

PY-GCMS 及 GC-MS/MS 筛查微塑料中的典型有机污染物

GCMS-373

摘要：微塑料内部及表面含有多种有毒有害化合物，例如多氯联苯（PCBs）、多溴联苯（PBBs）、多环芳烃（PAHs）、邻苯二甲酸酯（PAEs）及有机氯农药（OCPs）等，这些化合物可以被海洋生物摄入并通过食物链富集进入人体。本研究使用丙酮对微塑料样品进行溶解，对于不可溶部分样品，使用 PY-GCMS 筛查其中典型有机污染物；对于可溶部分样品，使用 GC-MS/MS 筛查其中典型有机污染物。方法简单高效，可以快速对微塑料中典型有机污染物进行定性筛查。

关键词：热裂解仪 气相色谱质谱联用仪 微塑料 有机污染物

研究证明，粒径小于 5 mm 的微塑料在海洋中普遍存在，且由于其粒径小、可被浮游动物、贝类、鱼类、海鸟和哺乳动物等海洋生物摄食并随食物链迁移。生物摄入微塑料的危害包括对生物体自身的危害和对食物链危害，自身危害主要是与亚致死效应有关的生理影响，影响生殖和个体生长、减弱适应性、内部脏器损伤和替代食物影响营养摄入等。

微塑料中的有毒有害物质主要来自塑料制品生产过程中引入的添加剂及表面吸附的有机污染物。

为了使塑料具有一定的特殊物理性质，在生产过程中常加入一些添加剂、如增塑剂、阻燃剂等。其中很多添加剂具有毒性或是内分泌干扰物之一，如 PCBs、PAEs、PBDEs 等。这些添加剂并不与聚合物分子结合，因此，随着时间的推移，这些物质很可能从微塑料中释放出来，对环境和生物造成危害。

此外，研究证明：环境中的微塑料能与疏水性有机污染物结合，常见的疏水性有机污染物包括有机农药、PCBs、PBDEs 和 PAHs 等。并且，疏水性有机污染物易释放于水体、土壤及沉积物中，随食物链富集对人体造成伤害。

微塑料样品体积小，性状差异大，不便于精确称量并进行复杂的样品前处理工作。本研究使用热裂解 - 气质联用（PY-GCMS）和气相色谱 - 三重四极杆质谱仪（GC-MS/MS）分别筛查不溶于有机试剂和溶于有机试剂微塑料样品中重点关注的多氯联苯（PCBs）和多环芳烃（PAHs）两类化合物。方法简单高效，可以快速对微塑料中典型有机污染物进行定性筛查。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020NX 气质联用仪

GCMS-TQ8040 NX 气相色谱 - 三重四极杆质谱联用仪

PY-3030D 热裂解仪

1.2 分析条件

1.2.1 热裂解仪条件

裂解模式 :single shot

裂解温度：600℃

裂解时间：0.2 min

Interface 温度：320℃

1.2.2 分析仪器条件

色谱柱：DB-5MS Ultra Inert (30 m×0.25 mm×0.25 μm)

柱温程序：60°C (1 min)_40°C /min_120°C _5°C /min_300°C (3 min)

进样口温度：280°C

载气控制方式：恒定流量

采集模式：MRM/SIM，离子信息见表 1

色谱柱流量：1.0 mL/min

进样方式：不分流进样 / 分流进样

离子化方式：EI

离子源温度：230°C

色谱质谱接口温度：280°C

检测器电压：调谐电压 +0.4 kV

备注：PY-GCMS 与 GC-MS/MS 分析条件中，PY-GCMS 采用分流进样模式，分流比为 20；GC-MS/MS 采用不分流进样模式，其余分析方法参数均完全相同。

■ 样品前处理

实验所用微塑料样品由合作用户提供，样品经清洗、浮选后干燥备用，使用红外显微镜判断确认为微塑料样品。切取约 2 mm³ 体积样品于 5 mL 丙酮中超声溶解 5 min，溶解液过 0.22 μm 有机滤膜待 GC-MS/MS 分析；对于不溶于丙酮的样品，将样品使用超纯水清洗后干燥备用，切取约 0.5 mg 样品使用 PY-GCMS 分析。

■ 结果与讨论

3.1 目标组分标准溶液谱图

本研究选择 28 种 PCBs 和 16 种 PAHs 为目标组分，使用 DB-5MS Ultra Inert 色谱柱可以对目标组分实现良好分离，且色谱峰型良好，三种目标组分 TIC 图如下：

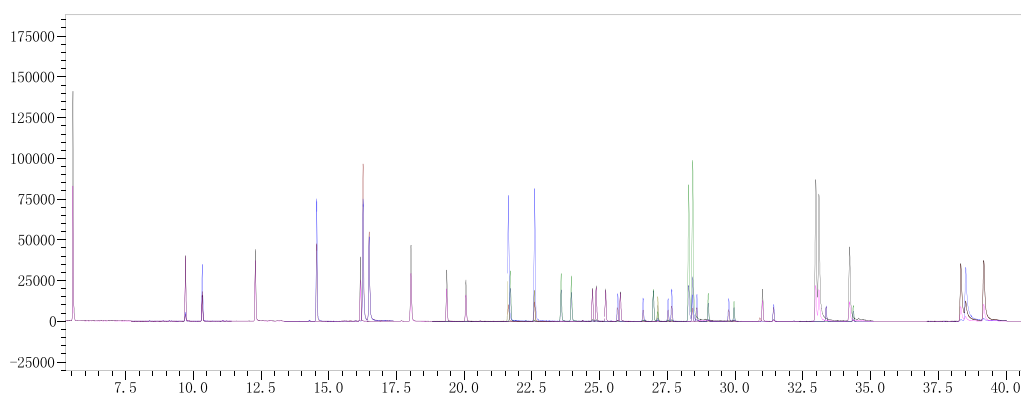


图 1 28 种 PCBs 和 16 种 PAHs 总离子流图 (50 μg/L)

表 1 各组分仪器参数信息

No	化合物	保留时间	GC-MS/MS 离子对信息				GCMS 离子信息	
			目标离子	CE	参考离子	CE	目标离子	参考离子
1	Naphthalene	5.551	128.10>102.10	20	128.10>78.00	20	128.00	126.00
2	Acenaphthylene	9.706	152.10>150.10	28	152.10>126.10	28	152.00	150.00
3	Acenaphthene	10.329	153.10>151.10	28	153.10>127.10	28	153.00	151.00
4	Fluorene	12.389	165.10>163.10	28	165.10>115.10	28	165.00	163.00
5	PCB8	14.656	222.00>152.00	24	224.00>152.00	24	222.00	220.00
6	PCB18	16.279	255.90>186.00	26	257.90>186.00	26	256.00	258.00
7	Phenanthrene	16.373	178.10>176.10	28	178.10>152.10	20	178.00	176.00
8	Anthracene	16.600	178.10>176.10	28	178.10>152.10	20	178.00	176.00

9	PCB28	18.156	255.90>186.00	26	257.90>186.00	26	256.00	258.00
10	PCB52	19.485	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
11	PCB44	20.187	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
12	Fluoranthene	21.758	202.10>200.10	30	200.10>198.10	30	202.00	200.00
13	PCB66	21.831	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
14	PCB101	22.721	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
15	Pyrene	22.729	202.10>200.10	30	200.10>198.10	30	202.00	200.00
16	PCB81	23.710	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
17	PCB77	24.092	289.90>219.90	26	291.90>221.90	26	290.00	292.00
18	PCB123	24.870	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
19	PCB118	25.008	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
20	PCB114	25.358	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
21	PCB153	25.803	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
22	PCB105	25.904	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
23	PCB138	26.747	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
24	PCB126	27.125	323.90>253.90	26	325.90>255.90	26	324.00	326.00
25	PCB187	27.292	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
26	PCB128	27.523	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
27	PCB167	27.658	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
28	Benz(a)anthracene	28.430	228.10>226.10	32	226.10>224.10	32	228.00	226.00
29	PCB156	28.583	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
30	Chrysene	28.577	228.10>226.10	32	226.10>224.10	32	228.00	226.00
31	PCB157	28.732	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
32	PCB180	29.154	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
33	PCB169	29.956	359.90>289.90	28	361.90>291.90	28	360.00	362.00
34	PCB170	30.109	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
35	PCB189	31.166	393.80>323.90	28	395.80>325.90	28	394.00	396.00
36	PCB195	31.573	427.80>357.80	28	429.80>359.80	28	428.00	430.00
37	Benzo(b)fluoranthene	33.092	252.10>250.10	36	250.10>248.10	36	252.00	250.00
38	Benzo(k)fluoranthene	33.256	252.10>250.10	36	250.10>248.10	36	252.00	250.00
39	PCB207	33.520	461.70>391.80	30	463.70>393.80	30	462.00	464.00
40	Benzo(a)pyrene	34.384	252.10>250.10	32	250.10>248.10	32	252.00	250.00
41	PCB209	34.527	497.70>427.80	30	499.70>429.80	30	498.00	500.00
42	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	38.509	276.10>274.10	36	274.10>272.10	36	276.00	274.00
43	Dibenzo(a,h)anthracene	38.673	278.10>276.10	36	276.10>274.10	36	278.00	276.00
44	Benzo(g,h,i)perylene	39.378	276.10>274.10	36	274.10>272.10	36	276.00	274.00

3.2 微塑料样品筛查结果

选取 10 份微塑料样品，参照前文所述方法使用丙酮溶解，其中有 7 份样品未能溶于丙酮，使用 PY-GCMS 对 7 份样品进行筛查。结果表明：7 份样品中 PCBs 类化合物均未检出、两份样品均检出 Phenanthrene（菲），一份样品检出 Acenaphthene（茛）。

使用 GC-MS/MS 对 3 份可溶于丙酮样品进行筛查，结果表明：PCBs 类化合物均未检出，一份样品检出包括 naphthalene（萘）、fluorene（芴）等 10 种 PAHs，一份检出 benzo(a)anthracene（苯并(a)蒽)和 chrysene（蒽)两种 PAHs。

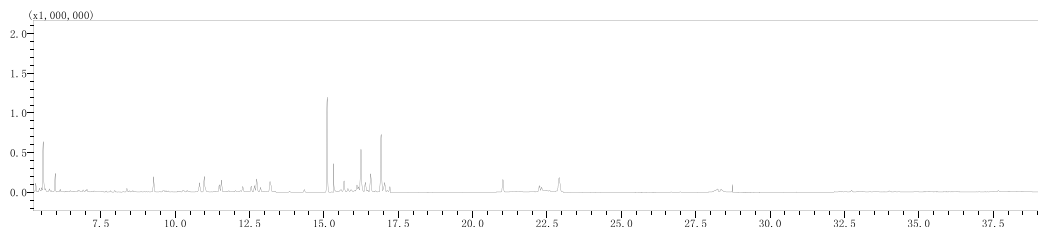


图 2 PY-GCMS 分析微塑料样品总离子流图

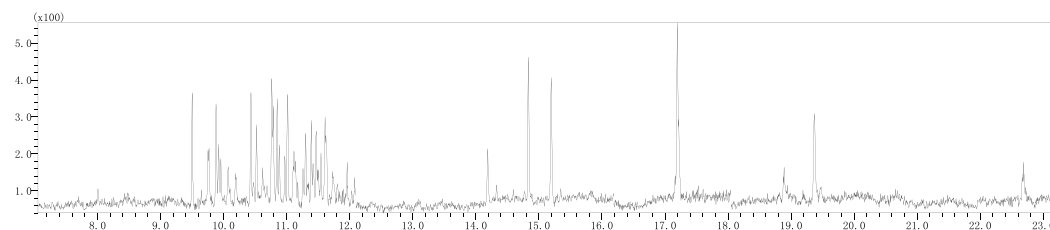


图 3 GC-MS/MS 分析微塑料样品总离子流图

■ 结论

本研究使用 PY-GCMS 及 GC-MS/MS 对微塑料样品中典型有机污染物进行分析，选择 PCBs 和 PAHs 为目标组分。对于不溶于丙酮的微塑料样品，使用 PY-GCMS 将微塑料裂解导入 GCMS 进行分析；对于可溶于丙酮的微塑料样品，使用 GC-MS/MS 对微塑料样品溶解液进行分析。GC-MS/MS 与 PY-GCMS 结合筛查微塑料中典型有机污染物，方法简单快速，前处理简单，可以用于微塑料中典型有机污染物快速定性筛查。

岛津应用云

