

應用液相層析串聯質譜儀測定茶葉中 6 種鄰苯二甲酸酯類殘留

林正偉¹ 蔡明樺¹ 謝明倫¹ 巫嘉昌^{2,*} 黃玉如¹ 陳右人³

摘要

本研究旨在建立茶葉中 6 種鄰苯二甲酸酯類 (phthalate esters, PAEs) 之液相層析串聯質譜儀 (liquid chromatograph/tandem mass spectrometer, LC/MS/MS) 檢測技術。茶葉樣品以甲醇 (methanol) 萃取及高速離心後，採用液相層析連接三重四極桿串聯質譜儀，以多重反應偵測模式 (multiple reaction monitoring mode, MRM) 進行分析。數據顯示，6 種 PAEs 之方法偵測極限 (limits of detection, LOD) 範圍介於 0.025 至 0.5 mg/L，定量極限 (limits of quantification, LOQ) 為 0.02 mg/L，符合衛生署食品藥物管理局 (Taiwan Food and Drug Administration, TFDA) 建議之 1 mg/L 判斷依據。檢量線之線性迴歸係數 r^2 大於 0.995，以 1 mg/L 的 PAEs 添加於茶葉中萃取，其中最低回收率為 DNOP 的 78%，最高為 DEHP 的 113%。所建立之方法準確性及靈敏度皆相當良好，適合應用於茶葉中殘留 PAEs 分析。

關鍵字：塑化劑、鄰苯二甲酸酯、液相層析串聯質譜

前言

近幾年食品或農作物中農藥殘留、三聚氰氨、油中砷及塑化劑事件層出不窮，已引起消費者恐慌。臺灣累積了幾十年的信賴基礎面臨崩盤危機。塑化劑 (plasticizer) 是一種新興污染物 (emerging contaminants)，因成本低廉不肖廠商誤用取代起雲劑 (cloudy) 添加於食品中，造成消費者對食品安全疑慮。起雲劑是合法的食品添加物，屬於乳化香精的一種，由阿拉伯膠、乳化劑、植物油及多種食品添加物混合製成，一般成品呈現乳白色。主要用途是讓原本透明的飲料形成霧狀，飲料廠商使用在運動飲料與果凍中。依照濃度與成分的

本文部分內容已發表於第一屆茶業科技研討會 (2012.7.25-7.26，台灣 台北市)

1. 行政院農委會茶業改良場南投農藥檢驗站助理、助理、助理、助理研究員。台灣 南投縣。
2. 行政院農委會茶業改良場文山分場分場長。台灣 新北市。
3. 行政院農委會茶業改良場場長。台灣 桃園縣。

*通訊作者。

不同，可分成一般起雲劑、三倍起雲劑、五倍起雲劑與高糖度起雲劑。部分不肖業者爲了延長食品的有效期限，達到更佳的乳化穩定效果，以塑化劑取代起雲劑中的植物油（塑化劑的成本約爲植物油的五分之一）。鄰苯二甲酸酯類 (phthalate esters, PAEs) 是鄰苯二甲酸的酯化衍生物，是一種揮發性很低，穩定性高且具有芳香氣味的黏稠液體。在水中溶解度很小，易溶於有機溶劑。

PAEs爲最常見的塑化劑族群，普遍使用在塑膠商品上，由於塑膠本身是硬質的物料，在添加該物類後可使其變得柔軟易於塑形，因此廣泛的使用於玩具、食品包材、醫療材料、建築材料、日用品當中。但也由於非以鍵結方式與塑膠原料結合，容易受接觸溶劑的影響或是溫度的改變從產品中被釋放出來，因而造成環境和人類健康的不良影響，像是生殖危害、刺激性早熟以及對孕婦甲狀腺及新生兒的健康影響等毒性 (陳, 2011; Auger et al., 1995; Chou et al., 2009; Huang et al., 2007, 2009)，國際上早有頒布了一系列法令嚴格控制或禁止使用此類物質，如歐盟的 1999/815/EC, 2005/84/EC (EC, 1999; 2005) 和大陸 GB/T 22048-2008 (GB/T, 2008) 等。而歐盟更在 2007/19/EC (EU, 2007) 的法令中針對食物所接觸的塑料材料裡訂定了 PAEs 的遷移限值(specific migration limit, SML)，國內也採用歐盟標準管制之 5 種 PAEs 塑化劑每人每日的耐受量(tolerable daily intake, TDI)(TFDA, 2011)(表一)。

塑化劑是用於塑料加工的添加劑，農產品中若會有塑化劑出現並非是因爲加工需要而添加，而是由於產品原料遭受環境污染，或是在生產、加工、儲存過程中受到包材、容器、設備等游離出之塑化劑間接污染產生。故對於此物質的管理上，現行衛生機關和農政機關應特別注重預防以及針對現有狀況提出合宜的管制措施，建立監測控管之依據。鑑於近年來消費者越來越重視茶葉的安全的保障，茶業改良場於 1985 年起便建立完整多重殘留分析法 (multiresidue analysis)，以溶劑萃取方式結合氣相層析儀 (GC/FPD/ECD)、液相層析儀 (LC/FLD) 執行茶菁、茶葉、茶飲料之農藥成分及含量監測業務 (巫, 2001; 巫, 2003; 巫等, 2008; 林等, 2008; 巫等, 2009; Wu et al., 2007; Wu et al., 2009)。

茶業改良場在 2011 年爲因應臺灣食品添加塑化劑風波，並參考行政院衛生署 (TFDA, 2011)、環保署 (EPA, 1999) 與歐盟塑化劑管制規範，故本研究共分析 BBP、DBP、DEHP、DNOP、DINP、DIDP 等 6 種常見之塑化劑，冀望建立適合茶葉塑化劑之檢測方式，爲茶葉產品安全把關，保障進出口茶葉之安全。現行儀器而言，採用氣相層析質譜儀 (gas chromatography-mass spectrophotometer, GC-MS) 是塑化劑較爲常見的檢測技術，但該技術存在著滯留時間 (retention time, RT) 較長的問題，加上茶葉含有茶多酚、咖啡因、色素及蠟質等多種干擾塑化劑的成分分析，單獨使用甲醇萃取茶葉後，僅經過高速離心過濾濾液的方式並無法完全排除雜質，可能會增添誤判情形，故本研究採液相層析串聯質譜 (LC/MS/MS) 來分析，進一步提高樣品與雜質之分離度，降低干擾，希望能對茶葉產品提供良好、快速、準確的分析方法。

材料及方法

一、試驗藥劑

甲醇 (methanol) 採用層析級；甲酸 (formic acid)，甲酸銨 (ammonium formate) 爲試藥級；PAEs 標準品，購自 AccuStandard Inc. 之混合液，溶劑爲甲醇，濃度爲 2×10^{-3}

mg/L，含有鄰苯二甲酸丁基苯酯 (benzyl butyl phthalate, BBP, $\geq 99.0\%$)、鄰苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, DBP, $\geq 99.1\%$)、鄰苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP, $\geq 99.6\%$)、鄰苯二甲酸二辛酯 (di-n-octyl phthalate, DNOP, $\geq 99.5\%$)、鄰苯二甲酸二異壬酯 (di-iso-nonyl phthalate, DINP, 100%) 及鄰苯二甲酸二異癸酯 (di-iso-decyl phthalate, DIDP, 100%)。

二、標準溶液配製

取混合液標準品 (AccuStandard Inc.) 在稀釋倍數不超過 20 倍的範圍內，以容量瓶及甲醇配製成濃度 5 mg/L 之標準溶液，冰存於 -30°C 冰箱備用。

三、供試材料

鹿谷凍頂茶合作社凍頂烏龍茶 2 件；鹿谷鄉農會凍頂烏龍茶 1 件；名間鄉農會紅茶 (臺茶 12 號) 和青心烏龍各 1 件；竹山鎮農會杉林溪烏龍茶 1 件；信義鄉農會玉山高海拔烏龍茶 1 件；魚池鄉農會紅茶 (臺茶 18 號) 1 件；阿里山鄉、梅山鄉農會和嘉義縣政府阿里山高山茶各 1 件；名間茶包 1 件，共 13 件。

四、樣品前處理

依 TFDA (2011) 公布之方法，取樣品約 1 g，精確秤定後置於 50 mL 容量瓶中，加入甲醇約 45 mL，經超音波震盪 30 min，待冷卻後以甲醇定容。靜置平衡後，吸取上部溶液於離心管中以 3500 rpm 離心 10 min，取上清液供作檢液。

五、儀器分析及條件

採用高效液相層析儀 (Agilent Technologies 1200, USA) 串聯質譜儀 (Agilent Triple Quad LC/MS 6410A)，使用 C18 層析管 (Agilent SB-C18, 100 mm x 2.1mm, 1.8 μm)。移動相 (mobile phase) 由 A、B 兩液相組成，液相 A 含有 5 μM 甲酸銨的二次去離子水，液相 B 則為甲醇，以前述兩溶液設立梯度分析條件 (表二)。調整儀器管柱溫度為 50°C ，進樣體積 10 μL ，離子源採用電灑離子化正離子 (positive ion electrospray ionization, ESI⁺)，霧化氣壓力 40 psi，乾燥氣溫度 350°C ，流速 10 L/min，毛細管電壓 4000 V，以多重反應偵測模式 (MRM) 進行正離子掃描，設定 RT、碎裂器電壓 (fragmentor voltage)、碰撞能量 (collision energy) 等 (表三)。

六、鑑別試驗及含量測定

檢液及混合標準溶液各 10 μL ，分別注入液相層析串聯質譜儀中，依下列條件進行液相層析串聯質譜分析，就檢液與對應標準溶液所得波峰之滯留時間及多重反應偵測相對離子強度比鑑別之，並依下列計算式求出檢體中各鄰苯二甲酸酯之含量 ($\mu\text{g/g}$)。

檢體中各鄰苯二甲酸酯之含量 ($\mu\text{g/g}$) = $C \times V/M$

C：由標準曲線求得檢液中各鄰苯二甲酸酯之濃度 ($\mu\text{g/mL}$)。

V：檢體最後定容之體積 (mL)。

M：取樣分析檢體之重量 (g)。

結果與討論

一、LC/MS/MS之檢測質譜

本研究使用高效液相層析儀 (HPLC) 連接三重四極桿串聯質譜儀 (LC/MS/MS)，採正電電灑游離化離子源和多種反應偵測模式，建立 6 種塑化劑在茶葉中之圖譜。HPLC 優越的分離純化能力，會把檢液內複雜的成分，按時間一一層析流出，流出之產物隨即導入質譜儀作進一步的確認，由於是直接收集處理 HPLC 析出的成分，節省了許多耗力費時的純化步驟，同時也避免處理樣品時所造成的流失。茶葉中所含之 PAEs 進入質譜儀後，藉由電灑帶電及碰撞碎裂過程產生特定質荷比 (mass to charge ratio, m/z) 的離子，儀器通過改變磁場的方式，選擇該物特殊 m/z 的離子來測定。被附加電性的 PAEs 經第一次四極桿篩選出母離子 (precursor ion) 後，再加入碰撞能量做第二次的專屬子離子 (product ion) 挑選來建立譜圖。此過程可以有效除去背景的干擾，提高訊噪比 (signal to noise ratio, S/N)。儀器根據 TFDA (2011) 因應塑化劑污染事件而訂定之母離子與子離子對，試驗 6 種塑化劑，並對質譜儀器需做滯留時間，碎裂器電壓，碰撞能量等參數做最佳化設定 (表三)。

由於 PAEs 結構上的雙酯在苯環相鄰位置處，在碰撞碎裂途徑中，二個酯上之烷氧基 (alkoxide group, RO^-) 會產生特殊的脫去反應機制，於苯環上環化形成一特定 m/z 為 149 的子離子，故以此離子做為 6 種塑化劑專屬之定量離子 (圖一)。而 DBP 結構相對較簡單，因而定量加定性離子對僅使用二組，其餘則採用三組離子來加強確認分析物。本方法建立的分析的圖譜中，以 BBP 最早出峰，RT 是 1.83 min，再來依序為 DBP、DEHP、DNOP、DINP 及最後出峰的 DIDP，RT 為 7.18 min (圖二)。整個儀器分析流程可在 8 min 內完成，質譜也確實偵測到所設立之離子對，故 LC/MS/MS 可以有效分離與偵測本研究使用之 6 種塑化劑。

二、PAEs 檢量線、方法偵測極限和定量極限試驗

取濃度 5 mg/L 的混標稀釋液，待回復到室溫後以甲醇逐步稀釋供作 6 點檢量線濃度 (濃度為 2.5, 5, 10, 25, 50, 100×10^{-3} mg/L)。另以 0.02 mg/L 濃度之標準品添加於茶樣上，依 TFDA 方法做檢液含 1 mg/L 之污染判斷依據的定量極限。添加完混合標準品之茶葉靜置 20 min 後，再按樣品前處理方式萃取檢液，並依前述建立的 LC/MS/MS 方法分析之。

分析結果以濃度為 x 軸，定量離子積分面積為 y 軸，做線性迴歸曲線分析，求得 6 種塑化劑之 r^2 值皆大於 0.995。經由儀器分析得 3 以上之 S/N 值，可獲得儀器分析方法偵測極限；而茶樣檢液含 1 mg/L 之 PAEs 則須滿足 10 以上之 S/N 值才符合定量極限要求。結果顯示 PAEs 中的 DINP 方法偵測極限為 5.0×10^{-3} mg/L，其餘則是 2.5×10^{-3} mg/L。定量極限部分，茶樣檢液添加含 1 mg/L 的 PAEs 則全可以獲得在 10 以上之 S/N 值。

由數據所得，可知本實驗方法符合 TFDA 因應塑化劑污染判斷之依據，且經最佳化設立的 PAEs 質譜分析方法可以應用在茶葉上之監測。

三、茶樣 PAEs 之萃取方法評估

本研究為確保避免塑化劑干擾，分析過程中所使用之器具及材料均為玻璃材質，而且使用前需先以甲醇潤洗，吹乾備用。在前述所建立可行的分析方法後，還需要精準具一致性的標準檢測方式。每次取檢液檢驗時，需同時進行溶劑空白和添加回收分析。甲醇溶劑在空白分析中並無峰形出現，所以不會干擾 PAEs 波峰分析，也確保溶劑無污染之疑慮。為了評估分析方法的準確度 (accuracy) 與精確度 (precision)，需對茶樣進行 1 mg/L 的 PAEs 回收率試驗。試驗結果得到 6 種塑化劑的回收率以 DNOP 的 78% 最低，DEHP 的 113% 最高，皆落於食品化學檢驗的確效規範 75%-120% 之內 (TFDA, 2011)；而相對標準偏差 (relative standard deviation, RSD) 為 2%-11% (表四)，亦低於規範 15% 之標準。可知本方法有良好準確度及精確度。

茶樣分析 PAEs 是以甲醇溶劑萃取後，採高速離心方式過濾檢液，並無經過其他萃取的步驟，可以確保較高之回收率，提高數據分析的信心，故此方式為可行之萃取方法。

四、成品茶葉塑化劑分析

為瞭解成品茶葉是否殘留塑化劑，於 2011 年至臺灣最大茶葉產區南投縣及嘉義縣之鹿谷農會、竹山農會、名間農會、信義農會、梅山農會、阿里山農會及凍頂生產合作社等，針對門市所販售比賽茶及分級之烏龍茶和紅茶進行抽檢。依本研究建立之檢驗方法進行塑化劑分析，以液相串聯質譜 (LC/MS/MS)，分析 DBP、DEHP、DINP、DIDP、BBP 及 DNOP 等 6 種塑化劑，經過測試及比對，並未發現塑化劑成分。故可推論，臺灣原產地生產的原片茶葉在正常製造過程中並沒有被塑化劑污染，然而為了確保消費者健康及消彌大眾疑慮，往後仍應針對茶葉包裝資材建立塑化劑分析方法及進行監測，訂定茶類、包裝資材與茶飲料的管制標準，和建立安全標章制度，以避免發生國際貿易障礙和保護消費者安全。

結 論

本研究建立之檢驗方法在整個分析過程中皆需使用玻璃材質的器皿 (包含吸管、定量瓶等)，此外所分析之樣品需採用高速離心方式取代傳統過濾方式，另外在分析時應特別注意 2 個樣品之間需以甲醇清洗儀器管柱，以減少塑膠物質干擾、儀器分析造成背景偏高、基線不穩定現象或是結果誤判等情形。綜合本研究結果顯示，我們所建立的 LC/MS/MS 檢驗技術，可同時檢測 6 種塑化劑 BBP、DBP、DEHP、DNOP、DINP 及 DIDP，回收率及檢測極限有良好數值表現，因此可快速分析茶葉中的 PAEs 含量，並可應用於茶葉內外銷安全監測，消除民眾對茶葉產品殘留 PAEs 之疑慮。

誌 謝

本研究承蒙茶業改良場南投農藥檢驗中心同仁、王嫻芳和王嫻菁小姐協助，使試驗工作順利進行，謹致謝忱。

參考文獻

1. 中華人民共和國國家質量監督檢驗檢疫總局. 2008. 玩具及兒童用品聚氯乙烯塑膠中鄰苯二甲酸酯增塑劑的測定. GB/T 22048-2008。
2. 行政院衛生署食品藥物管理局. 2011. 公布我國 DEHP 等 5 種鄰苯二甲酸酯類塑化劑之每日耐受量 (Tolerable Daily Intake, TDI) 參考值。
http://www.fda.gov.tw/itemize_list.aspx?site_content_sn=2448. (Accessed January 27, 2012.)
3. 行政院衛生署食品藥物管理局. 2011. 食品中鄰苯二甲酸酯類之檢驗方法。
http://www.fda.gov.tw/itemize_list.aspx?site_content_sn=1574. (Accessed January 27, 2012.)
4. 行政院衛生署食品藥物管理局. 2011. 食品化學檢驗方法之確效規範。
http://www.fda.gov.tw/itemize_list.aspx?site_content_sn=1574. (Accessed January 27, 2012.)
5. 巫嘉昌. 1998. 茶葉安全用藥檢測業務簡介. 茶業專訊 26: 13-14。
6. 巫嘉昌. 2001. 茶菁中氨基甲酸鹽殺蟲劑之殘留量研究. 臺灣茶業研究彙報 20: 43-52。
7. 巫嘉昌. 2003. 茶菁中有機磷殺蟲劑之殘留量研究. 臺灣茶業研究彙報 22: 101-112。
8. 巫嘉昌. 2003. 臺灣地區茶菁農藥殘留分析及監測. 第三屆海峽兩岸茶業學術研討會論文 pp. 11-24. 杭州, 大陸。
9. 巫嘉昌、林正偉、巫貞穎、林麗貞. 2008. 茶飲料中氨基甲酸鹽類農藥同時檢測方法建立. 第五屆海峽兩岸茶業學術研討會論文. pp. 270-279. 臺中, 臺灣。
10. 巫嘉昌、林正偉、竺敏雯. 2010. 應用LC/MS/MS於茶葉中氨基甲酸鹽類農藥殘留量分析. 臺灣茶業研究彙報 29: 77-88。
11. 林正偉、巫嘉昌、侯金日. 2008. 降雨對茶樹噴施四種合成除蟲菊殺蟲劑消退之影響. 臺灣茶業研究彙報 27: 63-72。
12. 陳澄河. 2011. 起雲劑與塑化劑. 科學發展 463: 48-55。
13. Auger, J., Kunstmann, J. M., Czyglik, F. and Jouannet, P. 1995. Decline in Semen Quality among Fertile Men in Paris during the Past 20 Years. *N. Engl. J. Med.* 332: 281-285.
14. Chou, Y. Y., Huang, P. C., Lee, C. C., Wu, M. H. and Lin, S. J. 2009. Phthalate exposure in girls during early puberty. *J. Pediatr. Endocrinol. Metab.* 22: 69-77.
15. Huang, P. C., Kuo, P. L., Guo, Y., Guo, L., Liao, P., Liao, C. and Lee, C. C. 2007. Associations between urinary phthalate monoesters and thyroid hormones in pregnant women. *Human reproduction* 22: 2715-2722.
16. Huang, P. C., Kuo, P. L., Chou, Y. Y., Lin, S., Lin, J. and Lee, C. C. 2009. Association between prenatal exposure to phthalates and the health of newborns. *Environment international* 35: 14-20.
17. Mackintosh, C. E., Maldonado, J., Hongwu, J., Hoover, N., Chong, A., Ikonomou, M. G. and Gobas, F. A. P. C. 2004. Distribution of Phthalate Esters in a Marine Aquatic Food Web: Comparison to Polychlorinated Biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 38: 2011-2020.

18. Parliament and the Council of the European Union. 2005. Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council of 14 December 2005 amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. Official Journal of the European Communities L 344: 40-43.
19. The Commission of the European Communities. 1999. Commission Decision of 7 December 1999 adopting measures prohibiting the placing on the market of toys and childcare articles intended to be placed in the mouth by children under three years of age made of soft PVC containing one or more of the substances di-iso-nonyl phthalate (DINP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dibutyl phthalate (DBP), di-iso-decyl phthalate (DIDP), di-n-octyl phthalate (DNOP), and butylbenzyl phthalate (BBP) Text with EEA relevance (notified under document number C (1999) 4436). Official Journal of the European Communities L 315: 46-49.
20. The Commission of the European Communities. 2007. Commission Directive 2007/19/EC of 30 March 2007 amending Directive 2002/72/EC relating to plastic materials and articles intended to come into contact with food and Council Directive 85/572/EEC laying down the list of simulants to be used for testing migration of constituents of plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs. Official Journal of the European Communities L 91: 17-36.
21. Wu, C. C., Chu, C., Wang, Y. S. and Lur, H. S. 2007. Dissipation of carbofuran and carbaryl on Oolong tea during tea bushes, manufacturing and roasting processes. J. Envir. Sci. Health. Part B 42: 669-675.
22. Wu, C. C., Chu, C., Wang, Y. S. and Lur, H. S. 2009. Analysis of carbamate pesticides residues in tea samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detector. J. Envir. Sci. Health. Part B 44: 58-68.

Analysis of Six Phthalate Esters Residues in Tea by Liquid Chromatograph with Tandem Mass Spectrometer

Zheng-Wei Lin¹ Ming-Hua Tsai¹ Ming-Lun Sie¹ Yu-Ju Huang¹
Chia-Chang Wu^{2,*} Iou-Zen Chen³

Summary

We tried to establish the analysis method of the PAEs in tea by using LC/MS/MS. The PAEs were extracted from tea sample with methanol and then purified with high-speed centrifuge. As well as used multiple reaction monitoring mode (MRM), the PAEs were quantified and identified by the most abundant and character fragment ions. Limits of detection varied from 0.025-0.5 mg/L, limits of quantification were 0.02 mg/L. That consistent with the Taiwan Food and Drug Administration (TFDA) proposed 1 mg/L detection limits. The relative standard deviations were lower than 11%.

Good linear relationships were observed with the correlation coefficients $r^2 > 0.995$ for all analyses. The lowest recovery is 78% (DNOP) and the highest is 113% (DEHP) for the PAEs at 1 mg/L spiked concentration level. The proposed method provides an accurate, sensitive and appropriate for determination of 6 PAEs in tea samples.

Key words: Plasticizer, Phthalate, LC/MS/MS.

1. Assistant, Assistant, Assistant, Assistant Agronomist, Nantou Branch, Tea Research and Extension Station, Nantou, Taiwan, R.O.C.

2. Director, Wenshan Branch, Tea Research and Extension Station, New Taipei City, Taiwan, R.O.C.

3. Director, Tea Research and Extension Station, Taoyuan, Taiwan, R.O.C.

*Corresponding author.

表一、國內 6 種 PAEs 的每日耐受量值

Table 1. The TDI value of PAEs in Taiwan

中文	Common name	TDI ^a (mg/kg bw/day)
鄰苯二甲酸丁基苯酯	benzyl butyl phthalate (BBP)	0.5
鄰苯二甲酸二丁酯	dibutyl phthalate (DBP)	0.01
鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	0.05
鄰苯二甲酸二辛酯	di-n-octyl phthalate DNOP	ND
鄰苯二甲酸二異壬酯	di-iso-nonyl phthalate (DINP)	0.15
鄰苯二甲酸二異癸酯	di-iso-decyl phthalate (DIDP)	0.15

^a tolerable daily intake, TDI.

表二、移動相組成和梯度

Table 2. Composition and gradient conditions of LC/MS/MS

Time (min)	Flow (mL/min)	5 μ M ammonium formate (aq) (%)	Methanol (%)
0	0.2	10	90
5	0.55	10	90
6	0.55	5	95
8	0.55	5	95
8.1	0.55	0	100
10	0.55	0	100

表三、分析之滯留時間、碎裂器電壓、碰撞能量、MRM 離子參數設定最佳化

Table 3. The optimum parameters, retention time, MRM transitions, fragmentor voltage and collision energy

Compound	Retention time (min)	MRM transitions	Fragmentor voltage (V)	Collision energy (eV)
BBP	1.85	313.0→149.0 ^a	72	5
DBP	1.91	313.0→205.0 279.0→149.0 ^a	72	1 9
DEHP	4.58	391.0→149.0 ^a	140	15
DNOP	5.08	391.0→149.0 ^a	104	9
DINP	5.61	419.0→149.0 ^a	104	21
DIDP	7.22	447.0→149.0 ^a	104	15

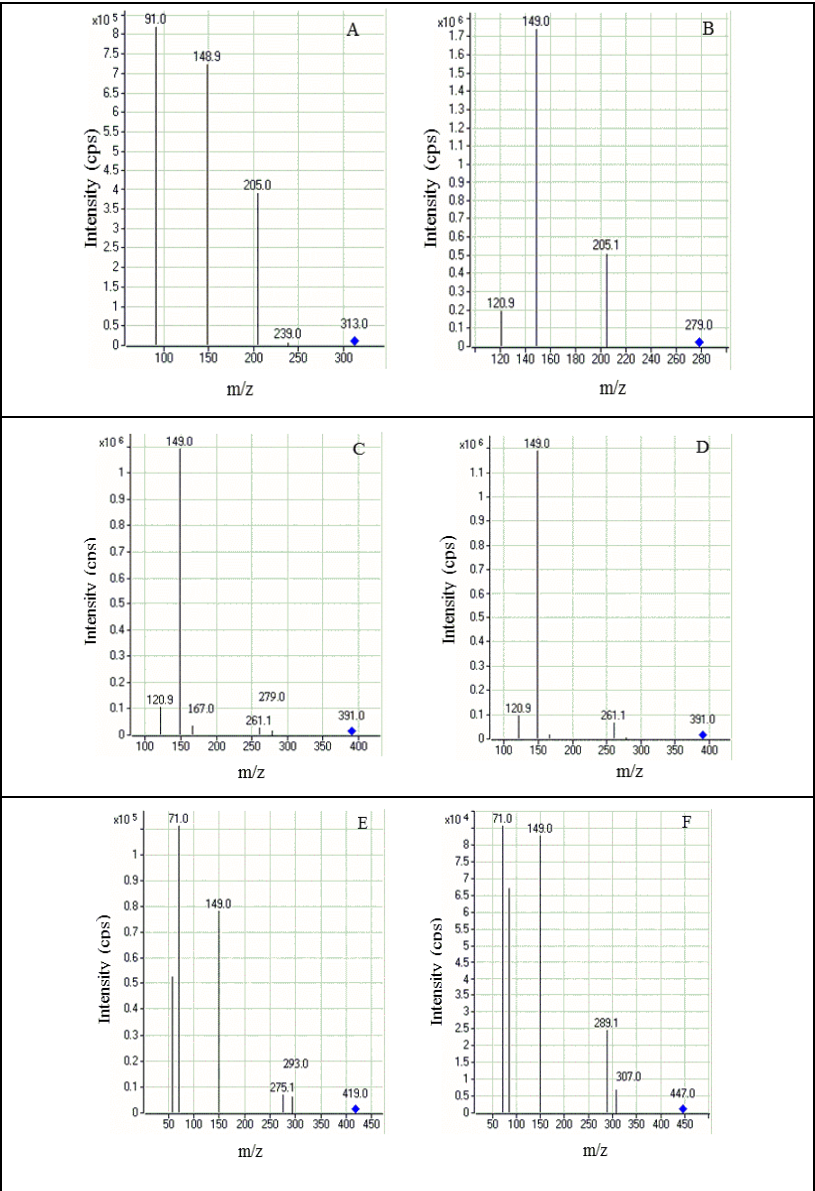
^a The ion with m/z =149 is used as a quantifying ion.

表四、PAEs 檢量線、方法偵測極限和定量極限試驗

Table 4. Linearity, calibration curves, limits of detection (LODs), and limits of quantification (LOQs) for the PAEs under study

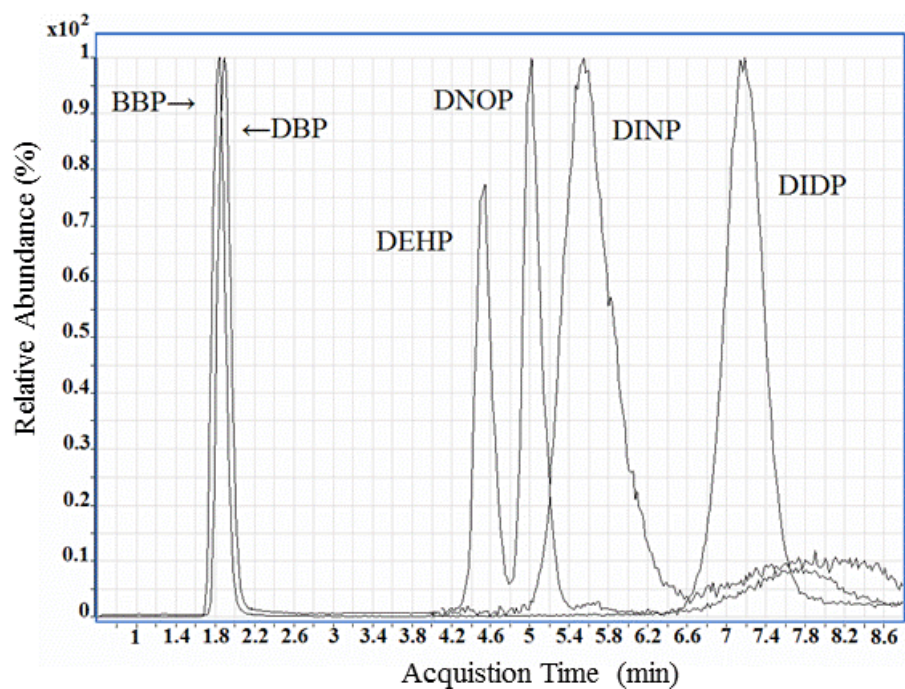
Compound	Linear range (mg L ⁻¹)	r ²	Parameters of Slope	Linearity Intercept	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	Recovery ^a (%)	RSD (%)
BBP	0.05 - 1	0.9999	2.272×10 ⁴	8.174×10 ³	0.05	0.02	79.81	2.03
DBP	0.05 - 1	0.9991	4.580×10 ⁴	1.817×10 ³	0.05	0.02	94.62	2.96
DEHP	0.05 - 1	0.9979	2.998×10 ⁴	7.767×10 ⁴	0.05	0.02	112.92	11.18
DNOP	0.05 - 1	0.9997	4.233×10 ⁴	-4.428×10 ⁴	0.05	0.02	78.10	7.34
DINP	0.025- 1	0.9958	2.325×10 ³	4.600×10 ³	0.0025	0.02	104.23	10.49
DIDP	0.05- 1	0.9996	3.611×10 ³	0.840×10 ³	0.05	0.02	98.83	2.58

^a All values represent the average for four determinations.



圖一、6種鄰苯二甲酸酯質譜圖

Fig. 1. Mass spectrum of 6 phthalate esters
(A, BBP; B, DBP; C, DEHP; D, DNOP; E, DINP; F, DIDP)



圖二、6 種鄰苯二甲酸酯多重反應偵測層析圖

Fig. 2. Multiple reaction monitoring chromatograms of 6 phthalate esters, BBP, DBP, DEHP, DNOP, DINP, and DIDP