

## 改进的 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法 快速测定地表水中双酚类物质

谭学蓉<sup>1\*</sup>, 赵斌<sup>1</sup>, 陆建伟<sup>1</sup>, 刘少颖<sup>2</sup>, 苟薇妮<sup>1</sup>, 杨容<sup>1</sup>, 佐鹏<sup>1</sup>

(1. 广元市疾病预防控制中心, 四川 广元 628000; 2. 杭州市疾病预防控制中心, 浙江 杭州 310006)

**摘要:**建立了同时测定地表水中 8 种双酚类物质 (BPs) 的超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 分析方法。方法基于 QuEChERS 处理技术, 选用乙酸乙酯为提取剂, 从基质效应 (ME) 和萃取回收率 (RE) 两方面对过程效率 (PE) 进行优化, 确定了 50 mg *N*-丙基乙二胺 (PSA) 和 50 mg 石墨化炭黑 (GCB) 混合吸附剂为净化剂。8 种 BPs 使用 Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 进行分离, 以甲醇和 0.1 mmol/L 碳酸氢铵水溶液为流动相进行梯度洗脱, 在电喷雾电离 (ESI) 源、负离子扫描及多反应监测 (MRM) 模式下进行质谱监测, 基质匹配外标法定量。结果表明, 8 种 BPs 在 8 min 内完成色谱分离分析, 在各自线性范围内线性关系良好, 决定系数 ( $R^2$ ) 均大于 0.999 0, 检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ) 分别为 0.1~2.3 ng/L 和 0.3~6.1 ng/L; 以河水为样品基质, 在不同添加水平下, 8 种 BPs 的平均加标回收率为 78.8%~116.6%, 相对标准偏差 (RSD) 为 1.8%~9.0%。将该方法用于分析嘉陵江广元段及其支流中 BPs 的污染状况, 结果显示, 双酚 A (BPA) 检出率 100%, 含量为 6.15~90.03 ng/L; 双酚 S (BPS) 检出率 91%, 含量为未检出 (nd)~4.63 ng/L。研究建立的方法实现了 BPs 在水中的快速富集与净化, 具有简便、快速、灵敏度高和成本低廉等优势, 可用于湖泊、河流等地表水中痕量 BPs 的快速检测。该方法的建立为我国地表水中 BPs 检测标准的制订和水质安全监控提供了参考。

**关键词:**超高效液相色谱-串联质谱; QuEChERS; 双酚类物质; 地表水

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2022)01-0057-09

## Rapid determination of bisphenols in surface water by modified QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

TAN Xuerong<sup>1\*</sup>, ZHAO Bin<sup>1</sup>, LU Jianwei<sup>1</sup>, LIU Shaoying<sup>2</sup>,

GOU Weini<sup>1</sup>, YANG Rong<sup>1</sup>, ZUO Peng<sup>1</sup>

(1. Guangyuan Center for Disease Control and Prevention, Guangyuan 628000, China;

2. Hangzhou Center for Disease Control and Prevention, Hangzhou 310006, China)

**Abstract:** Chromatography combined with mass spectrometry is the most commonly used detection technology, and it offers the advantages of high sensitivity and high selectivity. However, the contents of bisphenols (BPs) in water samples are at the ng/L level. Even if the BPs contents are determined by mass spectrometry, the samples must be pretreated and enriched. A quick, easy, inexpensive, effective, rugged, and safe technique (QuEChERS) can offer advantages such as cost effectiveness and time efficiency. The application of QuEChERS is currently extended to the analysis of contaminants in food and water samples. In this work, QuEChERS coupled with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was proposed for the determination of eight BPs in surface water. Method optimization was carried out in terms of process efficiency (PE), which included the matrix effect (ME)

收稿日期: 2021-03-16

\* 通讯联系人. Tel: (0839) 3282102, E-mail: 359671817@qq.com.

基金项目: 广元市科技计划项目 (19ZDYF0016).

Foundation item: Science and Technology Planning Project of Guangyuan City (No. 19ZDYF0016).

and extraction recovery (RE). First, the water samples were extracted with 10 mL ethyl acetate and cleaned with 50 mg primary secondary amine (PSA) and 50 mg graphitized carbon black (GCB). Then, the organic layer was collected and evaporated to dryness under nitrogen flow (40 °C). Finally, the extracts were redissolved in 0.5 mL of a methanol-water (1:1, v/v) mixture and subjected to UPLC-MS/MS analysis. Chromatographic separation was accomplished on a Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> column (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) with gradient elution. Methanol and 0.1 mmol/L ammonium bicarbonate aqueous solution were used as the mobile phases. The eight BPs were analyzed by MS/MS with negative electrospray ionization (ESI<sup>-</sup>) and in the multiple reaction monitoring (MRM) mode. The matrix matching external standard method was used for quantitative determination. The eight compounds could be analyzed within 8 min. Under the optimized conditions, the calibration curves showed good linearities for the eight BPs, and the coefficients of determination ( $R^2$ ) were greater than 0.999 0. The limits of detection (LODs,  $S/N=3$ ) and limits of quantification (LOQs,  $S/N=10$ ) were in the ranges of 0.1–2.3 ng/L and 0.3–6.1 ng/L, respectively. The average recoveries of the eight BPs in river water samples were 78.8%–116.6%, and the corresponding relative standard deviations (RSDs) were 1.8%–9.0% ( $n=6$ ). This method was applied to the analysis of BPs pollution in Guangyuan section of Jialing river and its tributaries, and widespread pollution was confirmed. The detection rate of BPA was 100% with a content of 6.15–90.03 ng/L, and the detection rate of BPS was 91%, with the contents being in the range not detected (nd) to 4.63 ng/L. The method established in this study allowed for the rapid enrichment and purification of the eight BPs in water. With its advantages of simplicity, rapidness, high sensitivity, and low cost, the method can be used for the rapid determination of trace BPs in surface water such as lake water and river water.

**Key words:** ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS); QuEChERS; bisphenols (BPs); surface water

环境内分泌干扰物是一类外源性化学物质,由于其可通过干扰生物或人体内保持自身平衡和调节发育过程天然激素的合成、分泌、运输、结合、反应和代谢等过程,从而对生物或人体的生殖、神经和免疫系统等的功能产生影响,近年来被科学界广泛关注<sup>[1,2]</sup>。双酚类物质(bisphenols, BPs)是典型的环境内分泌干扰物,主要包含双酚 A (BPA)、双酚 S (BPS)、双酚 Z (BPZ)、双酚 P (BPP)、双酚 AF (BPAF)、双酚 F (BPF)、双酚 B (BPB)和双酚 AP (BPAP)等<sup>[3]</sup>。

BPs 是重要的有机化工原料,用于合成聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜树脂等高分子材料,在涂料、膜材料、光电科技、包装材料及其他日用品领域被广泛应

用<sup>[4,5]</sup>。在这些产品制造、使用、老化和处置过程中,BPs 会释放到环境中,对人体产生危害。BPs 具有雌激素效应,能与多种内源性受体相互作用,如甲状腺激素<sup>[6,7]</sup>、糖皮质激素<sup>[8]</sup>、雄激素和雌激素受体<sup>[9–11]</sup>,对人体健康构成严重威胁。报道<sup>[12–15]</sup>还表明,BPs 对哺乳动物和鱼类等均具有明显的神经毒性,能够影响神经功能及神经递质含量等。近年来,世界各地的环境基质<sup>[16,17]</sup>、食品基质<sup>[18]</sup>、饮用水<sup>[19]</sup>和人体生物样本<sup>[20]</sup>中均有 BPs 被检出的报道。我国多个河流被报道检测出双酚 A,龚剑等<sup>[21]</sup>检测出珠江广州河段表层水中双酚 A 的含量为 97.8 ~ 540.6 ng/L, Bian 等<sup>[22]</sup>对长江河口和东海入海口

引用本文:谭学蓉,赵斌,陆建伟,刘少颖,苟薇妮,杨容,佐鹏.改进的 QuEChERS 结合超高效液相色谱-串联质谱法快速测定地表水中双酚类物质. 色谱,2022,40(1):57–65.

TAN Xuerong, ZHAO Bin, LU Jianwei, LIU Shaoying, GOU Weini, YANG Rong, ZUO Peng. Rapid determination of bisphenols in surface water by modified QuEChERS-ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. Chinese Journal of Chromatography, 2022, 40(1): 57–65.

进行了双酚 A 的测定,发现在上层底泥中其含量为 0.7~13.2 ng/g。

BPs 主要检测方法包括液相色谱法<sup>[23]</sup>、液相色谱-质谱法<sup>[24]</sup>、气相色谱-质谱法<sup>[25]</sup>等。随着居民饮食安全意识的提高和对水中 BPs 污染状况的关注,建立水中 BPs 的高灵敏度、高选择性、高通量检测分析方法变得越来越迫切。色谱与质谱技术联用具有高灵敏度及高选择性等优点,是最常用的检测技术。但水样中 BPs 的含量处于 ng/L 水平,需要对样品进行前处理,以达到富集和净化的目的<sup>[26]</sup>。传统的液液萃取耗费大量有机溶剂,且耗时长,灵敏度低;固相萃取是最常用的前处理方式,具有纯化效果好、浓缩倍数大、重现性好、自动化操作程度高等优点,但处理步骤较复杂,成本高。QuEChERS 方法简单,试剂用量少,样品损失少,回收率高,成本低廉。

本研究基于 QuEChERS 前处理技术,选用乙酸乙酯为提取剂,*N*-丙基乙二胺(PSA)和石墨化炭黑(GCB)为净化剂,结合超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)技术,实现了地表水中 8 种 BPs 的快速定性和定量。该方法具有简便、快捷、灵敏度高和成本低廉等优势,能快速富集与净化水中 BPs。最后,运用此方法检测嘉陵江广元段及其支流中 BPs 的污染状况,证明该方法适用于地表水中 8 种 BPs 的痕量分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

QTRAP 4500 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 AB Sciex 公司); Milli-Q 超纯水系统(美国 Millipore 公司); HAC-24A 氮吹浓缩仪(天津市恒奥科技公司); HR/T20MM 高速冷冻离心机(湖南赫西仪器装备有限公司)。双酚 A(纯度 98%)、双酚 S(纯度 98%)、双酚 Z(纯度 99%)、六氟双酚 A(纯度 95%)、双酚 F(纯度 95%)、双酚 B(纯度 95%)和双酚 AP(纯度 95%)均购自德国 Dr. Ehrenstorfer 公司;双酚 P(纯度 95%)、乙酸(分析纯)、无水硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>,分析纯)和乙酸钠(NaAC,分析纯)均购自美国 Sigma-Aldrich 公司;PSA、GCB 和 C<sub>18</sub>均购自美国 Agilent 公司;甲醇、乙腈和乙酸乙酯均为农残级,购自美国 J. T. Baker 公司。

准确称取 8 种 BPs 各 100 mg,分别用甲醇溶解并定容至 100 mL,配制成质量浓度均为 1 mg/mL 的标准储备液,于-20℃保存。

分别移取适量上述 8 种单标准储备液,用甲醇配制混合标准中间液,其中 BPA、BPZ、BPAP 和 BPAF 质量浓度为 50 mg/L, BPF、BPP 和 BPB 质量浓度为 100 mg/L, BPS 质量浓度为 10 mg/L;用甲醇-水(1:1, v/v)对上述混合标准中间液进行逐级稀释,配制成系列混合标准工作溶液。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 样品采集

根据 HJ/T 91-2002,对广元市境内嘉陵江、白龙江、南河 3 条河流分上、中、下游 3 个断面监测布点。嘉陵江上游断面设在广元市朝天区大滩镇小河口,断面编号 J1;中游断面设在广元市利州区澳援大桥,断面编号 J2;下游断面设在苍溪县陵江镇百利村,断面编号 J3。白龙江上游断面设在广元市青川县姚渡大桥,断面编号 B1;白龙江中游断面设在广元市利州区三堆镇,断面编号 B2;白龙江下游断面设在广元市昭化区两河口,断面编号 B3。南河上游断面设在广元市利州区和平村,断面编号 N1;中游断面设在广元市利州区龙洞碛大桥,断面编号 N2;下游断面设在利州区天成大桥,断面编号 N3,详见图 1。各横断面设置 6 个采样点(两岸对称设点,每个采样点间隔 50 m),使用不锈钢采水器采集 0.5 L 表层河水(距离河岸 1.5 m,河面下 0.5 m),共采集 54 份,分别装入玻璃瓶中,冷藏运输,保存于 4℃冰箱,待测。

### 1.2.2 样品前处理

移取 40 mL 水样,置于 50 mL 比色管中,加入 10 mL 乙酸乙酯,剧烈摇荡,提取 10 min,静置 5 min,取

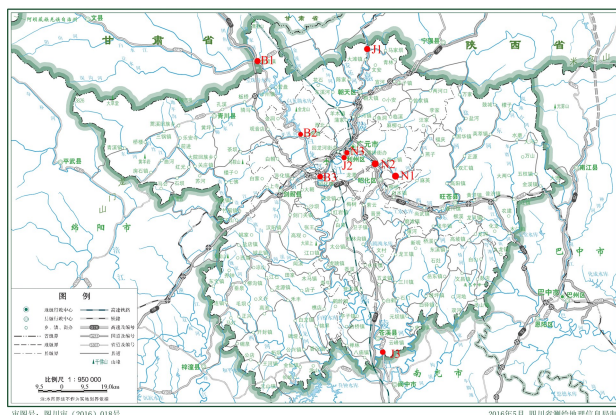


图 1 河流采样断面分布图

Fig. 1 Distribution map of river sampling section

This map was made based on the standard map [(2016) 018] downloaded from the standard map service website of Sichuan Bureau of Surveying, Mapping and Geoinformation. The base map had no modification.

有机层于 15 mL 聚丙烯 (PP) 离心管中, 加入 50 mg PSA 和 50 mg GCB 净化, 以 10 000 r/min 离心 5 min, 取上清液于 45 °C 下氮气吹干, 用 0.5 mL 甲醇-水 (1:1, v/v) 溶解残渣, 待 UPLC-MS/MS 测定。

### 1.2.3 分析条件

色谱柱 Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 柱温 40 °C; 流动相 A 甲醇; 流动相 B 0.1 mmol/L 碳酸氢铵水溶液; 流速 0.3 mL/min。梯度洗脱条件: 0~0.5 min, 30%

A; 0.5~4.0 min, 30% A~95% A; 4.0~6.0 min, 95% A; 6.0~7.0 min, 95% A~30% A; 7.0~8.0 min, 30% A。进样体积 5 μL。

电喷雾电离 (ESI) 源, 负离子扫描模式; 离子源温度 600 °C; 离子化电压 (IS), -4 500 V; 去簇电压 -85.0 V; 气帘气 (CUR) 压力 172.4 Pa; 喷雾气 (GS1) 压力 379.2 Pa; 辅助加热气 (GS2) 压力 379.2 Pa; 多反应监测 (MRM) 模式。8 种 BPs 的保留时间和质谱参数见表 1。

表 1 MRM 模式下 8 种 BPs 的保留时间与质谱参数

Table 1 Retention times and MS/MS parameters for the eight bisphenols (BPs) in MRM mode

Analyte	Retention time/min	Precursor ion ( <i>m/z</i> )	Product ions ( <i>m/z</i> )	Declustering potential/V	Collision energies/eV
Bisphenol S (BPS)	1.94	249.0	108.0 <sup>*</sup> , 155.8	-80	-34, -30
Bisphenol F (BPF)	4.10	199.0	76.6 <sup>*</sup> , 92.6	-80	-35, -27
Bisphenol A (BPA)	4.64	227.0	212.0 <sup>*</sup> , 133.2	-80	-25, -36
Bisphenol B (BPB)	4.91	241.0	210.6 <sup>*</sup> , 147.0	-90	-36, -36
Bisphenol AF (BPAF)	5.00	335.0	264.8 <sup>*</sup> , 68.7	-110	-30, -50
Bisphenol AP (BPAP)	5.05	289.0	273.8 <sup>*</sup> , 194.8	-95	-26, -35
Bisphenol Z (BPZ)	5.21	267.0	172.7 <sup>*</sup> , 144.7	-110	-39, -45
Bisphenol P (BPP)	5.62	345.0	315.0 <sup>*</sup> , 132.8	-110	-50, -47

\* Quantitative ion.

## 2 结果与讨论

### 2.1 LC-MS/MS 条件的优化

取 500 ng/mL 8 种目标物的标准溶液, 分别以自动进样的方式在全扫描检测模式下进行质谱条件优化。结果表明, 8 种 BPs 在 ESI 模式下得到的 [M-H]<sup>-</sup> 离子峰的响应值更佳。通过子离子扫描得到目标物碎片离子信息, 选择响应最强的产物离子和次强的产物离子分别作为 8 种 BPs 的定量离子 (quantitative ion) 和定性离子 (qualitative ion), 并对去簇电压和碰撞能量进行优化, 优化结果见表 1。

取 8 种目标物的混合标准溶液, 以甲醇和水为流动相, 按 1.2.3 节梯度洗脱程序, 在保持浓度、流速、进样量等参数一致的情况下, 分别考察了用亚乙基桥杂化颗粒填充的 Waters ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 和用高强度硅胶颗粒填充的 Waters ACQUITY HSS T<sub>3</sub> 色谱柱 (100 mm×2.1 mm, 1.7 μm) 对目标物色谱峰形、离子化效率和保留时间的影响 (见图 2)。结果表明, BPF、BPAF、BPAP 和 BPZ 在 C<sub>18</sub> 柱上能获得更好的峰形和检测灵敏度, 故选择 C<sub>18</sub> 柱为分析柱。

实验同时还对流动相种类、流速、柱温及梯度洗脱程序进行了优化, 最终采用甲醇和 0.1 mmol/L

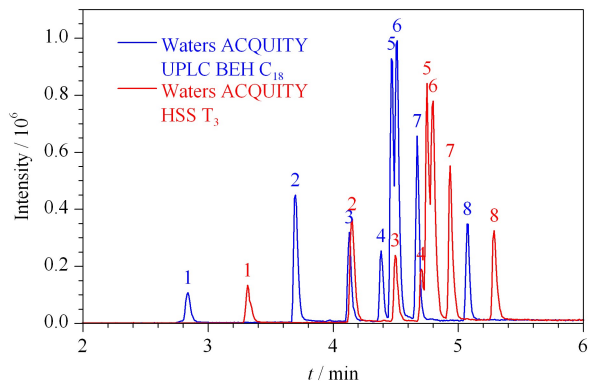


图 2 采用不同色谱柱时 8 种 BPs 混合标准溶液的总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion chromatograms of the eight BPs in mixed standard solutions using different chromatographic columns

1. BPS; 2. BPF; 3. BPA; 4. BPB; 5. BPAF; 6. BPAP; 7. BPZ; 8. BPP.

Contents: 2.5 ng/mL of BPA, BPZ, BPAP and BPAF, 5.0 ng/mL of BPF, BPP and BPB, and 0.5 ng/mL of BPB; mobile phase: methanol-water; column temperature: 30 °C.

碳酸氢铵水溶液作为流动相。流动相中加入碳酸氢铵有助于化合物的离子化, 使目标物响应增大, 提高灵敏度。在最优条件下得到的 8 种目标化合物的总离子流色谱图见图 3, 可以看出, 8 种 BPs 在 8 min 内可较好分离。

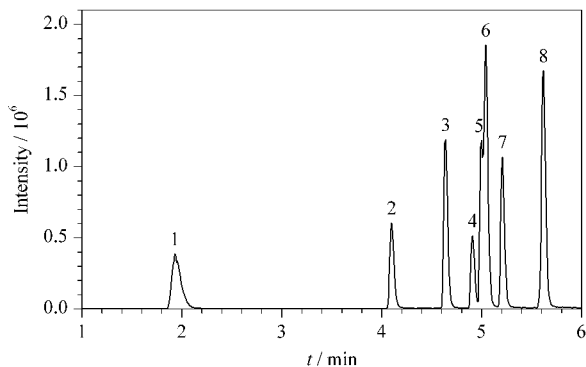


图 3 8 种 BPs 混合标准溶液的总离子流色谱图

Fig. 3 Total ion chromatogram of the eight BPs in mixed standard solution

1. BPS; 2. BPF; 3. BPA; 4. BPB; 5. BPAF; 6. BPAP; 7. BPZ; 8. BPP.

Contents: 2.5 ng/mL of BPA, BPZ, BPAP and BPAF; 5.0 ng/mL of BPF, BPP and BPB; and 0.5 ng/mL of BPB.

## 2.2 QuEChERS 方法的优化

本研究选用乙酸乙酯作为提取溶剂,将 8 种 BPs 混合标准溶液加入到 40 mL 河水中,使得 BPA、BPZ、BPAP 和 BPAF 质量浓度为 2.5 ng/mL, BPF、BPP 和 BPB 质量浓度为 5.0 ng/mL, BPS 质量浓度为 0.5 ng/mL,以此为例优化 QuEChERS 方法。每次试验均平行 3 次,以检验方法的重复性。

### 2.2.1 提取液的优化

实验在保持其他条件一致的情况下,以 1 g NaAC+4 g MgSO<sub>4</sub> 为萃取盐,比较了含 1% (v/v) 甲酸的乙酸乙酯溶液、含 1% (v/v) 乙酸的乙酸乙酯溶液,以及纯乙酸乙酯对提取效果的影响。结果表明,是否加酸对 8 种目标物的提取效果影响不明显,故本研究中提取液不加酸,用乙酸乙酯提取。

实验在保持其他条件一致的情况下,采用乙酸乙酯提取,以不加盐的空白组为对照,考察 5 g NaAC、1 g NaAC+4 g MgSO<sub>4</sub> 和 5 g MgSO<sub>4</sub> 萃取盐对提取效果的影响。结果表明,与加盐的组别相比,不加盐的对照组 8 种 BPs 的响应值更高(见图 4)。故本研究中提取液不加盐。

### 2.2.2 净化剂的优化

提取方法的优化以过程效率(process efficiency, PE)最大化为基础,它考虑了样品处理过程中的基质效应(matrix effect, ME),评估了样品处理程序中分析物损失对分析物信号的影响,即回收效率(recovery efficiency, RE)。其中,PE = RE × ME × 100%; RE = C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> × 100%; ME = C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> × 100% (C<sub>1</sub> 为样品加入标准物质并经程序处理得到的峰面积,

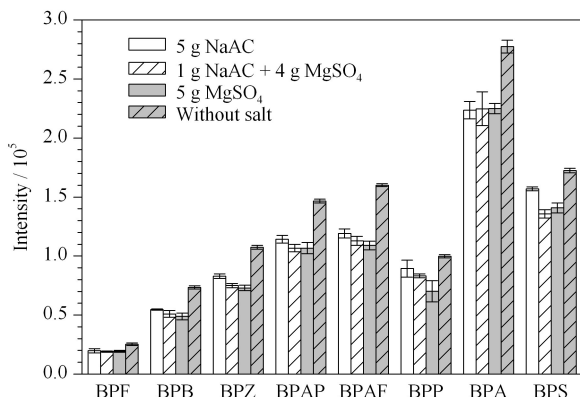


图 4 不同萃取盐对 8 种 BPs 响应强度的影响 (n=3)

Fig. 4 Effects of different extraction salts on the response strength of the eight BPs (n=3)

C<sub>2</sub> 为样品经程序处理之后加入标准物质得到的峰面积, C<sub>3</sub> 为空白样品经程序处理之后加入标准得到的峰面积)<sup>[27,28]</sup>。ME 评价基质对被分析物信号的影响,包含 3 种情况:ME = 100%,没有任何影响;ME > 100%,增强被分析物信号;ME < 100%,抑制被分析物信号。

按照样品前处理过程,以无吸附剂的空白组为对照,分别选取 PSA、C<sub>18</sub> 和 GCB 为净化剂,比较不同吸附剂组合对 RE、ME 和 PE 的影响,结果见图 5。

图 5 的结果显示,不同种类的吸附剂对 8 种 BPs 的 RE 影响明显,如仅使用 GCB 时, BPZ 的 RE 为 58.1%,但当使用 GCB+PSA 时,其 RE 升高至 71.6%。不同种类的吸附剂对目标分析物的 ME 影响相对较小,大部分集中在 90%~100%,以离子抑制效应为主导。与对照组相比,大部分的吸附剂都能提高目标分析物的 RE 和 ME 值。因此,为了提高样品处理的回收效率,不可避免地需要净化步骤。提取方法的优化以过程效率 PE 最大化为最终目标,从图 5 中可以看到, GCB+PSA 为最优组合,所以选择 GCB+PSA 混合吸附剂作为本方法的净化剂。

选取 25 mg GCB+25 mg PSA, 50 mg GCB+50 mg PSA 和 100 mg GCB+100 mg PSA 对净化剂用量进行优化。随着净化剂用量的增加,部分分析物的 PE 值被提高,但趋势不明显。综合考虑 8 种目标物的 PE 值,最终选择 50 mg GCB+50 mg PSA 作为本研究的吸附剂。

## 2.3 方法学考察

### 2.3.1 线性范围与检出限

取 7 份空白河水,加入系列混合标准溶液,按照 1.2.2 节和 1.2.3 节步骤处理,分别以 8 种 BPs 的质

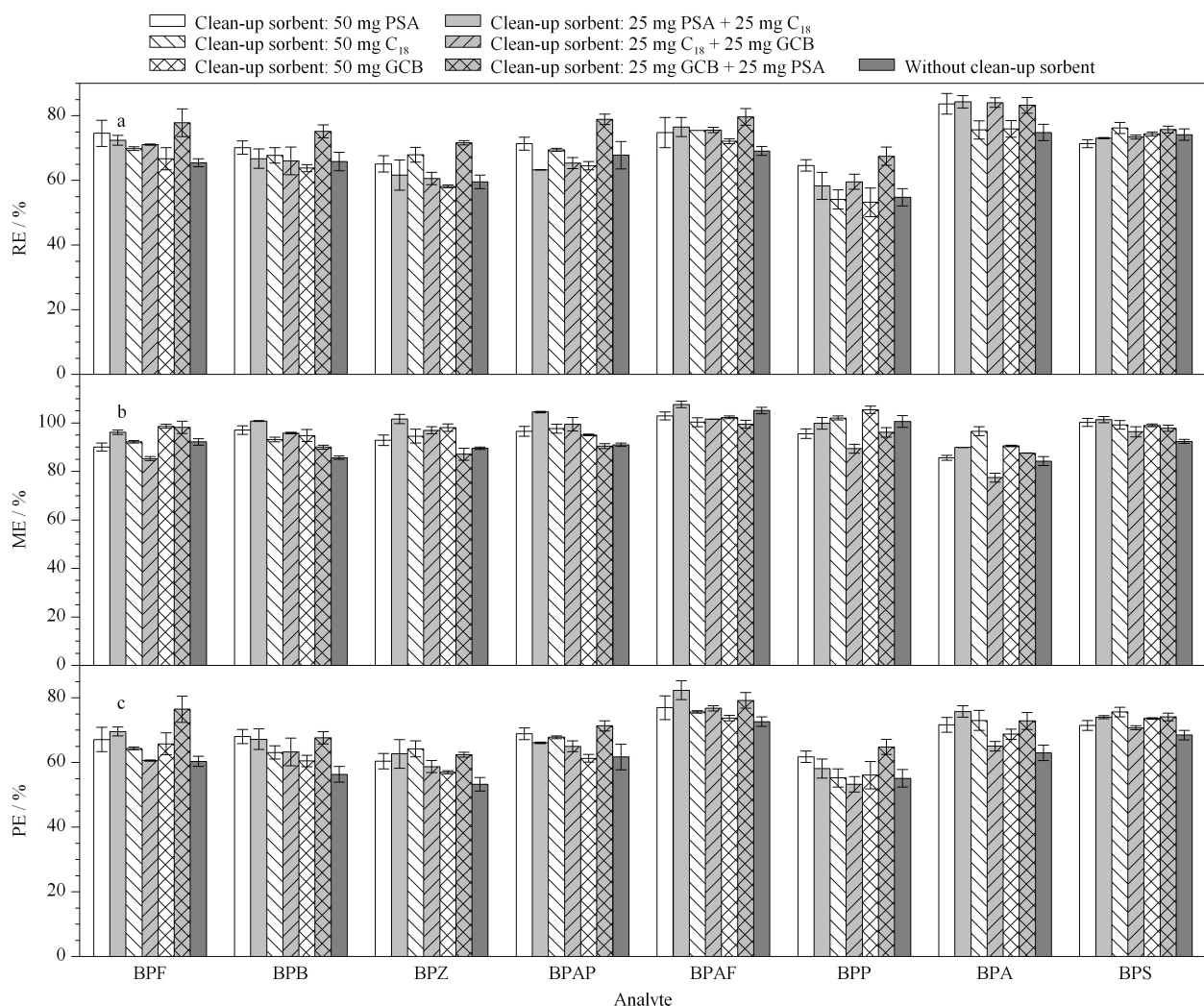


图 5 不同吸附剂对 8 种 BPs (a) RE、(b) ME 和 (c) PE 值的影响 (n=3)

Fig. 5 Effects of different adsorbents on the (a) recovery efficiency (RE), (b) matrix effect (ME) and (c) process efficiency (PE) values of the eight BPs (n=3)

量浓度为横坐标,以峰面积为纵坐标,绘制目标分析物的基质加标校正曲线(见表 2)。结果显示,8 种 BPs 在各自范围内均能获得良好的线性关系,决定系数( $R^2$ )均大于 0.999 0。以信噪比( $S/N$ )=3 和 10 确定方法的检出限(LOD)和定量限(LOQ)。8 种 BPs 的 LOD 为 0.1~2.3 ng/L, LOQ 为 0.3~6.1 ng/L。

### 2.3.2 回收率和精密度

取河水样品 40 mL,做 3 个水平的加标回收试验,每个添加水平做 6 次平行,计算各待测物的平均回收率和相对标准偏差(RSD),结果见表 3。方法的平均加标回收率为 78.8%~116.6%,RSD 为 1.8%~9.0%,准确度和精密度均符合 HJ/T 91-2002《地表水和污水监测技术规范》要求。这表明该方法适用于分析湖泊、河水等地表水中 8 种 BPs。

### 2.3.3 与其他方法比较

表 4 列出了近两年文献中报道的测定水中 BPs 的前处理方法,并对各自性能做了简单对比。固相萃取具有纯化效果好、灵敏度高、重现性好等优点,但处理步骤较复杂,成本高,部分化合物回收率低,如 Zhang 等<sup>[19]</sup>和 Huang 等<sup>[29]</sup>文献中报道的部分化合物的回收率仅为 57% 和 31%。采用 GC-MS 和 GC-MS/MS 分析 BPs 存在一定的局限性,如 Skufca 等<sup>[30]</sup>报道的方法,LOQ 为 10~30 ng/L,灵敏度低;Wang 等<sup>[31]</sup>通过固相萃取和柱前衍生相结合的方式提高了方法的检测灵敏度,但操作繁琐。苟新磊等<sup>[32]</sup>利用真空冷冻干燥浓缩水样,操作简单,灵敏度高,回收率好,但方法中未添加净化步骤,只适合基质单一的瓶装水。与以上方法相比,本研究中的

QuEChERS 方法操作简单,试剂用量少,成本低廉,回收率高,结合 UPLC-MS/MS,具有检测灵敏度高、抗干扰能力强、定性准确等优点。

## 2.4 实际样品的测定

通过分析来自嘉陵江广元段及其支流 54 份地表水中目标化合物的含量,进一步验证分析方法的适用性。实验过程中,每一批样品做 3 个程序空白

实验,计算样品含量时扣除程序空白实验中 BPs 的含量。

白龙江、嘉陵江和南河均检出 BPA 和 BPS,部分采样点检出微量的 BPF、BPP 和 BPAP,但均低于检出限,详细的结果如表 5 所示。BPA 在白龙江、嘉陵江和南河中的检出率均为 100%,其中南河的 BPA 含量最高(平均含量 37.80 ng/L,含量范围

表 2 8 种 BPs 的线性范围、线性方程、决定系数、检出限和定量限

Table 2 Linear ranges, linear equations, coefficient of determinations ( $R^2$ ), LODs and LOQs of the eight BPs

Analyte	Linear range/(ng/mL)	Linear equation	$R^2$	LOD/(ng/L)	LOQ/(ng/L)
BPS	0.05-4.00	$Y=2.11 \times 10^5 X-6.96 \times 10^2$	0.9996	0.1	0.3
BPF	0.50-40.00	$Y=1.74 \times 10^4 X-5.06 \times 10^2$	0.9997	2.3	6.1
BPA	0.25-20.00	$Y=5.81 \times 10^4 X+1.20 \times 10^2$	0.9997	0.3	1.0
BPB	0.50-40.00	$Y=1.46 \times 10^4 X-2.38 \times 10^2$	0.9990	1.9	5.9
BPAP	0.25-20.00	$Y=7.44 \times 10^4 X-3.72 \times 10$	0.9999	0.5	1.5
BPAP	0.25-20.00	$Y=1.04 \times 10^5 X-2.95 \times 10^2$	0.9999	0.4	1.5
BPZ	0.25-20.00	$Y=4.41 \times 10^4 X-1.01 \times 10^2$	0.9997	0.5	1.8
BPP	0.50-40.00	$Y=3.75 \times 10^4 X-5.85 \times 10^2$	0.9997	0.5	1.8

Y: peak area; X: mass concentration, ng/mL.

表 3 河水中 8 种 BPs 的加标回收率和精密度 ( $n=6$ )

Table 3 Spiked recoveries and precisions of the eight BPs ( $n=6$ )

Analyte	Content/(ng/L)	Low			Medium			High		
		Added/(ng/mL)	Recovery/%	RSD/%	Added/(ng/mL)	Recovery/%	RSD/%	Added/(ng/mL)	Recovery/%	RSD/%
BPS	<LOQ	0.05	94.9	8.0	0.40	104.6	1.8	2.00	89.6	8.4
BPF	nd	0.50	112.1	3.4	4.00	84.8	9.0	20.00	99.7	4.1
BPA	9.5	0.25	104.0	7.2	2.00	91.0	8.2	10.00	106.9	2.9
BPB	nd	0.50	78.8	8.3	4.00	94.4	4.8	20.00	90.7	2.4
BPAP	nd	0.25	95.0	6.1	2.00	80.0	7.2	10.00	89.0	2.6
BPAP	nd	0.25	116.6	2.7	2.00	84.3	7.1	10.00	98.9	2.4
BPZ	nd	0.25	90.4	7.8	2.00	80.4	7.0	10.00	88.9	3.6
BPP	nd	0.50	98.7	4.4	4.00	80.8	6.3	20.00	92.7	4.1

nd: not detected.

表 4 与其他文献方法的比较

Table 4 Comparison with other methods of literatures

Pretreatment	Detection method	LOQ/(ng/L)	Recovery/%	Ref.
HLB SPE column	UPLC-MS/MS	0.1-1.7	57-97	[19]
Oasis HLB SPE cartridges	UPLC-MS/MS	0.04-5.26	31-126	[29]
MCX Prime SPE cartridges	GC-MS/MS	10-30	78-106	[30]
Oasis HLB SPE cartridge and derivatization	GC-MS	2.04-7.67	73-115	[31]
Freeze dried under vacuum	UPLC-MS/MS	0.04-3.33	75-102	[32]
LLE and precolumn derivatization	UPLC-MS/MS	5-20	81-119	[33]
QuEChERS	UPLC-MS/MS	0.3-6.1	78.8-116.6	this work

LLE; liquid-liquid extraction.

表 5 白龙江、嘉陵江和南河水样中 BPs 的含量

Table 5 Contents of BPs in the water samples from Bailong River, Jialing River, and Nan River (ng/L)

Analyte	Bailong River			Jialing River			Nan River		
	Mean	Median	Range	Mean	Median	Range	Mean	Median	Range
BPA	20.25	21.27	6.15-35.42	28.59	31.66	13.28-54.43	37.80	32.96	10.15-90.03
BPS	0.54	0.44	nd-1.25	1.05	0.31	nd-4.63	0.49	0.44	0.25-1.13
$\sum$ BPs	20.78	21.78	6.53-36.78	29.64	32.03	13.28-55.40	38.30	33.40	10.78-90.65

nd: not detected.

10.15 ~ 90.03 ng/L), 而南河龙洞碛断面(N2)检出值居首, 平均 65.14 ng/L。此断面上游有许多的 小型工厂, 排污口相对较多, 且南河水量小, 水流速度 慢, 自净能力差, 这可能是导致其 BPA 含量偏高的 原因。BPS 在白龙江、嘉陵江和南河中的检出率 分别为 94%、78% 和 100%, 其中嘉陵江中 BPS 的含 量最高(平均含量 1.05 ng/L, 含量范围 nd ~ 4.63 ng/L), 而嘉陵江天成大桥断面(J2)检出值排第一, 平均 2.64 ng/L。此断面横穿人口稠密的广元老城 区, 又处在嘉陵江与南河交汇处的下游, 生活污水导 致 BPS 含量偏高。白龙江中 BPA 和 BPS 的平均含 量分别为 20.25 ng/L 和 0.54 ng/L, 其远离市区, 水 量相对充沛, 故 BPA 和 BPS 含量相对较低。

3 条河水中均检出 BPA 和 BPS, 表明广元及其 周边地区以 BPA 的使用为主。BPA 在中国是一种 高产量的化学品, 产量约为 16.7 万吨/年<sup>[34]</sup>。自 2008 年, 中国开始规范 BPA 的生产和使用, 其逐渐 被 BPS 和 BPF 所取代。但广元境内河流未发现高 浓度的 BPS 和 BPF, 仍然以 BPA 为主, 且 BPA 的 水平(6.15 ~ 90.03 ng/L) 普遍低于其他河流, 如辽 河流域(4 ~ 141 ng/L)<sup>[35]</sup>、松花江(23 ~ 714 ng/L)<sup>[36]</sup>、珠江(43 ~ 639 ng/L)<sup>[37]</sup>等。这些结果表 明 BPs 在全国不同地区的使用量存在明显差异。

### 3 结论

本文建立了 QuEChERS-UPLC-MS/MS 检测地 表水中 8 种 BPs 的分析方法。该方法具有简便、快 速、灵敏度高、重复性好、回收率佳和成本低廉等优 势, 可用于湖泊、河流等地表水中痕量 BPs 的快速 检测, 具有实际应用价值。将该方法应用于测定嘉 陵江广元段及其支流中 BPs 的含量, 结果显示污染 物主要为 BPA 和 BPS, 存在影响人体健康的风险, 这些结果将了解 BPs 在水环境中的污染情况提 供有用信息。

### 参考文献:

- [1] Vandenberg L N, Colborn T, Hayes T B, et al. *Endocr Rev*, 2012, 33(3): 378
- [2] Magueresse-Battistoni B L, Labaronne E, Vidal H, et al. *World J Biol Chem*, 2017, 8(2): 108
- [3] Liao C Y, Kannan K. *J Agr Food Chem*, 2013, 61(19): 4655
- [4] Chen X F, Li D, Gu X. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(5): 26  
陈小芳, 李东, 固旭. 广州化工, 2016, 44(5): 26
- [5] Xie G M, Yang P X, Li H B, et al. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(14): 388  
谢桂勉, 杨培新, 李海彬, 等. 食品工业科技, 2012, 33(14): 388
- [6] Gentilcore D, Porreca I, Rizzo F, et al. *Toxicology*, 2013, 304: 21
- [7] Sauer P, Svecová H, Grabicová K, et al. *Sci Total Environ*, 2021, 751: 141801
- [8] Wu H, Sun D, Cai Z P, et al. *Ecological Science*, 2017, 36(3): 200  
吴皓, 孙东, 蔡卓平, 等. 生态科学, 2017, 36(3): 200
- [9] Alonso-Magdalena P, Roperio A B, Soriano S, et al. *Mol Cell Endocrinol*, 2012, 355(2): 201
- [10] Watson C S, Jeng Y J, Guptarak J. *J Steroid Biochem Biol*, 2011, 127(1/2): 44
- [11] Tarapore P, Ying J, Ouyang B, et al. *PLoS One*, 2014, 9(3): e90332
- [12] Kinch C D, Ibhazehiebo K, Jeong J H, et al. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2015, 112(5): 1475
- [13] Ren W J, Wang Z, Yang X H, et al. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2017, 33(4): 372  
任文娟, 汪贞, 杨先海, 等. 生态与农村环境学报, 2017, 33(4): 372
- [14] Gyimah E, Xu H, Dong X, et al. *Chemosphere*, 2021, 262: 128045
- [15] Chen D, Kannan K, Tan H L, et al. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(11): 438
- [16] Liao C Y, Liu F, Alomirah H, et al. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(16): 11558
- [17] Song S J, Song M Y, Zeng L Z, et al. *Environ Pollut*, 2014, 186: 14
- [18] Tan X R, Xu D H, Long Y, et al. *Journal of Preventive Medicine Information*, 2018, 34(12): 1507  
谭学蓉, 许东海, 龙洋, 等. 预防医学情报杂志, 2018, 34(12): 1507
- [19] Zhang H F, Zhang Y P, Li J B, et al. *Sci Total Environ*, 2019, 655: 607
- [20] Liu F, Meng T Y, Chen L, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(12): 1381  
刘芳, 孟桃子, 陈练, 等. 色谱, 2020, 38(12): 1381
- [21] Gong J, Ran Y, Yang Y, et al. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(2): 242  
龚剑, 冉勇, 杨余, 等. 环境化学, 2008, 27(2): 242
- [22] Bian H Y, Li Z Y, Liu P, et al. *Acta Oceanol Sin*, 2010, 29(5): 44
- [23] Han S Y, Song Y L, Kang A, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(11): 1185  
韩疏影, 宋易霖, 康安, 等. 色谱, 2019, 37(11): 1185
- [24] Lin X, Qiu T, Zhang X, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(12): 1456  
林潇, 邱天, 张续, 等. 色谱, 2020, 38(12): 1456
- [25] Zhang Y J, Ling Y, Zhang Y, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(12): 1268  
张雨佳, 凌云, 张元, 等. 色谱, 2019, 37(12): 1268
- [26] Zhao X Y, Chen X G, Chen X. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(1): 95  
赵向阳, 陈晓刚, 陈忻. 广东化工, 2016, 43(1): 95
- [27] Matuszewski B K, Constanzer M L, Chavez-Eng C M. *Anal*



- Chem, 2003, 75(13): 3019
- [28] Hernández-Mesa M, García-Campana A M, Cruces-Blanco C. *J Chromatogr A*, 2018, 1562: 36
- [29] Huang Z, Zhao J L, Yang Y Y, et al. *Environ Pollut*, 2020, 263(Pt B): 114361
- [30] Skufca D, Kovacic A, Bulc T G, et al. *Chemosphere*, 2021, 271: 129786
- [31] Wang H, Liu Z H, Tang Z, et al. *Sci Total Environ*, 2020, 713: 136583
- [32] Gou X L, Gao X, Hu G H, et al. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(9): 988
- 勾新磊, 高峡, 胡光辉, 等. *色谱*, 2014, 32(9): 988
- [33] Wang Z H, Yu J, Yao J X, et al. *J Sep Sci*, 2018, 41(10): 2269
- [34] Huang Y Q, Wong C K C, Zheng J S, et al. *Environ Int*, 2012, 42: 91
- [35] Jin H B, Zhu L Y. *Water Res*, 2016, 103: 343
- [36] Yamazaki E, Yamashita N, Taniyasu S, et al. *Ecotox Environ Safe*, 2015, 122: 565
- [37] Peng X Z, Wang Z D, Mai B X, et al. *Sci Total Environ*, 2007, 384(1): 393