

液相色谱串联质谱法同时测定 垃圾渗滤液中的邻苯二甲酸酯和烷基酚

张晶 何士龙 张昱 陈梅雪 杨敏*

(中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北京 100085)

摘要 利用反相液相色谱-电喷雾-串联质谱法同时分析了水体中的 6 种邻苯二甲酸酯 (DMP、DEP、DBP、DEHP、DOP 和 DNP) 以及 OP、NP 和 BPA。用 Waters XTerra™ MS C₁₈ 色谱柱,乙腈和乙酸铵溶液作为梯度洗脱的流动相。结果表明,9 种物质的分离效果良好,邻苯二甲酸酯采用亚离子模式检测,烷基酚采用负离子模式检测。通过多反应监测模式 (MRM) 对各目标物进行定量,检出限为 0.1 ~ 1 μg/L。该方法已用于北京某垃圾填埋场渗滤液中相关物质的检测,结果表明:原水中邻苯二甲酸酯和烷基酚的总浓度为 218 ~ 291 μg/L,其中主要是 DEHP。垃圾渗滤液处理工艺对这些物质有明显的去除效果。

关键词 邻苯二甲酸酯,烷基酚,液相色谱串联质谱,垃圾渗滤液

1 引言

邻苯二甲酸酯和烷基酚类污染物具有内分泌干扰作用,并且已经证实它具有致癌、致突变作用。因此,它们对生态环境的影响受到了广泛的关注^[1]。烷基酚,包括壬基酚 (NP) 和辛基酚 (OP),主要来源于工业生产中使用的非离子表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚的生物降解^[2]。双酚 A (BPA) 是生产聚碳酸酯和环氧树脂的重要原材料。邻苯二甲酸酯类又称酞酸酯,在工业上主要用作增塑剂^[3]。最近几年,城市垃圾中含有环氧树脂、聚砜、聚碳酸酯等高聚物大量增加,在堆放发酵和降解的过程中会释放烷基酚和邻苯二甲酸类物质,浸入土壤,流入水体,严重影响人们和其它生物体的健康^[3,4]。

目前,关于烷基酚和邻苯二甲酸酯类的分析方法已有了大量的报道。其中气相色谱质谱联用和液相色谱是比较常用的方法^[5~9]。液相色谱法操作简单,费用低廉,但是灵敏度较低;气质联用的灵敏度和分离度都很高,但是这种方法对前处理的要求比较高,步骤繁琐,处理不当会损害色谱柱,影响其使用寿命。

本研究采用反相液相色谱串联质谱法同时分析烷基酚和邻苯二甲酸酯,实现了水体中相关物质的直接测定,本方法已用于北京市某垃圾填埋场渗滤液中烷基酚、双酚 A 和酞酸酯的检测。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Waters Alliance 2695 分离单元;Micromass Quattro Premier XE 三重四极杆质谱仪;Masslynx V4.0 工作站。

HPLC 级乙腈 (Fisher 公司);HPLC 级乙酸铵 (Fluka 公司)。邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)、邻苯二甲酸二丁酯 (DBP)、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP)、邻苯二甲酸二异辛酯 (DEHP)、邻苯二甲酸二壬酯 (DNP) (分析纯,北京化学试剂公司)。双酚 A (BPA,纯度 99.0%,Acros)、对壬基酚标准品, NP,由多种不同支链的同分异构体组成,纯度 >97% (东京化成工业株式会社);辛基酚, OP,包括多种不同支链的同分异构体,纯度 >99.0% (Sigma 公司)。

2.2 样品采集与处理

北京某垃圾填埋场渗滤液的部分处理工艺如图 1。其处理过程包括上流式厌氧污泥床 (UASB) 和

2007-02-04 收稿;2007-05-20 接受

本文系国家自然科学基金资助项目 (No. 20307010, 50525824)

* E-mail: yangmin@cees.ac.cn

氧化沟工艺。采样点如图中所示, ①和 ② 分别表示原水、UASB 出口和出水。采样时间 2006 年 2 月、2006 年 6 月和 2006 年 9 月。在不同的采样点用干净的玻璃瓶装取 100 mL 水样, 静置沉淀半小时, 取上清液用 0.2 μm 玻璃纤维滤膜 (Whatman 公司) 过滤。对于原水和 UASB 出口样品, 用超纯水稀释后进样, 出水样品则经过滤直接测定。

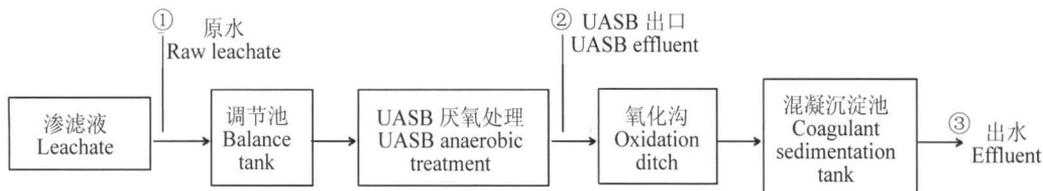


图 1 垃圾填埋场渗滤液的处理工艺流程图

Fig 1 Leachate treatment process of the municipal landfill site

2.3 分析条件

Waters XTerraTM MS C₁₈ 色谱柱 (150 mm \times 2.1 mm i. d., 5 μm); 流动相 A: 5 mmol/L 醋酸铵溶液 (用甲酸调节 pH = 4); 流动相 B: 乙腈。采用梯度洗脱, 具体条件设定如下: 流速 0.25 mL/min, B 为 30% 持续 5 min, 在 7 min 内匀速上升至 98%, 保持 15 min, 再回到初始状态平衡 8 min 等待下一次进样; 进样量: 10 μL 。

电喷雾离子源 (ESI); 扫描范围: m/z 100 ~ 500; 扫描周期 0.5 s, 扫描延迟 0.1 s; 离子源温度: 120 $^{\circ}\text{C}$; 脱溶剂温度: 400 $^{\circ}\text{C}$; 氮气流速: 600 L/h; 锥孔气流速: 60 L/h。

3 结果与讨论

3.1 质谱条件的选择

在流动注射状态下, 分别将 1 mg/L 的单标在正离子和负离子模式下进行全扫描, 以选择适当的分子离子峰和电离方式。结果表明: 在正离子模式 (ESI⁺) 下, 邻苯二甲酸酯类物质的全扫描的分子离子 $[M + H]^+$ 最理想。因此选用邻苯二甲酸酯的 $[M + H]^+$ 作碰撞诱导解离的母离子; 再对其子离子进行全扫描。图 2 给出了部分邻苯二甲酸酯的二级质谱扫描图。然后选取丰度较强、干扰较小的子离子为定性离子优化碰撞电压。NP、OP 和 BPA 则在负离子模式 (ESI⁻) 的分子离子 $[M - H]^-$ 最理想, 它们的碰撞诱导解离质谱图与文献 [10] 相似。综合以上结果, 得到目标物的质谱数据采集条件 (见表 1)。

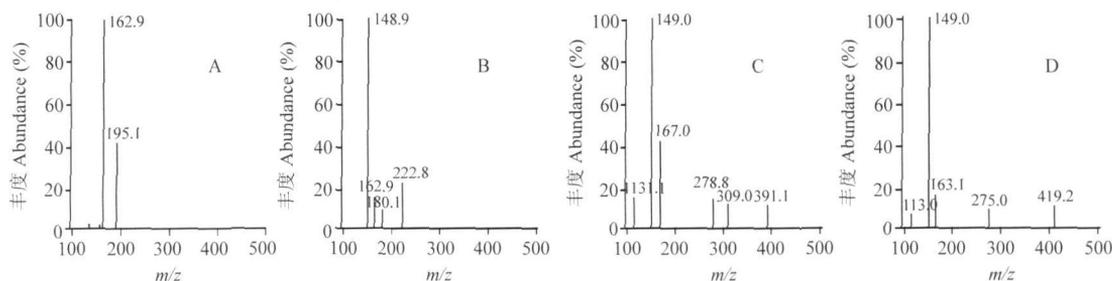


图 2 DMP(A), DEP(B), DEHP(C) 和 DNP(D) 的二级质谱扫描图

Fig 2 Tandem MS spectrum of dimethylphthalate (DMP) (A), diethylphthalate (DEP) (B), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) (C) and dinonylphthalate (DNP) (D)

图 3(A) 是混合标准样品的 LC-MS/MS 的 MRM 谱图。从保留时间和峰形来看, 9 种物质分离效果良好。由于 DEHP 和 DOP 具有相同的母离子和子离子, 而且它们的保留时间邻近, 所以将这两种物质设定在一个质谱采集通道中。其它 7 种物质各占一个通道。由此, 根据这些物质的不同性质, 划分不同的时间段, 采用不同的电离模式, 避免了质谱运行过程中由于正负离子同时采集引起的信号不稳和相互抑制现象, 可以完成邻苯二甲酸酯和烷基酚的同时分析。

表 1 9种目标物的保留时间和质谱检测条件

Table 1 Retention times and MS conditions for the determination of 9 target compounds

化合物 Compound	保留时间 Retention time (min)	电离模式 Ionization mode	母离子 Processor ion (<i>m/z</i>)	子离子 Product ion (<i>m/z</i>)	毛细管电压 Capillary voltage (kV)	锥孔电压 Cone voltage (V)	碰撞电压 Collision voltage (V)
DMP	7.34	ESI+	195.1	162.9	3.5	20	20
DEP	12.05	ESI+	222.8	148.9	3.5	22	18
DBP	13.86	ESI+	279.1	149.1	3.5	25	18
DEHP	17.35	ESI+	391.1	149.1	3.5	23	21
DOP	17.88	ESI+	391.1	149.1	3.5	23	21
DNP	19.80	ESI+	419.2	149.1	3.5	25	22
BPA	11.37	ESI-	227.1	212.2	3.0	30	20
OP	14.33	ESI-	205.1	106.0	3.0	30	22
NP	14.79	ESI-	219.1	133.1	3.0	35	25

DBP: dibutylphthalate; DOP: dioctylphthalate; BPA: bisphenol; OP: octylphenol; NP: nonylphenol

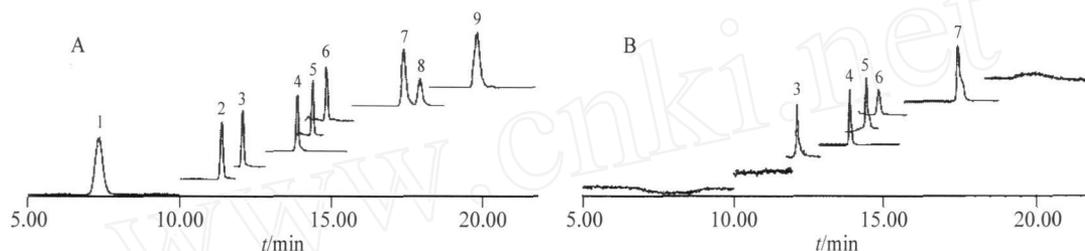


图 3 混合标样 (A) 和垃圾渗滤液样品 (B) 的 LC-MS/MS MRM 谱图

Fig 3 LC-MS/MS MRM chromatograms of mixture standard (A) and leachate sample (B)

1. DMP; 2. BPA; 3. DBP; 4. DEP; 5. OP; 6. NP; 7. DEHP; 8. DOP; 9. DNP.

3.2 检出限和线性范围

在最佳分离条件下, 配制一系列不同浓度的混合标准溶液进行测定, 以各组分的峰面积对浓度 ($\mu\text{g/L}$) 作图绘制标准曲线, 测定了邻苯二甲酸酯和烷基酚类物质的检出限 ($S/N=3$) 和线性范围。结果表明, 9种物质的检出限在 $0.1 \sim 1 \mu\text{g/L}$ 之间, 且在相应的浓度范围内线性良好 (表 2), 可以满足痕量分析的需要。

3.3 垃圾填埋场实际样品的测定

将上述方法用于垃圾渗滤液的测定, 2006年 9月份原水样品的 MRM 色谱图如图 3(B) 所示。与标准样品对比, 实际样品的峰形良好, 干扰较小, 保留时间吻合。对检测出的物质进行积分, 按照 3.2 中的标准曲线计算出不同样品中各组分的浓度 (表 3)。由表 3 可看出: 9种目标物除 DOP 和 DNP 外, 均有不同程度的检出。

表 2 9种化合物的检出限和线性范围

Table 2 Detection limits and linear range of 9 compounds

化合物 Compound	检出限 Detection limit ($\mu\text{g/L}$)	线性范围 Linear range ($\mu\text{g/L}$)	标准曲线 Calibration curve	相关系数 Relative coefficient
DMP	1.0	3.0 ~ 200	$y = 646.1x + 18.5$	0.9988
DEP	0.2	0.6 ~ 100	$y = 1687x + 43.2$	0.9991
DBP	0.1	0.3 ~ 100	$y = 4609x + 655.3$	0.9967
DEHP	0.2	0.6 ~ 100	$y = 2703.1x + 608.1$	0.9944
DOP	0.2	0.6 ~ 200	$y = 1446x - 402.4$	0.9987
DNP	0.5	1.5 ~ 200	$y = 702.6x - 299.8$	0.9958
BPA	0.1	0.3 ~ 100	$y = 2119.4x + 217.6$	0.9996
OP	0.2	0.6 ~ 100	$y = 1202x + 309.3$	0.9984
NP	0.2	0.6 ~ 100	$y = 846.1x - 29.5$	0.9972

注 (note): y : 峰面积 (peak area); x : 浓度 (concentration, $\mu\text{g/L}$)。

从物质种类看,DEHP的浓度最高,为 14.3~169 $\mu\text{g/L}$,占相应样品中检出物总浓度的 56.2%~100%,其次是 OP和 DEP。贾宁等^[11]用固相萃取-气相色谱法测定了北京南护城河和吴家村污水处理厂中的邻苯二甲酸酯,与我们的测定结果类似,他们发现在所有样品中 DEHP浓度都是最高的。这可能是污染源中含有大量的 DEHP所致。

表 3 垃圾填埋场渗滤液中邻苯二甲酸酯和烷基酚的调查结果 ($\mu\text{g/L}$)Table 3 Concentrations of phthalate esters and alkylphenols in the leachate from landfill site ($\mu\text{g/L}$)

化合物 Compound	2006年 2月 Feb, 2006			2006年 6月 Jun, 2006			2006年 9月 Sep, 2006		
	原水 Raw leachate	UASB出口 UASB effluent	出水 Effluent	原水 Raw leachate	UASB出口 UASB effluent	出水 Effluent	原水 Raw leachate	UASB出口 UASB effluent	出水 Effluent
DMP	3.2	- ^a	-	-	-	-	-	-	-
DEP	35.3	28.4	4.3	26.1	24.8	-	20.7	16.1	-
DBP	20.5	22.1	-	21.5	20.1	-	15.3	16.5	-
DEHP	163	169	14.5	157	142	16.8	130	125	14.3
DOP	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DNP	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BPA	2.8	1.4	-	-	-	-	-	-	-
OP	54.3	48.6	5.3	46.0	38.7	-	40.5	35.1	-
NP	11.2	12.1	-	14.2	15.2	-	11.3	11.8	-

^a低于检出限 (lower than the detection limit)。

从不同采样点的分析结果来看,原水中都含有 DEP、DBP、DEHP、OP和 NP;DMP和 BPA只在 2006年 2月样品中检出且浓度较低(仅为 3.2和 2.8 $\mu\text{g/L}$)。以 2月份水样为例,原水中待测物的总浓度为 290.7 $\mu\text{g/L}$,UASB出口样品的总浓度为 281 $\mu\text{g/L}$,组成与原水基本一致。但出水只含有少量的 DEP、DEHP和 OP,总浓度仅为 24 $\mu\text{g/L}$,是原水的 8.3%。后续两次采样的分析结果也呈现出同样的趋势。这说明在垃圾渗滤液的处理过程中,UASB厌氧消化对这些污染物基本不起作用,但后续的氧化沟和混凝沉淀工艺去除效果明显。

从采样时间来看,2月、6月和 9月原水中待测物的总浓度分别为 291、265和 218 $\mu\text{g/L}$,有较为显著的下降的趋势,这可能是因为随着温度升高,微生物活动加强,部分降解了原水中的目标物。鉴于邻苯二甲酸酯和烷基酚的生态毒理效应,本研究对于掌握垃圾渗滤液的污染状况,规避垃圾处置及资源化过程中的生态风险具有一定的科学意义。

References

- 1 Johnson A C, Sumpter J P. *Environ Sci Technol*, **2001**, 35: 4697~4703
- 2 Gier W, Brunner P H. *Science*, **1984**, 225: 623~625
- 3 Staples C A, Peterson D R, Parkerton T F, Adams W J. *Chemosphere*, **1997**, 35: 667~749
- 4 Rudel R A, Camann D E, Spengler J D, Kom L R, Brody J G. *Environ Sci Technol*, **2003**, 37: 4543~4553
- 5 Li Xiang-Li(李向丽), Lin Li(林里), Zou Shi-Chun(邹世春), Lan Chong-Yu(蓝崇钰), Luan Tian-Gang(栾天罡). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(3): 325~328
- 6 Liu R, Zhou J L, Wilding A. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1022: 179~189
- 7 Wang Chao-Ying(王超英), Li Bi-Fang(李碧芳), Li Gong-Ke(李攻科). *Journal of Instrumental Analysis* (分析测试学报), **2005**, 24(5): 35~38
- 8 Li Min-Xia(李敏霞), Wu Jing-Hong(吴京洪), Zeng Wei(曾玮), Ma Zhi-Ling(马志玲). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(8): 1172~1174
- 9 Zhou Yi-Qi(周益奇), Ma Mei(马梅), Wang Zi-Jian(王子健). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2005**, 33(8): 1109~1112
- 10 Shao B, Han H, Hu J Y, Zhao J, Wu G H, Xue Y, Ma Y L, Zhang S J. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 530(2): 245~252
- 11 Jia Ning(贾宁), Xu Heng-Zhi(许恒智), Hu Ya-Li(胡亚丽), Lin Xing-Tao(林兴桃), Chen Ming(陈明), Zhang Shu-Fen(张淑芬), Wang Gui-Hua(王桂华), Ren Ren(任仁). *Chinese Journal of Analysis Laboratory* (分析实验室), **2005**, 24(11): 18~21

Simultaneous Determination of Phthalate Esters and Alkylphenols in Leachate by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry

Zhang Jing, He Shi-Long, Zhang Yu, Chen Mei-Xue, Yang Min*

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract A reversed-phase liquid chromatography-electrospray ionisation tandem mass spectrometric (LC-ESI/MS/MS) method was developed for the simultaneous determination of 6 phthalate esters dimethylphthalate (DMP), diethylphthalate (DEP), dibutylphthalate (DBP), di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), dioctylphthalate (DOP) and dinonylphthalate (DNP) and alkylphenols (octylphenol (OP), nonylphenol (NP) and bisphenol (BPA)) in aquatic environment in a single run. The analytes were separated on a Waters XTerra™ MS C18 column used a binary mobile phase gradient with 5 mmol/L ammonium acetate in water and acetonitrile. As a result, well-shaped peak can be obtained on the chromatogram of every analyte under the multi-reaction monitoring mode. Instrumental limits of detection for these compounds were 0.1 - 1 µg/L. This method was applied to the analysis of the leachate from a landfill site in Beijing. Phthalate esters and alkylphenols were detected in all the raw leachate samples at a level of 218.2 - 290.7 µg/L, with the dominant of DEHP. Concentration of these compounds decreased significantly after the leachate treatment process.

Keywords Phthalate esters, alkylphenols, liquid chromatography tandem mass spectrometry, leachate

(Received 4 February 2007; accepted 20 May 2007)

第十五届国际生物发光和化学发光会议 (15th ISBC) 通知

由国际生物发光和化学发光学会 (International Society for Bioluminescence & Chemiluminescence, ISBC) 主办, 中国生物物理学会光生物学专业委员会承办, 中国物理学会发光学会协办的第十五届国际生物发光和化学发光会议定于 2008 年 5 月 13 ~ 16 日在上海举行。会议将重点围绕着生物发光、化学发光的基础和应用研究; 生物医学研究中的发光成像; 发光相关的医学仪器和高通量药物筛选; 生物发光、化学发光与生物进化、环境变化、生态系统变迁的关系; 荧光、磷光的形成与应用; 生物发光、化学发光、荧光、磷光相关的新技术和新方法等主题, 讨论和交流在生物发光和化学发光研究领域的最新研究和重要进展, 并为本领域的国内外与会学者提供互相交流的学术平台。会议语言为英语。

征稿截止日期: 2008 年 1 月 10 日

联系人: 魏舜仪 北京朝阳区大屯路 15 号中国科学院生物物理研究所 邮编: 100101

电话: +86 - 10 - 64889894, Email: wsy@moon.ibp.ac.cn

时间: 2008 年 5 月 13 ~ 16 日

地点: 上海银河宾馆

有关会议的英文通知和信息详情请登陆会议网址查询: <http://www.sino-meetings.com/isbc/>