

液液萃取/气相色谱-三重四极杆质谱法同时测定蜂蜜中13种多氯联苯

孙长露¹, 陈 齐¹, 孙飞月², 赵柳微^{1*}, 王 妙^{1*}

(1. 中国农业科学院蜜蜂研究所, 资源昆虫高效养殖与利用全国重点实验室, 北京 100093; 2. 福建农林大学蜂学与生物医药学院, 福建 福州 350002)

摘要: 建立了液液萃取/气相色谱-三重四极杆质谱(GC-MS/MS)测定蜂蜜中13种多氯联苯(PCBs)的分析方法。蜂蜜样品经正己烷提取, 以N-丙基乙二胺(PSA)粉末进行分散固相萃取净化, 经有机滤膜过滤后进行GC-MS/MS分析。色谱分离采用DB-5HT毛细管柱(15 m×250 μm×0.10 μm), 质谱检测采用多反应监测模式, 并使用外标法进行定量。在优化条件下, 13种PCBs在0.1~100 μg/L范围内线性关系良好, 相关系数均大于0.99, 方法检出限为0.37~0.93 μg/kg, 定量下限为1.17~2.97 μg/kg; 在5.0、10.0、50.0 μg/kg 3个加标水平下, 平均回收率为82.3%~106%, 相对标准偏差为3.0%~10%。该方法前处理简便快捷、分析效率高, 准确度与精密度良好, 适用于蜂蜜中多氯联苯的常规检测。

关键词: 蜂蜜; 多氯联苯; 液液萃取; 气相色谱-三重四极杆质谱法

中图分类号: O657.7; TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)09-0001-08

Simultaneous Determination of 13 Polychlorinated Biphenyls in Honey by Liquid-Liquid Extraction/Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry

SUN Chang-lu¹, CHEN Qi¹, SUN Fei-yue², ZHAO Liu-wei^{1*}, WANG Miao^{1*}

(1. State Key Laboratory of Resource Insects, Institute of Apicultural Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100093, China; 2. College of Bee Science and Biomedicine, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: An analytical method based on liquid-liquid extraction coupled with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS/MS) was developed and validated for the determination of 13 polychlorinated biphenyls (PCBs) congeners in honey. After filtration through an organic membrane, the extracts were analyzed by GC-MS/MS. Separation was performed on a DB-5HT capillary column (15 m×250 μm×0.10 μm), detection was carried out in multiple reaction monitoring (MRM) mode, and quantification was achieved using the external standard method. Under optimized conditions, good linearity was observed for all 13 PCBs in the concentration range of 0.1~100 μg/L, with correlation coefficients greater than 0.99. The method detection limits were 0.37~0.93 μg/kg, and the quantification limits were 1.17~2.97 μg/kg. The average recoveries at spiked levels of 5.0, 10.0, 50.0 μg/kg ranged from 82.3% to 106%, with relative standard deviations between 3.0% and 10%. The proposed method is simple and rapid in sample pretreatment, exhibits high analytical efficiency, and demonstrates good accuracy and precision, making it suitable for the routine detection of PCBs in honey samples.

Key words: honey; polychlorinated biphenyls; liquid-liquid extraction; gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

多氯联苯(PCBs)是一系列合成有机氯化学品(结构通式如图1), 可作为添加剂应用于液压油、油漆、涂料等材料^[1]。PCBs属于持久性污染物(POPs), 虽已被禁止使用, 但由于含有PCBs的制品在生

收稿日期: 2026-03-17; 修回日期: 2026-05-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(32272936); 中国农业科学院青年创新专项(Y2023QC11)

* 通讯作者: 王 妙, 副研究员, 研究方向: 危害因子风险评估, E-mail: wangmiao03@caas.cn
赵柳微, 副研究员, 研究方向: 蜂产品质量安全, E-mail: liuweizhao2010@126.com

产使用及回收过程中会导致 PCBs 的逸散, 近些年仍在环境及动植物体内有检出^[2]。PCBs 也是内分泌干扰物(EDCs), 具有神经毒性、致癌性、生殖毒性等^[3]。环境中的 PCBs 通过动植物在食物链中传递, 最终在食物中富集被人体摄入并在体内蓄积, 造成慢性毒性风险。因此对食品中 PCBs 残留进行监测具有重要意义。

蜂蜜是一种具有甜蜜风味和营养活性的天然食品, 已成为人类饮食结构中具有普适性的食品组分。然而, 蜜蜂在采蜜过程中, 可通过呼吸作用、体表绒毛吸附和接触水源暴露于大气和水源中的 PCBs 污染, 并有可能采集受 PCBs 污染的花蜜和花粉, 从而将污染物带到蜂巢内, 造成蜂蜜中 PCBs 的蓄积^[4]。国外已有关于蜂蜜中 PCBs 残留的报道, 证实了这类污染的存在^[5]。目前国内针对 PCBs 的检测方法主要集中于鱼类、蛋类、贝类、奶类、肉类及其制品等动物性食品和油脂类试样, 缺乏针对蜂蜜中 PCBs 的检测方法。

目前食品中 PCBs 的常用检测方法包括气相色谱法^[6]、气相色谱-高分辨磁质谱法^[7]、液相色谱-质谱法^[8]、气相色谱-电子捕获检测器法^[9]、气相色谱-串联质谱法^[10]等。气相色谱-串联质谱法具有强大的抗干扰能力和超高的灵敏度, 能够对样品中的痕量污染物进行检测与定量, 适用于样品中痕量存在的半挥发性有机污染物 PCBs。蜂蜜样品常用的前处理方法有 QuEChERS 法^[11]、液液萃取法^[12]、固相萃取法^[13]等, 其中液液萃取法对脂溶性较强的污染物具有较好的提取率, 适用于蜂蜜中 PCBs 的提取。

本研究拟建立一种液液萃取结合气相色谱-三重四极杆质谱同时检测蜂蜜中 13 种代表性 PCBs 的方法。在目标物选择上, 综合考虑污染代表性、健康风险及同系物覆盖完整性, 在《食品安全国家标准 食品中指示性多氯联苯含量的测定》(GB 5009. 190-2014)^[14]中规定的指示性 PCBs 和 WHO/食品安全国家标准管控的 PCBs 中共选取具有代表性的 6 种。此外, 从我国《食品安全国家标准 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定》(GB 5009. 205-2024)^[15]规定的目标分析物中选取的种类二噁英 PCBs, 也属于 WHO 优先管控的具有毒性当量因子的关键单体。同时, 为有效覆盖不同氯代 PCBs, 额外引入低氯代及高氯代同系物各 1 种, 以提升方法对不同氯代 PCBs 的覆盖范围及适用性。

1 实验部分

1.1 仪器与设备

GC8890-MS7000D 气相色谱-三重四极杆气质联用仪、DB-5HT 毛细管色谱柱(15 m×0.25 mm, 0.10 μm)(美国安捷伦公司), 3K15 冷冻离心机(德国西格玛离心机公司), E0AA-HM-01 批量涡旋混合仪(上海安谱实验科技股份有限公司), N-EVAP111 氮气吹干仪(美国 OA-SYS 公司), ME104E/02 分析天平(精度 0.0001 g, 梅特勒-托利多仪器有限公司), Milli-Q 纯水机(美国 Millipore 公司)。

1.2 试剂、标准品与材料

13 种 PCBs 标准品: 2, 4'-二氯联苯(PCB-8)、2, 2', 5, 5'-四氯联苯(PCB-52)、3, 3', 4, 4'-四氯联苯(PCB-77)、3, 4, 4', 5-四氯联苯(PCB-81)、2, 2', 4, 5, 5'-五氯联苯(PCB-101)、2, 3', 4, 4', 5-五氯联苯(PCB-118)、2, 2', 3, 4, 4', 5'-六氯联苯(PCB-138)、2, 2', 4, 4', 5, 5'-六氯联苯(PCB-153)、2, 3, 3', 4, 4', 5-六氯联苯(PCB-156)、2, 3, 3', 4, 4', 5'-六氯联苯(PCB-157)、2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯(PCB-180)、2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-七氯联苯(PCB-189), 以上标准品纯度≥98%; 2, 2', 3, 4, 4', 5', 6-七氯联苯(PCB-183), 纯度≥95%, 以上标准品购自上海源叶生物科技有限公司; 乙腈、正己烷(色谱纯, 赛默飞世尔科技公司); 丙酮、乙酸乙酯(色谱纯, 国药集团试剂有限公司); 十八烷基硅烷(C₁₈)、无水硫酸镁、柠檬酸钠、氯化钠、柠檬酸氢二钠(分析纯, 上海源叶生物科技有限公司); N-丙基乙二胺(PSA, 安捷伦科技有限公司)。多功能针式过滤器 F-QuEChERS-en 3101(150 mg 无水硫酸镁, 25 mg PSA)、多功能针式过滤器 F-QuEChERS-en 3103(150 mg 无水硫酸镁, 25 mg PSA, 25 mg C₁₈, 25 mg GCB)(天津阿尔塔科技有限公司); 0.22 μm 孔径尼龙滤膜(天津津腾公司), 超纯水由 Milli-Q 纯水机制得。

蜂蜜样品采自各地蜂场。在每个蜂场中, 随机选取 3 个蜂箱, 从每个蜂箱内抽取 1 张封盖蜜脾。采

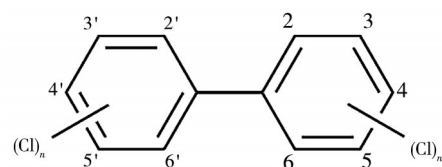


图 1 PCBs 的结构通式

Fig. 1 General chemical structure of PCBs

样人员佩戴灭菌乳胶手套, 用洁净刀具割取巢蜜块(蜂蜜连同蜂巢一并割下)。每取完1张蜜脾, 均清洗刀具并更换新手套。将割下的蜜块放入玻璃容器中并做好标记, 加冰袋运回实验室。在实验室内, 用无菌纱布过滤去除蜂巢和蜂蜡, 将纯净无杂质的蜂蜜装入玻璃瓶, 同一蜂场的蜂蜜混合后装于同一瓶中, 置于-20℃下冷冻保存, 备用。具体采样信息见表1。

表1 蜂蜜样品信息

Table 1 Information of honey samples

Sample No.	Collection site	Collection date	Sample No.	Collection site	Collection date
1	北京昌平	2020	19	吉林延边	2021
2	北京密云	2021	20	江西赣州	2021
3	北京密云	2022	21	江西铜鼓	2021
4	北京香山	2022	22	江西宜春	2021
5	福建福州	2021	23	山西大同	2020
6	甘肃庆阳	2022	24	山西吕梁	2021
7	广东汕尾	2022	25	陕西宝鸡	2022
8	广东广州	2022	26	陕西宝鸡	2022
9	河北承德	2022	27	陕西宝鸡	2022
10	河北石家庄	2022	28	陕西延安	2022
11	河南新乡	2021	29	陕西延安	2022
12	湖北黄石	2022	30	陕西延安	2022
13	湖北潜江	2021	31	四川达州	2022
14	湖北仙桃	2022	32	四川简阳	2022
15	湖南邵阳	2023	33	云南曲靖	2022
16	吉林抚松	2020	34	浙江杭州	2021
17	吉林桦甸	2021	35	浙江衢州	2022
18	吉林蛟河	2022			

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液的配制 标准储备溶液: 根据纯度精密称取相当于10 mg的标准品粉末并转移到10 mL容量瓶中, 以丙酮为溶剂定容后摇匀, 配制得到质量浓度为1 mg/mL的标准储备液, 转入棕色瓶中于-18℃贮存。溶剂标准工作溶液: 用正己烷将混合标准工作液稀释至目标浓度, 得到溶剂标准工作液, 现用现配。基质标准工作液: 将空白蜂蜜样品按“1.3.2”方法处理得到空白基质提取液, 于-18℃贮存, 将混合标准中间液配制成为目标浓度, 得到基质标准工作液, 现用现配。

1.3.2 样品前处理 准确称取5 g(精确至0.001 g)蜂蜜样品置于50 mL离心管中, 加入10 mL纯水, 涡旋混合3 min使其完全溶解。加入10 mL正己烷, 涡旋10 min。加入提取盐(4 g无水硫酸镁, 1 g氯化钠, 1 g柠檬酸钠, 0.5 g柠檬酸氢二钠), 涡旋3 min。4℃下以8 000 r/min离心5 min。将全部上清液转移至15 mL净化管中(900 mg无水硫酸镁, 150 mg PSA)涡旋3 min, 4℃下以8 000 r/min离心5 min。取1 mL上清液, 经0.22 μm尼龙滤膜过滤后用于GC-MS/MS分析。

1.3.3 仪器条件 色谱条件: DB-5HT色谱柱(15 m×250 μm×0.10 μm); 进样口温度: 280℃; 升温程序: 初始温度为100℃保持1 min, 随后以20℃/min升温至200℃, 再以15℃/min升温至250℃, 最后以50℃/min升温至285℃保持1 min; 不分流进样, 进样量: 1 μL; 载气(He)流速: 0.8 mL/min。

质谱条件: 电子轰击离子源(EI); 离子源温度: 200℃; 四极杆温度: 150℃; 电子能量: 70 eV; 检测方式: 多反应监测(MRM), 特征离子和保留时间定性, 外标法定量。

2 结果与讨论

2.1 仪器条件优化

2.1.1 质谱条件优化 在EI源、离子源温度200℃、四极杆温度150℃、电子能量70 eV的质谱条件下, 对13种PCBs的质谱参数进行了优化。首先分别配制13种PCBs的单一标准溶液(1 μg/mL), 在 m/z 40~400范围内对13种标准溶液在SCAN模式下进行全扫描, 获得各同系物的总离子流图, 根据各同系物的质谱碎裂特征, 将同时具备较大质荷比与较高丰度的特征离子设定为母离子, 随后在产物离子扫描模式下, 对各同系物的母离子施加不同碰撞能, 选择丰度较高的2对特征离子, 按丰度高低分别作为定量离子对和定性离子对, 同时选择最佳碰撞能。最终确定13种PCBs的定量离子对、定性离子对等MRM参数见表2。

表2 13种PCBs的MRM参数
Table 2 MRM parameters for 13 PCBs

4	Compound	Abbreviation	Retention time/min	Quantitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/V	Qualitative ion pair(<i>m/z</i>)	Collision energy/V
	2, 4'-二氯联苯	PCB-8	4.46	222→152	30	222→187	15
	2, 2', 5, 5'-四氯联苯	PCB-52	5.70	292→220	30	292→257	10
	3, 3', 4, 4'-四氯联苯	PCB-77	6.88	292→220	30	292→185	40
	3, 4, 4', 5-四氯联苯	PCB-81	6.79	292→220	30	292→257	10
	2, 2', 4, 5, 5'-五氯联苯	PCB-101	6.54	326→256	30	254→184	30
	2, 3', 4, 4', 5-五氯联苯	PCB-118	7.15	326→256	30	326→291	15
	2, 2', 3, 4, 4', 5'-六氯联苯	PCB-138	7.66	360→290	30	360→325	15
	2, 2', 4, 4', 5, 5'-六氯联苯	PCB-153	7.39	360→290	40	360→325	15
	2, 3, 3', 4, 4', 5-六氯联苯	PCB-156	8.19	360→290	35	360→288	30
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-六氯联苯	PCB-157	8.25	360→290	40	360→325	15
	2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-七氯联苯	PCB-180	8.38	394→324	30	394→359	15
	2, 2', 3, 4, 4', 5', 6-七氯联苯	PCB-183	7.90	394→324	15	394→359	25
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-七氯联苯	PCB-189	8.99	394→324	30	394→359	15

2.1.2 色谱条件优化 (5%-苯基)-甲基聚硅氧烷固定填料的DB-5HT弱极性色谱柱常用于分析卤代联苯类持久性有机污染物^[16], 适用于PCBs的相关分析。本研究使用DB-5HT色谱柱, 通过比较不同初始温度(80、100、120 °C)下各化合物的保留行为和峰形, 确定初始温度100 °C可兼顾低沸点组分的保留与高沸点组分的快速出峰。由于PCB-77和PCB-81, PCB-156和PCB-157的出峰时间较为接近, 为保证良好分离, 最终采用三步程序升温, 在保证基线分离的前提下缩短分析周期, 具体升温程序见“1.3.3”。此外, 载气为高纯氦气(He), 优化后的流速为0.8 mL/min。图2为13种PCBs混合标准溶液(100 μg/L)的总离子流色谱图, 13种PCBs的色谱峰分离效果较好。各化合物的保留时间通过分析单一标准溶液(100 μg/L)测定, 具体数值见表2。

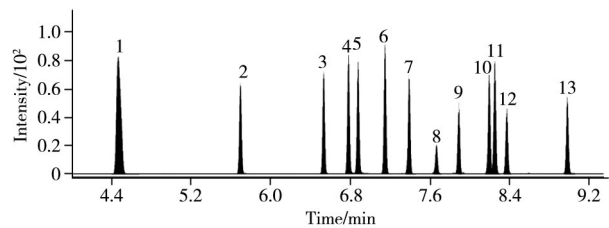


图2 13种PCBs混合标准溶液的总离子流色谱图(100 μg/L)
Fig. 2 Total ion chromatogram of the mixed standard solution of 13 PCBs (100 μg/L)

peak numbers 1-13 represent PCB-8, PCB-52, PCB-101, PCB-81, PCB-77, PCB-118, PCB-153, PCB-138, PCB-183, PCB-156, PCB-157, PCB-180, PCB-189, respectively

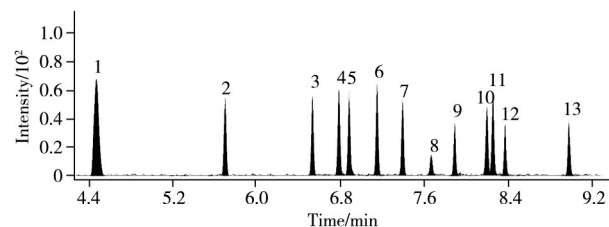


图3 空白蜂蜜加标的总离子流色谱图(5 μg/kg)
Fig. 3 Total ion chromatogram of a spiked blank honey sample (5 μg/kg)

为验证实际样品基质是否会对色谱峰产生干扰, 采用所建方法分别对空白蜂蜜样品和空白加标蜂蜜样品进行测定。空白蜂蜜基质中不含目标待测物。5 μg/kg添加浓度的总离子流色谱图如图3所示, 色谱图中基线平稳, 目标化合物与基质干扰峰分离良好, 其中1~13代表的具体物质同图2。该结果进一步验证了所建方法适用于实际蜂蜜样品中痕量PCBs的筛查与定量分析。

2.2 样品前处理条件的优化

2.2.1 样品提取条件优化 比较了常用提取试剂乙腈和正己烷对13种PCBs的提取回收率, 结果表明, 中等极性的乙腈对PCBs的提取效率较低, 回收率为57.4%~70.9%; 而弱极性的正己烷能实现对PCBs的高效提取, 回收率高达84.6%~111.7%。进一步测试提取次数对PCBs回收率的影响, 结果表明1次正己烷提取PCBs的回收率可达91.8%~106.0%, 增加提取次数未显著提高回收率。因此, 使用正己烷作为提取试剂对蜂蜜样品进行1次提取。

蜂蜜的天然pH值偏酸性, 酸性条件可能影响不稳定化合物的提取效率。PCBs化学性质稳定, 在酸性条件下不易降解, 实验对比了目前QuEChERS前处理中应用最普遍的两种商业标准化缓冲盐包配比对回收率的影响。结果表明, 与添加柠檬酸钠和柠檬酸氢二钠2种缓冲盐提取的样品相比, 不添加缓冲盐提取的样品中6种PCBs(PCB-8、PCB-52、PCB-101、PCB-138、PCB-157)的单次回收率超过130%, 除PCB-153、PCB-180、PCB-183、PCB-189外, 其余9种PCBs的平均回收率超过120%, 表明在无缓冲盐的情况下基质干扰较强; 添加缓冲盐后, PCBs的回收率在86.6%~102.5%范围内(图4)。

因此,提取时选择含有2种缓冲盐的盐包配比。

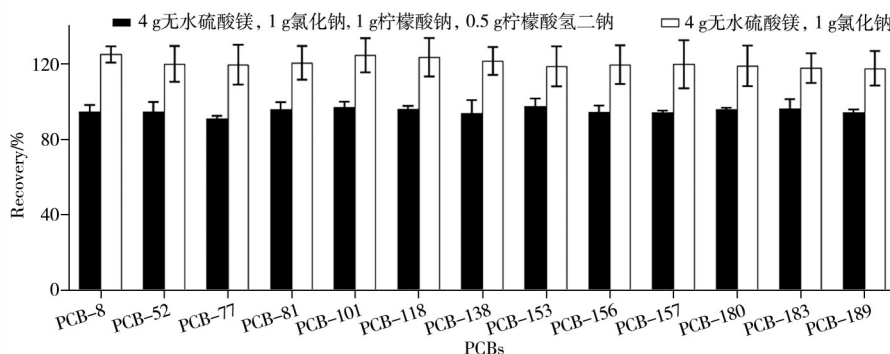


图4 提取缓冲盐对13种多氯联苯回收率的影响($n=3$)

Fig. 4 Effect of extraction buffer salt on the recoveries of 13 PCBs($n=3$)

2.2.2 样品净化条件优化 蜂蜜需要净化葡萄糖、果糖、维生素及色素等干扰成分后才能准确检测 PCBs 含量。常用的净化材料 PSA 主要通过弱阴离子交换作用去除糖类、有机酸、色素等干扰物; C_{18} 主要去除脂溶性干扰物, 但可能会影响 PCBs 的回收; 石墨化炭黑(GCB)对平面结构分子具有强吸附性, 能较好地去除蜂蜜中的色素, 但可能会影响 PCB-77、PCB-81 等共平面 PCBs 的回收。比较了两种常用的分散固相萃取净化盐包配比(A组和B组), 以及市售的基于分散固相萃取原理的多功能针式过滤器净化方式(C组和D组)的净化效果。如图5所示, A组和D组均能够得到较好的回收率, 分别为77.3%~108.1%和79.3%~109.5%。B组的整体回收率偏高, 其中 PCB-138 和 PCB-180 的回收率超过 120%。C组部分 PCBs 的回收率偏低, 特别是 PCB-77、PCB-81 等共平面 PCBs 的回收率低于 70%。考虑到成本及操作, 选取分散固相萃取净化 A 组(900 mg 无水硫酸镁, 150 mg PSA)对提取溶液进行净化。

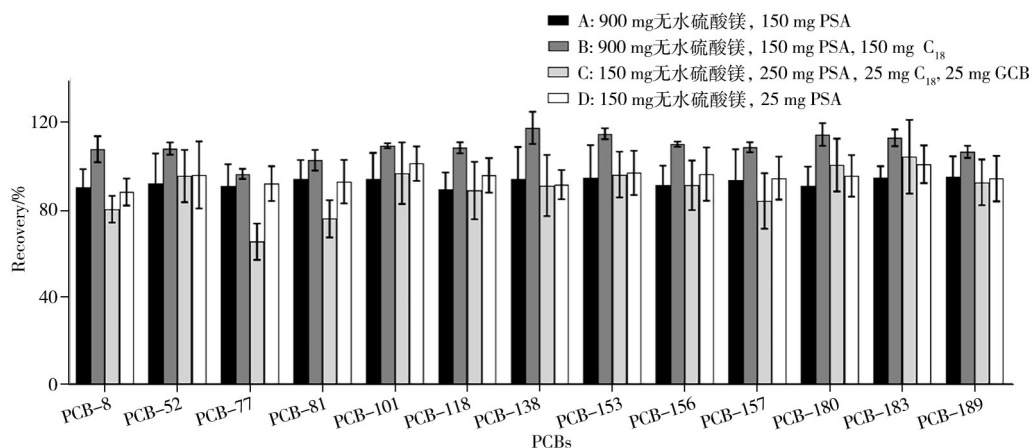


图5 不同净化组分和净化方式对13种多氯联苯回收率的影响($n=3$)

Fig. 5 Effect of different clean-up sorbents and procedures on the recoveries of 13 PCBs($n=3$)

2.3 方法学验证

2.3.1 标准曲线、检出限与定量下限 分别用空白基质提取液和正己烷对标准溶液进行梯度稀释, 配制系列标准溶液(0.1~100 $\mu\text{g/L}$), 用于构建基质匹配标准曲线和溶剂标准曲线。检出限(LOD)和定量下限(LOQ)参照《合格评定 化学分析方法确认和验证指南》(GB/T 27417-2017)^[17]进行评估。在空白蜂蜜基质中进行低水平加标, 制备接近方法检出限水平的样品, 独立进行7次平行前处理与仪器分析, 根据测得结果计算标准偏差(SD), 并分别以3倍和10倍SD对应的浓度作为LOD和LOQ。如表3所示, 在0.1~100 $\mu\text{g/L}$ 范围内, 13种PCBs在蜂蜜基质匹配条件下均呈现良好的线性关系, 相关系数(r^2)均大于0.99。各PCB单体的LOD为0.37~0.93 $\mu\text{g/kg}$, LOQ为1.17~2.97 $\mu\text{g/kg}$, 表明该方法具有良好的灵敏度, 可满足痕量分析需求。

表3 13种PCBs的线性方程、线性范围、相关系数、检出限、定量下限及基质效应

Table 3 Linear equations, linear ranges, correlation coefficients, LODs, LOQs and matrix effects of 13 PCBs

PCBs	Matrix	Linear equation	Linear range/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Correlation coefficient(r^2)	LOD/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	LOQ/($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	ME/%
PCB-8	溶剂	$y=2\,403.3x+846.4$	0.1~100	0.997	—	—	—
	蜂蜜	$y=3\,204.6x+1\,442.4$	0.1~100	0.998	0.52	1.67	33
PCB-52	溶剂	$y=930.6x-386.7$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=1\,223.4x+339.4$	0.1~100	0.999	0.50	1.60	31
PCB-77	溶剂	$y=1\,108.0x-665.5$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=1\,538.6x-3.3$	0.1~100	0.999	0.63	2.00	38
PCB-81	溶剂	$y=1\,081.4x-716.3$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=1\,532.0x+504.4$	0.1~100	0.999	0.53	1.70	41
PCB-101	溶剂	$y=958.3x-190.1$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=1\,309.4x+258.0$	0.1~100	0.999	0.37	1.17	36
PCB-118	溶剂	$y=1\,259.0x-360.6$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=1\,757.0x-46.3$	0.1~100	0.999	0.40	1.28	39
PCB-138	溶剂	$y=283.4x-125.6$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=388.2x+153.8$	0.1~100	0.999	0.84	2.68	36
PCB-153	溶剂	$y=964.2x-418.8$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=1\,312.1x+122.3$	0.1~100	0.996	0.75	2.40	36
PCB-156	溶剂	$y=1\,010.3x-366.0$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=1\,404.6x+164.7$	0.1~100	0.999	0.54	1.72	39
PCB-157	溶剂	$y=1\,143.9x-452.7$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=1\,601.7x+233.3$	0.1~100	0.998	0.79	2.50	40
PCB-180	溶剂	$y=696.1x-253.7$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=936.3x+345.3$	0.1~100	0.999	0.73	2.31	34
PCB-183	溶剂	$y=579.4x-122.0$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=762.3x+193.9$	0.1~100	0.999	0.93	2.97	31
PCB-189	溶剂	$y=743.2x-389.6$	0.1~100	0.999	—	—	—
	蜂蜜	$y=1\,089.5x-223.4$	0.1~100	0.999	0.85	2.69	46

2.3.2 基质效应 在“2.3.1”所构建的标准曲线基础上计算基质效应(ME), 公式^[18]如下: $\text{ME}=(\text{基质匹配标准曲线斜率}/\text{溶剂标准曲线斜率}-1) \times 100\%$ 。|ME|>20%时表明存在显著基质效应, 需要进行校正; |ME|<20%时表明基质效应可忽略^[19]。如表3所示, 13种PCBs的ME均超过20%, 表明存在基质增强效应, 可能与蜂蜜本身基质特性有关, 经净化后仍会有少量共萃物进入仪器。因此, 为避免基质效应干扰检测结果, 本研究采用基质匹配标准曲线进行定量。

2.3.3 准确度和精密度 通过回收率、重复性实验($n=5$)评价方法的准确度和精密度。国外研究显示, 蜂蜜中PCBs的含量为未检出~531 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[4-5,20]。对空白蜂蜜基质(洋槐蜜)进行5、10、50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 3个水平的加标实验, 每个加标水平进行5次独立平行实验。在“1.3.3”仪器条件和“1.3.1”样品前处理方法下, 采用外标法进行定量, 计算回收率和相对标准偏差(RSD)。结果表明, 在3种加标水平下使用基质匹配校准曲线定量时, 蜂蜜中13种PCBs的平均回收率为82.3%~106%, RSD为3.0%~10%(表4)。使用溶剂校准曲线定量时, 受蜂蜜样品基质效应的影响, 13种PCBs的平均回收率为128%~174%, 为保证定量结果的准确性, 本研究采用基质匹配校准曲线代替溶剂校准曲线进行定量分析。为检验本方法对不同蜜源的适用性, 另选主要蜜源蜂蜜(荆条蜜、蜂巢蜜、百花蜜和野蜂蜜)的空白基质进行加标回收实验。结果表明: 在低、中、高3种添加水平下, 13种PCBs的平均回收率为74.1%~116%, RSD为0.70%~15%, 回收率和精密度较理想, 说明本方法适用于多种蜜源蜂蜜。

表4 13种PCBs在蜂蜜基质中的加标回收率和相对标准偏差($n=5$)Table 4 Recoveries and relative standard deviations($n=5$) of 13 PCBs in honey samples

PCBs	Average recovery (RSD)/%		
	Spiked 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$	Spiked 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$	Spiked 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$
PCB-8	96.8 (3.6)	91.2 (3.0)	96.1 (8.4)
PCB-52	106 (9.4)	96.0 (6.6)	99.6 (8.5)
PCB-77	102 (8.1)	87.2 (6.8)	101 (7.5)
PCB-81	102 (8.2)	90.0 (10)	96.1 (10)
PCB-101	89.3 (8.4)	84.0 (7.9)	92.9 (9.7)
PCB-118	94.4 (5.3)	86.2 (3.7)	95.8 (8.7)

(续表)

PCBs	Average recovery (RSD)/%		
	Spiked 5 µg/kg	Spiked 10 µg/kg	Spiked 50 µg/kg
PCB-138	92.7 (9.4)	89.4 (7.8)	96.8 (10)
PCB-153	102 (8.2)	92.9 (8.3)	99.1 (8.8)
PCB-156	99.7 (6.1)	86.8 (8.2)	102 (9.5)
PCB-157	96.5 (9.4)	83.1 (7.3)	97.0 (7.5)
PCB-180	92.5 (10)	87.4 (7.0)	95.1 (9.8)
PCB-183	95.5 (8.1)	82.3 (3.5)	97.7 (8.6)
PCB-189	93.7 (4.5)	84.8 (5.8)	90.9 (7.5)

2.4 方法比较

如表 5 所示，相较于现有方法，本方法在保证检测准确度和精密度的前提下，显著提升了分析效率与操作便捷性。该方法上机时间仅需 11 min，远低于现有方法的分析时长，展现出良好的高通量分析潜力，适用于大批量蜂蜜样品的快速筛查。此外，该方法省去了传统的浓缩复溶步骤，不仅简化了操作流程，缩短了样品处理时间，同时减少了有机溶剂用量，并有效规避了因浓缩过程引发的待测物挥发损失或外源污染风险。此外，本方法的检出限为 0.37~0.93 µg/kg，优于部分现有方法，能够满足痕量 PCBs 的检测需求。在方法性能方面，13 种 PCBs 的平均回收率为 82.3%~106%，RSD 为 3.0%~10%，表明该方法具有良好的准确度与精密度。本方法在确保检测通量和操作简便性的前提下，实现了对 13 种 PCBs 的有效分离与测定。

表 5 本方法与文献方法的比较

Table 5 Comparison of this method with literature methods

PCBs	Pretreatment method	Analysis time/min	Analytical method	LOD/(µg·kg ⁻¹)	Average recovery/%	RSD/%	Concentration and reconstitution	Reference
22 种	QuEChERS+dSPE	>30	GC-MS/MS	0.92~16.76	60~99	0.3~15	需要	[20]
6 种	加速溶剂萃取+ 固相吸附净化	>30	GC-MS/MS	0.02~0.08	97~105	4~9	需要	[21]
6 种	SPE-Visiprep DL	>40	GC-ECD	0.1~0.13	63.8~73.5	6~8	需要	[22]
13 种	液液萃取+dSPE	11	GC-MS/MS	0.37~0.93	82.3~106	3.0~10	不需要	本方法

2.5 实际样品分析

采用所建方法对来自全国主要蜜源区的 35 份蜂蜜样品进行了检测。依据 SANTE/11312/2021^[23]中痕量污染物定性分析规范，对样品中目标物的特征离子对及离子丰度比进行综合判定。结果表明，所有样品中均未检出 PCBs。上述结果可能因采样点附近无明显污染源，降低了蜂蜜中 PCBs 暴露的可能性。已有研究表明，不同国家和地区蜂蜜中 PCBs 的污染水平存在一定差异。例如，巴西报道在 90 份蜂蜜样品中有 15 份检出 PCBs，其含量范围为 27~531 ng/g^[5]；阿根廷研究显示市区与郊区蜂蜜中的 PCBs 含量分别为 (13.0±4.8) ng/g 和 (17.4±4.0) ng/g^[4]；黎巴嫩 18 份蜂蜜样品中均未检出 PCBs (检出限为 0.92~16.76 ng/g)^[20]。相比之下，本研究样品中未检出 PCBs，初步表明所采集区域蜂蜜中 PCBs 的污染水平较低。由于本研究样本量与样品采集区域相对有限，尚不足以全面反映我国蜂蜜中 PCBs 的总体残留状况。鉴于 PCBs 具有持久性、生物累积性及潜在毒性，需扩大范围开展系统的残留筛查，并结合膳食暴露评估，对蜂蜜中 PCBs 的潜在风险进行进一步研究。

3 结 论

本研究基于 GC-MS/MS 技术结合液液萃取与分散固相萃取净化，建立了一种同时测定蜂蜜中 13 种 PCBs 的分析方法。在方法开发部分，通过对仪器条件的优化，实现了特征碎片离子的高灵敏度检测及难分离同系物的有效基线分离，显著提升了方法的定性选择性与定量准确性，并缩短了分析周期。在蜂蜜样品前处理部分，经水溶解后使用正己烷作为提取溶剂，提高了对 PCBs 的提取效率；采用 PSA 吸附剂对提取液进行净化，有效去除了葡萄糖、果糖等基质干扰，降低了复杂基质对色谱柱和仪器的污染风险；定量分析采用基质匹配外标法，有效校正了基质效应对检测结果的影响，提高了定量结果的准确性。该方法前处理便捷高效、净化效果较好、分析周期较短，具有较高的灵敏度和选择性，能够满足蜂蜜中 PCBs 的快速筛查和定量测定要求，适用于批量蜂蜜样品中多种 PCBs 的高通量快速分析，

可为蜂蜜质量安全风险防控与监管提供科学支撑。

参考文献:

- [1] Erickson M D, Kaley R G. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2011**, 18: 135–151.
- [2] Merza M, Oghenemaro E F, Asiri M, Baldaniya L, Hjazzi A, Kaur P, Kholjigitova M, Rathore G, Kumar M R, Najafi M L. *Environ. Sci. Eur.*, **2025**, 37(1): 42.
- [3] Zarerad E, Niksalehi K, Armandeh M, Sani M A, Ataei M, Mousavi T, Maghsoudi A S, Hassani S. *Mini. Rev. Med. Chem.*, **2023**, 23(13): 1390–1411.
- [4] Sari M F, Esen F. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2022**, 29(44): 66913–66921.
- [5] Dos Santos M, Vareli C S, Janisch B, Pizzutti I R, Fortes J, Sautter C K, Costabeber I H. *Food Addit. Contam. Part A*, **2021**, 38(3): 452–463.
- [6] Huang X J, Wei S L, Xie C S, Huang S W, Zhang Q Z. *J. Instrum. Anal.* (黄象金, 韦寿莲, 谢春生, 黄桑维, 张庆珍. 分析测试学报), **2025**, 44(7): 1331–1337.
- [7] Liu X F, Liu X, Zhou Y, Wang S Y, Li Y, Xu L. *Chin. J. Food Hyg.* (刘小方, 刘潇, 周妍, 王素英, 李源, 徐亮. 中国食品卫生杂志), **2024**, 36(7): 858–863.
- [8] Zhao W, Cui N, Huang Y, Wang Z, Wang P, Liang H, Wang R, Su X. *Molecules*, **2022**, 27(21): 7230.
- [9] Elghnam A, Hussein S, Helmy R M, Elsaidy A, El-hefny D E. *Egypt. J. Chem.*, **2024**, 67(3): 469–476.
- [10] Ju X, Chen K Y, Li H X, Wang F, Zhang L, Liu Y. *J. Food Saf. Qual.* (鞠香, 陈克云, 李海霞, 王峰, 张丽, 刘艳. 食品安全质量检测学报), **2023**, 14(23): 179–187.
- [11] Zhang L Y, Ji W L, Shen F, Wang X N, Zhong C, Zhu F. *J. Instrum. Anal.* (张琳昀, 吉文亮, 沈菲, 王鑫楠, 钟诚, 朱峰. 分析测试学报), **2023**, 42(10): 1272–1278.
- [12] Feng Z X, Liu Y, Chen Q Y, Wang H, Zhang W. *Cereals & Oils* (冯作勋, 刘彦, 陈晴宇, 王华, 张伟. 粮食与油脂), **2023**, 36(11): 154–158.
- [13] Liu C, Chen Y Q, Lin H, Wang L, Zhang J. *Food Sci.* (刘川, 陈燕秋, 林浩, 王磊, 张静. 食品科学), **2025**, 46(2): 231–239.
- [14] GB 5009.190–2014. National Food Safety Standard—Determination of Indicator Polychlorinated Biphenyls in Foods. National Standards of the People's Republic of China (食品安全国家标准 食品中指示性多氯联苯含量的测定. 中华人民共和国国家标准).
- [15] GB 5009.205–2024. National Food Safety Standard—Determination of Toxic Equivalents of Dioxins and Their Analogues in Foods. National Standards of the People's Republic of China (食品安全国家标准 食品中二噁英及其类似物毒性当量的测定. 中华人民共和国国家标准).
- [16] Hoang Q A, Trinh H M, Pham D M, Tu M N, Nguyen L H M, Tu B M, Takahashi S. *VNU J. Sci.: Nat. Sci. Technol.*, **2023**, 39(3): 60–71.
- [17] GB/T 27417–2017. Conformity Assessment—Guidance on Validation and Verification of Chemical Analytical Methods. National Standards of the People's Republic of China (合格评定 化学分析方法确认和验证指南. 中华人民共和国国家标准).
- [18] Zhang L R, Xiao Z F, Xie S Y, Mao L F, Wang H, Chen S. *J. Instrum. Anal.* (张丽蓉, 肖紫芬, 谢宋阳, 毛林芳, 王慧, 陈硕. 分析测试学报), **2023**, 42(11): 1503–1509.
- [19] Chen R, Liu Y X, Wang Z L, Zhang J, Shao B. *J. Food Saf. Qual.* (陈容, 刘育彤, 王泽林, 张晶, 邵兵. 食品安全质量检测学报), **2023**, 14(7): 226–234.
- [20] Al-Alam J, Fajloun Z, Chbani A, Millet M. *J. Environ. Sci. Health A*, **2019**, 54(1): 9–15.
- [21] Chiesa L M, Labella G F, Giorgi A, Panseri S, Pavlovic R, Bonacci S, Arioli F. *Chemosphere*, **2016**, 154: 482–490.
- [22] Herrera A, Pérez-Arquillué C, Conchello P, Bayarri S, Lázaro R, Yagüe C, Ariño A. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 381(3): 695–701.
- [23] European Commission. SANTE/11312/2021. Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed.

(责任编辑: 丁 岩)