

环境中多溴联苯醚(PBDEs)预处理技术研究进展

刘宗峰¹, 郎印海^{*1}, 曹正梅², 马启敏¹

(1. 海洋环境与生态教育部重点实验室, 中国海洋大学, 山东青岛 266100;

2. 青岛市环保局, 山东青岛 266003)

摘 要:多溴联苯醚(PBDEs)是一类具有生态风险的新型环境有机污染物。PBDEs 作为阻燃剂已愈来愈广泛地被添加到工业产品中,并对大气、水体、沉积物、土壤等环境介质产生污染,最终危害生物和人类健康。本文概述了环境样品中 PBDEs 分析方法研究进展,对样品前处理技术作了评述和比较,并从不同离子源和质谱类型的角度分析比较了气相色谱-质谱联用在 PBDEs 检测中的应用。

关键词:多溴联苯醚;样品前处理;气相色谱-质谱联用

中图分类号:O652

文献标识码:A

1 引言

多溴联苯醚(Polybrominated Diphenylethers)作为防火阻燃剂,主要应用于家用电器、计算机、室内装潢的泡沫塑料、地毯中,这些物质 5%~30%的成分是含 PBDEs 的材料^[1]。PBDEs 具有环境稳定、高脂溶、不易降解等特性。随着 PBDEs 的大量使用,在诸多环境介质(大气、沉积物)和生物体内(鱼类、人体血液、母乳等)均检测到 PBDEs 的存在^[2,3]。即使微量 PBDEs 进入环境中,因生物放大作用也会使处于高营养级的生物受到毒害。作为一种环境内分泌干扰物, PBDEs 影响人体及动物的内分泌功能。近年来, PBDEs 在国际上受到较多关注,我国也开展了一些区域性的研究^[4,5]。

PBDEs 在环境介质中含量极低且同系物较多,需要高灵敏度的分析设备、良好的净化技术和特异性的分离方法以满足分析的要求。PBDEs 分析中前处理技术(提取、净化技术)是最关键、耗时的步骤,探索快速、高效、简便的样品前处理方法已成为当代分析化学的研究方向和前沿课题之一。在众多的提取技术中,传统的液液萃取和索氏提取技术被广泛采用,但存在提取时间长、溶剂消耗量大等不足;新的提取技术(如固相微萃取、加速溶剂萃取技术等)在 PBDEs 提取中也得到快速发展并日益成熟。本文对目前环境样品中 PBDEs 前处理技术进行比较和评述,并讨论了气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术在 PBDEs 分析中的应用。

2 PBDEs 分析方法

2.1 前处理技术

2.1.1 液液萃取法 液液萃取(Liquid-liquid Extraction)常用于液体和生物样品的分析测定。操作简单、易于使用。Kazda^[2]用正己烷/乙醚(1:1)萃取母乳中 PBDEs,凝胶渗透层析柱(GPC)净化,GC-TOFMS 检测,检出限达 2~5 pg/g 脂肪。André等^[6]联合液液萃取和固相萃取技术提取人体脂肪、母乳和胚胎中的 PBDEs,该法的优点是减少了有机溶剂的使用(使用量仅为 50 mL),检出限达 5~25 pg/g 脂肪。液液萃取法的缺点是溶剂界面处容易乳化,需要大量溶剂,多步转移,重复性较差,微型化萃取和连续萃取已成为液液萃取的发展方向。Núria等^[7]利用 HFMM-LLE 法(即多微孔纤维膜(HF-MM)富集,经

收稿日期:2006-11-13

修回日期:2007-01-24

通讯联系人:郎印海,男,博士,副教授,主要从事环境化学与生态毒理学研究。

液液萃取)测定水中 PBDEs 的含量(又称液液微萃取),有机溶剂选择十一烷(110),搅拌速率 1 200 r/min,萃取时间 60 min。该法对自来水、河水和垃圾渗滤液中 PBDEs 均有较好的提取效果,渗滤液中 PBDEs 平均回收率为 85 %~110 %,检出限 ≤ 1.1 ng/L。

2.1.2 索氏抽提法 索氏提取(Soxxhlet Extraction)技术广泛应用于土壤、沉积物等固体样品的 PBDEs 提取。索氏抽提有两种方式即常规抽提和热抽提,热抽提即对萃取剂进行加热,使温度保持在其沸点以下,以缩短萃取时间、提高效率。Covaci 等^[8]用该法提取 Scheldt 河沉积物中的 PBDEs、PCBs 等污染物,溶剂选正己烷/二氯甲烷(3 1),提取后经酸化硅胶柱,依次用正己烷和二氯甲烷洗脱,浓缩后分析,2 h 就达到较好的提取效果。刘汉霞等^[9]对沉积物、污泥等样品索氏提取后,利用不同的层析柱来分离 PBDEs、PCBs 和 PCDD/Fs:多层硅胶层析柱分离 PBDEs,后经佛罗里土柱分离 PCBs,最后用凝胶渗透层析柱分离 PCDD/Fs。作者发现在分离 PBDEs 时 AgNO₃ 硅土具有重要作用,利用不同的层析柱较好的避免了三种物质间的相互干扰。

索氏抽提亦用于大气、鱼类和人体组织中 PBDEs 的分析测定,表 1 列出了索氏抽提法在 PBDEs 分析中的一些应用。索氏提取技术存在提取时间较长,溶剂消耗量大等缺点,但作为经典的提取技术仍被作为标准方法使用,以检验新方法的可靠性。

Table 1 The application of Soxhlet extraction in PBDEs analysis

Sample	Pretreatment	Detection	DL (ng/ g)	Recovery (%)
Air ^[10]	hexane/ acetone(1 1) (24 h) ,silica gel , elution with hexane/ dichloromethane = 1 1	GC- EFM S	—	88 ~ 115
Soil and sediment ^[11]	hexane/ acetone(1 1) (18 h) , silica/ H ₂ SO ₄ column , elution with hexane , Alumina , elution with hexane/ dichloromethane = 1 2	GC- EFM S	0. 013 ~ 0. 25	91. 4 ~ 107. 1
Sediment ^[4]	dichloromethane(16 h) , silica/ acidified silica , GPC , elution with hexane/ dichloromethane = 1 1	GC- EFM S	1 (ng/ mL)	60. 1 ~ 104. 2
Sediment ^[5]	hexane/ acetone/ dichloromethane (1 1 1) (12 h) , silica gel	GC- EFM S	0. 02	75. 8 ~ 100. 5
Sediment ^[12]	hexane/ acetone(1 1) (48 h) , multicolumn with acid silica-alumina , elution with hexane , hexane/ dichloromethane = 1 1	GC- NCFMS	0. 005 ~ 0. 02 0. 20 (BDE-209)	69. 1 ~ 118. 3
Sludge ^[13]	hexane/ dichloromethane(1 1) (24 h) , acidified silica , column with	GC- EFM S	—	64. 4 ~ 100. 2
Dolphin ^[14]	aether/ hexane(8 h) , GPC , elution with hexane/ dichloromethane	GC- ECD , GC- EFM S BDE-209	—	60 ~ 120

DL :limits of detection

2.1.3 超声波辅助萃取法 超声波辅助萃取(Ultrasonic-Assisted Extraction ,UAE)是利用超声波辐射压强产生的强烈机械振动、扰动效应、高加速度、乳化、扩散、击碎和搅拌作用等多级效应,增大物质分子运动频率和速度,增加溶剂穿透力,从而加速目标成分进入溶剂,促进提取的进行。UAE 常用于固相物质的 PBDEs 提取。Consuelo^[15]利用超声波萃取土壤样品,在玻璃柱底部铺上滤纸,其上放置无水 Na₂ SO₄ 和样品,乙酸超声萃取。经佛罗里土柱净化,用正己烷/二氯甲烷(1 2)洗脱,收集洗脱液浓缩后用 GC-MS 分析。样品平均回收率为 81 %~104 %,检出限达 2~30 pg/g。该法能够满足快速灵敏的要求,有机试剂用量比索氏提取小。近年来超声波萃取技术常与固相萃取或固相微萃取技术联合使用,并用于鱼类等生物体中 PBDEs 提取^[16,17]。

2.1.4 搅拌子吸附法 搅拌子吸附萃取法(Stir Bar Sorptive Extraction ,SBSE)是一种新型的样品分离富集技术。该法是在搅拌子的表面涂布较厚的高分子膜如 PDMS,将磁性搅拌子放于样品溶液中,待测物被吸附在 PDMS 相,浓缩后分析物通过热脱附(Thermal Desorption)从搅拌子上解析出来直接进入 GC-MS 测定。在水样中加入 20 %的甲醇可以防止玻璃器壁对 PBDEs 的吸附,提高回收率,检测限在 0.4~9.4 ng/L 之间^[18]。与固相微萃取(SPME)相比,SBSE 可提高大约 500 倍的富集效率^[19]。同传统的液液萃取相比,SBSE- TD- GC-MS 重现性好,回收率高,可以实现自动化操作,使得该法在水样 PBDEs 分析中

具有较好的应用前景。

2.1.5 固相萃取法 固相萃取(Solid-Phase Extraction, SPE)是一种吸附剂萃取方法,常用于液体样品的PBDEs提取。当液体样品通过固相萃取剂时,萃取剂吸附待测物,然后用合适的溶剂将待测物洗脱下来。SPE是LLE的有效替代方法,与LLE相比SPE具有以下优点:能更有效地从干扰物和基体中分离待测物,回收率高;可处理小体积试样;便于样品的储存和运输;分析时间短,一次可同时处理多个样品,易于实现与GC等仪器的自动化在线分析。但对许多样品SPE产生的空白值较高。

Sjödin等^[20]利用SPE提取血清中PBDEs后,在固相萃取柱中铺活化硅胶和酸化硅胶层进一步净化,30 min即完成样品的前处理,加标回收率为69%~95%。Covaci等^[21]对SPE进行优化,用OASISTM HLB作吸附剂,萃取后经酸化硅胶柱净化,GC-ECN-MS分析。测得人体血清中12种PBDEs同系物的回收率为64%~95%(BDE-209除外),检出限为0.2~25 ng/L血清,该方法重现性较好。使用SPE对污泥、沉积物等固体物质和生物样品进行处理时,常作为净化技术与微波辅助萃取或索氏提取技术联合使用^[22]。

2.1.6 固相微萃取法 固相微萃取(Solid-Phase Microextraction, SPME)是在固相萃取的基础上发展起来的一种新的萃取分离技术,集萃取、浓缩、解吸、进样于一体,不用溶剂洗脱。其机理建立在待测物在固定相和水相(气相)之间达到平衡分配的基础上,类似于液-液萃取。对于水和空气样品可直接萃取,对于复杂基体的样品如废水或固体,取样时可采用顶空方式操作。该法提取效率接近100%,成功应用于众多环境内分泌干扰物的测定^[23]。SPME的缺点是萃取涂层易磨损,使用寿命有限,从而造成分析成本较高。

Lucia^[24]利用SPME提取PBDEs以研究PBDEs的光降解行为,Maria^[25]则利用该法进行PBDEs辛醇-水分配系数的研究。为了进一步缩短SPME的萃取时间,Salgado-Petinal联合超声波辅助萃取和固相微萃取技术提取污泥中的PBDEs,加标回收率高于92%,检出限为0.01~1.20 ng/g^[17]。

2.1.7 微波辅助萃取法 微波辅助萃取(Microwave Assisted Extraction, MAE)是指在微波能作用下,用有机溶剂将待测组分从样品基体中萃取出来。微波萃取的原理是利用极性分子吸收微波能量来加热具有极性的溶剂(如甲醇、乙醇、丙酮和水)。常将非极性溶剂与极性溶剂混合作为萃取溶剂,如丙酮/环己烷(体积比1:1或3:2)。同超声萃取和索氏抽提技术相比,其优点在于快速高效(萃取时间可减少至几分钟)、溶剂用量小、环境友好,可同时测定多个样品,适用范围广(液体、固体、生物样品),萃取效率高于索氏提取法而低于超临界流体萃取^[26]。微波萃取的缺点是萃取后需要过滤,因此不易与气相色谱等仪器联机而实现自动化。

Yus à和Pastor^[27]利用半渗透膜技术(SPMD)采集污水处理厂废水中PBDEs,环己烷/丙酮(1:1)为溶剂,在85℃下微波萃取1 min,GPC净化,GC-MS-MS检测,回收率达72%~91%。Yus à等^[28]利用MAE和大体积进样(LVI)技术分析沉积物中PBDEs含量,以环己烷/丙酮(1:1)为溶剂,GC-NCI-MS分析,样品平均回收率达75%~95%,检出限为4~20 pg/g。王成云等^[29]利用微波辅助萃取-高效液相色谱法测定塑料中的PBDEs和PBBs,以正丙醇为提取溶剂,以甲醇/缓冲溶液为流动相,在反相C₁₈色谱柱上进行梯度洗脱。该方法回收率为95.86%~97.95%,相对标准偏差为0.92%~1.25%,检测限达1~5 µg/g。MAE也用于分析贻贝、鲑鱼等海洋生物和人体脂肪组织中PBDEs含量^[30,31],与传统的索氏提取法的回收率和检出限基本一致。

2.1.8 加速溶剂萃取法 加速溶剂萃取(Accelerated Solvent Extraction, ASE)是利用溶质在不同溶剂中溶解度的不同,选择合适的溶剂,在较高的温度和压力条件下,实现高效、快速萃取固体或半固体样品中有机物的方法。高温条件使待测物的解吸和溶解动力学过程加快,大大缩短提取时间(15~30 min);加热溶剂较强的溶解能力减少了溶剂用量(10 g样品仅需15~30 mL溶剂);萃取过程中保持一定的压力可提高溶剂的沸点,提高萃取效率。ASE方法简便,可多次循环萃取或改变溶剂。全自动控制,安全性高,已被美国EPA确认为标准方法。

ASE常用溶剂有二氯甲烷或正己烷/二氯甲烷,萃取温度一般控制在100~150℃,压强1 000~1 500 psi。de la Cal^[32]对ASE进行了优化并用于沉积物中PBDEs的测定:选择氧化铝为吸附剂,正己烷/二氯甲烷(1:1)为萃取剂,温度100℃,压强1 500 psi,检出限达1~46 pg/g。Koichi Saito等^[33]利用该法来测生物组织中的PBDEs、PCBs、OCPs,溶剂为二氯甲烷/正己烷(1:1),GPC净化后转移至硅胶柱,二氯甲

烷/正己烷洗脱测 PBDEs、PCBs 和其他非极性有机污染物,甲醇/二氯甲烷洗脱测 PCP 等极性有机物。在沉积物、鱼体和母乳 PBDEs 提取中得到较好的效果。

FFE、SPE 和 SBSE 一般用于液体样品的 PBDEs 提取,索氏提取、UAE 和 ASE 多用于固体样品。在众多的提取技术中,SPME、MAE 和 ASE 在溶剂用量和萃取时间上都有很大的优势,MAE 还具备大批量、大样品量处理的能力,SPME 能够实现现场在线分析,这三者在 PBDEs 分析中将会有更加广泛的应用。表 2 对各种 PBDEs 提取方法进行了比较。

Table 2 The comparison of extraction techniques for PBDEs

Technology	Sample	Extraction time (min)	Solvent dose (mL)	Recovery (%)	RSD (%)	DL (ng/ g)
FFE ^[21]	milk	60	45	89.6 ~ 110.9	4.9 ~ 8.2	0.002 ~ 0.005
SPE ^[21]	serum	20	15	64 ~ 95	< 17	0.1 ~ 4
SBSE ^[18]	water	25 h	—	94 ~ 106	0.7 ~ 5.3	0.4 ~ 9.4 ng/ L
SPME ^[24]	sludge	60	5	92 ~ 117	2 ~ 13	0.01 ~ 1.20
UAE ^[15]	soil	30	25	81 ~ 104	1 ~ 9	0.002 ~ 0.030
Soxhlet Extraction ^[5]	sediment	12 h	250	75.8 ~ 100.5	—	0.02
ASE ^[32]	sediment	15	20	47 ~ 82	< 15	0.001 ~ 0.046
MAE ^[28]	sediment	24	48	75 ~ 95	4 ~ 13	0.004 ~ 0.02

RSD: relative standard deviation. DL: limits of detection.

2.2 PBDEs 净化技术

环境样品(如生活污水、动物组织等)组成较复杂,经初步处理后仍存有相当量共萃取的腐殖酸、脂肪或其他杂质,不能直接进行色谱分析,需要进一步的净化处理。沉积物和土壤中的硫化物影响 GC 的测定,常加入活化铜或叔定醇/亚硫酸盐去除。但有学者通过比较实验发现,加入活化铜对实验有一定的影响:加铜实验中十溴联苯醚(BDE-209)含量明显低而八、九溴代联苯醚浓度明显高于不加铜实验^[34]。由于高溴代联苯醚能够光降解,推测加入的铜对 BDE-209 的降解反应具有催化作用。

类脂物的去除方法可分为破坏性和非破坏性去除两种,最常用的破坏性方法是使用浓硫酸(直接加入样品或注入凝胶层析柱),该法脂肪去除量大,但需要更多步骤的萃取和过滤,增大了试验强度。非破坏性去除常用方法有 GPC 和吸附剂层析柱,二者皆能有效去除脂肪和大分子化合物,但难以分离有机卤素化合物。进一步的净化可利用硅胶、氧化铝、硅酸镁等中性吸附剂。凝胶渗透色层柱(Gel Permeation Chromatography)是根据被分离物质分子量的不同,通过具有分子筛性质的固定相(凝胶),使物质达到分离。与吸附剂层析柱等净化技术相比,GPC 净化容量大,可重复使用,使用自动化装置净化时间缩短,简便、准确。随着凝胶品种的增多和高效凝胶的出现,GPC 技术会受到越来越多的重视。

2.3 PBDEs 分析方法

2.3.1 GC-MS 测定 质谱与气相色谱联用(GC-MS)综合了气相毛细管色谱高效的分离性能和质谱高度的定性能力,是分析 POPs 最准确可靠的技术之一,在 PBDEs 分析中得到了最为广泛的应用。

2.3.2 GC-MS 离子源 质谱离子源主要有以下几种:电子轰击源质谱(EI-MS)、电子捕获负离子质谱(ECNIMS)和负化学电离质谱(NCIMS)。EI 模式具有离子流稳定性好、重现性高、选择性好等优点,并可使用图谱库识别待测组分的结构。但其局限性在于待测样品分子量太大或稳定性较差时,EI 的高能电子束过度分裂样品分子,无法生成分子离子。ECNIMS 作为灵敏度较高的检测方法,在 PBDEs 分析中也有使用^[21]。但 ECNI 模式所获得的光谱和数据强烈依赖于试验条件,如载气及其气压、离子源温度等^[35]。GC-NCIMS 是 PBDEs 分析的常用方法,对于溴取代数四以上的 PBDEs,其灵敏度高于 EI-MS。

2.3.3 质谱类型 可与 GC 联用的质谱仪有扇形磁式质谱仪、四极质谱仪、离子阱质谱仪(ITMS)、飞行时间质谱仪(TOFMS)等。分析中常用的是 EI 模式下的四极质谱仪,它具有灵敏度高,定性和定量结果准确,保养费用低等优点。离子阱质谱仪的出现则使 GC-MS 有了重大突破:进一步提高了灵敏度,可以获得较多的产物离子,并实现了 n 级质谱联用。其局限在于只能用氦气作为缓冲气体。Yus à 利用 GC-ITMS-MS 在 NCI 模式下分析沉积物中的 PBDEs,检出限达 4 ~ 20 pg/ g^[28]。飞行时间质谱仪应用于快速气相色谱中,最大的特点是在很短的时间内(几毫秒)即可得到高质量的质谱图,并具有很高的灵敏度。

- [25] Polo M, Casas V, Llompart M, García-Jares C, Cela R. *Journal of Chromatography A* [J], 2006, **1124**(1-2):121.
- [26] DONG Xin-yan(董新艳), YANG Yi-wen(杨亦文), REN Qi-long(任其龙). *Chinese Journal of Chromatography(色谱)* [J], 2006, **23**(6):609.
- [27] Yusà V, Pastor A, de la Guardia M. *Analytica Chimica Acta* [J], 2006, **565**(1):103.
- [28] Yusà V, Pardo O, Pastor A, de la Guardia M. *Analytica Chimica Acta* [J], 2006, **557**(1-2):304.
- [29] WANG Cheng-yun(王成云), YANG Zuo-jun(杨左军), ZHANG Wei-ya(张伟亚). *Plastic Additives(塑料助剂)* [J], 2006, **56**:39.
- [30] Bayen S, Lee H K, Obbard J P. *Journal of Chromatography A* [J], 2004, **1035**(2):291.
- [31] Li Qingqing, Loganath A, Chong Y S, Obbard J P. *Journal of Chromatography B* [J], 2005, **819**(2):253.
- [32] de la Cal A, Eljarrat E, Barcelo D. *Journal of Chromatography A* [J], 2003, **1021**(1-2):165.
- [33] Saito K, Sjödin A, Sandhu C D, Davis M D, Nakazawa H. *Chemosphere* [J], 2004, **57**(5):373.
- [34] Takahashi S, Sakai S, Watanabe I. *Chemosphere* [J], 2006, **64**(2):234.
- [35] Covacia A, Voorspoels S, de Boer J. *Environment International* [J], 2003, **29**(6):735.

Progress in Sample Pretreatment for the Analysis of Polybrominated Diphenylethers (PBDEs)

LIU Zong-feng¹, LANG Yin-hai^{*1}, CAO Zheng-mei², MA Qi-min¹

(1. *Key Lab of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China*; 2. *Bureau of Environmental Protection of Qingdao, Qingdao, Shandong 266003*)

Abstract: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are a group of new type organic pollutants with significant ecological risk. As flame retardants, they have been widely used in industrial products, and thus, resulted in severe pollution of air, water, sediment and soil as well as their relevant ecosystems, finally effect the biology and the health of the man. In this paper, the progress in sample pretreatment of PBDEs are reviewed, and the application of GC-MS in different ions and styles are compared. It is hoped that this review will provide valuable reference for the researches on PBDEs in China.

Keywords: Polybrominated diphenylethers (PBDEs); Sample pretreatment; Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)