

沉积物与污泥样品中十溴联苯醚测定方法的研究

张 梅, 林匡飞, 刘莉莉, 张 卫, 章立勇, 杨莎莎, 苏爱华

(国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 华东理工大学危险化学品风险评价与控制研究中心, 上海 200237)

摘要:十溴联苯醚(decabromodiphenyl ether, DecaBDE)是一类新型持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs),已引发环境污染,危害生物和人类健康,但目前仍未建立一种稳定可靠的检测方法。通过优化气相色谱质谱仪的进样口温度、离子源温度等仪器工作条件,对比不同提取条件、提取剂、提取时间,从而确定了十溴联苯醚的最佳分析条件。结果发现,以甲苯为提取溶剂,采用索氏抽提法提取沉积物和污泥样品中的十溴联苯醚,连续提取 24 h,效果最佳。方法回收率为 78.54%~98.42%,检测限为 0.1 mg·L⁻¹。

关键词:十溴联苯醚;持久性有机污染物;沉积物;污泥

中图分类号:X830.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2008)06-2499-05

The Method of Determination of Decabromodiphenyl Ether in Sediment and Sludge

ZHANG Mei, LIN Kuang-fei, LIU Li-li, ZHANG Wei, ZHANG Li-yong, YANG Sha-sha, SU Ai-hua

(State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, Research Center of Risk Assessment and Management on Hazardous Chemicals, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Decabromodiphenyl ether(DecaBDE) is a new kind of persistent organic pollutants and has been a potential environmental hazard to biological diversity and human health. However, there hasn't been any effective and reliable method for the analysis of DecaBDE in sediment and sludge. To establish an optimum method for DecaBDE detection in sediment and sludge samples, the injector temperature and ion source temperature of Gas Chromatography Mass Spectrometer (GC/MS), as well as the efficient extraction agent, time and other extraction conditions were determined in this study. The optimum extraction and determination condition for sediment and sludge samples containing DecaBDE was developed with toluene as the extract solvent for 24 h extraction time by a Soxhlet system. It was found that the recovery ratio of DecaBDE ranged from 78.54% to 98.42% and the detection limit was 0.1 mg·L⁻¹.

Keywords: decabromodiphenyl ether; persistent organic pollutants(POPs); sediment; sludge

多溴联苯醚(PBDEs)是一类新型持久性有机污染物。由于其具有阻燃效率高、热稳定性好、添加量少、对材料性能影响小、价格便宜等优点,被广泛应用于塑料、电子以及涂料等产品中。这种非反应性添加阻燃剂,易于进入环境^[1]。目前,不仅在空气、海水、淡水、沉积物中存在着一定量的 PBDEs,而且在常见的生物体及人体中也发现了 PBDEs,且含量已经不容忽视,

有逐年增加的趋势。由于 PBDEs 对生态环境及人类健康的危害渐渐暴露,故引起了人们的广泛关注^[2-3]。

目前,国内外对 PBDEs 的研究处于起步阶段,特别是由于其极高的脂溶性(远高于有机氯农药),在沉积物中具有高积累特性,并通过底栖食物链,在生物体内有几千到几万倍的生物富集特性^[4]。因此,沉积物-底栖生物相中 PBDEs 的迁移、转化、累积特性的研究成为重要领域。对 PBDEs 的研究离不开含量的测定,故对沉积物中 PBDEs 分析方法的探索成为研究工作的瓶颈问题。国内陈社军,王亚伟等^[5-10]对 PBDEs 的分析方法做了研究,但是主要针对 PBDEs 的低溴同系物。目前,对十溴联苯醚(decabromodiphenyl ether, DecaBDE)的测定存在一些问题。如

收稿日期:2008-01-02

基金项目:国家自然科学基金(20677015);上海市博士后基金(07R214113);
上海市教育发展基金会晨光计划(2007CG39)

作者简介:张 梅(1984—),女,河北省石家庄人,在读硕士,主要从事
新型有机污染物的环境效应研究。

E-mail: zhangmei_ky@163.com

通讯作者:林匡飞 E-mail: kflin@ecust.edu.cn

在进样口温度和气相色谱的柱温较高时,DecaBDE 不稳定;DecaBDE 对紫外光敏感,提取、测定过程中与低溴联苯醚不一样,故利用测定低溴联苯醚的分析方法很难稳定、准确的测定出 DecaBDE 在环境样品中的含量^[11-12]。同时由于禁止五溴、八溴等低溴联苯醚的使用,找不到切实可行的替代品,DecaBDE 将长期被使用。在这种情况下,对 DecaBDE 分析测定方法的研究迫在眉睫。本研究对沉积物和污泥中 DecaBDE 的提取和 GC-MS 测定条件等方面进行了探讨,希望确定沉积物和污泥中 DecaBDE 的分析测定方法。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 试剂

十溴联苯醚(DecaBDE)购自 Great Lake (USA);浓硫酸,甲苯,正己烷,丙酮,石油醚,二氯甲烷,无水硫酸钠等试验用药品均为分析纯。

1.1.2 沉积物和污泥样品的采集

沉积物样品采自上海周边长江入海口处,采用蚌式沉积物采样器采集表层 0~2 cm 沉积物,一次性采集沉积物不少于 1 000 g。表层沉积物样品的采集、固定、贮存及运输均按照 GB17378.3《海洋监测规范》第 3 部分中相关规定执行。活性污泥采自上海市长桥污水处理厂。样品运回实验室后,4 ℃条件下避光保存,尽快处理使用。分析前对沉积物和污泥样品进行冷冻干燥、研磨、过 60 mm 铜筛,贮存在棕色磨口瓶中,-20 ℃避光保存。

1.2 样品预处理

1.2.1 提取方法的对比

分别采用索氏提取,超声波提取和震荡提取 3 种方法,提取沉积物/污泥中的 DecaBDE,考察其提取率。

(1)索氏提取。取 5 g 经干燥后的沉积物/污泥样品,放入索氏抽提管中,采用 100 mL 甲苯作溶剂,连续抽提 24 h。

(2)超声波提取。将 5 g 经干燥后的沉积物/污泥放入 100 mL 三角瓶中,加入 30 mL 甲苯,封口。混匀后置于超声波仪中,超声波处理时间 30 min。提取后离心(4 000 r·min⁻¹)10 min,把上清液转入分液漏斗,再重复上述步骤两次,合并上清液。

(3)震荡提取。取 5 g 经干燥后的沉积物/污泥放入 100 mL 三角瓶中,加入 30 mL 甲苯,封口。混匀后

置于恒温振荡水槽(控温 30±1 ℃,120 r·min⁻¹)振荡 30 min。提取液离心(4 000 r·min⁻¹)10 min,上清液转入分液漏斗,重复上述步骤两次,合并上清液。

1.2.2 纯化方法

用铜片脱硫,过多层硅胶氧化铝复合柱^[13]。用甲苯淋洗,淋洗液合并,旋转蒸发至 1~2 mL,定容至 5 mL,待测。

1.3 仪器条件

分析所用仪器为岛津气相色谱质谱联用仪(Shimadzu GCMS-QP2010),电子轰击源(IE)。采用短色谱柱 DB-5ht (15 m×0.25 mm×0.15 μm,Agilent)对 DecaBDE 进行检测;升温程序为:110 ℃下保留 2 min,然后以 40 ℃·min⁻¹的速率升至 250 ℃,再以 10 ℃·min⁻¹的速率升至 325 ℃,并保留 2 min。其他条件为:载气为高纯氦气,柱流速为 1.5 mL·min⁻¹,进样口温度 280 ℃,离子源温度 250 ℃,接口温度 300 ℃,进样量 1 μL,不分流进样。

2 结果与讨论

2.1 测定条件的确定

2.1.1 进样口温度的选择

高溴阻燃剂的特性决定了这些化合物在气相色谱分析过程中会因进样口温度太高而易于分解,进样口温度太低又不能使待测组分完全气化,所以必须选择合适的进样口温度^[14]。在保持其他条件不变的前提下,分别测定在不同进样口温度下 DecaBDE 标准溶液的响应值变化。结果发现(见图 1),进样温度大于 280 ℃时,DecaBDE 由于温度的升高导致化合物分解而使响应值减小,小于 280 ℃时,DecaBDE 的响应值单调递增。

为了验证方法的重复性,以 3 次重复的标准偏差

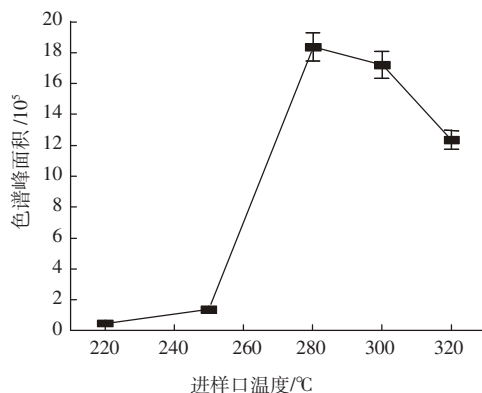


图 1 进样口温度对响应值的影响

Figure 1 Effect of injector temperature on response

的倒数(RSD^{-1})对进样口温度作图,见图 2。由图 2 可见进样口温度为 280 ℃时,精度最大,测定样品的重现性好。综合考虑响应值和标准偏差,选择最佳进样口温度为 280 ℃。

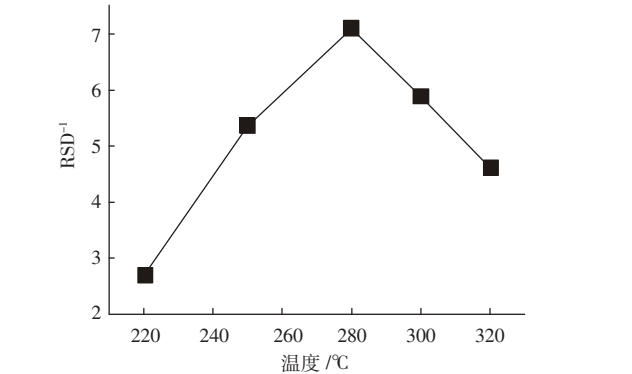


图 2 进样口温度对响应值的 RSD^{-1} 的影响
Figure 2 Effect of injector temperature on RSD^{-1}

2.1.2 离子源温度的选择

在保持其他条件不变的前提下,分别测定在不同离子源温度下 DecaBDE 标准溶液的响应值变化^[12]。结果表明(见图 3),峰宽随着离子源温度的升高而增大,150 ℃时出现严重的拖尾。250 ℃时,峰形好,响应高,为最优离子源温度。

2.2 提取方法的确定

2.2.1 不同提取方式的对比

分别采用索氏提取,浸泡震荡和超声波提取 3 种

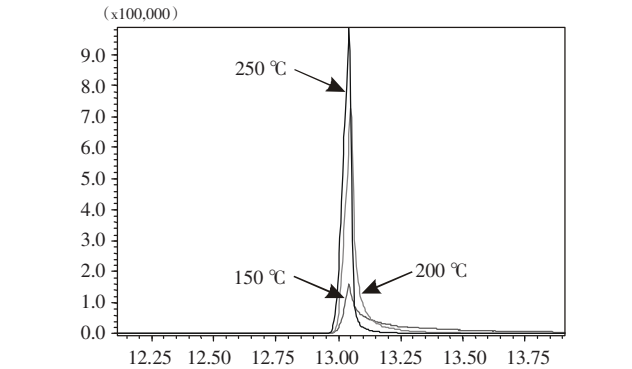


图 3 不同离子源温度前提条件下 DecaBDE 的总离子流(TIC)
Figure 3 TIC for DecaBDE at different temperature of ion source

提取法提取沉积物/污泥样品中的 DecaBDE,但其效率各有差异。采用索氏抽提法提取土样的回收率为 87.5%~107%,采用震荡提取法回收率为 50.9%~95.9%,采用超声波提取法回收率为 35.7%~139%。从平均回收率来看(结果见表 1),索氏抽提法(97.3%)明显高于震荡提取法(73.7%)和超声波提取法(81.6%)。故选用索氏抽提为 DecaBDE 的提取方法。

2.2.2 提取剂的影响

在温度为 80 ℃,处理时间为 24 h 条件下,分别以甲苯、正己烷/二氯甲烷(1:1,体积比)、正己烷/二氯甲烷(4:1,体积比)、正己烷/丙酮(1:1,体积比)、正己烷/丙酮(4:1,体积比)、石油醚/丙酮(1:1,体积比)、石油醚/丙酮(4:1,体积比)做提取剂,进行索氏抽提。实验结果(见图 4)表明,甲苯的回收率高于其他提取剂的回收率,提取效果最好。由图 5 可见,甲苯回收率的 RSD^{-1} 最高,正己烷/丙酮(4:1,体积比)次之,比较可知,甲苯为最佳提取剂。

2.2.3 抽提时间对索氏抽提提取效率的影响

按 1.2 步骤,搭建索氏抽提,用甲苯作抽提剂,分别抽提 6、12、24、36、48 h。结果(见图 6)表明 24 h 之前,随着时间的增加抽提率逐渐增大,但 24 h 后时间的变化对抽提效果影响不大,增加时间无疑于增大实验的工作量。由 3 次重复回收率的标准偏差的倒数对时间做图(见图 7),由图可知随着时间的延长,标准偏差的倒数先增大后减小。抽提时间为 24 h 时,达到最

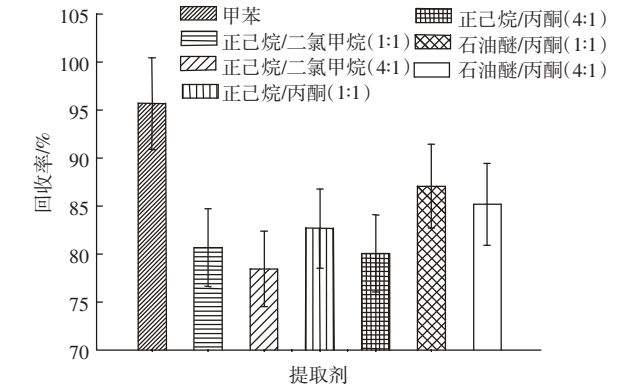


图 4 提取剂对回收率的影响

Figure 4 Effect of extract solution on recoverie

表 1 不同提取方式的回收率

Table 1 Comparison of the recoveries for the methods with different extraction modes

提取方法	处理温度/℃	超声波强度/W	处理时间/h	提取剂	平均回收率/%	RSD
超声	—	500	1.5	甲苯	81.6	0.43
震荡	30	—	1.5	甲苯	73.7	0.18
索氏抽提	80	—	24	甲苯	97.3	0.08

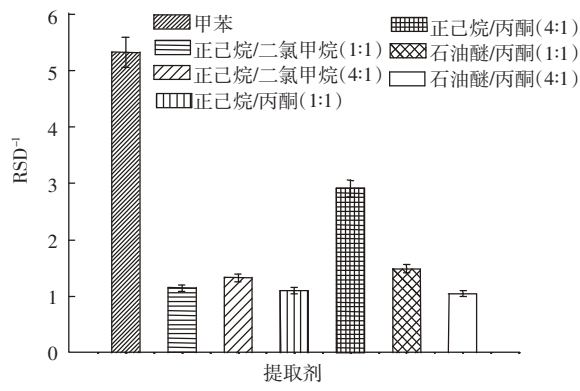


图 5 提取剂对回收率 RSD⁻¹ 的影响

Figure 5 Effect of extract solution on RSD⁻¹ of recovery

大值,重现性最好。故选择 24 h 作为最佳抽提时间。

2.3 线性与检测限

配置一系列不同浓度的 DecaBDE 溶液,按 1.3 中的仪器工作条件进行测定。回归分析结果表明,目标化合物在 1~75 mg·L⁻¹ 范围内具有良好的线性, $y=339\ 739x-865\ 043$,相关系数 R^2 为 0.996 6,目标化合

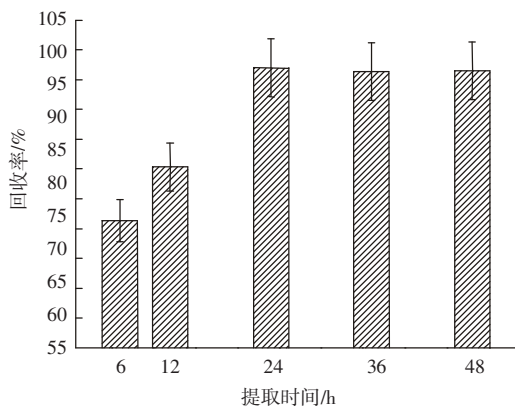


图 6 提取时间对回收率的影响

Figure 6 Effect of extract time on recoveries

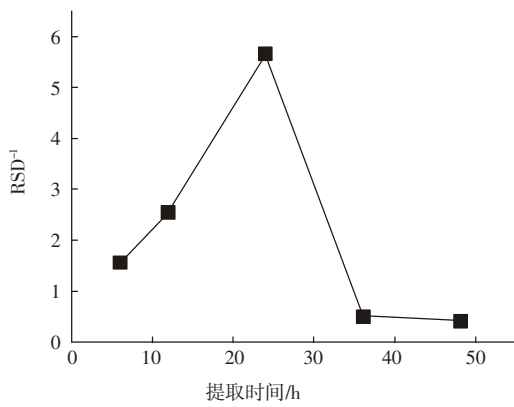


图 7 提取时间对回收率 RSD⁻¹ 的影响

Figure 7 Effect of extract time on RSD⁻¹ of recovery

物的检测限为 0.1 mg·L⁻¹。

2.4 方法评价

(1)回收率。准确称取 5 g 土壤样品,添加 DecaBDE,使土壤中 DecaBDE 的含量分别为 10、30、50 mg·kg⁻¹,进行添加回收率实验,结果列于表 2。由表可看出,DecaBDE 的回收率在 78.54%~98.42%之间。

表 2 DecaBDE 的回收率

Table 2 Recoveries of DecaBDE

浓度/ mg·L ⁻¹	回收率/%				RSD
	样品 1	样品 2	样品 3	平均回收率	
10	81.47	82.83	88.57	84.29	3.08
30	93.19	96.87	98.42	96.16	2.19
50	78.54	87.18	88.67	84.80	4.47

(2)精密度。选择含有 DecaBDE 的沉积物/污泥样品,测定 DecaBDE 的含量,平行测定 10 次,含量在 11.36~11.89 mg·kg⁻¹ 之间,平均含量为 11.72 mg·kg⁻¹,标准偏差为 0.18,变异系数为 0.02。

3 结论

建立了沉积物和污泥中 DecaBDE 的 GC-MS 联用检测方法。通过 SIM 方式对未知样品进行定性筛选和定量分析。优化了进样口温度,离子源温度,程序升温等仪器工作条件,同时通过对比不同提取条件、提取剂、提取时间,确定了沉积物中 DecaBDE 的最佳提取条件:以索氏抽提为提取条件,甲苯为提取剂,最佳提取时间为 24 h。通过后续实验的应用,表明实验方法稳定可靠。

参考文献:

[1] Lee R G M, Thomas G O, Jones K C. PBDEs in the atmosphere of three locations in Western Europe[J]. *Environment Science & Technology*, 2004, 38: 699-706.

[2] Bromine science and environmental forum. Brussels: Belgium. Data reported[EB/OL] <http://www.bsef-site.com.docs/Majorbrominated.doc>, 2000.

[3] 魏爱雪,王雪彤,徐晓白.环境中多溴联苯醚类(PBDEs)化合物污染研究[J]. *化学进展*, 2006, 18(9): 1227-1233.

WEI Ai-xue, WANG Xue-tong, XU Xiao-bai. The pollution research aspect on poly-brominated biphenyl esters(PBDEs) compounds in environment[J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 18(9): 1227-1233.

[4] Ikonou M G, Rayne S, Addison R F. Exponential increases of the brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000[J]. *Environment Science & Technology*, 2002, 36: 1886-1892.

[5] 陈社军,麦碧娟,曾永平,等.沉积物中多溴联苯醚的测定[J]. *环境化*

学, 2005, 24(4): 474–477.

CHEN She-jun, MAI Bi-xian, ZENG Yong-ping, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(4): 474–477.

- [6] 王亚伟, 张庆华, 刘汉霞, 等. 高分辨气相色谱-高分辨质谱测定活性污泥中的多溴联苯醚[J]. 色谱, 2005, 23(5): 492–495.

WANG Ya-wei, ZHANG Qing-hua, LIU Han-xia, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers in sewage sludge by high resolution gas chromatography coupled with high resolution mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2005, 23(5): 492–495.

- [7] 萧达辉, 肖 前, 周明辉, 等. 红外光谱法定性筛选电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚[J]. 中国塑料, 2005, 19(12): 74–76.

XIAO Da-hui, XIAO Qian, ZHOU Ming-hui, et al. Qualitative analysis of polybrominated biphenyls and polybrominated biphenyl ether in electronic and electrical appliances by infra-red spectrometric method[J]. *China Plastics*, 2005, 19(12): 74–76.

- [8] 王 红, 张晓黎, 文 红, 等. 气相色谱-质谱法同时快速检测电子电气产品中 10 种多溴联苯醚(PBDEs)[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(12): 1457–1458.

WANG Hong, ZHANG Xiao-li, WEN Hong, et al. GC-MS for rapid and simultaneous determination of 10 kinds of PBDEs in electrotechnical products[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2006, 16(12): 1457–1458.

- [9] 徐羨羨, 王金芳. 气相色谱-质谱联用法测定印制线路板中多溴联苯及多溴联苯醚的不确定度评估[J]. 福建分析测试, 2007, 16(1): 61–63.

XU Xian-xian, WANG Jin-fang. Evaluation of uncertainty of determi-

nation of PBBs and PBDEs in printed wiring boards by GC/MS[J]. *Fujian Analysis & Testing*, 2007, 16(1): 61–63.

- [10] 向彩红, 孟祥周, 陈社军, 等. 鱼肉组织中多溴联苯醚的定量分析. 分析测试学报, 2006, 25(6): 14–18.

XIANG Cai-hong, MENG Xiang-zhou, CHEN She-jun, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers in fish tissue[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2006, 25(6): 14–18.

- [11] Jorge R, Maria L, Carmen Garcia-Jares, et al. Factorial-design optimization of gas chromatographic analysis of tetrabrominated to decabrominated diphenyl ethers. Application to domestic dust[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 388: 1095–1107.

- [12] Eljarrat E, de la Cal A, Barcelo D. Determination of decabromodiphenyl ether in sediments using selective pressurized liquid extraction followed by GC-NCI-MS[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2004, 378: 610–614.

- [13] 刘晓华, 高子繁, 于红霞. GC/MS 法测定生物样品中多溴联苯醚类化合物[J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1595–1599.

LIU Xiao-hua, GAO Zi-shen, YU Hong-xia. Determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in biota using GC/MS method[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2007, 28(7): 1595–1599.

- [14] 薛秋红, 牛增元, 李艳秋, 等. GC/MS 法测定电子电气塑料件中的限用含溴阻燃剂[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(7): 50–52.

XUE Qiu-hong, NIU Zeng-yuan, LI Yan-qiu, et al. Determination of regulated brominated flame retardants in plastic parts of electrotechnical products using GC/MS method[J]. *Engineering Plastics Application*, 2006, 34(7): 50–52.