

赵玲, 周蓓蕾, 沈燕, 等. 气相色谱-串联质谱法测定鲢鱼、底泥、水体中 18 种多氯联苯[J]. 江苏农业学报, 2017, 33(3): 701-708.

doi: 10.3969/j.issn.1000-4440.2017.03.032

气相色谱-串联质谱法测定鲢鱼、底泥、水体中 18 种多氯联苯

赵玲^{1,2}, 周蓓蕾², 沈燕², 董文斌², 张迪骁², 刘贤金², 张存政²

(1. 南京农业大学植物保护学院, 江苏 南京 210095; 2. 江苏省农业科学院食品质量与安全检测研究所, 江苏 南京 210014)

摘要: 建立了基于气相色谱-串联质谱法同时检测鲢鱼、底泥、水体中 7 种环境指示类、12 种二噁英类多氯联苯(PCB)的定性定量分析方法。鲢鱼组织样品经液氮冷冻后粉碎处理, 用二氯甲烷: 正己烷(体积比 1: 1)提取, 浓硫酸消解净化; 底泥样品风干研磨过筛, 水样品过滤, 二氯甲烷提取, 浓硫酸和弗罗里硅土柱净化, 浓缩后正己烷定容。采用 HP-5 (30 m×0.32 mm×0.32 μm) 毛细管柱分离, 程序升温, 质谱采用电子轰击电离源(EI), 能量 70 eV, 以多反应监测模式(MRM)进行定性定量分析。7 种环境指示类和 12 种二噁英类多氯联苯的平均回收率为 73.16%~115.06%, 相对标准偏差(RSD, n=5)为 0.6%~9.3%, 检出限为 0.40~0.60 μg/kg, 测定限为 1.00 μg/kg。该法简单, 净化效果好, 精密度高, 可以准确检测水体、底泥、鱼体中 18 种 PCB 含量。

关键词: 水; 底泥; 鲢鱼; 多氯联苯; 气相色谱-串联质谱

中图分类号: X830.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2017)03-0701-08

Using gas chromatography-tandem mass spectrometry (GC-MS/MS) for 18 polychlorinated biphenyls detection in water, sediment and fish (*Ictalurus punctatus*)

ZHAO Ling^{1,2}, ZHOU Bei-lei², SHEN Yan², DONG Wen-bin², ZHANG Di-xiao², LIU Xian-jin², ZHANG Cun-zheng²

(1. College of Plant Protection, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China; 2. Institute of Food Safety and Inspection, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences, Nanjing 210014, China)

Abstract: A method using gas chromatography - tandem mass spectrometry for multi-determination of 18 polychlorinated biphenyls (PCBs) including seven types of environment indicators and 12 types of coplanar in water, sediment and fish (*Ictalurus punctatus*) was developed. Fish tissue was dehydrated by liquid nitrogen, grounded, and extracted by the mixture solution of dichloromethane: hexane (V/V, 1: 1). Final extract was digested by concentrated sulfuric acid. Sediment sample was dried, filtered, and extracted by dichloromethane. Final extracts were digested by concentrated sulfuric acid, cleaned-up with Florida silica column, and resolved in hexane and ready for GC-MS/SM analysis. HP-5 flexible quartz capillary column (30 m×0.32 mm×0.32 μm) was used for the separation of 18 PCBs through temperature program-

ming. Electron impact ion source (EI), 70 eV, and multiple reaction monitoring (MRM) model was set for the qualification and quantification in tandem mass spectrometry. The recoveries of spiked samples were 73.16%~115.06% for 18 PCBs, with relative standard deviations (RSD, n=5) ranging from 0.6%~9.3%. The limits of de-

收稿日期: 2016-07-18

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金项目[CX(15)1013]

作者简介: 赵玲(1991-), 女, 河南邓州人, 硕士, 主要研究方向为农药残留与农产品质量安全检测。(Tel) 025-84390401; (E-mail) zhaoheqiyun@163.com

通讯作者: 张存政, (E-mail) zhec2003@hotmail.com

tection were 0.40–0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$, and the lower limits was 1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$. This method is simple, and suitable for the analysis of PCBs residues in water, sediment and fish (*Ictalurus punctatus*).

Key words: water; sediment; fish (*Ictalurus punctatus*); polychlorinated biphenyl; gas chromatography-tandem mass spectrometry

多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls, PCB) 是斯德哥尔摩公约中优先控制的 12 类持久性有机污染物之一^[1-3]。由于其超强的化学稳定性和低导电率,被大量用作变压器和电容器内的绝缘介质、增塑剂、液压油、热传导液、热交换剂、润滑剂、阻燃剂等^[4-7]。PCB 溶解度低,性质稳定,很难在自然条件下分解,在环境中具有很高的残留性和富集性^[8]。PCB 残留一部分随工业废水进入河流及其沿岸地区,另一部分渗漏到地下或被焚烧释放到空气中。进入环境中的 PCB 最终贮存场所主要是河流及沿岸水体的底泥中。

斑点叉尾鲷 (*Ictalurus punctatus*) 是大型淡水鱼类,其鱼皮和肌肉蛋白质含量高、脂肪含量低、肉味鲜美^[9],受到广大养殖户的喜爱和消费者的青睐。鲷鱼养殖环境中的 PCB 随着食物链逐级放大在鲷鱼体内蓄积并在其全身组织广泛分布。研究发现 PCB 影响鱼卵母细胞的形成和其后代的成活率,并能强烈影响肝脏的脱乙基酶 (*EROD*) 活性^[10],进而对养殖产业造成巨大的经济损失。人类长期食用含有多氯联苯残留食物,会对健康造成危害。有研究表明,该类化合物不仅具有“三致作用”(即致癌、致畸、致突变),还会对免疫系统、生殖系统、神经系统和内分泌系统等多个系统产生不良影响,人体长期接触低剂量的 PCB 会导致癌症、雌性化和胎儿畸形等^[11-13]。因此,研究鱼体内及养殖环境中多氯联苯的污染与累积情况,了解污染物对人群生物效应的影响,对我国生态安全保护具有重要意义。

在众多的 PCB 同系物中,具有单邻位或无邻位氯取代的共平面 PCB 同族体会产生强烈的毒性效果^[14],称为类二噁英 PCB,对人体具有神经发育、内分泌、生殖毒性以及致癌性^[15-17]。目前,关于土壤沉积物^[18-22]、水^[23-25]、污泥^[26]、鱼虾^[27-35]和牛奶中多氯联苯检测方法的报道较多,但大多仅针对 7 种环境指示类 PCB 的检测。在本研究采用气相色谱-串联质谱法,拟建立对 7 种环境指示类 PCB,12 种类二噁英 PCB 的检测方法,同时建立多种多氯联苯在水、底泥、鲷鱼不同组织中的检测方法,为评估养

殖环境污染状况和水生物不同脏器 PCB 累积分布情况的调查以及研究污染物的来源提供分析方法。

1 材料与方法

1.1 标准品及试剂

18 种 PCB 混合标准溶液:环境指示类 7 种 (PCB 28、PCB 52、PCB 101、PCB 118、PCB 138、PCB 153、PCB 180),二噁英类 12 种 (PCB 81、PCB 77、PCB 123、PCB 118、PCB 114、PCB 105、PCB 126、PCB 167、PCB 156、PCB 157、PCB 169、PCB 189),其中 PCB 118 不仅是最具代表性的二噁英类多氯联苯,也常作为评估环境中总多氯联苯的直接指标。标准品均购自美国 o2si 公司,纯度 $\geq 98\%$;二氯甲烷、正己烷、丙酮(农残级),德国 MERCK 公司产品;浓 H_2SO_4 、无水硫酸钠(优级纯),上海中试化工总公司产品;LC-florisil 小柱,1 000 mg,6 ml,美国 Supelco 公司产品。

1.2 仪器装置

飞利浦搅拌机 HR 2168,珠海经济特区飞利浦家庭电器有限公司生产;德国 IKA 分析研磨机 A11 购自北京维欣仪奥科技发展有限公司;天秤 JY 2002,上海精密科学仪器有限公司产品;微型漩涡混合仪 WH-3,上海沪西分析仪器厂有限公司产品;振荡器 CK2000,北京托摩根生物科技有限公司产品;高速离心机 TG16-WS,长沙湘智离心机仪器有限公司产品;离心机 5804 R,德国 Eppendorf 公司产品;循环水真空泵 SHZ-III 型,上海亚荣生化仪器厂产品;24 位氮吹仪 N-EVAP112,德国邦德公司产品;气相色谱-串联质谱仪,Trace 1300 TSQ 8000 Evo,赛默飞公司产品;旋转蒸发仪 RE-3000B,上海亚荣生化仪器厂产品。

1.3 样品采集

湖泊底泥沉积物风干磨碎,经过 0.5 mm 孔径筛过滤后封装。水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后收集密封保存。鲷鱼选用斑点叉尾鲷,将鱼体解剖分为鱼肉、肝脏,经组织粉碎机粉碎后, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存。

1.4 样品前处理

1.4.1 样品提取 水样品:量取 800 ml 水样,加入

20 g NaCl 混匀,加入 20 ml 二氯甲烷振摇 1 min,取出萃取液于平底烧瓶中,再重复提取 6 次,合并有机相,于旋转蒸发仪 37 ℃ 浓缩至约为 2 ml。底泥样品:称 10 g 沉积物样品于 50 ml 离心管中,加 30 ml 二氯甲烷,振荡 15 min,超声 30 min,离心 5 min (5 000 r/min),倒出上清液,再重复萃取 1 次,合并上清液,于旋转蒸发仪 37 ℃ 浓缩至约为 2 ml。鱼组织样品:将冷冻粉碎过的鱼肉、肝脏样品经液氮处理后,磨成粉状,取鱼肉、肝脏各 10 g 于 50 ml 离心管中,加入 30 ml 二氯甲烷-正己烷(体积比 1:1)混合溶液,振荡 10 min,超声 30 min,于 6 000 r/min 离心 15 min,将上清液全部转移至 250 ml 平底烧瓶中,重复萃取 1 次,合并上清液,于旋转蒸发仪 37 ℃ 浓缩至约为 2 ml。

1.4.2 样品净化 浓硫酸净化:5 ml 正己烷润洗平底烧瓶 2 次,合并萃取液转至 25 ml 刻度试管中;缓慢加入 2 ml 浓硫酸,涡旋后静置,重复添加至硫酸层无色,上层溶液透明清澈,取出上清液,用蒸馏水清洗至中性,正己烷层经无水硫酸钠柱过滤至试管

中。弗罗里硅土柱净化:用 4 ml 丙酮清洗 Florisil 小柱,抽干,再加 4 ml 正己烷活化,将 12 ml 样品以 2 ml/min 的速率过柱,静置 2 min,再用 10 ml 洗脱液(正己烷:丙酮=9:1,体积比)洗脱,收集洗脱液,氮气吹干,正己烷溶解定容至 0.2 ml,过膜待测。水样、鱼组织样品可不过净化柱。

1.5 仪器分析

1.5.1 气相色谱条件 进样口温度 250 ℃,流速 1.2 ml/min。升温程序:起始温度 80 ℃ 保持 2 min,以 20 ℃/min 速率升到 180 ℃ 保持 2 min,再以 3 ℃/min 升到 230 ℃ 保持 2 min,再以 10 ℃/min 升到 280 ℃ 保持 2 min。进样量 1 μl,进样方式为不分流进样,载气为氦气(纯度>99.99%),流速 1.2 ml/min。

1.5.2 质谱条件 四级杆温度:150 ℃;离子源:电子轰击离子(EI)源;电子能量:70 eV;传输线温度:280 ℃;离子源温度:280 ℃;测定方式:多反应监测模式(MRM)。表 1 列出了 18 种多氯联苯的母离子、定量离子和定性离子的测定参考参数。

表 1 定性离子和定量离子的选择及碰撞能量

Table 1 Selection of qualitative ions and quantitative ions and the collision energy

多氯联苯	保留时间(min)	母离子 m/z	定量离子 m/z	定性离子 m/z	碰撞能量(eV)
PCB28	10.220	256	186	150	20
PCB52	10.951	292	220	257	26
PCB101	12.729	326	256	184	30
PCB81	13.272	292	220	150	30
PCB77	13.478	292	220	150	30
PCB123	13.889	326	254	184	32
PCB118	13.963	326	254	184	30
PCB114	14.146	326	254	184	30
PCB153	14.375	360	290	218	32
PCB105	14.443	326	254	184	30
PCB138	14.884	360	290	218	30
PCB126	15.078	326	254	218	16
PCB167	15.427	360	290	218	30
PCB156	15.827	360	290	207	26
PCB157	15.918	360	290	207	32
PCB180	16.124	394	324	162	32
PCB169	16.518	360	290	207	30
PCB189	17.153	394	324	207	32

2 结果与分析

2.1 样品前处理萃取溶剂的选择

分别以正己烷、二氯甲烷、二氯甲烷-正己烷(体积比1:1)为萃取溶剂,进行样品前处理提取方法试验。结果表明,用二氯甲烷作为水和底泥的萃取溶剂,萃取效果最好,萃取率达到92%,正己烷和二氯甲烷-正己烷混合液的萃取率分别为80%和87%;采用二氯甲烷-正己烷混合溶液作为鱼组织样品的萃取溶剂,提取效果最好(萃取率90%),正己烷效果次之(80%),二氯甲烷效果最差(56%)。多氯联苯为非极性组分,具有脂溶性,容易在动物的脂肪组织积聚,鱼类样品中蛋白质、脂肪含量高,提取时应采用亲脂性有机溶剂为提取液。因此鱼组织样品的提取试剂应采用二氯甲烷-正己烷(体积比1:1)混合溶液。

2.2 样品净化条件的优化

浓硫酸净化试验中,水样品、鱼组织样品分别经过2 ml和6 ml浓硫酸净化后的回收率在93%至97%之间,相对标准偏差(RSD)小于3%,符合试验要求;而底泥样品用8 ml浓硫酸净化后回收率在80%左右,相对RSD大于10%。用二氯甲烷-正己烷(1:1)混合溶液提取多氯联苯时,同时将鲢鱼体内大量脂肪一并提取出来,成为主要干扰因素,存在于生物样品基质中的脂肪严重影响了检测灵敏度和色谱柱的使用寿命。浓硫酸可以发生磺化反应,能有效去除大量脂类、色素等杂质,用于净化稳定性较高的PCB物质,具有高效、快速、成本低等优点,但会引进酸性物质,可用蒸馏水清洗至中性。

底泥样品基质复杂,超声萃取后含PCB的萃取液颜色较重。研究中选用了浓硫酸磺化结合固相萃取柱净化方法取得很好的效果。通过对不同净化柱填料(弗罗里硅土、中性氧化铝、硅胶、硅胶和中性氧化铝复合填料)净化效果的试验,发现中性氧化铝对PCB吸附力较强,回收率几乎为0,用硅胶、硅胶和中性氧化铝复合填料时15 ml洗脱液不能完全洗脱,而经弗罗里硅土柱净化后回收率达90%以上。采用弗罗里硅土作为净化柱填料,还可以同时除去底泥中脂肪和大量色素类杂质,提高净化效果。添加回收试验结果表明,样品中各目标化合物经弗罗里硅土柱净化后添加回收率均在73.16%至115.06%之间,满足残留分析的试验要求。

2.3 多氯联苯的标准曲线

将7种环境指示类及12种类二噁英多氯联苯标准溶液用正己烷配制成浓度为1 000 ng/ml的混合溶液,然后稀释成梯度为500 ng/ml、200 ng/ml、100 ng/ml、50 ng/ml、20 ng/ml、10 ng/ml、5 ng/ml、2 ng/ml系列浓度标准溶液。将系列标准溶液分别进行气相色谱-串联质谱分析,建立18种多氯联苯的标准曲线方程(表2)。

表2 18种多氯联苯(PCB)的线性回归方程和决定系数

Table 2 Linear regression equation and determination coefficient of 18 PCBs

多氯联苯	标准曲线	决定系数 (R^2)
PCB77	$Y = 5 \times 10^7 x - 73\ 642$	0.999 6
PCB123	$Y = 4 \times 10^7 x - 72\ 113$	0.999 8
PCB118	$Y = 5 \times 10^7 x - 84\ 008$	0.999 6
PCB114	$Y = 5 \times 10^7 x - 154\ 358$	0.999 5
PCB153	$Y = 5 \times 10^7 x - 169\ 837$	0.999 5
PCB105	$Y = 6 \times 10^7 x - 122\ 967$	0.999 6
PCB138	$Y = 6 \times 10^7 x - 154\ 705$	0.999 4
PCB126	$Y = 1 \times 10^7 x - 32\ 648$	0.999 4
PCB167	$Y = 1 \times 10^7 x - 19\ 858$	0.999 8
PCB156	$Y = 5 \times 10^7 x - 205\ 832$	0.999 2
PCB157	$Y = 3 \times 10^7 x - 94\ 364$	0.999 2
PCB180	$Y = 5 \times 10^7 x - 236\ 235$	0.999 0
PCB169	$Y = 4 \times 10^7 x - 129\ 065$	0.999 1
PCB28	$Y = 3 \times 10^7 x - 141\ 496$	0.999 0
PCB52	$Y = 3 \times 10^7 x - 150\ 129$	0.998 8
PCB101	$Y = 2 \times 10^7 x - 71\ 850$	0.999 1
PCB81	$Y = 3 \times 10^7 x - 151\ 494$	0.998 8
PCB189	$Y = 2 \times 10^7 x - 53\ 375$	0.999 6

Y:峰面积;x:样品质量浓度(ng/ml)。

2.4 添加PCB的样品质量色谱图

在水、底泥、鱼肉、肝脏样品中添加18种PCB,提取、净化后进行气相色谱-串联质谱测定。从图1~图4中可以看出目标化合物分离良好。

2.5 检测限、回收率和精密度

将空白样品进行提取、净化、检测,得到3倍信噪比的检测限(LOD)和10倍信噪比($S/N=10:1$)的定量限(LOQ)。在水、沉积物、鱼肉和肝脏中18种PCB的检出限为0.40~0.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$,测定下限为1.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

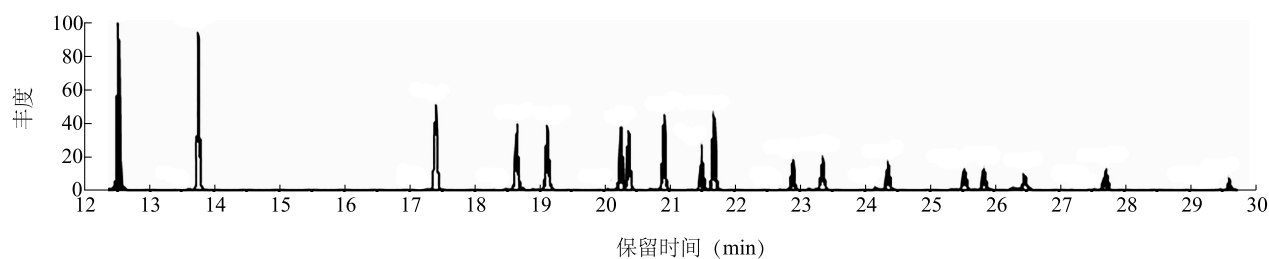


图1 水样添加品中 18 种 PCB 的质量色谱图

Fig.1 Total ion current chromatogram of 18 kinds of PCBs in fish water sample

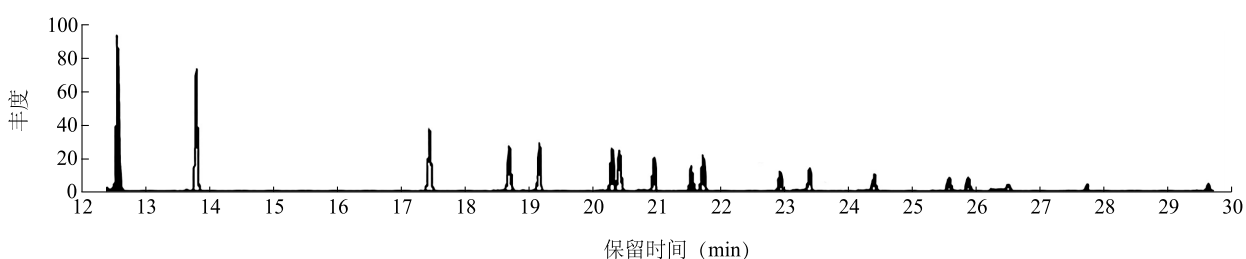


图2 底泥添加品中 18 种 PCB 的质量色谱图

Fig.2 Total ion current chromatogram of 18 kinds of PCBs in soil sample

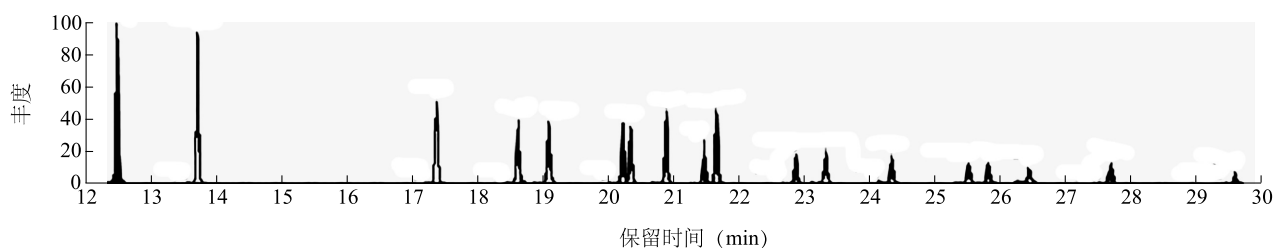


图3 鱼肉添加品中 18 种 PCB 的质量色谱图

Fig.3 Total ion current chromatogram of 18 kinds of PCBs in fish samples

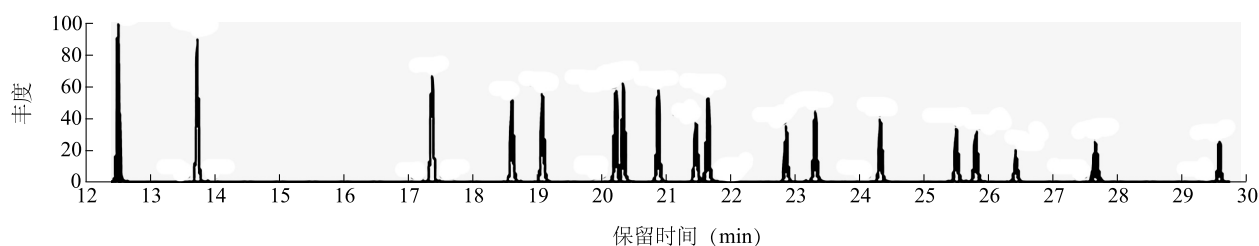


图4 鱼肝脏添加品中 18 种 PCB 的质量色谱图

Fig.4 Total ion current chromatogram of 18 kinds of PCBs in fish liver samples

在水样品、沉积物样品、鱼组织样品中分别添加 3 个浓度水平的 18 种 PCB 标准溶液进行回收率测定试验。结果(表 3)显示,水、底泥和鱼体中添加的这 18 种 PCB 的平均加标回收率为 73%~115%,均在美国环保局(US.EPA)限定的范围(70%~130%)内,相对标准偏差均低于 10%。因此可以判定本方法的回收率和精密度良好,能满足水、底泥沉积物和

鱼体中这 18 种 PCB 的准确定量要求。欧盟对鱼及其组织中二噁英、类二噁英及指示类 PCB 的总和限量有不同规定,对 6 种 PCB 的总和限量为 125~300 ng/g,对二噁英和类二噁英 PCB 的总和限量为 65~200 pg/g,但没有对本研究中 18 种 PCB 的总和限量^[36]。本方法通过大量取样、优化前处理和仪器检测条件,满足了检测要求。

表 3 水样、底泥、鱼肉和肝脏中 18 种 PCB 的加标回收率和精密度

Table 3 The spiked recoveries and precision of 18 kinds of PCBs in water, sediment, fish meat and liver

多氯联苯 (PCB)	水样			底泥			鱼肉			肝脏		
	添加 水平 (ng/kg)	平均 回收率 (%)	相对标准 偏差(RSD) (%)	添加 水平 (ng/kg)	平均 回收率 (%)	相对标准 偏差(RSD) (%)	添加 水平 (ng/kg)	平均 回收率 (%)	相对标准 偏差(RSD) (%)	添加 水平 (ng/kg)	平均 回收率 (%)	相对标准 偏差(RSD) (%)
PCB28	20	93	5.9	50	96	5.3	50	96	2.6	50	78	2.5
	50	90	1.5	400	106	3.3	200	97	5.4	200	90	8.9
	100	82	5.9	1 000	90	4.7	1 000	89	3.1	1 000	96	5.7
PCB52	20	84	5.1	50	93	7.8	50	95	7.2	50	93	3.4
	50	86	3.0	400	100	9.1	200	87	5.3	200	87	4.2
	100	84	2.6	1 000	86	6.3	1 000	86	8.2	1 000	94	4.0
PCB101	20	90	8.6	50	89	2.1	50	96	3.1	50	74	2.1
	50	95	5.4	400	97	7.4	200	102	5.3	200	87	4.7
	100	96	6.8	1 000	87	5.0	1 000	73	2.1	1 000	97	5.2
PCB81	20	83	7.6	50	105	4.7	50	92	3.2	50	74	2.9
	50	82	9.4	400	93	8.6	200	91	2.5	200	85	3.1
	100	86	1.5	1 000	89	5.6	1 000	115	7.8	1 000	104	2.1
PCB77	20	94	5.7	50	102	3.0	50	90	8.2	50	75	6.9
	50	80	6.2	400	85	1.7	200	92	3.2	200	90	2.8
	100	84	8.4	1 000	87	5.6	1 000	98	4.3	1 000	102	2.6
PCB123	20	87	6.5	50	95	3.9	50	95	5.4	50	77	2.6
	50	76	9.0	400	99	7.7	200	85	2.7	200	93	2.8
	100	79	8.1	1 000	91	5.4	1 000	83	8.2	1 000	101	4.6
PCB118	20	82	5.1	50	96	9.1	50	95	5.2	50	76	6.3
	50	81	3.6	400	98	8.3	200	83	7.5	200	93	5.2
	100	89	4.2	1 000	88	4.9	1 000	83	5.1	1 000	103	3.2
PCB114	20	92	4.5	50	101	7.3	50	99	3.1	50	89	3.9
	50	87	6.5	400	107	1.4	200	100	0.7	200	95	3.5
	100	94	1.6	1 000	92	4.6	1 000	108	2.3	1 000	100	5.6
PCB153	20	86	5.1	50	88	1.5	50	94	6.7	50	75	4.9
	50	88	4.1	400	94	0.9	200	96	3.7	200	95	7.8
	100	96	4.6	1 000	88	5.5	1 000	89	2.1	1 000	103	8.6
PCB105	20	86	3.5	50	105	6.6	50	97	3.2	50	89	3.5
	50	75	6.5	400	94	7.9	200	91	4.1	200	96	5.4
	100	90	4.3	1 000	87	5.3	1 000	75	4.7	1 000	100	6.7
PCB138	20	79	5.8	50	101	2.3	50	99	3.6	50	97	3.9
	50	81	1.8	400	93	5.2	200	99	2.1	200	96	6.5
	100	83	6.5	1 000	88	5.3	1 000	88	1.2	1 000	105	4.3
PCB126	20	84	7.3	50	92	9.0	50	104	3.1	50	93	6.5
	50	81	5.1	400	95	3.9	200	90	8.5	200	79	6.6
	100	86	4.9	1 000	81	4.6	1 000	100	3.3	1 000	102	7.8
PCB167	20	89	5.0	50	90	7.1	50	100	0.6	50	94	5.1
	50	98	1.6	400	98	2.7	200	76	8.1	200	93	9.7
	100	96	3.5	1 000	91	4.6	1 000	86	3.1	1 000	96	6.8

续表 3 Continued 3

多氯联苯 (PCB)	水样			底泥			鱼肉			肝脏		
	添加 水平 (ng/kg)	平均 回收率 (%)	相对标准 偏差(RSD) (%)	添加 水平 (ng/kg)	平均 回收率 (%)	相对标准 偏差(RSD) (%)	添加 水平 (ng/kg)	平均 回收率 (%)	相对标准 偏差(RSD) (%)	添加 水平 (ng/kg)	平均 回收率 (%)	相对标准 偏差(RSD) (%)
PCB156	20	82	7.6	50	91	7.0	50	97	1.3	50	90	6.4
	50	93	9.3	400	88	7.8	200	82	6.9	200	93	7.8
	100	92	8.1	1 000	91	4.6	1 000	95	8.0	1 000	106	8.9
PCB157	20	82	6.8	50	98	1.8	50	86	4.3	50	80	4.4
	50	86	3.5	400	96	7.9	200	85	5.2	200	96	7.9
	100	91	6.4	1 000	89	0.6	1 000	77	5.0	1 000	100	4.3
PCB180	20	86	1.9	50	90	3.8	50	90	3.8	50	83	4.5
	50	94	6.8	400	90	3.4	200	96	4.6	200	98	2.1
	100	80	8.4	1 000	89	2.0	1 000	90	7.4	1 000	100	1.3
PCB169	20	76	2.6	50	102	6.8	50	95	6.9	50	81	2.6
	50	89	4.1	400	102	6.3	200	90	2.6	200	97	0.9
	100	93	3.5	1 000	92	6.0	1 000	93	2.2	1 000	100	8.9
PCB189	20	86	8.4	50	93	2.0	50	97	3.5	50	78	8.6
	50	81	5.1	400	93	8.5	20	84	3.3	200	81	6.3
	100	85	4.5	1 000	92	5.4	1 000	89	3.0	1 000	99	1.2

n=5。

3 结 论

本研究采用气相色谱-串联质谱法建立了水、底泥、鲇鱼体内 7 种环境指示类 PCB 和 12 种类二噁英 PCB 的定性定量检测方法。在液氮冷冻研磨的基础上,采用振荡和超声萃取方法提取样品中的 PCB,省时省力,操作简便,自动化程度高。通过优化样品萃取溶剂、净化方案,提高了回收率。本方法重复性好、分析成本低廉,可用于对环境样品及鲇鱼组织中 18 种 PCB 的同时检测。

参考文献:

[1] 岳瑞生. 关于就某些持久性有机污染物采取国际行动的斯德哥尔摩公约及其谈判背景[J]. 世界环境, 2001 (1): 24-28.

[2] ROSS G. The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment[J]. Ecotoxicology and Environmental safety, 2004, 59(3): 275-291.

[3] DARNERUD P O, ATUMA S, AUNE M, et al. Dietary intake estimations of organohalogen contaminants (dioxins, PCB, PBDE and chlorinated pesticides, eg DDT) based on Swedish market basket data[J]. Food and Chemical Toxicology, 2006, 44(9): 1597-1606.

[4] 邢 颖,吕永龙,刘文彬,等. 中国部分水域沉积物中多氯联苯污染物的空间分布、污染评价及影响因素分析[J]. 环境科学, 2006(2): 228- 234.

[5] OCKENDEN W A, BREIVIK K, MEIJER S N, et al. The global re-cycling of persistent organic pollutants is strongly retarded by soils[J]. Environmental Pollution, 2003, 121(1): 75-80.

[6] 沈东升,朱荫渭. 进口废电器拆解残余固体废物中污染物的溶出试验研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(3): 382-384.

[7] 邵 科,尹文华,朱国华,等. 电子垃圾拆解地周边土壤中二噁英和二噁英类多氯联苯的浓度水平[J]. 环境科学, 2013, 34 (11): 4434-4439.

[8] TYLER C R, JOBLING S, SUMPTER J P. Endocrine disruption in wildlife: a critical review of the evidence[J]. Critical Reviews in Toxicology, 1998, 28(4): 319-361.

[9] 苑艳辉,钱 和,姚卫蓉. 鱼下脚料综合利用之研究近况与发展趋势[J]. 水产科学, 2004, 23(11): 40-42.

[10] ÖRN S, ANDERSSON P L, FÖRLIN L, et al. The impact on reproduction of an orally administered mixture of selected PCBs in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1998, 35(1): 52-57.

[11] 姜 杰,张建清,蒋友胜,等. 高分辨气相色谱高分辨质谱测定鱼体中的类二噁英多氯联苯[J]. 中国卫生检验杂志, 2004, 14(2): 155-156.

[12] OHTA S, KURIYAMA S, AOZASA O, et al. Survey on levels of PCDDs, PCDFs, and Non-Ortho Co-PCBs in soil and sediment from a high cancer area near a batch-type municipal solid waste incinerator in Japan [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2000, 64(5): 630-637.

[13] BRANDT I, BERG C, HALLDIN K, et al. Diversification in toxicology, chapter: developmental and reproductive toxicity of persis-

- tent environmental pollutants [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1998: 111-119.
- [14] REUTERGARDH L B, PARKPIAN P, CHAIYARAKSA C. Supercritical fluid extraction of planar and mono-ortho PCB in selected tropical soils[J]. Chemosphere, 1998, 36(7): 1565-1573.
- [15] BOCIO A, DOMINGO J L. Daily intake of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/polychlorinated dibenzofurans (PCDD/PCDFs) in food-stuffs consumed in Tarragona, Spain: a review of recent studies (2001 - 2003) on human PCDD/PCDF exposure through the diet [J]. Environmental Research, 2005, 97(1): 1-9.
- [16] SASAMOTO T, USHIO F, KIKUTANI N, et al. Estimation of 1999 - 2004 dietary daily intake of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs by a total diet study in metropolitan Tokyo, Japan[J]. Chemosphere, 2006, 64(4): 634-641.
- [17] SCHECTER A, CRAMER P, BOGGESS K, et al. Levels of dioxins, dibenzofurans, PCB and DDE congeners in pooled food samples collected in 1995 at supermarkets across the United States [J]. Chemosphere, 1997, 34(5): 1437-1447.
- [18] HARNER T, MACKAY D, JONES K C. Model of the long-term exchange of PCBs between soil and the atmosphere in the southern UK [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(5): 1200-1209.
- [19] ABRAMOVITCH R A, BANGZHOU H, ABRAMOVITCH D A, et al. In situ decomposition of PCBs in soil using microwave energy [J]. Chemosphere, 1999, 38(10): 2227-2236.
- [20] SASAMOTO T, USHIO F, KIKUTANI N, et al. Estimation of 1999 - 2004 dietary daily intake of PCDDs, PCDFs and dioxin-like PCBs by a total diet study in metropolitan Tokyo, Japan[J]. Chemosphere, 2006, 64(4): 634-641.
- [21] WESTER R C, MAIBACH H I, SEDIK L, et al. Percutaneous absorption of PCBs from soil: in vivo rhesus monkey, *in vitro* human skin, and binding to powdered human stratum corneum[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A Current Issues, 1993, 39(3): 375-382.
- [22] UZGIRIS E E, EDELSTEIN W A, PHILIPP H R, et al. Complex thermal desorption of PCBs from soil[J]. Chemosphere, 1995, 30(2): 377-387.
- [23] RANTALAINEN A L, CRETNEY W J, IKONOMOU M G. Uptake rates of semipermeable membrane devices (SPMDs) for PCDDs, PCDFs and PCBs in water and sediment[J]. Chemosphere, 2000, 40(2): 147-158.
- [24] ZHANG Z L, HONG H S, ZHOU J L, et al. Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China[J]. Chemosphere, 2003, 52(9): 1423-1430.
- [25] HOWELL N L, SUAREZ M P, RIFAI H S, et al. Concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water, sediment, and aquatic biota in the Houston Ship Channel, Texas [J]. Chemosphere, 2008, 70(4): 593-606.
- [26] 罗大富.城市污泥改良土壤的生态环境风险[J].江苏农业科学, 2016, 44(3): 335-339.
- [27] BOCIO A, DOMINGO J L, FALCÓ G, et al. Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in fish and seafood from the Catalan (Spain) market: estimated human intake[J]. Environment International, 2007, 33(2): 170-175.
- [28] BREMLE G, OKLA L, LARSSON P. Uptake of PCBs in fish in a contaminated river system: Bioconcentration factors measured in the field [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(8): 2010-2015.
- [29] BUCKMAN A H, WONG C S, CHOW E A, et al. Biotransformation of polychlorinated biphenyls (PCBs) and bioformation of hydroxylated PCBs in fish[J]. Aquatic Toxicology, 2006, 78(2): 176-185.
- [30] HUCKINS J N, SCHWARTZ T R, PETTY J D, et al. Determination, fate, and potential significance of PCBs in fish and sediment samples with emphasis on selected AHH-inducing congeners[J]. Chemosphere, 1988, 17(10): 1995-2016.
- [31] LI X, GAN Y, YANG X, et al. Human health risk of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in edible fish from Huairou Reservoir and Gaobeidian Lake in Beijing, China[J]. Food Chemistry, 2008, 109(2): 348-354.
- [32] KALACHOVA K, PULKRABOVA J, DRABOVA L, et al. Simplified and rapid determination of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and polycyclic aromatic hydrocarbons in fish and shrimps integrated into a single method[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 707(1): 84-91.
- [33] DUKE T W, LOWE J I, WILSON A J. A polychlorinated biphenyl (Aroclor 1254) in the water, sediment, and biota of Escambia Bay, Florida [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 1970, 5(2): 171-180.
- [34] STORELLI M M. Potential human health risks from metals (Hg, Cd, and Pb) and polychlorinated biphenyls (PCBs) via seafood consumption: estimation of target hazard quotients (THQs) and toxic equivalents (TEQs) [J]. Food and Chemical Toxicology, 2008, 46(8): 2782-2788.
- [35] PORTE C, ALBAIGÉS J. Bioaccumulation patterns of hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bivalves, crustaceans, and fishes[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1994, 26(3): 273-281.
- [36] BAARS A J, BAKKER M I, BAUMANN R A, et al. Dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in foodstuffs: occurrence and dietary intake in the Netherlands[J]. Toxicology letters, 2004, 151(1): 51-61.

(责任编辑:张震林)