

## 环境中多溴联苯醚分析方法的研究进展\*

刘艺凯<sup>1,2</sup> 唐建辉<sup>1\*\*</sup> 潘晓辉<sup>1</sup> 田崇国<sup>1</sup> 陈颖军<sup>1</sup>

(1. 中国科学院海岸带环境过程重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东省海岸带环境过程重点实验室, 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台, 264003; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049)

**摘 要** 多溴联苯醚(PBDEs)是一类性能优异的阻燃剂,被广泛添加到工业产品和日常生活用品中.研究表明很多PBDEs单体具有持久性有机污染物(POPs)的特性,其中五溴和八溴联苯醚已被列入POPs清单.它们在环境中广泛存在,对环境和生态系统带来健康风险.本文概述了环境中PBDEs的前处理方法和仪器分析的研究进展,对不同的方法进行了综述和比较,并提出了PBDEs分析方法研究的发展趋势.

**关键词** 多溴联苯醚,溴系阻燃剂,持久性有机污染物,样品前处理,仪器分析.

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是应用最广泛的添加型溴系阻燃剂(brominated flame retardant, BFRs)之一<sup>[1]</sup>,它们在产品中的添加量约为5%—30%<sup>[2]</sup>.在不同地区使用的BFRs种类差别很大.2003年的溴科学与环境论坛(Bromine Science and Environmental Forum, BSEF)报告指出在亚洲使用的117950 t BFRs中,大约76%是四溴双酚A(TBBP-A),21%为PBDEs,其中Deca-BDEs又占了93%;在美洲,PBDEs占总BFRs使用量的61%,而TBBP-A占34%.由于近20年全球BFRs用量不断上升,在世界各地包括北极地区的陆地和海洋环境介质中(如大气、水体、土壤、沉积物等)都检测出PBDEs的存在<sup>[3]</sup>,生物体(如鱼、鸟、哺乳动物等)甚至人体血液和母乳中也都有PBDEs的检出<sup>[1]</sup>,PBDEs已成为一类在环境中广泛存在的有机污染物.近年来学者们对PBDEs的毒理效应进行了深入的研究,结果表明某些PBDEs单体对人体神经系统、内分泌系统和生殖系统产生较大的危害<sup>[1,4]</sup>,从而给人类健康造成威胁,引起了公众、政府部门和学者的广泛关注.在2009年5月举行的斯德哥尔摩公约缔约方大会第四届会议中商用五溴联苯醚和十溴联苯醚被新增列入《POPs公约》中<sup>[5]</sup>.

多溴联苯醚理论上共有209种同系物,且在环境介质中的浓度低,因此对于这类物质的检测和环境行为的研究也就增加了复杂性和难度.特别是近些年,各国学者开展了对室内环境尘土以及人体血清、母乳中PBDEs的检测<sup>[6-8]</sup>,这就更加需要严格的前处理和特异性的分离以及高灵敏度的分析设备,从而保证结果的准确性和可靠性.本文概述了环境中PBDEs的前处理技术和仪器分析方法的研究进展,对不同的分析方法进行了综述和比较,并提出了PBDEs研究的发展趋势.

### 1 样品前处理技术

由于环境样品组成复杂,基质类型千差万别,而PBDEs在环境介质中的含量较低且同系物种类较多,因而在进行仪器分析之前必须进行严格的前处理才能保证结果的可靠性.前处理主要包括提取和净化处理,寻求快速、简便、自动化的前处理技术是重要的研究方向.本节对目前环境样品中PBDEs的前处理技术进行概述和比较.

#### 1.1 PBDEs的提取技术

##### 1.1.1 传统提取方法

PBDEs传统的提取方法主要包括液-液萃取(liquid-liquid extraction)和索氏抽提法(soxhlet extraction).其中液-液萃取通常用于液体和生物样品的提取,其原理和操作简单,易于使用,但所需的有机溶剂量较大,萃取过程中溶剂界面易出现乳化,且需要多次萃取转移,重复性较差.对于测定复杂环境样品中PBDEs的含量,这种方法较少使用,微型化萃取和连续萃取已成为液液萃取的发展方向<sup>[9]</sup>.索氏

2012年3月4日收稿.

\* 中国科学院知识创新项目(KZCX2-YW-Q07-04, KZCX-EW-QN210)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: jhtang@yic.ac.cn

抽提法作为一种经典的萃取方法,应用最为广泛,多用于土壤、沉积物等固体样品中 PBDEs 的提取。其原理简单、可靠,能够有效地提取目标物,因而至今仍普遍使用,其它萃取方法的性能均以之为标准进行评价。但其缺点是提取时间较长(约 6—48 h)、操作繁琐、溶剂消耗量大(约 60—500 mL)等。大量有机溶剂在实验室使用,对身体健康和环境都具有一定的威胁。基于索氏抽提的优缺点,最近也报道了其改进的方法,如加压、自动化和微波或者超声波辅助索氏抽提<sup>[10]</sup>。

### 1.1.2 超临界流体萃取技术

超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)是指利用超临界流体将样品中的待测物质溶解并从基体中分离出来的技术。主要应用在食品、医药、化工和农药残留等方面,但是也有学者应用在 PBDEs 的提取上。SFE 法的优点包括:样品前处理简单,相对于索氏抽提,其萃取时间短(30—60 min),使用的溶剂量少(10—40 mL),无毒性,提取的物质更干净,可以实现与气相色谱仪的联用。但是该法使用的仪器昂贵,是制约该技术推广应用的主要因素,且通常使用的超临界流体 CO<sub>2</sub>对极性较强物质的提取不很理想,需要添加一些修饰剂,其提取效率受到基质类型及含水量和分析物类型的制约<sup>[11]</sup>。Hartonen 等<sup>[12]</sup>利用 CO<sub>2</sub>作为超临界流体提取 PCBs、PBBs 和 PBDEs,取得的效果与索氏抽提近似,且 SFE 法获得的背景低,无需对提取物进一步净化,有利于目标物的检测,并通过调节温度、压力、流速等参数以及在 CO<sub>2</sub>流体中添加一些修饰剂(如甲醇、丙酮、二乙胺等)可以获得较好的结果。SFE 法也被用于提取人体或生物体脂肪组织中的 PBDEs<sup>[13]</sup>。

### 1.1.3 超声波辅助萃取法

超声波辅助萃取(ultrasonic-assisted extraction, UAE)是利用超声波加速目标物进入溶剂中进行提取的方法。通常应用于固相物质中 PBDEs 的提取。Mason 等<sup>[14]</sup>认为 UAE 的方法利用了声波的能量,加强了固体样品的淋洗,可提高提取率。Priego-Capote 等<sup>[15]</sup>也提到 UAE 法可以加强物质的传送,可从固体基质表面提取分析物,还提出该法在操作过程中,溶剂可以形成真空气泡,从而创造出一个高压、高温的微环境,提高了提取效率。该方法操作简单,使用的溶剂量同索氏抽提相当,可提取的样品量较大(约 10—30 g),且其提取速度较索氏抽提法快(约 30—60 min)<sup>[11]</sup>,因此得到较广泛的使用。近年来超声波萃取技术常与固相萃取或者固相微萃取联合使用,用于鱼类等生物样品中 PBDEs 的提取<sup>[16]</sup>,取得了较好的效果。但是该方法也存在萃取率较低的缺点。

### 1.1.4 微波辅助萃取法

微波辅助萃取法(microwave assisted extraction, MAE)是指在密闭容器中微波加热样品及有机溶剂,将目标物从样品基质中解析和扩散,从而到达提取的目的。该方法主要适用于固体样品,其主要特点是快速与节能、溶剂用量少、有利于萃取热不稳定的物质。MAE 法要求溶剂应有极性且可以吸收微波,萃取后需要进行过滤、净化,因此不易与色谱仪器联用。

Shin 等<sup>[17]</sup>用 MAE 法萃取污泥中 PBDEs,该法对 PBDEs 的萃取效率远高于传统的索氏抽提法,尤其是对 BDE-209,回收率达到 80%—110%。而 Carro 等<sup>[18]</sup>联合微波萃取和顶空固相微萃取技术提取水生生物样品中 PBBs 和 PBDEs,检出限到达 10—600 pg·g<sup>-1</sup>,定量限为 50—1.9 ng·g<sup>-1</sup>。Cataldi 等<sup>[19]</sup>比较了 MAE 和 UAE 两种方法提取 PCBs(与 PBDEs 性质相近),两者的回收率分别是 65%—97% 和 46%—97%,两种方法没有显著性差异,但是一般情况下会选择 MAE,因为 MAE 法较 UAE 法缩短了提取时间、使用的溶剂量少(MAE 需要用 30 mL,而 UAE 需要用 200 mL)、净化过程简单。

### 1.1.5 固相萃取法

固相萃取(solid-phase extraction, SPE)是建立在传统的液-液萃取基础之上,结合物质相似相溶的原理和色谱柱中固定相的基本原理发展起来的。常用于水体及人体样品(如血清、血液和母乳)中 PBDEs 的提取。Luo 等<sup>[20]</sup>将样品滤液用 XAD2 和 XAD4 的混合树脂(质量 1:1)富集有机组分,然后用甲醇和二氯甲烷混合溶液淋洗树脂柱,淋洗后的混合树脂柱再用二氯甲烷和甲醇混合溶液超声萃取,最终得到样品回收率指示物 PCB209 的回收率为 86% ± 15%,效果较好。该方法的优点是回收率较高,处理小体积的试样,分析的时间较短,可一次处理多个样品并同时萃取、预浓缩和净化等步骤,易于实现与 GC 等仪器的自动化在线分析。但是对许多样品的空白要求较高。此外,该技术在处理固体及生物样品时,也常作为一种净化技术与加速溶剂萃取或索氏抽提技术联合使用<sup>[21]</sup>。

### 1.1.6 固相微萃取法

该技术是在固相萃取的基础上发展起来的一种样品前处理的方法. 固相微萃取法 (solid-phase microextraction, SPME) 是 20 世纪 90 年代出现的一种新型样品前处理技术. 它集采集、富集、分离和进样于一体, 极大地简化了样品的前处理, 属于非溶剂选择性萃取法. 通常可直接用于空气和非复杂、污染严重的水体萃取, 而对于复杂水体可用顶空萃取模式<sup>[16]</sup>. Salgado-Petinal 等<sup>[22]</sup>用 SPME 方法测定土壤中溴系阻燃剂的含量, 目标物检出限可以达到  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  的水平, 并且联合 UAE 法可以有效地提取污染较严重、有机质含量较高的污泥样品, 不仅可以达到较低的检出限, 而且可以缩短时间. 但是 SPME 法由于萃取头的纤维非常脆弱, 使用寿命有限, 造成分析成本高.

### 1.1.7 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取 (accelerated solvent extraction, ASE) 亦称作加压溶剂萃取 (pressurized liquid extraction PLE<sup>[23]</sup>) 即在高温和高压下, 利用溶质在不同溶剂中溶解度的不同, 选择合适的溶剂进行萃取的方法. 与前述方法相比, 加速溶剂萃取消耗有机溶剂的量少; 节约时间, 通常完成一次萃取过程的时间为 15 min; 受基体影响小, 对不同基体可用相同的萃取条件; 萃取效率高, 选择性好. Bjorklund 等<sup>[24]</sup>证实了 ASE 法能够在线分解脂肪类物质, 从而简便了净化过程. Saito 等<sup>[21]</sup>采用加速溶剂法萃取脂肪和肝脏组织中的持久性有机物 (包括 PCNs、PBDEs 和 OCPs), 结果证明在脂肪的提取上得到了很好的应用. 同时 Wang 等<sup>[25]</sup>比较了索氏抽提法、加速溶剂法和微波法提取土壤和生物体中的 PBDEs 和 PCBs, 得出加速溶剂法与微波萃取法和索氏抽提法提取 PCBs 和 PBDEs 的能力相当, 但是前者对于高辛醇-水分配系数的物质来讲具有较高的提取率, 并且通过升温加压可以到达高的提取效率. 也有文献指出虽然 ASE 法提取 2—7 溴联苯醚的回收率 >65%, 但提取 BDE209 的回收率 <40%, Kemmlein 等<sup>[26]</sup>分析认为可能是因为抽提装置过度吸附. 因此, 使用该方法时需对溶剂的选择以及温度、压力的参数设定方面予以优化.

此外, Lacorte 等<sup>[27]</sup>也指出在合适溶剂、温度和压力的条件下, 加压溶剂萃取的萃取率很高, 重现性好, 并且可以使 PLE 与色谱仪器在线联接, 实现自动化.

这项技术已经是美国食品药品监督管理局 (FDA)、环境局 (EPA) 以及欧盟国家食品中有机污染物和农残分析的样品前处理的指定标准方法. 但是该方法对萃取池的动态耐压的耐温性能要求较高, 对萃取溶剂也有一定的要求, 即溶剂具有高溶胀性和对分析物有较强的溶解性等<sup>[28]</sup>, 因此该技术成本较高, 目前没有被广泛使用.

以上概述了提取环境样品中 PBDEs 常用的方法, 其优缺点对比列于表 1. 其中液液萃取法和固相萃取法常用于液体样品中 PBDEs 的提取, 索氏抽提法和超声波辅助萃取法多用于固体样品中 PBDEs 的提取. 此外, 近年来发展了一些新兴的提取技术, 主要通过优化温度和压力条件提高萃取效率, 如加压溶剂萃取、加速溶剂萃取等. 目前, 虽然这些技术在 PBDEs 的提取中应用还不是很多, 但是在溶剂用量和萃取时间上都有很大的优势, 可能在今后 PBDEs 的分析中将会有广泛的应用. 此外, 在技术上发展的同时, 人们也在考虑其它影响提取效率的因素, 比如改变使用的溶剂和时间等, 其中 Vilaplana<sup>[28]</sup>认为使用两元溶剂的提取效率高于单一溶剂提取.

## 1.2 PBDEs 的净化技术

环境样品组成十分复杂, 经过萃取以后仍然存在相当量的其它杂质, 如腐殖质、脂肪、多环芳烃等, 因此在进行仪器分析前必须进一步净化.

对于沉积物中的硫化物, 它会对卤素色谱分析产生干扰, 通常在提取时加入活化铜或叔丁醇/亚硫酸盐去除. 对环境样品中 PBDEs 干扰最大的是提取液中存在的有机物杂质, 通常去除的方法有两种, 分别为破坏性和非破坏性去除<sup>[16]</sup>. 破坏性的去除方法是向样品中加入浓硫酸, 再进行多步骤的萃取、转移和过滤, 该法可以去除大量的极性脂肪、多环芳烃类的杂质, 但是实验强度大, 还有可能造成分析物质的损失, 目前常用的方法是制备硫酸硅胶复合层析柱, 该法操作简便, 造成的损失较少. 非破坏性去除的方法有凝胶渗透色谱 (GPC) 和吸附剂层析柱, 两者均可有效地去除脂肪和大分子化合物. 凝胶色谱柱分离的主要用途是去除样品中的中性脂肪和蛋白质等大分子, 以提高仪器分析的信噪比. GPC 净化的优点是去除量大, 可以重复使用. 但是 GPC 柱的缺点是不能有效地分开 PBDEs 和其它有机卤素<sup>[32]</sup>, 所以通常需要结合层析柱进行净化. 常用的吸附剂有硅胶、氧化铝和硅酸镁, 其中硅胶对 PBDEs 的吸附力强于

PCBs, 所以用正己烷/二氯甲烷洗脱时根据流出时间的不同, 而达到两者分离的目的; 只用氧化铝和硅酸镁层析柱不能有效分离 PBDEs 和 PCBs, 也有文献指出硅酸镁吸附剂会对 BDE-209 造成损失<sup>[33-34]</sup>. 最近有文献提供一种新的净化手段, 即在多层硅胶柱中加入适当的硝酸银, 结果表明可以很好地将 PBDEs 与其它化合物分离<sup>[23, 35]</sup>.

表 1 PBDEs 萃取方法的比较  
Table 1 Comparisons of extraction methods for PBDEs

前处理方法	优点	缺点	回收率	文献
索氏抽提法	原理简单, 可靠, 普遍使用	萃取时间长, 操作繁琐, 溶剂需要量大	60.1%—104.2%	[29]
超临界流体萃取法(SFE)	前处理简单, 萃取时间短, 提取效率高且干净	仪器昂贵, 对极性物质提取不理想, 重现性较差	BDE-209: 86.5% ± 6.1%	[30]
超声波辅助萃取法(UAE)	操作简单, 快速, 溶剂使用量小	萃取率低	84.1%—101.8%	[31]
微波辅助萃取法(MAE)	快速, 节能, 溶剂使用量小	萃取后需过滤, 不易与气相色谱联用	80%—110%	[17]
固相萃取法(SPE)	回收率较高, 提取时间短, 可处理小体积试样	对许多样品的空白要求较高	86% ± 15%	[20]
固相微萃取法(SPME)	萃取率高, 缩短时间, 简化了前处理	分析成本高, 使用寿命有限	> 92%	[22]
加速溶剂萃取法(ASE)	节约时间, 溶剂量使用少, 萃取效率高, 选择性好	对 BDE-209 的回收率较低	2—7 溴 BDE > 65% BDE209: 0—40%	[26]

为了减少分析物的损失和溶剂使用量, 需要尽量减少净化步骤, 寻求高效的净化技术<sup>[36]</sup>. 因此不少学者设计实验, 改变填料的组成(如氧化铝、中性硅胶、酸性硅胶和碱性硅胶)以及用量以提高净化技术. 选择良好的净化手段, 可以有效地提高测定结果的准确性和可靠性.

## 2 PBDEs 的仪器分析方法

### 2.1 分离技术

目前分离 PBDEs 单体最常用的方法是气相色谱法(gas chromatography, GC), 选择合适的色谱柱是非常关键. 通常选择长度 30—50 m, 直径 < 0.25 mm 的非极性或者半极性毛细色谱柱分离 PBDEs, 能够实现较好的分离效果<sup>[23]</sup>. 但是由于高溴代 BDEs(如 BDE-209) 高温易降解, 因此应限制进样口及色谱柱的温度并采用相对较短(10—15 m)的色谱柱以减少其保留时间<sup>[23, 36]</sup>. 近年来一些学者将二维气相色谱(GC-GC)应用于 PBDEs 的分离上. 该方法不仅提高了分辨率, 而且可以同时分离多种有机卤代物并解决了共溢出问题<sup>[37]</sup>. 但是相对于传统的 GC, GC-GC 成本较高, 并没有得到广泛地应用.

此外, 也有学者采用高效液相色谱法(high-performance liquid chromatography, HPLC)分离 PBDEs, 以避免 BDE-209 高温降解. HPLC 可作为 GC 的替代方法, 尤其对水体和沉积物样品<sup>[36]</sup>. 但是 Alessandro 等<sup>[38]</sup>采用了液相色谱串联负离子常压光电离质谱测定工业废水中的溴代阻燃剂的含量, 只检测出 5 种 PBDEs 单体, 方法定量限为 0.2—3.3 ng·L<sup>-1</sup>, 但是 BDE47 却为 20.3 ng·L<sup>-1</sup>, 可见 HPLC 对低溴代 BDE 的分析效果不是很好、稳定性较差. 因此采用液相色谱分离 PBDEs 时存在一定的局限性: 第一, 对检测物质种类的限制. 一般对低分子量的化合物分离效果不好; 第二, 通常采用的检测器是非通用型的, 灵敏度不如 GC 中采用的检测器. LC 方法分离 PBDEs 有待进一步研究.

### 2.2 检测技术

PBDEs 较环境中其它半挥发性有机污染物(如多环芳烃, PAHs)而言, 其含量较低, 尤其是人体样品, 因此选择高灵敏度和高选择性的检测器十分重要. 目前最常用的方法是采用不同离子源单质谱(mass spectrometry, MS)技术与 GC 或 LC 分离技术结合起来分析环境和人体样品中的 PBDEs. 如陈社军等<sup>[39]</sup>用负化学离子源(GC-NCI-MS)方法测定珠江三角洲及南海沉积物中的 PBDEs, 得出空白加标回收率为 61.8%—114.2%, 低溴联苯醚方法检出限为 5—20 pg·g<sup>-1</sup>, BDE-209 为 200 pg·g<sup>-1</sup>. 杨永亮等<sup>[29]</sup>测定沉积物中 PBDEs 采用的是电子轰击检测器(EI), 即 GC-EI-MS, 得到的回收率为 60.1%—

104.2% 检出限为  $1 \text{ pg} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ 。

以上 2 种检测方法各有优缺点。负化学离子源 (NCI) 对 PBDEs 具有很高的灵敏度,但是 NCI 对 PBDEs 的选择性相对较低,因为除了 BDE209 以外,主要测定的特征离子为 79、81 低溴代 BDEs,因此检测过程可能会出现其它含溴化合物对 PBDEs 的干扰<sup>[40]</sup>。此外,NCI 受其它的实验条件如载气、载气温度、电离源温度等影响较大<sup>[41]</sup>。而电子轰击电离 (EI) 检测的是和化合物相关的碎片峰,可以避免上述干扰,但是 EI 对高溴代联苯醚分析灵敏度较低,并且受到 PCBs 的干扰<sup>[42]</sup>,与 NCI 相比,EI 可以提供全部的扫描光谱,并可用  $^{13}\text{C}$  标记的内标更准确地测定整个分析过程的回收率<sup>[41]</sup>。此外,饶勇等<sup>[43]</sup>仅用电子捕获检测器 (GC-ECD) 检测土壤中的 PBDEs,因为 ECD 常用于检测含有电负性的物质如卤素,对 PCBs、PBDEs 和有机氯农药等含有电负性的物质具有较高的灵敏度,该方法检测限为  $5.9\text{--}9.2 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,但是在检测 PBDEs 的同时可能会受到 PCBs 等有机氯化物的影响<sup>[44]</sup>,检测器的灵敏度和准确度不如质谱高,且对载气纯度要求高,尤其是对氧气的含量要求苛刻,否则会使灵敏度大大下降,噪声水平很高,通常应用于高浓度 PBDEs 的检测 ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ),但其操作方便、快速,当样品中 PBDEs 浓度高时该方法也不失为一种好的方法。

串联质谱技术 (MS-MS) 的应用对环境样品中 PBDEs 的检测取得了较好的效果。如 Losada 等<sup>[45]</sup>采用 GC-MS-MS 法可以同时分离测定鱼类及贝类体内的 PBDEs 及其代谢物,大大提高了灵敏度和选择性,最低检出限为  $0.4\text{--}2.5 \text{ pg}$ ,相对标准偏差  $< 13\%$ 。Mascolo 等人<sup>[46]</sup>采用了超高效液相色谱 (ultra-performance liquid chromatography, UPLC) 与串联质谱的方法 (UPLC-MS-MS) 测定了 11 种 PBDEs,结果表明该法检出限低 ( $0.1\text{--}0.72 \text{ pg}$ ),在多反应模式下 (MPM) 对 PBDEs 选择特异性好,也可以同时检测出 PBDEs 及其代谢产物。

### 3 质量保证及质量控制 (QA/QC)

在实际的实验操作过程中,必须进行严格的质量保证和控制,包括样品预处理的全流程和仪器分析,这样才能保证最终结果的准确度和可信度。

样品预处理过程的 QA/QC 主要包括两方面,一是添加回收率指示物标准样品,以控制整个分析流程的回收率。根据美国环保局 (EPA) 规定的要求,大部分目标化合物的回收率应在  $80\%\text{--}120\%$  之间。通常添加的回收率指示物有  $^{13}\text{C}$ -PCB141 和 PCB209<sup>[40]</sup>,也有的文献只用 PCB209 作指示<sup>[47]</sup>;二是要对实验样品设置 QA/QC。通常每分析 15—20 个样品进行 1 次,包括:方法空白,是用来控制整个实验过程中是否有人为或环境因素带来的污染;加标空白,是用来监测目标化合物的回收率以控制实验过程的准确性;基质加标,是监控基质在萃取的过程中对目标化合物的影响,同时也用来控制整个实验过程的准确性;样品的平行样,通过平行样的相对标准偏差来判断是否呈现良好的重复性,平行样的相对标准偏差必须  $< 25\%$ 。

仪器分析的 QA/QC 也是十分必要的,因为只有在仪器稳定的前提下测得的数据才准确、可靠。主要包括:仪器的调试,通常是每个工作日调试 1 次;采用内标法建立校正曲线,并进行日校正,确保测定值与已知值之差必须小于  $20\%$ 。

### 4 研究展望

溴系阻燃剂的广泛使用,使得 PBDEs 成为环境中普遍存在的一类持久性有机污染物,并引起人们的关注。但是关于 PBDEs 对人体健康影响的报道和数据较少,因此近年来许多学者开始关注生物体及人体样品中 PBDEs 的测定,以进行毒理学研究和风险评价等,这就为检测带来更大的挑战。寻求高效、简便、快速、灵敏、无溶剂萃取的前处理技术和高灵敏度、低检出限的仪器分析方法已经成为今后的发展趋势。传统的前处理技术虽然仍在普遍使用,但是它们存在着固有的缺陷而难以达到满意的结果。新型的前处理技术如 SPE、MAE、ASE、SFE 等具有快速、简便且溶剂使用量少等优点,但是在技术方法的使用上不够成熟,所以应用还不是很普遍,仍需与实际问题结合,进一步尝试与探索。对新兴技术的缺点进行改进会使方法开发应用得更快,如改进 SPME 萃取头的脆弱性和易磨损性,实现微波辅助萃取技术与气相色谱的在线联用以及优化 ASE、SFE 的温度和压力等参数。此外,新技术以及新旧技术的联合使用可

能达到更好的效果, 具有较好的应用前景. 对于仪器方法, 现在主要采用气质联用(GC-MS)测定环境样品中的PBDEs, 应选择合适的色谱柱类型、离子化模式以及改变进样技术等, 实现质谱联用技术(GC-MS-MS), 从而获得高灵敏度和准确度.

我国关于PBDEs等其它POPs的研究起步晚, 基础数据相对于发达国家依然很少, 毒理学及其特征、环境行为研究尚不充分, 很大程度上是因为缺乏精密、严格的分析方法, 因此, 为了改善这种状况, 必须加强对前处理和仪器分析方法的改进, 提供数据的准确性和可比性, 从而可以加强国内外关于POPs的研究与交流, 最终达到改善和解决POPs污染的目标.

### 参 考 文 献

- [1] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(5): 583-624
- [2] 刘汉霞, 张庆华, 江桂斌, 等. 多溴联苯醚及其环境问题 [J]. *化学进展*, 2005, 17(3): 554-562
- [3] de Wit C A, Herzke D, Vorkamp K. Brominated flame retardants in the Arctic environment-trends and new candidates [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(15): 2885-2918
- [4] Rahman F, Langford K H, Scrimshaw M D, et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants [J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 275(1/3): 1-17
- [5] 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(2): 99-123
- [6] Kim J, Kang J H, Park H, et al. Assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in serum from the Korean general population [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 164: 46-52
- [7] Kang Y, Wang H S, Cheung K C, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in indoor dust and human hair [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(14): 2386-2393
- [8] Yu Y X, Pang Y P, Li C, et al. Concentrations and seasonal variations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in in-and out-house dust and human daily intake via dust ingestion corrected with bioaccessibility of PBDEs [J]. *Environment International*, 2012, 42: 124-131
- [9] 刘宗峰, 郎印海, 曹正梅, 等. 环境中多溴联苯醚 (PBDEs) 预处理技术研究进展 [J]. *分析科学学报*, 2007, 23(5): 607-612
- [10] Luque de Castro M, Priego-Capote F. Soxhlet extraction: Past and present panacea [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(16): 2383-2389
- [11] Xie S, Paau M C, Li C F, et al. Separation and preconcentration of persistent organic pollutants by cloud point extraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(16): 2306-2317
- [12] Hartonen K, Bowadt S, Hawthorne S B, et al. Supercritical fluid extraction with solid-phase trapping of chlorinated and brominated pollutants from sediment samples [J]. *Journal of Chromatography A*, 1997, 774(1/2): 229-242
- [13] Hardell L, Lindstrom G, van Bavel B, et al. Concentrations of the flame retardant 2,2',4,4'-tetrabrominated di-phenyl ether in human adipose tissue in Swedish persons and the risk for non-Hodgkin's lymphoma [J]. *Oncology Research*, 1998, 10(8): 429-432
- [14] Mason T J, Collings A, Sumel A. Sonic and ultrasonic removal of chemical contaminants from soil in the laboratory and on a large scale [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004, 11(3/4): 205-210
- [15] de Castro L, Priego-Capote F. Analytical uses of ultrasound-I. Sample preparation [J]. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2004, 23(9): 644-653
- [16] 刘彦钊, 李延磊. 环境样品中多溴联苯醚分析方法研究进展 [J]. *化学工程与装备*, 2009, (9): 140-142
- [17] Shin M, Svoboda M L, Falletta P. Microwave-assisted extraction (MAE) for the determination of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in sewage sludge [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(8): 2923-2929
- [18] Carro A M, Lorenzo R A, Fernandez F, et al. Microwave-assisted extraction followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometry detection (MAE-HSSPME-GC-MS/MS) for determination of polybrominated compounds in aquaculture samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388(5/6): 1021-1029
- [19] Cataldi T R I, Bianco G, Novario G, et al. Polychlorinated biphenyls in contaminated soil samples evaluated by GC-ECD with dual-column and GC-HRMS [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(1): 104-112
- [20] Luo X J, Mai B X, Yang Q S, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 48(11/12): 1102-1115
- [21] Saito K, Sjodin A, Sandau C D, et al. Development of a accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography analytical method for measuring persistent organohalogen compounds in adipose and organ tissue analysis [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(5): 373-381
- [22] Salgado-Petinal C, Llompart M, Garcia-Jares C, et al. Simple approach for the determination of brominated flame retardants in environmental solid samples based on solvent extraction and solid-phase microextraction followed by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1124(1/2): 139-147
- [23] Król S, Zabiegała B, Namieśnik J. PBDEs in environmental samples: Sampling and analysis [J]. *Talanta*, 2012, 93: 1-17

- [24] von Holst C, Bjorklund E, Muller A. Comparison of fat retainers in accelerated solvent extraction for the selective extraction of PCBs from fat-containing samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(16): 4050-4053
- [25] Wang P, Zhang Q H, Wang Y W, et al. Evaluation of soxhlet extraction, accelerated solvent extraction and microwave-assisted extraction for the determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in soil and fish samples [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 663(1): 43-48
- [26] Kemmlin S. Polybromierte flammenschutzmittel: Entwicklung eines analytischen untersuchung und bewertung der belastungssituation ausgewählter umweltkompartimente [D]. Germany: PhD Thesis Technical University of Berlin, 2000
- [27] Lacorte S, Ikonoum M G, Fischer M. A comprehensive gas chromatography coupled to high resolution mass spectrometry based method for the determination of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated and methoxylated metabolites in environmental samples [J]. *Chromatography A*, 2010, 1217(3): 337-347
- [28] Vilaplana F, Karlsson P, Ribes-Greus A, et al. Analysis of brominated flame retardants in styrenic polymers-comparison of the extraction efficiency of ultrasonication, microwave-assisted extraction and pressurised liquid extraction [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1196: 139-146
- [29] 杨永亮, 潘静, 李悦, 等. 青岛近岸沉积物中持久性有机污染物多氯萘和多溴联苯醚 [J]. *科学通报*, 2003, 48(21): 2244-2251
- [30] Calvosa F C, Lagalante A F. Supercritical fluid extraction of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from house dust with supercritical 1,1,1,2-tetrafluoroethane (R134a) [J]. *Talanta*, 2010, 80(3): 1116-1120
- [31] Shao M W, Wei C, Jia Y J, et al. Determination of selected polybrominated diphenylethers and polybrominated biphenyl in polymers by ultrasonic-assisted extraction and high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(12): 5154-5159
- [32] de Boer J, Allchin C, Law R, et al. Method for the analysis of polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2001, 20(10): 591-599
- [33] de la Cal A, Eljarrat E, Barceló D. Determination of 39 polybrominated diphenyl ether congeners in sediment samples using fast selective pressurized liquid extraction and purification [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1021(1): 165-173
- [34] Shanmuganathan D, Megharaj M, Chen Z, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine foodstuffs in Australia: Residue levels and contamination status of PBDEs [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 63(5/12): 154-159
- [35] Liu H X, Zhang Q H, Cai Z W, et al. Separation of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans in environmental samples using silica gel and florisil fractionation chromatography [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 557(1/2): 314-320
- [36] Kierkegaard A, Sellström U, McLachlan M S. Environmental analysis of higher brominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(3): 364-375
- [37] Pena-Abaurrea M, Covaci A, Ramos L. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for the identification of organobrominated compounds in bluefin tuna [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(39): 6995-7002
- [38] Alessandro Bacaloni L C, Eleonora Corradini. Liquid chromatography-negative ion atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry for the determination of brominated flame retardants in environmental water and industrial effluents [J]. *Chromatography A*, 2009, 1216(36): 6400-6409
- [39] 陈社军, 麦碧娴, 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
- [40] 陈社军. 珠江三角洲河流、河口及邻近南海海域和长江三角洲主要水体沉积物中的多溴联苯醚 [D]. 广州: 中国科学院研究生院 (广州地球化学研究所) 博士论文, 2006
- [41] 沈敏, 于红霞, 孙兆海. 沉积物中溴化联苯醚的分析方法和污染特征研究 [J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(12): 99-102
- [42] Eljarrat E, de la Cal A, Barceló D. Potential chlorinated and brominated interferences on the polybrominated diphenyl ether determinations by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2003, 1008(2): 181-192
- [43] 饶勇, 毕鸿亮, 孙翠香, 等. 超声波辅助萃取测定土壤中的多溴联苯醚 [J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(9): 704-707
- [44] Alae M, Backus S, Cannon C. Potential interference of PBDEs in the determination of PCBs and other organochlorine contaminants using electron capture detection [J]. *Journal of Separation Science*, 2001, 24(6): 465-469
- [45] Losada S, Santos F, Covaci A, et al. Gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry method for the analysis of methoxylated polybrominated diphenyl ethers in fish [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(32): 5253-5260
- [46] Mascolo G, Locaputo V, Mininni G. New perspective on the determination of flame retardants in sewage sludge by using ultrahigh pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry with different ion sources [J]. *Chromatography A*, 2010, 1217(27): 4601-4611
- [47] 邹梦遥, 龚剑, 冉勇. 珠江三角洲流域土壤多溴联苯醚 (PBDEs) 的分布及环境行为 [J]. *生态环境学报*, 2009, 18(1): 122-127

## Advances on analysis of PBDEs in the environment

*LIU Yikai*<sup>1,2</sup>    *TANG Jianhui*<sup>1\*</sup>    *PAN Xiaohui*<sup>1</sup>    *TIAN Chongguo*<sup>1</sup>    *CHEN Yingjun*<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes , Yantai Institute of Coastal Zone Research ( YIC) , Chinese Academy of Sciences ( CAS) ; Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes , YICCAS , Yantai , 264003 , China;

2. University of Chinese Academy of Sciences , Beijing , 100049 , China)

### ABSTRACT

As one of the most popular brominated flame retardants ( BFRs) , polybrominated diphenyl ethers ( PBDEs) are widely added in a variety of consumer products. Previous studies have shown that PBDEs possess the characters of persistent organic pollutants ( POPs) , which can bring threaten to the health of human and the environment. With the fast development of industry and wide applications in consuming products , the levels of PBDEs are increasing constantly in the environment in the last decades and eventually pose more health risk to the human and ecosystem. This paper summarizes the advances of the experimental methods and instrumental analysis of PBDEs in environmental samples. Based on the comparison of various methods , the trend of PBDEs analysis has been discussed.

**Keywords:** PBDEs , BFRs , POPs , experimental methods , instrumental analysis.