

固相萃取-气相色谱质谱法测定水中15种新型溴代阻燃剂的方法研究

韩凤婵¹, 胡焚¹, 高煜东¹, 张超¹, 奚晔², 赵宜静², 詹铭², 金志萍³, 郑唯韡¹

1. 复旦大学公共卫生学院, 公共卫生安全教育部重点实验室, 国家卫生健康委员会卫生技术评估重点实验室, 上海 200032
2. 上海市浦东新区疾病预防控制中心, 复旦大学预防医学研究院, 上海 200136
3. 上海市奉贤区南桥镇社区卫生服务中心, 上海 201499

摘要:

[背景] 传统的溴代阻燃剂多溴联苯醚因对人类及动物具有健康危害而被禁用于商业产品中。新型溴代阻燃剂(NBFRs)作为其替代物逐渐被使用。NBFRs也存在潜在的健康危害,其暴露评估不容忽视。

[目的] 建立水中NBFRs的固相萃取-气相色谱质谱检测方法。

[方法] NBFRs单标样分别经电子轰击离子源(EI源)和负化学离子源(NCI源)的气相色谱-质谱联用仪进行准确性,并优化质谱参数。固相萃取条件优化过程中,以二氯甲烷和正己烷(V:V, 1:1)混合液为洗脱液,用20L NBFRs的加标水样经XAD-2、XAD-8、C₁₈吸附浓缩以选择吸附剂种类;并进一步优化合适吸附剂的洗脱次数。最后,进行方法学验证并将所建立的方法应用于上海市自来水和北方某农村地区地下水样品分析。

[结果] NCI源对NBFRs的灵敏性优于EI源, XAD-2具有较好的吸附效能,洗脱4次时样品回收率可满足大体积水样分析的质控要求。NCI源对15种NBFRs的仪器检出限(IDL)范围为0.001~1.0 ng/mL,线性范围为0.005~200 ng/mL,决定系数(R²)范围为0.9954~0.9999。低、中、高质量浓度NBFRs加标水样回收率范围分别为62.3%~112.2%、61.1%~112.1%、65.4%~107.0%,精密度范围分别为1.5%~20.8%、1.0%~26.1%、0.7%~11.5%。NBFRs在上海市自来水和北方某农村地区地下水样均有不同程度的检出。

[结论] 该方法基本满足大体积水样中NBFRs检测的质量控制要求,并成功用于水样分析。

关键词: 固相萃取; 气质色谱-质谱联用; 新型溴代阻燃剂; 水样

Methodology for determination of 15 novel alternative flame retardants in water by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry HAN Feng-chan¹, HU Fen¹, GAO Yu-dong¹, ZHANG Chao¹, XI Ye², ZHAO Yi-jing², ZHAN Ming², JIN Zhi-ping³, ZHENG Wei-wei¹ (1. National Health Commission Key Laboratory of Health Technology Assessment, Key Laboratory of Public Health Safety of Ministry of Education, School of Public Health, Fudan University, Shanghai 200032, China; 2. Shanghai Pudong New Area Center for Disease Control and Prevention, Fudan University Pudong Institute of Preventive Medicine, Shanghai 200136, China; 3. Shanghai Fengxian District Nanqiao Town Community Health Service Center, Shanghai 201499, China)

Abstract:

[Background] Traditional brominated flame retardants, polybrominated biphenyl ethers, have been prohibited from being used in commercial products because of their health hazards on human and animals. Novel brominated flame retardants (NBFRs) have gradually been used as substitution. Due to their potential health hazards, NBFRs exposure assessment cannot be ignored.

[Objective] This methodological study aims to establish a method for determination of NBFRs in water by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry.

[Methods] Each NBFR standard sample was separately qualitatively analyzed by gas chromatography-electron impact ionization-mass spectrometry (GC-EI-MS) and gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry (GC-NCI-MS) to optimize parameters of mass spectrometry. In the optimization of solid phase extraction, the mixture of dichloromethane and hexane (V:V, 1:1) was used as elution solvents; the spiked water samples (20L) of NBFRs were extracted using three kinds of

DOI 10.13213/j.cnki.jeom.2019.19243

基金项目

国家自然科学基金项目(81773379, 81202165);上海市卫生计生系统优秀青年人才培养计划项目(2017YQ023);上海市卫计委项目-奉贤区卫生科技发展基金项目(201540117)

作者简介

韩凤婵(1992—),女,硕士生;
E-mail: fchan16@fudan.edu.cn

通信作者

郑唯韡, E-mail: weiweizheng@fudan.edu.cn

利益冲突 无申报

收稿日期 2019-04-15

录用日期 2019-07-23

文章编号 2095-9982(2019)10-0942-07

中图分类号 R123

文献标志码 A

►引用

韩凤婵, 胡焚, 高煜东, 等. 固相萃取-气相色谱质谱法测定水中15种新型溴代阻燃剂的方法研究[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(10): 942-948.

►本文链接

www.jeom.org/article/cn/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19243

Funding

This study was funded.

Correspondence to

ZHENG Wei-wei, E-mail: weiweizheng@fudan.edu.cn

Competing interests None declared

Received 2019-04-15

Accepted 2019-07-23

►To cite

HAN Feng-chan, HU Fen, GAO Yu-dong, et al. Methodology for determination of 15 novel alternative flame retardants in water by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2019, 36(10): 942-948.

►Link to this article

www.jeom.org/article/en/10.13213/j.cnki.jeom.2019.19243

packed columns, XAD-2, XAD-8, and C₁₈, to select appropriate adsorbents. In addition, the elution times were optimized for packed columns with appropriate adsorbents. Finally, this proposed analysis protocol was validated and applied to the tap water samples collected from Shanghai and groundwater samples from a rural area in northern China.

[Results] A higher sensitivity was found in identifying NBFRs by GC-NCI-MS than by GC-EI-MS. XAD-2 showed a good adsorption efficiency, and the recovery rate met the requirements for quality control of large-volume water sample analysis when the samples were eluted for four times. The instrument detection limit (IDL) of GC-NCI-MS was 0.001-1.0 ng/mL for 15 target chemicals; the linearity range was 0.005-200 ng/mL; the range of determination coefficients (R^2) was 0.9954-0.9999. The recovery ranges of low-, mid-, high-concentration spiked water samples were 62.3%-112.2%, 61.1%-112.1%, and 65.4%-107.0%, respectively; and the relative standard deviations (RSD, $n=5$) were 1.5%-20.8%, 1.0%-26.1%, and 0.7%-11.5%, respectively. NBFRs were detected in the tap water samples from Shanghai and the groundwater samples from a rural area in northern China.

[Conclusion] This method basically meets the requirements for analyzing NBFRs in large-volume water samples, and can be applied to water sample analysis.

Keywords: solid phase extraction; gas chromatography-mass spectrometry; novel brominated flame retardants; water sample

传统阻燃剂多溴联苯醚作为环境内分泌干扰物^[1], 具有生殖发育毒性、甲状腺激素与雌/孕激素干扰效应, 甚至潜在的致癌性^[2], 故从二十世纪九十年代起, 多溴联苯醚逐渐被欧盟、美国等禁止或限制使用^[3]。六溴环十二烷和四溴双酚A作为多溴联苯醚的替代物被广泛使用^[4-5]。然而, 研究表明六溴环十二烷和四溴双酚A也具有潜在的健康危害^[6], 2013年六溴环十二烷在《斯德哥尔摩公约》中被指定为持续性有机污染物^[7]; 四溴双酚A被国际癌症研究机构归类为可能人类致癌物(2A)^[8-9]。因此, 对多溴联苯醚和四溴双酚A结构进行改造后的新型溴代阻燃剂(novel alternative flame retardants, NBFRs)应运而生^[10], 四溴双酚A二甲醚、1, 2-双(2, 4, 6-三溴苯氧基)乙烷、五溴苯乙烷等逐渐替代上述溴代阻燃剂, 其生产及使用量与日俱增^[11]。然而, 最新研究表明NBFRs也具有内分泌干扰效应、生殖发育及免疫毒性等潜在健康危害^[12-13], 因此, NBFRs的暴露评估不容忽视。

NBFRs属于弱极性或非极性化学物, 具有一定的挥发性^[10], 以往研究主要针对居室、办公场所等环境中空气、灰尘或富含脂肪的食品以及生物样品中NBFRs建立检测方法^[10-11]。然而, 却鲜有全面的水中NBFRs的分析方法。因此, 本研究基于气相色谱-质谱联用技术(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)建立水中15种NBFRs的检测方法, 为今后评估水中NBFRs的暴露水平和特征分析提供技术支撑和方法学基础。

1 材料与方法

1.1 主要器材与试剂

450-GC/SCION TQ GC-MS气相色谱-质谱联用仪(布鲁克道尔顿, 美国); FA1104型电子天平(上海天

平仪器厂, 中国); 色谱柱Agilent DB-5 MS毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm、15 m×0.25 mm×0.10 μm, Agilent, 美国); Milli-Q Academic超纯水系统(Millipore, 美国); DC-12H恒温水浴氮吹仪(上海安谱, 中国); 固相萃取玻璃柱(海门赛瑞科, 中国); 吸附剂: XAD-2(20~60目, Supelco, 美国)、XAD-8(40~60目, Supelco, 美国)、C₁₈(70~230 μm, Sunchrom, 美国); 甲醇(色谱级)、丙酮(色谱级)、正己烷(农残级)、二氯甲烷(色谱级)(上海安谱, 中国); 标准品: 1, 3, 5-三溴-2-(2-丙烯基氧基)苯、2-溴丙基溴-2, 4, 6-三溴苯基醚、六氯二溴辛烷(Toronto Research Chemicals, 加拿大), 2, 3, 5, 6-四溴对二甲苯、四溴环辛烷、五溴甲苯、2, 3, 4, 5, 6-五溴乙苯、2, 3-二溴丙基-2, 4, 6-三溴苯基醚、六溴苯、五溴苄基溴、3, 3', 4, 4'-四溴联苯醚、丙烯酸五溴苄酯、2, 3, 4, 5-四溴苯甲酸-2-乙基己酯、四溴双酚A-二甲醚、1, 2-双(2, 4, 6-三溴苯氧基)乙烷(AccuStandard, 美国), 四溴邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(Dr. Ehrenstorfer, 德国), 相应物质理化性质见参考文献[10-11]。

1.2 GC-MS检测条件

采用不分流进样, 进样体积1 μL; 氦气(≥99.999%)为载气, 柱流量为1 mL/min, 氮气(纯度≥99.999%)为尾吹气; 甲烷气(纯度≥99.999%)为负化学离子(negative chemical ionization, NCI)源反应气。柱温箱升温程序: 起始温度100°C, 维持3 min, 以20°C/min升至200°C, 维持1.5 min, 接着以5°C/min升至250°C, 再以20°C/min升至300°C, 维持13 min; 进样口、传输线和离子源温度分别为280°C、300°C、200°C, 溶剂延迟时间为10 min。

1.3 NBFRs标准曲线配制

用正己烷配制终浓度分别为0.001、0.0025、

0.005、0.01、0.025、0.05、0.1、0.25、0.5、1、2.5、5、10、25、50、100、200 $\mu\text{g/L}$ 的上述 NBFRs 标准溶液系列, 加入终浓度为 10 ng/mL 的内标指示物 3, 3', 4, 4'-四溴联苯醚。

1.4 EI 源和 NCI 源灵敏度比较

本研究中的 NBFRs 单标标样先经电子轰击离子 (electron impact, EI) 源的 GC-MS 全扫定性, 然后以 EI 源下的碎片离子、保留时间为参考, 辅助配 NCI 源的 GC-MS 对 NBFRs 进行准确定性, 再用高灵敏度的 GC-NCI-MS 对 NBFRs 进行定量分析, 并对 EI 源和 NCI 源的检出限进行比较以评估其灵敏度。

用信噪比方法确定仪器的检出限, 即当仪器响应信号与噪音的比值等于 3 ($S/N=3$) 时的浓度为待测物质的检出限, 当比值等于 10 ($S/N=10$) 时的浓度为待测物质的定量限。

1.5 吸附剂和洗脱次数优化

采集 20 L Milli-Q 系统超纯水, 加入 200 μL 甲醇稀释的 NBFRs 混标溶液 (100 ng/mL), 即加标量为 20 ng, 混匀形成终质量浓度为 1 ng/L 的中等质量浓度加标水样。

水中传统溴代阻燃剂, 如多溴联苯醚, 常见的前处理方法是固相萃取技术, C_{18} 、XAD-2 等是常用的吸附剂^[12-13]。NBFRs 的结构类似于传统溴代阻燃剂, 前处理方法可参考多溴联苯醚的前处理方法。但 NBFRs 使用年限较短, 水中 NBFRs 含量相对偏低, 故实际样品分析时, 常需要采用大体积水样富集浓缩。本研究借助虹吸作用使加标超纯水以 20~30 mL/min 的流速分别经填充 10 g XAD-2、XAD-8、 C_{18} 的固相萃取玻璃柱, 以吸附目标物质, 比较吸附效能。

对于填充的 XAD-2 大孔径吸附树脂, 单次洗脱往往不能将目标物质完全洗脱^[14]。故用 10 mL 的二氯甲烷和正己烷 (V:V, 1:1) 混合液作为洗脱液, 依次重复洗脱 6 次, 以评估洗脱次数对目标 NBFRs 的洗脱效果。

1.6 方法学验证

1.6.1 质量控制 以不过滤任何水样的填充柱为背景空白对照, 以实验室 Milli-Q 超纯水为全程方法空白对照, 其他前处理过程与加标水样完全一致, 以评价填料本底及水样在处理过程中是否存在污染, 并用于扣除背景本底值。

在不过滤任何水样的 XAD-2 填充柱及 Milli-Q 超纯水的对照中均可检出四溴环辛烷和四溴双酚 A-二甲醚, 提示用 XAD-2 吸附树脂或处理过程中可能存在

四溴环辛烷和四溴双酚 A-二甲醚污染。XAD-2 填料在用甲醇清洗后, 再以 15 mL 二氯甲烷和正己烷混合液 (V:V, 1:1)^[15] 浸泡 6 h, 以达到洗去干扰物质目的, 然后用 15 mL 甲醇浸泡填充柱备用; 并且前处理过程中尽量避免使用橡胶制品, 背景本底值明显减低, 但仍有检出。因此, 每 10 个样品之间设置一个不过滤任何水样的 XAD-2 填充柱对照, 用于扣除本底值。

1.6.2 回收率和精密度 用加标回收率 (R) 表示 NBFRs 检测方法的准确度。即用低、中、高浓度的加标水样 (20 L), 按照上述优化后的处理方法处理后上机, 每个浓度设置 5 个平行样。根据 5 个平行样的回收率测量值, 用多次测量的相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 表示 NBFRs 检测方法的精密度。

1.6.3 水样分析 采集上海市某水厂自来水和淮河流域某农村地区地下水的实际水样, 经固相萃取浓缩富集, 然后采用二氯甲烷和正己烷 (V:V, 1:1) 混合液对吸附材料中的 NBFRs 进行洗脱, 洗脱液收集于同一坩埚内自然挥干, 再用 15 mL 混合液复溶、氮吹至 1 mL, 加内标上机分析。

2 结果

2.1 NBFRs 质谱参数及仪器检出限

NBFRs 在 GC-EI-MS 和 GC-NCI-MS 条件下的定性、定量离子及仪器检出限见表 1。结果显示, NCI 源对 NBFRs 的灵敏性优于 EI 源, GC-NCI-MS 对 15 种 NBFRs 具有较好的灵敏度。

目标 NBFRs (10 ng/mL) 经 GC-NCI-MS 分析的总离子流色谱图见图 1。单一的 NBFR 呈现基线分离, 表明当前的分析条件对目标物质具有很好的分离度。

2.2 NBFRs 吸附剂和洗脱次数的确定

用 10 mL 的二氯甲烷和正己烷 (V:V, 1:1) 混合液洗脱, 重复 3 次, 回收率结果如表 2。综合考虑, XAD-2 具有较好的吸附效能。

分次洗脱结果表明: 第二次的洗脱效果优于第一次, 可能是由于第一次洗脱时树脂中残留水分而影响洗脱效果。对于大多数 NBFRs, 洗脱 4 次的回收率基本可以满足大体积水样量分析的质量控制要求, 但五溴甲苯、2, 3, 4, 5, 6-五溴乙苯和六溴苯第 5 次洗脱液分别含有 4.7%、3.7%、6.0% 的目标物质。

2.3 水中 NBFRs 分析方法的方法学参数

最终的前处理过程为: 水样经 XAD-2 大孔径吸附树脂进行富集, 用 15 mL 混合洗脱液洗脱, 重复洗

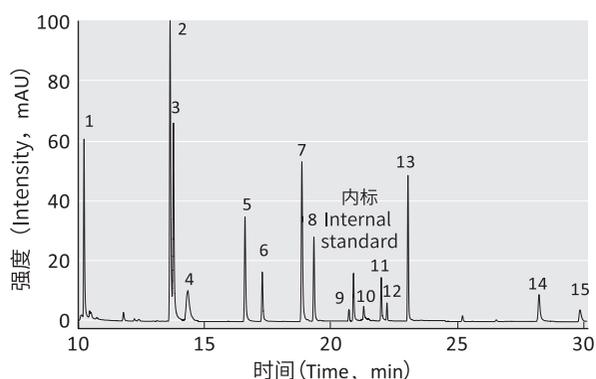
表1 新型溴代阻燃剂的质谱参数及仪器检出限

Table 1 The mass spectrometry parameters and instrument detection limits of NBFRs

| 新型溴代阻燃剂 NBFRs | GC-EI-MS | | | GC-NCI-MS | | |
|---|--------------------|-------------------|----------------|--------------------|-------------------|----------------|
| | 定量 Quantitative | 定性 Qualitative | IDL (ng/mL) | 定量 Quantitative | 定性 Qualitative | IDL (ng/mL) |
| 1, 3, 5-三溴-2-(2-丙烯基氧基)苯 (2-Allyloxy-1, 3, 5-tribromobenzene) | 210 | 370, 291 | 3 | 79.5, 81.5 | 291.2 | 0.01 |
| 2-溴丙基溴-2, 4, 6-三溴苯基醚 (2-Bromoallyl-2, 4, 6-tribromophenyl ether) | 330 | 332, 450 | 1 | 79.5, 81.5 | 160.0 | 0.02 |
| 2, 3, 5, 6-四溴对二甲苯 (2, 3, 5, 6-Tetrabromo-p-xylene) | 442 | 441, 341 | 0.2 | 79.5, 81.5 | NA | 0.001 |
| 四溴环辛烷 (Tetrabromocyclooctane) | 105 | 187, 347 | 2 | 79.5, 81.5 | 160.0 | 0.1 |
| 五溴甲苯 (Pentabromotoluene) | 485 | 406, 326 | 0.25 | 79.5, 81.5 | 485.0 | 0.001 |
| 2, 3, 4, 5, 6-五溴乙苯 (2, 3, 4, 5, 6-Pentabromoethylbenzene) | 500 | 502, 485 | 0.1 | 79.5, 81.5 | 499.4 | 0.005 |
| 2, 3-二溴丙基-2, 4, 6-三溴苯基醚 (2, 3-Dibromopropyl-2, 4, 6-tribromophenyl ether) | 330 | 332, 529 | 0.25 | 79.5, 81.5 | 160.2 | 0.02 |
| 六溴苯 (1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexabromobenzene) | 551 | 549, 472 | 1.5 | 79.5, 81.5 | 551.0 | 0.025 |
| 五溴苄基溴 (Pentabromobenzyl bromide) | 484 | 486, 565 | 5 | 79.5, 81.5 | 484.0 | 0.02 |
| 丙烯酸五溴苄酯 (Pentabromobenzyl acrylate) | 476 | 478, 404 | 30 | 79.5, 81.5 | 476.0 | 0.5 |
| 2, 3, 4, 5-四溴苯甲酸-2-乙基己酯 (2-Ethylhexyl 2, 3, 4, 5-tetrabromobenzoate) | 112 | 420, 392 | 25 | 79.5, 81.5 | 356.9 | 0.1 |
| 六氯二溴辛烷 (Hexachlorocyclopentadienyl-dibromocyclooctane) | 268 | 107, 540 | 10 | 79.5, 81.5 | 237.0 | 0.05 |
| 四溴双酚A-二甲醚 (Tetrabromobisphenol A-dimethyl ether) | 557 | 555, 307 | 0.5 | 79.5, 81.5 | NA | 0.015 |
| 1, 2-双(2, 4, 6-三溴苯氧基)乙烷 [1, 2-Bis(2, 4, 6-tribromophenoxy) ethane] | 357 | 359, 687 | 10 | 79.5, 81.5 | 252.3 | 0.025 |
| 四溴邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯 [Bis(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate] | ND | ND | NA | 79.5, 81.5 | 386.1 | 1.0 |
| 3, 3', 4, 4'-四溴联苯醚 (3, 3', 4, 4'-Tetrabromodiphenyl ether) | 485 | 326, 483 | 4 | 79.5, 81.5 | 233.2 | 0.01 |

[注] IDL：仪器检出限；NA：离子丰度极低以致无法获取；ND：未检出。

[Note] IDL: Instrument detection limit; NA: The ion abundance is too low to obtain; ND: Not detected.



[注] 1: 1, 3, 5-三溴-2-(2-丙烯基氧基)苯; 2: 2-溴丙基溴-2, 4, 6-三溴苯基醚; 3: 2, 3, 5, 6-四溴对二甲苯; 4: 四溴环辛烷; 5: 五溴甲苯; 6: 2, 3, 4, 5, 6-五溴乙苯; 7: 2, 3-二溴丙基-2, 4, 6-三溴苯基醚; 8: 六溴苯; 9: 五溴苄基溴; 10: 丙烯酸五溴苄酯; 11: 2, 3, 4, 5-四溴苯甲酸-2-乙基己酯; 12: 六氯二溴辛烷; 13: 四溴双酚A-二甲醚; 14: 1, 2-双(2, 4, 6-三溴苯氧基)乙烷; 15: 四溴邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯。内标: 3, 3', 4, 4'-四溴联苯醚。

[Note] 1: 2-Allyloxy-1, 3, 5-tribromobenzene; 2: 2-Bromoallyl-2, 4, 6-tribromophenyl ether; 3: 2, 3, 5, 6-Tetrabromo-p-xylene; 4: Tetrabromocyclooctane; 5: Pentabromotoluene; 6: 2, 3, 4, 5, 6-Pentabromoethylbenzene; 7: 2, 3-Dibromopropyl-2, 4, 6-tribromophenyl ether; 8: 1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexabromobenzene; 9: Pentabromobenzyl bromide; 10: Pentabromobenzyl acrylate; 11: 2-Ethylhexyl 2, 3, 4, 5-tetrabromobenzoate; 12: Hexachlorocyclopentadienyl-dibromocyclooctane; 13: Tetrabromobisphenol A-dimethyl ether; 14: 1, 2-Bis(2, 4, 6-tribromophenoxy) ethane; 15: Bis(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate. Internal standard: 3, 3', 4, 4'-Tetrabromodiphenyl ether.

图1 新型溴代阻燃剂的总离子流色谱图 (10ng/mL)

Figure 1 The total ion chromatogram of NBFRs

脱4次, 收集于同一坩埚内, 自然挥干, 复溶于1 mL 正己烷, 加入10 ng 内标混匀后上机分析。

采用低、中、高质量浓度的加标水样进行方法学验证, 方法学参数见表3。结果表明, 所建立的方法: 经20 L 水样浓缩为1 mL, 方法检测限范围为0.05~50 pg/L, 仪器检测限为0.001~1.0 ng/mL, 线性范围为0.005~200 ng/mL, 决定系数范围为0.9954~0.9999, 低、中、高质量浓度NBFRs的加标回收率范围分别为62.3%~112.2%、61.1%~112.1%、65.4%~107.0%, 精密度分别为1.5%~20.8%、1.0%~26.1%、0.7%~11.5%。尽管部分物质0.1 ng/L和1 ng/L的回收率精密度>20.0%, 但大体积水样富集浓缩操作较为复杂, 无法保证上述所有物质的回收率均达到70%~130%, 精密度<15%的要求。上述结果基本满足样品检测的质量控制要求, 可用于实际样品分析。

2.4 样品分析

方法空白对照样品中检出四溴环辛烷、2, 3-二溴丙基-2, 4, 6-三溴苯基醚和1, 2-双(2, 4, 6-三溴苯氧基)乙烷, 质量浓度分别为16.73、3.70、21.84 pg/L; NBFRs在上海市自来水及中国北方某农村地区地下水中均有不同程度的检出, 单种NBFR的质量浓度范围为ND~3 146.65 pg/L, 15种NBFRs的质量浓度范围为2 006.37~5 546.77 pg/L。结果见表4。

表2 水中新型溴代阻燃剂前处理方法对回收率的影响(%, n=3)
Table 2 The effect of water sample pretreatments on the recoveries of NBFRs

| 新型溴代阻燃剂 (NBFRs) | 吸附剂 (Adsorbent) | | | 洗脱次数 (Number of elutions) | | | | | | 合计 (Total) |
|--|-----------------|-------|-----------------|---------------------------|-------|------|------|------|-----|------------|
| | XAD-2 | XAD-8 | C ₁₈ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | |
| 1, 3, 5-三溴-2-(2-丙烯氧基)苯 2-Allyloxy-1, 3, 5-tribromobenzene | 75.9 | 12.3 | —* | 3.4 | 61.1 | 14.9 | 3.7 | 0.2 | 0.6 | 83.9 |
| 2-溴丙基溴-2, 4, 6-三溴苯基醚 2-Bromoallyl-2, 4, 6-tribromophenyl ether | 103.3 | 82.0 | 64.5 | 7.7 | 80.9 | 10.3 | 3.9 | 0.1 | 0.4 | 103.3 |
| 2, 3, 5, 6-四溴对二甲苯 2, 3, 5, 6-Tetrabromo-p-xylene | 59.0 | 50.7 | 45.9 | 1.8 | 41.3 | 12.4 | 3.9 | 2.1 | 0.3 | 61.9 |
| 四溴环辛烷 (Tetrabromocyclooctane) | 143.3 | 72.4 | 49.6 | 23.1 | 76.4 | 7.3 | 38.4 | 0.03 | 0.2 | 145.5 |
| 五溴甲苯 (Pentabromotoluene) | 61.4 | 69.3 | 36.9 | 2.6 | 49.6 | 16.8 | 4.6 | 4.7 | 0.6 | 78.9 |
| 2, 3, 4, 5, 6-五溴乙苯 2, 3, 4, 5, 6-Pentabromoethylbenzene | 68.9 | 63.7 | 69.7 | 2.5 | 56.8 | 16.9 | 5.1 | 3.7 | 0.6 | 85.6 |
| 2, 3-二溴丙基-2, 4, 6-三溴苯基醚 2, 3-Dibromopropyl-2, 4, 6-tribromophenyl ether | 121.9 | 98.1 | 100.9 | 6.9 | 97.1 | 12.8 | 4.4 | 0.1 | 0.5 | 121.9 |
| 六溴苯 (1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexabromobenzene) | 61.4 | 69.1 | 74.8 | 1.4 | 49.6 | 15.7 | 5.5 | 6.0 | 0.9 | 78.9 |
| 五溴苄基溴 (Pentabromobenzyl bromide) | 85.5 | 35.4 | 78.7 | 2.6 | 64.1 | 14.7 | 35.4 | 0.5 | 0.0 | 117.3 |
| 六氯二溴辛烷 Hexachlorocyclopentadienyl-dibromocyclooctane | 91.2 | 92.3 | 70.4 | 9.6 | 68.5 | 8.1 | 3.9 | 0.4 | 0.7 | 91.2 |
| 四溴双酚A-二甲醚 Tetrabromobisphenol A-dimethyl ether | 136.4 | 83.4 | 86.9 | 12.6 | 118.3 | 5.7 | 6.8 | 0.2 | 0.4 | 144.0 |

[注] —* : 离群值, >300%。

[Note] —* : Outlier, >300%.

表3 新型溴代阻燃剂分析方法的方法学参数 (n=5)
Table 3 The performance parameters of the proposed method for NBFRs

| 新型溴代阻燃剂 NBFRs | 方法 检测限 ^a MDL | 仪器 检测限 ^b IDL | 线性范围 (ng/mL) Linear range | 相关系数 Correlation coefficient | 回收率 (Recovery rate, %) | | | 精密度 (Precision, %) | | |
|--|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------|-------------|-----------|
| | | | | | 低 ^c Low | 中 ^d Medium | 高 ^e High | 低 Low | 中 Medium | 高 High |
| 1, 3, 5-三溴-2-(2-丙烯氧基)苯 2-Allyloxy-1, 3, 5-tribromobenzene | 0.5 | 0.01 | 0.025~200 | 0.9999 | 85.2 | 83.4 | 87.4 | 6.5 | 5.8 | 3.7 |
| 2-溴丙基溴-2, 4, 6-三溴苯基醚 2-Bromoallyl-2, 4, 6-tribromophenyl ether | 1 | 0.02 | 0.05~200 | 0.9995 | 90.9 | 90.9 | 91.3 | 2.0 | 2.7 | 3.8 |
| 2, 3, 5, 6-四溴对二甲苯 (2, 3, 5, 6-Tetrabromo-p-xylene) | 0.05 | 0.001 | 0.005~200 | 0.9999 | 71.5 | 66.7 | 65.4 | 16.4 | 3.9 | 5.3 |
| 四溴环辛烷 (Tetrabromocyclooctane) | 5 | 0.1 | 0.25~200 | 0.9998 | 80.3 | 72.9 | 66.9 | 7.5 | 1.5 | 3.7 |
| 五溴甲苯 (Pentabromotoluene) | 0.05 | 0.001 | 0.005~200 | 0.9965 | 74.9 | 77.6 | 75.1 | 4.4 | 2.7 | 4.5 |
| 2, 3, 4, 5, 6-五溴乙苯 2, 3, 4, 5, 6-Pentabromoethylbenzene | 0.25 | 0.005 | 0.01~200 | 0.9971 | 82.9 | 79.2 | 78.9 | 4.5 | 1.7 | 1.8 |
| 2, 3-二溴丙基-2, 4, 6-三溴苯基醚 2, 3-Dibromopropyl-2, 4, 6-tribromophenyl ether | 1 | 0.02 | 0.05~200 | 0.9975 | 77.5 | 85.2 | 81.1 | 12.4 | 1.0 | 4.7 |
| 六溴苯 (1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexabromobenzene) | 1.25 | 0.025 | 0.05~200 | 0.9996 | 85.3 | 94.7 | 87.5 | 10.3 | 2.1 | 7.0 |
| 五溴苄基溴 (Pentabromobenzyl bromide) | 1 | 0.02 | 0.05~200 | 0.9996 | 112.2 | 85.9 | 89.7 | 17.0 | 5.0 | 11.5 |
| 丙烯酸五溴苄酯 (Pentabromobenzyl acrylate) | 25 | 0.5 | 1.0~200 | 0.9954 | 62.3 | 88.6 | 79.2 | 20.8 | 3.1 | 9.1 |
| 2, 3, 4, 5-四溴苯甲酸-2-乙基己酯 2-Ethylhexyl 2, 3, 4, 5-tetrabromobenzoate | 5 | 0.1 | 0.25~200 | 0.9998 | 95.0 | 112.1 | 107.0 | 18.2 | 8.2 | 7.9 |
| 六氯二溴辛烷 Hexachlorocyclopentadienyl-dibromocyclooctane | 2.5 | 0.05 | 0.01~200 | 0.9978 | 79.4 | 96.0 | 77.4 | 6.8 | 13.2 | 9.5 |
| 四溴双酚A-二甲醚 (Tetrabromobisphenol A-dimethyl ether) | 0.75 | 0.015 | 0.05~200 | 0.9995 | 73.7 | 61.1 | 75.0 | 1.5 | 26.1 | 0.7 |
| 1, 2-双(2, 4, 6-三溴苯氧基)乙烷 1, 2-Bis(2, 4, 6-tribromophenoxy) ethane | 1.25 | 0.025 | 0.05~200 | 0.9984 | 87.8 | 92.9 | 87.5 | 18.9 | 3.2 | 6.3 |
| 四溴邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯 ^f Bis(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate | 50 | 1.0 | 1.0~200 | 0.9948 | 91.1 | 89.6 | 99.7 | 3.9 | 8.9 | 8.0 |

[注] a : pg/L ; b : ng/mL ; c : 0.1ng/L ; d : 1ng/L ; e : 10ng/L ; f : 低、中、高分别为0.5、5、50ng/L。

[Note] a : pg/L; b : ng/mL; c : 0.1 ng/L; d : 1 ng/L; e : 10 ng/L; f : low, mid, high spiked concentrations were 0.5, 5, and 50 ng/L, respectively.

表4 水样新型溴代阻燃剂的暴露水平分析 (n=5, pg/L)
Table 4 Exposure levels of NBFRs in water samples

| 新型溴代阻燃剂 NBFRs | 空白对照 Control | 自来水 Tap water | 地下水 (Groundwater) | | |
|---|-----------------|------------------|-------------------------------|----------------------|--------------------|
| | | | 大邢庄乡 Daxingzhuang Township | 刘庄店 Liuzhuangdian | 李老庄 Lilaozhuang |
| 1, 3, 5-三溴-2-(2-丙烯基氧基)苯 (2-Allyloxy-1, 3, 5-tribromobenzene) | ND | 8.15 | ND | 5.14 | 14.10 |
| 2-溴丙基溴-2, 4, 6-三溴苯基醚 (2-Bromoallyl-2, 4, 6-tribromophenyl ether) | ND | 5.40 | 5.48 | 2.19 | 21.32 |
| 2, 3, 5, 6-四溴对二甲苯 (2, 3, 5, 6-Tetrabromo-p-xylene) | ND | 3.02 | 3.43 | 46.92 | 59.08 |
| 四溴环辛烷 (Tetrabromocyclooctane) | 16.73 | 594.03 | 548.16 | 670.10 | 544.56 |
| 五溴甲苯 (Pentabromotoluene) | ND | 1.26 | ND | ND | 5.52 |
| 2, 3, 4, 5, 6-五溴乙苯 (2, 3, 4, 5, 6-Pentabromoethylbenzene) | ND | 7.18 | 4.39 | 1.25 | 1.74 |
| 2, 3-二溴丙基-2, 4, 6-三溴苯基醚 (2, 3-Dibromopropyl-2, 4, 6-tribromophenyl ether) | 3.70 | 144.10 | 213.10 | 103.48 | 140.50 |
| 六溴苯 (1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexabromobenzene) | ND | 135.42 | 61.15 | 1093.29 | 167.15 |
| 五溴苄基溴 (Pentabromobenzyl bromide) | ND | ND | 700.22 | ND | ND |
| 丙烯酸五溴苄酯 (Pentabromobenzyl acrylate) | ND | ND | 0.58 | ND | 0.49 |
| 2, 3, 4, 5-四溴苯甲酸-2-乙基己酯 (2-Ethylhexyl 2, 3, 4, 5-tetrabromobenzoate) | ND | 11.67 | 8.38 | ND | 16.43 |
| 六氯二溴辛烷 (Hexachlorocyclopentadienyl-dibromocyclooctane) | ND | 35.22 | 20.53 | 23.65 | 59.19 |
| 四溴双酚A-二甲醚 (Tetrabromobisphenol A-dimethyl ether) | ND | 21.39 | 18.83 | 30.95 | 27.12 |
| 1, 2-双(2, 4, 6-三溴苯氧基)乙烷 [1, 2-Bis(2, 4, 6-tribromophenoxy) ethane] | 21.84 | 531.67 | 815.87 | 1283.07 | 949.17 |
| 四溴邻苯二甲酸双(2-乙基己基)酯 [Bis(2-ethylhexyl) tetrabromophthalate] | ND | 1910.08 | 3146.65 | ND | ND |
| ΣNBFR ₁₅ | 42.27 | 3408.59 | 5546.77 | 3260.04 | 2006.37 |

[注] ND: 未检出。

[Note] ND: Not detected.

3 讨论

本研究通过色谱柱选择、离子源选择和前处理方法的优化建立了水中NBFRs的检测方法,并应用于实际水样的分析。

色谱柱选择:为防止NBFRs在柱上降解,本研究首先选用色谱柱规格为15 m×0.25 mm×0.10 μm的DB-5 MS毛细管柱对NBFRs混标进行分离,结果表明单一物质峰形较宽,仅7种NBFRs达到基线分离。因此,更换规格为30 m×0.25 mm×0.25 μm的DB-5 MS毛细管柱进行分离时,单一物质呈现尖窄对称的高斯峰,15种NBFRs均达到基线分离。

离子源选择:NBFRs在EI源下的基峰为分子离子峰或其特征性离子碎片,定性、定量离子的灵敏度较差;而在NCI源下的基峰则为电负性强的溴离子,定量离子灵敏性强于EI源,主要原因是GC-NCI-MS的离子化体系中增加了甲烷作为反应气体,其离子化程度更加彻底,并特征性地监测电负性强的溴离子而提高灵敏度,但分子离子峰及其特征性离子碎片的丰度极低而难以推断化学物的结构。因此,本研究先用GC-EI-MS对10 μg/mL或100 μg/mL的标准品单标溶液进行全扫采集,然后以EI源条件下保留时间、分子离子峰或其特征离子碎片、70 eV条件下的标准化质谱图作为GC-NCI-MS分析结果的参考,采用双离子源分析

既保证了准确性,又保证了灵敏度。应用NCI源时,选择79.5和81.5作为溴的定量离子的质谱峰强度强于以往文献常用的79和81的峰强度^[16]。本研究的仪器检出限低于Gustavsson等^[16]的GC-NCI-MS的仪器检出限结果。

前处理优化:以往水中溴代阻燃剂的研究中,主要针对多溴联苯醚,而较少针对NBFRs。而且,仅有的少量研究中,水中NBFRs的前处理方法直接沿用水中多溴联苯醚前处理方法,主要包括固相萃取^[17]或液液萃取^[18],而水中NBFRs有检出的研究中几乎都采用大体积水样进行固相萃取富集浓缩^[19],但是尚无专门针对水中NBFRs前处理方法进行优化的方法学研究。NBFRs虽然是对多溴联苯醚和四溴双酚A等物质进行结构改造的一类物质,但其结构上与多溴联苯醚和四溴双酚A等物质仍存在一定的差异,故有必要对其前处理方法进一步优化。本研究采用20 L的加标水样研究NBFRs的前处理方法,优化了色谱柱规格、吸附剂种类、洗脱次数等参数。由于试剂到货未齐而在进行吸附剂种类和洗脱次数优化时,只包含11种NBFRs(表2),但在最终方法学验证时增补了4种NBFRs(表3),结果表明针对上述15种NBFRs所建立的方法基本满足样品检测的质量控制要求。

本研究采集上海市某水厂自来水及中国北方某

农村地区地下水进行分析, 纳入分析的 15 种 NBRs 均有不同程度的检出, 表明所建立的水中 15 种 NBRs 检测方法灵敏度高、准确性好、重现性理想, 能够有效应用于水中 NBRs 暴露水平的检测和监测, 为评估水中 NBRs 的暴露水平和特征分析提供了方法学参考。

参考文献

- [1] ATTINA T M, HAUSER R, SATHYANARAYANA S, et al. Exposure to endocrine-disrupting chemicals in the USA : a population-based disease burden and cost analysis [J]. *Lancet Diabetes Endocrinol*, 2016, 4 (12) : 996-1003.
- [2] DARNERUD P O, ERIKSEN G S, JÓHANNESSON T, et al. Polybrominated diphenyl ethers : occurrence, dietary exposure, and toxicology [J]. *Environ Health Perspect*, 2001, 109 Suppl 1 : 49-68.
- [3] BRAMWELL L, FERNANDES A, ROSE M, et al. PBDEs and PBBs in human serum and breast milk from cohabiting UK couples [J]. *Chemosphere*, 2014, 116 : 67-74.
- [4] MANAGAKI S, ENOMOTO I, MASUNAGA S. Sources and distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in Japanese river sediment [J]. *J Environ Monit*, 2012, 14 (3) : 901-907.
- [5] COVACI A, VOORSPOELS S, ABDALLAH MA, et al. Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216 (3) : 346-363.
- [6] COLNOT T, KACEW S, DEKANT W. Mammalian toxicology and human exposures to the flame retardant 2, 2', 6, 6'-tetrabromo-4, 4'-isopropylidenediphenol (TBBPA) : implications for risk assessment [J]. *Arch Toxicol*, 2014, 88 (3) : 553-573.
- [7] HARRAD S, ABDALLAH MA, ROSE N L, et al. Current-use brominated flame retardants in water, sediment, and fish from English lakes [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43 (24) : 9077-9083.
- [8] ABOU-ELWafa ABDALLAH M. Environmental occurrence, analysis and human exposure to the flame retardant tetrabromobisphenol-A (TBBP-A) -A review [J]. *Environ Int*, 2016, 94 : 235-250.
- [9] GROSSE Y, LOOMIS D, GUYTON K Z, et al. Carcinogenicity of some industrial chemicals [J]. *Lancet Oncol*, 2016, 17 (4) : 419-420.
- [10] COVACI A, HARRAD S, ABDALLAH MA, et al. Novel brominated flame retardants : a review of their analysis, environmental fate and behaviour [J]. *Environ Int*, 2011, 37 (2) : 532-556.
- [11] PAPACHLIMITZOU A, BARBER J L, LOSADA S, et al. A review of the analysis of novel brominated flame retardants [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1219 : 15-28.
- [12] YANG Y, XIE Q, LIU X, et al. Occurrence, distribution and risk assessment of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in nine water sources [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2015, 115 : 55-61.
- [13] LAW K, HALLDORSON T, DANELL R, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2006, 25 (8) : 2177-2186.
- [14] 陈丽. 以黄浦江为水源的饮用水中挥发性和半挥发性有机污染物谱分析 [D]. 上海 : 复旦大学, 2008.
- [15] KHAN MU, LI J, ZHANG G, et al. First insight into the levels and distribution of flame retardants in potable water in Pakistan : an underestimated problem with an associated health risk diagnosis [J]. *Sci Total Environ*, 2016, 565 : 346-359.
- [16] GUSTAVSSON J, AHRENS L, NGUYEN MA, et al. Development and comparison of gas chromatography-mass spectrometry techniques for analysis of flame retardants [J]. *J Chromatogr A*, 2017, 1481 : 116-126.
- [17] SWART C, GANTOIS F, PETROV P, et al. Potential reference measurement procedures for PBDE in surface water at levels required by the EU Water Frame Directive [J]. *Talanta*, 2016, 152 : 251-258.
- [18] OLUTONA G O, OYEKUNLE JA, OGUNFOWOKAN A O, et al. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in water from Asunle stream, Ile-Ife, Nigeria [J]. *Toxics*, 2017, 5 (2) : 13.
- [19] LI B, SUN S J, HUO C Y, et al. Occurrence and fate of PBDEs and novel brominated flame retardants in a wastewater treatment plant in Harbin, China [J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2016, 23 (19) : 19246-19256.

(英文编辑 : 汪源 ; 编辑 : 龚士洋, 陈姣 ; 校对 : 汪源)