

基于 GC-MS/MS 法测定鱼肉中二噁英和二噁英类多氯联苯

陆 静¹, 申甜甜¹, 焦艳娜¹, 崔凤云², 朱绍华¹, 成 婧¹, 易 锡¹, 付善良^{1*}

(¹长沙海关技术中心 食品安全科学技术湖南省重点实验室 长沙 410004

²中国海关科学技术研究中心 北京 100026)

摘要 建立基于 GC-MS/MS 方法,采用稳定性同位素稀释法测定鱼肉中二噁英及二噁英类多氯联苯。样品经快速溶剂萃取仪提取 3 次,以酸化硅胶除脂,经多层硅胶柱、碱性氧化铝柱和活性炭柱净化,分别收集含 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 组分,经浓缩复溶后供 GC-MS/MS 测定。结果表明:在净化步骤中,PCDD/Fs 和 DL-PCBs 受洗脱液的体积以及收集步骤的影响较大,分开收集 PCDD/Fs 和 DL-PCBs,先对 PCDD/Fs 的收集液进行测定,然后将其和 DL-PCBs 的收集液合并完成 DL-PCBs 的测定,从而对 DL-PCBs 进行准确定量。采用鱼肉为样品基质时,该方法 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的内标回收率为 63.3%~106.8%,RSD 为 0.4%~9.6%;目标物的回收率为 93.6%~114.5%,RSD 为 0.9%~9.2%,方法线性和检出限达到国家标准 GB 5009.205 的要求,适用于鱼肉样品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的测定。

关键词 GC-MS/MS; 二噁英; 二噁英类多氯联苯; 鱼肉

文章编号 1009-7848(2023)09-0376-12 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.09.040

二噁英类(Dioxins,DXNs)污染物是一类具有相似化学结构和理化性质及生物效应的多氯代三环芳烃类化合物的统称,在结构上分别为多氯代二苯并对二噁英(PCDDs,75种异构体),氯代二苯并呋喃(PCDFs,135种异构体)和共平面多氯联苯(Co-PCB)^[1-2]。美国在越战中使用 2,4-滴和 2,4,5-涕等落叶剂所造成的危害后果及日本米糠油事件引发的灾难之后,人们开始认识到作为人类社会最为有毒、有害的一类化学物质,DXNs 不仅具有难分解高生物蓄积性,还具有生殖毒性、神经毒性、内分泌毒性和免疫毒性效应等,被国际社会公认为环境内分泌干扰物^[1,3-5]。其中,2,3,7,8-四氯代苯并二噁英(TCDD)是迄今为止发现毒性最强的化合物,比氰化钾要毒 100 倍以上,被世界卫生组织判定为一级致癌物。二噁英类物质毒性的另一个特点是,二噁英为脂溶性化合物,易积累在生物体的脂肪组织中,不易被降解和排出,可在人和动物体内不断蓄积达到较高浓度,在生物体表现出明显的症状之前有一个漫长的潜伏过程^[6-9]。目前,国内还没有二噁英类物质的限量标准,根据

(EC)No 1881-2006 欧盟食品污染物限量标准^[10],食品中二噁英总和的最高限量值为 6 pg/g,多氯联苯的最高限值为 12 pg/g。

DXNs 分析属于超痕量、多组分分析,其分析测定必须具备有效的采样技术,定量提取和净化技术,异构体的高效分离,准确的定性和定量,以及良好的质量管理等技术条件^[11-12]。且同位素稀释内标法是国际上通用的测定食品、饲料及环境样品中二噁英质量浓度的方法^[13-15]。在食品安全受到广泛关注下,我国修改并采用了美国 EPA 1613 和 EPA 1668A,提出适合我国食品中二噁英以及类似物检测的标准^[16]。在该项标准中,应用高分辨气相色谱-高分辨质谱联用(HRGC-HRMS)技术,在质谱分辨率大于 10 000 的条件下,通过精确质量测量、监测目标化合物的两个离子,获得目标化合物的特异性响应。HRGC-HRMS 分析灵敏度高、抗基质干扰强,检出限可达到 fg 级别。然而其运行和维护成本较高,对人员的操作水平也有较高要求。自 2014 年 6 月起,GC-MS/MS 成为欧盟委员会(EU)规程 2017/644 中的一项确证方法^[17]。目前,GC-MS/MS 法已广泛用于食品、饲料及环境样品中二噁英及二噁英类多氯联苯(PCDD/Fs 和 DL-PCBs)的检测^[18-21]。不少学者和专家对比研究了该两种仪器在检测 PCDD/Fs 的区别。Palmiotto 等^[22]采集环境土样,研究了 GC-MS/MS 和 HRGC-

收稿日期:2022-09-16

基金项目:海关总署科技计划项目(2021HK202)

第一作者:陆静,女,博士,工程师

通信作者:付善良 E-mail: fsl432@163.com

HRMS 测定同一份样品的处理后溶液中 PCDD/Fs 浓度的差异,结果发现在 22 个样品中,PCDD/Fs 的检出浓度为 0.33~14.11 pg WHO-TEQ/g,当样品的 PCDD/Fs 的最低浓度为 1 pg WHO-TEQ/g 时,两种仪器的测定偏差 <20%;当样品的 PCDD/Fs 的最低浓度为 3 pg WHO-TEQ/g 时,两种仪器的测定偏差为 <4%。Sun^[23]对鱼、牛肉以及玉米饲料 3 种基质中的 PCDD/Fs 浓度进行 GC-MS/MS 和 HRGC-HRMS 仪器比对检测,检出浓度为 0.9~9.0 pg/g,两种仪器的测定偏差为 0.7%~14%。

综上所述,开发一种适合动物源性食品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的 GC-MS/MS 方法是可行的^[13,24]。目前发达国家均以此为技术堡垒,我国必须加快此类方法的标准化研究,建立国际认可的二噁英超痕量分析实验室,以应对分析技术的挑战^[25-26]。该方法的建立和优化能够有力地保障关区动物源性食品的顺利出口。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

二氯甲烷(农残级)、甲苯(农残级)、乙酸乙酯(农残级)、正己烷(农残级),iMagiLab 公司;硅胶(农残级),加拿大 Silicycle 公司;浓硫酸(分析纯)、无水硫酸钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;硅藻土,美国 ThermoFisher 公司。多层硅胶柱、碱性氧化铝柱、活性炭柱,FMS 美国 FMS 公司。

分离度检查标准溶液,同位素标记定量内标标准溶液、回收率内标标准溶液;含有天然和同位素标记的系列校正标准曲线标准溶液均从 Wellington Laboratories(加拿大)公司购买,浓度同国家标准中规定^[6],临用时取 20 μ L 于进样小瓶中,备用。

硅胶使用前先用甲醇和二氯甲烷活化,晾干后在 600 $^{\circ}$ C 下至少烘烤 12 h,再以浓硫酸酸化(44%)。

鱼肉样品为从当地市场购买的草鱼,去除内脏、鱼骨,肉样搅碎后以冷冻干燥机干燥,混匀备用。

气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(Shimadzu GC-MSTQ8050 型),日本岛津公司;快速溶剂萃取

仪(E-916)、旋转蒸发仪(R-300),瑞士步琦公司;全自动样品净化系统(JF-602),北京普立泰科公司;冷冻干燥机(Yamato DC801),日本雅马拓公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品前处理方法

1.2.1.1 提取 称取 5.0 g 冷冻干燥后的样品于陶瓷研钵中,研磨后与适量硅藻土混合均匀,转移至 40 mL 的萃取池中,加入 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 回收率和精密度检查标准溶液(B.4 \times 10 和 B.11 \times 100)各 50 μ L,¹³C₁₂-PCDD/Fs 和 ¹³C₁₂-DL-PCBs 标记的定量内标溶液(B.2 和 B.8 \times 10)各 20 μ L,密闭后置于加速溶剂萃取仪上提取,提取条件如下:提取溶剂正己烷:二氯甲烷(1:1,体积比);压力 10.3 MPa;温度 150 $^{\circ}$ C;第 1 次、2 次、3 次循环静态提取时间分别为 10,5,2 min;共计循环 3 次。

1.2.1.2 除脂 将提取液转移至圆底烧瓶中,旋转蒸发浓缩至近干,加入 100 mL 正己烷,50 g 酸化硅胶,用旋转蒸发仪在 70 $^{\circ}$ C 条件下旋转加热 20 min。静置 8~10 min 后,将正己烷倒入圆底烧瓶中。残渣再用 50 mL 正己烷洗涤,重复 3 次,合并正己烷溶液,用旋转蒸发仪浓缩至 2~5 mL。

1.2.1.3 净化 将多层硅胶柱、碱性氧化铝柱和活性炭柱按顺序接在全自动样品净化系统上,按程序配好各洗脱溶液并连接好管路,将上述试样转移到进样管中。按照洗脱程序顺序洗脱,对样品进行净化、分离,分别收集含 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 组分的洗脱液,用旋转蒸发仪浓缩至 3~5 mL。

1.2.1.4 浓缩 将上述浓缩液转移至 KD 浓缩管中,氮吹浓缩到 1~2 mL,氮气流下转移至微量进样小瓶中,用正己烷洗涤 KD 管,一并转入进样瓶浓缩到约 100 μ L。加入 PCDD/Fs 回收率内标标准溶液(B.3)10 μ L 和 DL-PCBs 回收率内标标准溶液(B.10 \times 100,异辛烷)40 μ L,继续在微小氮气流下浓缩至约 20 μ L,供 GC-MS/MS 测定。如果样品当日不进行仪器分析,则于 -10 $^{\circ}$ C 下避光保存。

1.2.2 仪器分析条件 PCDD/Fs 测定条件:色谱柱:SHIMADZU SH-Rxi-5Sil MS(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m 膜厚);柱升温程序:初始温度 120 $^{\circ}$ C,保持 1.0 min,以 43 $^{\circ}$ C/min 升温至 220 $^{\circ}$ C,保持 15

min,再以 2.3 °C/min 升温至 250 °C,以 0.9 °C/min 升温至 260 °C,以 20 °C/min 升温至 310 °C,保持 9 min;接口温度 290 °C,载气为氦气(纯度不小于 99.999%),流量为 1 mL/min,恒流模式;离子源:电子轰击源(EI),温度 230 °C,电离能量 70 eV。进样量 1 μL;灯丝电流 0.5 kV;溶剂延迟时间 4.5 min。

DL-PCBs 测定条件:色谱柱 SHIMADZU SH-Rxi-5Sil MS(60 m×0.25 mm×0.25 μm 膜厚);柱升

温程序:初始温度 80 °C,保持 2.0 min,以 15 °C/min 升温至 150 °C,以 2.5 °C/min 升温至 270 °C,保持 3 min,以 15 °C/min 升温至 310 °C,保持 3 min;接口温度 290 °C,载气为氦气(纯度不小于 99.999%),流量为 1.2 mL/min,恒流模式;离子源:电子轰击源(EI),温度 230 °C,电离能量 70 eV。进样量 1 μL;灯丝电流 0.5 kV;溶剂延迟时间 6.0 min。

采集方式:多反应离子监测模式(MRM),母离子/子离子对及其碰撞能量见表 1。

表 1 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的保留时间、母离子/子离子对和其碰撞能
Table 1 Qualitative ions and retention times, precursor ion/product ion and collision energy (CE) of PCDD/Fs and DL-PCBs

序号	化合物	保留时间/min	母离子 1	子离子 1	碰撞能 1/eV	母离子 2	子离子 2	碰撞能 2/eV
1	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	27.090	315.9	251.9	28	317.9	253.9	28
2	2,3,7,8-TCDF	27.140	303.9	240.9	28	305.9	242.9	28
3	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	27.425	331.9	268.0	20	333.9	270.0	20
4	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	28.122	331.9	268.0	20	333.9	270.0	20
5	2,3,7,8-TCDD	28.150	319.9	256.9	20	321.9	258.9	20
6	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	33.443	351.9	287.9	30	349.9	285.9	30
7	1,2,3,7,8-PeCDF	33.480	339.9	276.9	30	337.9	274.9	30
8	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	35.188	351.9	287.9	30	349.9	285.9	30
9	2,3,4,7,8-PeCDF	35.225	339.9	276.9	30	337.9	274.9	30
10	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	35.800	367.9	303.9	20	365.9	301.9	20
11	1,2,3,7,8-PeCDD	35.880	355.9	292.9	20	353.9	290.9	20
12	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	41.680	385.8	321.9	30	387.8	323.9	30
13	1,2,3,4,7,8-HxCDF	41.720	373.8	310.9	30	375.8	312.9	30
14	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	41.990	385.8	321.9	30	387.8	323.9	30
15	1,2,3,6,7,8-HxCDF	42.030	373.8	310.9	30	375.8	312.9	30
16	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	43.310	385.8	321.9	30	387.8	323.9	30
17	2,3,4,6,7,8-HxCDF	43.370	373.8	310.9	30	375.8	312.9	30
18	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	43.620	401.8	337.9	22	399.9	335.9	22
19	1,2,3,4,7,8-HxCDD	43.600	389.8	326.9	22	391.8	328.9	22
20	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	43.777	401.8	337.9	22	399.9	335.9	22
21	1,2,3,6,7,8-HxCDD	43.820	389.8	326.9	22	391.8	328.9	22
22	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	44.177	401.8	337.9	22	399.9	335.9	22
23	1,2,3,7,8,9-HxCDD	44.200	389.8	326.9	22	391.8	328.9	22
24	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	44.580	385.8	321.9	30	387.8	323.9	30
25	1,2,3,7,8,9-HxCDF	44.580	373.8	310.9	30	375.8	312.9	30
26	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	46.370	419.8	355.9	30	421.8	357.9	30
27	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	46.400	407.8	344.8	30	409.8	346.8	30
28	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	47.670	435.8	371.8	22	437.8	373.8	22
29	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	47.690	423.8	360.8	22	425.8	362.8	22
30	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	48.290	419.8	355.9	30	421.8	357.9	30

(续表 1)

序号	化合物	保留时间/min	母离子 1	子离子 1	碰撞能 1/eV	母离子 2	子离子 2	碰撞能 2/eV
31	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	48.340	407.8	344.8	30	409.8	346.8	30
32	¹³ C ₁₂ -OCDD	51.575	469.8	405.8	22	471.8	407.8	22
33	OCDD	51.590	457.7	394.7	22	459.7	396.7	22
34	OCDF	52.067	441.8	378.8	30	443.8	380.8	30
35	¹³ C ₁₂ -PCB-81L	40.020	301.9	231.9	26	303.9	233.9	26
36	PCB-81	40.030	289.9	219.9	26	291.9	221.9	26
37	¹³ C ₁₂ -PCB-77L	40.755	301.9	231.9	26	303.9	233.9	26
38	PCB-77	40.765	289.9	219.9	26	291.9	221.9	26
39	¹³ C ₁₂ -PCB-123L	42.270	335.9	265.9	26	337.9	267.9	26
40	PCB-123	42.285	323.9	253.9	26	325.9	255.9	26
41	¹³ C ₁₂ -PCB-118L	42.530	335.9	265.9	26	337.9	267.9	26
42	PCB-118	42.555	323.9	253.9	26	325.9	255.9	26
43	¹³ C ₁₂ -PCB-114	43.235	335.9	265.9	26	337.9	267.9	26
44	PCB-114	43.260	323.9	253.9	26	325.9	255.9	26
45	¹³ C ₁₂ -PCB-105L	44.310	335.9	265.9	26	337.9	267.9	26
46	PCB-105	44.325	323.9	253.9	26	325.9	255.9	26
47	¹³ C ₁₂ -PCB-126	46.700	335.9	265.9	26	337.9	267.9	26
48	PCB-126	46.720	323.9	253.9	26	325.9	255.9	26
49	¹³ C ₁₂ -PCB-167L	48.025	371.8	301.9	28	373.8	303.9	28
50	PCB-167	48.040	359.9	289.9	28	361.9	291.9	28
51	¹³ C ₁₂ -PCB-156L	49.555	371.8	301.9	28	373.8>	303.9	28
52	PCB-156	49.575	359.9	289.9	28	361.9	291.9	28
53	¹³ C ₁₂ -PCB-157L	49.880	371.8	301.9	28	373.8	303.9	28
54	PCB-157	49.970	359.9	289.9	28	361.9	291.9	28
55	¹³ C ₁₂ -PCB-169L	52.215	371.8	301.9	28	373.8	303.9	28
56	PCB-169	52.240	359.9	289.9	28	361.9	291.9	28
57	¹³ C ₁₂ -PCB-189L	54.700	405.8	335.9	28	407.8	337.9	28
58	PCB-189	54.715	393.8	323.9	28	395.8	325.9	28

2 结果与分析

2.1 色谱柱及仪器检测条件的选择

色谱分离时,固定液种类的不同极大地影响目标化合物在色谱柱上的保留时间和分离。本试验对 2,3,7,8-TCDF 异构体的分离进行了探讨,结果如下。选用了 Agilent J&W HP88(100 m×0.25 mm,膜厚 0.20 μm)、Agilent DB-5(50 m×0.32 mm,膜厚 1.2 μm)、RTX-2330(60 m×0.25 mm,膜厚 0.1 μm)3 种不同型号及规格的毛细管色谱柱,来考察 TCDD/TCDFs 的分离度和时间窗口。当选用 HP-88、DB-5 色谱柱时,2,3,7,8-TCDF 的分离度达不到标准要求,目标物的出峰不明显,因此

都无法确定目标物的保留时间。当选用 RTX-2330 色谱柱时,2,3,7,8-TCDF 分离效果较好,因此进一步优化气相的方法,以达到最优的分离度。接下来对进样口温度(260,280 °C),起始柱温(80,90,100,110,120 °C),进样量(1,2 μL)进行了研究,结果发现,进样口温度和进样量对分离度的影响不大,而起始柱温影响 2,3,7,8-TCDF 的分离,在上述设定的 5 种温度下,结果发现 120 °C 下,2,3,7,8-TCDF 的峰形较好,能够达到规定的分离度。

图 1、2 分别为 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 校正标准溶液的 MRM 色谱图(CS3)。

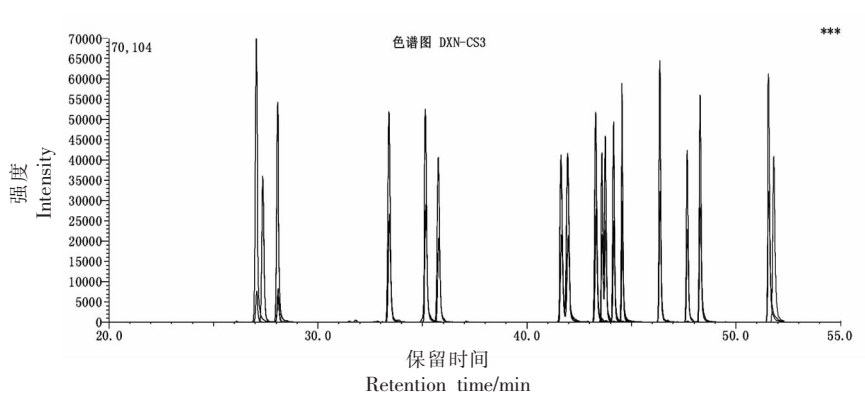


图1 PCDD/Fs 校正标准溶液的MRM 色谱图(CS3)

Fig.1 Chromatograms of PCDD/Fs solvents (CS3)

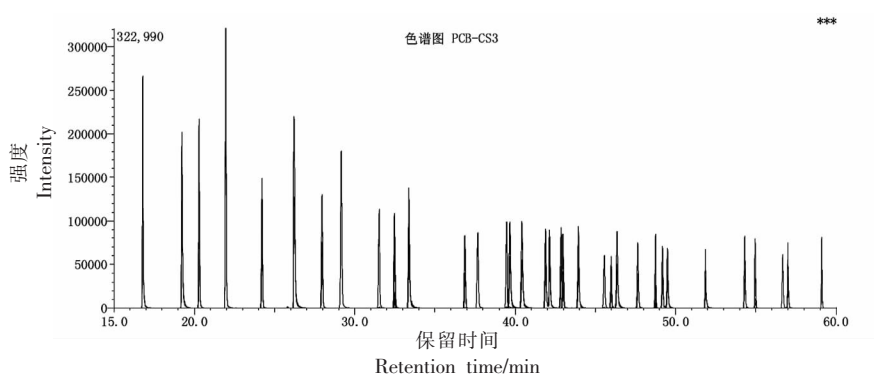


图2 DL-PCBs 校正标准溶液的MRM 色谱图(CS3)

Fig.2 Chromatograms of DL-PCBs solvents (CS3)

2.2 样品前处理过程探讨

因鱼肉脂肪含量较低,且水产品为关区主要的检测样品类型,因此,首先选取鱼肉为样品基质,采取快速溶剂萃取法进行提取,得到提取液,然后以全自动样品净化系统进行净化,在净化过程中,发现提取、净化步骤、洗脱液等主要影响因素^[27-28],分析如下:

当提取循环1次时,样品提取不完全,因此,为了增加目标物的回收率,增加了提取的循环次数和时间,这和文献报道的结论一致^[29-30]。

根据标准^[16],在同一批样品分析之前,应首先进行分析过程的精密度和回收率试验,样品中同位素内标的回收率需达到25%~150%。结果发现,77L和81L的回收率分别为16.3%,13.5%。因此接下来对这两个内标的损失来源进行了探讨。取B.8×10溶液20 μL,加入正己烷100 mL混匀,然后对此溶液分别只进行酸化硅胶净化、全自动净

化仪净化。结果发现,经过酸化硅胶净化后77L和81L的回收率分别为73.1%,73.8%,经过全自动净化仪净化后77L和81L的回收率分别为38.4%,31.5%,由此可见,全自动净化仪对目标物的损失影响较大。接下来考察净化仪的净化步骤^[30]。

净化步骤如表2所示,多层硅胶、碱性氧化铝柱和活性炭柱经过正己烷预润洗,50%乙酸乙酯/50%甲苯、50%二氯甲烷/50%正己烷、正己烷等活化后,上样,用正己烷淋洗多层硅胶柱和铝柱后,以二氯甲烷/正己烷、乙酸乙酯/甲苯洗脱DL-PCBs后,最后活性炭柱经反冲,用甲苯洗脱PCDD/Fs。在初始净化步骤20~24步中,系统流出溶液直接排至废液,对DL-PCBs的回收率造成较大损失,可能跟DL-PCBs在管路中的残留以及在乙酸乙酯/甲苯溶液中有较大溶解性有关。因此,调整洗脱步骤,20~24步全部收集到DL-PCBs的接收液中。同时对上样后每步的淋洗和洗脱液分

别进行收集,研究 77L 和 81L 的损失情况,具体收集情况如下:进样前空运行一次收集液(S0)、进样后收集正己烷洗脱液(S1)、收集 2%二氯甲烷/98%正己烷洗脱液(S2)、收集 50%二氯甲烷/50%正己烷洗脱液(S3)、收集 50%乙酸乙酯/50%甲苯洗脱液(S4)、收集正己烷洗脱液(S5)、收集甲苯洗脱液(S6)、收集再运行一次甲苯洗脱液(S7)。如图 3 所示,77L 和 81L 主要收集在 S4 步骤中,回收率 > 60%。而在 S5 步骤中也有少量洗脱,约为 20%。在 S0 和 S7 步骤中只有微量的目标物出现,可忽略不计。为了进一步增加 77L 和 81L 的回收率,增加了 50%乙酸乙酯/50%甲苯洗脱液的体积,当增加其洗脱体积由 16 mL 至 30 mL 时,目标物的回收率增加至 80%,同时在 S5 环节的残留只有 1%,基本可以忽略。然而,新的问题又出现了,因为 PCDD/Fs 主要集中在 S6 步骤的洗脱液中,当增加 S4 的洗脱体积后,最后在以甲苯洗脱 PCDD/Fs 时, $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF、 $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD 的回收率均小于 55%,如图 4 所示。前述几种目标物有部分损失,可能是在用 50%乙酸乙酯/50%甲苯洗脱 DL-PCBs 时,PCDD/Fs 同时也被冲到炭柱前端,从而影响 PCDD/Fs 的甲苯反冲洗脱,因此,最后还是选择 4 mL 的体积,而增加 1 次甲苯洗脱,对 PCDD/Fs 的回收率影响不大,最终舍去该步骤。

在初始的净化步骤中,20~24 步溶液没有收集,PCDD/Fs 的测定峰形较好,当收集此部分溶液后,发现 PCDD/Fs 的测定峰形变差,容易受 DL-PCBs 干扰。因此,在后续试验中,分开收集 DL-PCBs 和 PCDD/Fs,分开测定。当测定完成 PCDD/Fs 后,将其和 DL-PCBs 的溶液合并,氮吹至约 20 μL ,达到完整收集和测定 DL-PCBs 的目的,可以提高 DL-PCBs 的回收率。77L 和 81L 的回收率分别为 93.0%,97.6%,满足方法要求。

在上述方法考察中发现,S0 步骤中目标物的含量可以忽略不计,这也从侧面印证了仪器基本不存在残留和交叉污染问题。但是试验发现,全自动净化仪在程序运行期间如有停电、故障等原因造成的停机、死机时,则容易导致目标物的残留,出现交叉污染情况,则需要用空白溶剂反复循环

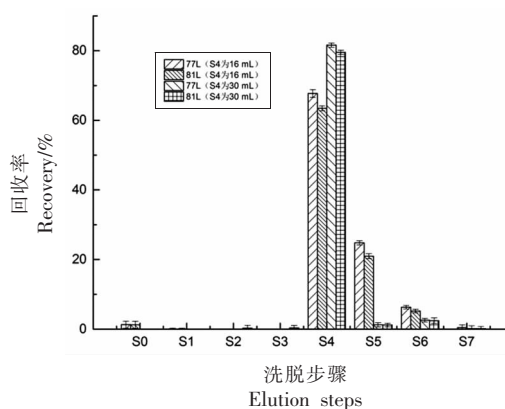


图 3 DL-PCBs 在净化步骤中的洗脱情况

Fig.3 Elution of DL-PCBs in purification step

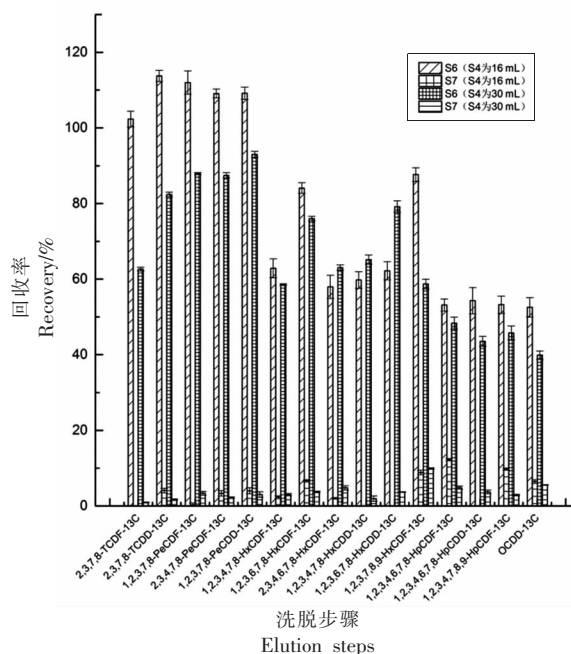


图 4 PCDD/Fs 在 S6 和 S7 步骤中的洗脱情况

Fig.4 Elution of PCDD/Fs in purification step of S6 and S7

多次才能消除系统污染。因此,在仪器运行期间,需要保证仪器的正常运行。

2.3 方法的线性、检出限和回收率

将 PCDD/Fs 校正标准溶液和 DL-PCBs 校正标准溶液分别按浓度由低到高的顺序注入 GC-MS/MS 中,得到峰面积。以目标物的含量为横坐标,峰面积为纵坐标,根据内标法定量,绘制标准曲线,求出线性相关方程,各物质的线性方程见表 3,线性相关系数 $R^2 > 0.999$,表明该方法在较宽的

表2 全自动样品净化系统洗脱程序表
Table 2 Elution procedure of automatic sample purification system

序号	步骤	流量/ 体积/		试剂	多层 碱性		活性	输出
		mL· min ⁻¹	mL· min ⁻¹		硅胶 柱	氧化 铝柱		
1	用正己烷润湿硅胶和漏夜测试	10	20	正己烷	开	关	关	废液
2	用正己烷冲洗旁路	10	10	正己烷	关	关	关	废液
3	用正己烷润洗铝柱	10	12	正己烷	关	开	关	废液
4	用正己烷润洗碳柱	10	20	正己烷	关	关	向前	废液
5	用正己烷活化硅胶柱	10	100	正己烷	开	关	关	废液
6	用甲苯冲洗旁路	10	12	甲苯	关	关	关	废液
7	用甲苯活化碳柱	10	40	甲苯	关	关	向前	废液
8	用50%乙酸乙酯/50%甲苯冲洗旁路	10	12	50%乙酸乙酯/50%甲苯	关	关	关	废液
9	用50%乙酸乙酯/50%甲苯活化碳柱	10	10	50%乙酸乙酯/50%甲苯	关	关	向前	废液
10	用50%二氯甲烷/50%正己烷冲洗旁路	10	12	50%二氯甲烷/50%正己烷	关	关	关	废液
11	用50%二氯甲烷/50%正己烷活化碳柱	10	20	50%二氯甲烷/50%正己烷	关	关	向前	废液
12	用正己烷冲洗旁路	10	12	正己烷	关	关	关	废液
13	用正己烷活化碳柱	10	30	正己烷	关	关	向前	废液
14	进样(途径硅胶柱和铝柱)	5	14	样品	开	开	关	废液
15	用正己烷淋洗硅胶柱和铝柱	10	90	正己烷	开	开	关	废液(S1)
16	用2%二氯甲烷/98%正己烷冲洗旁路	10	12	2%二氯甲烷/98%正己烷	关	关	关	废液
17	用2%二氯甲烷/98%正己烷淋洗氧化铝柱	10	60	2%二氯甲烷/98%正己烷	关	开	关	DL-PCBs(S2)
18	用50%二氯甲烷/50%正己烷冲洗旁路	10	12	50%二氯甲烷/50%正己烷	关	关	关	DL-PCBs
19	用50%二氯甲烷/50%正己烷淋洗铝柱和碳柱	7	120	50%二氯甲烷/50%正己烷	关	开	向前	DL-PCBs(S3)
20	用50%乙酸乙酯/50%甲苯冲洗旁路	10	12	50%乙酸乙酯/50%甲苯	关	关	关	DL-PCBs
21	用50%乙酸乙酯/50%甲苯淋洗碳柱	10	4	50%乙酸乙酯/50%甲苯	关	关	向前	DL-PCBs(S4)
22	用正己烷冲洗旁路	10	12	正己烷	关	关	关	DL-PCBs
23	用正己烷淋洗碳柱	10	10	正己烷	关	关	向前	DL-PCBs(S5)
24	用甲苯冲洗旁路	10	12	甲苯	关	关	关	DL-PCBs
25	用甲苯洗脱富集在碳柱上的二噁英类化合物	5	90	甲苯	关	关	反冲	PCDD/Fs(S6)

浓度范围内色谱峰面积与含量呈较好的线性关系。从表3可知,仪器测定时,各化合物的相对保留时间为1.000~1.001,符合国家标准的要求。同时,表3还列出了CS1测定时的S/N值,可见S/N值>3,符合检出限的计算法则,因此本方法能够达到国家标准中的限量要求^[6]。

以鱼肉为例,进行分析过程的精密度和回收率(OPR)试验,加入PCDD/Fs和DL-PCBs回收率和精密度标液(B.4×10和B.11×100)各50 μL,按

上述方法进行样品前处理并分析测定,采用内标法定量,设3组平行试验,得到的内标回收率结果见表4,目标物的回收率结果见表5。内标的回收率为63.3%~106.8%,RSD为0.4%~9.6%;目标物的回收率为93.6%~114.5%,RSD为0.9%~9.2%。因此,该方法准确可靠,符合标准的要求,可以满足实际鱼肉样品中PCDD/Fs和DL-PCBs的测定要求^[6]。

表 3 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的线性方程

Table 3 The line equation of PCDD/Fs and DL-PCBs

化合物	相对保留 时间	S/N(CS1)	线性范围/ pg·μL ⁻¹	线性方程	线性相 关系数(R ²)
2,3,7,8-TCDF	1.001	221	0.5~200	Y=1.036059X+2.24786	0.9999
2,3,7,8-TCDD	1.000	109	0.5~200	Y=1.081593X+3.83499	0.9999
1,2,3,7,8-PeCDF	1.001	451	2.5~1 000	Y=0.910998X+3.48966	0.9999
2,3,4,7,8-PeCDF	1.001	973	2.5~1 000	Y=1.004342X+2.35777	0.9999
1,2,3,7,8-PeCDD	1.001	326	2.5~1 000	Y=0.8974991X+5.9701	0.9997
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1.001	369	2.5~1 000	Y=0.9053266X+2.6395	0.9999
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.001	184	2.5~1 000	Y=0.8890419X+4.4066	0.9999
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.000	499	2.5~1 000	Y=0.91663X+4.4787963	0.9998
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1.001	477	2.5~1 000	Y=0.8893835X+6.6252	0.9997
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.000	336	2.5~1 000	Y=0.9140252X+5.6413	0.9997
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.000	443	2.5~1 000	Y=0.9800779X+6.7204	0.9998
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1.000	428	2.5~1 000	Y=0.8948831X+1.1326	0.9999
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.000	635	2.5~1 000	Y=0.9127622X+3.7455	0.9999
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.000	462	2.5~1 000	Y=0.9523465X+5.7905	0.9998
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.000	537	2.5~1 000	Y=0.9105564X+3.6848	0.9999
OCDD	1.000	791	5~2 000	Y=0.9285018X+4.6434	0.9999
OCDF	1.001	913	5~2 000	Y=1.208084X+2.11950	0.9999
PCB-81	1.000	94	1~2 000	Y=1.027627X+4.21588	0.9999
PCB-77	1.000	61	1~2 000	Y=0.9748405X+4.1148	0.9999
PCB-123	1.001	233	1~2 000	Y=0.9291618X+5.2791	0.9999
PCB-118	1.001	56	1~2 000	Y=0.9697403X+6.0749	0.9999
PCB-114	1.000	21	1~2 000	Y=1.027824X+9.68617	0.9999
PCB-105	1.001	509	1~2 000	Y=0.9588126X+5.2396	0.9999
PCB-126	1.000	11	1~2 000	Y=1.009136X+3.74931	0.9999
PCB-167	1.000	67	1~2 000	Y=0.9188165X+5.7501	0.9999
PCB-156	1.000	56	1~2 000	Y=0.9302336X+3.7255	0.9999
PCB-157	1.000	66	1~2 000	Y=0.9476848X+3.7940	0.9999
PCB-169	1.000	73	1~2 000	Y=0.9540052X+2.0667	0.9999
PCB-189	1.000	39	1~2 000	Y=0.9028957X+4.6248	0.9999

表 4 鱼肉样品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的内标回收率和相对标准偏差 (n=3)

Table 4 Recoveries and relative standard deviations (RSD) of PCDD/Fs and DL-PCBs in fish (n=3)

化合物	回收率/%	RSD/%
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	74.0	6.1
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	80.3	6.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	77.1	6.4
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	76.0	4.2
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	76.6	3.6
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	81.0	0.6
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	80.3	4.0
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	71.4	9.6
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	75.5	7.4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	74.5	0.4
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	74.3	3.7
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	63.3	2.1

(续表 4)

化合物	回收率/%	RSD/%
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	65.9	5.0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	67.5	1.1
¹³ C ₁₂ -OCDD	106.8	9.5
¹³ C ₁₂ -PCB-81L	68.8	5.2
¹³ C ₁₂ -PCB-77L	68.7	2.8
¹³ C ₁₂ -PCB-123L	77.0	2.0
¹³ C ₁₂ -PCB-118L	77.1	3.3
¹³ C ₁₂ -PCB-114	57.9	4.1
¹³ C ₁₂ -PCB-105L	73.6	1.2
¹³ C ₁₂ -PCB-126	68.9	3.9
¹³ C ₁₂ -PCB-167L	77.9	2.7
¹³ C ₁₂ -PCB-156L	77.6	0.7
¹³ C ₁₂ -PCB-157L	76.4	2.1
¹³ C ₁₂ -PCB-169L	70.5	2.2
¹³ C ₁₂ -PCB-189L	75.8	8.1

表 5 鱼肉样品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的回收率和相对标准偏差 ($n=3$)Table 5 Recoveries and relative standard deviations (RSD) of PCDD/Fs and DL-PCBs in fish ($n=3$)

化合物	回收率/%	RSD/%
2,3,7,8-TCDF	98.6	3.9
2,3,7,8-TCDD	93.6	3.5
1,2,3,7,8-PeCDF	96.7	6.2
2,3,4,7,8-PeCDF	96.0	4.2
1,2,3,7,8-PeCDD	96.3	3.4
1,2,3,4,7,8-HxCDF	96.3	7.7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	95.6	3.5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	99.6	2.5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	108.8	2.0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	100.6	5.6
1,2,3,7,8,9-HxCDD	91.6	5.3
1,2,3,7,8,9-HxCDF	103.0	1.4
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	105.3	3.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	96.8	7.4
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	103.3	4.1
OCDD	101.7	5.7
OCDF	105.3	9.2
PCB-81	110.1	3.0
PCB-77	114.5	1.0
PCB-123	107.3	3.4
PCB-118	111.1	1.9
PCB-114	116.2	2.6
PCB-105	113.0	3.5
PCB-126	106.0	2.8
PCB-167	110.2	1.8
PCB-156	104.3	7.6
PCB-157	111.5	0.9
PCB-169	110.8	2.8
PCB-189	107.9	4.0

3 结论

本文对采用 GC-MS/MS 法测定鱼肉样品中 PCDD/Fs 和 DL-PCBs 的测定步骤进行了方法优化和探讨,给前处理及仪器方法提供了更为详细的解说。试验结果表明,方法回收率和精密度、各化合物的方法检出限等都符合国家标准要求,方法具有普适性,为保障食品安全提供了很好的技术支持。

参 考 文 献

- [1] 廖涛,熊光权,林若泰,等.食品中二噁英类化合物的污染与分析[J].食品与机械,2008,24(4):153-157,165.
LIAO T, XIONG G Q, LIN R T, et al. Pollution and analysis of dioxin like compounds in food[J]. Food and Machinery, 2008, 24(4): 153-157, 165.
- [2] 张昀,金成龙,周世伟.食品中二噁英化合物国际比对结果分析[J].环境与职业医学,2007,24(4):440-442.
ZHANG Y, JIN C L, ZHOU S W. A discussion and analysis in terlaboratory comparison of detecting dioxin-like Compounds in food[J]. J Environ Occup Med, 2007, 24(4): 440-442.
- [3] SHUAI S, RONG C A, JING J A, et al. Accumulation characteristics and estimated dietary intakes of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated

- biphenyls in plant-origin foodstuffs from Chinese markets[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775, 145830.
- [4] 饶钦雄, 张其才, 刘星, 等. SPE 柱法测定畜产品中 29 种二噁英及其类似物[J]. *上海农业学报*, 2020, 36(4): 103-107.
- RAO Q X, ZHANG Q C, LIU X, et al. SPE method for the determination of 29 dioxins and dioxin-like polychlorinated biphenyls in livestock products[J]. *Acta Agriculturae Shanghai*, 2020, 36(4): 103-107.
- [5] 刘敬先, 李廷, 徐丽佳, 等. 浅谈“二噁英”[J]. *黑龙江医药科学*. 2011, 34(3): 47-48.
- LIU J X, LI T, XU L J, et al. Talking about dioxin[J]. *Hei Long Jiang Medicine and pharmacy*, 2011, 34(3): 47-48.
- [6] CAO Y P, JIANG D F, LI F H, et al. Dioxin-like polychlorinated biphenyls in marine fish from Shandong, China, and human dietary exposure[J]. *Food Additives & Contaminants Part B*, 2018, 11(3): 229-236.
- [7] 刘源, 孟文莹, 林晓仕, 等. 同位素稀释-高分辨气相色谱/质谱联用法测定生活饮用水中二噁英类化合物[J]. *华南预防医学*, 2021, 47(6): 824-827.
- LIU Y, MENG W Y, LIN X S, et al. Determination of dioxins in drinking water by isotope dilution high resolution gas chromatography/mass spectrometry[J]. *South China J Prev Med*, 2021, 47(6): 824-827.
- [8] CORTÉS S. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans (PCDD/Fs) and dioxin-like polychlorinated biphenyls (DL-PCBs) in human breast milk in Chile: A pilot study[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(9): 4825.
- [9] HOULIHAN M, WEMKEN N, KEOGH M, et al. Concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in human milk from Ireland: temporal trends and implications for nursing infant exposure[J]. *Journal of Environmental Exposure Assessment*, 2021, 1(1): 2.
- [10] Commission Regulation (EC). Setting maximum levels for certain contaminants in food stuffs; No 1881/2006[S]. 2006-12-19.
- [11] 吴广枫, 孙晨星, 石英. 食品中二噁英检测方法的
- 研究进展[J]. *食品科技*, 2007, 193(11): 23-28.
- WU G F, SUN C X, SHI Y. Review on the analysis of dioxins in food[J]. *Food Science and Technology*, 2007, 193(11): 23-28.
- [12] 韩见龙, 铁晓威, 沈海涛, 等. 二噁英及其类似物检测技术进展[J]. *浙江预防医学*, 2005, 17(11): 55-56.
- HAN J L, TIE X W, SHEN H T, et al. Progress in detection technology of dioxins and their analogues[J]. *Zhejiang Prev Med*, 2005, 17(11): 55-56.
- [13] 郑明辉, 李平, 张兵. 同位素稀释气相色谱与质谱联用测定 2,4-D 中二噁英毒性同类物[J]. *环境化学*, 2001(4): 405-406.
- ZHENG M H, LI P, ZHANG B. Determination of dioxin toxic congeners in 2,4-D by isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2001(4): 405-406.
- [14] 杜兵, 刘爱民, 黄业茹. 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法测定土壤样品中二噁英类化合物的等价毒性当量不确定度的评定[J]. *色谱*, 2014, 32(9): 967-970.
- DU B, LIU A M, HUANG Y R. Uncertainty evaluation of the determination of toxic equivalent quantity of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil by isotope dilution high resolution gas chromatography and high resolution mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(9): 967-970.
- [15] 刘迅, 王祎潇, 孙毅之, 等. 同位素稀释法测定饲料用维生素 E 中二噁英的不确定度评定[J]. *饲料研究*, 2015(1): 58-64.
- LIU X, WANG W X, SUN Y Z, et al. Evaluation of uncertainty in the determination of dioxins in feed vitamin E by isotope dilution method[J]. *Feed Research*, 2015(1): 58-64.
- [16] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定: GB 5009.205-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- National Health and Family Planning Commission. National food safety standard-Determination of toxic equivalent of dioxins and their analogues in food: GB 5009.205-2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2013.
- [17] Commission Regulation (EC). Laying down methods of sampling and analysis for the control of levels of

- dioxins, dioxin-like PCBs and non-dioxin-like PCBs in certain foodstuffs; 2017/64[S]. 2017-4-5.
- [18] GUIDOTTI M, PROTANO C, DOMINICI C, et al. Determination of selected polychlorinated dibenzo-p-dioxins/furans in marine sediments by the application of gas-chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2013, 90(5): 525-530.
- [19] KWON Y S, CHOI S G, LEE S M, et al. Gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry analysis of dioxins in soil[J]. *Acta Chromatographica*, 2019, 31(3): 1-6.
- [20] 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 X, 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.
- [21] WANG P, SUN H Z, ZHANG Q H, et al. Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in foodstuffs and animal feed using a triple quadrupole GCMS-TQ8040 system with smart MRM transforms laboratory analysis[J/OL]. Shimadzu Technical Report, C146-E299: 1-8. (2015-12-01)[2022-03-01]. https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/technical/technical_reports/10066/jpo216003.pdf.
- [22] PALMIOTTO M, COLOMBO A, DAVOLI E. Chapter 19-A GC/MS-MS versus GC/HRMS dioxin analysis comparison. Some critical considerations for low-level environmental samples[J]. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 2013, 61: 455-469.
- [23] SUN H. 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.
- [24] WU J J, ZHANG B, DONG S J, et al. Determination of ultratrace polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(9): 1297-1301.
- [25] 孙慧中, 王璞, 田菲菲, 等. 气相色谱/三重四极杆质谱法应用于牛肉中二噁英(PCDD/Fs)的检测[C]//第三届全国质谱分析学术报告会论文: 2017年卷.
- SUN H Z, WANG P, TIAN F F, et al. Determination of dioxins (PCDD/Fs) in beef by gas chromatography/triple quadrupole mass spectrometry [C]. The third National Symposium on mass spectrometry: 2017.
- [26] 李婷, 寇向龙, 李金娟, 等. 二噁英类化学污染物的污染现状及检测技术研究进展[J]. *南方农业*, 2020, 14(33): 185-186, 202.
- LI T, KOU X L, LI J J, et al. Pollution status and detection technology of dioxin like chemical pollutants[J]. *South China Agriculture*, 2020, 14(33): 185-186, 202.
- [27] 林元杰, 乐孙阳, 冯超, 等. 基于串联SPE净化和GC-HRMS技术测定母乳中溴代二噁英/呋喃[J]. *环境与职业医学*, 2019, 36(6): 589-594.
- LIN Y J, LE S Y, FENG C, et al. Determination of polybrominated dibenzo-p-dioxin/furans in human milk using tandem SPE purification and GC-HRMS[J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2019, 36(6): 589-594.
- [28] 黄秋研, 邱启东, 蔡艳, 等. 高分辨气相色谱-高分辨质谱法同时测定生活用纸制品中的二噁英及其类似物的含量[J]. *造纸科学与技术*, 2020, 39(2): 1-7.
- HUANG Q Y, QIU Q D, QI Y, et al. Determination of dioxin and its analogues in paper products by HRGC-HRMS[J]. *Paper Science & Technology*, 2020, 39(2): 1-7.
- [29] 王红, 沈伟健, 陈国强, 等. 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨磁质谱法测定大闸蟹中二噁英及其类似物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(10): 4142-4149.
- WANG H, SHEN W J, CHEN G Q, et al. Determination of dioxins and their analogues in hairy crabs by isotope dilution high resolution gas chromatography and high resolution mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(10): 4142-4149.
- [30] 徐超, 沈玥, 谢新华, 等. 大闸蟹中二噁英类化合物的检测技术研究 [C]//第二届国际食品安全与营养健康高峰论坛: 2020.
- XU C, SHEN Y, XIE X H, et al. Study on detection technology of dioxin like compounds in hairy crab[C]. The second international food safety and Nutrition Health Summit Forum: 2020.

Determination of PCDD/Fs and Dioxin-like PCBs in Fish Based on GC-MS/MS

Lu Jing¹, Shen Tiantian¹, Jiao Yanna¹, Cui Fengyun², Zhu Shaohua¹, Cheng Jing¹, Yi Xi¹, Fu Shanliang^{1*}

(¹Technology Center of Changsha Customs, Hunan Key Laboratory of Food Safety Science & Technology, Changsha 410004

²Science and Technology Research Center of China Customs, Beijing 100026)

Abstract Based on GC-MS/MS, a stable isotope dilution method was established for the determination of dioxins and dioxin like polychlorinated biphenyls in fish. The sample was extracted by rapid solvent extractor for 3 times, and the fat was removed by acidified silica gel. Then, after purification by multi-layer silica gel column, alkaline alumina column and activated carbon column, the elution samples containing PCDD/Fs and DL-PCBs were collected respectively. Finally, it is concentrated and redissolved for GC-MS/MS determination. In this experiment, the extraction, purification and determination steps of samples were optimized and discussed. The results show that in the purification step, PCDD/Fs and DL-PCBs are greatly affected by the volume of washing liquid and collection step. PCDD/Fs and DL-PCBs are collected separately. Firstly, the collection solution of PCDD/Fs was measured, and then it was combined with the collection solution of DL-PCBs to complete the determination of DL-PCBs, thereby accurately quantifying DL-PCBs. When the fish was detected, the internal standard recoveries of PCDD/Fs and DL-PCBs were 63.3%–106.8% and RSD was 0.4%–9.6%; The recovery rate of the target substance is 93.6%–114.5%, and the RSD is 0.9%–9.2%, which meets the relevant requirements of the national standard of GB 5009.205. It is suitable for the determination of PCDD/Fs and DL-PCBs in actual fish samples.

Keywords GC-MS/MS; PCDD/Fs; dioxin-like PCBs; fish