

吹扫捕集-气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定 水产品中苯系物残留

余颖*

(福建省水产研究所, 厦门 361013)

摘要: 目的 建立一种适用于水产品中7种苯系物残留检测的吹扫捕集-气相色谱-三重四极杆串联质谱法。
方法 样品采用吹扫捕集技术, 在25 °C的吹扫温度下以40 mL/min的吹扫流速将目标物富集后导入HP-INNOWax (30 m×250 μm, 0.25 μm)极性毛细管色谱柱进行分离, 气相色谱-串联质谱的多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式测定, 通过将待测目标物保留时间及特征离子与标准质谱图相比较进行定性, 采用氟苯作为内标进行定量。**结果** 7种苯系物的响应值与其质量浓度在0.5~50.0 ng/mL范围内的线性关系良好, 相关系数均大于0.9954; 在2.0~40.0 μg/kg添加浓度下, 鲈鱼、对虾和牡蛎样品的日内和日间加标回收实验平均回收率为73.9%~103.0%, 相对标准偏差为2.26%~11.60%; 检出限为1.0 μg/kg, 定量限为2.0 μg/kg。
结论 该方法灵敏度高、稳定性好, 适用于水产品中7种苯系物残留的检测。
关键词: 吹扫捕集; 气相色谱-三重四极杆串联质谱法; 水产品; 苯系物

Determination of benzeneseries residues in aquatic products by purge-and-trap and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

YU Ying*

(Fisheries Research Institute of Fujian Province, Xiamen 361013, China)

ABSTRACT: Objective To establish a suitable method for the detection of 7 kinds of benzene series residues in aquatic products by purge-and-trap and gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. **Methods** The purge and trap technology was adopted for the samples, the target substance was enriched at the purge temperature of 25 °C and the purge flow rate of 40 mL/min before being introduced into an HP-INNOWax (30 m×250 μm, 0.25 μm) polar capillary column for separation, multiple reaction monitoring (MRM) mode of gas chromatography-tandem mass spectrometry was used for determination, the retention time and characteristic ions of the target substance to be tested were compared with the standard mass spectrum for qualitative analysis, and fluorobenzene was used as the internal standard for quantitative analysis. **Results** The linear relationships between the response values of the 7 kinds of benzene series compounds and their mass concentrations in the range of 0.5–50.0 ng/mL were good, and the correlation coefficients were all greater than 0.9954; at the concentration of 2.0–40.0 μg/kg, the average

基金项目: 福建省省属公益类科研院所基本科研专项(2018R1003-5)

Fund: Supported by the Basic Scientific Research Special Project of Public Welfare Research Institutes of Fujian Province (2018R1003-5)

*通信作者: 余颖, 硕士, 工程师, 主要研究方向为水产品质量安全检测。E-mail: yuying504@163.com

*Corresponding author: YU Ying, Master, Engineer, Fisheries Research Institute of Fujian Province, Xiamen 361013, China. E-mail: yuying504@163.com

recoveries of weever, prawn and oyster samples spiked in the daytime and in the daytime were 73.9%–103.0%, and the relative standard deviations were 2.26%–11.60%. The limit of detection was 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and the limit of quantitation was 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. **Conclusion** This method has high sensitivity and good stability, and is suitable for the determination of 7 kinds of benzene series residues in aquatic products.

KEY WORDS: purge-and-trap; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; aquatic products; benzene series

0 引言

苯系物(benzene series, BTEX)因其在环境中分布广、对生态系统和人类健康威胁较大而受到人们广泛关注。苯系物的生物毒性较强^[1-2], 不仅具有神经毒性和致畸作用, 对肝脏、肾脏等也会造成损害, 更是被世界卫生组织国际癌症研究机构列为一级致癌物^[3-4]。《欧盟水框架指令》已将其列入环境优先污染物名单^[5]。我国 GB 8978—1996《污水综合排放标准》、GB 3838—2002《地表水环境质量标准》和 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》也都把苯系物列在污染参数和环境监测的项目中。近年来由于沿海工业和海洋经济的快速发展, 海洋污染日趋严重, 苯系物对环境造成的风险不容忽视。

目前, 国内外对苯系物残留的检测多是针对空气^[6]、水^[7-8]、饮料^[9]、土壤^[10]等较简单的基质, 水产品中的苯系物检测方法研究鲜有报道。周秀锦等^[11]采用顶空进样, 外标法定量结合气相色谱-三重四极杆串联质谱法(gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, GC-QQQ-MS/MS)分析的方法, 应用于海产品中 7 种苯系物(苯、甲苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、氯苯及 *a*-甲基苯乙烯)的检测。邓巧巧^[12]建立了鱼肉中 7 种苯系物(苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯及苯乙烯)的双水相萃取结合气相色谱-质谱联用法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)的检测方法, 该方法采用外标法定量, 单四极杆质谱分析。样品预处理是苯系物残留检测的关键步骤, 常用的苯系物检测预处理技术主要有顶空^[10]、吹扫捕集^[13]、固相微萃取^[14-15]、液相微萃取^[16]、乳化液-液微萃取^[17]和双水相萃取^[12]等。常用的苯系物仪器分析方法主要包括气相色谱法^[6-10]、气相色谱-质谱联用法^[13-14, 18-21]、气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)^[11, 22-23]、高效液相色谱法^[24]等。而目前应用较多的是单四极杆 GC-MS^[13-14, 18-21], 气相色谱-三重四极杆串联质谱法在苯系物检测中的应用较少见报道^[11, 22-23]。GC-QQQ-MS/MS 的多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)模式能同时满足目标物的选择性和高灵敏度要求, 是复杂基质中有机污染物痕量残留检测技术的发展趋势。吹扫捕集技术是一种动态顶空浓缩法, 相对于静态顶空具有更高的灵敏度, 也比传统的水产品前处理方法更简便易操作, 不易引入杂质, 且内标定量法相较于外

标定量法, 其检测结果更具稳定性。因此, 本研究采用吹扫捕集-气相色谱-三重四极杆串联质谱及内标定量法, 建立水产品(鱼类、甲壳类、贝类)中苯系物 7 种组分(苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯及苯乙烯)残留量的测定方法, 为开发出适用于复杂基质中苯系物残留的检测方法奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

甲醇(色谱纯, 美国 Sigma 公司); 7 种苯系物混合标准品(苯、甲苯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、苯乙烯)(80.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 环境保护部标准样品研究所); 氟苯标准品(200 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 美国 AccuStandard 公司)。

1.2 仪器与设备

Atomx(2010)吹扫捕集装置(美国 Tekmar 公司); 7890B-7010 气相色谱-三重四极杆串联质谱仪(美国 Agilent 公司); Milli-Q Intengral 超纯水组合系统(美国 Millipore 公司); IKAMS3 旋涡振荡器(德国 IKA 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理方法

将采集自福建闽南沿海养殖区域的鱼类、甲壳类、贝类等水产品取可食部分, 充分均质混匀, 置于密闭封口袋中于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下冷冻保存备用。

称取 5.00 g 样品(精确至 0.01 g)置于样品瓶中, 加入氟苯内标溶液(1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 250 μL 。由自动吹扫捕集装置向样品瓶中加入 10 mL 纯水, 加热到设定的吹扫温度, 并不断搅拌; 按照设定的吹扫流量对样品进行吹扫, 把样品中的苯系物导入吹扫捕集装置, 吹扫捕集装置通过吸附-解吸的过程把富集的苯系物导入气相色谱-三重四极杆质谱联用仪进行分析。

1.3.2 分析条件

(1)吹扫捕集条件

吹扫温度: 25 $^{\circ}\text{C}$; 吹扫流速: 40 mL/min; 吹扫时间: 14 min; 解吸温度: 210 $^{\circ}\text{C}$; 解吸时间: 1 min; 烘烤温度: 270 $^{\circ}\text{C}$; 烘烤时间: 2 min。

(2)色谱及质谱条件

仪器的色谱及质谱条件参照本研究的前期实验^[25], 7 种苯系物及内标物氟苯的定性和定量离子见表 1。

1.3.3 数据处理

采用安捷伦 Mass Hunter 软件对数据进行采集, Qualitative Analysis 软件进行定性分析, Quantitative Analysis 软件进行定量分析。所有统计学数据均由 Excel 2007 计算并绘图。

2 结果与分析

2.1 色谱条件优化

色谱条件的优化应考虑各目标峰的分离效果、分析灵敏度、分析时间、稳定性等因素, 还应兼顾目标物与可能存在的干扰峰完全分开。已报道的苯系物气相色谱分析方法中, 色谱柱通常采用弱极性的 DB-5 或 HP-5、中等极性的 DB-624 及较强极性的 PEG-20M 或 HP-INNOWax。本研究比较了 7 种苯系物在 DB-5MS 和 HP-INNOWax 这两种色谱柱上的响应值及分离效果。结果表明, 间二甲苯与对二甲苯在 DB-5MS 色谱柱上完全无法分离, 且二者的特征离子相同, 通过保留时间及特征离子均无法对其分别进行定性定量分析。但采用极性较强的 HP-INNOWax 色谱柱, 间二甲苯与对二甲苯可完全分离, 以实现对这二者分别进行定量计算, 且能获得较高的响应值, 且其他 5 种苯系物在 HP-INNOWax 色谱柱上均能

完全分离, 响应值较好(见图 1)。本研究中的 7 种苯系物均属于沸点低于 200 °C 的挥发性有机物, 其中间二甲苯、对二甲苯和邻二甲苯为同分异构体, 极性相似, 且这 3 种同分异构体及乙苯的特征离子均相同, 保留时间接近。为了使这 4 种目标物能够更好地分离, 除了选择合适的色谱柱, 还需对升温程序进行优化。由于本研究的目标物沸点都较低, 因此升温程序的初始温度设定为 45 °C, 保持 2 min, 然后以 5 °C/min 升到 120 °C, 可以确保 7 种苯系物的完全分离。

2.2 质谱分析条件优化

近年来, 随着气相色谱-三重四极杆串联质谱仪的广泛应用, MRM 模式由于其具有较高的特异性通常作为最终的目标化合物分析工具。MRM 模式能更有效地减少基质的背景, 较大程度上避免对定性的干扰。但在已报道的苯系物残留检测方法的研究中, 较少见对 MRM 模式的应用。因此, 本研究的前期实验对仪器分析方法的 MRM 模式进行了开发, 分别对苯系物的特征产物离子及碰撞能量进行了优化^[25]。优化得到的 7 种苯系物及内标氟苯的质谱参数见表 1, 按已优化的 1.3.2 分析条件所得到的苯系物混合标准溶液(10.0 ng/mL)色谱图如图 1 所示, 各目标物峰型尖锐对称, 灵敏度高。

表 1 苯系物的特征离子
Table 1 Characteristic ions of BTEX

化合物	保留时间/min	定性离子(m/z)			定量离子(m/z)		
		前级离子(m/z)	产物离子(m/z)	碰撞能量/eV	前级离子(m/z)	产物离子(m/z)	碰撞能量/eV
苯	4.635	77	51	15	78	52	20
氟苯	5.459	95	75	15	96	70	20
甲苯	6.468	92	91	15	91	65	15
乙苯	8.450	106	91	15	91	65	20
对二甲苯	8.637	106	91	15	91	65	20
间二甲苯	8.798	106	91	15	91	65	20
邻二甲苯	9.914	106	91	15	91	65	15
苯乙烯	11.855	103	77	15	104	78	15

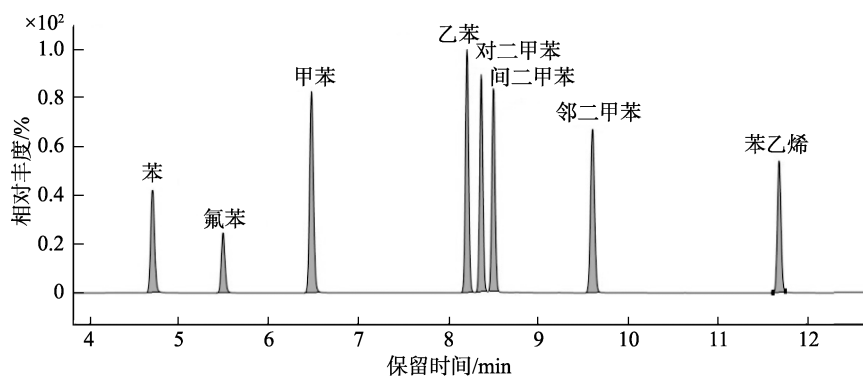


图 1 苯系物混合标准溶液色谱图(10.0 ng/mL)

Fig.1 Chromatogram of standard solution of BTEX (10.0 ng/mL)

2.3 吹扫捕集条件的优化

2.3.1 吹扫温度的选择

吹扫温度是影响吹扫效率的一个因素, 温度升高可提高吹扫效率。本研究考察了吹扫温度分别为 20、25、30、35、40 °C 时苯系物的吹扫效率, 结果见图 2。随着吹扫温度的升高, 7 种苯系物及内标氟苯的响应值也相应增强, 到 25 °C 时达到最大值, 但之后温度再升高, 响应值反而呈下降趋势。温度升高提高吹扫效率的同时也会使进入捕集阱的水分增加, 从而影响捕集阱的解吸效率及使用寿命, 因此本研究确定吹扫温度为 25 °C。

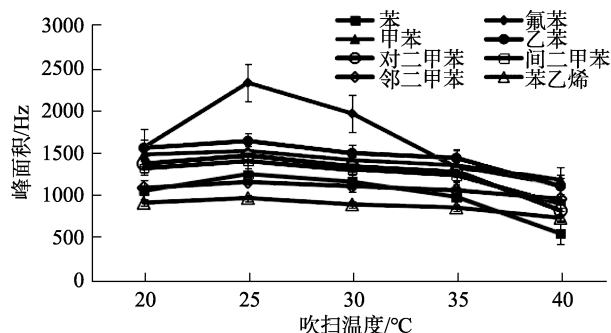


图 2 吹扫温度对苯系物响应值的影响(n=3)

Fig.2 Effects of purge temperature on response value of BTEX (n=3)

2.3.2 吹扫时间的选择

增加吹扫气体积能够有效地提高吹扫效率。改变吹扫气体积可通过改变吹扫气流速及吹扫时间来实现。本研究测定了在吹扫流速为 40 mL/min 时, 吹扫时间分别为 5、8、11、14、17 min 对苯系物响应值的影响, 结果如图 3 所示。随着吹扫时间的延长苯系物的峰面积也逐渐增大, 在 14 min 后大部分目标物峰面积的增大趋于平缓, 氟苯及苯乙烯的峰面积开始下降, 因此本研究选择吹扫时间为 14 min, 即可得到较好的响应值又缩短了分析时间。

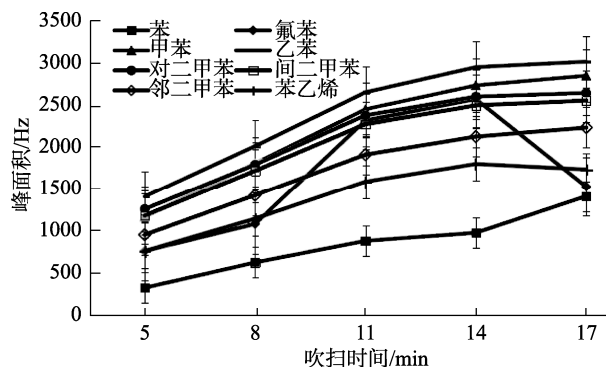


图 3 吹扫时间对苯系物响应值的影响(n=3)

Fig.3 Effects of purge time on response value of BTEX (n=3)

2.3.3 吹扫流速的选择

吹扫气体积还与吹扫流速有关。在确定吹扫时间为

14 min 后, 设定吹扫流速分别为 20、30、40、50、60 mL/min, 考察苯系物响应值的变化, 结果如图 4 所示。目标物峰面积随着吹扫流速的增大而增大, 到 40 mL/min 时达到最大值; 吹扫流速继续增大, 目标物响应值反而下降。这是由于苯系物都是易挥发性有机物, 吹扫流速太大容易造成挥发性化合物的损失。因此, 本研究确定吹扫流速为 40 mL/min。

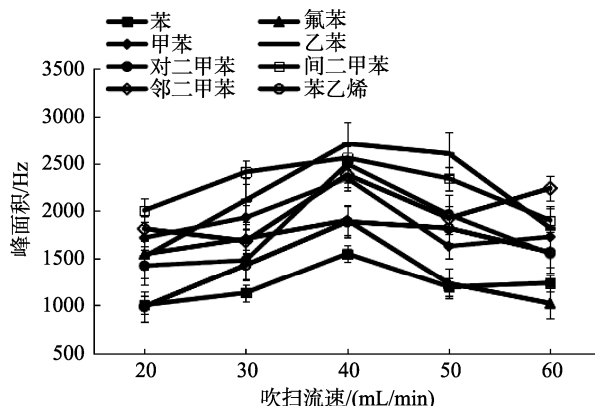


图 4 吹扫流速对苯系物响应值的影响(n=3)

Fig.4 Effects of purge flow rate on response value of BTEX (n=3)

2.3.4 解吸温度的选择

样品中的目标物被惰性气体吹扫出来后随载气进入捕集阱被吸附, 对捕集阱进行加热可使目标物解吸出来, 因此解吸温度的选择对目标物的响应值有重要的影响, 较高的解吸温度可以使挥发性目标物更充分地解吸出来。本研究考察了温度分别为 190、210、230、250、270 °C 时苯系物的解吸效率, 结果见图 5。解吸温度从 190 °C 上升到 210 °C 时, 目标物峰面积的增加比较明显, 到 210 °C 后峰面积稍有下降, 若温度过高会造成捕集阱中吸附剂的分解, 因此本研究选择 210 °C 作为解吸温度。

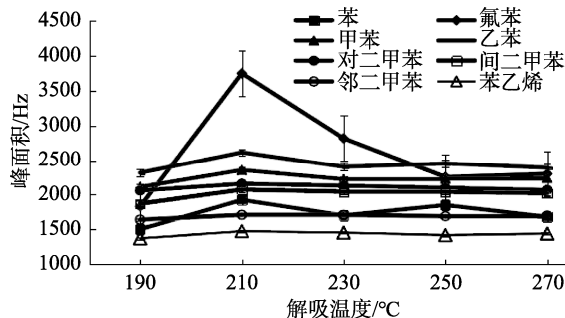


图 5 解吸温度对苯系物响应值的影响(n=3)

Fig.5 Effects of desorption temperature on response value of BTEX (n=3)

2.3.5 解吸时间的选择

解吸时间也是影响解吸效率的一个重要因素。本研究考察了解吸时间分别为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 min 时的解吸效率, 结果如图 6 所示。解吸时间为 1 min 时目标物

的峰面积最大,随着时间的延长峰面积呈下降趋势,这可能是由于在 210 °C 较高温度下,太长时间的解吸易造成低沸点目标物的损失。解吸时间太短,目标物无法完全解吸出来,回收率差;解吸时间太长也会将捕集阱中吸附的水分带到气相色谱中,造成色谱柱的损坏。因此,本研究确定的解吸时间为 1 min。

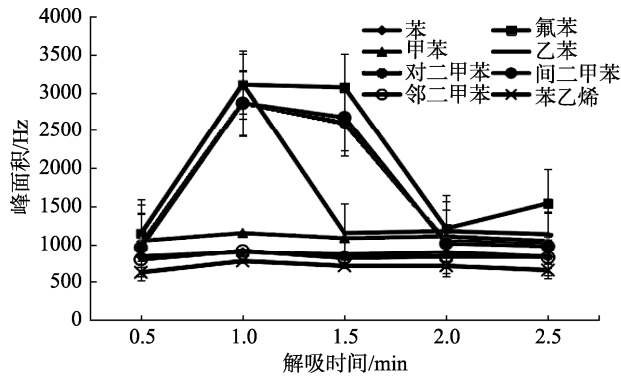


图 6 解吸时间对苯系物响应值的影响($n=3$)

Fig.6 Effects of desorption time on response value of BTEX ($n=3$)

按优化后的吹扫捕集条件对鲈鱼的加标样品(添加浓度为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和空白样品分析所得的色谱图见图 7。结果

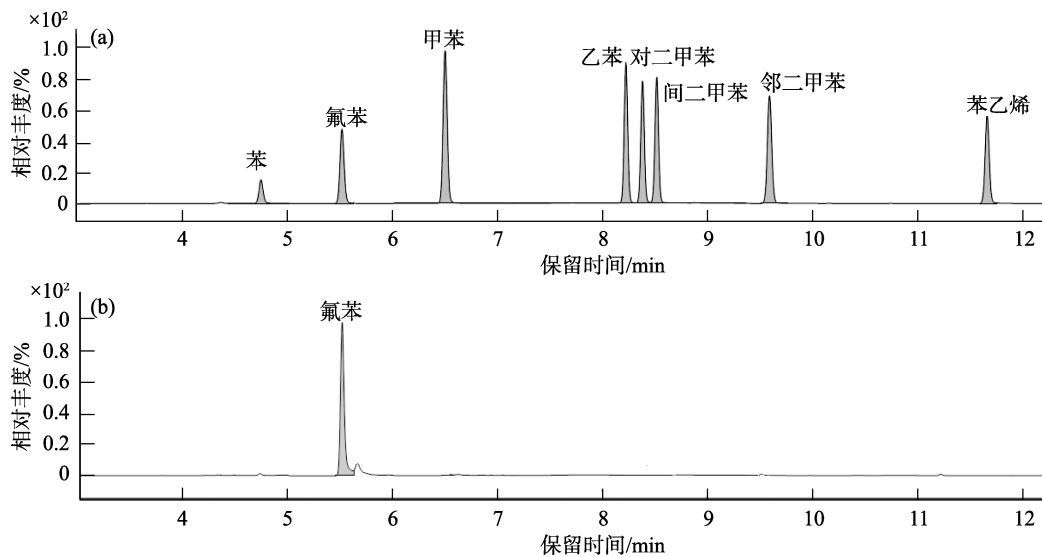


图 7 鲈鱼加标样品(a)(添加量 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和空白样品(b)色谱图

Fig.7 Chromatograms of weever blank sample added with BTEX (a) and blank sample (b)

表 2 7 种苯系物的线性回归方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection, limits of quantitation of BTEX

化合物	线性方程	相关系数	检出限/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	最低定量限/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$
苯	$Y=0.002221X-0.006907$	0.9979	1.0	2.0
甲苯	$Y=0.018316X-0.110070$	0.9992	1.0	2.0
乙苯	$Y=0.027200X-0.476019$	0.9954	1.0	2.0

表明,目标物的响应值较高且基质背景低杂质干扰少,可见吹扫捕集能够使样品中的目标物得到有效富集,且由于吹扫捕集是通过吸附挥发性目标物并将其解吸进入气相色谱-质谱仪,不易引入杂质,因此能降低基质的背景和干扰,较大程度地避免了色谱柱和离子源的污染,提高了方法灵敏度,有利于目标物更准确地定性定量。

2.4 方法学考察

2.4.1 线性范围、检出限与定量限

将 7 种苯系物标准储备液和内标氟苯储备液用纯水配制成质量浓度分别为 0.5、2.5、10.0、25.0、50.0 ng/mL 及含内标氟苯质量浓度为 25.0 ng/mL 的系列标准混合溶液,用气相色谱-串联质谱进行分析,内标法定量,以标准溶液质量浓度为横坐标(X , ng/mL),以标准溶液与内标物的响应值之比为纵坐标(Y),绘制标准曲线,并计算相关系数。方法检出限的确定是在实际样品加标回收实验中信噪比 $S/N \geq 3$ 时计算所对应的浓度值;定量限的确定是计算信噪比 $S/N \geq 10$ 时所对应的浓度值。各组分的线性方程、相关系数、检出限和最低定量限见表 2,7 种苯系物在 0.5~50.0 ng/mL 浓度范围内呈良好的线性关系,相关系数均大于 0.9954,检出限为 1.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,定量限为 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$,表明方法灵敏度较高。

表 2(续)

化合物	线性方程	相关系数	检出限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	最低定量限/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
对二甲苯	$Y=0.028663X-0.490087$	0.9957	1.0	2.0
间二甲苯	$Y=0.027358X-0.471196$	0.9956	1.0	2.0
邻二甲苯	$Y=0.018712X-0.173315$	0.9965	1.0	2.0
苯乙烯	$Y=0.014831X-0.134364$	0.9967	1.0	2.0

2.4.2 方法的准确度与精密度

按 1.3.1 所述方法, 分别在鲈鱼、对虾及牡蛎空白样品中添加 3 种不同质量浓度的苯系物混合标准溶液进行日内加标回收实验, 添加浓度分别为 2.0(定量限)、20.0、40.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 每个浓度进行 6 次重复实验, 并对这 3 个浓度水平进行了日间加标回收实验以验证方法的重现性。结果分别见表 3、4, 日内平均回收率在 80.9%~103.0%之间, 相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)为 2.26%~11.60%; 日间平均回收率在 73.9%~99.2%之间, 相对标准偏差为

2.54%~11.40%, 均符合水产品中药物残留检测技术要求。

2.5 实际样品检测

采用本研究建立的方法对福建闽南沿海养殖区域采集的 50 个水产样品进行了 7 种苯系物残留的实际检测。检测结果表明, 50 个样品中苯系物残留量范围为 $1.87 \times 10^{-4} \sim 1.35 \times 10^{-2} \text{ mg}/\text{kg}$, 部分养殖水产品已在一定程度上被苯系物污染, 其污染源有可能为沿海化工企业原料泄漏等工业污染造成的海洋环境污染^[26]。

表 3 加标样日内平均回收率和相对标准偏差(\bar{x} , $n=6$)
Table 3 Intraday average recoveries and relative standard deviations of the spiked samples (\bar{x} , $n=6$)

化合物	添加浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率/%			相对标准偏差/%		
		鲈鱼	对虾	牡蛎	鲈鱼	对虾	牡蛎
苯	2.0	90.6	83.8	94.2	7.82	6.09	4.48
	20.0	90.8	80.9	91.0	7.18	8.35	5.15
	40.0	81.8	81.3	83.6	8.18	8.86	4.16
甲苯	2.0	93.8	87.1	95.7	3.95	3.18	2.26
	20.0	94.5	85.4	94.7	11.40	10.10	6.34
	40.0	87.6	87.1	89.4	11.00	7.46	7.85
乙苯	2.0	90.2	83.4	92.9	9.02	6.25	7.39
	20.0	100.0	90.2	100.0	9.85	6.93	5.00
	40.0	89.1	88.6	90.9	11.60	10.90	6.58
对二甲苯	2.0	93.3	86.6	95.1	4.69	3.63	2.81
	20.0	100.0	87.1	98.9	9.59	9.09	7.14
	40.0	90.4	90.0	92.2	9.79	9.34	5.45
间二甲苯	2.0	88.5	81.7	91.2	7.03	3.53	4.33
	20.0	100.0	88.6	98.7	11.40	10.30	5.99
	40.0	92.9	92.4	94.7	6.63	9.16	3.20
邻二甲苯	2.0	91.5	84.7	93.4	7.73	6.06	4.59
	20.0	103.0	91.0	101.0	10.90	9.57	6.51
	40.0	91.8	91.3	93.6	7.95	7.04	3.98
苯乙烯	2.0	91.6	84.8	94.2	6.25	5.91	5.18
	20.0	94.5	84.6	94.7	10.30	8.38	2.89
	40.0	92.6	92.1	94.4	4.91	6.26	2.63

表 4 加标样日间平均回收率和相对标准偏差(\bar{x} , $n=6$)
Table 4 Day-to-day average recoveries and relative standard deviations of the spiked samples (\bar{x} , $n=6$)

化合物	添加浓度/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	平均回收率/%			相对标准偏差/%		
		鲈鱼	对虾	牡蛎	鲈鱼	对虾	牡蛎
苯	2.0	84.4	77.7	83.4	8.40	4.98	5.05
	20.0	83.1	81.6	90.0	7.84	8.27	5.21
	40.0	83.5	81.5	83.9	8.01	8.84	4.14
甲苯	2.0	87.6	79.3	85.0	4.23	3.49	2.54
	20.0	88.5	86.1	93.7	9.68	10.00	6.41
	40.0	89.4	87.3	89.8	10.80	7.45	7.82
乙苯	2.0	83.9	78.1	82.2	9.69	6.67	8.35
	20.0	92.4	90.9	99.2	10.70	6.87	5.05
	40.0	90.8	88.8	91.2	11.40	10.90	6.55
对二甲苯	2.0	87.1	78.8	84.4	5.03	3.99	3.17
	20.0	93.4	87.8	92.0	9.01	9.02	4.21
	40.0	92.2	90.1	92.6	9.61	9.32	5.43
间二甲苯	2.0	82.3	73.9	83.0	7.57	3.91	6.12
	20.0	88.3	89.3	97.6	7.20	10.20	6.06
	40.0	94.6	92.2	95.0	6.51	8.61	3.19
邻二甲苯	2.0	85.3	81.1	85.2	8.30	4.13	6.27
	20.0	91.5	91.6	94.2	7.61	9.50	4.32
	40.0	93.5	91.5	93.9	7.80	7.03	3.97
苯乙烯	2.0	85.4	78.7	86.5	6.70	4.41	8.15
	20.0	92.6	85.3	93.7	7.12	8.31	2.92
	40.0	94.3	92.3	94.7	4.82	6.25	2.62

3 结 论

本研究建立了适合于水产品中 7 种苯系物残留检测的吹扫捕集-气相色谱-三重四极杆串联质谱法。样品采用吹扫捕集技术富集目标物, 内标法定量, 一次性可同时检测 7 种苯系物残留。吹扫捕集前处理技术过程简便, 既能富集痕量目标物, 又不会将样品中的蛋白、脂肪等杂质带入仪器, 减少仪器污染。同时优化了色谱及质谱分析条件, 建立的分析方法稳定性好、灵敏度高, 精密度和准确度均符合药物残留检测技术要求, 可应用于水产品中苯系物残留的检测。

参考文献

- [1] AN YJ. Toxicity of benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene (BTEX) mixtures to *Sorghum bicolor* and *Cucumis sativus* [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2004, 72(5): 1006-1011.
- [2] 许翠娅, 杨芳, 罗冬莲, 等. 苯系物对皱纹盘鲍的急性毒性效应[J]. 渔业研究, 2018, 40(3): 169-176.

- XU CY, YANG F, LUO DL, *et al.* Acute toxic effects of oenene, toluene, o-xylene, m-xylene and p-xylene on *Halotis discus hannai* [J]. J Fisher Res, 2018, 40(3): 169-176.
- [3] 王丽, 黄德寅, 刘茂, 等. 蒙特卡洛模拟方法在苯致癌风险评估中的应用[J]. 安全与环境学报, 2011, 11(5): 231-235.
- WANG L, HUANG DY, LIU M, *et al.* Application of Monte-Carlo simulation method in risk assessment for benzene exposure [J]. J Saf Environ, 2011, 11(5): 231-235.
- [4] BIRD MG, GREIM H, SNYDER R, *et al.* International symposium: Recent advances in benzene toxicity [J]. Chem-Biol Interact, 2005, (153-154): 1-5.
- [5] 周林军, 张芹, 石利利. 欧盟优先水污染物与环境质量标准制定及其对我国的借鉴作用[J]. 环境监控与预警, 2019, 11(1): 1-9.
- ZHOU LJ, ZHANG Q, SHI LL. The formulation methods of priority water pollutants and environmental quality standards in the eu and their reference significance to China [J]. Environ Monit Forewarn, 2019, 11(1): 1-9.
- [6] 龙欢. 气相色谱法检测空气中苯系物方法研究[J]. 辽宁化工, 2015, 44(6): 754-756, 765.
- LONG H. Study on detection of benzenes in air by gas chromatography

- method [J]. Liaoning Chem Ind, 2015, 44(6): 754–756, 765.
- [7] 朱华婷, 王乐华. 饮用水中苯系物的自动顶空-毛细管柱气相色谱测定法[J]. 职业与健康, 2018, 34(18): 2519–2522.
ZHU HT, WANG LH. Determination of benzene series in drinking water by automatic headspace-capillary column gas chromatography [J]. Occup Health, 2018, 34(18): 2519–2522.
- [8] 王苗, 尹延震, 马晓, 等. 饮用水源水中痕量苯系物测定的自动顶空气相色谱法研究[J]. 环境科学导刊, 2019, 38(6): 82–86.
WANG M, YIN YZ, MA X, *et al.* Determination of trace benzene series (BTEX) in drinking water source by headspace gas chromatography [J]. Environ Sci Surv, 2019, 38(6): 82–86.
- [9] 陈艳彬, 铁军, 宋曦, 等. 果汁饮料中 6 种苯系物的顶空气相色谱分析[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(2): 66–69, 65.
CHEN YB, TIE J, SONG X, *et al.* Studies on determination methods of 6 kinds of benzene substances in fruit drinks by headspace gas chromatography [J]. Food Res Dev, 2014, 35(2): 66–69, 65.
- [10] 赵玉, 杨更亮, 曹伟敏, 等. 顶空-固相微萃取-毛细管气相色谱法检测土壤中的苯系物[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2008, 28(3): 276–281.
ZHAO Y, YANG GL, CAO WM, *et al.* Determination of benzenes in soil by head space-solid phase microextraction gas chromatography [J]. J Hebei Univ (Nat Sci Ed), 2008, 28(3): 276–281.
- [11] 周秀锦, 杨会成, 邵宏宏, 等. HS-GC-MS/MS 法检测海产品中的 7 种苯系物[J]. 分析试验室, 2019, 38(2): 141–146.
ZHOU XJ, YANG HC, SHAO HH, *et al.* Determination of 7 benzene series in seafood by headspace GC-MS/MS [J]. Chin J Anal Lab, 2019, 38(2): 141–146.
- [12] 邓巧巧. 水产品中有机污染物检测的前处理方法研究与应用[D]. 烟台: 烟台大学, 2014.
DENG QQ. Research and application of pretreatment method for organic pollutants testing in aquatic products samples [D]. Yantai: Yantai University, 2014.
- [13] 胡明友, 邵国健, 郭和光, 等. 吹扫捕集-GC-MS 测定水中的 26 种挥发性有机物[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 25(8): 1133–1135.
HU MY, SHAO GJ, GUO HG, *et al.* Determination of 26 kinds of volatile organic compounds in water with purging capture-GC-MS [J]. Chin J Health Lab Technol, 2015, 25(8): 1133–1135.
- [14] CEN JM, WEI SB, NAN HJ, *et al.* Incorporation of carbon nanotubes into graphene for highly efficient solid-phase microextraction of benzene homologues [J]. Microchemical J, 2018, 139: 203–209.
- [15] SHAHRAM VD, MAHBOUBEH M, ZARRIN E, *et al.* Determination of benzene, toluene, ethylbenzene, and p-xylene with headspace-hollow fiber solid-phase microextraction-gas chromatography in wastewater and *Buxus leaves*, employing a chemometric approach [J]. Chem Pap, 2021, 75: 4305–4316.
- [16] YANG QQ, GUO YG, WANG L, *et al.* Simultaneous determination of trace benzene and toluene in beverage by ultrasound-enhanced hollow-fiber liquid-phase microextraction coupled with GC [J]. Chromatographia, 2010, 72(11/12): 1157–1161.
- [17] 蓝路梅, 朱霞萍, 宋坤红. 超声辅助-乳化液液微萃取-气相色谱法测定水体中 7 种苯系物[J]. 中国测试, 2017, 43(2): 50–54.
LAN LM, ZHU XP, SONG KH. Ultrasound assisted-emulsification liquid microextraction-gas chromatography for determination of seven kinds of benzene series in water samples [J]. China Meas Test, 2017, 43(2): 50–54.
- [18] 吴金浩, 王召会, 王摆, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定海洋沉积物中的苯系物[J]. 色谱, 2013, 31(12): 1218–1223.
WU JH, WANG SH, WANG B, *et al.* Determination of benzene series in marine sediment by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chin J Chromatogr, 2013, 31(12): 1218–1223.
- [19] 王珊珊, 杜鹏飞, 杜欣蔚, 等. 农产品中 6 种有机溶剂残留的气相色谱-质谱检测方法[J]. 分析测试学报, 2015, 34(5): 588–594.
WANG SS, DU PF, DU XW, *et al.* Simultaneous determination of six pesticide adjuvant in agro-products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instrum Anal, 2015, 34(5): 588–594.
- [20] 周涛, 韩彬, 白红妍, 等. 顶空-固相微萃取/气相色谱-质谱联用法快速分析海水中 13 种苯系物[J]. 分析测试学报, 2014, 33(1): 1–6.
ZHOU T, HAN B, BAI HY, *et al.* Fast analysis of benzene series in seawater by headspace solid phase microextraction coupled with GC-MS [J]. J Instrum Anal, 2014, 33(1): 1–6.
- [21] VINCI RM, CANFYN M, DE MB, *et al.* Determination of benzene in different food matrices by distillation and isotope dilution HS-GC/MS [J]. Anal Chim Acta, 2010, 672(1-2): 124–129.
- [22] 孙晴, 段晋明, 李伟, 等. 吹扫捕集-气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定水中苯系物和有机含氧汽油添加剂[J]. 理化检验-化学分册, 2016, 52(5): 615–620.
SUN Q, DUAN JM, LI W, *et al.* Simultaneous determination of BTEX and gasoline oxygenates in water by P&T-GC-QqQ-MS/MS [J]. Phys Test Chem Anal Part B, 2016, 52(5): 615–620.
- [23] 常建军, 马若影, 逯刚, 等. 自动顶空-气相色谱-串联质谱法测定生乳中 8 种苯系物的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(24): 9207–9213.
CHANG JJ, MA RY, LU G, *et al.* Determination of eight benzene series in raw milk by automatic headspace gas chromatography mass spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(24): 9207–9213.
- [24] 万玲利, 郑丽辉, 潘绥, 等. 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱联用同时检测人体尿液中苯、甲苯和二甲苯的 6 种代谢产物[J]. 职业与健康, 2021, 37(8): 1033–1039, 1043.
WAN LL, ZHENG LH, PAN S, *et al.* Simultaneous determination of six metabolites of benzene, toluene and xylene in human urine by ultra-high performance liquid chromatography coupled to Q-exactive high resolution mass spectrometry [J]. Occup Health, 2021, 37(8): 1033–1039, 1043.
- [25] 余颖. 苯系物的气相色谱-串联质谱检测方法 MRM 模式的建立[J]. 渔业研究, 2021, 43(4): 376–383.
YU Y. The establishment of method for determination of BTEX by gas chromatography-tandem mass spectrometry multiple reaction monitoring [J]. J Fish Res, 2021, 43(4): 376–383.
- [26] 余文琴, 李根容, 童兰艳, 等. 食品中苯系物的成因及检测研究进展[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(9): 207–212.
YU WQ, LI GR, TONG LY, *et al.* Research progress in the formation and detection of benzene series in food [J]. Food Res Dev, 2020, 41(9): 207–212.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



余 颖, 硕士, 工程师, 主要研究方向
为水产品质量安全检测。

E-mail: yuying504@163.com