

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2023.0020

HAO Linyao, BU Xiaomin, MU Zhen, et al. Determination of 28 kinds of polychlorinated biphenyls in snow based on gas chromatography-quadrupole tandem time-of-flight mass spectrometry[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2023, 45(1):267-276. [郝琳瑶, 步小敏, 牟臻, 等. 基于气相色谱-四级杆串联飞行时间质谱联用法测定积雪中28种多氯联苯[J]. 冰川冻土, 2023, 45(1):267-276.]

基于气相色谱-四级杆串联飞行时间质谱联用法 测定积雪中28种多氯联苯

郝琳瑶¹, 步小敏¹, 牟臻¹, 浦伟², 王鑫^{1,2}, 付晓丽¹

(1. 天津大学地球系统科学学院, 天津 300072; 2. 兰州大学大气科学学院, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 多氯联苯(PCBs)是一类典型持久性有机污染物(POPs), 在环境中长期存留并通过多种环境介质进行远距离迁移, 对环境安全及人类健康具有严重危害。已有研究表明PCBs在大气中广泛存在, 但在积雪中PCBs的浓度极低, 大量积雪样品采集给分析研究带来困难。为了探究积雪中PCBs的含量及分布特征, 本研究首先建立了基于气相色谱-四级杆串联飞行时间质谱(GC-QTOF/MS)测定积雪中28种PCBs的方法, 利用优化高分辨气质联用仪参数, 在较少样品量(1~2 L)情况下实现积雪中PCBs的定量分析。通过比较PCBs在不同离子源下的定性定量参数, 最终发现电子轰击离子源最优, 并进一步对发射电流进行优化, 提高了仪器灵敏度。结果表明: 28种PCBs标准样品在0.05~10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内线性关系良好, 相关系数为0.993~0.999; 在低、中、高三种不同浓度水平下, 28种PCBs回收率为60.2%~103.2%, 相对标准偏差为0.9%~14.0% ($n=3$); 方法检出限为1.01~2.92 $\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 可满足实际样品分析检测的需求, 为进一步分析积雪中污染物分布特征提供了依据。此外, 通过对我国东北典型地区积雪中PCBs的分析发现, 积雪中PCBs以五、六氯联苯为主要组成, 含量较高的PCB单体为PCB81、128、126及169, 结合已有研究初步推断积雪中PCBs的污染除与PCB历史生产、残留有关外, 还与燃烧与热工业过程等有关。

关键词: GC-QTOF/MS; 积雪; 多氯联苯

中图分类号: P426.63*5; X132 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2023)01-0267-10

0 引言

多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)能在环境中长期存留并通过食物链传递而在生物体内富集, 产生致癌、致畸、致突变作用, 对免疫系统、生殖系统、神经系统、内分泌系统及其他健康方面均具有负面效应^[1]。PCBs严重影响人类健康, 是首批列入《斯德哥尔摩公约》名录的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)之一。目前对环境中PCBs的研究主要集中于大气、土壤、河流及生物体内^[2-10], 然而, 冰冻圈作为全球尺度下影响POPs迁移转化的重要介质, 研究甚少^[11-16]。降雪对

大气POPs具有较强的清除能力: 一方面低温、高比表面积雪花可以冷凝、吸附大气中的POPs; 另一方面降雪还可以去除大气颗粒物中的POPs。降雪沉降至地表形成积雪, 此时积雪因其高比表面积和低温, 继续吸附大气POPs, 而积雪表面的大气光化学反应则使得POPs发生降解。积雪融化后, 进一步导致POPs向大气或水体的二次释放, 从而影响有机物的循环归宿^[17]。前人的研究表明, PCBs等POPs可通过沉降过程沉积到积雪中, 由于持久性的特点, 其在长距离运输过程中保留的来源信息, 也可用于示踪大气环流过程^[18-19]。因此, 了解积雪中PCBs的含量及其分布特征具有十分重要的科学意义。

收稿日期: 2022-01-17; 修订日期: 2022-05-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(42025102; 41975157)资助

作者简介: 郝琳瑶, 硕士研究生, 主要从事积雪中持久性有机污染物研究. E-mail: haolinyao@tju.edu.cn

通信作者: 付晓丽, 工程师, 主要从事环境和地球化学领域有机质谱质谱仪应用研究. E-mail: fuxiaoli@tju.edu.cn

已有研究在积雪环境中检测到 PCBs 的存在, Khairy 等^[20]在南极半岛西部的冰川融雪中检测到 29 种 PCBs, 含量在 $300 \sim 1\,100 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 表明冰川融化作为南极洲污染物来源的重要性; Casal 等^[15]在南极洲海岸的积雪样品中检测到 41 种 PCBs 的含量为 $90 \sim 290 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时发现海水中 PCBs 含量随融雪的汇入逐渐升高; Hermanson 等^[13]在斯瓦尔巴群岛积雪中检测到 209 种 PCBs 的含量为 $458 \sim 844 \text{ pg} \cdot \text{L}^{-1}$, 来源分析结果说明 PCBs 可能来源于当地的局部污染, 并且指出 PCBs 含量与早期数据相比并没有随时间下降。为了全面评估冰冻圈 PCBs 的污染情况, 首先要对其进行定量分析, 但积雪中 PCBs 浓度极低, 含量为 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 级, 甚至在有些地区达到 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 级^[13-16, 20], 这对积雪中 PCBs 的检测带来挑战。

液液萃取^[21-23]及固相萃取法^[13, 16, 20]是积雪中 PCBs 常用的萃取方式。目前对积雪中 PCBs 的检测主要为采集大量积雪样品 ($20 \sim 70 \text{ L}$)^[13, 16, 20], 通过 XAD-2 吸附树脂富集后, 进一步洗脱分离、浓缩, 使用 GC-MS^[11], GC-MS/MS^[16, 20], GC-HRMS^[13, 15] 进行检测。该方法对积雪样品量需求大, 实际研究中常存在较多困难, 因此本研究拟通过优化仪器方法, 在较少样品量 ($1 \sim 2 \text{ L}$) 情况下实现积雪中 PCBs 的定量分析。研究利用反相固相萃取柱进行积雪中 PCBs 萃取, 洗脱后氮吹浓缩, 同时应用参数优化后的高灵敏度和高分辨率气相色谱-四级杆串联飞行时间质谱联用仪 (GC-QTOF/MS) 对 28 种 PCBs 进行定量分析, 为较少样品量中 PCBs 的分析提供了方法及依据, 为进一步深入研究 PCBs 的暴露水平和环境行为奠定了基础。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

7890B/7200 气相色谱-四级杆串联飞行时间质谱联用仪 (Agilent, 美国), UGC-12C 氮吹仪 (北京优晟联合科技有限公司)。

28 种 PCBs 混合标准品 ($10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Accustandard, 美国): PCB8、PCB18、PCB28、PCB44、PCB52、PCB66、PCB77、PCB81、PCB101、PCB105、PCB114、PCB118、PCB123、PCB126、PCB128、PCB138、PCB153、PCB156、PCB157、PCB167、PCB169、PCB170、PCB180、PCB187、PCB189、PCB195、PCB206、PCB209; 2 种 PCBs 定量内标标准品

($100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Accustandard, 美国): PCB 77-d6, PCB 156-d3; PCB 替代物标准品 2, 4, 5, 6-四氯间二甲苯 (TCMX, $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, Accustandard, 美国)。

正己烷、二氯甲烷、甲醇 (色谱级, Fisher, 美国), 实验用水为 Milli-Q 超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 标准曲线

通过正己烷将 28 种 PCBs 混合标准溶液、TCMX 以及内标标准溶液进行稀释。28 种 PCBs 和替代物 TCMX 的质量浓度依次为 0.05 、 0.1 、 0.2 、 0.5 、 1 、 2 、 5 、 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 内标浓度为 $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

1.3 样品采集及前处理

使用不锈钢铲采集表层积雪样品 ($0 \sim 5 \text{ cm}$) 至洁净聚四氟乙烯袋中。将采集好的积雪于 $4 \sim 6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下融化, 经聚四氟乙烯滤膜 ($0.45 \text{ } \mu\text{m}$, 47 mm , Whatman, 英国) 过滤, 量取滤液体积 ($1 \sim 2 \text{ L}$), 在样品中加入 1 ng TCMX 替代物标准溶液, 混匀待用。依次使用 5 mL 正己烷: 二氯甲烷 ($1:1, \text{V/V}$) 混合液, 10 mL 甲醇, 10 mL 超纯水活化 HLB 固相萃取柱 (500 mg , 6 mL , Waters, 美国), 样品溶液以 $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度通过活化后的小柱; 将小柱氮吹至完全干燥; 用 10 mL 正己烷: 二氯甲烷 ($1:1, \text{V/V}$) 混合液洗脱并收集至棕色玻璃瓶中; 洗脱液氮吹至近干后, 用正己烷定容至 $100 \text{ } \mu\text{L}$, 加入 1 ng 内标溶液, 待进一步分析。

1.4 GC-MS 分析

1.4.1 GC 条件

DB-5MS 毛细管柱 ($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$, Agilent, 美国); 载气: 氦气; 进样口温度: $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 进样模式: 不分流进样; 进样量: $3 \text{ } \mu\text{L}$; 柱流速: $1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 色谱柱温度程序: 初始柱温 $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 1 min , 以 $20 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 再以 $5 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 保持 20 min 。

1.4.2 MS 条件

电子轰击离子源 (EI) 模式: 离子化能量: 70 eV ; 扫描方式: 全扫描, 范围为 m/z $55 \sim 550$, 采集频率为 $5 \text{ spec} \cdot \text{s}^{-1}$; 离子源温度: $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 传输线温度: $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟时间: 4 min 。负化学电离离子源 (NCI) 模式: 离子化能量: 70 eV ; 电流值: $80 \text{ } \mu\text{A}$; 扫描方式: 全扫描, 范围为 m/z $55 \sim 600$, 采集频率为 $5 \text{ spec} \cdot \text{s}^{-1}$; 离子源温度: $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 反应气: 甲烷; 传输线温度: $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 溶剂延迟时间: 4 min 。28 种 PCBs 的保留时间、定性离子、定量离子及定量内标化合物见表 1。

表 1 28 种 PCBs 的保留时间、定性离子、定量离子及定量内标化合物

Table 1 Retention time, qualitative ions, quantitative ion and quantitative internal standard compound of 28 PCBs				
化合物	保留时间/min	定性离子(<i>m/z</i>)	定量离子(<i>m/z</i>)	定量内标化合物
PCB8	9. 973	223. 9975/152. 0629	221. 9999	PCB77-d6
PCB18	11. 051	257. 9571/186. 0236	255. 9602	PCB77-d6
PCB28	12. 437	257. 9575/186. 0237	255. 9606	PCB77-d6
PCB52	13. 468	219. 9843/289. 9212	291. 9183	PCB77-d6
PCB44	14. 071	219. 9840/289. 9211	291. 9180	PCB77-d6
PCB66	15. 473	219. 9841/289. 9214	291. 9184	PCB77-d6
PCB101	16. 266	253. 9445/327. 8767	325. 8791	PCB77-d6
PCB81	17. 172	219. 9837/289. 9208	291. 9177	PCB77-d6
PCB77	17. 520	219. 9836/289. 9212	291. 9179	PCB77-d6
PCB123	18. 237	253. 9445/327. 8764	325. 8794	PCB77-d6
PCB118	18. 369	253. 9447/327. 8760	325. 8791	PCB77-d6
PCB114	18. 696	255. 9417/323. 8823	325. 8790	PCB77-d6
PCB153	19. 117	289. 9023/361. 8374	359. 8402	PCB77-d6
PCB105	19. 205	253. 9446/327. 8765	325. 8796	PCB77-d6
PCB138	20. 010	289. 9018/361. 8373	359. 8397	PCB156-d3
PCB126	20. 364	253. 9437/323. 8816	325. 8789	PCB156-d3
PCB187	20. 526	323. 8632/395. 7982	393. 8010	PCB156-d3
PCB128	20. 894	361. 8375/289. 9021	359. 8400	PCB156-d3
PCB167	21. 025	289. 9023/361. 8375	359. 8402	PCB156-d3
PCB156	21. 750	289. 9015/361. 8368	359. 8397	PCB156-d3
PCB157	21. 908	289. 9021/361. 8374	359. 8401	PCB156-d3
PCB180	22. 319	323. 8629/395. 7975	393. 8007	PCB156-d3
PCB169	23. 058	289. 9023/361. 8376	359. 8406	PCB156-d3
PCB170	23. 253	323. 8636/395. 7990	393. 8013	PCB156-d3
PCB189	24. 281	323. 8638/395. 7989	393. 8019	PCB156-d3
PCB195	24. 686	357. 8249/427. 7629	429. 7597	PCB156-d3
PCB206	26. 600	461. 7248/391. 7865	463. 7207	PCB156-d3
PCB209	27. 588	499. 6798/427. 7436	497. 6825	PCB156-d3

2 结果与讨论

2.1 方法优化

2.1.1 离子源的选择

PCBs 为氯代化合物,而氯原子具有较强的捕获电子形成负离子的特性,可通过 NCI 离子源增加 PCBs 的响应,因此实验中分别比较了 28 种 PCBs 在 EI 和 NCI 离子源下的响应以及峰对称情况。通过对比 PCBs 混标 ($10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的 EI 和 NCI 离子源检测参数,选择合适的离子源。如图 1(a)所示,EI 离子源下 28 种 PCBs 的响应值相差不大,响应水平基本一致。NCI 离子源下不同氯代物间响应值差别较大,其中 PCB8、PCB18、PCB28、PCB44、PCB52、PCB66、PCB101、PCB128、PCB138 未检出,少量四氯及五氯 PCBs 响应值与 EI 离子源相比并未提高,六氯及以上 PCBs 响应值显著提高,NCI 响

应值为 EI 的 2~57 倍左右。整体来看,NCI 离子源下 PCBs 响应值基本随氯代程度的提高而增加,这可能是由于一方面低氯代 PCBs 通过解离产生的含 Cl^- 碎片有限^[24],另一方面随着电负性氯原子的取代度越高,负电荷的稳定性就越高^[25]。目前已有研究应用 NCI-MS 测定环境样品中的 PCBs,但大多为高氯代 PCBs,氯代程度最低的为 PCB70^[26]、PCB74^[27-28]、PCB77^[29]、PCB92^[30],这与本文实验结果一致,表明 NCI 离子源适用于高氯代 PCBs 的检测。

本研究对比了两种离子源对色谱峰对称因子的影响。如图 1(b)所示,EI 离子源下,28 种 PCBs 的色谱峰对称因子在 0.87~1.17 之间,对称性较好;在 NCI 离子源下,目标化合物色谱峰对称因子范围为 0.99~3.04,对称性较差。例如,PCB126 和 PCB169

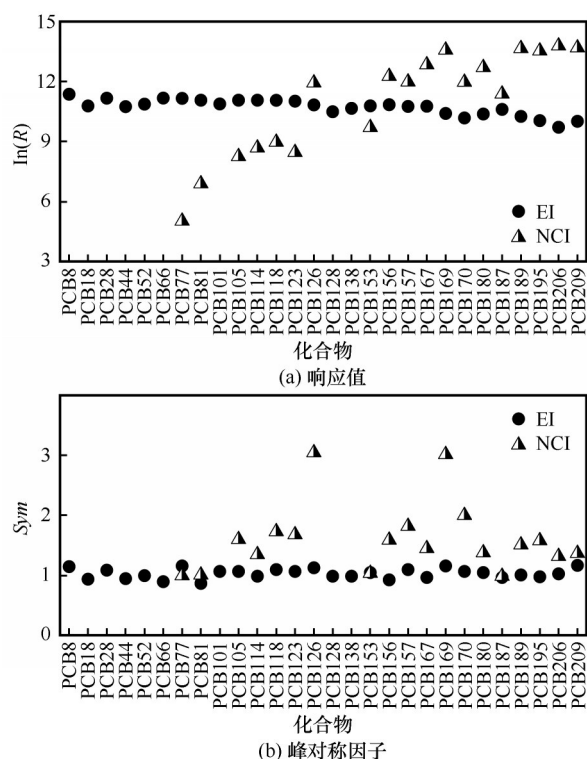


图1 EI与NCI离子源下28种PCBs响应值(a)与峰对称因子(b)的比较(R 表示仪器响应值, Sym 表示峰对称因子)
Fig. 1 Comparison of response values (a) and peak symmetry factors (b) of 28 PCBs under EI and NCI ion sources (R is response value, Sym is peak symmetry factor)

的对称因子 >3 ,存在明显的拖尾峰;如图2所示,PCB126的出现严重拖尾现象。根据各PCBs的出

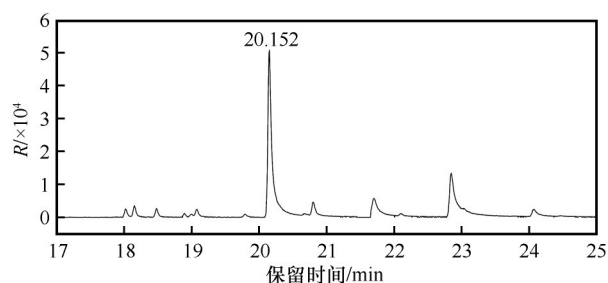


图2 NCI离子源下PCB126的提取离子色谱图
Fig. 2 Extraction ion chromatogram of PCB126 under NCI ion source

峰顺序,PCB126与PCB187依次出峰。通过提取NCI离子源下PCB187的质谱图(图3),可以观察到NCI离子源下PCB187质谱图中出现了质荷比(m/z)325.8780的离子碎片,与PCB126分子离子的 m/z 325.8802接近,其原因为PCB187在离子化过程中的产生了少量与PCB126相同的质量数的碎片离子,干扰了PCB126的色谱峰峰形,因此出现“假拖尾”现象,而更高氯化化合物或者保留时间相距较远的化合物的峰形较为对称。综上,不同离子源引起了目标化合物的碎片化程度不同,进而导致了拖尾峰的出现;相较于NCI离子源,EI离子源可以显著避免该现象,可优先选择。由于本研究需要对28种不同氯代PCBs同时检测,考虑EI离子化方式下不同氯代物响应的均一性及对称性较好,因此选择EI离子化方式进行检测。

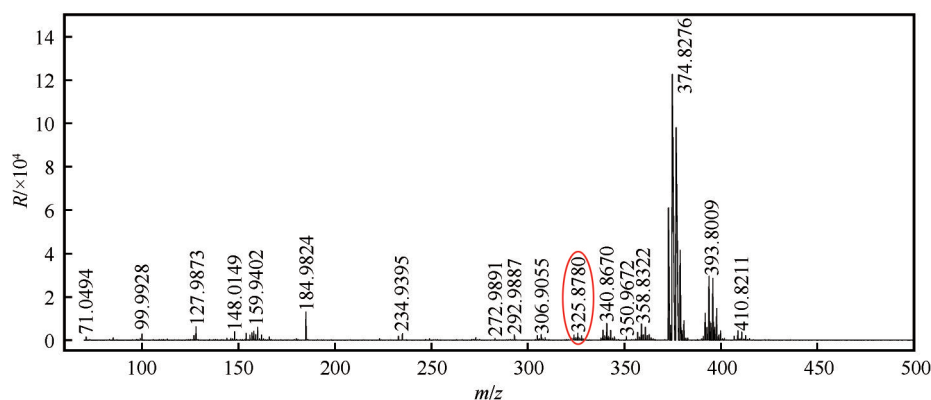


图3 NCI离子源下PCB187的质谱图(m/z 表示质荷比)
Fig. 3 Mass spectrum of PCB187 under NCI ion source (m/z is mass charge ratio)

2.1.2 离子源发射电流的选择

除离子源类型以外,离子源的离子化能量、源温度以及发射电流等条件也会影响PCBs的碎片模式及离子丰度。发射电流作为离子源的重要参数,影响灯丝发射的电子数,发射的电子数越多,更多的目

标化合物被电离^[31],最终影响化合物的响应。目前针对PCBs的测定,离子化能量通常为标准参数70 eV,而发射电流这一参数的优化在以往的研究中较少^[32]。本研究系统筛选了EI离子源中不同发射电流值下各PCBs的响应,从而使PCBs达到较高的响

应强度。本研究在标准离子化能量(70 eV)以及源温度(280 ℃)下,研究了 PCBs 标准溶液在 4~40 μA 的发射电流范围内的响应值变化,以确定适合的发射电流值。如图 4 所示,28 种 PCBs 的响应值随电流

变化的整体趋势一致,均表现出随电流的增加先增加、后稳定的特征,发射电流在 15 μA 时基本达到最大响应,可达初始电流(4 μA)响应值的 3.7~11.0 倍,因此,本研究选择了 15 μA 为最佳发射电流值。

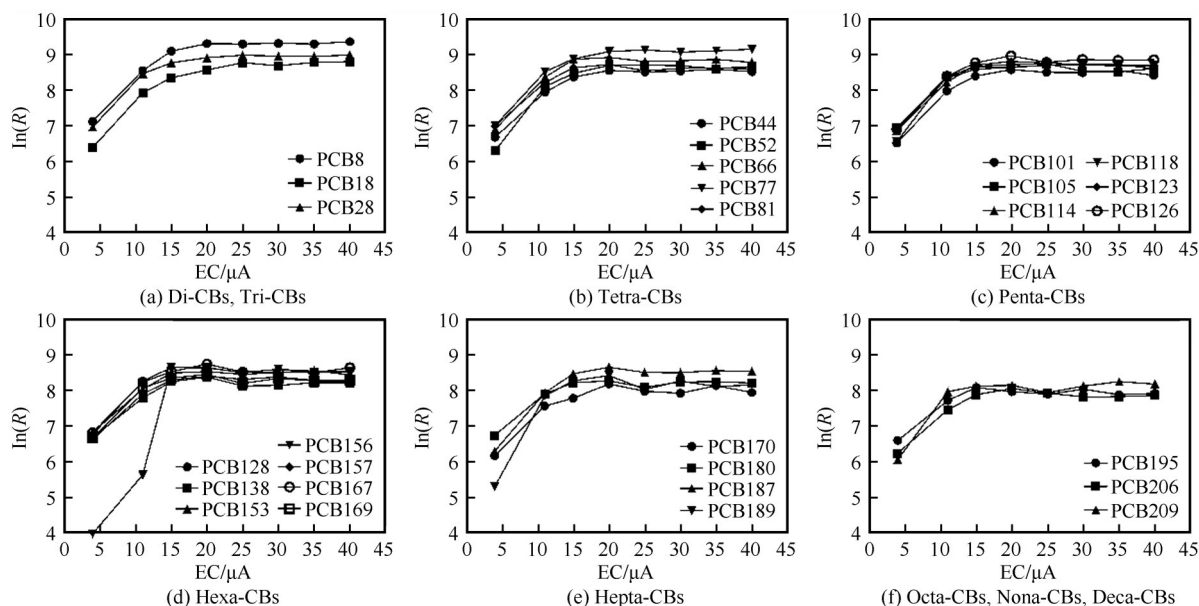


图4 发射电流对 28 种 PCBs 响应值的影响(EC 表示发射电流)

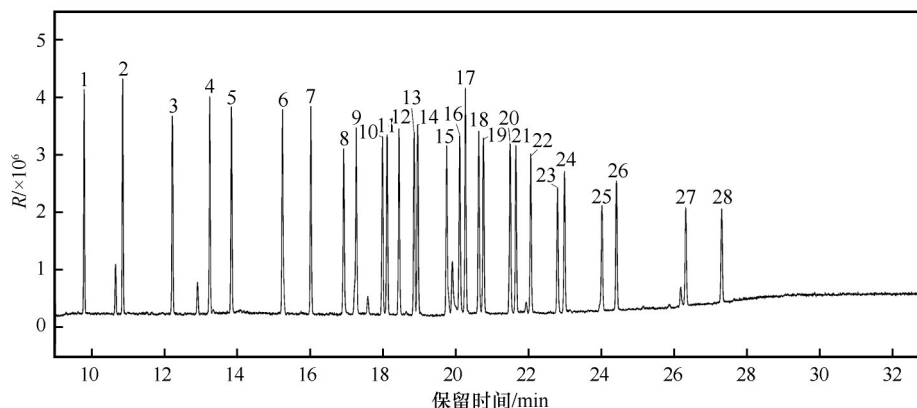
Fig. 4 Effect of emission current on the 28 PCBs response value (EC is emission current)

2.2 方法验证

2.2.1 标准色谱图

PCBs 的分析中,首先需要保证良好的峰形与分

离度。如图 5 所示,28 种 PCBs 标准溶液的总离子流色谱图中,各色谱峰峰形良好,分离度达到基线分离,满足定量分析要求。



1.PCB8; 2.PCB18; 3.PCB28; 4.PCB52; 5.PCB44; 6.PCB66; 7.PCB101; 8.PCB81; 9.PCB77; 10.PCB123; 11.PCB118; 12.PCB114; 13.PCB153; 14.PCB105; 15.PCB138; 16.PCB126; 17.PCB187; 18.PCB128; 19.PCB167; 20.PCB156; 21.PCB157; 22.PCB180; 23.PCB169; 24.PCB170; 25.PCB189; 26.PCB195; 27.PCB206; 28.PCB209

图5 28 种 PCBs 标准品的总离子流图

Fig. 5 Total ion chromatogram (TIC) of the 28 PCBs standard

2.2.2 线性范围和检出限

在已确定的最佳检测条件下,测定本文 1.2 小节中已配制的质量浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1、2、

5、10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准工作液,以 28 种 PCBs 响应强度对标准溶液的质量浓度进行线性回归分析,绘制标准曲线,各物质线性范围及相关系数(表 2)。结果

表2 28种PCBs的线性范围、回归方程、相关系数(r)、检出限和定量限Table 2 Linearrange, regression equation, correlation coefficients (r), limits of detection (LODs) and limits of quantitation (LOQs) of the 28 PCBs

化合物	线性范围/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回归方程	相关系数 r	检出限/($\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$)	定量限/($\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$)
PCB8	0.05~10	$y=2.7556x-0.000941$	0.997	1.35	4.04
PCB18	0.05~10	$y=1.5747x-0.000721$	0.999	1.47	4.41
PCB28	0.05~10	$y=1.8056x+0.000102$	0.995	1.15	3.45
PCB44	0.05~10	$y=1.0643x-0.000407$	0.997	1.33	4.00
PCB52	0.05~10	$y=1.2568x-0.000302$	0.996	1.33	3.98
PCB66	0.05~10	$y=1.2814x+0.000001$	0.995	2.14	6.41
PCB77	0.05~10	$y=0.9433x-0.000044$	0.994	1.11	3.33
PCB81	0.05~10	$y=0.8777x-0.000739$	0.996	1.99	5.98
PCB101	0.05~10	$y=0.8170x-0.000273$	0.995	2.34	7.03
PCB105	0.05~10	$y=0.6669x-0.000550$	0.995	1.89	5.67
PCB114	0.05~10	$y=0.7190x-0.000245$	0.996	1.08	3.25
PCB118	0.05~10	$y=0.7100x-0.000015$	0.996	1.15	3.45
PCB123	0.05~10	$y=0.7321x-0.000052$	0.995	1.04	3.13
PCB126	0.05~10	$y=1.0730x-0.000649$	0.995	1.09	3.26
PCB128	0.05~10	$y=0.8469x+0.000078$	0.994	1.01	3.04
PCB138	0.05~10	$y=1.1128x-0.000506$	0.997	2.35	7.04
PCB153	0.05~10	$y=0.5086x-0.000358$	0.996	1.02	3.05
PCB156	0.05~10	$y=0.8552x-0.000506$	0.995	1.53	4.60
PCB157	0.05~10	$y=0.8804x-0.000553$	0.996	2.35	7.05
PCB167	0.05~10	$y=0.9421x-0.000545$	0.994	2.30	6.91
PCB169	0.05~10	$y=0.4831x+0.000119$	0.994	2.45	7.34
PCB170	0.05~10	$y=0.4228x+0.000009$	0.996	2.27	6.81
PCB180	0.05~10	$y=0.5110x-0.000082$	0.994	2.47	7.40
PCB187	0.05~10	$y=0.9182x-0.000414$	0.996	1.21	3.64
PCB189	0.05~10	$y=0.3526x+0.000331$	0.996	2.23	6.68
PCB195	0.05~10	$y=0.3373x+0.000038$	0.997	2.41	7.23
PCB206	0.05~10	$y=0.1916x+0.000197$	0.993	2.91	8.73
PCB209	0.05~10	$y=0.2541x+0.001522$	0.994	2.92	8.75

表明,28种物质在 $0.05\sim 10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围内具有良好的线性关系,相关系数均大于0.99。本研究在空白水样中添加不同浓度的标准溶液进行样品前处理与测定,程序空白中无PCBs的检出,以 $S/N=3$ 确定方法检出限(LOD)为 $1.01\sim 2.92\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$,以 $S/N=10$ 确定方法定量限(LOQ)为 $3.04\sim 8.75\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.2.3 回收率和精密度

采用加标回收的方式,在空白样品中分别添加低、中、高3种不同浓度水平(0.2 、 1 、 $10\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)的PCBs标准溶液及定量TCMX替代物标准溶液,每个浓度水平做3个平行样,按实验方法进行预处理和进样分析,计算不同浓度水平下28种PCBs及TCMX的回收率和相对标准偏差(RSD)。如表3所示,在低、中、高三种不同浓度水平下,PCBs各单体回收率为 $60.2\%\sim 105.8\%$,RSD为 $0.9\%\sim 14.0\%$,

TCMX回收率为 $48.2\%\sim 53.7\%$,RSD为 $3.9\%\sim 6.4\%$,满足检测要求。TCMX作为替代物回收指示物,可通过其回收率来表征实际样品过程中目标物的损失,以监控每个样品的方法性能。

2.2.4 基质效应

为准确定量积雪中的PCBs,对积雪样品进行了基质效应评估。使用PCBs混合标准储备液配制质量浓度为 $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶剂标准溶液与同质量浓度的基质标准溶液,测定后依照公式 $\eta=A_{\text{基质标准}}/A_{\text{溶剂标准}}$ (A_i 为目标分析物的峰面积)计算基质效应,结果显示28种PCBs基质效应在 $0.99\sim 1.37$ 之间,部分PCBs呈现基质增强效应。应用内标法对基质标准和溶剂标准进行校正,得到28种PCBs响应比值为 $0.86\sim 1.05$,表明内标法能够较好地消除基质效应的影响。

表 3 不同加标水平下 28 种 PCBs 的回收率和相对标准偏差($n=3$)Table 3 Recoveries and relative standard deviations (RSDs) ($n=3$) of 28 PCBs at three spiked levels

化合物	加标水平					
	0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$		10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
TCMX	50.6	5.7	53.7	3.9	48.2	6.4
PCB8	74.3	5.8	66.4	2.0	64.3	8.9
PCB18	68.1	7.5	60.5	2.7	60.2	9.9
PCB28	86.9	5.4	81.1	5.7	71.7	7.9
PCB44	75.4	13.1	65.6	0.9	63.5	5.3
PCB52	75.0	9.0	65.9	5.9	62.4	5.7
PCB66	93.6	6.7	88.4	7.9	70.1	3.1
PCB77	85.3	12.6	88.8	6.0	72.5	4.4
PCB81	100.4	8.2	95.4	4.7	72.6	3.4
PCB101	90.0	10.4	79.1	6.0	68.1	1.6
PCB105	96.0	12.0	94.0	5.6	71.8	2.1
PCB114	86.9	7.9	86.8	9.2	70.8	1.2
PCB118	92.4	9.2	83.8	8.7	72.4	4.0
PCB123	98.5	7.8	85.1	7.7	72.8	3.1
PCB126	105.8	12.1	78.0	9.2	72.5	13.2
PCB128	85.3	11.6	75.5	4.3	77.3	10.8
PCB138	91.9	11.7	92.7	11.1	76.1	4.3
PCB153	82.5	7.0	77.4	2.6	68.9	0.9
PCB156	98.8	13.7	70.0	5.0	74.5	7.8
PCB157	86.8	7.2	85.7	9.3	73.8	5.4
PCB167	65.2	4.5	71.6	6.5	74.2	9.3
PCB169	85.2	9.8	103.2	11.9	84.1	8.2
PCB170	81.1	4.8	83.9	8.9	78.3	2.6
PCB180	81.7	9.0	71.2	2.8	74.2	7.3
PCB187	88.1	5.4	64.5	7.3	66.4	12.9
PCB189	89.9	7.4	84.0	6.4	83.1	7.0
PCB195	83.0	9.1	71.6	9.8	81.1	1.5
PCB206	68.8	6.3	68.2	4.7	77.8	10.3
PCB209	68.6	12.4	66.0	3.0	76.4	0.3

2.3 积雪样品分析

本研究对我国吉林与内蒙古地区 2 个积雪样品中的 PCBs 进行定量分析以验证上述方法。结果表明,吉林积雪样品中 $\Sigma_{28}\text{PCBs}$ 的含量为 $283.60 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\Sigma 7\text{iPCBs}$ (7 种指示性 PCBs 同系物的总和) 与 ΣdlPCBs (12 种类二噁英类 PCBs 同系物的总和) 的浓度分别为 $55.76 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $183.02 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$; 内蒙古积雪样品中 $\Sigma_{28}\text{PCBs}$ 的含量为 $79.33 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\Sigma 7\text{iPCBs}$ 与 ΣdlPCBs 的浓度分别为 $16.928 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $50.723 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$, 吉林样品中 PCBs 的含量高于内蒙古样品中的含量。东北地区积雪中 $\Sigma_{28}\text{PCBs}$ 的含量总体上与 Casal 等^[15]在南极洲海岸的积雪样品中检测到的 $\Sigma_{41}\text{PCBs}$ 的含量相当, 低于 Khairy 等^[20]在南极

半岛西部的冰川融雪中检测到 $\Sigma_{29}\text{PCBs}$ 的含量; 一方面是由于随着时间的推移, PCBs 净沉积至冰川的含量不断累积, 导致冰川中 PCBs 的含量显著高于积雪样品中的含量, 另一方面, 在极地地区黏土及大气颗粒物中有机质含量较低, PCBs 等 POPs 大多分布在融雪中, 故在融雪中含量较高^[20], 城市地区积雪样品中的 PCBs 可能会倾向于分布在有机质含量较高的颗粒态样品中, 除此之外, 污染源^[13]及积雪的密度^[15]等因素也可能会影响 PCBs 的含量。

不同氯代 PCBs 的含量百分比见图 6(a)。从中可知, 吉林与内蒙古地区积雪中 PCBs 同类物组成相似, 均只有四至七氯代 PCBs 检出, 含量依次为六氯联苯 > 五氯联苯 > 四氯联苯 > 七氯联苯。吉林、内

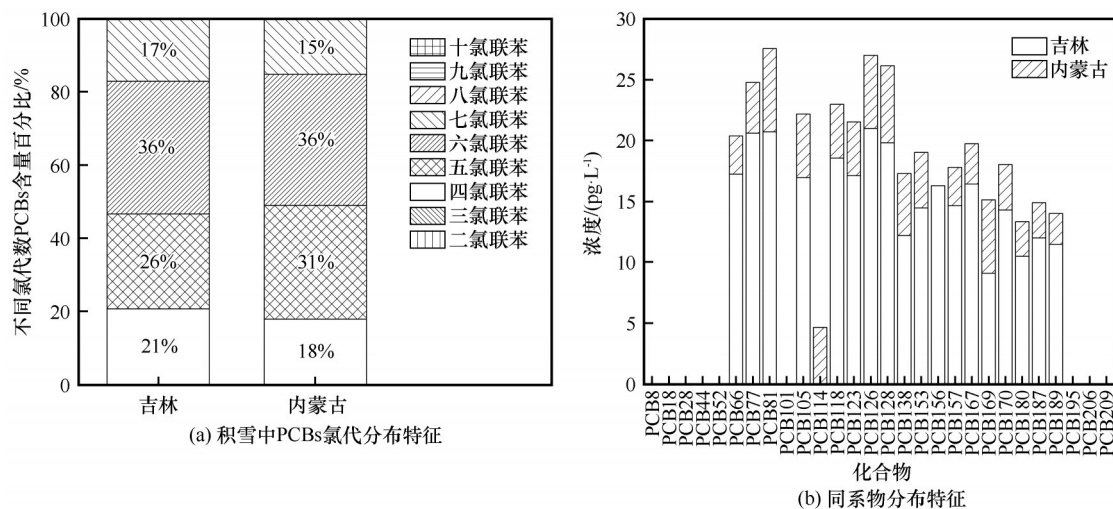


图6 吉林与内蒙古地区积雪中PCBs氯代分布特征(a)与同系物分布特征(b)

Fig. 6 Chlorination distribution characteristics of PCBs (a) and Homologue distribution characteristics (b) in seasonal snow in Jilin and Inner Mongolia

蒙古两个地区均为高氯代同系物(五氯、六氯联苯)占主要组成,分别占总PCBs含量的62%和67%。Cui等^[33]的研究报道了位于吉林与哈尔滨中心城区松花江沉积物中类似的PCBs同类物组成分布,聂等^[34]与陈等^[35]同样在松花江吉林市下游沉积物及吉林市土壤中发现了以五氯联苯等高氯代为主的污染特征。结合样品中PCBs同系物的分布特征,发现吉林样品中含量较高的单体为PCB126、81、77及128,内蒙古样品中含量较高的单体为PCB81、128、126及169[图6(b)]。PCB77、81、126及169在燃煤、有色金属冶炼及再生、工业与市政废弃物高温焚烧处理等过程中排放较多^[36-38]。根据PCBs的分布特征及相关文献^[33-38],初步推断积雪中PCBs的污染除与PCB历史生产、残留有关外,还与燃烧与热工业过程等有关。

3 结论

(1)本研究建立了以GC-QTOF/MS分析积雪中28种PCBs的方法,即积雪融化后通过固相萃取柱进行PCBs的萃取并进一步浓缩,采用DB-5MS色谱柱对目标化合物进行分离,在发射电流为15 μ A的EI电离源下进行检测。该方法提高了离子源的响应,同时利用高分辨质谱的精确质量数,在比较窄的质量窗口提取离子,提高了灵敏度,方法在线性、回收率和重复性方面良好。使得在较少积雪样品量的条件下实现了28种PCBs的定量检测。QTOF质谱属于高分辨率质谱,定量分析时通过提取较窄的质量数窗口,能够较好地降低基线噪音水平,从

而获得较高的信噪比,提高检测灵敏度。与三重四级杆质谱(QqQMS)相比,QTOF质谱在定量检测的稳定性和灵敏度方面相对较弱,本研究通过优化离子源灯丝发射电流提高了离子响应,加强了测试过程中的QC样品质量监控保障数据可靠,为QTOF质谱进行积雪中痕量PCBs的定量分析提供了可能。

(2)本研究基于优化的检测方法,对东北典型地区积雪中的样品进行分析。结果表明,积雪中的PCBs均以五、六氯联苯占主要组成,同系物主要PCB126、81、77、128及169为主,初步推断积雪中PCBs的污染除与PCB历史生产、残留有关外,还与燃烧与热工业过程等有关。

参考文献(References):

- [1] Kang Y, Cao S, Yan F, et al. Health risks and source identification of dietary exposure to indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in Lanzhou, China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2020, 42(2): 681-692.
- [2] Zhao S, Jones K C, Li J, et al. Evidence for major contributions of unintentionally produced PCBs in the air of China: implications for the national source inventory [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 54(4): 2163-2171.
- [3] Mao S, Zhang G, Zhao S, et al. High abundance of unintentionally produced tetrachlorobiphenyls (PCB47/48/75, 51, and 68) in the atmosphere at a regional background site in East China [J]. Environmental science & technology, 2019, 53(7): 3464-3470.
- [4] Liu G, Zheng M, Liu W, et al. Atmospheric emission of PCDD/Fs, PCBs, hexachlorobenzene, and pentachlorobenzene from the coking industry [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(24): 9196-9201.
- [5] Hogarth J N, Seike N, Kobara Y, et al. Passive air monitoring of PCBs and PCNs across East Asia: a comprehensive congener

- evaluation for source characterization [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(7): 718-726.
- [6] Dong S, Wu J, Liu G, et al. Unintentionally produced dioxin-like polychlorinated biphenyls during cooking [J]. *Food Control*, 2011, 22(11): 1797-1802.
- [7] Cui S, Qi H, Liu L Y, et al. Emission of unintentionally produced polychlorinated biphenyls (UP-PCBs) in China: Has this become the major source of PCBs in Chinese air? [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 67: 73-79.
- [8] Mao S, Liu S, Zhou Y, et al. The occurrence and sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural soils across China with an emphasis on unintentionally produced PCBs [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 271: 116171.
- [9] Mamontova E A, Tarasova E N, Mamontov A A, et al. Freshwater seal as a source of direct and indirect increased human exposure to persistent organic pollutants in a background area [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 715: 136922.
- [10] Warner N A, Sagerup K, Kristoffersen S, et al. Snow buntings (*Plectrophenax nivealis*) as bio-indicators for exposure differences to legacy and emerging persistent organic pollutants from the Arctic terrestrial environment on Svalbard [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 667: 638-647.
- [11] Yang G, Ma L, Xu D, et al. Temporal trends of polychlorinated biphenyls in precipitation in Beijing, China [J]. *Atmospheric environment*, 2012, 56: 222-227.
- [12] Wang X, Halsall C, Codling G, et al. Accumulation of perfluoroalkyl compounds in tibetan mountain snow: temporal patterns from 1980 to 2010 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 173-181.
- [13] Hermanson M H, Isaksson E, Divine D, et al. Atmospheric deposition of polychlorinated biphenyls to seasonal surface snow at four glacier sites on Svalbard, 2013–2014 [J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125324.
- [14] Garmash O, Hermanson M H, Isaksson E, et al. Deposition history of polychlorinated biphenyls to the Lomonosovfonna glacier, Svalbard: a 209 congener analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(21): 12064-12072.
- [15] Casal P, Casas G, Vila-Costa M, et al. Snow amplification of persistent organic pollutants at coastal Antarctica [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(15): 8872-8882.
- [16] Cabrerizo A, Muir D C G, Teixeira C, et al. Snow deposition and melting as drivers of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in arctic rivers, lakes, and ocean [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(24): 14377-14386.
- [17] Grannas A M, Bogdal C, Hageman K J, et al. The role of the global cryosphere in the fate of organic contaminants [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(6): 3271-3305.
- [18] Wang X, Chen M, Gong P, et al. Perfluorinated alkyl substances in snow as an atmospheric tracer for tracking the interactions between westerly winds and the Indian Monsoon over western China [J]. *Environment international*, 2019, 124: 294-301.
- [19] Bartlett P W, Isaksson E, Hermanson M H. 'New' unintentionally produced PCBs in the Arctic [J]. *Emerging Contaminants*, 2019, 5: 9-14.
- [20] Khairy M A, Luek J L, Dickhut R, et al. Levels, sources and chemical fate of persistent organic pollutants in the atmosphere and snow along the western Antarctic Peninsula [J]. *Environmental pollution*, 2016, 216: 304-313.
- [21] Gregor D J, Peters A J, Teixeira C, et al. The historical residue trend of PCBs in the Agassiz ice cap, Ellesmere Island, Canada [J]. *Science of the total environment*, 1995, 160: 117-126.
- [22] Villa S, Maggi V, Negrelli C, et al. Historical profile of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in an alpine glacier [J]. *Frese-nius Environmental Bulletin*, 2001, 10(9): 711-716.
- [23] Villa S, Negrelli C, Maggi V, et al. Analysis of a firm core for assessing POP seasonal accumulation on an Alpine glacier [J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2006, 63(1): 17-24.
- [24] Turci R, Bruno F, Minoia C. Determination of coplanar and non-coplanar polychlorinated biphenyls in human serum by gas chromatography with mass spectrometric detection: electron impact or electron-capture negative ionization? [J]. *Rapid communications in mass spectrometry*, 2003, 17(16): 1881-1888.
- [25] Rothweiler B, Berset J D. High sensitivity of ortho-substituted polychlorobiphenyls in negative ion mass spectrometry (NCI-MS): a comparison with EI-MS and ECD for the determination of regulatory PCBs in soils [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(7): 1517-1532.
- [26] Dmitrovic J, Chan S C. Determination of polychlorinated biphenyl congeners in human milk by gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry after sample clean-up by solid-phase extraction [J]. *Journal of Chromatography B*, 2002, 778(1/2): 147-155.
- [27] Jin W, Otake M, Eguchi A, et al. Dietary habits and cooking methods could reduce avoidable exposure to PCBs in maternal and cord sera [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-10.
- [28] Helaleh M I H, Al-Rashdan A, Ibtisam A. Simultaneous analysis of organochlorinated pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) from marine samples using automated pressurized liquid extraction (PLE) and Power Prep™ clean-up [J]. *Talanta*, 2012, 94: 44-49.
- [29] Robinson E M, Trumble S J, Subedi B, et al. Selective pressurized liquid extraction of pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in a whale earplug (earwax): a novel method for analyzing organic contaminants in lipid-rich matrices [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1319: 14-20.
- [30] Saito K, Sjödin A, Sandau C D, et al. Development of an accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography analytical method for measuring persistent organohalogen compounds in adipose and organ tissue analysis [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(5): 373-381.
- [31] Kemmochi Y, Tsutsumi K, Futami K. Optimization of the ionization conditions for the trace analysis of PCDD/PCDF with ion trap MS/MS [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(9/10): 1451-1455.
- [32] Pua A, Huang Y, Goh R M V, et al. Combination of solid phase microextraction and low energy electron ionisation gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry to meet the challenges of flavour analysis [J]. *Talanta*, 2021, 235: 122793.
- [33] Cui S, Fu Q, Guo L, et al. Spatial - temporal variation, possible source and ecological risk of PCBs in sediments from Songhua River, China: effects of PCB elimination policy and reverse management framework [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 106(1-2): 109-118.
- [34] Nie Haifeng, Zhao Chuandong, Liu Yinghan, et al. Distribution, sources and ecological risk assessment of polychlorinated biphenyl in sediments from Songhua River basin [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(10): 3434-3442. [聂海峰, 赵传冬, 刘应汉, 等. 松花江流域河流沉积物中多氯联苯的分布, 来源及风险评价 [J]. *环境科学*, 2012, 33(10): 3434-3442.]

- [35] Chen Xiaorong, Wangyang, Liu Jingshuang, et al. Residues and ecological risk assessment of polychlorinated biphenyls in suburban vegetable soils of Jilin City[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34(6): 1127-1133. [陈晓荣, 王洋, 刘景双, 等. 吉林市城郊蔬菜土壤中多氯联苯残留特征及生态风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2015, 34(6): 1127-1133.]
- [36] Nieuwoudt C, Quinn L P, Pieters R, et al. Dioxin-like chemicals in soil and sediment from residential and industrial areas in central South Africa [J]. *Chemosphere*, 2009, 76 (6) : 774-783.
- [37] Chi K H, Chang M B, Kao S J. Historical trends of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs in sediments buried in a reservoir in Northern Taiwan[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(9): 1733-1740.
- [38] Ba T, Zheng M, Zhang B, et al. Estimation and characterization of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from secondary copper and aluminum metallurgies in China[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(9): 1173-1178.

Determination of 28 kinds of polychlorinated biphenyls in snow based on gas chromatography-quadrupole tandem time-of-flight mass spectrometry

HAO Linyao¹, BU Xiaomin¹, MU Zhen¹, PU Wei², WANG Xin^{1,2}, FU Xiaoli¹

(1. School of Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. College of Atmospheric Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Polychlorinated biphenyls (PCBs) are typical components of persistent organic pollutants (POPs) with long-term retention, bioaccumulation, semi-volatility and high toxicity. PCBs can exist in the environment for a long time and migrate over long distances through a variety of environmental media, which result in serious threaten to environmental safety and human health. Snow is considered an almost ideal depositing medium for assessing atmospheric deposition. Previous studies have shown that PCBs exist widely in the atmosphere, but the concentration of PCBs in snow is extremely low, and the collection of a large number of snow samples brings difficulties to analysis and research. In order to explore the content and distribution characteristics of PCBs in snow, this study first established a method for the determination of 28 PCB congeners in snow based on gas chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (GC-QTOF/MS). The quantitative analysis of PCBs in snow was achieved with a small sample volume (1~2 L) by optimizing the parameters of high-resolution GC-MS. By comparing the qualitative and quantitative parameters of PCBs under different ion sources, it was finally found that the electron bombardment ion source was optimal, and the emission current was further optimized to improve the sensitivity of the instrument. The results showed that the PCBs standard samples had a good linear relationship within the concentration of $0.05\sim 10\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the correlation coefficient was in the range of $0.993\sim 0.999$. At three spiked levels, the recoveries of PCBs were $60.2\%\sim 103.2\%$, the relative standard deviations were $0.9\%\sim 14.0\%$ ($n=3$), and the detection limit of the method was $1.01\sim 2.92\ \text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$. This method can be applied to the analysis of snow samples, which provides a basis for further analysis of the distribution characteristics of pollutants in snow. In addition, through the analysis of PCBs in snow in typical areas of Northeast China, it was found that PCBs in snow were mainly composed of pentachlorobiphenyl and hexachlorobiphenyl, and the PCB monomers with higher content were PCB81, 128, 126 and 169. The study preliminarily concluded that the pollution of PCBs in snow is not only related to the historical production and residues of PCBs, but also related to combustion and thermal industrial processes.

Key words: GC-QTOF/MS; snow cover; polychlorinated biphenyls

(责任编辑: 张强弓)