

气相色谱-质谱联用法 测定食品纸包装材料中的多氯联苯

白彦坤² 郭丽敏^{1,2*} 李 强²

(1. 河北省食品安全重点实验室, 石家庄, 050091; 2. 河北省食品质量监督检验研究院, 石家庄, 050091)

摘 要 建立了一种测定食品纸包装材料中多氯联苯的方法。采用超声萃取法提取样品, 通过固相萃取柱净化、无水硫酸钠脱水、浓缩后, 用气质联用法进行测定。该方法的检出限为 10g/kg, 回收率为 75%~96%, 相对标准偏差为 2.9%~6.9%。并初步建立了三重串联四极杆气相色谱/质谱/质谱验证方法, 该方法的检出限为 1μg/kg。

关键词 超声萃取 气质联用法 三重串联四极杆气相色谱/质谱 食品纸包装材料 多氯联苯

多氯联苯(PCBs)是重要的内分泌干扰物^[1,2], 具有致畸、致癌和致突变作用^[3], 是危害人类健康的重要有机污染物。由于其难降解, 并可远距离迁移^[4,5], 导致了污染在全球的传播。研究发现, 纸包装材料中也出现了PCBs。其来源主要有四个方面: 一是印刷油墨, 二是添加废纸, 三是在造纸工艺过程中产生的, 四是在加工、搬运和贮藏纸制品过程中被环境中的PCBs污染。食品纸包装材料作为直接接触食品的包装物, 其所含污染物的迁移直接危害消费者的身体健康^[6]。因此世界各国对食品包装的卫生安全问题进行了大量的研究, 制订了越来越严格的卫生限量标准^[7]。欧盟委员会已经规定, 与食品直接接触的纸和纸板中PCPs的限量值为 2mg/kg, 并且还制定了 EN 15318-1999^[8]。

样品中PCBs检测分析有多种方法, 如薄层色谱法(TLC)、高效液相色谱法(HPLC)、超临界色谱法(SFC)、红外光谱法(IR)、气相色谱法(GC-ECD)、气质联用(GC-MS)等。气质联用技术是目前最有效的测定方法之一, 它具有高分离能力、高灵敏度和高分析速度等优点^[9,10]。

鉴于我国食品纸包装材料中的PCBs检测的研究和报道较少, 建立食品纸包装材料中PCBs的检测方法, 对食品纸包装材料中PCPs开展检测和预警研究, 了解PCPs对食品纸包装的污染现状, 对防止我国食品纸包装中PCPs质量安全事件的发生具有重要意义。

本实验采用超声萃取法制样, 用气质联用仪(GC-MS)进行测定, 初步建立了可快速测定食品纸包装材料中多氯联苯的方法。

1 实验部分

1.1 试验样品

分别从北京和石家庄超市购买食品纸包装材料, 包括纸杯、纸餐具。

1.2 仪器与试剂

气质联用仪(GC-MS, 6890N-5973i, 美国 Agilent 公司), 三重串联四极杆气相色谱/质谱(GC-MS-MS, 7000A, 美国 Agilent 公司), 电子天平(AE200, 精度 0.0001g, 瑞士梅特勒托利多仪器公司), 超声波发生器(KH-600DB 型, 昆山禾创超声仪器有限公司), 固相萃取装置(SBAB-57265, 美国 Supelco 公司), C18 固相萃取小柱(3mg/6mL, 美国 Supelco 公司), 旋转蒸发仪(RE-52A, 上海亚荣生化仪器厂), 氮吹浓缩仪(N-EVAE111, 路易企业有限公司)。

6 种 PCBs 标准品(10mg/L, 含 PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180, 德国 Dr 公司); 正己烷、无水硫酸钠、甲醇均为优级纯; 无水硫酸钠使用前经 550℃ 高温灼烧 4h, 冷却后干燥器中保存。

1.3 样品制备、提取

取样品 10g, 将其剪成 1cm² 大小的碎片, 混匀,

基金项目: 河北省质量技术监督局科技计划项目(No. 070105)。

作者简介: 白彦坤, 女, 1980 年 11 月出生, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物学和食品包装材料。电话: 0311-67568319。

通讯作者: 郭丽敏, 正高级工程师。E-mail: guolimin0311@163.com。

从混合样中称取试样 5.0g,置于 50mL 比色管中。准确加入 50.0mL 正己烷,置于超声波中提取 15min,将提取液抽滤,重复提取 3 次。合并 3 次提取液。

1.4 净化

将提取液上到活化过的固相萃取小柱上,样品吸附几分钟后,加 10 mL 50% 甲醇溶液淋洗小柱,然后用少量正己烷进行淋洗,收集淋洗液。将淋洗液通过底部塞有脱脂棉的 5 cm 高无水硫酸钠脱水柱,用少量正己烷洗涤盛装提取液的容器,将提取液浓缩,用正己烷定容至 1 mL,供仪器分析使用。

1.5 仪器分析条件

1.5.1 气相色谱条件

色谱柱:HP-5MS(30m×0.25mm×0.25μm);

进样口温度:250℃;

升温程序:初始温度 100℃,保持 2min,以 25℃/min 升温至 160℃,保持 10min,然后以 5℃/min 升温至 280℃,保持 10min;

载气:氦气,流速 1.0mL/min;

进样量:1μL,不分流。

1.5.2 质谱条件

电子轰击(EI)离子源;

电子轰击能量:70eV,质量扫描范围:50~800amu;

接口温度:280℃;

离子源温度:230℃;

四极杆温度:150℃;

溶剂延迟:3min;

定量方式:选择离子监测(SIM);三重串联四极杆气相色谱/质谱多重反应离子监测(MRM)。

2 结果与讨论

2.1 气质联用检测结果

2.1.1 线性方程、相关系数和检出限

配置浓度为 10μg/L、50μg/L、100μg/L、200μg/L、500μg/L 的标准使用溶液,在超声波提取-固相萃取净化、浓缩-气质联用法(GC-MS)的优化条件下对 6 种 PCBs(PCB28、PCB52、PCB101、PCB138、PCB153、PCB180)进行测定。6 种多氯联苯标准品的色谱图见图 1。

根据各组分的浓度(X, μg/L)与对应的峰面积(Y)的关系,求得线性回归方程(见表1)。回

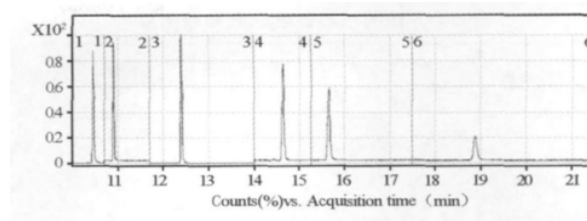


图 1 6 种 PCBs 标准品的色谱图

归分析表明,实验具有良好的线性关系,回归系数 r 大于 0.997。

表 1 6 种 PCBs 的回归方程

化合物	回归方程	相关系数 (r^2)	线性范围 ($\mu\text{g/L}$)
PCB28	$Y = 1.18\text{e}5 X - 9.96\text{e}4$	0.998	10~500
PCB52	$Y = 5.12 \text{e}4 X - 8.36 \text{e}4$	0.997	10~500
PCB101	$Y = 1.77 \text{e}4 X - 2.00\text{e}4$	0.997	10~500
PCB138	$Y = 4.50 \text{e}4 X - 3.52\text{e}4$	0.997	10~500
PCB153	$Y = 2.07 \text{e}4 X - 3.16\text{e}4$	0.997	10~500
PCB180	$Y = 1.70 \text{e}4 X - 1.46\text{e}4$	0.998	10~500

在提取液中加入 6 种 PCBs 标准物质,浓度为 10 μg/kg,按优化的测定方法进行提取和测定。实验结果表明(见图 2)。6 种 PCBs 浓度为 10 μg/kg 在提取液中均能检出,S/N 均大于 3。因此,本方法的检出限为 10 μg/kg。

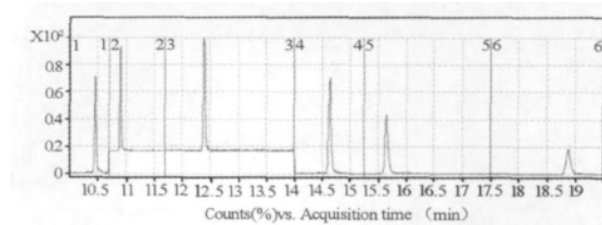


图 2 6 种 PCBs 检出限图谱

2.1.2 回收率与精密度

以不含 PCBs 的食品纸包装材料为加标基质,添加 100 μg/kg 的多氯联苯标准物质,进行回收率和精密度测定,做 6 个平行。检测结果见表 2。该方法的回收率为 75%~96%,相对标准偏差(RSD)为 2.9~6.9%。

表2 方法的添加回收结果和精密度

化合物	添加浓度 (g/kg)	平均回收率 (%)	相对标准偏差 (%)
PCB28	100	85.3	4.7
PCB52	100	96.0	2.9
PCB101	100	88.0	4.4
PCB138	100	80.4	5.2
PCB153	100	75.0	6.0
PCB180	100	82.5	6.9

2.2 三重串联四极杆气相色谱/质谱验证结果

样品经过同样的前处理,色谱条件同气质联用法,用三重串联四极杆气相色谱/质谱进行检测,多重反应离子监测(MRM)特征离子,结果见表3。

表3 MRM 特征离子

化合物名称	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	CID
PCB28	256	186/256	20
PCB52	292	218/220	20
PCB101	254	254/183	30
PCB138	290	218/220	30
PCB153	360	288/290	30
PCB180	394	324/22	30

6种PCBs浓度为 $1\mu\text{g}/\text{kg}$ 在提取液中均能检出,S/N均大于3,色谱图见图3。因此,本方法的检出限为 $1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

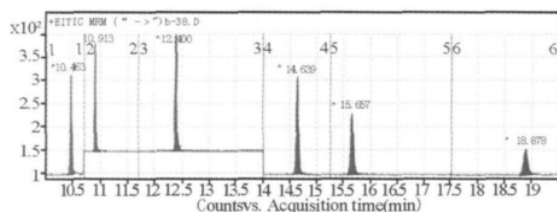


图3 PCBs 检出限图谱

三重串联四极杆气相色谱/质谱(GC-MS-MS)比气质联用(GC-MS)定性更加准确,具有更强

的抗干扰能力和更低的检出限。但是,三重串联四极杆气相色谱/质谱(GC-MS-MS)价格昂贵,普及率不高,应用有一定限制。日常检测以气相色谱及单级气质联用(GC-MS)为主,对于复杂样品及痕量残留分析,可使用三重串联四极杆气相色谱/质谱(GC-MS-MS)进行确证。

3 实际样品的检测结果

对从市场上购买的30个纸杯、35个纸餐具、15个纸盒进行了检测,其中有2个纸盒样品被检出分别含有多氯联苯 $10.5\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 $11.0\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

4 结论

本实验建立了一种简单、快速、准确地测定食品纸包装材料中多氯联苯的新方法。该方法测定多氯联苯的检出限为 $10\mu\text{g}/\text{kg}$,回收率为75%~96%,相对标准偏差(RSD)为2.9~6.9%。并初步建立了一种检测的验证方法,检出限为 $1\mu\text{g}/\text{kg}$ 。试验表明气质联用法测定食品用纸包装材料中多氯联苯含量是一种有效、实用的测试方法。

参考文献

- [1] Ross 13. Ecotoxiol Environ Safety, 2004, (59): 275.
- [2] 聂湘平. 生态科学, 2003, 22(2): 171.
- [3] 李兰廷, 解强. 苏州科技学院学报(工程技术版), 2004, 17(3): 15-21.
- [4] 马梅, 王子健, dergren A. 环境化学, 2001, 20(3): 238-243.
- [5] Sigg L, Goss K U, Haderlein S, et al. Chimia, 1997, 51(12): 893-899.
- [6] Diaz F J, Rodriguez L M C, Comellas L, et al. TrAe, 1997, 16(10): 563-573.
- [7] 刘芑. 健康与职业, 2007, 23(13): 1145-1148.
- [8] EN 15318-1999. Pulp, paper and board-determination of 7 specified polychlorinated biphenyls (PCB).
- [9] 吴记星, 曹磊, 王海舟. 冶金分析, 2005, 25(5): 35-41.
- [10] 边归国. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(4): 766-768.

收稿日期: 2010-07-05

Determination of polychlorinated biphenyl in food packaging paper materials by GC-MS. Bai Yankun², Guo Limin^{1,2}, Li Qiang² (1. Hebei Food Safety Key Laboratory, Agriculture University of Hebei, Baoding, 071001; 2. Hebei Institute of Food Quality Supervision and Inspection, Shijiazhuang, 050051)

A method for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in food packaging papers was established. The PCBs were extracted by ultrasonic extraction, purified by solid-phase extraction column, and dehydrated by anhydrous sodium sulfate. After being concentrated, the sample was determined by gas chromatography-mass spectrometry. The detection limit was $10\mu\text{g}/\text{kg}$, the recoveries were $75\% \sim 96\%$, and RSDs were $2.9\% \sim 6.9\%$. An authentication method, GC-MS-MS, with the detection limit of $1\mu\text{g}/\text{kg}$ was also established.

《分析仪器》参考文献著录格式提示

本刊编排格式执行有关国家标准。在编辑中,发现一些作者的文后参考文献不符合《文后参考文献著录规则》(GB/T 7714-2005)的有关规定。

作者稿件中存在的主要问题是:

1. 缺少所引文献的起止页码。
2. 用汉语拼音书写的中国著者姓名采用缩写或将姓后置。
3. 欧美著者的名字缩写后没有省略缩写点,并且未将姓前置。

下面将《文后参考文献著录规则》(GB/T 7714-2005)的有关规定摘抄如下,望大家认真执行。

8.1.1 个人著者采用姓在前名在后的著录形式。欧美著者的名可以用缩写字母,缩写名后省略缩写点。欧美著者的中译名可以只录其姓;同姓不同名的欧美著者,其中译名不仅要著录其姓,还需著录其名。用汉语拼音书写的中国著者姓名不得缩写。

- | | |
|------------------|----------------------|
| 示例 1: 李时珍 | (原题: 李时珍) |
| 示例 2: 韦杰 | (原题: 伏尔特. 韦杰) |
| 示例 3: 昂温 P S | (原题: P. S. 昂温) |
| 示例 4: Einstein A | (原题: Albet Einstein) |

谢谢合作。

(本刊编辑部)