

# 食品中多溴联苯醚残留的气相色谱-串联质谱分析方法研究

张莉莉<sup>1</sup>, 彭淑女<sup>2</sup>, 赵汝松<sup>1</sup>, 林竹光<sup>2</sup>

(1 山东省分析测试中心 山东省大型精密分析仪器应用技术重点实验室, 山东 济南 250014

2 厦门大学 化学化工学院 分析科学重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 建立了食品中8种多溴联苯醚(PBDEs)残留的气相色谱-串联质谱分析方法, 初步解析了PBDEs的电子轰击串联质谱(EIMS/MS)图, 为各种目标物的准确定性分析提供依据。以BDE-28、BDE-47、BDE-66、BDE-85、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154为研究对象, 对EIMS/MS各分析参数进行了优化。用超声提取-酸性硅胶层析柱净化的前处理方法制备样品, 当空白样品的加标水平为10.0、25.0 μg/kg时, 8种PBDEs的平均加标回收率为82%~112%, 相对标准偏差为3.0%~15%, 方法检出限均低于1.5 μg/kg。8种PBDEs的线性范围为10.0~500 μg/kg, 相关系数均大于0.9947。

**关键词:** 气相色谱-串联质谱; 溴系阻燃剂; 多溴联苯醚; 食品

中图分类号: O657.63; TQ314.248 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2010)06-0603-05

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2010.06.015

## Study on the Analysis of PBDEs Residues in Food by Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

ZHANG Lili<sup>1</sup>, PENG Shunü<sup>2</sup>, ZHAO Ru-song<sup>1</sup>, LIN Zhuguang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Applied Technology of Sophisticated Analytical Instruments of Shandong Province Analysis and

Test Center of Shandong, Jinan 250014 China 2. Key Laboratory of Analytical Sciences, College of Chemistry

and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** A gas chromatography-tandem mass spectrometric method was developed for the determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) residues including BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-153 and BDE-154 in food sample. The electron ionization mass spectrometry/mass spectrometry (EIMS/MS) spectra of PBDEs were analyzed. Experimental parameters influencing the behaviour of compounds in the mode of EIMS/MS were investigated and optimized. The sample was extracted with hexane-acetone by ultrasonic assisted extraction and cleaned-up with silica and acidic silica. Under the optimal conditions, the method detection limit (MDL) was lower than 1.5 μg/kg, the average recoveries of 8 PBDEs from spiked samples at two fortification levels of 10.0 and 25.0 μg/kg varied from 82% to 112% with relative standard deviations (RSDs) of 3.0% - 15%. The calibration curves of all PBDEs showed good linearities in the range of 10.0-500 μg/kg with correlation coefficients more than 0.9947. The result indicated that the proposed method had great potential in the analysis of PBDEs residues in food.

**Key words** gas chromatography-tandem mass spectrometry; brominated flame retardants; polybrominated diphenyl ethers; food

多溴联苯醚(PBDEs)是一类广泛使用的阻燃剂, 具有疏水性、生物积累性和生物毒性, 可直接或通过食物链的传递富集到人体内<sup>[1-2]</sup>, 属于持久性有机污染物。饮食摄入是人体中PBDEs的主要来源之一<sup>[3]</sup>, 因此食品中PBDEs残留的检测显得尤为重要。有研究表明, PBDEs可以随大气循环而迁移<sup>[4-5]</sup>, 这使得PBDEs的污染成为备受关注的全球性环境问题。

目前PBDEs的分析方法主要有气相色谱-电子捕获检测器法<sup>[6-7]</sup>、气相色谱-负化学离子源/质

收稿日期: 2010-01-28 修回日期: 2010-04-10

基金项目: 国家基础科学人才培养基金资助项目(J0630429); 山东省科技发展计划资助项目(2009GG20001021-9)

第一作者: 张莉莉(1983-), 女, 山东济南人, 研究实习员, 硕士, Tel: 0531-82605312, E-mail: zhanglili830911@163.com

谱法<sup>[8-10]</sup>、气相色谱-电子轰击离子化高分辨质谱法<sup>[11-12]</sup>和气相色谱-电子轰击离子化串联质谱法(MS/MS)等<sup>[13]</sup>。与上述方法相比, EIMS/MS方法定性更加准确可靠, 且能排除基质干扰, 有利于选择性和灵敏度的提高。目前, 国外只有少数关于 PBDEs 的 GC-EIMS/MS 方法研究报道<sup>[14-19]</sup>, 而国内尚未见相关报道。本文建立了 PBDEs 残留的 GC-EIMS/MS 分析方法。以 8 种 PBDEs (BDE-28、BDE-47、BDE-66、BDE-85、BDE-99、BDE-100、BDE-153 和 BDE-154) 为研究对象, 对 EIMS/MS 各种分析参数, 如目标分析物保留时间段、母离子、离子分离窗口、目标分析物激发存储水平、碰撞诱导解离电压、定量分析离子及离子阱温度等进行探讨及优化, 最终确定了各种 PBDEs 的最佳 MS/MS 分析条件。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Varian Saturn 2100T GC-MS/MS 系统, 配备 EI 电离方式, CP-8410 自动进样器, 配有电子流量控制(EFC)的 3900 气相色谱仪, Star Toolbar 色谱-质谱工作站; KQ3200E 超声波清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司); 自制的氮吹浓缩装置。

PBDEs 标准物质: BDE-28、BDE-47、BDE-66、BDE-85、BDE-99、BDE-100、BDE-153 和 BDE-154 (50 mg/L, 1.00 mL), 均购于美国 Accu Standard 公司。标准溶液的配制: 用正己烷将 8 种 PBDEs 标准样品稀释成 500  $\mu\text{g/L}$  的储备液; 再根据分析需要, 用正己烷配成含有 5.0  $\mu\text{g/kg}$  PCB-103( IS) 的 10Q、5Q、10Q、25Q、500  $\mu\text{g/L}$  的 8 种 PBDEs 系列混合标准使用溶液。

正己烷、丙酮和二氯甲烷均为农残级(美国 Tedia 公司); 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (分析纯): 650  $^\circ\text{C}$  马弗炉中烘烤 4 h; 硅胶(分析纯): 粒度 75~150  $\mu\text{m}$ , 250  $^\circ\text{C}$  马弗炉中烘烤 2 h, 于干燥箱内冷却至室温后按  $m$  (硅胶):  $m$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) = 100:44 加入浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 搅拌均匀, 保存于干燥箱内。

### 1.2 样品制备

称取 10.0 g 动物肝脏样品, 分别以 15 mL 正己烷-丙酮(体积比 1:1)为提取剂超声提取 10 min 转移出上层提取液; 残渣再分别用 10 mL 提取剂超声提取 2 次, 合并 3 次提取液, 氮吹浓缩至 2~3 mL。在玻璃层析柱底端填入适量脱脂棉, 从下到上依次填入 1.5 g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、1.0 g 硅胶、5.0 g 酸性硅胶和 3.0 g 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 先用 10 mL 正己烷淋洗层析柱, 再将浓缩后的提取液转至玻璃层析柱上, 用 30 mL 正己烷- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (体积比 1:1)洗脱剂洗脱, 洗脱液氮吹浓缩近干后, 用正己烷溶解提取物于带刻度的测试瓶中, 加入 1.00 mL 5.0  $\mu\text{g/kg}$  PCB-103( IS) 标准溶液氮吹定容至 0.50 mL, 供仪器分析<sup>[18]</sup>。

### 1.3 GC-EIMS/MS 分析条件

GC 分析条件: HP-5MS 毛细管柱 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ); 高纯 He 为载气(纯度大于 99.999%); 柱流速: 1.00 mL/min; 自动进样器不分流进样; 进样量: 1.00  $\mu\text{L}$ ; 进样口温度: 260  $^\circ\text{C}$ 。色谱柱升温程序: 140  $^\circ\text{C}$  (保持 1.0 min), 以 25  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升至 220  $^\circ\text{C}$  (保持 1.0 min), 以 2.5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升至 280  $^\circ\text{C}$ , 再以 30  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升至 300  $^\circ\text{C}$  (保持 3.0 min)。

MS/MS 分析条件: 阱温 250  $^\circ\text{C}$ ; 阱外套温度 40  $^\circ\text{C}$ ; 传输线温度 280  $^\circ\text{C}$ ; 电子倍增管电压 ( $1 \times 10^5$  增益) 1550 V; 电子倍增管增益电压 300 V; EI 电离能量 70 eV, 灯丝发射电流 85  $\mu\text{A}$ , 预扫描离子化时间 1500  $\mu\text{s}$ ; 自动增益控制 (AGC) 目标离子数 5000 counts; 所有化合物均采用共振激活裂解方式; 离子分离窗口:  $m/z$  9。

## 2 结果与讨论

### 2.1 母离子的选择与存储及 CID 电压的设定

8 种 PBDEs 的相对分子质量较大, MS 基峰的质量数较高, 因此选择 MS 的基峰作为母离子。实验表明, 当碰撞诱导解离 (CID) 电压大于 3 V 时, 大多数目标物的母离子完全裂解, 因而 CID 电压选择 0~3 V。该优选过程用 250  $\mu\text{g/L}$  的 8 种 PBDEs 标准混合溶液进样分析数次即可完成。8 种 PBDEs 的 MS/MS 分析参数见表 1。

表 1 8 种 PBDEs 及内标物的 MS/MS 分析参数  
Table 1 MS/MS analytical parameters of 8 PBDEs and internal standard

No.	PBDEs	$t_R$ /min	Mass scan range $m/z$	Parent ion $m/z$	Product ion $m/z$	CID voltage $U/V$
IS	PCB-103	7.205	144~330	326	289, 291	1.70
1	BDE-28	10.229	180~415	408	246, 248	2.20
2	BDE-47	14.578	214~495	486	324, 326, 328	3.00
3	BDE-66	15.463	214~495	486	324, 326, 328	2.80
4	BDE-100	18.689	250~575	566	404, 406	2.60
5	BDE-99	20.157	250~575	566	404, 406	2.40
6	BDE-85	22.705	250~575	566	404, 406	2.40
7	BDE-154	23.911	284~650	644	482, 484, 486	2.90
8	BDE-153	26.125	284~650	644	482, 484, 486	2.85

## 2.2 EIMS/MS 谱图解析及定量离子碎片的选择

有关 PBDEs 的一级谱图解析的文献报道较少<sup>[19-20]</sup>, 至今未见对其二级质谱进行解析的相关报道。本文以 BDE-47 为例对 PBDEs 目标分析物的 EIMS/MS 进行了初步解析(见图 1)。各 PBDEs 的 EIMS/MS 子离子碎片的生成机理基本相同, 均为母离子脱去 2Br 中性碎片后得到奇电子离子, 8 种 PBDEs 定量分析子离子的选择见表 1。

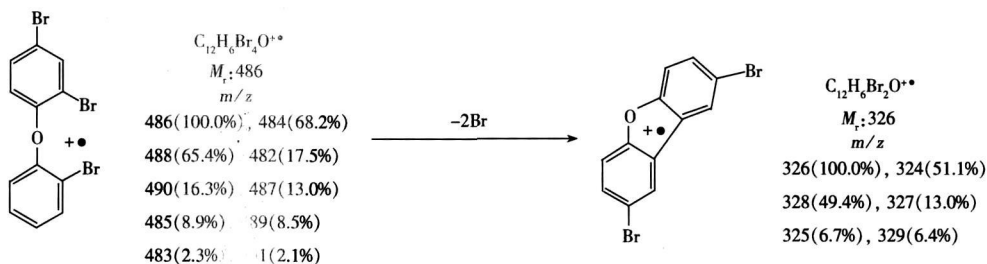


图 1 BDE-47 的 EIMS/MS 谱图解析

Fig. 1 EIMS/MS spectrum unscrambling of BDE-47

## 2.3 其它 EIMS/MS 参数的选择

根据 PBDEs 的性质, 考察了目标物在 2 种较高离子阱温度 (220、250 °C) 下的 MS/MS 信号强度。在色谱分离条件相同的情况下, 当离子阱温度为 250 °C 时, 得到的谱图信号更强, 有利于得到较低的检出限。故采用 250 °C 作为离子阱温度。

考察了  $m/z$  3~11 的多种离子分离窗口, 当离子分离窗口增大到  $m/z$  9 时 BDE-100 的 MS/MS 谱图信号达到最高, 继续增大则信号降低。因此本文所有的离子分离窗口设为  $m/z$  9。

灯丝发射电流的大小也影响目标分析物的 EIMS/MS 信号强度, 当灯丝发射电流达到 85  $\mu$ A 时 EIMS/MS 信号最强, 电流继续增大时信号稍有降低。因此本文 8 种 PBDEs 的灯丝发射电流选为 85  $\mu$ A。

由于离子化时间越长, 目标分析物离子化的程度越充分, 分析方法的灵敏度越高, 故采用 EI 方式下的最大离子化时间 25 ms, AGC 始终打开。

## 2.4 GC-EIMS/MS 分析

在优化的 EIMS/MS 条件下对 8 种 PBDEs 的混合标准溶液进行分析。图 2A 是 8 种 PBDEs 混合标准溶液的 GC-EIMS/MS 色谱图。由图可知, 各目标物的色谱峰完全分离, 且灵敏度均较高。

## 2.5 线性方程、相关系数与方法检出限

在优化实验条件下, 分别取 1.00  $\mu$ L 系列混合标准溶液进行 GC-EIMS/MS 分析, 在相同实验条件下采集各自的 GC-EIMS/MS 色谱图。以目标物定量离子与内标物定量离子的峰面积比值 ( $y$ ) 对目标物的含量 ( $x$ ,  $\mu$ g/kg) 进行线性回归分析。各目标物的回归方程、相关系数 ( $r$ ) 和方法检出限 (MDL,  $SN \geq 3$ ) 见表 2。GC-EIMS/MS 分析方法的线性范围为 10.0~500  $\mu$ g/kg。从表 2 可知, PBDEs 的相关系数为 0.9947~0.9993, 方法具有良好的线性; 除 BDE-85 和 BDE-153 的 MDL 分别为 1.0、1.5  $\mu$ g/kg 外, 其余 6 种 PBDEs 的 MDL 均不大于 0.86  $\mu$ g/kg, 完全满足痕量目标分析物的定量分析要求。

## 2.6 加标回收率及相对标准偏差

向 1.0 g 空白样品中分别添加相当于样品含 10.0、25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  的 8 种 PBDEs 混合标准溶液, 按照文献 [18] 进行前处理后, 用优化后的 EIMS/MS 参数平行分析 5 次, 加标回收率和 RSD 见表 2。从表 2 可以看出, 平均加标回收率为 82%~112%, RSD 不大于 15%, 符合痕量 PBDEs 残留的分析要求。

## 2.7 EIMS/MS 分析方法优越性

EIMS/MS 在对离子检测前已排除了样品基质中的干扰组分, 且可将样品前处理过程中共流物产生的干扰离子从离子阱中排除, 因此 GC-EIMS/MS 的分析结果比 GC-EIMS 法的可信性与准确度更高。图 2B 是 8 种 PBDEs 的 GC-EIMS 色谱图, 可以看出, GC-EIMS 色谱图中杂质峰较多易产生干扰, 干扰物质产生的 MS 信号与背景信号较高, 不利于提高检测灵敏度。图 3A 和图 3B 分别是混合标准溶液和空白样品中添加混合标准 PBDEs 的 GC-EIMS/MS 色谱图, 该色谱图呈现出很灵敏的 PBDEs 色谱峰, 基本上不出现基体背景产生的干扰峰, 且基线噪音很低, 有利于提高检测灵敏度。此外, 图 3A 和图 3B 几乎完全一样, GC-EIMS/MS 分析方法显示了极强的消除样品基体干扰的能力。

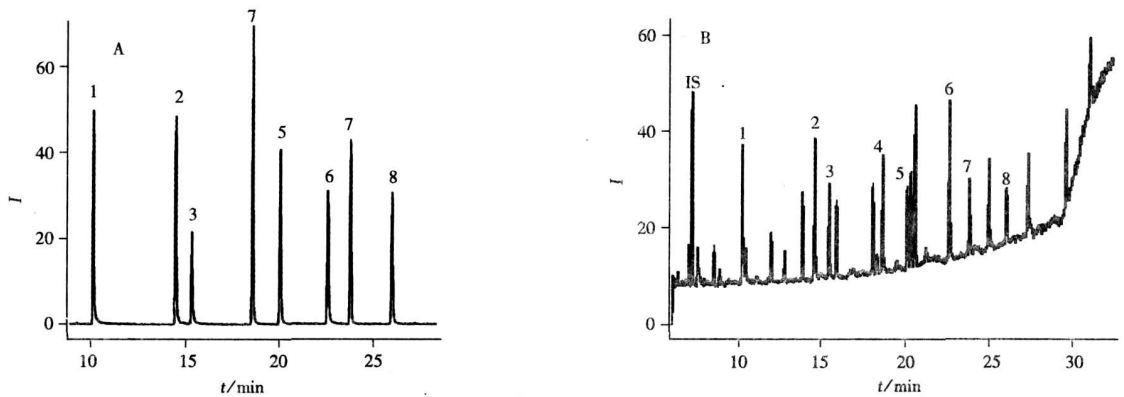


图 2 8 种 PBDEs 标准溶液的 GC-EIMS/MS(A) 和 GC-EIMS 全扫描 (B) 色谱图

Fig. 2 GC-EIMS/MS(A) and GC-EIMS(B) chromatograms of 8 PBDEs standard

A. 25.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  B. 1.5  $\text{mg}/\text{kg}$  the numbers denoted were the same as those in table 1

表 2 8 种 PBDEs 的线性方程、相关系数 ( $r$ )、方法检出限 (MDL)、平均回收率与相对标准偏差 ( $n=5$ )

Table 2 Regression equations, correlation coefficients ( $r$ ), method detection limits (MDL), mean spiked recoveries and RSDs for 8 PBDEs ( $n=5$ )

PBDEs	Regression equation	$r$	MDL $w / (\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$	Added 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$		Added 25.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	
				$\bar{R} / \%$	RSD $s_r / \%$	$\bar{R} / \%$	RSD $s_r / \%$
BDE-28	$y = 0.4853x - 1.3257$	0.9987	0.86	107	3.1	83	6.9
BDE-47	$y = 0.5861x - 1.4849$	0.9990	0.51	96	12	86	7.7
BDE-66	$y = 0.2839x - 0.7344$	0.9978	0.44	90	8.3	100	12
BDE-100	$y = 0.5605x - 1.1668$	0.9993	0.30	91	5.3	94	10
BDE-99	$y = 0.3789x - 1.0631$	0.9989	0.56	82	15	94	12
BDE-85	$y = 0.3102x - 0.5672$	0.9947	1.0	85	5.1	93	11
BDE-154	$y = 0.4307x - 0.6828$	0.9970	0.51	112	12	90	10
BDE-153	$y = 0.3104x - 0.7381$	0.9977	1.5	98	8.2	92	9.2

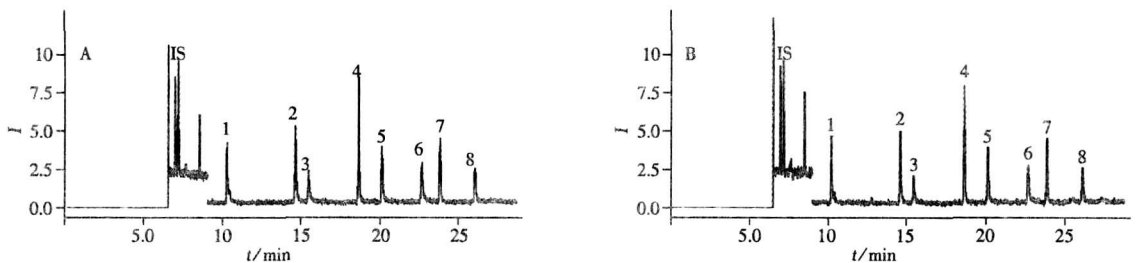


图 3 8 种 PBDEs 混合标准溶液 (A) 及空白加标样品 (B) 的 GC-EIMS/MS 色谱图

Fig. 3 GC-EIMS/MS chromatogram of internal standard at 5.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  and 8 PBDEs at 25  $\mu\text{g}/\text{kg}$  standards (A) and spiked blank sample (B)

the numbers denoted were the same as those in table 1

## 参考文献:

- [1] CHEN Jingwen, HARNER T, YANG Ping, QUAN Xie, CHEN Shuo, SCHRAMM K W, KETTRUP A. Quantitative predictive models for octanol-air partition coefficients of polybrominated diphenyl ethers at different temperatures [J]. *Chemosphere*, 2002, 51(7): 577-584.
- [2] VELTMAN K, HENDRICKS J, HUIJBREGTSM, LEONARDS P, HEUVEL-GREVE M V D, VETHAAK D. Accumulation of organochlorines and brominated flame retardants in estuarine and marine food chains: Field measurements and model calculations [J]. *Mar Pollut Bull*, 2005, 50(10): 1085-1102.
- [3] LINDY, AUNE M, ATUMA S, BECKER W, BJERSELJUS R, GLYNN A, OLA DARNERUD P. Food intake of the brominated flame retardants PBDEs and HBCD in Sweden [J]. *Organohalogen Compd*, 2002, 58: 181-184.
- [4] HALE R C, LA GUARDIA M J, HARVEY E, GAYLOR M O, MA NOR T M. Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media [J]. *Chemosphere*, 2006, 64(2): 181-186.
- [5] HYOETYLAEINEN T, HARTONEN K. Determination of brominated flame retardants in environmental samples [J]. *Trends Anal Chem*, 2002, 21(1): 13-29.
- [6] HARTONEN K, BOWADT S, HAWTHORNE S B. Supercritical fluid extraction with solid-phase trapping of chlorinated and brominated pollutants from sediment samples [J]. *J Chromatogr A*, 1997, 774(1/2): 229-242.
- [7] MARTINEZ A, RAMIL M, MONTES R. Development of matrix solid-phase dispersion method for the screening of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in biota samples using gas chromatography with electron-capture detection [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1072(1): 83-91.
- [8] MAIBKIAN, CHEN Shejun, LUO Xiaojun. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediment of the Pearl River Delta and adjacent South China Sea [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(10): 3521-3527.
- [9] VOORSPOEL S, COVACIA, MAERVOET J. PBDEs in marine and freshwater sediments from Belgium: levels, profiles and relations with biota [J]. *J Environ Monit*, 2004, 6(11): 914-918.
- [10] 陆敏, 韩姝媛, 余应新, 张东平, 吴明红, 盛国英, 傅家谟. 蔬菜中多溴联苯醚的定量测定及其对人体的生物有效性 [J]. *分析测试学报*, 2009, 28(1): 1-6.
- [11] PENG Juhwa, HUANG Chinwang, WENG Yingning, YAK H K. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fish samples from rivers and estuaries in Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2007, 66(10): 1990-1997.
- [12] PÄPKE O, FÜRSTB P, HERRMANN T. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in biological tissues with special emphasis on QC/QA measures [J]. *Talanta*, 2004, 63(5): 1203-1211.
- [13] 王丽琴, 蒋京鑫, 李长秀. 气相色谱-质谱联用测定电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚 [J]. *分析测试学报*, 2007, 26(S1): 187-190.
- [14] REGUEROA J, LLOPART M, GARCÍA-JARSA C, CELA R. Determination of polybrominated diphenyl ethers in domestic dust by microwave-assisted solvent extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1137(1): 1-7.
- [15] PIRARD C, PAUW E D, FOCANT J E. Suitability of tandem-in-time mass spectrometry for polybrominated diphenyl ether measurement in fish and shellfish samples: Comparison with high resolution mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1115(1/2): 125-132.
- [16] SALGADO-PETNAL C, LLOPART M, GARCÍA-JARSA C, GARCÍA-CHAO M, CELA R. Simple approach for the determination of brominated flame retardants in environmental solid samples based on solvent extraction and solid-phase microextraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1124(1/2): 139-147.
- [17] YUSA V, PARDO O, PASTOR A, GUARDIA M D L. Optimization of a microwave-assisted extraction large-volume injection and gas chromatography-ion trap mass spectrometry procedure for the determination of polybrominated diphenyl ethers, polybrominated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in sediments [J]. *Anal Chim Acta*, 2006, 557(1/2): 304-313.
- [18] LOSADA S, SANTOS F J, GALCERAN M T. Selective pressurized liquid extraction of polybrominated diphenyl ethers in fish [J]. *Talanta*, 2009, 80(2): 839-845.
- [19] RAMOS J J, GÓMARA B, FERNÁNDEZ M A, GONZÁLEZ M J. A simple and fast method for the simultaneous determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in small volumes of human serum [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1152(1/2): 124-129.
- [20] 林竹光, 张莉莉, 孙若男, 邹西梅, 蒋文静, 彭淑女. 动物肝脏中九种多溴联苯醚残留量的 GC-NCI/MS 分析 [J]. *分析试验室*, 2008, 27(7): 30-34.
- [21] 林竹光, 马玉, 涂逢樟, 陈美瑜, 孙若男, 张莉莉, 李小波. 气相色谱-负离子化学源-质谱法分析茶叶中 5 种多溴联苯醚 [J]. *分析试验室*, 2007, 26(6): 88-92.
- [22] 林竹光, 涂逢樟, 马玉, 陈美瑜, 张莉莉, 孙若男, 邹西梅, 李小波, 陈招斌. 气相色谱-负离子化学电离质谱法分析深海鱼油食品中的五种多溴联苯醚残留 [J]. *色谱*, 2007, 25(2): 262-266.