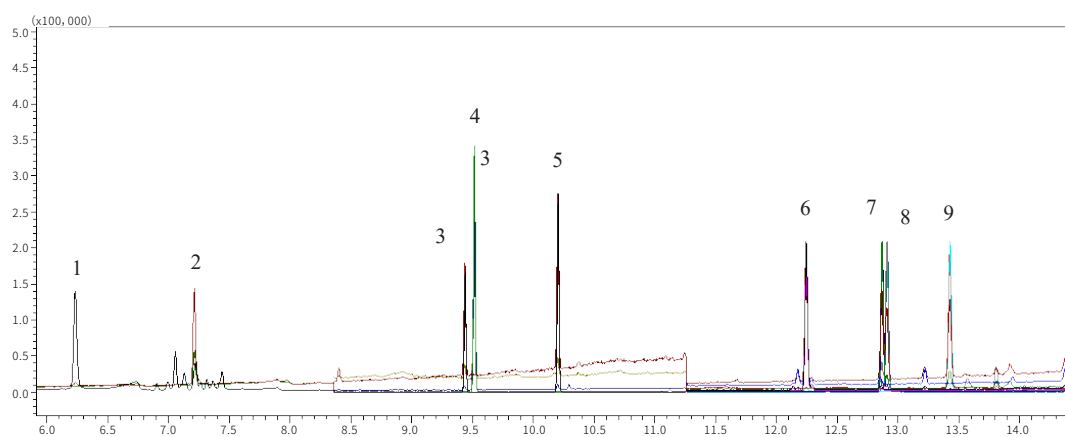


图 2 待测物标准品衍生物谱图 (60~200 $\mu\text{g/L}$)

表 1 待测物化合物信息及其衍生物特征离子

No.	中文名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	辛基酚	Octylphenol	140-66-9	6.269	303	402、345、275
2	壬基酚	Nonylphenol	25154-52-3	7.257	303	416、345、275
3	顺式-己烯雌酚	Diethylstilbestrol	6898-97-1	9.471	660	631、341、447
4	双酚 A	Bisphenol A	80-05-7	9.547	605	620、331、315
5	反式-己烯雌酚	Diethylstilbestrol	6898-97-1	10.237	660	631、341、447
6	17 α -乙炔雌二醇	17 α -ethinylestradiol	57-63-6	12.289	474	459、446、353
7	雌三醇	Estriol	50-27-1	12.915	449	663、409、356
8	17 β -雌二醇	17 β -estradiol	50-28-2	12.960	664	409、451、356
9	雌酮	Estrone	53-16-7	13.475	466	409、422、356

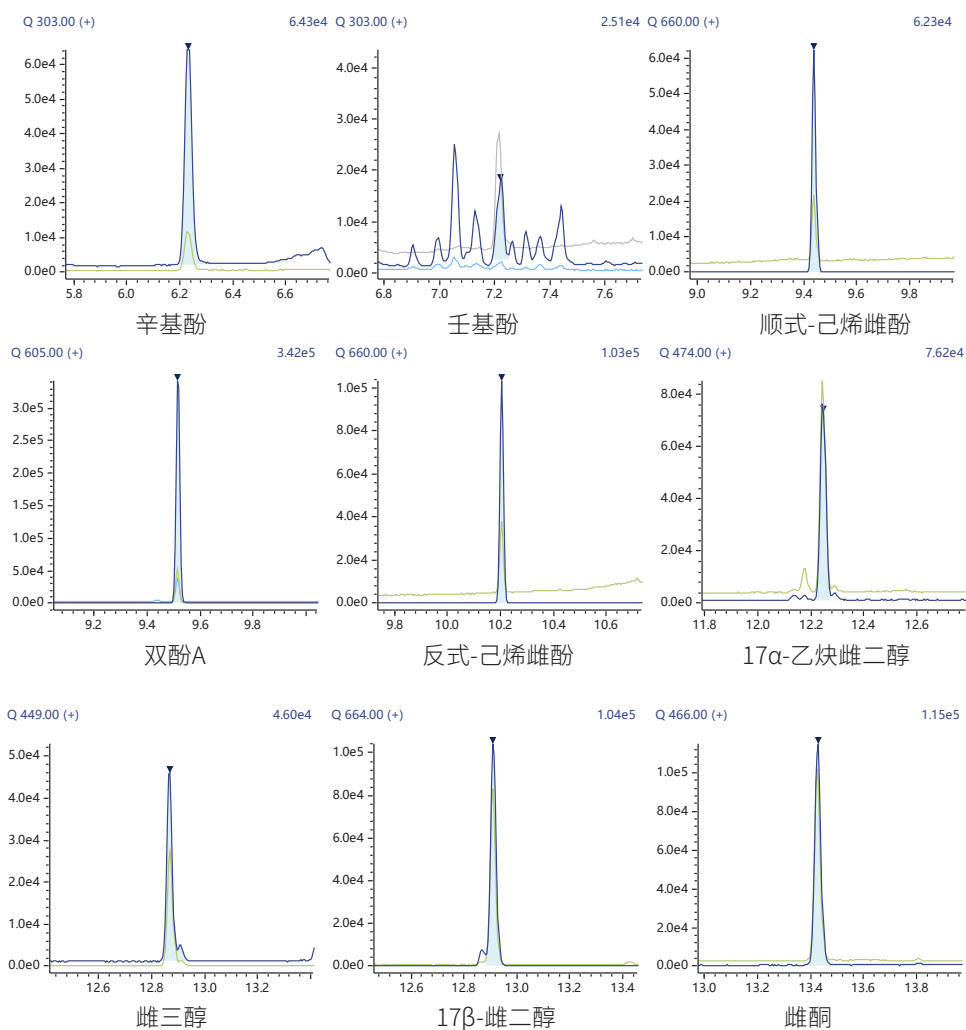


图 3 待测物标准品衍生物的质量色谱图

2.2 标准曲线与检出限

配制 5 个不同浓度的标准品溶液，加入七氟丁酸酐衍生，制成辛基酚、己烯雌酚浓度均为 5.0、10、25、50 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的梯度系列，壬基酚、双酚 A 浓度均为 3.0、6.0、15、30 和 60 $\mu\text{g/L}$ 的梯度系列，雌酮、17 α -乙炔雌二醇、17 β -雌二醇、雌三醇浓度均为 10、20、50、100 和 200 $\mu\text{g/L}$ 的梯度系列。以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标，绘制标准曲线，各化合物标准曲线如图 4 所示。根据最低点标样数据，以 3 倍信噪比 (峰至峰) 计算各组方法检出限。线性相关系数和检出限见表 2。

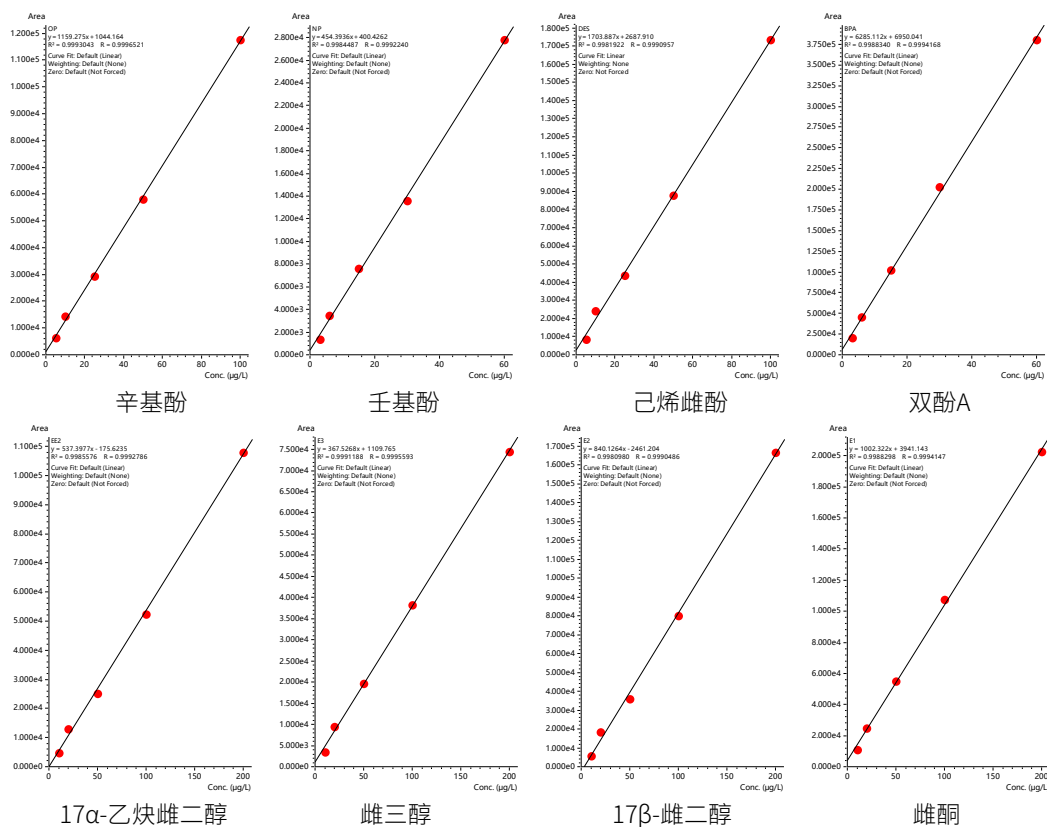


图 4 待测物标准品衍生物的校准曲线

表 2 各物质标准曲线线性系数和检出限 ($\mu\text{g/L}$)

No.	化合物名称	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)	No.	组分名称	相关系数 (R)	检出限 ($\mu\text{g/L}$)
1	辛基酚	0.9996	0.049	5	17 α -乙炔雌二醇	0.9992	0.155
2	壬基酚	0.9992	0.127	6	雌三醇	0.9995	0.233
3	己烯雌酚	0.9990	0.014	7	17 β -雌二醇	0.9990	0.051
4	双酚 A	0.9994	0.002	8	雌酮	0.9994	0.065

2.3 重复性结果

取校准曲线中次低点标准溶液，重复进样 6 次，各组分重复性结果见表 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	辛基酚	20135	20676	19933	19400	20718	20278	2.44
2	壬基酚	5063	4748	4922	4955	4912	4672	2.94
3	己烯雌酚	27544	27690	27401	27228	28060	28162	1.33
4	双酚 A	59900	61137	58289	59195	60616	59570	1.70
5	17 α - 乙炔雌二醇	17091	17202	16576	16667	17508	17464	2.30
6	雌三醇	12312	12407	12354	12476	12095	12357	1.05
7	17 β - 雌二醇	26894	27288	26743	27460	27425	27830	1.46
8	雌酮	33681	34386	32693	32714	33815	33401	1.97

2.4 样品加标回收率

取 5 g 均质后的空白样品，添加待测物混合标准溶液，按照上述前处理方法处理后上机，平行处理 3 份，样品加标测定结果及加标回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	加标量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	回收量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	辛基酚	5.00	3.77	3.81	3.87	76.4
2	壬基酚	3.00	2.46	2.17	2.45	78.6
3	己烯雌酚	5.00	4.48	4.43	4.49	89.3
4	双酚 A	3.00	2.24	2.26	2.27	75.3
5	17 α - 乙炔雌二醇	10.0	7.50	7.38	7.47	74.5
6	雌三醇	10.0	9.48	9.25	9.21	93.2
7	17 β - 雌二醇	10.0	10.8	10.8	10.7	108
8	雌酮	10.0	8.13	8.12	7.82	80.2

2.5 样品测试

取某超市采购的冰鲜鱼肉，均质后称取 5 g 样品，按照 1.3 步骤对样品进行处理，得到样品色谱图，如图 5，测试结果如表 5 所示。

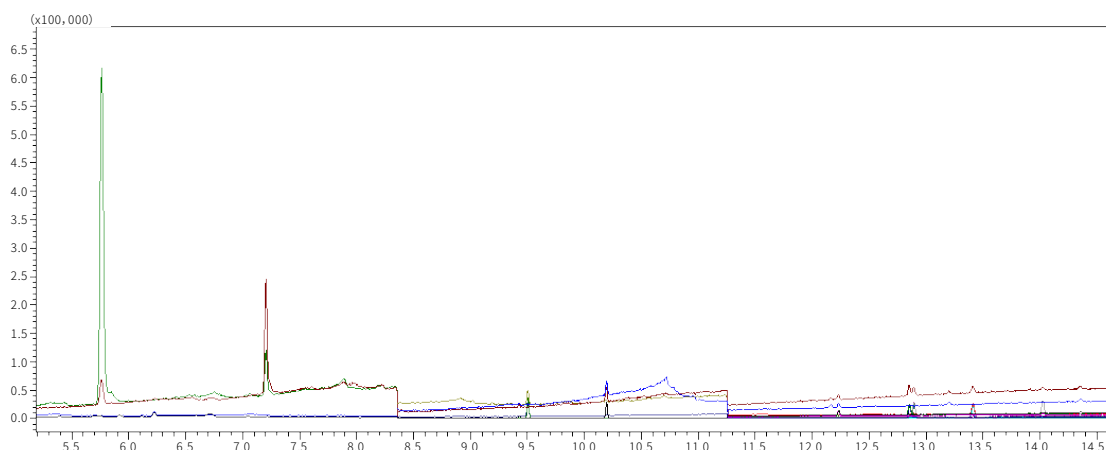


图 5 样品色谱图

表 5 样品测试结果

No.	组分名称	含量 (µg/kg)	No.	组分名称	含量 (µg/kg)
1	辛基酚	0.934	5	17α- 乙炔雌二醇	0.779
2	壬基酚	N.D.	6	雌三醇	N.D.
3	己烯雌酚	0.629	7	17β- 雌二醇	2.60
4	双酚 A	0.502	8	雌酮	1.66

注: N.D. 表示未检出

■ 结论

本方法采用岛津 GCMS-QP2020 NX 检测水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、雌酮、17α- 乙炔雌二醇、17β- 雌二醇、雌三醇的残留量, 标准品衍生后溶液在 3.0~200 µg/L 浓度范围内, 各组分标准曲线线性良好, 相关系数 R 均在 0.999 以上, 方法检出限为 0.002~0.233 µg/L。取一标准品衍生后溶液进样 6 针, 峰面积 RSD 值均小于 3%。在 3.00 ~10.0 µg /kg 的空白样品加标水平下, 各组分的基质加标回收率为 74.5-108 %。本方法准确、灵敏度高, 能够有效的监测水产品中辛基酚、壬基酚、双酚 A、己烯雌酚、雌酮、17α- 乙炔雌二醇、17β- 雌二醇、雌三醇等环境雌激素类物质的残留量。

岛津应用云

