

# 水产品中多氯联苯检测方法的研究

黄冬梅, 于慧娟\*, 沈晓盛

(中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090)

**摘要:** 由于水产品本底基质复杂, 干扰物质多, 影响定性定量结果, 因此通过对样品前处理方法的研究比较, 建立水产品中十六种痕量多氯联苯的毛细管气相色谱检测方法。样品用正己烷提取, 硫酸去除脂肪等杂质, 硅胶柱和 Florisil 硅土柱净化, 丙酮洗脱, 浓缩后经气相色谱-电子捕获检测器(GC-ECD)检测, 外标法定量。平均回收率为 71.0%~104.9%, 相对标准偏差(RSD)为 1.98%~6.86%, 最低检测限为 0.08~0.21  $\mu\text{g/kg}$ 。

**关键词:** 水产品; 痕量多氯联苯; 气相色谱-电子捕获检测器

## Study on Analytical Method for Trace Polychlorobiphenyls in Aquatic Products

HUANG Dong-mei, YU Hui-juan\*, SHEN Xiao-sheng

(East Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fisheries Sciences, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** Various pretreatment techniques were compared because of complex ground substance in aquatic products. Then a method was developed for the determination of residues of sixteen congeners trace polychlorinated biphenyls based on the selected pretreatment technique. Samples were extracted with n-hexane, defatted with sulfuric acid, purified by silica column, and determined by gas chromatography and electron capture detection with external standard method for quantitative analysis. Results showed that the recoveries of standard addition levels are 71.0%~104.9%, the relative standard deviations are all below 6.86%, and the limits of detection are 0.08~0.21 ng/g.

**Key words:** aquatic products; trace polychlorinated biphenyls; GC-ECD

中图分类号: TS254.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)07-0359-03

多氯联苯(polychlorobiphenyls, PCBs)是一种持久性环境污染物质, 有“三致”作用, 在斯德哥尔摩公约中被提出严禁使用, 由于其化学性质稳定, 难降解, 加之全球迁移等因素, 使得直到今天多氯联苯仍广泛存在于大气、水体、土壤, 在母乳、鸡蛋中也发现了多氯联苯的存在<sup>[1-2]</sup>。本实验室通过近两年几百个水产品样品的检测发现在环境中的多氯联苯在生物体中富集。

水产品由于本底基质复杂, 干扰杂质多<sup>[3-4]</sup>, 有别于其他物质<sup>[5-8]</sup>。本实验通过对样品前处理方法的研究比较, 使十六种多氯联苯提取完全, 又不受干扰物质的影响, 以建立高效、简便、高灵敏度的环境污染物的残留检测方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

6890 气相色谱仪(配有电子捕获检测器); 6890N/

5973I 气相色谱/质谱联用仪(配有电子轰击源 EI 和正负化学电离源 PCI、NCI) 美国 Agilent 公司; TDL-60B 型离心机 上海九亭离心机厂; N-EVAP™111 型氮吹仪 美国 Organomation Associates 公司; 均质器; 旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂。

多氯联苯标准溶液: 将 10.0  $\mu\text{g/ml}$  的 PCB28、52、77、101、105、114、118、123、126、138、153、156、167、169、180、189, 用正己烷溶解定容, 配制成 5、25、100、200、500 ng/ml 的标准工作溶液, 制作工作曲线; 正己烷(农残级) 美国 Supelco 公司; 甲醇、正己烷、乙酸乙酯(均为色谱纯) 美国 TEDIA 公司; 无水硫酸钠: 650℃灼烧 4h, 置于干燥器中备用; 硅胶: 60~100 目, 正己烷超声浸泡 2h 去除一些有机杂质, 去除正己烷, 待正己烷自然挥发后于 150℃烘箱中加热 10h, 冷却后加 3.0% 水, 振摇 2h, 干燥器中贮存; Florisil 硅土: 同样用正己烷处理后, 于 180℃烘

收稿日期: 2007-08-06

作者简介: 黄冬梅(1975-), 女, 助理研究员, 研究方向为食品安全检测。E-mail: hdm0103@tom.com

\* 通讯作者: 于慧娟(1960-), 女, 研究员, 硕士, 研究方向为食品安全检测。E-mail: xdyh-7@163.com

箱中加热 6h，冷却备用；其余试剂为国产分析纯。

1.2 方法

1.2.1 样品的制备

鱼、虾、蟹、贝等取可食部分经粉碎均质后称取样品 5.00g，加入足够量的无水硫酸钠研磨，使样品分散成沙状，置于 150ml 具塞三角瓶中，加入适量正己烷，以样品充分浸泡其中为宜，振荡器上振荡 1h，过滤于 150ml 梨形瓶中，残渣再用同等量正己烷重复提取一次，合并滤液，于 35℃ 旋转蒸发仪浓缩至 2ml，转移至 10ml 刻度离心管中，再用 3ml 正己烷洗梨形瓶，合并正己烷，加 5ml 浓硫酸振摇 1min，4000r/min 离心 10min。

1.2.2 样品的净化

柱子规格为 20cm×2cm，装有 5cm 硅胶和 5cm Florisil 硅土，上下各装有 1cm 高的无水硫酸钠，上层装少量铜粉，用丙酮充分淋洗。取 1.2.1 上层提取液过柱，用 8ml 丙酮洗脱，流速以每 2 秒 1 滴，洗脱液浓缩至干，以 1ml 正己烷溶解上机。

1.2.3 GC 分析条件

毛细管色谱柱为 HP-5MS(Crolinked 5% Phenyl Me-

thyl Siloxane, 30m×0.32mm, 0.25μm)。进样口温度为 280℃；检测器温度为 320℃；升温程序：初温 150℃，保持 0min，10℃/min，升至 210℃，保持 1min，5℃/min，升至 240℃，保持 7min，10℃/min，升至 290℃，保持 0min；采用不分流进样，0.75min 后开阀，流速 1.2ml/min，进样量 1μl。

2 结果与分析

2.1 净化条件的优化

水产品成分复杂，杂质多，正己烷在对多氯联苯

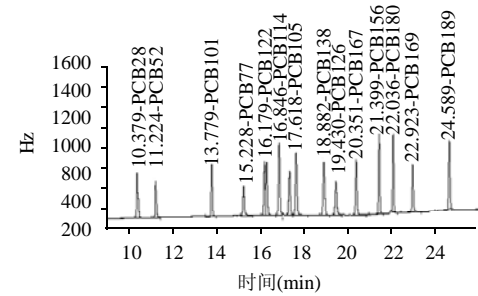


图 1 16 种多氯联苯标准溶液的色谱图

Fig.1 Chromatogram of standard solution of sixteen kinds of polychlorinated biphenyls

表 1 不同洗脱试剂及其使用量对实验结果的影响

Table 1 Effects of eluent variety and amount on experimental results

试剂	组分															
	PCB28	PCB52	PCB101	PCB77	PCB123	PCB118	PCB114	PCB153	PCB105	PCB138	PCB126	PCB167	PCB156	PCB180	PCB169	PCB189
10ml 正己烷	70.6	75.1	80.0	79.2	92.1	96.7	76.4	75.2	76.0	77.7	73.4	72.7	63.7	72.6	73.4	73.3
10ml 丙酮	82.6	89.1	97.8	99.9	117.5	119.2	109.1	104.7	110.5	108.9	101.6	99.9	96.7	102.4	98.5	105.4
10ml 甲苯	26.1	41.1	80.1	87.7	115.8	118.9	103.2	99.8	108.9	107.5	99.3	94.7	91.0	105.4	98.4	93.4
10ml 石油醚	29.0	32.7	57.2	23.6	77.3	70.9	67.2	64.7	40.8	61.4	41.3	68.4	58.3	77.3	55.0	69.8
4ml 丙酮	20.2	35.7	53.9	65.2	89.5	94.1	79.2	75.4	80.2	85.9	80.7	76.8	77.9	85.4	76.1	77.5
6ml 丙酮	81.6	85.2	92.8	98.4	103.6	110.1	92.4	90.1	98.1	101.6	95.3	90.1	93.8	101.3	92.4	101.8
8ml 丙酮	81.7	84.8	99.7	97.0	103.9	109.4	92.9	89.0	99.5	99.8	96.7	92.0	95.3	98.2	95.1	98.7

表 2 不同回归方程的比较

Table 2 Comparison of different regression equations

多氯联苯	一元线性回归方程	r <sub>1</sub>	二次回归方程	r <sub>2</sub>
PCB28	Y=19.37X+165.31	0.9959	Y=-0.014X <sup>2</sup> +25.05X-66.08	0.9991
PCB52	Y=17.50X-74.89	0.9996	Y=0.0024X <sup>2</sup> +16.29X-20.72	0.9997
PCB101	Y=20.58X+169.40	0.9953	Y=-0.0167X <sup>2</sup> +27.35X-106.40	0.9994
PCB77	Y=12.87X+65.52	0.9985	Y=-0.0051X <sup>2</sup> +14.93X-18.33	0.9995
PCB123	Y=22.78X+164.91	0.9966	Y=-0.0142X <sup>2</sup> +28.53X-69.21	0.9991
PCB118	Y=21.77X+141.73	0.9985	Y=-0.0095X <sup>2</sup> +25.64X-15.94	0.9997
PCB114	Y=32.90X+180.84	0.9978	Y=-0.0173X <sup>2</sup> +39.90X-104.28	0.9995
PCB153	Y=16.55X+237.71	0.9937	Y=-0.0160X <sup>2</sup> +23.01X-25.56	0.9994
PCB105	Y=27.03X+246.97	0.9936	Y=-0.0236X <sup>2</sup> +36.57X-141.50	0.9983
PCB138	Y=20.96X+231.69	0.9946	Y=-0.0179X <sup>2</sup> +28.19X-62.48	0.9991
PCB126	Y=13.57X+130.40	0.9961	Y=-0.0096X <sup>2</sup> +17.47X-28.16	0.9993
PCB167	Y=22.86X+204.00	0.9963	Y=-0.0158X <sup>2</sup> +29.25X-6.25	0.9993
PCB156	Y=39.88X+166.64	0.9976	Y=-0.0207X <sup>2</sup> +48.27X-174.97	0.9993
PCB180	Y=37.00X+102.03	0.9997	Y=-0.0065X <sup>2</sup> +39.63X-5.10	0.9999
PCB169	Y=19.95X+177.65	0.9942	Y=-0.0164X <sup>2</sup> +26.57X-91.88	0.9983
PCB189	Y=33.54X-26.40	0.9997	Y=-0.0006X <sup>2</sup> +33.81X-37.60	0.9997

提取的同时,将脂肪色素一并提取出来,用浓硫酸可以去除绝大多数的脂类杂质,但会引入酸性物质,对仪器造成损坏,用铜粉能除去。Florisil 硅土能有效去除虾、贝中的色素等杂质。

## 2.2 洗脱试剂的选择

实验考察了过柱时不同洗脱试剂及试剂不同使用量对结果的影响。1ml 混合标样过柱后,分别用 10ml 正己烷、丙酮、甲苯、石油醚洗脱,氮气吹干,定容至 1ml,上机分析。硅胶柱和 Florisil 柱然后以丙酮为洗脱试剂,用不同洗脱量 4、6、8、10ml,同样吹干定容分析,结果见表 1。

从表 1 可以看出,正己烷、石油醚对多氯联苯的洗脱效果差,而甲苯对含氯原子少的 PCB 洗脱效果差,由实验可知丙酮为合适的洗脱试剂,6、8ml 的不同洗脱量对结果的影响相差不大,故本实验选择 6ml 丙酮洗脱。

## 2.3 仪器分析条件的选择

采用中极性 HP-35 的柱子在同样色谱条件下 PCB123 和 PCB118 完全合峰,无法分离,后改用弱极性的 HP-5MS 柱能基本分开。

## 2.4 线性回归方程

分别取 5、25、100、200、500ng/ml 的十六种多氯联苯混合标样上机分析,以分析物的峰高对应其含量做校准曲线,发现对多数多氯联苯的异构体,二次回归分析结果比一元线性回归分析结果更符合实验数据的分布。

## 2.5 检测限、回收率和精密度

将空白样品经处理、上机,得到三倍信噪比的检测限,16 种多氯联苯的最低检测限为 0.08~0.21  $\mu\text{g/kg}$ 。

采用在罗非鱼空白样品中分别添加两个水平的 16 种多氯联苯标准溶液进行回收率实验,每个浓度做三个平行样。测定结果显示,平均加标回收率为 71.0%~104.9%,相对标准偏差为 1.98%~6.86%。

表 3 罗非鱼样品中添加多氯联苯的平均回收率和精密度

Table 3 Recoveries and precisions of polychlorinated biphenyls in tilapia

组分	检测限 ( $\mu\text{g/kg}$ )	平均回收率 (%)	精密度 (%)	组分	检测限 ( $\mu\text{g/kg}$ )	平均回收率 (%)	精密度 (%)
PCB28	0.14	72.8	5.17	PCB105	0.10	85.8	5.34
PCB56	0.17	80.8	3.25	PCB138	0.12	85.9	2.66
PCB101	0.12	87.5	3.46	PCB126	0.18	86.0	3.75
PCB77	0.21	91.0	5.28	PCB167	0.12	80.4	3.97
PCB123	0.12	103.8	1.98	PCB156	0.08	71.0	5.89
PCB118	0.12	104.9	2.15	PCB180	0.08	78.8	4.87
PCB114	0.09	86.2	6.13	PCB169	0.13	83.1	2.58
PCB153	0.14	89.7	6.86	PCB189	0.09	84.5	2.771

## 3 结 论

在对实际样品的测定中发现,随着生物体对环境水中多氯联苯污染物的富集,致使其有残留,通过检测发现在海带、墨鱼等水产品中存在有 PCB105、PCB126、PCB101,含量为 0.1~1.23  $\mu\text{g/kg}$ 。

## 参考文献:

- [1] 韩关根,卢苗贵,楼晓明,等. 次生环境多氯联苯污染水平监测及富集趋势研究[J]. 浙江预防医学, 2006, 18(4): 1-3.
- [2] 安琼,董元华,王辉,等. 长江三角洲典型地区农田土壤中多氯联苯残留状况[J]. 环境科学, 2006, 27(3): 528-532.
- [3] 赵荣飏,秦占芬,赵汝松,等. 水和生物样品中痕量多氯联苯的分析方法研究[J]. 分析化学, 2005, 33(10): 1361-1365.
- [4] 周琳,沈燕华,陈大舟,等. 贻贝中多氯联苯分析的前处理方法研究[J]. 分析测试学报, 2005, 24(5): 42-45.
- [5] 李樱,储晓刚,仲维科,等. 凝胶渗透色谱-气相色谱同时测定糙米中拟除虫菊酯、有机氯农药和多氯联苯的残留量[J]. 色谱, 2004, 22(5): 551-554.
- [6] 王建华,张艺兵,刘靖靖,等. 气相色谱-负化学源质谱法测定动物源性食品中的多氯联苯[J]. 化学分析计量, 2005, 14(3): 20-22.
- [7] GB/T 5009.190 — 2003 食品中指示性多氯联苯的测定[S].
- [8] 何小青,李攻科,熊国华,等. 微波碱解法消除土壤样品多氯联苯测定中有机氯农药的干扰[J]. 分析化学, 2000, 28(1): 26-30.