

SPE – UPLC – MS/MS 测定环境水体中呋喃丹、 莠去津、甲萘威及 6 种邻苯二甲酸酯类

湛社霞^{1,2*}, 匡耀求¹, 李秀英³, 郭新东³

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 广州质量监督检测研究院, 广东 广州 510110)

摘要: 建立了超高效液相色谱 – 串联质谱(UPLC – MS/MS) 同时测定环境水体中呋喃丹、莠去津、甲萘威和 6 种邻苯二甲酸酯的分析方法。采用 Pak C₁₈ 固相萃取小柱对样品进行富集和净化, 甲醇 – 水为流动相梯度洗脱, 以 BEH C₁₈ 柱分离, 在串联质谱的多反应监测模式(MRM) 下检测, 外标法定量。结果表明, 在优化实验条件下, 9 种目标化合物在 0.5 ~ 20.0 μg/L 范围内线性关系良好, 相关系数均大于 0.998, 方法检出限(LOD) 和方法定量下限(LOQ) 分别为 0.05 ~ 0.12 μg/L 和 0.2 ~ 0.3 μg/L, 回收率为 86.0% ~ 96.5%, 相对标准偏差(RSD) 小于 5%。方法快速准确、回收率高, 适用于环境水体中呋喃丹、莠去津、甲萘威及 6 种邻苯二甲酸酯的测定。

关键词: 呋喃丹; 莠去津; 甲萘威; 邻苯二甲酸酯; 超高效液相色谱 – 串联质谱法; 环境水体

中图分类号: O657.63; F767.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 – 4957(2015)08 – 0874 – 06

Determination of Carbofuran, Atrazine, Carbaryl and 6 Kinds of Phthalate Esters(PAEs) in Environmental Water by SPE – UPLC – MS/MS

ZHAN She-xia^{1,2*}, KUANG Yao-qiu¹, LI Xiu-ying³, GUO Xin-dong³

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110, China)

Abstract: An analytical method was developed for the simultaneous determination of carbofuran, atrazine, carbaryl and 6 kinds of phthalate esters(PAEs) in environmental water by ultra performance liquid chromatography coupled with tandem quadrupole mass spectrometry(UPLC – MS /MS) . The samples were extracted and purified with Pak C₁₈ solid extraction phase(SPE) cartridge. The targeted compounds were separated on BEH C₁₈ column with methanol water solution as mobile phase, determined under multiple reactions monitoring(MRM) mode and quantified by the external standard method. Under the optimized condition, the calibration curves were linear in the range of 0.5 – 20.0 μg/L with correlation coefficients larger than 0.998. The limits of detection(LOD) and the limits of quantitation(LOQ) of the method were in the ranges of 0.05 – 0.12 μg/L and 0.2 – 0.3 μg/L, respectively. The recoveries were between 86.0% and 96.5%, with RSDs(n = 6) less than 5%. This method was sensitive, accurate and reliable, and was suitable for the determination of carbofuran, atrazine, carbaryl and 6 kinds of phthalate esters(PAEs) in environmental water.

Key words: carbofuran; atrazine; carbaryl; phthalate esters(PAEs); UPLC – MS/MS; environmental water

随着农业和工业的快速发展, 各种农药与工业生产助剂的应用越来越广泛, 然而, 这些药剂可通过土壤渗透、雨水冲刷等方式转移到环境水体中, 或通过挥发、沉降和迁移等方式污染环境水体。呋喃丹(又名克百威) 和甲萘威(又名西维因) 是高效广谱氨基甲酸酯类杀虫剂, 广泛用于各种粮食作物的

收稿日期: 2015 – 03 – 12; 修回日期: 2015 – 04 – 15

基金项目: 广东省中国科学院全面战略合作项目(2012B090400045)

* 通讯作者: 湛社霞, 博士研究生, 主任技师, 研究方向: 环境化学检测、环境可持续发展研究, Tel: 13642333015, E – mail: ymzxx@hotmail.com

害虫防治,对水生生物具有极高毒性,易对环境产生长期不良影响;莠去津(又名阿特拉津)是世界上产量最大的除草剂,虽属于低毒物质,但在环境水体中残留期长,难降解,易通过累积产生毒害;邻苯二甲酸酯(又名增塑剂)是广泛用于塑料、涂料和化妆品等行业的功能性助剂,属于环境内源干扰物^[1],具有蓄积作用和生殖毒性,可损害人体神经系统,导致肝和肾功能紊乱等。目前,世界各国的湖泊、江河和井水都普遍检出呋喃丹、甲萘威、莠去津和邻苯二甲酸酯,多个国家将这些物质列为环境优先监测污染物,我国也将邻苯二甲酸酯列入重点控制的有毒污染物名单。国标 GB3838-2002《地表水环境质量标准》^[2]明确规定了甲萘威等物质的标准限值,其中甲萘威 <0.05 mg/L、呋喃丹 <0.005 mg/L、莠去津 <0.003 mg/L、邻苯二甲酸二丁酯(DBP) <0.003 mg/L、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP) <0.008 mg/L。

环境水体中呋喃丹、甲萘威、莠去津的测定方法主要有气相色谱法(GC)^[3-4]、气相色谱-质谱法(GC-MS)^[5-6]、高效液相色谱法(HPLC)^[7-8]、液相色谱-质谱法(HPLC-MS)^[9-10];邻苯二甲酸酯类的分析在国际上一般采用气相色谱法(GC)^[11-12]和液相色谱法(HPLC)^[13-16]。美国 EPA 有多个标准测定邻苯二甲酸酯类物质^[17-18],欧盟于 2005 年制定 ISO 18856-2005^[19],用于测定地表水及废水中的邻苯二甲酸酯,EPA 和 ISO 标准方法中均采用反相 C₁₈ 固相萃取柱富集水中邻苯二甲酸酯类物质。但上述方法需采用不同的前处理技术和多种色谱条件,试剂耗费大,操作重复,分析耗时。因此,研究开发准确、高效的同时测定环境水体中呋喃丹、甲萘威、莠去津和邻苯二甲酸酯的检测方法,对提高工作效率,做好环境监测工作,保护水环境,保障可持续发展具有积极意义。

鉴于固相萃取技术(SPE)具有高效、消耗试剂少、可同时富集和净化等优点,本文采用固相萃取小柱同时富集水体中呋喃丹、甲萘威、莠去津和 6 种邻苯二甲酸酯类污染物,建立了超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)法对其进行测定。该方法前处理更快速、定性定量更准确,可以同时进行水体中上述 9 种污染物的检测和确证分析。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Waters Acquity™ 超高效液相色谱仪(美国 Waters 公司); 4000 Qtrap 三重四极杆质谱仪(美国 AB SCIEX 公司); 超纯水系统(美国 Thermo 公司); 固相萃取装置(美国 Waters 公司); 氮吹仪(美国 Organomation 公司); Bond Elut C₁₈, ODS C₁₈ 固相萃取小柱(300 mg/6 mL, 美国 Varian 公司); Waters Sep-Pak C₁₈ 固相萃取小柱(800 mg/50 mL, 美国 Waters 公司)。

呋喃丹(Carbofuran)、莠去津(Atrazine)和甲萘威(Carbaryl)标准溶液(100 μg/mL, 编号: GSB 05-2300-2008, GSB 05-2301-2008, GSB 05-2315-2008, 农业部环境保护科研监测所); 邻苯二甲酸二甲酯(DMP, 99.5%)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP, 99.5%)、邻苯二甲酸二丁酯(DBP, 99.0%)、邻苯二甲酸二戊酯(DAP, 98.5%)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(DEHP, 98.5%)、邻苯二甲酸二辛酯(DnOP, 99.5%)均购自德国 Dr Ehrenstorfer GmbH; 甲醇、乙腈、二氯甲烷、丙酮、四氢呋喃(HPLC 级, Merck 公司); 超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)。

1.2 标准系列的配制

邻苯二甲酸酯类标准储备液的配制: 分别准确称取 6 种邻苯二甲酸酯 10 mg 于烧杯中,用甲醇充分溶解,并定容至 100 mL 容量瓶中,配制成 100 μg/mL 的储备液。

9 种目标化合物的混合标准中间液: 分别取 1.0 mL 呋喃丹、莠去津、甲萘威和 6 种邻苯二甲酸酯标准储备液于同一支 100 mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度,得到质量浓度为 1.0 μg/mL 的混合标准中间液。

系列混合标准工作液: 分别取混合标准中间液 0.005, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20 mL 于 10 mL 容量瓶中,用甲醇定容,制得各物质质量浓度为 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 μg/L 的系列混合标准工作液。

1.3 色谱-质谱条件

色谱条件: 色谱柱: Waters Acquity™ BEH C₁₈(50 mm × 2.1 mm, 1.7 μm); 柱温: 30 °C; 进样体

积: 5.0 μL ; 流动相: 甲醇-水, 梯度洗脱程序: 初始, 甲醇为 55%, 以 9% /min 的速率将甲醇升至 100%, 保持 4 min。流速: 0.4 mL/min。

质谱条件: 电喷雾离子源(ESI), 采用正离子模式; 电喷雾电压 5 000 V; 离子源温度 500 $^{\circ}\text{C}$; 雾化气压力 50 psi; 辅助气压力 60 psi; 气帘气压力 20 psi; 检测模式: 多反应监测(MRM) 模式; 9 种待测物的监测离子对(m/z) 及去簇电压、碰撞能等参数见表 1, 每个离子对的驻留时间均为 50 ms。

表 1 目标物的串联质谱分析条件
Table 1 Tandem MS parameters for analytes

Analyte	Retention time (min)	Parent ion (m/z)	Daughter ions (m/z)	Declustering potential(V)	Collision energy (V)
Carbofuran(呋喃丹)	2.06	222.0	122.8, 165.2*	46	37, 21
Carbaryl(甲萘威)	2.78	202.0	127.0, 145.0*	66	15, 45
Atrazine(莠去津)	3.15	216.0	140.0, 174.1*	71	39, 19
DMP(邻苯二甲酸二甲酯)	4.20	195.1	163.0, 133.0*	43	16, 35
DEP(邻苯二甲酸二乙酯)	4.96	223.1	149.0, 177.0*	41	13, 27
DBP(邻苯二甲酸二丁酯)	5.85	279.2	149.0, 205.0*	50	25, 11
DAP(邻苯二甲酸二戊酯)	6.79	247.3	149.1, 189.2*	50	25, 16
DEHP(邻苯二甲酸二(2-乙基己基) 酯)	7.78	391.3	149.1, 167.1*	65	34, 19
DnOP(邻苯二甲酸二辛酯)	8.55	391.3	149.2, 261.2*	65	25, 13

* quantitative ion

1.4 样品采集与保存

表层河水和江水样品均采自水面下约 0.5 m 处, 用棕色磨口硬质玻璃瓶采集水样, 在水样中加入 0.05 g 抗坏血酸, 采样时不得留有顶上空间和气泡。水样采集后应尽快分析, 若不能及时分析, 则于冷藏室 4 $^{\circ}\text{C}$ 避光保存, 但不能超过 24 h。

1.5 样品前处理

样品若有混浊和悬浮物, 需先过滤(将少许脱脂棉塞于漏斗处)。过滤后的样品和清洁水样采用固相萃取小柱进行富集和净化: 依次用 10 mL 甲醇和 10 mL 水对 SPE 小柱进行预活化, 再取 500 mL 水样注入 SPE 小柱, 控制流速为 20 mL/min, 富集完毕后用 15 mL 甲醇洗脱, 洗脱液经无水硫酸钠干燥, 于 45 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹浓缩至近干, 用甲醇定容至 1.0 mL, 过 0.2 μm 的针头式过滤器后, 上 UPLC-MS/MS 分析。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的选择

将呋喃丹、莠去津、甲萘威和 6 种邻苯二甲酸酯的单标工作液直接进样, 进行全扫描, 找出准确的 $[\text{M} + \text{H}]^+$ 分子离子峰, 然后对其进行轰击以获得二次碎裂产生的子离子。将分子离子和 2~3 个信号强度适宜的子离子组成监测离子对, 以 MRM 模式进行检测, 在此基础上优化了对灵敏度影响较大的去簇电压和碰撞能, 使选定的特征离子的丰度和比例达到最佳。优化后的参数见表 1。

2.2 色谱条件的选择

在分离测定呋喃丹、莠去津、甲萘威的研究中, 贺小敏等^[8]用甲醇-水体系分离呋喃丹、莠去津、甲萘威, 但呋喃丹的分离效果较差, 峰面积小, 定量易出现误差; 卢佑演等^[20]用甲醇-水体系分离 6 种邻苯二甲酸酯物质, 采用梯度洗脱, 获得较好的分离效果。本文比较了甲醇-水和乙腈-水体系对 9 种物质的分离效果, 分别以甲醇-水和乙腈-水溶剂体系为流动相进行梯度洗脱, 结果显示, 采用“1.3”所述的梯度程序, 两种流动相均可有效分离 9 种待测物, 甲醇-水体系的分离度好, 但在测定邻苯二甲酸酯类物质时, 存在基线漂移; 乙腈-水体系的分离效果优于甲醇-水, 分离度高, 基线漂移小。但综合考虑试剂毒性、环境污染、分离度等因素, 最终采用甲醇-水体系为流动相。

流速对各物质的分离效果和保留时间也有影响, 当流速太快时, 莠去津和甲萘威的分离度差; 流速太慢时, 分析时间长, 且待测组分峰容易拖尾。经试验, 采用 0.4 mL/min 流速时可获得良好的分离效果。实验比较了不同型号 C_{18} 柱(BEH C_{18} 50 mm \times 2.1 mm, HSS C_{18} 50 mm \times 2.1 mm, HSS C_{18} SB 50

mm × 2.1 mm) 的分离效果, 实验结果表明, 各色谱柱均可分离 9 种待测物, 分离效果无明显差异, 本文采用 BEH C₁₈ 色谱柱。在优化条件下, 呋喃丹、莠去津、甲萘威和 6 种邻苯二甲酸酯的 MRM 图见图 1。

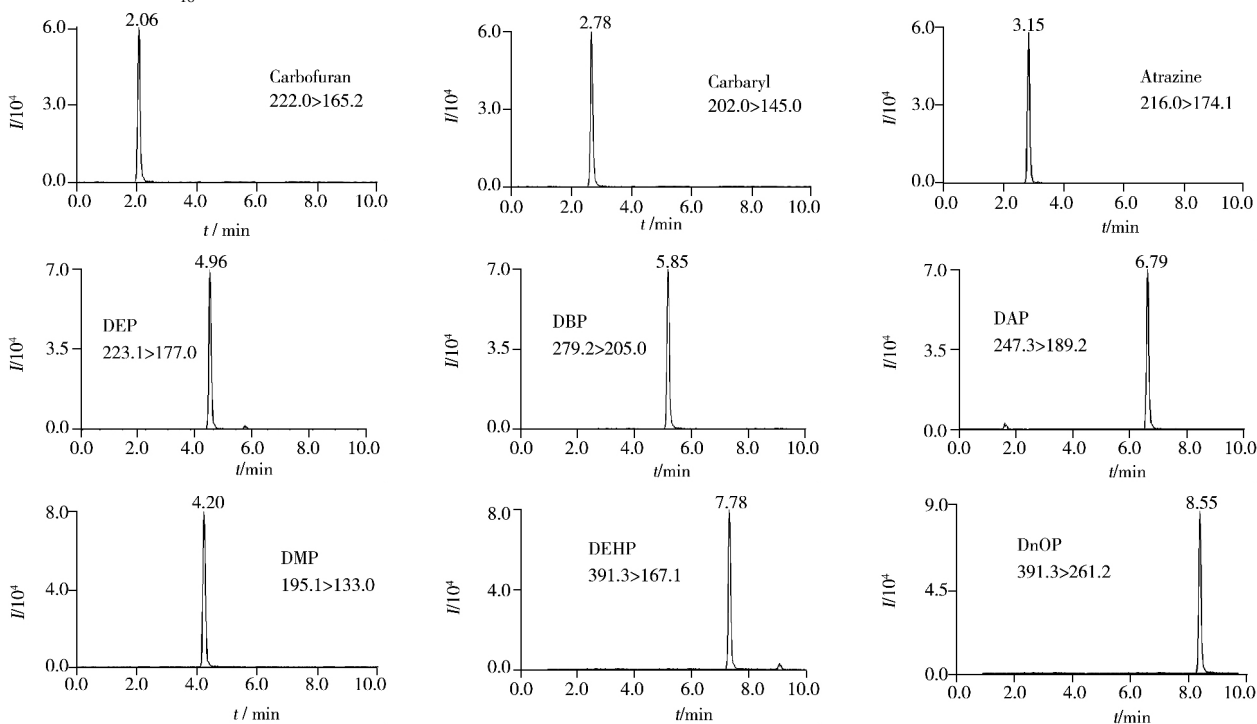


图 1 呋喃丹、莠去津、甲萘威及 6 种邻苯二甲酸酯的 MRM 图

Fig. 1 MRM chromatograms of mixed standard solution

2.3 SPE 小柱及 pH 值的影响

PAEs 属弱极性化合物, 实验采用非极性的 C₁₈ 固相萃取小柱进行萃取, 呋喃丹、莠去津、甲萘威和邻苯二甲酸酯均可获得较好的萃取效率。比较了不同类型 C₁₈ 小柱的萃取效果, 结果显示, 非极性的键合硅胶吸附柱 Waters Sep Pak C₁₈, Bond Elut C₁₈ 和 ODS C₁₈ 对 9 种待测物质的萃取效率无明显差异。因 Waters Sep Pak C₁₈ 是大容量的萃取小柱 (50 mL), 在处理大体积环境水样时速度快、提取效率高。因此, 本实验选择 Waters Sep Pak C₁₈ 固相萃取柱。

pH 值对各物质的 SPE 提取效率有较大影响, 根据文献报道, pH 2.0 ~ 4.0 时, 塑化剂的提取效率高^[11]。本实验考察了不同 pH 值对 9 种待测物质萃取效率的影响 (图 2)。结果显示, pH 4.0 ~ 7.0 时, 呋喃丹、莠去津及甲萘威的提取效率较高; pH 2.0 ~ 6.0 时, 6 种塑化剂的提取效率随着 pH 值的升高而缓慢降低, 当 pH 值大于 6.0 时, DEHP 的回收率急剧下降。综合考虑, 选择在 pH 4.0 ~ 5.0 范围内进行实验。在采样时, 加入一定量的抗坏血酸调节酸度, 同时也可除去水中余氯对被测物质的影响。

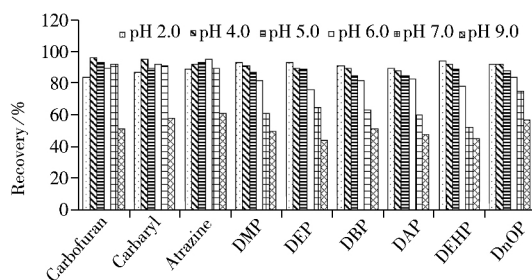


图 2 不同 pH 值下的提取回收率

Fig. 2 Recoveries of target analytes under various pH value

2.4 洗脱液的选择及干扰的消除

洗脱液与洗脱效率直接相关, 分别选用甲醇、二氯甲烷、丙酮、四氢呋喃进行洗脱, 在水样中分别加入 10 μL 1.0 μg/mL 的混合标准中间液, 通过 SPE 柱后, 用不同溶剂洗脱, 氮气吹干, 用甲醇定容至 1 mL 后上机测定, 回收率结果见图 3。由图 3 可见: 甲醇对呋喃丹、莠去津和甲萘威的洗脱效率比二氯甲烷低, 对邻苯二甲酸酯的提取效率和二氯甲烷、丙酮无明显差别; 但使用丙酮提取时, 极易溶出塑料过滤头中的 DEHP, 对被测物有极大的干扰, 使 DEHP 的回收率异常偏高; 四氢呋喃对 PAEs 的洗脱效率较低。

邻苯二甲酸酯类物质是塑料等行业的生产助剂, 广泛存在于环境中, 为了消除环境及实验过程中

引入外来邻苯二甲酸酯类物质的干扰,需采用有效措施消除干扰。在采样时,使用玻璃瓶进行采样,不能使用塑料采样瓶;实验过程中,所用实验材料尽量采用玻璃制品;实验时,采用空白水样,以监控各环节干扰物质对测定的影响。固相萃取装置采用特氟隆材料,以避免引入邻苯二甲酸酯类的干扰,但由于使用不同的洗脱液及固相萃取柱也会对实验产生干扰,因此考察了甲醇、二氯甲烷、丙酮、四氢呋喃作为洗脱液时的干扰情况。结果表明:采用甲醇和四氢呋喃为洗脱液,不会溶出固相萃取柱中的邻苯二甲酸酯类物质,不产生干扰;而采用丙酮为洗脱液时,不会产生 DMP, DEP, DBP, DAP, DnOP 的干扰,但易溶出固相萃取柱塑料滤头中的 DEHP,对实验产生干扰,造成 DEHP 的回收偏高。综合考虑样品回收率和干扰的影响,本文选择甲醇为洗脱液。

2.5 线性范围、检出限、准确度及精密度

在优化条件下,对 9 种待测物的混合标准工作液系列(0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 $\mu\text{g/L}$) 进行 UPLC-MS/MS 分析,以各目标物的定量离子峰面积(y)对相应质量浓度(x , $\mu\text{g/L}$)进行回归分析,线性方程和相关系数见表 2。结果显示,在 0.5~20.0 $\mu\text{g/L}$ 测定范围内,9 种待测物的线性关系良好,相关系数(r)均大于 0.998。根据仪器的检出限($S/N=3$)及定量下限($S/N=10$),结合样品的前处理过程,计算得方法的检出限(LOD)为 0.05~0.12 $\mu\text{g/L}$,方法的定量下限(LOQ)为 0.2~0.3 $\mu\text{g/L}$ (见表 2)。方法具有较高的灵敏度,能满足 GB 3838 的限量分析要求。

采集环境水样品,分别进行 0.5, 2.0 $\mu\text{g/L}$ 2 个浓度水平的加标实验,每个样品做 6 个平行,按照本方法进行测定,回收率和精密度见表 2。结果显示:9 种待测物质的回收率为 86.0%~96.5%,相对标准偏差(RSD, $n=6$)均小于 5%。

表 2 9 种目标物的线性方程、相关系数、检出限、定量下限、回收率与相对标准偏差($n=6$)

Table 2 Linear equations, correlation coefficients(r), LODs, LOQs, recoveries and RSDs of nine target analytes($n=6$)

Analytes	Linear equation	r	LOD ($\mu\text{g/L}$)	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	Background ($\mu\text{g/L}$)	Added ($\mu\text{g/L}$)	Found ($\mu\text{g/L}$)	Average recovery(%)	RSD (%)
Carbofuran	$y = 314.6x + 17.8$	0.999 2	0.11	0.3	0.62	0.5, 2.0	1.03, 2.45	92.0, 93.5	4.6, 3.1
Carbaryl	$y = 368.1x - 22.3$	0.999 1	0.12	0.3	ND	0.5, 2.0	0.46, 1.86	92.0, 93.0	4.7, 2.2
Atrazine	$y = 425.0x + 32.8$	0.998 9	0.10	0.3	ND	0.5, 2.0	0.45, 1.91	90.0, 95.5	3.7, 1.9
DMP	$y = 681.2x + 23.7$	0.998 7	0.05	0.2	ND	0.5, 2.0	0.46, 1.79	92.0, 89.5	4.5, 2.6
DEP	$y = 533.2x - 21.7$	0.999 1	0.10	0.3	ND	0.5, 2.0	0.43, 1.88	86.0, 94.0	3.8, 1.2
DBP	$y = 615.5x + 16.5$	0.999 4	0.05	0.2	0.89	0.5, 2.0	1.27, 2.69	91.4, 93.1	3.1, 1.6
DAP	$y = 498.4x - 36.3$	0.999 3	0.10	0.3	ND	0.5, 2.0	0.46, 1.93	92.0, 96.5	4.0, 1.5
DEHP	$y = 792.2x - 31.1$	0.999 1	0.05	0.2	1.22	0.5, 2.0	1.62, 3.08	94.2, 95.7	4.2, 3.1
DnOP	$y = 663.5x + 26.5$	0.999 0	0.05	0.2	ND	0.5, 2.0	0.47, 1.86	94.0, 93.0	4.7, 2.9

ND: no detected

2.6 样品的测定

采集珠江及广州河涌中 30 个水样,按照本方法进行测定,有 2 个水样检出呋喃丹、DEHP 和 DBP,浓度在 0.62~1.22 $\mu\text{g/L}$ 之间,其余水样均未检出 9 种目标化合物。图 4 为实际水样的 MRM 图谱。

3 结论

本文采用大体积的 Pak C_{18} SPE 小柱,以甲醇为洗脱溶剂,同时富集净化了水样中的呋喃丹、莠去津、

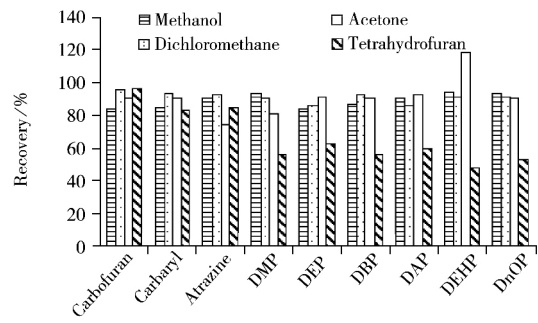


图 3 不同洗脱液的回收率

Fig. 3 Recoveries of target analytes by using various eluant in SPE

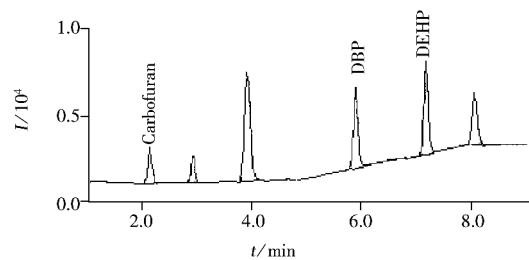


图 4 环境水样品的 MRM 图

Fig. 4 MRM chromatogram of real water sample

甲萘威和 6 种邻苯二甲酸酯; 以 UPLC-MS/MS 分离测定, 9 种目标分析物获得了良好的分离度和灵敏度, 满足痕量分析要求。实验结果表明, 该方法回收率高、操作简便、重现性好、准确度高, 可用于环境水体中的呋喃丹、莠去津、甲萘威和 6 种邻苯二甲酸酯的同时测定。

参考文献:

- [1] Swan S H, Main K M, Liu F, Stewart S L, Kruse R, Calafat A M, Mao C S, Redmon J B, Ternand C L, Sullivan S, Teague J L. *Environ. Health Perspect.*, **2005**, 113(8): 1056-1061.
- [2] GB 3838-2002. Environmental Quality Standards for Surface Water. National Standards of the People's Republic of China(地表水环境标准. 中华人民共和国国家标准).
- [3] Battu R S, Kalrar R L, Dhillon R S. *J. AOAC Int.*, **2000**, 83(3): 569-578.
- [4] Yue Y L, Hu Y F, Li X H. *Environ. Monit. China*(岳有来, 胡燕峰, 李晓红. 中国环境监测), **2005**, 21(6): 42-43.
- [5] Zhang P Q, Yang L L, Lei T X, Xu R. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*(张平奇, 杨丽莉, 雷天学, 徐荣. 环境监测管理与技术), **2009**, 21(5): 52-53.
- [6] Petropoulou S S E, Gikas E, Tsaropoulos A, Siskos P A. *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1108(1): 99-110.
- [7] GB/T 5749-2006. Standards for Drinking Water Quality. National Standards of the People's Republic of China(生活饮用水卫生标准. 中华人民共和国国家标准).
- [8] He X M, Ge H B, Li A M, Ma X F, Song G Q. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*(贺小敏, 葛洪波, 李爱民, 马先锋, 宋国强. 环境监测管理与技术), **2011**, 27(4): 46-48.
- [9] Chen W Y, Liao X L, Xu J, Dong F S, Cheng L, Liu X G, Zhang Y, Zheng Y. *J. Agro-Environ. Sci.* (陈武瑛, 廖晓兰, 徐军, 董丰收, 程莉, 刘新刚, 张盈, 郑永. 农业环境科学学报), **2010**, 29(3): 604-608.
- [10] Zhang B B, Zhao Y G, Zhang Y, Zhou C H, Zhang X Z. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (张蓓蓓, 赵永刚, 章勇, 周春宏, 张祥志. 理化检验: 化学分册), **2011**, 47(1): 33-35, 38.
- [11] Shen W, Su X Y, Li R, Zhu P Y, Xu Y J, Chen J. *Environ. Monit. China*(沈斐, 苏晓燕, 李睿, 朱培瑜, 许燕娟, 陈静. 中国环境监测), **2014**, 30(1): 150-153.
- [12] Toda H, Sako K, Yagome Y, Nakamura T. *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 519(2): 213-218.
- [13] Wang C, Gao H P, Li T, Lü Y B, Teng E J. *J. Instrum. Anal.* (王超, 高海鹏, 李婷, 吕怡兵, 滕恩江. 分析测试学报), **2012**, 31(12): 1567-1571.
- [14] Hayasaka Y. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1372(12): 120-127.
- [15] Li J, Su Q, Li K Y, Sun C F, Zhang W B. *Food Chem.*, **2013**, 141(4): 3714-3720.
- [16] Wang Q, Ma W W, Zhu Q, Xue L K, Du X Z. *J. Instrum. Anal.* (王青, 马维炜, 朱琦, 薛林科, 杜新贞. 分析测试学报), **2013**, 32(5): 598-603.
- [17] Phthalate Esters by Gas Chromatography with Electron Capture Detection(GC-ECD), EPA Method 8061A, **1996**.
- [18] Semi-volatile Organic Compounds by Chromatography /Mass Spectrometry, EPA Method 8270C, **1996**.
- [19] Determination of Selected Phthalates Using Gas Chromatography /Mass Spectrometry, BS EN ISO 18856: **2005**, 17 October.
- [20] Lu Y Y, Zhan S X, Sun S H, Liu G, Zhang H, Zang L N. *Chin. J. Health Lab. Technol.* (卢佑滨, 湛社霞, 孙世宏, 刘钢, 张宏, 臧李纳. 中国卫生检验杂志), **2013**, 23(11): 2410-2412.