

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250526003

引用格式: 樊景丽, 刘小方, 曹文成, 等. 同位素稀释-气相色谱-高分辨磁质谱法同时测定猪肉中 18 种多氯联苯[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(16): 10-20.

FAN JL, LIU XF, CAO WC, *et al.* Simultaneous determination of 18 kinds of polychlorinated biphenyls in pork by isotope dilution-gas chromatography-high resolution magnetic mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(16): 10-20. (in Chinese with English abstract).

同位素稀释-气相色谱-高分辨磁质谱法同时测定猪肉中 18 种多氯联苯

樊景丽^{1,2}, 刘小方¹, 曹文成¹, 程青云¹, 陈海川¹, 闻胜¹, 刘潇^{1*}, 周妍^{1*}

(1. 湖北省疾病预防控制中心, 武汉 430079; 2. 中原食品实验, 漯河 462000)

摘要: 目的 建立同位素稀释-气相色谱-高分辨磁质谱法同时测定猪肉中 18 种多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)的方法。**方法** 采用加速溶剂萃取仪和全自动净化仪结合同位素稀释法联合气相色谱-高分辨磁质谱法, 通过对目标物提取率的优化确定加速溶剂萃取仪和全自动净化仪的最佳条件, 并采用萃取温度、静态萃取时间和循环次数为主要的因素设计 4 因素 3 水平的正交试验, 探讨加速溶剂萃取仪对样品脂肪含量提取率的影响。**结果** 在 0.5~200.0 pg/ μ L 的范围内, 指示性 PCBs (PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180)的线性关系良好; 在 0.10~40.0 pg/ μ L 的范围内, 二噁英样 PCBs (PCB77、PCB81、PCB105、PCB114、PCB123、PCB126、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169、PCB189)的线性关系良好, 相关系数均在 0.999 以上, 检出限为 0.001~0.004 pg/g, 定量限为 0.004~0.012 pg/g。采用本研究对鱼粉基质标准参考物质进行准确度和精密度测试, 18 种 PCBs 的含量均在参考值范围内, 相对标准偏差为 1.0%~7.5%。实际猪肉样品中 18 种 PCBs 的测定值为 1978.9~2530.8 pg/g 脂肪。**结论** 本研究高效、准确、灵敏度高, 适合猪肉中 18 种 PCBs 的测定。

关键词: 猪肉; 多氯联苯; 加速溶剂萃取; 全自动净化; 气相色谱-高分辨磁质谱法

Simultaneous determination of 18 kinds of polychlorinated biphenyls in pork by isotope dilution-gas chromatography-high resolution magnetic mass spectrometry

FAN Jing-Li^{1,2}, LIU Xiao-Fang¹, CAO Wen-Cheng¹, CHENG Qing-Yun¹,
CHEN Hai-Chuan¹, WEN Sheng¹, LIU Xiao^{1*}, ZHOU Yan^{1*}

(1. Hubei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Wuhan 430079, China;
2. Food Laboratory of Zhongyuan, Luohe 462000, China)

收稿日期: 2025-05-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFF1104800); 湖北省自然科学基金项目(2022CFB022); 湖北省医学青年拔尖人才项目(S2020JY23)

第一作者: 樊景丽(1994—), 女, 硕士, 研究实习员, 主要研究方向为食品科学。E-mail: 2499274587@qq.com

*通信作者: 刘潇(1988—), 女, 副主任技师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: xiaoxiao19880924@qq.com

周妍(1977—), 女, 主任技师, 主要研究方向为食品安全与理化检验。E-mail: zy_hbedc@163.com

ABSTRACT: Objective To develop a method for the simultaneous determination of 18 kinds of polychlorinated biphenyls (PCBs) in pork by isotope dilution-gas chromatography-high resolution magnetic mass spectrometry. **Methods** The optimal conditions of the accelerated solvent extractor and fully automated clean-up apparatus were determined by optimizing the extraction rate of the target substances using an accelerated solvent extractor and a fully automated clean-up instrument combined with isotope dilution method coupled with gas chromatography-high resolution magnetic mass spectrometry. A 4-factor, 3-level orthogonal test was designed using the extraction temperature, static extraction time and the number of cycles as the main factors to investigate the effect of the accelerated solvent extractor on the extraction rate of the fat content of the samples. The effects of the accelerated solvent extractor on the extraction rate of fat content of the samples were investigated. **Results** The linear relationships of the indicator PCBs (PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153, PCB180) was good in the range of 0.5 to 200.0 pg/ μ L, and the linear range of the DL-PCBs (PCB77, PCB81, PCB105, PCB114, PCB123, PCB126, PCB156, PCB157, PCB167, PCB169, PCB189) had a good linear relationship in the range of 0.10 to 40.0 pg/ μ L, the correlation coefficients were all above 0.999. The limits of detection were in the range of 0.001–0.004 pg/g, and the limits of quantitation were in the range of 0.004–0.012 pg/g; the accuracy and precision of the fishmeal matrix standard reference material were tested by this study, and the PCBs levels were within the range with the relative standard deviations of 1.0%–7.5%. For the determination of actual samples of pork, and the contamination levels of PCBs in 18 kinds of were 1978.9–2530.8 pg/g fat. **Conclusion** This study is efficient, accurate, sensitive and suitable for the determination of 18 kinds of PCBs in pork.

KEY WORDS: pork; polychlorinated biphenyls; accelerated solvent extractor; fully automatic purification; gas chromatography-high resolution magnetic mass spectrometry

0 引 言

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是联苯上的氢原子被氯原子取代后生成的一类氯代芳香族化合物,根据氯原子取代数目及位置的不同,有 209 种同系物,具有持久性、高毒性和生物累积性,是《斯德哥尔摩公约》首批必须优先控制的持久性有机污染物之一^[1]。PCBs 曾被广泛应用于各种行业,包括电容器和变压器的绝缘流体、增塑剂、润滑剂及阻燃剂等^[2–3]。20 世纪 80 年代以来,在世界范围内停止生产和使用 PCBs^[4],但它们仍能在各种环境、食品和人体样品中检出^[5–8]。根据毒理学性质,PCBs 可分为 2 类。12 种非邻位或平面取代的 PCBs (PCB77、PCB81、PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169、PCB189)具有类似二噁英的特性,被定义为二噁英样 PCBs (dioxin-like PCBs, DL-PCBs)。其他的 PCBs 不具有二噁英的毒性特征,被称为非二噁英样 PCBs (non-dioxin-like PCBs, NDL-PCBs),其中有 6 种非二噁英样 PCBs (PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180)的总和约占 NDL-PCBs 的 50%以上,被认为是指示性 PCBs,常用来评估 PCBs 的污染状况。因此,这 18 种 PCBs 是食品中 PCBs 污染的重要监测指标。

人体可经由多种途径摄入 PCBs,普遍认为膳食摄入是普通人群暴露于 PCBs 的主要方式,占人体总摄入量的 90%以上^[9–10],其中动物源性食品是主要来源^[11–12]。肉类

及水产品是最易受到污染的食品,据调查,人类通过食物摄入的 PCBs 主要集中在鱼类,其次是肉类(牛肉、猪肉和家禽)、乳制品和鸡蛋。在我国,肉类是消费量最大的动物源性食品^[13–14],尤其是猪肉,它是最主要的肉类食品^[15–16]。因此,建立一种快速、准确、高灵敏的方法来监测和评估猪肉中 PCBs 的污染水平显得尤为重要。

猪肉样品中 PCBs 的检测分析面临基质复杂、脂肪含量高和浓度水平较低等问题。目前对猪肉中 PCBs 的研究相对较少,从提取、净化和检测进行描述。主要的提取方法有索氏提取^[17]和加速溶剂萃取(accelerated solvent extractor, ASE)^[18],索氏提取是一种十分经典的提取方法,回收率高,但溶剂消耗量大、萃取时间长。ASE 是近些年发展起来的一种自动化样品提取方法,具有溶剂用量少、提取快速高效的特点^[19],并且已经被多个标准纳入。另外,一些文献还报道使用超声辅助萃取(ultrasound-assisted extraction, UAE)^[20]、微波辅助萃取(microwave-assisted extraction, MAE)^[21]、QuEChERS 方法^[22–23]等,这些方法虽然简便快速、经济实惠,但对于回收率会有影响^[24–25]。

猪肉样品的净化过程包含除脂和净化分离,常用的除脂方法有浓硫酸^[26]和凝胶渗透色谱法(gel permeation chromatography, GPC)^[27],而净化分离通常使用层析净化柱和固相萃取柱^[28]。另外,随着仪器技术的发展,全自动净化系统也越来越受欢迎。用于检测 PCBs 的仪器包括气相色谱-电子捕获检测器(gas chromatography-electron

capture detector, GC-ECD)^[29-30]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[31-33]、气相色谱-三重四极杆质谱法(gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, GC-MS/MS)和气相色谱-高分辨磁质谱法(gas chromatography-high resolution magnetic mass spectrometry, GC-HRMS)^[34-35]。尽管 GC-MS 与 GC-ECD 虽然操作简单,但容易受到基质的干扰^[36]。

猪肉样品基质复杂且脂肪含量高,传统的提取方式虽然简单,但存在萃取时间长,溶剂消耗大,提取不完全等问题。ASE 是一种环境友好型技术,产生少量废液、降低成本和时间,同时萃取效率高。猪肉样品常用的净化方法不仅费时(例如用硫酸净化时会重复操作 2~3 次)、溶剂使用量大、成本高,而且回收率低。全自动净化系统(DEX Tech 16)不仅能解放双手,保护实验人员,而且溶剂消耗量少,净化时间短、实验效率高。气相色谱法易受基质干扰,GC-MS 虽然准确度和灵敏度高,但因为猪肉基质中 PCBs 含量低,检测干扰大,而 GC-HRMS 能够实现痕量级检测,灵敏度高,检出限低。

因此,本研究基于猪肉样品基质复杂且 PCBs 的含量水平较低^[37-38],参照 EPA1668A^[39]的方法采用 GC-HRMS 进行定性定量分析,并结合加速溶剂萃取仪和全自动净化仪对样品进行提取和净化,建立了一种方法来检测猪肉中 18 种 PCBs,为猪肉中 PCBs 的分析检测提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

2023 年 3 月份至 4 月份期间购买了武汉市市售的猪肉样品。采样环节为农贸市场和超市,采样比例为 1:1,采集部位为猪的腹部(五花肉),共 6 份猪肉样品。所有样品采集后立即运输至实验室,将样品进行均质,置于-20 °C 的冰箱中冷冻待检。

正己烷、二氯甲烷、丙酮(农残级,美国 Thermo Fisher Scientific 公司);一次性商业化硅胶柱和氧化铝柱(德国 LCTech 公司);鱼粉基质标准参考物质 WMF-02(加拿大 Wellington 公司)。

¹³C₁₂ 标记的 PCBs 定量内标标准溶液(P48-W-ES、P48-M-ES)、回收率内标溶液(P48-RS)、PCBs 校正标准溶液(WM48-CVS: CS1-CS5)(纯度 ≥99%,加拿大 Wellington 公司)。

1.2 仪器与设备

DFS 型气相色谱-高分辨磁质谱仪、ASE 350 型加速溶剂萃取仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司);Freezone© 型冷冻干燥机(美国 Labconco 公司);BF-2000 型氮气吹干仪(北京八方世纪公司);DEX Tech 16 型全自动净化仪(德国 LCTech 公司);R-300 旋转蒸发仪(瑞士 BÜCHI 公司);

MPE 型高通量真空平行浓缩仪(睿科集团股份有限公司);DB-5ms 气相色谱柱(60 mm×0.25 mm, 0.25 μm)(美国 Agilent 公司);ME104 型电子天平(精度 0.1 mg,瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.3 方 法

1.3.1 样品前处理

称取 5 g 猪肉样品进行冷冻干燥后,将样品置于陶瓷研钵中,研磨后与适量硅藻土混和均匀。然后转移至萃取池中,加入 ¹³C₁₂ 标记的 PCBs 定量内标标准溶液 P48-W-ES 和 P48-M-ES (¹³C₁₂-PCB77、¹³C₁₂-PCB81、¹³C₁₂-PCB105、¹³C₁₂-PCB114、¹³C₁₂-PCB118、¹³C₁₂-PCB123、¹³C₁₂-PCB126、¹³C₁₂-PCB156、¹³C₁₂-PCB157、¹³C₁₂-PCB167、¹³C₁₂-PCB169 和 ¹³C₁₂-PCB189 为 1 ng; ¹³C₁₂-PCB28、¹³C₁₂-PCB52、¹³C₁₂-PCB101、¹³C₁₂-PCB138、¹³C₁₂-PCB153 和 ¹³C₁₂-PCB180 为 5 ng)。密闭后置于 ASE 上提取。提取参考条件为,提取溶剂:正己烷-二氯甲烷(1:1, V:V, 下同);压力:10.3 MPa;萃取温度:130 °C;静态萃取时间:8 min;循环次数:4 次。使用旋转蒸发仪将萃取溶剂蒸干后,采用恒重法计算猪肉样品的脂肪含量。

采用全自动净化仪进行净化和分离,将硅胶柱和氧化铝柱按顺序连接在全自动样品净化系统上并连接好管路,将提取的脂肪用 5 mL 正己烷复溶后转移到净化系统的进样管,按照洗脱程序顺序洗脱,以 20 mL 正己烷和二氯甲烷(1:4)为洗脱溶剂,收集 PCBs 组分。最后,将含有 18 种 PCBs 组分的洗脱液旋蒸蒸发至 1 mL 后,氮吹浓缩至 20 μL,加入 10 μL ¹³C₁₂ 标记的 PCBs 回收率内标标准溶液 P48-RS,涡旋混匀后,用 GC-HRMS 进行检测分析。如果样品当日不进行仪器分析,于小于-20 °C 下避光保存。同时做空白实验,除不加试样外,其他操作步骤与实际样品相同。

1.3.2 色谱条件

采用 DB-5ms 气相色谱柱(60 mm×0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度为 280 °C;传输线温度为 280 °C;升温程序:初始柱温为 110 °C 保持 1 min,以 15 °C/min 的升温速率升至 180 °C 保持 1 min,以 3 °C/min 的升温速率升至 300 °C 保持 2 min;以高纯氦气为载气,流量为 0.8 mL/min,进样量为 1 μL。

1.3.3 质谱条件

采用电子轰击源,多离子监测模式,电离能量为 45 eV。参考气使用全氟化煤油,分辨率调至大于等于 10000,离子源温度为 270 °C。各化合物监测离子的详细参数见表 1。

1.4 公式计算

1.4.1 相对响应因子

相对响应因子计算见公式(1):

$$RRF = \frac{(A_{1n} + A_{2n}) \times C_i}{(A_{1i} + A_{2i}) \times C_n} \quad (1)$$

式中: A_{1n} 为标准溶液中 PCBs 目标物第一个离子的峰面积; A_{2n} 为标准溶液中 PCBs 目标物第二个离子的峰面积; C_n 为

表 1 PCBs 的质谱分析参数
Table 1 Mass spectrometry parameters of PCBs

时间窗口 及目标物	化合物	保留时间	元素组成 1 (<i>m/z</i>)	精确质量数 1 (<i>m/z</i>)	元素组成 2 (<i>m/z</i>)	精确质量数 2 (<i>m/z</i>)
窗口 1	PCB28	31.90	C ₁₂ H ₇ ³⁵ Cl ₃	255.9613 (M)	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl	257.9584 (M+2)
	PCB52	34.30	C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₄	289.9224 (M)	C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl	291.9194 (M+2)
	PCB77	42.73	C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₄	289.9224 (M)	C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl	291.9194 (M+2)
	PCB81	43.61	C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₄	289.9224 (M)	C ₁₂ H ₆ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl	291.9194 (M+2)
	PCB101	40.51	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	325.8804 (M+2)	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	327.8775 (M+4)
	PCB105	47.04	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	325.8804 (M+2)	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	327.8775 (M+4)
	PCB114	45.90	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	325.8804 (M+2)	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	327.8775 (M+4)
	PCB118	45.15	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	325.8804 (M+2)	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	327.8775 (M+4)
	PCB123	44.86	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	325.8804 (M+2)	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	327.8775 (M+4)
	PCB126	49.45	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl	325.8804 (M+2)	C ₁₂ H ₅ ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl ₂	327.8775 (M+4)
	PCB138	48.55	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl	359.8415 (M+2)	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂	361.8385 (M+4)
	PCB153	46.56	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl	359.8415 (M+2)	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂	361.8385 (M+4)
	PCB156	52.25	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl	359.8415 (M+2)	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂	361.8385 (M+4)
	PCB157	52.41	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl	359.8415 (M+2)	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂	361.8385 (M+4)
	PCB167	50.62	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl	359.8415 (M+2)	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂	361.8385 (M+4)
	PCB169	54.95	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl	359.8415 (M+2)	C ₁₂ H ₄ ³⁵ Cl ₄ ³⁷ Cl ₂	361.8385 (M+4)
	PCB180	53.24	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl	393.8025 (M+2)	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂	395.7995 (M+4)
	PCB189	57.60	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₆ ³⁷ Cl	393.8025 (M+2)	C ₁₂ H ₃ ³⁵ Cl ₅ ³⁷ Cl ₂	395.7995 (M+4)

标准溶液中 PCBs 目标物的质量浓度, ng/mL; A_{1i} 为标准溶液中 PCBs ¹³C₁₂ 标记物第一个离子的峰面积; A_{2i} 为标准溶液中 PCBs ¹³C₁₂ 标记物第二个离子的峰面积; C_i 为标准溶液中 PCBs ¹³C₁₂ 标记物的质量浓度, ng/mL。

1.4.2 浓度水平

浓度水平计算见公式(2):

$$C_n = \frac{(A_{1n} + A_{2n}) \times C_i}{(A_{1i} + A_{2i}) \times \text{RRF} \times M_n} \quad (2)$$

式中: A_{1n} 为样品中 PCBs 目标物第一个离子的峰面积; A_{2n} 为样品中 PCBs 目标物第二个离子的峰面积; C_i 为样品中 PCBs ¹³C₁₂ 标记物的量, ng; A_{1i} 为样品中 PCBs ¹³C₁₂ 标记物第一个离子的峰面积; A_{2i} 为样品中 PCBs ¹³C₁₂ 标记物第二个离子的峰面积; RRF 为 PCBs 的相对响应因子 (relative response factor); M_n 为样品质量, g; C_n 为样品中 PCBs 目标物的浓度, ng/g。

1.4.3 回收率

回收率计算见公式(3):

$$X = \frac{C_1}{C_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中: X 为回收率, %; C_1 为测得质量浓度, ng/mL; C_2 为加入质量浓度, ng/mL。

其中样品提取液中 ¹³C₁₂ 标记净化标准和 ¹³C₁₂ 标记定量内标的质量浓度 C_1 的计算见公式(4):

$$C_1 = \frac{(A_{1s} + A_{2s}) \times C_{is}}{(A_{1is} + A_{2is}) \times \text{RF}} \quad (4)$$

式中: A_{1s} 为 ¹³C₁₂ 定量内标的第一个离子的峰面积; A_{2s} 为 ¹³C₁₂ 定量内标的第二个离子的峰面积; C_{is} 为回收内标的质量浓度, ng/mL; A_{1is} 为回收内标的的第一个离子的峰面积; A_{2is} 为回收内标的的第二个离子的峰面积; RF 为响应因子(response factor)。

1.5 数据处理

采用 SPSS Statistics 23.0 数据统计软件进行分析。采用 Origin 2019 b 数据统计软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 前处理萃取条件的优化

2.1.1 目标物提取率的优化

ASE 具有溶剂使用量少、快速、基质影响小等优点。萃取温度、静态萃取时间和萃取循环次数是影响其提取效率的关键因素, 本研究对这 3 个条件进行优化, 通过目标物的回收率, 确定最优的萃取温度、静态萃取时间和萃取循环次数。

(1) 萃取温度的考察

本研究探讨在不同的萃取温度下, 比较目标化合物的提取效率。设定 ASE 的萃取温度在 100、110、120、130、140、150 °C 时, 目标化合物回收率的变化趋势。见图 1, 发现 18 种 PCBs 中, PCB28 在 100 °C 到 150 °C 内回收率总体变化不大; PCB52、PCB101 和 PCB180 在 110 °C

时回收率达到最大; PCB77、PCB81、PCB126 和 PCB169 在 120 °C 时回收率达到最大; 其余的均在 130 °C 时回收率达到最大值。

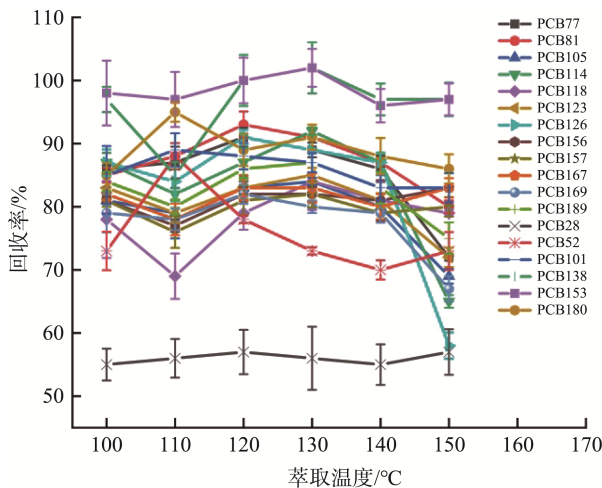


图 1 萃取温度与回收率关系曲线图

Fig.1 Extraction temperature and recovery rate relationship curve diagram

18 种 PCBs 的平均回收率随萃取温度的变化如图 2 所示。在 100 °C 到 130 °C 内随着萃取温度的升高逐渐增加, 超过 130 °C 后, 平均回收率降低。原因可能是温度的升高降低萃取剂的黏度, 提高 PCBs 在萃取溶剂中的溶解度, 使 PCBs 的扩散速率增大, 提取效果变好^[35]; 然而, 温度过高, 目标物即 PCBs 会发生降解, 回收率降低^[40]。所以本研究拟采取萃取温度 130 °C 最佳。

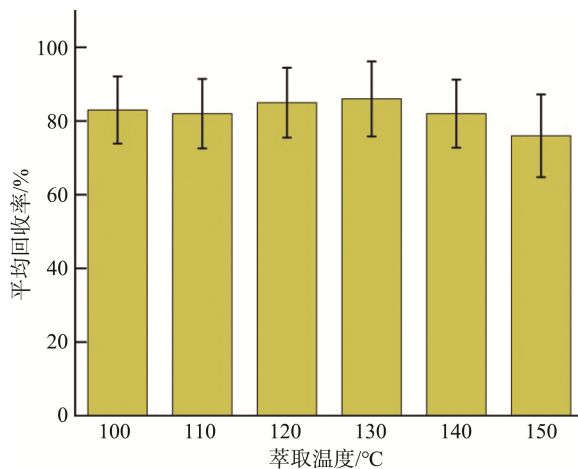


图 2 萃取温度与 \sum_{18} PCBs 平均回收率关系曲线图

Fig.2 Extraction temperature and average recovery rate of \sum_{18} PCBs relationship curve diagram

(2) 静态萃取时间的考察

本研究研究了不同静态萃取时间对目标化合物提取效率的影响。设定 ASE 的静态萃取时间在 4、6、8、10 min 时, 目标化合物回收率的差异。见图 3, 发现 18 种 PCBs 中, PCB118 在 4 min 时回收率达到最大; PCB81、PCB138

和 PCB189 在 6 min 时回收率达到最大; 其余的均在 8 min 时回收率达到最大值。

18 种 PCBs 的平均回收率随静态萃取时间的变化如图 4 所示。在 4 min 到 8 min 内随着静态萃取时间的升高逐渐增加, 超过 8 min 后, 平均回收率不再增长。原因可能是 PCBs 保留在基质孔隙或者其他结构中, 增加静态萃取时间可以使 PCBs 扩散到萃取溶剂中, 回收率增加。所以本研究拟采取静态萃取时间 8 min 最佳。

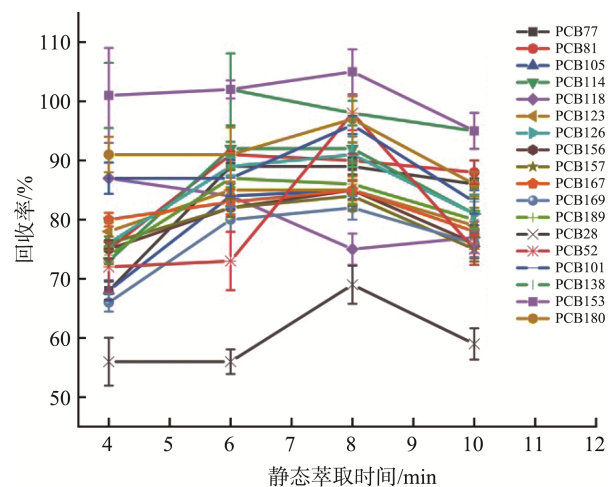


图 3 静态萃取时间与回收率关系曲线图

Fig.3 Static extraction time and recovery rate relationship curve diagram

(3) 循环次数的考察

本研究探讨在不同的循环次数下, 目标化合物的提取效率。设定 ASE 的循环次数在 2、3、4 和 5 次时, 目标化合物回收率的变化趋势。见图 5, 发现 18 种 PCBs 中, PCB28、PCB101 和 PCB118 在循环次数为 3 次时回收率达到最大; PCB114、PCB156、PCB157 和 PCB167 在 2 次时回收率达到最大; 其余的均在 4 次时回收率达到最大值。

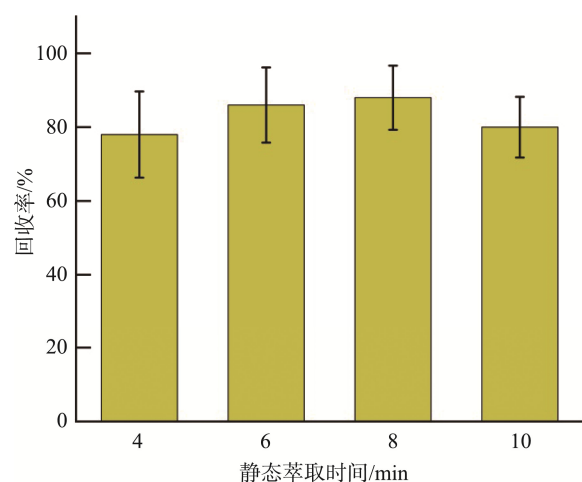


图 4 静态萃取时间与 \sum_{18} PCBs 平均回收率关系曲线图

Fig.4 Static extraction time and average recovery rate of \sum_{18} PCBs relationship curve diagram

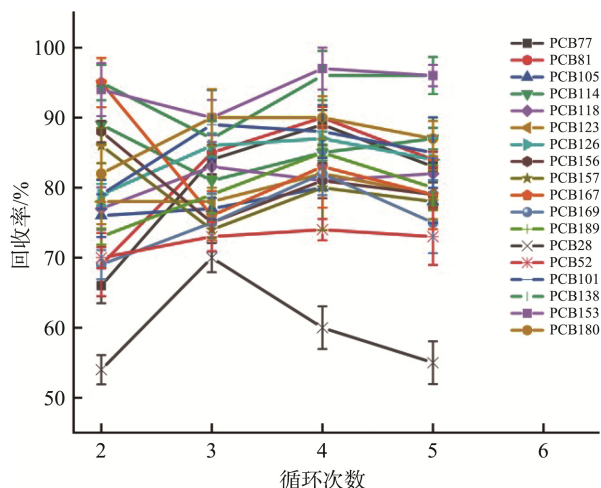


图 5 萃取循环次数与回收率关系曲线图
Fig.5 Number of extraction cycles and recovery rate relationship curve diagram

18 种 PCBs 的平均回收率随循环次数的变化如图 6 所示。平均回收率在 2 次到 4 次内随着循环次数的升高逐渐增加, 超过 4 次后, 平均回收率不再升高。所以本研究拟采取循环次数 4 次最佳。

综上所述, 因此, 通过 ASE 提取的萃取温度、静态萃取时间、循环次数这 3 个因素对目标物回收率影响的探究, ASE 的萃取条件在萃取温度 130 °C, 静态萃取时间 8 min, 循环次数 4 次时最佳。

2.1.2 脂肪提取率的优化

脂肪含量也是 ASE 提取的一个重要指标, 目前常用来评估的欧盟法规(No.1259/2011)中规定的猪肉中 PCBs 的限量值就是以脂肪计重的, 所以脂肪提取率不佳会直接影响结果的准确性。本研究用萃取温度、静态萃取时间和循环次数作为主要的影响因素, 探讨对样品脂肪含量提取率的影响。因此采用正交试验进行进一步优化, 设计 4 因素 3 水平即 $L_9(3^4)$ 的正交试验见表 2。

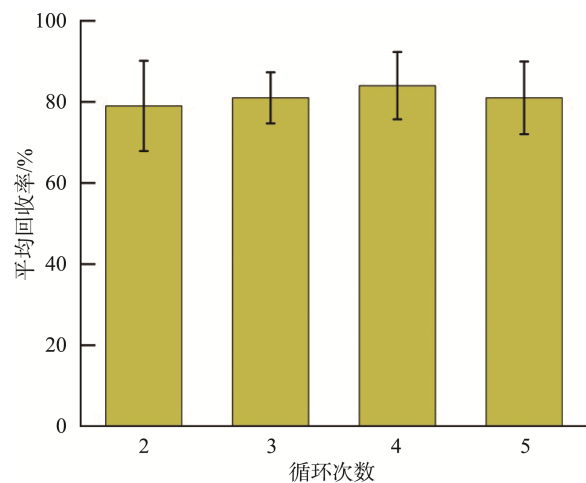


图 6 萃取循环次数与 \sum_{18} PCBs 平均回收率关系曲线图
Fig.6 Number of extraction cycles and average recovery rate of \sum_{18} PCBs relationship curve diagram

表 2 正交试验因素与水平设计表
Table 2 Factors and level design of orthogonal test

水平	A: 萃取温度 /°C	B: 静态萃取时间 /min	C: 循环次数	D: 空白组
1	120	4	2	1
2	130	6	3	2
3	140	8	4	3

使用 Minitab 软件设计 9 组实验, 并对结果进行了分析, 以脂肪含量作为指标。

由表 3 可知, 由 k 值可以看出最佳的水平组合 $A_2B_3C_3$, 即: 萃取温度 130 °C, 静态萃取时间 8 min, 循环次数 4 次。

对实验结果进行方差分析, 如表 4 所示。萃取温度 ($F=12.815$)、静态萃取时间 ($F=14.668$) 和循环次数 ($F=11.703$), 说明 3 种因素对脂肪量的提取效率影响的主次关系为: 静态萃取时间>萃取温度>循环次数。

本研究通过探讨萃取条件对脂肪提取量的影响, 在正交试验结果中发现 ASE 的最佳萃取条件为萃取温度 130 °C, 静态萃取时间 8 min, 循环次数 4 次。

综上所述, 因为猪肉样品的脂肪提取率会直接影响 PCBs 检测结果的响应准确性, 本研究为获得较高脂肪提取率, 同时节约时间和溶剂, 通过对猪肉样品中目标物提取率优化和脂肪含量提取率的优化, ASE 的萃取条件为萃取温度 130 °C, 静态萃取时间 8 min, 循环次数 4 次。

表 3 ASE 正交试验结果分析表
Table 3 ASE orthogonal test results analysis table

水平	A: 萃取温度/°C	B: 静态萃取时间/min	C: 循环次数	D: 空白组	脂肪含量 /%
1	1	1	1	1	22.53
2	1	2	2	2	22.33
3	1	3	3	3	23.95
4	2	1	2	3	23.41
5	2	2	3	1	23.82
6	2	3	1	2	23.72
7	3	1	3	2	23.78
8	3	2	1	3	23.09
9	3	3	2	1	24.04
K1	68.81	69.72	69.34	70.39	
K2	70.95	69.24	69.78	69.83	
K3	70.91	71.71	71.55	70.45	
k1	22.94	23.24	23.11	23.46	
k2	23.65	23.08	23.26	23.28	
k3	23.64	23.90	23.85	23.48	
最佳方案	$A_2B_3C_3$				

表 4 方差分析表
Table 4 Analysis of variance table

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F
A	0.999	2	0.500	12.815
B	1.143	2	0.572	14.668
C	0.912	2	0.456	11.703
D(误差)	0.078	2	0.039	

2.2 前处理净化条件的选择

全自动净化系统(DEX Tech 16)具有净化时间短、实验效率高等优点,不同的洗脱溶剂和洗脱溶剂体积会影响目标物的洗脱,通过对 18 种 PCBs 回收率进行比较,可以确定最优的洗脱溶剂配比和洗脱溶剂体积。

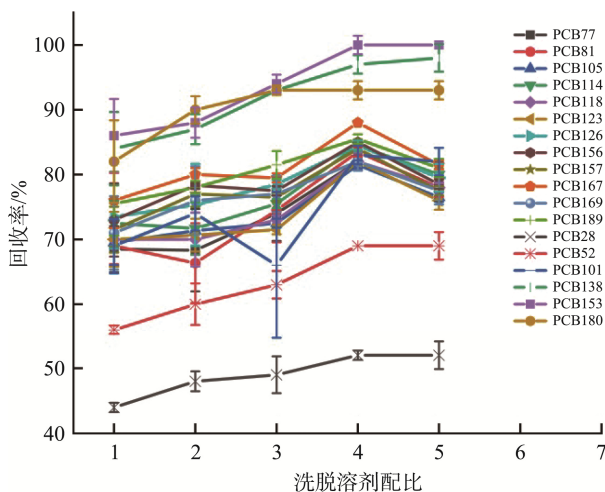
2.2.1 脱溶剂配比的考察

将洗脱溶剂配比(正己烷:二氯甲烷, V:V, 下同)设定为正己烷(100%)、4:1、1:1、1:4 和二氯甲烷(100%),洗脱溶剂体积设定为 30 mL。结果如图 7 所示。

由图 7 可知,18 种 PCBs 各自的平均回收率在洗脱溶剂配比(正己烷/二氯甲烷)为 1:4 和二氯甲烷(100%)时在数值上达到最大(52%~100%)且趋于稳定,所以本研究洗脱溶剂配比(正己烷/二氯甲烷)为 1:4 时,是 DEX Tech 16 最佳溶剂配比。

2.2.2 洗脱溶剂体积的考察

同理将洗脱溶剂配比(正己烷/二氯甲烷)设定为 4:1,洗脱溶剂体积(正己烷/二氯甲烷)设定为 10、20、30、36、40 mL。结果如图 8 所示。



注: 1. 正己烷(100%); 2. (正己烷/二氯甲烷)4:1;
3. (正己烷/二氯甲烷)1:1; 4. (正己烷/二氯甲烷)1:4;
5. 二氯甲烷(100%)。

图 7 洗脱溶剂配比与回收率关系曲线图

Fig. 7 e Elution solvent ratio and recovery rate relationship curve diagram

由图 8 可知,18 种 PCBs 各自的平均回收率在洗脱溶剂体积(正己烷/二氯甲烷)为 20 mL 时在数值上达到最大(53%~89%),在 30、36、40 mL 时,与在 20 mL 时相差很少且趋于稳定,因考虑到实验过程要产生少量废液、节约溶剂、降低成本和时间,提高效率,所以本研究选择洗脱溶剂体积 20 mL 为 DEX Tech 16 最佳洗脱溶剂体积。

综上所述,本研究的全自动净化仪的净化条件为洗脱溶剂配比(正己烷/二氯甲烷)1:4,洗脱溶剂体积 20 mL。

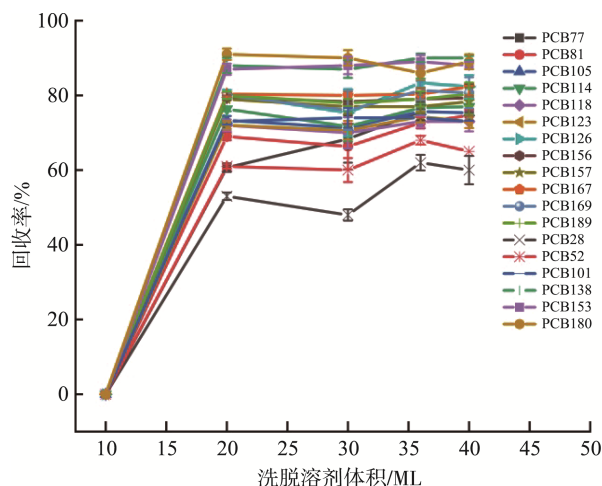


图 8 洗脱溶剂体积与回收率关系曲线图

Fig. 8 Elution solvent volume and recovery rate relationship curve diagram

2.3 方法学验证

2.3.1 线性范围、检出限和定量限

将 PCBs 系列标准溶液进样,其中 PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180 的质量浓度为 0.5、2.5、10.0、50.0、200.0 $\text{pg}/\mu\text{L}$; PCB77、PCB81、PCB105、PCB114、PCB123、PCB126、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169、PCB189 的质量浓度为 0.10、0.50、2.0、10.0、40.0 $\text{pg}/\mu\text{L}$,采用同位素内标定量法,以标准溶液中目标化合物浓度比作为横坐标,目标化合物和定量内标化合物峰面积比作为纵坐标绘制标准曲线,得到的线性方程及其相关系数如表 5 所示。在 0.5~200.0 $\text{pg}/\mu\text{L}$ 的范围内,PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB138、PCB153、PCB180 的线性范围良好;在 0.10~40.0 $\text{pg}/\mu\text{L}$ 的范围内,PCB77、PCB81、PCB105、PCB114、PCB123、PCB126、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169、PCB189 的线性范围良好,相关系数均在 0.999 以上。图 9 为标准系列的 CS4 的总离子流色谱图。

本研究使用信噪比 $S/N \geq 3$ 对应的浓度确定检出限,以 $S/N \geq 10$ 对应的浓度确定定量限,如表 5 所示,检出限的范围为 0.001~0.004 pg/g ,定量限的范围为 0.004~0.012 pg/g 。测定低限低,满足痕量分析的要求。

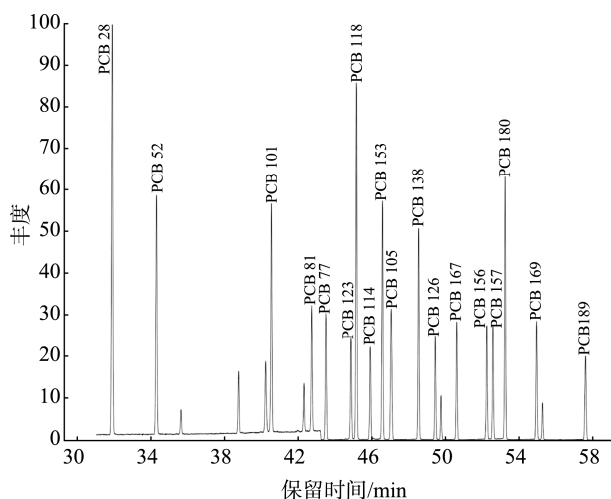


图 9 标准系列的 CS4 的总离子流色谱图
Fig.9 Total ion flow chromatogram of the standard series of CS4s

2.3.2 准确度和精密度

采用本研究建立的同位素稀释 GC/HRMS 的方法应用于质控样品 WMF-02 的检测, 平行测定 4 次, 进行方法的准确度和精密度评价。详细结果如表 6, 18 种 PCBs 的检测值都在理论参考值的范围内, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 1.0%~7.5% (RSD<10%)。说明本研究的准确度和精密度符合检测要求, 满足痕量分析的要求。

2.4 实际样品测定

采用本研究建立的同位素稀释-GC/HRMS 的方法对实际猪肉样品中 18 种 PCBs 进行检测分析结果显示(表 7), 猪肉中 Σ_{18} PCBs 的污染水平范围为 1978.9~2530.8 pg/g 脂肪,

均低于欧盟法规^[41](No.1259/2011)规定的猪肉中 Σ_6 PCBs 最高限量值 40 ng/g 脂肪, 满足美国 EPA1668A 的要求。

表 5 PCBs 标准溶液的线性方程、相关系数、检出限及定量限

Table 5 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantitation of PCBs standard solutions

化合物	线性范围 (pg/ μ L)	回归方程	相关系数	检出限 (pg/g)	定量限 (pg/g)
PCB77	0.1~40.0	$Y=0.093X+0.020$	0.9996	0.002	0.007
PCB81	0.1~40.0	$Y=0.100X+0.017$	0.9998	0.002	0.007
PCB105	0.1~40.0	$Y=0.095X+0.032$	0.9991	0.002	0.008
PCB114	0.1~40.0	$Y=0.110X+0.011$	0.9999	0.002	0.008
PCB118	0.5~200.0	$Y=0.103X+0.066$	0.9998	0.002	0.008
PCB123	0.1~40.0	$Y=0.099X+0.010$	0.9999	0.002	0.008
PCB126	0.1~40.0	$Y=0.106X+0.011$	0.9999	0.003	0.009
PCB156	0.1~40.0	$Y=0.102X+0.012$	0.9998	0.002	0.008
PCB157	0.1~40.0	$Y=0.100X+0.012$	0.9999	0.002	0.008
PCB167	0.1~40.0	$Y=0.103X+0.014$	0.9998	0.002	0.008
PCB169	0.1~40.0	$Y=0.097X+0.010$	0.9999	0.003	0.011
PCB189	0.1~40.0	$Y=0.102X+0.014$	0.9998	0.002	0.006
PCB28	0.5~200.0	$Y=0.102X+0.179$	0.9991	0.001	0.004
PCB52	0.5~200.0	$Y=0.100X+0.093$	0.9998	0.002	0.007
PCB101	0.5~200.0	$Y=0.108X+0.034$	0.9999	0.003	0.010
PCB138	0.5~200.0	$Y=0.103X+0.031$	0.9999	0.004	0.012
PCB153	0.5~200.0	$Y=0.108X+0.026$	0.9999	0.003	0.010
PCB180	0.5~200.0	$Y=0.107X+0.063$	0.9998	0.002	0.006

表 6 质控样品 WMF-02 的准确度和精密度测试

Table 6 Accuracy and precision testing of quality control sample WMF-02

化合物	参考值/(pg/g)	WMF-02/(pg/g)				测定值 (pg/g)	RSDs/%
		1	2	3	4		
PCB77	132 \pm 5	132.618	136.079	129.981	130.669	132.337	2.1
PCB81	9.44 \pm 0.57	9.044	10.006	9.456	9.750	9.564	7.5
PCB105	8560 \pm 250	8758.343	8485.762	8592.994	8728.039	8641.285	1.5
PCB114	548 \pm 16	552.356	540.019	544.081	543.720	545.044	1.0
PCB118	22600 \pm 800	23294.790	23272.580	22897.881	22257.180	22930.608	2.1
PCB123	431 \pm 25	437.878	440.524	437.749	422.507	434.665	1.9
PCB126	146 \pm 6	146.843	150.043	147.772	146.162	147.705	1.2
PCB156	3460 \pm 140	3546.716	3424.964	3488.775	3430.292	3472.687	1.7
PCB157	953 \pm 65	957.161	996.807	1001.801	997.946	988.429	2.1
PCB167	1810 \pm 70	1752.634	1793.656	1769.597	1801.176	1779.266	1.3
PCB169	47.2 \pm 2.8	46.684	46.185	49.962	49.353	48.046	3.9
PCB189	497 \pm 12	500.434	494.706	498.667	485.240	494.762	1.4

表 6(续)

化合物	参考值/(pg/g)	WMF-02/(pg/g)				测定值 /(pg/g)	RSDs/%
		1	2	3	4		
PCB28	3730±380	3455.966	3396.823	3408.898	3651.346	3478.258	3.4
PCB52	2470±200	2624.980	2381.668	2425.478	2457.989	2472.529	4.3
PCB101	6650±590	6802.046	6994.777	7154.277	6727.564	6919.666	2.8
PCB138	47500±2900	46592.545	45428.339	45656.953	45025.185	45675.756	1.5
PCB153	69500±3300	69463.883	68213.913	66629.682	66739.709	67761.797	2.0
PCB180	23900±1200	24785.540	24997.531	24717.241	24342.859	24710.793	1.1

表 7 18 种 PCBs 在猪肉中的浓度水平(pg/g 脂肪, n=6)
Table 7 Concentration levels of 18 kinds of PCBs in pork samples (pg/g fat, n=6)

化合物	污染水平					
	1	2	3	4	5	6
PCB77	138.5	180.7	126.1	180.2	185.6	176.1
PCB81	128.1	171.7	122.5	170.3	170.3	168.0
PCB105	85.1	110.6	87.8	103.0	99.2	108.0
PCB114	79.2	102.2	80.1	95.2	91.8	101.3
PCB118	85.8	107.1	84.8	101.2	96.5	105.9
PCB123	89.3	115.6	91.2	108.1	105.1	115.3
PCB126	70.0	89.2	72.1	83.1	79.1	88.0
PCB156	50.3	63.9	47.3	61.2	52.0	64.7
PCB157	51.4	64.2	48.3	63.9	52.8	66.4
PCB167	45.7	56.6	44.1	54.8	46.9	57.3
PCB169	102.2	80.3	98.1	78.5	84.8	80.8
PCB189	50.1	66.2	55.0	69.6	62.4	70.7
PCB28	306.5	404.1	323.5	381.0	391.5	405.5
PCB52	327.5	400.8	301.9	398.1	455.8	387.7
PCB101	144.3	180.1	141.5	168.7	167.6	175.2
PCB138	93.6	118.6	88.2	114.2	94.9	119.4
PCB153	110.9	143.4	105.7	137.5	112.9	137.5
PCB180	54.3	75.5	60.7	83.4	70.2	85.0
∑ ₁₈ PCBs	2012.8	2530.8	1978.9	2452.0	2419.4	2512.8

3 结 论

本研究针对猪肉样品中 PCBs 的测定,对提取方法和净化方法进行优化设计,确定其最佳参数,并结合 GC-HRMS,建立了一种能同时测定猪肉中 18 种 PCBs 的同位素稀释-GC-HRMS 法。本研究操作简便,检出限低,准确度高,重现性好,能同时分析 18 种 PCBs,满足猪肉中 PCBs 痕量分析的要求,可为猪肉中 PCBs 的分析检测的提供参考。但本研究存在一定的不确定性,受样品基质限制,未能涵盖所有食品,后续还可以进一步开展用该方法检测动物源性食品中 PCBs 的检测工作,为开展动物源性食品中 PCBs 的健康风险评估提供数据支撑。

参考文献

- [1] WANG C, DONG S, WANG P, *et al.* Reevaluation on accumulation and depletion of dioxin-like compounds in eggs of laying hens: Quantification on dietary risk from feed to egg [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 801: 149690.
- [2] LIN S, ZHAO B, YING Z, *et al.* Residual characteristics and potential health risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in seafood and surface sediments from Xiangshan Bay, China (2011—2016) [J]. *Food Chemistry*, 2020, 327: 126994.
- [3] YU H, LIU Y, SHU X, *et al.* Assessment of the spatial distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soil of China [J]. *Chemosphere*, 2019, 243: 125392.

- [4] EFSA. Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed [J]. The EFSA Journal, 2010, 8(3): 1385.
- [5] QU C, ALBANESE S, LIMA A, *et al.* The occurrence of OCPs, PCBs, and PAHs in the soil, air, and bulk deposition of the Naples metropolitan area, southern Italy: Implications for sources and environmental processes [J]. Environment International, 2019, 124: 89–97.
- [6] HUANG Z, QADEER A, ZHENG S, *et al.* Fatty acid profile as an efficient bioindicator of PCB bioaccumulation in a freshwater lake food web: A stable isotope guided investigation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 423(4): 127121.
- [7] LIU W, ZHAO J, XU S, *et al.* Concentrations, sources, and potential human health risks of PCDD/Fs, dl-PCBs, and PAHs in rural atmosphere around chemical plants in Jiangsu Province, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2020, 104(6): 846–851.
- [8] COMBI T, PINTADO-HERRERA MG, LARA-MARTIN PA, *et al.* Historical sedimentary deposition and flux of PAHs, PCBs and DDTs in sediment cores from the western Adriatic Sea [J]. Chemosphere, 2020, 241: 125029.
- [9] SUN S, CAO R, LU X, *et al.* Levels and patterns of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in foodstuffs of animal origin from Chinese markets and implications of dietary exposure [J]. Environmental Pollution, 2021, 273: 116344.
- [10] WEITEKAMP CA, PHILLIPS LJ, CARLSON LM, *et al.* A state-of-the-science review of polychlorinated biphenyl exposures at background levels: Relative contributions of exposure routes [J]. Science of the Total Environment, 2021, 776: 145912.
- [11] MERHABY D, RABODONIRINA S, NET S, *et al.* Overview of sediments pollution by PAHs and PCBs in mediterranean basin: Transport, fate, occurrence, and distribution [J]. Marine Pollution Bulletin, 2019, 149: 110646.
- [12] DHAKAL K, GADUPUDI GS, LEHMLER HJ, *et al.* Sources and toxicities of phenolic polychlorinated biphenyls (OH-PCBs) [J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2018, 25(17): 16277–16290.
- [13] WU WL, DENG XL, ZHOU SJ, *et al.* Levels, congener profiles, and dietary intake assessment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in beef, freshwater fish, and pork marketed in Guangdong Province, China [J]. Science of the Total Environment, 2017, 615: 412–421.
- [14] ŠKRBIĆ B, SZYRWINSKA K, ĐURISIC-MLADENOVIC N, *et al.* Principal component analysis of indicator PCB profiles in breast milk from Poland [J]. Environment International, 2010, 36(8): 862–872.
- [15] BARTALINI A, MUNOZ-ARNANZ J, BAINI M, *et al.* Relevance of current PCB concentrations in edible fish species from the Mediterranean Sea [J]. Science of the Total Environment, 2020, 737: 139520.
- [16] MARTIN R, ALWYN F, DAVID M. Contamination of fish in UK fresh water systems: Risk assessment for human consumption [J]. Chemosphere, 2015, 122: 183–189.
- [17] WANG P, ZHANG Q, WANG Y, *et al.* Evaluation of Soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 663(1): 43–48.
- [18] OTTONELLO G, FERRARI A, MAGI E. Determination of polychlorinated biphenyls in fish: Optimisation and validation of a method based on accelerated solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2014, 142: 327–333.
- [19] CARABIAS-MARTINEZ R, RODRIGUEZ-GONZALO E, REVILLA-RUIZ P, *et al.* Pressurized liquid extraction in the analysis of food and biological samples [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1089: 1–17.
- [20] KUZUKIRAN O, YURDAKOK-DIKMEN B, FILAZI A, *et al.* Determination of polychlorinated biphenyls in marine sediments by ultrasound-assisted isolation and dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytical Letters, 2016, 49: 2522–2536.
- [21] FUJITA H, HONDA K, HAMADA N, *et al.* Validation of high-throughput measurement system with microwave-assisted extraction, fully automated sample preparation device, and gas chromatography-electron capture detector for determination of polychlorinated biphenyls in whale blubber [J]. Chemosphere, 2009, 74(8): 1069–1078.
- [22] ANASTASSIADES M, LEHOTAY SJ, STAJNBAHER D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce [J]. Journal of AOAC International, 2003, 86(2): 412–431.
- [23] KUZUKIRAN O, FILAZI A. Determination of selected polychlorinated biphenyl residues in meat products by QuEChERS method coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(7): 1867–1875.
- [24] LAHMANOV DE, VARAKINA YI. A short review of sample preparation methods for the pesticide residue analysis in fatty samples [J]. Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 2019, 263(1): 12061.
- [25] DARVISHNEJAD M, EBRAHIMZADEH H. Phenyl propyl functionalized hybrid sol-gel reinforced aluminum strip as a thin film microextraction device for the trace quantitation of eight PCBs in liquid foodstuffs [J]. Talanta, 2019, 199: 547–555.
- [26] CAO S, CAPOZZI SL, KJELLERUP BV, *et al.* Polychlorinated biphenyls in stormwater sediments: Relationships with land use and particle characteristics [J]. Water Research, 2019, 163: 114865.
- [27] SAITO K, SJODIN A, SANDAU CD, *et al.* Development of an accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography analytical method for measuring persistent organohalogen compounds in adipose and organ tissue analysis [J]. Chemosphere, 2004, 57(5): 373–381.
- [28] AMAKURA Y, TSUTSUMI T, SASAKI K, *et al.* Comparison of sulfuric acid treatment and multi-layer silica gel column chromatography in cleanup methods for determination of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs in foods [J]. Journal of the Food Hygienic Society of Japan, 2002,

- 43(5): 312–321.
- [29] KODBA ZC, VONCINA DB. A rapid method for the determination of organochlorine, pyrethroid pesticides and polychlorobiphenyls in fatty foods using GC with electron capture detection [J]. *Chromatographia*, 2007, 66(7-8): 619–624.
- [30] 蒋慧, 赵力. 超声波萃取-气相色谱法测定水产品中多氯联苯残留[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(2): 954–955.
- JIANG H, ZHAO L. Determination of polychlorinated biphenyls in aquatic products using gas chromatography combined with ultrasonic extraction [J]. *Anhui Agricultural Science*, 2012, 40(2): 954–955.
- [31] SUN H, WANG P, LI H, *et al.* Determination of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in food and feed using gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry [J]. *Science China Chemistry*, 2017, 60(5): 670–677.
- [32] 佟玲, 杨佳佳, 阎妮, 等. 加速溶剂提取/GC-MS 同时测定动物组织中有有机氯农药和多氯联苯[J]. *岩矿测试*, 2014, 33(2): 8.
- TONG L, YANG JJ, YAN N, *et al.* Simultaneous Analysis of organochlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls from animal tissue using gas chromatography-mass spectrometry combined with accelerated solvent extraction [J]. *Rock and Mineral Testing*, 2014, 33(2): 8.
- [33] 陈晓水, 侯宏卫, 边照阳, 等. 气相色谱-串联质谱(GC-MS/MS)的应用研究进展[J]. *质谱学报*, 2013, 34(5): 308–320.
- CHEN XS, HOU HW, BIAN ZY, *et al.* Research progress on application of GC-MS/MS [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 34(5): 308–320.
- [34] ŠPANIK I, MACHYNAKOVA A. Recent applications of gas chromatography with high-resolution mass spectrometry [J]. *Journal of Separation Science*, 2018, 41(1): 163–179.
- [35] 江丰, 余婷婷, 李珉, 等. 加速溶剂萃取同步净化-同位素内标-气相色谱-高分辨质谱测定水产品中 32 种多氯联苯[J]. *色谱*, 2020, 38(7): 853–860.
- JIANG F, YU TT, LI M, *et al.* Determination of 32 polychlorinated biphenyls in aquatic products by gas chromatography-high-resolution mass spectrometry with accelerated solvent extraction-purification simultaneously coupled to isotope internal standard method [J]. *Chinese Journal of Chromatogram*, 2020, 38(7): 853–860.
- [36] ZHAO Y, YANG L, WANG Q. Pulsed large volume injection gas chromatography coupled with electron-capture negative ionization quadrupole mass spectrometry for simultaneous determination of typical halogenated persistent organic pollutants [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2007, 18(8): 1375–1386.
- [37] PIERTRON WJ, MAAGOCKI P. Quantification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in food. A review [J]. *Talanta*, 2017, 167: 411–427.
- [38] 闫晓维, 姜照, 徐进杰, 等. 食品中多氯联苯检测技术研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2024, 15(10): 134–143.
- YAN XW, JIANG Z, XU JJ, *et al.* Research on the detection technology of polychlorinated biphenyls in foods [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2024, 15(10): 134–143.
- [39] USEPA. Method 1668, revision a chlorinated biphenyls congeners in water, soil, sediment, biosolids, and tissue by HRGC/HRMS [S]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 1999.
- [40] 张厚勇, 李海滨, 王在峰, 等. 凝胶净化气相色谱法分析羊肉中 PCBs 方法研究[C]. 昆明: 2013 中国环境科学学会学术年会, 2013.
- ZHANG HY, LI HB, WANG ZF, *et al.* A method for the analysis of PCBs in mutton by gas chromatography with gel purification [C]. Kunming: Proceedings of the 2013 Annual Conference of the Chinese Society for Environmental Science, 2013.
- [41] EC. Commission Regulation (EU) No 1259/2011 of 2 December 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for dioxins, dioxin-like PCBs and non dioxin-like PCBs in foodstuffs [Z]. Official Journal of the European Union, 2011.

(责任编辑: 蔡世佳 韩晓红)