《粮谷中多氯联苯残留量的测定 气相色谱-质谱法》
(标准阶段)
编制说明

一、目的意义

粮食事关国运民生，粮食安全是实施乡村振兴战略的重要基础。目前我国已经解决了吃饭的问题，正处于粮食安全形势历史最好时期，但仍然存在着一些挑战，如粮食质量安全问题。多氯联苯是环境持久性有机污染物质之一，可导致内分泌紊乱、免疫和生殖系统破坏，诱发癌症和神经性疾病。尽管在全球范围内禁用多年，但是国内外调查显示稻、麦、玉米等主要粮食中仍不同程度地检出多氯联苯，其粮食污染问题一直备受关注。美国、中国以及欧盟已经制定了很多相关检测标准，用于土壤、沉积物、食品等基体中多氯联苯的测定。我国于2016年发布实施的国家标准GB 23200.9—2016，规定了粮谷中400余种农药及相关化学品的测定方法，其中包含了八种多氯联苯，但该方法缺乏针对性，覆盖的多氯联苯数量少，而且使用加速溶剂萃取仪等高值设备，提取检测过程繁琐，溶剂消耗大，成本高，难以在基层检测实验室推广应用，极大地制约了对粮谷中多氯联苯进行广泛的监测分析、风险评估等工作的开展。一些非标方法虽然具有较好的效果，但由于不同人员采用不同的检测方法，导致难以对相关调查数据进行深入比对和挖掘。因此，亟待制定简单快速、针对性强的粮谷中多氯联苯检测的标准方法。

基于此，本标准起草单位和起草人员前期经过大量研究工作，采用目前已经成熟的气相色谱-质谱联用技术，结合基于分散式固相取的高效前处

理方法，成功建立了针对粮谷中指示性、共平面类多氯联苯的快速测定方法。实践证明，该方法使用装置简单、易于操作、溶剂消耗少、准确度高、稳定性好，可操作性强，具有很好的应用前景。

本标准起草单位具有较好的标准化工作基础，“十三五”以来承担各级科研项目10余项，参与制定、审定各类标准10余个，在标准的选题、标准的起草、标准的可行性认证及标准的实施方面积累较为丰富的经验；本标准起草人员都是高校、科研院所、检测机构等单位的技术骨干，具有长期从事农产品安全检测技术的研发及应用经历，能够准确把握检测技术流程及各环节的技术要点，且大多具有主持或参与标准制定的工作经历，起草人员的合理配置使技术的标准化更加切实可行。此外，标准起草人员围绕农产品质量安全检测技术的研发争取了多项省市项目的支撑，目前在研项目：苏州市科技计划项目（编号：SNG2021001）、浙江省农药残留检测与控制研究重点实验室开放课题（编号：2021PRG007）等，可以为本标准的制定提供足够的经费支持。

本标准技术实施后，将是对现行相关标准的一个重要补充，不仅拓宽了现行标准中检测目标物数量，缩短了检测时长，减少了试剂消耗，还减少了对专用设备的依赖，节本增效，有利于实现经济效益的提升。此外，本标准文件提出的方法简单快速、安全高效，为政府及相关单位开展稻、麦、玉米等主要粮谷中多氯联苯的监测分析、风险评估等提供了可靠的技术支持，可以有效避免受多氯联苯污染的粮谷进入人们的餐桌，保障了人们的生命健康，具有较好的社会效益。相对于现行国家标准，该标准方法减少了有害试剂的使用，从而减少了化学试剂对环境造成的不利影响，具

有较好的生态效益。

二、任务来源

根据2023年2月2日江苏省农学会下达的关于征集2023年江苏省农学会团体标准（第一批）立项项目的通知，标准牵头单位向江苏省农学会提交立项申请。

三、编制过程

本标准起草人员前期通过查阅相关资料和文献，结合实验室条件和已有工作基础，以及本方法的技术特点，对稻、麦、玉米等3种主要粮食样品进行了大量的室内回收率和精密度实验分析，建立了测定粮谷中18种多氯联苯的气相色谱-质谱检测方法。

为进一步推动粮谷中多氯联苯测定的气相色谱-质谱方法在生产和质检中的应用，进一步规范操作步骤、提高结果可比性，于今年（2023年）向江苏省农学会提出标准制定申请，主要工作过程如下：

2021年7月-2021年12月，成立了标准起草小组，负责标准起草、验证等工作，并着手调研与资料收集，通过查阅收集国内外相关方法、论文等资料文献，比较研究了国内外的不同测定方法的优缺点，为本标准制定提供了基础资料支撑；

2022年1月-2022年10月，在大量的方法条件筛选和优化、方法精密度、准确度实验的基础上，编制《粮谷中多氯联苯残留量的测定 气相色谱-质谱法》标准草案文本，讨论、验证与修改；

2022年11月-2023年2月，收集有代表性的样品进行分析，验证标准的适用性，对标准进行试用；

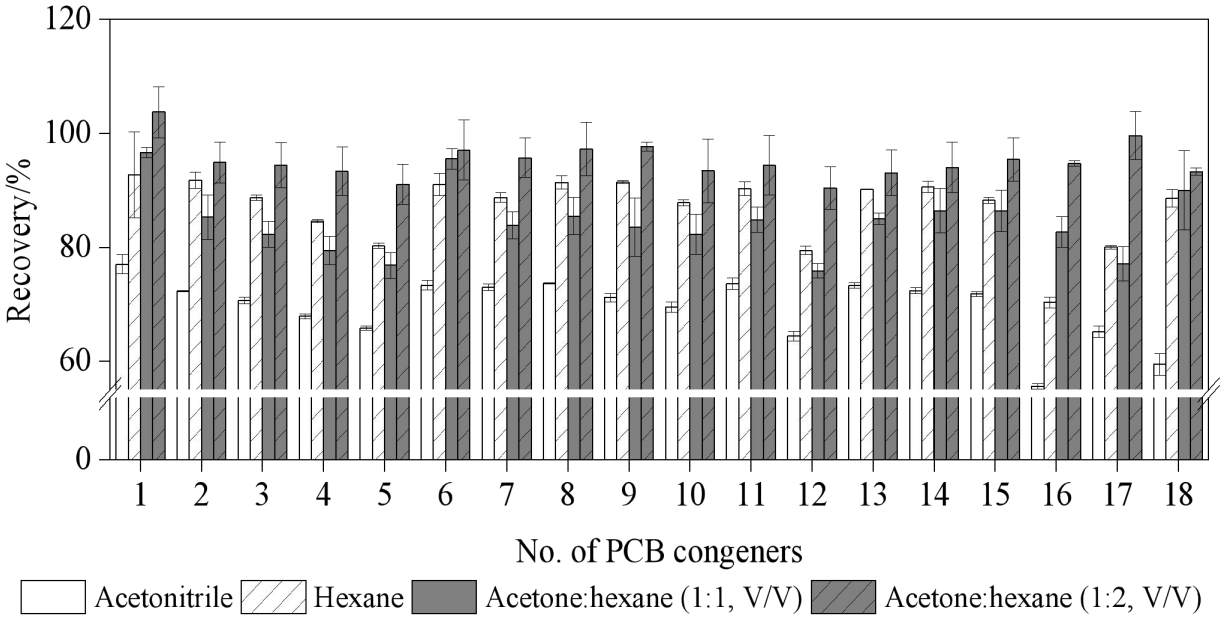
2023 年 3 月—，编制标准草案，进行意见征求。

四、主要内容技术指标确立

（一）分析条件优化与确定

1．提取与净化条件的确定

根据多氯联苯的化学性质，多种有机溶剂可用于提取样品中的多氯联苯，其中常用的溶剂有乙腈、正己烷、丙酮与正己烷混合液等，本方法我们选择玉米基质为例，比较了上述几种不同溶剂的提取效果。图 1 实验结果显示，在这几种提取剂中丙酮-正己烷（1:2，体积比）对目标物的提取效果最佳，平均回收率在 91%～103%之间，因此选择该混合溶液作为提取剂。



序号 1-18 对应化合物依次为：2,4,4′-三氯联苯，2,2′,5,5′-四氯联苯，2,2′,4,5,5′-五氯联苯，3,4,4′,5-四氯联苯，3,3′,4,4′-四氯联苯，2′,3,4,4′,5-五氯联苯，2,3′,4,4′,5-五氯联苯，2,3,4,4′,5-五氯联苯，2,2′,4,4′,5,5′-六氯联苯，2,3,3′,4,4′-五氯联苯，2,2′,3,4,4′,5′-六氯联苯，3,3′,4,4′,5-五氯联苯，2,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯，2,3,3′,4,4′,5-六氯联苯，2,3,3′,4,4′,5′-六氯联苯，2,2′,3,4,4′,5,5′-七氯联苯，3,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯，2,3,3′,4,4′,5,5′-七氯联苯

图 1 不同提取剂的提取效果

在提取实验中，我们还优化比较了不同提取剂用量（5～15 mL）和提取时间（5～20 min）对目标物提取效果的影响。实验结果表明，随着提取剂用量的增加，目标物的提取回收率逐渐提高，当提取剂用量分别为 10 mL 和 15 mL 时，提取回收率均满足检测的要求，但无显著差异，故选择提取剂用量为 10 mL。对于提取时间而言，当其在 5～15 min 内变化时，目标物的回收率逐渐增大，继续延长提取时间，回收率增加不显著，部分目标物（2,4,4′-三氯联苯、2,2′,5,5′-四氯联苯、2,2′,4,5,5′-五氯联苯、2,2′,3,4,4′,5,5′-七氯联苯）的回收率呈下降趋势，因此选择最佳提取时间为 15 min。

粮谷样品经提取后，样品提取溶液（如玉米）颜色较深，采用仪器进行全扫描测定，显示溶液中含有色素、脂肪酸等共提成分物质，它们不仅造成分析仪器污染还影响测定结果的准确性，因此必须对样液进行除杂净化处理。针对粮谷样品及杂质成分的特点，实验选择分散式固相萃取方法净化样液，并通过大量实验最终选取纳米碳材料羧化多壁碳纳米管（MWCNTs-COOH）和传统的乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶（PSA）作为吸附材料。

通过预实验，我们发现选取的纳米碳材料对部分目标物存在强烈的吸附作用，导致目标物在净化过程中损失，因此为了获得最佳的净化效果，我们使用甲苯对提取液进行溶剂置换后再用 2 种吸附剂进行净化处理，结果显示（图 2 和图 3）当 MWCNTs-COOH 和 PSA 用量分别为 0.01 g 和 0.12 g 时，目标物的回收率最高，净化效果最令人满意。

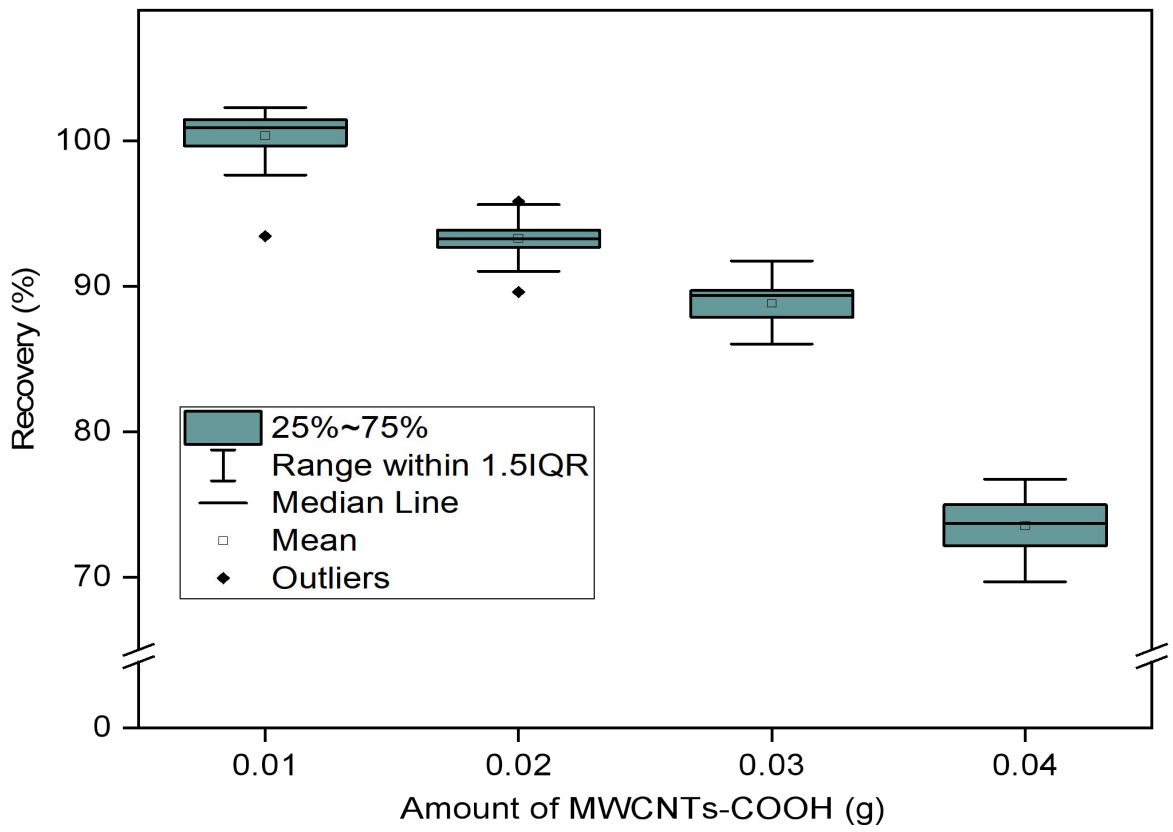


图 2 不同用量 MWCNTs-COOH 对目标物回收率的影响

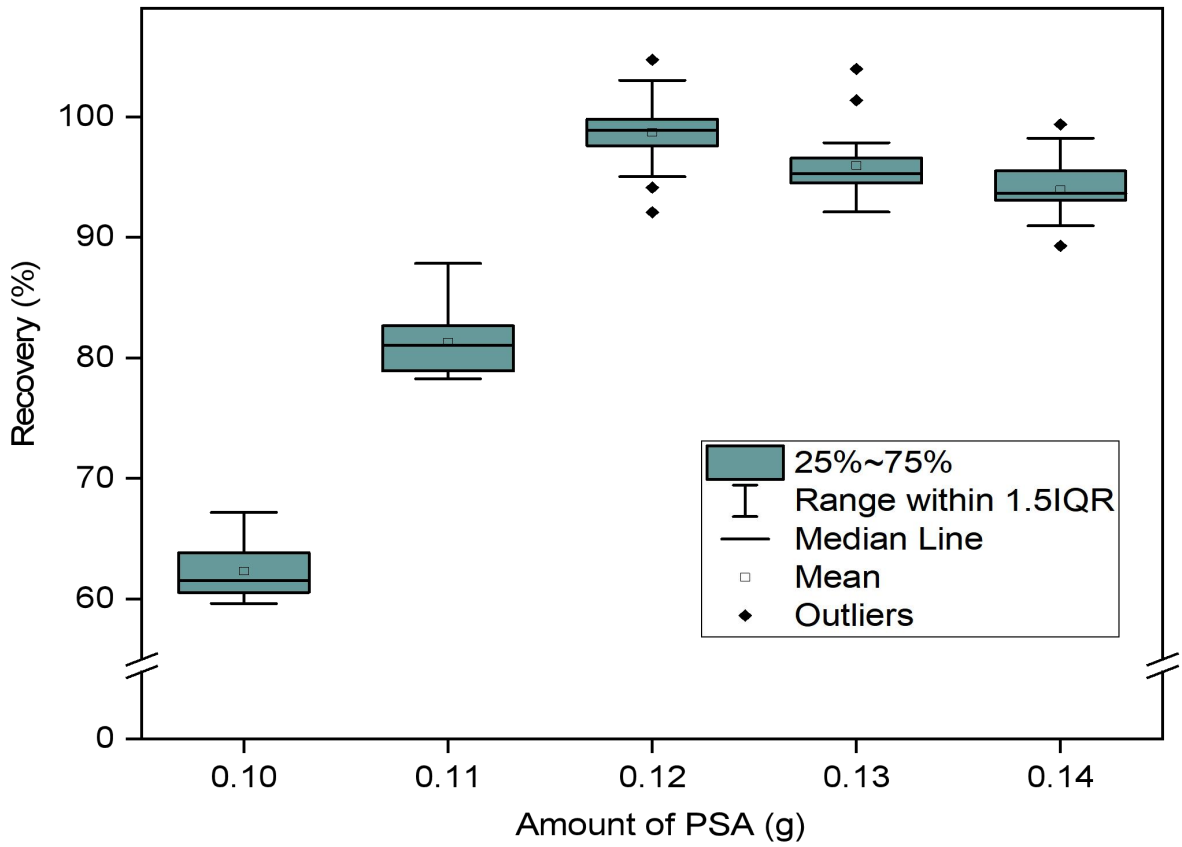


图 3 不同用量 PSA 对目标物回收率的影响

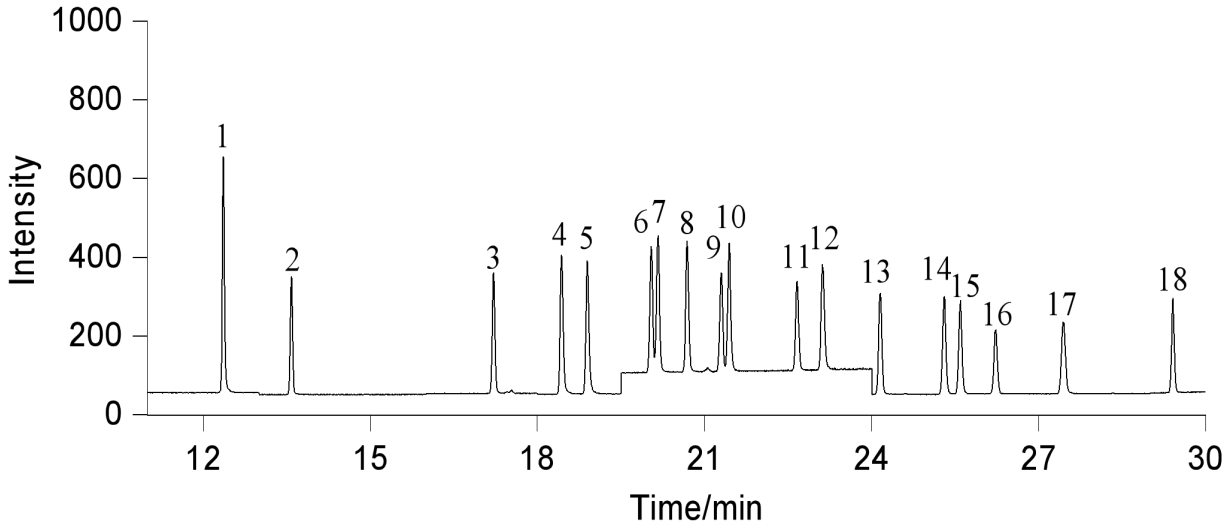
基于上述试验结果，本标准最终采用的提取与净化方法：准确称取 2.0 g 谷物样品于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 丙酮-正己烷溶液（1:2，体积比），涡旋震荡 1 min，用超声波萃取 15 min，在 9000 r/min 转速下离心 3 min，吸取 5 mL 上清液至试管中，于 80 ℃水浴中氮吹浓缩至近干，加入 4 mL 甲苯复溶，转移至装有 0.01 g MWCNTs-COOH、0.12 g PSA 和 0.15 g 无水 $MgSO_4$ 的净化管中，涡旋震荡 2 min，在 9000 r/min 转速下离心 4 min，取上清液氮吹近干，加入 1.0 mL 正己烷，充分溶解，过 0.22 μm 微孔滤膜，待测定。

2. GC-MS 测定条件与参数的确定

气相色谱参考条件包括：石英毛细管柱（HP-5MS），30 m×0.25 mm，膜厚 0.25 μm；进样口温度 250 ℃；载气为氦气（纯度≥99.999%），流速 1.2 mL/min；不分流进样，进样量 1.0 μL；升温程序：初温 80 ℃，保持 1 min；以 20 ℃/min 升温至 180 ℃，保持 2 min，以 3 ℃/min 升温至 230 ℃，保持 2 min，以 10 ℃/min 升温至 280 ℃，保持 2 min。其他可满足本标准要求的条件。

质谱参考条件包括：电子轰击源，离子源温度 280 ℃，电离电压 70 eV，四极杆温度 150 ℃，传输线温度 280 ℃，溶剂延迟 5 min，扫描方式为选择离子扫描模式，或其他可满足本标准要求的条件。

在上述色谱-质谱条件下 18 种目标物的分离出峰情况如图 4 所示。



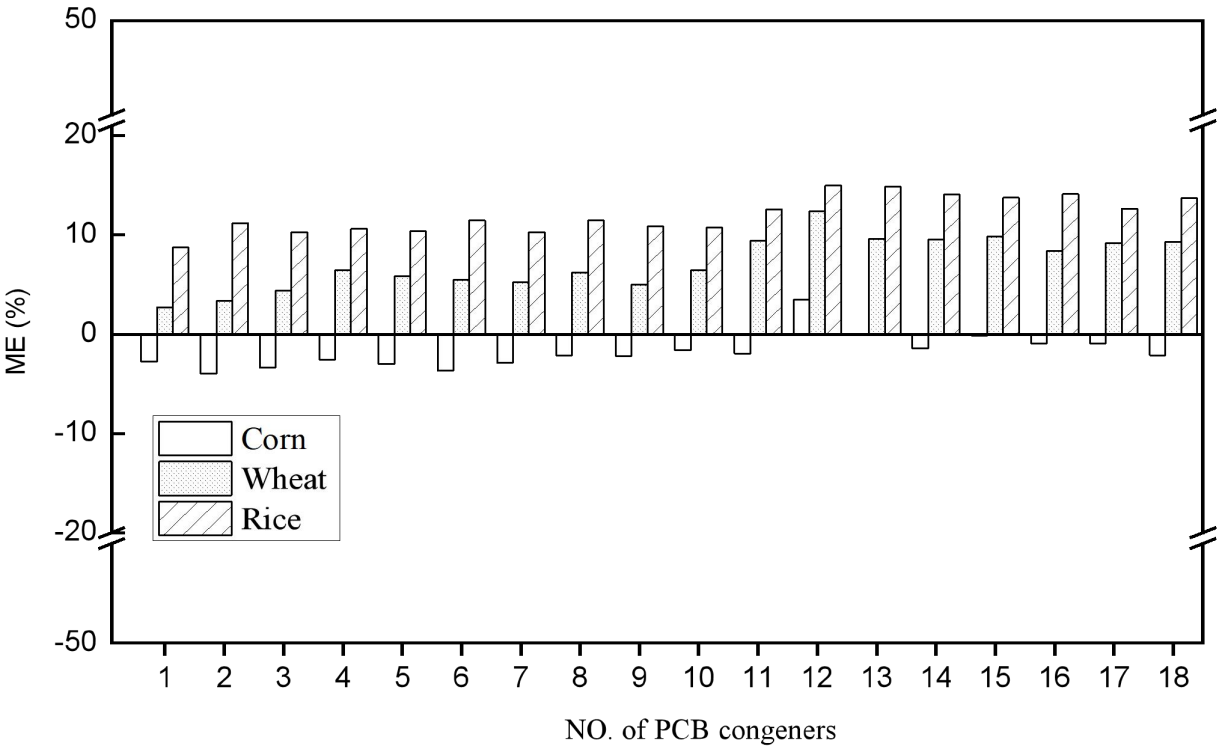
峰号 1-18 对应化合物依次为：2,4,4′-三氯联苯，2,2′,5,5′-四氯联苯，2,2′,4,5,5′-五氯联苯，3,4,4′,5-四氯联苯，3,3′,4,4′-四氯联苯，2′,3,4,4′,5-五氯联苯，2,3′,4,4′,5-五氯联苯，2,3,4,4′,5-五氯联苯，2,2′,4,4′,5,5′-六氯联苯，2,3,3′,4,4′-五氯联苯，2,2′,3,4,4′,5′-六氯联苯，3,3′,4,4′,5-五氯联苯，2,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯，2,3,3′,4,4′,5-六氯联苯，2,3,3′,4,4′,5′-六氯联苯，2,2′,3,4,4′,5,5′-七氯联苯，3,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯，2,3,3′,4,4′,5,5′-七氯联苯

图 4 18 种目标物标准物质 GC-MS 分离色谱图(浓度 10 μg/L)

（二）基质效应

通过比较溶剂标准曲线和基质匹配标准曲线的斜率判断基质效应（ME）的强弱，计算公式如下：ME (%) = [(S_m/Ss-1)]×100，式中 S_m 为基质匹配标准曲线斜率；S_s 为溶剂标准曲线斜率。

图 5 结果显示，18 种目标物在 3 种供试基质中的基质效应数值均在 20%以内，表现为弱基质效应，可忽略对检测结果的影响，说明本方法较好地消除了基质干扰，因此本标准在实际样品检测时采用溶剂标准曲线进行定量。



序号 1-18 对应化合物依次为：2,4,4′-三氯联苯，2,2′,5,5′-四氯联苯，2,2′,4,5,5′-五氯联苯，3,4,4′,5-四氯联苯，3,3′,4,4′-四氯联苯，2′,3,4,4′,5-五氯联苯，2,3′,4,4′,5-五氯联苯，2,3,4,4′,5-五氯联苯，2,2′,4,4′,5,5′-六氯联苯，2,3,3′,4,4′-五氯联苯，2,2′,3,4,4′,5′-六氯联苯，3,3′,4,4′,5-五氯联苯，2,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯，2,3,3′,4,4′,5-六氯联苯，2,3,3′,4,4′,5′-六氯联苯，2,2′,3,4,4′,5,5′-七氯联苯，3,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯，2,3,3′,4,4′,5,5′-七氯联苯

图 5 基质效应

（三）方法线性范围

分别配制浓度为0.5、1、5、10、20、50 μg/L的系列溶剂标准工作溶液，以各化合物的峰面积y与其质量浓度x（μg/L）绘制标准曲线。18种目标物在0.5—50μg/L浓度范围内具有良好的线性关系，相关系数均高于0.9978（表1）。

表1 18种目标物的线性方程及相关系数

化合物	回归方程	相关系数
2,4,4′-三氯联苯	y=210.45x-45.571	0.9986
2,2′,5,5′-四氯联苯	y=111.67x-12.967	0.9985
2,2′,4,5,5′-五氯联苯	y=140.54x-16.291	0.9983
3,4,4′,5-四氯联苯	y=190.24x-63.062	0.9983

3,3′,4,4′-四氯联苯	y=194.62x-72.637	0.9985
2′,3,4,4′,5-五氯联苯	y=169.87x-38.121	0.9983
2,3′,4,4′,5-五氯联苯	y=184.58x-36.303	0.9985
2,3,4,4′,5-五氯联苯	y=170.79x-30.792	0.9983
2,2′,4,4′,5,5′-六氯联苯	y=126.87x-12.276	0.9982
2,3,3′,4,4′-五氯联苯	y=172.18x-43.167	0.9984
2,2′,3,4,4′,5′-六氯联苯	y=114.57x-12.376	0.9982
3,3′,4,4′,5-五氯联苯	y=159.10x-43.487	0.9982
2,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯	y=145.28x-26.777	0.9982
2,3,3′,4,4′,5-六氯联苯	y=140.07x-25.584	0.9980
2,3,3′,4,4′,5′-六氯联苯	y=139.20x-22.427	0.9979
2,2′,3,4,4′,5,5′-七氯联苯	y=91.999x-5.5179	0.9978
3,3′,4,4′,5,5′-六氯联苯	y=137.72x-36.668	0.9980
2,3,3′,4,4′,5,5′-七氯联苯	y=113.04x-12.089	0.9980

（三）方法准确度和精密度

设置高、中、低 3 个浓度水平，对供试样品基体进行加标回收试验，每个样品基体不同浓度水平重复 6 次，回收率在 79.2%～110.5%之间，相对标准偏差为 1.5%～10.3%，详见表 2。

表 2 方法准确度和精密度

单位：%

化合物	加标水平 (μg/kg)	玉米		小麦		稻米	
		平均回收率	相对标准偏差（n=6）	平均回收率	相对标准偏差（n=6）	平均回收率	相对标准偏差（n=6）
PCB28	0.5	87.8	7.8	86.4	9.4	82.5	1.7
	5	93.5	4.8	96.5	5.0	98.1	4.1
	10	101.5	2.7	100.2	3.5	94.3	5.2
PCB52	0.5	103.7	6.4	84.2	3.7	85.4	4.5
	5	101.6	6.0	99.1	7.5	101.9	4.0
	10	109.1	8.2	100.7	3.3	97.7	6.4
PCB101	0.5	96.1	6.5	86.6	5.2	79.2	4.5
	5	96.1	4.3	98.6	5.5	99.3	3.6
	10	108.0	7.6	102.3	4.0	99.0	5.5
PCB81	0.5	95.7	9.7	93.9	5.2	87.9	5.3
	5	91.7	8.2	94.9	4.1	95.2	2.4
	10	101.7	5.3	98.9	2.4	91.6	8.0
PCB77	0.5	100.2	5.1	84.1	9.1	87.0	7.3
	5	92.3	4.5	97.8	8.1	96.0	4.1
	10	95.8	5.3	97.4	7.1	88.1	1.5

PCB123	0.5	107.4	5.5	89.9	9.4	85.5	3.6
	5	98.0	5.3	102.1	3.4	99.4	3.8
	10	104.7	6.3	103.7	5.4	110.5	1.5
PCB118	0.5	104.3	3.3	84.9	4.5	85.2	6.5
	5	93.4	5.8	101.7	6.0	99.9	2.4
	10	105.1	3.5	102.2	4.4	96.2	3.2
PCB114	0.5	102.6	4.5	89.0	6.0	86.8	4.2
	5	94.9	5.1	101.4	5.5	99.9	5.8
	10	103.2	2.7	100.6	3.5	98.1	8.6
PCB153	0.5	85.3	6.4	84.5	7.0	82.7	6.0
	5	100.3	6.0	100.2	5.9	99.8	4.7
	10	102.1	3.1	104.1	1.9	97.8	5.2
PCB105	0.5	84.6	10.3	83.7	6.0	84.1	5.4
	5	93.6	3.8	98.4	5.2	98.3	3.5
	10	100.2	2.7	99.3	3.3	93.9	4.2
PCB138	0.5	97.7	8.9	84.6	7.1	86.9	7.1
	5	97.8	2.5	96.4	4.6	95.8	2.1
	10	94.7	3.0	106.9	4.0	97..4	2.8
PCB126	0.5	106.5	8.5	82.9	7.1	82.8	7.5
	5	94.7	3.0	99.3	4.7	95.9	4.6
	10	99.5	2.5	96.6	4.1	94.7	2.0
PCB167	0.5	105.9	7.1	82.2	7.5	85.2	4.9
	5	96.7	3.0	101.4	5.0	99.3	3.6
	10	102.7	4.5	101.9	4.0	96.3	1.9
PCB156	0.5	105.2	7.6	89.3	5.6	88.5	4.9
	5	94.1	2.8	100.0	4.2	98.7	3.8
	10	99.4	2.5	102.6	2.2	96.1	3.2
PCB157	0.5	99.1	8.8	79.4	3.5	82.5	5.3
	5	91.9	3.5	98.5	4.3	99.9	5.4
	10	98.8	3.1	101.0	4.6	96.9	3.2
PCB180	0.5	98.5	9.7	83.2	2.7	92.4	7.4
	5	96.7	5.4	95.9	4.2	100.0	5.0
	10	103.5	5.5	105.4	2.0	100.4	2.2
PCB169	0.5	87.5	5.5	79.9	6.0	89.6	4.3
	5	95.9	5.2	99.0	4.3	98.9	3.9
	10	98.1	1.6	98.3	2.4	95.3	5.0
PCB189	0.5	93.0	9.0	80.1	8.5	88.1	2.0
	5	95.6	2.9	100.2	5.9	98.4	3.4
	10	98.2	2.3	105.5	4.0	98.0	3.7

（四）方法检出限和定量限

在供试样品基体中添加不同浓度的混合标准溶液进行前处理和测定，分别以特征离子色谱峰信噪比的 3 倍和 10 倍确定方法的检出限和定量限，结果详见表 3。

表 3 18 种目标物的检出限和定量限

单位：μg/kg

化合物	检出限			定量限		
	玉米	小麦	稻米	玉米	小麦	稻米
PCB28	0.04	0.05	0.04	0.1	0.2	0.1
PCB52	0.08	0.1	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB101	0.08	0.09	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB81	0.08	0.08	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB77	0.08	0.08	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB123	0.07	0.08	0.07	0.2	0.3	0.2
PCB118	0.07	0.07	0.07	0.2	0.2	0.2
PCB114	0.07	0.07	0.07	0.2	0.2	0.2
PCB153	0.09	0.09	0.09	0.3	0.3	0.3
PCB105	0.08	0.08	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB138	0.1	0.09	0.1	0.4	0.3	0.3
PCB126	0.08	0.09	0.08	0.3	0.3	0.3
PCB167	0.09	0.09	0.09	0.3	0.3	0.3
PCB156	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3
PCB157	0.1	0.1	0.1	0.3	0.4	0.3
PCB180	0.1	0.1	0.1	0.4	0.3	0.3
PCB169	0.09	0.1	0.1	0.3	0.4	0.3
PCB189	0.1	0.08	0.1	0.3	0.3	0.3

五、与相关法律法规和国家标准的关系

在标准制定过程中严格贯彻国家有关方针、政策、法规和规章，严格执行强制性国家标准和行业标准，技术指标高于国家标准相关技术要求。

六、实施推广建议

本标准适合于高等学校、科研院所、各级政府设立的农产品质量检验检测中心及第三方检测机构。本标准的技术要求不高，建议在发布实施过程中严格按照在本标准规定的条件范围下应用。

七、团体标准涉及专利的说明

无。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。