

GCMSMS 法测定动物源性食品中类二噁英 - 多氯联苯

GCMSMS-187

摘要：本文介绍了一种气相色谱 - 三重四极杆质谱法 (GC-MS/MS) 测定动物源性食品中 12 种类二噁英 - 多氯联苯 (DL-PCBs) 的分析方法。使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 仪器结合 BEIS 离子源, 使用 PCBs Smart Database 数据库, 建立 12 种 DL-PCBs 分析方法并进行检测, 采用 ^{13}C 标记同位素内标法定量。结果表明, 12 种 DL-PCBs 分离良好, 在标样浓度范围内 (0.2~50 ng/mL) 具有良好的线性 ($r^2 > 0.999$, RRF RSD% < 7.8%)。利用本方法测定了 2 类动物源性食品 (鲑鱼, 牛肉) 中类二噁英多氯联苯的浓度, 其检测结果与高分辨气相色谱 / 高分辨质谱法 (HRGC/HRMS) 结果具有良好的一致性, 说明此方法可用于动物源性食品中痕量 DL-PCBs 的检测分析。

关键词：GC-MS/MS, 类二噁英 - 多氯联苯, 动物源性食品

二噁英类物质是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。目前最受关注的二噁英类物质包含了多氯代二苯并 - 对 - 二噁英 (PCDDs, 2378 位全氯取代, 共 7 种)、多氯代二苯并呋喃 (PCDFs, 2378 位全氯取代, 共 10 种) 和共平面的多氯联苯 (DL-PCBs, 12 种)。二噁英类物质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。有报道指出, 对于一般人群, 食物摄

入是人体暴露二噁英类物质的最主要途径。

欧盟委员会第 644/2017 法规, 规定了三重四极杆质谱仪确定为用于检查食品和饲料中符合最高限量的二噁英类 (PCDD/Fs) 和多氯联苯 (DL-PCBs) 的验证方法。对于食品中 PCDD/Fs 的 GCMSMS 分析, 岛津已有完整的解决方案。本研究利用岛津 GCMS-TQ8050 NX 结合 BEIS 离子源, 使用 Smart Database 数据库, 采用 MRM 模式建立了动物源性食品样品中的 12 种 DL-PCBs 的同位素稀释法分析方法。

实验部分

1.1 仪器

DL-PCBs 标准品及 ^{13}C 标记同位素内标购自加拿大 Wellington Laboratories (68C CVS)。

1.2 分析条件

样品前处理方法参考 EPA 1668 C 方法。取大约 30 g 新鲜动物源性样品, 冷冻干燥, 样品萃取前加入净化内标 (含 12 种同位素 DL-PCBs 内标), 采用加速溶剂萃取 (ASE) 法提取后, 先用酸性硅胶脱脂处理, 再依次经过酸性硅胶柱和复合硅胶柱净化样品, 仪器上机分析前加入进样内标 (含 PCB-52L, PCB-101L, PCB-138L, PCB-194L)。

1.3 仪器条件

岛津三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 配 BEIS 离子源, 条件参考岛津二噁英方法包中 PCBs 分析方法, 具体条件如下:

色谱柱: DB-5MS (60 m × 0.25 mm I.D. × 0.25 μm)	流量: 2.15 mL/min
进样口模式: 不分流进样	离子化方式: EI
进样体积: 1 μL	离子源温度: 230 °C
进样口温度: 250 °C	接口温度: 300 °C
进样时间: 1 min	采集模式: MRM 模式

柱温程序：120°C (1 min) → (20°C /min) → 180°C → (5°C /min) → 200°C → (2°C /min) → 240°C → (2°C /min) → 290°C (5 min)
 CID 气：氦气
 CID 气压力：150 kPa
 检测器电压：1.8 kV
 控制模式：恒线速度控制
 分辨率模式：Unit-Unit

结果讨论

2.1 DL-PCBs 总离子流图和化合物信息

本实验采用 CS 1 标准品对 DL-PCBs 的色谱分离情况进行评估。所有待测化合物和 C13 标记物有良好的峰形和分离度。色谱图如图 1 所示，化合物详细信息如表 1 所示。

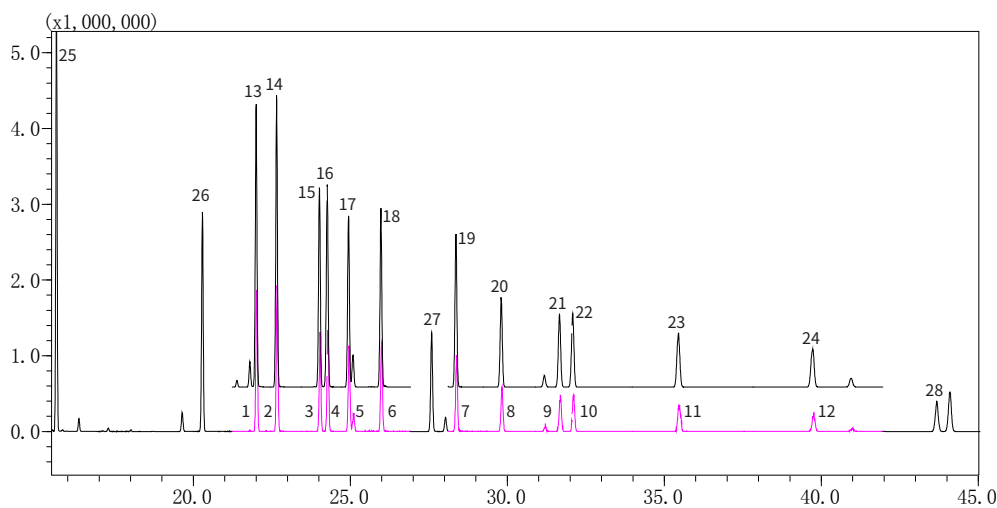


图 1. PCBs 谱图 (68C-CS1)，峰号对应目标物参见表 1。

表 1. DL-PCBs 同系物和 13C 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	3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl (PCB-81)	22.036	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
2	3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (PCB-77)	22.687	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26
3	2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB-123)	24.301	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
4	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB-118)	24.301	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
5	2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB-114)	24.978	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
6	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl (PCB-105)	26.009	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
7	3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB-126)	28.396	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26
8	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB-167)	29.843	359.90>289.90	26	361.90>291.90	26

9	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB-156)	31.700	359.90>289.90	26	361.90>291.90	26
10	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB-157)	32.122	359.90>289.90	26	361.90>291.90	26
11	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB-169)	35.493	359.90>289.90	26	361.90>291.90	26
12	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (PCB-189)	39.773	393.80>323.90	26	395.80>325.90	26
13	3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl-13C12 (PCB-81L)	22.019	301.90>231.90	26	303.90>233.90	26
14	3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl-13C12 (PCB-77L)	22.669	301.90>231.90	26	303.90>233.90	26
15	2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl-13C12 (PCB-123L)	24.032	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
16	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl-13C12 (PCB-118L)	24.281	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
17	2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl-13C12 (PCB-114L)	24.958	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
18	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl-13C12 (PCB-105L)	25.989	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
19	3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl-13C12 (PCB-126L)	28.376	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
20	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl-13C12 (PCB-167L)	29.819	371.80>301.90	26	373.80>303.90	26
21	2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl-13C12 (PCB-156L)	31.675	371.80>301.90	26	373.80>303.90	26
22	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl-13C12 (PCB-157L)	32.094	371.80>301.90	26	373.80>303.90	26
23	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl-13C12 (PCB-169L)	35.463	371.80>301.90	26	373.80>303.90	26
24	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl-13C12 (PCB-189L)	39.737	405.80>335.90	26	407.80>337.90	26
25	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl-13C12 (PCB-52L)	15.666	301.90>231.90	26	303.90>233.90	26
26	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl-13C12 (PCB-101L)	20.309	335.90>265.90	26	337.90>267.90	26
27	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl-13C12 (PCB-138L)	27.605	371.80>301.90	26	373.80>303.90	26
28	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl-13C12 (#194L)	43.679	439.70>369.80	26	441.70>371.80	26

注：PCB-52L、PCB-101L、PCB-138L、PCB-194L 是进样内标，其余为 12 种 DL-PCBs 的 native 和对应 13C-labeled 同位素内标。

2.2 线性、平均响应因子 (RRF) 和检出限

使用 Wellington Laboratories (68C CVS) 制作标准曲线 (浓度范围 0.2-50 ng/mL)，进样量 1 μ L。12 种 DL-PCBs 在标线范围内线性相关系数 $r^2 > 0.999$ 、平均 RRF 在 1.03-1.23 范围内，RRF 的相对标准偏差在 7.8% 以内，部分化合物的标准曲线见图 2。以最低浓度点 CS0.2 (0.2 ng/mL) 和十倍信噪比方法估算样品的定量限，具体结果列于表 2。

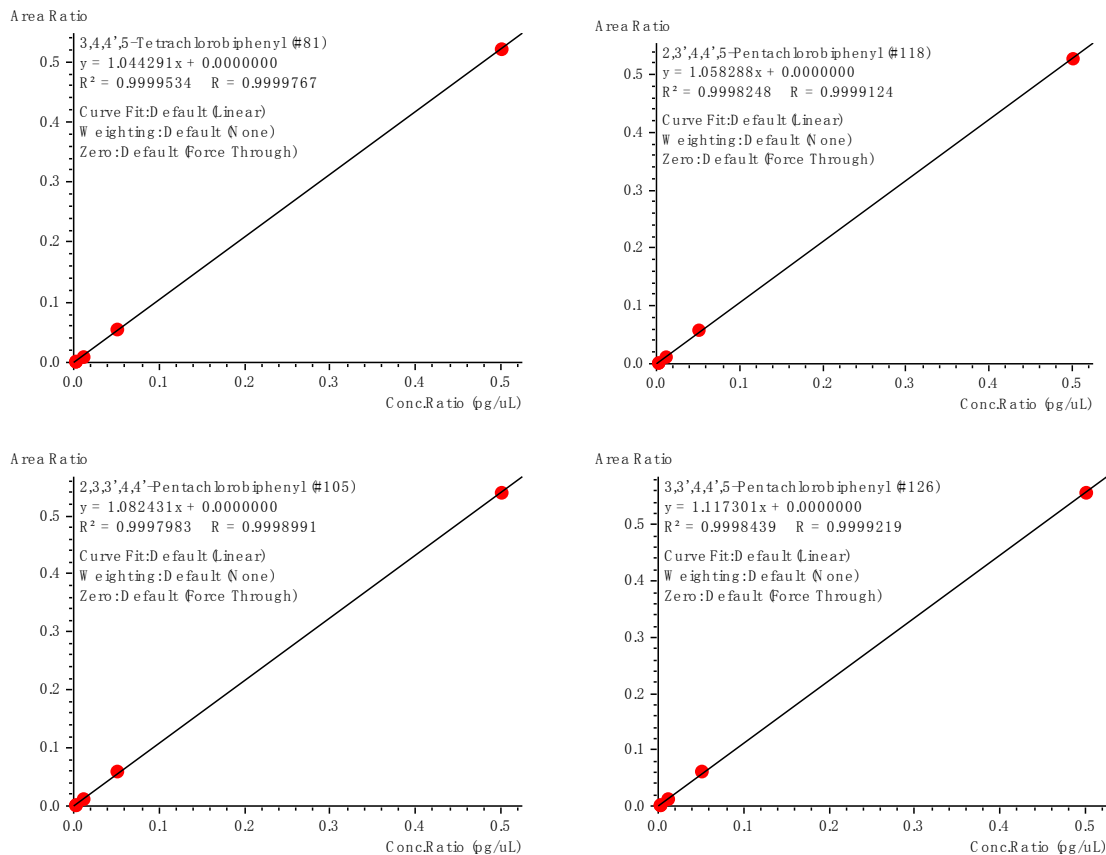


图 2 部分化合物的标准曲线

表 2. DL-PCBs 校准曲线的相关系数、同系物的平均响应因子和定量限 (ng/mL)

化合物	R ²	平均 RRF	RRF %RSD	定量限
PCB-81	0.9999	1.12	4.9	0.04
PCB-77	0.9996	1.19	5.6	0.04
PCB-123	0.9995	1.17	6.0	0.04
PCB-118	0.9992	1.17	6.5	0.04
PCB-114	0.9996	1.23	6.8	0.04
PCB-105	0.9999	1.19	6.2	0.04
PCB-126	0.9996	1.20	5.2	0.04
PCB-167	0.9993	1.14	4.0	0.04
PCB-156	0.9996	1.17	4.4	0.04
PCB-157	0.9995	1.12	4.7	0.04

PCB-169	0.9996	1.03	5.4	0.04
PCB-189	0.9999	1.09	7.8	0.04

2.3 实际动物源性食品样品分析

动物源性食品（鲱鱼，牛肉）样品经前处理后，分别使用 GC-MS/MS 和 HRGC/HRMS 对 DL-PCBs 进行分析，并对所测值进行对比。数据表明，GC-MS/MS 的检测结果与磁质谱所测结果保持一致。GC-MS/MS 测得鲱鱼和牛肉中 DL-PCBs 的毒性当量（TEQ）的平均值分别为 1.35 和 0.07pg WHO-TEQ2005·g⁻¹（按鲜重计）；而 HRGC/HRMS 测得 DL-PCBs 的 TEQ 分别为 1.29 和 0.08 pg WHO-TEQ2005·g⁻¹（按鲜重计）。表明 GC-MS/MS 与 HRGC/HRMS 的分析结果具有良好的一致性。从单体分布上看，PCB-118 是鲱鱼和牛肉样品浓度最高的单体，其次是 PCB-105、PCB-156 和 PCB-167，毒性当量高的 PCB-126 和 PCB-169 在这两个样品中浓度相对均较低。

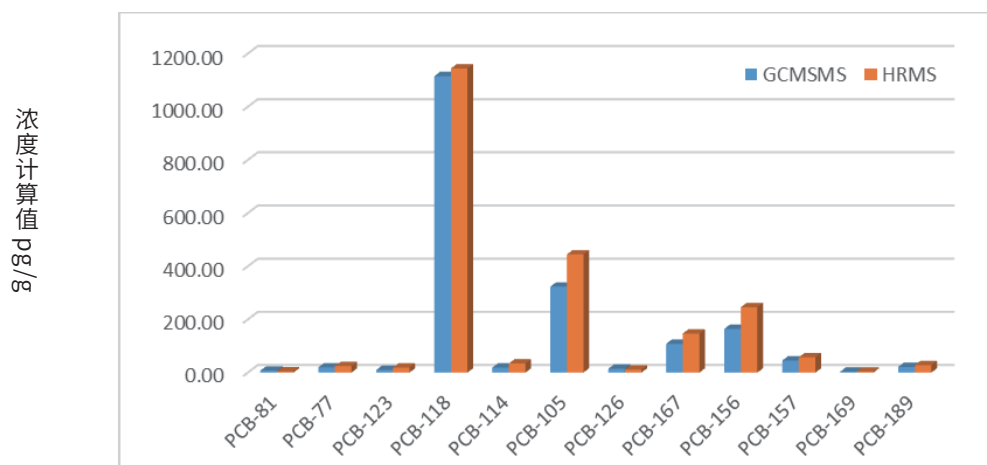


图 3. 鲱鱼样品中的 DL-PCBs 同系物组分分布图

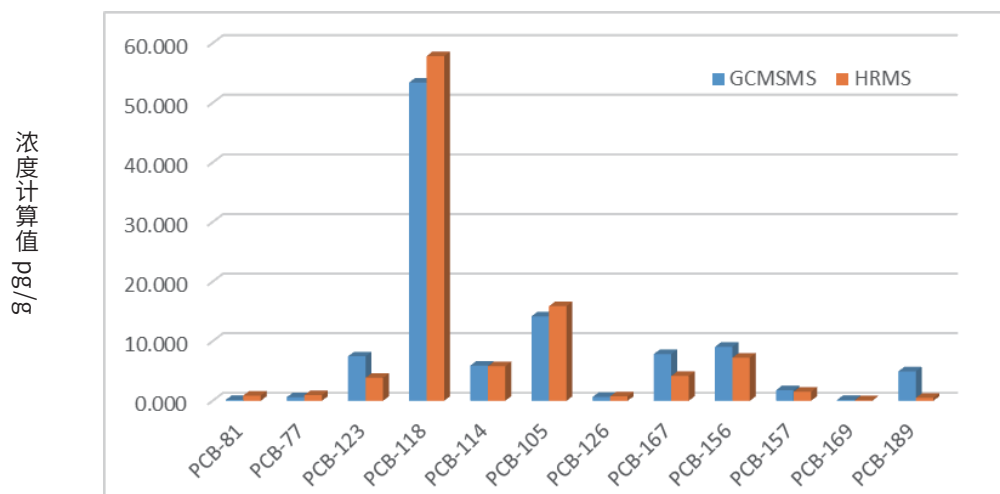


图 4. 牛肉样品中的 DL-PCBs 同系物组分分布图

■ 结论

使用岛津 GCMS-TQ8050 NX 仪器结合 BEIS 高灵敏度离子源建立 12 种 DL-PCBs 分析方法，采用此方法 12 种 DL-PCBs 分离良好，在标样浓度范围内 (0.2-50 ng/mL) 具有良好的线性 ($r^2 > 0.999$, RRF RSD% < 7.8%)。利用本方法测定了 2 类动物源性食品 (鲑鱼, 牛肉) 中类二噁英多氯联苯的浓度，其检测结果与高分辨气相色谱 / 高分辨质谱法 (HRGC/HRMS) 结果具有良好的一致性，说明此方法可用于动物源性食品中痕量 DL-PCBs 的检测分析。

岛津应用云

