

基于色谱-质谱联用的新型有机污染物分析方法与技术

赵晓峰, 李云, 张海军, 倪余文, 陈吉平*

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要 : 新型有机污染物是目前国内外关注的热点。在发现和分析新型有机污染物方面色谱-质谱联用技术发挥着至关重要的作用。本文对5类新型有机污染物(全氟化合物、药物、饮用水消毒副产物、农药转化产物和新农药、溴化阻燃剂)的主要色谱-质谱联用技术进行了介绍和评价,并对色谱-质谱联用的发展趋势进行了展望。

关键词 : 新型有机污染物 ; 色谱 ; 质谱 ; 综述

中图分类号 : O658 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-8713(2010)05-0435-07

Applications of chromatography-mass spectrometry for the analysis of emerging organic pollutants

ZHAO Xiaofeng, LI Yun, ZHANG Haijun, NI Yuwen, CHEN Jiping*

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

Abstract : Emerging organic pollutants are becoming the focus of current research on environmental issues. Chromatography coupled to mass spectrometry (MS) has played key roles in the discovery and analysis of emerging organic pollutants. This review summarizes the developments in chromatography-MS techniques for five important emerging organic pollutants, including perfluorooctanoate/perfluorooctanesulfonate (PFOA/PFOS) and other perfluorinated compounds, pharmaceuticals, drinking water disinfection byproducts, pesticide degradation products and new pesticides, and brominated flame retardants. The future trends of chromatography-MS in this field are also discussed.

Key words : emerging organic pollutants ; chromatography ; mass spectrometry ; review

新型污染物是指目前确已存在,但尚无相关法律予以规定或法律规定不完善,对环境健康和安​​全构成潜在危害的所有污染物^[1-3]。由于其在环境中分布日益广泛,并在生物体内累积或发生致毒效应,已引起国际社会的广泛关注,尤其是其中的新型有机污染物。新型有机污染物的发现和检测主要得益于色谱与质谱技术的联用,此技术结合了色谱的分离能力与质谱的定性、定结构功能。色谱-质谱联用包括气相色谱-质谱联用(GC-MS)和液相色谱-质谱联用(LC-MS),二者互为补充,大大拓展了有机化合物的分析窗口。目前关注的主要的新型有机污染物有全氟有机化合物、药物、饮用水消毒副产物、农药转化产物和新农药、溴化阻燃剂等^[4]。本文主要总结了这些新型有机污染物的色谱-质谱联用分析

检测技术,并对其发展趋势和前景做了展望。

1 有机污染物样品前处理技术

有机污染物的分析流程一般包括:样品采集、样品前处理(萃取分离、富集、净化和浓缩等)、分析与检测、数据处理和数据评价。样品前处理是整个分析过程中的重要环节,直接影响检测的效率和准确度,因此越来越受到色谱分析工作者的重视。

环境中的有机污染物(包括新型有机污染物)一般处于痕量或超痕量水平,且环境基体中影响目标化合物准确性定量的因素复杂多样,这对样品前处理技术提出了很高的要求。传统的索氏提取、液-液萃取(LLE)样品前处理过程耗时长,溶剂用量大,可能引起严重的环境和人体污染。为了降低其

* 通讯联系人: 陈吉平, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事生态环境评价与分析研究。Tel : (0411)84379562, E-mail : chenjp@dicp.ac.cn.

基金项目 : 国家重点基础研究发展计划(973计划)项目(No. 2009CB421602).

收稿日期 : 2010-01-14

危害,必须发展绿色样品前处理技术^[5]。

目前样品前处理的重点趋势为发展快速、安全和更加环境友好的提取技术^[6]。环境友好型溶剂(包括超临界二氧化碳、亚临界水(SW)、离子液体(ILs)等)的应用极大地降低了传统的有机溶剂萃取所带来的危害。在进行样品前处理时,应根据样品的不同形态,选取不同的萃取技术。对于液体样品,固相萃取(SPE)已取代LLE成为实验室最常用的技术。在其基础上还发展了固相微萃取(SPME)技术。最近较新的技术还有搅拌棒吸附萃取(SBSE)、浊点技术(CPE)及膜萃取(ME)等。对于固态样品,加压溶剂萃取(PLE)作为索氏萃取(SE)的替代技术,目前被越来越多的实验室采用。此外还有微波辅助萃取(MAE)、超临界流体萃取(SFE)、基质固相分散萃取(MSPDE)和超声波辅助萃取(UAE)等。应用于挥发、半挥发有机污染物的顶空-固相微萃取(HS-SPME)和顶空-单滴微萃取(SDME)等技术的研究也是目前比较活跃的领域。新发展起来的这些绿色技术对目标物的提取一般只需很少量的溶剂,甚至无溶剂,且更加快速、安全和环境友好,从根本上改变了传统的溶剂萃取可能引起的严重污染,成为未来样品前处理的主流趋势。

传统的LLE和固-液萃取(SLE)一般为非选择性萃取,进行色谱分析之前需要进一步的净化。常用的分离、净化方法有液-液分配、色谱柱(硅胶、氧化铝、弗罗里硅土、活性炭、商用SPE柱等)法等,此过程往往需要较多溶剂,且操作繁琐。高特异性方法集高选择性提取、富集、分离、净化于一体,使样品分析更加简便^[7]。目前已应用的有分子印迹固相萃取(MIP-SPE)、分子印迹固相微萃取(MIP-SPME)、免疫亲和色谱(IAC)等。此外,MSPDE技术将固体填料与样品混合研磨,采用类似SPE的方法,用不同的淋洗剂洗脱出各种待测物,整合了传统的样品前处理过程中的样品均匀化、组织细胞裂解、提取和净化等过程。PLE技术与氧化铝、酸性硅胶等填料相结合,有望开发自动化除脂、提取和净化三者统一的萃取过程。样品处理和分析流程的全自动化技术也已建立。如在线-SPE与色谱-质谱测定相结合,具有样品、溶剂用量少,高通量等优点,并提高了检测的重现性、准确度和灵敏度。自动化凝胶渗透色谱(GPC)也广泛用于纯化含脂类、色素的复杂基体组分。因此,为了简化样品前处理过程,发展高通量、高选择性和高效率的样品前处理技术,特别是在线样品前处理技术,已成为此研究领域的一个重要发展方向。

2 新型有机污染物的色谱-质谱联用分析技术

2.1 全氟化合物

全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸铵(PFOA)是一类新型的持久性有机污染物(POPs),这类污染物可在生物体内蓄积或发生致毒效应^[8,9]。美国环保署(US EPA)2006年发布了一项评估报告,认为PFOA可能具有致癌性。经济合作与发展组织(OECD)2002年的一项有关危险评估报告中认为PFOS对哺乳动物具有毒性。LC-MS和液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)目前已成为此类污染物最常用的分析技术,由于其在LC系统中潜在的污染问题(如密封垫上的含氟聚合物涂层),利用此技术难以获取干净的空白分析结果,因此有时也会用到GC-MS和GC-MS/MS。

GC-MS主要用于中性、挥发性的含氟烷基化合物的直接测定,如磺胺类氟化物、调聚全氟辛基乙醇和烯烃类氟化物,此类物质通常具有较高的蒸汽压。如Martin等^[10]利用气相色谱-化学电离质谱(GC-CI-MS)直接测定氟化磺酰胺及调聚醇,无需任何衍生化步骤。许多全氟化合物则无法直接利用GC测定,必须经过衍生化步骤转化为具有挥发性的衍生物,如全氟羧酸类化合物经甲酯化衍生后可利用气相色谱-电子轰击电离质谱(GC-EI-MS)或气相色谱-负化学电离质谱(GC-NCI-MS)进行检测和定量^[11]。Ylinen等^[12]利用气相色谱-火焰离子化质谱(GC-FID-MS)测定血浆和尿素中的多氟烷基化合物,测定前需将此类化合物转化成苯酯。PFOS蒸汽压非常低,其衍生物不稳定,无法利用此法进行检测。Chu等^[13]发展了一种新方法测定PFOS产品及生物样品中的线性PFOS及其支链异构体,此法将弱阳离子SPE与在柱衍生GC-MS相结合,其中样品经在位热解烷化反应被衍生。尽管衍生化步骤广泛应用于全氟化合物的GC-MS检测,然而其反应产率的重现性往往较差,不利于日常环境监测。

近年来,LC-ESI-MS和LC-MS/MS技术的发展大大改进了全氟化合物的分析方法,对全氟化合物的研究重点主要集中在其来源、迁移和归宿,研究对象主要包括水、灰尘和生物样品。目前液相色谱分离主要应用反相色谱(RPLC)模式,质谱大多采用电喷雾电离(ESI)模式^[14,15]。液相色谱-四极杆时间飞行质谱(LC-QTOF-MS)也可用来分离分析污水泥浆中的PFOA/PFOS^[16]。LC-MS/MS的联用技术具有非常高的灵敏度、选择性、重现性,可以确保复杂样品基质中低浓度分析物的准确定量,因而

也是目前阴离子全氟表面活性剂分析的常用方法。近年来, SPE-LC-MS/MS 已被广泛地应用到水样中 PFOS 和 PFOA 的测定^[17,18],包括地表水、雨水和饮用水。最近 Björklund 等^[19]利用 LC-MS/MS 分析办公室和公寓大气灰尘中的 PFOA 和 PFOS,将快速萃取和净化后的样品先后进样到 C₁₈反相预柱和 C₁₈反相分析柱进行 LC 分离。除了水样和灰尘分析, LC-MS/MS 也可用来测定生物样品中的 PFOS 和 PFOA。Washino 等^[20]和 Reagen 等^[21]利用 LC-MS/MS 来测定人体中 PFOS 和 PFOA 的含量,分析样品包括血浆、血清和全血。Li 等^[22]也用此项技术分析了野生动物孟加拉虎和非洲狮体内的 PFOS 和 PFOA,此外,他们还利用同位素标记法比较了离子对萃取、SPE 和蛋白沉淀等样品制备方法。

除了上述最常用的分析方法,近两年来出现了关于 PFOS 和 PFOA 等多氟化合物的新的质谱检测方法。Kawasaki 等^[23]首次将多孔硅表面吸附解质谱(DIOS-MS)用于 PFOS 的环境分析。DIOS-MS 具有背景干扰小、灵敏度高等优点。利用此方法,无需任何样品提取步骤即可达到 1 ppt (10⁻¹²) 的检出限,而传统的质谱法如基质辅助激光解吸电离质谱(MALDI-MS)和 ESI-MS 则无法达到。然而 DIOS-MS 技术对 PFOA 的响应灵敏度低。Kawasaki 等^[24]又进一步利用热解石墨表面辅助激光解吸质谱(PGS-SALDI-MS)来检测 PFOA 和其他全氟羧酸的负离子。PGS 是一种均匀且高顺向的合成石墨聚合物膜,并具有较高的各相异性及导热性。与多孔的石英硅相比,使用聚乙烯亚胺改性的 PGS, PFOA 的信号强度增加了 10 倍。此技术也可用来测定其他环境污染物,如全氟烷基磺酸、五氯苯酚等。

2.2 药物、激素和内分泌干扰物

药物、激素和内分泌干扰物广泛存在于环境基质中,可以影响人类和野生动物的内分泌系统,从而导致诸如发育异常、行为和生殖等方面问题。建立此类污染物的分析方法,对于加强对污染物监测管理及研究它们在环境基质中的分布、传输、迁移及降解等环境化学行为都有至关重要的意义。

在传统的药物分析方法中,GC-MS 通常使用电子轰击(EI)模式来获得质谱信息。这种电离方式为有机化合物提供了最丰富的结构信息,有较好的重现性;在这种方式下化合物的质谱裂解规律也最为完善,已建立了数万种有机化合物的标准谱图库^[25]。最近此技术被成功地应用于药物转化产物的分析,包括雌二醇、苯扎贝特和双氯芬酸^[26-28]。然而采用 EI 模式易导致化合物分子离子的丢失,因

此通常也采用化学电离(CI)等软电离模式,以得到较强的分子离子峰^[29]。

大多数药物、激素和内分泌干扰物极性较高,更适宜采用 LC-MS(/MS)对其进行分析。LC-ESI-MS 具有较高的灵敏度,广泛应用于水样中此类污染物的分析与测定,然而对于废水和地表水等复杂样品的分析往往伴随着严重的基体效应^[30]。除了改善样品制备或对样品进行稀释,超高压液相色谱(UPLC)^[31]和大气压化学离子源(APCI)^[32]常用于降低基体效应。与传统的 LC 相比,UPLC 通过改善峰形、提高分离度及灵敏度以降低基体干扰。与 ESI 相比,尽管 APCI 有助于降低基体干扰,但其具有较低的灵敏度,并不常用于水中药物的测定^[33,34],因此标准添加法和同位素稀释法也经常用到。

与单极杆相比,三重四极杆串联质谱仪(QqQ)允许许多反应监测扫描、母离子扫描和中性丢失扫描,对靶标分析物可以进行准确、灵敏的定量^[35,36],成为此类污染物 LC-MS 分析中最常用的质谱分析仪。近年来,其他质谱分析方法如飞行时间(TOF)质谱和离子阱(IT)质谱对水样中的药物分析也逐渐增多。与 QqQ 相比,TOF 具有更高的选择性,且对未知物的鉴定更可靠。IT 在全扫描模式下仍有较高的灵敏度,并通过反复的离子捕获和扫描以产生母离子和子离子的碰撞诱导解离(CID)谱,理论上可以进行无限次的 MSⁿ^[37]。此多阶段碎片模式在未知药物转化产物研究方面已发挥重要作用^[38-40]。另外,质谱仪的串联技术,如四极杆-飞行时间(QTOF)质谱和四极杆-线性离子阱(QLIT)质谱,对于此类污染物也具有超常的分析能力。QTOF 可对子离子进行全扫描检测并能够精确测量母离子/子离子的相对分子质量^[41]。Marchese 等^[42]通过 QTOF 和 QqQ 对地表水中非甾体抗炎药(NSAIDs)的测定比较,发现 QTOF 的选择性更高、分辨能力更强。另外,由于在全扫描过程中更少的基体干扰,QTOF 可以提供更高的信噪比并具有检测痕量药物的能力。然而与 QqQ 相比,QTOF 检测技术的灵敏度较低。若 QTOF 和 QqQ 拥有相似的精确度和线性动态范围,QqQ 的定量检出限低于 1.2 ng/L 而 QTOF 的检出限略差(低于 3 ng/L)^[42]。最近,Ibanez 等^[43]利用 500 个化合物的质谱图库和去卷积软件,将 QTOF 用于检测表面水和废水中的未知药物,准确测定了废水中的扑热息痛、咖啡因、氧氟沙星和环丙沙星。QLIT 也可用于靶标分析物的定性和定量,利用 QLIT 增强的子离子扫描和信息依赖分析功能已对废水中 58 种污染物准确定性和定

量,其中包括 38 种药物分子和 10 种代谢产物^[44]。最近来自 Thermo 公司的新型线性离子阱-静电场轨道阱(LTQ-Orbitrap)组合质谱仪也用于废水中药物的鉴定,其线性范围为 0.05 ~ 1.0 $\mu\text{g/L}$ ^[45]。此项技术在 LTQ 灵敏、快速的基础上增加了轨道阱技术的高分辨率、高准确度的特点。

2.3 饮用水消毒副产物

为了杜绝介水传染病的发生和流行,保证人体健康,生活饮用水必须经过消毒处理方可供饮用。在消毒剂杀死水中的病原体的同时,强氧化型的消毒剂(如氯、臭氧、二氧化氯或氯胺)还与水中的天然有机质(NOM)也包括水中的溴、碘和背景污染物)反应,生成其他有害物质,统称为消毒副产物(DBPs)。主要包括三卤甲烷(THMs)、卤代乙酸(HAAs)、卤代乙腈(HANs)和致诱变化合物(MX)4类。目前除了氯化消毒副产物(CDBPs),新型消毒剂(如臭氧、氯胺、二氧化氯)的引入产生了更多有毒,甚至毒性更强的 DBPs(如溴代-、碘代-、含氮-DBPs)^[46]。除了常规的饮用,沐浴、游泳过程中的呼吸和皮肤接触也成为人体暴露的主要途径^[4,47]。许多新型污染物(如医药、农药和偶氮染料等)的存在使得饮用水中的污染物更加复杂,它们与消毒剂反应产生更复杂的 DBPs^[48-50]。DBPs 成分的复杂性和多样性给分析和检测工作带来了新的挑战。

GC-MS 在发现饮用水中的 DBPs 方面起着关键作用。1974 年 Rook^[51]利用 GC-MS 检测到第 1 种 DBPs:氯仿。已检测到的数百种 DBPs,大多是通过 GC-MS 技术。Richardson^[52]总结了 GC-MS 在发现和测定未知的 DBPs 方面的作用。指出在标样存在条件下,采用气相色谱-电子轰击电离低分辨质谱(GC-EI-LRMS)即可实现 DBPs 的检测;对未知 DBPs,则需要电子轰击电离高分辨质谱(EI-HRMS)和化学电离高分辨质谱(CI-HRMS)联用,以提供精确的相对分子质量;并通过分子离子和碎片离子信息推断分子式等。但由于其自身的局限性,GC-MS 不能测定非挥发 DBPs,对于离子型、高极性、亲水 DBPs 也无法直接测定。如对于离子型卤乙酸的分析,需经重氮甲烷或酸化的甲醇对其进行衍生化,然后应用 GC-MS 测定^[53]。重氮甲烷衍生化也可用于碘酸的分析,衍生后用气相色谱-负化学电离质谱(GC-NCI-MS)进行定量分析,检出限为 0.20 ~ 20 ng/L ^[54]。另一种广泛使用的衍生剂为五氟苯基胺(PFBHA),它把极性羧酸类 DBPs 转化为非极性物质后进行 GC 分析^[55]。此外,串联质谱法(EPA Method 521)也用于含氮 DBPs 的测定。

目前 LC-MS 技术已成为 DBPs 鉴定和分析的常用技术^[52]。LC-MS 最有效的电离技术为 ESI 和 APCI。它们能够检测的化合物范围宽,包括具有高相对分子质量、非挥发性、极性和热不稳定性的 DBPs,且具有较高的灵敏度^[56]。理想情况下,LC-MS 可以直接对原始水样进行测定,但由于低相对分子质量区内的高化学背景及低浓度,通常需要对 DBPs 进行预浓缩和衍生化。如 2,4-二硝基苯肼(DNPH)衍生化与 LC-ESI-MS/MS 联用成功用于极性羰基 DBPs 的测定^[57]。该法与 SPE 相结合,使极性羰基 DBPs 的检出限下降至未衍生化时的 1/250,为该类 DBPs 在水环境的监测提供了基础。由于 GC-MS 不适合测定热不稳定化合物,Zhao 等^[58]发展了 SPE-高效液相色谱(HPLC)-MS/MS 技术,用于非挥发、热不稳定亚硝胺类 DBPs 的测定,达到了 ng/L 的检出限,并用该技术鉴定出两种新的亚硝胺类 DBPs。此外,对于离子型 DBPs,常用的技术有离子色谱-电感耦合等离子质谱(IC-ICP-MS)^[59]和离子色谱-电喷雾串联质谱(IC-ESI-MS/MS)^[60],这些方法无须衍生化处理,更加快速和灵敏。目前的研究表明,诸多未知的 DBPs 中大部分为高极性和高分子质量物质^[56],可以预知 LC/MS(/MS)在 DBPs 的发现和检测中的应用将日益增多。

2.4 农药转化产物和新农药

农药可以降解生成新的化合物,这些化合物可能比母体化合物具有更强的毒性^[61]和持久性^[62],且浓度更高^[4]。此外,它们具有的一些性质使它们能够达到更广的区域,造成更大的污染。例如,它们在土壤-水环境中的迁移性使它们比母体更易进入地下水系统^[63]。新农药的性质与传统农药也有所不同(如极性更大),因此需要不同的分析方法。目前对它们在环境中的归宿和迁移研究也日益增多。事实上,这些转化产物和新农药被归为新型污染物的一类,受到了越来越多的关注。

与母体农药相比,大多数转化产物的极性更大,挥发性更低,有些还具有热不稳定性。结合质谱的高灵敏度和选择性,LC-MS 是目前测定新农药和农药转化产物的最常用的技术^[64-66]。新近发表的综述多侧重于 LC-MS(/MS)及 Q-TOF-MS 在农药和农药转化产物分析中的应用^[67-70]。Martínez 等^[67]对农药转化产物的提取和检测方法进行了详细评述。他们认为在靶标化合物分析中由于分析物预先确定,低分辨质谱(LRMS)即可满足分析要求。其中 QqQ 是最常用的分析器,它可应用 4 种 MS/MS 模式:母离子扫描、子离子扫描、中性丢失扫描和选

择反应监测(SRM)为转化产物的靶标分析提供有用的定性信息。在非靶标分析中(Q)TOF-MS可测得未知化合物的精确分子量,并可以获得全扫描谱图,这对于化合物的谱图解析和化合物鉴定非常有用,已广泛用于未知农药转化产物的分析。Kuster等^[68]综述了水中极性农药的LC-MS/MS分析进展,并对MS的电离源类型、分析器和电离模式分别进行了讨论。其中最常用的电离源为APCI和ESI两种类型,对它们的选择依赖于所分析的化合物的类型。进一步肯定了QqQ分析器在靶标分析及(Q)TOF在非靶标定性中具有的优势。此外,还介绍了两种有应用前景的新型质谱技术:四极杆-线性离子阱串联(QqLIT)质谱和线性离子阱(LIT)-静电场轨道阱串联质谱技术。

尽管LC-MS(/MS)技术是分析新型农药和农药转化产物的主要技术,但对某类农药,如有机磷农药及有机氯农药,GC-MS分析技术更具优势^[67]。Hildebrandt等^[71]应用GC-MS多残留分析技术对30多种优控农药及其代谢产物进行测定,仪器检出限为3~4 pg,并将该技术用于西班牙北部埃布罗河流域地下水和农田土壤样品的测定。GC-MS也被用于均三嗪的光降解产物和降解机制的研究^[72]。然而由于环境基质中,农药及其转化产物种类复杂多样,单一的GC-MS和LC-MS/MS技术无法满足靶标和非靶标物质的同时检测,因此需要多种技术的联合。Zhao等^[73]应用GC-MS和HPLC-MS(ESI或APCI)对2种有机磷农药(马拉硫磷和对硫磷)的光解产物进行测定,检测到6种降解产物。三唑磷是1种硫代硫酸酯类杀虫杀螨剂,Aungpradit等^[74]结合HPLC-紫外(UV),HPLC-MS/MS,GC-MS/MS和IC多种技术测定了17种三唑磷的光催化降解产物,并提出它们的降解路径。此外,也有研究采用GC-MS和HPLC-ESI-TOF-MS技术检测甲基对硫磷的生物降解产物^[75]。

2.5 溴代阻燃剂

溴代阻燃剂(BFRs)种类较多,主要包括多溴联苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCD)和四溴双酚A(TBBP-A)等。它们(除了TBBP-A)具有很强的生物蓄积性和持久性,被认为是1类新型的POPs,已经受到了国际社会的广泛关注^[76]。

PBDEs是目前关注最多的溴代阻燃剂。现有的PBDEs分离检测与定量方法主要依赖于GC-MS技术。目前广泛应用的质谱检测器包括电子捕获负电离源(ECNI)和EI源的低分辨质谱(LRMS),以及EI源的高分辨质谱(HRMS)。Stapleton^[77]和

Covaci等^[78,79]对这些分析技术进行比较,认为GC-EI-HRMS具备最高的选择性和灵敏度。它的高分辨率和¹³C-标记内标的应用,使其获得的数据更加可信,然而其成本高,操作复杂,很难在一般实验室推广使用。GC-EI-LRMS具有较好的选择性,但其灵敏度较低,尤其对高溴代PBDE同类物(七溴至十溴)^[80],因此很少应用到PBDEs的分析。与EI相比,ECNI具有更高的灵敏度和较少的碎片离子峰。尤其是¹³C-标记内标的引入大大提高了ECNI-MS的选择性、灵敏度和分析精确度^[81,82]。Thomsen等^[83]的研究表明GC-ECNI-MS与GC-EI-HRMS具有相似的检出限和重现性,也适用于生物样品中pg级水平PBDEs的检测。因其分析成本较低,ECNI-MS已成为目前应用最广的PBDEs分析技术。

高溴代PBDE同类物具有较低的挥发性、高相对分子质量及光、热不稳定性,为避免歧视效应,必须进行分析过程中各项参数的优化^[77]。Björklund等^[84]指出如果没有正确地选择柱型号、压力接口、固定相及柱长和进样方式,PBDE分析的精确度和准确度将受到很大影响。Kierkegaard等^[85]也详细讨论了GC-MS分析高溴代PBDEs方法的优化(包括样品提取、净化及仪器分析鉴定),具有重要的借鉴意义。为了有效降低高溴代PBDEs的热降解效应,一般推荐用30 m长的非极性和半极性的色谱分析柱分离低溴PBDEs,用15 m短色谱分析柱或薄膜固定相(0.1 μm)单独分析十溴联苯醚(BDE 209)^[85]。两柱分析法虽然提高了高溴PBDEs分析的准确性,但分析成本较高且耗时。本研究小组采用同位素稀释法建立低溴和高溴PBDEs(一溴(mono)~十溴(deca)-BDE)的单柱高分辨分析方法,极大地简化了分析流程,节省了时间和分析成本。该方法在2009年5月于中国宁波举行的POPs论坛中做过专题报道,并引起了广泛的关注。

除了上述分离检测技术,最近几年发展的气相色谱-离子阱串联质谱(GC-ITD-MS/MS)^[86]、四极杆离子阱质谱(GC-QISTMS)^[87]和GC×GC-TOF-MS^[88]也成功地用于PBDEs的分离检测。此外,用于PBDEs分析的新方法还有GC-ECNI-MS/MS^[89]和气相-电感耦合等离子体质谱(GC-ICP-MS)^[90]。由于其能有效降低高溴代PBDEs的热降解,因此尽管目前LC的色谱分辨能力还很有限,LC-MS和LC-MS/MS依然具有很好的应用前景^[77]。Debrauwer等^[91]利用LC-APPI(大气压光电离)-MS对PBDEs进行分析,认为APPI有利于PBDEs和酚类化合物的分析,并有可能成为BDE

209 和 PBDEs 代谢物分析的有效方法。最近 LC-APPI-MS/MS 的方法已用于实际样品的测定^[92,93]。

TBBP-A 是一种极性较强的物质,应用 GC-MS 对其测定时,需要预先酸化和衍生。Berger 等^[94]建立了 TBBP-A 的 GC-HRMS 方法,应用氯甲酸甲酯对其进行衍生。此方法缺点为线性范围窄,衍生不完全,回收率低。目前无需衍生化的 LC-MS(/MS) 已成为 TBBP-A 分析的主要技术。¹³C-TBBP-A 和软电离技术^[95]的应用,极大地提高了分析的精确度和准确度。其中 ESI 是目前 LC-MS(/MS) 最常用的电离模式^[96,97]。六溴环十二烷(HBCD) 受温度影响严重,易分解,较少应用 GC-MS 分析。目前, LC-ESI-MS/MS 是其最常用的分析检测手段^[98,99]。

3 总结与展望

综上所述,色谱-质谱联用技术是新型有机污染物分析与鉴定的核心技术之一。近来 LC-MS(/MS) 技术的成熟和发展,使传统 GC-MS 技术遗漏的高极性、水溶性、高分子质量、热不稳定性污染物逐步被鉴定出来。环境污染物的检测正从传统的基于色谱和低分辨率色谱-质谱联用的靶标分析技术向基于高分辨色谱-质谱联用以及色谱-串联质谱联用的高通量、高灵敏、高选择、高甄别的非靶标分析方向发展。在色谱技术方面,全二维色谱和 UPLC 以其高通量、高分离、高灵敏成为很有应用前景的技术。在质谱检测方面(Q)TOF-MS 将在新污染物的定性、定结构方面发挥更大作用。可以预想通过这些技术的联合将有更多潜在的污染物被甄别和筛选出来。此类物质的鉴定是进行环境安全评价和相关毒理研究的基础,并为未来环境监测指引了方向。遗憾的是非靶标分析目前仍处于初步的试探性优化阶段,需要进一步加强方法的规范化和标准化。此外质谱数据库和标准品的缺乏,也是新型污染物准确鉴定的壁垒之一。在发达国家,GC-MS 和 LC-MS(/MS) 已经作为常规仪器在环境监测中普遍应用。而我国目前环境监测的标准化方法仍局限于 GC-MS 等常规技术,环境分析化学研究相对滞后。为了在此领域取得突破性进展,应积极推动色谱-质谱联用技术的常规化使用。

参考文献:

[1] Yang H L , Xi Z G , Yan J , et al. Asian Journal of Ecotoxicology (杨红莲, 袁著革, 闫峻, 等. 生态毒理学报), 2009 , 4 (1) : 28
 [2] Petrovic M , Barceló D. Anal Bioanal Chem , 2006 , 385 : 422
 [3] Field J A , Johnson C A , Rose J B. Environ Sci Technol ,

2006 , 40 : 7105
 [4] Richardson S D. Anal Chem , 2008 , 80 : 4373
 [5] Nerín C , Salafranca J , Aznar M , et al. Anal Bioanal Chem , 2009 , 393 : 809
 [6] Rubio S , Pérez-Bendito D. Anal Chem , 2009 , 81 : 4601
 [7] Chen D M , Tao F Y , Yu H , et al. Chemistry (陈冬梅, 陶燕飞, 余欢, 等. 化学通报), 2009 (8) : 713
 [8] Suja F , Pramanik B K , Zain S M. Water Sci Technol , 2009 , 60 : 1533
 [9] Henderson W M , Smith M A. Toxicol Sci , 2007 , 95 : 452
 [10] Martin J W , Muir D C G , Moody C A , et al. Anal Chem , 2002 , 74 : 584
 [11] Moody C A , Field J A. Environ Sci Technol , 2000 , 34 : 3864
 [12] Ylinen M , Hanhijarvi H , Peura P , et al. Arch Environ Contam Toxicol , 1985 , 14 : 713
 [13] Chu S , Letcher R J. Anal Chem , 2009 , 81 : 4256
 [14] Teng J , Tang S , Ou S. Microchem J , 2009 , 93 : 55
 [15] Ju X , Jin Y , Sasaki K , et al. Environ Sci Technol , 2008 , 42 : 3538
 [16] Guo R , Zhou Q F , Cai Y Q , et al. Talanta , 2008 , 75 : 1394
 [17] Kunacheva C , Boontanon S K , Fujii S , et al. Water Sci Technol , 2009 , 60 : 975
 [18] Quinete N , Orata F , Werres F , et al. Fresen Environ Bull , 2009 , 18 : 1356
 [19] Björklund J A , Thuresson K , de Wit C A. Environ Sci Technol , 2009 , 43 : 2276
 [20] Washino N , Saijo Y , Sasaki S , et al. Environ Health Perspect , 2009 , 117 : 660
 [21] Reagen W K , Ellefson M E , Kannan K , et al. Anal Chim Acta , 2008 , 628 : 214
 [22] Li X M , Yeung L W Y , Taniyasu S , et al. Chemosphere , 2008 , 73 : 1649
 [23] Kawasaki H , Shimomae Y , Watanabe T , et al. Colloid Surf A , 2009 , 347 : 220
 [24] Kawasaki H , Takahashi N , Fujimori H , et al. Rapid Commun Mass Spectrom , 2009 , 23 : 3323
 [25] Chiron S , Fernandez-Alba A R , Rodriguez A. Trends Anal Chem , 1997 , 16 : 518
 [26] Ohko Y , Iuchi K I , Niwa C , et al. Environ Sci Technol , 2002 , 36 : 4175
 [27] Lambropoulou D A , Hernando M D , Konstantinou I K , et al. J Chromatogr A , 2008 , 1183 : 38
 [28] Perez-Estrada L A , Malato S , Gernjak W , et al. Environ Sci Technol , 2005 , 39 : 8300
 [29] Aguera A , Perez-Estrada L A , Ferrer I , et al. J Mass Spectrom , 2005 , 40 : 908
 [30] Radjenovic J , Petrovic M , Barcelo D. Trends Anal Chem , 2007 , 26 : 1132
 [31] Farre M , Gros M , Hernandez B , et al. Rapid Commun Mass Spectrom , 2008 , 22 : 41
 [32] Zhao X , Metcalfe C D. Anal Chem , 2008 , 80 : 2010
 [33] Botitsi E , Frosyni C , Tsipi D. Anal Bioanal Chem , 2007 , 387 : 1317
 [34] Fatta D , Nikolaou A , Achilleos A , et al. Trends Anal Chem , 2007 , 26 : 515
 [35] Gros M , Petrovic M , Barcelo D. Anal Bioanal Chem , 2006 , 386 : 941
 [36] Kot-Wasik A , Debska J , Namiesnik J. Trends Anal Chem ,

- 2007, 26 : 557
- [37] Prakash C , Shaffer C L , Nedderman A. *Mass Spectrom Rev* , 2007 , 26 : 340
- [38] McDowell D C , Huber M M , Wagner M , et al. *Environ Sci Technol* , 2005 , 39 : 8014
- [39] Calza P , Medana C , Pazzi M , et al. *Appl Catal B* , 2004 , 53 : 63
- [40] Hofmann J , Freier U , Wecks M , et al. *Appl Catal B* , 2007 , 70 : 447
- [41] Buchberger W W. *Anal Chim Acta* , 2007 , 593 : 129
- [42] Marchese S , Gentili A , Perret D , et al. *Rapid Commun Mass Spectrom* , 2003 , 17 : 879
- [43] Ibanez M , Sancho J V , McMillan D , et al. *Trends Anal Chem* , 2008 , 27 : 481
- [44] Bueno M J M , Aguera A , Gomez M J , et al. *Anal Chem* , 2007 , 79 : 9372
- [45] Hogenboom A , van Leerdam J , de Voogt P. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 510
- [46] Plewa M J , Muellner M G , Richardson S D , et al. *Environ Sci Technol* , 2008 , 42 : 955
- [47] Richardson S D. *Anal Chem* , 2009 , 81 : 4645
- [48] Buth J M , Arnold W A , McNeill K. *Environ Sci Technol* , 2007 , 41 : 6228
- [49] Duirk S E , Collette T W. *Environ Sci Technol* , 2006 , 40 : 546
- [50] Oliveira D P , Carneiro P A , Rech C M. *Environ Sci Technol* , 2006 , 40 : 6682
- [51] Rook J J. *Water Treat Exam* , 1974 , 23 : 234
- [52] Richardson S D. *J Environ Monit* , 2002 , 4 : 1
- [53] Urbansky E T. *J Environ Monit* , 2000 , 2 : 285
- [54] Richardson S D , Fasano F , Ellington J J , et al. *Environ Sci Technol* , 2008 , 42 : 8330
- [55] Krasner S , Weinbergh H , Richardson S D. *Environ Sci Technol* , 2006 , 40 : 7175
- [56] Zwiener C , Richardson S D. *Trends Anal Chem* , 2005 , 24 : 613
- [57] Zwiener C , Glauner T , Frimmel F H. *Anal Bioanal Chem* , 2002 , 372 : 615
- [58] Zhao Y Y , Boyd J , Hrudehy S E , et al. *Environ Sci Technol* , 2006 , 40 : 7636
- [59] Shi H L , Adams C. *Talanta* , 2009 , 79 : 523
- [60] Liu X , Shi Y L , Wang W , et al. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (刘肖 , 史亚利 , 王碗 , 等. 分析化学) , 2007 , 35 : 221
- [61] Belfroid A C , van Drunen M , Beek M A , et al. *Sci Total Environ* , 1998 , 222 : 167
- [62] Aga D S , Thurman E M. *Environ Sci Technol* , 2001 , 35 : 2455
- [63] Dagnac T , Jeannot R , Mouvet C , et al. *J Chromatogr A* , 2002 , 957 : 69
- [64] Marín J M , Gracia-Lor E , Sancho J V , et al. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 1410
- [65] Jensen G G , Björklunda E , Simonsen B A , et al. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 5199
- [66] Raich-Montiu J , Krogh K A , Granados M , et al. *J Chromatogr A* , 2008 , 1187 : 275
- [67] Martínez Vidal J L , Plaza-Bolaños P , Romero-González R , et al. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 6767
- [68] Kuster M , de Alda M L , Barceló D. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 520
- [69] Hernández F , Sancho J V , Ibáñez M , et al. *Trends Anal Chem* , 2008 , 27 : 862
- [70] Sancho J V , Pozo Ó J , Ibáñez M , et al. *Anal Bioanal Chem* , 2006 , 386 : 987
- [71] Hildebrandt A , Lacorte S , Barceló D. *Anal Bioanal Chem* , 2007 , 387 : 1459
- [72] Kiss A , Rapi S , Csutorás Cs. *Microchem J* , 2007 , 85 : 13
- [73] Zhao X Z , Hwang H M. *Arch Environ Contam Toxicol* , 2009 , 56 : 646
- [74] Aungpradit T , Sutthivaiyakit P , Martens D , et al. *J Hazard Mater* , 2007 , 146 : 204
- [75] Liu J , Wang L , Zheng L , et al. *J Chromatogr A* , 2006 , 1137 : 180
- [76] Legler J. *Chemosphere* , 2008 , 73 : 216
- [77] Stapleton H M. *Anal Bioanal Chem* , 2006 , 386 : 807
- [78] Covaci A , Voorspoels S , Ramos L , et al. *J Chromatogr A* , 2007 , 1153 : 145
- [79] Covaci A , Voorspoels S , de Boer J. *Environ Int* , 2003 , 29 : 735
- [80] Gómara B , Herrero L , González M J. *Anal Chim Acta* , 2007 , 597 : 121
- [81] Björklund J , Tollbäck P , Östman C J. *Mass Spectrom* , 2003 , 38 : 394
- [82] Ackerman L K , Wilson G R , Simonich S L. *Anal Chem* , 2005 , 77 : 1979
- [83] Thomsen C , Haug L S , Leknes H , et al. *Chemosphere* , 2002 , 46 : 641
- [84] Björklund J , Tollbäck P , Hiarne C , et al. *J Chromatogr A* , 2004 , 1041 : 201
- [85] Kierkegaard A , Sellstrom U , McLachlan M S. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 364
- [86] Gómara B , Herrero L , Bordajandi L R , et al. *Rapid Commun Mass Spectrom* , 2006 , 20 : 69
- [87] Larrázabal D , Martínez M A , Eljarrat E , et al. *Mass Spectrom* , 2004 , 39 : 1168
- [88] Dallüge J , Beens J , Brinkman U A. *J Chromatogr A* , 2003 , 1000 : 69
- [89] Vetter W , von der Reckel R , Symons R , et al. *Rapid Commun Mass Spectrom* , 2008 , 22 : 4165
- [90] Swarthout R F , Kucklick J R , Davis W C. *J Anal At Spectrom* , 2008 , 23 : 1575
- [91] Debrauwer L , Riu A , Jouahri M , et al. *J Chromatogr A* , 2005 , 1082 : 98
- [92] Bacaloni A , Callipo L , Corradini E , et al. *J Chromatogr A* , 2009 , 1216 : 6400
- [93] Abdallah M A , Harrad S , Covaci A. *Anal Chem* , 2009 , 81 : 7460
- [94] Berger U , Herzke D , Sandanger T M. *Anal Chem* , 2004 , 76 : 441
- [95] Tollbäck J , Crescenzi C , Dyremark E. *J Chromatogr A* , 2006 , 1104 : 106
- [96] Gallart-Ayala H , Moyano E , Galceran M T. *Rapid Commun Mass Spectrom* , 2007 , 21 : 4039
- [97] Johnson-Restrepo B , Adams D , Kannan K. *Chemosphere* , 2008 , 70 : 1935
- [98] Kajiwara N , Sueoka M , Ohiwa T , et al. *Chemosphere* , 2009 , 74 : 1485
- [99] Yu Z Q , Peng P A , Sheng G Y , et al. *J Chromatogr A* , 2008 , 1190 : 74