



doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2018.12.001

羧基化多壁碳纳米管分散固相萃取/气相色谱-质谱法测定茶青中18种多氯联苯

刘腾飞¹, 杨代凤^{1*}, 章雪明², 范君¹, 梁凤玲², 钱辉¹

(1. 江苏太湖地区农业科学研究所, 江苏 苏州 215155; 2. 苏州市农产品质量安全监测中心, 江苏 苏州 215128)

摘要:建立了超声提取、分散固相萃取净化结合气相色谱-质谱(GC-MS)同时检测茶青中18种多氯联苯(PCBs)的方法。样品经正己烷-丙酮(1:1, 体积比)超声提取, 通过甲苯溶剂置换后, 用羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)和N-丙基乙二胺(PSA)吸附剂净化, 在GC-MS选择离子监测模式下进行测定, 以保留时间和特征离子丰度比定性, 基质匹配标准溶液外标法定量。优化了气相色谱-质谱条件, 考察了提取溶剂及吸附剂种类和用量、提取时间和净化时间对分析结果的影响。在最优实验条件下, 18种PCBs在5~500 μg/kg范围内线性关系良好, 相关系数不低于0.999 8; 在5、10、100 μg/kg加标水平下, 平均回收率为92.3%~111%, 相对标准偏差(n=6)为1.2%~7.9%; 方法检出限为0.5~1.4 μg/kg, 定量下限均为5 μg/kg。该法操作简单、快速准确、灵敏度高、样品净化效果好, 可用于茶青中18种PCBs的同时检测。

关键词:羧基化多壁碳纳米管; 分散固相萃取; 气相色谱-质谱(GC-MS); 茶青; 多氯联苯(PCBs)

中图分类号: O657.63; O625.15 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2018)12-1405-07

Determination of 18 Polychlorinated Biphenyls in Fresh Tea Leaves by Gas Chromatography - Mass Spectrometry with Carboxylated Multi-walled Carbon Nanotubes as Dispersive Solid Phase Extraction Sorbent

LIU Teng-fei¹, YANG Dai-feng^{1*}, ZHANG Xue-ming², FAN Jun¹, LIANG Feng-ling², QIAN Hui¹

(1. Jiangsu Taihu Area Institute of Agricultural Sciences, Suzhou 215155, China; 2. Suzhou Agricultural Products Safety and Quality Inspection Center, Suzhou 215128, China)

Abstract: A gas chromatography - mass spectrometric (GC - MS) method based on ultrasound-assisted extraction and dispersive solid phase extraction was developed for the simultaneous determination of 18 polychlorinated biphenyls (PCBs) in fresh tea leaves. The samples were extracted using a mixture of hexane - acetone (1 : 1, by volume) by ultrasonic extraction, and cleaned up with the mixed sorbents of carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs - COOH) and primary secondary amine (PSA) after replacing hexane - acetone by toluene, then detected by GC - MS under selected ion monitoring mode. The PCBs were qualitatively confirmed by retention time and relative abundance ratio of characteristic ions, and quantified by the external standard method with matrix-matched standards solution. The chromatographic and MS parameters influencing separation and sensitivity were optimized, and several important factors affecting extraction and purification efficiency such as type and volume of extraction solvent, extraction time, type and amount of cleanup sorbent and cleanup time were investigated. Under the optimum conditions, satisfactory linear relationships for the analytes were observed in the concentration range of 5 - 500 μg/kg with correlation coefficients not less than 0.999 8. The recoveries for 18 PCBs in fresh tea leaves at spiked levels of 5, 10 and

收稿日期: 2018-08-09; 修回日期: 2018-09-10

基金项目: 国家农业基础性长期性科技项目(ZX10S1108); 省部共建国家重点实验室培育基地“江苏省食品质量安全重点实验室”开放课题(201603); 苏州市科技计划项目(SNG201622, SNG201644, SNG2018098)

* 通讯作者: 杨代凤, 副研究员, 研究方向: 食品安全, Tel: 0512-65388897, E-mail: sassydf@163.com

100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ were in the range of 92.3% – 111% with relative standard deviations ($n=6$) of 1.2% – 7.9%. The limits of detection and the limits of quantitation for PCBs were 0.5 – 1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The method was simple, rapid, accurate, sensitive and effective in purification, and was suitable for the determination of 18 PCBs in fresh tea leaves.

Key words: carboxylated multi-walled carbon nanotubes; dispersive solid phase extraction; gas chromatography – mass spectrometry (GC – MS); fresh tea leaves; polychlorinated biphenyls (PCBs)

多氯联苯 (Polychlorinated biphenyls, PCBs) 是一类人工合成的氯代联苯类芳烃化合物, 曾作为优质工业添加剂 (热载体、阻燃剂、增塑剂、绝缘材料等) 大量应用于印刷、化工、电力、塑料、油漆等领域^[1]。大量的研究已证明, PCBs 具有很强的生物毒性, 能够导致生物体内分泌紊乱、免疫和生殖系统破坏, 诱发癌症和神经性疾病^[2-3], 20 世纪 70 年代开始已在全球范围内停止使用, 但由于其高稳定、半挥发等特性, 使之在空气^[4]、土壤^[5]、水体^[6]、沉积物^[7]、农产品^[8]、水产品^[9]等多种介质中被广泛检出, 已成为一类普遍存在的持久性有机污染物, 被列入斯德哥尔摩公约首批控制污染物名单^[10]。鉴于 PCBs 的生物毒性和环境风险, 研究并建立快速、准确、灵敏、高效的 PCBs 分析方法尤为重要。

目前, PCBs 的检测方法主要有气相色谱法 (GC/ECD)^[5]、气相色谱 – 质谱法 (GC – MS)^[4,7-8]、气相色谱 – 串联质谱法 (GC – MS/MS)^[6,9]等。其中, GC/ECD 法操作简单、快速, 但定性能力不足; GC – MS/MS 法快速、灵敏、定性可靠, 但仪器昂贵且操作要求较高, 应用不广泛; GC – MS 法不仅定性定量准确, 而且仪器价格相对低廉, 是目前测定 PCBs 最常用的方法, 也是国家或行业标准推荐方法^[11-12]。由于 PCBs 的残留浓度低, 且样品基质中干扰物较多, 因此需对样品进行分离富集和净化。分散固相萃取是近年来快速发展的一种高效前处理技术, 具有操作简单、快速、灵活、成本低等优点^[13], 已被广泛用于环境、食品等检测领域。吸附剂是影响该技术萃取效果的关键因素, 常见的吸附剂填料, 如 N-丙基乙二胺 (PSA)、石墨化碳黑 (GCB)、 C_{18} 等对复杂基质的净化效果不理想, 而且价格相对较高。多壁碳纳米管 (MWCNTs) 是一种具有较强吸附性能的纳米碳材料, 其与 PSA、 C_{18} 、GCB 相比具有更大的比表面积, 因此吸附能力更强, 且价格相对低廉, 同时具有特殊的 $\pi - \pi$ 共轭作用, 选择性较高, 是一种理想的分散固相萃取吸附剂, 已成功应用于水体、土壤、食品及农产品等基体中农药^[14]、兽药^[15]、重金属^[16]、微生物及毒素^[17-18]、食品非法添加物^[19]等污染物的分离与检测。然而, 将 MWCNTs 作为分散固相萃取吸附剂用于茶青中 PCBs 的检测尚未见报道。

作为加工各类成品茶的原料, 茶青的安全性直接影响茶叶的食用安全以及茶产业的可持续健康发展。目前, 有关茶青中有害物质的检测已有相关报道, 但主要集中在农药残留^[20]、重金属^[21]等方面, 对茶青中 PCBs 的检测研究尚属空白。本实验选取苏州特色茶种碧螺春茶青为研究对象, 采用吸附性能好、净化效率高的羧基化多壁碳纳米管 (MWCNTs – COOH) 作为主要分散固相萃取吸附剂, 建立了同时分析茶青中 18 种 PCBs 的 GC – MS 方法, 以期为茶叶生长过程中 PCBs 的过程监测和源头监督检验提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

7890B – 5977A 气相色谱 – 质谱联用仪 (美国 Agilent 公司); KQ – 500DE 超声波清洗器 (昆山超声仪器公司); TG16 – WS 台式高速离心机 (湖南湘仪实验仪器公司); K600 粉碎机 (德国博朗公司); HSC – 24B 氮吹仪 (天津恒奥科技公司); Direct – Q 5 UV 型超纯水机 (美国 Millipore 公司)。

1.2 药品与试剂

18 种 PCBs 混合标准溶液: PCB28、PCB52、PCB101、PCB118、PCB153、PCB138、PCB180、PCB81、PCB77、PCB123、PCB114、PCB105、PCB126、PCB167、PCB156、PCB157、PCB169、PCB189 (质量浓度为 10 mg/L, 美国 o2si 公司)。

多壁碳纳米管 (MWCNTs, 长度 10 ~ 30 μm , 外径 10 ~ 20 nm, 内径 5 ~ 10 nm, 纯度 > 95%, 比表面积 > 200 m^2/g)、羟基化多壁碳纳米管 (MWCNTs – OH, 长度 10 ~ 30 μm , 外径 10 ~ 20 nm, 内径 5 ~ 10 nm, 纯度 > 95%, 比表面积 > 200 m^2/g)、MWCNTs – COOH (长度 10 ~ 30 μm , 外径 10 ~ 20 nm, 内

径5~10 nm, 纯度>95%, 比表面积>200 m²/g)、N-丙基乙二胺(PSA, 粒度40~60 μm)、石墨化炭黑(GCB, 粒度40~120 μm)、十八烷基键合硅胶(C₁₈, 粒度40~60 μm)均购于南京先丰纳米材料科技有限公司; 弗罗里硅土(Florisil, 60~100目, 农残级, 美国ROE公司); 正己烷(色谱纯, 瑞典欧普森公司); 丙酮、乙酸乙酯、乙腈、甲苯、无水硫酸钠(用前于450℃下灼烧4h)、无水硫酸镁(使用前于620℃下灼烧4h)均为分析纯, 购于上海国药集团公司。

碧螺春茶青样品采自苏州洞庭碧螺春茶园, 采集一芽二、三叶茶青, 粉碎后于-20℃下保存, 备用。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制 准确量取1 mL 10 mg/L的18种PCBs混合标准溶液于10 mL容量瓶中, 用正己烷定容, 配成1 mg/L的混合标准母液, 于4℃冰箱冷藏保存; 使用前, 取出放至室温后, 用正己烷逐级稀释成5、10、50、100、500 μg/L的混合标准溶液。

取1 g空白茶青样品, 按照优化提取净化条件处理后, 上机样液用氮气吹干, 加入1.0 mL不同浓度的混合标准工作溶液, 振荡混匀, 过0.22 μm有机滤膜, 得到对应浓度的基质匹配标准溶液。

1.3.2 样品前处理 称取粉碎后的茶青样品1 g(精确至0.01 g)于50 mL塑料离心管中, 加入1 g无水硫酸钠和15 mL正己烷-丙酮(1:1, 体积比), 涡旋混匀, 在500 W功率下超声提取15 min, 期间取出振摇2次, 8 000 r/min离心4 min, 取7.5 mL上清液至玻璃试管中, 氮吹浓缩至0.5 mL, 加入1 mL甲苯, 氮吹至0.5 mL后, 用甲苯定容至5 mL, 待净化。

将上述5 mL甲苯溶液转移至填充0.09 g MWCNTs-COOH、0.05 g PSA和0.1 g无水硫酸镁的净化管中, 涡旋2 min, 以9 000 r/min离心5 min, 取上清液氮吹近干, 加入0.5 mL正己烷, 涡旋混匀, 过0.22 μm有机膜, 供GC-MS分析。

1.3.3 仪器条件 色谱条件: HP-5MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm); 进样口温度250℃; 载气为高纯氮气; 恒流模式, 流速1.2 mL/min; 不分流进样; 进样量1.0 μL。升温程序: 初始温度80℃, 保持2 min; 以20℃/min升温至180℃, 保持2 min; 以3℃/min升温至230℃, 保持2 min; 再以10℃/min升温至280℃, 保持2 min。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源, 电离电压70 eV, 离子源温度280℃, 四极杆温度150℃, 传输线温度280℃, 检测方式: 选择离子扫描(SIM), 溶剂延迟5 min。

2 结果与讨论

2.1 检测条件的优化

PCBs属弱极性化合物, 因此实验选用弱极性、低流失的HP-5MS毛细管柱进行色谱分离, 并根据灵敏度和分析时间, 通过调整色谱升温程序、载气流速、进样口温度等参数, 最终确定“1.3.3”的色谱条件。

在选定的色谱条件下, 利用GC-MS全扫描方式, 在 m/z 50~450范围内对500 μg/L的PCBs混合标准溶液进行分析, 得到总离子流色谱图(TIC), 根据TIC图通过NIST标准谱库检索, 确定各目标的保留时间, 并在扣除背景后的质谱图中, 选择丰度高、 m/z 大且基质干扰少的特征离子, 分时段分别监测。18种PCBs的保留时间、特征离子及其丰度比见表1。最优条件下的GC-MS色谱图见图1。

表1 18种PCBs的分子式、保留时间、特征离子及其相对丰度
Table 1 Formulas, retention times, characteristic ions and relative abundances of 18 PCBs

No.	Analyte	Formula	Retention time (min)	Time window (min)	Monitoring ions(m/z) and relative abundances(%)
1	PCB28(2, 4, 4'-三氯联苯)	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	12.37	5.00~13.00	256 [*] (100), 186(68.4), 150(17.8)
2	PCB52(2, 2', 5, 5'-四氯联苯)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	13.59	13.00~16.00	292 [*] (100), 220(81.5), 110(20.4)
3	PCB101(2, 2', 4, 5, 5'-五氯联苯)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	17.23	16.00~18.00	326 [*] (100), 254(58.7), 127(18.3)
4	PCB81(3, 4, 4', 5-四氯联苯)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	18.44	18.00~19.50	292 [*] (100), 220(39.6), 110(15.0)
5	PCB77(3, 3', 4, 4'-四氯联苯)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	18.91	19.50~22.00	292 [*] (100), 220(42.9), 110(12.6)
6	PCB123(2', 3, 4, 4', 5-五氯联苯)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	20.06	19.50~22.00	326 [*] (100), 254(39.7), 127(11.3)
7	PCB118(2, 3', 4, 4', 5-五氯联苯)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	20.18		326 [*] (100), 254(34.8), 127(10.4)
8	PCB114(2, 3, 4, 4', 5-五氯联苯)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	20.71		326 [*] (100), 254(45.9), 127(11.9)

(续表 1)

No.	Analyte	Formula	Retention time (min)	Time window (min)	Monitoring ions (m/z) and relative abundances (%)
9	PCB153(2, 2', 4, 4', 5, 5'-六氯联苯)	$C_{12}H_4Cl_6$	21.32		360* (100), 290(64.8), 145(24.4)
10	PCB105(2, 3, 3', 4, 4'-五氯联苯)	$C_{12}H_5Cl_5$	21.46		326* (100), 254(35.7), 127(13.5)
11	PCB138(2, 2', 3, 4, 4', 5'-六氯联苯)	$C_{12}H_4Cl_6$	22.68	22.00 ~ 24.00	360* (100), 290(62.2), 145(20.2)
12	PCB126(3, 3', 4, 4', 5-五氯联苯)	$C_{12}H_5Cl_5$	23.13		326* (100), 254(30.4), 127(12.9)
13	PCB167(2, 3', 4, 4', 5, 5'-六氯联苯)	$C_{12}H_4Cl_6$	24.17	24.00 ~ 25.00	360* (100), 290(37.8), 145(15.5)
14	PCB156(2, 3, 3', 4, 4', 5-六氯联苯)	$C_{12}H_4Cl_6$	25.32	25.00 ~ 26.00	360* (100), 290(34.2), 145(14.7)
15	PCB157(2, 3, 3', 4, 4', 5'-六氯联苯)	$C_{12}H_4Cl_6$	25.62		360* (100), 290(45.3), 145(17.3)
16	PCB180(2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯)	$C_{12}H_3Cl_7$	26.25	26.00 ~ 27.00	394* (100), 324(72.1), 162(35.6)
17	PCB169(3, 3', 4, 4', 5, 5'-六氯联苯)	$C_{12}H_4Cl_6$	27.47	27.00 ~ 29.00	360* (100), 290(40.3), 145(16.5)
18	PCB189(2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-七氯联苯)	$C_{12}H_3Cl_7$	29.42	29.00 ~ 30.00	394* (100), 324(50.3), 162(22.8)

* quantitative ion

2.2 提取条件的选择

2.2.1 提取溶剂的选择 以碧螺春茶青为基质, 在 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 加标水平下, 分别采用正己烷、乙腈、乙酸乙酯、正己烷-丙酮(1:1)、正己烷-乙酸乙酯(4:1)作为提取溶剂, 比较了 18 种目标物的提取效率(图 2)。结果表明, 以正己烷、乙腈或正己烷-乙酸乙酯(4:1)为提取溶剂时, 回收率为 37%~76%, 且大多数目标物的回收率小于 60%; 用乙酸乙酯提取时, 除 PCB138 的回收率大于 80% 外, 其余目标物均在 56%~75% 之间, 而以正己烷-丙酮(1:1)为提取溶剂时, 目标物的整体提取效率最好, 回收率为 81%~95%, 因此实验选择正己烷-丙酮(1:1)作为最佳提取溶剂。在此基础上, 考察了提取溶剂体积(5、8、10、12、15 mL)对目标物回收率的影响。结果显示, 当提取溶剂体积为 5 mL 时, 18 种目标物的提取效率较低, 回收率大多在 70% 左右, 随着提取溶剂体积的增大, 目标物的提取效率增加, 当提取溶剂体积为 15 mL 时提取效率最佳, 回收率为 86%~104%, 因此选择 15 mL 为最佳提取溶剂体积。

2.2.2 提取方式的选择 超声提取法具有条件温和、速度快、批处理能力强的特点, 其独特的空化作用和机械振动作用可达到强化提取、提高效率的效果, 因此实验采用超声提取法进行前处理, 并以加标水平 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的碧螺春茶青为基质, 考察了不同超声提取时间(5、10、15、20 min)对目标物回收率的影响。结果表明, 当超声提取时间为 5 min 时, 18 种目标物的回收率为 54%~72%, 回收率随着超声提取时间的增加而增大, 超声提取 15 min 和 20 min 时回收率分别为 94%~116% 和 92%~117%。综合考虑回收率和分析时间, 实验选择超声提取时间为 15 min。

2.3 净化条件的选择

2.3.1 吸附剂种类与用量的选择 实验考察了 Florisil、 C_{18} 、PSA、GCB、MWCNTs、MWCNTs-OH、MWCNTs-COOH 7 种净化吸附剂对茶青提取液中色素的去除效果。结果显示, 茶青经提取后, 溶液呈

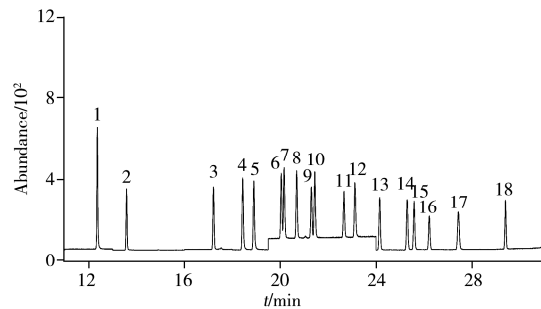


图 1 18 种 PCBs 标准溶液($10 \mu\text{g}/\text{L}$)的选择离子色谱图
Fig. 1 SIM chromatogram of 18 PCBs ($10 \mu\text{g}/\text{L}$) standard solution

the number denoted was the same as that in Table 1

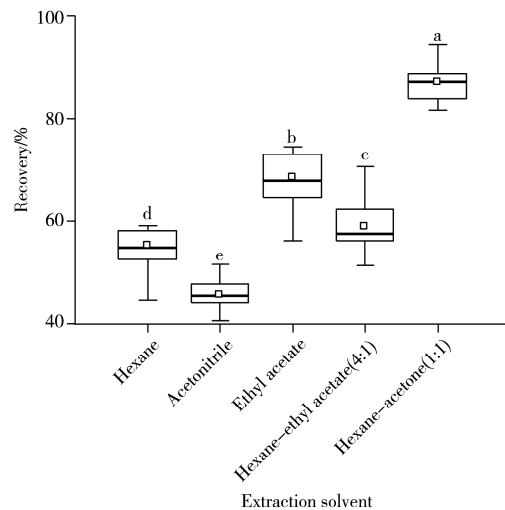


图 2 不同提取溶剂对茶青中 18 种 PCBs 加标回收率的影响
Fig. 2 Effects of different extraction solvents on recoveries of 18 PCBs spiked in fresh tea leaves

different lowercase letters denote significant differences at p -value < 0.05 among groups using one-way analysis of variance tests

浅绿色浑浊状;分别经 Florisil、 C_{18} 、PSA 吸附剂净化后,溶液颜色变化不大;经 GCB 吸附剂净化后呈黄绿色;碳纳米管对色素具有良好的吸附去除作用,提取液经3种碳纳米管净化后趋于无色,其中 MWCNTs-COOH 对色素的净化效果最好,净化后溶液无色透明。PSA 对色素的去除能力较弱,但能有效去除茶多酚和儿茶素类物质^[22]。因此,本实验将 MWCNTs-COOH 和 PSA 混合使用对茶青提取液进行净化,以有效除去提取液中的色素、茶多酚、儿茶素等杂质成分。

吸附剂用量是影响样品净化效果和目标物回收率的重要因素,用量小则净化效果不明显,用量大则回收率偏低,不能满足分析要求。实验发现,在加标水平 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的茶青提取液中,当加入 MWCNTs-COOH 净化处理后,仅 PCB52、PCB101、PCB153、PCB138、PCB180 的回收率大于 82%,其余 13 种目标物的回收率较差,均低于 64%,其中 PCB81、PCB77、PCB126、PCB169 4 种目标物的回收率为 0,说明 MWCNTs-COOH 在去除色素的同时,对部分 PCB 产生了强烈吸附,从而导致回收率偏低。实验在提取后浓缩过程中,以甲苯对提取剂正己烷-丙酮(1:1)进行溶剂置换后再净化,发现目标物的回收率由 0%~85% 增至 97%~104%。进一步考察了甲苯用量(2、3、4、5、6 mL)对目标物净化回收率的影响。结果显示,随着甲苯用量的增加,目标物的回收率呈增大趋势,当其用量为 5 mL 时回收率为 90%~110%,继续增大甲苯用量至 6 mL 时,部分目标物(PCB153、PCB167、PCB156、PCB157)的回收率大于 115%,可能是由于杂质被溶解而引起基质效应所致。因此,选择甲苯的最佳用量为 5 mL。

以加标水平 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的碧螺春茶青为基质,按“1.3.2”方法进行前处理,比较了不同 MWCNTs-COOH 用量(0.07、0.08、0.09、0.10、0.11 g)对目标物回收率的影响。结果显示, MWCNTs-COOH 对提取液色素的净化效果显著,随着其用量的增大,提取液颜色逐渐变浅,目标物回收率呈下降趋势,当用量为 0.09 g 时,提取液颜色趋于澄清透明,且所有目标物的回收率均在 95%~102% 之间。因此,选择 MWCNTs-COOH 的最佳用量为 0.09 g。

继续考察了 PSA 用量(0.05、0.06、0.07、0.08、0.09 g)对茶青提取液的净化效果。结果表明,茶青提取液经不同质量的 PSA 净化后,溶液颜色仍较深且变化不大,且随着 PSA 用量的增加,大部分目标物的回收率逐渐降低;当 PSA 用量为 0.05 g 时,所有目标物的回收率均在 92%~101% 之间,因此选择 PSA 的最佳用量为 0.05 g。

2.3.2 吸附净化时间的选择 吸附净化时间会对目标物的回收率和净化效果产生影响。实验以加标水平 $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ 的碧螺春茶青为基质,按“1.3.2”方法,将涡旋振荡时间分别设为 1、2、3、4 min,考察了吸附净化时间对目标物回收率的影响。结果表明,当净化时间为 2 min 时,目标物的整体回收率较好,为 97%~109%。继续延长净化时间,部分目标物易被吸附剂吸附,导致回收率下降。因此,实验选择最佳吸附净化时间为 2 min。

2.4 基质效应

基质效应普遍存在于痕量物质的分析中,可增强或减弱目标物的信号,影响检测结果的准确度。本实验以基质匹配标准曲线斜率与纯溶剂标准曲线斜率的比值评价基质效应,当比值为 0.9~1.1 时,说明基质效应不明显,可以忽略;当比值大于 1.1 或小于 0.9 时,表明存在基质增强或减弱效应^[23]。由表 2 可知,PCB28 和 PCB52 在茶青基质中的基质效应不明显,其余目标物在茶青基质中均存在基质增强效应,标准曲线斜率的比值为 1.105~1.130。因此,本方法在实际样品的检测中均采用基质匹配标准曲线定量,以降低基质效应的影响。

2.5 线性范围、检出限及定量下限

按照“1.3.1”分别配制 5、10、50、100、500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的基质标准工作溶液,按“1.3.3”分析条件进样测定,以各目标物的峰面积(y)为纵坐标,含量(x , $\mu\text{g}/\text{kg}$)为横坐标进行线性回归,线性方程及相关系数(r)如表 2 所示。结果表明,在 5~500 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 范围内,18 种目标物的峰面积与其含量呈线性关系,相关系数为 0.999 8~1.000 0。在空白基质中添加不同含量的标准溶液进行样品前处理和测定,以特征离子色谱峰的信噪比(S/N) ≥ 3 确定方法的检出限(LOD)为 0.5~1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$,以 $S/N \geq 10$ 且回收率满足要求的最小加标浓度为定量下限(LOQ),各目标物的 LOQ 均为 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (表 2)。

表 2 18 种 PCBs 的线性范围、基质标准曲线、相关系数(r)、检出限(LODs)、定量下限(LOQs)及基质效应
Table 2 Linear ranges, matrix standard curves, correlation coefficients(r), LODs, LOQs and matrix effects of 18 PCBs

Analyte	Linear range($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Regression equation	r	LOD($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Slope ratio* (matrix/solvent)
PCB28	5~500	$y = 279\ 287x - 626.55$	0.999 9	0.5	5	1.096
PCB52	5~500	$y = 142\ 685x - 143.24$	0.999 9	0.9	5	1.095
PCB101	5~500	$y = 187\ 614x - 379.17$	1.000 0	0.8	5	1.108
PCB81	5~500	$y = 267\ 202x - 779.70$	0.999 9	0.7	5	1.111
PCB77	5~500	$y = 248\ 845x - 615.25$	0.999 9	0.7	5	1.115
PCB123	5~500	$y = 233\ 920x - 563.68$	0.999 9	0.8	5	1.109
PCB118	5~500	$y = 265\ 979x - 789.44$	0.999 9	0.6	5	1.105
PCB114	5~500	$y = 249\ 800x - 752.87$	0.999 9	0.7	5	1.107
PCB153	5~500	$y = 179\ 486x - 338.93$	0.999 9	1.0	5	1.108
PCB105	5~500	$y = 239\ 316x - 556.47$	0.999 9	0.8	5	1.105
PCB138	5~500	$y = 177\ 337x - 365.90$	0.999 9	1.0	5	1.122
PCB126	5~500	$y = 233\ 065x - 781.67$	0.999 9	0.9	5	1.120
PCB167	5~500	$y = 215\ 545x - 618.15$	0.999 9	0.9	5	1.116
PCB156	5~500	$y = 212\ 705x - 609.54$	0.999 9	0.9	5	1.125
PCB157	5~500	$y = 203\ 901x - 461.15$	0.999 9	1.0	5	1.122
PCB180	5~500	$y = 141\ 193x - 64.956$	0.999 8	1.4	5	1.123
PCB169	5~500	$y = 212\ 506x - 535.79$	0.999 9	1.0	5	1.129
PCB189	5~500	$y = 171\ 394x - 420.52$	0.999 9	0.9	5	1.130

* slope ratio = the calibration curve slopes of matrix-matched standards/the calibration curve slopes of solvent standards

2.6 回收率与精密度

在空白茶青基质中,分别添加 5、10、100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 18 种 PCBs 混合标准溶液,混匀后静置得到加标样品,按照“1.3.2”和“1.3.3”进行前处理和测定,每个浓度水平重复 6 次,计算回收率和相对标准偏差(RSD),结果见表 3。在 3 个加标水平下,18 种 PCB 的平均回收率为 92.3%~111%,RSD 为 1.2%~7.9%,方法的准确度高、精密度好。

表 3 18 种 PCBs 在茶青中的平均回收率及相对标准偏差($n=6$)

Table 3 Average recoveries and relative standard deviations (RSD) of 18 PCBs in spiked fresh tea leaves($n=6$)

Analyte	Spiked 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Spiked 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Spiked 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
PCB28	99.8	3.3	108	7.4	102	1.7
PCB52	103	1.5	107	5.6	104	3.7
PCB101	105	5.6	107	6.0	99.3	4.0
PCB81	100	5.5	109	5.3	106	2.5
PCB77	99.1	5.6	104	5.3	102	4.4
PCB123	102	2.7	107	6.8	103	3.2
PCB118	102	4.7	111	1.2	104	3.3
PCB114	108	7.8	108	6.0	105	3.0
PCB153	104	4.3	109	7.6	108	5.8
PCB105	101	2.9	104	7.9	102	2.2
PCB138	92.3	5.5	104	1.6	102	2.5
PCB126	101	4.3	104	6.3	100	1.7
PCB167	101	3.8	109	6.3	104	5.0
PCB156	99.6	3.6	107	5.5	105	2.3
PCB157	104	5.4	100	5.7	102	2.3
PCB180	93.4	6.2	108	5.0	98.4	4.1
PCB169	95.3	4.0	106	6.2	103	3.1
PCB189	99.8	4.4	103	6.6	95.5	3.9

2.7 方法的应用

将建立的方法应用于苏州洞庭东山和西山、常熟虞山等茶青样品中 18 种 PCBs 的检测,在所有样品中均未检出 PCBs。图 3 为加标样品的选择离子色谱图,可以看出,本方法能很好地应用于茶青中 18 种 PCBs 的检测。

3 结论

本文建立了茶青中18种PCBs的分散固相萃取净化及GC-MS检测方法。茶青样品经正己烷-丙酮(1:1)混合溶液提取, 甲苯溶剂置换后, 以MWCNTs-COOH和PSA混合吸附剂净化, 有效地减少了基质中色素等杂质干扰, 可获得较好的提取效率和净化效果, 18种目标物的LOD为0.5~1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$, LOQ均为5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。该方法操作简单, 净化效果好, 准确度高, 稳定性好, 为开展茶青中PCBs的检测研究提供了有效方法, 对于保证茶叶质量安全具有积极的意义。

参考文献:

- [1] Gioia R, Akindele A J, Adebuseye S A, Asante K A, Tanabe S, Buekens A, Sascio A J. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2014**, 21(10): 6278-6289.
- [2] Crinnion W J. *Altern. Med. Rev.*, **2011**, 16(1): 5-13.
- [3] Leijds M M, Esser A, Amann P M, Schettgen T, Gube M, Merk H F, Kraus T, Baron J M. *Environ. Res.*, **2018**, 164: 221-228.
- [4] Muñoz-Anranz J, Roscales J L, Vicente A, Ros M, Barrios L, Morales L, Abad E, Jiménez B. *Sci. Total Environ.*, **2018**, 634: 1669-1679.
- [5] Li Q F, Lu Y L, Wang P, Wang T Y, Zhang Y Q, Suriyanarayanan S, Liang R Y, Baninla Y, Khan K. *Environ. Pollut.*, **2018**, 239: 233-241.
- [6] Su X F, Feng J L, Guo L Y, Liu Q, Sun J H. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2018**, 25(14): 13479-13488.
- [7] Neira C, Vales M, Mendoza G, Hoh E, Levin L A. *Mar. Pollut. Bull.*, **2018**, 126: 204-214.
- [8] Barone G, Giacominielli-Stuffler R, Storelli M M. *Food Chem. Toxicol.*, **2016**, 87: 113-119.
- [9] Cao Y P, Jiang D F, Li F H, Chen J D, Li W, Jiao Y N. *Chin. J. Chromatogr.* (曹艳平, 姜大峰, 李凤华, 陈金东, 李蔚, 焦燕妮. 色谱), **2018**, 36(7): 685-692.
- [10] United Nations Environment Programme. The 12 Initial POPs Under the Stockholm Convention. [2018-5-23] <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx>.
- [11] GB 5009.190-2014. Determination of Indicative Polychlorinated Biphenyls in Food. National Standards of the People's Republic of China (食品中指示性多氯联苯含量的测定. 中华人民共和国国家标准).
- [12] HJ 743-2015. Soil and Sediment-Determination of Polychlorinated Biphenyls(PCBs)-Gas Chromatography Mass Spectrometry. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China (土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法. 中华人民共和国国家环境保护标准).
- [13] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, Schenck F J. *J. AOAC Int.*, **2003**, 86(2): 412-431.
- [14] Zhu B Q, Jin S Q, Tian C X, Hu F, Xu X Y, Luo J W. *J. Instrum. Anal.* (朱炳祺, 金绍强, 田春霞, 胡帆, 徐潇颖, 罗金文. 分析测试学报), **2018**, 37(4): 404-410.
- [15] Xu J J, An M R, Yang R, Tan Z J, Hao J, Cao J, Peng L Q, Cao W. *J. Agric. Food Chem.*, **2016**, 64(12): 2647-2654.
- [16] Zhang A K, Yuan H, Shen Y Q, Yu B, Cong H L. *Ferroelectrics*, **2018**, 527(1): 157-161.
- [17] Peng X J, Zeng L Z, Wu C C, Liang W H. *J. Instrum. Anal.* (彭晓俊, 曾丽珠, 伍长春, 梁伟华. 分析测试学报), **2017**, 36(6): 738-743.
- [18] Socas-Rodríguez B, González-Sálamo J, Hernández-Borges J, Delgado M Á R. *Electrophoresis*, **2016**, 37(10): 1359-1366.
- [19] Xu X, Zhang M H, Wang L L, Zhang S M, Liu M Y, Long N, Qi X Y, Cui Z Z, Zhang L. *Food Anal. Methods*, **2016**, 9(6): 1696-1705.
- [20] Liu T F, Dong M H, Zhang L, Yang D F, Gu J R. *J. Food Sci. Technol.* (刘腾飞, 董明辉, 张丽, 杨代凤, 顾俊荣. 食品科学技术学报), **2016**, 34(4): 66-72.
- [21] Rashid M H, Fardous Z, Chowdhury M A, Alam M K, Bari M L, Moniruzzaman M, Gan S H. *Chem. Cent. J.*, **2016**, 10(1): 7-19.
- [22] Huang T T, Tang H, Dong X Q, Liu S N, Xu W W, Wang H, Zong Q. *Food Sci.* (黄田田, 汤桦, 董晓倩, 刘松南, 许雯雯, 王华, 宗琦. 食品科学), **2018**, 39(6): 315-321.
- [23] Xiang L, Wang X K, Li Y W, Huang X P, Wu X L, Zhao H M, Li H, Cai Q Y, Mo C H. *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63(30): 6689-6697.

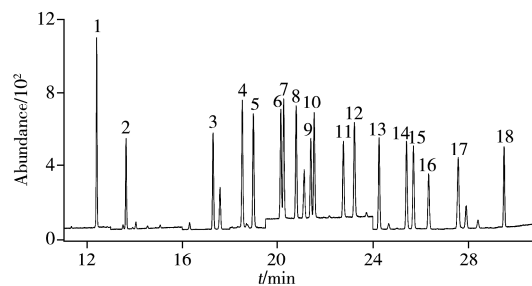


图3 茶青样品添加18种PCBs的选择离子色谱图
Fig.3 SIM chromatogram of 18 PCBs spiked in fresh tea leaves
the number denoted was the same as that in Table 1