

贾林贤,姜 蕾,林 勇,等. 水中壬基酚残留检测方法的研究及其应用[J]. 江苏农业科学,2017,45(9):147-151.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.09.041

水中壬基酚残留检测方法的研究及其应用

贾林贤^{1,2},姜 蕾^{2,3},林 勇^{2,3},刘 迎²,潘 波²

(1. 海南大学环境与植物保护学院,海南海口 570228;

2. 中国热带农业科学院环境与植物保护研究所,海南海口 571101; 3. 农业部儋州农业环境科学观测实验站,海南儋州 571737)

摘要:建立了固相萃取-高效液相色谱和浊点萃取-高效液相色谱 2 种方法检测水溶液中壬基酚,分析了 2 种方法对水溶液中壬基酚回收率的影响。固相萃取以 C_{18} 小柱作为固相萃取小柱,5 mL 甲醇作为洗脱液进行固相萃取,后经 HPLC 检测,回收率可以达到 80.28%~82.38%,相对标准偏差为 0.40%~4.57%,检出限为 0.9 $\mu\text{g/L}$ 。浊点萃取以非离子表面活性剂聚乙二醇-6000(PEG-6000)作为萃取剂,在 33 g/L 的 PEG-6000,溶液 pH 值为 2.0,160 g/L Na_2SO_4 ,45 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 15 min 条件下进行浊点萃取,用 HPLC 检测。壬基酚的质量浓度在 0.02~2.0 mg/L 时,其质量浓度与 HPLC 检测峰面积呈现良好的线性关系,相关系数为 0.999 4,检出限为 0.4 $\mu\text{g/L}$;壬基酚的萃取率为 84.97%~101.64%,相对标准偏差为 0.03%~4.40%,符合有机污染物检出方法要求。通过斑马鱼急性毒性试验,检测水中壬基酚含量,证明浊点萃取-高效液相色谱法用于检测水中壬基酚残留的方法可行。对比固相萃取,浊点萃取更具发展前景。

关键词:壬基酚;浊点萃取;固相萃取;高效液相色谱法;水

中图分类号:S481⁺.8;TQ450.2⁺64 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2017)09-0147-04

壬基酚(nonylphenol,简称 NP)是一种用于合成非离子表面活性剂-壬基酚聚氧乙烯醚(NPEOs)的主要原料,也是其降解产物,广泛存在于环境介质(水体、土壤、沉积物及大气)中^[1-2];NPEOs 作为一种农药助剂,还广泛应用于各种农药制剂中。2001 年联合国环境规划署已经将 NP 确定为 27 种优先控制的持久性有毒污染物之一,欧盟于 2013 年 7 月通过了《关于统一各成员国有限制销售和使用某些危害物质及制品的法律法规和管理条例》(2003/53/EC),该法规禁止在欧洲地区销售和使用含量超过 0.1% 的 NPEOs 或者 NP 的产品及其配方产品^[3]。我国也在初步探讨禁止在农药制剂中添加或少添加 NPEOs^[4]。与 NPEOs 相比,壬基酚较难继续降解,毒性、亲脂性强,易富集,且有促癌作用和内分泌干扰效应^[5-8]。壬基酚在水中的溶解度较低,在分析检测时往往需要进行前处理将其富集。主要的前处理技术有液-液萃取、固相萃取、微波溶出、加速溶剂萃取及超临界流体萃取等方法^[9],检测方法主要为液相色谱、气相色谱或者气-质联用。

固相萃取(solid phase extraction,SPE)是指使用固体吸附剂将待测组分选择性吸附或选择性洗脱达到富集、分离、净化的一种前处理技术。吸附剂种类、用量、保留体积、流速、洗脱溶剂均是影响固相萃取效率的主要因素。除了传统的固相萃取技术以外还出现了全自动固相萃取、固相微萃取、磁力搅拌棒吸附萃取、基质分散固相萃取和分子印迹固相萃取等固相

萃取技术^[10]。固相萃取技术在环境样品分析检测中应用广泛,特别是针对水样的预处理。固相萃取技术与色谱和质谱等检测手段的联用是有机污染物残留检测分析的一种重要手段。

浊点萃取法(cloud point extraction,CPE)是一种环境友好型液-液萃取技术,利用表面活性剂作为萃取剂,避免使用挥发性有机溶剂,成本较低且对环境几乎无危害,可以达到令人满意的回收提取率和富集效率^[11-13]。表面活性剂的分子由非极性基团——疏水基和极性基团或离子基团——亲水基组成。水溶液中表面活性剂质量浓度的增加使得疏水基聚集成核,亲水基向外张开,从而形成胶束^[14]。表面活性剂的溶解度随着溶液温度的升高逐渐降低,升至一定温度后,整个溶液变浑浊,此时的温度被称为表面活性剂的浊点(cloud point,CP)。表面活性剂的水溶液在静置或离心后可以得到 2 个分离的透明液相:表面活性剂相(或胶束相)和水相。表面活性剂溶液分层时,疏水性物质随着疏水基进入表面活性剂相,而亲水性物质留在水相中,这种通过提升温度使溶液产生浊点现象,并将样品中对水具有不同亲合性的物质进行分离的方法被称为浊点萃取法^[14]。浊点萃取技术最早应用于金属离子的检测^[15],近年来浊点萃取技术作为一种前处理技术在有机污染物残留检测分析中应用也十分广泛^[16]。

本研究通过建立固相萃取和浊点萃取 2 种萃取方法回收水中壬基酚,利用高效液相色谱进行检测,分析 2 种萃取方法对水中壬基酚回收率的影响,并通过斑马鱼急性毒性试验验证浊点萃取-高效液相色谱法的可行性。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

壬基酚(异构体混合物)(上海子起生物科技有限公司);

收稿日期:2016-11-18

基金项目:国家自然科学基金(编号:21407177);海南省社会发展科技专项(编号:2015SF35)。

作者简介:贾林贤(1990—),男,四川绵阳人,硕士研究生,从事农药安全性评价与应用方面研究。E-mail:jialinxian0918@163.com。

通信作者:林 勇,博士,研究员,从事农药安全性评价与应用方面研究。Tel:(0898)-66969262;E-mail:linyongty@163.com。

甲醇(色谱纯)、丙酮(分析纯)、乙腈(色谱纯)、超纯水(18.2 MΩ/cm);曲拉通 X-100(Triton X-100)、曲拉通-114(Triton X-114)、聚乙二醇-6000(PEG-6000)、C₁₈小柱、石墨碳黑小柱和石墨碳黑/氨基小柱。

试验用仪器有 Water 高效液相色谱仪、菲利普尔超纯水仪、超声仪、固相萃取仪、雷磁 pH 计。

1.2 试验方法

1.2.1 色谱方法

1.2.1.1 固相萃取-高效液相色谱法 配制 0.02、0.20、2.00 mg/L 的壬基酚水溶液待用。取一固相萃取小柱,用 5 mL 甲醇和 5 mL 超纯水进行预淋洗,加压抽干,将配制好的壬基酚水溶液 5 mL 过柱,弃流,再用 5 mL 甲醇分 2 次进行洗脱,收集洗脱液,待 HPLC 检测。选择 C₁₈小柱、石墨碳黑小柱和石墨碳黑/氨基小柱 3 种小柱作为固相萃取小柱,试验浓度选择 0.02、0.20、2.00 mg/L 的丙酮、甲醇、乙腈作为洗脱液,洗脱液体积为 5 mL,按上述方法进行固相萃取,而后经 HPLC 检测。

1.2.1.2 浊点萃取-高效液相色谱法 取 20 mL 水样于 50 mL 离心管中,加入 6.4 g Na₂SO₄ 和 4.4 mL 体积分数为 30% 的 PEG-6000。用 90% H₂SO₄ 调节溶液 pH 值至 2.0;用水定容至 40 mL,振荡至 Na₂SO₄ 完全溶解;将离心管放入 45 ℃ 水浴锅中平衡 15 min,3 000 r/min,25 ℃ 离心 5 min;冰水浴 5 min,用吸管将表面活性剂相吸出,置于 10 mL 试管中,用超纯水定容至 10 mL,待 HPLC 检测。

1.2.2 色谱条件 色谱柱为 Waters-Symmetry C₁₈液相色谱柱,4.6 × 150 mm,5 μm。流动相水、甲醇、乙腈体积比为 22:70:8。流速 0.7 mL/min,进样量 20 μL,发射波长 275 nm,检测波长 308 nm,柱温 25 ℃。

1.2.3 不同处理对萃取效果影响 本试验设计了 21~42 g/L PEG-6000;0.5~12 pH 值;100、120、140、160、180、200 g/L 的 Na₂SO₄;30、40、45、50、55 ℃ 的平衡温度,来研究不同处理对水中壬基酚萃取效率的影响。

1.2.4 壬基酚对斑马鱼的急性毒性及水中壬基酚含量的检测 参照《化学农药环境安全评价试验准则(征求意见稿)》中斑马鱼急性毒性试验方法,设置 0.372 0、0.427 8、0.492 0、0.565 8、0.650 7、0.748 3、0.860 5 mg/L 等 7 个浓度。另设每天换 50% 的水但不放鱼;每天不换水且不放鱼;每天换 50% 的水放 10 尾鱼 3 个处理,测定不同壬基酚添加量下,0、1、2、3、4 d 壬基酚残留量。

2 结果与分析

2.1 洗脱液种类和萃取小柱对固相萃取-高效液相色谱法萃取效果的影响

选择 C₁₈小柱、石墨碳黑小柱和石墨碳黑/氨基小柱 3 种小柱,使用 C₁₈小柱作为固相萃取小柱,5 mL 甲醇作为洗脱液进行固相萃取,后经 HPLC 检测,回收率达到 80.28%~82.38%,相对标准偏差为 0.40%~4.57%(表 1)。

2.2 浊点萃取-高效液相色谱法

根据文献报道,Triton X-n 在紫外区域有较强的吸收,对高效液相色谱-紫外检测会形成干扰^[12,17]。Tween-80 浊点较高,在进行浊点萃取时,所需温度较高,且回收率较低^[18]。

表 1 不同小柱类型及洗脱溶剂对水中壬基酚回收率的影响

小柱类型	质量浓度 (mg/L)	洗脱溶剂	回收率 (%)
C ₁₈ 小柱	0.02	丙酮	77.47 ± 1.17
		甲醇	80.28 ± 4.57
		乙腈	81.32 ± 2.79
	0.20	丙酮	74.05 ± 2.64
		甲醇	82.38 ± 0.87
		乙腈	79.05 ± 1.68
	2.00	丙酮	75.00 ± 2.70
		甲醇	81.75 ± 0.40
		乙腈	80.33 ± 0.87
石墨碳黑小柱	0.02	丙酮	60.70 ± 1.52
		甲醇	64.86 ± 2.73
		乙腈	63.41 ± 0.66
	0.20	丙酮	54.87 ± 1.77
		甲醇	65.85 ± 1.29
		乙腈	65.16 ± 2.07
	2.00	丙酮	56.41 ± 2.28
		甲醇	64.06 ± 1.17
		乙腈	64.71 ± 3.54
石墨碳黑/氨基小柱	0.02	丙酮	73.95 ± 8.50
		甲醇	80.32 ± 4.62
		乙腈	80.21 ± 1.83
	0.2	丙酮	77.79 ± 1.13
		甲醇	80.00 ± 1.34
		乙腈	78.63 ± 0.57
	2.0	丙酮	61.07 ± 2.41
		甲醇	77.42 ± 2.04
		乙腈	74.78 ± 2.61

而 PEG-6000 则不会对高效液相色谱-紫外检测产生影响,并且其可以作为非离子表面活性剂在一定的条件下完成浊点萃取分相^[19]。故本试验选择 PEG-6000 作为浊点萃取的萃取剂按照“1.2.2.2”节的试验方法对壬基酚进行浊点萃取。

2.2.1 不同质量浓度的 PEG-6000 对萃取效率的影响 表面活性剂的添加量影响富集相体积大小,关系到萃取分离的效果。试验中随着萃取体系中 PEG-6000 质量浓度的增加,壬基酚的回收率呈现先升高后降低的趋势(图 1)。在 21~33 g/L 之间,壬基酚的回收率逐渐升高。在 33 g/L 时,壬基酚的回收率达到最高,为 93.10%。随着 PEG-6000 浓度的继续增加,壬基酚的回收率出现下降。引起这种现象的原因可能是由于在 21~33 g/L 之间,PEG-6000 对壬基酚的萃取还未达到饱和。而 PEG-6000 的质量浓度超过 33 g/L 时,因其用量过大而对壬基酚有所稀释,从而降低了壬基酚的回收率。综上所述,试验选择 33 g/L 的 PEG-6000 做为萃取浓度。

2.2.2 不同 pH 值对萃取效率的影响 由于被萃取物及所使用的表面活性剂的性质各异,为达到较好的萃取效率,故所需体系 pH 值也不尽相同。被萃取物与非离子表面活性胶束以疏水分配为主要方式,故调节 pH 值使得被萃取物保持分子态能取得较好的萃取效率^[20]。萃取体系不同 pH 值对壬基酚的萃取回收效率影响较大(图 2)。试验结果显示在溶液

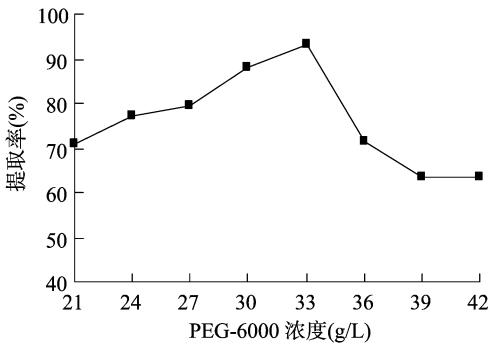


图1 不同浓度的 PEG-6000 对壬基酚浊点萃取回收率的影响

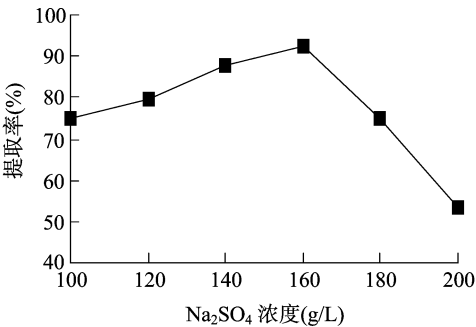


图3 不同盐浓度对壬基酚浊点萃取效率的影响

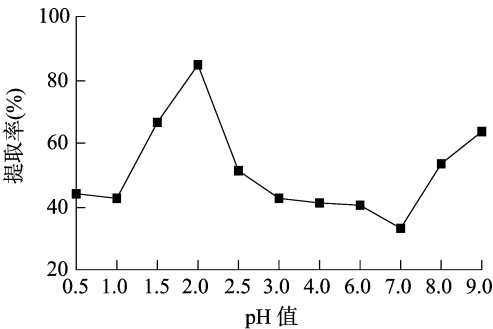


图2 不同 pH 值对壬基酚浊点萃取回收率的影响

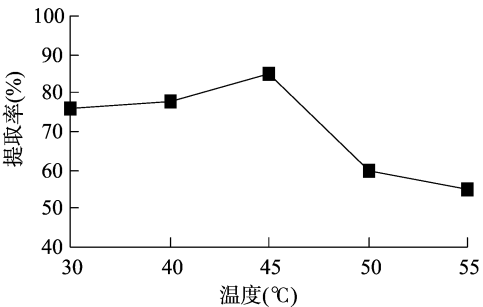


图4 不同平衡温度对壬基酚浊点萃取效率的影响

pH 值 2.0 时,壬基酚的萃取回收效率最高。这可能是由于溶液处于不同的 pH 值,壬基酚的电离程度不一样引起的^[14]。

2.2.3 盐浓度对萃取效率的影响 将无机盐电解质添加到非离子表面活性剂溶液中,可以使得胶束中氢键断裂,而引起疏水基从水相中脱离,致使浊点降低,并且可以使得目标化合物易于收集^[21-22]。 Na_2SO_4 的加入会对壬基酚的萃取效果产生显著影响(图 3)。随着溶液中 Na_2SO_4 质量浓度增加,壬基酚的回收率呈现先上升后下降的趋势,在 160 g/L 时达到最大,故本试验选择以质量浓度为 160 g/L 的 Na_2SO_4 作为壬基酚浊点萃取的无机盐添加浓度。

2.2.4 不同平衡温度对萃取效率的影响 不同的平衡温度对萃取效率影响较大,适当地提高平衡温度可以通过破坏非离子表面活性剂与水之间的氢键作用力,使其发生脱水现象减少萃取相体积^[23],增加萃取溶质的分配系数从而提高萃取效率^[22]。试验结果表明,平衡温度在 30 ~ 45 °C 之间萃取效率逐渐升高,在 45 °C 时达到最高,超过 45 °C 后萃取效率逐渐降低(图 4)。故本试验选择 45 °C 作为壬基酚浊点萃取的平衡温度。

2.2.5 其他条件 胶束与目标提取物的作用需要一定的时间(一般为 10 ~ 30 min),但时间过长(超过 30 min)对萃取效

率的影响不大^[24-25],故本试验选择 15 min 作为平衡时间。离心的目的是为了表面活性剂相和水相进行分离,有研究表明 3 000 r/min, 15 min 即可使得分离达到较好的效果^[26-27]。

2.3 壬基酚标准曲线及检出限

将质量浓度系列的壬基酚标准溶液,在“1.2.1”节色谱操作条件下进行 HPLC 检测(图 5),绘制出壬基酚水溶液的标准曲线。其线性方程、线性范围及相关性系数见表 2,在 0.02 ~ 2.0 mg/L 范围内呈现良好的线性关系($r=0.999\ 2$)。

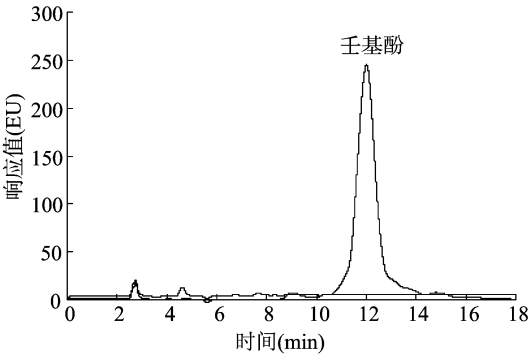


图5 空白水样及添加壬基酚的高效液相色谱图

表 2 线性方程、线性范围及相关系数

方法	曲线方程	线性范围 (mg/L)	相关性系数
壬基酚	$y = 38\ 189\ 115x + 1\ 762\ 784$	0.02 ~ 2.0	0.999 2
浊点萃取 - 高效液相色谱	$y = 36\ 383\ 356x + 1\ 728\ 667$	0.02 ~ 2.0	0.999 4

对浓度系列的壬基酚标准样品进行“1.2.2.2”节浊点萃取操作后,以“1.2.1”节色谱操作条件下测定,检测回收率、相对标准偏差及检出限见表 3,绘制标准曲线。以信噪比 (S/N) = 3 时所检测出的壬基酚浓度为仪器检测限,为

0.4 $\mu\text{g/L}$ 。线性方程、范围及相关系数见表 2。

2.4 方法评价

本研究建立了固相萃取法和浊点萃取法 2 种前处理方法回收水体中壬基酚并使用高效液相色谱进行检测分析,2 种

表 3 浊点萃取-高效液相色谱检测壬基酚的回收率及检出限

添加质量分数 (mg/L)	回收率(%)			相对标准 偏差(%)	检出限 (μg/L)
	重复 1	重复 2	平均值		
0.02	96.23	96.20	96.22	0.02	0.4
0.10	100.15	101.24	100.70	0.77	
0.20	85.08	84.86	84.97	0.18	
0.50	95.04	95.53	95.29	0.37	
2.00	94.19	97.81	96.00	2.67	

前处理方法的特点、准确度、操作时间及灵敏度比较见表 4。

表 4 2 种前处理方法的比较

处理方法	有机溶剂用 量(mL)	回收率 (%)	方法检出限 (mg/L)	操作时间 (min)
固相萃取	10	81.04~94.10	0.009	15~20
浊点萃取	0	84.97~100.70	0.004	30~40

2.5 壬基酚对斑马鱼的急性毒性及水中壬基酚含量的检测

壬基酚对斑马鱼的 24、48、72、96 h 半数致死浓度分别为 0.844 6、0.666 0、0.612 5、0.560 6 mg/L,95% 置信区间分别为 0.768 6~0.928 1、0.600 4~0.738 3、0.547 3~0.685 4、0.503 5~0.624 1 mg/L,与戴媛媛等的报道结果^[28]相近。

按照“1.2.2.2”节的方法,检测水中壬基酚每天的残留量。结果显示水中壬基酚在加药当天的回收率为 96.43%~99.85%,证明浊点萃取-高效液相色谱法用于检测水中壬基酚残留的方法可行性。同时,随着时间的推移,水中壬基酚的残留量逐渐减少,且残留量的大小关系为每天换 50% 水放 10 尾鱼(半静态法)<每天不换水且不放鱼<每天换 50% 水但不放鱼(表 5),其原因可能为壬基酚在水中会发生降解,且壬基酚富集于沉积物^[29]。

表 5 不同处理水中壬基酚含量

添加质量分数 (mg/L)	处理 方法	水中壬基酚的残留量(%)				
		0 d	1 d	2 d	3 d	4 d
0.372 0	1	97.55	91.73	88.49	83.73	80.91
	2	97.82	91.80	85.14	81.91	78.26
	3	97.76	91.43	87.53	82.63	76.63
0.427 8	1	96.74	91.75	88.12	82.84	79.26
	2	96.96	89.99	84.35	81.10	76.53
	3	96.43	91.14	85.22	80.79	75.65
0.483 6	1	98.42	92.26	88.86	82.69	79.70
	2	97.69	91.30	88.50	82.01	78.09
	3	97.61	91.35	87.46	81.15	76.27
0.539 4	1	99.86	92.68	90.49	84.71	81.60
	2	99.53	91.84	87.93	83.21	80.74
	3	99.76	91.74	87.53	82.11	78.91
0.595 2	1	99.59	92.51	90.44	87.32	84.18
	2	99.37	91.71	88.22	86.03	82.79
	3	98.87	91.11	87.00	83.29	81.97
0.651 0	1	97.31	91.06	88.53	84.31	80.86
	2	96.53	90.20	86.93	81.64	79.00
	3	97.14	90.04	85.84	80.85	77.97
0.706 8	1	98.25	92.70	90.31	87.20	84.69
	2	97.80	91.82	88.89	85.06	82.69
	3	98.02	90.80	88.07	83.41	82.01

注:处理 1 为每天换 50% 水但不放鱼;处理 2 为每天不换水且不放鱼;处理 3 为每天换 50% 水且放 10 尾鱼。

3 结论

固相萃取-高效液相色谱和浊点萃取-高效液相色谱 2 种方法都能满足有机污染物残留检测的要求。浊点萃取前处理技术在整个处理过程中不使用挥发性有机溶剂,使用的萃取剂-表面活性剂易于进行后续处理,同时在回收率和检出限方面也具有比固相萃取前处理技术更好的效果,但是操作时间比固相萃取长。浊点萃取作为一种环境样品有机污染物残留检测的前处理技术有较好的推广前景。

参考文献:

[1] Cheng C Y, Wu C Y, Wang C H, et al. Determination and distribution characteristics of degradation products of nonylphenol polyethoxylates in the rivers of Taiwan [J]. Chemosphere, 2007, 65 (11): 2275-2281.

[2] 张婷瑜,张福金,何江,等. 壬基酚的土壤残留及其行为研究进展[J]. 农业资源与环境学报,2014,31(2):118-125.

[3] The European Union. Regulation concerning the registration, evaluation, authorization and restriction of chemicals[S]. 2006.

[4] 农业部农药检定所. 农药助剂禁用名单(征求意见稿)[Z]. 2015.

[5] Naylor C G, Staples C A, Klecka G M, et al. Biodegradation of [¹⁴C] Ring-Labeled nonylphenol ethoxylate [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2006, 51(1):11-20.

[6] 夏继刚,牛翠娟,高颖,等. 壬基酚长期暴露对斑马鱼雄性第二性征、精子活力的影响[J]. 生态毒理学报,2010,5(1):44-49.

[7] 范奇元,金泰,将学之,等. 我国部分地区环境中壬基酚的检测[J]. 中国公共卫生,2002,18(11):1372-1373.

[8] 吴伟,瞿建宏,陈家长,等. 壬基酚聚氧乙烯醚及其降解产物对水生生物的毒理效应[J]. 湛江海洋大学学报,2003,23(6):39-44.

[9] 张诺,贾瑞宝,孙韶华,等. 壬基酚的检测及毒理学研究进展[J]. 环境与健康杂志,2013,30(4):362-365.

[10] 吴芳华. 固相萃取新技术研究进展[J]. 分析测试技术与仪器, 2012,18(2):114-120.

[11] 丁显文. 浊点萃取用于有机磷农药残留的检测[J]. 清华大学学报(自然科学版),2009(3):407-410.

[12] 杨远高,周光明,陈君,等. 浊点萃取石高效液相色谱法测定小儿泻速停颗粒中多酚类化合物[J]. 分析试验室,2013,32(3):10-13.

[13] Yildiz Z, Arslan G, Tor A. Preconcentrative separation of chromium (Ⅲ) species from chromium (Ⅵ) by cloud point extraction and determination by flame atomic absorption spectrometry [J]. Microchimica Acta, 2011, 174(3):399-405.

[14] 张慧,许晓菁,杨一青,等. 浊点萃取技术及其应用研究进展[J]. 化工进展,2012,31(S1):441-445.

[15] Watanabe H, Tanaka H. A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(Ⅱ) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol[J]. Talanta, 1978, 25(10):585-589.

[16] 李竺,郜洪文,陈玲,等. 固相萃取萃取技术在环境中农药残留分析的研究进展[J]. 世界科技研究与发展,2005,27(5):64-71.

[17] 王晓中,杨庆凤. 浊点萃取 HPLC 法测定穿心莲中两种内酯含量[J]. 辽东学院学报(自然科学版),2015,22(3):157-160.

[18] 李健华,廖林波. 浊点萃取-气相色谱法测定水中邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 海峡药学,2016,28(1):45-48.

崔晓娜,葛爱民,李汝春,等. 磁性石墨烯固相萃取-高分辨质谱法快速测定动物源性食品中磺胺类药物残留[J]. 江苏农业科学,2017,45(9):151-154.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2017.09.042

磁性石墨烯固相萃取-高分辨质谱法快速测定动物源性食品中磺胺类药物残留

崔晓娜¹, 葛爱民¹, 李汝春¹, 董彦莉²

(1. 山东畜牧兽医职业学院, 山东潍坊 261061; 2. 河北农业大学理学院, 河北保定 071000)

摘要:采用高效液相色谱-静电场轨道阱高分辨质谱技术,建立了动物源性食品中 13 种磺胺类药物残留的磁性石墨烯固相萃取-高分辨质谱分析方法。样品采用 0.1% 的甲酸/乙腈提取,目标物通过磁性石墨烯粉吸附,除去杂质,然后再解析目标物的方法获得干净的样品基质。经 Waters UPLC BEH C₁₈ (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm) 色谱柱分离,液相色谱-高分辨质谱仪进行检测。结果表明,13 种目标物在 2.0 ~ 50.0 μg/L 范围内线性关系良好($r^2 > 0.99$)。在动物源性食品基质中,目标化合物在 2、5、10 μg/kg 3 个加标水平的平均回收率在 77.8% ~ 98.4%,相对标准偏差(RSD)为 4.1% ~ 10.1%。该方法净化速度快、效率高,可用于动物源性食品中磺胺类药物残留筛查检测。

关键词:磁性石墨烯固相萃取(MSPE);高分辨质谱法;动物源性食品;磺胺

中图分类号: TS207 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2017)09-0151-04

磺胺类药物为合成的广谱抗菌剂,对多数革兰氏阳性菌和阴性菌有效。由于磺胺类药物在体内作用时间和代谢时间较长,通过任何途径摄入的磺胺都有可能在人体中蓄积,蓄积到一定值的药物对人体机能是有害的^[1]。目前,我国对磺胺类及其增效剂的使用有比较明确的规定。我国农业部第 235 号公告中规定,禽肉类产品中磺胺类总量不得超过 0.1 mg/kg;日本肯定列表中动物源性食品的最低限量定为 0.02 mg/kg;欧盟 2377/90/EEC 中明确规定,在所有动物源性食品中磺胺类残留总量不能超过 0.1 mg/kg^[2-3]。

磁性石墨烯是由石墨烯化学制备而成,磁性石墨烯纳米

粒子因具有很多特殊的磁性质,比如超顺磁性、高矫顽力、低居里温度、高磁化率等,并且在磁流体、数据存储、催化、污染物处理等很多方面都已有广泛的研究和实际应用。所以石墨烯与磁性纳米粒子复合合成的磁性石墨烯受到了极大的关注,并为石墨烯的应用研究发展出了新的方向^[4-6]。

目前,磺胺类及其增效剂残留的测定方法有高效液相色谱法配合紫外检测器、荧光检测器和质谱检测器^[7]。液相色谱-三重四极杆串联质谱(LC/MS/MS)可以在一次分析中定量和鉴定数百种目标化合物,具有很高的选择性和灵敏度。但是,这种方法需要采用多种已知化合物优化仪器参数,因此不能用于筛查未知化合物。基于 Orbitrap 技术,Exactive 具有极高的质量分辨率,从而保证了分析结果高质量准确度,并可以准确地区分复杂样品中同时洗脱出的具有相同质量数的化合物,高达 3 个数量级的动态线性范围,可轻松分析受复杂基质干扰的痕量化合物^[8-10]。

本研究建立了动物源性食品中 13 种具有代表性的磺胺类药物增效剂的快速前处理和高分辨质谱法联用的测定方法,该方法快速、准确,为监控动物源性食品中磺胺类药物增

收稿日期:2016-06-03

基金项目:河北省科技支撑计划(编号:14227115D);山东省潍坊市科技支撑计划(编号:2015GX044)。

作者简介:崔晓娜(1980—),女,硕士,讲师,主要从事动物源食品卫生检验。E-mail:sdwfen@163.com。

通信作者:董彦莉,硕士,副教授,主要从事分析化学研究。E-mail:dy19810314@126.com。

[19] 姚炳佳. 基于非离子型表面活性剂的新型浊点萃取的研究[D]. 上海:上海交通大学,2008:8-9.

[20] 余益军,孙兆海,鲜放鸣,等. 浊点萃取在环境有机分析中的影响因素及应用[J]. 理化检验:化学分册,2008,44(7):696-700.

[21] 孙梅,刘桂建,吴强华. 浊点萃取技术在环境样品痕量元素分析中的应用研究进展[J]. 环境化学,2013(6):1016-1024.

[22] 姜蕾,贾林贤,林靖凌,等. 浊点萃取-超高效液相色谱法检测水中戊菌唑残留量[J]. 分析实验室,2015,34(2):155-158.

[23] Paleologos E K, Giokas D L, Karayannis M I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry,2005,24(5):426-436.

[24] 马岳,黄骏雄. 浊点萃取在环境化学方面的应用[J]. 上海环

境科学,2000,1(7):319-324.

[25] 李燕,张新艳,张晓霞. 浊点萃取-原子吸收光谱法测定水和花粉中痕量铜、铅、镉[J]. 环境监测管理与技术,2016,28(3):37-40.

[26] 黄海霞,谭雪晴. TritonX-100 对废水中 Cd²⁺、Co²⁺ 的浊点萃取研究[J]. 绵阳师范学院学报,2015(2):47-50.

[27] 姜蕾,贾林贤,林靖凌,等. 土壤中戊菌唑残留的分析方法[J]. 农药,2015,54(3):197-200.

[28] 戴媛媛,牛海凤,董玉波,等. 壬基酚对水生生物的毒性研究进展[J]. 环境与健康杂志,2012,29(10):948-951.

[29] 李艳霞,段晓勇,李先国,等. 水中壬基酚光降解机理研究[J]. 化学学报,2012,70(17):1819-1826.