

# 气相色谱-质谱联用同时测定蔬菜中 16 种邻苯二甲酸酯残留

孙若男<sup>\* 1,3</sup>, 陈美瑜<sup>2</sup>, 林竹光<sup>3</sup>

(1. 山东出入境检验检疫技术中心, 青岛 266500 2 厦门大学材料学院, 福建省特种先进材料重点实验室, 厦门 361005 3 厦门大学化学与化工学院, 现代分析科学教育部重点实验室, 厦门 361005)

**摘要:** 研究了蔬菜中 16 种邻苯二甲酸酯 (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。优化了样品的前处理条件, 以苯甲酸苄酯 (BB) 为内标物, 采用 GC-EIMS 的选择离子检测方式 (SM) 进行定性和定量分析。当蔬菜样品的加标浓度水平分别为 100 和 200  $\mu\text{g}/\text{kg}$  时, 加标回收率为 70.9% ~ 123.0%, 相对标准偏差为 1.6% ~ 15%。除邻苯二甲酸二甲氧基己酯 (DMEP) 外, 其它 15 种 PAEs 的方法检测限 (MDL) 均为 0.11 ~ 2.77  $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在 50.0 ~ 800.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  浓度范围内 16 种 PAEs 都呈现良好的线性关系,  $r$  为 0.99623 ~ 0.99998。方法已用于 5 种蔬菜中 16 种痕量 PAEs 残留的分析。

**关键词:** 气相色谱-电子轰击离子源质谱; 蔬菜; 邻苯二甲酸酯; 环境激素

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2010)12-073-04

近年来, 由于塑料大棚和农膜使用量增加, 越来越多的 PAEs 释放进入土壤, 给农产品带来了严重污染。目前, 国内外对蔬菜中 PAEs 残留的分析报道较少, 王明林等<sup>[1]</sup>采用基质固相分散的前处理方法分析了黄瓜、番茄等 5 种 PAEs 的残留; Caroline Sablayrolles<sup>[2]</sup>以同位素为内标, 对西红柿的根、叶、果实中 PAEs 残留进行了分别检测; 尹睿等<sup>[3]</sup>在番茄、蕹菜和胡萝卜的果实、茎叶和根系中都检测到了 DBP 和 DEHP 残留, 并考察了土壤中 DBP 和 DEHP 对蔬菜品质的影响。

本文采用超声提取的样品前处理方法, 优化了实验条件, 考察了方法的线性范围、加标回收率及相对标准偏差等, 并将 GC-EIMS SM 应用于蔬菜中 16 种 PAEs 残留的同时分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

气相色谱-质谱联用仪 (Shimadzu GC MS-QP 2010); 超声波清洗器; 电热恒温水浴锅; 食品加工机; 自制的氮吹浓缩装置。

正己烷和乙酸乙酯, 均为农残级试剂; 无水硫酸钠 (AR), 600  $^{\circ}\text{C}$  马弗炉中烘烤 4 h; Fbrisil 硅藻土 (AR), 75 ~ 150  $\mu\text{m}$ , 600  $^{\circ}\text{C}$  马弗炉中烘烤 4 h 使用前于烘箱中 140  $^{\circ}\text{C}$  烘 2 h 加 3% 超纯水去活。

### 1.2 标准物质和内标物

邻苯二甲酸二甲酯 (DMP, 99.0%)、间苯二甲酸二甲酯 (DMIP, 99.0%)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP, 98.5%)、邻苯二甲酸二丙酯 (DAP, 96.7%)、邻苯二甲酸二丙酯 (DPP, 99.0%)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP, 99.0%)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP, 99.4%)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基) (DMEP, 94.0%)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基) (DEEP, 99.5%)、邻苯二甲酸二戊酯 (DPP, 99.0%)、邻苯二甲酸二丁基苄基酯 (BBP, 97.0%)、邻苯二甲酸二环己基酯 (DCHP, 99.9%)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DEHP, 99.0%)、邻苯二甲酸二苯基酯 (DPhP, 100%)、间苯二甲酸二苯基酯 (DPhIP, 97.6%)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP, 95.0%)。内标物: 苯甲酸苄酯 (BB, 99.0%)。

收稿日期: 2010-03-06 修订日期: 2010-05-04

作者简介: 孙若男 (1981-), 女, 助理工程师; E-mail: sunrnm@126.com

### 1.3 蔬菜样品前处理

称取搅碎的蔬菜样品 10.0 g 于 100 mL 锥形瓶中。用 15 mL 正己烷超声提取 15 min 两次，合并两次提取液，以无水硫酸钠除水，氮吹浓缩。在 20 cm(长) × 1.5 cm(内径)玻璃层析柱内填入适量的脱脂棉，再依次填入 1.0 cm 高的无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4.0 g Fbrisil 硅土和 1.0 cm 高无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>；先用 10 mL 正己烷淋洗层析柱，再将浓缩后的提取液转移至层析柱内，用 25 mL 乙酸乙酯/正己烷 (2/3 v/v) 洗脱，收集洗脱液，氮吹浓缩；用正己烷溶解并转移至带刻度的测试瓶中，加入 0.50 mL 400 μg/L BB( IS)，定容至 1.00 mL，供仪器分析。

### 1.4 GC-EIMS 条件

GC 分析条件：DB-5 MS 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm i d, 0.25 μm)；He 载气 (> 99.99%)；柱头压 65.0 kPa 不分流进样 1.00 μL；进样口温度 280 °C；柱升温程序：120 °C → 10 °C /min 至 220 °C (保持 3.5 min) → 30 °C /min 至 235 °C (保持 2 min) → 10 °C /min 至 250 °C (保持 8 min) (30 °C /min 至 290 °C (保持 10 min))。EIMS 条件：电子能量：70 eV；检测器电压：1.05 kV；离子源温度：230 °C；接口温度：260 °C；溶剂切除时间：3.5 min 灯丝电流：60 μA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提取剂和洗脱剂的选择

痕量 PAEs 残留分析的样品前处理常用提取剂主要有：乙醚<sup>[4,5]</sup>和二氯甲烷<sup>[6]</sup>，但其毒性较

大。本实验以正己烷和乙酸乙酯为提取剂时，发现 16 种 PAEs 的加标回收率相近，但乙酸乙酯提取出大量色素，故选用正己烷为提取剂。文献中常用的洗脱剂为乙酸乙酯<sup>[2,7]</sup>。实验发现当乙酸乙酯为洗脱剂时，16 种 PAEs 的加标回收率虽可满足分析的要求，由于极性较大，大量色素被洗脱下来。故又比较了乙酸乙酯/正己烷 (1/9 1/4 3/7 和 2/3 v/v) 的洗脱效率 (如表 1)，发现只有当乙酸乙酯/正己烷 (2/3) 时，DMEP 和 DEEP 两种物质的回收率才能满足要求，故最终采用乙酸乙酯/正己烷 (2/3 v/v) 为洗脱剂。

表 1 加入标准混合溶液 200 μg/kg 的蔬菜样品采用不同洗脱剂时几种 PAEs 的加标回收率

Tab 1 Recoveries of PAEs for different elution solvents at 200 μg/kg

PAEs	加标回收率 %			
	2/3	3/7	1/4	1/9
DMP	76.8	73.5	70.6	70.1
DBP	98.8	102.8	100.5	94.3
DMEP	80.3	49.6	22.1	n d
DEEP	79.8	52.3	25.4	n d
DEHP	105.6	102.3	107.9	99.7
DOP	97.6	101.2	99.5	103.2

### 2.2 EIMS 特征离子的选择及 GC-EIMS SM 分析

根据 EIMS SM 特征离子的选择原则所选择

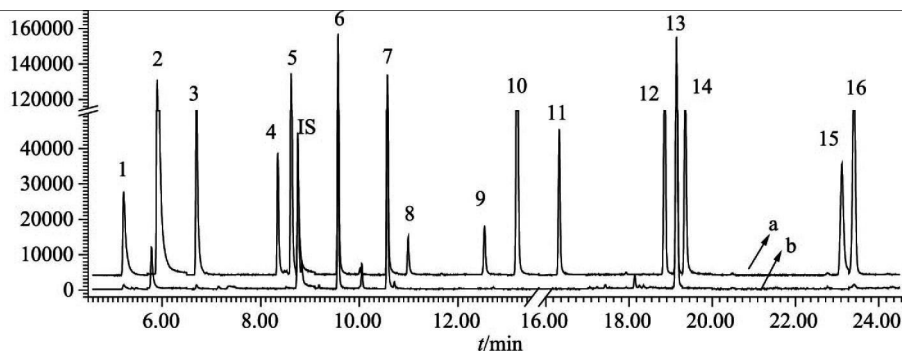


图 1 16 种 PAEs 和 IS 的 GC-EIMS SM 色谱图

Fig 1 The GC-EIMS SM chromatograms of a mixture of the internal

a- IS (200 μg/L) 和 16 种 PAEs (200 μg/L) 混合标准溶液； b- 加入 IS (200 μg/L) 的白萝卜样品

(图中 1~16 数字标注所代表的 PAEs 见表 2)

standard and 16 PAEs (a) and the extract of blank radish spiked with the internal standard (b) at 200 μg/L

的 16种 PAEs特征离子见表 2 图 1(a) 为 BB(200  $\mu\text{g/L}$ )和 16种 PAEs(200  $\mu\text{g/L}$ )混合标准溶液的 GC-EIMS SM 色谱图; 图 1(b) 是白萝卜样品

经提取、净化后 GC-EIMS SM 色谱图。图中可以看出, 16种 PAEs都达到很好的分离, 基体的干扰较少。

表 2 16种 PAEs及 BB (IS) 在 GC-EIMS SM 条件下的保留时间、特征阴离子的选择、线性回归方程、相关系数 r和方法检测限

Tab. 2 The retention times ( $t_r$ ), the characteristic ions, the linear regression equations, the correlation coefficient (r), method detection limits of 16 PAEs and BB (IS) under GC-EIMS SM conditions

序号	PAEs	保留时间 $t_r$ /min	特征阴离子 (m/z)	线性回归方程		方法检测限 /(ng/g)
				$y = bx + a$	r	
1	DMP	5.22	163, 194	$y = 1.1004x - 0.0052$	0.99990	0.41
2	DMIP	5.90	76, 120, 135, 163	$y = 3.6923x - 0.0894$	0.99995	0.13
3	DEP	6.70	105, 149, 150, 177	$y = 1.1239x - 0.0150$	0.99994	0.26
4	DAP	8.35	104, 132, 149, 189	$y = 0.5603x - 0.0132$	0.99997	0.70
5	DPHP	8.62	104, 121, 149, 150, 209	$y = 1.4491x - 0.0297$	0.99994	0.59
IS	BB	8.76	91, 105, 194, 212	-	-	0.73
6	DIBP	9.57	104, 149, 150, 204, 223	$y = 1.4606x + 0.0258$	0.99998	0.11
7	DBP	10.57	149, 150, 204, 223	$y = 1.3472x + 0.0503$	0.99998	0.86
8	DMEP	10.99	76, 104, 149	$y = 0.6100x - 0.1761$	0.99623	8.90
9	DEEP	12.55	76, 149, 193	$y = 0.6264x - 0.1570$	0.99715	2.71
10	DPP	13.21	149, 150, 237	$y = 1.4204x - 0.0366$	0.99991	0.20
11	BBP	16.33	149, 150, 206	$y = 1.1036x - 0.0176$	0.99989	2.76
12	DCHP	18.86	149, 150, 167, 249	$y = 1.2340x - 0.0158$	0.99987	0.28
13	DEHP	19.15	113, 149, 150, 167, 279	$y = 1.3129x + 0.0393$	0.99981	1.49
14	DPhP	19.37	77, 153, 225, 226	$y = 1.1485x - 0.0230$	0.99997	1.08
15	DPhIP	23.13	77, 153, 225, 226	$y = 1.4453x - 0.0703$	0.99992	0.63
16	DOP	23.42	149, 150, 279	$y = 1.3158x - 0.0236$	0.99991	1.83

### 2.3 线性方程、相关系数与方法检测限

分别取 1.00  $\mu\text{L}$  5种不同浓度(相当于蔬菜样品含 50.0~800.0  $\mu\text{g/kg}$ 浓度水平)的 16种 PAEs混合标准溶液进样, 做线性回归分析。从表 2可以看出, GC-EIMS SM 分析在 50.0~800.0  $\mu\text{g/kg}$ 浓度范围内 16种 PAE的 r为 0.99623~0.99998 除 DMEP的 MDL为 8.90  $\mu\text{g/kg}$ 外, 其它 15种 PAEs的 MDL为 0.11~2.77  $\mu\text{g/kg}$ 。

### 2.4 加标回收率及相对标准偏差

称取 10.00 g蔬菜样品(因缺乏空白样品, 先测定样品中所含 PAEs的含量, 在计算加标回收率时扣除), 分别添加相当于样品含 100和 200  $\mu\text{g/kg}$ 两种浓度的 16种 PAEs混合标准溶液, 然

后按照 1.3的步骤平行分析 5次, 16种 PAEs平均加标回收率均在 70.9%~123.0%, 相对标准偏差在 1.6~15%。(见表 3)

### 2.5 蔬菜样品的分析

蔬菜样品购于本地的超市, 按上述步骤进行分析, 结果表明, 5种蔬菜样品中都检出 DIBP、DBP和 DEHP残留, 且以 DEHP残留量最高。部分蔬菜样品检测出痕量的 DEP和 DMP残留。

《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2660)<sup>[8]</sup>中 DEHP的最高允许浓度为 0.008  $\mu\text{g/g}$  因此可见 DEHP在该地区的蔬菜中亦远远超标。分析其原因可能是由于土壤中 PAEs污染较严重, 这一方面来自于农膜的覆盖量较大, 另一方面可能来自于灌溉水源。

表 3 16种 PAEs在两种浓度水平的平均加标回收率、相对标准偏差  
及 5种蔬菜样品的分析结果 (n= 5)

Tab 3 The mean recoveries and the relative standard deviations of 16 PAEs in samples  
and the analytical results of 16 PAEs in five vegetable samples(n= 5)

序号	PAEs	R /%		RSD /%		5种蔬菜样品的分析结果 w / ( ng/g)				
		A	B	A	B	白萝卜	马铃薯	卷心菜	茄子	冬瓜
1	DMP	77.6	79.0	8.64	1.57	-	-	-	-	1.00
2	DMIP	70.9	80.9	6.25	4.89	-	-	-	-	-
3	DEP	82.5	90.8	11.8	3.93	0.33	0.44	0.49	0.36	-
4	DAP	88.6	85.5	7.41	13.8	-	-	-	-	-
5	DPiP	90.6	87.7	7.55	14.4	-	-	-	-	-
6	DIBP	116	100	6.72	3.04	10.70	8.85	50.40	5.76	2.46
7	DBP	121	93.4	12.7	6.30	5.53	5.13	7.50	3.20	0.28
8	DMEP	85.0	78.2	11.9	6.80	-	-	-	-	-
9	DEEP	82.1	83.0	10.1	3.81	-	-	-	-	-
10	DPP	98.0	95.1	7.36	6.75	-	-	-	-	-
11	BBP	99.2	98.8	7.21	3.26	-	-	-	-	-
12	DCHP	98.2	96.1	7.61	5.10	-	-	-	-	-
13	DEHP	123	87.1	14.6	4.42	25.0	14.95	58.10	46.10	23.40
14	DPhP	94.7	89.2	7.88	4.12	-	-	-	-	-
15	DPhP	93.4	94.4	7.52	4.44	-	-	-	-	-
16	DOP	102	75.8	8.81	3.19	-	-	-	-	-

‘-’: 含量小于 MDL; A: 加标浓度为 100 μg/L; B: 加标浓度为 200 μg/L。

参考文献

[1] 王明林, 寇玉娟. 色谱, 2007 (25): 557  
 [2] S Caroline, MV Mireille, et al. J Chromatogr A, 2005, 1072-233  
 [3] 尹惠, 林先贵. 农业环境科学学报, 2004, 23(1): 1  
 [4] 曾巧云, 莫测辉. 农业工程学报, 2005, 21(8): 137  
 [5] 蔡智鸣, 王枫华. 同济大学学报(医学版), 2003, 24(5): 395  
 [6] 陈海东, 鲜启鸣. 环境化学, 2006, 25(2): 228  
 [7] L Bartolomé, E Cortazar, J C Raposo, et al. J Chromatogr A, 2005, 1068-229  
 [8] 生活饮用水卫生标准, GB5749-2006

**A simultaneous determination of 16 phthalates residues in vegetables by GC-MS/MS**

SUN Ruo-nan<sup>1,3</sup>, CHEN Meiyu<sup>2</sup> and LIN Zhu-guang<sup>3</sup> (1. Shandong Technical Center of Inspection & Quarantine, Qingdao 266500; 2. Key Laboratory of Advanced Materials, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005; 3. Key Laboratory of Analytical Sciences of Ministry of Education, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005), Fenxi Shiyanshi 2010, 29(12): 73~76

**Abstract** An analytical multiresidue method was developed for the simultaneous determination of 16 PAEs in vegetables by GC-EIMS. Samples were extracted by hexane, cleaned up on a Florisil column, then were determined by GC-EIMS with BB as the internal standard. The recovery studies were performed at 100 and 200 μg/kg fortification levels for each phthalate, and the recoveries ranged from 70.9% to 123.0% with a relative standard deviations between 1.6% and 15%. The detection limits of the method were less than 2.77 μg/kg for the most of PAEs except for DMEP. The developed method was linear over the range assayed 50~800 μg/kg with determination coefficients in the range of 0.99623~0.99998. Finally, the developed analytical method was applied to the determination of 16 PAEs in five vegetables.

**Keywords** GC-EIMS; Vegetable; Phthalates