

## · 检验技术 ·

## 水中 16 种邻苯二甲酸酯类稳定性同位素内标—自动固相萃取—气质联用测定\*



林麒, 王鹏, 林守二, 华永有

**【摘要】目的** 建立稳定性同位素内标-自动固相萃取-气质联用测定水中 16 种邻苯二甲酸酯类 (PAEs) 的方法, 并应用于水质分析。**方法** 2016 年 1—2 月采集福建省福州某医院血液透析科、闽江、居民家中和某大型超市水样各 1 L, 气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析, 内标法定量。测定透析水、江水、管网末梢水、地下水等实际水样, 并以实际水样为本底, 进行低、中、高 3 种浓度水平的加标实验 ( $n=6$ ), 计算回收率与相对标准偏差 (RSD)。**结果** 4 类水体均含有邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯 (DEHP) 等 PAEs, 浓度 0.041 ~ 0.843  $\mu\text{g/L}$ , 方法检出限 (MDL) 为 0.005 ~ 0.017  $\mu\text{g/L}$ , 方法定量限 (LOQ) 0.015 ~ 0.051  $\mu\text{g/L}$ , 回收率为 74.0% ~ 118%, RSD 为 1.1% ~ 20%。**结论** 该方法克服了手动固相萃取缺点, 水样处理效率高, 准确, 可靠, 适用于水中 PAEs 的检测。

**【关键词】** 稳定性同位素内标; 自动固相萃取仪; 气相色谱质谱联用; 水; 邻苯二甲酸酯

中图分类号: R 115 文献标志码: A 文章编号: 1001-0580(2018)04-0603-06 DOI: 10.11847/zgggws111274

## Determination of 16 phthalate esters in water by automatic solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometer coupled with stable isotope internal standard

LIN Qi, WANG Peng, LIN Shou-er, et al (Fujian Provincial Key Laboratory for Zoonosis Research, Physical and Chemical Laboratory, Fujian Provincial Center for Disease Control and Prevention, Fuzhou, Fujian Province 350001, China)

**【Abstract】 Objective** To establish a gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) method with solid-phase extraction and stable isotope internal standard for the detection of 16 phthalate esters (PAEs) in water samples. **Methods** Four kinds of one liter water sample (hemodialysis water, ground water, tap water, and bottled underground water) were collected in a hospital, Min River, a residential house, and a super market in Fuzhou city of Fujian province; between January and February 2016, and then the PAEs in the sample were detected with GC-MS. The samples were quantified with internal standard method and the samples were also spiked at low, medium and high levels to evaluate recovery rate and relative standard deviation (RSD) of the assays. **Results** PAEs, including diisobutyl phthalate (DIBP), dibutyl phthalate (DBP), and (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), were detected in the 4 kinds of water samples with the concentrations ranging from 0.041  $\mu\text{g/L}$  - 0.843  $\mu\text{g/L}$ . The method detection limits were 0.005  $\mu\text{g/L}$  - 0.017  $\mu\text{g/L}$  and the limits of quantitation were 0.015  $\mu\text{g/L}$  - 0.051  $\mu\text{g/L}$ . The recoveries of 3 spiked concentrations in 4 kinds of water were 74.0% - 118.4% and the RSD was 1.1% - 20.0%. **Conclusion** The method overcomes shortcoming of manual solid-phase extraction, and is of high efficiency, good accuracy, stability and practicability, could be used in detection of PAEs in water samples.

**【Key words】** stable isotope internal standard; automatic solid-phase extraction apparatus; gas chromatography-mass spectrometer; water; phthalate esters

邻苯二甲酸酯类 (phthalate esters, PAEs) 是典型内分泌干扰物, 有急性毒性<sup>[1]</sup>、生殖发育毒性<sup>[2-3]</sup>、糖代谢紊乱疾病<sup>[4-5]</sup>等。其最常用于塑料产品的增塑剂, 易于迁移, 已经在粉尘、地表水和土壤等中检出。水中 PAEs 前处理技术包括固相萃取、微萃取、膜萃取, 液相微萃取和搅拌棒吸附萃取等, 检测技术主要有气相色谱法和液相色谱法, 其中最普遍使用的是气相色谱-质谱联用仪 (gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)<sup>[6]</sup>。本研究于 2016 年 1—

2 月采集福建省福州某医院血液透析科、闽江、居民家中和某大型超市水样各 1 L, 参考邱歆磊<sup>[7]</sup>方法, 建立水中 16 种 PAEs 稳定性同位素内标—自动固相萃取-GC-MS 检测方法。

### 1 材料与方法

1.1 主要仪器和设备 全自动固相萃取仪 AUTO SPE-06D (厦门睿科 Reeko 公司), 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司, 6890/5973i GC-MSD); 色谱

\* 基金项目: 福建省自然科学基金 (2015J01295); 福建省医药创新课题 (2014-CXB-7, 2016-CXB-1)

作者单位: 福建省疾病预防控制中心理化检验科 福建省人兽共患病研究重点实验室 福建医科大学公共卫生学院教学基地, 福州 350001

作者简介: 林麒 (1981—), 男, 福建福州人, 主管医师, 硕士, 研究方向: 水质分析检验, 食品安全风险监测。

通信作者: 华永有, E-mail: 380068672@qq.com

数字出版日期: 2017-11-01 14:52

数字出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1234.R.20171101.1452.014.html>

柱 HP-5MS(0.25 mm × 30 m × 0.25 μm, 美国 Agilent 公司);氮吹浓缩仪 N-EVAP-111(美国 Organomation Associates 公司);马弗炉(北京美诚公司)。

1.2 试剂与耗材 正己烷(色谱纯,德国 Merck 公司),二氯甲烷(色谱纯,美国 ACS 恩科化学公司),甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司)和丙酮(色谱纯,韩国 Duksan 公司);有机试剂均需重蒸处理。固相萃取柱 Supelclean ENVI-18(6 mL/500 mg, 美国 Supelco 公司),Welchrom C18E(6 mL/1 000 mg, 上海 Welch 公司),HC-C18 glass(6 mL/1 000 mg, 德国 CNW 公司),Florisil PR(6 mL/1 000 mg, 美国 Agilent 公司),Sep-Pak C18(6 mL/500 mg, 美国 Waters 公司),HLB(6 mL/500 mg, 天津力瑞公司)。

1.3 外标储备液、中间液与使用液 16 种 PAEs 混合标准品(1.0 mg/mL, custom phthalates mix, 116767-01-1ML 上海安谱公司)包括:邻苯二甲酸二甲酯(dimethyl phthalate, DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)、邻苯二甲酸二异丁酯(diisobutyl phthalate, DIBP)、邻苯二甲酸二丁酯(dibutyl phthalate, DBP)、邻苯二甲酸二(2-甲氧基)乙酯(di(2-methoxyethyl) phthalate, DMEP)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)乙酯(bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate, BMPP)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基)乙酯(Di(2-ethoxyethyl) phthalate, DEEP)、邻苯二甲酸二戊酯(dipentyl phthalate, DPP)、邻苯二甲酸二己酯(dihexyl phthalate, DHXP)、邻苯二甲酸丁基苄基酯(benzyl butyl phthalate, BBP)、邻苯二甲酸二(2-丁氧基)乙酯(2-butoxyethyl)phthalate, DBEP)、邻苯二甲酸二环己酯(dicyclohexyl phthalate, DCHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)、邻苯二甲酸二苯酯(diphenyl phthalate, DPnP)、邻苯二甲酸二正辛酯(di-n-octyl phthalate, DNOP)、邻苯二甲酸二壬酯(dinonyl phthalate, DNP);移取 1.0 mL 的外标储备液(1.0 mg/mL),

用丙酮定容至 50.0 mL,即为浓度为 20.0 μg/mL 的中间液。移取 1.0 mL 中间液,用丙酮定容至 10.0 mL,即为浓度为 2.0 μg/mL 的使用液。

1.4 内标储备液、中间液与使用液 分别称取 D4-邻苯二甲酸二丁酯(D4-DBP, D4-DEHP, Dr.Ehrenstorfer GmbH, 93%)和 D4-邻苯二甲酸二(2-乙基)己酯(D4-DEHP, Dr.Ehrenstorfer GmbH, 93%)标准 11.31 mg, 丙酮定容至 10.0 mL, 配制成为内标储备液,浓度 1.13 mg/mL。再用丙酮梯度稀释为 11.3 μg/mL 的内标使用液。

1.5 样品采集、处理与分析(表 1) 2016 年 1—2 月于福州某医院血液透析科、闽江、居民家中中和某大型超市分别采集透析水(reverse osmosis, RO 反渗透)、闽江水(地表水源水)、管网末梢水(生活饮用水)和瓶装饮用水(地下水)。参考 GB/T 5750.8-2006 《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》附录 B<sup>[8]</sup>, 采样容器为玻璃容器,采样量为 1 L, 4 °C 保存与运输,2 周内测定。如果水样有杂质,要经过 0.45 μm 孔径的滤膜过滤,采集自来水样时加入约 40~50 mg 亚硫酸钠脱氯。在水样采集、运输、储存和处理过程中,尽量使用玻璃容器或器皿。普通玻璃器皿在 350 °C 下烘烤 6 h, 而计量器皿使用时用丙酮清洗 3 次。GC-MS 分析时源于样品基质中的共流离子可能会影响分析物的鉴定,采用质谱全扫描(50~350 m/z)的方式进行确证。确认全自动固相萃取仪的溶剂与气路连接正常,移取 200.0 mL 的水样,并加入 4 μL C<sup>18</sup> 同位素内标使用液(11.3 μg/mL),混匀后上样。GC-MS 参数进样口温度:250 °C;进样模式:不分流进样,恒流模式;载气:He;流量:1.0 mL/min;升温条件:60 °C(1 min),以 15 °C/min 升至 220 °C,再以 5 °C/min 升至 290 °C(8 min)。离子源:EI;电子能量:70 eV;接口温度:280 °C;离子源温度:150 °C;四极杆温度:150 °C;溶剂延迟:8.0 min;选择离子监测(selected ion monitoring, SIM)。

表 1 全自动固相萃取参数

序号	操作步骤	溶剂	速度(mL/min)	体积(mL)	时间(min)	排废
1	活化	二氯甲烷	5.0	10	14.53	废液 1
2	活化	丙酮	5.0	10	14.53	废液 1
3	活化	甲醇	5.0	10	14.53	废液 1
4	活化	纯水	5.0	10	14.53	废液 1
5	上样		5.0	210	42.33	废液 2
6	气推		20.0	20	9.87	废液 2
7	吹干				10.00	
8	清洗注射泵	甲醇	10.0	5	1.53	废液 1
9	清洗注射泵	二氯甲烷	10.0	5	1.53	废液 1
10	洗脱	二氯甲烷	2.0	10	32.53	收集
11	气推		1.0	2	13.47	收集
12	气推		10.0	5	4.87	收集
13	暂停	10 mL CHCl <sub>2</sub> 分 3 次润洗样品瓶,过无水 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 与收集液合并				收集
14	红外定容			1	0	
15	结束				174.27	
16		洗脱液氮吹至近干,加入 0.20 mL 正己烷混匀,GC-MS 分析				

1.6 统计分析 保留时间(RT)与质谱定性,内标法定量,计算方法检出限(method detection limit, MDL)、定量限(limit of quantitation, LOQ)。同时计算加标回收率(%)与相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD)进行方法验证。水样中邻苯二甲酸酯各个含量按公式(1)计算,结果以 μg/L 表示。(前 6 个按内标 1 计算,后 10 个按内标 2 计算)

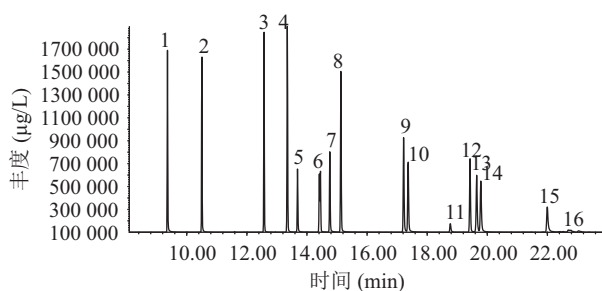
$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_1}{V} \quad (1)$$

ρ 为水样中各邻苯二甲酸酯化合物的质量浓度(μg/L); ρ<sub>1</sub> 相当于标准曲线的质量浓度(μg/L); V<sub>1</sub> 为样品定容体积(mL); V 为水样体积(mL)。

## 2 结果

### 2.1 定性分析与定量离子选择(图 1、表 2) PAEs

内标和外标进行 GC-MS 分析,根据 PAEs 标准色谱图与质谱图确定各物质保留时间、定量离子和定性离子。



注: 1. DMP, 2. DEP, 3. DIBP, 4. DBP, 5. DMEP, 6. BMPP, 7. DEEP, 8. DPP, 9. DHXP, 10. BBP, 11. DBEP, 12. DCHP, 13. DEHP, 14. DPnP, 15. DNOP, 16. DNP。

图 1 PAEs 混合标准溶液色谱图(2 000 μg/L)

表 2 16 种邻苯二甲酸酯类化合物保留时间与监测离子

序号	化合物	保留时间(min)	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)
内标 1	D4-DBP	14.25	153	209, 227
1	DMP	9.39	163	77, 194
2	DEP	10.54	149	177, 121
3	DIBP	12.62	149	223, 205
4	DBP	13.40	149	205, 223
5	DMEP	13.74	59	149, 193
6	BMPP	14.51	149	251, 167
内标 2	D4-DEHP	21.16	153	237, 209
7	DEEP	14.83	72	149, 45
8	DPP	15.20	149	219, 237
9	DHXP	17.29	149	104, 76
10	BBP	17.44	149	91, 206
11	DBEP	18.85	149	233, 205
12	DCHP	19.51	149	249, 167
13	DEHP	19.73	149	279, 167
14	DPnP	19.87	225	153, 77
15	DNOP	22.09	149	279, 167
16	DNP	22.79	293	149, 71

2.2 固相萃取柱选择 对 HC-C18 glass, Supelclean ENVI-18、Welchrom C18E、Sep-Pak C18、HLB 和 Florisil PR 萃取柱进行选择,活化柱子后,直接加入内标使用液 4 μL,外标使用液 50 μL,用 10 mL 二氯甲烷以 2.0 mL/min 洗脱,浓缩定容至 1.0 mL,上机测定,外标单点法计算同位素内标与混标的绝对回

收率,内标单点法计算混标的相对回收率(n=2)。柱子选择原则如下:(1)同位素内标绝对回收率好;(2)本底干扰小,外标相对回收率好;(3)重现性稳定。

自动固相萃取仪与玻璃固相萃取内径不配套、密封性差,剔除 HC-C18 glass。各萃取柱中内标 D4-DBP 与 D4-DEHP 绝对回收率(n=2),HLB 为 24.5% ~

29.8%, Florisil PR 46.1% ~ 60.5%, 且两者洗脱液均混浊, 因此排除 HLB 和 Florisil PR。Supelco ENVI-18、Sep-Pak C18 和 Welchrom C18E 为 72.5% ~ 134.3%。Supelco ENVI-18、Sep-Pak C18 和 Welchrom C18E 外标相对回收率比较: Sep-Pak C18 中 DBP 达到 439.2% ~ 806.1%; Welchrom C18E 中 DNOP 为 132.3%, DNP 146.2%; 而 Supelco ENVI-18, 除 DMEP 70.7%, DEEP 60.4%, 其余在 82.5% ~ 112.6%, 且洗脱液澄清无杂质。综合考虑内标绝对回收率与本底干扰, 选择 Supelco ENVI 18 萃取柱。

2.3 二氯甲烷的洗脱体积与洗脱速度 Supelco ENVI 18 固相萃取柱活化、加标(2.2), 二氯甲烷溶液以 2.0 mL/min 的速度洗脱, 以 2 mL 为一段, 分段收集洗脱液。以体积 V 为横坐标, 各段洗脱液中待测物峰面积 A 为纵坐标绘制回收曲线。10 mL 时, 16 种待测物均充分洗脱。故洗脱体积定为 10 mL。二氯甲烷 10 mL 分别以 2.0, 5.0 和 10.0 mL/min 的洗脱速度, 洗脱加标萃取柱 ( $n=2$ ), 收集洗脱液浓缩定容至 1 mL。以洗脱速度为横坐标, 各待测物峰面积为纵坐标, 比较不同洗脱速度的洗脱效果。大部分物质, 洗脱效果无明显差别, 但 DBP 随着洗脱速度的增加, 其峰面积明显下降。所以选择洗脱速度为 2.0 mL/min。

2.4 萃取柱氮吹 萃取柱活化、加标(2.2),  $N_2$  压力 25 psi, 吹干 10 min, 然后 10 mL 二氯甲烷 2.0 mL/min 速度洗脱, 氮吹浓缩至 1.0 mL, 单点内标法定量。BMPP 由 97.0% 降至 66.9% ( $n=3$ ), 其余变化不大。说明氮吹对样品中目标化合物测定影响较小。

2.5 样品瓶吸附作用 对 6 份透析水水样加标, 加标浓度 0.500  $\mu\text{g/L}$ , 按 1.5 步骤处理, 3 份有二氯甲烷荡洗样品瓶步骤, 另外 3 份无此步骤, 上样分析, 内标法定量。结果表明二氯甲烷荡洗后, 内标 D4-DBP 绝对回收率差别不大, 在 84.4% ~ 99.4%, 而

D4-DEHP 内标从 18.2% ~ 48.9% 升至 84.7% ~ 94.2%。待测物中 BMPP 的绝对回收率从 22.4% ~ 33.0% 升至 74.0% ~ 78.3%, DHXP 从 30.3% ~ 50.2% 升至 87.5% ~ 112.0%, DNOP 从 22.7% ~ 39% 升至 74.5% ~ 96.1%。同时由于内标 D4-DEHP 绝对回收率提高, DEEP 相对回收率由 166.0% ~ 193.3% 降至 88.1% ~ 116.5%, 其余无明显变化。因此为了消除样品瓶对待测物的吸附作用, 样品瓶用二氯甲烷荡洗。

2.6 各试剂材料本底 检测重蒸前后试剂 PAEs 本底, 发现重蒸试剂后本底干扰有较大改善。本研究分析物为环境污染物, 所使用的试剂材料均存在本底干扰。同时各类水体均含有 DIBP、DBP、DEHP 等 PAEs, 会对样品特别是低浓度水平的样品产生影响。因此需重蒸试剂, 并采取试剂空白、分析过程空白、水样空白等措施进行本底消除, 以使实验结果更加准确、可靠。

2.7 标准曲线与方法检出限(表 3) 移取 2.0  $\mu\text{g/mL}$  混合标准使用液 10、50、100、250、500 和 1 000  $\mu\text{L}$ , 加入内标使用液 20  $\mu\text{L}$ , 正己烷定容至 1.0 mL, 配制成为 20 ~ 2 000  $\mu\text{g/L}$  浓度标准曲线。平行进样 ( $n=2$ ), 计算同位素内标与各待测物峰面积。以各待测物系列浓度为横坐标  $x$  ( $\mu\text{g/L}$ ), 各组分与相应内标响应值比值为纵坐标  $y$  ( $A_s/A_i$ ) 绘制各组分标准曲线。根据文献[9], 参考仪器检出限 (instrument detection limit, IDL), 以透析水为基质进行加标, 浓度为 0.020 ~ 0.030  $\mu\text{g/L}$ , 重复制备 7 个样品, 计算多次测定结果的标准偏差  $s$ , 代入公式  $MDL = st_{(n-1, 1-\alpha)}$ 。其中:  $s$  为加标样品测试结果的标准偏差;  $t$  是自由度为  $n-1$  时的 Student'  $s$  值, 可查  $t$  值表得到, 当  $n=7$  时, 在 99% 置信区间 ( $\alpha=0.01$ ) 下,  $t=3.14$ ;  $n$  为加标样品数量,  $n \geq 7$ 。3 倍 MDL 即为定量限 (LOQ)。

表 3 PAEs 线性范围、回归方程、相关系数( $r$ )、方法检出限 (MDL) 和定量限 (LOQ) ( $n=7$ )

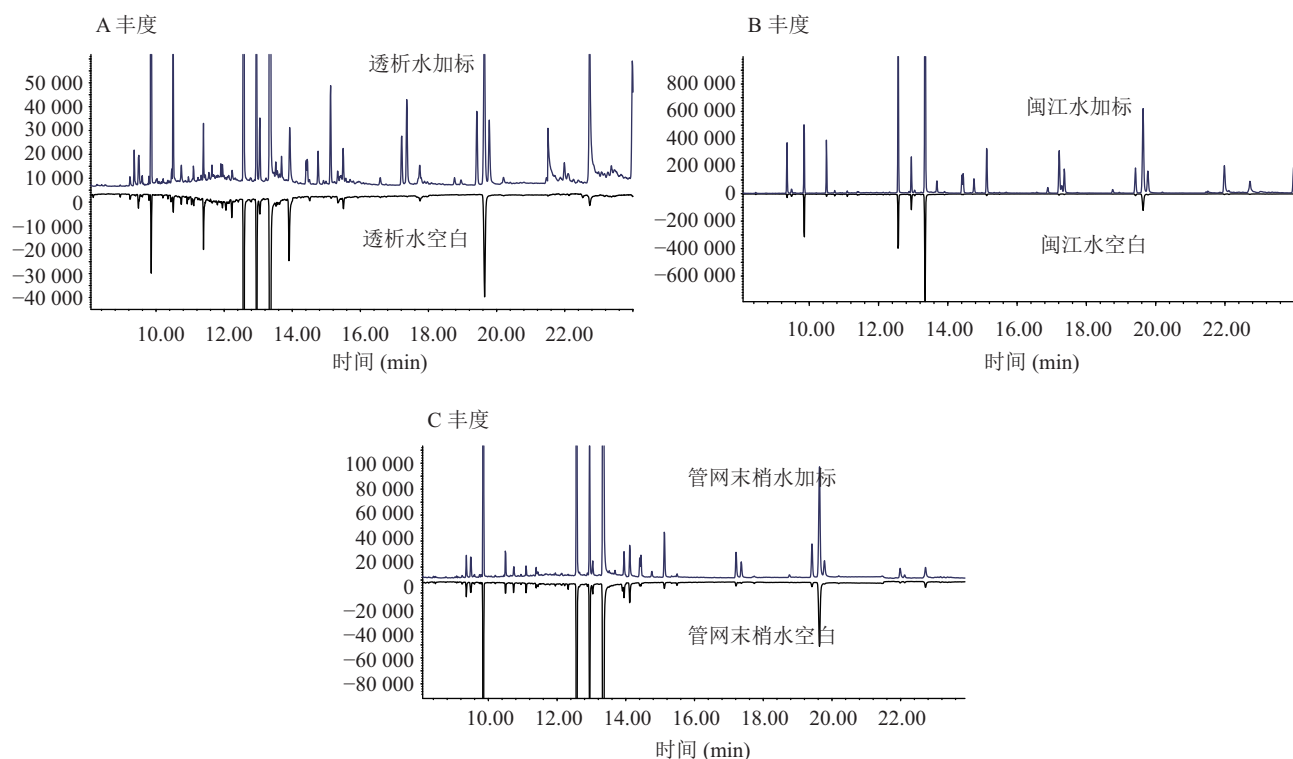
序号	组分	线性范围( $\mu\text{g/L}$ )	回归方程	$r$	MDL( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )
1	DMP	20 ~ 2 000	$y = 0.005 4x + 0.055$	0.999 7	0.010	0.030
2	DEP	20 ~ 2 000	$y = 0.005 2x + 0.030$	0.999 8	0.011	0.033
3	DIBP	20 ~ 2 000	$y = 0.006 0x - 0.037$	0.999 8	0.014	0.052
4	DBP	20 ~ 2 000	$y = 0.007 2x + 0.168$	0.999 8	0.012	0.036
5	DMEP	20 ~ 2 000	$y = 0.002 5x - 0.103$	0.995 0	0.005	0.015
6	BMPP	20 ~ 2 000	$y = 0.003 0x - 0.118$	0.998 8	0.011	0.033
7	DEEP	20 ~ 2 000	$y = 0.001 5x - 0.005$	0.999 8	0.012	0.036
8	DPP	20 ~ 2 000	$y = 0.004 0x + 0.142$	0.998 9	0.013	0.039
9	DHXP	20 ~ 2 000	$y = 0.007 7x - 0.142$	0.999 6	0.017	0.051
10	BBP	20 ~ 2 000	$y = 0.004 2x - 0.062$	0.999 8	0.015	0.045
11	DBEP	20 ~ 2 000	$y = 0.001 0x - 0.020$	0.999 0	0.009	0.027
12	DCHP	20 ~ 2 000	$y = 0.005 9x - 0.081$	0.999 8	0.015	0.045
13	DEHP	20 ~ 2 000	$y = 0.004 7x + 0.026$	0.999 5	0.013	0.039
14	DPnP	20 ~ 2 000	$y = 0.006 4x + 0.006$	0.999 0	0.016	0.048
15	DNOP	20 ~ 2 000	$y = 0.003 5x - 0.061$	0.999 4	0.011	0.033
16	DNP	20 ~ 2 000	$y = 0.000 5x + 0.011$	0.999 4	0.017	0.051

2.8 实际水样测定、方法准确度与精密度 (表4, 图2) 各种水体本底不同, 分别对透析水(RO 反渗透)、闽江水(地表水源水)、管网末梢水(生活饮用水)、瓶装饮用水(地下水)等进行 PAEs 本底调查( $n=6$ ), 并进行低、中、高 3 种浓度水平的加标实验( $n=6$ ), 计算回收率与相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。4 类水体 PAEs 本底: 透析水 DIBP 0.089  $\mu\text{g/L}$ 、DBP 0.196  $\mu\text{g/L}$ ; 闽江水含多种 PAEs, 以 DEHP 最高

(0.246  $\mu\text{g/L}$ ), 其余浓度 0.025 ~ 0.201  $\mu\text{g/L}$ ; 管网末梢水 DIBP 0.112、DBP 0.843 和 DEHP 0.110  $\mu\text{g/L}$ ; 瓶装饮用水 DBP 0.151  $\mu\text{g/L}$  和 DEHP 0.115  $\mu\text{g/L}$ 。方法检出限为 0.005 ~ 0.017  $\mu\text{g/L}$ , 方法定量限 0.015 ~ 0.051  $\mu\text{g/L}$ , 回收率 74.0 % ~ 118.4 %, RSD 1.1 % ~ 20.0 %, 说明 4 类水体中 PAEs 的测定方法可靠, 稳定。

表 4 4 种水样加标回收率和 RSD( $n=6$ , %)

序号	组分	加标浓度 0.100 $\mu\text{g/L}$		加标浓度 0.500 $\mu\text{g/L}$		加标浓度 1.000 $\mu\text{g/L}$	
		回收率	RSD(%)	回收率	RSD(%)	回收率	RSD(%)
1	DMP	85.8 ~ 93.6	5.1 ~ 18.3	86.6 ~ 97.4	9.2 ~ 12.6	84.6 ~ 98.1	9.7 ~ 15.1
2	DEP	85.7 ~ 94.1	5.0 ~ 12.7	87.5 ~ 94.0	7.7 ~ 13.1	89.1 ~ 94.6	8.8 ~ 13.8
3	DIBP	98.2 ~ 105.9	11.7 ~ 19.2	93.7 ~ 106.3	5.9 ~ 13.1	91.4 ~ 102.4	4.3 ~ 10.8
4	DBP <sup>a</sup>	95.3 ~ 100.5	8.9 ~ 18.5	95.8 ~ 103.8	7.7 ~ 11.7	96.3 ~ 103.2	8.2 ~ 9.8
5	DMEP	74.0 ~ 76.4	4.4 ~ 9.1	75.5 ~ 86.3	4.1 ~ 12.7	75.5 ~ 81.2	3.6 ~ 9.3
6	BMPP	80.9 ~ 92.3	1.1 ~ 8.7	79.3 ~ 90.3	8.1 ~ 12.5	84.0 ~ 85.9	6.3 ~ 9.5
7	DEEP	81.9 ~ 95.0	8.5 ~ 17.5	78.8 ~ 91.7	7.2 ~ 12.8	76.4 ~ 93.1	8.2 ~ 14.1
8	DPP	79.4 ~ 97.2	5.6 ~ 12.1	88.9 ~ 93.6	5.8 ~ 10.5	83.3 ~ 97.9	9.0 ~ 15.6
9	DHXP	86.5 ~ 99.8	2.4 ~ 10.1	87.0 ~ 99.9	4.8 ~ 12.9	90.4 ~ 96.2	11.1 ~ 18.1
10	BBP	94.2 ~ 109.2	13.7 ~ 15.9	87.9 ~ 95.6	7.0 ~ 16.1	83.7 ~ 96.6	7.8 ~ 15.6
11	DBEP	91.2 ~ 100.6	9.2 ~ 16.7	89.5 ~ 93.2	3.4 ~ 12.3	84.0 ~ 93.3	4.8 ~ 13.6
12	DCHP	100.2 ~ 108.5	6.5 ~ 12.2	92.6 ~ 98.0	5.5 ~ 13.9	89.4 ~ 98.6	5.1 ~ 20.0
13	DEHP	104.0 ~ 118.4	8.1 ~ 12.7	95.1 ~ 112.1	6.1 ~ 10.5	101.6 ~ 110.3	6.6 ~ 12.4
14	DPnP	96.9 ~ 107.3	7.8 ~ 19.1	84.1 ~ 97.8	8.7 ~ 12.5	86.5 ~ 92.8	12.2 ~ 15.7
15	DNOP	90.8 ~ 95.5	5.2 ~ 14.3	74.1 ~ 91.8	13.2 ~ 19.6	81.9 ~ 94.3	12.9 ~ 19.7
16	DNP	97.7 ~ 104.6	7.6 ~ 17.4	102.7 ~ 108.7	7.8 ~ 19.4	101.0 ~ 104.4	5.3 ~ 11.0



注: A 透析水空白与加标; B 闽江水空白与加标; C 管网末梢水空白与加标。

图 2 各种水体的 PAEs 加标色谱图(加标浓度为 0.500  $\mu\text{g/L}$ )

### 3 讨论

世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 规定饮用水中 DEHP 的最大允许浓度为  $8 \mu\text{g/L}$ ; 美国环保局 (United States Environment Protection Agency, USEPA) 规定限值为  $6 \mu\text{g/L}$ ; 我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006) DEHP、DEP 和 DBP 的限值分别为  $8 \mu\text{g/L}$ 、 $300 \mu\text{g/L}$  和  $3 \mu\text{g/L}$ 。

国内外水体中 PAEs 以 DBP、DEHP 和 DIBP 为主。水源水国内<sup>[10]</sup>(DBP  $0.08 \sim 9.8 \mu\text{g/L}$ , DEHP  $0.05 \sim 12.6 \mu\text{g/L}$  和 DIBP  $0.196 \mu\text{g/L}$ ) 低于印度<sup>[11]</sup>与尼日利亚<sup>[12]</sup>(DBP  $46.79 \sim 212.52 \mu\text{g/L}$ , DEHP  $2.67 \sim 5.94 \mu\text{g/L}$ )。瓶装水国内<sup>[7]</sup>(DBP  $164.51 \mu\text{g/L}$ , DEHP  $129.17 \mu\text{g/L}$  和 DIBP  $309.29 \mu\text{g/L}$ ) 高于国外<sup>[13-15]</sup>(DBP  $0.062 \sim 6.5 \mu\text{g/L}$ , DEHP  $0.02 \sim 1.68 \mu\text{g/L}$  和 DIBP  $0.1 \sim 1.89 \mu\text{g/L}$ )。国内生活饮用水中<sup>[16-17]</sup>DBP( $0.21 \sim 124.29 \mu\text{g/L}$ ), DEHP( $1.18 \sim 3.90 \mu\text{g/L}$ ) 和地下水<sup>[18-19]</sup>DBP( $5.0 \sim 8.3 \mu\text{g/L}$ ), DEHP( $1.1 \sim 6.5 \mu\text{g/L}$ )。本研究 4 类水体 PAEs 也主要以 DIBP、DBP 和 DEHP 为主, 且均处于较低水平 ( $0.041 \sim 0.843 \mu\text{g/L}$ )。

PAEs 检测方法目前有固相萃取-高效液相色谱法, MDL  $0.18 \sim 1.86 \mu\text{g/L}$ <sup>[20]</sup>, 固相萃取-超高效液质联用法, LOQ  $0.002 \mu\text{g/L} \sim 0.632 \mu\text{g/L}$ <sup>[21]</sup>, 磁性多壁碳纳米管 (MWCNTs) 固相萃取-GC-MS 法, MDL  $0.04 \sim 0.47 \mu\text{g/L}$ <sup>[22-23]</sup>, 固相萃取-GC-MS/MS 法, MDL  $0.007 \sim 0.012 \mu\text{g/L}$ <sup>[7]</sup>。上述方法均为手动固相萃取, 上样量大、操作不便、重现性差, 而自动固相萃取法仅见 C18 膜的全自动固相萃取-GC-MS 法<sup>[24]</sup>, MDL  $0.1 \sim 0.9 \mu\text{g/L}$ 。本研究使用稳定性同位素内标-全自动固相萃取-GCMS 法测定水中 16 种 PAEs, MDL 为  $0.005 \sim 0.017 \mu\text{g/L}$ , 其准确度、精密度和自动化程度高, 适用于水中 PAEs 的检测。

### 参考文献

[1] 李欣洋, 王晔. 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯中毒机制研究进展[J]. 医学综述, 2015, 21(9): 1581-1584.  
 [2] 刘殊, 戴红. 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯致雄性生殖毒性及其机制的研究进展[J]. 中外医疗, 2015, 34(24): 193-195.  
 [3] 刘瑾, 蔡军, 张晓霓, 等. 邻苯二甲酸二乙基己酯对未成年小鼠卵巢发育影响[J]. 中国公共卫生, 2013, 29(7): 1010-1011.  
 [4] 王正, 何继瑞, 罗天雯. 邻苯二甲酸二丁酯 (DBP) 与 2 型糖尿病的研究进展[J]. 中外医疗, 2015, 34(17): 194-195.

[5] 孙霞, 林怡, 董四君. 邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯暴露与糖代谢紊乱相关性的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2014, 9(3): 413-419.  
 [6] 刘铭雪, 丁爱中, 张波涛, 等. 水中邻苯二甲酸酯的分析检测[J]. 工业水处理, 2015, 35(10): 12-16.  
 [7] 邱睿磊, 冯超, 汪国权. 气相色谱-质谱联用法测定瓶装水中邻苯二甲酸酯的含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(3): 689-698.  
 [8] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.8-2006《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.  
 [9] United States Environmental Protection Agency. OPEN-FILE REPORT 99-193 NEW reporting procedures based on long-term method detection levels and some considerations for interpretations of water-quality data provided by the U. S. geological survey national water quality laboratory[R]. 1999.  
 [10] 宋琳琳, 黄清辉, 仇雁翎, 等. 饮用水中邻苯二甲酸酯类物质的分析方法及赋存特征研究进展[J]. 清洗世界, 2016, 2: 27-34.  
 [11] Selvaraj KK, Sundaramoorthy G, Ravichandran PK, et al. Phthalate esters in water and sediments of the Kaveri River, India: environmental levels and ecotoxicological evaluations[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2015, 37(1): 83-96.  
 [12] Adeogun AO, Ibor OR, Omiwole RA, et al. Occurrence, species, and organ differences in bioaccumulation patterns of phthalate esters in municipal domestic water supply lakes in Ibadan, Nigeria[J]. J Toxicol Environ Health A, 2015, 78(12): 761-777.  
 [13] Amiridou D, Voutsas D. Alkylphenols and phthalates in bottled waters[J]. J Hazard Mater, 2011, 185(1): 281-286.  
 [14] Otero P, Saha SK, Moane S, et al. Improved method for rapid detection of phthalates in bottled water by gas chromatography-mass spectrometry[J]. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2015, 997: 229-235.  
 [15] Santana J, Giraudi C, Marengo E, et al. Preliminary toxicological assessment of phthalate esters from drinking water consumed in Portugal[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2014, 21(2): 1380-1390.  
 [16] 周自严, 黄仁德, 钟巍, 等. 广州市饮用水中双酚 A 及邻苯二甲酸酯的调查[J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(1): 43-45.  
 [17] 单晓梅, 黄发源, 张兵, 等. 合肥市水源水与出厂水中增塑剂污染特征及其水环境健康风险评估[J]. 环境与职业医学, 2013, 30(10): 741-747.  
 [18] 蒋丽佳, 许秋瑾, 梁存珍, 等. 江苏某县地下水邻苯二甲酸酯类的检测与风险评估[J]. 中国环境监测, 2013, 29(4): 5-10.  
 [19] 王桂萍, 曹春艳, 梁存珍. 固相萃取与 GC-MS 联用测定地下水中的邻苯二甲酸酯[J]. 光谱实验室, 2013, 30(5): 2267-2270.  
 [20] 何金兴, 张伟, 崔一笑, 等. 新型固相萃取-高效液相色谱检测饮用水中的邻苯二甲酸酯类物质[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(7): 2813-2821.  
 [21] 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.  
 [22] 付善良, 丁利, 朱绍华, 等. 磁性多壁碳纳米管固相萃取-气相色谱-质谱法检测水样中的 13 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 色谱, 2011, 29(8): 737-742.  
 [23] 付善良, 丁利, 戴华, 等. 磁固相萃取/气相色谱-质谱法分析水样中的 16 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 分析测试学报, 2011, 30(8): 847-852.  
 [24] 马鲲鹏, 李琰, 王冬究, 等. 水中邻苯二甲酸酯类化合物的固相膜萃取-气相色谱测定法[J]. 职业与健康, 2015, 31(13): 1771-1773.

收稿日期: 2016-09-07

(吴少慧编校)