

- 定水中的 32 种挥发性有机物[J].食品安全质量检测学报, 2015,6(6):2342-2351.
- [12] CHEN P S, TSENG Y H, CHUANG Y L, et al. Determination of volatile organic compounds in water using headspace knotted hollow fiber microextraction [J]. J Chromatogra A, 2015, 1395 (22):41-47.
- [13] 徐珂珂,宋昕,程莹莹,等.正己烷萃取-气相色谱法测定地下水中 5 种挥发性氯代烃的方法优化[J].水资源保护,2017,33 (3):47-51.
- [14] 刘茂胜.吹扫捕集气相色谱质谱法测定水中 5 种挥发性卤代烃[J].广东化工,2017,44(6):164-165.
- [15] 张振伟,韩嘉艺,赵慧琴,等.饮用水中 9 种卤代烃的吹扫捕集-气相色谱-质谱联用测定法[J].环境与健康杂志,2015,32 (3):240-242.
- [16] 赵慧琴,李侃,王红卫,等.吹扫捕集/气相色谱-质谱联用法同时测定饮用水中 10 种挥发性卤代烃[J].环境卫生学杂志, 2014,4(6):607-610.
- [17] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.生活饮用水卫生标准:GB 5749—2006[S].北京:中国标准出版社,2006.

实验技术与方法

气相色谱-三重四极杆串联质谱法同时测定 饮用水中 24 种邻苯二甲酸酯

黎少映,冯耀基,吴雪梅,兰红军

(佛山市南海区疾病预防控制中心,广东佛山 528200)

摘要:目的 建立气相色谱-三重四极杆串联质谱同时测定饮用水中 24 种邻苯二甲酸酯类化合物的方法。方法 250 ml 水样过 C18 玻璃固相萃取柱吸附,6 ml 乙酸乙酯洗脱,旋蒸近干,1.0 ml 正己烷溶解定容,进样体积为 1 μ l,HP-5MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm,0.25 μ m)分离,采用多反应监测(MRM)模式测定,外标法定量。结果 24 种化合物线性关系良好,相关系数(r)均 >0.995 ,方法检出限为 0.014~0.50 μ g/L,定量限为 0.047~1.7 μ g/L,平均回收率为 80.2%~113.7%,相对标准偏差为 2.7%~10.3%($n=6$)。应用该方法测定 10 份不同水质样品,结果共检出 9 种邻苯二甲酸酯。结论 本方法准确可靠、精密度高、简便快速,适用于同时检测饮用水、水源水和瓶装水中 24 种邻苯二甲酸酯。

关键词:气相色谱-三重四极杆串联质谱;饮用水;邻苯二甲酸酯

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2019)02-0125-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2019.02.006

Determination of 24 phthalate esters in drinking water by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

LI Shaoying, FENG Yaoji, WU Xuemei, LAN Hongjun

(Nanhai Center for Disease Prevention and Control, Guangdong Foshan 528200, China)

Abstract: Objective To establish a method for the determination of 24 phthalate esters (PAEs) in drinking water by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. **Methods** PAEs in drinking water were absorbed by C18 glass solid phase extraction (SPE) column and eluted with 6 ml ethyl acetate, rotary evaporated to dry and dissolved in 1 ml *N*-hexane. The volume of injection was 1 μ l. The sample was separated on a HP-5MS capillary column (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m), and the identification and quantification were performed by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in multiple reaction monitoring (MRM) mode. The external standard method was used for quantification. **Results** Twenty-four compounds had a good linear relationship ($r>0.995$). The limits of detection (LODs) were 0.014-0.50 μ g/L and the limits of quantification (LOQs) were 0.047-1.7 μ g/L. The recoveries at three spiked levels were between 80.2%-113.7%, and the relative standard deviation were between 2.7%-10.3% ($n=6$). Ten different water

samples and nine PAEs were detected by this method. **Conclusion** This method was accurate, precise and rapid and it was suitable for simultaneous detection of 24 PAEs in drinking water, source water and bottled water.

Key words: Gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; drinking water; phthalate esters

邻苯二甲酸酯(PAEs)在工业上应用广泛,包括食品包装材料、玩具、个人护理用品、清洁剂、医用血袋、皮革制品等。研究^[1]表明,PAEs是一类在环境中长期残留且具有生物累积性、半挥发性和高毒性的环境类激素,多种PAEs对动物有致畸和致突变作用,具有生殖发育毒性,能增加男性患睾丸癌和女性患乳腺癌的几率,甚至影响儿童的性发育。PAEs造成的环境污染引起了全球的关注与重视,1997年世界野生动物基金会(WWF)列出8种PAEs为环境激素类物质^[2];2015年6月4日欧盟官方公报正式将邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯(DEHP)、邻苯二甲酸丁基苄酯(BBP)、邻苯二甲酸二正丁酯(DBP)、邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP)列入附录II限制物质清单^[3];多国发布儿童玩具PAEs限制指令。我国是工业生产大国,PAEs用量大、使用范围广,由此带来的环境污染问题不容忽视,目前我国将邻苯二甲酸二乙酯(DEP)、邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二正辛酯(DNOP)确定为环境优先控制污染物^[4]。近年来,国内外大量研究PAEs的毒性及其在环境中的累积分布概况和降解情况,受污染的水体是其进入人体的重要途径,而水中PAEs的污染来源主要为含该类化合物工业废水的排放、固体废弃物的堆放和雨水淋洗或受该类化合物污染的大气通过干沉降或雨水淋洗转入水环境中等^[1,5]。

文献报道检测PAEs的方法主要有气相色谱法^[6]、气相色谱-质谱联用法^[7-9]、气相色谱-三重四极杆串联质谱法^[10]、液相色谱法^[11]以及超高效液相色谱-串联质谱法^[12]等。本试验建立同时检测饮用水中24种PAEs含量的气相色谱-三重四极杆串联质谱法,该方法比气相色谱-质谱联用法具有更高的抗干扰能力和灵敏度,能够检测出水体中更低含量的PAEs,有利于污染情况的分析。结果可分析水源水、自来水和瓶装水中24种PEAs的种类和分布,分析报告有助于相关部门开展饮用水中PAEs污染的风险评估,为其制定监督措施提供可靠理论依据,也可在突发公共卫生事件应急检测中发挥重要作用。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器与试剂

Agilent7000气相色谱-三重四级杆串联质谱仪、

HP-5 MS毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm)均购自美国Agilent,CNW-24固相萃取装置、C18玻璃固相萃取小柱(500 mg/6 ml)均购自德国CNW,旋转蒸发仪,250 ml磨砂塞硬质棕色玻璃采样瓶。

23种PAEs标准品溶液(基体为正己烷,1.0 mg/ml):DMP(CAS:131-11-3)、DEP(CAS:84-66-2)、邻苯二甲酸二异丙酯(DIPrP,CAS:605-45-8)、邻苯二甲酸二丙烯酸酯(DAP,CAS:131-17-9)、邻苯二甲酸二丙酯(DPrP,CAS:131-16-8)、DIBP(CAS:84-69-5)、DBP(CAS:84-74-2)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯(BMEP,CAS:117-82-8)、邻苯二甲酸二异戊酯(DIPP,CAS:605-50-5)、邻苯二甲酸双-4-甲基-2-戊酯(BMPP,CAS:146-50-9)、邻苯二甲酸二乙氧基乙酯(BEEP,CAS:605-54-9)、邻苯二甲酸二戊酯(DPP,CAS:131-18-0)、邻苯二甲酸二正己酯(DnHP,CAS:84-75-3)、BBP(CAS:85-68-7)、邻苯二甲酸二丁氧基乙酯(BBEP,CAS:117-83-9)、邻苯二甲酸二环己酯(DCHP,CAS:84-61-7)、邻苯二甲酸二庚酯(DHepP,CAS:3648-21-3)、DEHP(CAS:117-81-7)、邻苯二甲酸二苯酯(DPhP,CAS:84-62-8)、DNOP(CAS:117-84-0)、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP,CAS:68515-48-0)、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP,CAS:26761-40-0)、邻苯二甲酸二壬酯(DNP,CAS:84-76-4),均购自美国O2si;邻苯二甲酸二癸酯标准品(DnDP,0.1 g,CAS:84-77-5,德国Dr.Ehrenstorfer GmbH);正己烷、乙酸乙酯、甲醇均为色谱纯。

1.2 方法

1.2.1 标准溶液的配制

用正己烷将DnDP标准品(0.1 g)配成浓度为10.0 mg/ml的标准储备液,再用正己烷将其配成浓度为1.0 mg/ml的DnDP标准溶液。最后用正己烷将DnDP标准溶液和23种PAEs标准溶液配成各组份浓度分别为0.1、0.5、1.0、2.0、4.0、6.0 μg/ml的24种PAEs标准系列溶液。

1.2.2 样品的采集与保存

洗净的玻璃采样瓶用6 ml正己烷分三次洗涤,倒出,挥发至干后备用。采集水样应充满玻璃采样瓶,避免混入漂浮于水面上的物质,加入0.01 g抗坏血酸除去残留氯,密封,0~4℃避光保存,24 h内测定。

1.2.3 样品的处理和测定

C18玻璃固相萃取柱用6 ml乙酸乙酯活化,

12 ml 甲醇平衡。250 ml 水样过滤后经 500 ml 分液漏斗全部过 C18 玻璃固相萃取柱吸附,抽干,用 6 ml 乙酸乙酯洗脱,抽干,玻璃采样瓶和分液漏斗分别用 6 ml 乙酸乙酯分三次洗涤,合并以上全部乙酸乙酯,3 g 无水硫酸钠脱水,于旋转蒸发仪上蒸发(45 ℃,22 kPa)至近干,用 1 ml 正己烷溶解定容,上机测定。

1.2.4 仪器条件

色谱:载气:氦气(纯度 99.999%);HP-5 MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);进样口温度为 260 ℃;进样量为 1.0 μl,不分流进样,恒流模式,流速为 1.0 ml/min;程序升温:初始温度为 60 ℃,保持 1 min,以 20 ℃/min 升温至 220 ℃,保持 1 min,以 5 ℃/min 升温至 280 ℃,保持 4 min。

质谱:电子轰击离子(EI)源,电离能量为 70 eV,离子源温度为 230 ℃;传输线温度为 280 ℃;Q2 碰撞气:氮气(纯度 99.999%);溶剂延迟 5 min,多反应监测(MRM)模式。24 种 PAEs 的保留时间、特征离子见表 1。

表 1 24 种 PAEs 的保留时间和定性定量离子对及碰撞能量

Table 1 Retention times, qualitative and quantitative ion pairs and collision energies of 24 PAEs

化合物	保留时间 /min	定量离子对 /(<i>m/z</i>)	定性离子对 /(<i>m/z</i>)	碰撞能量 /eV
DMP	7.696	163/77	163/135	25/15
DEP	8.561	149/65	149/93,177/149	25/15/10
DIPrP	8.938	149/65	167/149,192/149	30/10/5
DAP	9.468	149/65	149/93	25/15
DPPrP	9.636	149/65	149/93	30/20
DIBP	10.282	149/65	149/93	30/20
DBP	11.014	149/65	149/93	25/20
BMEP	11.347	149/65	176/149	25/10
DIPP	11.981	149/65	149/121,237/149	30/15/10
BMPP	12.094	167/149	167/121	10/25
BEPP	12.403	149/65	176/149,193/149	25/10/15
DPP	12.768	149/121	237/149	15/10
DnHP	14.883	149/65	149/93	25/20
BBP	15.024	149/65	149/93	30/20
BBEP	16.474	149/65	176/149,193/149	25/10/15
DCHP	17.120	149/65	167/149	25/10
DHepP	17.260	149/65	265/149	30/10
DEHP	17.373	149/65	167/149,279/149	30/10/15
DPhP	17.472	225/77	225/141	25/25
DNOP	19.741	149/65	149/93,149/121	25/20/15
DINP	20.685	149/65	293/149	25/20
DIDP	20.993	149/65	149/93	25/15
DNP	22.252	149/65	293/149	25/15
DnDP	25.272	149/65	307/149	25/15

2 结果与分析

2.1 样品前处理液-液萃取法与固相萃取法的比较

液-液萃取法是传统、经典的有机物提取方法,但该方法需要消耗大量有机溶剂,普通水体中只含有微量 PAEs,至少需要采集 250 ml 水样进行富集前处理才能达到检测的灵敏度,而要达到萃取效率,至少需要 75 ml 有机溶剂。固相萃取法中,大体积水样在合适流速下经过 500 mg 吸附剂吸附,只需 6 ml 有机溶剂洗脱就可将吸附的待测物质完全洗脱,所需有机溶剂量大大减少。本试验表明,液-液萃取法不但要消耗大量有机溶剂,回收率也低于固相萃取法,故本试验采用固相萃取法。

2.2 吸附剂的选择

本试验分别使用了 C18、C8、塑化剂专用玻璃萃取柱(PAE 30006-G)、硅(Si)固相萃取柱进行加标水样富集前处理,6 ml 乙酸乙酯洗脱,比较各组分回收率,加标回收率见图 1。结果表明,C18 作为最强吸附剂,对 24 种 PAEs 均有较好的吸附效果;C8 比 C18 吸附能力弱,吸附效率下降,并且 C8 明显对 DMP 和 BMPP 吸附力降低,造成损失,回收率不理想;PAE 30006-G 样品过柱阻力大,大部分的物质回收率不理想,试验验证,部分物质没有被小柱吸附,适用于高脂食品中 PAEs 的富集^[13],不适用于水样中的 PAEs 的富集;Si 为极性吸附剂,明显不适用于水样中 PAEs 的富集,回收率较低;故本试验采用 C18 作为吸附剂。

2.3 洗脱溶剂及洗脱体积的选择

本试验比较了使用 C18 固相萃取柱时,乙酸乙酯、正己烷、环己烷、二氯甲烷四种洗脱溶剂对各组分回收率的影响,溶剂洗脱体积均为 5 ml。如图 2 所示,PAEs 从左至右按照仪器出峰顺序排列,分子量也由小到大,根据物质分子极性的原理,极性由左到右逐渐减小,因此物质在水中的溶解度由微溶渐变为难溶甚至不溶。使用的四种有机溶剂的极性顺序为乙酸乙酯(4.3)>二氯甲烷(3.4)>环己烷(0.1)>正己烷(0.06)。非极性溶剂正己烷和环己烷极性非常接近,对各组分的回收率也很相近,对于弱极性组分回收率较低,二氯甲烷为弱极性溶剂,对弱极性组分的回收率明显高于强极性组分。乙酸乙酯属于弱极性溶剂,同时还具备与 PAEs 相同的官能团(酯基,-COOR),相似相溶原理使乙酸乙酯对各组分均具有稳定较好的回收率,结果表明用乙酸乙酯作为洗脱溶剂时洗脱效率最高,故本试验选择乙酸乙酯作为洗脱溶剂。

分别用 2、4、6、8 ml 乙酸乙酯洗脱,比较不同

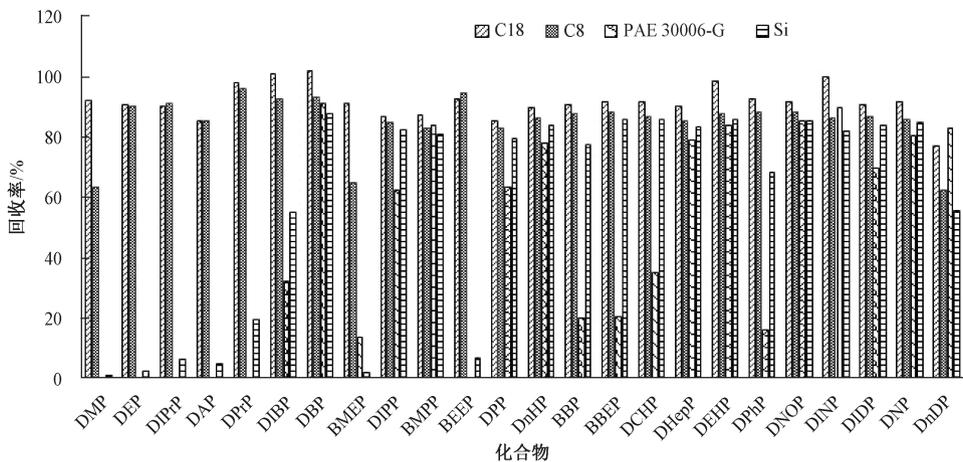


图1 不同吸附剂对24种PAEs回收率的影响

Figure 1 Effect of different adsorbents on the recovery rate of 24 PAEs

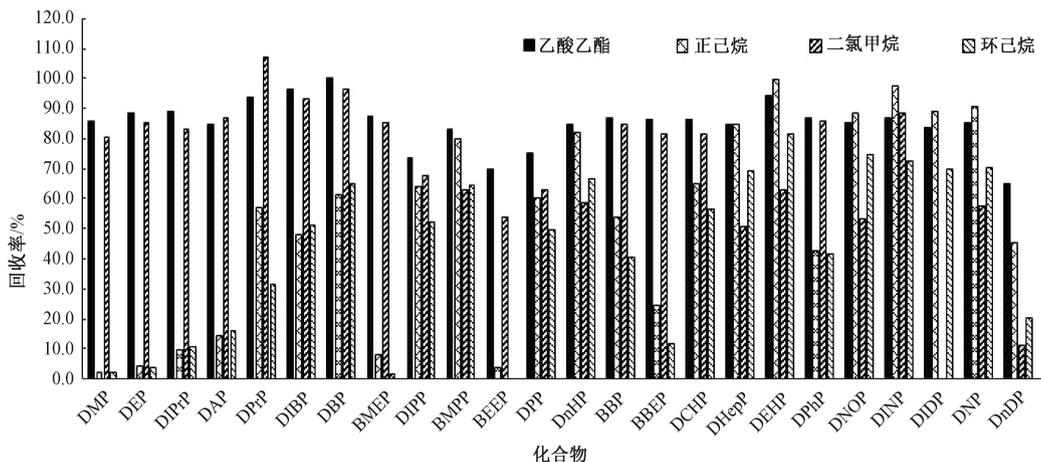


图2 不同洗脱溶剂对24种PAEs回收率的影响

Figure 2 Effect of different eluents on the recovery rate of 24 PAEs

体积的洗脱溶剂对各组分回收率的影响。结果表明,随着乙酸乙酯体积的增加,回收率逐渐提高,乙酸乙酯体积为6 ml时,洗脱回收率达到最高水平,大部分组分回收率达90%以上,DIPP、BMPP、BEEP

和DPP的回收率分别为83.4%、88.4%、84.7%和81.6%,仅有DnDP回收率较低,但同样能达到75.2%,见图3。8 ml与6 ml处于相同的回收率水平,因此选定6 ml为溶剂洗脱体积。

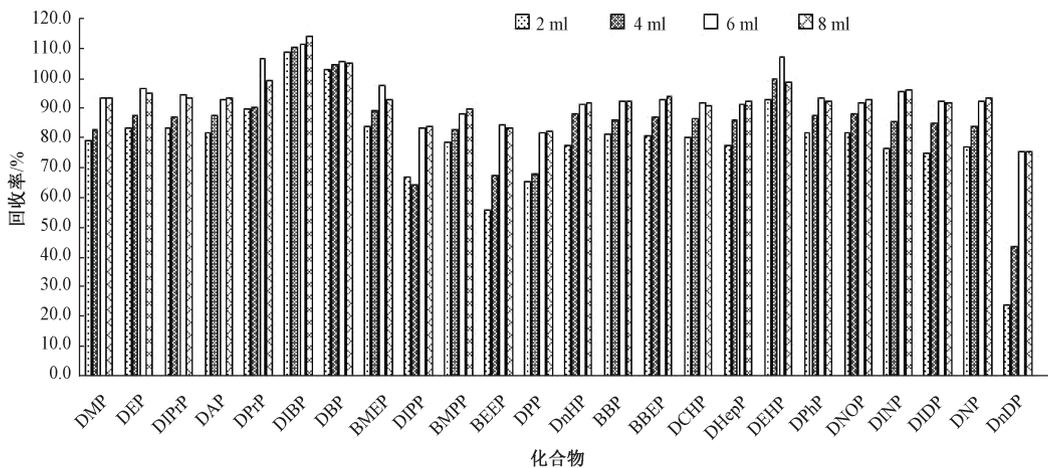
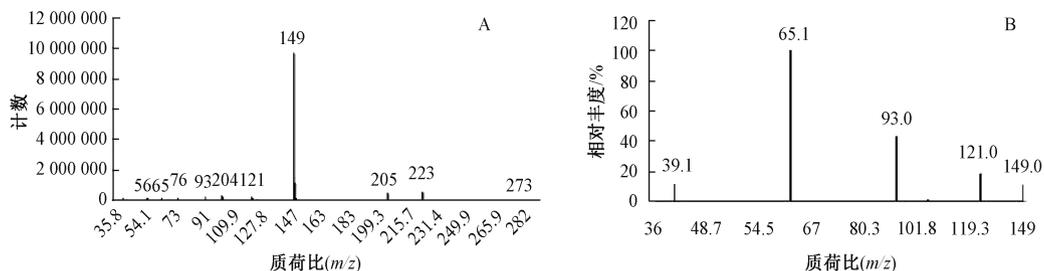


图3 不同体积的乙酸乙酯对24种PAEs回收率的影响

Figure 3 Effect of different volumn of eluent on the recovery rate of 24 PAEs

2.4 质谱条件的确定

以 $6 \mu\text{g/ml}$ 的 DBP 标准溶液全扫描得到质谱图 (见图 4A), 选取具有特性、丰度高、质荷比大的离子进行子离子扫描。24 种 PAEs 中有 21 种选取了质荷比为 149 作为母离子, 即 PAEs 电离产生的特征离子



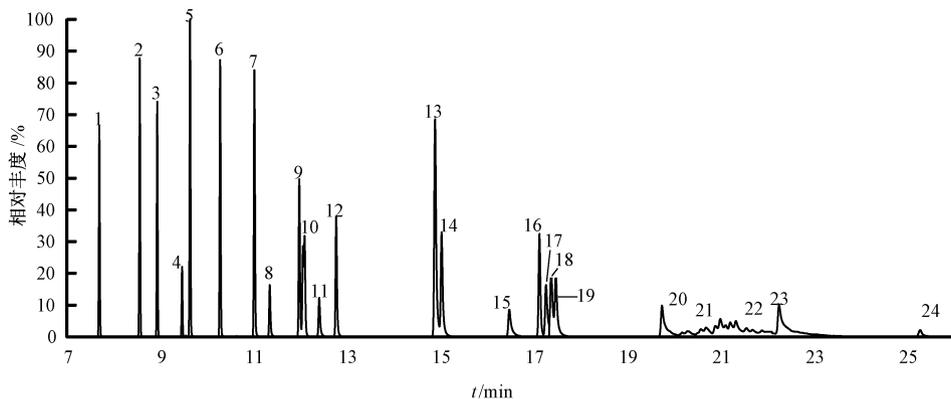
注: A 为 DBP 一级质谱图; B 为 DBP 二级质谱图

图 4 DBP 质谱图

Figure 4 Mass spectrometry of DBP

定量、定性离子对确定后进行碰撞能量的优化, 最终优化的质谱条件见表 1。24 种 PAEs 在 MRM 模式下的总离子流图见图 5, 其中 DINP 和

邻苯二甲酸酐 $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3^+$ 。子离子扫描得到质荷比为 65 和 93 的离子 (见图 4B), 65 为含苯环物质所产生的特征性离子 C_5H_5^+ , 其丰度最高, 选定为定量离子; 93 为含苯环且含有氧原子物质所产生的特征性离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^+$, 其丰度次之, 选定为定性离子。



注: 1: DMP; 2: DEP; 3: DPrP; 4: DAP; 5: DPpP; 6: DIBP; 7: DBP; 8: BMEP; 9: DIPP; 10: BMPP; 11: BEEP; 12: DPP; 13: DnHP; 14: BBP; 15: BBEP; 16: DCHP; 17: DhEP; 18: DEHP; 19: DPhP; 20: DNOP; 21: DINP; 22: DIDP; 23: DNP; 24: DnDP

图 5 24 种 PAEs (1.0 mg/L) 在 MRM 模式下的总离子流图

Figure 5 Total ion chromatogram of the 24 PAEs (1.0 mg/L) multiple reaction monitoring (MRM) mode

2.5 方法比较

本试验建立的气相色谱-三重四极杆串联质谱 MRM 方法与标准方法气相色谱-质谱联用选择离子监测 (SIM) 方法进行灵敏度比较, 以水源水为基质加标测算各组分的信噪比, 结果表明, 24 种组分 MRM 方法均比 SIM 方法灵敏度高, 有些组分灵敏度高 6 倍, 具有应用价值, 见图 6。

2.6 线性方程、相关系数、检出限及定量限

将 1.2.1 中 PAEs 标准系列溶液上机测定, 以浓度为横坐标 ($x, \mu\text{g/L}$)、定量离子的峰面积为纵坐标 (y) 制作标准曲线。结果显示, 回归方程线性关系良好, 相关系数 (r) 均 >0.995 , 分别以 3 倍和 10 倍信噪比计算方法检出限和定量限, 方法检出限范围为 $0.014 \sim 0.50 \mu\text{g/L}$, 定量限范围为 $0.047 \sim$

$1.7 \mu\text{g/L}$, 结果见表 2。

2.7 方法回收率和精密度

向水样中添加 3 个浓度水平的 24 种 PAEs 标准溶液 (基体为甲醇) 进行方法的回收率和精密度分析, 平均回收率为 $80.2\% \sim 113.7\%$, 相对标准偏差 (RSD) 为 $2.7\% \sim 10.3\%$, 结果见表 3。

2.8 防污染措施及防损失控制

PAEs 是一类增塑剂, 试验过程中应避免接触塑料仪器, 改用玻璃仪器, 尤其是常用的增塑剂如 DBP、DEP、DNOP 等, 容易出现污染使检测结果增高。试验过程所使用的溶剂需进行空白试验扣除空白值, 必要时将溶剂提纯后使用。

经过反复多次试验表明, 组分在样品转移至固相萃取过程中损失较明显, 由于 PAEs 在水中溶

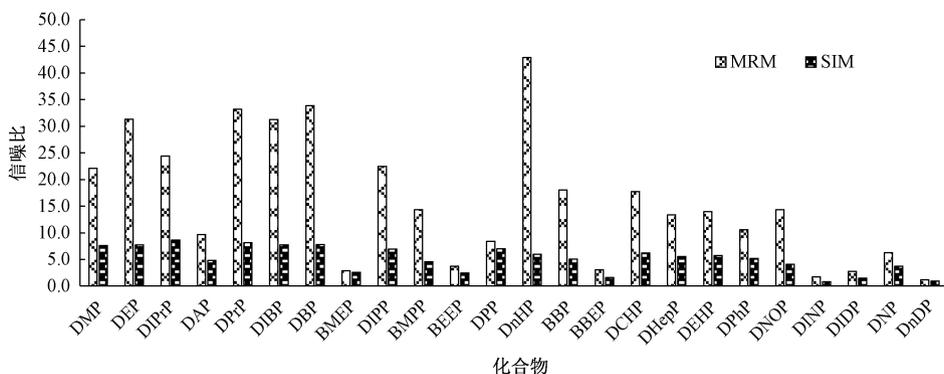


图6 24种PAEs的MRM方法与SIM方法的灵敏度比对

Figure 6 Sensitivity comparison for MRM and SIM of 24 PAEs

表2 24种PAEs的线性方程、相关系数、方法检出限及定量限

Table 2 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection and limits of quantification of the 24 PAEs

化合物	回归方程	相关系数 <i>r</i>	检出限 / (μg/L)	定量限 / (μg/L)
DMP	$y = 8.1988 \times 10^6 x + 3.3846 \times 10^5$	0.999 3	0.027	0.090
DEP	$y = 7.4701 \times 10^6 x - 1.3337 \times 10^5$	0.999 6	0.019	0.064
DIPrP	$y = 9.2847 \times 10^6 x + 3.5231 \times 10^5$	0.999 6	0.025	0.082
DAP	$y = 2.8779 \times 10^6 x - 6.7117 \times 10^5$	0.999 6	0.062	0.21
DPRP	$y = 1.0964 \times 10^7 x - 1.4376 \times 10^5$	0.999 8	0.018	0.060
DIBP	$y = 1.1138 \times 10^7 x - 9.7192 \times 10^5$	0.999 9	0.019	0.064
DBP	$y = 1.3046 \times 10^7 x - 1.9839 \times 10^6$	0.999 9	0.018	0.059
BMEP	$y = 3.6736 \times 10^6 x - 9.3301 \times 10^5$	0.999 2	0.32	1.1
DIPP	$y = 8.8592 \times 10^6 x - 1.9251 \times 10^6$	0.999 7	0.027	0.089
BMPP	$y = 1.2163 \times 10^7 x - 3.2276 \times 10^6$	0.999 2	0.042	0.14
BEEP	$y = 2.9364 \times 10^6 x - 1.0083 \times 10^6$	0.998 4	0.16	0.54
DPP	$y = 8.8126 \times 10^6 x - 1.9085 \times 10^6$	0.999 8	0.072	0.24
DnHP	$y = 2.5859 \times 10^7 x - 1.1336 \times 10^7$	0.997 6	0.014	0.047
BBP	$y = 1.1231 \times 10^7 x - 3.8332 \times 10^6$	0.998 2	0.033	0.11
BBEP	$y = 4.5305 \times 10^6 x - 2.2511 \times 10^6$	0.998 0	0.20	0.66
DCHP	$y = 8.5292 \times 10^6 x - 2.8432 \times 10^6$	0.998 7	0.034	0.11
DHepP	$y = 1.0329 \times 10^7 x - 5.3084 \times 10^6$	0.996 2	0.045	0.15
DEHP	$y = 8.2722 \times 10^6 x - 2.7962 \times 10^5$	0.998 9	0.043	0.14
DPhP	$y = 8.7954 \times 10^6 x - 3.4354 \times 10^6$	0.995 3	0.057	0.19
DNOP	$y = 8.4954 \times 10^6 x - 4.7950 \times 10^6$	0.997 9	0.042	0.14
DINP	$y = 1.2397 \times 10^7 x - 9.6744 \times 10^6$	0.998 7	0.36	1.2
DIDP	$y = 1.5763 \times 10^7 x - 9.2137 \times 10^6$	0.996 7	0.22	0.72
DNP	$y = 1.4027 \times 10^7 x - 6.5717 \times 10^6$	0.998 7	0.10	0.32
DnDP	$y = 3.8658 \times 10^6 x - 2.3440 \times 10^6$	0.997 2	0.50	1.7

表3 方法回收率和精密度 (*n* = 6)

Table 3 Recoveries and precisions of determination

名称	添加量 0.5 μg/L		添加量 2.0 μg/L		添加量 5.0 μg/L	
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
DMP	99.9	2.7	91.0	3.6	99.1	3.3
DEP	98.7	3.7	93.2	4.0	102.9	4.2
DIPrP	103.7	5.1	95.0	3.7	103.7	5.2
DAP	93.1	5.9	89.4	6.2	99.1	5.4
DPrP	100.0	6.0	95.3	4.2	102.7	6.6
DIBP	102.4	9.1	101.2	6.6	100.0	7.5
DBP	97.8	7.7	105.0	6.4	109.8	6.4
BMEP	94.0	6.7	96.8	6.5	104.5	6.7
DIPP	106.1	5.6	106.6	6.9	109.5	5.9
BMPP	80.2	8.7	93.4	7.8	99.0	6.1
BEEP	91.6	6.3	96.1	7.0	102.7	5.2
DPP	83.2	7.3	93.7	6.7	98.8	5.5
DnHP	80.5	4.3	99.6	5.3	92.6	6.2
BBP	103.7	5.4	98.7	6.2	102.9	5.2
BBEP	97.3	5.9	93.4	6.8	100.7	4.5
DCHP	95.5	9.8	97.5	8.9	102.9	7.8
DHepP	84.0	5.1	95.0	5.7	88.6	4.6
DEHP	113.7	7.1	108.6	6.5	90.1	5.9
DPhP	95.7	4.9	95.3	7.3	102.8	5.9
DNOP	81.4	5.9	98.8	3.8	84.5	4.4
DINP	82.2	6.0	93.5	7.0	86.1	5.5
DIDP	88.5	10.3	94.8	5.5	84.6	5.9
DNP	88.3	4.6	95.0	5.6	84.9	4.0
DnDP	103.7	5.1	88.2	4.0	86.2	5.7

发现 DMP、DEP、DIPrP、DPRP、DIBP、DBP、BMEP、DHepP 和 DEHP 均有检出,其余 15 种 PAEs 均未检出,结果见表 4。其中 1 份水源水样品检测质谱图见图 7。

目前我国水质标准只规定了生活饮用水中 DEHP 的标准限值 (<0.008 mg/L)^[16],对其余 PAEs 未制定相关标准限值。从样品检测结果看,各类水质受到多种 PAEs 的污染,其中 DBP 和 DIBP 的污染较重,而自来水中 PAEs 的种类多于其他水样,且 DBP 含量高于其他水样,可能是由于近年来普遍

解度低,未能完全随水样转移,容易附着在玻璃采样瓶壁和分液漏斗壁而造成损失,影响回收率。为避免损失,转移水样后,先用乙酸乙酯清洗玻璃采样瓶和分液漏斗,再洗脱萃取柱,回收率明显上升,效果理想。

2.9 实际样品检测

在不同地点采集 3 份自来水、3 份水源水和 4 份不同品牌瓶装饮用水进行 24 种 PAEs 检测,结果

表 4 PAEs 在不同水质样品中的检出情况 ($\mu\text{g/L}$)
Table 4 Kinds and content of PAEs in different water samples

化合物	自来水 1	自来水 2	自来水 3	水源水 1	水源水 2	水源水 3	瓶装水 1	瓶装水 2	瓶装水 3	瓶装水 4
DMP	0.055	0.052	0.037	ND						
DEP	0.056	ND								
DIPrP	0.062	ND								
DPRP	0.030	ND								
DIBP	1.5	2.3	2.0	0.69	13	11	0.24	0.45	0.75	0.95
DBP	22	27	24	ND	20	14	1.4	0.93	0.80	4.1
BMEP	0.13	0.13	0.13	ND	0.38	ND	ND	ND	ND	ND
DHepP	0.55	0.81	0.61	ND	0.41	1.6	ND	ND	ND	ND
DEHP	0.69	1.1	0.74	ND	0.44	1.8	ND	ND	ND	ND

注:ND 表示未检出

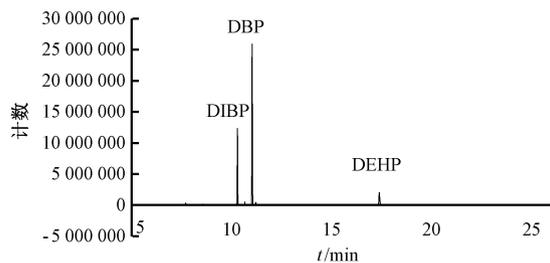


图 7 水源水样品检测质谱图

Figure 7 Mass spectrometry of water sample

使用塑料自来水管,存在部分产品不符合卫生标准而造成污染。

3 小结

本试验建立了气相色谱-三重四级杆串联质谱同时测定饮用水中 24 种 PAEs 的方法,该方法具有检出限低、灵敏度高、精密度高、回收率高、结果准确可靠等特点,利用 C18 玻璃固相萃取柱吸附,乙酸乙酯洗脱,富集效果好,方便操作,相比传统液-液萃取法,大大减少了有机试剂的使用,节省了人力物力;用气相色谱-三重四级杆串联质谱法分析,比气相色谱-质谱联用法具有更高的抗干扰能力和灵敏度,能够检测出水体中更低含量的 PAEs,适用于饮用水、水源水和瓶装水中 24 种 PAEs 的快速、准确、高效检测。

参考文献

- [1] KANG Y, MAN Y B, CHEUNG K C, et al. Risk assessment of human exposure to bio accessible phthalate esters via indoor dust around the Pearl River Delta [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(15): 8422-8430.
- [2] 胡雄星, 韩中豪, 刘必寅, 等. 邻苯二甲酸酯的毒性及其在环境中的分布 [J]. 环境科学与管理, 2007, 32(1): 37-40.
- [3] EU. Commission delegated directive (EU) 2015/863 of 31 March 2015 [EB/OL]. (2015-06-04) [2018-11-21]. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32015L0863&from=EN.2015>.
- [4] 刘庆, 杨红军, 史衍玺, 等. 环境中邻苯二甲酸酯类 (PAEs) 污染物研究进展 [J]. 中国生态农业学报, 2012, 20(8): 968-975.
- [5] 骆祝华, 黄翔玲, 叶德赞. 环境内分泌干扰物—邻苯二甲酸酯的生物降解研究进展 [J]. 应用于环境生物学报, 2008, 14(6): 890-897.
- [6] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 有机物指标: GB/T 5750.8—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [7] 陈剑刚, 刘丹. 固相萃取-气质联用法测定水中邻苯二甲酸酯 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(12): 3171-3173.
- [8] WANG J, LI X M, ZHANG Q H, et al. Determination of phthalate esters in Chinese spirits using isotope dilution gas chromatography with tandem mass spectrometry [J]. J Sep Sci, 2015, 38(1): 1700.
- [9] LO TURCO V, DI BELLA G, POTORTI A G, et al. Determination of plasticizer residues in tea by solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Eur Food Res Technol, 2015, 240(2): 451-458.
- [10] 姚铭栋. 气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定果汁中邻苯二甲酸酯含量 [J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(4): 357-362.
- [11] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 工作场所空气有毒物质测定 第 130 部分: 邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯: GBZ/T 300.130—2017 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [12] 张海婧, 胡小键, 林少彬. 固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法测定饮用水中 15 种邻苯二甲酸酯 [J]. 分析化学, 2014, 42(9): 1281-1287.
- [13] 石金娥, 刘斌, 邵秋荣, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食用植物油中 17 种塑化剂 [J]. 中国食品卫生杂志, 2015, 27(5): 538-542.
- [14] 郑向华, 林立毅, 方恩华, 等. 固相萃取-气相色谱-质谱法测定食品中 23 种邻苯二甲酸酯 [J]. 色谱, 2012, 30(1): 27-32.
- [15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中邻苯二甲酸酯的测定: GB 5009.271—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [16] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.