

佟玲, 田芹, 杨志鹏, 等. 沉积物中 14 种典型人工合成麝香加速溶剂萃取 - 气相色谱 - 串联质谱快速分析方法研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(4): 587 - 596.

TONG Ling, TIAN Qin, YANG Zhi - peng, et al. Research on the Determination of 14 Synthetic Musks in Sediment Samples by Gas Chromatography - Tandem Mass Spectrometry with Accelerated Solvent Extraction [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(4): 587 - 596.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201906240089】

沉积物中 14 种典型人工合成麝香加速溶剂萃取 - 气相色谱 - 串联质谱快速分析方法研究

佟玲, 田芹, 杨志鹏, 潘萌

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 近年人工合成麝香在环境中污染状况加剧, 该类化合物具有潜在致癌和环境激素作用, 对人类健康构成了威胁, 因此越来越受到科学工作者的重视。水和土壤等环境样品中的人工合成麝香检测技术发展迅速, 并朝着快速绿色的方向发展。人工合成麝香在沉积物中的浓度达到了几个到几千个 ng/g 的水平, 但对于沉积物复杂基质中的多种人工合成麝香, 采取同步提取与净化, 并快速分析的方法还有待研究。本文建立了沉积物样品中硝基麝香、多环麝香和大环麝香共三类、14 种典型人工合成麝香的快速分析方法。通过实验优化了提取溶剂、提取温度、在线净化吸附剂等条件, 大大降低了样品的前处理成本。最终确定样品采用加速溶剂萃取, 萃取池中依次装入净化吸附剂(0.4g GCB 和 1.0g SAX)及 5.0g 沉积物样品, 在 80℃ 条件下采用提取溶剂正己烷 - 丙酮(4:1, V/V) 循环提取 2 次, 提取液浓缩后采用气相色谱 - 三重四极杆串联质谱(GC-MS/MS) 进行测定。结果表明: 14 种目标化合物的线性范围为 5 ~ 200ng/mL, 平均添加回收率为 70.6% ~ 121.5%, 相对标准偏差(RSD, n=7) 为 0.97% ~ 19.5%。替代物回收率为 72.2% ~ 116.8%, 方法检出限为硝基麝香 0.10 ~ 0.19ng/g, 多环麝香 0.09 ~ 0.14ng/g, 大环麝香 0.11 ~ 1.93ng/g。该方法能够满足复杂基质沉积物样品的分析要求。

关键词: 人工合成麝香; 沉积物; 气相色谱 - 三重四极杆串联质谱法; 加速溶剂萃取; 复杂基质样品

- 要点:**
- (1) 沉积物中 14 种典型人工合成麝香的快速同时分析。
 - (2) 采用 ASE 提取在线净化的前处理过程更绿色快捷。
 - (3) 应用 GC-MS/MS 检测方法分析复杂基质沉积物样品更灵敏可靠。

中图分类号: O657.63; **文献标识码:** A

生态环境的可持续发展与人类的生存息息相关, 有机污染物的生产、使用及排放已对生态环境产生了较大的影响。近年人工合成麝香广泛用于日化化工产品中, 由于逐渐在环境样品中检出, 也被归为个人护理品类(PCPs) 的新兴有机污染物。该类物质在环境中具有较高的生物累积性, 具有致癌性, 能够

抑制生物生长发育^[1], 同时具有环境激素效应^[2]、遗传毒性效应, 能够激活或抑制酶的活性^[3], 长期使用会导致肝肾损坏并诱发癌症^[4], 对人体健康具有一定威胁。环境中人工麝香类物质的主要来源有: 生活污水的直接排放、污水处理厂的二次排放、垃圾渗滤液以及工厂生产过程等, 最终会随着污水的排放污染地表水, 进而对整个流域以及周边生活

收稿日期: 2019-06-24; 修回日期: 2019-11-22; 接受日期: 2020-05-31

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190475, DD20190323); 中国地质科学院国家地质实验测试中心基本科研业务费项目(CSJ201601)

作者简介: 佟玲, 硕士, 副研究员, 主要从事环境中有机污染物分析与研究。E-mail: winter_tl@sina.com。

的人类产生影响。且该类物质用量大,持续不断,因此也被称为“伪持续性”化合物^[5]。人工合成麝香类化合物主要分为4大类:硝基麝香、多环麝香、大环麝香和近年开发的脂环麝香^[6]。硝基麝香由于具有生物蓄积作用和潜在致癌性,欧盟一些国家已对其中一些产品作出了禁止和限制使用的规定^[1],我国2007年修订的《化妆品卫生规范》中也明确将硝基麝香列入禁限用物质表中^[7]。多环麝香中的佳乐麝香(HHCB)和吐纳麝香(AHTN)使用量占所有多环麝香里的95%^[5]。由于合成麝香的固水分配系数(K_d)高达4900~5300L/kg^[8],因此在沉积物中有着较高的浓度。同时沉积物又可成为二次释放源,污染水体中的生物,并通过食物链的传递最终威胁人类健康。意大利^[9]、德国^[10]、美国^[11]、中国^[12]等多个国家针对水体中HHCB和AHTN的研究报道,沉积物中的浓度均高于地表水的浓度。动物组织中HHCB和AHTN的浓度,在我国海河的鱼肉组织脂肪中分别为107.9~823.3 ng/g、107.1~771.7 ng/g^[12],在香港沿海地区贻贝脂肪中其平均浓度分别为1.15ng/g、0.19ng/g^[13]。我国长三角洲、上海、四川等地区母乳脂肪中HHCB和AHTN的浓度范围为1.1~782ng/g和0.6~794.7ng/g^[14-16]。

尽管已有研究发现沉积物中人工合成麝香浓度较高,但目前国内外有关合成麝香的分析方法,以水样和土壤分析技术较多,而针对沉积物、污泥等复杂基质中的合成麝香分析方法的报道比较少^[5]。本项目组前期对地表水样品分析研究表明,佳乐麝香的浓度范围在0.003~0.337 μ g/L,浓度处于较低水平,因此进一步研究沉积物的污染状况更有意义^[17]。喻月等^[18]采用索氏提取法(SE)结合硅胶/氧化铝复合层析柱净化对长江三角洲农田土壤中7种合成麝香进行了分析,定量限为0.10~1.10 ng/g,该方法提取效率高,但是存在溶剂用量大等缺点。罗庆等^[19]采用微波萃取技术(MAE)分析了土壤、底泥中的佳乐麝香和吐纳麝香,净化方式同样是复合层析柱,而且分析的化合物种类有限。胡正君等^[20]、Wang等^[21]采用加速溶剂萃取(ASE)技术分析了土壤、底泥样品中的合成麝香,并采用硅胶-氧化铝层析柱进行净化。固体样品基体复杂,有效的净化步骤必不可少,但繁琐的净化步骤会大大加大分析成本。目前针对生物组织开发了QuEChERS、分散固相萃取^[22-24]等一些快速的前处理方法,能够同时完成提取和净化,分散剂多为:中性氧化铝、石墨化炭黑、C18、乙二胺-N-丙基硅烷(PSA)等。

固相微萃取^[25-27](SPME)和搅拌棒萃取结合热解析进样^[28-29](SBSE-TD)等技术在土壤、污泥等固体样品中近年也有应用,但是限于仪器等因素会存在重复性差、难以自动化进样等不足。目前大环麝香用量少,其相关分析方法也比较有限,Vallecillos等^[25]开发了顶空-固相微萃取技术(HS-SPME)分析污泥样品中的8种大环麝香,其检出限在 $10 \times 10^{-3} \sim 25 \times 10^{-3}$ ng/g之间。可见,针对土壤、沉积物等环境样品中合成麝香分析的绿色、批量、快速的前处理方法还有待进一步开发。

合成麝香作为半挥发的有机污染物,检测技术多采用气相色谱-质谱分析方法^[30],主要包括离子阱串联质谱^[31]和三重四极杆串联质谱^[32],而串联质谱分析技术定性更为准确。针对沉积物类样品,目前由于用量小及研究起步较晚,我国缺少包括大环麝香在内的多种合成麝香同时测定的绿色、快速分析方法。本文选取了硝基麝香、多环麝香和大环麝香3类化合物共14种化合物作为目标分析物,重点研究了沉积物样品的快速净化技术,样品采用ASE进行提取同时完成在线净化,并结合气相色谱-三重四极串联质谱(GC-MS/MS)检测,建立了沉积物样品中合成麝香的分析方法,该方法能够满足环境调查批量样品的分析,为人工合成麝香的进一步研究提供了技术支撑。

1 实验部分

1.1 仪器和设备

GCMS-TQ8040(日本Shimadzu公司);加速溶剂萃取仪Dionex ASE 200型(美国Dionex公司);KL512/509J型12位恒温水浴氮吹仪(北京康林科技股份有限公司);旋转蒸发器(Rotavapor R-210,瑞士Buchi公司)。

1.2 标准和主要试剂

硝基麝香包括:二甲苯麝香、麝香酮、伞花麝香、西藏麝香、葵子麝香(10ng/mL,环己烷);多环麝香包括:佳乐麝香、吐纳麝香、开司米酮、萨利麝香、粉檀麝香、特拉斯麝香(10ng/mL,环己烷);大环麝香包括:麝香T(10ng/mL,环己烷),黄葵内酯和3-甲基环十五烷酮(100ng/mL,环己烷)。替代物:吐纳麝香-d₃(100ng/mL,异辛烷)、二甲苯麝香-d₁₅(100ng/mL,丙酮)。以上标准物质均购自安谱(德国Dr. Ehrenstorfer公司)。

内标物:菲-d₁₀(4000ng/mL,二氯甲烷),购自百灵威AccuStandard公司。

丙酮、二氯甲烷、正己烷(色谱纯,百灵威);无水硫酸钠、铜粉(国药集团化学试剂有限公司);硅胶、石墨化炭黑(GCB)、中性氧化铝(N-Al₂O₃)、活性炭、阴离子交换吸附剂(SAX)、强阳离子交换吸附剂(SCX),均购自上海安谱公司。

空白样品:采集无污染区域的土壤样品,研磨过筛并用溶剂提取后备用,并进行分析保证目标物检出浓度低于检出限。

1.3 实验方法

1.3.1 标准溶液配制

将5种硝基麝香配制成浓度为2.0μg/mL的混合标准储备液;6种多环麝香配制成浓度为1.6μg/mL的混合标准储备液;3种大环麝香配制成浓度为5.0μg/mL的混合标准储备液,置于4℃的冰箱中保存。使用时,用正己烷稀释配制成500ng/mL的混合标准工作溶液。2种替代物和内标物用正己烷稀释分别配制成1.0μg/mL标准工作溶液。

1.3.2 样品前处理

样品制备:沉积物样品,阴干后进行研磨,过40目筛后采用棕色玻璃瓶在4℃条件下保存,待分析。

ASE萃取池中依次加入净化吸附剂(0.4g GCB和1.0g SAX)、1.0g无水硫酸钠、5.0g待测样品(加入约1g铜粉与样品混匀用于除硫),加入25μL 1μg/mL的标准替代物,正己烷-丙酮(4:1, V/V)提取。系统压力为1500psi,温度80℃,加热时间5min,静态时间5min,冲洗体积60%,循环2次。提取液旋转蒸发至4mL左右,转移至带刻度的离心管进一步氮吹浓缩,正己烷定容至0.5mL,待进行GC-MS/MS分析。

1.3.3 气相色谱-质谱分析条件

毛细管色谱柱:DM-5MS,30m×0.25mm×0.25μm。气相色谱条件:进样口温度250℃;氦气为载气,流速为1.2mL/min;不分流进样,进样量为1.0μL。升温程序:初始温度70℃,保持1min,以40℃/min升温至150℃,保持3min,再以5℃/min升温至200℃,最后以20℃/min升温至300℃并保持5min。

质谱条件:接口温度280℃;离子源温度240℃;四极杆温度150℃;电离方式为电子轰击电离;电离能量70eV;溶剂延迟5min;多反应监测(MRM)模式。

2 结果与讨论

2.1 质谱条件的优化

配制浓度为0.5μg/mL的混合标准溶液,在m/z 50~500范围内进行全扫描,根据谱图确定各目标

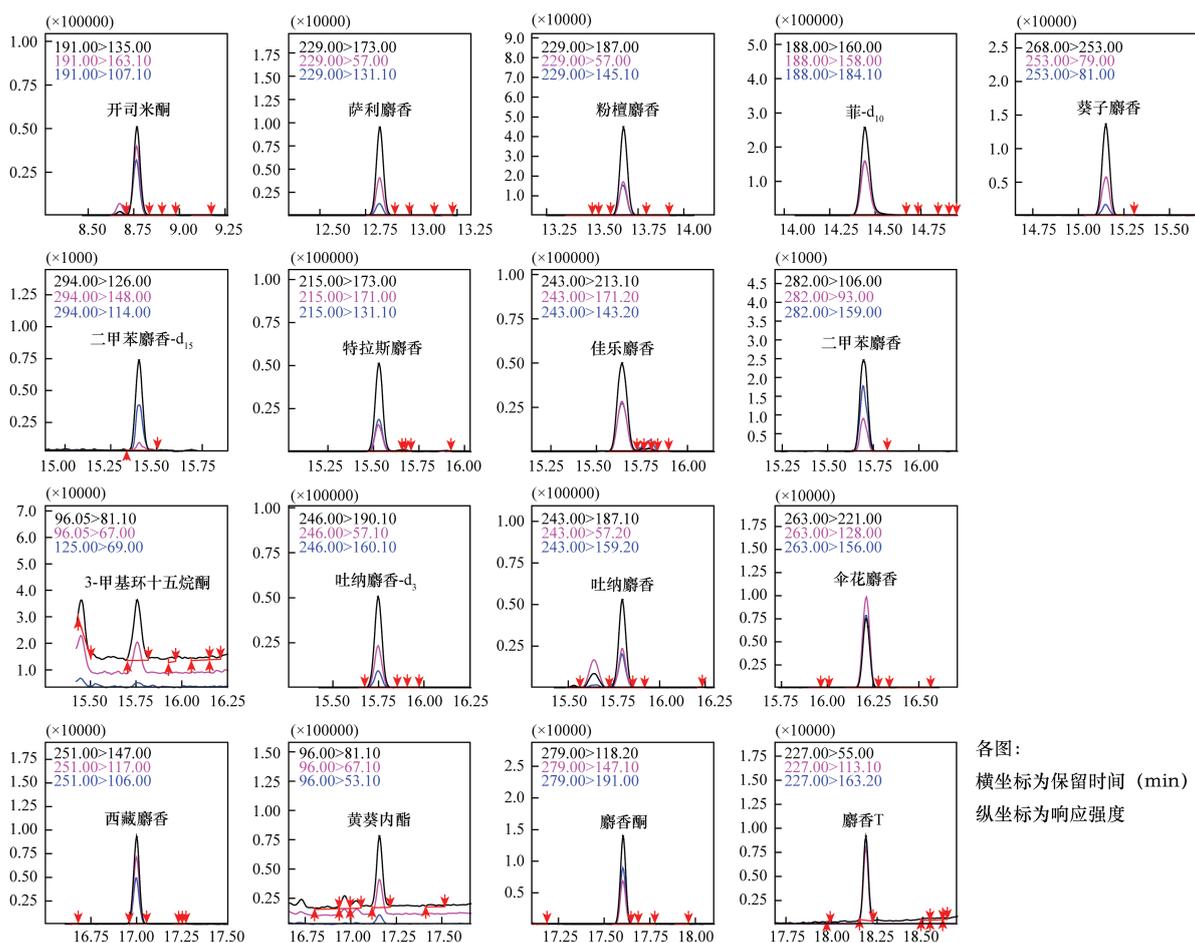
化合物的保留时间,以丰度较高且质量数较大的特征离子作为目标离子,采用软件自动方式优化MRM方法,使碰撞电压在3~45eV之间,间隔3eV。优化选出2个特征产物离子作为子离子用于定性定量分析,这种串联质谱的分析模式相比选择离子(SIM)定性更为准确,能降低假阳性的检出率。各目标化合物的具体参数见表1,GC-MS/MS色谱图见图1。

表1 目标化合物的保留时间、监测离子对和碰撞能量

Table 1 Retention times, monitoring ion pairs and collision energies of target compounds

化合物	保留时间 (min)	离子对 (m/z)	碰撞能量 (eV)
开司米酮	8.767	191 > 135 [▲]	12
		191 > 163	6
萨利麝香	12.830	229 > 173 [▲]	9
		229 > 57	18
粉檀麝香	13.670	229 > 187 [▲]	6
		229 > 57	15
菲-d ₁₀	14.450	188 > 160 [▲]	21
		188 > 158	30
葵子麝香	15.155	268 > 253 [▲]	9
		253 > 79	27
二甲苯麝香-d ₁₅	15.394	294 > 126 [▲]	6
		294 > 114	33
特拉斯麝香	15.535	215 > 173 [▲]	9
		215 > 171	6
佳乐麝香	15.646	243 > 213 [▲]	15
		243 > 171	18
二甲苯麝香	15.711	282 > 106 [▲]	21
		282 > 159	9
3-甲基环十五烷酮	15.755	96 > 81 [▲]	9
		96 > 67	12
吐纳麝香-d ₃	15.757	246 > 190 [▲]	9
		246 > 57	21
吐纳麝香	15.801	243 > 187 [▲]	6
		243 > 57	21
伞花麝香	16.215	263 > 221 [▲]	6
		263 > 128	30
西藏麝香	17.001	251 > 147 [▲]	9
		251 > 117	27
黄葵内酯	17.159	96 > 81 [▲]	6
		96 > 67	12
麝香酮	17.604	279 > 118 [▲]	24
		279 > 191	9
麝香T	18.190	227 > 55 [▲]	24
		227 > 163	6

注:“▲”表示定量离子对。



各图：
横坐标为保留时间 (min)
纵坐标为响应强度

图1 目标化合物 GC-MS/MS 色谱图

Fig.1 Chromatograms of target compounds by GC-MS/MS

2.2 ASE 提取溶剂

沉积物样品的基质复杂,选择合适的提取溶剂有助于提高提取效率,同时能够有效减少共提杂质的提取。本文实验比较了二氯甲烷、二氯甲烷-正己烷(1:1, V/V)、乙腈、正己烷-丙酮(1:1, 2:1, 4:1, V/V)等溶剂体系对目标化合物的提取效率。在 5.0g 空白土壤中加入 100 μ L 500ng/mL 的待测物,采用 ASE 在同一条件下进行提取,考察不同溶剂的萃取效率,每个条件下的样品重复实验 2 次取平均值计算回收率,结果见图 2。乙腈条件下,3-甲基环十五烷酮有较为严重的干扰导致回收率达到了 213%。采用二氯甲烷-正己烷(1:1, V/V)提取时对麝香 T 的提取效率不高,回收率仅为 25%。采用纯二氯甲烷提取时回收率也只提高到了 68%。采用丙酮-正己烷的溶剂体系进行提取时,各化合物的回收率均大于 76.8%。实验进一步优化比较了不同丙酮的含量,减少丙酮的用量以便减少对样品中极性杂质、色素等的共提取。因此最终

选用正己烷-丙酮体系(4:1, V/V)作为提取溶剂。

2.3 ASE 提取温度

ASE 提取过程中温度的升高有利于减少基体效应,降低溶剂黏度,加速溶剂分子向基体中的扩散,提高提取效率及速度^[33]。本研究在固定其他提取条件不变的情况下,比较了 3 种不同提取温度(80 $^{\circ}$ C、100 $^{\circ}$ C 和 120 $^{\circ}$ C)对提取效果的影响,每个条件重复分析 2 次,回收率平均值结果见图 3。从结果可以看出,在 3 个温度下目标物回收率均能达到 80.5%。为了减少其他杂质的共提取,选择温度较低的 80 $^{\circ}$ C 进行提取。

2.4 净化吸附剂

在 ASE 萃取池中依次加入净化吸附剂及样品能够一步完成提取及净化过程,大大缩短了分析流程。沉积物基质复杂,色素及小分子杂质含量较高,有效净化步骤非常关键。常用的吸附剂硅胶、N-Al₂O₃ 能够去除样品中的少量色素及脂肪酸等小分子杂质;GCB、炭黑能够去除样品中的大分子

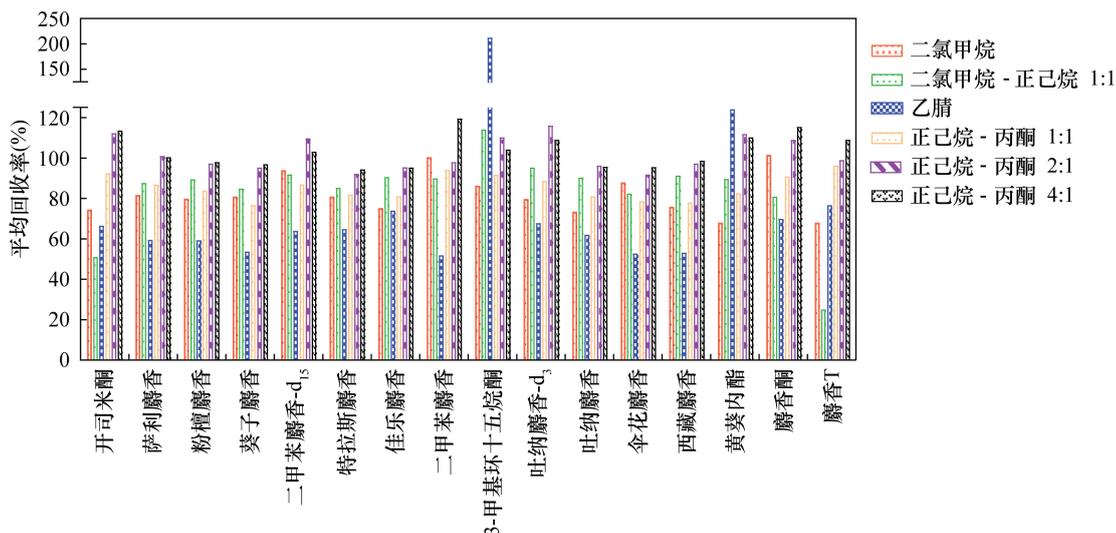


图 2 提取溶剂对目标物提取回收率平均值比较

Fig. 2 Comparison of average extraction recovery for target compounds by different solvent

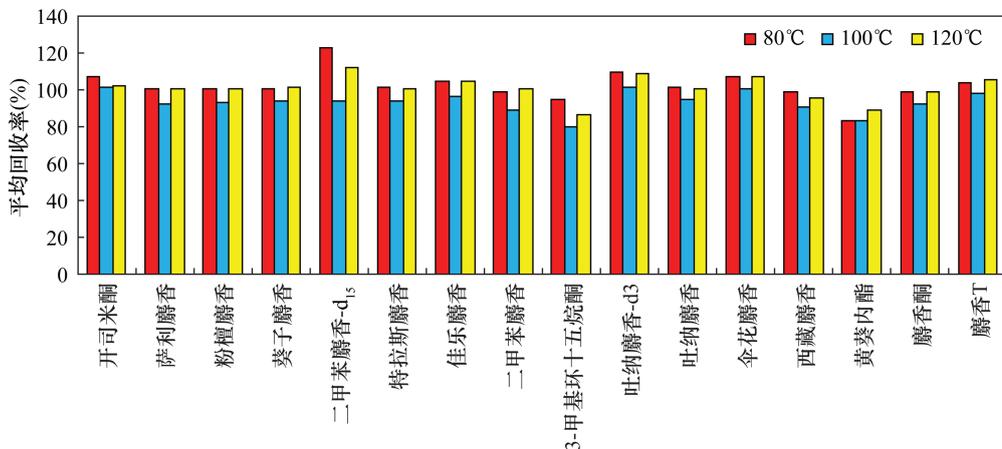


图 3 不同提取温度下目标物提取平均回收率

Fig. 3 Average extraction recovery of target compounds at different temperature

色素,但对于环状结构的化合物会有较强吸附;SCX、SAX 作为离子交换型吸附剂多用于极性化合物的分析。本文比较了不同吸附剂的净化效果,针对沉积物色素及大分子脂肪含量多的特点,选取硅胶、N-Al₂O₃、SCX、SAX、GCB、炭黑,其用量参考商品 SPE 小柱填料的规格,除 GCB 和炭黑为 0.5g 外,其余均为 1.0g。称取相同质量的沉积物样品按照上述条件进行 ASE 提取,比较浓缩提取液的颜色。结果表明对于色素等干扰物的去除能力为:GCB > 炭黑 > SCX > SAX,其余吸附剂对色素的净化效果不明显。

进而比较了不同吸附剂对目标化合物提取回收率的情况。空白土壤中加入不同净化吸附剂后添加一定浓度水平的待测物,按上述条件进行提取,回收率见表 2。从结果中可以看出,SCX 对吐纳麝香会

产生严重干扰导致回收率很高,而对于佳乐麝香、3-甲基环十五烷酮、黄葵内酯和麝香 T 由于质谱基线升高无法积分定量,分析原因可能是提取过程的加热导致了 SCX 的结构变化影响了目标物的分析,因此不适用于在线净化;活性炭对于黄葵内酯有严重干扰。实验表明,SAX 和 GCB 的混合吸附剂对样品的净化效果更好,其中 GCB 能够去除样品中的大分子色素,SAX 是硅胶基质键合季铵基团型吸附剂,具有很强的阴离子交换能力,能够去除样品中的有机酸、磺酸根、无机阴离子等,同时 GCB 和 SAX 对目标物没有吸附作用,提取回收率为 81.9% ~ 131.4%。以减少提取液中分子色素为目标,尽量降低分析成本,优化了 GCB 用量,最终选择 0.4g GCB + 1.0g SAX 作为净化吸附剂的配比。

2.5 方法线性范围、检出限及回收率

将混合标准工作液用正己烷稀释成 5 ~ 200 ng/mL 不同浓度的溶液,考察方法的线性范围及相关系数。精密度实验中,在 5.0g 空白土壤中分别添加浓度为 0.5、5.0、10.0ng/g 混合标准溶液,按照优化后的方法进行前处理,每个浓度水平的样品进行 7 次重复实验,采用内标标准曲线法对目标化合物进行定量分析,计算回收率和相对标准偏差(RSD),

具体见表 3。可以看出各目标化合物的平均回收率范围为 70.6% ~ 121.5%,回收率的 RSD 范围为 0.97% ~ 14.6%;各添加水平替代物的平均回收率范围为 81.5% ~ 106.1%。根据最低添加水平的测定数据,按照 EPA 推荐方法计算得出方法检出限 $MDL = s \times t(n-1, 1-a=0.99)$, s 为 n 次加标测定浓度的标准偏差, t 为自由度为 $n-1$ 时的 Student's t 值, $1-a$ 为置信水平, n 为重复测定的加标样品数

表 2 净化吸附剂对目标物提取回收率的影响

Table 2 Effect of different purification adsorbents on extraction recovery of target compounds

化合物	目标物回收率 (%)						
	1.0g SCX	1.0g SAX	0.5g GCB	0.5g 炭黑	0.2g GCB +1.0g SAX	0.4g GCB +1.0g SAX	0.5g GCB +1.0g SAX
开司米酮	120.3	86.3	85.6	87.5	83.7	103.5	101.9
萨利麝香	128.1	93.5	91.9	106.8	104.4	95.6	96.6
粉檀麝香	126.9	94.9	92.9	114.8	104.9	96.2	97.4
葵子麝香	97.6	99.1	96.4	129.5	112.3	97.5	97.8
二甲苯麝香-d ₁₅	106.3	81.7	81.9	84.1	98.1	104.6	103.2
特拉斯麝香	171.0	97.6	99.1	107.0	112.7	96.8	97.2
佳乐麝香	-	98.2	100.3	106.6	114.9	99.7	100.6
二甲苯麝香	120.7	96.4	89.2	63.3	99.8	93.1	94.8
3-甲基环十五烷酮	-	111.3	131.4	93.7	126.8	86.6	83.7
吐纳麝香-d ₃	203.8	88.1	92.5	138.1	102.1	104.3	105.5
吐纳麝香	3168.1	88.8	92.4	100.3	97.4	97.3	98.1
伞花麝香	109.9	103.4	104.0	67.5	94.6	103.7	103.9
西藏麝香	127.8	101.5	110.9	91.9	103.8	94.1	93.5
黄葵内酯	-	127.9	123.8	1000.2	113.9	81.4	86.2
麝香酮	224.4	116.6	108.6	82.4	125.3	95.8	95.9
麝香 T	-	109.1	107.8	115.9	123.0	99.4	101.7

注:“-”表示未检出,下表同。

表 3 目标物测定线性范围、相关系数、相对标准偏差、平均回收率及方法检出限

Table 3 Linear range, correlation coefficients, relative standard deviation (RSD), average recovery and detection limit of the method for target compounds

化合物	线性范围 (ng/mL)	相关系数 (R ²)	平均回收率 (%) 及相对标准偏差 (% , n=7)						方法检出限 (ng/g)
			0.5ng/g		5.0ng/g		10.0ng/g		
开司米酮	2~200	0.9977	121.5	4.80	101.1	2.94	70.6	2.34	0.09
萨利麝香	2~200	0.9980	98.5	8.56	92.7	2.16	85.3	0.97	0.13
粉檀麝香	2~200	0.9980	97.1	8.89	93.6	1.81	84.7	1.31	0.14
葵子麝香	2~200	0.9960	86.2	11.8	95.6	5.08	85.7	4.50	0.16
特拉斯麝香	2~200	0.9981	97.8	8.20	93.9	1.78	90.7	3.29	0.13
佳乐麝香	2~200	0.9981	118.3	5.00	97.2	2.86	84.8	2.36	0.09
二甲苯麝香	2~200	0.9983	94.4	12.6	88.9	6.92	84.0	3.02	0.19
3-甲基环十五烷酮▲	10~200	0.9978	84.4	14.6	109.6	8.55	88.2	10.9	1.93
吐纳麝香	2~200	0.9982	97.9	6.43	94.8	1.43	80.8	3.64	0.10
伞花麝香	2~200	0.9959	101.2	8.01	101.2	5.00	90.0	5.03	0.13
西藏麝香	2~200	0.9975	91.4	9.00	91.0	3.10	87.8	3.29	0.13
黄葵内酯	2~200	0.9986	95.8	11.8	80.3	5.52	109.4	6.33	0.18
麝香酮	2~200	0.9974	84.8	7.23	94.3	3.18	116.5	5.09	0.10
麝香 T	2~200	0.9984	94.0	7.50	97.2	1.98	96.1	4.97	0.11
二甲苯麝香-d ₁₅	-	-	92.9	9.47	94.6	6.05	81.5	19.5	-
吐纳麝香-d ₃	-	-	106.1	2.62	100.9	1.40	82.7	9.65	-

注:“▲”表示添加水平为 5.0、10.0、20.0ng/g。

($n=7$ 时查表 $t=3.143$)。方法检出限按照类别分别为:硝基麝香 $0.10 \sim 0.19\text{ng/g}$,多环麝香 $0.09 \sim 0.14\text{ng/g}$,大环麝香 $0.11 \sim 1.93\text{ng/g}$ 。本文建立的沉积物中人工合成麝香的分析方法与已发表文献中方法比较结果见表 4。可以看出文献中,除了 TD 及 SPME 进样模式下方法灵敏度较高,其余常规方法的检出限在 $0.03 \sim 0.72\text{ng/g}$ 之间。而本方法的方法检出限除了 3-甲基环十五烷酮为 1.93ng/g 外,其余化合物均在 $0.09 \sim 0.19\text{ng/g}$ 之间,因此本方法在待测物涵盖数量及检出限方面具有一定优势,且方法简便、可靠。

表 4 各类样品目标物分析方法检出限的比较

Table 4 Comparison of detection limit of the method for target compounds in different samples

样品类型	待测物数量(个)			分析方法	方法检出限 (ng/g)	参考文献
	多环麝香	硝基麝香	大环麝香			
土壤	5	2	-	SE-GC-MS	0.03~0.33	[18]
土壤、底泥	2	-	-	MAE-GC-MS	0.66~0.72	[19]
污泥、底泥、土壤	5	2	-	ASE-GC-MS	0.25~0.33	[20]
土壤	2	-	-	ASE-GC-MS	0.19 和 0.295	[21]
污泥	-	-	8	SPME-GC-MS	0.010~0.025	[25]
污泥、沉积物	6	-	-	SPME-GC-MS	0.04~0.1	[26]
污泥	5	4	-	SPME-GC-MS	0.049~0.611	[27]
土壤	6	2	-	SBSE-TD-GC-MS	0.01~1.1	[28]
污泥	6	3	4	SBSE-TD-GC-MS	5~30	[29]
沉积物	6	5	3	ASE-GC-MS/MS	0.09~0.19 和 1.93	本方法

2.6 实际样品分析

为了考察本方法的适用性,采用本方法对 20 个采自上海崇明岛河口沉积物样品进行测定。质控过程:空白样品(1.2 节)按照上述流程分析其结果应小于检出限,空白加标样品回收率浓度范围为 $62.8\% \sim 119.1\%$,替代物回收率范围为 $68.2\% \sim 83.0\%$ 。实际样品检测结果见表 5,根据统计佳乐麝香的检出率最高达到 75% ,在沉积物中含量范围为 $0.09 \sim 0.40\text{ng/g}$ 。其次是吐纳麝香的检出率为 15% ,检出浓度为 $0.11 \sim 0.20\text{ng/g}$ 。佳乐麝香和吐纳麝香的检出浓度相比我国其他地区,如海河 ($1.5 \sim 32.3\text{ng/g}$ 、 $2.0 \sim 21.9\text{ng/g}$)^[12],苏州河 ($3 \sim 78\text{ng/g}$ 、 $2 \sim 31\text{ng/g}$)^[34] 沉积物样品的浓度较低,与太湖流域沉积物样品中的浓度 (0.812ng/g 、 0.476ng/g)^[35] 相近。尽管该类物质在环境中的检出浓度较低,但由于该类物质具有生物累积性,也应该引起人们的重视。

表 5 实际沉积物样品中人工合成麝香检测结果

Table 5 Analytical results of synthetic musks in real sediment samples

样品序号	含量(ng/g)		样品序号	含量(ng/g)	
	佳乐麝香 (HHCB)	吐纳麝香 (AHTN)		佳乐麝香 (HHCB)	吐纳麝香 (AHTN)
1	0.17	0.11	11	-	-
2	0.17	-	12	0.18	-
3	0.09	-	13	0.12	-
4	0.40	0.20	14	-	-
5	-	-	15	-	-
6	0.36	0.16	16	0.10	-
7	0.21	-	17	0.09	-
8	0.09	-	18	0.19	-
9	0.09	-	19	-	-
10	0.21	-	20	0.12	-

3 结论

本文建立了沉积物样品中加速溶剂萃取 - 在线净化并结合 GC-MS/MS 快速检测 14 种人工合成麝香的分析方法,目标化合物种类涵盖了 6 个多环麝香、5 个硝基麝香和 3 个大环麝香,平均添加回收率为 $70.6\% \sim 121.5\%$,14 种化合物的方法检出限除了 3-甲基环十五烷酮为 1.93ng/g 外,其余均在 $0.09 \sim 0.19\text{ng/g}$ 之间。

该方法采用 ASE 提取,在样品提取的同时用吸附剂进行在线净化,前处理过程简单,自动化程度高,每个样品仅用约 20mL 的有机溶剂就能完成测试,减少了有机溶剂的用量,降低了人工分析成本。采用串联质谱法进行定性、定量测定,方法更加灵敏、准确可靠。经过实际应用验证,表明该方法能够满足土壤、沉积物大量样品的检测需求,并为今后人工合成麝香环境调查工作以及健康地质相关研究工作的开展提供了有力的技术支撑。

4 参考文献

[1] 曾祥英,陈多宏,桂红艳,等. 环境中合成麝香污染物的研究进展[J]. 环境监测管理与技术,2006,18(3): 7-10.
Zeng X Y, Chen D H, Gui H Y, et al. Advance in study on synthetic musk in environment [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2006, 18(3): 7-10.

[2] Taylor K M, Weisskopf M, Shine J. Human exposure to nitro musks and the evaluation of their potential toxicity: An overview [J]. Environmental Health: A Global Access Science, 2014, 13: 14.

[3] 周启星,王美娥,范飞,等. 人工合成麝香的环境污染、

- 生态行为与毒理效应研究进展[J]. 环境科学学报, 2008, 28(1): 1-11.
- Zhou Q X, Wang M E, Fan F, et al. Research progress in environmental pollution, ecological behavior and toxicological effects of synthetic musks [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2008, 28(1): 1-11.
- [4] 李菊, 谢建军, 黄雪琳, 等. 人造麝香的危害性及其残留检测方法研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(2): 272-276.
- Li J, Xie J J, Huang X L, et al. Recent advances of researches on the harmfulness of artificial musk and methods of determination of its residual amount [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2015, 51(2): 272-276.
- [5] 佟玲, 田芹, 潘萌, 等. 环境中合成麝香类化合物的残留现状及其分析方法研究进展[J]. 生态学杂志, 2017, 36(5): 1426-1435.
- Tong L, Tian Q, Pan M, et al. Recent advances of the research of pollution status and analysis methods for synthetic musks in environment [J]. Chinese Journal of Ecology, 2017, 36(5): 1426-1435.
- [6] Trabalón L, Cano-Sancho G, Pocurull E, et al. Exposure of the population of Catalonia (Spain) to musk fragrances through seafood consumption: Risk assessment [J]. Environmental Research: Part B, 2015, 143: 116-122.
- [7] 王征. 气相色谱-负化学源-三重四极杆质谱法测定化妆品中的硝基麝香类化合物[J]. 色谱, 2012, 30(11): 1178-1182.
- Wang Z. Determination of synthetic nitro-musks in cosmetics by gas chromatography coupled with negative chemical ionization-triple quadrupole mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(11): 1178-1182.
- [8] Ternes T A, Herrmann N, Bonerz M, et al. A rapid method to measure the solid-water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge [J]. Water Research, 2004, 38: 4075-4084.
- [9] Villa S, Assi L, Ippolito A, et al. First evidences of the occurrence of polycyclic synthetic musk fragrances in surface water systems in Italy: Spatial and temporal trends in the Molgora River (Lombardia Region, Northern Italy) [J]. Science of the Total Environment, 2012, 416: 137-141.
- [10] Dsikowitzky L, Schwarzbauer J, Littke R. Distribution of polycyclic musks in water and particulate matter of the Lippe River (Germany) [J]. Organic Geochemistry, 2002, 33: 1747-1758.
- [11] Reiner J L, Kannan K. Polycyclic musks in water, sediment, and fishes from the upper Hudson River, New York, USA [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2011, 214: 335-342.
- [12] Hu Z, Shi Y, Cai Y. Concentrations, distribution, and bioaccumulation of synthetic musks in the Haihe River of China [J]. Chemosphere, 2011, 84: 1630-1635.
- [13] Shek W M, Murphy M B, Lam J C W, et al. Polycyclic musks in green-lipped mussels (*Perna viridis*) from Hong Kong [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 57: 373-380.
- [14] Zhang X, Liang G, Zeng X, et al. Levels of synthetic musk fragrances in human milk from three cities in the Yangtze River Delta in eastern China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23: 983-990.
- [15] Zhang X, Jing Y, Ma L, et al. Occurrence and transport of synthetic musks in paired maternal blood, umbilical cord blood, and breast milk [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2015, 218: 99-106.
- [16] Yin J, Wang H, Zhang J, et al. The occurrence of synthetic musks in human breast milk in Sichuan, China [J]. Chemosphere, 2012, 87: 1018-1023.
- [17] 佟玲, 潘萌, 杨志鹏, 等. 搅拌棒萃取-气相色谱-质谱法分析地表水中合成麝香及紫外线吸收剂[J]. 质谱学报, 2019, 40(3): 233-243.
- Tong L, Pan M, Yang Z P, et al. Determination of synthetic musks and UV filters in surface water by stir bar sorption extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2019, 40(3): 233-243.
- [18] 喻月, 王玲, 赵全升, 等. 气相色谱质谱联用测定长江三角洲农田土壤中的合成麝香[J]. 环境化学, 2015, 34(11): 2046-2052.
- Yu Y, Wang L, Zhao Q S, et al. Determination of synthetic musks in farmland soil from Yangtze River Delta by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(11): 2046-2052.
- [19] 罗庆, 孙丽娜. 微波辅助萃取气相色谱质谱法测定土壤、底泥及植物样品中的多环麝香[J]. 分析试验室, 2011, 30(4): 50-53.
- Luo Q, Sun L N. Determination of polycyclic musks in soil, sediment and plants using microwave-assisted solvent extraction with gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2011, 30(4): 50-53.
- [20] 胡正君, 史亚利, 蔡亚岐. 加速溶剂萃取气相色谱质谱法测定污泥、底泥及土壤样品中的合成麝香[J]. 分析化学, 2010, 38(6): 885-888.
- Hu Z J, Shi Y L, Cai Y Q. Determination of synthetic

- musk fragrances in sewage sludge, sediment and soil using accelerated solvent extraction with gas chromatography - mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010, 38(6): 885 - 888.
- [21] Wang M, Peng C, Chen W, et al. Ecological risks of polycyclic musk in soils irrigated with reclaimed municipal wastewater [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, 97: 242 - 247.
- [22] 丁立平, 郭菁, 陈志涛, 等. 分散固相萃取气相色谱质谱联用法测定水产品中的痕量酮麝香 [J]. *色谱*, 2013, 31(5): 485 - 489.
Ding L P, Guo J, Chen Z T, et al. Determination of musk ketone in aquatic products by gas chromatography - mass spectrometry with dispersive solid phase extraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2013, 31(5): 485 - 489.
- [23] 丁立平, 蔡春平, 林永辉, 等. 多重吸附同步净化气相色谱质谱联用法测定水产品中痕量的二甲苯麝香和酮麝香 [J]. *色谱*, 2014, 32(3): 309 - 313.
Ding L P, Cai C P, Lin Y H, et al. Determination of trace musk xylene and musk ketone in aquatic products by multiple adsorption synchronous purification - gas chromatography - mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(3): 309 - 313.
- [24] Vallecillos L, Pocurull E, Borrull F. Influence of pre-treatment process on matrix effect for the determination of musk fragrances in fish and mussel [J]. *Talanta*, 2015, 134: 690 - 698.
- [25] Vallecillos L, Pocurull E, Borrull F. A simple and automated method to determine macrocyclic musk fragrances in sewage sludge samples by headspace solid - phase microextraction and gas chromatography - mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1314: 38 - 43.
- [26] Wu S F, Ding W H. Fast determination of synthetic polycyclic musks in sewage sludge and sediments by microwave - assisted headspace solid - phase microextraction and gas chromatography - mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217: 2776 - 2781.
- [27] Llompart M, Garcia - Jares C, Salgado C, et al. Determination of musk compounds in sewage treatment plant sludge samples by solid - phase microextraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 999: 185 - 193.
- [28] Aguirre J, Bizkarguenaga E, Iparraguirre A, et al. Development of stir - bar sorptive extraction thermal desorption gas chromatography - mass spectrometry for the analysis of musks in vegetables and amended soils [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 812: 74 - 82.
- [29] Vallecillos L, Pedrouzo M, Pocurull E, et al. Headspace stir bar sorptive extraction followed by thermal desorption and gas chromatography with mass spectrometry to determine musk fragrances in sludge samples without sample pretreatment [J]. *Journal of Separation Science*, 2014, 37: 1322 - 1329.
- [30] 李贵梅, 陈东辉, 黄满红, 等. 固相萃取 - 气质联用测定水环境中痕量多环麝香 [J]. *分析实验室*, 2011, 30(1): 55 - 58.
Li G M, Chen D H, Huang M H, et al. Study on determination of polycyclic musks in water by GC - MS with solid - phase extraction [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2011, 30(1): 55 - 58.
- [31] Vallecillos L, Borrull F, Eva P. Determination of musk fragrances in sewage sludge by pressurized liquid extraction coupled to automated ionic liquid - based headspace single - drop microextraction followed by GC - MS/MS [J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35: 2735 - 2742.
- [32] 吴春英, 白鹭, 陆文龙, 等. 气相色谱串联质谱法同时快速检测环境水样中11种合成麝香 [J]. *分析科学学报*, 2016, 32(2): 188 - 192.
Wu C Y, Bai L, Lu W L, et al. Simultaneous and rapid determination of 11 synthetic musks in environmental water samples using gas chromatography - tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Analytical Science*, 2016, 32(2): 188 - 192.
- [33] 佟玲, 杨佳佳, 阎妮, 等. 加速溶剂提取/GC - MS对动物组织中有有机氯农药和多氯联苯的同时测定 [J]. *岩矿测试*, 2014, 33(2): 262 - 269.
Tong L, Yang J J, Yan N, et al. Simultaneous analysis of organochlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls from animal tissue using gas chromatography mass spectrometry combined with accelerated solvent extraction [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(2): 262 - 269.
- [34] Zhang X, Yao Y, Zeng X, et al. Synthetic musks in the aquatic environment and personal care products in Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2008, 72: 1553 - 1558.
- [35] 车金水, 虞锐鹏, 王利平, 等. 太湖流域人工合成麝香的分布调查研究 [J]. *香料香精化妆品*, 2010(6): 12 - 16.
Che J S, Yu R P, Wang L P, et al. Investigation on content of distribution of the synthetic musks in Taihu Lake [J]. *Flavour Fragrance Cosmetics*, 2010(6): 12 - 16.

Research on the Determination of 14 Synthetic Musks in Sediment Samples by Gas Chromatography – Tandem Mass Spectrometry with Accelerated Solvent Extraction

TONG Ling, TIAN Qin, YANG Zhi-peng, PAN Meng

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) A method for the rapid and simultaneous analysis of 14 typical synthetic musks in sediments was established.
- (2) The pretreatment method of online purification with ASE extraction is more environmentally friendly and faster than existing methods.
- (3) The GC – MS/MS technique applied for analysis of sediments with complex matrices more sensitive and reliable than existing methods.

ABSTRACT

BACKGROUND: In recent years, the pollution of synthetic musk in the environment has increased. This kind of material has potential carcinogenic and environmental hormone effects and poses a threat to human health. Therefore, it has attracted increasing attention from scientists. The analytical technology of synthetic musk in environmental samples such as water and soil has developed rapidly. The concentration of synthetic musk in sediments has reached several thousand ng/g, but the methods for the simultaneous extraction and purification and rapid analysis of various types of synthetic musk in complex matrices of sediments are yet to be studied.

OBJECTIVES: To establish a rapid method for the analysis of 14 typical synthetic musks in sediment samples by accelerated solvent extraction (ASE) combined with gas chromatography – triple quadrupole tandem mass spectrometry (GC – MS/MS).

METHODS: Accelerated solvent extraction was used for sample preparation. The ASE cell was filled up with sorbent (0.4g GCB combined with 1.0g SAX) and 5.0g sediment samples. The sample was extracted in two cycles with mixed solvents hexane – acetone ($V/V, 4:1$) at 80°C. After preconcentration, the extracted solution was determined by GC – MS/MS.

RESULTS: The linear range of this method for fourteen target compounds ranged from 5ng/mL to 200ng/mL. The average spike – added recoveries ranged from 70.6% to 121.5%, the relative standard deviations (RSD, $n=7$) were 0.97% – 19.5%. The recoveries of surrogates were 72.2% – 116.8%. The detection limits of the method were 0.10 – 0.19ng/g for nitro musk, 0.09 – 0.14ng/g for polycyclic musk, and 0.11 – 1.93ng/g for macrocyclic musk.

CONCLUSIONS: This method can satisfy the analysis of musk in sediments with complex matrices.

KEY WORDS: synthetic musks; sediment; gas chromatography – triple quadrupole tandem mass spectrometry; accelerated solvent extraction; complex matrices

