

• 研究论文 •

GC-EI-MS 内标法分析鱼肉中邻苯二甲酸酯

谭 君^{a,b} 林竹光^{*,b}

(^a 湖南农业大学园艺园林学院药用资源工程系 长沙 410128)

(^b 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 厦门 361005)

摘要 鱼肉样品以 Florisil 硅藻土层析柱净化后, 经气相色谱-电子轰击离子源-质谱法(GC-EI-MS)分析其中 8 种邻苯二甲酸酯(PAEs)含量: 邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPeP)、邻苯二甲酸二环己基酯(DCHP)、邻苯二甲酸二己酯(DHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)。比较了外标和内标法定量, 并确定苯甲酸苄基酯为内标物; 优化了提取剂、吸附剂和洗脱剂的种类, 以及洗脱体积等样品前处理方法; 尤其对分析空白的控制问题进行了详细讨论; 准确分析了 5 种鱼样品中此类物质含量。该方法的线性范围为 50.0~800 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 相关系数(R)大于 0.99986, 相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)均小于 12.7%, 检测限(Limit of detection, LOD)低于 3.66 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 样品的加标回收率为 74.0%~113%。其线性范围、相关系数、准确度、精密度和 LOD 等指标均满足鱼肉中多种 PAEs 同时分析的要求。

关键词 气相色谱-电子轰击离子源-质谱; 鱼肉; 邻苯二甲酸酯

GC-EI-MS Internal Standard Analysis of Phthalic Acid Esters in Fish

TAN, Jun^{a,b} LIN, Zhu-Guang^{*,b}

(^a Department of Medicinal Resource & Engineering, College of Horticulture and Gardening, Hunan Agricultural University, Changsha 410128)

(^b Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The fish samples were cleaned up by Florisil, then analyzed by GC-EI-MS to determine eight phthalic acid esters, diethyl phthalate (DEP), dipropyl phthalate (DPrP), dibutyl phthalate (DBP), butyl benzyl phthalate (BBP), dipentyl phthalate (DPeP), dicyclohexyl phthalate (DCHP), dihexyl phthalate (DHP) and diethyl hexyl phthalate (DEHP). The external standard and internal standard method were compared, and the pretreatment method was optimized. Especially, the problem of analytical blank control in this experiment was discussed carefully. The linear range of the method was 50.0~800 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, and the linear correlation coefficient (R) was higher than 0.99986. The relative standard deviation of the method was less than 12.7% with the recovery values ranging from 74% to 113%. The limit of detection was lower than 3.66 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The linear range, accuracy, precision and limit of detection of this method can satisfy the request of simultaneous analysis of PAEs in fish by GC-EI-MS.

Keywords GC-EI-MS; fish; phthalic acid ester

邻苯二甲酸酯类化合物(Phthalic Acid Esters, PAEs) 又称酞酸酯, 主要用作增塑剂, 增大产品的可塑性和柔韧性, 提高产品的强度, 也普遍用于农药、涂料、印染、油漆、化妆品、香料和生活用品的生产。由于 PAEs 极

易迁移进入环境, 且易于吸附难以降解, 随着塑料橡胶制品的泛滥, PAEs 大量残留于环境中, 被称为“第二个全球性 PCBs 污染物”。

1997 年世界野生动物基金会(World wildlife fund,

* E-mail: linzg@xmu.edu.cn

Received February 26, 2007; revised May 22, 2007; accepted August 21, 2007.

WWF)列出 68 种物质有内分泌紊乱作用, 其中包括 8 种 PAEs: 邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(BBP)、邻苯二甲酸二戊酯(DPeP)、邻苯二甲酸二环己基酯(DCHP)、邻苯二甲酸二己酯(DHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP).

目前文献报导有关 PAEs 的研究多集中于环境样品^[1-8], 美国环保总局(Environmental protection agency, EPA)标准^[9]也是针对以上分析对象而制定的. 2005 年, 欧盟部长理事会全面禁止在婴儿用品和儿童玩具中使用 PAEs, 此后屡见有关玩具中 PAEs 的分析报导^[10,11]. 有学者^[12]将 DEHP 人为添加在鲑鱼饲料中, 追踪研究 DEHP 在不同情况下对鲑鱼生长的影响, 其分析方法采用环己烷超声提取—*d*₄-DEHP 同位素内标—硅胶柱层析—GC-MS 检测. 但是各领域的研究多针对极少数的 PAEs, 鲜有报导以鱼肉为分析对象, 同时分析其中的多种 PAEs^[6].

本文以 WWF 列出的 8 种有内分泌紊乱作用的 PAEs 为目标物, 建立了鱼肉中多种 PAEs 同时分析的方法, 并对 3 种淡水鱼和 2 种咸水鱼肉样品中的 PAEs 含量进行了准确测定.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Shimadzu GC/MS-QP 2010 气-质联用仪(日本岛津公司); Mill-Q Academic 纯水处理系统(法国 MILLI PORE 公司); SX 2-4-10 箱式电阻炉(上海跃进医疗器械厂); PHILIPS HR7633 食品加工机(广东珠海飞利浦公司); T18 匀质机(广州仪科实验室技术公司); AB104-N 电子分析天平(瑞典 METTLER TOLEDO 公司); KQ 3200E 超声波清洗器(江苏昆山市超声仪器有限公司); DK-S22 型电热恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司); 自制的氮吹浓缩装置.

试剂: 正己烷、丙酮、乙腈、乙酸乙酯和二氯甲烷均为农残级试剂(ABSOV, 美国 TEDIA 公司); 无水乙醚、环己烷(A.R., 中国医药集团上海化学试剂分公司); 无水 Na₂SO₄ (A.R., 中国医药集团上海化学试剂分公司), 400 °C 烘烤 4.0 h, 干燥器内冷却至室温并保存; Florisil 硅藻土(A.R., 中国医药集团化学试剂有限公司): 320 °C 马弗炉中烘烤 6.0 h, 装入 250 mL 试剂瓶中在干燥器内冷却至室温后, 加超纯水 3.0 mL/100 g 振摇 10.0 min, 在干燥箱内放置 2 h 以上去活化; 中性 Al₂O₃ (A.R., 中国医药集团上海化学试剂分公司), 层析用, 210 °C 马弗炉中烘烤 6.0 h, 在干燥箱内冷却至室温, 并储存于其中; 硅胶(A.R., 中国医药集团上海化学试剂分公司), 100~200 目, 临用前 320 °C 马弗炉中烘烤 6.0 h, 在干燥箱内冷却至室温, 并储存于其中.

标准物质: DEP (98.5%), DBP (99.4%), DCHP (99.9%)均购于美国 AccuStandard Inc.; DPeP (99.0%), BBP (97.0%), DPrP (99.0%), DHP (99.0%)购于德国 Dr.Ehrenstorfer; DEHP (1.0×10⁵ μg·L⁻¹)购于北京国家环保总局标准样品研究所, 用正己烷配制成 1.0×10⁶ μg·L⁻¹的标准储备液, 储存于 4 °C 冰箱中, 临用前用正己烷稀释配制成适当浓度的混合标准使用液.

内标物: 苯甲酸苄基酯(99.0%), 购于德国 Dr. Ehrenstorfer, 用正己烷配制成 1.0×10⁶ μg·L⁻¹的标准储备液, 临用前用正己烷稀释成 2.0×10³ μg·L⁻¹的标准使用液, 均保存于 4 °C 冰箱中.

1.2 鱼样的前处理过程

1.2.1 粉碎

鱼样剔除鱼皮后, 取鱼肉搅碎, 再匀浆.

1.2.2 提取

准确称取 10.0 g 样品于 50 mL 锥形瓶中, 分别用 20.0 mL 丙酮超声提取 3 次, 每次 10.0 min, 超声提取前用玻璃棒充分搅拌. 合并 3 次的提取液, 中速定量滤纸过滤, 用丙酮彻底转移并冲洗滤纸和漏斗后, 加入适量处理过的无水 Na₂SO₄ 除水, 氮吹使溶液浓缩近干, 转换溶剂成 2.0 mL 左右的正己烷溶液.

1.2.3 净化预分离

称取 4.00 g 100~200 目处理后的 Florisil 硅藻土, 装入内径约 1.0 cm 的玻璃层析柱, 再加入高度约 2.0 cm 的处理过的无水 Na₂SO₄, 振摇层析柱使 Florisil 硅藻土填实, 上样前用 10.0 mL 正己烷淋洗柱子, 弃去淋洗液, 将上述浓缩液转移至层析柱, 用正己烷彻底转移, 采用乙酸乙酯/正己烷(20/80, V/V)洗脱液 50.0 mL 将目标物洗脱, 氮吹定容至 2.0 mL, 定容前加苯甲酸苄基酯内标物使其含量为 100 μg·L⁻¹, 经 GC-EI-MS 分析.

1.3 GC-EI-MS 分析条件

色谱柱: DB-5MS 低流失毛细管柱(30 m×0.25 mm i.d.×0.25 μm); 载气: He (>99.999%); 柱流量: 1.0 mL/min; 进样口温度: 280 °C; 不分流进样 1.00 μL; 定量方法: 内标法; 柱升温程序: 80 °C $\xrightarrow{30.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 230 °C $\xrightarrow{1.8\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 260 °C $\xrightarrow{30.0\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}}$ 290 °C (5.0 min).

EI 离子源温度: 200 °C; 接口温度: 280 °C; 检测器电压: 1.05 kV; 溶剂延迟时间: 3.00 min.

2 结果与讨论

2.1 定性定量方式的选择

2.1.1 仪器定性方式

利用质谱对目标物进行准确定性, 需要了解 EI-MS 谱图中碎片离子的结构归属, 故对其特征碎片离子的碎裂机理进行初步解析(见图 1).

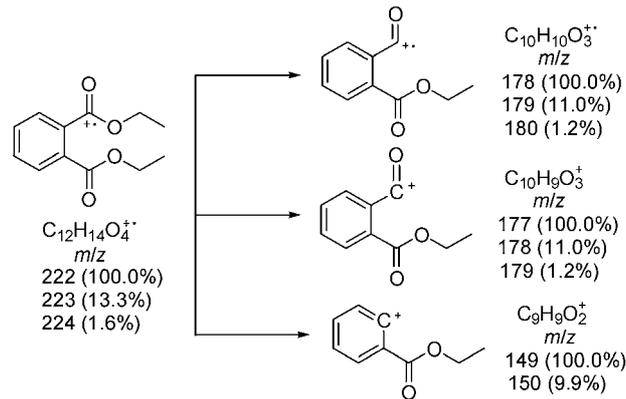


图 1a DEP 的 EI-MS 碎片离子结构与相对同位素丰度(%)

Figure 1a The structure and isotope abundance of DEP EI-MS fragments

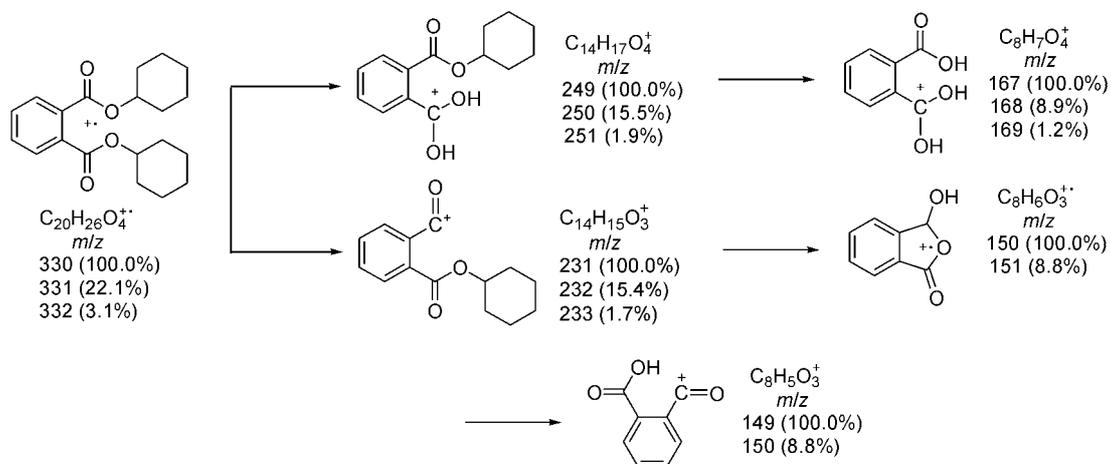


图 1b DCHP 的 EI-MS 碎片离子结构与相对同位素丰度(%)

Figure 1b The structure and isotope abundance of DCHP EI-MS fragments

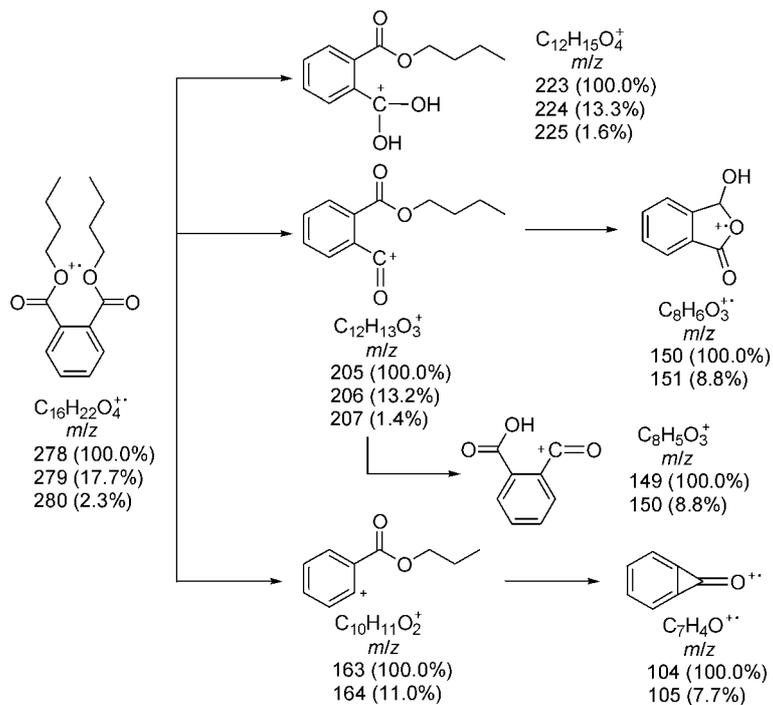


图 1c DBP 的 EI-MS 碎片离子结构与相对同位素丰度(%)

Figure 1c The structure and isotope abundance of DBP EI-MS fragments

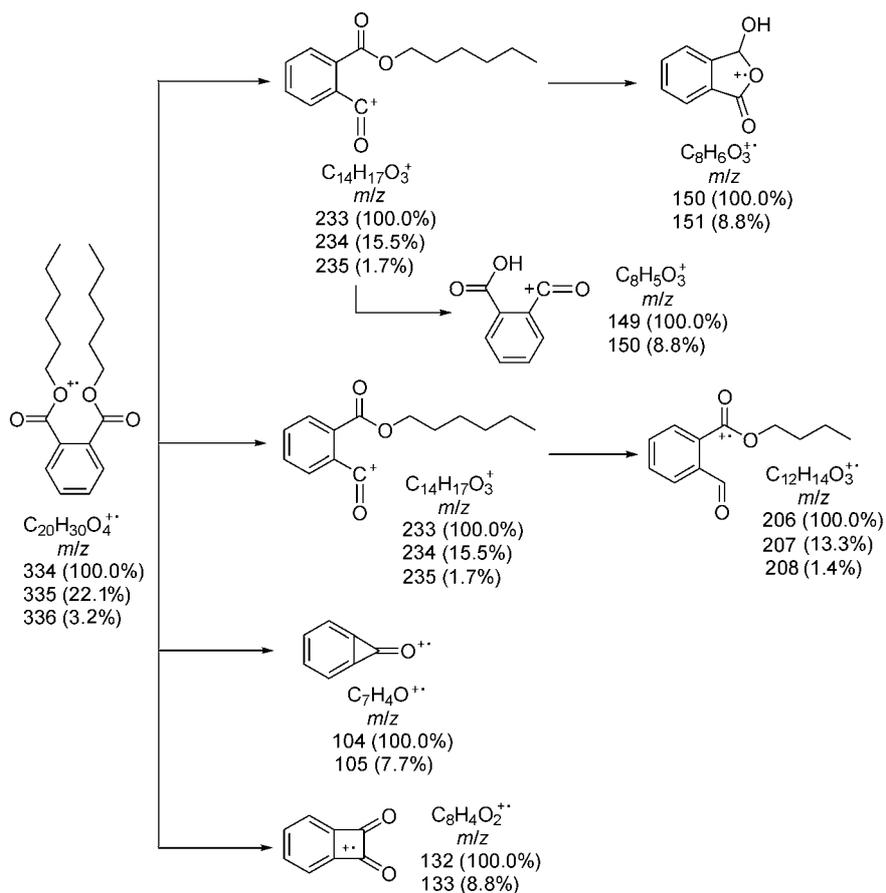


图 1d DHP 的 EI-MS 碎片离子结构与相对同位素丰度(%)

Figure 1d The structure and isotope abundance of DHP EI-MS fragments

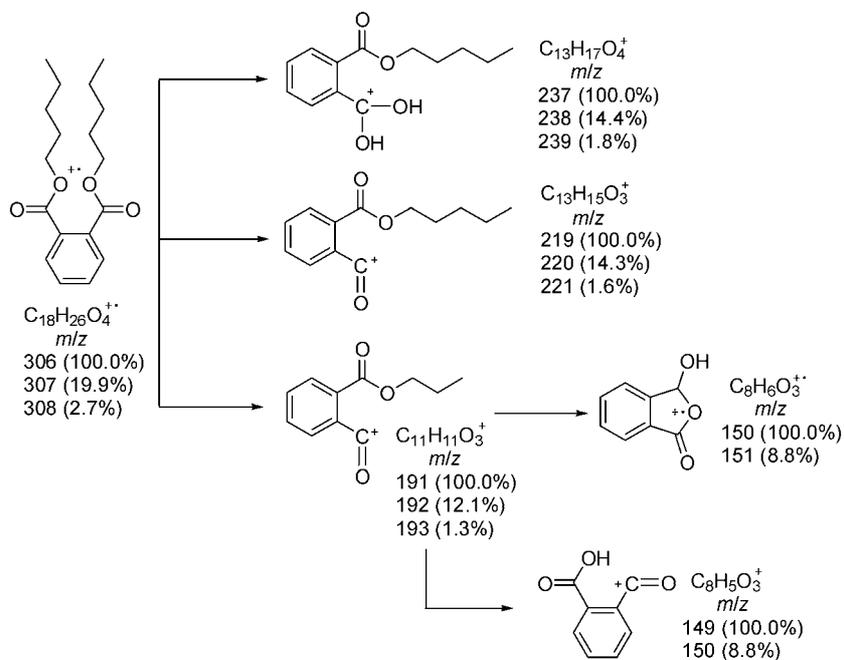


图 1e DPeP 的 EI-MS 碎片离子结构与相对同位素丰度(%)

Figure 1e The structure and isotope abundance of DPeP EI-MS fragments

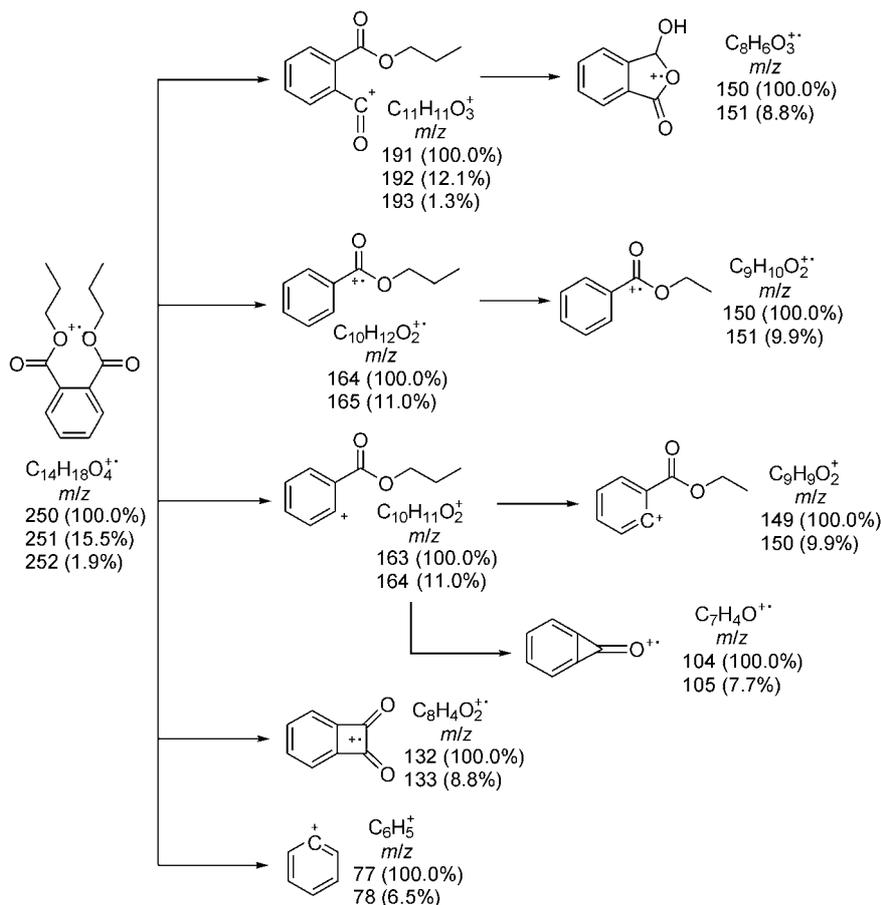


图 1f DPRP 的 EI-MS 碎片离子结构与相对同位素丰度(%)

Figure 1f The structure and isotope abundance of DPRP EI-MS fragments

2.1.2 定量方式的选择

浓度为 50.0, 100, 200, 400 和 800 μg•L⁻¹ 的 PAEs 正己烷混合标准使用液, 浓度由低到高依次自动进样 1.0 μL, 仪器分析条件同 1.3 节所述, 分别做外标法与内标法定量分析, 工作曲线的线性相关系数见表 1.

采用外标法定量时, 由于进样误差以及仪器工作的稳定性问题, 工作曲线的线性相关系数较低; 而选用内标法定量, 其线性相关系数均可达 0.99986 以上.

2.1.3 内标物的选择

考虑到作增塑剂的 PAEs 种类较多, 鱼类可能富集此类物质种类繁多, 且鱼肉样品基质复杂, 难于挑选合适的 PAEs 作为内标物. 同时, 同位素内标物价格昂贵、成本很高, 不利于方法的推广应用. 而美国 EPA 标准方法^[9]推荐以苯甲酸苄基酯作内标物, 不仅满足内标物选择的原则, 且价格适中、易于获得, 故文中采用苯甲酸苄基酯作为 8 种 PAEs GC-EI-MS 定量分析的内标物.

表 1 8 种 PAEs 目标物的特征碎片离子的选择、分析空白、LOD、线性相关系数、加标回收率、RSD 以及样品分析结果^a

Table 1 Choice of characteristic fragments, blank values, LOD, linear correlation coefficient (R), recovery value, RSD and analytical results of samples

目标物	特征碎片离子	空白/ (μg•L ⁻¹)	LOD/ (μg•L ⁻¹)	相关系数 R		加标回 收率/%	RSD/%	样品分析结果/(μg•kg ⁻¹)				
				外标法	内标法			巴浪鱼	刀鱼	黑鱼	草鱼	鲫鱼
DEP	149, 177, 178, 222	54.0	0.595	0.99837	0.99998	74.0	8.55	2.55	21.2	—	—	—
DPrP	77, 104, 132, 149, 150	—	0.464	0.99921	0.99988	76.5	6.68	—	—	—	—	—
DBP	104, 149, 150, 205, 223	80.6	0.239	0.99914	0.99988	85.1	6.99	51.5	374	49.2	49.3	85.8
DPeP	149, 150, 219, 237	—	0.310	0.99887	0.99986	92.4	5.24	—	—	—	—	—
DHP	104, 132, 149, 150, 206	20.7	0.565	0.99903	0.99986	86.3	12.7	—	—	—	—	—
BBP	104, 132, 149, 150, 206	45.1	3.66	0.99929	0.99988	85.6	6.09	—	3.79	1.09	—	4.16
DCHP	149, 150, 167, 249, 279	—	3.22	0.99972	0.99996	90.8	9.55	—	—	—	—	—
DEHP	149, 150, 167, 249, 279	144	1.68	0.99926	0.99987	113	5.91	66.0	101	13.1	—	—

^a “—” 为小于 LOD.

2.2 样品前处理

2.2.1 提取剂的选择

选择基质相对简单的黑鱼样品进行前处理条件的优化. 同 1.2.1 节粉碎后, 准确称取 10.00 g 样品于 50 mL 锥形瓶中, 加入 8 种 PAEs 混合标准使用液, 相当于最后定容 1.00 mL 时浓度为 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 静置 3~4 h, 分别使用正己烷、二氯甲烷、乙腈、丙酮及混合溶液作为提取剂, 同 1.2.2 节超声提取, 净化预分离采用 60~100 目的 Florisil 硅藻土(同 1.2.3), 洗脱剂为 60.0 mL EPA8601 方法^[9]推荐的乙醚/正己烷(20/80, V/V), GC-EI-MS 分析结果见表 2.

相同条件下, 丙酮提取剂的加标回收率结果最好, 基本满足分析要求, 然而丙酮的溶解性能非常好, 同时提取了大量的杂质, 提取液呈混浊态, 在 GC-EI-MS 检测前需严格净化预分离处理.

2.2.2 吸附剂的选择

以丙酮超声提取(同 2.2.1 节), 分别考察采用 4.0 g 常用的硅胶(100~200 目)、中性 Al_2O_3 (层析用)、60~100 和 100~200 目 Florisil 硅藻土作吸附剂的处理效果. 由图 2 可见, 对大多数目标物而言, 100~200 目 Florisil 硅藻土效果较好, 其加标回收率都能满足要求.

2.2.3 洗脱剂的选择

丙酮超声提取后, 以 100~200 目 Florisil 硅藻土做吸附剂, 同 2.2.2 节分别采用 60.0 mL 乙酸乙酯、乙醚、环己烷、乙醚/正己烷(20/80, V/V)、乙酸乙酯/正己烷(20/80, V/V)等不同种类的洗脱剂, 结果见表 2.

使用乙醚/正己烷(20/80, V/V)作洗脱剂, 加标回收率较高, 但是有较多的杂质同时洗脱, GC-EI-MS 分析的基线噪声大, 且无水乙醚挥发性较强、毒性较大, 故洗脱剂为乙酸乙酯/正己烷(20/80, V/V).

2.2.4 洗脱曲线

同 2.2.3 节分别考察不同体积乙酸乙酯/正己烷(20/80, V/V)洗脱剂的净化预分离效果. 由图 3 的洗脱曲线可见, 50.0 mL 的洗脱剂用量能达到较好的效果.

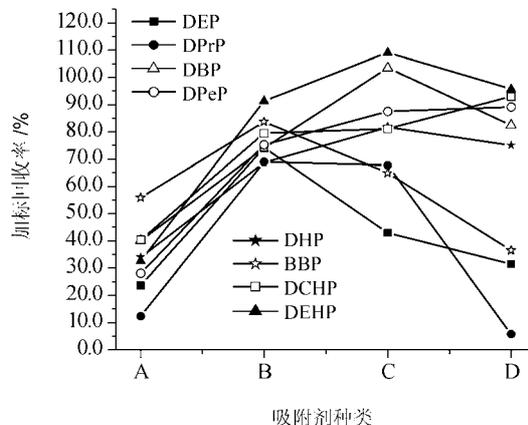


图 2 采用不同吸附剂时 PAEs 的加标回收率

Figure 2 The recovery values of PAEs cleaned up by different kinds of sorbent

(A) 中性 Al_2O_3 ; (B) Florisil (60~100 目); (C) Florisil (100~200 目); (D) 硅胶(100~200 目)

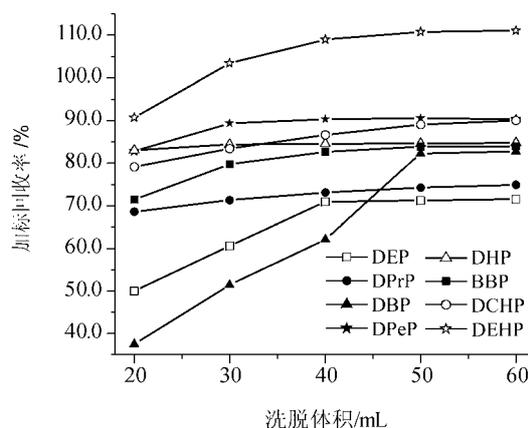


图 3 8 种 PAEs 的洗脱曲线

Figure 3 The elution curves of eight PAEs

表 2 分别在不同提取剂和不同洗脱剂条件下的加标回收率^b

Table 2 The recovery values of PAEs extracted by different extractant and eluted by different eluent

目标物	不同提取剂条件下的加标回收率/%					不同洗脱剂条件下的加标回收率/%		
	乙腈	CH_2Cl_2	正己烷	丙酮	丙酮/正己烷 (50%, V/V)	乙醚/正己烷 (20%, V/V)	乙酸乙酯/正己烷 (20%, V/V)	环己烷
DEP	1.90	1.80	0.399	74.2	22.0	62.9	64.3	14.4
DPrP	0.96	1.02	0.266	69.1	18.6	72.8	65.2	17.0
DBP	11.7	13.3	2.30	74.1	53.3	81.0	83.9	15.8
DPeP	0.351	0.294	0.185	75.3	32.6	93.3	88.5	—
DHP	4.29	3.15	0.201	68.7	39.8	85.5	63.6	23.5
BBP	10.5	8.52	2.34	83.7	58.1	81.2	74.0	19.0
DCHP	9.14	6.23	1.95	79.4	51.3	96.0	81.6	n.d.
DEHP	14.0	9.30	1.92	91.4	71.9	93.6	103.5	9.39

^b “—” 为小于 LOD.

2.3 质量保证

2.3.1 分析空白的控制

PAEs 增塑剂广泛应用于塑料和橡胶制品, 其接触性的交叉污染无时不在, 从而导致实验过程中的分析空白极难控制, 分别采取相应措施减小污染:

(1) 实验器皿全部选择玻璃制品, 用去污粉洗涤后, 在配制的洗液中浸泡过夜, 自来水洗净, 再依次用去离子水、超纯水、丙酮淋洗, 在 100 °C 烘箱中烘烤 2.0 h, 以降低空白值. 带刻度的玻璃容器不能用烘箱烘烤, 应采用电吹风. 所有处理过的器皿使用前用农残级丙酮彻底清洗.

(2) 无水 Na_2SO_4 和吸附剂置于马弗炉中, 分别在不同温度下长时间高温烘烤.

(3) 相同的分析程序不进样重复多次空跑基线, 保持 GC-EI-MS 仪器本身的分析空白值稳定在一定的范围.

(4) 玻璃制具塞刻度试管定容, 进仪器前转移至样品小瓶, 以防止样品小瓶密封垫和塑料盖的污染.

(5) 鱼样采购回来后, 用超纯水清洗干净再处理.

即使如此, 仍不可能完全避免污染. 取 10 个干净且干燥的 50 mL 空锥形瓶, 不加入样品但按照实际样品的操作分析, 取其平均值为整个实验操作的分析空白值, 结果见表 1.

分析空白中检测到 DEP, DBP, DHP, BBP 和 DEHP, 除 DEHP 的空白值为 $144 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 外, 其他 4 种 PAEs 的空白值均为几十 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

2.3.2 LOD、加标回收率与 RSD

LOD 一般以分析标准偏差(Standard deviation, SD)的 3 倍来计算, 高于 LOD 认为目标物存在, 低于 LOD 则认为在可测量的范围内目标物没有检出. 准确称取 10.00 g 黑鱼样品 10 份, 加标 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 同 1.2 节分析, 扣除分析空白和样品中的实际含量后计算其 SD, 并以此计算 LOD. 上述 10 份样品的加标回收率及 RSD 结果见表 1.

2.4 实际样品的分析

将本方法应用于实际样品的分析, 在本地大型超市中随机购买不同的 5 种鱼样, 3 种淡水鱼和 2 种咸水鱼, 按照上述的前处理方法处理后经 GC-EI-MS SIM 分析, 每种样品平行 3 份, 分析结果列于表 1. 分析结果表明, DBP 在所有鱼类样品中都有检出, 且其含量高达几十甚至几百 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; DEP, BBP 和 DEHP 有部分检出, 其中 DEP 和 DEHP 主要在咸水鱼中检出; 另外在鲫鱼中还有少量 DCHP 检出(图 4).

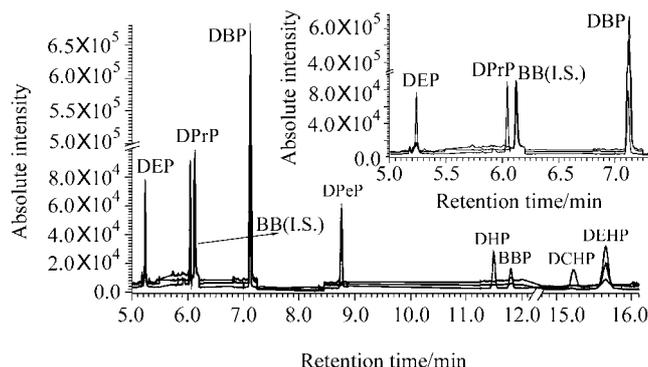


图 4 黑鱼和巴浪鱼中 8 种 PAEs 的 GC-EI-MS SIM 谱图
Figure 4 The GC-EI-MS SIM spectrum of eight PAEs in snakehead and balang fish

3 结论

采用丙酮超声提取—Florisil 硅藻土层析柱净化预分离—GC-EI-MS 内标法定性定量的方法, 分析了三类淡水鱼和两类咸水鱼样品中的 8 种 PAEs 含量, 并考察了方法的定性定量方式、线性方程、线性范围、加标回收率、LOD 和 RSD, 同时对样品的前处理过程进行了条件优化, 尤其着重讨论了分析空白的控制问题. 实验结果表明, 该方法灵敏度高、干扰少、选择性好、精密性、准确度和重现性均良好, 以 BB 作为内标物相对于同位素内标物^[12]更廉价易得、操作方便, 该方法对于同时分析鱼肉中的 PAEs 类内分泌干扰物有一定的优势和发展前景.

References

- Brossa, L.; Marcé, R. M.; Borrull, F.; Pocurull, E. *J. Chromatogr., A* **2002**, *963*, 287.
- Jara, S.; Lysebo, C.; Greibrokk, T.; Lundanes, E. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *407*, 165.
- Alessandra, C.; Angela, M. S.; Leonardo, C.; Tania, M.; Massimo, D. B.; Luciano, L. *J. Environ. Monit.* **2005**, *7*, 1305.
- Cortazar, E.; Bartolomé, L.; Delgado, A.; Etxebarria, N.; Fernández, L. A.; Usobiaga, A.; Zuloaga, O. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *534*, 247.
- Bartolomé, L.; Cortazar, E.; Raposo, J. C.; Usobiaga, A.; Zuloaga, O.; Etxebarria, N.; Fernández, L. A. *J. Chromatogr., A* **2005**, *1068*, 229.
- Lin, Z.-P.; Michael, G. I.; Hongwu, J.; Cheryl, M.; Frank, A. P. C. *G. Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 2100.
- Hu, X.-Y.; Wen, B.; Shan, X.-Q. *J. Environ. Monit.* **2003**, *5*, 649.
- Akio, Y.; Hiroaki, S.; Masataka, N. *J. Chromatogr., A* **1997**, *774*, 321.
- Environmental Protection Agency (EPA), *EPA Method*

- 8061A, **1996**, pp. 1~18.
- 10 Sun, C.-Y.; Zhang, K.-R.; Wu, D.-S.; Meng, Y.-J.; Hu, J.-T.; Cheng, X.-Y. *Chin. J. Public Health* **2006**, 22(1), 27 (in Chinese).
(孙春云, 张克荣, 吴德生, 孟亚军, 胡江涛, 程小艳, *中国公共卫生*, **2006**, 22(1), 27.)
- 11 Earls, A. O.; Axford, I. P.; Braybrook, J. H. *J. Chromatogr., A* **2003**, 983, 237.
- 12 Norman, A.; Börjeson, H.; David, F.; Tienpont, B.; Norrgren, L. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **2007**, 52, 235.

(A0702263 CHENG, B.; DONG, H. Z.)