

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240313004

食品中多氯联苯检测技术研究进展

闫晓维^{1,2}, 姜 照¹, 徐进杰¹, 倪铁英^{3*}, 曹晓林^{2*}

(1. 烟台市疾病预防控制中心, 烟台 264003; 2. 烟台大学生命科学学院, 烟台 264005;
3. 烟台市 120 急救指挥中心, 烟台 264003)

摘 要: 多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是由一个或多个氯原子取代联苯分子中氢原子而形成的一类有机化合物的总称, 具有持久性、高富集性和生物毒性等特点。普通人群摄入 PCBs 的主要途径是通过食物摄入, 尤其是动物源性食品。PCBs 可能会对人类和动物神经发育、生殖、消化、免疫等系统造成不利影响, 对人类身体健康具有严重危害。本文对近 5 年食品中 PCBs 检测技术研究进行了综述, 系统梳理了样品前处理及各种测定技术的现状, 对这些方法的创新性、局限性等进行了总结, 并对食品中 PCBs 检测技术未来的发展进行了展望, 为进一步降低和控制食品中的 PCBs 含量提供参考。

关键词: 多氯联苯; 污染物; 检测技术; 前处理; 色谱法; 质谱法; 表面增强拉曼散射

Research on the detection technology of polychlorinated biphenyls in foods

YAN Xiao-Wei^{1,2}, JIANG Zhao¹, XU Jin-Jie¹, NI Tie-Ying^{3*}, CAO Xiao-Lin^{2*}

(1. Yantai Center for Disease Control and Prevention, Yantai 264003, China; 2. College of Life Sciences, Yantai University, Yantai 264005, China; 3. 120 Emergency Command Center of Yantai, Yantai 264003, China)

ABSTRACT: Polychlorinated biphenyls (PCBs) are a class of organic compounds formed by replacing hydrogen atoms in biphenyl molecules with one or more chlorine atoms, characterized by persistence, high enrichment and biological toxicity. The main way for the general population to consume PCBs is through food intake, especially animal derived foods. PCBs may adversely affect human and animal neurodevelopment, reproduction, digestion, immunity and other systems, posing a serious threat to human health. This article provided a review of the research on PCBs detection technology in food in the past 5 years, systematically reviewed the current status of sample pretreatment and various determination technologies, summarized the innovation and limitations of these methods, and looked forward to the future development of PCBs detection technology in food, providing a reference for further reducing and controlling the content of PCBs in food.

KEY WORDS: polychlorinated biphenyls; contaminants; detection technology; pre-processing; chromatography; mass spectrometry; surface enhanced Raman scattering

基金项目: 国家自然科学基金项目(32302216)、山东省高等学校青创科技支持计划项目(2023KJ241)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (32302216), and the Program for Scientific Research Innovation Team of Young Scholar in Colleges and Universities of Shandong Province (2023KJ241)

***通信作者:** 倪铁英, 研究员, 主要研究方向为公共卫生服务管理研究。E-mail: 359068289@qq.com

曹晓林, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品污染物检测技术。E-mail: aicaoxiaolin@126.com

***Corresponding author:** NI Tie-Ying, Professor, 120 Emergency Command Center of Yantai, No.17, Fu Hou Road, Laishan District, Yantai 264003, China. E-mail: 359068289@qq.com

CAO Xiao-Lin, Ph.D, Associate Professor, College of Life Sciences, Yantai University, No.30 Qingquan Road, Laishan District, Yantai 264005, China. E-mail: aicaoxiaolin@126.com

0 引言

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)是由一个或多个氯原子取代联苯分子中氢原子而形成的一类有机化合物的总称, 根据氯原子取代数和取代位置的不同共有 209 种同类物^[1]。根据 PCBs 的结构和毒理特征, 可以将其分为类二噁英多氯联苯(dioxin-like polychlorinated biphenyls, DL-PCBs)和非二噁英多氯联苯(non-dioxin-like polychlorinated biphenyls, NDL-PCBs)。DL-PCBs 又称为共平面多氯联苯, 其毒性高于同类 PCBs, 与二噁英相近^[2]。PCBs 具有持久性、高富集性和生物毒性等特点^[3-4], 易在脂肪组织中富集。20 世纪 50 年代以来, 世界各地都在大量生产 PCBs^[5], 我国从 1965 年开始生产, 1974 年根据国家相关规定, 不再制造含 PCBs 的电力电容器, 随后 PCBs 在我国全面停产^[6]。

普通人群摄入 PCBs 的主要途径是通过食物的摄入, 尤其是动物源性食品, 如乳制品和鱼类^[7]。PCBs 可以通过污染水、土壤、空气和其他类型的环境介质被海洋生物和作物吸收, 经过食物链的传递可在生物体内达到高度富集^[8]。PCBs 对人类和动物的毒性主要为免疫毒性、肝毒性、癌毒性和神经毒性^[9], 会引起皮肤痤疮和皮疹、鼻和肺部刺激、抑郁症、神经发育疾病、生殖系统疾病、肠胃疾病以及人体免疫抑制等多种疾病^[10], 此前在肉类、蛋类、奶类、鱼类、稻米、茶叶等食品中均有检出^[3,8,11]。

本文对近 5 年食品中 PCBs(含 DL-PCBs)检测技术研究进展进行综述, 为进一步降低和控制食品中 PCBs 含量提供参考。

1 PCBs 前处理方法

食品样品的前处理对于提高分析结果的准确性和可靠性具有重要意义, 其主要目的是消除由于食品样品基质成分复杂而产生的干扰, 进一步富集待测组分, 以提高测定的灵敏度, 并降低检出限。目前已经应用了多种萃取技术用于提取和纯化食品样品中 PCBs。而前处理方法的评判标准几乎都是相同的, 主要包括提取速度、操作复杂程度、灵敏度、安全性、重复性、回收率等。GB 5009.205—2024《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》中规定食品中 DL-PCBs 的提取方法为索氏提取、液液萃取和加速溶剂提取等; GB 5009.190—2014《食品安全国家标准 食品中指示性多氯联苯含量的测定》中规定食品中 PCBs 提取方法为索氏提取和振荡提取。这些方法对仪器要求较低, 且已比较成熟, 但是这些传统的萃取方法却具有有机溶剂用量大、提取时间长、操作烦琐、选择性差、效率低等缺点, 在近几年的研究中已被替代或进一步改良。

1.1 液相微萃取

液相微萃取(liquid phase micro extraction, LPME)是在传统的液液萃取原理的基础上发展而来的, 一种用体积极小(微升)的溶剂作为萃取相的技术。由于此过程中使用的有机溶剂体积极小, 所以相较于液液萃取, LPME 的安全性和环保性都有了较大的提升。近年来 LPME 已经衍生出分散液相微萃取、中空纤维液相微萃取等方法。

分散液相微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME)是 REZAEI 等人于 2006 年在 LPME 原理的基础上引入的, 该技术在分散溶剂的帮助下, 通过将与水不混溶的提取溶剂分散成细液滴, 实现分析物预浓缩^[12]。提取溶剂表面积的显著增加, 大大降低了提取时间(通常小于 1 min), 提高了目标分析物的提取效率和富集倍数^[13]。ZHANG 等^[14]开发了一种简单快速的基于离子液体(ionic liquid, IL)的 DLLME 方法, 并将其与顶空气相色谱相结合, 采用电子捕获和质谱法分析了牛奶和咖啡样品中痕量 PCBs 和丙烯酰胺。优化后的原位 DLLME 方法显示出良好的分析精度和线性, 与固相微萃取-气相色谱-质谱方法相比, 该方法具有简单易操作、省时等优点。此类技术未来将向拓宽分析物种类、实现自动化分析的方向发展。

中空纤维液相微萃取(hollow-fibre membrane liquid-phase microextraction, HF-LPME)是 1999 年由瑞典科学家 PEDERSEN-BJERGAARD 等首次提出的, 该技术以多孔的中空纤维作为萃取溶剂的载体, 样品基质中的大分子受纤维膜阻挡不与萃取溶剂接触, 既起到了过滤净化作用, 也提高了样品基质复杂性的耐受度。VILLEGAS-ÁLVAREZ 等^[15]首次将 HF-LPME 应用于人母乳中 PCBs 的检测。该方法利用 5 cm 长的中空纤维和甲苯作为萃取剂相, 在 40℃、30 min 和 600 r/min 的搅拌速度下获得了最佳结果, 具有良好的线性($R^2 > 0.96$), 检出限为 7~14 ng/L, 富集系数为 74~143。在此项技术中, 中空纤维膜的种类、操作参数和有机溶剂的选择是决定萃取效率的关键影响因素, 也是未来进一步改良的发展方向。

1.2 固相萃取

与液液萃取法相比, 固相萃取(solid phase extraction, SPE)具有耗时短、成本低、富集因子高等优点, 也是一种常用的样品预处理方法。在 SPE 过程中, 固体吸附剂可以吸附和富集溶液中待测物质, 很大程度上决定了分离和富集的效率。因此, 选择合适的吸附剂具有重要意义。

近几年报道了许多不同柱填料在 PCBs 预浓缩中的应用, 例如郑冰仪等^[16]采用硅胶固相萃取柱净化甘蔗样品基质, 利用正己烷溶液淋洗活化, 再加入正己烷和丙酮(体积比为 1:9)混合溶液洗脱。该方法在最佳试验条件下, 甘蔗中 7 种 PCBs 检出限为 0.09~0.28 $\mu\text{g/kg}$, 平均回收率为

72.80%~133.33%, 灵敏度和准确度较高。张竹青等^[17]采用 C₁₈ 柱作为固相萃取柱, 首先用正己烷、甲醇和水活化萃取柱, 利用氮吹吹干, 再用正己烷、丙酮混合溶液(体积比为 9:1)分 3 次洗脱。该方法下, 18 种 PCBs 检出限为 0.04~0.8 ng/L, 回收率为 71.9%~109%。ILKER 等^[18]将 0.2 g C₁₈、0.4 g N-丙基乙二胺和 0.2 g MgSO₄ 加入底部有玻璃棉的玻璃巴斯德移液管中制备了一种自制 SPE 萃取柱, 并将其应用于蜂胶中 7 种 PCBs 的提取中。在最佳实验条件下, 该方法检出限为 0.16~0.36 mg/kg, 回收率为 93.9%~106.8%。

碳基材料和硅基材料也是 SPE 中常用的经典吸附剂。活性炭纤维(active carbon fibers, ACFs)是一类很有前途的微孔材料, 其纳米结构、高孔隙率、高比表面积和窄孔径分布决定了其具有高吸附容量。MARINA 等^[19]利用 ACFs 作为 SPE 吸附剂检测了水样中 PCBs, 此法中用到的 ACFs 是从酚醛树脂中获得的, 其比表面积>2000 m²/g, 厚度为 1.5 mm, 该方法具有良好的再现性和精确性。硅基材料具有良好的稳定性和耐温性, 以及较高的表面积。BELENGUER-SAPIÑA 等^[20]通过环糊精硅烷化、改性、加入正硅酸四乙酯、研磨过筛等步骤制备了一种含有共价结合的 β -环糊精的杂化二氧化硅多孔材料作为 SPE 吸附剂, 该吸附剂允许以极微量水平测定 PCBs。该方法下, 6 种 PCBs 检出限为 0.2~1.7 ng/L。

其他新型纳米材料已陆续被用于 PCBs 的富集和检测中。例如 JIA 等^[21]首次研究了六方氮化硼纳米片(hexagonal boron nitride nanosheets, h-BNNSs)固相萃取污染物的能力, 采用 h-BNNS 作为填充柱, PCBs 通过 π - π 、疏水和静电相互作用吸附在 h-BNNSs 表面, 用二氯甲烷洗脱后, 利用多反应监测(multi reaction monitoring, MRM)模式下的气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)定量检测水样中的 PCBs。该方法在最佳条件下, 检出限为 0.24~0.50 ng/L, 在 2~1000 ng/L 浓度范围内线性良好, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)<12%。

人们还将 SPE 与其他萃取技术结合, 以达到更加灵敏、省时的目的。例如 XU 等^[22]采用固相萃取和悬浮固化分散液液微萃取(dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet, DLLME-SFO)相结合的方法对鱼类组织样品进行了预处理。悬浮固化技术通过选择易于固化、熔点高、密度较低的提取溶剂, 避免了使用有毒、易挥发的提取溶剂, 并可通过分散萃取离心收集。SPE 与 DLLME-SFO 两种方法的联用, 实现了 PCBs 和有机氯农药(organochlorine pesticides, OCPs)两种污染物的同时测定。在优化后的条件下, 11 种 OCPs 和 5 种 PCBs 在 3 个加标水平下的回收率为 70.1%~112.3%, 校准曲线在 1.56~312.5 μ g/L 范围内呈线性, 检出限为 0.372~1.12 μ g/kg。

SPE 作为一种经典的预浓缩技术已经被广泛应用于目标物的提取, 但是存在操作烦琐、选择性低等缺点。人们的研究热点在于 SPE 吸附剂的选择, 近几年也开发出许多新型 SPE 吸附剂, 如碳基材料、硅基材料、六方氮化硼纳米片等, 进一步开拓 SPE 吸附剂种类, 研发微型化、自动化和高通量系统是 SPE 技术未来的发展方向。

1.3 固相微萃取

固相微萃取(solid phase micro extraction SPME)是 PAWLISZYN 及其同事于 1990 年首创的, 集取样和预浓缩于一体的无溶剂、简单、方便、快速的一种微萃取方法。纤维涂层材料的性能是影响 SPME 效率的关键因素。许多市售 SPME 纤维由二氧化硅纤维和聚合物涂层组成, 虽然已在样品中痕量分析物的提取和测定中得到广泛应用, 但其仍然存在机械强度弱、稳定性低、选择性差等缺点。因此, 近几年 SPME 的研究热点在于开发新型的具有良好吸附性能的新材料作为 SPME 纤维涂层, 如金属有机框架(metal organic frameworks, MOFs)、新型掺杂碳纳米材料、新型介孔泡沫纤维等涂层, 以进一步提高浓缩效率。

基于 SPME 的 MOFs 已被用于样本预处理。例如 ZHANG 等^[23]制备了一系列 MOFs 涂层不锈钢纤维, 结合了不锈钢纤维和化学键合方法的优点, 可以显著提高机械性和化学稳定性, 延长使用寿命。还以 ZIF-90(Zn)涂层纤维为基体, 建立了一种利用 SPME-气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)检测痕量 PCBs 方法。在最优实验条件下, 在 0.01~600 ng/L 范围内线性良好, 检出限为 0.0013~0.053 ng/L。

新型掺杂碳纳米材料涂层也具有发展潜力。GUO 等^[24]研发了一种氮掺杂碳纳米管笼(nitrogen-doped carbon nanotube cages, N-CNTCs)作为 SPME 吸附剂。N-CNTCs 是通过热处理沸石咪唑酯框架-67 (zeolitic imidazole framework-67, ZIF-67)而合成的(图 1), 是利用其 π - π 相互作用、丰富的氮掺杂活性位点和由互连的晶体氮掺杂的碳纳米管而组成的中空笼状结构, 表现出高孔隙率和优异的化学稳定性和热稳定性。应用氮掺杂碳纳米管涂层纤维在 0.3~1000.0 ng/L 范围内线性良好, 识别线性范围较宽, 检出限为 0.10~0.22 ng/L。

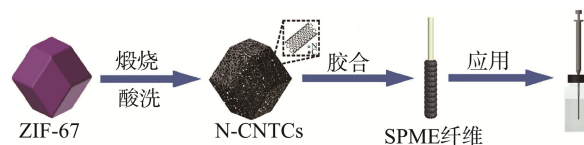


图 1 N-CNTCs 涂层纤维的示意制备过程^[24]

Fig.1 Schematic fabrication process of N-CNTCs-coated fiber^[24]

此外, 新型介孔泡沫纤维涂层也被应用于 SPME。WANG 等^[25]首次采用简单的溶胶-凝胶法制备了介孔泡沫

涂层纤维作为 SPME 涂层, 该涂层对样品中的弱极性 PCBs 具有高灵敏的识别能力。在最佳实验条件下, 新型介孔泡沫涂层纤维对 PCBs 检出限为 $0.07\sim 0.28\ \mu\text{g/L}$, 在 $5\sim 3000\ \mu\text{g/L}$ 范围内线性良好, 灵敏度高, 线性范围较宽。

SPME 目前已被广泛应用于 PCBs 的提取, 它保留了 SPE 操作简单、快速、经济、无需有机溶剂等优点, 并避免了 SPE 需要柱填充物和需要使用有机溶剂解吸的缺点, 但其仍存在吸附能力弱、有效提取量小、抗干扰能力差等缺点。SPME 技术未来可向研发新型的纤维涂层材料, 增强吸附性能和抗干扰能力发展。

1.4 分散固相萃取

分散固相萃取(dispersive solid phase extraction, DSPE)是美国农业部于 2003 年提出的一种前处理技术, 与传统的 SPE 技术相比, DSPE 能有效提高目标分析物与吸附剂之间的接触表面积, 具有成本低、时间短、有机溶剂用量少等优点^[26]。由于 DSPE 的提取依赖于吸附剂, 传统吸附剂(如 C_{18} 、硅胶等)吸附机制单一, 缺乏选择性, 因此研制具有多吸附位点和强选择性的新型吸附剂是研究人员关注的热点。LU 等^[27]以间氨基苯酚、甲醛和 2,2'-联苯胺二磺酸分别为单体、交联剂和虚拟模板剂, 合成了一种离子液体分子印迹多孔树脂(ionic liquid-molecularly imprinted porous resin, IL-MIPPR)作为吸附剂(图 2), 提取和测定了牛奶样品中 5 种 PCBs。IL-MIPPR 由于具有多孔结构和丰富的官能团, 可通过 π - π 堆积、范德华力、疏水相互作用、卤素键和静电相互作用等多种相互作用吸附分析物, 因此其吸附性能要优于 C_{18} 、硅胶、HLB、MAX 等商业吸附剂。LIU 等^[28]采用羧化多壁碳纳米管作为 DSPE 吸附剂, 利用气相色谱-质谱法定量测定了蔬菜样品(黄瓜、番茄、茼蒿和卷心菜)中的 PCBs。多壁碳纳米管是由碳的六元环组成

的弯曲石墨状平面组成的纳米级空心管, 是一种新型的高性能传感器。经过混合酸试剂处理后, 多壁碳纳米管表面会形成高密度的羧基, 可以缩短碳纳米管的长度并去除杂质, 使其具有更高的比表面积和分散特性。在最优条件下, 目标 PCBs 在 $5\sim 500\ \mu\text{g/kg}$ 的浓度范围内线性良好, 检出限为 $0.3\sim 1.4\ \mu\text{g/kg}$ 。DSPE 克服了扩散和传质速率限制, 从而缩短了柱平衡时间, 提高了提取效率, 虽然 DSPE 优势突出, 但它也需要经过一些烦琐的过程, 比如需要经过多次离心和浓缩等操作, 进一步开发自动化操作仪器代替人工操作具有重要意义。

1.5 磁固相萃取

磁固相萃取(magnetic solid phase extraction, MSPE)是利用磁性或磁化材料作为吸附剂的一种分离富集技术。在 MSPE 过程中, 首先通过涡旋振荡将磁性吸附剂在样品溶液中均匀分散, 充分吸附目标物之后, 通过磁力将样品溶液与吸附目标物的磁性吸附剂分离, 更换解析液后再次利用磁力将吸附剂与目标物分离, 无需额外的过滤或离心程序。MSPE 因其稳定性、选择性、高吸附性、易操作性等优点, 已被广泛应于食品样品的分离富集。

研发高效的磁性纳米复合材料一直是 MSPE 技术的热点话题。SHENG 等^[29]以可重复使用的离子液体功能化磁性石墨烯氧化物纳米复合材料(3D-IL@mGO)为 MSPE 吸附剂, 结合气相色谱-串联质谱法测定了海产品中 11 种 PCBs。在最佳条件下, 检出限为 $0.012\sim 0.054\ \mu\text{g/kg}$, 回收率为 $80.0\%\sim 112\%$ 。此外, 此材料可重复使用至少 16 次循环, 且提取效率基本不受影响, 具有良好的经济性。此法的缺点是 3D-IL@mGO 颗粒的生产率相对较低, 提高粒子的生产率是下一步需要攻克的难点。付善良等^[30]利用磁性氧化石墨烯($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$)作为吸附剂, 采用热脱附-气相色

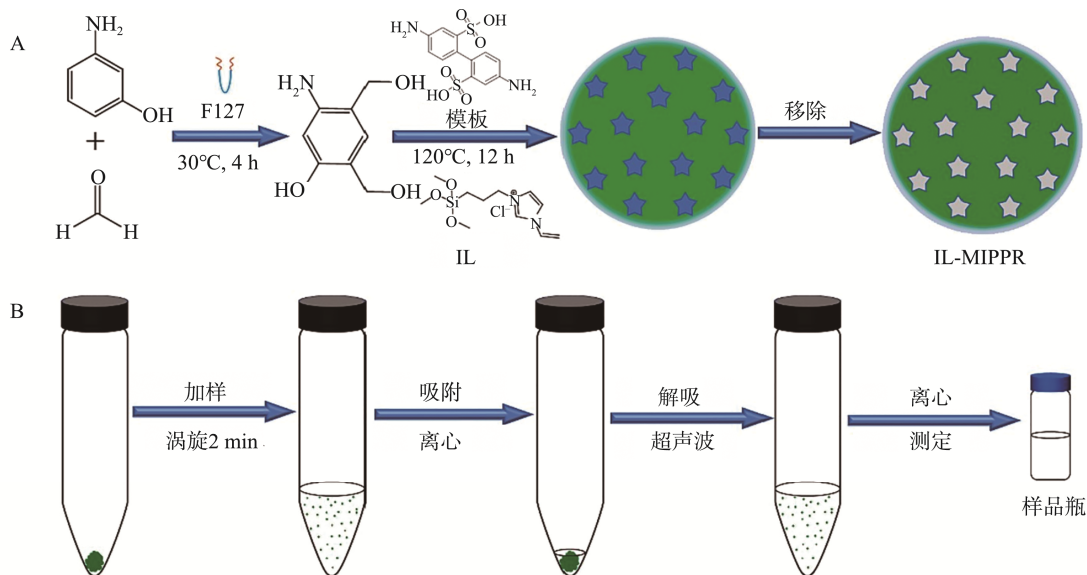


图 2 IL-MIPPR 制备方法(A)和 DSPE 程序(B)^[27]

Fig.2 Scheme of IL-MIPPR preparation (A) and DSPE procedure (B)^[27]

谱-串联质谱法测定了 7 种 PCBs。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ 10 mg、萃取 15 min、样品 pH 为 3~7 的条件下获得最优结果, 该法检出限为 0.18~0.40 ng/L, 回收率为 85.9%~106.2%, 可用于痕量 PCBs 的快速检测。张利等^[31]研发了一种苯基功能化磁性介孔材料($\text{Ph-SBA-15}@\text{Fe}_3\text{O}_4$)作为 MSPE 吸附剂。该材料保留了介孔二氧化硅材料的有序二位六方孔道结构, 具有良好的疏水性。此外, 由于该材料含有苯基基团, 会对含有苯环的化合物发生 π - π 相互作用, 从而提供了大量的活性吸附位点。在最优条件下, 7 种 PCBs 检出限为 7.3~13.8 ng/L, 回收率为 89.8%~108%。

此外, 共价有机框架(covalent organic frameworks, COFs)因其具有孔规则、结构可预测稳定、比表面积大、官能团丰富等优势, 使得这类新型结晶多孔聚合物在 MSPE 也得到应用。JIANG 等^[32]开发了一种基于适配体功能化的磁性 COF ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COFs-Apt}$)作为 MSPE 吸附剂(图 3), 用于选择性萃取痕量羟基多氯联苯(hydroxylated polychlorinated biphenyls, OH-PCBs)。该材料比 MOFs 具有更高的结构稳定性, 比未经适配体修饰的磁性 COFs 选择性更强, 结合了易于分离、多孔结构、高表面积和特异亲和力和等优点。与高效液相色谱-质谱法相结合, 样品中目标 OH-PCBs 检出限低至 2.1 pg/mL, 回收率为 87.7%~101.5%。并且该材料可至少用于 10 次循环, 可重复使用性良好。

近年来研究人员对 MSPE 的关注度颇高, 磁性吸附剂在简化样品前处理步骤的同时又可以重复使用, 优势突出。相较于 SPE, MSPE 避免了使用复杂的泵、管路、阀门等零碎部件; 相较于 DSPE, MSPE 免除了离心和吸液等烦琐的操作步骤。但由于食品样品基质成分复杂、种类繁多, 此项技术仍存在基质干扰, 选择性较差等缺点。

1.6 针式萃取

针式萃取(needle trap device, NTD)是在 SPME 基础上发展起来的一种样品前处理技术, 可对有机污染物进行有效富集, 萃取能力强, 萃取介质选择范围广。此项技术的研究热点在于针式萃取装置涂层的选择。侯爽等^[33]通过溶胶凝胶法制备了一种氧化石墨烯(graphene oxide, GO)溶胶凝胶涂层纤维针式萃取装置, 结合气相色谱法分析了牛奶中 5 种 PCBs。GO 溶胶凝胶涂层具有的疏水、 π - π 共轭和氢键作用, 大大提高了纤维针式萃取装置对 PCBs 的富集能力, 在最优的实验条件下检出限为 0.0028~0.0058 $\mu\text{g/L}$, 富集系数为 973~8357。侯爽等^[34]还研制了一种以 3,4-二氯苯基乙酸为模板分子、甲基丙烯酸为功能单体的分子印迹聚合物作为针式萃取装置的涂层。由于分子印迹聚合物可以选择性识别目标物, 因此大大提高了此针式萃取装置的萃取效率, 相较于非针式萃取装置其效率可高出 1 倍。5

种 PCBs 加标回收率为 90.89%~98.93%, 检出限为 0.0045~0.014 $\mu\text{g/L}$, $\text{RSD}<7.7\%$, 具有良好的重现性。

2 PCBs 测定方法

目前测定食品中 PCBs 的方法主要有气相色谱、液相色谱、荧光传感等方法。

2.1 气相色谱法

气相色谱法(gas chromatography, GC)一直是检测 PCBs 最常用的技术, 它与电子捕获器(electron capture detector, ECD)、质谱(mass spectrum, MS)、串联质谱(tandem mass spectrometry, MS/MS)等检测器联用已被广泛应用于食品中 PCBs 的检测。

ECD 是目前分析痕量电负性有机物最有效的检测器, 可用于含卤素化合物的检测, 但 ECD 具有线性范围相对较窄的缺点。气相色谱-电子捕获检测法(gas chromatography-electron capture detector, GC-ECD)使得 ECD 的选择性得到了进一步改善。TIAN 等^[35]建立了 GC-ECD 测定干海带中 7 种 PCBs 残留量的专用方法。该方法采用己烷/二氯甲烷(1/1, *V/V*)超声提取, 利用浓硫酸、中性氧化铝固相萃取柱和二氧化硅固相萃取柱进行清理, 采用内标法定量分析化合物。在最佳实验条件下, 在 5~200 ng/mL 范围内线性良好, 目标分析化合物的定量限为 6.0~7.5 $\mu\text{g/kg}$ 。WANG 等^[36]通过气相色谱-微电子捕获器检测法(gas chromatograph-micro electron capture detector, GC- μECD)测定了水生生物中的 PCB 101 及其羟基化、甲氧基化和甲基磺化代谢产物。在最佳条件下, 该方法的线性范围为 2.5~100 ng/mL, 目标物的加标回收率为 84.4%~104%, 此方法可在水产品中同时检测到多氯联苯的前体及代谢产物, 并首次在水生生物中检测出 PCB 101 的甲氧基代谢产物。

GC-MS 因其干扰小、灵敏度高, 能够准确地定性定量检测, 也是测定 PCBs 的常用方法。GB 5009.190—2014《食品安全国家标准 食品中指示性多氯联苯含量的测定》中规定采用同位素稀释的 GC-MS 检测食品中 19 种 PCBs。何芳等^[37]利用 GC-MS 在选择离子监测模式下测定了小麦中 7 种指示性 PCBs。在最佳实验条件下, 7 种待测物在 0.005~0.5 mg/L 的浓度范围内线性良好, 检出限为 0.3~1.0 $\mu\text{g/kg}$, $\text{RSD} (n=5)$ 为 2.3%~8.3%。该方法能够实现小麦中 7 种 PCBs 的同时检测, 具有较高的回收率和重现性。DARVISHNEJAD 等^[38]利用自制的薄膜微萃取装置和 GC-MS 对 8 种 PCBs 同系物进行了测定。在最佳实验条件下, 该方法检出限($S/N=3$)为 1~3 ng/L, 线性范围为 10~1000 ng/L。该方法已被成功应用于橙汁、可乐、牛奶、啤酒和蜂蜜中 PCBs 同系物痕量测定。

GC-MS/MS 则可以进一步提高分析物的灵敏度^[39], 甄别 m/z 相同的碎片, 具有更高的信噪比。GC-MS/MS 因其高选择性、高分辨率、高稳定性、良好的结合力和令人满意的再现性而被应用于 PCBs 的检测。在鸡肉检测方面, 由于 GC-ECD 易产生假阳性结果, GC-MS 在筛选特征结构分子方面存在不足, 因此 ZHANG 等^[40]建立了一种测定鸡肉中 PCBs 含量的新方法, 他们采用 QuEChERS (quick、easy、cheap、effective、rugged、safe) 进行样本提取, 然后利用 GC-MS/MS 定性定量检测了鸡肉中 7 种指示性 PCBs。在最佳实验条件下, 曲线的相关系数大于 0.99, 检出限为 0.1~0.5 ng/g, 回收率为 96%~115%, RSD<9%。FRANCHINA 等^[41]评估了一种配备可编程温度蒸发注射器的新型气相色谱-三重四极杆串联质谱系统的性能。在此系统中, MS 分析仪配备了一个钛电离室和一个短碰撞池, 该碰撞池能够通过非常窄的脉冲积累和喷射离子, 将噪声降至最低, 并适应敏感 MRM 的积累时间。该方法 RSD 为 1.9%~15%, 具有良好的精度和准确度。KUSTOVA 等^[42]利用 GC-MS/MS 同时测定了浓缩物中的 7 种 PCBs, 此法用碳硼烷固定相在柱中对预浓缩物进行色谱分离, 在选定的反应监测模式中检测分析峰, 使用 C-13 标记的 IC 作为替代内标, 确保了峰值识别的高可靠性和定量测定的准确性, 总误差为 35%。

2.2 液相色谱法

高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 具有操作简单、适应性强等特点。WANG 等^[43]建立了一种固相微萃取-HPLC 应用于痕量 PCBs 的提取和检测, 在优化的实验条件下, PCBs 的校准曲线在 0.05~350 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈线性, 检出限为 0.015~0.095 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 0.049~0.316 $\mu\text{g/L}$ 。超高效液相色谱法 (ultra performance liquid chromatography, UPLC) 的固定相颗粒比 HPLC 更小, 可以更有效地缩短分离时间, 提高分辨率。RAMALINGAM 等^[44]利用 UPLC 同时测定了 PCB 77 和 PCB 180。在优化的实验条件下, PCB 77 和 PCB 180 的校准曲线在 10~3000 ng/mL 的浓度范围内线性良好, 日内和日间精密度良好, 变异系数小于 4.64%。此法峰间分离度良好、色谱运行时间更短, 具有显著优势。

近年来, 伴随着仪器的更新和分析技术的发展, 研究人员也致力于研究将液相色谱与质谱联用, 以进一步提高检测性能。相较于传统的液相色谱法 (liquid chromatography, LC), 液相色谱-质谱法 (liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS) 具有更高的灵敏性、选择性和分辨率。QIN 等^[45]通过 LC-MS 检测了样品中的 OH-PCBs。在最佳实验条件下, OH-PCBs 的回收率为 89%~110%。液相色谱-串联质谱法 (liquid chromatography-tandem mass

spectrometry, LC-MS/MS) 由于其无需衍生化可直接注入并快速进行色谱分离, 在 OH-PCBs 检测领域得到了越来越多的应用。但是 LC-MS/MS 仪器平台比较昂贵, 且后期维修保养费用较高, 酸性和中性物质的检测灵敏度存在差异, 后续需进一步探索研究。超高效液相色谱-串联质谱法 (ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS) 色谱柱内的颗粒更小 (1.5~1.8 μm), 大大增加了比表面积, 提高了色谱柱的理论塔板数, 具有更高的分辨率和灵敏度, 能够有效缩短分析时间。ZHAO 等^[46]开发并验证了一种基于同位素稀释的 UPLC-MS/MS, 测定了动物源性食品中五氯、六氯和七氯取代的 OH-PCBs。此方法目标 OH-PCBs 的检出限为 0.003~0.010 $\mu\text{g/kg}$, 平均回收率为 76.7%~116.5%。

2.3 荧光传感法

色谱法是检测 PCBs 最常用的方法, 但是其局限性也是不可避免的, 比如需要定期进行设备维护、清洗气源管道、及时更换磨损零件和色谱柱等, 增加了测定的成本和时间, 而且测定过程中需要使用有机溶剂, 增加了对环境和健康的风险。近年来已经提出一些新的实验方法, 荧光传感法就是其中之一。

荧光传感法是通过目标分析物诱导的荧光增强或荧光猝灭建立荧光传感器来检测 PCBs 的一种方法, 具有灵敏度高、选择性好、操作简单、可实时检测等优点。AHMAD 等^[47]提出了一种新的基于荧光的技术来检测 PCBs 的方法。PCBs 分子中氯原子的数量、取向和分子的几何形状决定了它们独特的荧光信号。苯并芘 (benzopyrene, BaP) 与 PCBs 形成疏水性复合物, BaP 荧光随着痕量芳香族有机污染物浓度的增加而增加, 从而实现检测 PCB 126、PCB 153 和 PCB 118 等污染物的目的。DENG 等^[48]提出了一个逻辑门生物传感平台, 以 PCB 72 和 PCB 77 作为两个输入构建生物计算逻辑门, 利用适配体识别输入并释放触发 DNA, 再利用催化发夹组件 (catalytic hairpin assembly, CHA) 模块设计将每个触发 DNA 转化并扩增为多个可编程 DNA 双链体, 进而启动 CRISPR/Cas12a 的反式切割活性以进行信号输出。活化的 Cas12 切割 BHQ-Cy5 修饰的单链 DNA 以产生荧光信号。此方法具有直观性、灵活性和可扩展性等优点, 为不同 PCBs 的智能检测提供了良好的前景。但是荧光传感技术仍具有可重复性较差, 选择性有限, 抗干扰能力弱, 难以同时检测多种 PCBs 等问题, 这也是此项技术未来发展需要攻克的难点。

2.4 表面增强拉曼散射法

表面增强拉曼散射法 (surface enhanced Raman scattering, SERS) 是一种快速识别分析物的强有力工具, 具有方便、稳定、高灵敏度和简单等优点。基于 SERS 的检

测的关键问题之一是构建稳定的 SERS 基底,该基底需具有足够的 SERS 热点,以确保 SERS 的灵敏度和再现性。拉曼信号增强很大程度上取决于纳米材料的几何形状和等离子体纳米结构之间的间隙大小。

基于这一观点,近年来研究人员构建了各种纳米结构阵列。ZHANG 等^[49]通过引入超薄 GO 薄膜作为花状银纳米粒子底层和顶层之间的亚纳米间隙,设计了一个灵敏度高、重现性好的 SERS 平台。由于多维等离子体耦合效应,三明治结构具有超高的灵敏度,无需任何表面修饰,即可进行复杂混合溶液中多种 PCBs 同系物的光谱鉴别。SI 等^[50]开发了一种用于高效去除和快速 SERS 检测 PCBs 的低成本膜。首先通过酯化交联策略进行修饰锯屑,然后将银纳米粒子(argentum nanoparticles, AgNPs)锚定在酯化锯屑上,以此作为 SERS 底物。由于干燥导致酯化锯屑的表面积收缩,导致 AgNPs 之间的间隙减小,从而产生大量的热点并驱动更多的目标分子进入它们以获得增强的

SERS 信号,该方法可用于多氯联苯的高灵敏度检测。VASSALINI 等^[51]制备了一种由 β -环糊精包裹在交联海藻酸盐气泡中的银纳米颗粒制成的等离子体水凝胶,银纳米粒子可以放大拉曼散射, β -环糊精可用作银纳米粒子稳定剂和多种污染物的分子泛特异性受体,藻酸盐气泡则是环境友好的、可分散的水凝胶胶囊,可用于封装 SERS 活性受体并进一步浓缩污染物目标。结合使用拉曼数据和主成分分析,该方法可将存在干扰物质情况下的 PCBs 检测扩展到 ng/L 水平。近年来有研究人员^[52]建立了分子印迹 SERS 传感器,分子印迹聚合物作为识别元件提高了 SERS 的分析性能。该传感器具有高效精确、无损等优点,已成为新兴研究热点,为复杂基质痕量分析提供了新方法,但是目前并未应用于食品中 PCBs 的检测中,而且该传感器的稳定性、增强机理、普适性、绿色可持续性也需进一步研究。上文中提到的食品中 PCBs 测定技术的优缺点比较具体如表 1 所示。

表 1 食品中 PCBs 测定技术比较
Table 1 Comparison of techniques for the determination of PCBs in food

技术名称	优点	缺点	参考文献
GC-ECD	灵敏度高、检出限低	易产生假阳性结果	[35–36]
GC-MS	干扰小、灵敏度高	在筛选特征结构分子方面存在不足	[37–38]
GC-MS/MS	选择性、分辨率高,稳定性、结合力、再现性良好	仪器价格较贵,对色谱纯净要求高	[39–42]
HPLC	操作简单、适应性强	灵敏度不高,精确性低	[43]
UPLC	固定相颗粒更小,可有效缩短分离时间,提高分辨率	易受干扰、试剂有毒	[44]
LC-MS	灵敏性、选择性、分辨率高	仪器平台比较昂贵,维修保养费用较高	[45]
UPLC-MS/MS	比表面积大,提高了色谱柱的理论塔板数,具有更高的分辨率和灵敏度,能够有效缩短分析时间	仪器平台比较昂贵,维修保养费用较高,酸性和中性物质的检测灵敏度存在差异	[46]
荧光传感法	灵敏度高、选择性好、操作简单、可实时检测	可重复性较差,选择性有限,抗干扰能力弱,难以同时检测多种 PCBs	[47–48]
SERS	方便、稳定、高灵敏度、简单,可实现样品无损检测	易受光学现象和参数影响	[49–52]

3 结束语

PCBs 具有持久性、高富集性和生物毒性等特点,对环境和人类安全都存在着巨大的威胁。虽然 PCBs 的使用已受到限制或禁止,但由于其高持久性和高稳定性,PCBs 在环境中仍然广泛存在。现有证据已证实 PCBs 暴露可能会对人类和动物神经发育、生殖、消化、免疫等系统造成不利影响,对人类身体健康具有严重危害。尽管已有众多研究人员为解决食品样品前处理和检测中存在的问题做出了不懈努力,但由于 PCBs 的痕量级和样品基质的复杂性,PCBs 的提取与测定还存在一些挑战,目前仍然缺乏具有高特异性和选择性的提取和检测方法。为保护消费者的身体健康,未来需要加大食品中 PCBs 测定方法的研究,进一步改进现有的测定技术,利用分子印迹、免疫分析等技

术进一步开发选择性和特异性高、表面积大、吸附能力强、成本低、可重复使用、环境友好的新型吸附材料,继续研发快速、便携、自动化、高通量的新兴色谱和传感等检测方法。随着人们对食品安全领域更多的关注和重视,此项测定技术将会得到长久发展,从而更好地确保食品的质量与安全。

参考文献

[1] 贾凯. 亚临界 R134a 萃取—气相色谱/质谱联用技术对海产品中多氯联苯残留检测的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
JIA K. Analysis of polychlorinated biphenyls in aquatic products by subcritical R134a extraction-gas chromatography-mass spectrum system [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.

[2] 杨丽君. 贝类中共平面多氯联苯检测技术的研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2022.

- YANG LJ. Detection of coplanar polychlorinated biphenyls in shellfish [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2022.
- [3] 潘丁. 北京市售肉蛋奶中多氯联苯的污染特征及膳食暴露风险[D]. 北京: 北京工商大学, 2017.
- PAN D. Pollution characteristics and dietary exposure risk of PCBs in meat, eggs and dairy in Beijing market [D]. Beijing: Beijing Technology and Business University, 2017.
- [4] 马腾达, 王慧玲, 周凤霞. 多氯联苯在食品检测中的研究新进展[J]. 吉林农业, 2018, (12): 51.
- MA TD, WANG HL, ZHOU FX. New progress in research on polychlorinated biphenyls in food detection [J]. Agric Jilin, 2018, (12): 51.
- [5] RAGAB S, SIKAILY AE, NEMR AE. Concentrations and sources of pesticides and PCBs in surficial sediments of the Red Sea coast, Egypt [J]. Egypt J Aquat Res, 2016, 42(4): 365–374.
- [6] QIDI W, SHIWEI Y, CHAO C, *et al.* Occurrence, potential risk assessment, and source apportionment of polychlorinated biphenyls in water from Beiluo River [J]. Water, 2023, 15(459): 459.
- [7] 周妍, 刘小方, 李锦, 等. 河北省动物源性食品中指示性多氯联苯的暴露水平研究[J]. 公共卫生与预防医学, 2021, 32(1): 32–35.
- ZHOU Y, LIU XF, LI J, *et al.* Investigation on exposure levels of indicator polychlorinated biphenyls in animal-derived foods from Hebei Province [J]. J Public Health Prev Med, 2021, 32(1): 32–35.
- [8] GAO G, CHEN H, DAI J, *et al.* Determination of polychlorinated biphenyls in tea using gas chromatography-tandem mass spectrometry combined with dispersive solid phase extraction [J]. Food Chem, 2020, 316: 126290.
- [9] OUNNAS F, PRIVE F, LAMARCHE F, *et al.* A relevant exposure to a food matrix contaminated environmentally by polychlorinated biphenyls induces liver and brain disruption in rats [J]. Chemosphere, 2016, 161: 80–88.
- [10] AFOLABI F, ADEYINKA GC, ADEBISI GA. Evaluation and distribution of selected polychlorinated biphenyl congeners and triclosan in soil, sediment and surface water system: A case study of Ojutu River, Osun State, Nigeria [J]. Soil Sediment Contam, 2023, 32(3): 287–304.
- [11] 张伟, 杨永坛. 稻米中多氯联苯及多溴联苯醚残留及风险评估[J]. 粮油食品科技, 2023, 31(1): 135–142.
- ZHANG W, YANG YT. Analysis of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyl ethers in rice and their risk assessment [J]. Sci Technol Cere Oils Foods, 2023, 31(1): 135–142.
- [12] 杨新月, 华震宇, 赵艳坤, 等. 分散液液微萃取技术在乳制品分析中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(9): 95–102.
- YANG XY, HUA ZY, ZHAO YK, *et al.* Application of dispersive liquid-liquid microextraction in dairy product analysis [J]. J Food Saf Qual, 2023, 14(9): 95–102.
- [13] 张建伟, 孟蕾, 吴志明, 等. 牛奶中兽药残留检测前处理技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(22): 8745–8751.
- ZHANG JW, MENG L, WU ZM, *et al.* Research progress of pretreatment technology for detection of veterinary drug residues in milk [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(22): 8745–8751.
- [14] ZHANG C, CAGLIERO C, PIERSON SA, *et al.* Rapid and sensitive analysis of polychlorinated biphenyls and acrylamide in food samples using ionic liquid-based in situ dispersive liquid-liquid microextraction coupled to headspace gas chromatography [J]. J Chromatogr A, 2017, 1481: 1–11.
- [15] VILLEGAS-ÁLVAREZ MC, CALLEJÓN-LEBLIC B, RODRÍGUEZ-MORO G, *et al.* Optimization of hollow-fiber liquid phase microextraction for polychlorinated biphenyls in human breast milk [J]. J Chromatogr A, 2020, 1626: 461381.
- [16] 郑冰仪, 曾秋霞, 黄敏兴, 等. 气相色谱-负化学源-质谱法测定甘蔗中 7 种多氯联苯残留含量[J]. 甘蔗糖业, 2022, 51(4): 48–53.
- ZHENG BY, ZENG QX, HUANG MX, *et al.* Determination of 7 polychlorinated biphenyls (PCBs) in sugarcane by gas chromatography-negative chemical source-mass spectrometry [J]. Sugar Cane Sugar, 2022, 51(4): 48–53.
- [17] 张竹青, 汪玉花. SPE-GC-MS/MS 法测定水源水中多种有机氯 EDCs[J]. 环境监测管理, 2020, 32(2): 49–51, 64.
- ZHANG ZQ, WANG YH. Determination of organochlorine environmental endocrine disruptors in source water by GC-MS/MS with solid phase extraction [J]. Admin Technol Environ Monit, 2020, 32(2): 49–51, 64.
- [18] ILKER S, OZGUE K, BEGUM DY, *et al.* Determination of persistent organic pollutants (POPs) in propolis by solid-phase extraction (SPE) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) [J]. Anal Lett, 2020, 54(10): 1668–1682.
- [19] MARINA C, PAOLO B, ADRIANA DS, *et al.* Validation studies on activated carbon fiber passive sampler for PCDD/Fs and PCBs in water [J]. Chemosphere, 2020, 239: 124666.
- [20] BELENGUER-SAPIÑA C, PELLICER-CASTELL E, AMORÓS P, *et al.* A new proposal for the determination of polychlorinated biphenyls in environmental water by using host-guest adsorption [J]. Sci Total Environ, 2020, 724: 138266.
- [21] JIA SL, WANG ZH, DING N, *et al.* Hexagonal boron nitride nanosheets as adsorbents for solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from water samples [J]. Anal Chim Acta, 2016, 936: 123–129.
- [22] XU L, MIAO X, YANG Z, *et al.* Solid-phase extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet for simultaneous determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in fish [J]. Food Anal Method, 2019, 12(8): 1871–1885.
- [23] ZHANG N, HUANG C, FENG Z, *et al.* Metal-organic framework-coated stainless steel fiber for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls [J]. J Chromatogr A, 2018, 1570: 10–18.
- [24] GUO YH, HE X, HUANG CH, *et al.* Metal-organic framework-derived nitrogen-doped carbon nanotube cages as efficient adsorbents for solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls [J]. Anal Chim Acta, 2020, 1095: 99–108.
- [25] WANG X, KOU H, WANG J, *et al.* Mesoporous cellular foam

- solid-phase microextraction coating for the highly sensitive recognition of polychlorinated biphenyls in water samples [J]. *J Sep Sci*, 2019, 42(17): 2851–2857.
- [26] 张金玲, 李凯, 王俊燕, 等. 分散固相萃取技术在动物源性食品兽药残留检测中的应用进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(15): 164–175.
- ZHANG JL, LI K, WANG JY, *et al.* Dispersive solid-phase extraction for the analysis of veterinary drugs residues applied to animal-derived foods: A review [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(15): 164–175.
- [27] LU Y, SHEN Q, ZHAI C, *et al.* Ant nest-like hierarchical porous imprinted resin-dispersive solid-phase extraction for selective extraction and determination of polychlorinated biphenyls in milk [J]. *Food Chem*, 2023, 406: 135076.
- [28] LIU TF, YANG DF, JIAN M, *et al.* Carboxylated multiwalled carbon nanotubes as dispersive solid-phase extraction sorbent to determine eighteen polychlorinated biphenyls in vegetable samples by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Anal Methods Chem*, 2019, 2019(1): 4264738.
- [29] SHENG ZH, ZHAN PP, YE ML, *et al.* Reusable ionic liquid functionalized magnetic graphene oxide nanocomposite as magnetic dispersive solid phase extraction sorbent to preconcentrate polychlorinated biphenyls in seafood [J]. *Chem Pap*, 2021, 75(10): 5463–5470.
- [30] 付善良, 张帆, 陆静, 等. 磁固相萃取-热脱附-气相色谱-串联质谱检测水中 7 种多氯联苯[J]. *食品与机械*, 2020, 36(3): 75–79.
- FU SL, ZHANG F, LU J, *et al.* Determination of 7 kinds of polychlorinated biphenyls in water by magnetic solid phase extraction/thermal desorption gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Mach*, 2020, 36(3): 75–79.
- [31] 张利, 李莉, 张登耀, 等. 磁性功能介孔材料固相萃取-气相色谱法测定水中的多氯联苯[J]. *分析实验室*, 2024, 43(3): 409–414.
- ZHANG L, LI L, ZHANG DY, *et al.* Determination of polychlorinated biphenyls in water by magnetic functional mesoporous materials solid phase extraction-gas chromatography [J]. *Chin J Anal Lab*, 2024, 43(3): 409–414.
- [32] JIANG D, HU T, ZHENG H, *et al.* Aptamer-functionalized magnetic conjugated organic framework for selective extraction of traces of hydroxylated polychlorinated biphenyls in human serum [J]. *Chem Eur J*, 2018, 24(41): 10390–10396.
- [33] 侯爽, 王希越, 连丽丽, 等. 针式萃取-气相色谱分析法检测牛奶中 5 种多氯联苯[J]. *粮食与油脂*, 2023, 36(2): 144–149.
- HOU S, WANG XY, LIAN LL, *et al.* Determination of five kinds of polychlorinated biphenyls in milk by needle-type extraction coupled with gas chromatography [J]. *Cere Oils*, 2023, 36(2): 144–149.
- [34] 侯爽, 王希越, 连丽丽, 等. 分子印迹聚合物针式萃取装置的制备及工业废水中多氯联苯的检测[J]. *吉林化工学院学报*, 2021, 38(5): 38–41.
- HOU S, WANG XY, LIAN LL, *et al.* Preparation of molecularly imprinted monolithic needle extraction device and the detection of polychlorinated biphenyls in industrial wastewater [J]. *J Jilin Inst Chem Technol*, 2021, 38(5): 38–41.
- [35] TIAN LL, SHI YF, HUANG DM, *et al.* Analysis and evaluation of 7 indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) residues in dried kelp by gas chromatography (GC) [J]. *E3S Web Conferences*, 2020, 165: 03044.
- [36] WANG S, HUANG X, WANG M, *et al.* Simultaneous determination of polychlorinated biphenyl 101 (PCB101) and its hydroxylated, methoxylated and methyl sulfonated metabolites in aquatic organisms by solid-phase extraction (SPE) and gas chromatography-microelectron capture detection (GC- μ ECD) [J]. *Anal Lett*, 2022, 55(5): 784–795.
- [37] 何芳, 原东林. 气相色谱-质谱法快速测定小麦中 7 种指示性多氯联苯[J]. *食品科技*, 2020, 45(12): 313–318.
- HE F, YUAN DL. Simultaneous and rapid determination of seven indicative polychlorinated biphenyls in wheat by gas chromatograph-mass spectrometry [J]. *Food Sci Technol*, 2020, 45(12): 313–318.
- [38] DARVISHNEJAD M, EBRAHIMZADEH H. Phenyl propyl functionalized hybrid sol-gel reinforced aluminum strip as a thin film microextraction device for the trace quantitation of eight PCBs in liquid foodstuffs [J]. *Talanta*, 2019, 199: 547–555.
- [39] 鞠香, 陈克云, 李海霞, 等. 同位素稀释-气相色谱-串联质谱法同时测定肉制品中 16 种欧盟优控多环芳烃[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(23): 179–187.
- JU X, CHEN KY, LI HX, *et al.* Simultaneous determination of 16 kinds of European priority polycyclic aromatic hydrocarbons in meat products by isotope dilution-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Sep Sci*, 2023, 14(23): 179–187.
- [40] ZHANG Y, ZHAO JW, JIN ZY, *et al.* Quantitative determination of polychlorinated biphenyls in chicken based on QuEChERS extraction and GC-MS/MS detection [J]. *Food Control*, 2023, 147: 109579.
- [41] FRANCHINA FA, LAZZARI E, SCHOLL G, *et al.* Assessment of a new GC-MS/MS system for the confirmatory measurement of PCDD/Fs and (N)DL-PCBs in Food under EU regulation (Article) [J]. *Foods*, 2019, 8(8): 302.
- [42] KUSTOVA OV, STEPANOV AS, GORSHKOV AG. Determination of indicator congeners of polychlorinated biphenyls in water at ultratrace levels by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Methods Chem*, 2021, 76(11): 1336–1344.
- [43] WANG HJ, YANG MH, WANG DD, *et al.* Ionic liquid-functionalized poly-N-phenylpyrrole coated on a NiTi alloy substrate for highly efficient solid-phase microextraction [J]. *New J Chem*, 2022, 46(6): 2808–2816.
- [44] RAMALINGAM S, SIVASELVAKUMAR M, RAMANUJAM N. Fast and parallel determination of PCB 77 and PCB 180 in plasma using ultra performance liquid chromatography with diode array detection: A pharmacokinetic study in Swiss albino mouse [J]. *Biomed Chromatogr*, 2017, 31(11): e4000.
- [45] QIN W, SU Y, ZHAO Y, *et al.* Determination of hydroxylated polychlorinated biphenyls by offline solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry using a molecularly imprinted polymer as a sorbent for sample preconcentration [J]. *Talanta*, 2015, 144: 115–121.

- [46] ZHAO WY, CUI N, HUANG Y, *et al.* Development of an ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for hydroxylated polychlorinated biphenyls in animal-derived food [J]. *Molecules*, 2022, 27(21): 7247.
- [47] AHMAD I, WENG JY, STROMBERG AJ, *et al.* Fluorescence based detection of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water using hydrophobic interactions [J]. *Analyst*, 2019, 144(2): 677–684.
- [48] DENG F, PAN JF, CHEN MJ, *et al.* Integrating CRISPR-Cas12a with catalytic hairpin assembly as a logic gate biosensing platform for the detection of polychlorinated biphenyls in water samples [J]. *Sci Total Environ*, 2023, 881: 163465.
- [49] ZHANG CY, ZHAO BC, HAO R, *et al.* Graphene oxide-highly anisotropic noble metal hybrid systems for intensified surface enhanced Raman scattering and direct capture and sensitive discrimination in PCBs monitoring [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 385: 121510.
- [50] SI JC, CHEN Y, DENG TT, *et al.* Esterified-sawdust decorated with AgNPs as solid-phase extraction membranes for enrichment and high-sensitivity detection of polychlorinated biphenyls [J]. *Chemosphere*, 2022, 298: 134266.
- [51] VASSALINI I, BONTEMPI N, FEDERICI S, *et al.* Cyclodextrins enable indirect ultrasensitive Raman detection of polychlorinated biphenyls captured by plasmonic bubbles [J]. *Chem Phys Lett*, 2021, 775: 138674.
- [52] 陈璇, 温宇浩, 周娜, 等. 分子印迹表面增强拉曼散射传感器的构建与

应用[J]. *科学通报*, 2024, 69(11): 1429–1446.

CHEN X, WEN YH, ZHOU N, *et al.* Construction and application of molecular imprinting-based surface-enhanced Raman scattering sensors [J]. *Chin Sci Bull*, 2024, 69(11): 1429–1446.

(责任编辑: 张晓寒 于梦娇)

作者简介



闫晓维, 硕士研究生, 技师, 主要研究方向为食品加工与安全。

E-mail: 2234226133@qq.com



倪铁英, 研究员, 主要研究方向为公共卫生服务管理研究。

E-mail: 359068289@qq.com



曹晓林, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品污染物检测技术。

E-mail: aicaoxiaolin@126.com