

环糊精超交联聚合物纤维顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析植物油中的邻苯二甲酸酯

张朋成¹, 王媛², 刘坤玲¹, 孙亚明¹, 何丽君¹, 赵文杰^{1*}

(1. 河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 宁夏计量质量检验检测科学研究院, 宁夏 银川 750411)

摘要:邻苯二甲酸酯(PAEs)因具有改善塑料柔软性和柔韧性的特性而被作为增塑剂广泛应用于各种食品包装材料,然而,其对人类健康的重大危害使得建立准确的分析方法显得至关重要。为了解决油性基质样品前处理费时费力的问题,我们开发了一种基于顶空固相微萃取(HS-SPME)结合气相色谱-质谱(GC-MS)检测的分析方法,用于快速检测植物油基质中的12种PAEs。将苯基化环糊精超交联聚合物(BnCD-HCP)涂敷在不锈钢纤维上制备了一种具有较大比表面积、良好稳定性和较高重复性的固相微萃取探针,并对其结构、形貌进行了表征。将油脂样品以甲醇改性后以该探针顶空萃取PAEs,优化得到如下最佳萃取参数:萃取时间20 min,萃取温度50℃,解吸时间4 min,解吸温度275℃。在优化的分析条件下,12种目标PAEs在线性范围内具有良好的线性关系(相关系数(R^2)均大于0.99),检出限和定量限分别为0.21~3.74 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和0.69~12.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$,单针的相对标准偏差(RSD) $\leq 11.4\%$,针间RSD $\leq 13.9\%$ 。将此方法应用于大豆油、花生油和葵花油样品中PAEs的检测,加标试验结果表明该方法具有良好的精密度(RSD为1.17%~11.73)和回收率(72.49%~124.43%)。该研究建立的基于BnCD-HCP的HS-SPME方法不需要溶剂萃取和净化等繁琐操作,具有快速、灵敏、准确、环保等优点,为植物油中PAEs的灵敏筛检提供了新的方法和技术。

关键词:环糊精超交联聚合物;顶空固相微萃取;气相色谱-质谱;邻苯二甲酸酯;植物油

中图分类号:O658 文献标识码:A

Analysis of phthalate esters from vegetable oils by gas chromatography-mass spectrometry coupled with headspace solid-phase microextraction using cyclodextrin-based hypercrosslinked polymer coated fiber

ZHANG Pengcheng¹, WANG Yuan², LIU Kunling¹, SUN Yaming¹, HE Lijun¹, ZHAO Wenjie^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Ningxia Academy of Metrology and Quality Inspection, Yinchuan 750411, China)

Abstract: Phthalate esters (PAEs) are used as additives to enhance the pliability and malleability of plastics. These substances frequently migrate from packaging materials to vegetable oils because of the absence of covalent bonds. Over time, this migration could result in the accumulation of PAEs in the human body through ingestion, contributing to various diseases. Therefore, accurate qualitative and quantitative analyses of PAEs in vegetable oils are imperative to assess the origins of contamination and investigate their toxicity, degradation, migration, and transformation patterns. However, the concentration of PAEs in most samples is low, and the composition of vegetable oils is complex. Thus, PAEs must be enriched and purified using

收稿日期:2024-01-24

* 通讯联系人.E-mail:wjiez@126.com.

基金项目:国家自然科学基金(22176050);河南省高校创新人才资助项目(20HASTIT007).

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (No. 22176050); Program for Science and Technology Innovation Talents in the Universities of Henan Province (No. 20HASTIT007).

本文为“第24届全国色谱学术报告会优秀论文专辑”稿件。

appropriate sample pretreatment procedures before analysis. Common methods for pretreating PAEs in oil include solid-phase extraction (SPE), dispersive SPE, and magnetic SPE. These techniques require time-consuming and labor-intensive procedures such as oil dissolution, solvent extraction, and degreasing. These approaches also require numerous solvents and containers, increasing the risk of sample cross-contamination. Solid-phase microextraction (SPME) integrates sampling, extraction, purification, concentration, and injection into a single process, significantly accelerating analytical testing and reducing the potential for sample cross-contamination. In headspace (HS) mode, the analytes achieve equilibrium on the coating and are extracted in the gas phase. The fibers are shielded from nonvolatile and high-relative molecular mass substances in the sample matrix. Thus, SPME is an ideal method for extracting volatile compounds in vegetable oils. When HS-SPME coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), it can achieve the rapid screening of PAEs in vegetable oil.

In this study, an SPME with cyclodextrin-based hypercrosslinked polymers (BnCD-HCP) coated on stainless steel fibers was employed to extract PAEs from vegetable oil. The structure and morphology of the polymers were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic spectroscopy, and scanning electron microscopy. BnCD-HCP exhibited high stability and diverse interactions, including π - π , hydrophobic, and host-guest interactions. The oil samples were incubated with methanol, and the PAEs were extracted from the headspace using the probe. The optimal extraction parameters included an extraction time of 20 min, extraction temperature of 50 °C, desorption time of 4 min, and desorption temperature of 275 °C. The BnCD-HCP/HS-SPME method was evaluated under optimized experimental conditions. The limits of detection (LODs) and quantification (LOQs) were determined by applying signal-to-noise ratios (S/N) of 3 and 10, respectively. Method accuracy was evaluated using relative standard deviations (RSDs). Single-needle precision was evaluated by conducting three consecutive analyses at 3 h intervals within a day. Inter-needle precision was assessed by conducting the same analyses (three replicates) with differently coated fibers. The 12 PAE compounds exhibited good linearity with correlation coefficients (R^2) of at least 0.99. The LODs and LOQs ranged from 0.21 to 3.74 $\mu\text{g}/\text{kg}$ and from 0.69 to 12.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectively. The RSDs were in the range of 1.8%–11.4% and 5.1%–13.9% for the single-needle and needle-to-needle methods, respectively. The proposed method was applied to soybean, peanut, and sunflower oils, and two PAEs were found in all three oils. Moreover, the method demonstrated good precision (RSD = 1.17%–11.73%) and recoveries (72.49%–124.43%). Compared with other methods, the developed method was able to extract many target analytes and had a low or comparable LOD and high recovery. More importantly, this method does not require tedious operations such as solvent extraction and purification. Consequently, the developed method can be used to extract not only PAEs in oils but also other substances with a high lipid content.

Key words: cyclodextrin-based hypercrosslinked polymers; headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); phthalate esters; vegetable oils

引用本文:张朋成,王媛,刘坤玲,孙亚明,何丽君,赵文杰. 环糊精超交联聚合物纤维顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析植物油中的邻苯二甲酸酯. 色谱, 2024, 42(9): 881–890.

ZHANG Pengcheng, WANG Yuan, LIU Kunling, SUN Yaming, HE Lijun, ZHAO Wenjie. Analysis of phthalate esters from vegetable oils by gas chromatography-mass spectrometry coupled with headspace solid-phase microextraction using cyclodextrin-based hypercrosslinked polymer coated fiber. Chinese Journal of Chromatography, 2024, 42(9): 881–890.

邻苯二甲酸酯 (PAEs) 在塑料制造中广泛用作添加剂,以提升聚合物材料的柔韧性、延展性和耐久性^[1]。由于 PAEs 和塑料之间没有共价键结合且具有亲脂性,PAEs 容易从塑料包装材料迁移到油脂类食品中^[2],人类摄入后在体内积累,从而导致罹患先天性异常、肝肾损害、不孕症、内分泌紊乱和癌症等一系列疾病的风险^[3,4]。因此,对油脂中的 PAEs 进行准确的定性和定量分析对于评估污染来源以及研究其毒性、降解、迁移和转化方式至关重要。目前,气相色谱法 (GC) 是最常用的 PAEs 检测技术,然而,由于 PAEs 含量相对较低,与油脂同属于酯类化合物,且油脂基质成分复杂,在色谱分析之前必须采用合适的样品前处理操作对油脂样品中的 PAEs 进行富集和净化。

目前,油脂中 PAEs 样品前处理的常见方法包括固相萃取 (SPE)^[5,6]、液液萃取^[7]、分散固相萃取 (dSPE)^[8] 和磁性固相萃取 (MSPE)^[9] 等,这些方法涉及油脂溶解、液液萃取和除脂等多步耗时耗力的操作,从而增加了样品交叉污染的风险^[8,9]。固相微萃取 (SPME) 将采样、提取、纯化、浓缩和注射整合到一个流程中,不仅大大加快了分析检测的速度,且有效减少了样品交叉污染的可能性^[10,11]。在顶空模式下,分析物在萃取涂层上平衡并在气相中提取,纤维免受样品基质中非挥发性和高相对分子质量物质的污染,非常适合分析油性基质中的挥发性化合物^[12]。在 SPME 技术中,涂层的性能是提高萃取效率的关键,目前用于油脂中挥发物顶空萃取的 SPME 纤维包括聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 及其复合物^[13]、碳纳米管^[14]、石墨烯^[15] 和金属有机骨架 (MOFs)^[16] 等。然而,这些纤维在制备过程和性能等方面仍然存在一些缺点。例如,PDMS 涂层缺乏多孔性、比表面积小导致富集因子低;碳基多孔吸附剂的识别作用单一,结构控制不够灵活;而 MOFs 容易受到湿气、溶剂、酸和碱等外界环境的干扰。因此,开发具有高选择性、高稳定性和低成本的涂层纤维用于油脂中 PAEs 的顶空萃取仍是一个挑战。

β -环糊精 (β -CD) 作为一种经济且可持续生产的大环主体化合物^[17,18],引起了众多研究人员的兴趣, β -CD 用作样品前处理功能因子时能够与目标分析物之间形成“主客体相互作用”^[19,20],从而实现 PAEs 的特异性识别,例如,Zhang 等^[21] 开发了一种由 β -CD 改性的核壳型 Au@Ag@ β -CD,通过主客体识别将 PAEs 吸附到疏水腔中,达到富集的目的。

然而,环糊精分子虽然具有识别客体分子的空腔,但本身并不具备孔隙结构,这可能导致其在吸附过程中的效率较低,因此需要将环糊精固定多孔支撑材料上或将其制备为多孔材料。超交联聚合物 (HCPs) 具有比表面积高、制备简单、单体的选择范围宽、合成条件温和以及成本低等优点^[22],在样品前处理和污染物去除领域得到广泛应用^[23-25]。Zhou 等^[26] 以富含芳基的 β -CD-聚氨酯前体通过 Friedel-Crafts 反应合成了具有高比表面积和高效吸附双酚 A 的超交联 β -环糊精聚氨酯材料;苄基化环糊精分别与对二氯苄^[27] 或甲醛缩二甲醇 (FDA)^[28] 交联,得到的环糊精 HCPs 可用于吸附酚类化合物。从化学结构来看,环糊精超交联聚合物能够通过疏水、 π - π 和主客体相互作用等作用方式识别客体分子,有望应用于复杂基质中 PAEs 的萃取。

本研究制备了苄基化环糊精超交联聚合物 (BnCD-HCP) 涂覆不锈钢固相微萃取探针,并对 BnCD-HCP 及其探针的形貌、结构和热稳定性进行了表征。利用其芳香环和环糊精双功能结构单元与 PAEs 之间的疏水、 π - π 和主客体识别作用,采用顶空萃取模式实现了对植物油中 PAEs 的高效萃取和富集,通过优化影响顶空固相微萃取 (HS-SPME) 过程的吸附和解吸条件参数,结合气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术,建立了植物油中 PAEs 的检测新方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 8890 GC-5977B 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司);自制固相微萃取手柄以及 10 mL 顶空样品瓶 (美国 Supelco 公司); Nicolet 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, 美国 Thermo Scientific 公司); AVANCE 400 ¹³C 固体核磁 (¹³C NMR, 瑞士 Bruker 公司); JSM-7610F 扫描电子显微镜 (中国捷欧路公司); HS-TGA-101 热重分析仪 (TGA, 上海和晟公司)。

PAEs 标准品包括邻苯二甲酸二甲酯 (DMP, 纯度 99.5%)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP, 纯度 99.0%)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP, 纯度 98.0%)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP, 纯度 99.0%)、邻苯二甲酸二(4-甲基-2-戊基)酯 (BMPP, 纯度 98.0%)、邻苯二甲酸二(2-乙氧基乙基)酯 (DEEP,

纯度 98.0%)、邻苯二甲酸二戊酯 (DPP, 纯度 99.0%)、邻苯二甲酸二己酯 (DHXP, 纯度 98.0%)、邻苯二甲酸丁苄酯 (BBP, 纯度 99.0%)、邻苯二甲酸二(2-正丁氧基乙基)酯 (DBEP, 纯度 95.0%)、邻苯二甲酸二苯酯 (DPhP, 纯度 98.0%) 和邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP, 纯度 98.0%) 均购于阿拉丁化学有限公司(上海)。质量浓度为 10 mg/L 的 15 种 PAEs 混合标准储备液用甲醇配制,并在 4 °C 冰箱内保存,后续按照实验要求以空白油样稀释成所需的系列 PAEs 标准工作溶液。

β -CD、溴化苄 (BnBr, 纯度 98.0%)、氯化钠 (NaH, 纯度 60.0%)、FDA (纯度 98.0%)、氯化铁 (FeCl₃, 纯度 98.0%) 和无水硫酸钠 (Na₂SO₄, 纯度 99.0%) 均购于百灵威科技有限公司(北京);二氯乙烷 (DCE, 纯度 99.5%)、二氯甲烷 (DCM, 纯度 99.5%)、甲醇 (MeOH, 纯度 99.9%)、丙酮 (纯度 99.5%)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 纯度 99.5%)、氨水 (NH₃ · H₂O, 25.0% ~ 28.0%)、石油醚和乙酸

乙酯 (EtOAc, 纯度 99.5%) 均购于麦克林生化科技股份有限公司(上海)。SYLGARD™ 184_聚二甲基硅氧烷高透明灌封胶购于道康宁公司(上海)。空白油样橄榄油由中检集团中原农食产品检测(河南)有限公司提供,花生油、大豆油和葵花油均购于郑州当地超市。

1.2 色谱和质谱分析条件

HP-5MS 5% Phe 毛细管柱 (30 m × 250 μm × 0.25 μm, 美国 Agilent 公司);柱温程序设定:60 °C 保持 1 min,以 20 °C/min 的速率升温至 220 °C 保持 1 min;以 5 °C/min 的速率升温至 250 °C 保持 1 min;再以 20 °C/min 的速率升温至 290 °C 保持 3 min。采用不分流进样模式,超纯氦气作为载气,流速为 1 °C/min。离子源温度、进样口温度和四极杆温度分别为 270、280 和 150 °C。溶剂延迟时间设置为 7.7 min,扫描模式采用选择性离子检测 (SIM) 模式。

12 种 PAEs 的特征离子见表 1。

表 1 12 种 PAEs 的保留时间、定性和定量离子

Table 1 Retention times, qualitative ions and quantitative ions of the 12 phthalate esters (PAEs)

Analyte	Abbreviation	Retention time/min	Qualitative ions (<i>m/z</i>)	Quantitative ion (<i>m/z</i>)
Dimethyl phthalate	DMP	7.730	163, 77, 194, 133	163
Diethyl phthalate	DEP	8.570	149, 177, 105, 222	149
Diisobutyl phthalate	DIBP	10.257	149, 223, 104, 167	149
Dibutyl phthalate	DBP	10.985	149, 223, 205, 104	149
Bis(4-methyl-2-pentyl) phthalate	BMPP	12.008	149, 167, 85, 251	149
Di(2-ethoxyethyl) phthalate	DEEP	12.376	72, 149, 104, 193	149
Dipentyl phthalate	DPP	12.722	149, 237, 219, 104	149
Dihexyl phthalate	DHXP	14.833	149, 251, 104, 23	149
Butyl benzyl phthalate	BBP	14.989	149, 91, 206, 104	149
Bis(2- <i>n</i> -butoxyethyl) phthalate	BBEP	16.433	149, 101, 85, 193	149
Diphenyl phthalate	DPhP	17.524	225, 77, 104, 153	225
Dioctyl phthalate	DNOP	20.739	149, 279, 104, 261	149

1.3 BnCD-HCP 涂层纤维的制备

BnCD-HCP 参考文献[28]合成,制作涂层前以甲醇进行 24 h 索氏提取以除去未反应的单体。将直径 0.20 mm、长度 20.0 cm 的不锈钢丝的一端用浓盐酸腐蚀约 30 min 后用一级水、甲醇、丙酮进行超声浴清洗,室温干燥。将干燥后的不锈钢插入预先调配好的 PDMS 高透明灌封胶(主剂与硬化剂质量比为 10:1)中,迅速拔出,然后使用薄层玻璃片擦拭掉多余的 PDMS 高透明灌封胶。将不锈钢丝垂直插入含有 BnCD-HCP 粉末的离心管中,进行几次旋转,将 BnCD-HCP 沾到不锈钢丝表面,涂层长度 2cm,然后将涂层纤维置于 120 °C 烘箱中 30 min。

对照实验使用仅涂敷 PDMS 的涂层纤维。

1.4 HS-SPME 萃取过程

所有操作避免使用塑料容器以减少 PAEs 的污染,玻璃器皿使用二氯甲烷、丙酮和正己烷依次进行冲洗。萃取过程简要描述如下^[29]:用顶空瓶称取 (1.00 ± 0.01) g 食用植物油样品,同时添加 1 mL 甲醇作为基质改进剂,接着,将自制的 BnCD-HCP 纤维顶空固定在顶空样品瓶口,并在 50 °C 下进行超声处理,持续 20 min。萃取完成后,将 BnCD-HCP 涂层纤维暴露在进样口 4.5 min 对 PAEs 进行解吸。图 1 展示了 BnCD-HCP 的合成及其涂层纤维的制备和 HS-SPME 的操作流程。

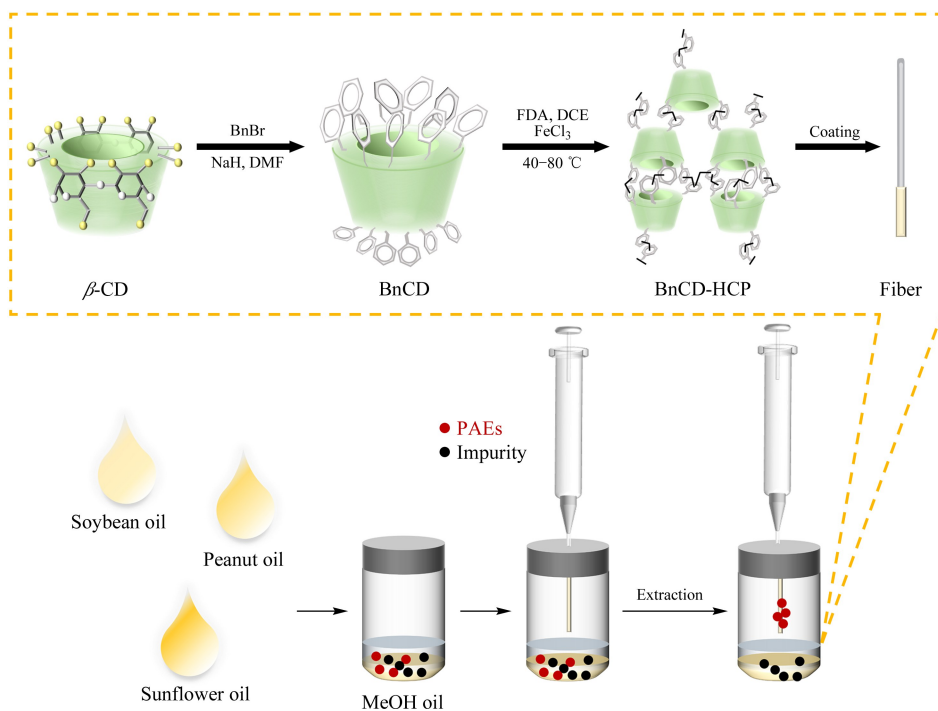


图1 BnCD-HCP 涂层纤维的制备流程及 HS-SPME 过程图

Fig. 1 Schematic illustrations for the synthesis of BnCD-HCP fiber and headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) procedures

β -CD: β -cyclodextrin; BnBr: benzyl bromide; DMF: *N,N*-dimethylformamide; FDA: formaldehyde dimethyl acetal; DCE: dichloroethane; BnCD: benzylated cyclodextrin; HCP: hypercrosslinked polymer.

2 结果与讨论

2.1 BnCD-HCP 材料及其涂层纤维的表征

采用 FT-IR 和 ^{13}C NMR 分析了材料的化学结构,结果如图 2a、2b 所示。通过与 β -CD 的红外谱图对比,可以观察到 BnCD 在 $1\,453\text{ cm}^{-1}$ 处出现苯环特征峰,且在 $3\,250\text{ cm}^{-1}$ 处 β -CD 上的羟基特征峰消失,表明 β -CD 已被完全苯基化。在 BnCD-HCP 红外谱图中,存在 $1\,453\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处的苯环特征峰、 $1\,023\text{ cm}^{-1}$ 处的醚键特征峰和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处的亚甲基特征峰,证明材料成功合成。同样,图 2b 的 ^{13}C NMR 谱图中,化学位移 128 处的峰归属于苯环碳原子,化学位移 72 和 36 处的峰分别归属于苯基碳和糖环上亚甲基碳原子,与文献[28]报道结果一致。

由于 HS-SPME 在进样口高温解吸释放目标物,因此材料的热稳定性至关重要。从图 2c 热重分析(TGA)可观察到 BnCD-HCP 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时仍能保持 95% 重量,这表明 BnCD-HCP 具有出色的热稳定性。因此,可以确定 BnCD-HCP 能够满足在 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 解吸的要求,确保其在高温条件下的可靠应用。通

过 SEM 对 SPME 涂层纤维的表面形貌进行了表征(图 2d),可以观察到不锈钢丝表面包裹着一层均匀的 BnCD-HCP 涂层。能谱分析(EDS)元素组成分析表明 C 和 O 元素在涂层纤维中的分布呈现出致密而均匀的特征(图 2e~g)。

2.2 HS-SPME 萃取条件优化

为了优化 BnCD-HCP 包覆纤维对 PAEs 的萃取条件和参数,本研究以经过检验的玻璃瓶装橄榄油为空白样品,通过添加 $25\text{ }\mu\text{g}/\text{kg}$ 的标准品,考察萃取时间、萃取温度、解吸时间和解吸温度等参数对 BnCD-HCP 萃取效果的影响。

首先,在 $10\sim 30\text{ min}$ 的范围内考察了萃取时间对 PAEs 萃取效率的影响(图 3a)。除了相对分子质量较小的 DMP 和 DEP 的峰面积在萃取时间为 10 min 时达到最大值外,其他 PAEs 的峰面积均在 20 min 时达到最大值,之后峰面积逐渐减小,可能的原因是 PAEs 具有挥发性,可在 BnCD-HCP 涂层纤维上快速达到平衡,而随着萃取时间的延长,干扰物会与 PAEs 竞争吸附位点从而导致萃取效率下降。因此最优的萃取时间选为 20 min 。

萃取温度不仅影响萃取速率,而且影响涂层的

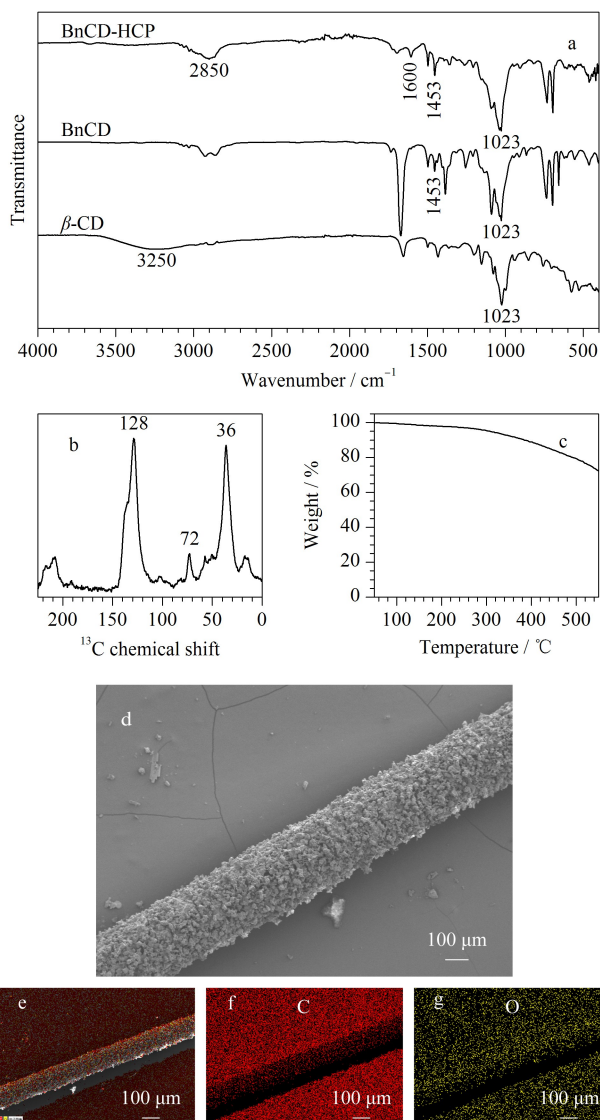


图 2 (a) BnCD-HCP、BnCD 和 β -CD 的 FT-IR 光谱图, (b) BnCD-HCP 的 ^{13}C NMR 图, (c) BnCD-HCP 的热重分析图, (d) BnCD-HCP 的扫描电镜图, (e~g) 能谱分析 (EDS) 元素组成图

Fig. 2 (a) FT-IR spectra of BnCD-HCP, BnCD and β -CD, (b) solid ^{13}C NMR of BnCD-HCP, (c) thermogravimetric analysis of BnCD-HCP, (d) scanning electron microscope, and (e-g) elemental mapping images of BnCD-HCP

吸附能力,因此萃取温度在顶空固相微萃取中起着至关重要的作用。在顶空模式下,微萃取包括两个过程:一是分析物从基质中释放,二是纤维涂层对分析物的吸附。提高温度会让分析物更有效地转移到样品的顶部空间,使得分析物可以更好地吸附到 SPME 纤维上。因此,在 40~60 $^{\circ}\text{C}$ 内以 5 $^{\circ}\text{C}$ 的间隔优化了温度对 PAEs 萃取效率的影响,从图 3b 可知, DMP 和 DEP 等低相对分子质量 PAEs 的萃取

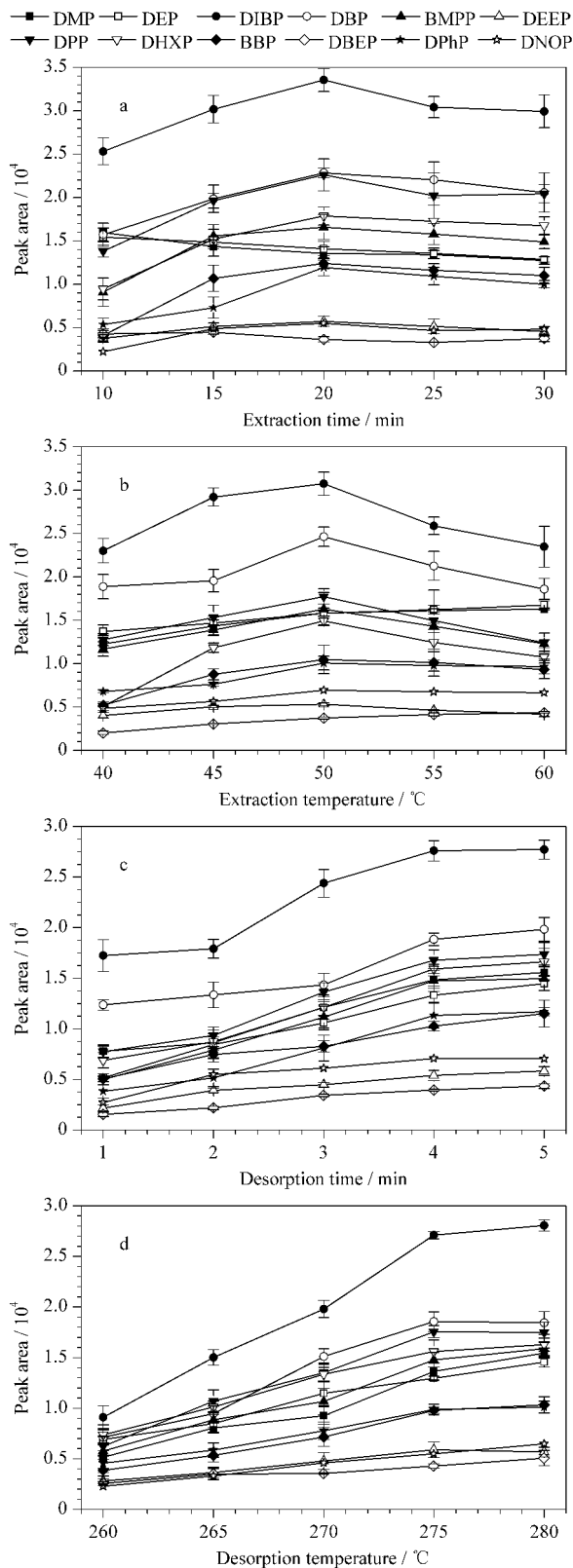


图 3 (a) 萃取时间、(b) 萃取温度、(c) 解吸时间和 (d) 解吸温度的优化 ($n=3$)

Fig. 3 Optimization of (a) extraction time, (b) extraction temperature, (c) desorption time and (d) desorption temperature ($n=3$)

效率在较低温度下达到最大,而高相对分子质量 PAEs 的萃取效率随着温度的增加,呈现先增加后减小的趋势。PAEs 挥发性较强,导致吸附在纤维上的 PAEs 直接热解吸,所以过高的萃取温度不但会降低 PAEs 的萃取效率,而且不利于吸附。因此,接下来萃取实验在 50 °C 下进行。

在解吸过程中,解吸时间和解吸温度是直接影响萃取效率的关键因素。为了达到最佳的萃取效率,在 1~5 min 范围内研究解吸时间的影响(图 3c)。当解吸时间从 1 min 增加到 4 min 时,峰面积先逐渐增加,然后保持不变,因此,最佳解吸时间为 4 min。因为纤维表面涂层在高温条件下不可避免地会发生损失,导致 BnCD-HCP 纤维的萃取性能下降,所以在 HS-SPME 过程中选择一个合理的解吸温度至关重要。在低温条件下,纤维上吸附的分析

物可能不能完全解吸,进而影响后续的实验结果。我们考察了解吸温度为 260~280 °C 时对萃取效率的影响,由图 4d 可知,当解吸温度从 260 °C 增至 275 °C 时,色谱峰面积逐渐增大,当温度超过 275 °C 时,峰面积基本不变,因此确定 275 °C 为最佳解吸温度。

2.3 BnCD-HCP 使用寿命考察

经过超过 120 次的重复使用后,BnCD-HCP 涂层纤维的萃取效果仍能保持在首次使用效果的 80% 以上(图 4a),表明其具有卓越的耐久性和稳定性。为了深入研究 BnCD-HCP 涂层纤维在 PAEs 萃取中的优势,我们将其与 PDMS 涂层纤维进行了比较。从图 4b 中可以观察到,相较于未包覆的 PDMS 涂层纤维,BnCD-HCP 固相微萃取纤维在所有 PAEs 的萃取中性能更好。

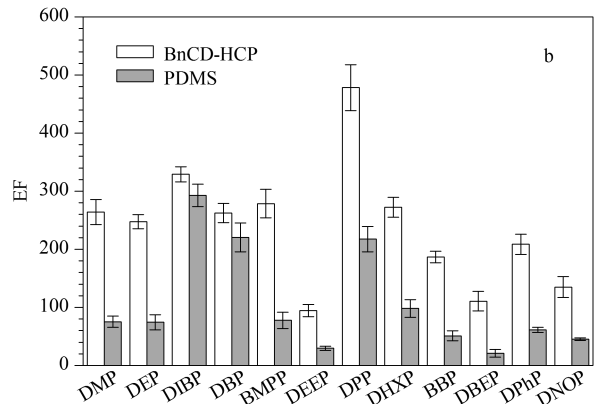
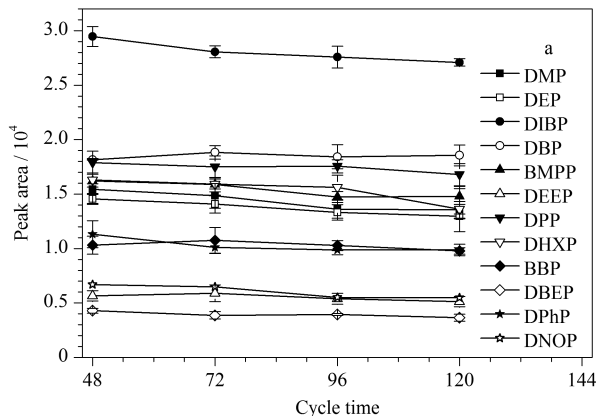


图 4 (a) BnCD-HCP 涂层纤维使用次数对萃取效率的影响、(b) BnCD-HCP 与自制 PDMS 涂层纤维的富集因子对比图 ($n=3$)
Fig. 4 (a) Effect of the number of BnCD-HCP fiber applications on extraction efficiency, (b) comparison of enrichment factors (EF) of BnCD-HCP fiber with homemade polydimethylsiloxane (PDMS) fiber ($n=3$)

2.4 方法学验证

在最优萃取条件下,通过测量空白油样中掺入的 12 种分析物含量,绘制了 PAEs 的基质匹配标准曲线,标准溶液中 PAEs 的含量分别为 0.5、1、3、5、10、25 和 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。以信噪比 (S/N) = 3 和 S/N = 10 分别计算了分析方法的检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)。通过在空白橄榄油中添加 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 的 PAEs 来评估该方法单针重复性(一天内以 3 h 为间隔进行 3 次连续分析)和针间重复性(不同的涂层纤维进行 3 次相同的分析),以相对标准偏差 (RSD) 表示。由表 2 可知,12 种 PAEs 在各自的线性范围内具有良好的线性关系(相关系数 (R^2) > 0.99), LOD 和 LOQ 分别为 0.21~3.74 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.69~12.34 $\mu\text{g}/\text{kg}$,单针和针间的 RSD 为 1.8%~

11.4% 和 5.1%~13.9%。

2.5 实际样品检测

将本方法用于分析大豆油、花生油和葵花油样品中 12 种 PAEs 的含量,成功检测到大豆油样品中含有 DIBP (0.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 和 DBP (0.25 $\mu\text{g}/\text{kg}$),花生油样品中含有 DIBP (0.33 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 和 DBP (0.30 $\mu\text{g}/\text{kg}$),葵花油样品中含有 DIBP (0.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 和 DBP (0.19 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。为了评估该方法的准确性,在 3 个加标水平(1、5 和 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 下进行了加标回收试验,12 种 PAEs 在大豆油、花生油和葵花油中的回收率分别为 72.49%~112.98% (RSD 为 1.27%~11.14%)、78.73%~114.41% (RSD 为 2.27%~11.73%) 和 77.45%~124.43% (RSD 为 1.17%~10.45%),具体结果见表 3,相关谱图见图 5。

表 2 12 种 PAEs 的线性范围、相关系数、回归方程、检出限、定量限和重复性

Table 2 Linear ranges, correlation coefficients (R^2), regression equations, LODs, LOQs and repeatabilities of the 12 PAEs

Analyte	Linear range/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	R^2	Regression equation	LOD/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	LOQ/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	RSDs/% ($n=3$)	
						One fiber	Fiber to fiber
DMF	1.62-50	0.9998	$Y=575.0X-173.9$	0.49	1.62	6.9	12.9
DEP	1.65-50	0.9993	$Y=551.1X-159.8$	0.50	1.65	6.6	7.8
DIBP	0.69-50	0.9996	$Y=1234.1X-268.2$	0.21	0.69	3.6	6.5
DBP	0.73-50	0.9996	$Y=749.7X+4.2$	0.22	0.73	4.9	5.3
BMPP	1.68-50	0.9983	$Y=578.2X+8.2$	0.51	1.68	6.9	8.5
DEEP	10.69-50	0.9994	$Y=222.0X+21.5$	3.24	10.69	6.7	11.2
DPP	1.09-50	0.9968	$Y=697.7X+267.9$	0.33	1.09	6.5	5.1
DHXP	1.19-50	0.9977	$Y=670.1X+220.4$	0.36	1.19	7.6	7.1
BBP	2.31-50	0.9993	$Y=379.7X+115.2$	0.70	2.31	6.3	10.7
DBEP	2.48-50	0.9995	$Y=186.2X-28.8$	0.75	2.48	8.2	13.9
DPhP	1.82-50	0.9984	$Y=474.0X-237.2$	0.55	1.82	11.4	6.1
DNOP	12.34-50	0.9991	$Y=224.1X-56.8$	3.74	12.34	1.8	7.8

Y: peak area; X: content, $\mu\text{g}/\text{kg}$.

表 3 12 种 PAEs 在 3 个油样中 3 个水平下的加标回收率及精密度 ($n=3$)

Table 3 Spiked recoveries and precisions of the 12 PAEs at three levels in three oil samples ($n=3$)

Analyte	Spiked/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Soybean oil			Peanut oil			Sunflower oil		
		Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery/%	RSD/%	Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery/%	RSD/%	Found/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery/%	RSD/%
DMP	0	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
	1	1.00	99.79	5.26	0.99	99.22	2.56	0.79	79.22	1.49
	5	5.28	105.61	4.19	4.87	97.37	6.95	4.98	99.61	5.40
	25	23.01	99.02	5.31	26.25	105.01	9.22	25.29	101.18	1.17
DEP	0	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
	1	0.95	94.81	4.89	1.05	104.61	6.98	1.01	101.04	4.29
	5	4.83	96.54	3.86	5.42	108.38	4.57	4.91	98.17	10.54
	25	24.72	98.87	5.19	27.95	111.78	7.77	26.59	106.38	4.68
DIBP	0	0.27	-	-	0.33	-	-	0.21	-	-
	1	1.20	92.55	6.82	1.47	114.41	5.13	1.34	113.05	6.19
	5	5.36	101.84	1.60	5.69	107.12	9.25	4.75	90.71	7.73
	25	26.56	105.14	2.76	23.93	96.07	5.13	24.19	95.93	8.44
DBP	0	0.25	-	-	0.30	-	-	0.19	-	-
	1	1.29	103.95	5.63	1.25	94.67	8.31	1.19	99.80	4.72
	5	4.69	88.89	7.87	5.22	98.33	6.94	4.89	93.94	4.52
	25	21.08	83.34	7.62	23.93	94.50	7.00	23.97	95.14	3.61
BMPP	0	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
	1	0.97	97.18	7.36	1.08	107.86	4.24	1.13	112.99	4.62
	5	4.50	89.99	9.32	5.44	108.72	6.48	5.26	105.22	3.29
	25	25.30	101.21	8.67	26.12	104.48	6.49	22.15	88.59	8.35
DEEP	0	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
	1	0.72	72.49	8.58	1.06	106.15	11.73	1.24	124.43	3.05
	5	4.78	95.69	8.42	4.63	92.64	4.72	5.40	108.03	1.50
	25	19.77	79.06	4.70	23.08	92.33	7.97	25.19	100.77	6.78
DPP	0	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
	1	1.03	102.70	5.82	1.01	101.34	6.58	0.90	89.90	3.98
	5	5.40	107.96	4.51	4.36	87.22	11.68	4.78	95.65	10.11
	25	21.99	87.96	1.88	19.68	78.73	2.27	23.41	93.63	6.82
DHXP	0	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
	1	0.99	99.44	6.22	0.92	91.79	6.36	0.97	96.77	7.64
	5	4.48	89.54	7.73	5.30	106.07	3.53	5.48	109.61	7.50
	25	23.78	95.13	3.67	22.22	88.88	8.77	21.76	87.05	4.94
BBP	0	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-
	1	1.07	107.48	5.62	1.08	107.94	7.60	0.87	86.69	2.08
	5	5.43	108.59	10.28	5.21	104.24	5.11	5.13	102.64	8.50
	25	24.27	97.07	4.87	26.85	107.40	9.43	25.50	101.99	9.75

表3 (续)
Table 3 (Continued)

	Spiked/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Soybean oil			Peanut oil			Sunflower oil		
		Found/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery/%	RSD/%	Found/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery/%	RSD/%	Found/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Recovery/%	RSD/%
DBEP	0	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	1	1.05	104.80	7.21	1.02	101.90	8.59	1.10	110.02	10.03
	5	5.01	100.24	5.97	5.36	107.17	10.97	4.79	95.87	7.34
	25	28.25	112.98	6.62	26.15	104.59	8.73	28.29	113.15	8.52
DPhP	0	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	1	1.02	101.65	10.26	1.00	99.89	5.96	1.04	103.73	7.89
	5	5.26	105.12	1.27	4.83	96.64	2.72	4.72	94.39	6.46
	25	27.16	108.65	8.41	26.24	104.97	6.82	25.07	95.00	4.58
DNOP	0	ND	—	—	ND	—	—	ND	—	—
	1	0.88	83.50	6.97	1.06	105.95	7.33	0.92	99.25	6.43
	5	4.37	101.91	11.14	5.49	109.73	9.29	3.87	77.45	8.71
	25	26.16	106.90	9.68	27.46	109.84	9.48	22.38	110.19	7.37

ND: not detected.

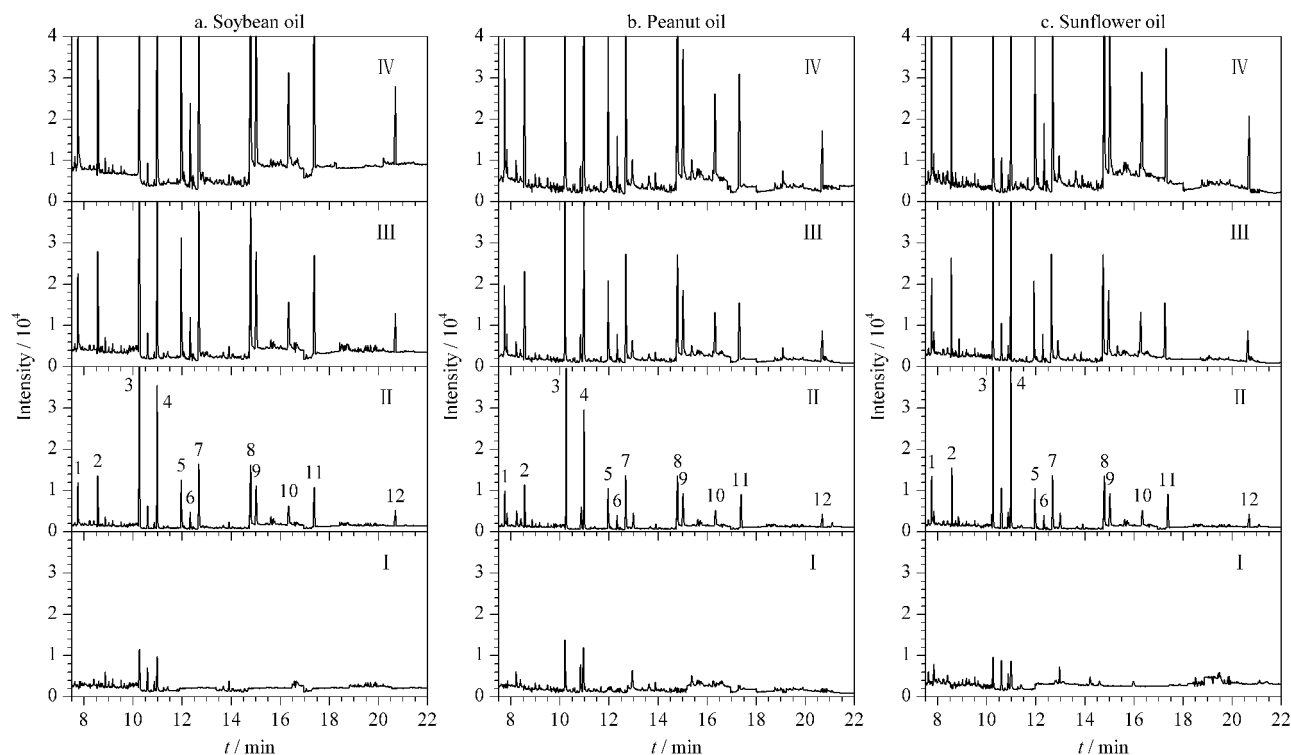


图5 (a)大豆油、(b)花生油和(c)葵花籽油经过HS-SMPE处理后目标PAEs的总离子流图

Fig. 5 TICs of the targeted PAEs in (a) soybean oil, (b) peanut oil, and (c) sunflower oil samples after HS-SMPE procedure

I: unspiked sample; II, III, IV: samples spiked with each of analytes at $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ (II), $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ (III), $25 \mu\text{g}/\text{kg}$ (IV).

Peak identifications: 1. DMF; 2. DEP; 3. DIBP; 4. DBP; 5. BMPP; 6. DEEP; 7. DPP; 8. DHXP; 9. BBP; 10. DBEP; 11. DPhP; 12. DNOP.

2.6 与其他方法比较

将本文方法与其他方法进行了对比,结果如表4所示,与MSPE和dSPE相比,本方法采用的HS-SPME技术减少了溶剂消耗和样品间的交叉污染,避免了浓缩、净化、氮吹等一系列会导致误差的操

作,所萃取的目标分析物数量多,与文献[5-7,30-33]相比有更低或相当的检出限,回收率及RSD符合要求。该法除了可用于油中PAEs的检测外,还有望用于巧克力、油脂薯片、方便面等其他脂含量高的食品。

表 4 本方法与其他方法的比较
Table 4 Comparison of this proposed method with other methods

Coating	Methods	Number of PAEs	Samples	LOD/ ($\mu\text{g/L}$)	LOQ/ ($\mu\text{g/L}$)	Recovery/ %	RSD/ %	Ref.
SWCNTs	SPE/GC-MS	6	camellia oil	—	10.0–30.0 ^a	86.4–111.7	5.4–10.4	[5]
DSMNPs	dSPE/HPLC/UV	5	water	0.5–5.0	3.0–10.0	85.7–105.5	3.9–5.7	[6]
Co-MNPC@MIPs	MSPE/GC-FID	5	edible oil	10.0–25.0	32.0–69.0	81.6–102.2	3.3–12.0	[7]
G/PVC	HS-SPME/GC-FID	4	vegetable oil	60.0–80.0	200.0–300.0	87.0–112.0	8.1–10.5	[30]
MWCNTs	dSPE/GC-MS	7	virgin olive oil	6.0–50.0	—	87.0–111.0	3.7–7.6	[31]
PDMS	DI-SPME/GC-QqQ MS	9	vegetable oil	15.0–144.0 ^a	25.0–523.0 ^a	—	1.3–11.8	[32]
PDMS/DVB	HS-SPME/GC-MS	4	vegetable oil/soft drink	0.1–3.3	0.2–11.1	84.5–102.1	1.6–4.9	[33]
BnCD-HCP	HS-SPME/GC-MS	12	vegetable oil	0.21–3.74 ^a	0.7–12.3 ^a	72.5–124.4	1.2–11.7	this work

SWCNTs; single-walled carbon nanotubes; DSMNPs; diatomaceous earth-supported magnetite nanoparticles; Co-MNPC@MIPs; cobalt magnetic nanoporous carbon molecularly imprinted polymers; G/PVC; graphene/polyvinylchloride; MWCNTs; multi-walled carbon nanotubes; DVB; divinylbenzene; dSPE; dispersive solid-phase extraction; DI-SPME; direct immersion solid-phase microextraction extraction; a; the unit is $\mu\text{g/kg}$.

3 结论

本研究成功制备了一种具有良好稳定性和高重复性的 HS-SPME 涂层纤维,该涂层表现出良好的萃取性能。将其与 GC-MS 结合并对萃取和解吸条件进行优化,建立了一种具有较低检出限、较高重复性和回收率的分析方法。方法有效避免了溶剂提取、净化、氮吹复溶等繁琐操作所导致的误差,具有绿色、快速、灵敏、准确等优点,为植物油中 PAEs 的检测提供了新的方法和技术,同时进一步拓展了环糊精大环主体分子和 HCPs 的应用范围。

参考文献:

- [1] Giuliani A, Zuccarini M, Cichelli A, et al. *Int J Environ Res Public Health*, 2020, 17(16): 5655
- [2] Wang Z M, Ma J C, Wang T T, et al. *Chemosphere*, 2023, 328: 138578
- [3] Amritha P S, Vinod V, Harathi P B. *J Chromatogr A*, 2022, 1675: 463175
- [4] Martín-Gómez B, Stephen Elmore J, Valverde S, et al. *Microchem J*, 2024, 197: 109903
- [5] Zhang F, Li Z H, Zhang Y, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(7): 735
张帆, 李忠海, 张莹, 等. 色谱, 2014, 32(7): 735
- [6] Chen K Y, Ju X, Wang Y L, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2023, 41(11): 1010
陈克云, 鞠香, 王艳丽, 等. 色谱, 2023, 41(11): 1010
- [7] Hou J, Liu M T, Li S D, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(12): 1368
侯靖, 刘梦婷, 李首道, 等. 色谱, 2019, 37(12): 1368
- [8] Wu H, Tian H, Chen M F, et al. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(31): 7682
- [9] Wu C J, He J, Chen N N, et al. *Anal Bioanal Chem*, 2018, 410(26): 6943
- [10] Tintrop L K, Salemi A, Jochmann M A, et al. *Anal Chim Acta*, 2023, 1271: 341468
- [11] Leszczyńska D, Hallmann A, Treder N, et al. *Talanta*, 2024, 270: 125613
- [12] Rios J J, Morales A, Márquez-Ruiz G. *Talanta*, 2010, 80(5): 2076
- [13] Chen J, Liu Y L, Xu B, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2023, 41(4): 348
陈佳, 刘玉龙, 徐斌, 等. 色谱, 2023, 41(4): 348
- [14] Carrillo-Carrión C, Lucena R, Cárdenas S, et al. *J Chromatogr A*, 2007, 1171(1): 1
- [15] Wen C Y, Li M M, Li W B, et al. *J Chromatogr A*, 2017, 1530: 45
- [16] Mirzajani R, Kardani F, Ramezani Z. *Food Chem*, 2020, 314: 126179
- [17] Li Z, Yang Y W. *Adv Mater*, 2022, 34(6): 2107401
- [18] He Y, Zheng Y Y, Liu C, et al. *Carbohydr Polym*, 2024, 323: 121438
- [19] Gentili A. *J Chromatogr A*, 2020, 1609: 460654
- [20] Abu Rahim N E A, Wan Azelee N I, Mohd Fuzi S F Z, et al. *Curr Pollut Rep*, 2023, 9(4): 680
- [21] Zhang J F, Zhang Y, Shi G Y. *Anal Methods*, 2022, 14(3): 259
- [22] Tan L, Tan B. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(11): 3322
- [23] Qin T T, Gao L, Zhao W J. *Chinese Journal of Chromatography*, 2023, 41(7): 554
秦童童, 高莉, 赵文杰. 色谱, 2023, 41(7): 554
- [24] Wang D Z, Wang Y X, Jia Q. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(10): 1435
王东泽, 王宇轩, 贾琼. 分析化学, 2022, 50(10): 1435
- [25] Waheed A, Baig N, Ullah N, et al. *J Environ Manage*, 2021, 287: 112360
- [26] Zhou L Q, Huang Q Y, Ji H B, et al. *Sep Purif Technol*, 2023, 319: 124076
- [27] Li X M, Zhou M J, Jia J X, et al. *Sep Purif Technol*, 2018, 195: 130
- [28] Li H Y, Meng B, Chai S H, et al. *Chem Sci*, 2016, 7(2): 905
- [29] Holadová K, Prokupkova G, Hajslova J, et al. *Anal Chim Acta*, 2007, 582(1): 24
- [30] Amanzadeh H, Yamini Y, Moradi M, et al. *J Chromatogr A*, 2016, 1465: 38
- [31] López-Feria S, Lucena R, Cárdenas S, et al. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 395(3): 737
- [32] Barp L, Purcaro G, Franchina F A, et al. *Anal Chim Acta*, 2015, 887: 237
- [33] Uansiri S. *Chiang Mai J Sci*, 2018, 45: 1052