

凝胶渗透色谱-固相萃取结合色谱-质谱法 测定乳制品中 18 种溴系阻燃剂

李 健^{1,2} 王翼飞^{*1,2} 周显青^{1,2} 施致雄^{*1,2}

(首都医科大学公共卫生学院¹; 环境毒理学北京市重点实验室², 北京 100069)

摘 要 采用索氏提取、凝胶渗透色谱和固相萃取技术作为前处理方法,建立乳制品中 6 种新型溴系阻燃剂、8 种多溴联苯醚、四溴双酚 A 和 α,β,γ -六溴环十二烷异构体共 18 种溴系阻燃剂的同时提取与净化方法,并结合气相色谱-负化学源质谱法 (GC-NCI/MS) 和高效液相色谱-电喷雾电离-串联质谱法 (HPLC-ESI-MS/MS) 进行检测。奶样经冷冻干燥后以正己烷-丙酮 (1:1, V/V) 索氏提取,采用凝胶渗透色谱结合酸化硅胶柱净化,随后以 LC-Si 固相萃取柱分离气相和液相待测物。以 GC-NCI/MS 测定 6 种新型溴系阻燃剂和 8 种多溴联苯醚,以 HPLC-MS/MS 检测四溴双酚 A 和六溴环十二烷异构体,内标法定量。结果表明,以空白牛奶样品为加标基质,多数待测物平均回收率为 80.1% ~ 114.7%,方法具有良好的精密度 (多数待测物相对标准偏差 (RSD) 在 0.87% ~ 14.9%) 和灵敏度 (检出限在 0.2 ~ 119.2 pg/g 之间),可满足乳制品中多种溴系阻燃剂同时提取、净化和检测需求。

关键词 溴系阻燃剂; 气相色谱-负化学源质谱; 高效液相色谱-串联质谱; 乳制品; 固相萃取

1 引 言

自 20 世纪 70 年代以来,溴系阻燃剂 (BFRs) 被广泛应用于各类产品中,但其在生产、使用和产品废弃过程中不断释放到周围环境中,并通过食物链富集放大,由此带来的环境污染和人群健康危害已成为热点问题^[1,2]。多溴联苯醚 (PBDEs)、四溴双酚 A (TBBPA) 和六溴环十二烷 (HBCD) 是当前产量最大及使用时间最长的 3 种溴系阻燃剂。在 2009 年《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》缔约方大会已明确将多溴联苯醚中的五溴和八溴联苯醚列为持久性有机污染物并建议禁用。TBBPA 已被欧盟列入优先控制化学品名单,我国则由于 TBBPA 产量和消费量巨大,已成为 TBBPA 污染最严重的国家^[3]。HBCD 于 2013 年被确定为持久性有机污染物,我国目前也是 HBCD 的主要生产和使用国^[4]。

随着传统阻燃剂陆续禁限用,新型溴系阻燃剂 (Novel BFRs, NBFRs) 逐步推广。例如十溴二苯乙烷 (DBDPE) 作为十溴二苯醚替代品,自 2005 年在我国投产以来,年均增幅达 80%^[5]。其它 NBFRs (如五溴甲苯 (PBT)) 也逐渐推广。在大气、河流底泥、生物体等多基质中均已发现 NBFRs 残留^[6],甚至在青藏高原和极地地区也发现了 BTBPE 等 NBFRs,表明部分 NBFRs 也具有持久性有机污染物的特征^[7]。

乳制品是当前消费量快速增长的一大类食品,尤其是婴幼儿配方乳消费量巨大,因此乳制品中环境污染物的污染水平需持续监控。现有研究多针对 PBDEs 和 HBCD 等传统 BFRs,极少涉及乳制品中 NBFRs 的监测^[8]。本研究采用凝胶渗透色谱结合固相萃取技术建立乳制品中多种 BFRs 的同时前处理技术,并采用色谱-质谱技术建立仪器分析方法,本方法稳定可靠,适用于乳制品中 BFRs 的多残留检测,也可用于母乳或其它富含脂肪的食品样本的检测。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Agilent 7890B-5977A 气相色谱-质谱仪、Agilent 1200-6410 高效液相色谱-三重四级杆质谱仪 (美国安捷伦公司); AccuPrep MPS 全自动凝胶渗透净化系统 (美国 J2 Scientific 公司)。

农残级或色谱级正己烷、甲醇、二氯甲烷、丙酮、环己烷、乙酸乙酯 (美国 J&T. Baker 公司或迪马公

2016-03-30 收稿; 2016-06-23 接受

本文系国家自然科学基金 (No. 21477083)、北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目 (No. CIT&TCD201404190) 和北京市自然科学基金 (No. 7122022) 资助

* E-mail: yifei518@ccmu.edu.cn; szx0127@ccmu.edu.cn

司); 硅胶(德国默克公司), 使用前经 500℃ 烘烤 5 h 后加入 98% 浓 H_2SO_4 制成 44% 酸化硅胶; 优级纯浓 H_2SO_4 (98%)、无水 Na_2SO_4 (北京化工厂)。LC-Si 固相萃取柱(500 mg, 3 mL, 美国 Supelco 公司)。PBDEs 混合标准样品(BDE-CM) 包括美国环境保护署 1614 草案中列出的环境中优先关注的 8 种 PBDEs 单体: BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 和 209; 新型溴系阻燃剂单体, 五溴甲苯(PBT)、五溴乙苯(PBEB)、六溴苯(HBB)、2,3-二溴丙基 2,4,6-三溴苯基醚(DPTE)、1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷(BTBPE)和十溴二苯乙烷(DBDPE); 内标: 3,3',4,4',-四溴联苯醚(BDE-77)和 2,2',3,3',4,4',-六溴联苯醚(BDE-128), 上述标准品均购于美国 AccuStandard 公司。 α -HBCD, β -HBCD, γ -HBCD 和 TBBPA 及同位素内标 $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209, $^{13}\text{C}_{12}$ - α -HBCD, $^{13}\text{C}_{12}$ - β -HBCD, $^{13}\text{C}_{12}$ - γ -HBCD 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 均购自美国 Wellington Laboratories 公司。

2.2 样品处理

提取: 纯牛奶、酸奶、奶粉等奶制品或母乳样品, 根据脂肪含量取 3 ~ 15 g (确保脂肪含量约 1 g), 经冷冻干燥机冻干后, 于研钵中研碎后置于纤维素提取套筒中, 加入内标 BDE-77、BDE-128 各 1 ng, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209、 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 与 $^{13}\text{C}_{12}$ - α , β , γ -HBCD 各 10 ng, 加标实验时需再加入不同浓度的待测物混合标准液, 随后以正己烷/丙酮(1:1, V/V)索氏提取 16 h 以上。

自动凝胶色谱净化: 索氏提取后蒸去溶剂, 以重量法计算脂肪含量, 加入乙酸乙酯/环己烷(1:1, V/V)复溶至 6 mL。自动凝胶净化系统采用低压填充柱, 填料为 50 g Bio-Beads S-X3, 柱规格 50 cm × 2 cm i. d.; 紫外检测器检测波长 240 nm; 流动相为乙酸乙酯/环己烷(1:1, V/V), 流速 5 mL/min, 进样量 5 mL, 收集 20 ~ 45 min 流出组分并减压蒸发至近干, 加 2 mL 正己烷复溶, 待下一步净化。

酸化硅胶净化: 采用自制酸化硅胶净化柱, 于 20 cm × 1 cm 玻璃柱中自下而上依次装填 1 cm 高无水 Na_2SO_4 , 5 g 酸化硅胶, 1 cm 高无水 Na_2SO_4 。酸化硅胶柱经 10 mL 正己烷淋洗后上样, 先用 30 mL 正己烷, 再用 10 mL 二氯甲烷洗脱待测物, 洗脱液旋转蒸发至近干, 加 2 mL 正己烷复溶, 待固相萃取柱分离。

气相与液相待测物分离: 采用 LC-Si SPE 柱分离气相与液相待测物。SPE 柱经 6 mL 正己烷活化后上样, 先用 6 mL 正己烷洗脱 PBDEs 和 NBFRs, 再用 6 mL 丙酮洗脱 TBBPA 和 HBCD。正己烷洗脱液经氮气吹干后, 加入 100 μL 正己烷复溶, 待 GC-NCI/MS 检测; 丙酮洗脱液经氮气吹干后, 加入 200 μL 甲醇复溶, 待 HPLC-MS/MS 检测。

2.3 色谱-质谱条件

2.3.1 GC-NCI/MS 分析条件

GC 分析条件: 用于检测三至七溴联苯醚(Tri-Hepta BDE)及 PBT, PBEB, HBB, DPTE 和 BTBPE 的色谱柱为 30 m DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm , 美国安捷伦公司), 色谱柱升温程序: 100℃ (保持 1.5 min), 以 20℃/min 升温至 240℃, 以 5℃/min 升温至 270℃, 以 15℃/min 升温至 300℃ (保持 7 min); 载气流速在初始至 17 min 为 1.5 mL/min, 之后升至 3 mL/min。用于检测 BDE-209 和 DBDPE 的色谱柱为 15 m DB-5MS 毛细管柱(15 m × 0.25 mm, 0.1 μm , 美国安捷伦公司), 色谱柱升温程序: 100℃ (保持 1.5 min), 以 25℃/min 升温至 200℃, 以 15℃/min 升温至 300℃, 保持 6 min, 柱流量为 1.5 mL/min。其余条件均相同: 载气为 He (纯度 > 99.995%); 不分流进样, 进样量 1 μL ; 进样口温度 270℃; 传输线温度 300℃。

NCI/MS 分析条件: 甲烷反应气压力 0.2 MPa; 离子源温度 200℃, 溶剂延迟时间 5 min。扫描方式为选择离子监测(SIM), BDE-209 定量离子为 m/z 486, 定性离子为 m/z 488, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209 定量离子为 m/z 494, 定性离子为 m/z 492, 其它待测物检测离子均为 m/z 79 和 81。以 BDE-77 作为三至六溴联苯醚以及 PBT, PBEB, HBB 和 DPTE 的内标, BDE-128 作为 BDE-183 和 BTBPE 的内标, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209 作为 BDE-209 和 DBDPE 的内标。

2.3.2 HPLC-MS/MS 分析条件 HPLC 条件 色谱柱为 Eclipse Plus C_{18} 柱(100 mm × 2.1 mm, 3.5 μm , 美国安捷伦公司); 柱温 40℃; 进样体积 20 μL ; 流速 0.3 mL/min。流动相 A 为甲醇, 流动相 B 为水, 梯度洗脱: 0 ~ 0.5 min, 40% A; 0.6 ~ 5.0 min, 40% ~ 80% A; 5.1 ~ 9.0 min, 80% ~ 85% A; 9.1 ~ 13.0 min, 85% ~ 100% A; 13.1 ~ 15.0 min, 100% A。

质谱条件:电喷雾电离源,负电离模式[ESI(-)];毛细管电压-3.5 kV;脱溶剂气温度:350℃;脱溶剂气为N₂,流量10 L/min;检测模式为多反应监测(MRM);监测离子对为(括号中为碰撞能量):TBBPA m/z 542.6/80.9及542.6/78.9(60 eV),¹³C₁₂-TBBPA m/z 554.6/80.9及554.6/78.9(60 eV),HBCD m/z 640.7/78.9及640.7/80.9(10 eV),¹³C₁₂-HBCD m/z 652.7/78.9及652.7/80.9(10 eV)。

3 结果与讨论

3.1 样品前处理条件优化

生物基质中BFRs的提取多采用混合溶剂液固萃取法,如索氏提取或加速溶剂萃取,该方法操作简单且萃取效率较高^[9]。样本提取后的净化操作中需尽可能去除共萃取出来的油脂成分以避免杂质干扰测定。因在凝胶色谱上待测物流出时间为20~45 min,脂肪类杂质流出时间为10~25 min。因此本实验中先采用凝胶渗透色谱法去除大部分脂肪,再采用酸化硅胶去除剩余脂肪。

由于HBCD的3种异构体在高温下易互相转化,TBBPA因含有酚羟基采用气相测定需衍生化,因此测定HBCDs和TBBPA的最佳方法为HPLC-MS/MS,然而GC-NCI/MS是测定PBDEs和本实验所检测的几种NBFRs的首选方法。因此前处理过程中若能有效分离HBCD/TBBPA与PBDEs/NBFRs,各待测物便均可在最佳条件下进行检测。本研究表明,在LC-Si SPE柱上可实现两部分待测物的分离,以正己烷为溶剂时,PBDEs和NBFRs在LC-Si柱中不被保留,随正己烷流出,HBCD/TBBPA则被LC-Si填料吸附,并可在PBDEs和NBFRs完全流出后再应用强极性溶剂洗脱。分离操作时,上样后再加6 mL正己烷,即可完全洗脱PBDEs和NBFRs。随后采用强极性溶剂丙酮可完全洗脱HBCD/TBBPA。

3.2 色谱-质谱条件优化

PBDEs测定常采用15 m或30 m毛细管柱。本研究表明,BDE-28和PBT在15 m柱上共流出(图1b),在30 m柱上两者可以获得良好分离,但在30 m柱上高溴代的BDE-209和DBDPE由于保留时间过长,导致高温分解无法出峰,因此采用30 m柱检测除BDE-209及DBDPE外其余化合物(图1a),采用15 m柱检测BDE-209和DBDPE(图1b)。NCI/MS是测定PBDEs最常用方法,通过对6种NBFRs测定条件的摸索发现待测NBFRs与PBDEs类似,在NCI/MS下响应明显高于EI/MS,且在NCI源中产生的最主要离子同样是Br⁻,该结果与现有文献结果相同^[10,11]。TBBPA和HBCD的质谱优化结果与现有文献结果类似,均在ESI源的负离子模式下呈现出最高响应^[12]。

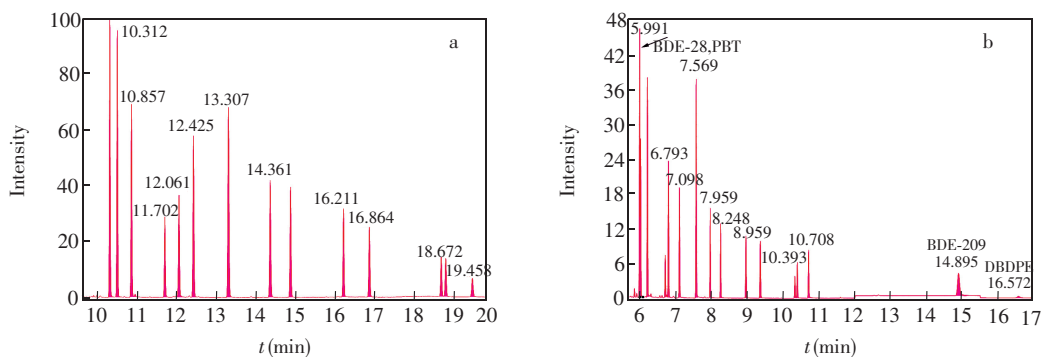


图1 PBDEs与NBFRs的牛奶加标总离子流色谱图(BDE-209和DBDPE添加浓度1 ng/g,其余0.1 ng/g)(a, 30 m柱;b, 15 m柱)

Fig.1 Total ion chromatograms of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and novel brominated flame retardants (NBFRs) in spiked cow milk (1 ng/g milk for BDE-209 and DBDPE, 0.1 ng/g milk for other analytes) (a, 30 m column; b, 15 m column)

a 色谱峰保留时间同表1 (The retention time of the peaks in Fig. 1a are listed in Table 1)。

3.3 方法学考察

3.3.1 线性实验与检出限 用正己烷配制PBDEs和NBFRs系列混合标准溶液,其中三溴至七溴联苯醚以及PBT, PBEB, HBB, DPTE和BTBPE的浓度为1~100 pg/ μ L, BDE-209和DBDPE的浓度为10~

1000 pg/ μ L。内标 BDE-77 和 BDE-128 浓度均为 10 pg/ μ L, $^{13}\text{C}_{12}$ -BDE-209 浓度为 100 pg/ μ L。用甲醇配制 HBCD 和 TBBPA 系列混合标准溶液, 浓度 5 ~ 500 pg/ μ L, 内标 $^{13}\text{C}_{12}$ - α , β , γ -HBCD 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA 浓度均为 50 pg/ μ L。按照 2.3 节所述方法采集各标准溶液色谱图, 以各待测物与相应内标物峰面积的比值为纵坐标, 各待测物与内标物含量的比值为横坐标, 绘制标准曲线, 得到的线性回归方程和相关系数见表 1。

方法的检测限(LOD)实验以牛奶为加标基质, 测定最低加标水平的响应, 计算信噪比(S/N), 以 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 时对应的浓度为检出限(LOD)和定量限(LOQ)。各化合物的保留时间、线性方程、相关系数(R^2)、LOD 和 LOQ 结果见表 1。各待测物的标准曲线的相关系数 R^2 为 0.9989 ~ 0.9998, 表明标准曲线线性良好。

表 1 18 种 BFRs 的保留时间、线性方程、相关系数、检出限和定量限
Table 1 Retention time, Linear equations, correlation coefficients(R^2), LOD and LOQ of the 18 kinds of BFRs

待测物 Compounds	保留时间 Retention time (t/min)	线性方程 Linear equation	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	检出限 LOD (pg/g)	定量限 LOQ (pg/g)
2,4,4'-三溴联苯醚(BDE-28)	10.31	$y=0.6932x+0.0151$	0.9996	0.7	2.2
五溴甲苯(PBT)	10.50	$y=1.0618x+0.1171$	0.9994	0.2	0.7
五溴乙苯(PBEB)	10.86	$y=0.9124x+0.0358$	0.9998	0.6	1.9
2,3-二溴丙基 2,4,6-三溴苯基醚(DPTE)	11.70	$y=0.3213x+0.1598$	0.9996	0.8	2.7
六溴苯(HBB)	12.06	$y=0.7199x+0.2564$	0.9993	0.4	1.3
2,2',4,4'-四溴联苯醚(BDE-47)	12.42	$y=0.6677x+0.0222$	0.9998	1.1	3.6
2,2',4,4',6-五溴联苯醚(BDE-100)	14.36	$y=0.7029x+0.0158$	0.9998	1.8	6.1
2,2',4,4',5-五溴联苯醚(BDE-99)	14.87	$y=0.6992x+0.0180$	0.9997	0.4	1.5
2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚(BDE-154)	16.21	$y=0.7162x+0.0310$	0.9996	2.2	7.2
2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚(BDE-153)	16.86	$y=0.7596x+0.0353$	0.9998	2.5	8.3
2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚(BDE-183)	18.79	$y=1.1606x+0.0439$	0.9996	5.1	17
1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷(BTBPE)	19.46	$y=1.1327x+0.1408$	0.9989	1.5	5.1
十溴联苯醚(BDE-209)	14.90	$y=1.1707x+0.1228$	0.9996	28	92
十溴二苯乙烷(DPDPE)	16.57	$y=0.4833x+0.7596$	0.9991	119	397
四溴双酚 A(TBBPA)	6.70	$y=1.310x+0.3029$	0.9998	34	113
α -六溴环十二烷(α -HBCD)	10.14	$y=1.364x-0.0927$	0.9995	32	106
β -六溴环十二烷(β -HBCD)	10.94	$y=1.026x+0.5463$	0.9997	13	45
γ -六溴环十二烷(γ -HBCD)	11.56	$y=0.587x-0.4954$	0.9992	35	116

注:1) 内标 BDE-77 和 BDE-128 的保留时间分别为 13.307 和 18.672 min (The retention time of internal standards, BDE-77 and BDE-128, is 13.307 and 18.672, respectively)。2) 待测物英文全称及缩写为:2,4,4'-Tribromodiphenyl ether (BDE-28), 2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether(BDE-47), 2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether(BDE-99), 2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether(BDE-100), 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether(BDE-153), 2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether(BDE-154), 2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether (BDE-183), Decabromodiphenyl ether(BDE-209), Pentabromotoluene (PBT), Pentabromoethylbenzene (PBEB), 2,3-Dibromopropyl) (2,4,6-tribromophenyl) ether(DPTE), Hexabromobenzene(HBB), 1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy) ethane(BTBPE), Decabromodiphenylethane (DBDPE), Tetrabromobisphenol A(TBBPA), Hexabromocyclododecane(HBCD)

3.3.2 加标回收实验 以经检测无待测物残留的某品牌纯牛奶为空白基质进行加标回收实验, 取样量 10 g, 加标水平如表 2 所示, 每个加标水平按本方法平行测定 5 次, 加标回收率及 RSD 列于表 2。BTBPE 回收率普遍偏低且 RSD 值较高, 说明 BTBPE 在前处理过程中不稳定且有较高损失, 其余待测物平均回收率在 80.1% ~ 114.7% 之间, RSD 在 0.87% ~ 14.9% 之间。

3.3.3 基质效应 采用提取后添加法考察 HPLC-MS/MS 分析中的基质效应, 即比较两组溶液的待测物信号峰面积, 其中组 1 为标准品溶液, 组 2 为某空白纯牛奶样提取液中添加标准品所得溶液, 则基质效应(ME)= 基质溶液中待测物峰面积/纯溶剂中待测物峰面积。通过对 0.1, 1.0 和 10 ng/g 3 个浓度水平的测定, 发现乳制品测定时存在基质抑制效应, HBCD 和的基质效应比 TBBPA 更加明显。TBBPA 的 ME 在 0.84 ~ 0.95 之间, α -HBCD 的 ME 为 0.71 ~ 0.93, β -HBCD 和 γ -HBCD 的 ME 比较接近, 均在 0.6 ~ 0.8 之间。为降低基质效应的影响, 除了对样品前处理方法和检测条件进行优化之外, 采用稳定性核素标记物($^{13}\text{C}_{12}$ -HBCD 和 $^{13}\text{C}_{12}$ -TBBPA)作为内标是必不可少的。

3.4 实际样品测定

应用所建立方法检测 8 份市售奶制品样本以及从某妇幼保健院采集的 2 份母乳样本, 结果见表 3。在 PBDEs、TBBPA 和 HBCD 3 种传统阻燃剂中,BDE-28,47 和 99 检出率较高,但 BDE-209 污染水平较高,TBBPA 和 HBCD 在母乳中的污染水平比乳制品要高,因为 BFRs 多具有生物蓄积性,因此处在食物链高端的人类体内 BFRs 含量普遍高于处在食物链低端的食草类动物。HBCD 的 3 个异构体中,由于代谢速度差异和体内生物转化,导致 β -HBCD 和 γ -HBCD 在生物体内含量普遍低于 α -HBCD,本研究中 α -HBCD 检出率较高而 β -HBCD 和 γ -HBCD 均未检出,与文献[13]结果类似。在 NBFRs 中,DBDPE 可能由于检出限较高的关系均未检出。PBT 在所有样本中均可检出,HBB、DBTE 和 BTBPE 检出率也较高,说明随着 NBFRs 的迅速推广应用,食品中 NBFRs 的污染水平也可能随之升高,需持续关注。

表 3 实际样品中 BFRs 的含量 (pg/g)
Table 3 BFRs levels in real samples (pg/g)

待测物 Compounds	奶样 1 Milk 1	奶样 2 Milk 2	奶样 3 Milk 3	奶样 4 Milk 4	奶样 5 Milk 5	奶样 6 Milk 6	奶样 7 Milk 7	奶样 8 Milk 1	母乳 1 Human milk 1	母乳 2 Human milk 2
PBT	21.6	2.3	1	15.4	2.8	3.0	2.4	3.2	14.9	9.3
PBEB	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.9	nd
DPTE	0.9	nd	nd	3.3	1.1	1.4	1	1.4	4.6	3.4
HBB	2.6	0.8	nd	3.6	0.6	0.7	0.7	0.6	4.4	1.5
BTBPE	nd	nd	3.4	nd	nd	6.2	7.5	6.9	3.8	3.7
BDE-28	0.4	0.6	0.4	0.9	0.7	0.5	0.5	nd	5.0	1.6
BDE-47	1.6	3.8	nd	2	1.8	1.3	2.7	nd	6.1	2.8
BDE-99	1.1	2.8	2.4	3.1	4.9	5.3	4.1	nd	7.1	63.1
BDE-100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.9	nd
BDE-153	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2.9	12.1	6.4
BDE-154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.4	4.4
BDE-183	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	6.1	5.2
BDE-209	27.9	nd	nd	78.9	nd	41.7	nd	95.1	102.2	48.8
TBBPA	19.3	43.2	nd	nd	53.5	34.1	42.7	nd	722.0	126.5
α -HBCD	7.43	45.5	nd	51.2	45.8	nd	nd	nd	788.5	356.6

nd: 未检出(not detected)。

3.5 小结

以索氏提取、凝胶色谱和固相萃取为前处理方法,GC-NCI/MS 和 HPLC-MS/MS 为仪器分析方法,建立了乳制品中 18 种溴系阻燃剂的检测方法,并实现了 18 种溴系阻燃剂的同时提取与净化。本方法稳定可靠,可用于食品及生物样品中溴系阻燃剂的多残留分析。

References

1 Fromme H, Becher G, Hilger B, Volkel W. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **2016**, 219 (1): 1–23
2 Yu G, Bu Q, Cao Z, Du X, Xia J, Wu M, Huang J. *Chemosphere*, **2016**, 150: 479–490
3 TIAN Yu-Ping, WU Jian-Jun, WANG Dong-Hui, LI Yi-Rui, ZHA Yue-Zhen. *Journal of Instrumental Analysis*, **2007**, 26(z1): 652–653
田玉平, 吴建军, 王东辉, 李易瑞, 查月珍. *分析测试学报*, **2007**, 26(z1): 652–653

表 2 待测物的平均加标回收率及相对标准偏差 (n=5)
Table 2 Average recoveries and relative standard deviations (RSDs) of the analytes (n=5)

待测物 Compounds	添加浓度 Spiked levels			
	0.1 ng/mL		1 ng/mL	
	回收率 Recovery (%)	RSD (%)	回收率 Recovery (%)	RSD (%)
PBT	94.6	2.5	106.9	3.4
PBEB	93.3	0.9	103.7	3.1
DPTE	87.3	5.2	97.4	12.7
HBB	93.2	1.6	103.1	2.9
BTBPE	70.9	7.7	59.3	19.3
BDE-28	107.4	7.4	114.7	11.1
BDE-47	100.3	7.8	105.4	11.1
BDE-99	109.2	14.9	107.4	11.5
BDE-100	96.0	6.2	104.5	10.0
BDE-153	90.9	7.4	100.1	11.8
BDE-154	90.3	5.8	99.4	11.3
BDE-183	97.3	9.8	105.8	1.65
		1 ng/mL	10 ng/mL	
DPDPE	80.1	13.7	82.5	11.7
BDE-209	83.6	10.3	85.7	9.9
TBBPA	92.4	6.6	96.1	7.6
α -HBCD	103.5	5.3	93.8	2.2
β -HBCD	103.8	7.5	96.7	4.7
γ -HBCD	93.5	9.4	94.6	2.6

- 4 Liu K, Li J, Yan S, Zhang W, Li Y, Han D. *Chemosphere*, **2016**, 148: 8–20
- 5 ZHANG Sheng, GU Xiao-Yu. *Plastics Additives*, **2013**, 6: 12–15
张 胜, 谷晓昱. 塑料助剂, **2013**, 6: 12–15
- 6 HE Song-Jie, LI Ming-Yuan, JIN Jun, WANG Ying, HE Chang, BU Yun-Jie, TIAN Yang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2012**, 40(10): 1519–1523
何松洁, 李明圆, 金 军, 王 英, 何 畅, 卜云洁, 田 旸. 分析化学, **2012**, 40(10): 1519–1523
- 7 Xiao H, Shen L, Su Y, Barresi E, Dejong M, Hung H, Lei Y D, Wania F, Reiner E J, Sverko E, Kang S C. *Environ. Pollut.*, **2012**, 161: 154–161
- 8 Fromme H, Becher G, Hilger B, Völkel W. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **2016**, 219: 1–23
- 9 Papachlimitzou A, Barber J L, Losada S, Bersuder P, Law R. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1219: 15–28
- 10 Montie E W, Letcher R J, Reddy C M, Moore M J, Rubinstein B, Hahn M E. *Mar. Pollut. Bull.*, **2010**, 60(8): 1160–1169
- 11 Stapleton H M, Allen J G, Kelly S M, Konstantinov A, Klosterhaus S, Watkins D, McClean M D, Webster T F. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42(18): 6910–6916
- 12 LI Min-Jie, JIN Fen, YANG Li-Li, WU Ri-Na, SHAO Hua, JIN Mao-Jun, WANG Jing. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2014**, 42(9): 1288–1294
李敏洁, 金 芬, 杨莉莉, 乌日娜, 邵 华, 金茂俊, 王 静. 分析化学, **2014**, 42(9): 1288–1294
- 13 Barghi M, Shin E S, Son M H, Choi S D, Pyo H, Chang Y S. *Environ. Pollut.*, **2016**, 213: 268–277

Determination of 18 Brominated Flame Retardants in Dairy Product by Gel Permeation Chromatography-Solid Phase Extraction Coupled to Gas Chromatography-Mass Spectrometry and High Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

LI Jian^{1,2}, WANG Yi-Fei^{*1,2}, ZHOU Xian-Qing^{1,2}, SHI Zhi-Xiong^{*1,2}

¹(School of Public Health, Capital Medical University, Beijing 100069, China)

²(Beijing Key Laboratory of Environmental Toxicology, Capital Medical University, Beijing 100069, China)

Abstract A novel method was developed for the simultaneous determination of 6 novel brominated flame retardants (NBFRs), 8 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), tetrabromobisphenol A (TBBPA) and α , β , γ -hexabromocyclododecane (α , β , γ -HBCD) in dairy product. Dairy product samples were extracted using soxhlet extraction with acetone/hexane (1:1, V/V). The removal of co-extracted materials was achieved by gel permeation chromatography followed by acidified silica treatment. The fractionation of the PBDEs/NBFRs and HBCD/TBBPA was performed using a Supelco LC-Si SPE cartridge. The detection of the PBDEs and NBFRs was then performed by GC-NCI/MS, and that of the HBCDs and the TBBPA was performed using HPLC-MS/MS. A recovery test was performed using a matrix spiking test and for most of the analytes the recoveries ranged from 80.1% to 114.7% with RSDs equal to or lower than 14.9%. The LODs were 0.2–119.2 pg/g. This methodology was validated to be accurate and sensitive for the simultaneous pretreatment and analysis of brominated flame retardants in dairy product.

Keywords Brominated flame retardants; Gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry; High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry; Dairy product; Solid phase extraction

(Received 30 March 2016; accepted 23 June 2016)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21477083)