

GCMSMS 法测定食品中的二噁英含量

GCMSMS-326

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项目之一。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 结合二噁英专用离子源（BEIS）及长寿命灯丝，分析食品中的二噁英。结果显示，标准曲线在 CSL-CS3 范围的 RRF RSD% 在 8% 以内。采用建立的标准曲线对灵敏度检查溶液（0.04CS0.5，其中 TCDD 浓度 0.01 ng/mL）进行定量：各组分日间精密度的 RSD 均控制在 11% 以内；定量结果的相对误差在 7% 以内。考察国际实验室比对的样品结果发现，该方案与官方提供的参考值有良好的一致性。

关键词：三重四极杆气相色谱质谱联用仪 二噁英 BEIS 长寿命灯丝 食品

技术特点：

- ❖ 采用 BEIS 离子源及长寿命灯丝，TCDD 在 0.01 ng/mL 浓度水平下保持良好的准确度和精密度。
- ❖ 采用同位素稀释法，标准品与实际样品的定量结果更准确、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，受到广泛关注。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，随着三重四极杆质谱仪分析灵敏度的提升，已经有越来越多的标准将 GC-MS/MS 增加为二噁英分析的确认方法。近期，GB5009.205-2024《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》标准正式实施，新标准中加入了 GC-MS/MS 分析方法。

为了提升分析的灵敏度和稳定性，岛津在三重四极杆气质联用仪 GCMS-TQ8050 NX 的配置下，推出了二噁英检测专用离子源（Boosted Efficiency Ion Source, BEIS）和长寿命灯丝。本研究拟用该组合方案分析食品中的二噁英。

■ 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（搭载 BEIS 源和长寿命灯丝）

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 (15min_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

接 口 温 度：300°C

进 样 模 式：不分流进样

碰 撞 气 压 力：150 kPa

进 样 时 间：4 min

检 测 器 电 压：1.8 kV

进样体积：2 μL
 离子化方式：EI (70 eV)
 离子源温度：230°C
 调谐模式：二噁英专属调谐文件
 (发射电流：185 μA)
 采集模式：MRM，离子对信息见表 1

■ 标准品配制

PCDD/Fs 标准品及 ¹³C 标记同位素内标分别购自 Wellington Laboratories。取 CS0.5 浓度，用异辛烷作溶剂稀释 25 倍，配制成灵敏度检查溶液，其中 TCDD 和 TCDF 的浓度为 0.01 ng/mL。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。

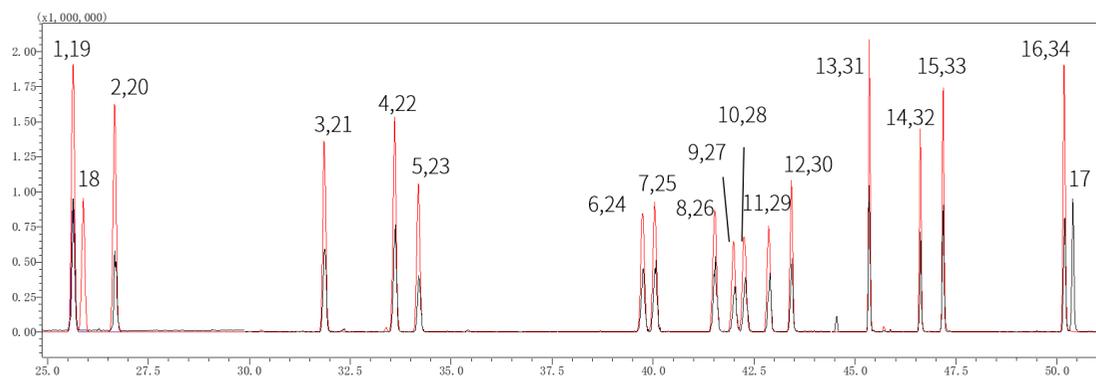


图 1 PCDD/Fs 及同位素内标质量色谱图 (EPA 1613-CSL)

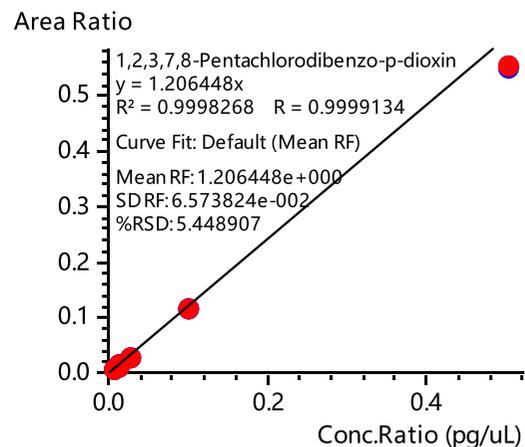
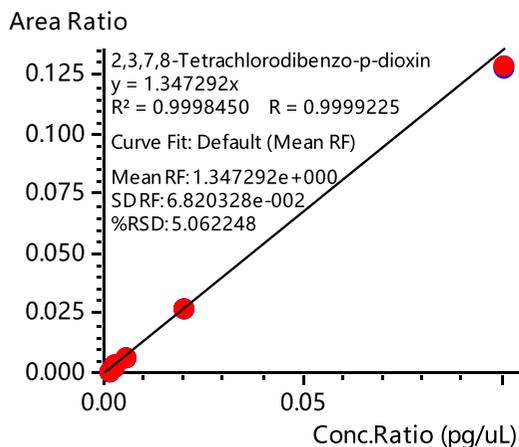
表 1 PCDD/Fs 同系物和 ¹³C 标记同位素内标的保留时间及 MRM 条件设置

| 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 | 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 C12 | 24.49 | 331.90>268.00 | 25 | 333.90>270.00 | 25 |
| 19 | 2,3,7,8-TCDD- ¹³ C12 | 25.23 | 331.90>268.00 | 25 | 333.90>270.00 | 25 |
| 20 | 1,2,3,7,8-PeCDD- ¹³ C12 | 32.71 | 367.90>303.90 | 25 | 365.90>301.90 | 25 |
| 21 | 1,2,3,4,7,8-HxCDD- ¹³ C12 | 40.26 | 401.80>337.90 | 25 | 399.90>335.90 | 25 |
| 22 | 1,2,3,6,7,8-HxCDD- ¹³ C12 | 40.51 | 401.80>337.90 | 25 | 399.90>335.90 | 25 |
| 23 | 1,2,3,7,8,9-HxCDD- ¹³ C12 | 41.14 | 401.80>337.90 | 25 | 399.90>335.90 | 25 |
| 24 | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD- ¹³ C12 | 45.85 | 435.80>371.80 | 25 | 437.80>373.80 | 25 |
| 25 | OCDD- ¹³ C12 | 49.28 | 469.80>405.80 | 25 | 471.80>407.80 | 25 |
| 26 | 2,3,7,8-TCDF- ¹³ C12 | 24.17 | 315.90>251.90 | 34 | 317.90>253.90 | 34 |
| 27 | 1,2,3,7,8-PeCDF- ¹³ C12 | 30.46 | 351.90>287.90 | 34 | 349.90>285.90 | 34 |
| 28 | 2,3,4,7,8-PeCDF- ¹³ C12 | 32.11 | 351.90>287.90 | 34 | 349.90>285.90 | 34 |
| 29 | 1,2,3,4,7,8-HxCDF- ¹³ C12 | 38.08 | 385.80>321.90 | 34 | 387.80>323.90 | 34 |
| 30 | 1,2,3,6,7,8-HxCDF- ¹³ C12 | 38.37 | 385.80>321.90 | 34 | 387.80>323.90 | 34 |
| 31 | 2,3,4,6,7,8-HxCDF- ¹³ C12 | 39.78 | 385.80>321.90 | 34 | 387.80>323.90 | 34 |
| 32 | 1,2,3,7,8,9-HxCDF- ¹³ C12 | 41.83 | 385.80>321.90 | 34 | 387.80>323.90 | 34 |
| 33 | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF- ¹³ C12 | 44.62 | 419.80>355.90 | 34 | 421.80>357.90 | 34 |
| 34 | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF- ¹³ C12 | 46.36 | 419.80>355.90 | 34 | 421.80>357.90 | 34 |

3.2 标准曲线

使用 EPA-1613 CVS 系列二噁英标准溶液 (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: 0.1-10 ng/mL (TCDD/F)), 相对响应因子在 1.12-1.35 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%) 都在 8% 以内, 满足标准要求的 20%。灵敏度检查标准溶液 RRF 与校准曲线平均 RRF 的偏差 (%) 在 11% 以内, 满足标准要求的 30%。部分曲线信息如图 2, 标准曲线详细信息见表 2。



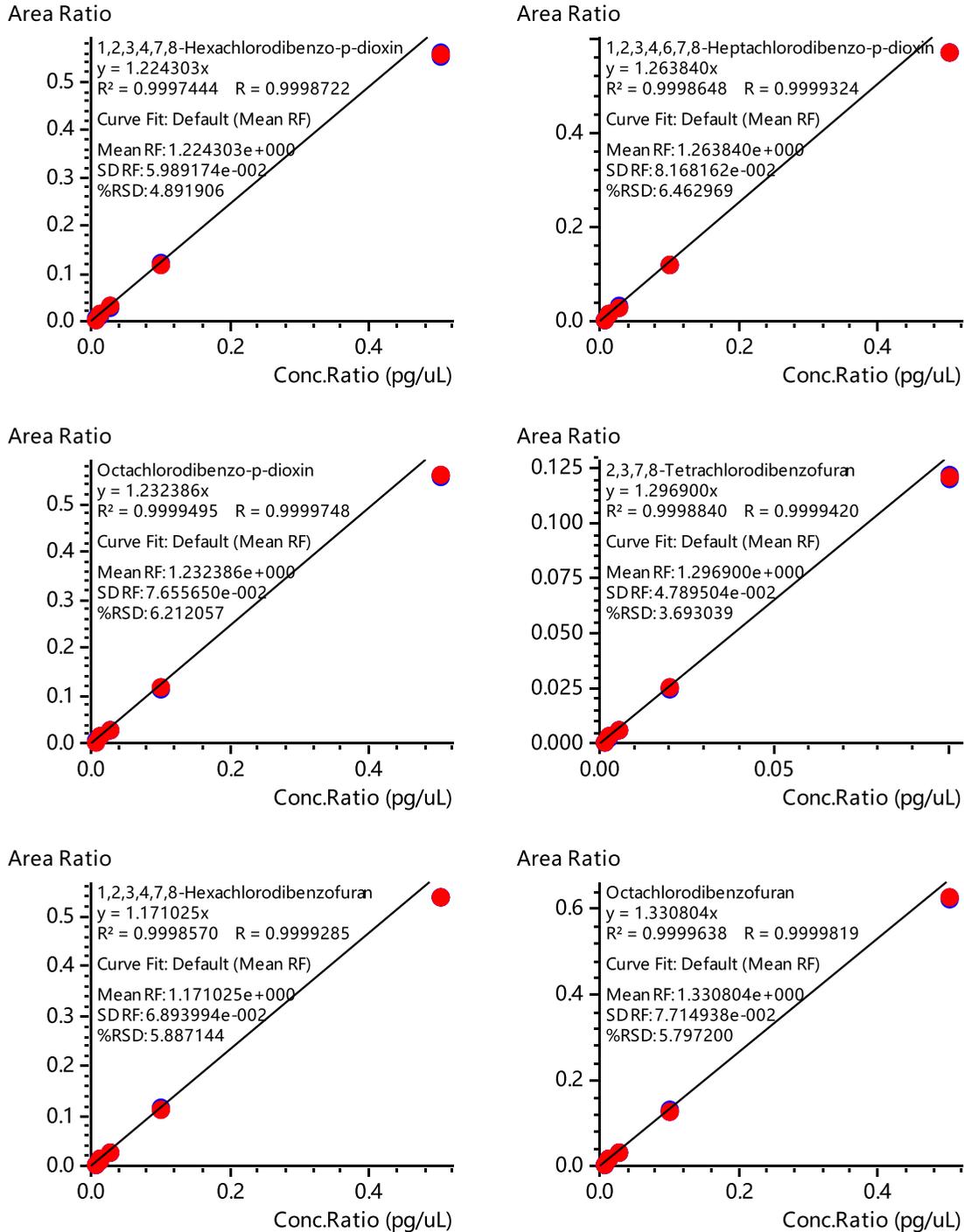


图 2 部分化合物组分线性结果

表 2 PCDD/Fs 标准曲线信息

| No. | 化合物 | 平均 RRF | RRF RSD (%) | 灵敏度检查溶液 RRF 与平均 RRF 的偏差 (%) |
|-----|-----------------|--------|-------------|-----------------------------|
| 1 | 2,3,7,8-TCDD | 1.35 | 3.5 | 8.0 |
| 2 | 1,2,3,7,8-PeCDD | 1.21 | 5.9 | 2.7 |

| | | | | |
|----|---------------------|------|-----|------|
| 3 | 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 1.22 | 5.3 | 2.0 |
| 4 | 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 1.20 | 4.5 | 0.2 |
| 5 | 1,2,3,7,8,9- HxCDD | 1.14 | 5.4 | 3.1 |
| 6 | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 1.26 | 4.4 | 10.5 |
| 7 | OCDD | 1.23 | 6.8 | 2.5 |
| 8 | 2,3,7,8-TCDF | 1.30 | 4.1 | 1.4 |
| 9 | 1,2,3,7,8-PeCDF | 1.20 | 7.4 | 2.0 |
| 10 | 2,3,4,7,8-PeCDF | 1.26 | 4.8 | 2.3 |
| 11 | 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 1.17 | 6.1 | 4.5 |
| 12 | 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 1.15 | 5.6 | 1.4 |
| 13 | 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 1.19 | 5.5 | 1.6 |
| 14 | 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 1.12 | 6.5 | 5.1 |
| 15 | 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 1.18 | 7.6 | 3.0 |
| 16 | 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 1.17 | 7.6 | 7.3 |
| 17 | OCDF | 1.33 | 3.9 | 9.6 |

3.3 精密度与准确度考察

使用灵敏度检查溶液进行精密度和准确度考察，第一、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。同时定量结果的均值与标准品证书浓度比较，考察准确度。考察结果如表3所示，日间精密度在11%以内，准确度在7%以内。

表3 灵敏度检查溶液的精密度与准确度考察结果

| 化合物 | 第一日 (ng/mL) | | | 第二日 (ng/mL) | | | 第三日 (ng/mL) | | | 均值 (ng/mL) | 相对偏差 (%) | 相对标准偏差 (%) |
|---------------------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|------------|----------|------------|
| | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | #1 | #2 | #3 | | | |
| 2,3,7,8-TCDD | 0.009 | 0.01 | 0.009 | 0.012 | 0.010 | 0.011 | 0.010 | 0.010 | 0.012 | 0.010 | 2.7 | 11.0 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 0.049 | 0.05 | 0.048 | 0.047 | 0.047 | 0.052 | 0.042 | 0.042 | 0.045 | 0.047 | 6.2 | 7.3 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDD | 0.044 | 0.046 | 0.052 | 0.051 | 0.048 | 0.048 | 0.048 | 0.053 | 0.049 | 0.049 | 2.4 | 5.8 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDD | 0.052 | 0.052 | 0.049 | 0.046 | 0.050 | 0.047 | 0.044 | 0.046 | 0.054 | 0.049 | 2.4 | 7.2 |
| 1,2,3,7,8,9- HxCDD | 0.055 | 0.052 | 0.045 | 0.051 | 0.048 | 0.049 | 0.051 | 0.052 | 0.047 | 0.050 | 0.0 | 6.1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | 0.05 | 0.053 | 0.058 | 0.050 | 0.050 | 0.050 | 0.047 | 0.049 | 0.047 | 0.050 | 0.84 | 6.6 |
| OCDD | 0.126 | 0.102 | 0.103 | 0.106 | 0.101 | 0.092 | 0.104 | 0.095 | 0.089 | 0.102 | 2.2 | 10.4 |
| 2,3,7,8-TCDF | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.007 | 0.009 | 0.011 | 0.010 | 0.009 | 0.009 | 0.009 | 5.8 | 10.8 |
| 1,2,3,7,8-PeCDF | 0.047 | 0.053 | 0.048 | 0.048 | 0.050 | 0.048 | 0.049 | 0.048 | 0.045 | 0.049 | 2.8 | 4.5 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 0.051 | 0.051 | 0.047 | 0.052 | 0.048 | 0.049 | 0.048 | 0.054 | 0.051 | 0.050 | 0.31 | 4.6 |
| 1,2,3,4,7,8-HxCDF | 0.053 | 0.047 | 0.049 | 0.048 | 0.050 | 0.050 | 0.045 | 0.050 | 0.046 | 0.049 | 2.7 | 4.7 |
| 1,2,3,6,7,8-HxCDF | 0.051 | 0.049 | 0.049 | 0.056 | 0.047 | 0.051 | 0.044 | 0.054 | 0.044 | 0.049 | 1.1 | 8.2 |
| 2,3,4,6,7,8-HxCDF | 0.052 | 0.051 | 0.048 | 0.050 | 0.047 | 0.053 | 0.052 | 0.045 | 0.051 | 0.050 | 0.22 | 5.4 |
| 1,2,3,7,8,9-HxCDF | 0.051 | 0.045 | 0.05 | 0.053 | 0.054 | 0.058 | 0.049 | 0.047 | 0.063 | 0.052 | 4.6 | 10.6 |

| | | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|-----|
| 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF | 0.053 | 0.049 | 0.054 | 0.056 | 0.049 | 0.049 | 0.048 | 0.052 | 0.050 | 0.051 | 2.1 | 5.2 |
| 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF | 0.051 | 0.055 | 0.052 | 0.060 | 0.053 | 0.050 | 0.049 | 0.044 | 0.052 | 0.052 | 3.7 | 8.4 |
| OCDF | 0.116 | 0.108 | 0.111 | 0.107 | 0.094 | 0.102 | 0.106 | 0.101 | 0.111 | 0.106 | 6.2 | 6.1 |

3.4 样品分析

对挪威公共卫生研究所（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 3 所示。无论对于浓度较高的鳕鱼和三文鱼样品，还是对浓度低的奶酪、牛肉以及鸡蛋样品，GCMS-TQ8050 NX 的结果均与官方的参考值有较好的一致性。

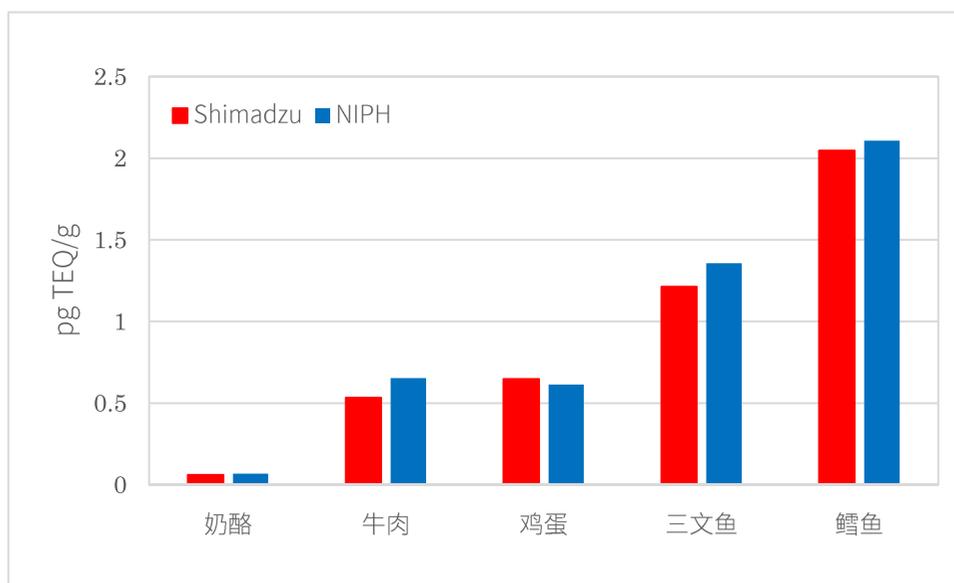


图 3 样品中 TEQ 结果 GCMSMS 与官方给出的参考值比较图

■ 结论

本研究参考 GB5009.205-2024《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 结合二噁英专用离子源（BEIS）及长寿命灯丝，分析食品中的二噁英。结果显示，标准曲线在 CSL-CS3 范围的 RRF RSD% 在 8% 以内。采用建立的标准曲线对灵敏度检查溶液（0.04CS0.5，其中 TCDD 浓度 0.01 ng/mL）进行定量：各组分日间精密度的 RSD 均控制在 11% 以内；定量结果的相对误差在 7% 以内。考察国际实验室比对的样品结果发现，该方案与官方提供的参考值有良好的一致性。

岛津应用云

