DOI:10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2022. 12. 004

LLE/GC-MS/MS法同时检测饮用水中4种塑化剂

郭风巧， 桂 萍， 邬晶晶， 魏锦程， 徐至澄， 李萌萌
（中国城市规划设计研究院，北京 100044）

摘 要： 建立了同时测定饮用水中4种塑化剂的液液萃取/气相色谱-串联质谱(LLE/GC-MS/MS)检测方法。采用2 mL的正己烷萃取水样后直接上机检测，可避免环境中的塑化剂引入检测过程，克服了检测背景的影响，操作简单、环保。实验室间比对结果表明，对4种塑化剂(DEP、DBP、DOA、DEHP)的测定下限范围为0.084～0.680 μg/L，采用水源水、出厂水、管网水、纯水水样得到的加标回收率范围为63.3%~145%，测定精密度为1.1%~32%。该方法可同时检测《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中所规定的全部4种塑化剂，可提高饮用水监管工作中塑化剂检测的工作效率。

关键词： 塑化剂； 液液萃取/气相色谱-串联质谱法； 内标法
中图分类号： TU991 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－4602(2022)12－0022－06

LLE/GC-MS/MS for Simultaneous Determination of Four Plasticizers in Drinking Water

GUO Feng-qiao， GUI Ping， WU Jing-jing， WEI Jin-cheng， XU Zhi-cheng， LI Meng-meng
(*China Academy of Urban Planning & Design*, *Beijing* 100044, *China*)

Abstract: A liquid-liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry (LLE/GC-MS/MS) detection method for simultaneous determination of four plasticizers was established. The water samples were extracted with 2 mL n-hexane and detected directly on the instrument. It avoided the introduction of the plasticizer in environment into the detection process, overcame the influence of detection background on the detection results, and had the advantages of simple operation and environmental protection. The results of the interlaboratory comparison showed that MQL of the four plasticizers(DEP、DBP、DOA、DEHP) was in the range of 0.084-0.680 μg/L, the recoveries of source water, product water, pipe water and pure water were in the range of 63.3%-145%, and the precision was in the range of 1.1%-32%. The method can simultaneously detect all the four plasticizers specified in *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749-2022), which improves the plasticizer detection efficiency in drinking water supervision.

Key words: plasticizer; LLE/GC-MS/MS; internal standard method

塑化剂种类多达百余种[1]，包括邻苯二甲酸酯、脂肪族二元酸酯、脂肪酸酯、苯多酸酯、多元醇酯、环氧烃类、烷基磺酸酯等。邻苯二甲酸酯类(PAEs)为邻苯二甲酸形成的约30种酯类的统称，占全球塑

基金项目：国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07402001)
通信作者：桂萍 E-mail：guiping@caupd.com

化剂产量的80%[2]，PAEs已经被WHO公布为环境荷尔蒙，会干扰人体的内分泌系统[3]，其中邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP)被纳入我国《优先控制化学品名录(第二批)》，同时被联合国归入《全球化学品统一分类和标签制度》1B类物质，明确了其致癌、致突变或生殖毒性[4]。

PAEs易从塑料中释放[5]，在瓶装水、果汁饮料、白酒等食品中均有检出，如2011年台湾食品添加剂导致超过500项饮料产品受到塑化剂污染、2012年酒鬼酒塑化剂超标等事件引起公众的高度关注。脂肪族二元酸酯类是耐寒增塑剂，PAEs和脂肪族二元酸酯类因广泛用于工业或民用，供水系统水源在输送迁移过程中可能受到塑化剂的污染从而给饮用水安全带来风险。

我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)的扩展指标中规定了邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP)的限值，为0.008 mg/L，参考指标中规定了己二酸二(2-乙基己基)酯(DOA)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的限值，分别为0.4、0.3和0.003 mg/L。世界卫生组织(WHO)、美国环保署(USEPA)、欧盟(EU)规定了DEHP的限值，分别为0.008、0.006和0.001 3 mg/L；USEPA规定DOA限值为0.4 mg/L。

目前，检测塑化剂的最主要方法是色谱及其联用技术，前处理主要采用固相萃取(SPE)[6-7]、液液萃取(LLE)[8-10]、分散液液微萃取[11]等方法。《生活饮用水标准检验方法》(GB/T 5750—2006)及其修订版均采用固相萃取气相色谱质谱法，方法仅针对DEHP进行检测。童宝锋等[12]研究发现采用固相萃取前处理方法时，固相萃取柱、无水硫酸钠、玻璃毛、有机试剂中存在塑化剂污染。USEPA的方法3535A为消除塑化剂污染，要求在完全玻璃的系统中蒸馏纯化溶剂，操作较为繁琐。

本研究开发了一种液液萃取/气相色谱-串联质谱法同时测定水中4种塑化剂的方法，液液萃取过程中采用极少量的农残级萃取剂，不经浓缩直接检测，检测过程对塑料制品接触时间少，操作方便、环保且准确率高。

采用该方法在2家供水行业实验室进行了实验室间比对，结果表明方法的平行性和稳定性均能满足行业水质检测要求。

1　实验方法

1.1　设备与材料

气相色谱-串联三重四极杆质谱仪(7890A-7000B GCQQQ，美国Agilent公司)，CTC三合一自动进样器(美国Agilent公司)；漩涡振荡器(MS3，德国IKA公司)；HP-5ms色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm，美国Agilent公司)。

甲醇和正己烷(农残级和色谱纯，美国Fisher Scientific公司)；氯化钠和无水硫酸钠(优级纯，450 ℃下烘烤4 h，国药)；Milli-Q纯水(电阻率18.2 MΩ·cm @25 ℃，密理博公司)；氦气和氮气(纯度均大于99.999%，氦谱公司)；实验所用容量瓶需经过农残级甲醇或正己烷进行1~2次润洗。

4种塑化剂标准物质：DBP、DEP、DOA、DEHP(100 μg/mL，溶于甲醇或正己烷中，美国AccuStandard公司)；3种同位素内标物质：DBP-D_4、DEP-D_4、DEHP-D_4(纯度≥98%，德国Dr. Ehrenstorfer公司)。

1.2　检测条件

1.2.1　质谱条件

离子源采用EI源(70 eV)，温度为280 ℃，四极杆温度为200 ℃，溶剂延迟时间3 min，多反应监测(MRM)模式下4种塑化剂的质谱参数见表1。

表1　MRM模式下4种塑化剂的质谱参数及保留时间

Tab.1　Mass spectrum parameters and retention time of four plasticizers in MRM mode

目标物	英文缩写	对应内标	保留时间/min	母离子(*m/z*)	子离子(*m/z*)	碰撞能/eV
邻苯二甲酸二乙酯	DEP	DEP-D_4	7.02	149	65 93	25 20
邻苯二甲酸二乙酯-D_4	DEP-D_4		7.03	153	97.1 69.1	20 25
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	DBP-D_4	9.34	149	65 93	25 15
邻苯二甲酸二丁酯-D_4	DBP-D_4		10.54	153	97.1 69.1	20 25
己二酸二(2-乙基己基)酯	DOA	DEHP-D_4	11.93	129	111.1 101	5 5
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	DEHP	DEHP-D_4	12.73	167 149 149	149 93 65	5 15 25
邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯-D_4	DEHP-D_4		12.72	153	97.1 69.1	20 30

1.2.2　色谱条件

进样口温度280 ℃，采用脉冲不分流进样，柱流速1 mL/min，升温程序：初始温度为70 ℃，保持1 min，以30 ℃/min升温至213 ℃，保持3 min，以3 ℃/min升至217 ℃，再以30 ℃/min升温至300 ℃，保持2 min。传输线温度为280 ℃。

2　方法开发结果与讨论

2.1　实验条件确定

2.1.1　前处理方法选择

采用液液萃取和固相萃取两种前处理方法对DEHP浓度为1.00 μg/L的自来水加标样品和自来水水样进行检测，自来水中DEHP的检测结果分别为0.53和0.18 μg/L，1.00 μg/L的自来水加标样品的检测结果分别为1.27和1.15 μg/L，结果表明，液液萃取方法的回收率明显高于固相萃取前处理方法，前者为97.0%，后者为74%，因此采用液液萃取前处理方法。

2.1.2　萃取剂选择

分别将农残级正己烷和色谱纯正己烷注入仪器，检测到色谱纯正己烷中含有DEP、DBP和DEHP三种塑化剂，信噪比（*S/N*）分别为116∶1、248∶1和18∶1，定量限对应样品的*S/N*一般为10∶1，DOA未检出，色谱纯正己烷中含有的塑化剂背景值过高，影响定量检测；农残级正己烷中含有极少量DBP，信噪比为8，其他3种物质均未检出。

因此，实验最终确定采用农残级正己烷为萃取剂。

2.1.3　静置时间优化

以农残级正己烷作萃取剂，取浓度为0.320 μg/L待测样品于50 mL容量瓶中，加入内标使用溶液后，摇匀，再加入2 mL正己烷，将漩涡混合器转速调至2 000~2 500 r/min，边旋转容量瓶边振荡1 min，使萃取剂与水样充分混匀，分别静置2、4、6、8、10 min，取出一定量上层溶液检测。上层溶液可加入适量无水硫酸钠去除水分，萃取过程中出现乳化现象时，在样品中添加一定量的固体氯化钠，重新振摇静置后取出上层溶液检测。

此时正己烷中DEHP的理想浓度为8.00 μg/L，检测后得到不同静置时间下样品中DEHP的浓度依次为8.32、7.94、7.78、7.90、7.47 μg/L，因此，选择静置时间为2 min。

2.1.4　实验空白确定

取实验室纯水机中的纯水于50 mL容量瓶中，加入2 mL正己烷进行萃取，取部分1次萃取液进行检测，剩余的下层溶液再次加入2 mL正己烷，按相同步骤进行处理，得到2次萃取液。结果显示：1次萃取液存在DEHP和DBP背景干扰，2次萃取液无待检测目标物。实验采用经正己烷2次萃取后的纯水作为空白。

优化实验条件下采用MRM模式得到的4种塑化剂的TIC图见图1。

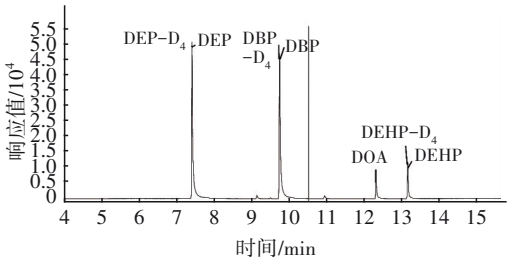

图1　MRM模式下4种塑化剂和内标物的TIC图

Fig.1　TIC diagram of 4 plasticizers and internal standards in MRM mode

2.2　方法线性范围、检出限和定量限

分别配制浓度为10.0、20.0、50.0、100、200 μg/L的标准样品，其中内标物浓度均为25.0 μg/L，绘制标准曲线。选择一定浓度的纯水加标样品，处理后上机检测的信噪比*S/N*应为10∶1左右，进行7次平行测定，根据结果计算标准偏差（SD），其方法检出限（MDL）为3.143×SD，定量限（MQL）为4倍的MDL，即测定下限。

实验结果见表2。

表2　方法的标准曲线、检出限和定量限

Tab.2　Standard curves, MDL and MQL of the method

目标物	标准曲线		检出限/（μg·L^{-1}）	定量限/（μg·L^{-1}）
	线性方程	*R*		
DEP	y=0.932 2x+0.083 4	0.999 9	0.21	0.84
DBP	y=0.192 5x+0.009 7	0.998 6	0.18	0.74
DOA	y=0.395 6x+0.036 0	0.997 4	0.38	1.50
DEHP	y=0.604 9x+0.034 8	0.999 8	0.23	0.92

由表2中的数据可见，4种塑化剂标准曲线的相关系数均大于0.997，检出限在0.18~0.38 μg/L之间，测定下限范围为0.74~1.50 μg/L，均满足检测要求。

2.3　方法精密度与加标回收率

在出厂水和进厂原水水样中添加4种塑化剂浓度均分别为10.0、80.0、160 μg/L的标准溶液，每个浓度平行配制6份，添加内标物的浓度均为25 μg/L。样品经液液萃取前处理后上机检测，测定结果见表3。

表3　实际样品的测定精密度和加标回收率（n=6）

Tab.3　Precision and recovery rate of actual water samples（n=6）

目标物	加标浓度/(μg·L⁻¹)	出厂水			进厂原水		
		平均值/(μg·L⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差/%	平均值/(μg·L⁻¹)	回收率/%	相对标准偏差/%
DEP	10.0						
	80.0	60.8	76.0	5.3	88.7	111	4.6
	160	137	85.6	3.8	162	101	1.4
DBP	10.0						
	80.0	65.6	82.0	11	70.0	87.5	5.3
	160	122	76.3	6.8	151	94.4	6.6
DOA	10.0	9.90	99.0	18	8.41	84.1	13
	80.0	88.0	110	13	71.2	89.0	18
	160	175	109	8.6	187	117	12
DEHP	10.0	8.24	82.4	16	7.34	73.4	14
	80.0	77.6	97.0	4.5	78.9	98.6	8.4
	160	176	110	4.4	174	109	5.1

由表3可见，出厂水水样测定结果的精密度范围为3.8%~18%，进厂原水水样测定结果的精密度范围为1.4%~18%。出厂水水样的加标回收率范围为76.0%~110%，原水水样的加标回收率范围为73.4%~117%，满足方法要求。

3　结果与讨论

3.1　标准曲线、工作曲线和测定下限

选择2家行业实验室开展实验室间比对，分别以实验室二次萃取纯水和正己烷为溶剂，配制工作曲线和标准曲线样品，两条曲线均不少于6个浓度点，工作曲线样品经液液萃取前处理，分别上机检测，以4种塑化剂物质浓度与内标物浓度的比值为横坐标，物质响应值与内标响应值比值为纵坐标，绘制标准曲线。

比对结果表明，4种塑化剂标准曲线相关系数均大于0.995；4种塑化剂的工作曲线线性范围为0.200~3.20 μg/L，相关系数均大于0.990。标准曲线和工作曲线线性关系良好，满足检测要求。4种塑化剂的方法检出限范围为0.021～0.170 μg/L，测定下限为0.084～0.680 μg/L（见表4）。由表4中的数据可见，本实验室及2家验证实验室所得到的测定下限之间差异较小，检出限和测定下限均满足要求。

表4　2家实验室的方法检出限和测定下限

Tab.4　MDL and MQL of 2 laboratories

μg·L⁻¹

目标物	实验室1		实验室2	
	MDL	MQL	MDL	MQL
DEP	0.036	0.14	0.022	0.088
DBP	0.160	0.64	0.130	0.520
DOA	0.070	0.28	0.021	0.084
DEHP	0.160	0.64	0.170	0.680

3.2　方法精密度

采用2次萃取纯水、水源水、出厂水、管网水配制5.00、10.0、15.0、20.0、40.0、60.0 μg/L等不同浓度样品，平行测定6次，采用标准曲线计算其浓度及相对标准偏差，结果如表5所示。由表5可见，DEP、DBP、DOA、DEHP的相对标准偏差分别为1.4%~10%、1.6%~27%、1.1%~32%、2.3%~20%，DEP和DEHP的精密度范围为1.4%~20%，满足方法的精密度要求。

表5　2家实验室验证方法的相对标准偏差（n=6）

Tab.5　RSD for the validated method of 2 laboratories（n=6）　%

目标物	实验室1				实验室2			
	出厂水	纯水	管网水	原水	出厂水	纯水	管网水	原水
DEP	2.6~10	1.8~5.7	3.3~10	2.8~7.3	2.3~5.0	2.7~9.5	1.4~7.7	2.4~7.4
DBP	2.5~18	3.3~12	4.0~27	3.4~16	3.0~14	2.9~14	2.3~18	1.6~18
DOA	8.8~18	6.0~12	4.9~32	3.9~17	3.8~9.0	3.2~16	3.6~7.3	1.1~12
DEHP	3.1~13	5.1~20	4.0~12	2.7~12	2.4~12	2.3~18	2.5~11	3.2~9.1

3.3　加标回收率

采用2次萃取纯水、水源水、出厂水和管网水配制5.00、10.0、15.0、20.0、40.0、60.0 μg/L等浓度的样品，平行测定6次，计算其回收率以评价方法的准确度，结果见表6。可见，DEP、DBP、DOA、DEHP的加标回收率范围分别为77.2%~117%、82.8%~145%、78.8~123%、63.3%~143%。

表6　2家实验室验证方法的加标回收率(n=6)

Tab.6　Recovery rate for the validated method of 2 laboratories(n=6)　%

目标物	实验室1				实验室2			
	出厂水	纯水	管网水	原水	出厂水	纯水	管网水	原水
DEP	84.9~102	104~117	95.9~101	77.2~104	96.0~108	80.0~101	99.0~108	97.0~114
DBP	91.9~145	83.4~121	102~139	82.8~137	85.0~103	83.0~107	89.0~119	100~115
DOA	96.5~113	99~123	90.3~98.1	78.8~98.5	106~117	87.0~106	99.0~116	89.0~119
DEHP	106~115	112~143	108~116	63.3~115	87.0~108	70.0~94.0	94.0~118	96.0~110

4　实际样品测定

从不同地点采集水源水样品4份、出厂水样品8份进行检测，每个样品均平行测定两次，取平均值，测定结果如表7所示。

表7　实际水样的检测结果

Tab.7　Test results for actual water samples

μg·L^{-1}

项　目		DEP	DBP	DOA	DEHP
《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)限值		3	400	300	8
水源水	样品1	0.278	<0.64	<0.28	1.97
	样品2	0.228	0.746	<0.28	1.52
	样品3	0.169	<0.64	<0.28	1.64
	样品4	0.156	<0.64	<0.28	1.26
出厂水	样品1	0.419	0.822	<0.28	1.86
	样品2	0.177	<0.64	<0.28	1.43
	样品3	<0.14	<0.64	<0.28	1.33
	样品4	<0.14	<0.64	<0.28	<0.68
	样品5	<0.14	<0.64	<0.28	<0.68
	样品6	<0.14	1.06	<0.28	<0.68
	样品7	<0.14	<0.64	<0.28	<0.68
	样品8	<0.14	0.70	<0.28	<0.68

可见，DEHP的检出率最高，为58.3%，DOA均未检出；DEP、DBP的检出率分别为50%和33.3%。检测结果均未超过《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)的限值，其中DEHP和DEP的最高检出浓度分别为1.97和0.419 μg/L，均在方法的线性范围内。

5　结论

采用LLE/GC-MS/MS法同时检测饮用水中的4种塑化剂，得到的标准曲线线性良好，测定下限均低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)规定的限值，测定结果的精密度和回收率均能满足检测要求，该方法操作简便、环保，可同时检测《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)所规定的全部4种塑化剂，提高了饮用水监管工作中塑化剂检测的工作效率。

参考文献：

[1] 于韶梅. 塑料瓶装食醋中塑化剂的检测及其毒性分析[J]. 中国调味品，2019，44(7)：171-175.
YU Shaomei. Detection and toxicity analysis of plasticizer in plastic bottled vinegar [J]. China Condiment，2019，44(7)：171-175(in Chinese).

[2] GIMENO P，THOMAS S，BOUSQUET C，*et al*. Identification and quantification of 14 phthalates and 5 non-phthalate plasticizers in PVC medical devices by GC-MS[J]. Journal of Chromatography B，2014，949/950：99-108.

[3] 向双全，张志刚. 白酒中两种常见塑化剂快速定量方法的研究[J]. 酿酒，2015，42(2)：102-106.
XIANG Shuangquan，ZHANG Zhigang. Research on the rapid quantitative method for two common plasticizers in liquor[J]. Liquor Making，2015，42(2)：102-106 (in Chinese).

[4] 王笑妍，薛燕波，者东梅，等. 邻苯二甲酸酯类增塑剂概况及法规标准现状[J]. 中国塑料，2019，33(6)：95-105.
WANG Xiaoyan，XUE Yanbo，ZHE Dongmei，*et al*. Overview of phthalate plasticizers，current regulations and standards [J]. China Plastics，2019，33(6)：95-105 (in Chinese).

[5] YANG J L，LI Y X，WANG Y，*et al*. Recent advances in analysis of phthalate esters in foods[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry，2015，72：10-26.

[6] 林麒，王鹏，林守二，等. 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[J]. 中国公共卫生，2018，34(4)：603-608.
LIN Qi，WANG Peng，LIN Shou'er，*et al*. Determination of 16 phthalate esters in water by automatic solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometer coupled with stable isotope internal standard[J]. Chinese Journal of Public Health，2018，34(4)：603-608 (in Chinese).

[7] 侯宝芹，张秋勉，任柏来. 气相色谱-质谱法测定饮用水中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 供水技术，2017，

11(5): 58-60.
HOU Baoqin, ZHANG Qiumian, REN Bailai. Determination of phthalate compounds in water by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Water Technology, 2017, 11(5): 58-60 (in Chinese).

[8] 管健, 马骏. 嘉兴市18家集中式供水水厂23种邻苯二甲酸酯调查[J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(10): 889-891.
GUAN Jian, MA Jun. Investigation of 23 phthalic acid esters in 18 centralized waterworks in Jiaxing [J]. Journal of Environment and Health, 2017, 34(10): 889-891 (in Chinese).

[9] 赵福全, 田景芝. 气相色谱/质谱联用测定嫩江水中己二酸二(2-乙基己基)酯[J]. 齐齐哈尔大学学报(自然科学版), 2007(2): 19-21.
ZHAO Fuquan, TIAN Jingzhi. Determination of di(2-ethyl hexyl) adipate in Nenjiang River water by gas chromatography/mass spectrometry [J]. Journal of Qiqihar University(Natural Science Edition), 2007(2): 19-21 (in Chinese).

[10] 牛明芬, 王争妍, 马建, 等. 大伙房水库3种邻苯二甲酸酯分布特征与风险评价[J]. 生态学杂志, 2020, 39(8): 2759-2767.
NIU Mingfen, WANG Zhengyan, MA Jian, *et al*. Distribution characteristics and risk assessment of three PAEs in Dahuofang Reservoir [J]. Chinese Journal of Ecology, 2020, 39(8): 2759-2767(in Chinese).

[11] 张琪,马瑶佳,艾连峰,等. 基于轻质萃取剂的涡旋辅助分散液液微萃取-气相色谱法测定瓶装水中塑化剂[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2018, 38(1): 33-40.
ZHANG Qi, MA Yaojia, AI Lianfeng, *et al*. Determination of plasticizer in bottled water by low density solvent based vortex assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography [J]. Journal of Hebei University (Natural Science Edition), 2018, 38(1): 33-40 (in Chinese).

[12] 童宝锋, 刘玲花, 刘晓茹, 等. 气相色谱-质谱联用法测定水源水中酞酸酯和己二酸酯[J]. 安全与环境学报, 2006,6(2): 25-28.
TONG Baofeng, LIU Linghua, LIU Xiaoru, *et al*. Determination of phthalate and adipate esters in the source water by solid-phase extraction and gas chromatography-mass detector[J]. Journal of Safety and Environment, 2006,6(2): 25-28(in Chinese).

作者简介:郭风巧(1987-),女,河南辉县人,硕士,助理研究员,研究方向为水质安全保障。
E-mail:guofq2011@163.com
收稿日期:2022-04-29
修回日期:2022-05-09
(编辑:孔红春)

环境就是民生,青山就是美丽,蓝天也是幸福