

Py-GCMS 法检测母乳中的 12 种微塑料

GCMS-561

摘要： 本文采用 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪和 PY-3030D 热裂解仪，结合 F-Search MPs 2.1 微塑料分析方法包建立了母乳中 12 种微塑料的定性定量方法。使用 MPs-CaCO₃ 校准标准品，12 种微塑料的特征裂解产物在相应浓度范围内线性关系良好，相关系数 R 均大于等于 0.994。重复测定 0.4 mg 微塑料标准品 6 次，保留时间 RSD 为 0.02%~0.11%，峰面积 RSD 为 6.17%~15.67%。该方法操作简单，效果良好，结合 F-Search MPs 2.1 可同时对微塑料进行定性和定量分析，防止假阳性出现。

关键词： 气质联用仪 热裂解 母乳 微塑料

技术特点：

- ❖ Py-GCMS 结合 F-Search MPs 2.1 方法包可同时进行 12 种微塑料的定性定量分析。
- ❖ 选取微塑料特征裂解产物制作标准曲线线性关系良好，相关系数 $R \geq 0.994$ 。

2004 年，英国普利茅斯大学的海洋生物学家理查德·汤普森教授在《科学》杂志上发表了《关于海洋水体和沉积物中塑料碎片》的论文，提出“微塑料”的概念——直径小于 5 mm 的塑料纤维、颗粒或者薄膜。主要类型包括聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、聚苯乙烯 (PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 等，按其来源可分为初生微塑料和次生微塑料。初生微塑料是指进入环境之前尺寸小于或等于 5 mm 的塑料碎片和颗粒，如日化用品中加入的塑料微珠、衣服微纤维等。次生微塑料是指由塑料制品经过长期紫外线暴露及物理磨损而形成的塑料颗粒，是微塑料的主要存在形式。

2022 年 10 月，意大利马尔凯理工大学研究人员在英国化学期刊《聚合物》(Polymers) 上发表研究

称，他们对 34 名分娩一周后的健康哺乳期女性的母乳样本进行实验，发现有 26 份样本都含有微塑料。微塑料在被生物摄食后可造成挤压、占位等，从而导致生物摄食效率降低、生长缓慢、受伤或死亡等。微塑料本身也会释放塑化剂、阻燃剂、抗氧化剂等有毒物质。为了有效地防止母乳中微塑料对婴幼儿的危害，非常有必要建立母乳中微塑料的快速筛查和定量检测方法。

本文采用岛津 Py-GCMS 系统即 PY 热裂解进样器和 GCMS 气质联用仪，对母乳中的 12 种微塑料进行了检测。该方法操作简单，效果良好，结合 F-Search MPs 2.1 可同时对微塑料进行定性和定量分析，防止假阳性出现。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-QP2020 NX 气质联用仪

PY-3030D 多功能热裂解进样器带 48 位 AS-1020E 自动进样器

1.2 分析条件

PY 热裂解条件

加热炉温度：600°C

接口温度：300°C

GCMS 条件

色谱柱：SH-I-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：40°C (2 min)_20°C /min_280°C (10 min)_20°C /min_320°C (10 min)

进样口温度：300°C

离子源温度：300°C

载气控制方式：恒压（100 kPa） 离子源温度：300°C
 进样方式：分流进样 接口温度：280°C
 分流比：20:1 扫描方式：Scan, 35~350 amu

■ 样品前处理

样品前处理大致步骤为消解 - 过膜 - 复溶 - 浓缩 - 转移至热裂解杯后上机。

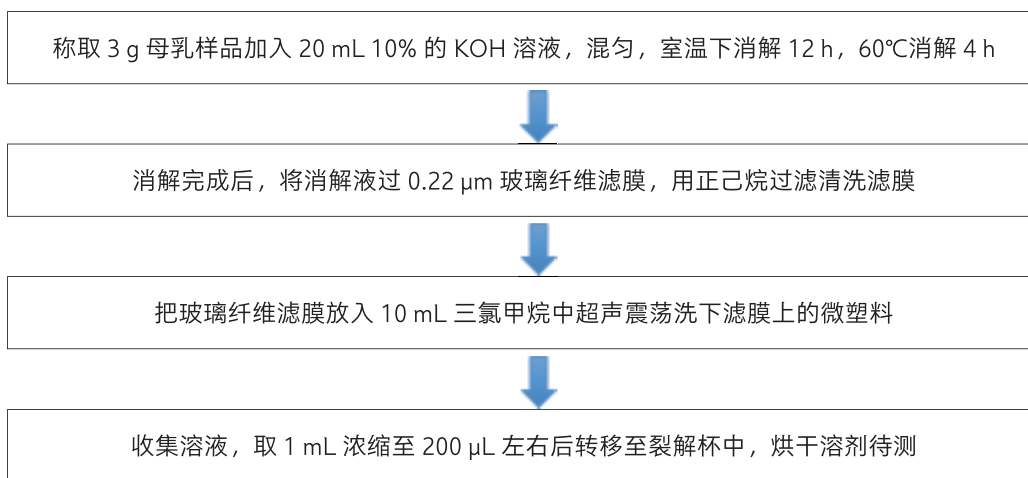


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 微塑料标准品谱图

12 种微塑料标准品裂解图（稀释剂 CaCO₃）见图 2。微塑料及特征裂解产物信息见表 1。

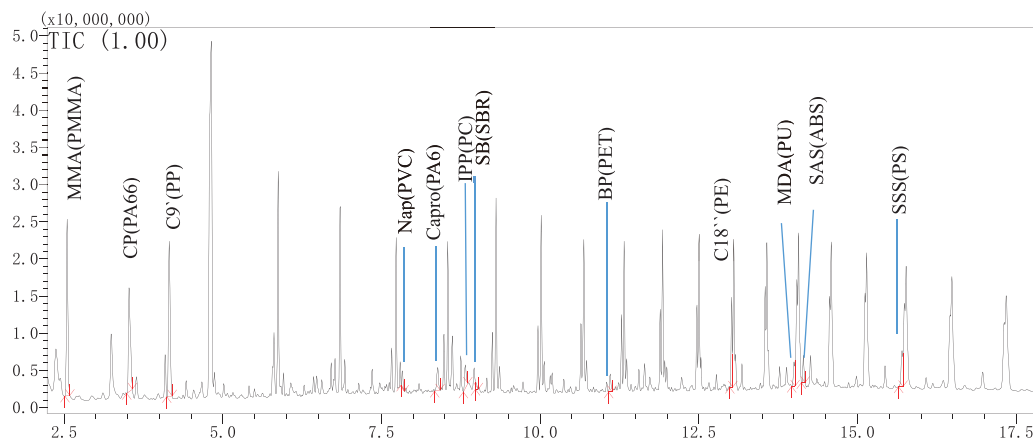


图 2 12 种微塑料 1 mg 标准品裂解图（标注峰为特征裂解产物）

表 1 12 种微塑料及特征裂解产物信息

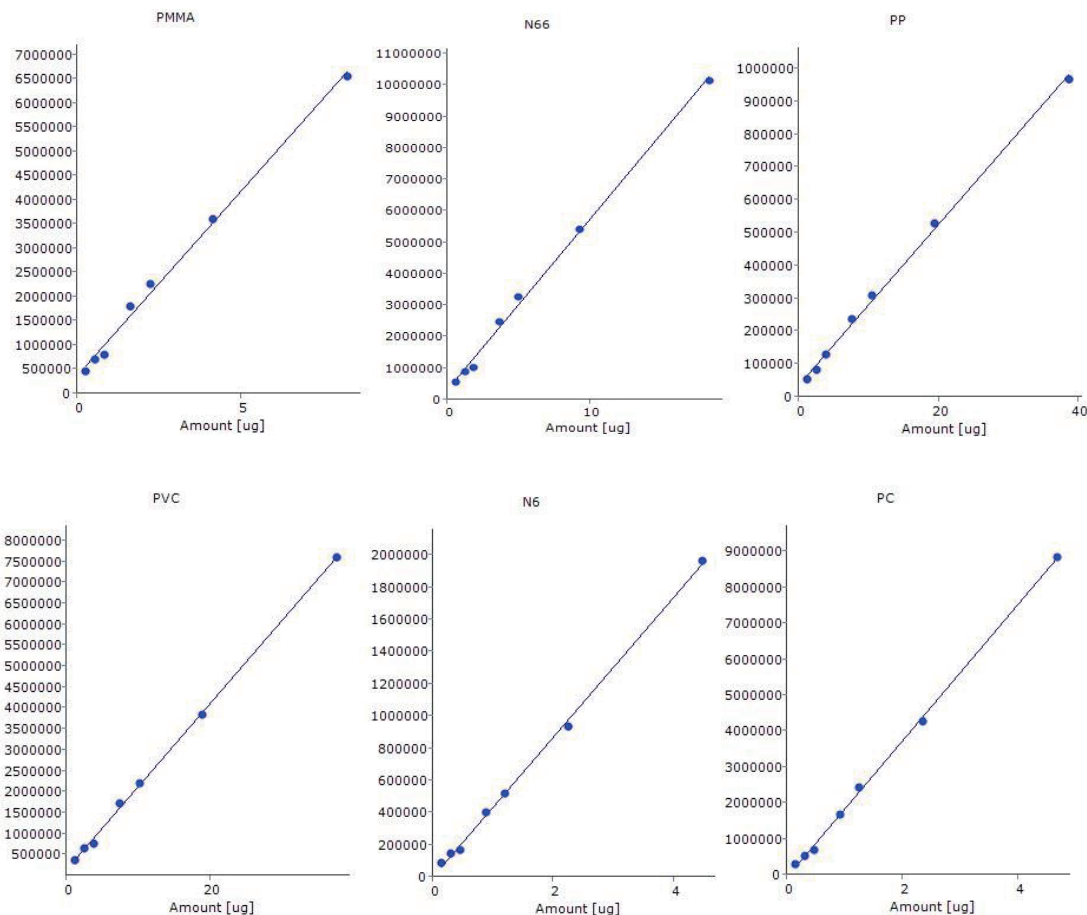
No.	微塑料名称	英文简称	特征裂解产物	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	甲基丙烯酸甲酯 MMA	2.545	100	69, 41
2	尼龙 -6,6	PA66	环戊酮 CP	3.520	84	55, 41

3	聚丙烯	PP	2,4- 二甲基 -1- 庚烯 C9'	4.154	126	70, 55
4	聚氯乙烯	PVC	萘 Nap	7.826	128	127, 102
5	尼龙 -6	PA6	ϵ - 己内酰胺 Capro	8.385	113	55, 85
6	聚碳酸酯	PC	4- 异丙烯基苯酚 IPP	8.821	134	119
7	丁苯橡胶	SBR	4- 苯基环己烯 SB	9.001	104	158
8	聚对苯二甲酸乙二酯	PET	二苯甲酮 BP	11.104	182	105, 77, 51
9	聚乙烯	PE	1,20- 十八碳二烯 C18"	13.015	82	96, 250
10	聚氨酯	PU	4,4'- 亚甲基二苯胺 MDA	14.004	198	182, 106
11	丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物	ABS	2- 苯乙基 -4- 苯基戊 - 烯腈 SAS	14.147	170	91, 118
12	聚苯乙烯	PS	苯乙烯三聚体 SSS	15.702	117	91, 207

注：上表信息参考 F-Search MPs 2.1 微塑料分析方法包。

3.2 标准曲线

称取 0.12、0.27、0.40、0.80、1.09、2.04、4.05 mg 的 12 种微塑料校正标准品 (MPs- CaCO_3) 于裂解杯中，加入适量玻璃棉，依次进 Py-GCMS 检测，并用 F-Search MPs 2.1 制作标准曲线，12 种 MPs 特征裂解产物标准曲线见图 3，曲线范围和相关系数见表 2，12 种 MPs 特征裂解产物质量色谱图见图 4。结果表明：12 种 MPs 裂解产物在相应的浓度范围内，线性相关系数 R 均大于等于 0.994。



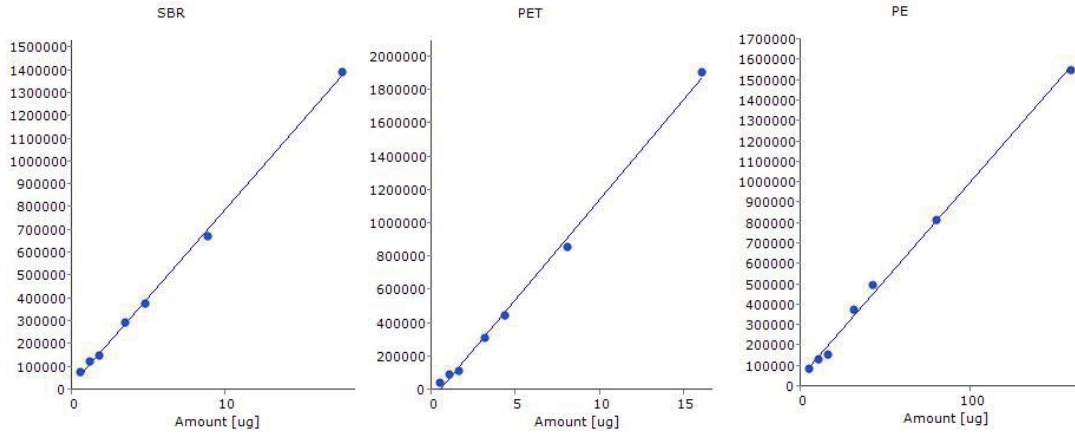
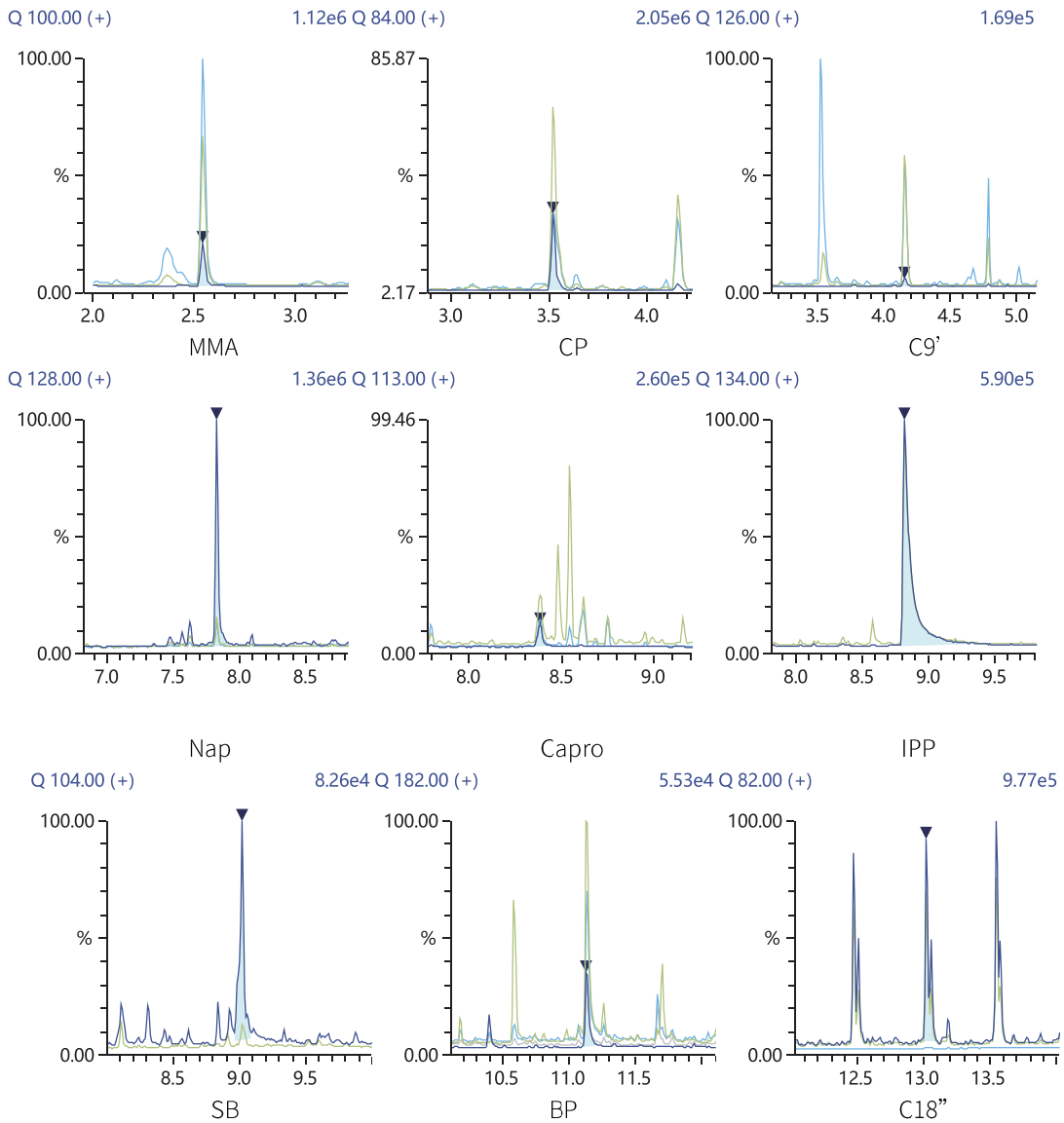


图3 12种微塑料特征裂解产物标准曲线图



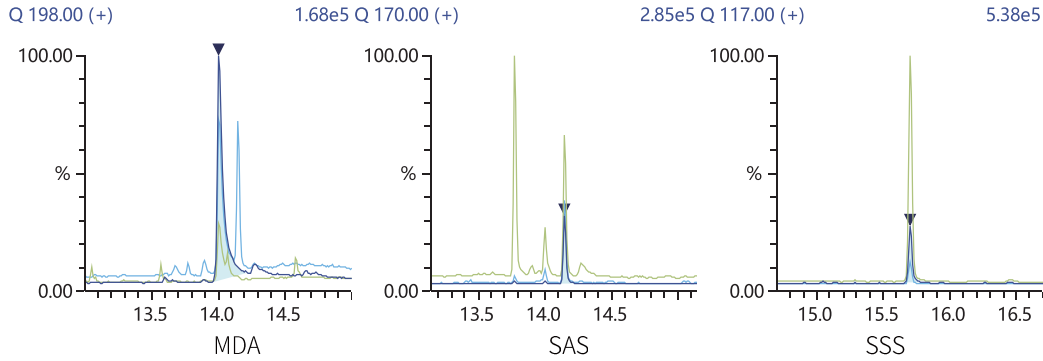


图 4 12 种 MPs 特征裂解产物质量色谱图

表 2 12 种微塑料线性范围和相关系数

No.	聚合物名称	特征裂解产物	线性范围 (µg)	相关系数 R
1	PMMA	MMA	0.24~8.20	0.995
2	PA66	CP	0.55~18.43	0.996
3	PP	C9'	1.14~38.48	0.997
4	PVC	Nap	1.11~37.46	0.999
5	PA6	Capro	0.13~4.46	0.998
6	PC	IPP	0.14~4.66	0.999
7	SBR	SB	0.52~17.62	0.998
8	PET	BP	0.47~16.00	0.997
9	PE	C18"	4.70~158.56	0.997
10	PU	MDA	0.057~1.92	0.994
11	ABS	SAS	0.44~14.88	0.997
12	PS	SSS	0.31~10.43	0.996

3.3 重复性

分别称取 0.40 mg 微塑料校正标准品 (MPs- CaCO₃) 于 6 个裂解杯中, 依次进行检测, 各特征裂解产物的保留时间和峰面积重复性见表 3。保留时间的相对标准偏差 RSD 为 0.02%~0.11%, 峰面积 RSD 为 6.17%~15.67%。

表 3 微塑料标准品保留时间和峰面积重复性 (n=6)

No.	聚合物名称	特征裂解产物	保留时间 RSD (%)	峰面积 RSD (%)
1	PMMA	MMA	0.07	6.17
2	PA66	CP	0.06	6.69
3	PP	C9'	0.04	7.43
4	PVC	Nap	0.03	8.68
5	PA6	Capro	0.02	10.46
6	PC	IPP	0.11	11.49
7	SBR	SB	0.02	7.16

8	PET	BP	0.03	15.63
9	PE	C18"	0.02	7.43
10	PU	MDA	0.03	15.67
11	ABS	SAS	0.02	8.21
12	PS	SSS	0.03	13.05

3.4 样品检测结果

选取母乳样品按 2 样品前处理步骤进行处理，用 Py-GCMS 进行检测，用 F-search MPs 2.1 软件打开样品数据文件和 3.2 制作的校准曲线文件，点击工具栏 Search Microplastics，软件会对样品数据进行定性和定量分析，12 种微塑料在母乳样品中均未检出。母乳样品 TIC 图见图 5。从定量用的提取离子谱图 EIC 上分析，该母乳样品检测到了 PVC 的裂解产物萘，但是从定性的结果看，PVC 的匹配度只有 60%，PVC 的 EIC 和质谱对比见图 6，这说明样品中只检测到了萘，但不是来自 PVC，采用 F-Search MPs 2.1 可同时对微塑料进行定性和定量分析，防止假阳性出现。

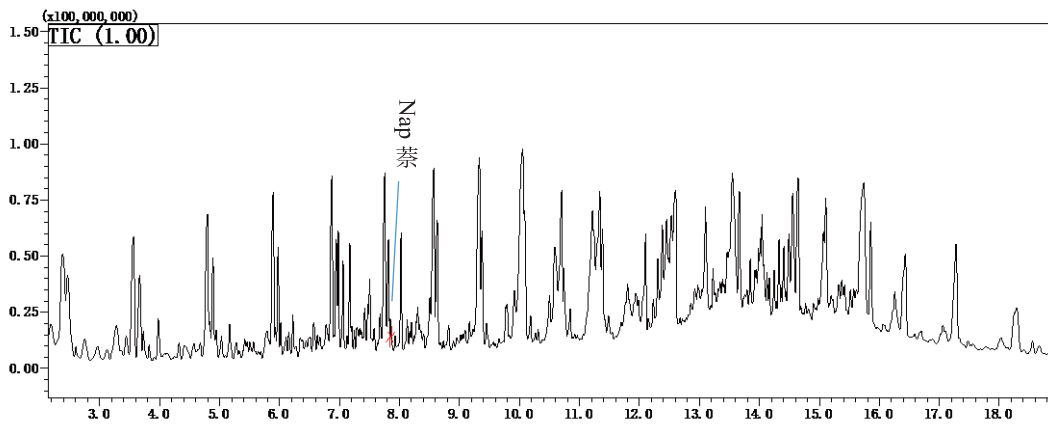


图 5 母乳样品 1 TIC 图

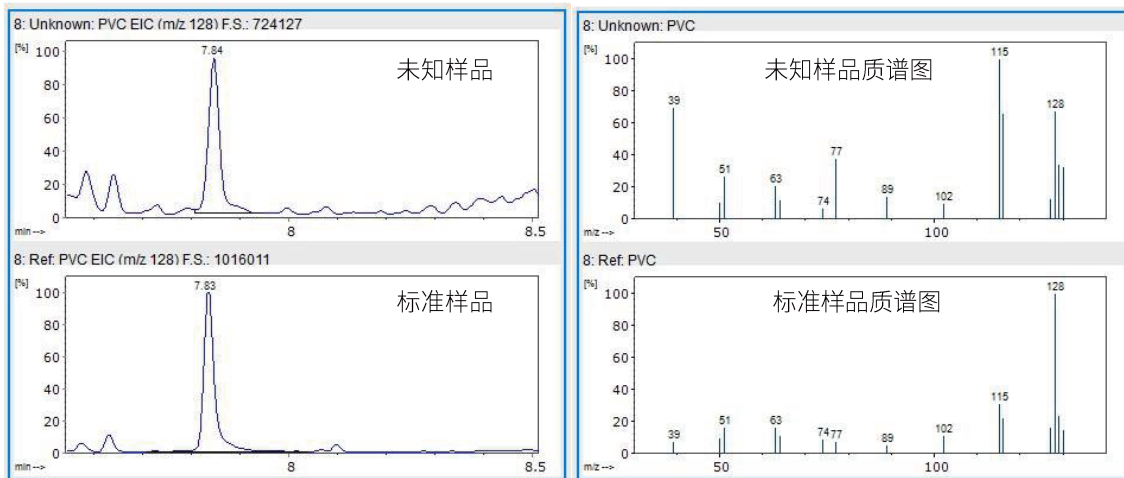


图 6 母乳样品 PVC 解析结果（左侧为 EIC 图，右侧为质谱图）

■ 结论

本文采用 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪和 PY-3030D 热裂解仪，结合 F-Search MPs 2.1 微塑料分析方法包建立了母乳中 12 种微塑料的检测和定性定量方法。使用 MPs-CaCO₃ 校准标准品，12 种微塑料的特征裂解产物在相应浓度范围内线性关系良好，相关系数 R 均大于等于 0.994。重复测定 0.4 mg 微塑料标准品 6 次，保留时间 RSD 为 0.02%~0.11%，峰面积 RSD 为 6.17%~15.67%。该方法操作简单，效果良好，结合 F-Search MPs 2.1 可同时对微塑料进行定性和定量分析，防止假阳性出现。而且 Py-GCMS 方法也可用于微塑料添加剂以及吸附污染物检测，为母乳样品中微塑料及其污染物研究提供参考。

岛津应用云

