

气相色谱-质谱法同时测定动物内脏中的 14种酞酸酯类环境激素残留

林竹光¹, 孙若男¹, 张莉莉¹, 邹西梅¹, 陈美瑜¹,
涂逢樟^{1,2}, 马玉¹, 蒋文静¹

(1 厦门大学化学化工学院化学系 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005

2 龙岩学院化学与材料工程系, 福建 龙岩 364000)

摘要: 开展了动物内脏中 14 种酞酸酯类 (PAEs) 环境激素残留的气相色谱-电子轰击离子源质谱 (GC-EIMS) 分析方法的研究, 优化与选择了动物内脏样品的前处理条件。动物内脏样品经正己烷-二氯甲烷 (体积比为 1:1) 混合提取剂超声提取, Florisil 柱固相萃取柱净化与乙酸乙酯-正己烷 (体积比为 2:3) 混合洗脱剂洗脱和浓缩后, 以邻苯二甲酸二苯基酯 (DPhP) 为内标物, 采用 GC-EIMS 的选择离子检测方式 (SIM) 进行定性和定量分析。当猪肝样品的加标浓度水平为 100、200、400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时, 加标回收率为 60%~110%, 相对标准偏差为 0.8%~10.3%。除邻苯二甲酸二甲氧基乙酯 (DMEP) 与邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯 (DEEP) 的方法检出限 (MDL) 分别为 3.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 与 2.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 外, 其余 12 种 PAEs 的 MDL 均不大于 1.74 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 线性范围为 50.0~800.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 相关系数均大于 0.9994。该分析方法已成功地应用于 6 种动物内脏中 14 种痕量 PAE 残留的分析。

关键词: 气相色谱-电子轰击离子源质谱法; 动物内脏; 酞酸酯

中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(2008)03-0280-05 栏目类别: 研究论文

Simultaneous determination of 14 Phthalate ester residues in animal innards by gas chromatography-mass spectrometry with electron impact ionization

LIN Zhuguang, SUN Ruonan, ZHANG Lili, ZOU Ximei, CHEN Meiyu,
TU Fengzhang², MA Yu, JIANG Wenjing

(1. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University,
The Key Laboratory of Analytical Sciences of the Ministry of Education, Xiamen 361005, China

2. Department of Chemistry and Material Engineering, Longyan College, Longyan 364000, China)

Abstract: An analytical multi-residue method was developed for the simultaneous determination of 14 Phthalate esters (PAEs) in animal innards by gas chromatography-mass spectrometry with electron impact ionization (GC-EIMS). After the optimization of different parameters such as the extraction solvent, PAEs were extracted from animal innards with hexane-dichloromethane (1:1, v/v) in an ultrasonic bath and cleaned up on a Florisil column, then were determined by GC-EIMS in selected ion monitoring mode with diphenyl phthalate (DPhP) as internal standard. The recovery studies were performed at 100, 200 and 400 $\mu\text{g}/\text{kg}$ levels for each PAE, and the recoveries ranged from 60%~110% with the relative standard deviations between 0.8% and 10.3% for different PAEs. The detection limit of the method was less than 1.74 $\mu\text{g}/\text{kg}$ for most of PAEs except dimethoxyethyl phthalate (DMEP) and di(2-ethoxyethyl) phthalate (DEEP). The method was linear over the range of 50.0~800.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ with the correlation coefficients larger than 0.9994. The method has been successfully applied to the determination of 14 PAEs in six animal innards.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry with electron impact ionization (GC-EIMS); animal innards; Phthalate esters (PAEs)

收稿日期: 2007-09-18

通讯联系人: 林竹光, 副教授. Tel: (0592)2184660. E-mail: lzn@xmu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(2063429)项目资助 Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

酞酸酯类化合物 (Phthalate esters, PAEs) 主要用作塑料的增塑剂。随着塑料制品在工农业生产和日常生活中的广泛应用, PAEs 已普遍存在于土壤、底泥、水体、生物、空气及大气沉降物等环境介质中, 国内外环境科学工作者称它为“第二个全球性的多氯联苯 (PCB) 污染物”。美国环保总局 (USEPA) 已将邻苯二甲酸丁苄酯 (butyl benzyl Phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二甲酯 (dimethyl Phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (diethyl Phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (dibutyl Phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (di(2-ethylhexyl) Phthalate, DEHP) 和邻苯二甲酸二辛酯 (dioctyl Phthalate, DOP) 等 6 种 PAE 列入 129 种重点控制的有毒有机污染物名单。1997 年世界野生动物基金会 (WWF) 列出的 68 种具有环境激素作用的物质中包括 8 种 PAEs: BBP, DEP, DEHP, DBP, 邻苯二甲酸二丙酯 (di-propyl Phthalate, DPP), 邻苯二甲酸二戊酯 (di-pentyl Phthalate, DPP), 邻苯二甲酸二环己酯 (dicyclohexyl Phthalate, DCHP) 和邻苯二甲酸二己酯 (dihexyl Phthalate, DHP)。我国已将 DMP, DBP 和 DOP 列入优先控制的持久性有机污染物的名单。

虽然 PAE 的急性毒性不大, 但动物实验表明此类化合物具有致癌、致畸与致突变的作用, 若生物体内 PAE 的残留浓度高, 有可能危害肝脏、肾脏和心血管等。文献报道, 肝脏中蓄积一定浓度的 DBP 会降低肝细胞的增殖率^[1], 大鼠连续两年接触高剂量的 DEHP 可使肝功能下降^[2]。

近年来有关 PAE 残留的研究报道多集中于江河海水^[3,4]、水底沉积物^[5,6]、土壤^[7]、塑料制品^[8]和食品^[9], 但也有不少学者开始关注生物体内的 PAE 残留。如 Kessler 等^[10] 分析了鼠类血液中的 DEHP 残留, Coblen 等^[11] 分析了人血浆中 6 种 PAE 残留等。然而, 鲜见有关动物内脏中多种 PAE 残留同时分析的报道。

本文以动物内脏为研究对象, 采用超声辅助提取和自制的固相萃取柱净化的样品前处理方法, 以气相色谱-电子轰击离子源质谱 (GC-EIMS) 的选择离子检测方式 (SM) 和内标法同时分析了 6 种动物内脏中 14 种 PAE 残留。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: QP 2010 气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS), 配备 EI 化学电离源 (CI) 和负离子化学电离源 (NCI) 及 AOC-20 自动进样器 (日本岛津公司);

KQ 3200 E 超声波清洗器 (江苏昆山市超声仪器有限公司)。

试剂: 正己烷、二氯甲烷和乙酸乙酯均为农残级试剂 (美国 Tedia 公司); 无水 Na_2SO_4 (分析纯), 600 °C 马弗炉中烘烤 4 h 除水; Florisil 硅土 (分析纯), 100~200 目, 600 °C 马弗炉中烘烤 4 h 使用前于烘箱中 140 °C 烘 2 h 加 3% 超纯水去活。

酞酸酯类标准物质: DMP (99.0%), 间苯二甲酸二甲酯 (dimethyl isophthalate, DMIP, 99.0%), DEP (98.5%), 邻苯二甲酸二烯丙酯 (diallyl Phthalate, DAP, 96.7%), DBP (99.4%), DCHP (99.9%), DEHP (99.0%), DOP (95.0%) 均购于美国 Accu Standard 公司; DPP (99.0%), 邻苯二甲酸二异丁酯 (di-isobutyl Phthalate, DIBP, 99.0%), 邻苯二甲酸二甲氧基乙酯 (dimethoxyethyl Phthalate, DMEP, 94.0%), 邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯 (di(2-ethoxyethyl) Phthalate, DEEP, 99.5%), DPP (99.0%) 和 BBP (97.0%), 均购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司。

内标物 (IS): 邻苯二甲酸二苯基酯 (diphenyl Phthalate, DPhP, 100%) 购于美国 Accu Standard 公司。

1.2 动物内脏样品的前处理

提取: 将动物内脏样品先用食品加工机搅碎, 再用匀质机匀浆。准确称取样品 3.00 g 于 100 mL 锥形瓶中。用 15 mL 正己烷-二氯甲烷 (体积比为 1:1) 混合提取剂浸泡 30 min 后, 超声提取 15 min 转移出上层混合提取液, 其残渣再用 15 mL 混合提取剂超声提取 15 min。合并两次混合提取液, 加入适量无水 Na_2SO_4 除水后, 氮吹浓缩至小于 0.5 mL。

净化: 在 20 cm × 1.5 cm 玻璃色谱柱内填入适量的脱脂棉, 然后依次填入 1.0 cm 高的无水 Na_2SO_4 、5.0 g Florisil 硅土和 1.0 cm 高的无水 Na_2SO_4 。用 10 mL 正己烷淋洗该柱, 再将浓缩后的混合提取液转移至此柱内, 用 30 mL 乙酸乙酯-正己烷 (体积比为 2:3) 混合洗脱剂洗脱, 收集洗脱液, 氮吹浓缩至近干, 再用正己烷将其溶解和转移至一小测试瓶中, 加入 0.50 mL 400 μg/L DPhP 溶液, 氮吹定容至 1.00 mL 供 GC-EIMS SM 分析。

1.3 GC-EIMS 分析条件

GC 分析条件: DB-5 MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm); 载气 He (> 99.999%); 柱头压 77.2 kPa; 载气恒线速度 36.8 cm/s; 不分流进样 1.00 μL; 进样口温度 280 °C。柱升温程序: 120 °C, 以 10 °C/min 升至 220 °C (保持 3.5 min), 再以 30 °C/min 升至 235 °C (保持 2 min), 接着以 10

℃/m in 升至 250 ℃ (保持 8 m in), 最后以 30 ℃/m in 升至 290 ℃ (保持 10 m in)。

ELMS分析条件: 接口温度 260 ℃; 离子源真空度 0.40 mPa; 离子源温度 230 ℃; 电离能量 70 eV; 灯丝电流 60 μA; 检测器电压 1.05 kV; 溶剂延迟时间 3.5 m in; SM扫描间隔 0.2 s (定量分析)。

2 结果与讨论

2.1 动物内脏样品前处理条件的优化与选择

提取剂的选择: 痕量 PAEs 残留分析的样品前处理过程中常用的提取剂主要有甲醇^[12-14]、正己烷^[15] 以及一些混合提取剂^[7]。本文以加标回收率

为指标, 分别采用甲醇、正己烷-二氯甲烷 (体积比为 1:1)、正己烷-丙酮 (体积比为 1:1) 作为提取剂, 进行提取效率的对比实验。实验表明: 采用甲醇为提取剂时, 由于其极性很强, 会提取出较多的基体杂质, 给后续的净化与分析带来较多的干扰, 难以进行加标回收率的实验; 采用正己烷-丙酮和正己烷-二氯甲烷为混合提取剂时, 当 14 种 PAEs 标准物质的加标水平为 200 μg/kg 时, 大部分 PAEs 的加标回收率基本相近 (见表 1), 但正己烷-丙酮为混合提取剂提取出的基体杂质较多。基于以上实验结果, 本文采用正己烷-二氯甲烷 (体积比为 1:1) 为混合提取剂, 所提取出的脂肪量较少且加标回收率较高。

表 1 加入标准混合溶液 (200 μg/kg) 的猪肝样品采用不同提取剂和洗脱剂时 14 种 PAEs 的加标回收率
Table 1 Recoveries of 14 PAEs with different extraction solvents and elution solvents at 200 μg/kg level %

No	PAE	Extraction solvents				Elution solvents			
		hexane/dichloromethane (1:1 v/v)	hexane/acetone (1:1 v/v)	hexane/acetone (4:1 v/v)	ethyl acetate	ethyl acetate/hexane (2:3 v/v)	ethyl acetate/hexane (3:7 v/v)	ethyl acetate/hexane (1:4 v/v)	ethyl acetate/hexane (1:9 v/v)
1	DMP	19.0	27.4	22.6	53.0	58.7	58.5	56.2	59.1
2	DMIP	36.9	11.8	24.7	71.3	70.3	68.5	67.1	66.5
3	DEP	64.7	30.6	43.1	81.8	79.5	78.4	79.3	70.1
4	DAP	64.7	30.7	46.4	85.1	85.5	83.7	82.8	87.0
5	DPP	73.0	64.8	59.6	91.2	88.3	85.6	87.2	86.5
6	DBP	91.0	80.2	81.6	92.8	94.3	94.6	99.0	111.7
7	DBP	95.8	89.9	90.6	93.1	96.2	96.9	100.6	113.2
8	DMEP	34.6	29.5	34.0	82.8	82.0	64.8	17.0	ND ¹⁾
9	DEEP	62.3	10.8	57.2	105.0	96.2	74.8	22.0	ND
10	DPP	82.1	82.7	74.7	97.9	101.0	96.0	92.6	86.7
11	BBP	77.2	63.0	51.5	94.9	93.0	92.3	94.2	84.1
12	DCHP	84.5	93.9	91.9	106.4	90.1	79.6	80.4	88.2
13	DEHP	74.3	103.1	100.2	99.7	119.1	114.9	116.5	118.2
14	DOP	87.4	100.2	94.5	104.5	100.0	91.0	91.4	101.1

1) ND: not detected

洗脱剂的选择: Bartolomé 等^[6] 认为, 采用甲苯为洗脱剂时, 一些相对分子质量较小的 PAEs 如 DMP、DEP 和 DBP 很难洗脱下来。本文发现当以正己烷为洗脱剂时, 绝大多数 PAEs 的加标回收率均很低, 甚至无回收, 这可能是由于正己烷的极性太弱, 而 PAE 属于中等极性的化合物的缘故。为此, 本文适当地增加了洗脱剂的极性, 比较了正己烷-丙酮 (体积比为 4:1) 以及乙酸乙酯作洗脱剂时的洗脱效率 (见表 1)。结果发现采用正己烷-丙酮作洗脱剂时, DMP、DMIP、DEP、DAP 以及 DMEP 的加标回收率很低; 而采用乙酸乙酯作洗脱剂时, 14 种 PAE 的加标回收率除了 DMP 和 DMIP 小于 80% 外, 其余 12 种 PAE 的加标回收率为 80%~106% 基本满足痕量 PAE 残留分析的要求。

在保证加标回收率满足分析要求的前提下, 为了进一步降低洗脱剂极性, 本实验还比较了不同配比的乙酸乙酯-正己烷 (体积比分别为 1:9、1:4、3:7

和 2:3) 混合洗脱剂的洗脱效率。实验结果表明, 当乙酸乙酯-正己烷的体积比为 1:9 和 1:4 时, DMEP 和 DEEP 的加标回收率均小于 30% 而乙酸乙酯-正己烷的体积比为 2:3 时, 14 种 PAE 的加标回收率基本满足痕量 PAE 分析要求 (见表 1), 然而随着乙酸乙酯比例进一步的增大, 14 种 PAE 残留的加标回收率变化不大。综合以上实验结果, 确定采用乙酸乙酯-正己烷 (体积比为 2:3) 作为混合洗脱剂, 从而既降低了洗脱剂的极性, 又避免了将过多的基体杂质洗脱下来。

2.2 GC-ELMS/MS 分析

动物内脏的基体较为复杂, 因而对经提取、净化和浓缩等样品前处理后的提取液采用 GC-ELMS 的全扫描方式分析时, 所得到的总离子流 (TIC) 色谱图较为复杂, 且干扰峰也较多。为此, 本实验采用 GC-ELMS/MS 分析模式。由于 SM 只对分析物的某些特征离子进行选择性的检测, 因而不但分析物

的色谱峰强度增大, 而且还消除了样品基体中其他共存组分产生的影响, 提高了分析方法的选择性和灵敏度。14 种 PAEs GC-EI/MS SM 分析的色谱保留时间 (t_R) 及特征离子 (m/z) 的选择结果见表 2。

表 2 14 种 PAEs 和内标物 GC-EI/MS SM 分析的色谱保留时间 (t_R) 以及质谱分析的特征离子 (m/z)

Table 2 The retention times (t_R) and the characteristic ions (m/z) of 14 PAEs and the internal standard by GC-EI/MS SM

No	PAE	t_R /min	Characteristic ions (m/z)
1	DMP	5.28	163 194
2	DMIP	5.97	76 120 135 163
3	DEP	6.75	105 149 150 177
4	DAP	8.41	104 132 149 189
5	DPrP	8.68	104 121 149 150 209
6	DBP	9.63	104 149 150 205 223
7	DBP	10.64	149 150 205 223
8	DMEP	11.07	76 104 149
9	DEEP	12.65	76 149 193
10	DPP	13.32	149 150 237
11	BBP	16.45	149 150 206
12	DCHP	19.00	149 150 167 249
13	DEHP	19.28	113 149 150 167 279
14	DPhP	19.50	77 153 225 226
14	DOP	23.63	149 150 279

实验表明, 所采用的样品前处理方法和分析方法适用于动物内脏中痕量 PAEs 残留的分析, 14 种 PAEs 及内标物均得到了很好的分离, 而且样品基体的干扰峰也较少 (见图 1), 方法的选择性和灵敏度亦可满足 14 种痕量 PAEs 残留的分析要求。

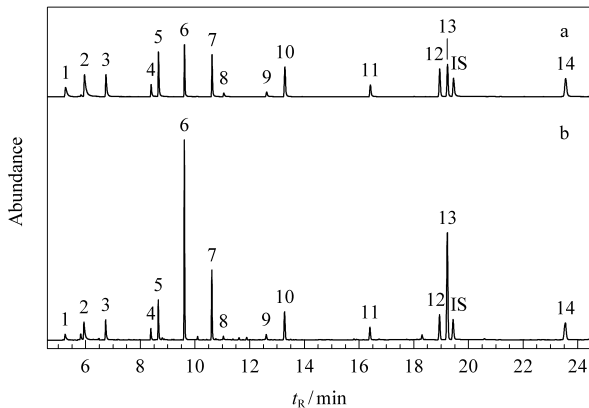


图 1 (a) 内标物 (200 μg/L) 和 14 种 PAEs (200 μg/L) 混合标准溶液以及 (b) 加入内标物 (200 μg/L) 和 14 种 PAEs (200 μg/L) 混合标准溶液的猪肝样品的 GC-EI/MS SM 色谱图

Fig. 1 GC-EI/MS SM chromatograms of (a) a mixture of the internal standard and 14 PAEs at 200 μg/L and (b) extract of blank pig liver spiked with the internal standard and 14 PAEs at 200 μg/L. For peak identification see Table 2.

2.3 分析空白值的控制

Fankhauser Non 等^[16] 曾对 PAEs 分析中的空

白值问题进行了深入的研究, 指出空白样品中以 DBP 和 DEHP 的含量最高, 其主要来源于实验室内的空气、GC 进样口的隔垫、试剂和玻璃器皿等。此外, 实验中所用的 Florisil 硅土吸附剂和无水 N_2SO_4 也是空白值的主要来源。为了消除空白值带来的分析误差, 本实验采用以下方法进行空白值控制: 取 5 个干燥且干净的 100 mL 的空锥形瓶, 不加入样品但按“1.2”节所述处理后, 将 5 次 GC-EI/MS SM 平行分析所获得的分析结果的平均值作为整个实验的全程空白值。此外, 实验中所用到的玻璃器皿都经过严格的清洗。尽管如此, 全程空白中检测到的 DBP、DBP 及 DEHP 的含量仍分别高达 81、125、198 μg/kg, 其相对标准偏差 (RSD) 分别为 1.78%、5.82% 和 19.84%。因此, 在图 1-b 中 DBP、DBP 及 DEHP 的色谱峰强度大于图 1-a 中同类化合物的色谱峰强度, 这说明在实际样品的分析结果中必须扣除全程空白值。

2.4 线性方程、相关系数与方法的检出限

分别取 5 种不同浓度 (相当于动物内脏样品含 50.0 ~ 800.0 μg/kg) 的 14 种 PAEs 混合标准溶液各 1.00 μL 进样, 采集各自的 GC-EI/MS SM 色谱图, 以图中各种 PAEs 分析物与内标物峰面积的比值 (Y) 对分析物与内标物浓度的比值 (X) 作线性回归分析, 得到的线性回归方程、相关系数 (r) 和方法的检出限 (MDL) 见表 3。其中, MDL 以取猪肝样品 1.00 g 加入 14 种 PAEs 浓度水平为 50 μg/kg 的标准溶液经提取净化后定容至 1.00 mL, 进样体积 1.00 μL 时, 色谱图中基线噪声与信号比值 (S/N)

表 3 14 种 PAEs 的线性回归方程、相关系数 (r) 和方法的检出限 (MDL)

Table 3 Regression equations, correlation coefficients (r) and the method detection limits (MDL) of 14 PAEs

No	PAE	Regression equation	r	MDL _L (μg/kg)
1	DMP	$Y=0.5532X+0.0508$	0.9997	1.19
2	DMIP	$Y=1.3170X-0.0187$	0.9999	1.74
3	DEP	$Y=0.8203X-0.0712$	0.9996	0.62
4	DAP	$Y=0.3823X+0.0045$	0.9999	1.25
5	DPrP	$Y=1.1314X+0.0673$	0.9998	0.60
6	DBP	$Y=1.1201X+0.1152$	0.9994	0.50
7	DBP	$Y=1.0120X+0.1098$	0.9997	0.55
8	DMEP	$Y=0.1554X-0.0086$	0.9998	3.30
9	DEEP	$Y=0.2111X+0.0007$	0.9998	2.25
10	DPP	$Y=1.1311X+0.0725$	0.9994	0.48
11	BBP	$Y=0.5265X+0.0187$	0.9998	0.67
12	DCHP	$Y=1.0553X+0.0373$	0.9999	0.60
13	DEHP	$Y=1.0909X+0.1246$	0.9998	0.67
14	DOP	$Y=1.1735X+0.0628$	0.9999	1.42

Y : peak area ratio of the analyte to the internal standard
 X : concentration ratio of the analyte to the internal standard
Linear range: 50.0 ~ 800.0 μg/kg

≥ 3 计算。从表 3 可以看出,在 50.0 ~ 800.0 μg/kg 范围内,14 种 PAEs 都呈现出良好的线性关系, r 为 0.9994 ~ 0.9999。除了 DMEP 和 DEEP 的 MDI 分别为 3.30 μg/kg 和 2.25 μg/kg 外,其他 12 种 PAEs 的 MDI 均不大于 1.74 μg/kg。DBP、DBP 和 DEHP 的 MDI 已经扣除其全程空白值。

2.5 加标回收率及相对标准偏差

称取 3.00 g 猪肝样品(因缺乏空白样品,因此首先分析并计算该样品中所含 PAEs 的含量,并在进行平均加标回收率计算时扣除),分别添加相当于样品含 100、200、400 μg/kg 的 14 种 PAEs 混合标准溶液,然后按照“1.2”节的步骤进行 5 次平行分析,计算得到的平均加标回收率(R)和 RSD 见表 4。实验结果显示,DMP 和 DMIP 在 3 种浓度水平下的加标回收率均偏低,与 Cortaza 等^[5]报道的在分析沉积物中的 PAEs 时无论采用何种净化方法 DMP 的回收率总小于 40% 的结果相一致。这可能是因为 DMP 和 DMIP 的极性偏大,因而不利于提取和洗脱。其余 12 种 PAEs 在 3 种浓度水平下的加标回收率为 75% ~ 110%, RSD ≤ 8.7%。

表 4 猪肝样品中 14 种 PAEs 在不同加标浓度水平下的平均加标回收率(R)及相对标准偏差(RSD, n=5)

Table 4 Average recoveries (R) and the relative standard deviations (RSD) of 14 PAEs in fortified pig liver samples at different concentration levels (n=5)

No.	PAE	Fortification levels/(μg/kg)					
		100		200		400	
		R/%	RSD/%	R/%	RSD/%	R/%	RSD/%
1	DMP	63.8	9.8	62.6	8.8	60.7	5.8
2	DMIP	71.5	10.3	73.6	7.4	69.0	3.4
3	DEP	82.6	2.8	84.1	3.9	75.8	4.2
4	DAP	84.1	2.2	85.6	4.1	84.6	2.7
5	DPrP	90.1	4.4	89.7	4.0	86.9	2.6
6	DIBP	94.4	8.7	83.7	2.3	100.1	7.1
7	DBP	82.1	5.6	94.9	2.9	86.7	5.4
8	DMEP	81.5	6.9	74.4	8.7	81.1	1.4
9	DEEP	98.8	4.7	95.0	2.5	93.4	2.5
10	DPP	95.2	3.1	95.3	2.6	95.1	1.2
11	BBP	91.7	2.9	93.8	4.4	94.9	1.2
12	DCHP	96.8	3.5	95.7	2.4	97.4	1.4
13	DEHP	99.8	5.6	82.5	7.3	110.7	8.6
14	DOP	99.0	5.7	95.7	4.7	98.8	0.8

2.6 动物内脏样品的分析

将所建立的 GC-EI/MS-MS 分析方法应用于 6 种动物内脏样品(猪肝、鸭肝、鸡肝、牛肝、猪心和鸭心)中 14 种 PAEs 残留的分析,所选用的动物内脏样品均采购于厦门当地超市及市场,分析结果见表 5。在 6 种动物内脏样品中均检测出 DIBP、DBP 和 DEHP 残留,部分样品中还检测出痕量的 DEP、DAP、DPrP 和 BBP 残留。实验还发现动物心脏的

DEHP 的残留量要高于动物肝脏的 DEHP 的残留量,此趋势与蔡智鸣的报道^[17]一致。

表 5 6 种动物内脏样品中 14 种 PAEs 残留的分析结果¹⁾

Table 5 Analytical results of 14 PAEs residues

in six animal innards²⁾

No.	PAE	μg/kg					
		Pork liver	Duck liver	Chicken liver	Beef liver	Pork heart	Duck heart
1	DMP	— ²⁾	—	—	—	—	—
2	DMIP	—	—	—	—	—	—
3	DEP	0.39	—	—	3.24	0.76	0.75
4	DAP	1.85	—	—	—	—	—
5	DPrP	1.78	—	—	0.41	—	—
6	DIBP	9.85	20.26	7.28	57.78	20.37	34.72
7	DBP	6.90	15.63	6.94	41.34	17.60	39.04
8	DMEP	—	—	—	—	—	—
9	DEEP	—	—	—	—	—	—
10	DPP	—	—	—	—	—	—
11	BBP	1.20	—	—	—	—	—
12	DCHP	—	—	—	—	—	—
13	DEHP	34.84	24.66	17.34	91.74	82.12	74.92
14	DOP	—	—	—	—	—	—

1) The results have been deducted the blank value; 2) —: not detected

参考文献:

[1] Li L, Jian Y, Liu H R. Journal of Ningxia Medical College (李玲, 简英, 刘贺荣. 宁夏医学院学报), 2007, 29(1): 38

[2] Zhao W H, Li S G, Cai Z M. Chinese Journal of Environmental & Occupational Medicine (赵文红, 厉曙光, 蔡智鸣. 环境与职业医学), 2003, 20(2): 135

[3] Wang H, Wang C X, Wu W Z, et al. Chemosphere, 2003, 50: 557

[4] Brossa L, Marcé R M, Bomullé E, et al. J Chromatogr A, 2002, 963: 287

[5] Conazar E, Bartolomé L, Degado A, et al. Anal Chim Acta, 2005, 534: 247

[6] Bartolomé L, Corazar E, Raposo J C, et al. J Chromatogr A, 2005, 1068: 229

[7] Hu X Y, Wen B, Shan X Q. J Environ Monit, 2003, 5: 649

[8] Chen H, Wang Y, Zhu R H. Chinese Journal of Chromatography (陈惠, 汪瑗, 朱若华. 色谱), 2006, 24(1): 69

[9] Li M G, Li Y X, Mao L Q. Chinese Journal of Chromatography (李玫瑰, 李元星, 毛丽秋. 色谱), 2007, 25(1): 35

[10] Kessler W, Phokha W, Csarh dy G A, et al. Arch Toxicol, 2001, 75: 62

[11] Cobn J, Dimandja J M. Anal Bioanal Chem, 2004, 380: 275

[12] Chen H M, Wang C, Wang X. Chinese Journal of Chromatography (陈会明, 王超, 王星. 色谱), 2004, 22(3): 224

[13] Shen H Y, Jiang H L, Mao H L, et al. J Sep Sci, 2007, 30: 48

[14] Chen H M, Wang C, Wang X, et al. Int J Cosm Sci, 2005, 27: 205

[15] Shen H Y. Talanta, 2005, 66: 734

[16] Fankhauser Notia, Grob K. Anal Chim Acta, 2007, 582: 353

[17] Cai Z M, Wang F H, Zhao W H, et al. Journal of Tongji University Medical Science (蔡智鸣, 王枫华, 赵文红, 等. 同济大学学报: 医学版), 2003, 24(5): 395