

加速溶剂萃取/凝胶渗透色谱净化/气相色谱-三重四极杆质谱测定水产品中的持久性有机污染物

荣茂, 余婷婷, 靳海斌, 李珉, 江丰, 朱晓玲, 刘迪, 张莉

(湖北省食品质量监督检验研究院, 湖北省食品质量安全检测工程技术研究中心, 湖北武汉 430000)

摘要:建立了一种加速溶剂萃取/凝胶渗透色谱净化/气相色谱三重四极杆质谱同时检测水产品中 46 种典型持久性有机污染物的方法。水产样品经-105 ℃、100 mbar 条件下的冷冻干燥处理后, 加入硅藻土混合研磨均匀后, 经加速溶剂萃取、凝胶渗透色谱净化, 使用萘-d、芘-d、蒽-d、蒎-d 作为内标, 采用气相色谱三重四极杆质谱的多反应监测模式对水产品中的 16 种多环芳烃、30 种有机氯农药进行定性定量分析。在 100 ℃、1500 psi 条件下以二氯甲烷: 己烷 (1:1, V/V) 对 46 种有机污染物进行萃取, 收集凝胶渗透色谱中 7.5~16 min 馏出液, 浓缩定容上机分析。46 种持久性有机污染物分离效果良好, 相关系数 R^2 均在 0.99 以上, 低(10 µg/kg)、中(50 µg/kg)、高(100 µg/kg)3 个水平的加标回收率均在 81.0%~121.0%之间, 相对标准偏差 (RSD, n=6) 在 4.1%~11.0%之间, 方法检出限为 0.0185 µg/kg~0.7377 µg/kg (干重)。该方法采用加速溶剂萃取仪和凝胶渗透色谱仪进行前处理, 可实现前处理无人值守, 大大提升检验效率, 且方法稳定性好, 灵敏度和回收率高, 是分析水产品中痕量持久性有机污染物的较好方法。

关键词: 水产品; 持久性有机污染物; 气相色谱-三重四极杆质谱; 加速溶剂萃取; 凝胶渗透色谱

文章编号: 1673-9078(2020)04-304-315

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.4.040

Determination of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Aquatic Products by Accelerated Solvent Extraction/Gel Permeation Chromatography/Gas Chromatography-tandem Mass Spectrometry

RONG Mao, YU Ting-ting, JING Hai-bin, LI Min, JIANG Feng, ZHU Xiao-ling, LIU Di, ZHANG Li

(Hubei Provincial Institute for Food Supervision, Hubei Provincial Engineering and Technology Research Center for Food Quality and Safety Test, Wuhan 430000, China)

Abstract: An improved method based on accelerated solvent extraction/gel chromatography purification/gas chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry was set up to detect 46 POPs in aquatic products. The aquatic products were freeze-dried at -105 ℃ and 100 mbar and then uniformly mixed with diatomaceous earth. The accelerated solvent extraction and gel chromatography purification were used to remove grease. The quantitation and qualification analysis of 16 kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons and 30 kinds of organochlorines were performed by gas chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry (GCMS/MS) in the multiple reaction monitoring (MRM) mode, using Naphthalene-d, Acenaphthene-d, Anthracene-d, Chrysene-d as internal standards. 46 organic contaminants were extracted with dichloromethane:hexane (1:1, V/V) at 100 ℃ and 1500 psi, and their distillate (7.5~16 min) was collected. The separation

引文格式:

荣茂,余婷婷,靳海斌,等.加速溶剂萃取/凝胶渗透色谱净化/气相色谱-三重四极杆质谱测定水产品中的持久性有机污染物[J].现代食品科技,2020,36(4):304-315

RONG Mao, YU Ting-ting, JING Hai-bin, et al. Determination of persistent organic pollutants (POPs) in aquatic products by accelerated solvent extraction/gel permeation chromatography/gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(4): 304-315

收稿日期: 2019-10-25

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1602302,2018YFC1602303);湖北省自然科学基金项目(2018CFB339),湖北省食品药品监督管理局科研项目(201602005)

作者简介:荣茂(1989-),男,助理工程师,研究方向:食品加工与安全

通讯作者:余婷婷(1985-),女,博士,工程师,研究方向:食品安全检测与质谱分析

of 46 POPs was good, and the correlation coefficient R^2 was above 0.99. The recoveries of low (10 $\mu\text{g/kg}$), medium (50 $\mu\text{g/kg}$) and high (100 $\mu\text{g/kg}$) levels were between 81.0% and 121.0%, the relative standard deviations (RSD, $n=6$) were between 4.1% and 11.0%, and the detection limit was 0.0185 $\mu\text{g/kg}$ ~0.7377 $\mu\text{g/kg}$ (dry weight). This method, with accelerated solvent extraction and gel chromatography purification as pretreatments, has good stability, low detection limit, and a high recovery rate. It is a promising method for analyzing trace POPs in aquatic products.

Key words: aquatic products; POPs; gas chromatography-triple-quadrupole mass spectrometry; accelerated solvent extraction; gel permeation chromatography

持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 是指具有生物蓄积性、长期残留性、不易分解和高毒性, 能够通过各种环境介质进行长距离迁移, 并且会对人类健康和环境产生严重危害, 天然或人工合成的有机污染物。多环芳烃 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 和有机氯农药 (Organochlorine pesticides, OCPs) 是两类典型的 POPs, 早在 1976 年国际癌症研究中心 (IARC) 便将苯并[a]芘为代表的多种多环芳烃列为高强度致癌物质^[1], 而农业生产过程中为了防治植物病和虫害也会施加各类 OCPs。自上世纪 70 年代起, 全球举措消控 POPs, 中国也开始针对 POPs 采取了多项措施以保护环境和维护民众健康^[2], 然而鉴于 POPs 的稳定性及其迁移特性, 近几年的文献报道在我国水生环境介质内仍残留有大量的 OCPs、PAHs 等典型的 POPs^[3], 且在鱼、虾、蟹、贝类等水产中检出^[4]。

POPs 具有致癌、致畸和致突变效应, 人体长期低剂量的接触虽不会导致明显的急性毒效应, 但会引起内分泌和免疫系统的慢性损伤。长期食用遭受 POPs 污染的动物源食品, 同样存在因为蓄积风险而造成人体健康危害。水产品具有高蛋白低脂肪、营养丰富的特点。近年来, 随着人们健康意识的提高和消费观念的改变, 我国动物性食物消费模式正呈现出以畜禽肉类为主向以鱼虾类水产品为主的转变, 水产品质量安全在城乡居民食品安全消费中的重要性日益凸显^[5]。因此, 对水产品中 PAHs 和 OCPs 的监控检测具有重要的现实意义。目前, PAHs 和 OCPs 的检测方法主要有气相色谱法^[6,7]、气相色谱质谱法^[8]、气相色谱串联质谱法^[9,10]、液相色谱法^[11,12]、液相色谱质谱法^[13]等, 但对水产品中 PAHs 和 OCPs 的检测方法报道的较少, 水产品中大量的脂肪和水分, 对检测前处理造成较大的困扰, 在脂肪中提取极性较弱的目标物时, 往往会出现回收率较低、基质效应显著、灵敏度差等问题, 同时前处理繁杂占用大量人工, 前处理需时长, 因此, 建立一种同时快速测定水产中 PAHs 和 OCPs 的方法具有重要的应用价值。

水产品样品通常含有较高水平的水分、脂肪、蛋

白质等物质, 在分析水产品中污染物的过程中会着重选择方案去除这几类物质, 目前已报道较好的解决方法有固相萃取技术、QuEChERS、液液微萃取 (LLME) 技术等, 如 Shrivastava K 等^[14]以超声波辅助萃取鱼肉样品中的多种有机氯, 然后再通过单滴微萃取技术进行浓缩, 使得对鱼肉中 OCPs 提取回收率在 82.1%~95.3% 之间; Ankita A 等^[15]利用超声辅助分散再以液液微萃取技术提取鱼肝油中的多种有机氯化物, 以微萃取技术降低鱼肝油基质带来的基质效应, 最低检出限为 1.06 ng/g, 回收率范围为 88.5%~108.4%; 王伟等^[16]通过固相分散-快速溶剂萃取来提取土壤中的有机氯农药和多环芳烃物质, 该方法对土壤中的 POPs 提取效率良好, 标准偏差值小于 20%, 回收率在 60.6%到 125%之间; 李冰等^[17]通过正己烷/二氯甲烷混合液辅助以超声波直接提取鱼肉中的多环芳烃, 再用佛罗里硅藻土对提取液进行净化后采用 GC-MS/MS 进行定量分析, 方法线性范围为 0.4 $\mu\text{g/kg}$ ~50 $\mu\text{g/kg}$, 回收率在 68.5%~106.3%, 相关系数为 0.9865~0.9999; 李晓贝等^[18]通过表面活性剂结合 QuEChERS 来对大豆油中多种有机氯农药和多环芳烃进行了检测, 方法基于改性表面活性剂来对油脂进行净化, 同时结合 QuEChERS 达到去除其他小分子杂质的效果, 方法回收率良好, OCPs 回收率为 64.35%~120.63%, PAHs 回收率为 74.05%~101.52%。然而, 用于水产品中 POPs 的效率、高、稳定性好、回收率高、检出限低检测方法仍未见报道, 因此本文提出一种通过加速溶剂萃取-凝胶色谱净化结合气相色谱三重四极杆对水产品中 POPs 的检测方法, 该方法能更有效的去除水产品基质中的水分、脂肪、蛋白质等杂质, 同时可实现全自动无人值守来进行前处理, 大大减轻检测人员负担, 为分析研究监测水产品各类持久性污染物提供可靠的实验依据。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

气相色谱-三重四极杆质谱仪, 美国 Thermo 公司; MS205DU 电子天平, 梅特勒-托利多; VirTis

BTP-8ZL00X 冻干机, 美国 SP Scientific 公司; E-914 加速溶剂萃取仪, 瑞士 Buchi 公司; 全自动凝胶净化系统 (GPC), 德国 LCTech 公司; HEI-VAP/LR20 旋转蒸发器, 德国 Heidolph GmbH 公司; N-EVAP 116 氮吹仪, 美国 Organomation 公司。

环己烷 (色谱纯), Merck 公司; 乙酸乙酯 (色谱纯), Merck 公司; 硅藻土 (分析纯), 国药集团; 中性氧化铝 (100~200 目), Macklin; 16 种 PAHs 混合标准溶液, 美国 o2si 公司; 同位素内标, 美国 o2si 公司; 有机氯标准溶液, 农业部环境保护科研监测所。

1.2 标准溶液的配制

16 种 PAHs 浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$ (包括萘、蒽、苊、菲、蒽、芘、苯并[a]蒽、苊、苯并[b]蒽、苯并[k]蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘), 取每种标准品物质 1 mL 用丙酮定容至 100 mL 作为储备液备用, 储备液浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 。

30 种 OCPs 浓度均为 100 $\mu\text{g/mL}$ (包括 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、 δ -六六六、六氯苯、五氯硝基苯、五氯苯胺、七氯、五氯苯基硫酸酯、三氯杀螨醇、艾氏剂、环氧七氯、氧氯丹、顺-氯丹、o,p'-滴滴伊、 α -硫丹、反-氯丹、顺-九氯、反-九氯、狄氏剂、p,p'-滴滴伊、p,p'-滴滴伊、异狄氏剂、 β -硫丹、异狄氏剂醛、p,p'-滴滴伊、o,p'-滴滴涕、硫丹硫酸盐、p,p'-滴滴涕、异狄氏剂酮、灭蚁灵), 取每种标准品物质 1 mL 用丙酮定容至 100 mL 作为储备液备用, 储备液浓度为 1

$\mu\text{g/mL}$ 。

4 种混合同位素内标浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ (包括萘-d、苊-d、蒽-d、苊-d), 取混合标准溶液 1 mL, 用丙酮溶液定容至 10 mL 得同位素内标储备液, 冷藏备用。

标准曲线的配制: 分别取两种 POPs 储备液各 50 μL 、100 μL 、500 μL 、1 mL、1.5 mL、2.0 mL, 用丙酮定容至 10 mL 得 5 ng/mL、10 ng/mL、50 ng/mL、100 ng/mL、150 ng/mL、200 ng/mL 标准曲线, 同时各加入 10 $\mu\text{g/mL}$ 的同位素内标溶液 20 μL 。

1.3 仪器条件

1.3.1 冷冻干燥条件

冷冻盘温度: -105°C ; 冷冻室压力: 100 mbar; 冷冻干燥时间: 24 h。

1.3.2 快速溶剂萃取仪 (ASE) 条件

提取溶剂: 二氯甲烷/正己烷 (1:1, V/V); 萃取池体积: 80 mL; 系统压强: 1500 psi; 萃取温度: 100°C ; 静态萃取时间: 10 min; 溶剂冲刷时间: 2 min; 氮气冲刷时间: 3 min; 循环次数: 2 次。

1.3.3 凝胶色谱净化仪 (GPC) 条件

GPC 色谱柱: 40010 型 (300 mm $\times$ 20 mm, 高 24 cm, 24 g Bio-Beads SX-2 填料); 流动相: 环己烷/乙酸乙酯 (1:1, V/V); 流速: 4.5 mL/min; 定量环: 5.0 mL; 前运行时间: (0~7.5) min; 收集流出液时间: (7.5~16) min; 清洗时间: (16~18) min。

1.3.4 GC-MS/MS 条件

表 1 46 种 POPs 的出峰时间及监测离子对

Table 1 MS/MS parameters for 46 POPs

编号	化合物	英文名称	保留时间/min	定量离子对/(m/z)			定性离子对/(m/z)		
				母离子	子离子	碰撞能量/eV	母离子	子离子	碰撞能量/eV
1	萘-d	d-Naphthalene	6.24	136.2	108.1	20	136.2	134.1	20
2	萘	Naphthalene	6.25	128.0	102.1	20	138.0	125.0	15
3	苊烯	Acenaphthylene	8.16	152.0	126.0	25	152.0	151.1	15
4	苊-d	d-Acenaphthene	8.33	158.1	156.0	20	160.2	158.1	20
5	苊	Acenaphthene	8.37	154.0	153.1	20	153.0	152.2	20
6	α -六六六	α -benzenehexachloride(α -HCH)	8.53	182.8	146.7	12	218.8	183.0	8
7	苊	Fluorene	8.91	166.0	165.0	15	126.0	113.0	10
8	β -六六六	β -benzenehexachloride(β -HCH)	9.51	180.9	145.0	14	218.7	183.0	8
9	γ -六六六	γ -benzenehexachloride(γ -HCH)	9.74	180.9	109.0	18	180.9	145.0	14
10	六氯苯	Hexachlorobenzene(HCB)	9.76	283.8	248.8	18	285.8	250.8	18
11	δ -六六六	δ -benzenehexachloride(δ -HCH)	9.93	218.8	146.5	20	182.9	146.7	14
12	五氯硝基苯	Pentachloronitrobenzene(PCNB)	10.08	295.0	236.9	20	237.0	236.2	18

转下页

接上页

13	蒽-d	d-Anthracene	10.11	160.2	158.2	20	188.2	160.0	30
14	菲	Phenanthrene	10.16	178.0	176.0	25	139.0	125.9	10
15	蒽	Anthracene	10.24	178.0	176.1	25	153.0	126.6	25
16	五氯苯胺	Pentachloroaniline(PCA)	10.67	265.0	193.8	22	230.0	192.0	28
17	七氯	Heptachlor(HEPT)	11.24	99.8	65.0	12	217.8	236.9	12
18	五氯苯基硫醚	Pentachlorophenyl sulfide(PCPs)	11.62	296.0	262.8	6	298.0	264.8	12
19	三氯杀螨醇	Dicofol	11.85	139.0	111.0	10	111.0	75.0	10
20	艾氏剂	Aldrin(ALD)	11.92	262.7	192.9	32	262.7	191.0	30
21	荧蒽	Fluoranthene	12.63	200.0	199.1	30	200.0	198.0	20
22	环氧七氯	Heptachlor epoxide(HCE)	12.62	353.0	262.9	20	353.0	281.9	20
23	氧氯丹	oxy-Chlordane	12.71	115.0	87.0	10	185.0	149.0	10
24	顺-氯丹	cis-Chlordane	13.12	372.8	266.1	20	374.7	265.8	30
25	芘	Pyrene	13.16	202.0	200.0	35	138.0	137.2	15
26	o,p'-滴滴伊	o,p'-DDE	13.30	246.0	176.0	28	318.0	246.0	20
27	α -硫丹	α -endosulfan	13.42	240.6	205.9	14	194.7	125.0	22
28	反-氯丹	trans-Chlordane	13.51	372.7	265.9	30	374.7	268.0	10
29	顺-九氯	cis-Nonachlor	13.73	407.0	263.1	30	409.0	300.0	30
30	反-九氯	trans-Nonachlor	13.73	407.0	108.9	20	407.0	405.9	10
31	狄氏剂	Dieldrin(DIE)	14.02	277.0	205.3	28	277.0	240.9	32
32	p,p'-滴滴伊	p,p'-DDE	14.07	246.0	176.0	28	317.8	246.0	20
33	异狄氏剂	Endrin	14.46	262.8	192.9	30	280.8	245.3	8
34	β -硫丹	β -endosulfan	14.55	240.6	205.8	12	194.7	159.0	8
35	异狄氏剂醛	Endrin aldehyde	14.94	173.0	137.9	20	250.0	248.3	36
36	p,p'-滴滴滴	p,p'-DDD	15.00	235.0	165.1	20	235.0	199.0	14
37	o,p'-滴滴涕	o,p'-DDT	15.20	235.0	165.1	22	235.0	199.5	10
38	硫丹硫酸盐	Endosulfan sulfate	15.61	387.0	289.1	6	272.0	236.9	16
39	p,p'-滴滴涕	p,p'-DDT	16.11	235.0	165.1	22	235.0	199.5	10
40	异狄氏剂酮	Endrin ketone	16.70	317.0	280.9	6	315.0	100.9	20
41	苯并[a]蒽	Benz[a]anthracene	17.18	228.0	226.0	40	226.0	224.0	40
42	蒽-d	d-Chrysene	17.20	120.1	106.0	10	240.2	236.2	30
43	蒽	Chrysene	17.28	228.0	226.0	45	228.0	227.0	40
44	灭蚁灵	Mirex	18.92	273.8	238.8	14	272.0	236.8	14
45	苯并[b]荧蒽	Benzo[b]fluoranthene	21.22	252.0	250.0	40	252.0	251.0	45
46	苯并[k]荧蒽	Benzo[k]fluoranthene	21.31	252.0	250.0	45	252.0	251.0	45
47	苯并[a]芘	Benzo[a]pyrene	22.24	252.0	250.1	30	252.0	251.1	30
48	茚并[1,2,3-c,d]芘	Indeno[1,2,3-c,d]pyrene	26.11	276.0	274.0	30	276.0	274.9	20
49	二苯并[a,h]蒽	Dibenz[a,h]anthracene	26.30	276.0	274.0	50	276.0	275.2	35
50	苯并[g,h,i]芘	Benzo[g,h,i]perylene	26.80	277.0	275.2	20	277.0	276.1	35

色谱条件: 色谱柱: DB-1 (30 m $\times$ 0.25 μ m $\times$ 0.32 mm); 进样口温度: 280 $^{\circ}$ C; 进样量: 1 μ L; 载气流速 (高纯氦气): 1.2 mL/min; 进样方式: 不分流进样; 程序升温: 40 $^{\circ}$ C/min 保持 1.2 min, 再以 25 $^{\circ}$ C/min 的

速率升温至 90 $^{\circ}$ C 并保持 1.5 min, 以 25 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 180 $^{\circ}$ C, 以 5 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 280 $^{\circ}$ C, 以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率升温至 300 $^{\circ}$ C 保持 6 min。

质谱条件: 离子源温度: 300 $^{\circ}$ C; 四级杆温度:

300 ℃；传输线温度：280 ℃。

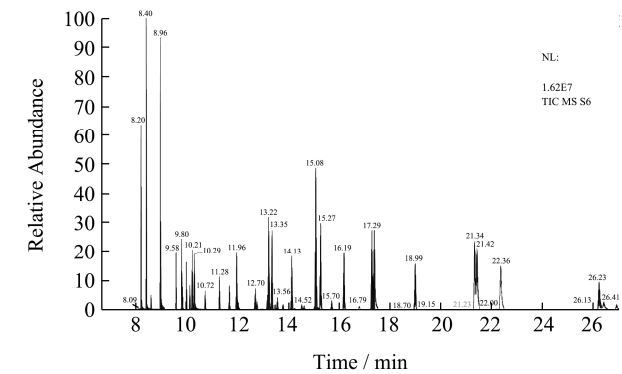


图 1 46 种 POPs 色谱图

Fig.1 Chromatograms of 46 POPs

1.4 实验步骤

取水产样品可食部分切块，常温下将样品匀浆制成糜状，在-40 ℃下进行预冷冻 24 h，冻干机除去水

分后，用碾钵制成均匀粉末，于干燥处贮存备用。称取 1.00 g 试样粉末与 1.5 g 硅藻土混合均匀，加入 20 μL 的 10 μg/mL 的内标，静置 15 min 至内标在粉末样品中完全分散。将 50 g 中性氧化铝（中性氧化铝应预先置于 450 ℃马弗炉中处理至少 4 h）、2 g 硅藻土、1 g 左右样品、适量石英砂（填满萃取池）顺序填入 80 mL 的 ASE 萃取池中，经 1.3.1 实验条件加速萃取后，淋洗液经旋转蒸发仪浓缩至近干。在避光条件下，加入环己烷/乙酸乙酯（1:1，V/V）溶液定容至 10 mL，涡旋震荡 2 min，提取液用 0.22 μm 有机滤膜过滤后按照 1.3.2 的实验条件经 GPC 净化，流出洗脱液浓缩定容到 1 mL 左右待分析。

2 结果与讨论

2.1 ASE 条件优化

表 2 循环次数对 POPs 回收率的影响

Table 2 Recoveries of POPs with the extraction cycles from one to three in accelerate solvent extraction

编号	名称	循环次数			编号	名称	循环次数		
		1 次	2 次	3 次			1 次	2 次	3 次
2	萘	53.1%	96.6%	99.6%	27	α-硫丹	71.1%	86.7%	93.0%
3	萘烯	45.4%	101.3%	127.3%	28	反-氯丹	77.8%	88.7%	100.5%
5	萘	24.3%	59.7%	99.1%	29	顺-九氯	80.8%	103.4%	96.1%
6	α-六六六	18.8%	101.0%	37.1%	30	反-九氯	61.2%	95.5%	93.3%
7	芴	30.3%	100.0%	82.4%	31	狄氏剂	65.5%	91.7%	96.7%
8	β-六六六	29.8%	93.2%	97.9%	32	p,p'-滴滴伊	101.0%	90.8%	132.2%
9	γ-六六六	78.7%	85.2%	92.9%	33	异狄氏剂	62.2%	87.0%	91.5%
10	六氯苯	25.9%	85.6%	101.8%	34	β-硫丹	49.4%	73.6%	52.5%
11	δ-六六六	11.7%	70.3%	94.1%	35	异狄氏剂醛	47.3%	106.2%	106.7%
12	五氯硝基苯	61.5%	80.0%	99.2%	36	p,p'-滴滴滴	33.0%	74.0%	51.9%
14	菲	26.9%	100.5%	108.9%	37	o,p'-滴滴涕	50.8%	94.2%	90.5%
15	蒽	30.3%	98.4%	101.4%	38	硫丹硫酸盐	86.4%	95.1%	93.1%
16	五氯苯胺	69.6%	70.6%	100.6%	39	p,p'-滴滴涕	76.6%	87.2%	97.2%
17	七氯	57.2%	77.1%	101.6%	40	异狄氏剂酮	77.5%	91.8%	96.4%
18	五氯苯基硫醚	60.3%	72.2%	98.3%	41	苯并[a]蒽	72.5%	80.8%	104.6%
19	三氯杀螨醇	60.4%	67.0%	105.4%	43	蒎	135.3%	78.1%	99.7%
20	艾氏剂	63.1%	72.5%	104.1%	44	灭蚁灵	71.2%	73.9%	98.3%
21	荧蒽	70.0%	111.4%	97.7%	45	苯并[b]荧蒽	74.9%	80.6%	99.9%
22	环氧七氯	73.3%	81.2%	95.8%	46	苯并[k]荧蒽	76.8%	74.7%	97.1%
23	氧氯丹	57.4%	70.0%	98.2%	47	苯并[a]芘	69.1%	68.9%	91.7%
24	顺-氯丹	68.7%	86.3%	101.4%	48	茚并[1,2,3-c,d]芘	76.4%	83.3%	102.8%
25	芘	94.4%	117.3%	130.8%	49	二苯并[a,h]蒽	84.3%	92.9%	107.3%
26	o,p'-滴滴伊	90.5%	93.8%	111.9%	50	苯并[g,h,i]芘	89.6%	98.1%	124.1%

对于提取过程 ASE 来说, 影响因素主要有: 提取时系统的温度、压力、提取的时间、以及提取完全时所需要的提取循环次数、提取溶剂的种类及比例等。本研究中 ASE 萃取条件的优化主要参考美国标准方法 EPA-3545A^[19], 选用二氯甲烷/正己烷 (1:1, *V/V*) 作为提取溶剂, 在萃取压力为 1500 psi、萃取温度为 100 °C、静态萃取时间为 10 min 的条件下优化了循环次数。为保证准确性和精密度, 每个条件的优化都进行了 3 个平行样样品和 1 个空白样品的分析。萃取循

环为 1 次时, 目标物的回收率在 45.0%~101.0%之间, 萃取循环 2 次时, 回收率在 63.8%~111.4%之间回收率有较大提升, 而当萃取循环次数增加至 3 次时, 目标化合物回收率无明显变化。综合考虑目标化合物的回收率、萃取试剂的使用量和实验效率, 本研究选取 2 次循环作为最优萃取循环次数。

2.2 GPC 条件优化

表 3 46 种 POPs 在 GPC 不同时间段的馏出组分

Table 3 Distillate components at different time periods in GPC for 46 POPs

编号	名称	保留时间/min	收集时间段/min			
			6.5~16	7.5~16	9.0~16	10.0~16
2	萘	6.26	√	√	√	√
3	蒎烯	8.2	√	√	√	√
5	蒎	8.4	√	√	√	√
6	α -六六六	8.59	√	√	√	√
7	蒎	8.96	√	√	√	√
8	β -六六六	9.57	√	√	√	√
9	γ -六六六	9.82	√	√	√	√
10	六氯苯	9.8	√	√	√	√
11	δ -六六六	9.98	√	√	√	√
12	五氯硝基苯	10.12	√	√	√	√
14	菲	10.21	√	√	√	√
15	蒎	10.29	√	√	√	√
16	五氯苯胺	10.72	√	√	√	√
17	七氯	11.28	√	√	√	√
18	五氯苯基硫酸酯	11.67	√	√	√	√
19	三氯杀螨醇	11.96	√	√	√	√
20	艾氏剂	11.95	√	√	√	√
21	茚	12.7	√	√	√	√
22	环氧七氯	12.68	√	√	√	√
23	氧氯丹	12.77	√	√	√	√
24	顺-氯丹	13.18	√	√	√	√
25	茚	13.23	√	√	√	√
26	o,p'-滴滴伊	13.36	√	√	√	√
27	α -硫丹	13.48	√	√	√	√
28	反-氯丹	13.57	√	√	√	√
29	顺-九氯	13.79	√	√	√	√
30	反-九氯	13.79	√	√	√	√
31	狄氏剂	14.09	√	√	√	√
32	p,p'-滴滴伊	14.14	√	√	√	√

转下页

接上页

33	异狄氏剂	14.53	√	√	√	√
34	β-硫丹	14.63	√	√	√	√
35	异狄氏剂醛	15.02	√	√	√	√
36	p,p'-滴滴滴	15.09	√	√	√	√
37	o,p'-滴滴涕	15.27	√	√	√	√
38	硫丹硫酸盐	15.71	√	√	√	√
39	p,p'-滴滴涕	16.2	√	√	√	√
40	异狄氏剂酮	16.79	√	√	√	√
41	苯并[a]蒽	17.29	√	√	√	√
43	蒎	17.4	√	√	√	√
44	灭蚁灵	19	√	√	√	√
45	苯并[b]荧蒽	21.34	√	√	×	×
46	苯并[k]荧蒽	21.43	√	√	×	×
47	苯并[a]芘	22.39	√	√	×	×
48	茚并[1,2,3-c,d]芘	26.23	√	√	×	×
49	二苯并[a,h]蒽	26.45	√	√	×	×
50	苯并[g,h,i]芘	26.92	√	√	×	×

注：“√”表示馏出液通过 GC-MS/MS 定性为检出；“×”表示馏出液通过 GC-MS/MS 定性为未检出

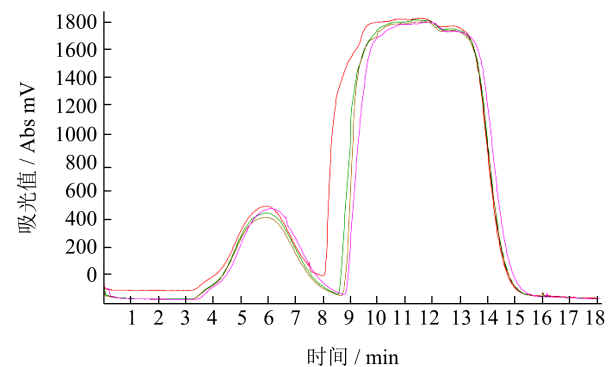


图2 不同时间段 46 种 PCBs 的 GPC 流出曲线图

Fig.2 Concentrations of 46 POPs eluted in GPC at different time

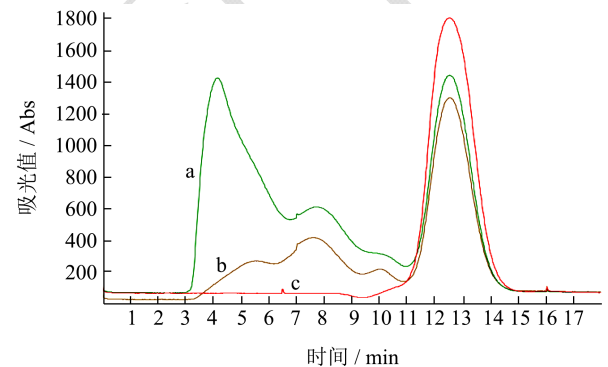


图3 基质样品的 GPC 图谱

Fig.3 GPC chromatograms of matrix

注：“a”为磨碎后样品；“b”为未磨碎的样品；“c”为空白加标样。

GPC 技术是基于空间排阻的原理根据分子量大小进行化合物的分离，本研究选用 LCTech 的 40010 型高效快速柱作为净化柱，对经 GPC 净化后的 POPs 收集时间进行了优化。以 46 种 POPs 混合标准溶液进行试验，对经 GPC 净化后的 7.5~16 min 回收率为纵坐标，以流出时间为横坐标，得到各 POPs 的 GPC 流出曲线（见图 2）。如图 2 所示，结合水产样品中的脂肪在 GPC 上的流出情况（3.0 min~7.5 min）和不同时间段的流出液定性结果（见表 3），确定收集时间为 7.5~16 min。

水产品中含有较多的水分、脂肪、蛋白质等，样品经 GPC 净化后可以除去大部分的脂肪、蛋白质等大分子杂质。比较了冷冻干燥后样品磨碎前和磨碎后 GPC 对脂肪的去除效果，如图 3 所示。

2.3 GC-MS/MS 条件优化

目标物质通过气相色谱单四级杆分离检测后仍存在分离度不够、可识别度低、检出限高等缺点，无法满足对水产品中痕量的可持续性污染的检测要求，本文采用了气相色谱结合三重四级杆来对水产品中可能存在的可持续性污染物进行分离和检测。

46 种目标物质均为弱极性化合物，色谱柱应采用弱极性毛细管柱，故选择了 HP-5 色谱柱和 DB-1 色谱柱来进行分离，实验中发现两种色谱柱对目标物的分离效果都较为理想，但在分离 PAHs 时 HP-5 色谱柱

效果相对于 DB-1 柱较差, 其中苯并[a]蒽与蒽、苯并[b]蒽与苯并[k]蒽, 两组同系物之间的分离效果不明显, 故实验选用 DB-1 色谱柱来进行分析。

配制 46 种可持续性污染物的标准品 (1 $\mu\text{g/mL}$) 进 GC-MS/MS 测试, 通过 SCAN 模式得到目标物质的保留时间, 同时调节程序升温条件优化各物质的分离度。调整模式为 SRM-Precursor Ion 模式, 得到目标物质的前驱离子, 选择响应较高的离子作为定性和定量离子进行二级离子的分析, 通过 SRM-Product Ion 模式得到所选择离子的产物离子, 选择响应较高的离子对作为该物质的定量/定性离子对, 最后利用 SRM-SRM Optimization 模式优化目标物质离子对的碰撞能量, 选择响应度较高同时干扰较小的离子对和碰撞能量, 得到最终目标物的 GC-MS/MS 条件。

2.4 方法学参数验证

2.4.1 线性范围及方法检出限

配制浓度为 5 $\mu\text{g/L}$ 的 46 种可持续性污染物系列标准溶液, 每个浓度点平行测定 6 次, 以峰面积平均值与内标峰面积的比值 Y 对质量浓度进行线性回归, 得到的回归方程 (见表 4)。各 POPs 的线性范围在 1~400 $\mu\text{g/L}$ 之间, 相关系数均大于 0.99。

采用美国环境保护署 (EPA) 推荐方法计算方法的检出限 (method detection limits (MDL))^[20], 即能够被检出并在被分析物浓度大于零时能以 99% 置信度报告的物质的最低浓度; 其规定在测定时, 最少测定 7 个重复的低浓度加标样品, 加标的浓度要适宜, 一般为预期值的 1~5 倍, 并按照给定分析方法的全过程进行处理和测定, 公式为 $\text{MDL} = S \times t_{(n-1, \alpha=0.99)}$, 其中 S 为重复测定的标准偏差, t 为自由度为 $n-1$ 时 0.99 的 t 分布检验。本研究采用空白鱼肉样品基质的低浓度添加水平 (5 $\mu\text{g/kg}$) 进行测定, 平行测定 12 份样品。各 POPs 的方法检出限 (干重) 如下表所示 (见表 4)。

表 4 46 种 POPs 的线性方程、相关系数及方法检出限

Table 4 Linear equations, correlation coefficients (r) and method detection limits (MDL) of the 46 POPs

编号	化合物	线性方程	相关系数 R^2	检出限MDL/($\mu\text{g/kg}$)
2	萘	$y=424688+5720.39X$	0.9989	0.0185
3	萘烯	$y=-460.6+9410.78X$	0.9992	0.1364
5	萘	$y=17424+5701.78X$	0.9991	0.1923
6	α -六六六	$y=2428.02+339.32X$	0.9979	0.6522
7	莠	$y=606672+42450X$	0.9998	0.0287
8	β -六六六	$y=446.384+4378.58X$	0.9985	0.1145
9	γ -六六六	$Y=58.5723+2256.51X$	0.9987	0.2406
10	六氯苯	$Y=33538+4069.36X$	0.9988	0.0420
11	δ -六六六	$Y=949.88+909.206X$	0.9961	0.2601
12	五氯硝基苯	$Y=-1138.58+1445.58X$	0.9960	0.1355
14	菲	$Y=123850+3978.76X$	0.9994	0.0366
15	蒽	$Y=-1575.45+6548.4X$	0.9998	0.2727
16	五氯苯胺	$Y=3458.15+1872.32X$	0.9981	0.0347
17	七氯	$Y=15491+4419.88X$	0.9927	0.0785
18	五氯苯基硫酸酯	$Y=5906.3+2044.4X$	0.9957	0.1915
19	三氯杀螨醇	$Y=29312.5+6936.36X$	0.9955	0.2586
20	艾氏剂	$Y=-192.285+1006.72X$	0.9998	0.2446
21	荧蒽	$Y=33058.4+6481.9X$	0.9979	0.2332
22	环氧七氯	$Y=275.035+1293.91X$	0.9987	0.2885
23	氧氯丹	$Y=4772.11+975.876X$	0.9935	0.4592
24	顺-氯丹	$Y=-120.242+2040.31X$	0.9988	0.2459
25	茈	$Y=30997.2+4283.27X$	0.9973	0.2406
26	o,p' -滴滴伊	$Y=-11373.5+430.11X$	0.9975	0.0804
27	α -硫丹	$Y=814.655+406.578X$	0.9970	0.4891

转下页

接上页

28	反-氯丹	Y=1304.22+1199.55X	0.9975	0.3409
29	顺-九氯	Y=217.55+1014.04X	0.9976	0.3488
30	反-九氯	Y=629.74+1003.05X	0.9977	0.3409
31	狄氏剂	Y=963.344+182.264X	0.9925	0.4639
32	p,p'-滴滴伊	Y=82938+7978.95X	0.9919	0.0489
33	异狄氏剂	Y=2828.08+738.325X	0.9927	0.2711
34	β -硫丹	Y=1322.13+888.285X	0.9975	0.2332
35	异狄氏剂醛	Y=-736.433+188.467X	0.9967	0.7377
36	p,p'-滴滴涕	Y=-234384+68862.5X	0.9990	0.0291
37	o,p'-滴滴涕	Y=250853+49830.8X	0.9881	0.0344
38	硫丹硫酸盐	Y=326.314+1595.39X	0.9994	0.1815
39	p,p'-滴滴涕	Y=107653+38730.8X	0.9905	0.0932
40	异狄氏剂酮	Y=13963.5+2410.76X	0.9968	0.4327
41	苯并[a]蒽	Y=52759+6814.1X	0.9980	0.1495
43	蒎	Y=124324+12476.3	0.9941	0.1613
44	灭蚁灵	Y=4706.63+21655.5X	0.9991	0.7895
45	苯并[b]荧蒽	Y=6071.49+539.717X	0.9984	0.5000
46	苯并[k]荧蒽	Y=-138870+40831X	0.9987	0.1304
47	苯并[a]芘	Y=11423.1+25847.1X	0.9997	0.2153
48	茚并[1,2,3-c,d]芘	Y=2321.51+351.794X	0.9986	0.1557
49	二苯并[a,h]蒽	Y=-256701+33793.3	0.9932	0.0841
50	苯并[g,h,i]芘	Y=221460+1587.45X	0.9928	0.0640

2.4.2 基质加标回收率实验

表5 鱼肉和虾肉空白基质中 16 种 PAHs 和 32 种 OCPs 的加标回收率和相对标准偏差

Table 5 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) of the 16 PAHs and 30 OCPs in fish and shrimp matrices (n=6)

编号	化合物	鱼肉				虾肉			
		回收率/%			RSD/%	回收率/%			RSD/%
		10 $\mu\text{g/kg}$	50 $\mu\text{g/kg}$	100 $\mu\text{g/kg}$		10 $\mu\text{g/kg}$	50 $\mu\text{g/kg}$	100 $\mu\text{g/kg}$	
2	苯	113.8	112.7	106.3	≤ 7.3	102.2	91.9	93.3	≤ 7.4
3	萘	112.9	102.2	119.5	≤ 10.5	103.5	84.9	118.0	≤ 7.6
5	苊	110.9	105.1	112.0	≤ 7.9	93.0	88.9	82.4	≤ 7.5
6	α -六六六	83.6	99.2	101.7	≤ 6.5	105.2	117.7	120.3	≤ 8.0
7	苊	93.8	86.3	90.3	≤ 9.6	113.8	84.8	108.7	≤ 10.1
8	β -六六六	114.6	94.9	101.4	≤ 7.4	106.7	109.8	99.1	≤ 9.3
9	γ -六六六	82.6	114.5	88.3	≤ 8.2	111.9	119.2	82.4	≤ 10.0
10	六氯苯	107.1	110.6	102.2	≤ 7.0	109.6	93.2	116.1	≤ 6.2
11	δ -六六六	109.8	85.3	88.6	≤ 9.8	99.9	98.4	117.2	≤ 6.4
12	五氯硝基苯	85.3	102.0	102.9	≤ 8.1	110.1	87.5	90.2	≤ 9.6
14	菲	81.9	120.6	83.2	≤ 10.0	96.7	115.6	87.3	≤ 8.3
15	蒽	89.4	118.2	84.0	≤ 6.3	110.9	86.5	86.0	≤ 8.6
16	五氯苯胺	121.0	88.3	115.6	≤ 6.4	98.8	109.3	81.3	≤ 8.2
17	七氯	119.1	102.7	84.8	≤ 7.4	98.5	101.6	99.8	≤ 7.1
18	五氯苯基硫醚	113.6	112.9	99.5	≤ 6.5	95.1	113.7	88.1	≤ 6.8

转下页

接上页									
19	三氯杀螨醇	114.9	81.8	99.1	≤10.0	81.3	109.6	115.8	≤9.0
20	艾氏剂	91.4	106.2	90.3	≤4.3	109.4	108.7	100.1	≤7.7
21	荧蒽	95.5	100.3	109.1	≤6.9	100.1	89.8	113.7	≤8.5
22	环氧七氯	105.5	81.4	114.6	≤7.2	116.6	103.0	95.6	≤8.8
23	氧氯丹	98.2	90.7	116.0	≤9.7	86.8	108.6	88.5	≤9.9
24	顺-氯丹	99.8	115.3	116.4	≤7.4	97.0	97.6	112.5	≤8.0
25	茚	95.6	100.6	90.3	≤6.9	81.0	119.2	81.0	≤10.8
26	o,p'-滴滴伊	107.9	93.5	100.3	≤4.2	97.9	112.1	114.4	≤8.4
27	α-硫丹	88.4	112.2	98.5	≤9.1	97.9	118.5	93.5	≤8.4
28	反-氯丹	105.0	115.5	107.0	≤4.5	112.1	86.7	97.7	≤9.8
29	顺-九氯	110.8	81.6	116.5	≤7.1	84.9	94.9	84.3	≤6.9
30	反-九氯	82.6	101.0	83.5	≤6.8	102.7	107.9	87.9	≤10.9
31	狄氏剂	82.5	114.0	116.8	≤6.4	92.9	116.9	87.3	≤10.8
32	p,p'-滴滴伊	115.3	114.7	84.9	≤10.9	87.8	112.5	114.0	≤9.1
33	异狄氏剂	118.8	90.6	88.8	≤8.1	100.9	100.3	101.0	≤7.0
34	β-硫丹	106.3	85.0	105.4	≤4.7	84.7	85.6	92.8	≤10.0
35	异狄氏剂醛	100.9	106.2	107.0	≤7.2	98.2	92.9	117.2	≤8.3
36	p,p'-滴滴涕	85.6	95.4	103.5	≤5.5	103.0	111.4	100.9	≤9.0
37	o,p'-滴滴涕	86.4	89.9	80.8	≤9.8	86.1	91.0	107.8	≤7.5
38	硫丹硫酸盐	113.7	82.5	93.7	≤4.8	83.7	86.4	88.9	≤8.3
39	p,p'-滴滴涕	100.8	120.3	94.2	≤8.1	86.5	117.4	109.3	≤11.0
40	异狄氏剂酮	112.0	99.4	87.2	≤6.3	86.3	84.1	93.6	≤10.9
41	苯并[a]蒽	81.1	82.7	81.5	≤5.8	87.6	99.6	110.9	≤9.4
43	蒎	85.9	102.3	100.2	≤4.3	87.6	99.6	110.9	≤6.2
44	灭蚁灵	105.5	82.1	98.3	≤6.4	101.3	119.9	84.4	≤7.5
45	苯并[b]荧蒽	105.2	103.8	92.5	≤8.6	112.1	115.2	116.0	≤8.3
46	苯并[k]荧蒽	111.7	84.7	107.1	≤6.4	119.0	115.7	91.5	≤8.7
47	苯并[a]茚	93.9	89.0	105.3	≤4.1	100.2	103.0	94.3	≤8.4
48	茚并[1,2,3-c,d]茚	106.8	95.6	113.1	≤10.9	114.7	115.9	85.1	≤6.7
49	二苯并[a,h]蒽	103.5	112.3	107.9	≤8.0	95.7	99.2	110.6	≤6.5
50	苯并[g,h,i]茚	95.0	120.3	104.4	≤6.6	102.5	87.7	117.4	≤8.1

分别以阴性鱼肉和虾肉样品为基质进行低、中、高 3 个水平的加标回收试验,每个水平平行测定 6 次,3 个加标水平的平均回收率在 81.0%~121.0%之间,RSD 小于 11.0 (见表 5),说明方法的准确度和精密度良好。

2.5 实际样品分析

在湖北长江中下游流域各地市的超市中随机选取各类水产共 224 批次,采用本实验建立的方法进行处理与测定。结果发现,水产品中多环芳烃检出共 227 批次,检出率为 100%;有机氯检出 162 批次,检出率为 72.3%,具体检测结果如图 4 和图 5 所示。

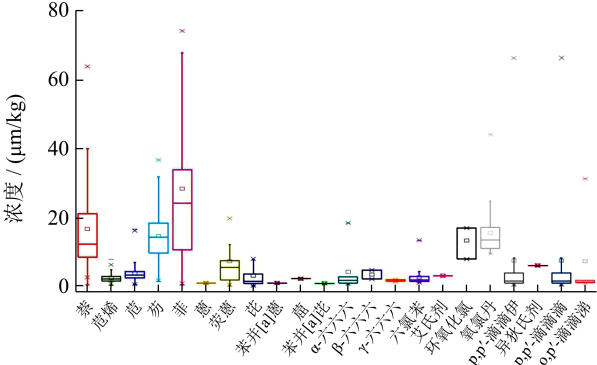


图 4 227 批次水产品中持久性有机污染物的检测结果
Fig.4 The results of persistent organic pollutants in 227 batches of aquatic products

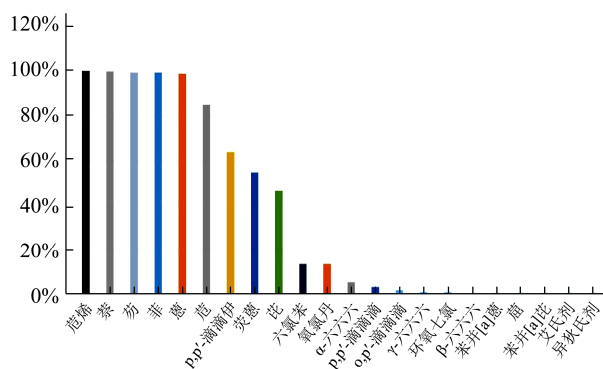


图5 227批次水产品中持久性有机污染物的检出率

Fig.5 Detection rate of persistent organic pollutants in 227 batches of aquatic products

3 结论

本文建立了气相色谱-三重四极杆质谱测定水产品中的46种持久性有机污染物的方法,利用冷冻干燥法除去水产品中的水分,碾磨成均匀的粉末后加入同位素内标,再通过快速溶剂萃取仪进行提取,定容至适当体积进行凝胶色谱净化除去脂肪,最后浓缩定容分析,减少水产品中复杂本底对检测结果的干扰,提升对痕量持久性污染物的检测能力。本方法适用于水产品中持久性有机污染物的测定。

参考文献

- [1] 陈蝶,高明,吴南翔.持久性有机污染物的毒性及其机制研究进展[J].环境与职业医学,2018,35(6):558-565
CHEN Die, GAO Ming, WU Nan-xiang. Progress on toxicity and mechanisms of persistent organic pollutants [J]. Journal of Environmental & Occupational Medicine, 2018, 35(6): 558-565
- [2] 王鹏,朱荣菊.食品中持久性有机污染物现状及对策研究[J].食品安全质量检测学报,2016,7(11):4557-4561
WANG Peng, ZHU Rong-ju. Present situation and countermeasures of persistent organic pollutants in food [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(11): 4557-4561
- [3] 张秀雯,郎春燕,曹建平,等.SPME-GC 联用测定沉积物中PCBs的影响因素[J].当代化工,2017,46(2):207-210
ZHANG Xiu-wen, LANG Chun-yan, CAO Jian-ping, et al. Effect of different conditions on determination of PCBs in sediments by SPME-GC [J]. Contemporary Chemical Industry, 2017, 46(2): 207-210
- [4] 周蓓蕾,赵玲,沈燕,等.气相色谱-串联质谱法测定虾体中18种多氯联苯[J].农药学报,2017,19(2):223-30
ZHOU Bei-lei, ZHAO Ling, SHEN Yan, et al. Multi-determination of 18 polychlorinated biphenyls in *Macrobrachium nipponense* by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2017, 19(2): 223-230
- [5] 史信.《中国居民膳食指南(2016)》发布[J].中国妇幼健康研究,2016,27(5):670
SIH Xin. Dietary guidelines for Chinese residents [J]. Chinese Journal of Woman and Child Health Research, 2016, 27(5): 670
- [6] Olatunji O S, Fatoki O S, Opeolu B O, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs] in processed meat products using gas chromatography-Flame ionization detector [J]. Food Chem, 2014, 156(11): 296-300
- [7] 蔡小虎,蔡述伟,时磊,等.QuEChERS-GC/ECD 法分析土壤和沉积物中残留有机氯农药和多氯联苯[J].环境监控与预警,2016,8(3):14-17
CAI Xiao-hu, CAI Shu-wei, SHI Lei, et al. Analysis of residual organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls in soils and sediments by QuEChERS coupled with GC/ECD [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2016, 8(3): 14-17
- [8] Liu Q, Guo Y, Sun X, et al. Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic products by solid-phase extraction and GC-MS [J]. Journal of Separation Science, 2018, 41(10): 2188-2196
- [9] Li W, Liu D, Li J, et al. Matrix solid-phase dispersion combined with GC-MS/MS for the determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in marketed seafood [J]. Chromatographia, 2017, 80(5): 1-12
- [10] Li H D, Huo L G, Wang W B, et al. The determination of PAHs in fish by GC-QqQ-MS/MS [J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2013, 33(2): 97-107
- [11] Shi Y, Wu H, Wang C, et al. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in coffee and tea samples by magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC-FLD [J]. Food Chem, 2016, 199(6): 75-80
- [12] Serpe F P, Esposito M, Gallo P, et al. Optimisation and validation of an HPLC method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mussels [J]. Food Chem, 2010, 122(3): 920-925
- [13] 崔勇,方赤光,李青,等.生活饮用水及水源水中15种有机污染物残留量的超高效液相色谱-串联质谱同时测定法[J].环境与健康杂志,2018,35(3):252-255
CUI Yong, FANG Chi-guang, LI Qing, et al. Simultaneous determination of fifteen organic contaminants residue in drinking water and source water by ultra performance liquid

- chromatography-mass/mass spectrometry [J]. Journal of Environment and Health, 2018, 35(3): 252-255
- [14] Kamlesh S, Hui-fen W. Ultrasonication followed by single-drop microextraction combined with GC/MS for rapid determination of organochlorine pesticides from fish [J]. Journal of Separation Science, 2015, 31(2): 380-386
- [15] Asati A, Satyanarayana G N V, Srivastava V T, et al. Determination of organochlorine compounds in fish liver by ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of organic droplet coupled with gas chromatography-electron capture detection [J]. Journal of Chromatography A, 2018, 1561(3): 20-27
- [16] 王伟.基质固相分散-快速溶剂萃取 GC/MS 法同时测定土壤中有机氯农药和多环芳烃[J].中国环境监测,2019,35(1): 135-41
- WANG Wei. Simultaneous determination of organochlorine pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by matrix solid-phase dispersion-accelerated solvent extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Environmental Monitoring in China, 2019, 35(1): 135-141
- [17] 李冰,霍鲁格.气相色谱-三重四级杆串联质谱法检测鱼肉中多环芳烃的研究[J].现代食品科技,2013,29(6):1395-1399
- LI Bing, HUO Lu-ge. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish by GC-QqQ-MS/MS [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(6): 1395-1399
- [18] 李晓贝,刘福光,周昌艳,等.表面活性剂结合 QuEChERS-气相色谱-串联质谱法同时测定大豆油中有机氯农药、多氯联苯及多环芳烃[J].质谱学报,2019,40(1):60-73
- LI Xiao-bei, LIU Fu-guang, ZHOU Chang-yan, et al. Simultaneous determination of OCPs, PCBs and PAHs in soybean oil using surfactant-based QuEChERS method coupled with GC-MS/MS [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(1): 60-73
- [19] United States Environmental Protection Agency, Pressurized Fluid Extraction: EPA-3545A-2000 [S]. Washington, DC, United States: United States Environmental Protection Agency, 2000
- [20] United States Environmental Protection Agency, Definition and Procedure: EPA 821-R-16-006-2002 [S]. Washington, DC, United States: United States Environmental Protection Agency, 2002

(上接第 171 页)

- [38] Gilliland S E, Nelson C R, Maxwell C. Assimilation of cholesterol by *Lactobacillus acidophilus* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1985, 49(2): 377-381
- [39] Pereira D I A, Gibson G R. Effects of consumption of probiotics and prebiotics on serum lipid levels in humans [J]. Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology, 2002, 37(4): 259-281

(上接第 184 页)

- [13] 尚碧娇,左志晗,李文悦,等.Biolog-ECO 方法探究饲喂益生菌对凡纳滨对虾肠道微生物代谢及有效作用时间的影响[J].水产学报,2019,43(4):461-469
- SHANG Bi-jiao, ZUO Zhi-han, LI Wen-yue, et al. Effects of probiotics on intestinal microbial metabolism and effective action time of *Litopenaeus vannamei* by Biolog-ECO [J]. Journal of Fisheries of China, 2019, 43(4): 461-469
- [14] 尚碧娇,左志晗,窦春萌,高通量测序法分析两株益生菌对凡纳滨对虾肠道菌群结构的影响[J].水产学报,2018, 42(12):113-122
- SHANG Bi-jiao, ZUO Zhi-han, DOU Chun-meng, et al. Analysis of the characteristics of *Litopenaeus vannamei* intestinal microflora after being fed with two probiotics using high-throughput sequencing method [J]. Journal of Fisheries of China, 2018, 42(12): 113-122