

气相色谱-质谱联用测定水产品中的合成麝香*

车金水^{1,2} 王利平¹ 宋启军² 虞锐鹏^{1**}

(1. 江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 无锡, 214122; 2. 江南大学化学与材料工程学院, 无锡, 214122)

摘要 利用快速溶剂萃取(ASE)和在线吸附净化,气相色谱-质谱(GC/MS)联用测定水产品中8种合成麝香.以正己烷为萃取溶剂,中性氧化铝为吸附剂,在100℃的温度下对水产品进行萃取.实验结果表明,方法的检测限为0.1—0.5 ng·g⁻¹;在浓度1—80 ng·g⁻¹的范围内,峰面积与样品浓度呈良好线性关系;8种合成麝香的回收率为85.3%—94.6%,相对标准偏差为2.3%—8.4%.对20个太湖水产品样品中的8种合成麝香进行检测,发现水产品中广泛存在合成麝香,平均浓度(干重)分别为ADBI 2.8 ng·g⁻¹、AHMI 0.2 ng·g⁻¹、HHCB 12.7 ng·g⁻¹、ATHI 4.2 ng·g⁻¹、AHTN 12.4 ng·g⁻¹、MX 18.5 ng·g⁻¹和MK 1.4 ng·g⁻¹,DPMI均未检出.

关键词 合成麝香,水产品,快速溶剂萃取,气相色谱-质谱联用.

人工合成麝香广泛应用于化妆品、洗涤用品及食品、烟草、药物等产品中^[1-2].1981年和1994年分别第一次在环境中检测到了硝基麝香和多环麝香.随后陆续在表层水、污水、活性淤泥、沉淀物、大气、水生动物中检测出人工合成麝香,甚至在人的脂肪组织、血液、母乳中也检测出了人工合成麝香^[1-3].人工合成麝香,难降解,易生物富集,具有一定的致癌作用^[1-3].近年来已有科学家将它归纳为药物和个人护理品污染物(PCPs)^[4].近期挪威气候和污染局拟颁布的《消费性产品中禁用特定有害物质》(PoHS禁令)中也包含了两种人工合成麝香(二甲基麝香(MX)和麝香酮(MK)).

我国是人工合成麝香的生产大国,也是使用大国.我国污水^[5]、污泥^[6]、化妆品^[4-5]、母乳^[7]和血液^[8]中合成麝香的检测已见报道,但对于合成麝香在各种水产品的分析检测还鲜有报道.

本文通过快速溶剂萃取(ASE)经在线选择性吸附的方法去除脂肪等干扰物,利用气相色谱-质谱(GC/MS)对太湖水产品中8种常见的人工合成麝香进行分析检测,以便了解太湖中人工合成麝香的污染水平,为我国水产品中合成麝香的环境监测提供研究方法与支持.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

FINNIGAN TRACE GC/MS 气相色谱质谱联用仪; Dionex ASE 100 快速溶剂萃取仪; 数控超声波清洗器(KQ-250DB, 昆山超声仪器有限公司); 氮气吹扫仪(MD200-1A, 杭州奥盛仪器有限公司); 冷冻干燥仪(LABCONCO-Freezone stoppering Tray dryer, USA).

人工合成麝香标准品: 开许梅龙(DPMI)、萨利麝香(ADBI)、粉檀麝香(AHMI)、特拉斯(ATHI)、吐纳麝香(AHTN)、佳乐麝香(HHCB)、二甲苯麝香(MX)、麝香酮(MK)以及内标六甲基苯(HMB)均购于Dr. Ehrenstorfer GmbH(Augsburg, Germany).

中性氧化铝(100—200目)购于上海五四化学试剂厂,使用前于500℃下活化4h,加入15%纯水(W/W)去活化;无水硫酸钠(分析纯)购于上海国药集团化学试剂有限公司;常用有机溶剂(分析纯)(如正己烷、丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯等)均购于上海国药集团化学试剂有限公司.

1.2 样品前处理

冷冻干燥的水产品样品粉碎均匀,取1g于表面皿中,加5g无水硫酸钠,混合均匀.于萃取池中垫一片纤维素膜,装入10g活化好的中性氧化铝,中性氧化铝上层垫上一层纤维素膜.将事先混合均匀的

2010年7月6日收稿.

* 国家自然科学基金(20977042); 中国水产科学研究院重点开放实验室开放基金(YZ2009-05)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0510-85919690; E-mail: rp_yu@yahoo.com.cn

样品加入萃取池中,进行快速溶剂萃取(ASE),使用的溶剂为正己烷.提取液用旋转蒸发仪浓缩至近干,用正己烷洗脱定容至1 mL,待GC/MS分析.

ASE条件:系统压力为1500 psi;温度为100℃;萃取池体积为33 mL;静态萃取时间为5 min;预热时间为3 min;冲洗体积为60%;N₂吹扫时间为90 s;循环次数为2次.

1.3 GC/MS 条件

色谱柱:DB-WAX毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);载气:高纯He(99.995%),流速:1.0 mL·min⁻¹;无分流进样,进样量1 μL;进样口温度280℃;柱始温130℃,保持0.5 min,以12℃·min⁻¹的速度升至230℃,保持12 min.

EI源;离子源温度200℃;接口温度:250℃;选择离子扫描模式(SIM),目标化合物以保留时间和特征离子定性(表1).图1为标样和样品加标色谱图.

表1 内标和8种合成麝香的保留时间及监测离子^[9-11]

Table 1 The retention time, monitor ions of internal standard and 8 synthetic musks

化合物	保留时间/min	定性离子	定量离子	化合物	保留时间/min	定性离子	定量离子
HMB	5.22	162	147	DPMI	5.63	206	191
ADBI	7.48	244	229	AHMI	8.30	244	229
HHCB	8.58	258	243	ATHI	8.88	258	215
AHTN	9.16	258	215	MX	10.44	294	279
MK	14.91	297	282				

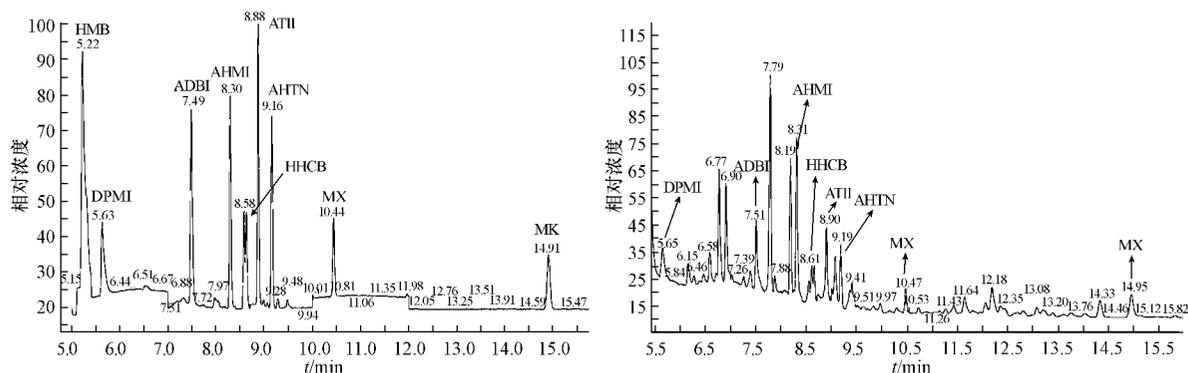


图1 标样色谱图和加标样品色谱图(8种合成麝香浓度均为40 ng·mL⁻¹)

Fig. 1 The chromatograms of synthetic musk standards and a sample spiked with synthetic musk standards

2 结果与讨论

2.1 净化方法的选择

由于在萃取水产品中合成麝香的同时会有大量的脂肪被共萃出来,须首先净化样品方可进行GC/MS分析.目前,对脂肪的去除主要采用凝胶渗透色谱(GPC)、固相萃取(SPE)或两者结合等方法^[9].本文考察了3种常见的吸附剂(中性氧化铝,弗罗里硅土和硅胶)对脂肪的吸附能力.结果表明,采用中性氧化铝作为吸附剂的萃取液经浓缩后,澄清透明,没有任何的脂肪沉淀产生.8种合成麝香及内标的色谱峰也没有其它杂质峰的干扰.说明中性氧化铝能够去除大量的脂肪及其它有机干扰物,减少了大量的干扰峰.采用快速溶剂萃取在线选择性吸附干扰物的方法省时、经济及操作简单、值得推广使用.

2.2 萃取溶剂的选择

正己烷、正己烷/乙酸乙酯(V:V=5:1)、正己烷/丙酮(V:V=1:1)、正己烷/二氯甲烷(V:V=3:1)为常用萃取合成麝香的有机溶剂^[2,9].本文结合所选择吸附剂的种类,对这些常用的有机溶剂进行了比较,分析结果表明(图2),正己烷是最为理想的萃取溶剂,加标回收率范围在84.6%—94.4%之间,同时色谱峰干扰较少.而使用正己烷/丙酮、正己烷/二氯甲烷为萃取溶剂时,回收率相对较低,为66.7%—88.7%之间,且色谱峰干扰较为严重.所以,本文采用正己烷作为ASE的萃取溶剂.

2.3 萃取温度的选择

在保持其它条件相同的情况下(静态萃取时间 5 min, 60% 溶剂冲洗 90 s, 氮气吹扫 2 次循环), 在样品里添加合成麝香标准溶液, 选取 60 °C、80 °C、100 °C、120 °C (压力 1500 Psi) 4 种温度进行实验. 结果表明, 当温度为 100 °C 时 8 种合成麝香的提取效率为最佳(图 3); 而在温度较低时萃取不完全, 导致回收率降低; 温度过高时, 合成麝香可能由于热降解而使回收率降低. 同时萃取温度的高低也影响到共萃杂质的多少, 温度低时, 杂质含量相对较低, 杂质干扰峰影响较小; 当温度达到 120 °C 时, 有些合成麝香的色谱峰被杂质峰干扰. 所以, 本文选取 100 °C 为 ASE 的萃取温度.

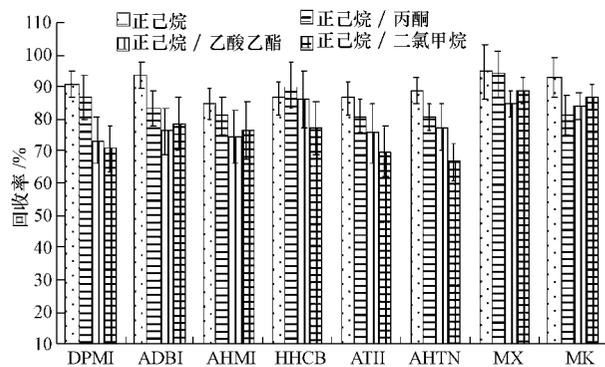


图 2 不同萃取溶剂对合成麝香回收率的影响 ($n = 3$)

Fig. 2 The recoveries of synthetic musks with different extraction solvents

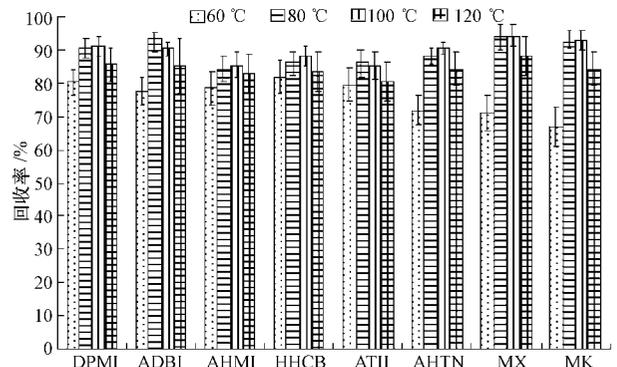


图 3 不同萃取温度对合成麝香回收率的影响 ($n = 3$)

Fig. 3 The recoveries of synthetic musks at different extraction temperatures

2.4 其它萃取条件的选择

吸附剂的使用比例 采用脂肪含量较多的蚌样(可食用部分)为对象, 研究中性氧化铝和样品的质量比对脂肪的去除效果(5:1、10:1、20:1). 研究表明 10:1 为最佳的使用比例. 当使用 5:1 时, 有少量色谱峰被干扰; 而使用 20:1 时, 合成麝香的回收率降低.

萃取时间和循环次数 在其它条件相同的情况下, 选用 5 min 作为静态萃取时间, 分别进行 1 次、2 次、3 次循环实验. 结果表明 2 个循环和 3 个循环的提取效率相似, 且高于 1 个循环的提取效率, 考虑到时间和溶剂消耗, 选择 2 个循环为最优.

2.5 检测限和加标回收率

检测限以 3 倍的信噪比来计算, DPMI、ADBI、AHMI、HHCB、ATII、AHTN、MX、MK 的检测限分别为 0.5、0.1、0.1、0.1、0.4、0.1、0.1、0.3 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (dw) (表 2); 定量限为 10 倍的信噪比. 水产样品中加入标准合成麝香, 进行加标回收实验, 3 次加标实验的平均回收率分别为 DPMI 91.5%, ADBI 90.7%, AHMI 85.6%, HHCB 88.3%, ATII 85.3%, AHTN 90.8%, MX 94.6%, MK 93.1%, 相对标准偏差为 2.3%—8.4%. 在浓度 1—80 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的范围内, 峰面积与样品浓度呈良好线性关系, 其 R^2 均大于 0.99.

表 2 各种合成麝香的标准曲线方程、线性、检测限、平均回收率及 RSD

Table 2 The standard curve equation, R^2 , LOD, recoveries and RSD of 8 synthetic musks

合成麝香	标准曲线方程	R^2	LOD/($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均回收率/%	RSD/% ($n = 3$)
DPMI	$y = 106.64x - 1.8399$	0.9973	0.5	91.5	2.3
ADBI	$y = 67.82x - 0.9005$	0.9984	0.1	90.7	4.2
AHMI	$y = 69.92x - 0.9094$	0.9983	0.1	85.6	4.9
HHCB	$y = 96.18x - 1.6591$	0.9962	0.1	88.3	5.0
ATII	$y = 64.515x - 1.8591$	0.9961	0.4	85.3	3.4
AHTN	$y = 97.651x - 1.6386$	0.9958	0.1	90.8	4.0
MX	$y = 182.28x - 2.0718$	0.9946	0.1	94.6	8.4
MK	$y = 156.9x - 2.1352$	0.9950	0.3	93.1	6.1

2.6 水产品样品中合成麝香的测定

2008年12月中旬于太湖中采集20个水产品样品,如鲤鱼、鲫鱼、虾、蛭螺、蚌等。取可食用部分,冷冻干燥后进行样品处理分析。结果(表3)表明,水产品中普遍存在合成麝香,其中HHCb、AHTN和MX的检出率均为100%,ADBI、AHMI、ATII和MK的检出率分别为71.4%、42.8%、61.9%和42.8%,DPMI均未检出。ADBI、AHMI、HHCb、ATII、AHTN、MX和MK的浓度范围分别为: $< \text{LOD} - 28.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (dw, 均值 $2.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,下同)、 $< \text{LOD} - 1.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($0.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $2.4 - 65.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($12.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $< \text{LOD} - 13.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($4.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $2.4 - 34.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($12.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)、 $8.2 - 32.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($18.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)和 $< \text{LOD} - 4.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ($1.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)。其中泥鳅、蛭螺和梅脐鱼3个样品合成麝香的总量比较高,12个蚌样品中被检出的合成麝香种类比较丰富,可能与泥鳅、蛭螺、梅脐鱼和蚌靠泥生存的习性有关。据报道,淤泥对合成麝香具有较强的富集能力,从而导致合成麝香在泥鳅等水产品中具有较高的检测浓度^[6]。水产品中主要的合成麝香类污染物为HHCb、AHTN和MX,分别占环境中合成麝香总量的24.3%、23.7%和35.4%。

表3 水产品中各种合成麝香的含量($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ dw)

	DPMI	ADBI	AHMI	HHCb	ATII	AHTN	MX	MK	总量
泥鳅	LOD	LOD	LOD	47.2	LOD	21.1	19.3	LOD	87.6
鲫鱼 1	LOD	LOD	LOD	8.9	LOD	23.1	18.7	LOD	50.7
鲫鱼 2	LOD	LOD	LOD	6.2	LOD	15.8	14.3	LOD	36.3
鲤鱼	LOD	LOD	LOD	5.2	LOD	34.5	23.6	LOD	63.3
草虾	LOD	LOD	LOD	2.4	LOD	21.9	18.6	LOD	42.9
黄颡鱼	LOD	8.9	LOD	15.8	LOD	22.0	17.6	LOD	64.3
蛭螺	LOD	28.6	LOD	4.0	LOD	22.5	19.4	LOD	74.5
梅脐鱼	LOD	LOD	LOD	65.9	LOD	27.0	8.2	LOD	101.1
蚌 1	LOD	1.8	LOD	9.5	12.7	3.4	15.8	2.8	46.0
蚌 2	LOD	1.5	LOD	10.7	10.4	3.7	14.9	3.4	44.6
蚌 3	LOD	2.0	LOD	8.5	13.2	2.6	20.1	3.6	50.0
蚌 4	LOD	2.4	0.8	6.6	5.5	2.7	32.6	2.3	52.9
蚌 5	LOD	2.2	0.6	7.0	4.5	3.0	17.2	2.3	36.8
蚌 6	LOD	4.0	0.6	10.0	7.6	3.7	26.9	2.8	55.6
蚌 7	LOD	3.3	1.0	7.4	2.8	2.4	20.5	3.0	40.4
蚌 8	LOD	1.2	0.3	7.2	8.8	3.9	9.7	0.3	31.4
蚌 9	LOD	4.8	0.7	11.7	7.1	5.0	32.9	4.7	66.9
蚌 10	LOD	2.3	0.6	6.0	4.8	2.8	14.0	1.9	32.4
蚌 11	LOD	1.4	LOD	7.2	11.3	2.4	9.5	LOD	31.8
蚌 12	LOD	2.1	0.9	7.4	6.0	2.9	16.0	LOD	35.3

注: LOD 表示低于检测限。

检测的20个样本中,各种合成麝香浓度大小关系为 $\text{MX} > \text{HHCb} > \text{AHTN} > \text{ATII} > \text{ADBI} > \text{MK} > \text{AHMI} > \text{DPMI}$ 。这种变化趋势与国外报道的差异主要体现在MX含量上^[4-17]。本实验水产品中,MX的浓度高于北海(德国)^[9]、瑞士^[16]和丹麦^[14]等地区的报道值。梁高锋等人也报道了上海母乳样品中存在大量的MX,反映出MX在中国的广泛使用^[7]。

3 结论

本文建立了快速溶剂萃取(ASE)和在线吸附净化,气相色谱-质谱(GC/MS)联用的方法。该方法对8种合成麝香的检出限为 $0.1 - 0.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,加标回收率为85.3%—94.6%,RSD为2.3%—8.4%。该方法操作简单,无需额外的净化步骤,具有分析灵敏度高,线性范围宽,杂质干扰小等优点。同时,本文利用该方法对我国水产品中8种合成麝香进行了分析检测,结果表明该方法适用于水产品中合成麝香的分析检测。

参 考 文 献

[1] 曾祥英,陈多宏,桂红艳,等. 环境中合成麝香污染物的研究进展[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(3): 7-10

- [2] Bester K. Analysis of musk fragrances in environmental samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216: 470-480
- [3] 周启星, 王美娥, 范飞, 等. 人工合成麝香的环境污染、生态行为与毒理效应研究进展[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(1): 1-11
- [4] 吕妍, 胡晓芳, 王朋华, 等. 水中痕量个人护理品(PCPs)的检测方法[J]. *环境化学*, 2008, 27(3): 382-384
- [5] Zhang X, Yao Y, Zeng X, et al. Synthetic musks in the aquatic environment and personal care products in Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2008, 72: 1553-1558
- [6] 郭亚文, 张晓岚, 钱光人, 等. 城市污泥中合成麝香的分布特征[J]. *环境科学*, 2009, 30(5): 1493-1498
- [7] 梁高锋, 王珺, 周静, 等. 气相色谱-质谱联用测定母乳中合成麝香[J]. *环境化学*, 2010, 29(1): 113-116
- [8] 胡正君, 史亚利, 蔡亚岐. 气相色谱-质谱法测定人体血液中合成麝香[J]. *环境化学*, 2010, 29(3): 530-535
- [9] Rudel H, Bohmer W, Kermani C, et al. Retrospective monitoring of synthetic musk compounds in aquatic biota from German rivers and coastal areas[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2006, 8: 812-823
- [10] Draisci R, Marchiava C, Ferretti E, et al. Evaluation of musk contamination of freshwater fish in Italy by accelerated solvent extraction and gas chromatography with mass spectrometric detection[J]. *Journal of Chromatography A*, 1998, 814: 187-197
- [11] Olesen L, Cederberg T, Pedersen K, et al. Synthetic musk fragrances in trout from Danish fish farms and human milk[J]. *Chemosphere*, 2005, 61: 422-431
- [12] Leonards P. Synthetic musks in fish and other aquatic organisms[J]. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 2004, 3: 49-84
- [13] Shek W, Murphy M, Lam J. Polycyclic musks in green-lipped mussels (*Perna viridis*) from Hong Kong[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 57: 373-380
- [14] Kannan K, Reiner J, Yun S, et al. Polycyclic musk compounds in higher trophic level aquatic organisms and humans from the United States[J]. *Chemosphere*, 2005, 61: 693-700
- [15] Rinkus G, Manfred Wolf. Nitro musk fragrances in biota from freshwater and marine environment[J]. *Chemosphere*, 1995, 30(4): 641-651
- [16] Schmid P, Kohler M, Gujer E. Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote Alpine lakes in Switzerland[J]. *Chemosphere*, 2007, 67: S16-S21
- [17] Yamagishi T, Miyazaki T, Horii S, et al. Synthetic musk residues in biota and water from Tama River and Tokyo Bay (Japan) [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1983, 12: 83-89

DETERMINATION OF SYNTHETIC MUSKS IN AQUATIC PRODUCTS BY GAS CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY

CHE Jinshui^{1,2} WANG Liping¹ SONG Qijun² YU Ruipeng¹

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi, 214122, China;

2. School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, 214122, China)

ABSTRACT

Synthetic musks, as the substitutes for natural musks, are widely distributed in the environment. They are considered toxic, bioaccumulative and resistant to biodegradation. In this paper, a new analytical method, based on accelerated solvent extraction (ASE), on-line sample clean-up and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) detection was developed for the determination of synthetic musks in aquatic products. The experiment conditions were initially optimized and the highest extraction efficiency was obtained when *n*-hexane was used as the extraction solvent, the neutral aluminum oxide as the selective adsorbent and the temperature of extraction was set at 100 °C. A limit of detection as low as 0.1—0.5 ng·g⁻¹ with a linear range between 1—80 ng·g⁻¹ was achieved for eight synthetic musks. The recoveries for spiked samples were in the range of 85.3%—94.6% with RSD between 2.3%—8.4%. Using this method, the contents of 8 synthetic musks in 20 aquatic products from the Taihu lake were determined, and the average contents of synthetic musks were 2.8, 0.2, 12.7, 4.2, 12.4, 18.5 and 1.4 ng·g⁻¹ respectively for ADBI, AHMI, HHCB, AHTN, MX and MK. DPMI was below the limit of detection in all samples.

Keywords: synthetic musks, aquatic products, accelerated solvent extraction (ASE), GC/MS.