

加速溶剂萃取/气相色谱 – 三重四极杆质谱 测定土壤中8种得克隆类化合物

郭晓辰¹, 饶竹^{1,2*}, 李晓洁³, 黎宁⁴, 田芹¹, 潘萌¹,
佟玲¹, 杨志鹏¹, 田菲菲⁵

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 国家地质实验测试中心 自然资源部生态地球化学重点实验室, 北京 100037; 3. 中国建材检验认证集团股份有限公司, 北京 100024; 4. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074; 5. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京 100020)

摘要: 建立了加速溶剂萃取(ASE)/气相色谱 – 三重四极串联质谱(GC – MS/MS)测定土壤中灭蚁灵、顺式得克隆、反式得克隆、得克隆602、得克隆603、得克隆604及反式得克隆脱氯产物(anti-Cl₁₀ DP、anti-Cl₁₁ DP) 8种超痕量新型高氯代阻燃剂的分析方法。样品经ASE在120℃条件下使用正己烷 – 丙酮(体积比1:1)混合溶剂提取, 石墨碳黑在线净化、GCB/PSA固相萃取柱进一步净化, 采用质谱多反应监测(MRM)模式检测。结果显示, 方法线性范围为3个数量级, 8个目标物在低、中、高3个浓度水平土壤基质中的加标回收率为93.8%~107%、84.7%~101%、99.0%~108%, 相对标准偏差为5.1%~13%、5.2%~8.3%、4.3%~6.6%, 方法检出限为0.17~11.0 pg/g。将该方法应用于京杭大运河沿线部分城区、农村表层土壤中8种得克隆类化合物测定, 发现顺式得克隆、反式得克隆、得克隆602和灭蚁灵4种目标物检出率较高, 可达35.0%以上, 其中得克隆产地淮南市土壤中顺式得克隆和反式得克隆最高含量分别达到6.50 ng/g和24.4 ng/g。

关键词: 加速溶剂萃取; 气相色谱 – 三重四极杆质谱; 土壤; 得克隆

中图分类号: O657.6; O657.7 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2019)02-0141-07

Determination of 8 Kinds of Super Trace Dechloranes in Soil by Gas Chromatography – Triple Quadrupole Mass Spectrometry with Accelerated Solvent Extraction

GUO Xiao-chen¹, RAO Zhu^{1,2*}, LI Xiao-jie³, LI Ning⁴, TIAN Qin¹,
PAN Meng¹, TONG Ling¹, YANG Zhi-peng¹, TIAN Fei-fei⁵

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. Key Laboratory of Ecological Geochemistry, Ministry of Land and Resources, National Research Center, Beijing 100037, China; 3. China Building Material Test & Certification Group Co. Ltd., Beijing 100024, China; 4. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China; 5. Shimadzu Corporation, Beijing 100020, China)

Abstract: An analytical method of gas chromatography – triple quadrupole mass spectrometry with accelerated solvent extraction(ASE) was established for the determination of 8 kinds of super-trace high chlorinated flame retardants dechloranes in surface soil, including mirex, syn-dechlorane, anti-dechlorane, dechlorane 602, dechlorane 603, dechlorane 604, anti-Cl₁₀ DP and anti-Cl₁₁ DP. Soil samples were extracted by ASE with hexane – acetone(1:1, by volume) mixed solvent at 120℃, then on-line purified with graphitized carbon black and followed by GCB/PSA solid-phase extraction column clean-up. The extract was analyzed by GC – MS/MS in MRM mode. The spike recoveries of the method for 8 target compounds in soil at low, medium and high levels ranged from 93.8% to 107%, 84.7% to 101% and 99.0% to 108% with the relative standard deviations of 5.1% – 13%, 5.2% – 8.3% and 4.3% – 6.6%, respectively. The detection limits were in the range of 0.17 – 11.0

收稿日期: 2018-07-31; 修回日期: 2018-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(21307018); 国土资源部国家地质实验测试中心基本科研业务费(121235068101883); 自然资源部地质调查项目(DD20189627)

* 通讯作者: 饶竹, 研究员, 研究方向: 环境有机污染物分析, E-mail: raozhu@126.com

pg/g. This method was applied in the analysis on the surface soil samples from some urban and rural areas along the Beijing – Hangzhou Grande Canale. Results showed that the detection rates for 4 compounds i. e. syn-dechlorane, anti-dechlorane, dechlorane 602 and mirex were higher than the others, in which the highest rate reached up to 35.0%, and the highest concentrations of syn-dechlorane, anti-dechlorane in Huai'an were 6.50 ng/g and 24.4 ng/g, respectively.

Key words: accelerated solvent extraction (ASE); gas chromatography – triple quadrupole mass spectrometry (GC – MS/MS); soil; dechlorane

得克隆类化合物(Dechloranes)是一类耐光、化学性质稳定的高氯代阻燃剂,自溴代阻燃剂因健康风险被禁用以后,阻燃剂需求逐渐转向非限制阻燃剂(如得克隆类化合物),促使得克隆类化合物逐渐成为高产量化学品(HPV)。自 2006 年 Hoh 等^[1]首次在环境中报道得克隆(Dechlorane plus, DP)以来,人们对大气、海水、土壤、沉积物、生物等^[2-8]中的得克隆类化合物展开了研究,发现得克隆类化合物在环境中普遍存在,其长距离大气输送特性与多溴联苯醚 209 相似^[9],并具有差异化生物富集、生物代谢特征^[10-13]。研究还表明得克隆类化合物能够亲和脑组织,具有影响激素水平、对 DNA 产生慢性破坏作用的风险^[14-16]。2018 年 1 月,得克隆被欧洲化学品管理署 ECHA 列入第 18 批高关注化合物(Substance of very high concern, SVHC)清单^[17]。目前,关于土壤中得克隆类化合物的研究报道较少,且以顺式和反式得克隆(syn-DP、anti-DP)为主。土壤是重要的环境介质,因此,研究建立得克隆类化合物在土壤中的残留检测方法,可为开展该类化合物在环境介质中的迁移转化研究、保证土壤质量安全提供技术支撑。

加速溶剂萃取法(Accelerated solvent extraction)是目前固体、半固体基质样品的主要前处理方式,它与索氏提取法(S Soxhlet extraction)相比具有快速、溶剂使用量少、更安全的特点。气相色谱/负化学电离源 – 单四极杆质谱仪(GC – MS/NCI)是检测得克隆类的常用方法,但因其常使用低质量数的氯离子定性定量,在复杂基质样品检测时可能产生假阳性结果;也有研究者使用气相色谱 – 高分辨质谱方法来提高定性的准确性和灵敏度,但仪器价格高昂,难以普及。本研究采用加速溶剂萃取、在线净化结合气相色谱 – 三重四极杆质谱(GC – MS/MS)同时测定了土壤中 8 种痕量得克隆类化合物,方法相对经济、快速、准确。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TQ8040 气相色谱 – 三重四极杆质谱联用仪(日本岛津公司); ASE350 加速溶剂萃取仪(美国 Dionex 公司,配 22 mL 萃取池); 旋转蒸发仪(德国 Heidolph2 公司); 数控恒温水浴氮吹仪(北京康林科技有限责任公司)。

标准溶液:灭蚁灵(Mirex, 纯度 98.9%)、顺式得克隆(syn-DP, 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、反式得克隆(anti-DP, 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购自美国 Accustandard 公司; 得克隆 602(Dec 602, 纯度 95%)、得克隆 603(Dec 603, 纯度 98%)、得克隆 604(Dec 604, 纯度 95%)购自加拿大 Toronto Research Chemicals 公司; anti-Cl₁₀DP (50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)、anti-Cl₁₁DP(50 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购自加拿大 Wellington Lab 公司。¹³C₁₂PCB209(纯度 99.9%)购自美国 CIL 公司,作为替代物(Surrogate standard)使用。¹³C₁₂PCB206(纯度 98%)购自加拿大 Toronto Research Chemicals 公司,作为内标物(Internal standard)使用。丙酮(纯度 95%, 美国 Fisher 公司); 正己烷、二氯甲烷(纯度 95%, 美国百灵威公司); 甲苯(纯度 99.9%, 美国 Fisher 公司)。CNWbond Carbon – GCB/PSA 净化柱(500 mg/500 mg/6 mL, 德国 CNW 公司)。

1.2 样品采集

样品于 2015 年 10 月采自京杭大运河沿线各城市(主要包括天津市、河北沧州市、山东聊城市、江苏常州市、浙江杭州市等),用地类型为农舍周边、农田周边、道路旁等。用铁锹采集深度 0~5 cm 表层土壤,去除树枝、石块等杂物后用铝箔包裹放入自封袋,4 $^{\circ}\text{C}$ 下低温保存,并尽快送实验室检测。

空白样品为实际土壤样品,磨碎过 40 目筛,使用加速溶剂萃取仪以丙酮为提取剂进行提取、洗涤,阴干后,待用。

1.3 样品前处理

土壤样品于阴凉、通风处阴干, 粉碎过40目筛。取15.0 g土壤样品与1.0 g硅藻土混匀, 装入内衬有0.2 g GCB的加速溶剂萃取池, 再加入40 μL 质量浓度为80 ng/mL 替代物 $^{13}\text{C}_{12}$ PCB209标准溶液。以正己烷-丙酮(体积比1:1)在120 $^{\circ}\text{C}$ 条件下静态萃取5 min, 循环3次, 冲洗体积(Flush volume)60% 并氮气吹扫(Purge)90 s。将提取液氮吹浓缩至约5 mL, 再用GCB/PSA固相萃取柱净化, 正己烷洗脱后氮吹浓缩至小于0.2 mL, 再加入40 μL 80 ng/mL 内标物 $^{13}\text{C}_{12}$ PCB206标准溶液, 用正己烷定容至0.2 mL, 待GC-MS/MS分析。

1.4 色谱-质谱条件

1.4.1 色谱条件 进样口温度程序: 初温30 $^{\circ}\text{C}$, 保持0.5 min; 以400 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至280 $^{\circ}\text{C}$ 保持4 min, 以-400 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温至30 $^{\circ}\text{C}$ 。色谱柱Rtx-1614(15 m \times 0.25 mm, 0.1 μm), 柱流量1.5 mL/min。柱温程序: 初始温度80 $^{\circ}\text{C}$, 以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至240 $^{\circ}\text{C}$, 保持0.5 min, 再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至300 $^{\circ}\text{C}$, 最后以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至320 $^{\circ}\text{C}$ 并保持0.5 min。进样体积4 μL ; 不分流进样。

1.4.2 质谱条件 电子轰击电离源(EI), 能量70 eV, 离子源温度180 $^{\circ}\text{C}$, 接口温度320 $^{\circ}\text{C}$, 检测器电压1.8 kV, 多反应监测(MRM)特征离子及碰撞电压条件见表1。

表1 GC-MS/MS质谱分析条件
Table 1 Analysis conditions of GC-MS/MS

No.	Compound	Retention time/min	Start time /min	End time /min	Hold time /s	Quantitative ion pair		Qualitative ion pairs	
						m/z	CE(eV)	m/z	CE(eV)
1	Mirex(灭蚁灵)	10.20	9.0	10.5	0.300	272.0 > 236.9	14	270.0 > 234.9, 274.0 > 238.9	14, 14
2	Dec 602(得克隆602)	11.37	10.5	12.5	0.075	272.0 > 236.8	23	270.0 > 234.8, 274.0 > 238.8	23, 23
3	$^{13}\text{C}_{12}$ PCB206	11.59	10.5	12.5	0.075	474.0 > 403.9	35	476.0 > 405.9, 476.0 > 403.6	38, 35
4	$^{13}\text{C}_{12}$ PCB209	12.00	10.5	12.5	0.075	510.0 > 439.6	35	508.0 > 437.6, 512.0 > 441.6	29, 32
5	Dec 603(得克隆603)	13.97	12.5	15.0	0.100	263.0 > 193.0	32	261.0 > 191.0, 263.0 > 191.0	32, 32
6	Dec 604(得克隆604)	14.36	12.5	15.0	0.100	420.0 > 259.8	35	441.0 > 280.7, 420.0 > 338.7	41, 14
7	anti-Cl ₁₀ DP	14.76	12.5	15.0	0.100	202.0 > 166.9	23	204.0 > 168.9, 204.0 > 166.9	23, 23
8	syn-DP(顺式得克隆)	15.75	15.0	18.0	0.100	272.0 > 236.8	23	274.0 > 238.8, 274.0 > 236.8	23, 23
9	anti-Cl ₁₁ DP	15.94	15.0	18.0	0.100	238.0 > 202.9	20	236.0 > 200.8, 240.0 > 204.8	23, 23
10	anti-DP(反式得克隆)	16.12	15.0	18.0	0.100	272.0 > 236.7	23	270.0 > 234.8, 274.0 > 238.7	23, 23

2 结果与讨论

2.1 ASE提取条件的优化

实验发现以丙酮、正己烷、二氯甲烷单独作为提取剂时目标物在土壤中的回收率均不理想, 而改用二者两两混合提取后的回收率得以改善, 且以正己烷-丙酮体系提取效果最好, 且随着丙酮比例升高, 目标物的回收率有所上升, 但因丙酮极性较大, 过多时会造成提取液中干扰物增多, 影响定性、定量可靠性, 增加后续净化难度, 因此最终选择正己烷-丙酮比例为1:1。

以正己烷-丙酮(体积比1:1)为提取溶剂, 考察了静态萃取温度在60~160 $^{\circ}\text{C}$ 范围内时各目标物的回收率。结果显示, 当萃取温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 时, 大多数化合物回收率不足80%, 随着萃取温度的升高, 目标物回收率有所提升, 但到160 $^{\circ}\text{C}$ 时出现了明显的基质效应, 其中灭蚁灵和得克隆603可达130%以上, 且与其它组分回收率相差较大。同时, 考虑到实际土壤基质的复杂性, 较高提取温度会使共提干扰物增多, 影响后续净化效果和仪器分析准确性。因此, 综合考虑, 实验最终选择提取温度为120 $^{\circ}\text{C}$ 。

采用5因素4水平的正交试验(表2)考察了静态萃取温度(60、90、120、150 $^{\circ}\text{C}$)、静态萃取时间(3、5、8、10 min)、萃取溶剂种类(丙酮、正己烷、丙酮-正己烷、二氯甲烷-正己烷)、循环次数(1、2、3、4次)和冲洗体积(10%、30%、60%、90%)5个影响因素在4个水平下对土壤中目标物的提取效率。极差分析结果显示, 各因素对不同目标物影响略有差异, 最显著影响因素为静态萃取温度、萃取溶剂和循环次数。优化后的提取条件见“1.3”。

表 2 ASE 前处理方法正交实验因素表
Table 2 Orthogonal experiment factor table of ASE preprocessing method

Level	Analytical condition parameter				
	Static extraction temperature/ °C	Extraction solvent	Static extraction time /min	Cycle times /times	Flush volume /%
1	60	Acetone	3	1	10
2	90	Hexane	5	2	30
3	120	Acetone - hexane(1 : 1, by volume)	8	3	60
4	150	Dichloromethane - hexane(1 : 1, by volume)	10	4	90

2.2 样品净化

土壤样品基质复杂, 为减小基质干扰, 本文采用在线净化除去大部分干扰后再进一步采用固相萃取柱净化, 确保检测结果准确性。

2.2.1 净化方式的选择 实验考察了净化剂与样品均匀混合、净化剂铺在萃取池底部两种净化方式, 发现前者的净化液中基质效应明显且目标物回收率低, 而底部净化方式较好。同时考察了椰壳活性炭 (Coconut shell activated carbon)、C₁₈、硅胶 (Silica gel)、佛罗里硅土 (Florisil)、中性氧化铝 (Al₂O₃)、PSA (N-丙基乙二胺) 和石墨化碳黑 (GCB) 对净化效果的影响 (图 1)。结果发现: 椰壳活性炭易吸附 Dec 604; PSA 在高温高压萃取环境下释放异味, C₁₈ 对 Dec 604 产生明显基质效应; 硅胶、佛罗里硅土脱色效果差; 而 GCB 的净化效果最好, 因此选择 GCB 净化。对 GCB 用量进行了考察, 分别使用 0.1、0.2、0.5、1.0、1.5 g GCB 进行在线净化实验, 综合考虑净化效果和实际样品复杂性, 确定使用 GCB 的量为 0.2 g。

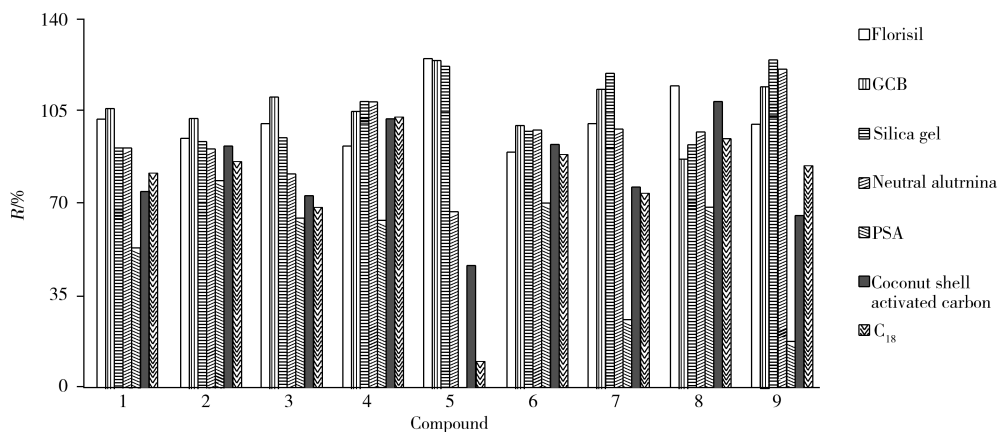


图 1 加速溶剂萃取在线净化试剂的优化

Fig. 1 Optimization of accelerated solvent extraction on line purification reagents

1. Mirex, 2. Dec 602, 3. ¹³C₁₂PCB209, 4. Dec 603, 5. Dec 604, 6. anti-Cl₁₀DP, 7. syn-DP, 8. anti-Cl₁₁DP, 9. anti-DP

经在线底部净化后, 样液中仍存在基质干扰, 不宜进样检测, 因此选择硅胶层析柱、磺化法和商品化固相萃取小柱进一步净化。结果发现, 经酸、碱、中性硅胶层析柱净化后的目标物产生基质效应或回收率低; 经磺化法净化后 Dec 603、Dec 604、anti-Cl₁₀DP 的回收率达不到要求; 而固相萃取柱净化目标物回收率 (71.9%~112%) 较好。实验还考察了 EnviCarb、Florisil、GCB/PSA 等 7 种固相萃取柱的净化效果, 结果显示, AC-2、硅胶小柱净化后仍存在基质效应; EnviCarb 柱、Florisil 柱替代物净化后的回收率偏低; GCB/PSA、GCB/NH₂ 的净化效果较好, 回收率较高, 此二种小柱填料对化合物保留行为相似, 因此选择其中一种作为净化柱使用即可, 本研究选择 GCB/PSA 作为净化柱。

2.2.2 洗脱溶剂的选择 大部分得克隆类化合物的极性较弱, 利用相似相容原理, 考察了正己烷、二氯甲烷、正己烷-乙酸乙酯、正己烷-丙酮为洗脱溶剂时的洗脱效果。结果显示, 正己烷-乙酸乙酯、正己烷-丙酮以及二氯甲烷洗脱液中基质效应明显, 且洗脱液浓缩后呈淡黄色。特别是 Dec 604 与 syn-DP 的回收率随正己烷-丙酮中的正己烷比例下降而骤降。以正己烷为洗脱液时的洗脱效果较好, 进一步考察了 3~15 mL 正己烷对目标化合物的洗脱回收率, 发现大多数目标物淋洗 3 mL 即可获得较好的回收, syn-DP 和 anti-Cl₁₁DP 需 6 mL 方可洗脱完全, Dec 604 则需要 10 mL。这是由于 Dec 604

中—C—C—单键一侧为多氯代不饱和六元环, 另一侧为多溴代芳环, 结构不对称, 具有较大极性; 而顺式得克隆结构为中部船式构象八元环, 两侧多氯代不饱和船式构象六元环, 空间上具有较大极性; 而净化柱中 GCB 主要吸附极性较强化合物导致 Dec 604 等需更多洗脱液才可回收。因此, 为保证洗脱完全, 最终选择 15 mL 正己烷进行洗脱。

2.3 仪器分析条件优化

2.3.1 进样方式优化 为获得更高的分析灵敏度, 实验对比考察了不分流进样(SSL)与程序升温进样模式(PTV)。结果显示, 在相同大体积进样量下(进样量为 4 μL 时), SSL 模式气化室中大量溶剂与溶质同时气化膨胀, 导致气体体积超出衬管阈值而溢出, 从而造成目标物损失, 影响定量准确性; 而 PTV 模式气化室可实现程序升温, 在较低温度时将大体积溶剂吹出, 实现溶质的浓缩富集, 经计算发现 PTV 模式响应为 SSL 的 1.45~3.73 倍, 且各目标物响应值随进样量增大而增强, 但进样量为 4~5 μL 时出现拐点, 且过大进样量易造成气化室和柱头污染, 因此实验选择 PTV 模式(进样口温度程序见“1.4.1”)进样 4 μL 。

2.3.2 色谱柱的选择 分别考察了 ZB-1HT、DB-1MS、ZB-5HT(15 m 和 30 m 2 种)、Rtx-1614、Rtx-CLPesticides2、DB-XLB、DB-35MS、DB-17HT 和 VF-1701ms 10 种不同极性、不同型号的气相色谱柱对得克隆类化合物的分离能力。结果显示, Dec 604 和 anti-Cl₁₁DP 因极性较大, 采用中极性色谱柱 DB-35MS、VF-1701ms 等中等极性柱分离时, 与固定相产生较强作用, 出现峰拖尾和保留时间增长等现象。同时, 还发现使用液膜较厚(液膜厚度为 0.14 μm 的 Rtx-CLPesticides2 柱)、柱长过长(柱长为 30 m 的 ZB-5HT 柱)时, 存在高沸点组分不能流出或有组分不能完全分离等情况。Rtx-1614 柱常用于高沸点、分子量较大的多溴联苯醚 209 分析, 其对得克隆也具有较高响应和较好的分离效果, 这可能和得克隆与多溴联苯醚具有相似物理化学性质有关, 故实验最终选择 Rtx-1614 色谱柱进行分离。

2.3.3 质谱条件的优化 实验以 anti-DP 为研究对象对比了电子轰击电离源(EI)与负化学电离源(NCI)的分析结果(图 2)。由图可见, NCI 中 anti-DP 准分子离子丰度相对较低, 而 Cl(m/z 35)碎片离子丰度较高, 但 Cl 等卤族碎片离子在环境中的含量较大, 会导致检测结果假阳性, 因此本研究选择 EI 源, 采用较大质量数的碎片离子(如 m/z 272 等)结合三重四极杆质谱的 MRM 扫描功能, 从而获得较高分析灵敏度、减小假阳性。

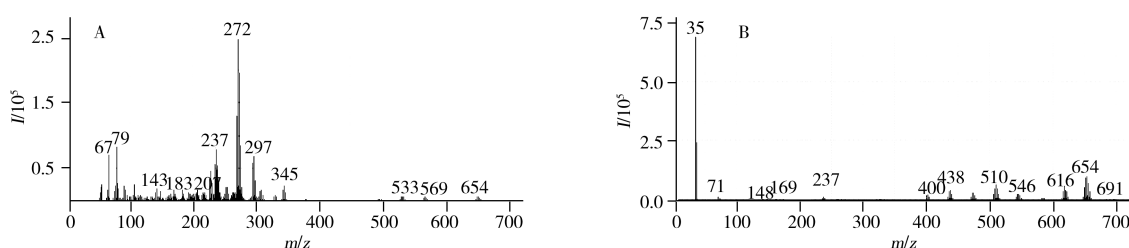


图 2 anti-DP 的 EI(A)、NCI(B) 离子源测定质谱对比图

Fig. 2 Full scan mass spectrograms of anti-DP using EI(A) and NCI(B)

2.3.4 离子源温度的优化 考察了离子源温度为 160~220 $^{\circ}\text{C}$ 时 8 种得克隆类化合物的响应情况。结果显示, Mirex、Dec 602、anti-Cl₁₀DP 和 anti-Cl₁₁DP 的响应随温度无明显变化, 其余化合物响应随离子源温度上升呈先增强后减弱的趋势, 当离子源温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 时, 各化合物响应最高, 因此选择 EI 源的离子源温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 。另外, 实验对碰撞电压、定性定量离子对进行了优化考察, 优化后的质谱参数见表 1, 优化条件下的 8 种目标物、替代物、内标物混合标准溶液总离子流色谱图见图 3。

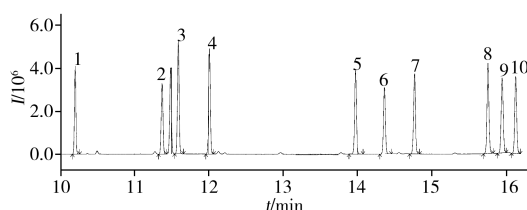


图 3 8 种目标物、替代物、内标物混合标准溶液总离子流色谱图

Fig. 3 TIC of 8 target compounds, surrogate standard and internal standard

1. Mirex, 2. Dec 602, 3. ¹³C₁₂PCB206, 4. ¹³C₁₂PCB209,
5. Dec 603, 6. Dec 604, 7. anti-Cl₁₀DP, 8. syn-DP,
9. anti-Cl₁₁DP, 10. anti-DP

2.4 基质效应

在优化条件下, 取空白土壤浓缩液, 加入 8 种得克隆类化合物的混合标准溶液、内标物、替代物配成 10 ng/mL 的基质匹配标准溶液, 与同浓度的标准溶液进行比较。结果发现, 基质匹配标准溶液中的各化合物响应是标准溶液中的 1.3 ~ 20 倍, 基质增强效应明显, 因此本方法采用基质匹配标准溶液进行定量分析。

2.5 方法性能指标

分别配制不同浓度的 8 种得克隆类化合物, 在优化条件下测定, 以各化合物与内标峰面积的比值 (y) 为纵坐标, 对应化合物的质量浓度 (x , ng/mL) 为横坐标, 绘制标准曲线。结果显示, 8 种得克隆类化合物在对应的质量浓度范围内线性良好, 相关系数 (r) 不小于 0.997 9, 按照 EPA 定义 $MDL = s \times t_{(n-1, 1-\alpha=0.99)}$ 计算得 8 种得克隆类化合物的检出限 (MDL) 为 0.17 ~ 11.0 pg/g, 以 $LOQ = 4 MDL$ 计算得定量下限 (LOQ) 为 0.88 ~ 44.0 pg/g (表 3)。

表 3 8 种得克隆类化合物的线性范围、线性方程、相关系数 (r)、检出限 (MDL) 及定量下限
Table 3 Linear ranges, linear equation, correlation coefficients (r), limits of detection (MDL) and limits of quantitation of 8 kinds of super trace dechloranes

No.	Compound	Linear range (ng/mL)	Linear equation	r	MDL (pg/g)	LOQ (pg/g)
1	Mirex	0.02 ~ 30.0	$y = 0.444 4x + 0.182 1$	0.997 9	0.37	1.48
2	Dec 602	0.02 ~ 30.0	$y = 0.442 5x + 0.062 6$	0.999 8	0.49	1.96
3	Dec 603	0.10 ~ 150	$y = 0.128 8x - 0.073 1$	0.999 6	2.91	11.6
4	Dec 604	0.40 ~ 600	$y = 0.035 9x + 0.069 4$	0.999 1	11.0	44.0
5	anti-Cl ₁₀ DP	0.01 ~ 15.0	$y = 0.855 4x - 0.073 0$	0.998 9	0.17	0.68
6	syn-DP	0.10 ~ 150	$y = 0.189 1x - 0.340 2$	0.998 8	1.88	7.52
7	anti-Cl ₁₁ DP	0.02 ~ 30.0	$y = 0.676 1x - 0.066 9$	0.999 2	0.22	0.88
8	anti-DP	0.10 ~ 150	$y = 0.200 4x - 0.288 7$	0.999 1	1.75	7.00

以空白土壤为基质进行低、中、高 3 个浓度水平 (如 syn-DP 的加标水平分别为 6.67、133.3、2 000 pg/g) 的加标回收实验, 每个浓度平行 7 次, 在优化条件下测得 8 种得克隆类化合物的平均回收率为 93.8% ~ 107%、84.7% ~ 101%、99.0% ~ 108%, 相对标准偏差 (RSD, $n = 7$) 分别为 5.1% ~ 13%、5.2% ~ 8.3%、4.3% ~ 6.6%。表明本方法具有较好的准确性和精密度, 可满足土壤中超痕量得克隆类化合物的分析需求。

2.6 实际样品分析

选取京杭大运河沿线城市及农村的农田、道路旁、绿化带等区域的土壤样品, 应用本方法在优化条件下分析 (表 4)。结果发现, 江苏省淮安市污染较重, Mirex、syn-DP、anti-DP 检出率高, 与 Wang 等^[18]的调查结果相近。

在得克隆类化合物分析中, 常计算反式 DP 异构体比例 $f_{\text{anti}} = c_{\text{anti-DP}} / (c_{\text{syn-DP}} + c_{\text{anti-DP}})$ 推测污染来源, 当该比值约为 0.75 ~ 0.80 时, 表明存在原位的得克隆类化合物生产污染源^[1]。经计算, 江苏淮安市大部分样品的 DP 异构体比例在 0.60 ~ 0.80 之间, 这与 Wang 等^[19]的调查结果相似, 特别是在从事生产得克隆类化合物的安邦电化公司附近的采样点, 具有明显的生产污染源特征。

表 4 实际样品分析结果
Table 4 Detection results of target compounds in samples

Location	Sample No.	Content (ng/g dry weight)								f_{anti}
		Mirex	Dec 602	Dec 603	Dec 604	anti-Cl ₁₀ DP	syn-DP	anti-Cl ₁₁ DP	anti-DP	
Tianjin	2	0.005 ~ 0.043	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.007 ~ 0.023	-
Hebei	3	0.005 ~ 0.008	nd	nd	nd	nd	nd ~ 0.018	nd	0.021 ~ 0.057	0.549
Shandong	12	0.002 ~ 0.148	nd ~ 0.012	nd	nd	nd	nd ~ 0.026	nd	nd ~ 0.031	0.260 ~ 0.816
Jiangsu	46	nd ~ 148	nd ~ 16.7	nd	nd	nd	nd ~ 6.50	nd ~ 0.088	nd ~ 24.4	0.154 ~ 0.987
Zhejiang	10	nd ~ 0.135	nd ~ 0.022	nd	nd	nd ~ 0.003	nd ~ 0.038	nd ~ 0.003	nd ~ 0.119	0.260 ~ 0.816
Detection rate /%		79.5	37.0	0.00	0.00	1.37	35.6	4.11	45.2	

nd: not detected (未检出); sample results were without blank and recovery correction (样品结果不经空白和回收率校正)

3 结 论

本文建立了加速溶剂萃取/气相色谱-三重四极杆质谱联用快速同时测定土壤中顺式得克隆、反式得克隆、得克隆 603 等 8 种超痕量得克隆类化合物的分析方法, 利用在线与离线相结合的净化方式降低土壤基质影响, 提高分析准确性, 本方法的灵敏度、抗干扰能力优于负化学电离源检测, 可用于复杂土壤样品分析, 将其用于京杭大运河沿线土壤中得克隆类化合物的分析测定, 发现在得克隆产地有较高的检出率和检出浓度, 值得关注。

参考文献:

- [1] Hoh E, Zhu L Y, Hites R A. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(4): 1184 - 1189.
- [2] Möller A, Xie Z Y, Caba A, Sturm R, Ebinghaus R. *Atmos. Environ.*, **2012**, 46: 346 - 353.
- [3] Na G S, Wei W, Zhou S Y, Gao H, Ma X D, Qiu L N, Ge L K, Bao C G, Yao Z W. *J. Environ. Sci.*, **2015**, 28: 8 - 13.
- [4] Liu H H, Hu Y J, Luo P, Bao L J, Qiu J W, Leung K M Y, Zheng E Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48: 8465 - 8473.
- [5] Cao Z G, Xu F C, Covaci A, Wu M, Wang H Z, Yu G, Wang B, Deng S B, Huang J, Wang X Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48: 8839 - 8846.
- [6] Zhang L J, Ji F N, Li M, Cui Y B, Wu B. *J. Hazard. Mater.*, **2014**, 273: 239 - 246.
- [7] Fromme H, Cequier E, Kim J T, Hanssen L, Hilger B, Thomsen C, Chang Y S, Völkel W. *Environ. Int.*, **2015**, 85: 292 - 298.
- [8] Chen K H, Zheng J, Yan X, Yu L H, Luo X J, Peng X W, Yu Y J, Yang Z Y, Mai B X. *Chemosphere*, **2015**, 123: 43 - 47.
- [9] Kakimoto K, Nagayoshi H, Akutsu K, Konishi Y, Kajimura K, Hayakawa K, Toriba A. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, 22: 14600 - 14605.
- [10] Li Y, Yu L H, Wang J S, Wu J P, Mai B X, Dai J Y. *Chemosphere*, **2013**, 90: 2149 - 2156.
- [11] Gong N, Shao K S, Jia H L, Zhang H, Zhao L, Jiang T, Sun Y Q. *Mar. Environ. Sci.* (巩宁, 邵魁双, 贾宏亮, 张浩, 赵磊, 姜涛, 孙野青. 海洋环境科学), **2013**, 32(5): 674 - 678.
- [12] Yan X, Zheng J, Chen K H, Yang J Z, Luo X J, Yu L H, Chen S J, Mai B X, Yang Z Y. *Environ. Int.*, **2012**, 49: 31 - 37.
- [13] Shen L, Reiner E J, Helm P A, Marvin C H, Hill B, Zhang X M, Macpherson K A, Kolic T M, Tomy G T, Brindle I D. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45: 3333 - 3340.
- [14] Zhang Y, Wu J P, Luo X J, Wang J, Chen S J, Mai B X. *Environ. Pollut.*, **2011**, 159: 3647 - 3652.
- [15] Kang H, Moon H B, Choi K. *Chemosphere*, **2016**, 146: 226 - 232.
- [16] Dou J, Jin Y J, Li Y, Wu B, Li M. *Chemosphere*, **2015**, 135: 462 - 466.
- [17] Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation. [2018 - 6 - 27]. <https://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>.
- [18] Wang D G, Yang M, Qi H, Sverko E, Ma W L, Li Y F, Alaee M, Reiner E J, Shen L. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44(17): 6608 - 6613.
- [19] Wang B, Iino F, Huang J, Lu Y, Yu G, Morita M. *Chemosphere*, **2010**, 80: 1285 - 1290.

(责任编辑: 周启动)