

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2020.03.002

荧光衍生化-磁分散固相萃取/高效液相色谱检测 池塘水与蔬菜中3种挥发性异味物质

陈坤¹, 张鹏¹, 王妍¹, 郑振佳², 董京磊³, 孙鲁平¹,
朱树芸¹, 赵先恩^{1*}

(1. 曲阜师范大学 化学与化工学院, 山东省绿色天然产物与医药中间体高校重点实验室, 山东 曲阜 273165;
2. 山东农业大学 食品科学与工程学院, 山东 泰安 271018; 3. 龙大食品集团有限公司, 山东 烟台 265200)

摘要: 以6-碳酰氯左氧氟沙星(LFC-Cl)为衍生试剂, 磁性氧化石墨烯(MGO)为吸附剂, 建立了2-甲基异茨醇(2-MIB)、土臭素(GSM)和3-甲基-1-丁醇(3-MB)的高效液相色谱荧光检测(HPLC-FLD)分析方法。在浓度为0.05 mol/L的4-二甲氨基吡啶(DMAP)乙腈溶液中, 衍生温度60 °C, 反应时间90 min, 超声波辅助条件下, 可完成上述3种醇类挥发性异味物质(VOCs)的衍生化。在吸附剂用量20 mg、萃取时间20 min、解吸剂为乙腈(含1%甲酸)、解吸时间3 min条件下, 能实现3种异味物质衍生物的富集和净化。在优化的HPLC条件下, 15 min内可实现3种衍生物的基线分离和高灵敏检测。方法检出限(LOD)为0.020~0.95 ng/L, 定量下限(LOQ)为0.10~3.3 ng/L, 线性、精密度和回收率良好。与已报道的方法相比, 该方法具有灵敏度高、样品前处理简单、仪器普适性好等优势, 可用于池塘水、蔬菜中VOCs的快速、定量测定, 为食品和环境水样监测提供了一种新方法。

关键词: 异味物质; 荧光衍生化; 磁分散固相萃取; 高效液相色谱; 池塘水; 蔬菜

中图分类号: O657.7; TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2020)03-0301-07

Determination of Three Volatile Organic Compounds in Pond Water and Vegetables by High Performance Liquid Chromatography with Fluorescence Derivatization and Magnetic Dispersive Solid Phase Extraction

CHEN Kun¹, ZHANG Peng¹, WANG Yan¹, ZHENG Zhen-jia², DONG Jing-lei³,
SUN Lu-ping¹, ZHU Shu-yun¹, ZHAO Xian-en^{1*}

(1. Key Laboratory of Pharmaceutical Intermediates and Analysis of Natural Medicine, College of Chemistry and
Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China; 2. College of Food Science and
Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China; 3. Longda
Foodstuff Group Co., Ltd, Yantai 265200, China)

Abstract: A new method of high performance liquid chromatography-fluorescence detection(HPLC-FLD) was developed for the detection of 2-methylisoborneol(2-MIB), geosmin(GSM) and 3-methyl-1-butanol(3-MB), with 6-carbonyl chloride levofloxacin(LFC-Cl) as derivatization reagent and magnetic graphene oxide(MGO) as magnetic dispersive solid phase extraction(MDSPE) adsorbent. Through optimizing derivatization conditions, three kinds of volatile organic compounds(VOCs) could be completely derivatized in 0.05 mol/L 4-dimethylaminopyridine(DMAP) acetonitrile solution within 90 min at 60 °C under ultrasonic assisted conditions. Through optimizing MDSPE conditions, three VOCs derivatives could be enriched and purified by a 20 min extraction of 20 mg adsorbent followed by a 3 min desorption of acetonitrile containing 1% formic acid. Under the optimized chromatographic conditions, the baseline separation and high-sensitive detection of three VOCs derivatives were realized within 15 min. The limits of detection(LOD) and limits of quantitation(LOQ) of this method were in the ranges of 0.020-0.95 ng/L and 0.10-3.3 ng/L, respectively. The linearity, precision and recoveries were

收稿日期: 2019-09-03; 修回日期: 2019-11-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(21775088, 81303179); 烟台市重点研发计划(2018ZDCX014)

* 通讯作者: 赵先恩, 博士, 教授, 研究方向: 分析化学、食药安全与质量控制, E-mail: xianenzhao@163.com

satisfactory. Compared with the reported methods, this method had the advantages of high sensitivity, simple sample pretreatment and universal instruments. It was suitable for the rapid determination of three VOCs in pond water and vegetables, providing a new approach for the monitoring of food and environmental water samples.

Key words: volatile organic compounds; fluorescence derivatization; magnetic dispersive solid phase extraction; high performance liquid chromatography; environmental water samples; vegetables

水体中的醇类挥发性异味物质(VOCs)主要包括2-甲基异茨醇(2-MIB)、土臭素(GSM)以及3-甲基-1-丁醇(3-MB)。随着人们对VOCs研究的不断深入,发现VOCs是产生水体污染的原因之一,且会影响饮用水、食品、养殖鱼类的味道和口感。VOCs在各种水体中含量极低,通常无法通过嗅觉判断其含量。因此,建立一种对VOCs进行高灵敏检测及质量控制的方法具有重要意义^[1-3]。

已报道的VOCs等挥发性有机物的检测方法主要有气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱法(GC-MS)以及分子印迹荧光位移法^[4-8]。其中,GC法通常采用火焰光度检测器、电子捕获检测器和火焰离子检测器(GC-FID)对VOCs进行检测,但灵敏度较低且基质效应严重。GC-MS法报道较多,但检测灵敏度较低且仪器昂贵。分子印迹荧光位移法对VOCs的检测虽具有特异性,但灵敏度较低且制备过程繁琐。此外,VOCs的样品前处理方法较多,包括闭环捕集(CLSA)、液液微萃取(LLME)、吹扫捕集(P&T)、固相微萃取(SPME)等。但上述样品前处理技术对VOCs的研究结果往往难以令人满意,或操作较为复杂,或使用成本较高。目前虽有分析2-MIB和GSM的少量报道,但鲜有同时分析2-MIB、GSM与3-MB的研究。

对于食品和环境分析,衍生化结合前处理技术能简化样品的制备、降低基质效应、提高检测灵敏度,对食品安全监控和水体污染物的监测有重要意义^[9]。磁分散固相萃取(MDSPE)技术可以选择性吸附小分子有机物的衍生化产物,且萃取后易于分离收集,操作快速简便^[10]。氧化石墨烯具有超大的比表面积和良好的表面修饰性,可与化合物形成氢键、 $\pi-\pi$ 堆积等作用^[11]。使用磁性氧化石墨烯(MGO)进行MDSPE同时具有强吸附性和磁分离能力。因此,本研究建立了以6-碳酰氯左氧氟沙星(LFC-Cl)为衍生化试剂,MGO为MDSPE吸附剂的高效液相色谱-荧光检测(HPLC-FLD)分析方法。本方法实现了池塘水和蔬菜中前述3种VOCs的检测,具有灵敏度高、样品前处理简单、仪器普适性好等优势。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260 高效液相色谱仪(配备四元梯度泵、在线真空脱气机、荧光检测器、自动进样器、恒温柱温箱,美国 Agilent 公司), RE-2000B 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂), KQ2200E 超声波清洗器(江苏昆山超声仪器有限公司), DF-2 集热式磁力搅拌器(金坛市成辉仪器厂), 真空干燥箱、高速万能粉碎机(北京市永光明医疗仪器有限公司), SC-06 低速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司), XW-80A 旋涡混匀器(上海精科实业有限公司), SHA-C 水浴恒温振荡器(金坛市金南仪器制造有限公司)。

左氧氟沙星(LFC, 98.0%)、甲酸(色谱级, 98.0%)、无水级1,2-二氯乙烷(99.8%)、4-二甲氨基吡啶(DMAP, 99%)均购自阿拉丁公司, 乙腈(99.9%, 北京百灵威科技有限公司), 三氯氧磷(POCl_3 , 山东西亚化学股份有限公司), 2-MIB(100 mg/L, 德国 Dr. Ehrenstorfer GmbH), GSM(10 ng/L, 英国 LGC 集团), 3-MB(99.0%, 梯希爱化成工业发展有限公司), 其他试剂均为分析纯。MGO 参照本实验室方法合成^[10]。

1.2 LFC-Cl 的合成

LFC-Cl 的合成参照文献[12-13]部分合成条件, 并进行合成方案修改: 向三颈烧瓶中加入 1.0 g LFC 和 60 mL 无水级 1,2-二氯乙烷, 用移液枪缓慢滴加 2.2 mL POCl_3 , 于 85 °C 回流反应 4 h。冷却后加入 0.05 g 活性炭, 于 85 °C 再次回流 20 min。趁热过滤, 除去活性炭, 旋蒸除去溶剂得到 LFC-Cl, 置于真空烘箱中干燥 8 h。干燥后的 LFC-Cl 产物可直接用于衍生化反应。

1.3 溶液配制

量取适宜体积的 2-MIB、GSM、3-MB 标准品, 分别溶于乙腈得浓度为 1.91×10^{-5} mol/L 的标准溶液,

相应的低浓度溶液均由此标准溶液用乙腈稀释得到。取一定体积的3种标准溶液配成浓度为 4.78×10^{-6} mol/L 的混合标准溶液。准确称取一定量 DMAP 溶于乙腈, 得到浓度为 0.20 mol/L 的 DMAP 溶液。

1.4 衍生化反应

准确称取 6 mg LFC-Cl 于安瓿瓶中, 加入 250 μ L 乙腈、400 μ L 待测物混合标准溶液(或实际提取样品)、350 μ L 0.05 mol/L 的 DMAP 标准溶液, 封口后, 在 60 $^{\circ}$ C 水浴中超声波辅助条件(超声波功率 100 W, 频率 40 kHz)下衍生反应 90 min。衍生化反应示意图见图 1。衍生溶液待进行 MDSPE 过程。

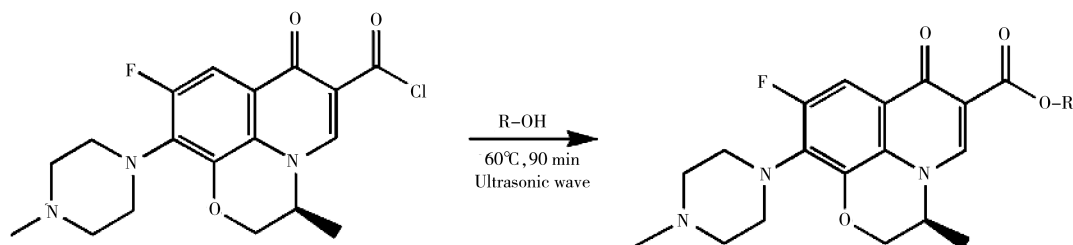


图 1 6-碳酰氯左氧氟沙星与含羟基挥发性异味物质的衍生化过程

Fig. 1 Derivatization reaction between LFC-Cl and hydroxyl-containing volatile organic compounds

1.5 MDSPE 条件

MDSPE 条件参考文献的部分实验方法^[10,14], 并修改如下: 将 20 mg MGO 加入衍生溶液后, 置于 25 $^{\circ}$ C 水浴恒温振荡器中振荡 20 min, 在磁铁作用下分离弃去上清液, 用 1 mL 乙腈洗涤 3 次, 加入 1 mL 洗脱剂乙腈(含 1% 甲酸), 在超声波辅助条件(超声波功率 100 W, 频率 40 kHz)下解吸 3 min, 在磁铁作用下分离上清液, 定容至 1 mL, 过 0.45 μ m 有机相滤膜后稀释进样 20 μ L 进行 HPLC-FLD 分析。

1.6 HPLC 条件

色谱柱(CC): Agilent ZORBAX SB-C₁₈柱(4.6 mm \times 150 mm, 5 μ m, 美国 Agilent 公司)。流动相: A 相为 10% 乙腈水溶液(含 0.1% 甲酸), B 相为乙腈(含 0.1% 甲酸)。梯度洗脱程序(GE): 0~6 min, 2% B; 6~10 min, 2%~100% B; 10~15 min, 100% B。流速: 1.0 mL/min, 进样量: 20 μ L, 柱温: 30 $^{\circ}$ C。荧光激发波长(λ_{ex})和发射波长(λ_{em})分别为 295、460 nm。

1.7 实际样品处理

实际样品处理参照文献的部分处理方法^[7,12,15-16]。

1.7.1 池塘水处理 量取 50 mL 池塘水于分液漏斗中, 加入 5.0 g 氯化钠固体, 加入 300 μ L 氯仿作萃取剂, 萃取 3 次合并萃取液。用无水硫酸钠脱水干燥后定容至 1 mL, 待衍生。

1.7.2 蔬菜样品处理 准确称取 15.0 g 绿色蔬菜(生菜、莴苣、葱)置于万能粉碎机打碎, 收集后加入 7.5 mL 乙腈涡旋 2 min, 超声提取 20 min。加入 1.0 g 氯化钠和 4.0 g 无水硫酸镁固体, 涡旋 5 min, 以 5 000 r/min 脱水 15 min, 待分层后准确吸取乙腈层, 再次脱水后吸取乙腈层, 待衍生化反应。

2 结果与讨论

2.1 HPLC 条件的优化

实验对比了不同色谱柱(CC1: Agilent ZORBAX 300SB-C₁₈柱(4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m); CC2: Agilent ZORBAX SB-C₁₈柱(4.6 mm \times 150 mm, 5 μ m); CC3: 依利特 SinoChrom ODS-BP(4.6 mm \times 250 mm, 5 μ m); CC4: 依利特 HYPERSL C₁₈(4.6 mm \times 100 mm, 5 μ m)), 以及调整不同 GE 的分离效果, 相同条件下平行测定 3 次(见图 2)。对 CC 考察结果表明, 采用 CC2 分离时 3 种 VOCs 衍生物的峰面积最大(图 2A)。对 GE 考察结果表明, 采用 GE4 时 3 种 VOCs 衍生物的峰面积最大(图 2B), 由于 B 相(含 0.1% 甲酸的乙腈)在 0~6 min 内已为 2%, 且能够实现 3 种 VOCs 衍生物的基线分离, 因此采用 GE4 作为最佳梯度洗脱程序。采用 Agilent 1260 HPLC-FLD 仪器的在线荧光光谱扫描功能, 确定 3 种 VOCs 衍生物 HPLC-FLD 的最佳激发和发射波长分别为 295 nm 和 460 nm。最终确定了“1.6”所述色谱条件, 3 种 VOCs 衍生物在 15 min 内可实现基线分离(见图 3)。

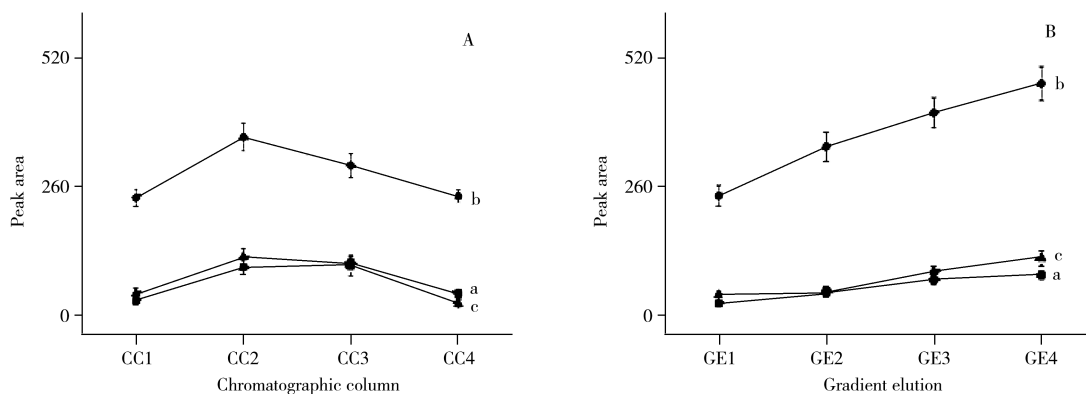


图2 色谱柱种类(A)与梯度洗脱程序(B)对分离效果的影响($n=3$)

Fig. 2 Influences of chromatographic column(A) and gradient elution(B) on separation effects($n=3$)

a: 2-MIB, b: GSM, c: 3-MB; GE1: 0~5 min, 35% B; 5~10 min, 35%~100% B; 10~15 min, 100% B. GE2: 0~5 min, 30% B; 5~10 min, 30%~100% B; 10~15 min, 100% B. GE3: 0~5 min, 10% B; 5~10 min, 10%~100% B; 10~15 min, 100% B. GE4: 0~6 min, 2% B; 6~10 min, 2%~100% B; 10~15 min, 100% B. flow rate: 1.0 mL/min

2.2 衍生化条件的优化

实验同时考察了衍生化反应温度、反应时间、DMAP 浓度以及衍生试剂用量对 3 种衍生物峰面积的影响, 得到挥发性异味物质衍生化溶液后分别平行测定 3 次。

对反应温度和反应时间的考察结果表明: 衍生物峰面积随着反应温度升高和反应时间的延长而增加, 在 60 °C、90 min 时峰面积达最大; 继续升高反应温度或延长反应时间, 衍生物的峰面积均减小(图 4A 和 4B)。这可能是由于反应温度过高、反应时间过长使衍生产物发生分解所致。对 DMAP 浓度的考察结果表明: 当 DMAP 浓度低于 0.05 mol/L 时, 衍生物峰面积随其浓度的增大而增加; DMAP 浓度为 0.05 mol/L 时衍生物的峰面积达最大; 但当 DMAP 浓度大于 0.05 mol/L 后, 衍生物的峰面积随其浓度的增加而减小(图 4C)。这可能是由于催化剂 DMAP 的浓度增大导致反应产物在强碱性条件下分解。对衍生试剂用量的考察结果表明: 衍生物的峰面积随衍生试剂用量的增加而增大, 当衍生试剂用量为 3 种 VOCs 用量的 1 500 倍时, 衍生物的峰面积最大, 但继续增大衍生试剂用量, 峰面积反而减小(图 4D)。最终确定衍生化条件如“1.4”所述。

2.3 MDSPE 条件的优化

实验同时考察了 MGO 吸附剂用量(10、15、20、25、30 mg)、萃取时间(10、15、20、25、30 min)、解吸时间(1、2、3、4、5 min)和解吸剂种类(均含 1% 甲酸的甲醇、乙醇、乙腈、丙酮)对萃取率的影响, 得到异味物质衍生化溶液后分别平行测定 3 次。对吸附剂用量的考察结果表明: 萃取率随着吸附剂用量的增加而增加, 当吸附剂用量为 20 mg 时, 萃取率最大; 继续增加吸附剂用量, 萃取率并无明显增大。对萃取时间的考察结果表明: 萃取率随萃取时间的延长而增加, 萃取时间为 20 min 时萃取率最大; 继续延长反应时间, 萃取率并无明显增大。对解吸时间的考察结果表明: 萃取率随解吸时间的延长而增大, 解吸时间为 3 min 时萃取率最大; 继续延长解吸时间, 萃取率并无明显增大。对解吸剂种类的考察结果表明: 以乙腈(含 1% 甲酸)作解吸剂时的萃取率最大, 这可能是不同解吸剂的极性、目标分子溶解度等存在较大差异, 乙腈(含 1% 甲酸)能够更好地将异味物质衍生物从 MGO 中洗脱出来。最终确定 MDSPE 优化条件如“1.5”所述。

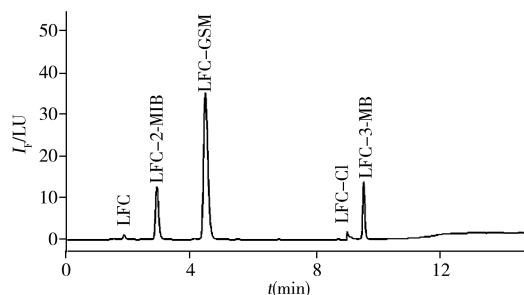
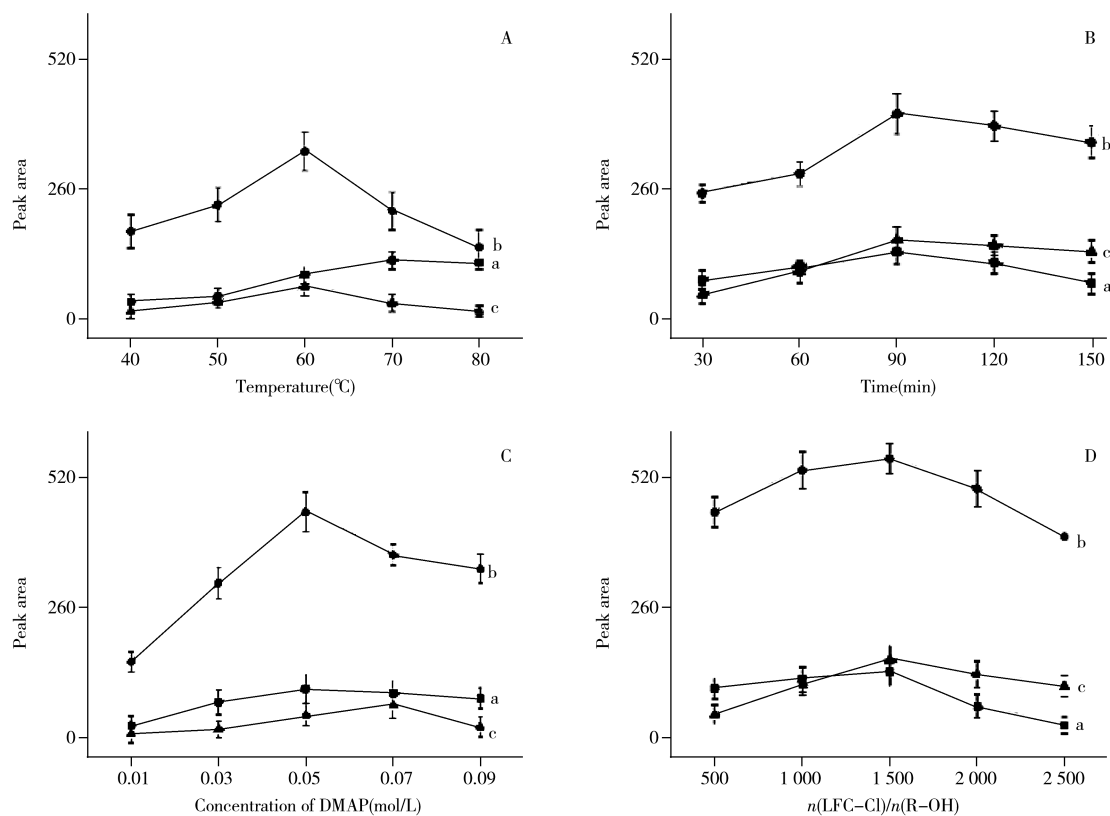


图3 3种挥发性异味物质衍生物的高效液相色谱图

Fig. 3 HPLC chromatogram of three derivatives of volatile organic compounds

LFC: levofloxacin(左氧氟沙星); LFC-2-MIB: derivatives of 2-methylisoborneol(左氧氟沙星-2-甲基异莰醇衍生物); LFC-GSM: derivatives of geosmin(左氧氟沙星-土臭素衍生物); LFC-Cl: 6-carbonyl chloride levofloxacin(6-酰氯左氧氟沙星); LFC-3-MB: derivatives of 3-methyl-1-butanol(左氧氟沙星-3-甲基-1-丁醇衍生物)

图4 挥发性异味物质衍生化反应条件的优化结果($n=3$)Fig. 4 Results of derivatization reaction conditions for three VOCs($n=3$)

A: reaction temperature, B: reaction time, C: concentration of DMAP, D: molar ratio of derivatization reagent;
a: 2-MIB, b: GSM, c: 3-MB

为进一步考察MGO的选择吸附能力,同时分析了实际样品中可能存在的物质对MDSPE萃取率的影响。结果表明,加入50~500倍的 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 F^- 、 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、亚甲蓝、葡萄糖、果糖、蔗糖、淀粉及20种氨基酸对线性范围内的标准异味物质衍生化溶液的测定结果未引起显著影响(峰面积的相对标准偏差 $<5.0\%$, $n=3$),说明MGO对3种VOCs衍生物具有较好的选择性。

研究表明^[11],MGO对有机化合物的吸附机理主要是吸附剂与被吸附分子形成氢键、 $\pi-\pi$ 堆积、静电作用力、范德华力以及疏水作用等。本方法所使用的衍生试剂分子中存在可形成氢键的羰基、醚键、氟原子和氮原子等以及较大的共轭体系等结构,可与吸附剂形成上述作用力,因而产生良好的萃取效果。

2.4 方法评价

2.4.1 线性、检出限、定量下限与精密度

在空白水样氯仿溶液中添加标准样品,按照衍生化方法和MDSPE过程进行处理,根据峰面积(Y)和实际进样浓度(X)进行线性回归,并分别以信噪比 $S/N > 3$ 和 $S/N > 10$ 得到3种衍生物的检出限(LOD)和定量下限(LOQ)。为便于与其他方法及文献中VOCs的检测结果进行对比,将3种VOCs衍生物的数据换算为VOCs的数据,结果见表1。结果表明,3种VOCs在一定质量浓度范围内线性关系良好,相关系数 $r \geq 0.987$,LOD为0.020~0.95 ng/L,LOQ为0.10~3.3 ng/L。已有文献报道2-MIB和GSM的嗅味阈值约为10 ng/L^[3],本方法测得3种VOCs的LOD和LOQ均低于VOCs的嗅味阈值,表明本方法可用于极低含量的VOCs样品检测。

在相同实验条件下,制备混合标准品衍生溶液,平行6次进样分析,得到3种VOCs衍生物保留时间和峰面积的相对标准偏差(RSD)均不大于1.7%(表1)。结果表明,本方法的精密度良好。

表1 3种异味物质的线性方程、相关系数、线性范围、检出限、定量下限与相对标准偏差($n=6$)Table 1 Linear equations, correlation coefficients(r), linear ranges, LODs, LOQs and RSDs of three VOCs($n=6$)

Analyte	Linear equation	r	Linear range ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOD ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOQ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD of corresponding derivative(%)	
						Retention time	Peak area
2-MIB	$Y=1.869X+0.1670$	0.998	3.3~370.0	0.95	3.3	0.33	1.1
GSM	$Y=7.961X+0.1854$	0.987	2.0~400.0	0.50	2.0	0.27	0.57
3-MB	$Y=1.584X-0.9996$	0.999	0.10~105.0	0.020	0.10	0.80	1.7

Y: peak area; X: injection concentration(ng/L)

2.4.2 与文献方法的比较 与文献方法相比,本方法所用的衍生试剂 LFC-Cl 易于合成并首次被应用于 VOCs 检测。在检出限、操作难易程度和仪器普适性等方面的对比见表2。

表2 本方法与文献方法的比较

Table 2 Comparisons of this method with the reported methods

Method	LOD($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)			Pretreatment	Instrument	Reference
	2-MIB	GSM	3-MB			
MDSPE/HPLC-FLD	0.95	0.50	0.020	Derivatization-MDSPE	HPLC	This method
GC-FID	-*	-	3.2×10^3	SPE	GC	[6]
GC-MS	-	0.80	-	LLE	GC-MS	[17]
GC-MS	9.0	2.0	-	LLME	GC-MS	[7]
GC-MS	5.0	2.0	-	LLE	GC-MS	[4, 17]
GC-MS	4.8×10^4	6.9×10^4	-	Molecular imprinting	GC-MS	[8]

* not reported(文献中未对此种物质进行检测)

结果显示,在检出限方面,本方法的检出限低于或与 LLE/GC-MS^[4,17] 和 LLME/GC-MS^[7] 法的检出限相近;而远低于 SPE/GC 法^[6] 和分子印迹荧光位移/GC-MS 法^[8]。这一方面是由于本方法使用的衍生试剂 LFC-Cl 具有较大的共轭体系,从而为高灵敏检测 VOCs 带来良好的效果。另一方面, MDSPE 技术能够选择性地吸附小分子有机物的衍生化产物,起到富集和净化作用。在操作难易程度上,本方法使用的 MDSPE 与 LLME、SPE 等前处理方法相比无需特定设备,成本较低,且操作较简单;MGO 的制备步骤比分子印迹材料少,且适用于多种异味物质衍生物的同时吸附。在仪器普适性方面, HPLC-FLD 的普适性较好。

2.5 回收率与实际样品应用

以池塘水(取自曲阜市某池塘)和蔬菜(生菜、茼蒿、葱,购自曲阜某菜市场)为实际样品,采用本方法进行前处理和实验,同时进行加标回收率实验。由表3可知,3种 VOCs 的回收率为 76.8%~118%,能满足实际检测要求。实验发现,蔬菜样品中 VOCs 的含量较低,而池塘水中 VOCs 的含量较高。池塘水和蔬菜样品中3种 VOCs 衍生物的色谱图见图5。另外开展了对自来水、紫菜、海带等的适用性考察,测定结果的 RSD 均小于 12% ($n=5$)。表明本方法的适用性良好,能够应用于各种实际样品中异味物质的检测。

表3 两种实际样品中异味物质的含量及加标回收率($n=3$)Table 3 Contents and recoveries of VOCs in two practical samples($n=3$)

Analyte	Pond water			Vegetables		
	Content($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	Added($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery(%)	Content($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	Added($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	Recovery(%)
2-MIB	8.82	10.00	97.2	0.49	10.00	88.3
		150.00	96.4		150.00	90.7
		350.00	95.6		350.00	87.0
GSM	1.53	10.00	116	0.28	10.00	105
		200.00	115		200.00	106
		400.00	118		400.00	104
3-MB	2.10	5.00	85.9	0.29	5.00	79.5
		50.00	87.2		50.00	76.8
		100.00	86.3		100.00	78.8

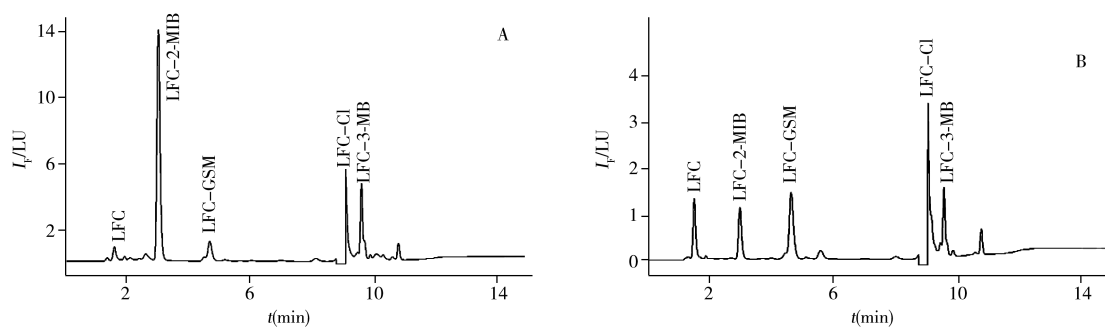


图5 池塘水样(A)与蔬菜样品(B)中3种异味物质衍生物的色谱图

Fig.5 Chromatograms of the three derivatives of VOCs in pond water(A) and vegetables(B)

3 结论

本文利用衍生化技术结合磁固相萃取技术,建立了3种VOCs的HPLC-FLD分析方法。该方法具有灵敏度高、样品前处理简单、仪器普适性好等优势。实际检测结果表明,蔬菜中含有较少的VOCs,而池塘水中VOCs的含量相对较多。因此,需加强对各种湖泊池塘的管理和净化,以降低VOCs对人类健康的危害,减少对生态环境的破坏。

参考文献:

- [1] Fujise D, Tsuji K, Fukushima N, Kawai K, Harada K. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217: 6122-6125.
- [2] Hu Y F, Yu D Z, Guo L G, Xie P. *J. Lake Sci.* (胡宇飞, 余得昭, 过龙根, 谢平. 湖泊杂志), **2017**, 29(1): 87-94.
- [3] Ma X Y, Gao N Y, Li Q S, Gu G F. *J. Instrum. Anal.* (马晓雁, 高乃云, 李青松, 顾国芬. 分析测试学报), **2007**, 26(2): 267-269.
- [4] Xu Z Q, Qin H B, Xu H S. *Adm. Tech. Environ. Monit.* (徐振秋, 秦宏兵, 徐恒省. 环境监测管理与技术), **2017**, 29(6): 12-16.
- [5] Cui X, Zhong Q, Zhang X Z, Li H X, Wang X R, Luo F J, Cheng Y P, Chen Z M. *J. Instrum. Anal.* (崔璇, 钟青, 张新忠, 黎洪霞, 王新茹, 罗逢健, 程有普, 陈宗懋. 分析测试学报), **2019**, 38(2): 249-262.
- [6] Tang Y J, Wang G, Li Y Y, Li H M, Tang Y, Liu P. *Food Anal. Methods*, **2012**, 5: 651-658.
- [7] Cortada C, Vidal L, Canals L. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218: 17-22.
- [8] Li C, Ngai M H, Reddy K K, Leong S C Y, Tong Y W, Chai C L L. *Anal. Chim. Acta*, **2019**, 1066: 121-130.
- [9] Du Y Q, Xiao X H, Li G K. *Chin. J. Chromatogr.* (杜苑琪, 肖小华, 李攻科. 色谱), **2018**, 36(7): 579-587.
- [10] Xu Y, Sun L P, Wang X, Zhu S Y, You J M, Zhao X E, Bai Y, Liu H W. *Talanta*, **2019**, 199: 97-106.
- [11] Ren H, Kulkarni D D, Kodyath R, Xu W N, Choi I, Tsukruk V V. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6(4): 2459-2470.
- [12] Sun Y L, Kang Y, Zheng L F, Zhang W R, Ma A X, Zhao J, Wang X, Zhao X E. *Chin. J. Anal. Chem.* (孙怡琳, 亢洋, 郑龙芳, 张婉茹, 马爱新, 赵建, 王晓, 赵先恩. 分析化学), **2019**, 47(1): 86-92.
- [13] Chung T C, Li C T, Kou H S, Wu H L. *J. Chromatogr. Sci.*, **2015**, 53(8): 1310-1315.
- [14] Huang W, Ding J, Feng Y Q. *Chin. J. Anal. Chem.* (黄维, 丁俊, 冯钰琦. 分析化学), **2012**, 40(6): 830-834.
- [15] Nogueroles-Pato R, Gonzalez-Barreiro C, Cancho-Grande B, Simal-Gandara J. *Food Chem.*, **2009**, 117: 473-484.
- [16] dos Santos E O, Gonzales J O, Ores J C, Marube L C, Caldas S S, Furlong E B, Primel E G. *Food Chem.*, **2019**, 297: 124926.
- [17] Bristow R L, Young I S, Pemberton A, Williams J, Mar S. *TRAC - Trends Anal. Chem.*, **2019**, 110: 233-248.

(责任编辑: 丁 岩)