

全自动固相萃取及气相色谱 - 质谱联用法对环境水样中 9 种有机紫外防护剂及人工合成香料的测定

盛凤景, 王海峰, 吕 超, 张旖旎, 刘洪涛

(南方医科大学 公共卫生学院 卫生检测中心, 广东 广州 510515)

摘 要: 建立了一种全自动固相萃取/气相色谱 - 质谱联用测定环境水样中 4 种有机紫外防护剂和 5 种人工合成香料的方法。采用 Cleanert C₈ 柱对样品进行净化及浓缩, 气相色谱 - 质谱法以选择离子流模式检测, 外标法定量。在优化的实验条件下, 9 种目标化合物色谱峰分离良好, 检出限和定量下限分别为 5.15~85.2 ng/L 和 17.2~284 ng/L。在实际环境水样检测中的添加回收率为 76%~115%。添加 0.20 μg/L 混合标准的环境水样, 其检测相对标准偏差为 2.9%~9.6%。

关键词: 有机紫外防护剂; 人工合成香料; 气相色谱 - 质谱法; 全自动固相萃取; 环境水样

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2009)08 - 0900 - 05

doi: 10.3969/j.issn.1004 - 4957.2009.08.005

Simultaneous Determination of 9 UV Filters and Synthetic Musks in Environmental Aqueous Sample by Automatic Solid-phase Extraction and Gas Chromatography - Mass Spectrometry

SHENG Feng-jing, WANG Hai-feng, LÜ Chao, ZHANG Yi-ni, LIU Hong-tao

(Hygiene Detection Center, School of Public Health and Tropical Medicine, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China)

Abstract: A method for determination of 4 UV filters and 5 synthetic musks in environmental aqueous sample has been developed by automatic solid-phase extraction (SPE) coupled with gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS). Influencing conditions including cartridge type, cleaning reagent and eluting reagent were optimized. The sample was cleaned up and concentrated on a Cleanert C₈ cartridge. The cleaning reagent and eluting reagent were 40% methanol and hexane - dichloromethane (6 : 4), respectively. The elute was evaporated under gentle N₂ gas and redissolved in 0.5 mL hexane. The target compounds were analyzed by GC - MS under selected-ion monitoring (SM) mode. The calibration curves showed good linearity on a certain concentration of 4 UV filters and 5 synthetic musks with correlation coefficients of 0.999 3 - 0.999 9. The limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) were in the range of 5.15 - 85.2 ng/L and 17.2 - 284 ng/L, respectively. The developed method was successfully applied to the determination of 9 target compounds in river water. Spiked recoveries at three levels of 0.20, 0.80, and 4.00 μg/L ranged from 76% to 115%. The relative standard deviations (RSDs) for real sample spiked with 0.20 μg/L mixed standard were in the range of 2.9% - 9.6%.

Key words: UV filter; synthetic musk; gas chromatography - mass spectrometry; automatic solid-phase extraction; environmental aqueous sample

环境激素因其环境持久性、生物积累性以及生物毒性受到广泛重视。目前, 另一类疑似环境激素化合物——医药品及个人护理品中的活性成分 (PPCPs) 正备受关注, 有机紫外防护剂和人工合成香料

收稿日期: 2009 - 06 - 12; 修回日期: 2009 - 07 - 07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40601090)

第一作者: 盛凤景 (1988 -), 女, 湖北随州人

通讯作者: 刘洪涛, Tel: 020 - 61648564, E-mail: liu_tt@hotmail.com

属于此类化合物^[1-2]。

有机紫外防护剂和人工合成香料均为人工合成的共轭多环芳香化合物,其环境危害及内分泌干扰特性已开始被科学家重视^[3-8]。通常,化妆品、洗发水、沐浴液、洗涤剂在日常护理品中会添加一种或多种的紫外防护剂和人工合成香料,这些化合物通过直接或者间接的途径大量排入环境^[9-11],同时,这两类化合物均具有很高的亲脂性(估算 $\log K_{ow}$ 为3~7),易在生物体内累积,且两者的性质、环境来源、暴露途径等方面具有很多相似性,但目前,除了部分单独测定一种或几种紫外防护剂/人工合成香料的研究^[12-15]外,尚未有两者同时测定的方法报道。本文着力于开发一种便捷、准确、灵敏的方法来同时测定环境水样中的有机紫外防护剂和人工合成香料。鉴于液液萃取需要使用大量的有机溶剂而带来污染,操作费时繁琐,采用固相萃取相对环境更友好、更便捷;而环境样品通常样品量大,人工操作造成工作量过大且重复性受限,本文采用全自动固相萃取进行样品净化及浓缩。鉴于目标化合物的熔沸点较低,采用气相色谱-质谱联用法进行检测。

1 实验部分

1.1 仪器

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS):岛津GCMS-QP2010plus系统,配AOC20i+s自动进样器;毛细管色谱柱:岛津Rxi-5ms,30 m×0.25 mm×0.25 μm;Cleanert C₈固相萃取小柱:500 mg/3 mL(Agela公司);全自动固相萃取仪:Gilson公司ASPEC XL型全自动固相萃取仪;Milli-Q超纯水机:美国Millipore公司;精密移液器:法国Gilson公司。

1.2 试剂及材料

萨利麝香(ADB I)、粉檀麝香(AHM I)、特拉斯麝香(ATII)、吐纳香料(AHTN)、佳乐麝香(HH-CB)标准品购于LGC公司(德国),水杨酸辛酯(OS)、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸异辛酯(OC)购于Sigma公司(美国),2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(紫外线吸收剂UV-9)、3-(4-甲基苯亚甲基)樟脑(MBC)标准品购于Dr. Ehrensdorf公司(德国)。

甲醇(色谱纯, Sigma公司),正己烷、二氯甲烷(分析纯,广东光华试剂厂)。

1.3 样品处理

分别用5 mL甲醇和5 mL超纯水对C₈固相小柱进行预先活化,取水样100 mL,加至已活化的C₈固相柱上,用3 mL 40%(体积分数)甲醇淋洗除去杂质(流速1 mL/min),通氮气使SPE柱充分干燥,用3 mL正己烷-二氯甲烷(体积比6:4)混合溶液洗脱(流速0.5 mL/min),洗脱液氮吹至干,用0.5 mL正己烷复溶后上机检测。

1.4 色谱条件

色谱柱:Rxi-5ms,30 m×0.25 mm×0.25 μm;进样口温度:260 °C;接口温度:270 °C;程序升温:初温120 °C保持2 min,以10 °C/min升至190 °C并保持5 min,再以10 °C/min升至300 °C并保持3 min;载气:氦气,流速1 mL/min,分流比10:1;进样体积1 μL;电离模式:EI,电子能量70 eV;离子源温度250 °C;扫描方式:全扫描 m/z 50~500或选择离子监测(SM)模式。

2 结果与讨论

2.1 色谱图以及特征离子确定

对9种有机紫外防护剂和人工合成香料的GC-MS条件进行了优化,优化后的条件见“1.4”,图1是优化条件下9种化合物混合标准(500 μg/L)及实际水样的总离子流色谱图。由图可见,9种物质得到了较好的分离。根据全扫描质谱图提取的特征离子碎片,确定了目标化合物的特征离子,每个组分选取2~3个离子作定性离子,选取其中1个离子作定量离子。在优化条件下,9种有机紫外防护剂和人工合成香料的保留时间、定性和定量离子见表1。

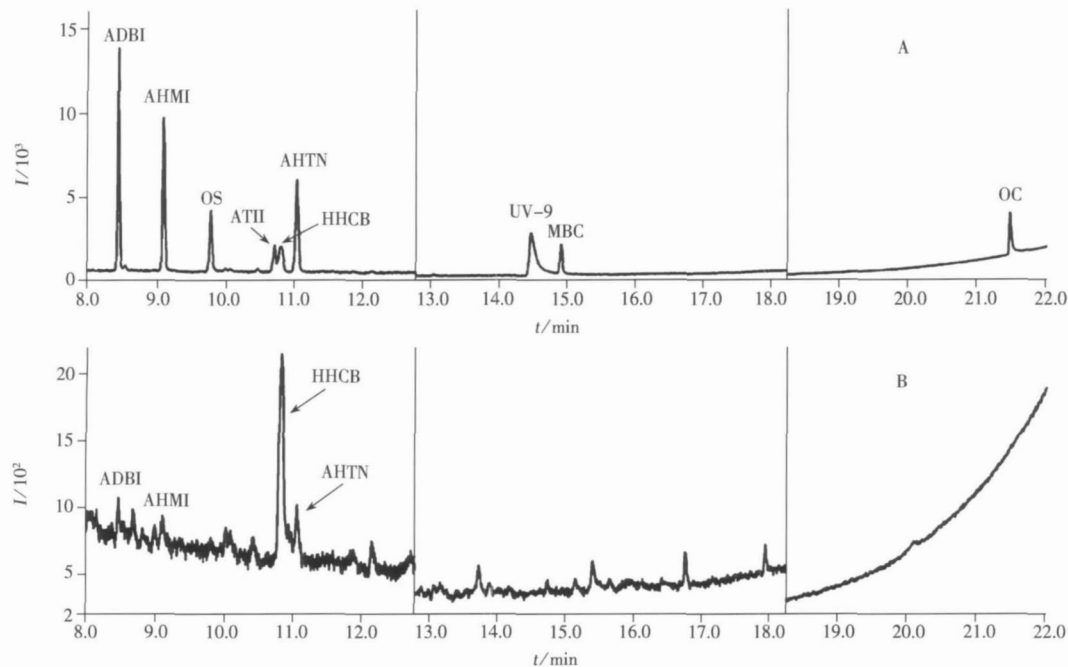


图 1 混合标准溶液 (A)与河沟水样 (B)的总离子流色谱图
Fig. 1 Total ion current chromatogram of mix-standard (A) and river water(B)

表 1 目标化合物的保留时间、定性和定量离子、线性范围及方法检出限、定量下限
Table 1 Retention times, qualitative ions, quantitative ions, linear ranges, limits of detection (LODs) and limits of quantification (LOQs) of target compounds

Compound	Retention time <i>t</i> /min	Quantitative ion	Qualitative ions	Linear range $\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Correlation coefficient r^2	LOD [*] $\rho/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$	LOQ [*] $\rho/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$
ADBI	8.44	229	173, 229, 244	10~1 000	0.999 9	5.15	17.2
AHMI	9.09	229	187, 229, 244	10~1 000	0.999 6	5.29	17.6
OS	9.76	120	120, 138, 250	10~1 000	0.999 8	24.8	82.6
ATII	10.69	215	173, 215, 258	20~1 000	0.999 6	25.7	85.7
HHCB	10.79	243	213, 243, 258	10~1 000	0.999 8	25.4	84.8
AHTN	11.02	243	187, 243, 258	10~1 000	0.999 6	10.8	35.9
UV-9	14.52	227	151, 227, 228	50~1 000	0.999 5	85.2	284
MBC	14.91	254	211, 239, 254	20~1 000	0.999 6	21.0	70.2
OC	21.49	204	204, 249, 306	50~1 000	0.999 3	42.9	143

* 200-time concentrated by SPE (SPE浓缩 200倍)

2.2 固相萃取条件的优化

由于所选化合物具有较高的亲脂性 ($\log K_{ow}$ 3~7), 实验对比了 C_{18} 固相萃取小柱与 C_8 固相萃取小柱的萃取效果; 同时, 为了更好地去除弱保留杂质, 实验分别用 30%、40%、50% 和 70%的甲醇溶液洗除杂质进行优化。图 2以 500 $\mu\text{g/L}$ 混合标准溶液的仪器响应值为 100%, 对比了 C_{18} 萃取小柱和 C_8 萃取小柱的萃取效果以及不同净化溶液净化后 C_8 固相萃取小柱的最终萃取效果。结果表明: 采用 C_{18} 萃取小柱时, 即使采用 100%正己烷也不能将目标化合物全部洗脱 (绝大部分目标化合物相对仪器响应值小于

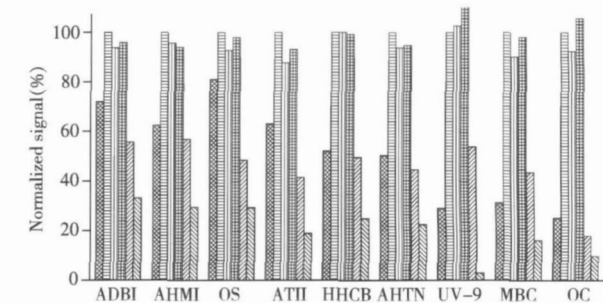


图 2 不同萃取小柱、不同净化溶液对萃取效果的影响
Fig. 2 Comparison of the extraction efficiency by different extraction cartridges and different cleaning reagents
■ C_{18} , eluted by hexane; ■ mix-standard without SPE; ■ C_8 , cleaned by 30% MeOH, eluted by hexane; ■ C_8 , cleaned by 40% MeOH, eluted by hexane; ■ C_8 , cleaned by 50% MeOH, eluted by hexane; ■ C_8 , cleaned by 70% MeOH, eluted by hexane

70%); 采用 50%甲醇净化样品时, 可将部分目标化合物洗脱, 而采用甲醇体积分数不大于 40%的溶液时, 目标化合物仍保留于小柱中(相对仪器响应值为 90%~110%)。因此, 实验采用 C₈ 小柱进行固相萃取, 选取 40%甲醇为净化溶液。

为去除强保留杂质, 实验对洗脱溶剂进行了优化, 在 C₈ SPE 柱上分别用体积比为 9 :1、8 :2、7 :3、6 :4、5 :5 的正己烷-二氯甲烷混合溶剂进行洗脱。图 3 以 100%正己烷洗脱 500 μg/L 混合标准溶液的仪器响应值为 100%, 对比了不同洗脱溶液的洗脱效果, 从图中发现体积比为 5 :5 的正己烷-二氯甲烷不能完全将目标化合物洗脱(绝大部分目标化合物洗脱后的相对仪器响应值远小于 100%), 而其余比例的洗脱溶剂均能将目标化合物完全洗脱。为了最大限度去除强保留杂质, 选择极性较强的正己烷-二氯甲烷(6 :4)为洗脱溶液。

2.3 方法线性范围及检出限

配制 10、20、50、100、200、500、1 000 μg/L 的正己烷混合标准溶液系列, 采用优化的 GC-MS 条件进行线性及检出限评价, 结果见表 1。其中, 方法检出限及定量下限的计算分别为 3 倍和 10 倍信噪比所对应的质量浓度除以固相萃取浓缩倍数。从表中可知, 标准曲线线性好, 9 种目标化合物的检出限和定量下限分别为 5.15~85.2 ng/L 和 17.2~284 ng/L。

2.4 实际样品检测及回收率与精密度

在优化的实验条件下, 对南方医院南侧的河沟水进行检测(总离子流图见图 1)。加标 0.20、0.80、4.00 μg/L 的回收率及 0.20 μg/L 加标水平下的精密度见表 2。结果表明, 方法的回收率及精密度满意。

表 2 实际样品回收率及精密度实验结果

Table 2 Recoveries and relative standard deviation(RSD) of the developed method

Compound	River water ρ/(μg·L ⁻¹)	Added 0.20 μg/L		Added 0.80 μg/L		Added 4.00 μg/L		RSD (n=3) s _r /%
		Found	Recovery	Found	Recovery	Found	Recovery	
		ρ/(μg·L ⁻¹)	R/%	ρ/(μg·L ⁻¹)	R/%	ρ/(μg·L ⁻¹)	R/%	
ADB I	0.03	0.21	88	0.95	115	4.04	100	6.3
AHM I	0.03	0.19	84	0.93	112	4.05	100	4.3
OS	- *	0.23	113	0.88	110	3.94	98	6.9
ATII	-	0.20	98	0.86	107	3.61	90	3.7
HHCB	2.06	2.22	77	2.93	109	5.75	92	2.9
AHTN	0.11	0.27	76	0.95	105	3.90	95	6.2
UV - 9	-	0.17	86	0.83	104	3.48	87	3.3
MBC	-	0.21	103	0.88	110	4.07	102	2.9
OC	-	0.21	107	0.80	100	3.82	96	9.6

* no detected

3 结 论

本文建立了一种同时测定环境水样中 9 种有机紫外防护剂和人工合成香料含量的方法, 以全自动固相萃取法净化和浓缩样品(C₈ 萃取小柱萃取), 用选择离子监测(SM)质谱扫描模式的气相色谱-质谱方法(GC-MS-SM)进行测定, 具有较好的回收率和精密度, 检出限达到 ng/L, 方法准确、可靠、灵敏度高, 可满足环境行为研究中有有机紫外防护剂和人工合成香料定性鉴定和定量测定的要求。

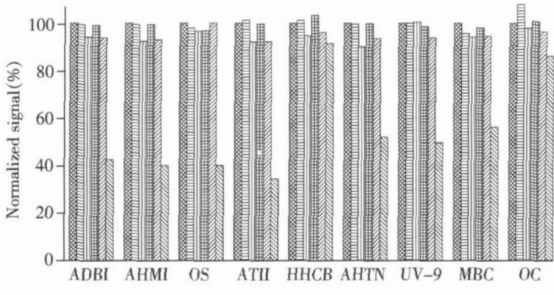


图 3 不同洗脱液的洗脱效果
Fig. 3 Comparison of the elution efficiency by different elution reagents

hexane; hexane - dichloromethane(9 : 1); hexane - dichloromethane(8 : 2); hexane - dichloromethane(7 : 3); hexane - dichloromethane(6 : 4); hexane - dichloromethane(5 : 5)

参考文献:

- [1] DAUGHTON C G, TERNES T A. EPA special report: Pharmaceuticals and personal care products in the environment agents of subtle change? [R]. <http://epa.gov/nerlesd1/chemistry/pharma/new.htm>
- [2] SOEBORG T, BASSE L H, HALL NG - SORENSEN B. Risk assessment of topically applied products[J]. *Toxicology*, 2007, 236(1/2): 140 - 148
- [3] TAS J W, BALK F, FORD R A, et al. Environmental risk assessment of musk ketone and musk xylene in the Netherlands in accordance with the EU - TGD[J]. *Chemosphere*, 1997, 35(12): 2973 - 3002
- [4] SALV IIO D T, SENNA R J, FEDERLE T W. A framework for prioritizing fragrance materials for aquatic risk assessment [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2002, 21(6): 1301 - 1308
- [5] SALV IIO D T, VEYM G H, SENNA R J. Fragrance materials and their environmental impact[J]. *Flavour Fragrance J*, 2004, 19(2): 105 - 108
- [6] BALK F, FORD R A. Environmental risk assessment for the polycyclic musks AHTN and HHCB in the EU - I. Fate and exposure assessment[J]. *Toxicol Lett*, 1999, 111(1/2): 57 - 79
- [7] HENEVEER M, MUUSSE M, VAN - DEN - BERGM, et al. Additive estrogenic effects of mixtures of frequently used UV filters on pS2-gene transcription in MCF - 7 cells[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2005, 208(2): 170 - 177
- [8] KUNZ P Y, FENT K. Agonistic and antagonistic activities of UV filters towards the human estrogen and androgen receptor and activities of UV filter combinations in vitro[J]. *Mar Environ Res*, 2006, 62(Suppl): S241
- [9] GOKAS D L, SALVADOR A, CHISVERT A. UV filters: From sunscreens to human body and the environment[J]. *Trends Anal Chem*, 2007, 26(5): 360 - 374
- [10] NOHYNEK G J, SCHAEFER H. Benefit and risk of organic ultraviolet filters[J]. *Regul Toxicol Pharm*, 2001, 33(3): 285 - 299
- [11] DSLOW ITZKY L, SCHWARZBAUER J, LITTLE R. Distribution of polycyclic musks in water and particulate matter of the Lippe River(Germany) [J]. *Org Geochem*, 2002, 33(12): 1747 - 1758
- [12] SOEBORG T, GANDERUP N C, KRISTENSEN J H, et al. Distribution of the UV filter 3-benzylidene camphor in rat following topical application[J]. *J Chromatogr: B*, 2006, 834(1/2): 117 - 121
- [13] STRAUB J O. Concentrations of the UV filter ethylhexylmethoxycinnamate in the aquatic compartment: a comparison of modelled concentrations for Swiss surface waters with empirical monitoring data[J]. *Toxicol Lett*, 2002, 131(1/2): 29 - 37
- [14] SMONICH S L, BEGLEY W M, DEBAERE G, et al. Trace analysis of fragrance materials in wastewater and treated wastewater[J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(6): 959 - 965
- [15] FOIGER T, BUSER H R, BALMER M E, et al. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes[J]. *Chemosphere*, 2004, 55(7): 951 - 963

(上接第 899 页)

- [6] MATHEW J, GANDHI J, HEDRICK J. 离子色谱-质谱联用分析水和食品中的高氯酸盐[J]. *环境化学*, 2004, 23(4): 469 - 474
- [7] 张萍, 史亚利, 蔡亚歧, 等. 离子色谱-质谱联用测定牛奶中的高氯酸盐、溴酸盐和碘离子[J]. *分析测试学报*, 2007, 26(5): 690 - 693
- [8] WNKLER P, MNTTEER M, W LLEY J. Analysis of perchlorate in water and soil by electrospray LC/MS/MS[J]. *Anal Chem*, 2004, 76(2): 469 - 473
- [9] LI Yongtao, GEORGE E J. Analysis of perchlorate in water by reversed-phase LC/ESI-MS/MS using an internal standard technique[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(14): 4453 - 4458
- [10] LI Yongtao, GEORGE E J. Reversed-phase liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry for analysis of perchlorate in water[J]. *J Chromatogr*, 2006, 1133: 215 - 220