

GC-MS/MS 法测定食品中的二噁英含量

GCMSMS-181

摘要：二噁英（PCDD/Fs）因为其毒性，受到广泛的社会关注；同时，也因其极低的含量，长久以来一直是考察分析仪器性能的标杆之一。本研究使用参考 GB 5009.205-2024《食品安全国家标准 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定》标准，使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 结合 BEIS 离子源测定食品中的二噁英。结果显示，标准曲线在 CSLQ-CS3 范围的 RRF RSD% 在 12% 以内。采用建立的标准曲线对 CSLQ 和 CSLQx2 进行定量：定量结果的相对误差基本在 20% 以内。考察国际实验室比对的样品结果发现，GCMS-TQ8050 NX 与官方提供的参考值有良好的—致性。

关键词：GCMS-TQ8050 NX 二噁英 食品

技术特点：

- ❖ 采用 BEIS 离子源，提升检测灵敏度，最低测试点浓度可至 0.01 ng/mL (TCDD)
- ❖ 采用同位素稀释法，定量结果更准确、可靠。

二噁英包含了多氯代二苯并-对-二噁英(PCDD, 75 种) / 多氯代二苯并呋喃(PCDF, 135 种) 同族体，是一类典型的持久性有机污染物(POPs)，具有难降解、生物蓄积、生物毒性、长距离迁移等特性，受到广大关注。二噁英是一类非人为意识排放的 POPs，但进入到环境中会被生物体通过摄食、皮肤接触、呼吸等途径吸收，并且浓度随生物营养级的增大而增大。

一般而言，二噁英在食品中检出浓度明显比在环境样品中低，通常要求仪器的检出限达到飞克(fg)水平。同时二噁英的分析常常受到其他一些结构类似物质(如多氯联苯和多氯联苯醚)的干扰，样品中这些物质浓度明显高于二噁英，为了减少假阳性风险，

对仪器的分辨率要求非常高。长久以来，磁质谱因其出色的灵敏度和分辨率是传统二噁英分析的金标准，近年来，随着三重四极杆分析灵敏度的提升，已经有越来越多的标准将 GC-MS/MS 增加为二噁英分析的确证性方法。近期，GB 5009.205-2024《食品安全国家标准 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定》标准正式发布，标准第二法采用 GC-MS/MS 测定食品中二噁英和类二噁英-多氯联苯含量。

本研究参考最新发布的 GB 5009.205-2024 标准使用 GCMS-TQ8050 NX 及 BEIS 离子源测定食品中的二噁英。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱	： DB-5MS (60 m×0.25 mm×0.25 μm)		
柱 温 程 序	： 120°C (1 min)_43°C /min_220°C (15 min) _2.3°C /min_250°C _0.9°C /min _260°C _20°C /min_310°C (9 min)		
流 速 控 制 方 式	： 恒流方式	碰 撞 气 压 力	： 150 kPa
柱 流 量	： 1.5 mL/min	溶 剂 延 迟 时 间	： 17 min
进 样 时 间	： 4 min	检 测 器 电 压	： 1.8 kV
进 样 体 积	： 2 μL	调 谐 模 式	： 高灵敏度调谐

离子化方式：EI (70 eV)
离子源温度：230°C
色谱质谱接口温度：300°C

采集模式：MRM, 离子对信息见表 1
循环时间：1.4 s

■ 标准品配制

PCDD/Fs 标准品及 ^{13}C 标记同位素内标分别购自 Wellington Laboratories。取 CSL 浓度，分别用正壬烷作溶剂稀释 10 倍与 5 倍，配制成 CSLQ 和 CSLQx2 浓度，其中 CSLQ 浓度点 TCDD 和 TCDF 的浓度为 0.01 pg/ μL 。另外移取 20 μL CSL~CS3 至进样瓶。

■ 结果与讨论

3.1 标样总离子流和质量色谱图

标准溶液 TIC 图见图 1，各物质出峰时间详见表 1。

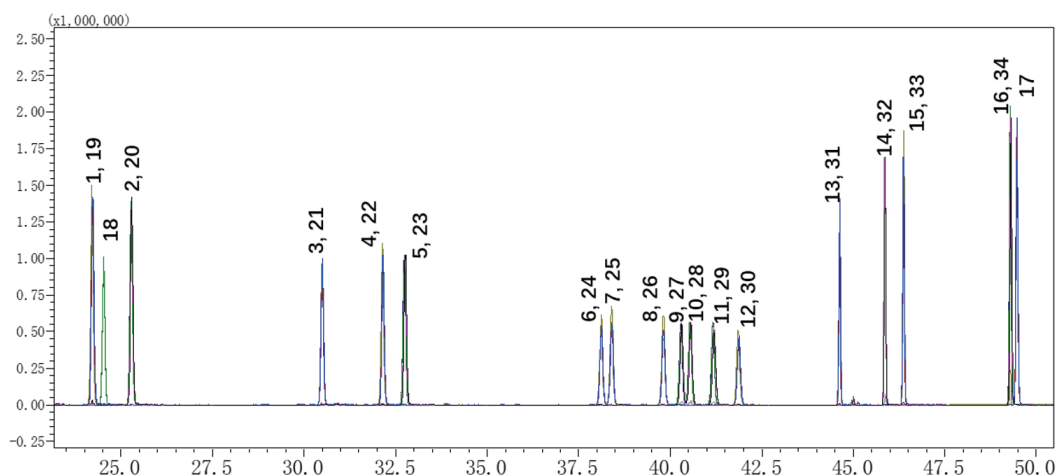


图 1 PCDD/Fs 的质量色谱图 (EPA 1613-CS3)，峰号对应目标物参见表 1。

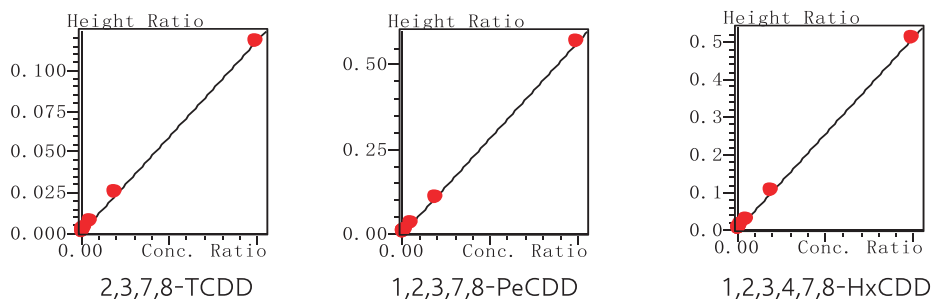
表 1 PCDD/Fs 同系物和 ^{13}C 标记同位素内标的保留时间及 MRM 条件设置

峰号 (#)	化合物	保留时间 (min)	目标离子对	CE (V)	参考离子对	CE (V)
1	2,3,7,8-TCDD	25.25	319.90>256.90	25	321.90>258.90	25
2	1,2,3,7,8-PeCDD	32.72	355.90>292.90	25	353.90>290.90	25
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD	40.29	389.80>326.90	25	391.80>328.90	25
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD	40.53	389.80>326.90	25	391.80>328.90	25
5	1,2,3,7,8,9- HxCDD	41.15	389.80>326.90	25	391.80>328.90	25
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	45.85	423.80>360.80	25	425.80>362.80	25
7	OCDD	49.28	457.70>394.70	25	459.70>396.70	25
8	2,3,7,8-TCDF	24.18	303.90>240.90	34	305.90>242.90	34
9	1,2,3,7,8-PeCDF	30.46	339.90>276.90	34	337.90>274.90	34
10	2,3,4,7,8-PeCDF	32.12	339.90>276.90	34	337.90>274.90	34

11	1,2,3,4,7,8-HxCDF	38.08	373.80>310.90	34	375.80>312.90	34
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF	38.38	373.80>310.90	34	375.80>312.90	34
13	2,3,4,6,7,8-HxCDF	39.80	373.80>310.90	34	375.80>312.90	34
14	1,2,3,7,8,9-HxCDF	41.85	373.80>310.90	34	375.80>312.90	34
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	44.61	407.80>344.80	34	409.80>346.80	34
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	46.36	407.80>344.80	34	409.80>346.80	34
17	OCDF	49.45	441.80>378.80	34	443.80>380.80	34
18	1,2,3,4-TCDD- ¹³ C ₁₂	24.49	331.90>268.00	25	333.90>270.00	25
19	2,3,7,8-TCDD- ¹³ C ₁₂	25.23	331.90>268.00	25	333.90>270.00	25
20	1,2,3,7,8-PeCDD- ¹³ C ₁₂	32.71	367.90>303.90	25	365.90>301.90	25
21	1,2,3,4,7,8-HxCDD- ¹³ C ₁₂	40.26	401.80>337.90	25	399.90>335.90	25
22	1,2,3,6,7,8-HxCDD- ¹³ C ₁₂	40.51	401.80>337.90	25	399.90>335.90	25
23	1,2,3,7,8,9-HxCDD- ¹³ C ₁₂	41.14	401.80>337.90	25	399.90>335.90	25
24	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD- ¹³ C ₁₂	45.85	435.80>371.80	25	437.80>373.80	25
25	OCDD- ¹³ C ₁₂	49.28	469.80>405.80	25	471.80>407.80	25
26	2,3,7,8-TCDF- ¹³ C ₁₂	24.17	315.90>251.90	34	317.90>253.90	34
27	1,2,3,7,8-PeCDF- ¹³ C ₁₂	30.46	351.90>287.90	34	349.90>285.90	34
28	2,3,4,7,8-PeCDF- ¹³ C ₁₂	32.11	351.90>287.90	34	349.90>285.90	34
29	1,2,3,4,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	38.08	385.80>321.90	34	387.80>323.90	34
30	1,2,3,6,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	38.37	385.80>321.90	34	387.80>323.90	34
31	2,3,4,6,7,8-HxCDF- ¹³ C ₁₂	39.78	385.80>321.90	34	387.80>323.90	34
32	1,2,3,7,8,9-HxCDF- ¹³ C ₁₂	41.83	385.80>321.90	34	387.80>323.90	34
33	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF- ¹³ C ₁₂	44.62	419.80>355.90	34	421.80>357.90	34
34	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF- ¹³ C ₁₂	46.36	419.80>355.90	34	421.80>357.90	34

3.2 标准曲线

采用 EPA-1613 CVS 系列 (CSLQ、CSLQx2、CSL、CS0.5、CS1-CS3) 制作标准曲线。标准溶液进样量为 2 μL。所有化合物在设定范围内 (例: 0.01-10 ng/mL (TCDD/F)), 相对响应因子在 0.91-1.39 范围之内, 各组分在线性范围内相对响应因子的相对标准偏差 (RRF RSD%) 基本都在 12% 以内, 满足标准要求的 20%。部分曲线信息如图 2, 标准曲线详细信息见表 2。



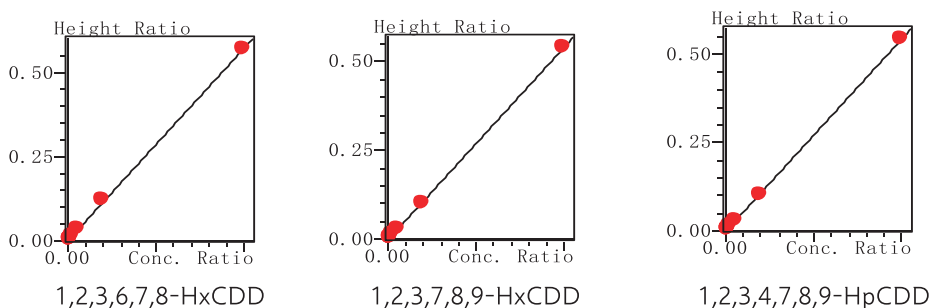


图 2 部分化合物组分线性结果

表 2 PCDD/Fs 标准曲线信息

化合物	平均 RRF	RRFSD (%)	相关系数 (r)
2,3,7,8-TCDD	1.39	11.3	0.9998
1,2,3,7,8-PeCDD	1.14	9.57	0.9999
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.16	12.1	0.9998
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.18	11.9	0.9999
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.19	10.5	0.9998
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.28	7.21	0.9998
OCDD	1.3	5.57	0.9999
2,3,7,8-TCDF	1.25	9.86	0.9998
1,2,3,7,8-PeCDF	1.14	4.48	0.9997
2,3,4,7,8-PeCDF	1.23	9.03	0.9999
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.19	11.1	0.9998
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.18	7.66	0.9999
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.23	9.45	0.9999
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.14	4.24	0.9999
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.26	11.8	0.9996
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.29	7.43	0.9999
OCDF	0.91	6.07	0.9999

3.3 精密度考察

用 CSLQ 和 CSLQx2 进行精密度考察，第一天连续进 7 针，第二、三天至少连续各进 3 针，考察精密度；三天的结果汇总考察日间精密度。17 种 PCDD/Fs 同系物定量结果的 RSD% 如表 3 所示：各组分在 CSLQ 和 CSLQx2 浓度水平的不同日精密度基本都在 20% 以内。

表 3 精密度结果 (RSD%)

	CSLQ				CSLQx2			
	Day 1	Day 2	Day 3	Day 1-3	Day 1	Day 2	Day 3	Day 1-3
2,3,7,8-TCDD	18.3	9.5	20.4	18.0	15.3	10.1	12.3	12.7

1,2,3,7,8-PeCDD	13.2	10.7	10.1	13.1	14.8	12.6	5.6	11.9
1,2,3,4,7,8-HxCDD	11.6	17.5	12.6	12.7	18.0	15.1	9.5	15.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	12.4	15.7	11.2	12.4	12.4	11.2	13.3	13.2
1,2,3,7,8,9- HxCDD	6.1	5.6	14.9	12.2	15.0	21.9	10.9	15.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	17.1	8.2	4.5	12.8	11.9	10.6	10.7	13.6
OCDD	12.6	11.7	7.9	10.6	8.4	8.2	12.7	11.0
2,3,7,8-TCDF	13.9	9.5	13.7	13.3	20.3	15.0	15.2	18.6
1,2,3,7,8-PeCDF	12.5	7.6	19.6	16.6	9.7	3.9	6.8	7.3
2,3,4,7,8-PeCDF	14.6	8.9	8.4	11.6	10.5	10.7	7.5	9.6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	16.2	2.4	5.7	11.7	9.2	2.5	11.2	8.4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	20.2	5.0	12.0	16.2	11.9	11.5	9.0	11.3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	17.1	11.2	11.5	14.3	15.7	13.8	7.8	12.5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	13.9	4.3	13.6	13.4	11.5	34.9	8.5	18.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	16.0	5.1	12.9	14.5	6.9	10.6	11.7	10.2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	5.6	4.7	8.1	8.6	6.1	10.4	10.1	11.0
OCDF	12.0	2.8	15.1	16.2	6.4	11.8	14.6	15.5

3.4 准确度考察

使用标准曲线得出的平均 RRF 对 CSLQ 和 CSLQx2 进行定量，并结合实际浓度计算相对误差，考察定量的准确度，各组分的相对误差如下表 4 所示，CSLQ 和 CSLQx2 浓度水平下，不同日的相对误差基本在 20% 以内。

表 4 PCDD/Fs 标准曲线信息的相对误差 (%)

	CSLQ			CSLQx2		
	Day 1	Day 2	Day 3	Day 1	Day 2	Day 3
2,3,7,8-TCDD	10.0	21.4	6.2	-1.9	3.6	14.7
1,2,3,7,8-PeCDD	22.1	15.3	5.8	-6.6	-3.9	-5.2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	15.2	19.3	16.3	1.9	12.9	10.5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	10.9	13.4	18.1	-0.2	-5.8	11.4
1,2,3,7,8,9- HxCDD	18.7	10.4	1.4	-4.8	-1.7	1.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	18.3	16.7	7.4	4.2	-8.5	-10.8
OCDD	13.3	12.2	8.5	11.3	-6.6	6.4
2,3,7,8-TCDF	23.7	13.1	20.7	-5.0	-12.2	6.8
1,2,3,7,8-PeCDF	21.6	0.5	12.5	1.4	2.1	1.5
2,3,4,7,8-PeCDF	9.5	12.9	4.0	-1.2	-0.2	4.9
1,2,3,4,7,8-HxCDF	12.7	22.1	8.6	5.2	-2.7	-0.3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	14.5	8.8	2.0	-7.3	2.7	-6.6
2,3,4,6,7,8-HxCDF	17.8	17.0	8.8	-0.7	-0.5	0.2

1,2,3,7,8,9-HxCDF	21.9	7.8	16.4	18.6	-7.0	16.9
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7.3	22.2	2.0	3.5	-1.1	-10.8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	19.1	6.0	6.6	10.6	-5.5	-5.2
OCDF	2.8	-4.0	-19.2	-7.3	-10.8	-34.1

3.5 样品分析

对 Norwegian Institute of Public Health (NIPH) 提供的动物源性食品中的 17 种 PCDD/Fs 进行了分析，将检测结果与官方提供的参考值进行了比对结果如图 2 所示。无论对于浓度较高的 herring 和 brownmeat，还是对浓度低的 veal 样品，GCMS-TQ8050 NX 的结果均与官方的参考值有较好的一致性。

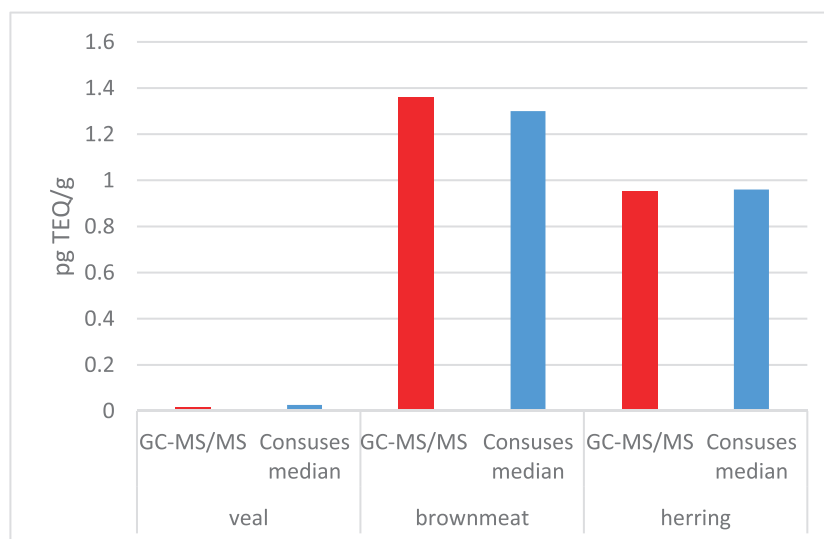


图 3 样品中 TEQ 结果 GC-MS/MS 与高分辨比较图

■ 结论

使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 结合 BEIS 离子源，参考标准建立了 17 种 PCDD/Fs 的 MRM 分析方法。HxCDD/F 的分离度满足低于峰高 25% 的要求，标准曲线在 CSLQ-CS3 范围的 RRF RSD% 在 12% 以内。采用建立的标准曲线对 CSLQ 和 CSLQx2 进行定量，结果的相对误差基本在 20% 以内。对于实际样品的分析结果显示，GCMS-TQ8050 NX 与官方提供的参考值有良好的一致性。

岛津应用云

