

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2022.02.018

张炜, 杨永坛, 王松雪, 等. 小麦中多氯联苯、有机氯农药和多溴联苯醚检测方法研究[J]. 粮油食品科技, 2022, 30(2): 148-160.

ZHANG W, YANG Y T, WANG S X, et al. Research on determination of polychlorinated biphenyl, organochlorine pesticides and polybrominated biphenyl ether in wheat[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2022, 30(2): 148-160.

小麦中多氯联苯、有机氯农药和多溴联苯醚检测方法研究

张 炜, 杨永坛✉, 王松雪, 李 森, 李 丽, 蔡 娣

(国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037)

摘 要: 建立了基于气相色谱-三重四极杆串联质谱的分析方法, 用于小麦中多氯联苯, 有机氯农药和多溴联苯醚的同时检测分析。小麦粉样品加水后, 使用乙酸乙酯直接提取, 采用44%硅胶净化柱进行净化, 净化浓缩后的样品使用气相色谱-三重四极杆质谱进行检测, 质谱检测器采用动态多反应监测(dMRM)模式。通过内标法定量。多氯联苯、有机氯农药和多溴联苯醚具有较好线性范围, 其中七溴代联苯醚、八溴代联苯醚、九溴代联苯醚和十溴代联苯醚的响应与浓度呈二次曲线回归; 方法检出限在0.001~1.108 ng/g之间, 溴联苯醚随溴原子数量增加而检测灵敏度降低; 方法回收率在57.9%~118.6%之间, 相对标准偏差在1.6%~10.7%之间。该方法简单、快速、准确、经济, 适用于大批量小麦样品中痕量持久性有机污染物的筛查和分析检测。

关键词: 多氯联苯; 有机氯农药; 多溴联苯醚; 气相色谱-串联质谱法; 小麦

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1007-7561(2022)02-0148-13

网络首发时间: 2022-02-18 16:01:42

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3863.TS.20220218.1030.006.html>

Research on Determination of Polychlorinated Biphenyl, Organochlorine Pesticides and Polybrominated Biphenyl Ether in Wheat

ZHANG Wei, YANG Yong-tan✉, WANG Song-xue, LI Sen, LI Li, CAI Di

(Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China)

Abstract: This study is objected to develop a gas chromatographic-tandem mass spectrometric method to determine the contamination level of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides and polybrominated biphenyl ether in wheat. In this method, the hydrated wheat powder was extracted with ethyl acetate and purified with acidic silica (44%). The gas chromatography-tandem mass spectrometry which operated on a dynamic multiple reaction monitor (dMRM) acquisition mode was using for instrumental analysis. The quantitation was carried out with internal standard method. The results demonstrated that all target analytes have good quantitative linear range with excellent regression factor ($R^2 > 0.996$), while highly brominated biphenyl ethers were with quadratic regression. The recovery of method was between 57.9% to 118.6% with

收稿日期: 2021-09-07

基金项目: 中央级公益性基本科研业务费专项资金项目(ZX1942)

Supported by: Fundamental Research Funds of non-profit Central Institutes (NO. ZX1942)

作者简介: 张炜, 男, 1978年出生, 博士, 助理研究员, 研究方向为粮油质量安全。E-mail: zw@ags.ac.cn.

通讯作者: 杨永坛, 男, 1971年出生, 博士, 研究员, 研究方向为粮油质量安全和快检技术。E-mail: yyt@ags.ac.cn.

relative standard deviations of 1.6%~10.7%. The method detection limits were between 0.001 ng/g and 1.108 ng/g as the highly brominated biphenyl ether gave relatively poor detection limits. This method is simple, rapid, accurate and low-cost, especially useful for the high-throughput analysis of trace persistent organic pollutants in wheat.

Key words: polychlorinated biphenyl; organochlorine pesticides; polybrominated biphenyl ether; gas chromatography-tandem mass spectrometry; wheat

持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs) 是一系列具有长期残留性, 高毒性, 生物累积性, 半挥发性, 可以通过大气、水和生物等介质进行长距离迁移, 对环境和生物体有严重危害性的天然或人工合成的有机污染物^[1]。有机氯农药 (Organochlorinated Pesticides, OCPs), 多氯联苯 (Polychlorinated Biphenyl, PCBs), 多溴联苯醚 (Polybrominated Diphenyl Ethers, PBDEs) 是典型的人工合成的持久性有机污染物, 广泛存在于环境之中, 可通过食物链在生物体中累积, 最终危害人体健康^[2-3]。

根据研究, 人体中有 90% 的持久性有机污染物通过受污染的食物摄入^[4-5]。小麦是我国的主要粮食作物, 尤其是我国北方地区, 小麦类食品在膳食组成中占有较大的比例。因此, 小麦中可能存在的痕量持久性有机污染物, 成为危害人们身体健康的安全隐患, 需要对其进行检测分析。

目前, 对小麦样品中的有机氯农药, 多氯联苯和多溴联苯醚的分析主要采用气相色谱-电子捕获检测器 (Gas Chromatography-Electron Capture Detector, GC-ECD)^[6-8] 和气相色谱-质谱检测器 (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)^[9-12]。GC-ECD 法通过保留时间一个参数进行定性, 易受基质干扰, 容易出现假阳性的结果。而气相色谱-质谱方法通过质谱谱图进行辅助定性, 可以用于多组分分析; 但是仍然容易受到基质的干扰, 影响其检测限和定性准确性。三重四极杆串联质谱 (Triple Quadrupole Tandem Mass Spectrometry, MS/MS) 通过前级离子和碎片离子的两级筛选, 有效降低基质干扰, 提高了分析的特异性, 结合气相色谱, 是用于痕量持久性有机污染物检测分析的理想方法^[13-14]。采用气相色谱-串联质谱 (GC-MS/MS) 方法进行分析对样品前处理的要求也相对较低。

小麦样品前处理主要通过索氏提取^[9-11], 加

速溶剂萃取^[7-8]等方法进行提取, 再结合凝胶渗透色谱 (Gel Permeation Chromatography, GPC)^[7-8], 硫酸洗涤^[5]或混合硅胶柱^[9-11]进行净化, 存在耗时长, 操作复杂, 溶剂用量大, 样品通量小等缺点。

本研究拟采用气相色谱-三重四极杆质谱, 建立小麦中 7 种多氯联苯, 7 种有机氯农药和 13 种多溴联苯醚共 27 种代表性持久性有机污染物的分析方法, 并采用直接提取-固相萃取净化的方法对小麦样品进行快速前处理, 简化样品前处理方法, 提高方法的应用性和检测通量, 从而为保障小麦质量安全提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

8890B 气相色谱-7000D 三重四极杆质谱, 配有 MMI 多功能进样口及 7693 A 自动进样器: 美国安捷伦公司; Praxium213 高精度天平 (精度 0.001 g): 德国赛多利斯公司; N-EVAP112 氮吹仪: 美国 Organomation 公司; Rotavapor R-300 旋转蒸发器: 瑞士 Buchi 公司; 5810 R 低温高速离心机: 德国 Eppendorf 公司; Fotector Plus 自动固相萃取仪: 睿科公司; Laboratory Mill 3310 粉碎机: 瑞典波通公司。

正己烷、乙酸乙酯、异辛烷 (农残级): 百灵威科技有限公司; 二氯甲烷 (农残级): 上海安谱公司; 乙腈 (HPLC 级): 德国 Merck 公司; 丙酮 (HPLC 级): 美国 Fisher 公司; 无水氯化钠无水硫酸镁 (分析纯): 上海阿拉丁公司。

硅胶填料 (60-200 mesh): 德国 Merck 公司, 44% 硫酸酸化硅胶、中性氧化铝 (CNW): 上海安谱公司。

7 种含氯农药的单独标准溶液 (纯度 98%, 100 g/mL 于异辛烷): α -六六六 (Hexachlorocyclohexane, HCH), β -六六六, γ -六六六, δ -六六六, ϵ -六六六, 2,4'-滴滴涕 (Dichlorodiphenyltrichloroethane,

DDT), 4,4'-滴滴涕; 7 种指示型多氯联苯单独标准溶液(浓度均为 100 g/mL 于异辛烷): PCB28 (2,4,4'-三氯联苯), PCB52(2,2',5,5'-四氯联苯), PCB101(2,2',4,5,5'-五氯联苯), PCB118(2,3',4,4',5-五氯联苯), PCB138(2,2',3,4,4',5'-六氯联苯), PCB153(2,2',4,4',5,5'-六氯联苯), PCB180(2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯); 13 种指示型多溴联苯醚单独及混合标准溶液(浓度均为 50 g/mL 于异辛烷): BDE3(4-溴联苯醚), BDE15(4,4'-二溴联苯醚), BDE25(2,3',4-三溴联苯醚), BDE28(2,4,4'-三溴联苯醚), BDE47(2,2',4,4'-四溴联苯醚), BDE99(2,2',4,4',5-五溴联苯醚), BDE100(2,2',4,4',6-五溴联苯醚), BDE153(2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚), BDE154(2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚), BDE183(2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚), BDE203(2,2',3,4,4',5,5',6-八溴联苯醚), BDE206(2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚), BDE209(十溴联苯醚); 定量内标: 2 种氘代多氯联苯混合溶剂(纯度 98%, 10.0 g/L 于正己烷): PCB77-d6(3,3',4,4'-四氯联苯-d6), PCB156-d3(2,3,3',4,4',5-六氯联苯-d3); 进样内标: 2 种氘代多氯联苯混合溶剂(纯度 98%, 10 g/L 于正己烷): PCB28-d4(2,4,4'-三氯联苯-d4), PCB114-d4(2,3,4,4',5-五氯联苯-d4)。

1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液配制

精确移取 7 种有机氯农药、7 种多氯联苯、13 种多溴联苯醚的标准溶液进行混合后, 采用异辛烷稀释, 配制为 7 种有机氯农药, 7 种多氯联苯, 9 种多溴联苯醚(BDE3, 15, 25, 28, 47, 99, 100, 153, 154)的最终浓度为 2.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 4 种高取代溴联苯醚(BDE183, 203, 206, 209)的最终浓度分别为 4.0、6.0、8.0、10.0 g/mL 的混合标准储备液; 定量内标和进样内标分别以异辛烷进行稀释, 均配置为 100.0 ng/mL 的工作液。

将 27 种持久性有机物的混合标准储备液用异辛烷进行稀释, 配制成 10 个浓度梯度的标准系列溶液(浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0 ng/mL, 其中 BDE183, 203, 206, 209 的浓度分别为 2 倍, 3 倍, 4 倍, 5 倍), 其中加入定量内标, 其浓度均为 10.0 ng/mL。所有储备液和工作液在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下避光保存。

1.2.2 样品采集和预处理

8 个小麦样品选择在小麦成熟后, 待农户收割储存不久上门收集。采集地区为我国小麦主产区黄淮海小麦产区的河北省、山东省、河南省、安徽省。每个采样地区的四个采样点样品混合为一个样品, 每个采样点采集 0.5 kg 样品。收集到的小麦样品尽快带回实验室, 进行除杂, 清洗等初步处理后, 在通风处晾干。用粉碎机粉碎成粉, 装入自封袋中常温避光保存。

1.2.3 样品前处理

称取 10.0 g 小麦粉样品置于 50 mL 离心管中, 加入 100 L 定量内标, 轻轻振荡均匀, 向其中加入 10 mL 水后, 充分振摇, 加入 15 mL 乙酸乙酯进行提取, 充分振摇 3 min 后, 向混合物中依次加入 3 g 氯化钠和 3 g 无水硫酸镁, 并充分摇匀。所得混合物进行高速离心 5 min($10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 000 r/min), 取上清有机层。向剩余样品中加入 15 mL 乙酸乙酯, 再次充分振摇提取, 之后高速离心分离($10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 000 rpm, 5 min), 取上层有机层与前次提取液合并。

将合并后的有机提取液在旋转蒸发仪上除去大部分乙酸乙酯至近干, 剩余油状物使用 1 mL 正己烷进行复溶, 采用酸性硅胶净化柱进行净化。净化柱由 5 g 44%酸性硅胶装填, 用 10 mL 正己烷/二氯甲烷混合液(3/1, V/V)和 10 mL 正己烷对净化柱进行淋洗、活化。上样后, 使用 6 mL 正己烷和 15 mL 正己烷/二氯甲烷混合液(3/1, V/V)依次淋洗, 收集上样后的所有淋洗液。在旋转蒸发仪上蒸发除去大部分溶剂至约 0.5 mL, 加入约 1 mL 正己烷/二氯甲烷(3/1, V/V)混合液, 转移至气相色谱进样瓶中, 在氮气流下吹干, 加入 900 L 异辛烷和 100 L 进样内标, 混匀后待分析。

1.2.4 气相色谱-三重四极杆质谱(GC-MS/MS)分析条件

色谱条件: 采用程序升温(Programmed Temperature Vaporizer, PTV)加压不分流进样模式。进样口初始温度设为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 0.1 min, 之后以 $600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $310\text{ }^{\circ}\text{C}$; 同时, 进样口压力设为 25 psi, 保持 1.2 min; 分流口在 1.5 min 后打开, 吹扫气流速设为 50 mL/min; 进样量 2 L。色谱柱为 DB-5MS(15 m \times 0.25 mm \times

0.1 m)；载气为氦气，流速为 1.2 mL/min。采用程序升温模式，初始温度为 90 °C，以 5 °C/min 升至 190 °C，再以 20 °C/min 升至 320 °C，并保持 5 min。传输线温度设为 290 °C。

质谱条件：采用 EI 源，离子源温度设为 300 °C；Q1, Q3 四极杆温度均设为 200 °C；氮气为碰撞气，流速 1.5 mL/min；氦气为淬灭气，流速 2.25 mL/min。质谱检测采用动态多反应检测模式 (dynamic Multiple Reaction Monitoring, dMRM)，相应目标化合物的 MRM 参数见表 1。电子倍增器 (Channel Electron Multipliers, CEM) 增益因子为 15，扫描次数为 5 次/秒。

1.2.5 小麦空白样品

将所有小麦样品采用 1.2.3 方法进行前处理后，按照 1.2.4 条件进行 GC-MS/MS 分析。根据分析结果，选择所有目标分析物低于检出限的小麦样品 2 份进行混合，作为小麦空白样品。

1.3 数据分析

采集到的数据使用 MassHunter WorkStation 进行定性定量分析；样品分析时，每个化合物以保留时间，两对离子对及相对比例进行定性；选择定量离子对，进行定量。

2 结果与分析

2.1 三重四极杆质谱参数优化

质谱的检测器、质谱源、碰撞池等参数都影响分析的灵敏度和稳定性。多氯联苯、有机氯农药和多溴联苯醚及其单体在串联质谱中的裂解规律和特征碎片离子也各有差异。本研究通过对离子源温度的优化，将离子源设为 300 °C 可以较好的对高溴代多氯联苯醚进行离子化，同时对多氯联苯和有机氯农药没有影响。降低离子源温度，可能会造成高溴代联苯醚离子化不完全，响应降低，同时也可能污染离子源。

采用多选择反应监测方式 (MRM)，对相应参数进行优化。首先确定每个目标物的前级离子，选择全扫模式下具有代表性的最高和次高离子峰，设为前级离子 (图 1)。其中，PCBs 的主要离子为 $[M]^+$ 同位素峰簇；有机氯农药六六六的 5 个异构体的主要质谱峰为 $[M-H2Cl]^+$ 和 $[M-2H3Cl]^+$ 的同位素峰簇；滴滴涕的 2 个异构体的主要质谱峰为 $[M-C3Cl]^+$ 同位素峰簇；对于 PBDEs，主要质

谱峰一般为 $[M]^+$ 和 $[M-2Br]^+$ 的同位素峰簇，但随着溴原子的增加，高取代 PBDEs 的分子离子峰不稳定， $[M]^+$ 减小，主要质谱峰为 $[M-2Br]^+$ 的同位素峰簇。确定备选前级离子后，对其进行子离子扫描，找到对应的最高强度的碎片离子。根据质谱谱图信息 (图 1)，PCBs 的碎片离子主要为 $[M-2Cl]^+$ ；六六六的碎片峰主要为 $[M-2H3Cl]^+$ ；滴滴涕的主要碎片峰为 $[M-C5Cl]^+$ ；PBDEs 的碎片离子根据不同的前级离子，一般是失去 2Br, COBr, CO2Br, CO3Br, CO4Br 的离子。最后，对每个目标分析物前级离子的碎片离子进行碰撞能 (Collision Energy, CE) 优化，以最大化离子对的响应值 (图 1)。每个目标分析物在多反应监测模式 (MRM) 下的离子对及相应最优碰撞能见表 1。对于每个目标分析物，选择响应最好的两对离子对作为定量离子对和定性离子对。其中，响应最好离子对用于定量，响应稍差的离子对用于辅助定性。

2.2 色谱条件优化

2.2.1 色谱柱选择

多氯联苯、有机氯农药、多溴联苯醚之间的性质差别较大，而在同类化合物之内又存在同分异构体，因此，进行色谱分离时，需要进行全面考虑，对色谱分离条件进行优化^[15-16]。本研究比较了两种不同规格的 DB-5MS 色谱柱，分别为 30 m 色谱柱 (30 m×0.32 mm×0.25 μm) 和填料较薄的短柱 (15 m×0.25 mm×0.1 μm)。结果显示，有机氯农药，多氯联苯以及二至七溴代联苯醚 (BDE3, 15, 25, 28, 47, 99, 100, 183) 在两根色谱柱上都可以较好的出峰，响应值没有明显差别。但是，对于易分解的八、九、十溴代联苯醚 (BDE203, 206, 209)，可能由于其与色谱柱填料结合较为紧密，较长时间处于高温的状况，发生了分解，所以在较长色谱柱上基本无法出峰^[17] (图 2)。此外，PCB153 和 4,4'-DDT 共流出，无法分开 (图 2-1, 图 2-2)，但是根据它们在质谱特征上的较大差别 (图 3)，可以进行定性。根据所有目标分析物的分离和响应情况，本研究使用较短的 DB-5MS 色谱柱进行分析。

2.2.2 进样方式优化

多氯联苯、有机氯农药、多溴联苯醚同时分析时，由于不同化合物单体的分子量和挥发性差别

表 1 27 种目标持久性有机污染物, 定量内标和进样内标的气相色谱-三重四级杆质谱参数
Table 1 GC-MS/MS parameters of 27 target POPs, internal standards and syringe standards

化合物	保留时间 (RT/min)	前级离子/ (m/z)	产物离子/ (m/z)	CE/eV	离子对相对比例
α -HCH*	9.35	218.8	[M-H2Cl] ⁺ 183	[M-2H3Cl] ⁺ 5	1
α -HCH	9.35	216.8	[M-H2Cl] ⁺ 181	[M-2H3Cl] ⁺ 5	0.96
BDE3*	9.51	249.7	[M] ⁺ 141.2	[M-COBr] ⁺ 20	1
BDE3	9.51	247.8	[M] ⁺ 141.1	[M-COBr] ⁺ 20	0.96
β -HCH*	10.43	218.8	[M-H2Cl] ⁺ 183	[M-2H3Cl] ⁺ 5	1
β -HCH	10.43	216.8	[M-H2Cl] ⁺ 181	[M-2H3Cl] ⁺ 10	0.97
γ -HCH*	10.61	218.8	[M-H2Cl] ⁺ 183	[M-2H3Cl] ⁺ 5	1
γ -HCH	10.61	216.8	[M-H2Cl] ⁺ 180.9	[M-2H3Cl] ⁺ 5	0.83
δ -HCH*	11.89	218.8	[M-H2Cl] ⁺ 183	[M-2H3Cl] ⁺ 5	1
δ -HCH	11.89	216.8	[M-H2Cl] ⁺ 180.9	[M-2H3Cl] ⁺ 10	0.89
ε -HCH*	12.15	218.8	[M-H2Cl] ⁺ 183	[M-2H3Cl] ⁺ 5	1
ε -HCH	12.15	216.8	[M-H2Cl] ⁺ 181	[M-2H3Cl] ⁺ 5	0.97
PCB28*	12.95	257.7	[M] ⁺ 186.1	[M-2Cl] ⁺ 30	1
PCB28	12.95	255.7	[M] ⁺ 186.1	[M-2Cl] ⁺ 30	0.63
PCB52*	14.30	291.7	[M] ⁺ 220	[M-2Cl] ⁺ 30	1
PCB52	14.30	289.7	[M] ⁺ 220	[M-2Cl] ⁺ 30	0.64
BDE15*	15.43	327.7	[M] ⁺ 168.1	[M-2Br] ⁺ 20	1
BDE15	15.43	327.7	[M] ⁺ 139.1	[M-CO2Br] ⁺ 55	0.88
PCB101*	17.38	327.7	[M] ⁺ 256	[M-2Cl] ⁺ 30	1
PCB101	17.38	323.6	[M] ⁺ 253.9	[M-2Cl] ⁺ 35	0.9
BDE25*	19.08	247.8	[M-2Br] ⁺ 139.1	[M-CO3Br] ⁺ 40	1
BDE25	19.08	245.8	[M-2Br] ⁺ 139.1	[M-CO3Br] ⁺ 40	0.82
PCB118*	19.49	325.6	[M] ⁺ 256	[M-2Cl] ⁺ 35	1
PCB118	19.49	323.6	[M] ⁺ 254	[M-2Cl] ⁺ 35	0.94
BDE28*	19.60	247.8	[M-2Br] ⁺ 139.1	[M-CO3Br] ⁺ 35	1
BDE28	19.60	245.8	[M-2Br] ⁺ 139.1	[M-CO3Br] ⁺ 35	0.98
2,4'-DDT*	19.89	236.7	[M-C3Cl] ⁺ 165.2	[M-C5Cl] ⁺ 30	1
2,4'-DDT	19.89	234.8	[M-C3Cl] ⁺ 165.1	[M-C5Cl] ⁺ 30	0.32
PCB138*	20.30	359.6	[M] ⁺ 289.9	[M-2Cl] ⁺ 35	1
PCB138	20.30	357.6	[M] ⁺ 287.9	[M-2Cl] ⁺ 35	0.83
PCB153*	21.04	359.6	[M] ⁺ 289.9	[M-2Cl] ⁺ 35	1
PCB153	21.04	357.6	[M] ⁺ 287.9	[M-2Cl] ⁺ 35	0.99
4,4'-DDT*	21.08	236.8	[M-C3Cl] ⁺ 165.1	[M-C5Cl] ⁺ 30	1
4,4'-DDT	21.08	234.8	[M-C3Cl] ⁺ 165.2	[M-C5Cl] ⁺ 30	0.68
PCB180*	22.37	395.6	[M] ⁺ 323.9	[M-2Cl] ⁺ 35	1
PCB180	22.37	393.6	[M] ⁺ 323.9	[M-2Cl] ⁺ 35	0.69
BDE47*	22.42	325.6	[M-2Br] ⁺ 219.1	[M-CO3Br] ⁺ 35	1
BDE47	22.42	325.6	[M-2Br] ⁺ 138.1	[M-CO3Br] ⁺ 55	0.60
BDE100*	23.53	565.7	[M] ⁺ 405.9	[M-2Br] ⁺ 25	1
BDE100	23.53	563.7	[M] ⁺ 403.9	[M-2Br] ⁺ 30	0.99
BDE99*	23.84	565.7	[M] ⁺ 405.9	[M-2Br] ⁺ 25	1
BDE99	23.84	563.7	[M] ⁺ 403.9	[M-2Br] ⁺ 25	0.96
BDE154*	24.53	643.7	[M] ⁺ 483.8	[M-2Br] ⁺ 30	1
BDE154	24.53	483.6	[M-2Br] ⁺ 374.6	[M-3Br] ⁺ 40	0.67
BDE153*	24.89	643.7	[M] ⁺ 483.7	[M-2Br] ⁺ 20	1
BDE153	24.89	483.6	[M-2Br] ⁺ 323.7	[M-3Br] ⁺ 45	0.98
BDE183*	25.76	563.7	[M-2Br] ⁺ 454.6	[M-CO3Br] ⁺ 45	1
BDE183	25.76	561.7	[M-2Br] ⁺ 454.7	[M-CO3Br] ⁺ 50	0.88
BDE203*	26.86	643.7	[M-2Br] ⁺ 534.6	[M-CO3Br] ⁺ 50	1
BDE203	26.86	639.6	[M-2Br] ⁺ 532.6	[M-CO3Br] ⁺ 50	0.79
BDE206*	28.19	721.7	[M-2Br] ⁺ 561.7	[M-4Br] ⁺ 50	1
BDE206	28.19	719.7	[M-2Br] ⁺ 559.6	[M-4Br] ⁺ 55	0.87
BDE209*	29.81	801.6	[M-2Br] ⁺ 641.6	[M-4Br] ⁺ 55	1
BDE209	29.81	799.6	[M-2Br] ⁺ 641.6	[M-4Br] ⁺ 50	0.77
PCB156-d3* #	22.07	362.6	[M] ⁺ 292.9	[M-2Cl] ⁺ 35	1
PCB156-d3#	22.07	360.6	[M] ⁺ 290.9	[M-2Cl] ⁺ 35	0.75
PCB28-d3* ※	12.93	261.7	[M] ⁺ 190.1	[M-2Cl] ⁺ 30	1
PCB28-d3※	12.93	259.7	[M] ⁺ 190.1	[M-2Cl] ⁺ 30	0.70

*: 定量离子对, quantitation transition; #: 定量内标, internal standard; ※: 进样内标, injection standard.

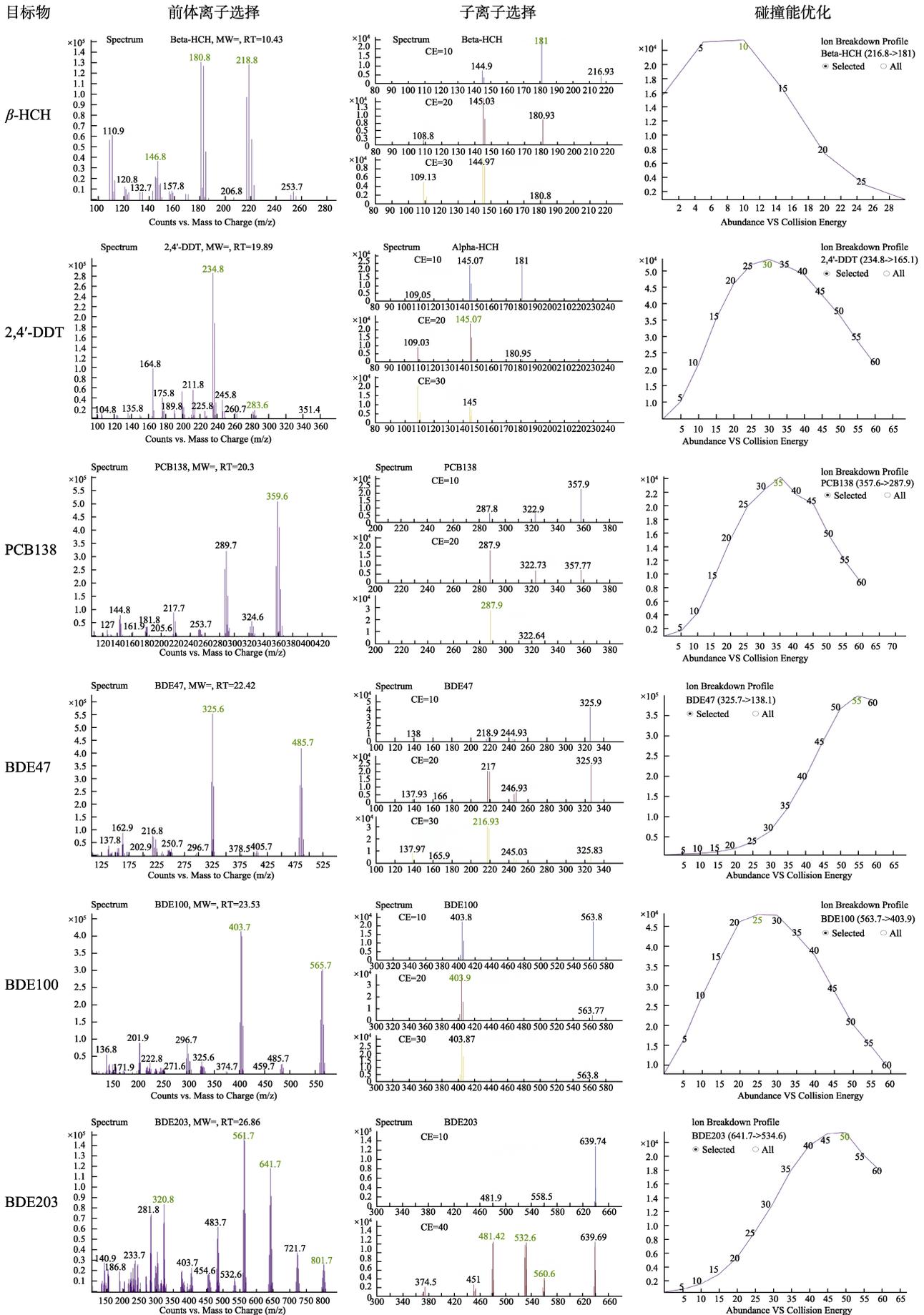


图 1 代表性多氯联苯, 有机氯农药, 多溴联苯醚串联质谱特征和优化

Fig.1 Mass spectra and optimization of tandem mass spectrometry of representative PCBs, OCPs and PBDEs

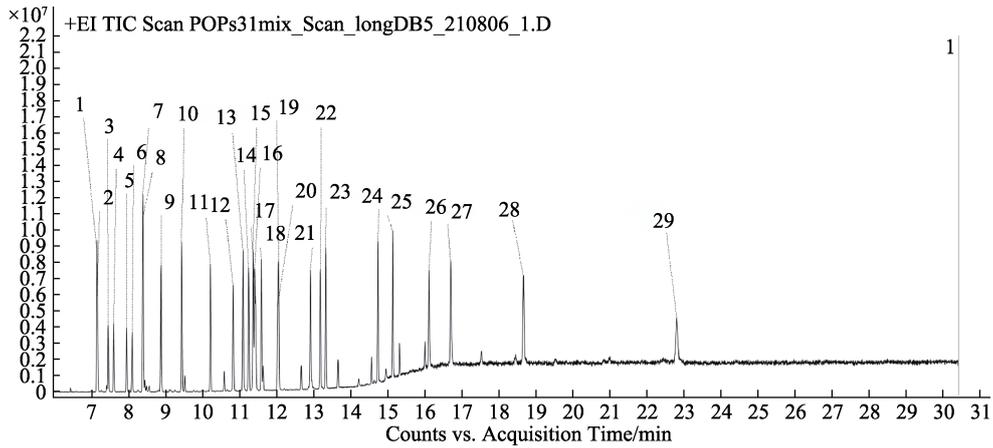


图 2-1 标准混合样品在 30 米 DB-5MS 色谱柱上的 GC-MS 的总离子流色谱图

Fig.2-1 Total ion chromatography (TIC) of target standards on 30 m DB-5MS column

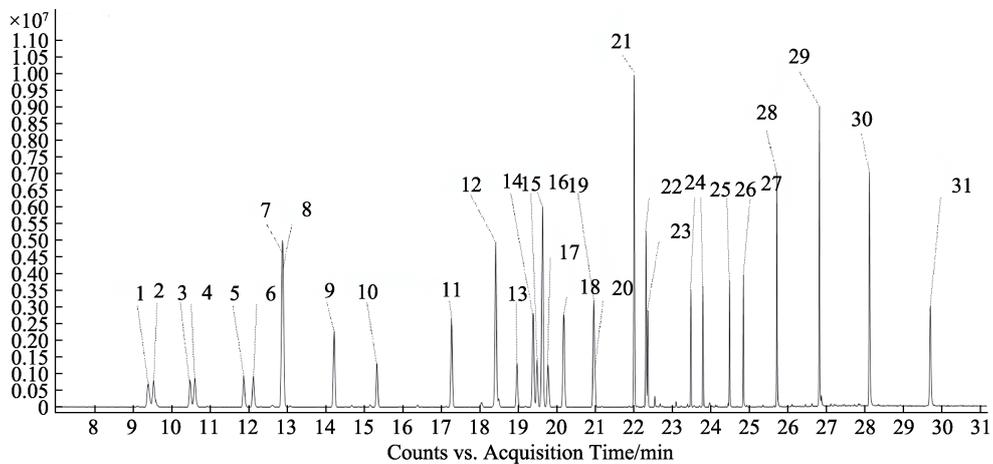


图 2-2 标准混合样品在 15 米 DB-5MS 色谱柱上的 GC-MS 的总离子流色谱图

Fig.2-2 Total ion chromatography (TIC) of target standards on 15 m DB-5MS column

(1: α -HCH, 2: BDE3, 3: β -HCH, 4: γ -HCH, 5: δ -HCH, 6: ϵ -HCH, 7: PCB28-d4, 8: PCB28, 9: PCB52, 10: BDE15, 11: PCB101, 12: PCB77-d6, 13: BDE25, 14: PCB118, 15: BDE28, 16: PCB114-d4, 17: 2,4'-DDT, 18: PCB138, 19: PCB153, 20: 4,4'-DDT, 21: PCB156-d3, 22: PCB180, 23: BDE47, 24: BDE100, 25: BDE99, 26: BDE154, 27: BDE153, 28: BDE183, 29: BDE203, 30: BDE206, 31: BDE209)

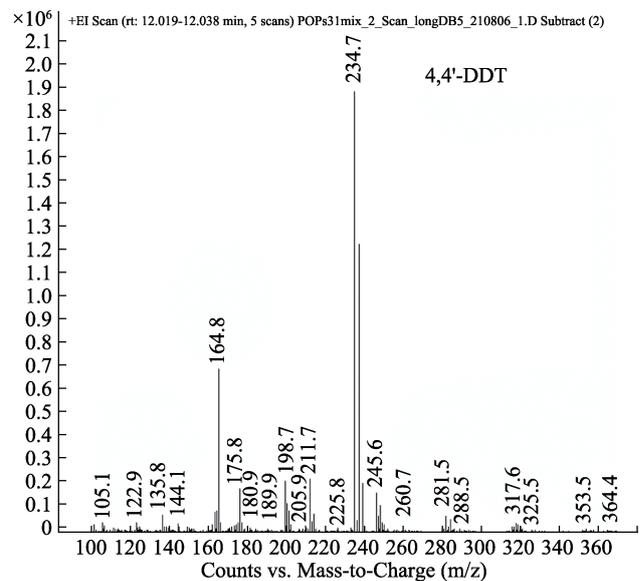
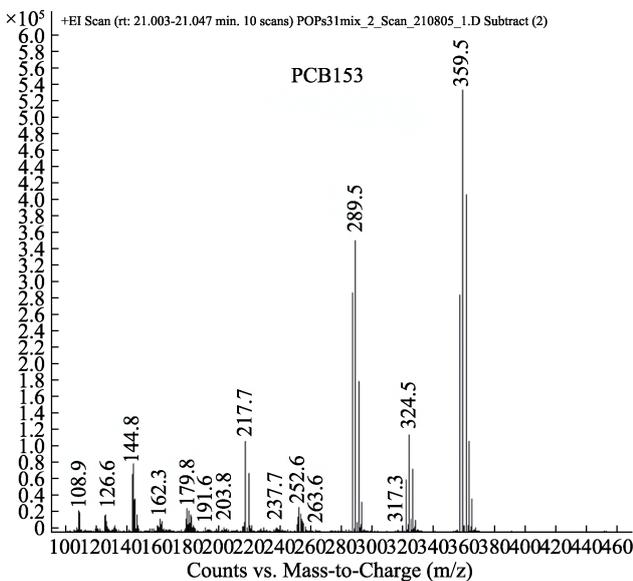


图 3 PCB153 与 4,4'-DDT 质谱图

Fig.3 Mass spectra of PCB153 and 4,4'-DDT

很大,采用不分流进样方式时容易造成“歧视”^[18]。另外,多溴联苯醚在高温下易分解,在分析时需要在短时间内其加载到色谱柱之上,以减少在高温进样口的分解^[19]。程序升温(PTV)进样模式是在低温下导入样品,减少不稳定化合物在进样口的分解,之后快速升温,使所有待分析的物质快速汽化后,导入到色谱柱上进行分离,避免“歧视”。本研究比较了常规不分流进样,加压不分流进样,程序升温加压不分流进样的进样方式(表2)。结果显示,加压不分流进样模式比不分流进样模式给出稍好的结果;而采用PTV加压不分流进样模式后,多溴联苯醚的响应均有所增加,尤其是不稳定的BDE206和BDE209增加的幅度最大(图4)。

2.2.3 其它色谱条件优化

进行多组分同时分析时,通常采用程序升温的方式进行分离。本研究经优化,确定了升温程序(见1.2.4)。分析开始时以较慢速率升温(5 °C/min),可以将有机氯农药,多氯联苯和低取代多溴联苯醚进行分离,特别是可将六六六的5个异构体进行基线分离。23 min后采用较快速率加热(20 °C/min),在保证分离度($R=1.5$)的情况下,将剩

余8个高取代多溴联苯醚尽快洗脱出来,以缩短高温条件下其在色谱柱上的驻留时间,减少分解(见图2-2)。载气流速对目标物的分离影响较小,选择1.2 mL/min的流速进行分离。

2.3 前处理条件优化

多氯联苯、有机氯农药、多溴联苯醚均为弱极性化合物,一般采用极性较小的有机溶剂进行提取。本研究采用直接提取法对小麦样品进行提取,比较了乙酸乙酯、乙腈、正己烷/丙酮(1:1, V/V)混合溶剂,以及正己烷/二氯甲烷(1:1, V/V)混合溶剂作为提取剂的提取效果。结果显示(图5),在10 ng/mL水平下,乙酸乙酯可以比较有效的对小麦粉中的持久性有机污染物进行提取,提取效率最好,而且其操作简单,经济性好,毒性小。

小麦中含有脂肪、糖类、色素等多种有机化合物,提取时会被一同提取出来,对分析产生干扰,因此需要对提取物进行净化。本研究中采用GC-MS/MS进行检测,可以减轻杂质对目标物检测的影响,因此对净化条件进行简化,直接采用固相净化柱法净化待测物。

文献中常用于持久性有机污染物的固相净化

表2 进样模式参数

Table 2 Parameters of different injection modes

进样模式	参数
1	不分流进样模式。进样口温度: 295 °C。
2	不分流加压模式。进样口温度: 295 °C, 进样口压力设为 25 psi, 保持 1.2 min。
3	程序升温(PTV)加压不分流进样模式。进样口温度: 90 °C, 保持 0.1 min, 之后以 600 °C/min 的升温速率升温至 295 °C; 同时, 进样口压力设为 25 psi, 保持 1.2 min。

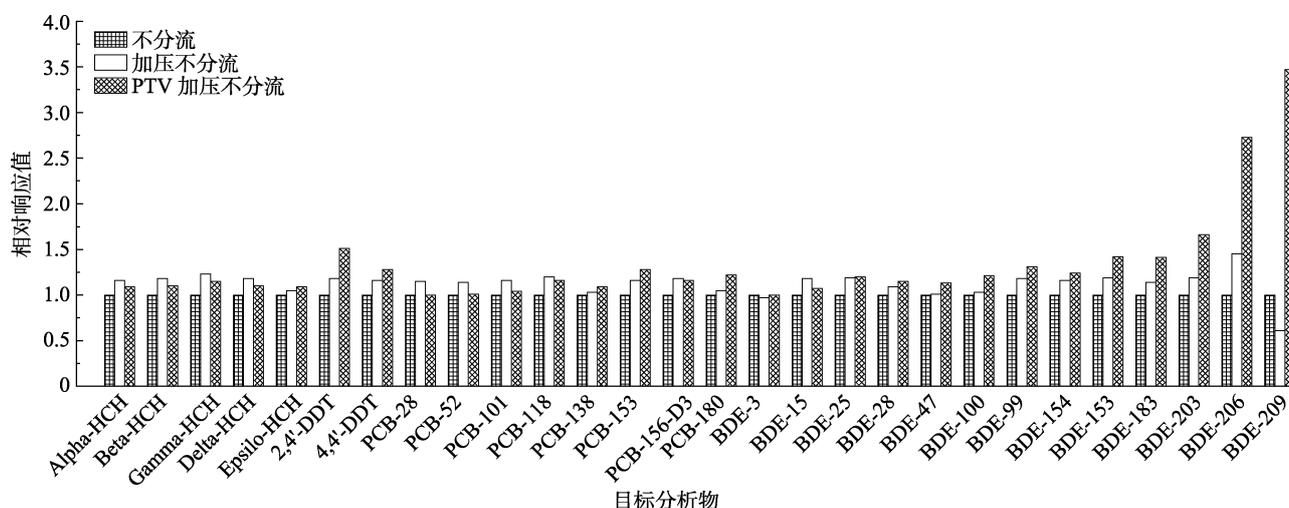


图4 不同进样模式比较

Fig.4 Comparison of different injection modes

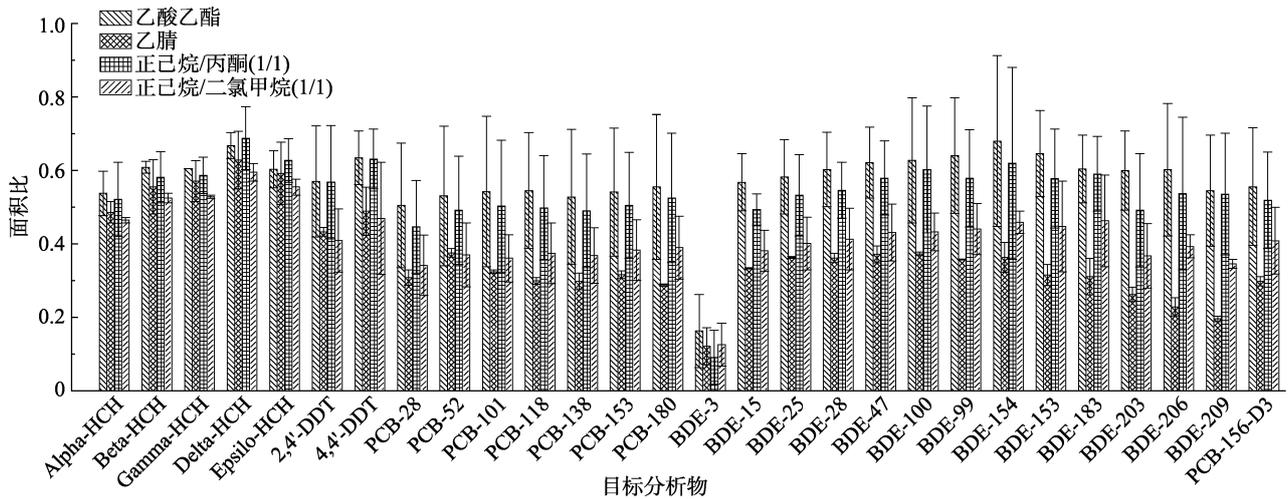


图 5 提取溶剂比较

Fig.5 Comparison of extraction solvents

填料主要有硅胶、氧化铝、florisil 等，而混合硅胶柱的净化效果较好。本研究中发现只使用酸性硅胶（44%硫酸）的单一填料即可以有效去除小麦提取物中的脂质和色素等杂质。酸性硅胶可以看作硅胶将硫酸固载化形成的固体酸，这种净化填料结合磺化法和硅胶柱层析两种方法的优点，通过氧化和水解达到去除脂肪等杂质。相比于混合硅胶柱，采用单一酸性硅胶净化柱，节省了成本，并且较少洗脱溶剂的用量。

2.4 方法的线性范围、重复性和检测限

采用优化的气相色谱-三重四极杆质谱仪器分析方法，对 10 个不同浓度的标准混合物进行测定。以 PCB156-d3 为内标，以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标，进行线性回归拟合。结果显示（表 3），7 种多氯联苯，7 种有机氯农药和 4 种中低取代多溴联苯醚（BDE3, 15, 25, 47）在 0.1~20.0 ng/mL 的浓度范围内呈较好的线性关系， R^2 大于 0.998；多溴联苯醚（BDE99, 100, 153, 154）分别在 0.2~50.0 ng/mL、0.5~100.0 ng/mL 范围内呈较好的线性关系， R^2 大于 0.996；七溴联苯醚 BDE183，八溴联苯醚 BDE203，九溴联苯醚 BDE206 和十溴联苯醚 BDE209 为二次回归曲线，浓度范围分别为 0.6~200.0、4.0~300.0、6.0~400.0 和 25.0~500.0 ng/mL， R^2 均大于 0.999。高取代多溴联苯醚呈现二次曲线回归，可能是由于这些化合物稳定性差，在不同浓度下其分解程度不同所导致。

选用空白小麦样品，向其中添加不同浓度水

平的混合标准品溶液，使样品中的浓度为 0.04、0.40、1.00、2.00 ng/g（其中 BDE183 为 2 倍，BDE203 为 3 倍，BDE206 为 4 倍，BDE209 为 5 倍）。样品经前处理后，进行 GC-MS/MS 分析。每个样品平行进行 6 次，计算每个浓度的回收率和相对标准偏差。结果显示（表 4），小麦基质中，在 3 个不同添加浓度水平下（BDE203, BDE206, BDE209 为 2 个添加浓度水平），4-溴联苯醚（BDE3）由于挥发性较高，在样品前处理过程中损失较多^[20]，回收率低而且不稳定。其它 26 种持久性有机污染物的回收率在 57.9%~118.6%之间，相对标准偏差在 1.6%~10.7%之间。定量内标（PCB156-d3）以进样内标 PCB28-d4 为参照，其回收率为 55.9%~68.3%（RSD 5.0%~9.4%）。

方法检出限是衡量分析方法检测能力的最主要指标，是能够将目标分析物从背景中检测出来时目标物的最低浓度。本研究采用每个化合物方法检出限 2~10 倍的标准添加样品，重复进样 6 次，计算所得浓度的标准偏差 SD，按下列 LOD 公式计算方法检出限（Limit of Detection, LOD）^[21]。方法定量限（Limit of Quantitation, LOQ）以 3.3 倍方法检出限进行计算。

$$LOD=SD*t(n-1, 1-\alpha=0.99)$$

t =T 检验值（自信度为 99%，自由度为 $n-1$ ）； n =样品重复检测次数

根据结果，小麦基质中，7 个多氯联苯，7 个有机氯农药，3 个多溴联苯醚（BDE15, 25, 47）

表 3 27 种持久性有机污染物的线性回归方程

Table 3 Linear equations, correlation coefficients (R^2) of 27 persistent organic pollutants

化合物	线性范围/(ng/mL)	线性方程	R^2
α -HCH	0.1~20.0	$y=0.763\ 005x+0.002\ 335$	0.999
β -HCH	0.1~20.0	$y=0.478\ 961x+8.092\ 950E-004$	0.998
γ -HCH	0.1~20.0	$y=0.508\ 539x+0.003\ 860$	0.999
δ -HCH	0.1~20.0	$y=0.443\ 300x+0.002\ 064$	0.999
ε -HCH	0.1~20.0	$y=0.275\ 803x+0.001\ 099$	0.999
2,4'-DDT	0.1~20.0	$y=1.474\ 115x+0.010\ 228$	0.999
4,4'-DDT	0.1~20.0	$y=1.217\ 712x+0.002\ 376$	0.998
PCB28	0.1~20.0	$y=3.828\ 036x+0.006\ 736$	0.999
PCB52	0.1~20.0	$y=2.179\ 420x+0.003\ 465$	0.999
PCB101	0.1~20.0	$y=1.281\ 677x+0.001\ 197$	0.999
PCB118	0.1~20.0	$y=1.526\ 285x+0.002\ 291$	0.999
PCB138	0.1~20.0	$y=1.109\ 068x+8.697\ 985E-004$	0.998
PCB153	0.1~20.0	$y=0.922\ 712x+0.001\ 376$	0.999
PCB180	0.1~20.0	$y=0.814\ 044x+0.001\ 457$	0.999
BDE3	0.1~20.0	$y=0.594\ 208x-1.717\ 682E-004$	0.998
BDE15	0.1~20.0	$y=0.352\ 709x+9.110\ 165E-004$	0.999
BDE25	0.1~20.0	$y=0.712\ 556x+0.002\ 405$	0.999
BDE28	0.1~20.0	$y=0.497\ 087x+0.002\ 674$	0.999
BDE47	0.1~20.0	$y=0.267\ 470x+9.405\ 552E-004$	0.999
BDE100	0.2~50.0	$y=0.137\ 268x+4.118\ 459E-004$	0.998
BDE99	0.2~50.0	$y=0.115\ 846x-7.710\ 480E-004$	0.996
BDE154	0.5~100.0	$y=0.063\ 957x+4.515\ 710E-004$	0.997
BDE153	0.5~100.0	$y=0.048\ 142x+2.091\ 013E-004$	0.996
BDE183	0.6~200.0	$y=2.679\ 939E-004x^2+0.023\ 931x+6.849\ 637E-004$	0.999
BDE203	4.0~300.0	$y=9.606\ 126E-005x^2+0.008\ 195x+1.739\ 110E-004$	0.999
BDE206	6.0~400.0	$y=7.666\ 028E-005x^2+0.003\ 839x+3.849\ 402E-004$	0.999
BDE209	25.0~500.0	$y=2.829\ 774E-005x^2+0.001\ 188x-7.678\ 776E-004$	0.999

表 4 小麦中 27 种持久性有机污染物的加标回收率, 方法检出限和定量限

Table 4 Recovery, method limit of detection and limit of quantitation of 27 POPs in wheat

化合物	0.04 ng/g		0.40 ng/g		1.00 ng/g		2.00 ng/g		检出限 (LOD) /(ng/g)	定量限 (LOQ) /(ng/g)
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%		
α -HCH	82.5	4.3	71.5	4.9	57.9	3.1	59.5	5.5	0.002	0.007
β -HCH	83.6	4.1	79.0	4.7	67.4	3.9	71.6	5.1	0.003	0.009
γ -HCH	66.3	7.3	77.7	5.8	74.9	3.5	65.3	5.2	0.004	0.013
δ -HCH	74.8	5.5	78.2	3.9	75.7	2.6	78.4	5.0	0.004	0.013
ε -HCH	76.1	8.4	76.6	4.4	74.4	2.7	70.0	4.9	0.006	0.018
2,4'-DDT	102.8	6.5	101.8	3.7	113.9	3.5	104.1	8.7	0.005	0.017
4,4'-DDT	115.8	5.2	111.1	4.4	108.4	10.7	110.3	9.2	0.004	0.014
PCB28	98.9	8.9	91.4	5.9	94.0	3.7	62.3	7.5	0.003	0.011
PCB52	90.3	6.1	87.8	5.1	98.0	4.8	76.1	6.5	0.003	0.010
PCB101	108.4	4.5	94.1	4.8	100.2	3.7	86.9	6.0	0.003	0.010
PCB118	110.6	4.8	99.0	5.6	101.8	5.8	89.6	6.2	0.001	0.003
PCB138	110.4	4.7	98.9	5.5	102.5	3.9	96.2	5.3	0.002	0.007
PCB153	111.7	5.3	100.3	5.0	83.3	2.9	97.7	5.2	0.003	0.010
PCB180	108.6	4.7	100.2	4.9	85.5	4.5	103.5	4.3	0.001	0.003
BDE15	95.1	7.2	93.1	4.1	93.2	4.6	61.3	6.9	0.007	0.023
BDE25	107.5	1.6	104.2	5.4	104.4	2.3	88.8	6.4	0.002	0.007
BDE28	113.8	7.6	103.8	6.0	106.8	2.7	87.9	5.7	0.005	0.017
BDE47	109.7	8.2	109.9	5.7	112.3	2.7	108.5	4.9	0.005	0.017
BDE99	< LOQ	< LOQ	99.1	4.9	113.7	2.2	109.3	5.4	0.016	0.052
BDE100	109.4	3.3	103.9	4.9	115.9	2.8	111.5	5.1	0.007	0.024
BDE153	< LOQ	< LOQ	101.5	6.1	118.6	3.6	115.1	4.8	0.028	0.091
BDE154	< LOQ	< LOQ	91.6	7.5	110.4	3.9	104.5	6.4	0.027	0.089
BDE183	86.5	4.8	101.6	8.1	110.2	3.1	112.1	5.5	0.021	0.070
BDE203	< LOQ	< LOQ	89.9	5.1	96.4	3.0	101.8	8.3	0.260	0.859
BDE206	< LOQ	< LOQ	82.3	3.7	93.2	3.2	95.0	4.1	0.336	1.108
BDE209	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	84.3	7.2	84.3	4.9	1.108	3.657
BDE3	28.7	9.5	32.7	27.9	36.0	36.8	8.0	39.5		
PCB156-d3	55.9	9.4	59.3	8.5	57.2	6.2	68.3	5.0		

共 18 个化合物的检测灵敏度较高, 检出限在 0.001~0.007 ng/g 之间; 5 个多溴联苯醚 (BDE99, 100, 153, 154, 183) 的检出限稍差, 为 0.007~0.028 ng/g 之间; 而八溴联苯醚 BDE203, 九溴联苯醚 BDE206, 十溴联苯醚 BDE209 由于受到同位素效应, MRM 检测方式以及稳定性的影响, 检出限相对较高, 分别为 0.260、0.336 和 1.108 ng/g。根据国家标准 GB 2762—2017 中规定^[22], 小麦等谷物中 4 种六六六异构体总量的限量标准为 0.05 mg/kg, 4 种滴滴涕类农药总量的限量标准为 0.1 mg/kg, 本方法完全满足国家限量标准的要求。另外, 国家标准 GB 5009.190—2014^[23]中使用气相色谱-质谱 (GC-MS) 和气相色谱-离子阱-串联质谱 (GC-MS) 对多氯联苯进行检出, 采用索氏提取, 复合柱净化富集, 方法的定量限为 0.5 g/kg。在国家标准 GB 5009.19—2008^[24]中, 使用气相色

谱-电子捕获检测器对有机氯农药进行分析, 采用直接提取, 凝胶色谱法净化, 六六六的检出限在 0.075~0.284 g/kg, 滴滴涕的检出限在 0.029~0.032 g/kg。本研究所建立的方法对多氯联苯, 有机氯农药的检测具有更好的检出限和定量限, 且前处理操作简单。

2.5 实际样品分析

采用所建立的分析方法对采集的 8 份小麦样品进行检测分析。结果显示 (表 5, 图 6), 在 6 份小麦样品检出痕量多氯联苯 PCB28。在 4 份样品中检出痕量有机氯农药 α -HCH 单体; 在 1 个样品中检出较高浓度的 4,4'-DDT, 含量达到 0.150 ng/g, 在这个样品中也检出痕量的 2,4'-DDT。但 HCH 和 DDT 的总体含量小于食品安全国家标准 GB2762 的限量要求^[22]。另外, 在 1 个样品中检出十溴联苯醚 BDE209, 其含量未达到方法定量限。

表 5 小麦样品中持久性有机污染物的污染状况 (pg/g 干重*)
Table 5 The contamination of target POPs in wheat samples (pg/g d.w.*)

	w1	w2	w3	w4	w5	w6	w7	w8
α -HCH	ND [#]	Pos [*]	Pos	ND	ND	ND	Pos	Pos
β -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
δ -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
ϵ -HCH	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	Pos
4,4'-DDT	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	150
PCB28	ND	Pos	Pos	Pos	Pos	ND	Pos	Pos
PCB52	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB101	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB118	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB138	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB153	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB180	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE15	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE25	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE28	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE47	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE100	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE99	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE154	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE153	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE183	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE203	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE206	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
BDE209	ND	ND	ND	Pos	ND	ND	ND	ND

注: *: d.w.: dry weight, 干重; #: ND: not detected, 未检出; *: Pos: positive(<LOQ), 阳性(<定量限)。

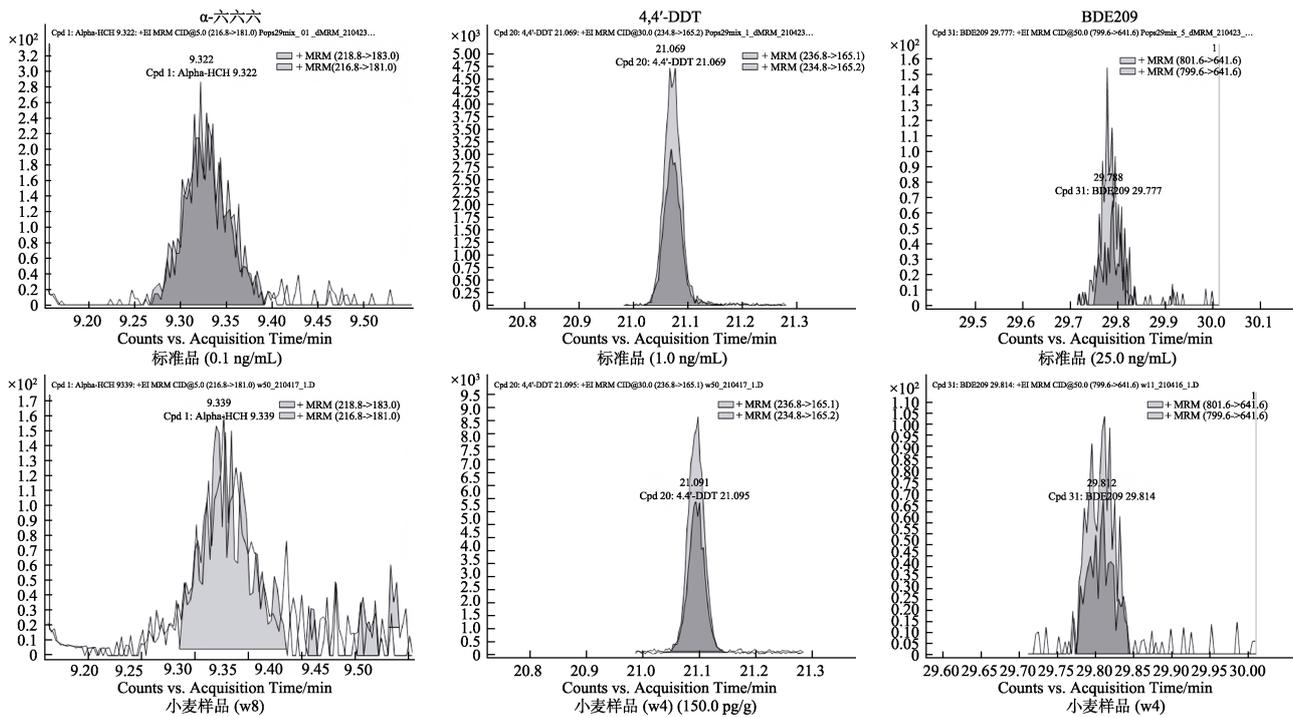


图 6 样品中检出持久性有机污染物与标准品提取离子图 (XIC)

Fig.6 Extracted ion chromatogram (XIC) of positive target POPs in wheat samples and standards

3 结论

建立了基于气相色谱-三重四极杆质谱的小麦中 27 种持久性有机物的检测分析方法, 方法具有较好的准确度和精密度。样品前处理采用乙酸乙酯直接提取, 酸性硅胶净化, 操作较为简单快速, 溶剂用量少。所建立的方法可以对小麦样品中的痕量的有机氯农药、多氯联苯、多溴联苯醚进行同时分析, 尤其适用于大量样品的测定。

参考文献:

- [1] FERNANDEZ P, GRIMALT J O. On the global distribution of persistent organic pollutants[J]. *Chimia*, 2003, 57: 1-13.
- [2] FERNANDEZ-GONZALEZ R I, YEBRA-PIMENTEL E, MARTINEZ C, et al. A critical review about human exposure to polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) through foods[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2015, 55(11): 1590-1617.
- [3] FROMME H, BECHER G, HILGER B, et al. Brominated flame retardants-exposure and risk assessment for the general population[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2016, 219(1): 1-23.
- [4] CARPENTER D O. Polychlorinated biphenyls (PCBs): routes of exposure and effects on human health[J]. *Reviews on Environmental Health*, 2006, 21(1): 1-23.
- [5] DOMINGO J L. Human exposure to polybrominated diphenyl ethers through the diet[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1054: 321-326.
- [6] SKRBIC B, DURISIC-MLADENOVIC N. Non-dioxin-like PCBs in crops and related products: Levels and intakes in Serbia[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2007, 24(6): 652-662.
- [7] 杨佳佳, 佟玲, 吴淑琪, 等. 加速溶剂萃取-气相色谱法测定谷物中有机氯农药和多氯联苯[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(3): 487-494.
- [8] 薛海全, 崔兆杰, 杜世勇. ASE 萃取-GPC 净化-GC/ECD 测定小麦中有机氯农药和多氯联苯[J]. *山东大学学报: 理学版*, 2011, 46(1): 11-15.
- [9] XUE H Q, CUI Z J, DU S Y. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in wheat by gas chromatography with accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography cleanup[J]. *Journal of Shandong University (Natural Science)*, 2011, 46(1): 11-15.
- [10] ROSZKO M, JEDRZEJCZAK R, SZYM CZYK K. Polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorine pesticides in selected cereals available on the Polish retail market[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 466-467: 136-151.
- [11] MAHMOOD A, HUSSAIN S J, RAZA W, et al. Human health risk assessment by dietary intake and spatial distribution pattern

- of polybrominated diphenyl ethers and dechloran plus from selected cities of Pakistan[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(24): 9543-9555.
- [11] MAHMOOD A, MALIK R N, SYED J H, et al. Dietary exposure and screening-level risk assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dechloran plus (DP) in wheat, rice, soil and air along two tributaries of the River Chenab, Pakistan[J]. *Chemosphere*, 2015, 118: 57-64.
- [12] 杨代凤, 刘腾飞, 陆皓茜, 等. 气相色谱-质谱法测定小麦中二噁英类多氯联苯[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(17): 6209-6215.
 YANG D F, LIU T F, LU H Q, et al. Determination of dioxin-like polychlorinated biphenyls in wheat by gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(17): 6209-6215.
- [13] FURST P, BERNSMANN T, BAUMEISTER D. Optimization of GC-MS/MS for the determination of dioxins and PCBs in feed and food and comparison of results with GC-HRMS[M]. In: ALAEE M. (eds) *Dioxin and Related Compounds. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 49. Springer, Cham. 2016: 95-120.
- [14] 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.
- [15] BHASKAR R A V, MONIRUZZAMAN M, MADHAVI G, et al. Modern approaches in separation, identification and quantification of polychlorinated biphenyls[J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2020, 18: 26-39.
- [16] MCGRATH T J, BALL A S, CLARKE B O. Critical review of soil contamination by polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs); concentrations, sources and congener profiles[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 741-757.
- [17] STAPLETON H M. Instrumental methods and challenges in quantifying polybrominated diphenyl ethers in environmental extracts: a review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386(4): 807-817.
- [18] BJORKLUND J, TOLLBACK P, HIARNE C, et al. Influence of the injection technique and the column system on gas chromatographic determination of polybrominated diphenyl ethers[J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1041(1-2): 201-210.
- [19] WEI H, DASSANAYAKE P S, LI A. Parametric evaluation for programmable temperature vaporization large volume injection in gas chromatographic determination of polybrominated diphenyl ethers[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2010, 90(7): 535-547.
- [20] WANG D, CAI Z, JIANG G, et al. Gas chromatography/ion trap mass spectrometry applied for the determination of polybrominated diphenyl ethers in soil[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2005, 19(2): 83-89.
- [21] 卢大胜, 林元杰, 冯超, 等. GC-MS/MS同时测定鱼样中39种多溴联苯醚[J]. *食品安全质量检测学报*, 2013, 4(4): 1124-1133.
 LU D S, LIN Y J, FENG C, et al. Determination of 39 polybrominated biphenyl ethers in fish using GC-MS/MS[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2013, 4(4): 1124-1133.
- [22] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品中污染物限量: GB 2762—2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
 National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China; China Food and Drug Administration, Limits of contaminants in foods: GB 2762—2017[S]. BeiJing: China Standard Press, 2017.
- [23] 国家卫生和计划生育委员会. 食品中指示性多氯联苯含量的测定: GB 5009.190—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
 National Health and Family Planning Commission, Determination of indicator polychlorinated biphenyls in foods: GB 5009.190—2014[S]. BeiJing: China Standard Press, 2017.
- [24] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 食品中有机氯农药多组分残留量的测定: GB 5009.19—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
 Ministry of Health of the People's Republic of China; Standardization Administration of China., Determination of organochlorine pesticide multiresidues in foods: GB 2009.19—2008[S]. BeiJing: China Standard Press, 2017. 完
- 备注: 本文的彩色图表可从本刊官网 (<http://lyspkj.ijournal.cn>)、中国知网、万方、维普、超星等数据库下载获取。