

沉积物中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的同时检测

Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in sediments

谢永洪¹, 艾莲¹, 陈西², 李貌³, 刘强¹, 杨总², 刘冰洁²

Xie yonghong¹, Fu shuhui¹, Shi zhen¹, Chen xi², Yang zong², Liu bingjie²

¹ 四川省生态环境监测总站; ² SCIEX中国; ³ 西南交通大学地球科学与环境工程学院

¹ Sichuan Province Ecological Environment Monitoring Station; ² SCIEX China; ³ Faculty of Geosciences & Environmental Engineering, Southwest Jiaotong University;

Key words: novel brominated flame retardants; polybrominated diphenyl ethers; sediment; Triple Quad

前言

溴代阻燃剂因具有价格低廉、良好热稳定性、优秀阻燃性等优点被广泛应用于建材、电子、纺织、塑料、交通、化工、石油等领域^[1]。多溴联苯醚 (PBDEs) 是过去10年使用量最大的三种传统溴系阻燃剂 (Legacy brominated fire retardants, LBFRs) 之一^[2], 因其具有环境持久性、长距离迁移能力、生物蓄积性及潜在毒性, 于《斯德哥尔摩公约》中被列为持久性有机污染物 (Persistent Organic Pollutants, POPs)^[3], 并因全球性管控政策逐步被各国限制生产和使用。在此背景下, 新型溴代阻燃剂 (Novel brominated fire retardants, NBFRs) 作为替代品走向市场^[4]。但这类化合物因为与LBFRs具有相似的结构和化学性质, 也可能对生态环境和人体健康造成严重威胁。目前, PBDEs和NBFRs已在全球水、土壤和大气等各类环境介质^[5-7]、生物^[8]及人体体液^[9]中被检出。

沉积物是一种流动性较差的环境介质, 由于BFRs的疏水性和沉积物的黏着性和再悬浮性, 沉积物是各类BFRs在环境中的主要存储介质和“汇”, 也是学者们重点关注的研究对象, 因此开发准确度高、适用性广、可操作性强的定量方法, 对于了解BFRs在沉积物中污染特征及潜在污染来源, 衡量BFRs的健康风险及新污染物治理具有重要意义。目前, BFRs主要的检测方法为气相色谱质谱 (GC-MS) 和液相色谱质谱 (LC-MS)。考虑到部分BFRs分子量大、难挥发或热稳定性差的特性, 以及待测基质的复杂性, LC-MS技术在高通量检测中可能更具优势。

本研究基于快速、简便的加速溶剂萃取 (Accelerated solvent extraction, ASE) 技术, 结合单个氟罗里硅土小柱和小体积硫酸净化的方法, 建立了一种选择性强、灵敏度高的高效液相色谱-大气压化学电离-串联四级杆质谱-同位素内标定量同时测定沉积物中8种PBDEs和10种NBFRs的分析方法^[10], 能对沉积物中pg/g级BFRs进行准确定量, 为BFRs污染监测、行业标准制定及新污染物管控提供了可靠技术支撑。

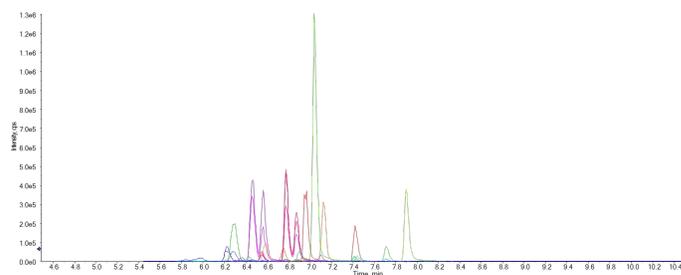


图1. 18种溴代阻燃剂和6种内标的提取离子流色谱图

本方案技术特点和优势:

1、高通量

一针进样, 11 min 内可同时分析18种溴代阻燃剂, 适合大量样本分析。

2、高灵敏度

本方案使用大气压化学电离 (APCI) 源, 离子源更换不需要工具, 1 min内即可完成。利用经验证的前处理方法, 检出限能达到pg/g, 方法灵敏度高, 能满足沉积物中pg/L级的目标化合物

检测需求。

3. 同位素稀释内标法定量

使用同位素稀释内标法进行定量，可有效校正基质效应和提取过程带来的偏差，使定量结果更准确。

实验方法

1. 液相条件:

色谱柱: C8 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm);

流动相: A相: 水 B相: 甲醇

流速: 0.3 mL/min;

色谱柱温度: 40°C;

洗脱程序:

Time(min)	A (%)	B (%)
0.0	70	30
1.0	40	60
6.0	2	98
8.5	2	98
8.6	70	30
11.0	70	30

2. 质谱方法:

电离模式: APCI, 负离子模式

气帘气 CUR: 30 psi 碰撞气 CAD: Medium

雾化气 GS1: 35 psi 源温度 TEM: 300°C

电晕针电流: 3 μA

3. 样品制备

将预冻后的沉积物样品经冷冻干燥后均化呈流沙状, 准确称取 2 g 样品, 与 4 g 硅藻土、2 g 铜粉混合均匀, 加入 10 μL 混合提取内标使用液, 以二氯甲烷/正己烷(1:1, V/V)为萃取溶剂, 采用快速溶剂萃取, 收集萃取液经真空平行蒸发浓缩至约 1.5 mL, 加入约 1 mL 浓硫酸萃取净化, 吸出上层有机相于 10 mL 氮吹管中, 再加入约 1 mL 正己烷, 润洗硫酸, 重复 2~3 次, 合并有机相, 氮吹转溶剂为正己烷, 水洗呈中性后, 过 Florisil PR (规格) 固相萃取小柱净化, 10 mL 二氯甲烷/正己烷 (9:1, v/v)、5 mL 甲醇依次洗脱后, 收

集洗脱液, 氮吹至干, 0.1 mL 甲醇复溶, 并将复溶液全部转移至微量离心管中, 15000 r/min 离心 5 min, 移取 45 μL 上清液至具 150 μL 内衬管的进样瓶中, 加入 5 μL ¹³C₁₂-BDE-206 进样内标使用液, 待上机分析。

注意: 为避免干扰, 实验过程中所使用的玻璃器皿洗洁精清洗后, 依次用自来水和纯水冲洗, 烘干 (容量瓶晾干), 依次用甲苯、甲醇润洗 2~3 次 (必要时超声), 通风橱内晾干, 备用。硅藻土、石英砂、无水硫酸钠 500 °C 烘 2 h 后, 冷却, 取出, 装入试剂瓶, 密封, 干燥器中保存, 备用。

结果与讨论

1. 前处理方法优化

加压流体提取是在高温高压下进行萃取, 以实现短时间内萃取出样品中的目标化合物, 相较于传统的索氏提取法具有溶剂用量少、提取时间短、萃取效率高、可自动化操作的优点, 是目前土壤和沉积物中有机化合物提取的常用方法。本实验用石英砂代替沉积物空白, 对提取溶剂和时间进行了考察, 结果如图 2 所示。二氯甲烷/正己烷(1:1, V/V)作为萃取 3 min 回收率更好。

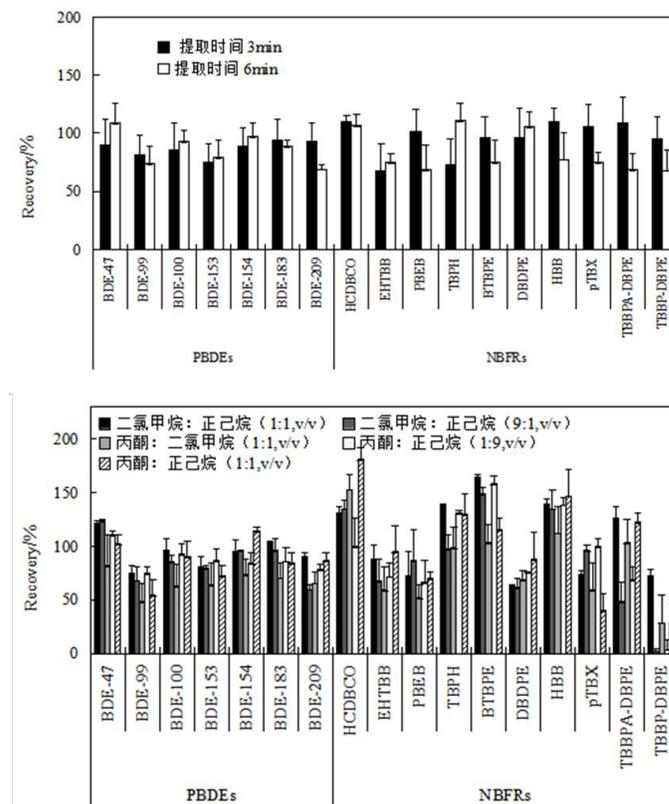


图2. 提取时间和溶剂对回收率的影响

表1. 各化合物质谱参数及电离模式

	化合物	母离子 (Da)	子离子 (Da)	DP (V)	CE (V)	电离形式	
目标 化合 物 (target comp ound)	2,4,4'-三溴联苯醚 (2,4,4'-Tribromodiphenyl ether, BDE-28)	342.8	79.0/81.0	-55	-53	[M-Br+O] ⁻	
	2,2',4,4'-四溴联苯醚 (2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether, BDE-47)	422.7	81.0/79.0	-20	-35	[M-Br+O] ⁻	
	2,2',4,4',5-五溴联苯醚 (2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether, BDE-99)	500.8	81.0/79.0	-60	-65	[M-Br+O] ⁻	
	2,2',4,4',6-五溴联苯醚 (2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether, BDE-100)	500.9	79.0/81.0	-50	-45	[M-Br+O] ⁻	
	2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚 (2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether, BDE-153)	578.8	79.0/81.0	-80	-70	[M-Br+O] ⁻	
	2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚 (2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether, BDE-154)	578.7	79.0/81.0	-70	-55	[M-Br+O] ⁻	
	2,2',3,4,4',5',6'-七溴联苯醚 (2,2',3,4,4',5',6'-Heptabromodiphenyl ether, BDE -183)	658.6	81.0/79.0	-60	-75	[M-Br+O] ⁻	
	十溴联苯醚 (Decabromodiphenyl oxide, BDE-209)	894.3/896.3	734.9/736.8	-80	-40	[M-Br+O] ⁻	
	六氯二溴辛烷 (Hexachlorocyclopentenyl-dibromocyclooctane, HCDBCO)	571.9	79.0/81.0	-30	-35	[M+O ₂] ⁻	
	二异辛酯-2,3,4,5-四溴苯甲酸 (2-Ethylhexyl 2,3,4,5-tetrabromobenzoate, EHTBB)	485.1	79.0/81.0	-100	-80	[M-Br+O] ⁻	
	2,3,4,5,6-五溴乙苯 (2,3,4,5,6-Pentabromoethylbenzene, PBEB)	436.7	79.0/81.0	-45	-60	[M-Br+O] ⁻	
	2,3,4,5-四溴-苯二羧酸双(2-乙基己基)酯 (Bis(2-Ethylhexyl)Tetrabromophthalate, TBPH)	641.1	79.0/81.0	-120	-81	[M-Br+O] ⁻	
	1,2-双(2,4,6-三溴苯氧基)乙烷 (1,2-Bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane, BTBPE)	330.8	81.0/79.0	-45	-54	C ₆ Br ₃ H ₂ O ⁻	
	十溴二苯乙烷 (1,2-Bis(2,3,4,5,6-pentabromophenyl)ethane, DBDPE)	906.4	79.0/81.0	-50	-85	[M-Br+O] ⁻	
	六溴苯 (Hexabromobenzene, HBB)	486.6	79.0/81.0	-50	-67	[M-Br+O] ⁻	
	1,4-二甲基-2,3,5,6-四溴苯 (1,4-Dimethyl-2,3,5,6-tetrabromobenzene, pTBX)	356.7/358.7	79.0	-25	-45	[M-Br+O] ⁻	
	八溴S醚 (Tetrabromobisphenol S Bis-(2,3-dibromopropyl ether, TBBP-DBPE)	964.6	81.0/79.0	-30	-57	[M-H] ⁻	
	双(2,3-二溴丙氧基)四溴双酚 (Tetrabromobisphenol A-dibromopropyl ether, TBPA-DBPE)	975.8	81.0/79.0	-70	-50	[M+O ₂] ⁻	
	进样 内标	¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5,5',6-九溴联苯醚 (2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl ether, ¹³ C ₁₂ -BDE-206)	828.7	79.0/669.5	-60	-85/-50	[M-Br+O] ⁻
		3,3',4,4'-四溴联苯醚 (3,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether, BDE-77)	420.9	79.0/81.0	-65	-75	[M-Br+O] ⁻
提 取 内 标	2,2',3,3',4,4'-六溴联苯醚 (2,2',3,3',4,4'-Hexabromodiphenyl ether, BDE-128)	578.6	79.0/81.0	-70	-75	[M-Br+O] ⁻	
	¹³ C ₁₂ 六溴苯 (Hexabromo[¹³ C ₁₂]benzene, ¹³ C ₁₂ -HBB)	492.6	79.0/81.0	-50	-69	[M-Br+O] ⁻	
	¹³ C ₁₂ -二异辛酯-2,3,4,5-四溴苯甲酸 (2-Ethylhexyl 2,3,4,5-tetrabromo[¹³ C ₁₂]benzoate, ¹³ C ₁₂ -EHTBB)	508.1	79.0/81.0	-100	-80	[M-Br+O] ⁻	
	¹³ C ₁₂ -十溴联苯醚 (Decabromo[¹³ C ₁₂]diphenyl oxide, ¹³ C ₁₂ -BDE-209)	906.5	746.4/748.4	-60	-40	[M-Br+O] ⁻	

沉积物样品基质复杂，萃取后往往需要进行进一步净化，以保护仪器设备并降低基质干扰。本研究根据已有文献报道进行改进，采用简单的Florisil PR固相萃取小柱（1g/6mL）净化，配合小体积酸洗，并对样品取样量进行了优化。在加标量5ng的前提下，对比取样量2g(A)、5g(B)、10g(C)的净化效果，实验结果见图3。可以看出，当沉积物取样量为2g时，色谱图更干净，化合物响应更高，因此，选择2g作为本方法的取样量。

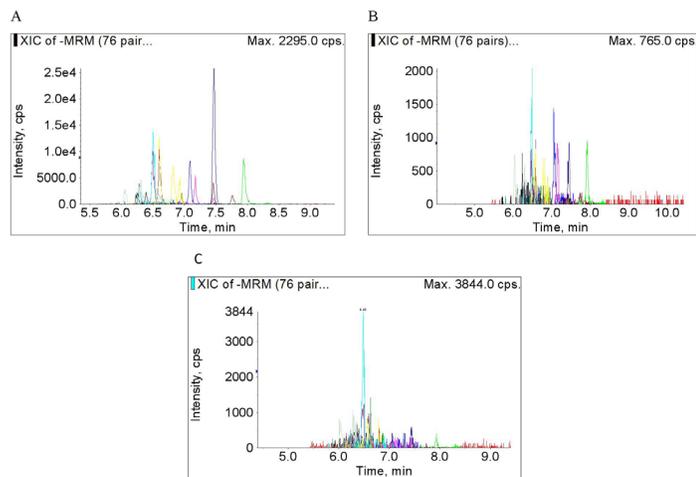


图3. 不同取样量条件下的净化效果图

2. 灵敏度及线性范围

试验中以石英砂代替实际样品进行全程序空白测定，空白测定结果均低于定量限。本文采用同位素稀释内标法定量，以¹³C₁₂-BDE-206为进样内标，提取内标及线性方程见表2，所有待测物在1~200 μg/L范围内均呈良好的线性关系（ $r \geq 0.999$ ）。所有待测物的检出限均在1~19 pg/g之间，方法灵敏度高，满足沉积物中pg/g级的目标化合物的检测需求。

3. 加标回收率

采集某流域沉积物样品，分别加入0.5、2和10ng目标化合物标准溶液，按照上述前处理方法进行处理，每个浓度平行配制多份。测定结果扣除空白基质的本底后，计算加标回收率（表3）。结果表明，在低、中、高三个加标浓度水平下样品加标回收率分别为68.9~111%（ $n=5$ ）、67.9~110.7%（ $n=6$ ）和52.8~116%（ $n=5$ ），满足检测要求。

表2. 各待测物线性方程及对应提取内标

NO.	目标化合物 Compound	回归方程 regression equation	相关系数 correlation coefficient	提取内标 Extract internal standards
1	BDE-28	$y = 0.8376x + 0.0181$	0.9996	BDE-77
2	BDE-47	$y = 1.825x + 0.0086$	0.9991	
3	BDE-99	$y = 2.905x + 0.1225$	0.9994	
4	BDE-100	$y = 2.411x + 0.0544$	0.9994	BDE-128
5	BDE-153	$y = 1.167x - 0.0071$	0.9993	
6	BDE-154	$y = 4.028x + 0.0231$	0.9995	
7	BDE-183	$y = 1.676x + 0.0463$	0.9992	¹³ C ₁₂ -BDE-209
8	BDE-209	$y = 3.852x + 0.0113$	0.9997	
9	HCDBCO	$y = 0.5297x + 0.0004$	0.9997	¹³ C ₁₂ -EHTBB
10	EHTBB	$y = 2.320x + 0.0236$	0.9997	
11	PBEB	$y = 0.7339x + 0.0084$	0.9998	BDE-128
12	TBPH	$y = 6.655x + 0.0275$	0.9994	
13	BTBPE	$y = 3.115x + 0.2287$	0.9996	¹³ C ₁₂ -EHTBB
14	DBDPE	$y = 0.6168x + 0.0189$	0.9994	
15	HBB	$y = 1.485x + 0.0109$	0.9998	¹³ C ₁₂ -HBB
16	pTBX	$y = 0.2008x + 0.0021$	0.9993	¹³ C ₁₂ -EHTBB
17	TBBP-DBPE	$y = 2.574x + 0.0040$	0.9993	
18	TBBPA-DBPE	$y = 0.2232x - 0.0008$	0.9994	¹³ C ₁₂ -BDE-209

表3. 沉积物样品加标回收率

化合物 Compound	加标回收率 %		
	0.5ng (n=5)	2ng (n=6) ^a	10ng (n=5)
BDE-28	97.6	75.5	80.0
BDE-47	91.0	76.8	78.6
BDE-99	74.0	81.1	59.5
BDE-100	77.6	79.6	57.0
BDE-153	72.2	81.2	56.6
BDE-154	78.8	67.9	59.9
BDE-183	68.9	110.7	65.1
BDE-209	111	83.7	67.1
HCDBCO	94.6	74.5	53.9
EHTBB	77.7	74.4	52.8
PBEB	84.6	80.1	57.4
TBPH	94.3	68.0	86.8
BTBPE	71.7	94.2	55.9
DBDPE	90.7	97.5	115
HBB	89.1	85.5	74.2
pTBX	100	80.7	62.8
TBBP-DBPE	92.2	89.9	116
TBBPA-DBPE	92.6	92.1	116

4. 实际样品分析

对2023年6月在四川沱江流域采集的27个沉积物样品进行检测，目标化合物的浓度水平和检出情况如图3所示。27个样品中除EHTBB和BTBPE未检出外，其余16种化合物均有不同程度检出，特别是BDE-153、BDE-209、PBEB、TBPH、DBDPE、pTBX检出率均为100%。就18种BFRs在样品中组成占比而言，BDE-209和DBDPE为主要污染物，在沉积物中浓度分别0.014~15.9 ng/g和0.195~3.10 ng/g，占比分别为1.4%~67.1%和4.6~57.2%，这一结果与南非瓦尔河流域^[11]、中国珠江三角洲地区^[12]、中国南海^[13]等地研究结果类似。

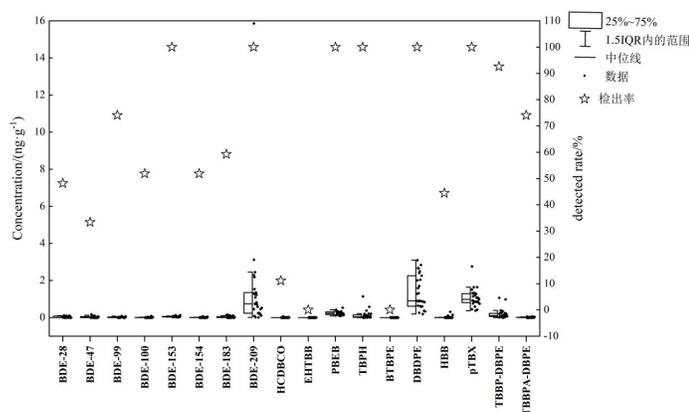


图3. 四川沱江流域沉积物中18种溴代阻燃剂的含量水平

总结

本方案基于SCIEX Triple Quad™ 建立了ASE-HPLC-MS/MS一针进样同时测定地表水中8种PBDEs和10种NBFR的分析方法。该方法采用APCI源进行电离，并使用同位素稀释内标法定量，结果稳定、可靠，灵敏度高，方法稳定、可靠、灵敏度高，准确度好，易于重现和推广，有利于BFRs类新污染物相关行业标准的形成。

参考文献

[1] 陈海, 孙云娜, 魏东洋. 广东化工, 2011, 38(8): 91-92.

SCIEX临床诊断产品线仅用于体外诊断。仅凭处方销售。这些产品并非在所有国家地区都提供销售。获取有关具体可用信息，请联系当地销售代表或查阅<https://sciex.com.cn/diagnostics>。所有其他产品仅用于研究。不用于临床诊断。本文提及的商标和/或注册商标，也包括相关的标识、标志的所有权，归属于AB Sciex Pte. Ltd. 或在美国和/或某些其他国家地区的各权利所有人。

© 2025 DH Tech. Dev. Pte. Ltd. MKT-35079-A



SCIEX中国

北京分公司
北京市昌平区生命科学园学院路
18号院A座一层
电话: 010-5808-1388
传真: 010-5808-1390
全国咨询电话: 800-820-3488, 400-821-3897

上海公司及中国区应用支持中心
上海市长宁区福泉北路518号
1座502室
电话: 021-2419-7201
传真: 021-2419-7333
官网: sciex.com.cn

广州办公室
广州国际生物岛星岛环北路1号
B2栋501、502单元
电话: 020-8842-4017

官方微信: [SCIEX-China](https://www.sciex.com.cn)

- [2] 吴玉丽, 肖羽堂, 王冠平, 石伟, 孙临泉, 陈艳芳, 李丹. 环境化学, 2021, 40(2): 384-403.
- [3] UNEP. United Nations Environment Program. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Stockholm, 22 May 2001, Adoption of Amendments to Annexes A, B and C, Stockholm, Sweden, 2009.
- [4] EZECHIAS M, COVINO S, CAJTHAML T. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2014, 110, 153-167.
- [5] WANG N, LAI C, XU F, HUANG D, ZHANG M, ZHOU X, XU M, LI Y, LI L, LIU S, HUANG X, NIE J, LI H. Sci. Total Environ., 2023, 904: 166180.
- [6] CHEN Y, XIAN H, ZHU C, LI Y, PEI Z, YANG R, ZHANG Q, JIANG G. J. Hazard. Mater., 2024, 465: 133044.
- [7] WU Z, SUN H, LIU X, LIN T, GUO T, WANG W, GUO Z, YAO Z. Atmos. Environ., 2023, 314: 120125.
- [8] BERGER M, SHAW S, ROLSKY C, HARRIS J, GUO Y, KANNAN K. Chemosphere, 2023, 318:137968.
- [9] SCHREDER E, ZHENG G, SATHYANARAYANA S, GUNAJE N, HU M, SALAMOVA A. Environ. Pollut., 2023, 334: 122028.
- [10] 谢永洪, 付淑惠, 史箴等. 环境化学, 2025, 44(10).
- [11] ANIM A K, DRAGE D S, GOONETILLEKE A, et al. Distribution of PBDEs, HBCDs and PCBs in the Brisbane River Estuary sediment[J]. Marine Pollution Bulletin, 2017, 120 (1/2) : 165-173.
- [12] JEON J W, KIM C S, KIM L, et al. Distribution and diastereoisomeric profiles of hexabromocyclododecanes in air, water, soil, and sediment samples in South Korea: Application of an optimized analytical method[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 181: 321-329.
- [13] 孙晶, 谭力, 胡浩彬, 冯有龙, 樊夏雷, 杭太俊, 曹玲, 杨功俊, 李珂瑜, 王沁怡. 药物分析杂志, 2022, 42(10):1780-1797.