

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.035

土壤样品中四溴双酚 A 和六溴环十二烷的测定*

李 芳 金 静 王龙星 倪余文 苏 凡 陈吉平**

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连, 116023)

摘 要 建立了 LC-MS/MS 法同时测定土壤样品中四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol A, TBBPA) 和六溴环十二烷 (Hexabromocyclododecanes, HBCDs) 的分析方法. 样品经索氏抽提后, 采用去活化硅胶柱进行净化. TBBPA、 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 的方法检出限分别为 $0.0315 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.767 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $0.197 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.163 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 方法加标回收率为 59.0%—69.4%, 可用于土壤样品中痕量 TBBPA 和 HBCDs 的测定. 经过严格的质量控制, 采用本方法对某郊区土壤样品进行了测定, 其 TBBPA 和 HBCDs 的含量均在 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 量级.

关键词 四溴双酚 A, 六溴环十二烷, LC-MS/MS, 土壤样品.

四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol A, TBBPA) 和六溴环十二烷 (Hexabromocyclododecanes, HBCDs) 是世界上消费量最大的两种溴系阻燃剂, 广泛应用于聚合物生产、印刷电路板阻燃、建筑隔热板材、软垫家具、室内装潢纺织品等领域. 2004 年 TBBPA 的全球生产量为 170000 吨^[1], 2010 年全球 HBCDs 的生产量为 23000 吨^[2]. TBBPA 是一种潜在的内分泌干扰物, 而 HBCDs 具有一定的慢性或亚毒性, 可导致老鼠肝脏增重、甲状腺增大等. 鉴于其高使用量和潜在毒性, TBBPA 和 HBCDs 成为国内高关注持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs), 其中 HBCDs 已被列入“斯德哥尔摩公约”优先控制 POPs 候补名单.

自 TBBPA 和 HBCDs 首次被检测到之后, 研究者们对其毒理及在环境中的污染水平进行了研究. TBBPA 和 HBCDs 在生物体、土壤、沉积物和空气等环境基质中均有检出^[3-7]. 中国作为最大的生产国和消费国, 环境样品基质中的相关污染数据报道较少, 因此开展 TBBPA 和 HBCDs 分析方法的研发和污染水平调查具有重要意义. 土壤作为各类污染物的汇是环境监测的重点对象. 对土壤样品中的 TBBPA 和 HBCDs 进行污染水平调查是非常必要的. 据报道, TBBPA 和 HBCDs 在环境基质中的含量为 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ — $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 量级, 处于痕量水平^[8-9]. 早期 TBBPA 和 HBCDs 通常采用 GC-MS 进行测定, 但是由于 HBCDs 异构体难以分离、TBBPA 需要进行柱前衍生化等问题, LC-MS 和 LC-MS/MS 逐渐取代 GC-MS 成为目前最常用的检测方法^[10-11]. 本文采用 LC-MS/MS 结合 SRM 模式建立了土壤样品中 TBBPA 和 HBCDs 的同时分析方法.

1 实验部分

1.1 试剂和材料

TBBPA、 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 标准品由惠林顿实验室 (Wellington Laboratories) 提供, 实验中使用的甲醇、乙腈均为 HPLC 级, 二氯甲烷和正己烷均为农残级, 硅胶为美国 Sunchrom 色谱填料, 实验中测定的材料 (滤纸筒和脱脂棉) 均来自于实验室. 土壤样品采自中国某郊区, 样品经冷冻干燥后, 研磨过筛, 置于 -20°C 冰柜中冷藏.

1.2 仪器设备

液相色谱-三重四极杆质谱 (赛默飞世尔 TSQ Quantum Access MAX)、旋转蒸发仪、氮气吹扫装置.

2013 年 2 月 28 日收稿.

* 国家自然科学基金 (21205117); 环保公益性行业科研专项 (201209016) 资助.

** 通讯联系人, Tel:0411-84379562; E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

1.3 分析条件

实验中采用 LC-MS/MS 进行测定,主要的仪器分析参数见表 1 和表 2.

表 1 TBBPA 和 HBCDs 高效液相色谱分析条件

Table 1 HPLC analytical conditions of TBBPA and HBCDs

项目	参数			
色谱柱	Waters, Atlantis T3 3 μm , 2.1 mm \times 150 mm			
柱温箱	40 $^{\circ}\text{C}$			
进样量	10 μL			
流速	200 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$			
梯度	时间/min	A:H ₂ O/%	B:甲醇(MeOH)/%	C:乙腈(ACN)/%
	0	30	70	0
	3.5	10	50	40
	11	10	50	40
	11.20	0	100	0
	17.00	0	100	0
	17.20	30	70	0
	26.00	30	70	0

表 2 TBBPA 和 HBCDs 质谱分析条件

Table 2 MS/MS analytical conditions of TBBPA and HBCDs

项目	参数				
离子源	ESI(-)				
扫描模式	SRM				
碰撞气	Ar				
SRM 模式		母离子(m/z)	子离子(m/z)	碰撞能/eV	射频电压/V
	HBCDs	676.1	640.2	11	70
		678.1	642.2	11	70
		640.2	81	11	70
	TBBPA	542.5	290.5	36	108
		542.5	417.5	40	108
		542.5	445.9	36	108

1.4 方法建立

采用 5% 去活化硅胶柱(硅胶预先在 650 $^{\circ}\text{C}$ 烘 5 h,冷却至 200 $^{\circ}\text{C}$ 时放入干燥器,冷却至室温时加入 5% (W/W) 的去离子水,振荡过夜进行去活化.称取 5 g 去活化硅胶装层析柱)进行净化.将一定量的 TBBPA 和 HBCDs 混合标样上样后,通过改变正己烷和二氯甲烷的混合比例,测定回收率,确定最佳的淋洗溶剂种类和体积;采用索氏抽提对 TBBPA 和 HBCDs 进行提取,通过比较正己烷/二氯甲烷(V/V, 1:1)和正己烷/二氯甲烷(V/V, 1:3)两种混合溶剂的提取效率,选择最佳的提取溶剂种类.

2 结果与讨论

2.1 TBBPA 和 HBCDs 的总离子流色谱分离图和质谱图

根据 LC-MS/MS 仪器条件测定 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ TBBPA 和 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ HBCDs 混标,得到的总离子流色谱图如图 1 所示.在 ESI 离子源负离子模式下,TBBPA 和 HBCDs 有较好的响应,而且 HBCDs 的 3 个异构体可以很好地分离开.二级质谱中,TBBPA 的准分子离子(m/z 542.5[M-H]⁻)经碰撞后产生 m/z 445.9、 m/z 417.5、 m/z 290.5,其中选择 m/z 542.5 \rightarrow 417.5 作为定量离子对, m/z 542.5 \rightarrow 445.9 和 m/z 542.5 \rightarrow 290.5 作为定性离子对.

溴系阻燃剂在采用 ESI 离子源的负离子模式时,最常见的碎片离子为[Br]⁻(m/z 79.0/81.0)^[11].

实验发现,选择 m/z 640.2 作为母离子时,产生的 $[\text{Br}]^-$ 响应和稳定性较差,因此 m/z 640.2 \rightarrow 81.0 不适合作为定量离子. 一级全扫描质谱发现 m/z 676.1 $[\text{M} + \text{Cl}]^-$ $^{[12-13]}$ 加合峰响应与 m/z 640.2 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 相近(HBCDs 的一级质谱全扫描图见图 2). 在二级质谱中, m/z 676.1 \rightarrow 640.2 响应较强,而且稳定性较好. 因此最终选择 m/z 676.1 \rightarrow 640.2 作为定量离子对, m/z 678.1 \rightarrow 642.2 和 m/z 640.2 \rightarrow 81.0 作为定性离子对.

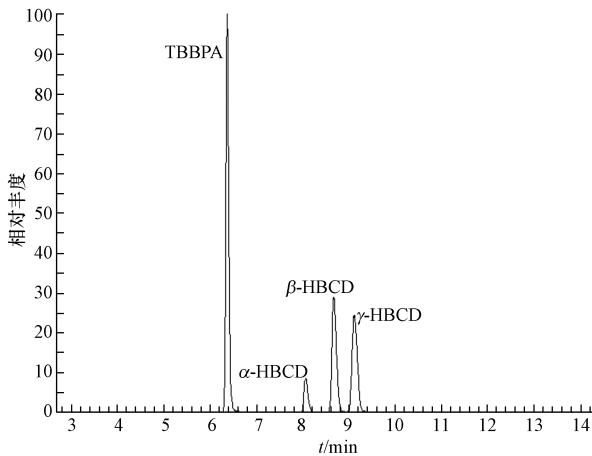


图 1 TBBPA 和 HBCDs 的总离子色谱分离图

Fig. 1 The total ion chromatograms of TBBPA and HBCDs

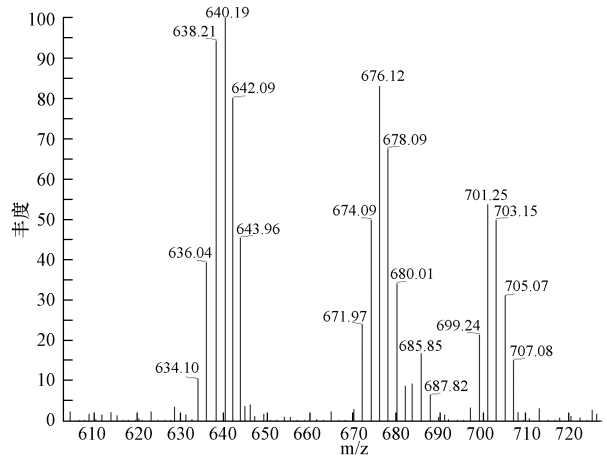


图 2 HBCDs 的一级全扫描质谱图

Fig. 2 The Q1 fullscan mass spectrum of HBCDs

2.2 方法的优化

2.2.1 淋洗溶剂和淋洗体积的选择

将 20 μL 500 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ TBBPA 和 500 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ HBCDs 混标溶液过 5% 去活化的硅胶层析柱,分别用 50 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V , 1:1)、正己烷/二氯甲烷 (V/V , 1:3) 淋洗 3 次,将所接馏分旋转蒸发至 1 mL,然后在温和的氮气流下吹干,定容至 200 μL . 分别测定 HBCDs 和 TBBPA 的回收率(表 3). 从表 3 可以看出,TBBPA 适合采用 1:3 正己烷/二氯甲烷 (V/V) 溶剂进行淋洗,而 HBCDs 两种溶剂进行淋洗效果相近. 根据环境友好和分析结果准确的原则,最终选用 120 mL 1:3 的正己烷/二氯甲烷 (V/V) 溶剂进行淋洗.

表 3 采用不同体积、不同类型淋洗溶剂所得四溴双酚 A 和六溴环十二烷的回收率 ($n=4$)

Table 3 The recoveries ($n=4$) of TBBPA and HBCDs with different volumes and types of elution solvents

	正己烷/二氯甲烷(1:1) ($X \pm S$)/%			正己烷/二氯甲烷(1:3) ($X \pm S$)/%		
	第 1 次淋洗	第 2 次淋洗	第 3 次淋洗	第 1 次淋洗	第 2 次淋洗	第 3 次淋洗
TBBPA	86.8 \pm 5.69	21.6 \pm 4.80	—	121 \pm 3.86	22.3 \pm 4.47	—
α -HBCD	110 \pm 8.02	—	—	88.5 \pm 8.80	—	—
β -HBCD	86.0 \pm 5.49	—	—	78.8 \pm 7.80	—	—
γ -HBCD	113 \pm 1.29	—	—	87.3 \pm 9.00	—	—

注:“—”表示未检测到.

2.2.2 抽提溶剂的选择

在空白土壤样品中加入 100 μL 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ TBBPA 和 100 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ HBCDs 混标后,静置平衡 24 h. 分别采用 250 mL 正己烷/二氯甲烷 (V/V , 1:1) 和正己烷/二氯甲烷 (V/V , 1:3) 进行索氏抽提 16 h. 旋转蒸发至 1 mL,然后过 5% 去活化硅胶柱,用 120 mL 1:3 正己烷/二氯甲烷 (V/V) 进行淋洗,旋转蒸发浓缩,经氮气吹干后定容测定. TBBPA 和 HBCDs 的回收率见表 4. 由表 4 可以看出,1:1 正己烷/二氯甲烷 (V/V) 的抽提效率较好.

表 4 采用不同抽提溶剂所得四溴双酚 A 和六溴环十二烷的回收率(%)

Table 4 The recoveries of TBBPA and HBCDs with different extraction solvents(%)

	正己烷/二氯甲烷(1:1)	正己烷/二氯甲烷(1:3)
TBBPA	83.0 ± 11.3	53.3 ± 6.03
α-HBCD	45.3 ± 2.04	37.9 ± 20.3
β-HBCD	46.8 ± 7.92	45.5 ± 6.78
γ-HBCD	60.9 ± 1.38	55.4 ± 0.04

综上所述,最终分析方法确定为:取一定量的待测样品用 250 mL 正己烷/二氯甲烷(V/V, 1:1)进行索氏抽提 16 h,提取液经旋转蒸发浓缩至 1 mL,过硅胶层析柱(硅胶预先在 650 °C 烘 4 h,加入 5% 的去离子水振荡过夜进行去活化,称取 5 g 去活化硅胶装柱). 用 120 mL 正己烷/二氯甲烷(V/V, 1:3)淋洗,淋洗馏分经旋转蒸发浓缩后,在温和的氮气流下吹干定容至 400 μL. 采用一次性过滤器去除可能含有的颗粒物,进行 LC-MS/MS 测定分析.

2.3 分析方法评价

2.3.1 TBBPA 和 HBCDs 标准曲线绘制

采用逐级稀释的方法,配制 TBBPA 和 HBCDs 质量浓度分别为 1.0 ng·mL⁻¹、5.0 ng·mL⁻¹、20.0 ng·mL⁻¹、50.0 ng·mL⁻¹和 100 ng·mL⁻¹的混合标准溶液. 由于不同物质在 LC-MS/MS 仪器上的信号响应不同,因此线性范围也不同. TBBPA、α-HBCD、β-HBCD 和 γ-HBCD 的线性范围分别为 0.5—100 ng·mL⁻¹、5.0—100 ng·mL⁻¹、1.0—100 ng·mL⁻¹、1.0—100 ng·mL⁻¹(具体的标准曲线方程和 R²如下表 5). 结果表明,在线性范围内,TBBPA、α-HBCD、β-HBCD 和 γ-HBCD 线性关系良好.

表 5 TBBPA、HBCD 的标准曲线和 R²

Table 5 The standard curves of TBBPA and HBCD

化合物	标准曲线方程	R ²
TBBPA	$Y = 1.844 \times 10^3 X - 8.464 \times 10^2$	0.995
α-HBCD	$Y = 1.425 \times 10^2 X - 5.098 \times 10^2$	0.993
β-HBCD	$Y = 6.141 \times 10^2 X + 1.711 \times 10^2$	0.992
γ-HBCD	$Y = 5.767 \times 10^2 X + 4.057 \times 10^2$	0.991

注:Y: 峰面积;X: 浓度,ng·mL⁻¹.

2.3.2 检出限

采用标准曲线法进行定量. 仪器检出限为标准系列浓度中最低浓度标准溶液 5 次测定值标准偏差的 3 倍,最后修约至一位有效数字. 经测定,TBBPA、α-HBCD、β-HBCD 和 γ-HBCD 的仪器检出限分别为 0.1 ng·mL⁻¹、0.6 ng·mL⁻¹、0.1 ng·mL⁻¹、0.1 ng·mL⁻¹. 参照 HJ168—2010 标准对方法检出限进行测定,TBBPA、α-HBCD、β-HBCD 和 γ-HBCD 的方法检出限分别为 0.0315 ng·g⁻¹、0.767 ng·g⁻¹、0.197 ng·g⁻¹和 0.163 ng·g⁻¹.

2.3.3 方法回收率

为了验证分析方法的精密度和准确性,在空白土壤样品中加入 10 ng TBBPA 和 10 ng HBCDs 混标,然后按照最终确定分析方法进行样品分析,测定回收率. TBBPA、α-HBCD、β-HBCD 和 γ-HBCD 的回收率分别为 67.5%、69.4%、63.9%和 59.0%,相对标准偏差 RSD 为 10%—16%(n=4).

2.4 实际样品测定

测定了土壤样品前处理过程中常用石英纤维滤筒、脱脂棉和玻璃纤维滤纸筒中 TBBPA 和 HBCDs 的含量. 在这些材料中 TBBPA 的含量分别为 0.644、1.31 ng·g⁻¹和 6.75 ng·g⁻¹. 其中 HBCDs 的各种异构体均低于检出限. 研究结果表明,将石英滤筒在 650 °C 焙烧 6 h 后,其中 TBBPA 的含量明显降低且低于方法检出限,满足空白质量控制的要求. 因此在样品提取过程中选用了焙烧后的石英滤筒和石英棉,对土壤样品中 TBBPA 和 HBCDs 的含量进行了测定,结果见表 6. 彭浩等^[14]报道的某工厂附件土壤样品中 TBBPA 的含量为(25.2 ± 2.7) ng·g⁻¹,金军等^[15]报道的工厂附件土壤中 HBCDs 的含量为 2.80—144.5 ng·g⁻¹. 对比可知,测定的土壤样品中 TBBPA 和 HBCDs 的含量明显低于上述报道,主要原因是本

研究中采用的样品采自非工业区,污染较轻.

表 6 土壤样品中 TBBPA 和 HBCDs 的含量

Table 6 The concentration of TBBPA and HBCDs in soil samples

	TBBPA/ ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$)	α -HBCD/ ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$)	β -HBCD/ ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$)	γ -HBCD/ ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Σ HBCDs/ ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1 号	616	N. D.	N. D.	536	536
2 号	N. D.	127	82.0	97.7	307

注: N. D. 为未检出.

3 结论

本文采用 LC-MS/MS 方法建立了土壤样品中痕量 TBBPA 和 HBCDs 的同时分析方法. 分析了土壤样品提取过程中常用的石英滤纸筒、脱脂棉和玻璃纤维滤纸筒材料中 TBBPA 的含量分别为 $0.644 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $1.31 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $6.75 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 结果表明,这些材料中含有较高水平的 TBBPA,这将严重影响土壤样品中痕量的 TBBPA 和 HBCDs 的监测. 经过高温焙烧的石英滤筒可以满足质量控制的要求. 所测郊区土壤样品中 TBBPA 和 HBCDs 的含量均在 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ 量级. 研究结果表明,该方法可以用于土壤中 TBBPA 的 HBCD 的测定.

参 考 文 献

- [1] Birnbaum L S, Staskal D F. Brominated flame retardants: Cause for concern? [J]. Environ Health Perspect, 2004, 112(1):9-17
- [2] 焦杏春, 路国慧, 王晓春, 等. 环境中溴系阻燃剂六溴环十二烷的水平及分析进展[J]. 岩矿测试, 2012, 31(2):210-217
- [3] Johnson-Restrepo B, Adams D H, Kannan K. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in tissues of humans, dolphins, and sharks from the United States[J]. Chemosphere, 2008, 70(11):1935-1944
- [4] Zhang X, Zhang D D, Luo Z X, et al. Diastereoisomer- and enantiomer-specific profiles of hexabromocyclododecane in the sediment of Dongjiang River, South China[J]. Environ Chem, 2011, 8(6):561-568
- [5] Morris S, Allchin C R, Zegers B N, et al. Distributon and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in north sea estuaries and aquatic food webs[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(21):5497-5504
- [6] Abdallah M A E, Harrad S, Covaci A. Hexabromocyclododecanes and tetrabromobisphenol-A in indoor air and dust in Birmingham, UK: Implications for human exposure[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(18):6855-6861
- [7] 周丽, 史双昕, 董亮, 等. 高效液相色谱-质谱法测定土壤中溴代阻燃剂的方法[J]. 环境化学, 2008, 27(5):688-689
- [8] Yu Z Q, Peng P A, Sheng G Y, et al. Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers in air and soil by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry[J]. J Chromatogr A, 2008, 1190(1/2):74-79
- [9] Li H R, Mo L G, Yu Z Q, et al. Levels, isomer profiles and chiral signatures of particle-bound hexabromocyclododecanes in ambient air around Shanghai, China[J]. Environ Pollut, 2012, 165:140-146
- [10] Teng M, Pardo O, Traag W, et al. Simultaneous extraction and determination of HBCD isomers and TBBPA by ASE and LC-MSMS in fish [J]. Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2012, 898:101-110
- [11] Frederiksen M, Vorkamp K, Bossi R, et al. Method development for simultaneous analysis of HBCD, TBBPA, and dimethyl-TBBPA in marine biota from Greenland and the Faroe Islands[J]. Int J Environ Anal Chem, 2007, 87(15):1095-1109
- [12] Gomara B, Lebron-Aguilar R, Quintanilla-Lopez J E, et al. Development of a new method for the enantiomer specific determination of HBCD using an ion trap mass spectrometer[J]. Anal Chim Acta, 2007, 605(1):53-60
- [13] Galindo-Iranzo P, Quintanilla-Lopez J E, Lebron-Aguilar R, et al. Improving the sensitivity of liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of hexabromocyclododecanes by chlorine adduct generation[J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(18):3919-3926
- [14] 彭浩, 金军, 王英, 等. 液相色谱-电喷雾离子阱质谱分析土壤中四溴双酚-A[J]. 分析化学研究简报, 2007, 4:549-551
- [15] 金军, 杨从巧, 王英, 等. 超高效液相色谱-电喷雾离子源-串联三重四级质谱分析土壤中的六溴环十二烷[J]. 分析化学研究简报, 2009, 4:585-588

Determination of tetrabromobisphenol and hexabromocyclododecanes in soil samples

LI Fang JIN Jing WANG Longxing NI Yuwen SU Fan CHEN Jiping*

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian, 116023, China)

ABSTRACT

In this study, an analytical method was developed for the simultaneous determination of TBBPA and HBCDs in soil samples. The samples were Soxhlet extracted, and cleaned up by deactivated silica gel. The method detection limits of TBBPA, α -HBCD, β -HBCD and γ -HBCD were $0.0315 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $0.767 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, $0.197 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ and $0.163 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively, and the recoveries of TBBPA and HBCDs in spiked blank samples ranged from 59.0% to 69.4%. The developed method was applied to the detection of TBBPA and HBCDs in soil samples collected from suburban area the results showed that this method could be used for accurate and sensitive determination of TBBPA and HBCDs in soil samples.

Keywords: tetrabromobisphenol A (TBBPA), hexabromocyclododecanes (HBCDs), LC-MS/MS, soil samples.