

GCMS (NCI) 法测定动物源性食品中短链氯化石蜡

GCMS-558

摘要： 本文采用溶剂超声提取，利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，建立了负化学源测定动物源性食品中短链氯化石蜡 (SCCPs) 的方法。采用多类型 SCCPs 标准品，以氯含量 - 总响应因子作图，线性拟合数据良好。对同一标准品连续进样 6 针，考察各单体峰面积变化情况，其重复性结果均小于 5%。并对实际样品进行测定，在加标水平为 0.5 mg/kg 时，平均回收率为 108.2%。本方法可用于动物源性样品中 SCCPs 的含量的测定，及同族体分布情况的研究。

关键词： 气质联用仪 负化学源 动物源性食品 短链氯化石蜡

技术特点：

- ❖ 使用负化学电离模式测试动物源性食品中的短链氯化石蜡，灵敏度高。
- ❖ 根据实测氯含量和总响应因子拟合线性方程，定量准确，回收率佳。

氯化石蜡 (CPs, $C_nH_{2n+2-x}Cl_x$) 又称多氯代正构烷烃 (PCAs)，是一类由正构烷烃原料直接自由基氯化产生的化学合成物质。氯化石蜡依据其碳链长度的不同，被分为三类：短链氯化石蜡 (short-chain chlorinated paraffins, SCCPs, $C_{10}-C_{13}$)、中链氯化石蜡 (medium chain chlorinated paraffins, MCCPs, $C_{14}-C_{17}$) 和长链氯化石蜡 (long chain chlorinated paraffins, LCCPs, $C_{18}-C_{30}$)，它们是一类可以在生物体内蓄积的持久性污染物。

本文以动物源性食品中 SCCPs 为考察对象，使用正己烷 - 二氯甲烷 (1:1, V/V) 作为提取溶剂，添加 γ -六六六作为定量内标，超声提取后使用硅胶柱对样品净化，氮吹浓缩至近干，正己烷复溶后上机分析，采用多类型 SCCPs 标准品以氯含量 - 总响应因子对样品进行定性定量分析，在 SCCPs 添加量为 0.5 mg/kg 水平下，其平均回收结果为 108.2%，本方法可为动物源性食品中 SCCPs 含量的测定和同族体分布的研究提供参考。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气质联用仪，配 NCI 负化学源

1.2 分析条件

色谱柱：	SH-Rtx-5 MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μ m	反应气：	甲烷气, 0.36 MPa
升温程序：	120 °C _12 °C /min _300 °C (13 min)	离子源温度：	260 °C
进样口温度：	300 °C	接口温度：	300 °C
载气控制方式：	恒线速度	检测器电压：	调谐电压 +0.4 kV
线速度：	38 cm/s	采集模式：	SIM (离子信息见表 1)
进样方式：	不分流		
进样体积：	1 μ L		
离子化方式：	NCL		

1.3 样品前处理

样品前处理步骤如下方流程图 1 所示。

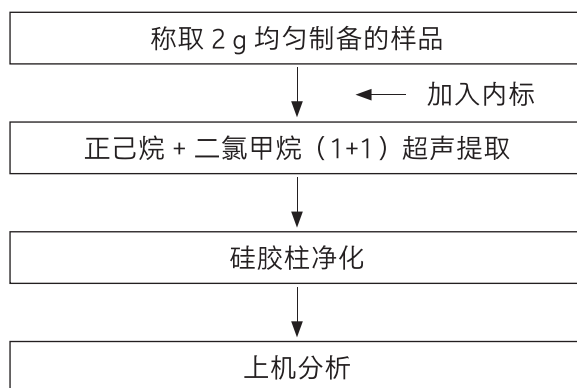


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

2.1 标准溶液色谱图和化合物信息

购得氯含量为 51.5%、55.5% 和 63% 的三种 SCCPs 标准品。将氯含量为 51.5%、55.5% 和 63% 的 SCCPs 标液按下表 1 混合，得到氯含量分别为 51.5%、53.5%、55.5%、59.25% 和 63% 五种氯含量的标准储备液。用正己烷稀释标液，得到浓度为 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的线性溶液，上机测试。图 2 为氯含量 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 63% SCCPs 标准品的总离子流色谱图。

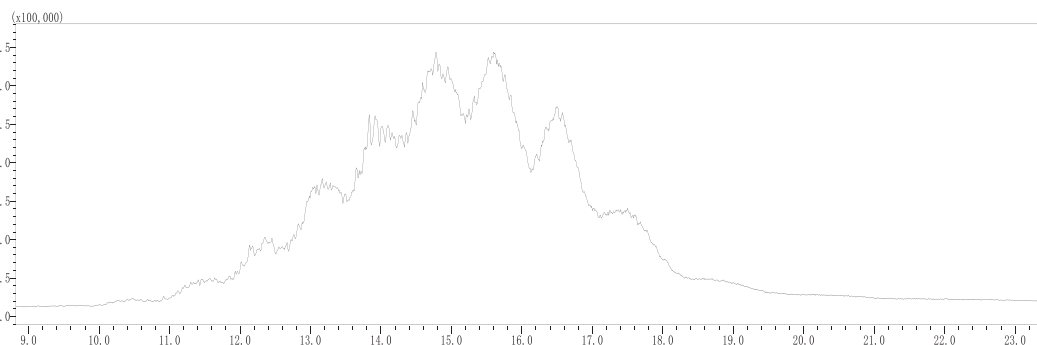


图 2 氯含量 63% 的短链氯化石蜡标准品的色谱图 (浓度 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

表 1 不同氯含量 SCCPs 混标配制比例

SCCPs 标准品	SCCPs 混标编号				
	STD-1	STD-2	STD-3	STD-4	STD-5
51.5%SCCPs	10	5	—	—	—
55.5%SCCPs	—	5	10	5	—
63%SCCPs	—	—	—	5	10
SCCPs 混标中氯含量	51.5%	53.5%	55.5%	59.25%	63%

2.2 标准曲线

NCI 源对于氯化石蜡选择性强，响应好，参照 Reth 等的文献报道，选择最大峰度 [M-Cl]⁻ 为定量离子，次要峰度 [M-Cl]⁻ 为定性离子，SCCPs 不同单体的信息参见表 2。

SCCPs 响应和氯含量正相关，在定量时，按照氯含量与总响应因子线性拟合建立标准曲线，即先参照公式 (1) 计算不同氯含量 SCCPs 单体面积总和与内标的面积的比值；依据公式 (2) 分别计算 10 μg/mL 不同氯含量对应的总响应因子 (Total response factor)，根据不同单体的氯含量理论值及面积占比结果计算 STD-1 至 STD-5 对应的实测氯含量 (Chlorine content) (3)。再通过和 NCI 源条件下各标准品的实测氯含量和总响应因子做线性拟合，绘制线性曲线 (4)，如图 3 所示。

$$\text{Relative total CP area} = \sum_i \frac{\text{area}_{\tau_i}(\text{congener group})}{\text{area}_{\tau_i}(\text{ISTD})} \quad (1)$$

$$\text{Total response factor (CP mixture)} = \frac{\text{rel.toalCParea(Std.)}}{\text{amountCPs(Std.)}} \quad (2)$$

$$\text{Chlorine content} = \sum_i \frac{\text{rel.area(cong.group}_i\text{)chlorinecontent(cong.group}_i\text{)}}{\text{rel.totalCParea}} \quad (3)$$

$$\text{Total response factor} = ac + b \quad (4)$$

其中，area: 峰面积；congener group: 20 种 SCCPs 单体；Chlorine content: 标准品计算得出的氯含量 (实测氯含量)；a: 由总响应因子和实测氯含量通过线性拟合得到的方程的斜率，b: 方程截距。

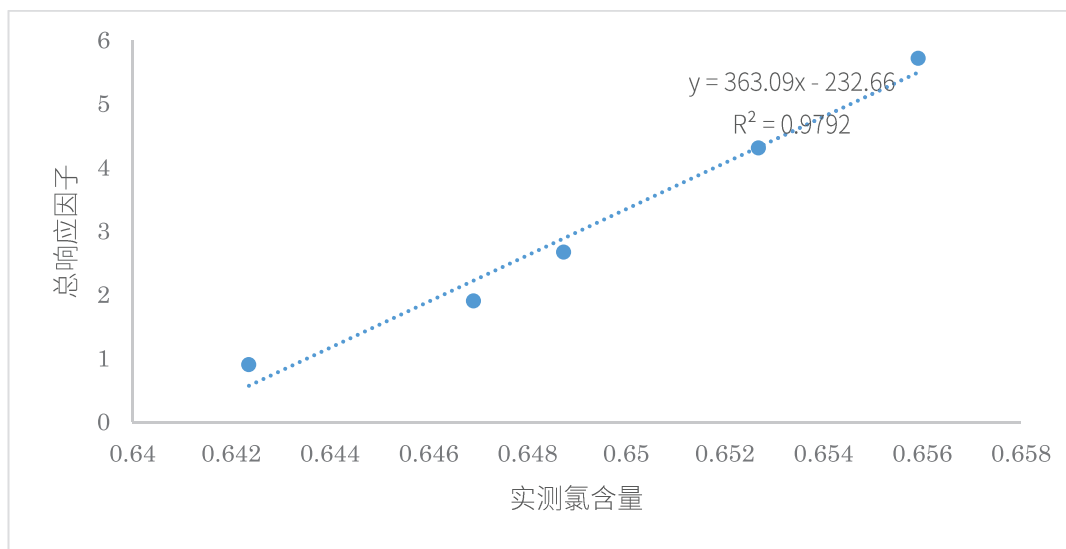


图 3. SCCPs 总响应因子和实测氯含量线性拟合曲线

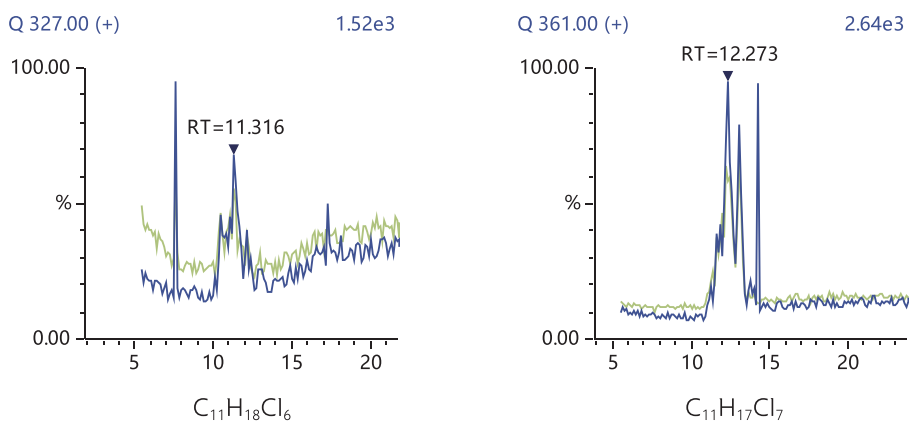
2.3 SCCPs 同族体信息

本应用中包含 C₁₀₋₁₃ 和 Cl₆₋₁₀ 组合范围内的 20 个同族体，其信息如表 2 所示。

表 2 短链氯化石蜡不同单体及内标保留时间及定性定量离子

No.	化合物名称	平均分子量	平均保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
内标	γ -六六六	290.8	7.603	255.0	257.0
1	$C_{10}H_{16}Cl_6$	349.0	10.259	313.0	315.0
2	$C_{10}H_{15}Cl_7$	383.5	12.034	347.0	349.0
3	$C_{10}H_{14}Cl_8$	418.0	12.830	381.0	383.0
4	$C_{10}H_{13}Cl_9$	452.5	14.049	415.0	417.0
5	$C_{10}H_{12}Cl_{10}$	487.0	15.533	449.0	451.0
6	$C_{11}H_{18}Cl_6$	363.0	11.316	327.0	329.0
7	$C_{11}H_{17}Cl_7$	397.5	12.273	361.0	363.0
8	$C_{11}H_{16}Cl_8$	432.0	13.825	395.0	397.0
9	$C_{11}H_{15}Cl_9$	466.5	14.914	429.0	431.0
10	$C_{11}H_{14}Cl_{10}$	501.0	15.714	463.0	465.0
11	$C_{12}H_{20}Cl_6$	377.0	12.333	341.0	343.0
12	$C_{12}H_{19}Cl_7$	411.5	13.165	375.0	377.0
13	$C_{12}H_{18}Cl_8$	446.0	14.757	409.0	411.0
14	$C_{12}H_{17}Cl_9$	480.5	15.538	443.0	445.0
15	$C_{12}H_{16}Cl_{10}$	515.0	16.269	477.0	477.0
26	$C_{13}H_{22}Cl_6$	391.0	13.182	357.0	357.0
17	$C_{13}H_{21}Cl_7$	425.5	14.983	391.0	391.0
18	$C_{13}H_{20}Cl_8$	460.0	14.904	423.0	425.0
19	$C_{13}H_{19}Cl_9$	494.5	15.708	459.0	457.0
20	$C_{13}H_{18}Cl_{10}$	529.0	16.602	493.0	491.0

图 4 为 SCCPs 单体的质量色谱图，由于存在数量繁多的同分异构体，因此在谱图上呈现为簇峰，且保留时间跨度范围较大。



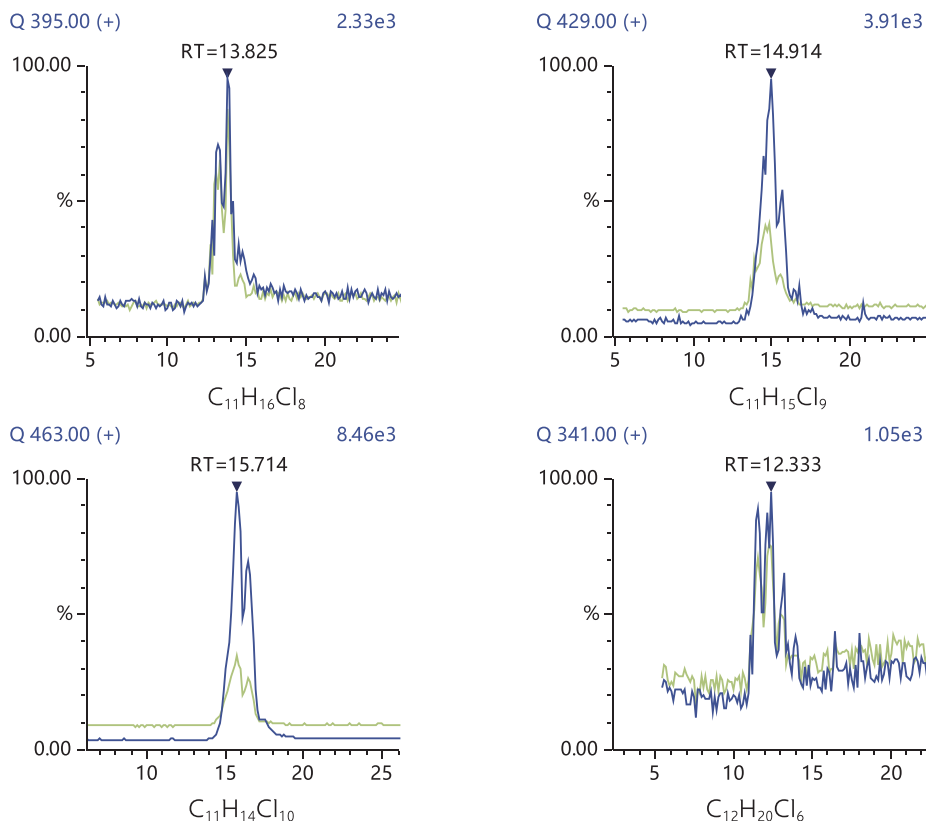


图4 氯含量 63% 的 SCCPs 中部分单体质量色谱图 (浓度 10 $\mu\text{g/mL}$)

2.4 重复性测试

取氯含量为 61.125% 的浓度为 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准样品, 连续进样 6 针, 考察仪器峰面积的重复性, 测定结果见表 3。

表 3 氯含量 61.125% 的标准品重复性测试结果

No.	化合物名称	面积 1	面积 2	面积 3	面积 4	面积 5	面积 6	面积平均值	RSD (%)
内标	γ -六六六	381241	374825	373652	370406	374771	372322	374536	0.98
1	$C_{10}H_{16}Cl_6$	8281	8328	7906	8047	8063	7822	8075	2.48
2	$C_{10}H_{15}Cl_7$	119311	121390	116094	121212	116310	116805	118520	2.06
3	$C_{10}H_{14}Cl_8$	328512	319293	318150	316622	306593	314800	317328	2.24
4	$C_{10}H_{13}Cl_9$	364410	352949	343375	350184	350176	352709	352301	1.95
5	$C_{10}H_{12}Cl_{10}$	175907	173460	169622	170936	169641	172666	172039	1.43
6	$C_{11}H_{18}Cl_6$	25296	25155	24356	23290	25162	24588	24641	3.08
7	$C_{11}H_{17}Cl_7$	278417	270793	272950	276089	268597	267255	272350	1.59
8	$C_{11}H_{16}Cl_8$	993680	966896	941393	951099	932417	935485	953495	2.44
9	$C_{11}H_{15}Cl_9$	1471876	1424031	1385213	1389623	1386550	1368228	1404254	2.69
10	$C_{11}H_{14}Cl_{10}$	1226109	1170814	1126928	1134758	1133928	1111840	1150730	3.63

11	C ₁₂ H ₂₀ Cl ₆	65341	61424	62989	64461	64647	63134	63666	2.24
12	C ₁₂ H ₁₉ C ₁₇	429588	417431	407617	402509	398168	401079	409399	2.93
13	C ₁₂ H ₁₈ C ₁₈	795693	769772	739988	745617	737423	735228	753954	3.18
14	C ₁₂ H ₁₇ C ₁₉	518886	501339	480905	482664	472819	466197	487135	4.01
15	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₁₀	177317	174570	170559	170056	169978	167075	171593	2.15
26	C ₁₃ H ₂₂ Cl ₆	185849	180691	175740	184868	180190	180820	181360	2.01
17	C ₁₃ H ₂₁ Cl ₇	537827	511637	489762	497195	490719	485020	502027	3.95
18	C ₁₃ H ₂₀ Cl ₈	2150461	2123932	2022003	2029457	1983862	1939066	2041464	3.98
19	C ₁₃ H ₁₉ Cl ₉	3095729	3038665	2888573	2904023	2810531	2769636	2917860	4.36
20	C ₁₃ H ₁₈ Cl ₁₀	2273827	2276455	2122597	2142094	2068865	2049702	2155590	4.57

2.5 样品测定结果

根据图 1 的前处理流程，测试干肉样品中 SCCPs，样品色谱图下图 5 所示。

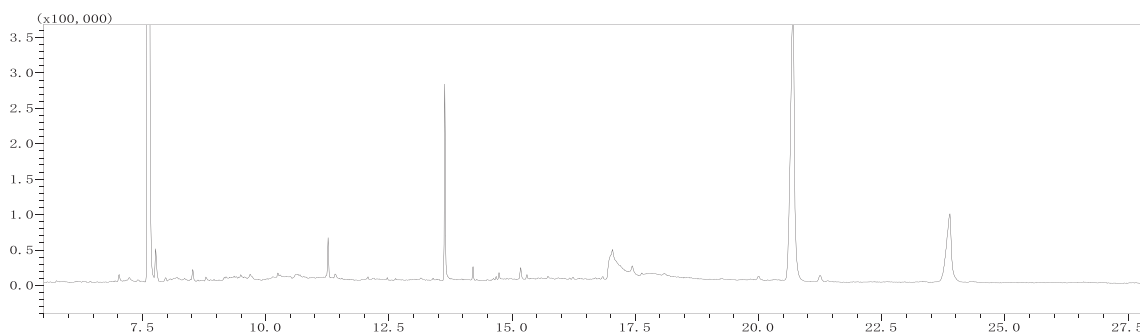


图 5 干肉样品色谱图

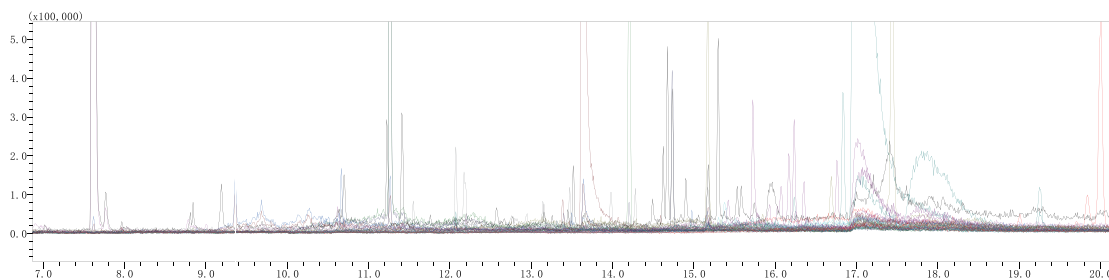


图 6 干肉样品局部放大的色谱图

表 4 样品测试结果

化合物名称	实际测得值 (mg/kg)			RSD (%)
	1	2	3	
SCCPs	0.73	0.72	0.78	4.13

2.6 加标回收率

对上述干肉样品进行加标回收实验，加标水平为 0.50 mg/kg，加标液为 63% 氯含量的 SCCPs，按图 1 处理并做 3 个平行样。样品加标回收率结果见表 5。

表 5 加标样品测试结果

化合物名称	实际测得值 (mg/kg)			平均回收率 (%)
	1	2	3	
SCCPs	1.27	1.29	1.28	108.2

■ 结论

本文采用溶剂超声提取，利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱质谱联用仪，建立了负化学源测定动物源食品中短链氯化石蜡 (SCCPs) 的检测方法。使用多类型标准品氯含量 - 总响应因子作图，线性拟合回归系数良好。连续 6 针标样重复性测试中各单体峰面积 RSD 小于 5%。在 0.5 mg/kg 加标水平下，平均加标平均回收率为 108.2%。本方法重复性好，定量准确，可为动物源食品中 SCCPs 的测试提供参考。

岛津应用云

