

加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱法 同时测定水产品中短链及中链氯化石蜡

刘 婷, 陆羚子, 周小涵, 戴意飞*, 赵巧灵, 倪鲁波, 蒋玲波, 吴 侃

[舟山市食品药品检验检测研究院(国家海洋食品质量监督检验中心
浙江省市场监管海洋食品安全检测重点实验室), 舟山 316000]

摘 要: **目的** 建立加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱-气相色谱-电子捕获负化学源-低分辨质谱法同时测定水产品中短链氯化石蜡(short chain chlorinated paraffins, SCCPs)和中链氯化石蜡(medium chain chlorinated paraffins, MCCPs)的分析方法。**方法** 水产品样品经冷冻干燥后, 加入适量硅藻土混合并研磨均匀, 以二氯甲烷/正己烷(1:1, V:V)对目标物进行萃取(100°C、1500 psi), 收集凝胶渗透色谱仪 9~21 min 馏出液, 浓缩定容后上机。**结果** 采用气相色谱-电子捕获负化学源-低分辨质谱法测定水产品中 SCCPs 和 MCCPs, 方法检出限分别为 16.2 ng/g ($n=7$)和 17.9 ng/g ($n=7$), 低(50 ng/g)、中(100 ng/g)、高(500 ng/g) 3 个水平的加标回收率为 80.8%~95.2%, 相对标准偏差为 4.53%~8.48%。采用该方法对采集的不同水产品样品进行分析, 样品中 SCCPs 和 MCCPs 检出率为 69.7%和 63.6%, 检出含量分别为 24.7~2632.0 ng/g dw 和 3.88~360.00 ng/g dw。SCCPs 和 MCCPs 在不同水产品中的分布模式相似, 碳原子同族体 SCCPs 以 C_{10} 和 C_{11} 为主, MCCPs 以 C_{14} 和 C_{15} 为主, 氯原子同族体以 Cl_5 ~ Cl_7 为主。**结论** 本研究建立的方法灵敏度高、重现性好且自动化程度高, 可有效提升检测效率, 适用于水产品中短链和中链氯化石蜡的检测。

关键词: 气相色谱-电子捕获负化学源-低分辨质谱法; 氯化石蜡; 加速溶剂萃取; 凝胶渗透色谱; 水产品
DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2024.03.028

Simultaneous determination of short and medium chain chlorinated paraffins in aquatic products by accelerated solvent extraction-gel permeation chromatography-gas chromatography mass spectrometry

LIU Ting, LU Ling-Zi, ZHOU Xiao-Han, DAI Yi-Fei*, ZHAO Qiao-Ling,
NI Lu-Bo, JIANG Ling-Bo, WU Yu

[Zhoushan Institute for Food and Drug Control (National Ocean Food Quality Supervision and Inspection Center,
Safety of Marine Food for State Market Regulation), Zhoushan 316000, China]

ABSTRACT: Objective To establish an analytical method for the simultaneous determination of short chain chlorinated paraffins (SCCPs) and medium chain chlorinated paraffins (MCCPs) in aquatic products by accelerated solvent extraction-gel permeation chromatography-gas chromatography-electron capture negative ion-low resolution mass spectrometry. **Methods** The aquatic product samples were freeze-dried, and then appropriate amount of

基金项目: 舟山市科技计划项目(2022C31070)

Fund: Supported by the Zhoushan Science and Technology Plan Project (2022C31070)

*通信作者: 戴意飞, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为海洋食品药品质量安全。E-mail: 719265613@qq.com

*Corresponding author: DAI Yi-Fei, Master, Senior Engineer, Zhoushan Institute for Food and Drug Control, 49 Honglu Avenue, Dinghai District, Zhoushan 316000, China. E-mail: 719265613@qq.com

diatomaceous earth was added into them for mixing, and then the targets were extracted by dichloromethane/*n*-hexane (1:1, V:V) at 100°C and 1500 psi, and then the gel permeation chromatograph fractions were collected for 9–21 min, and then concentrated and fixed on the machine. **Results** The limits of detection of SCCPs and MCCPs in aquatic products by gas chromatography-electron capture negative chemical source-low resolution mass spectrometry were 16.2 ng/g ($n=7$) and 17.9 ng/g ($n=7$), respectively, and the spiked recoveries of the 3 levels, i.e., low (50 ng/g), medium (100 ng/g), and high (500 ng/g), were in the range of 80.8%–95.2%, and the relative standard deviations ranged from 4.53% to 8.48%. Different aquatic samples collected were analysed by this method, and the detection rates of SCCPs and MCCPs in the samples were 69.7% and 63.6%, with the detection levels ranging from 24.7 to 2632.0 ng/g dw and from 3.88 to 360.00 ng/g dw, respectively. The distribution patterns of SCCPs and MCCPs in different aquatic products were similar, with the carbon homologues SCCPs dominated by C_{10} and C_{11} , MCCPs dominated by C_{14} and C_{15} , and the chloride homologues dominated by Cl_5 – Cl_7 . **Conclusion** The method established in this study has high sensitivity, good reproducibility and high degree of automation, which can effectively improve the detection efficiency, and is suitable for the detection of SCCPs and MCCPs in aquatic products.

KEY WORDS: gas chromatography-electron capture negative chemical source-low resolution mass spectrometry; chlorinated paraffin; accelerated solvent extraction; gel permeation chromatography; aquatic products

0 引言

氯化石蜡(chlorinated paraffins, CPs)是一类由人工合成而产生的直链烷烃氯代衍生物,在工业上常被用作金属加工液、增塑剂、皮革加工助剂、阻燃剂等^[1–2]。根据其碳链长短又可分为短链氯化石蜡(C_{10} – C_{13} , short chain chlorinated paraffins, SCCPs)、中链氯化石蜡(C_{14} – C_{17} , medium chain chlorinated paraffins, MCCPs)和长链氯化石蜡(C_{18} – C_{30} , long chain chlorinated paraffins, LCCPs)。其中,SCCPs 因其环境持久性、远距离迁移性、生物蓄积性等特性于 2017 年 5 月被列入《关于持久性有机污染物斯德哥尔摩公约》附件 A 受控清单中。随着 SCCPs 被限制使用,与其理化性质相似的 MCCPs 被作为 SCCPs 替代品应用,且在 2022 年 1 月被提议列入《关于持久性有机污染物斯德哥尔摩公约》候选物质清单中^[3]。

近年来,随着 CPs 在不同环境介质^[4–9]中(如大气、水体、沉积物等)相继被检出,水生动物中 CPs 的赋存情况逐渐成为研究热点,在北美、西欧甚至极地地区^[10–13]的水生生物群中均有不同程度检出。目前,我国针对水生生物中 CPs 的检测相对较少^[14–17],且研究多集中在 SCCPs。水产品营养价值丰富,是我国沿海地区主流的食物消费模式,而在水产品中暴露的 CPs 风险最终将通过膳食摄入在人体内富集从而影响人类健康,CPs 已被证明对生物体具有致癌作用,属于第三类致癌物质^[18]。但针对水产品中 CPs 的检测缺少相关标准,因此,建立一种能同时快速测定水产品中 SCCPs 和 MCCPs 含量的方法,对健全氯化石蜡相关食品标准、掌握水产品中 CPs 污染状况,促进水产品加工业持续健康发展具有重要意义。

水产品基质复杂,在分析痕量物质时往往需要选择合适的前处理方法来富集这些目标物。目前常用的提取方法有索氏提取法^[19]、固相萃取法^[20]、加速溶剂萃取法^[21](accelerated solvent extraction, ASE)等,前两种方法处理过程烦琐、溶剂消耗量大、检测成本较高,因此不适用于大批量样品的处理。ASE 作为一种高效、自动化的技术,在提高提取效率的同时可显著减少提取时间和溶剂消耗,从而被广泛应用于环境、食品等领域。CPs 的分析技术主要利用色谱仪器与不同检测器联合应用,如气相色谱法(gas chromatography, GC)与电子捕获检测器(electron capture detector, ECD)^[22]、电子捕获负化学源-低分辨质谱法(electron capture negative ion-low resolution mass spectrometry, ECNI- LRMS)^[23]、液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)与四极杆飞行时间串联质谱法(quadrupole/time of flight-tandem mass spectrometry, Q-TOF/MS)^[24]等。GC-ECD 选择性和灵敏度较低;HPLC-Q-TOF/MS 灵敏度高且稳定性好,但液相色谱柱的分离能力有限且易受基质影响,对样品净化过程要求较高;相对而言,GC-ECNI-MS 对 CPs 选择性和灵敏度较高且检测成本相对低廉,更适用于 CPs 的常规检测分析。姜国等^[16]采用索氏提取对样品进行提取,再利用凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)柱联合硅胶复合柱和硅胶复合-佛罗里硅土柱净化后,采用 GC-ECNI-MS 上机检测,样品回收率在 62.88%~97.23%。陈慧玲^[19]采用索氏提取结合酸化硅胶复核层析柱对食品中 SCCPs 进行提取净化后,再采用 GC-ECNI-MS 进行定量分析,回收率在 84%~102%。但传统的前处理方法存在操作繁杂且需要人工完成,亟需开发一种自动化方法来提高检测效率。

项目组前期已采用 ASE 结合 GPC 应用于水产品中呋喃类污染物的痕量检测^[25], 取得了较好的回收率, 该前处理方法目前应用于 CPs 残留检测的报道较少, 应用该方法能够有效去除水产品基质中的杂质同时可实现自动化处理, 大大减少了人工成本。本研究通过采集舟山市市售鱼类、贝类、虾蟹等样品, 利用 ASE 萃取、GPC 净化、GC-ECNI-LRMS 检测不同水产品中 SCCPs 和 MCCPs 的含量, 为水产品中 CPs 的污染水平调研提供技术支持, 为相关部门监管食品安全和制定相关限量标准提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

本研究所用鱼类、贝类、虾蟹等样品随机购于舟山市各农贸市场。

3 种不同氯含量 SCCPs 标准品(质量分数: 51.5%、55.5%和 63.0%)、3 种不同氯含量 MCCPs 标准品(质量分数: 42.0%、52.0%和 57.0%)(德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH 公司); 二氯甲烷、正己烷、环己烷(色谱纯, 德国 Merck 公司); 硅藻土(美国赛默飞世尔科技公司); 浓硫酸、硅胶、无水硫酸钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

7890A/5975C 气相色谱-串联质谱仪(美国安捷伦科技有限公司); Dionex ASE 350 快速溶剂萃取仪(美国赛默飞世尔科技公司); Freestyle 凝胶渗透色谱仪、Bio-Beads S-X3 凝胶色谱柱(470 mm×40 mm, 填料粒度 200~400 目)(德国 LC Tech 公司); Hei-VAP Precision ML/G3 旋转蒸发仪(德国 Heidolph 公司); FreeZone 2.5 冷冻干燥机(美国 Labconco 公司); MS105DU 电子天平(精度 0.1 mg, 梅特勒-托利多仪器上海有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制

将 3 种 SCCPs (100 μg/mL)标准溶液, 分别用环己烷稀释成质量浓度均为 50 μg/mL 的溶液, 作为氯含量为 51.5%、55.5%、63.0%的 SCCPs 储备溶液。取 51.5%和 55.5%的 SCCPs 储备液(1:1, V:V)混合成氯含量为 53.5%的储备溶液, 取 55.5%和 63.0%的 SCCPs 储备液(1:1, V:V)混合成氯含量为 59.2%的储备溶液。

将 3 种 MCCPs (100 μg/mL)标准溶液, 分别用环己烷稀释成质量浓度均为 50 μg/mL 的溶液, 作为氯含量为 42.0%、52.0%、57.0%的 MCCPs 储备液。取 42.0%和 52.0%的 MCCPs 储备液(1:1, V:V)混合成氯含量为 47.0%的储备溶液, 取 52.0%和 57.0%的 MCCPs 储备液(1:1, V:V)混合成氯含量为 54.5%的储备溶液。

1.3.2 加速溶剂萃取仪条件

提取溶剂: 二氯甲烷/正己烷(1:1, V:V); 萃取温度:

100℃; 萃取压力: 1500 psi; 静态萃取时间: 10 min; 加热时间: 5 min; 冲洗体积: 60%; 吹扫时间: 60 s; 循环次数: 2 次。

1.3.3 凝胶渗透色谱仪条件

色谱柱: Bio-Beads S-X3 凝胶色谱柱; 流动相: 乙酸乙酯-环己烷(1:1, V:V); 流速: 5.0 mL/min; 运行时间: 30 min; 收集时间: 9~21 min。

1.3.4 气相色谱质谱仪条件

色谱条件: Aglient DB-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 进样口温度: 280℃; 进样量: 1 μL; 进样方式: 不分流进样; 载气: 高纯氦气; 载气流速: 1 mL/min; 传输线温度: 280℃; 升温程序: 100℃保持 1 min, 以 15℃/min 程序升温至 160℃, 保持 2 min; 再以 30℃/min 程序升温至 310℃, 保持 15 min。

质谱条件: 电子捕获负离子(electron capture negative ionization, ECNI)源; 离子源温度: 150℃; 反应气: 甲烷; 扫描模式: 选择离子监测(selected ion monitoring, SIM); 溶剂延迟时间: 3 min。定性和定量离子见表 1。

表 1 SCCPs 和 MCCPs 组成及定性定量离子
Table 1 Composition and qualitative and quantitative ion of SCCPs and MCCPs

SCCPs			MCCPs		
化合物	定量离子	定性离子	化合物	定量离子	定性离子
C ₁₀ H ₁₇ Cl ₅	279	277	C ₁₄ H ₂₅ Cl ₅	335	333
C ₁₀ H ₁₆ Cl ₆	313	315	C ₁₄ H ₂₄ Cl ₆	369	371
C ₁₀ H ₁₅ Cl ₇	347	349	C ₁₄ H ₂₃ Cl ₇	405	403
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₈	381	383	C ₁₄ H ₂₂ Cl ₈	437	439
C ₁₀ H ₁₄ Cl ₉	415	417	C ₁₄ H ₂₁ Cl ₉	473	471
C ₁₀ H ₁₂ Cl ₁₀	449	451	C ₁₄ H ₂₀ Cl ₁₀	507	505
C ₁₁ H ₁₉ Cl ₅	293	291	C ₁₅ H ₂₇ Cl ₅	349	347
C ₁₁ H ₁₈ Cl ₆	327	329	C ₁₅ H ₂₆ Cl ₆	381	383
C ₁₁ H ₁₇ Cl ₇	361	363	C ₁₅ H ₂₅ Cl ₇	415	417
C ₁₁ H ₁₆ Cl ₈	397	395	C ₁₅ H ₂₄ Cl ₈	451	449
C ₁₁ H ₁₅ Cl ₉	431	429	C ₁₅ H ₂₃ Cl ₉	485	487
C ₁₁ H ₁₄ Cl ₁₀	463	465	C ₁₅ H ₂₂ Cl ₁₀	521	519
C ₁₂ H ₂₀ Cl ₅	307	305	C ₁₆ H ₂₉ Cl ₅	361	363
C ₁₂ H ₁₉ Cl ₆	341	343	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₆	397	395
C ₁₂ H ₁₈ Cl ₇	375	377	C ₁₆ H ₂₇ Cl ₇	431	429
C ₁₂ H ₁₇ Cl ₈	411	409	C ₁₆ H ₂₆ Cl ₈	465	463
C ₁₂ H ₁₆ Cl ₉	443	445	C ₁₆ H ₂₅ Cl ₉	501	503
C ₁₂ H ₁₅ Cl ₁₀	477	479	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₁₀	535	533
C ₁₃ H ₂₂ Cl ₅	323	321	C ₁₇ H ₃₁ Cl ₅	375	377
C ₁₃ H ₂₁ Cl ₆	357	355	C ₁₇ H ₃₀ Cl ₆	409	411
C ₁₃ H ₂₀ Cl ₇	389	391	C ₁₇ H ₂₉ Cl ₇	443	445
C ₁₃ H ₁₉ Cl ₈	425	423	C ₁₇ H ₂₈ Cl ₈	477	479
C ₁₃ H ₁₈ Cl ₉	459	457	C ₁₇ H ₂₇ Cl ₉	515	513
C ₁₃ H ₁₇ Cl ₁₀	493	491	C ₁₇ H ₂₆ Cl ₁₀	549	547

1.3.5 样品前处理

称取 1.00 g 经冷冻干燥的样品置于研钵中, 加入 1 g 硅藻土研磨均匀后, 装入 22 mL 萃取池中, 经 1.3.2 实验条件加速萃取后, 往提取液中加入 40% 酸性硅胶适量以除去脂肪等干扰物质, 再将上清液转移至 150 mL 鸡心瓶中旋转蒸发至近干。用乙酸乙酯-环己烷(1:1, V:V)定容至 10 mL 待 GPC 净化用, 按 1.3.3 的实验条件收集流出液, 氮吹浓缩至近干, 用环己烷定容至 200 μ L, 转移至装有玻璃内衬管的进样小瓶中, 待测。

1.4 数据处理

采用 Microsoft Excel 2016 进行数据统计分析, 采用 Origin 2021 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 提取条件的优化

ASE 是一种在高温高压条件下利用有机溶剂对样品进行自动萃取的方法, 影响 ASE 萃取效率的因素有很多, 如萃取溶剂的种类、萃取温度、静态萃取时间以及循环次数等都会对其产生影响。本研究采用鲳鱼阴性样品加标(加标量 50 ng/g)回收率体现提取效率, 分别考察这 4 个因素的影响, 为确保准确性和精密度, 每个优化条件均进行 1 个空白样品和 3 个平行样品的测定, 空白样品用来检查仪器和样品是否存在污染^[26]。

2.1.1 提取溶剂的优化

CPs 为弱极性化合物, 在非极性或者弱极性溶剂中具有较好的溶解性。本研究考察了不同萃取溶剂[二氯甲烷、正己烷、二氯甲烷-正己烷(1:1, V:V)]对目标物萃取效率的影响, 结果见图 1。二氯甲烷的萃取效果最差(SCCPs 和 MCCPs 平均回收率为 68.4%和 64.0%), 正己烷次之(SCCPs 和 MCCPs 平均回收率为 81.8%和 80.8%), 二氯甲烷-正己烷(1:1, V:V)混合溶剂的提取效果要优于其他两种萃取溶剂单独使用(SCCPs 和 MCCPs 平均回收率为 99.3%和 101.6%)。这与萃取溶剂的极性有关, 本研究所使用的二氯甲烷极性大于正己烷, 根据“相似相溶”原理, 两者混合使用的极性位于两种溶剂之间, 更适合目标物溶解。因此, 本研究最终选定提取溶剂为二氯甲烷-正己烷(1:1, V:V)。

2.1.2 萃取温度的优化

萃取温度升高, 可以降低溶剂的黏度和表面张力, 从而加强溶剂对目标物的溶解能力, 同时高温有助于减弱或破坏目标物和基质间的相互作用力, 从而增加扩散速率^[27]。本研究在其他条件不变的情况下, 考察了不同温度(80、100、120 $^{\circ}$ C)对萃取效率的影响, 结果见图 2。随着提取温度的增加, 萃取效率有所提升, 当提取温度在 80 $^{\circ}$ C时, SCCPs 和 MCCPs 平均回收率为 80.9%和 87.4%; 当提取温度提升至 100 $^{\circ}$ C时, 目标物的平均回收率分别增加至 96.3%

和 103.5%; 当提取温度为 120 $^{\circ}$ C, 回收率无明显变化(SCCPs 和 MCCPs 平均回收率为 102.2%和 98.6%)。但温度越高容易导致部分共萃物从基质中提取出来, 从而干扰 GC-MS 的测定, 故本研究最终选定 ASE 的提取温度为 100 $^{\circ}$ C。

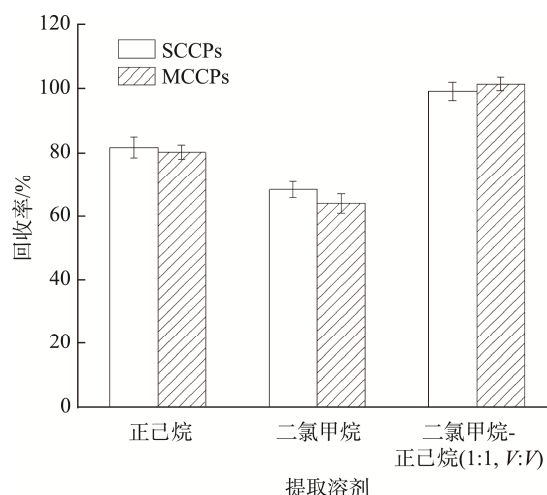


图1 提取溶剂对SCCPs和MCCPs回收率的影响
Fig.1 Effects of extraction solvents on the recovery rates of SCCPs and MCCPs

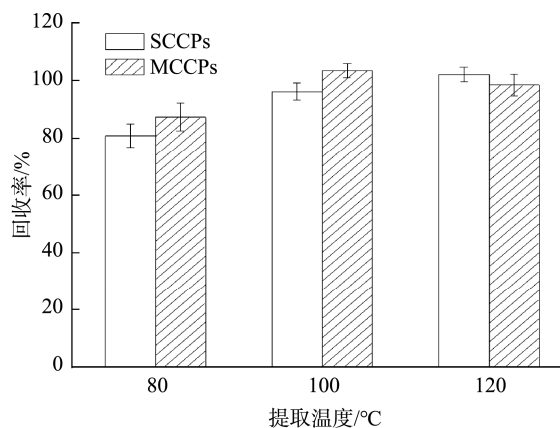


图2 提取温度对SCCPs和MCCPs回收率的影响
Fig.2 Effects of extraction temperature on the recoveries of SCCPs and MCCPs

2.1.3 静态萃取时间的优化

静态萃取时间的延长, 可以使目标物能够有效扩散到萃取溶剂中, 使得萃取过程更为充分。本研究在其他条件不变的情况下, 考察了不同静态萃取时间(5、10、15 min)对萃取效率的影响, 结果见图 3。当静态萃取时间为 5 min 时, 回收率偏低(SCCPs 和 MCCPs 平均回收率为 78.1%和 82.7%); 但当静态萃取时间从 10 min 起, 样品的提取效率没有明显变化, 平均回收率在 96.8%~103.8%之间。考虑到萃取时间的增加, 一方面可能会导致样品基质中的干扰物质提取出来影响检测结果, 另一方面也会增加实验时间。故本研究最终选定 ASE 静态萃取时间为 10 min。

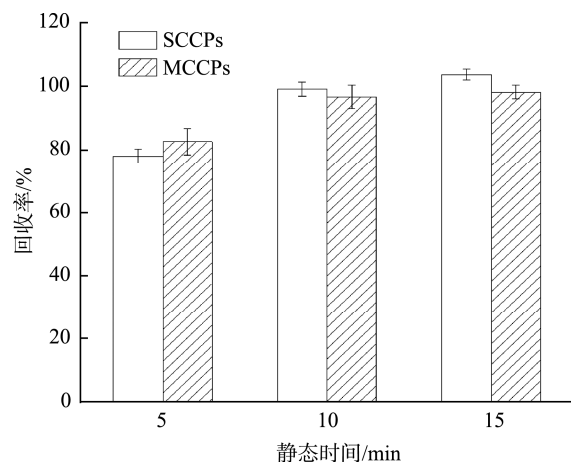


图3 静态萃取时间对SCCPs和MCCPs回收率的影响
Fig.3 Effects of static extraction time on the recoveries of SCCPs and MCCPs

2.1.4 循环次数的优化

循环次数的增加,可以引入更多新鲜的溶剂,使得萃取更加完全。本研究在其他条件不变的情况下,考察了不同循环次数(1次、2次、3次)对萃取效率的影响,结果见图4。循环次数为1次时,目标物的回收率较差(SCCPs和MCCPs平均回收率为75.2%和86.8%),样品并未得到充分提取;而循环2次时,目标物的平均回收率分别提升至96.3%和105.4%;当循环3次时,回收率无明显变化(SCCPs和MCCPs平均回收率为102.6%和103.5%),但萃取时间会增加15 min,萃取溶剂会多消耗20 mL。故本研究最终选定ASE循环次数为2次。

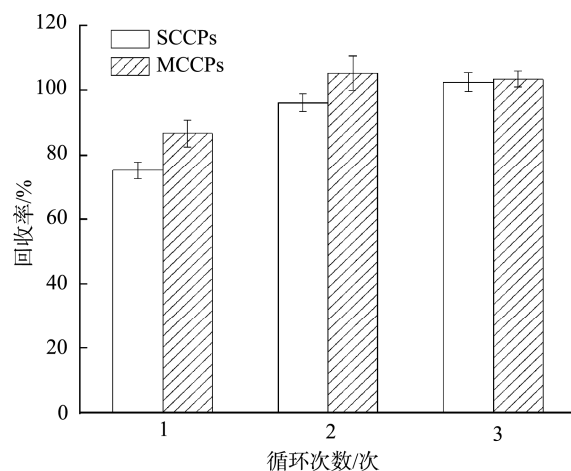


图4 循环次数对SCCPs和MCCPs回收率的影响
Fig.4 Effects of cycle times on the recoveries of SCCPs and MCCPs

2.2 净化条件的优化

水产品含有大量的水分、蛋白质、脂肪等物质,基质较为复杂,因此在提取后如果直接进样容易出现回收率不

高、灵敏度较差等问题。因此,有必要选择合适的净化手段以减小基质效应。GPC技术是基于空间排阻的原理,根据分子量大小按不同保留时间进行分离。本研究选用Bio-beads S-X3凝胶色谱柱(470 mm×40 mm, 200~400目)为净化柱,以乙酸乙酯:环己烷(1:1, V:V)为流动相,对SCCPs和MCCPs在GPC中的流出时间进行考察。将GPC流出液前5 min弃去,之后每2 min收集一次,共收集20 min的GPC流出液,经浓缩后用GC-MS进行检测。其中SCCPs流出时间是13~21 min,而MCCPs流出时间是9~19 min。根据两者的流出曲线(图5),最终确定了本研究收集时间为9~21 min。

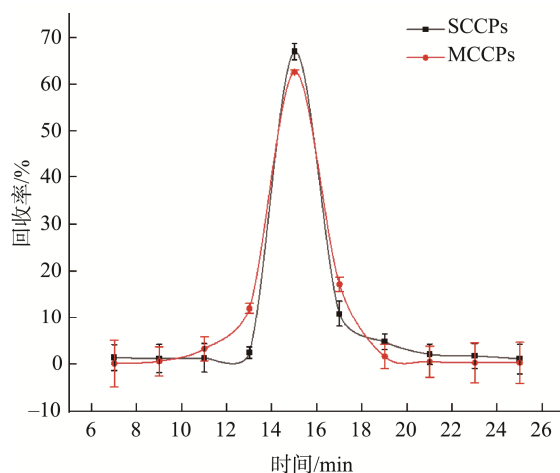


图5 SCCPs和MCCPs的GPC流出曲线
Fig.5 GPC outflow curves of SCCPs and MCCPs

2.3 方法学验证

2.3.1 线性范围及检出限

将“1.3.1”配制的50 μg/mL 5种不同含氯量SCCPs(51.5%、53.5%、55.5%、59.2%、63.0%)和5种不同含氯量MCCPs(42.0%、47.0%、52.0%、54.5%、57.0%)分别按“1.3.4”的仪器条件进样,按照RETH等^[28]提出的定量方法进行分析,即以实际含氯量(D')为横坐标,总响应因子(F_a)为纵坐标,绘制标准工作曲线,SCCPs和MCCPs线性回归方程分别为 $F_{a1}=2.90 \times 10^9 D'_1 - 1.65 \times 10^9$ 、 $F_{a2}=3.04 \times 10^9 D'_2 - 1.58 \times 10^9$,相关系数(r^2)为0.9541、0.9614。检出限参考美国国家环境保护局(United States Environmental Protection Agency, USEPA)的规定方法检出限。结果显示,SCCPs和MCCPs的方法检出限分别为16.2 ng/g ($n=7$)和17.9 ng/g ($n=7$)。本研究建立的检测方法能满足定性和定量的要求。

2.3.2 基质效应

基质效应(matrix effect, ME)是评价方法准确性的指标之一。基质效应越强,方法的准确性越低^[29]。本研究为考察基质效应的影响,选取鲳鱼阴性样品,分别配制基质标准溶液和溶剂标准溶液,按“1.3.4”仪器条件进样分析后绘制标准曲线。计算公式为:基质效应=(基质标准曲线斜率/溶剂

标准曲线斜率-1)×100%。当|ME|<20%时,为弱基质效应;当20%≤|ME|≤50%时,为中等基质效应;当|ME|>50%时,为强基质效应。结果显示,SCCPs和MCCPs基质效应ME分别为10.12%和11.64%,为弱基质效应。表明按本研究的前处理方法处理的样品,基质影响不大。

2.3.3 回收率和精密度

采用鲳鱼阴性样品,分别添加低(50 ng/g)、中(100 ng/g)、高(500 ng/g) 3 个不同水平的 SCCPs 和 MCCPs 的混合标准溶液,按“1.3.5”方法进行前处理,每个水平重复测定 6 次,计算回收率和相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs),结果见表 2。结果显示,SCCPs 和 MCCPs 的平均回收率为 80.8%~95.2%,RSDs 为 4.53%~8.48%,表明该方法准确度和重复性良好。

表 2 精密度和回收实验结果(n=6)			
Table 2 Precisions and recoveries of SCCPs and MCCPs (n=6)			
化合物	加标浓度/(ng/g)	平均回收率/%	RSDs/%
SCCPs	50	80.8	6.87
	100	85.4	6.03
	500	95.2	5.78
MCCPs	50	88.8	8.48
	100	87.2	6.47
	500	92.7	4.53

2.4 实际样品分析

2.4.1 样品 CPs 污染水平

在舟山市各农贸市场随机选取市售水产品共计 66 批次,采用本研究建立的方法对 SCCPs 和 MCCPs 进行测定,结果见表 3。水产品中 SCCPs 检出率为 69.7%,其浓度范围为 24.7~2632.0 ng/g dw; MCCPs 检出率为 63.6%,其浓度范围为

3.9~360.4 ng/g dw。其中,在鲫鱼、鲳鱼、玉秃及龙头鱼中均未检出 SCCPs 和 MCCPs。在检出样品中,SCCPs 含量最高和最低的均是大黄鱼样品,浓度分别为 2632.0 ng/g dw 和 24.7 ng/g dw; MCCPs 含量最高和最低的分别为鱿鱼和沙蛤,浓度分别为 360.00 ng/g dw 和 3.88 ng/g dw。对不同类型的水产品 CPs 统计,SCCPs 平均含量高低分别为:鱼类(482 ng/g ww)>头足类(386 ng/g ww)>虾蟹类(370 ng/g ww)>贝类(330 ng/g ww),MCCPs 平均含量高低分别为:头足类(173 ng/g ww)>虾蟹类(65.4 ng/g ww)>鱼类(44.9 ng/g ww)>贝类(30.7 ng/g ww),无论是 SCCPs 还是 MCCPs,贝类样品均低于其他样品,这可能与该类样品的脂肪含量最少故富集到的 CPs 最少。

与文献结果相比,本研究 CPs 含量与大连市海产品(SCCPs: 77~8250 ng/g dw)^[30]、渤海双壳类(SCCPs: 64.9~5510 ng/g dw)^[31]和珠江口(SCCPs: 74~2000 ng/g dw)^[17]相当,但高于欧洲(SCCPs: 0.6~6.5 ng/g ww; MCCPs: 1.3~410 ng/g ww)^[32]和北美地区(SCCPs: 3~123 ng/g dw)^[33]。

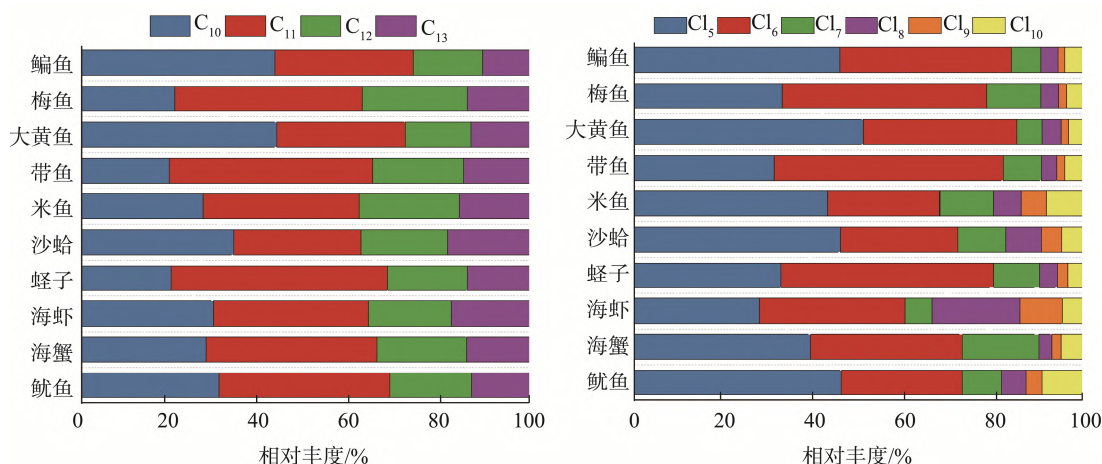
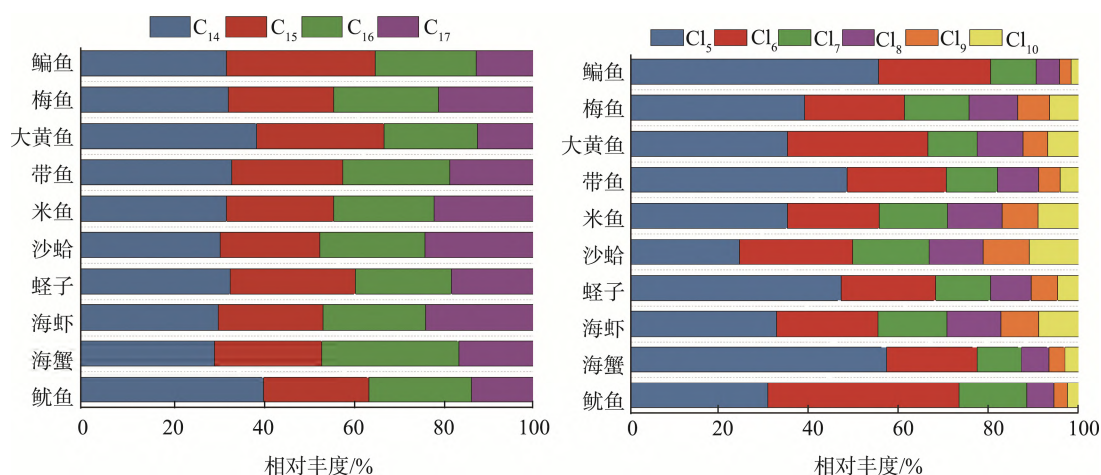
2.4.2 样品 CPs 分布特征

不同水产品中 CPs 同族体分布情况见图 6~7,其同族分布模式基本相似。对碳原子同族体分析发现,水产品中 SCCPs 以 C₁₀ 和 C₁₁ 为主,且 C₁₁>C₁₀,两者相对丰度为 62%~74%(平均 66%),这与文献报道的东海海洋生物体中主要碳同系物的比例基本一致^[34]; MCCPs 以 C₁₄ 和 C₁₅ 为主,且 C₁₄>C₁₅,两者相对丰度为 53%~67%(平均 58%),和罗纳河流域^[35]、安大略湖和密歇根湖^[33]的鱼类样品研究结果相一致;对氯原子同族体分析发现,SCCPs 和 MCCPs 均以低氯代(Cl₅~Cl₇)为主,且 Cl₅>Cl₆>Cl₇,相对丰度为 70%~91%(平均值为 82%),与辽东湾(Cl₇~Cl₉)^[36]和淀山湖(Cl₆~Cl₈)^[37]的略有不同,这可能是因为不同海域污染源不同所致。

表 3 舟山市市售水产品 SCCPs 和 MCCPs 污染水平
Table 3 Pollution levels of SCCPs and MCCPs in commercial aquatic products

样品种类	样品数量	SCCPs/(ng/g dw)		MCCPs/(ng/g dw)	
		范围	平均值±标准偏差	范围	平均值±标准偏差
鲫鱼	4	ND	ND	ND	ND
鳊鱼	4	72.5~561.0	236.7±229.4	ND~43.2	15.5±20.5
梅鱼	5	ND~1009.8	351.2±570.8	ND~89.3	37.4±46.4
鲳鱼	6	ND	ND	ND	ND
玉秃	5	ND	ND	ND	ND
龙头鱼	6	ND	ND	ND	ND
大黄鱼	5	24.7~2632.0	718.2±1113.3	31.4~204.0	78.7±72.3
带鱼	3	675.9~979.7	868.1±167.2	45.5~78.1	61.9±16.3
米鱼	5	32.4~628.6	271.9±276.0	4.3~47.2	25.1±18.7
沙蛤	4	34.2~194.0	116.7±80.0	3.9~28.1	16.1±12.1
蛏子	3	202.7~801.0	543.6±307.7	36.9~57.2	45.3±10.6
海虾	5	36.1~350.2	189.9±116.7	39.2~153.6	97.2±41.0
海蟹	5	112~1153.1	594.5±441.7	10.6~56.1	25.7±21.1
鱿鱼	6	73.7~772.8	385.7±253.4	27.3~360.4	173.4±140.3

注: ND 为未检出。

图6 水产品中SCCPs碳原子(C₁₀~C₁₃)和氯原子(Cl₅~Cl₁₀)同族体分布图Fig.6 Distribution of carbon (C₁₀-C₁₃) and chlorine (Cl₅-Cl₁₀) congeners of SCCPs in aquatic products图7 水产品中MCCPs碳原子(C₁₄~C₁₇)和氯原子(Cl₅~Cl₁₀)同族体分布图Fig.7 Distribution of carbon (C₁₄-C₁₇) and chlorine (Cl₅-Cl₁₀) congeners of MCCPs in aquatic products

3 结 论

本研究建立了加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱净化-气相色谱-质谱法测定水产品中短链及中链氯化石蜡的检测方法,方法检出限分别为 16.2 ng/g 和 17.9 ng/g, 优于虞俊超等^[31](SCCPs 检出限为 48.8 ng/g)、HU 等^[35](SCCPs 检出限为 55 ng/g)等文献报道的检出限水平,已达到痕量检测要求。该方法采用的加速溶剂萃取仪和凝胶渗透色谱仪等设备具有自动化程度高、试剂用量少、提取效率高等优点,两者结合使用可进一步除去 ASE 未除尽的干扰物质,确保方法的有效性和重现性,适用于水产品中 SCCPs 和 MCCPs 同时分析检测。CPs 作为新型有机污染物,目前国内外尚未建立与其相关的食品检测标准,本研究可为相关的食品标准方法的建立提供技术支撑。通过对实际样品的检测发现,水产中 CPs 的检出率约 60%,其污染

程度属于世界中端水平。但本次研究受条件限制,仅针对舟山市市售水产品样品进行检测分析,后续将与相关科研机构合作研究,明确采样点位,进一步了解东海海域水生动物 CPs 赋存情况。

参考文献

- [1] FEO ML, ELJARRAT E, BARCELO D. Occurrence, fate and analysis of polychlorinated n-alkanes in the environment [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2009, 28(6): 778-791.
- [2] GLÜGE J, WANG ZY, BOGDAL C, *et al.* Global production, use, and emission volumes of short-chain chlorinated paraffins: A minimum scenario [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 573: 1132-1146.
- [3] UNEP. Chlorinated paraffins with carbon chain lengths in the range C₁₄₋₁₇ and chlorination levels at or exceeding 45 per cent chlorine by weight [C]. Seventeenth meeting of the Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC.17), 2022.

- [4] BAI L, LV K, LI J, *et al.* Evaluating the dynamic distribution process and potential exposure risk of chlorinated paraffins in indoor environments of Beijing, China [J]. *J Hazard Mater*, 2023, 441: 129907
- [5] WU Y, GAO ST, JI BJ, *et al.* Occurrence of short- and medium-chain chlorinated paraffins in soils and sediments from Dongguan City, South China [J]. *Environ Pollut*, 2020, 265: 114181.
- [6] CAO XY, GAO LR, JIANG XX, *et al.* Short- and medium-chain chlorinated paraffins in sediment from the Haihe River Basin: Sources, distributions, and ecological risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2023, 1081(2): 140856.
- [7] 孙建强, 胡哲瑞, 曹贝佩, 等. 钱塘江底泥中短链氯化石蜡及其同系物的污染水平与空间分布[J]. *浙江工业大学学报*, 2023, 51(2): 223–229.
- SUN JQ, HU ZR, CAO BP, *et al.* Pollution levels and spatial distribution of short-chain chlorinated paraffins and their homologues in the sediments of the Qiantang Rive [J]. *J Zhejiang Univ Technol*, 2023, 51(2): 223–229.
- [8] LI XY, GUO HQ, HONG JY, *et al.* Short- and medium-chain chlorinated paraffins in the sediment of the east china sea and yellow sea: Distribution, composition, and ecological risks [J]. *Toxics*, 2023, 11(7): 558.
- [9] SOUTH L, SAINI A, HARNER T, *et al.* Short- and medium-chain chlorinated paraffins in fish from an anthropized south-western Atlantic estuary, Bahía Blanca, Argentina [J]. *Sci Total Environ*, 2022, 843: 157094.
- [10] PARERA J, ÁBALOS M, SANTOS FJ, *et al.* Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, paraffins and polybrominated diphenyl ethers in marine fish species from Ebro River Delta (Spain) [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(3): 499–505.
- [11] KRÄTSCHMER K, SCHÄCHTELE A, MALISCH R, *et al.* Chlorinated paraffins (CPs) in salmon sold in southern Germany: Concentrations, homologue patterns and relation to other persistent organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 630–637.
- [12] STRID A, BRUHN C, SVERKO E, *et al.* Brominated and chlorinated flame retardants in liver of Greenland shark (*Somniosus microcephalus*) [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(2): 222–228.
- [13] GIRONES L, GUIDA Y, OLIVA AL, *et al.* Short- and medium-chain chlorinated paraffins in fish from an anthropized south-western Atlantic estuary, Bahía Blanca, Argentina [J]. *Chemosphere*, 2023, 328: 138575.
- [14] 方昕鑫. 济南市居民通过膳食摄入短、中链氯化石蜡的健康风险评估[D]. 济南: 山东大学, 2021.
- FANG XX. Health risk assessment through dietary intake of short medium chain chlorinated paraffin in Jinan City [D]. Jinan: Shandong University, 2021.
- [15] 张仕文. 氯化石蜡在食品中的污染模式、膳食暴露及风险评估[D]. 济南: 山东大学, 2022.
- ZHANG SW. Contamination patterns, dietary exposure and risk assessment of chlorinated paraffins in food [D]. Jinan: Shandong University, 2022.
- [16] 姜国, 陈来国, 何秋生, 等. 上海食用鱼中短链氯化石蜡的污染特征[J]. *环境科学*, 2013, 34(9): 3374–3380.
- JIANG G, CHEN LG, HE QS, *et al.* Contamination characteristics of short-chain chlorinated paraffins in edible fish of Shanghai [J]. *Environ Sci*, 2013, 34(9): 3374–3380.
- [17] HUANG Y, CHEN L, JIANG G, *et al.* Bioaccumulation and biomagnification of short-chain chlorinated paraffins in marine organisms from the Pearl River Estuary, South China [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 671: 262–269.
- [18] BROWN BS, ADAMS AB, CYR GD, *et al.* Contaminant effects on the teleost fish thyroid [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2004, 23(7): 1680–1701.
- [19] 陈慧玲. 食品及大气中短链氯化石蜡的污染水平和分布特征研究[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2018.
- CHEN HL. Study on pollution level and distribution characteristics of short chain chlorinated paraffins in food and atmosphere [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2018.
- [20] 李春燕, 张子豪, 徐晓霞, 等. 基于在线催化-气相色谱/串联质谱技术测定进口氯化石蜡原料中的短链氯化石蜡[J]. *分析科学学报*, 2023, 39(2): 195–200.
- LI CY, ZHANG ZH, XU XX, *et al.* Determination of short chain chlorinated paraffins in imported chlorinated paraffins by online catalytic-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Anal Sci*, 2023, 39(2): 195–200.
- [21] 李慧, 张世山, 李慧娟, 等. 食用菌中氯化石蜡的污染水平及摄入风险评估[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(7): 2334–2342.
- LI H, ZHANG SS, LI HJ, *et al.* Concentrations and risk assessment of short and medium chain chlorinated paraffins in edible fungi [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(7): 2334–2342.
- [22] 程淑艳. SPE-GC-ECD 法测定塑料食品包装材料中的短链氯化石蜡[J]. *包装工程*, 2018, 39(11): 148–152.
- CHENG SY. Determination of short chain chlorinated paraffins in plastic food packaging materials by SPE-GC-ECD [J]. *Packag Eng*, 2018, 39(11): 148–152.
- [23] 于霜, 高媛, 朱秀华, 等. 气相色谱-电子捕获负化学源-低分辨质谱法测定人体血液不同组分中短链及中链氯化石蜡[J]. *色谱*, 2023, 41(8): 698–706.
- YU S, GAO Y, ZHU XH, *et al.* Determination of Short-and medium-chain chlorinated paraffins in different components of human blood using gas chromatography-electron capture negative ion-low resolution mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2023, 41(8): 698–706.
- [24] 邓甜甜. HPLC-Q-TOF/MS 技术在检测食品中氯化石蜡的应用研究[D]. 佛山: 佛山科学技术学院, 2020.
- DENG TT. Application of HPLC-Q-TOF/MS technology in the detection of chlorinated paraffin in food [D]. Foshan: Foshan University, 2020.
- [25] 高卓瑶, 蒋玲波, 邓尚贵, 等. 加速溶剂萃取-凝胶渗透色谱-气相色谱-串联质谱法测定鱼类中 7 种新型有机污染物[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(4): 112–119.
- GAO ZY, JIANG LB, DENG SG, *et al.* Determination of 7 kinds of emerging organic pollutants in fish by accelerated solvent extraction-gel permeation chromatography-gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2023, 14(4): 112–119.
- [26] TRAN NH, CHEN H, DO TV, *et al.* Simultaneous analysis of multiple classes of antimicrobials in environmental water samples using SPE

- coupled with UHPLC-ESI-MS/MS and isotope dilution [J]. *Talanta*, 2016, 159: 163–173.
- [27] MOŻAJSKA HG, DĄBROWSKI L, NAMIEŚNIK J. Accelerated solvent extraction (ASE) in the analysis of environmental solid samples-some aspects of theory and practice [J]. *Crit Rev Anal Chem*, 2001, 31(3): 149–165.
- [28] RETH M, ZENCAK Z, OEHE M. New quantification procedure for the analysis of chlorinated paraffins using electron capture negative ionization mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1081(2): 225–231.
- [29] 陈兴连, 林涛, 刘兴勇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法快速测定鱼和虾中多类禁、限用兽药残留[J]. *色谱*, 2020, 38(5): 538–546.
- CHEN XL, LIN T, LIU XY, *et al.* Rapid determination of multiple prohibited and restricted veterinary drug residues in fish and shrimp by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2020, 38(5): 538–546.
- [30] 虞俊超, 王宝盛, 王亚鞞, 等. 大连市海产品中短链氯化石蜡的含量与分布研究[J]. *环境科学*, 2014, 35(5): 1955–1961.
- YU JC, WANG BS, WANG YW, *et al.* Levels and distribution of short chain chlorinated paraffins in seafood from Dalian, China [J]. *Environ Sci*, 2014, 35(5): 1955–1961.
- [31] YUAN B, WANG T, ZHU N, *et al.* Short chain chlorinated paraffins in mollusks from coastal waters in the Chinese Bohai Sea [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(12): 6489–6496.
- [32] TIEN R, BERNSMANN T, HUMPH HU, *et al.* Structural identification and quantification of chlorinated paraffins in fish samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography with negative chemical ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry and comparison to a direct injection-atmospheric pressure chemical ionization-orbitrap/mass spectrometry method [J]. *J Agric Food Chem*, 2021, 69(25): 7158–7167.
- [33] HOUE M, MUIR DCG, TOMY GT, *et al.* Bioaccumulation and trophic magnification of short-and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(10): 3893–3899.
- [34] HU HM, QU JL, ZHAO MR, *et al.* Bioaccumulation and trophic magnification of short chain chlorinated paraffins in marine organisms from East China Sea [J]. *Mar Pollut Bull*, 2021, 173: 113049.
- [35] LABADIE P, BLASI C, MENACH KL, *et al.* Evidence for the widespread occurrence of short- and medium-chain chlorinated paraffins in fish collected from the Rhône River basin (France) [J]. *Chemosphere*, 2019, 223: 232–239.
- [36] HUANG HT, GAO LR, XIA D, *et al.* Bioaccumulation and biomagnification of short and medium chain polychlorinated paraffins in different species of fish from Liaodong Bay, North China [J]. *Sci Rep-UK*, 2017, 7: 10749.
- [37] ZHOU YH, YIN G, DU XY, *et al.* Short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) in a freshwater food web from Dianshan Lake: Occurrence level, congener pattern and trophic transfer [J]. *Sci Total Environ*. 2018, 615: 1010–1018.

(责任编辑: 郑 丽 张晓寒)

作者简介



刘 婷, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品药品质量安全。
E-mail: 553633404@qq.com



戴意飞, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为海洋食品药品质量安全。
E-mail: 719265613@qq.com