

自动样品净化系统分析鱼样中二噁英和共平面多氯联苯

李敬光¹ 吴永宁¹ 张建清² 赵云峰¹

(1. 中国疾病预防控制中心营养与食品安全所, 北京 100050;
2. 深圳市疾病预防控制中心, 广东 深圳 518020)

摘要:为评价自动样品净化系统在分析食品样品中 17 种二噁英(PCDD/Fs)与 12 种共平面多氯联苯(PCBs)上的应用,以鱼样有证标准参考物对系统进行验证。鱼肉标准参考物质经索式抽提、FMS Power Prep 系统净化后浓缩,使用高分辨气相色谱-高分辨质谱联用仪以多离子检测方式和同位素稀释技术对样品中的目标化合物进行定性和定量。样品中 PCDDs/Fs 同位素内标的平均回收率为 62.4 %~84.3 %,共平面 PCBs 同位素内标的平均回收率为 53.1 %~89.2 %。3 个不同浓度水平的有证标准参考物的 TEQ 测定值均与参考值符合。FMS Power Prep 样品净化系统可以满足食品样品中 PCDD/Fs 和共平面 PCBs 的分析要求。
关键词:鱼;二噁英;多氯联苯化合物;食品分析;化学,分析

Validation of automated clean-up system for analysis of PCDD/Fs and coplanar PCBs in CRM fish samples
LI Jing-guang, WU Yong-ning, ZHANG Jian-qing, ZHAO Yun-feng
(National Institute of Nutrition and Food Safety, China CDC, Beijing 100050, China)

Abstract: An automated clean-up system was validated for simultaneous analysis of polychlorinated-dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated-dibenzo-p-dibenzofurans (PCDFs), and co-planar biphenyls (PCBs) in certified reference materials (CRM, fish sample). After Soxhlet extraction, 3 CRM fish samples were clean-up by automated fluid management system Power Prep. Quantitation of target compounds was conducted by HRGC-HRMS and isotope dilution technique. The average recovery of ¹³C-labeled compound ranged from 62.4 % to 84.3 % for PCDD/Fs and from 53.1 % to 89.2 % for PCBs. All TEQ values obtained from the 3 CRM fish samples were comparable with their certified values, which indicate that it is suitable for trace analysis of PCDD/Fs and coplanar PCBs.
Key Words: Fishes; Polychlorinated-dibenzo-p-dioxins; Polychlorinated Biphenyls; Food Analysis; Chemistry, Analytical

二噁英及其类似物属于环境持久有机污染物,包括多氯代二苯并-对-二噁英(polychlorinated-dibenzo-p-dioxins, PCDDs)、多氯代二苯并-对-呋喃(polychlorinated-dibenzo-p-furans, PCDFs)和多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCB)。它们的化学性质极为稳定,难于被生物降解,能够通过食物链富集在环境中广泛存在,并且在生物样品和环境样品中同时存在。目前已发现二噁英类物质对野生动物和人类的生殖系统、神经系统和免疫系统具有危害作用,

并导致癌症,世界卫生组织/联合国粮食农业组织食品添加剂联合专家委员会规定人体暂定每月耐受摄入量 为 70 pg/kg 体重^[1]。膳食的二噁英类物质占人体接触量的 90 % 以上,其中动物性食品是主要来源,因此对食品中 PCDD/Fs 和 PCBs 进行监测十分重要。二噁英类物质的分析十分复杂,尤其是传统的前处理过程采用多个填充柱进行样品净化,不仅耗时、溶剂用量大,而且由于手工操作会对分析的精密度造成影响。20 世纪 80 年代末期由 Smith 等提出的基于活性炭分离方法的自动化样品净化系统开始

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(2003CB415001);国家“十五”重大科技专项(2001BA804A13, 2001BA804A19 和 2001BA804A45);国家高新技术项目国际合作重点项目(2002AA217031)。
作者简介:李敬光 男 博士生
通讯作者:吴永宁 男 研究员 博士生导师

This work was supported by the National Basic Research Program (2003CB415001); The Grant from National Sciece and Technology Program Funds (2001BA804A13, 2001BA804A 19 和 2001BA804A 45) and The International Coordinated Key Project of the New/High Technologies Programmer. (2002AA217031).

商品化,经过改进发展成为目前由美国 FMS 公司推出的 Power Prep 系统,在二噁英分析领域中的应用已经十分广泛,但同时净化 PCDD/Fs 和共平面 PCBs 测定总毒性当量 (TEQ) 还少见报导^[2,3]。本研究以鱼肉标准参考物质为分析样品,采用 Power Prep 系统进行样品净化和气相色谱/高分辨双聚焦磁质谱联用仪测定进行方法验证,考察系统的可行性。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1.1.1 标准溶液 PCDD/Fs 和共平面 PCBs 标准溶液由美国 Cambridge Isotope Laboratories Inc. 提供,PCDD/Fs 按 EPA1613 方法包括内标标准溶液 (EDF8999)、进样内标溶液 (EDF5999)、净化标准溶液 (EDF6999)、校正标准溶液 (EDF9999,含 CS1、CS2、CS3、CS4 和 CS5),共平面 PCBs 按 EPA1668A 方法包括内标标准溶液 (68A-LCS)、净化标准溶液 (68A-CS)、进样内标溶液 (68A-IS)、校正标准溶液 (68A-CVS,含 CS1、CS2、CS3、CS4 和 CS5)。

1.1.2 有证标准参考物质 (CRM) 鱼肉样品 EDF2526、EDF2525、EDF2524,由美国 Cambridge Isotope Laboratories Inc 提供。

1.1.3 有机溶剂 二氯甲烷、正己烷、甲苯、壬烷、乙酸乙酯和甲苯均为农残级试剂,由 Fisher 公司提供。

1.1.4 仪器 高分辨气相色谱/高分辨质谱仪 (TaceGC Ultra-MAT95XP) 美国 Finnigan-Mat 公司、自动净化液体管理系统 (FMS Power Prep) 及其多层硅胶柱、碱性氧化铝柱、AX-21 碳吸附柱,美国 Fluid Management System Inc。

1.2 试样提取

索式提取 准确称取一定量试样置于提取套筒内,加入 ¹³C 标记的 PCDD/Fs 和共平面 PCBs 的内标标准溶液,于烧瓶内加入 300 ml 二氯甲烷/正己烷 (1:1) 后组装索式提取装置,试样提取 18 h 后将烧瓶内收集的提取液用旋转蒸发仪 40℃ 浓缩至 5 ml 左右。

1.3 试样净化

将浓缩的提取液转移到 FMS Power Prep 净化系

统的进样管。

自动净化系统使用三根一次性净化柱,依次为多层硅胶柱,碱性氧化铝柱和活性炭柱。整个净化过程由计算机按设定程序控制进行。洗脱程序:(1)进样后用 90 ml 正己烷洗脱硅胶柱和氧化铝柱,弃去洗脱液。(2)用 60 ml 二氯甲烷/正己烷 (2/98,体积分数) 冲洗,收集洗脱液。(3)用 120 ml 二氯甲烷/正己烷 (1/1,体积分数) 冲洗氧化铝柱和活性炭柱,收集洗脱液。(4)用 16 ml 乙酸乙酯/甲苯 (1/1,体积分数) 冲洗活性炭柱,收集洗脱液。(5)用 10 ml 正己烷冲洗活性炭柱,收集洗脱液。(6)用 90 ml 甲苯反向冲洗活性炭柱,收集洗脱液。合并步骤 (2) - (5) 收集的洗脱液进行邻位取代 PCBs 的测定,步骤 (6) 的洗脱液用于 PCDD/F 和非邻位取代 PCBs 的分析。整个净化过程 1.5 h。

将收集的洗脱液旋转蒸发至近 1 ml,在微量氮气流下分批转移到试样瓶的内衬管芯中浓缩至近干。在 PCDDs/Fs 和 PCBs 组分中分别加入 10~20 μl PCDD/Fs 和共平面 PCBs 进样内标溶液,壬烷定容。待上机检测。

1.4 仪器分析条件

1.4.1 气相色谱条件

毛细管柱 DB-5MS (60 m × 0.32 mm × 0.25 μm); 进样口温度 280℃;进样方式 不分流;传输线温度 280℃;载气 高纯氮 (0.99999),流量 1.0 ml/min。

PCDD/Fs 升温程序 120℃ 保持 1 min,以 43℃/min 速度升至 220℃,再以 2.3℃/min 的速度升至 250℃,然后以 50℃/min 的速度升至 310℃ 并保持 10 min。

共平面 PCBs 升温程序 90℃ 保持 1 min,以 20℃/min 速度升至 180℃,再以 3℃/min 的速度升至 300℃ 并保持 1 min。

1.4.2 质谱分析条件 电离方式 EI 源, pos;离子源温度:260℃;加速电压:5 000V;电子能量:60 eV;分辨率:10 000;以多离子监测 (MID) 模式同时监测目标化合物及其同位素内标化合物离子的精确质荷比下的面积 (表 1 和表 2)。

表 1 测定 PCDD/sF 所使用的离子质荷比

同族物	选择离子	离子类型	同族物	选择离子	离子类型
TCDD	319. 8965/321. 8936	M/M + 2	TCDF	303. 9016/305. 8987	M/M + 2
PeCDD	355. 8546/357. 8516	M + 2/M + 4	PeCDF	339. 8597/341. 8567	M + 2/M + 4
HxCDD	389. 8157/391. 8127	M + 2/M + 4	HxCDF	373. 8208/375. 8178	M + 2/M + 4
HpCDD	423. 7766/425. 7737	M + 2/M + 4	HpCDF	407. 7818/409. 7789	M + 2/M + 4
OCDD	457. 7377/459. 7348	M + 2/M + 4	OCDF	441. 7428/443. 7399	M + 2/M + 4
¹³ C-TCDD	331. 9368/333. 9339	M/M + 2	¹³ C-TCDF	315. 9419/317. 9389	M/M + 2
¹³ C-PeCDD	367. 8949/369. 8919	M + 2/M + 4	¹³ C-PeCDF	351. 9000/353. 8970	M + 2/M + 4
¹³ C-HxCDD	401. 8559/403. 8529	M + 2/M + 4	¹³ C-HxCDF	383. 8639/385. 8610	M/M + 2
¹³ C-HpCDD	435. 8169/437. 8140	M + 2/M + 4	¹³ C-HpCDF	417. 8253/419. 8220	M/M + 2
¹³ C-OCDD	469. 7779/471. 7750	M + 2/M + 4			

表 2 测定共平面 PCBs 所使用的离子质荷比

同族物	选择离子	离子类型	同族物	选择离子	离子类型
T4CB	289. 9224/291. 9194	M/M + 2	¹³ C-T4CB	301. 9626/303. 9597	M/M + 2
P5CB	325. 8804/327. 8775	M + 2/M + 4	¹³ C-P5CB	337. 9207/339. 9178	M + 2/M + 4
H6CB	359. 8415/361. 8385	M + 2/M + 4	¹³ C-H6CB	371. 8817/373. 8788	M + 2/M + 4
H7CB	393. 8025/395. 7995	M + 2/M + 4	¹³ C-H7CB	405. 8428/407. 8398	M + 2/M + 4

除了保留时间符合外,目标化合物的确认还须满足 EPA1613^[4]和 EPA1668^[5]中关于氯同位素丰度比(³⁵Cl/³⁷Cl,用两个分子离子峰的面积比 M/M + 2 或 M + 2/M + 4 表示)的要求。

采用同位素内标稀释技术定量测定试样中各目标化合物含量,同时采用内标法计算同位素内标化合物的回收率。

2 结果与讨论

2.1 同位素内标回收率

各样品中¹³C-标记内标标准 PCDD/Fs 的平均回收率为 62.4 % ~ 84.3 %, ¹³C-标记内标标准共平面

PCBs 的平均回收率为 53.1 % ~ 89.2 %,结果符合美国 EPA1613 和 EPA1668A 中关于内标回收率的要求^[4,5],表明了分析结果的可靠性。

2.2 样品中 PCDDs/Fs 和 PCBs 的定量分析结果

2.2.1 CRM EDF2524 CRM EDF2524 为在无污染水域采集的鱼肉样品。如表 3 所示,大部分 PCDD/Fs 的参考值在方法检测限以下,并且大部分参考值的下限实际为 0。检出化合物的测定值与参考值相符合,因此认为测定结果是可接受的。共平面 PCBs 方面除了 PCB81 的参考值低于检测限而未检出外,其它均被检出,与参考值相符。

表 3 鱼肉试样 CRM EDF2524 的测定结果与标准参考值的比较

			pg/g		
化合物	测定值	参考值	化合物	测定值	参考值
2,3,7,8-TCDD	ND (0.10)	0.05 ±0.07	PCB 77	9.25	12.20 ±9.77
1,2,3,7,8-PeCDD	ND (0.18)	0.13 ±0.15	PCB 126	2.13	2.15 ±0.17
1,2,3,4,7,8-HxCDD	ND (0.31)	0.06 ±0.03	PCB 169	0.50	0.69 ±0.76
1,2,3,6,7,8-HxCDD	ND (0.31)	0.22 ±0.22	PCB 81	ND (1.03)	0.88 ±0.56
1,2,3,7,8,9-HxCDD	ND (0.33)	0.09 ±0.03	PCB 105	302.42	286.00 ±54.3
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	ND (0.47)	0.60 ±1.08	PCB 114	22.06	18.50 ±5.39
OCDD	1.30	1.22 ±1.92	PCB 118	755.37	721.00 ±96.4
2,3,7,8-TCDF	2.72	2.43 ±0.79	PCB 123	124.30	67.90 ±144.00
1,2,3,7,8-PeCDF	ND (0.18)	0.09 ±0.12	PCB 156	75.49	66.40 ±28.20
2,3,4,7,8-PeCDF	ND (0.18)	0.19 ±0.14	PCB 157	19.78	19.40 ±7.55
1,2,3,4,7,8-HxCDF	ND (0.21)	0.06 ±0.08	PCB 167	32.78	30.50 ±8.05
1,2,3,6,7,8-HxCDF	ND (0.19)	0.06 ±0.09	PCB 189	7.58	5.97 ±2.63
2,3,4,6,7,8-HxCDF	ND (0.13)	0.07 ±0.08			
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND (0.23)	/			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	ND (0.20)	/			
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND (0.15)	0.12 ±0.21			
OCDF	ND (0.34)	0.10 ±0.19			

注:ND 为未检出,ND 后括号内数字为方法检测限,/表示该化合物没有参考值。

2.2.2 CRM EDF2525

CRM EDF2525 属于污染水域采集的鱼肉样品,几乎所有目标化合物均被检出。除 PCB81 测定值外,测定结果均符合参考值范围。1,2,3,7,8,9-HxCDF 和 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 的参考值低于检测限,而参考值下限实际为零,因此以未检出报结果是可以接受的(表 4)。

2.2.3 CRM EDF2526

CRM EDF2526 是加标鱼肉试样,添加了 17 种 PCDD/F 和 3 种共平面 PCBs。17 种 PCDD/F 的添加水平中四氯化化合物 25 ng/kg、五氯化化合物 50 ng/kg、六氯化化合物 75 ng/kg、七氯化化合物 100 ng/kg、八氯化化合物 250 ng/kg。添加的 3 种 PCB 是

非邻位取代的 PCB77、PCB126 和 PCB169,添加水平都是 600 ng/kg。全部目标化合物均被检出(表 5)。

2.3 测定值与参考值的比较

各化合物的参考值是由国际上 20 ~ 30 个符合条件的实验室进行的协同性定值实验提供的数据,通过使用 Cofino 统计模型处理得到 CRM 的参考值范围,即定值加减 2 倍的标准差(表 3 和表 4)。本次验证试验是对剑桥同位素实验室(Cambridge Isotope Lab.,CIL)的这 3 个 CRM 鱼样进行协同性定值研究,事先各实验室不知道参考定值,本实验也是在此条件下以盲样测定方式参加,因此通过测定值与参考值的比较可以考察分析方法的准确度。图 1 和图 2 分别显示了各标准参考物样品中 PCDD/Fs 和共

表 4 鱼肉试样 CRM EDF2525 的测定结果与标准参考值的比较						pg/g
化合物	测定值	参考值	化合物	测定值	参考值	
2,3,7,8-TCDD	15.97	17.30 ±2.58	PCB 77	1941.50	1980 ±659	
1,2,3,7,8-PeCDD	3.71	3.88 ±1.22	PCB 126	595.19	647 ±211	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.64	0.31 ±0.14	PCB 169	46.89	55.8 ±12.6	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.90	2.19 ±0.76	PCB 81	1705.50	179.0 ±35.1	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.33	0.32 ±0.11	PCB 105	47571.15	46800 ±8990	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.38	0.48 ±0.15	PCB 114	3900.50	3390 ±1010	
OCDD	6.97	2.57 ±2.59	PCB 118	118264.05	112000 ±16000	
2,3,7,8-TCDF	25.09	24.50 ±5.52	PCB 123	19037.37	8410 ±14700	
1,2,3,7,8-PeCDF	4.94	4.88 ±0.73	PCB 156	12886.66	12600 ±2560	
2,3,4,7,8-PeCDF	13.94	14.50 ±2.41	PCB 157	3205.99	3290 ±619	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	5.53	5.80 ±0.99	PCB 167	7775.75	7320 ±2010	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1.56	1.65 ±0.56	PCB 189	1415.96	1480 ±287	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.89	1.09 ±0.55				
1,2,3,7,8,9-HxCDF	ND(0.23)	0.09 ±0.14				
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.50	0.59 ±0.61				
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	ND(0.15)	0.08 ±0.11				
OCDF	0.78	0.78 ±1.00				

注:ND为未检出,ND后括号内数字为检测限。

表 5 鱼肉试样 CRM EDF2526 的测定结果与标准参考值的比较						pg/g
化合物	测定值	参考值	化合物	测定值	参考值	
2,3,7,8-TCDD	19.89	20.30 ±2.59	PCB 77	552.07	528 ±69.6	
1,2,3,7,8-PeCDD	40.43	42.40 ±11.70	PCB 126	501.01	494 ±16.9	
1,2,3,4,7,8-HxCDD	55.43	56.40 ±5.29	PCB 169	554.45	568 ±48.7	
1,2,3,6,7,8-HxCDD	55.68	54.6 ±13.5	PCB 81	9.99	4.90 ±10.4	
1,2,3,7,8,9-HxCDD	57.68	58.2 ±11.7	PCB 105	142.15	138 ±17.8	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	73.40	76.2 ±7.41	PCB 114	16.60	10.4 ±8.93	
OCDD	189.90	199 ±51.8	PCB 118	428.27	388 ±90.7	
2,3,7,8-TCDF	19.21	20.1 ±0.77	PCB 123	57.09	35.5 ±73	
1,2,3,7,8-PeCDF	46.38	42.1 ±9.3	PCB 156	35.56	34.9 ±9.56	
2,3,4,7,8-PeCDF	40.72	40.8 ±4.86	PCB 157	8.53	8.05 ±7.47	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	86.27	84.1 ±9.53	PCB 167	20.08	17.2 ±8.02	
1,2,3,6,7,8-HxCDF	65.89	61.1 ±13.1	PCB 189	4.97	4.16 ±2.38	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	64.45	60.9 ±4.55				
1,2,3,7,8,9-HxCDF	57.64	57.7 ±9.34				
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	91.89	85.4 ±9.38				
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	83.09	76.1 ±31.6				
OCDF	178.04	202 ±31.2				

平面 PCBs 的测定值与参考值的比较。图中横坐标为化合物,纵坐标为标准差倍数。纵坐标零点表示参考值中的定值,各化合物的测定值与定值的差换算成标准差的倍数,因此各化合物的点与零点的接近程度表明了该化合物测定结果的准确程度。EDF2524 的 PCDD/F 只有 OCDD 和 2,3,7,8-TCDF 被检出,实际上是反映了方法的检测限。EDF2525 中 1,2,3,4,7,8-HxCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD 和 OCDD 的测定值已超出了参考值的范围,分别是标准差的 4.17 倍、11.25 倍和 3.38 倍,在图上未显示。另外 1,2,3,7,8,9-HxCDF 和 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF 未检出。EDF2526 的 PCDD/F 中除了 2,3,7,8-TCDF 为标准差的 2.28 倍外,其它值均在定值附近。

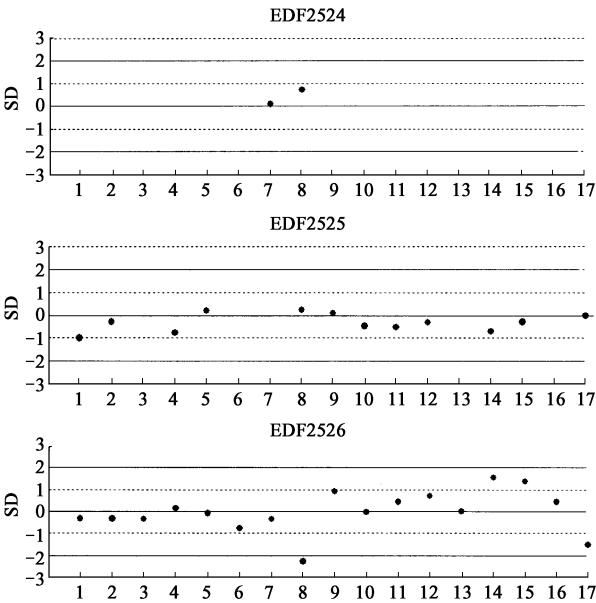
在共平面 PCBs 中测定中,EDF2524 试样未检出 PCB81,与参考值小于检测限相符合;其它目标化合物的测定值都在参考值范围之内,而且与定值十分接近。EDF2525 中的 PCB81 与参考值的偏差很大,

达到了 86 倍标准差,怀疑在分析过程中受到污染或存在其它化合物的干扰。EDF2526 的所有目标化合物均被检出并且测定值都在参考值范围以内。

2.4 毒性当量比较

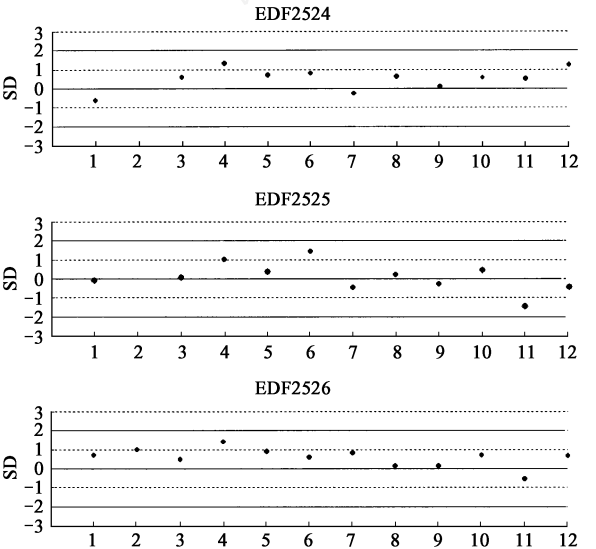
为表征某个样品中二噁英类化合物毒性的大小,将其它同族体的毒性和 2,3,7,8-TCDD 毒性进行比较,比值为该种单体的毒性当量因子(TEF)。世界卫生组织规定了 17 种 PCDD/F 和 12 种共平面 PCB 的 TEF。将某样品中所有同族体浓度和各 TEF 相乘后相加得到的总值即为该样品的毒性当量(toxic equivalency, TEQ)。目前毒性当量(TEQ)已经逐渐成为世界各国或组织制定二噁英类化合物控制标准的指标。无论是科研论文还是商业的二噁英分析,结果中基本上都使用 TEQ。

将标准参考物的测定值与参考值计算成 TEQ 进行比较。表 7 显示尽管 EDF2524 中大部分的 PCDD/F 未检出,没有进入 TEQ 的计算,但由于这些



横作标为各化合物:1 2,3,7,8-TCDD, 2 1,2,3,7,8-PeCDD, 3 1,2,3,4,7,8-HxCDD, 4 1,2,3,6,7,8-HxCDD, 5 1,2,3,7,8,9-HxCDD, 6 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, 7 OCDD, 8 2,3,7,8-TCDF, 9 1,2,3,7,8-PeCDF, 10 2,3,4,7,8-PeCDF, 11 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 12 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 13 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 14 2,3,4,6,7,8-HpCDF, 15 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 16 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, 17. OCDF。

图1 各 CRM 鱼肉试样中 PCDD/F 的测定值与参考值对比



横作标为各化合物:1 PCB77, 2 PCB81, 3 PCB105, 4 PCB114, 5 PCB118, 6 PCB123, 7 PCB126, 8 PCB156, 9 PCB157, 10 PCB167, 11 PCB169, 12 PCB189。

图2 各 CRM 鱼肉试样中共平面 PCBs 的测定值与参考值对比

化合物的浓度非常低,它们对 TEQ 的贡献很少,因此 TEQ 仍在参考范围之内。EDF2525 和 EDF2526 的 TEQ 与定值十分接近。

3 结论

CRM 鱼肉样品 EDF2524, EDF2525 和 EDF2526

表 6 世界卫生组织规定的 17 种 PCDD/Fs 和 12 种共平面 PCBs 的毒性当量因子^[1]

化合物	TEF 值	化合物	TEF 值
2,3,7,8-TCDF	0.1	PCB 77	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	PCB 126	0.1
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	PCB 169	0.01
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	PCB 81	0.0001
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	PCB 105	0.0001
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	PCB 114	0.0005
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	PCB 118	0.0001
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	PCB 123	0.0001
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	PCB 156	0.0005
OCDF	0.0001	PCB 157	0.0005
2,3,7,8-TCDD	1.0	PCB 167	0.00001
1,2,3,7,8-PeCDD	1.0	PCB 189	0.0001
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1		
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1		
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01		
OCDD	0.0001		

表 7 各 CRM 鱼肉试样中的 TEQ 测定值与参考值的比较

EDF2524		EDF2525		EDF2526	
测定值	参考值	测定值	参考值	测定值	参考值
0.70	0.97 ±0.52	119.57	124.34 ±33.34	187.54	188.15 ±26.67

分别代表了不同浓度水平的样品。对不同浓度水平标准参考物的分析结果表明,自动样品净化系统可以满足食品样品中 PCDD/Fs 和共平面 PCBs 的分析要求。而且使用自动样品净化系统大大减少了分析时间,减少了分析人员的劳动强度和与有机溶剂的接触,保护了分析人员的健康。但是由于分析成本比较高,在一定程度上限制了该系统的推广。

参考文献

[1] 吴永宁,主编.现代食品安全科学[M].北京:化学工业出版社,2003.

[2] Eljarrat E, Saulo J, Monjonell A, et al. Evaluation of an automated clean-up system for the isotope-dilution high-resolution mass spectrometric analysis of PCB, PCDD, and PCDF in food[J]. Fresenius J Anal Chem, 2001, 371: 983-988.

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

[4] United States Environmental Protection Agency. Method 1613: Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS [Z]. 1994.

[5] United States Environmental Protection Agency. Method 1668, revision A: chlorinated biphenyl congeners in water, soil, sediment, and tissue by HRGC/HRMS [Z]. 1999.

[收稿日期:2005 - 04 - 17]