

文章编号:1672-3961(2025)01-0149-08

DOI:10.6040/j.issn.1672-3961.0.2023.327

# 快速溶剂-固相萃取法测定土壤中多溴联苯醚

龚飞杰<sup>1</sup>, 齐安安<sup>1</sup>, 李一凡<sup>1</sup>, 张雄飞<sup>1</sup>, 黄琦<sup>1</sup>, 杨凌霄<sup>1,2\*</sup>

(1.山东大学环境研究院, 山东 青岛 266237; 2.江苏省气候变化协同创新中心, 江苏 南京 210023)

**摘要:**为建立快速、简便地分析土壤中12种多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)质量分数的检测方法,对仪器的参数和样品净化过程进行了优化。通过对比不同仪器参数组合、固相萃取柱种类、活化和洗脱溶剂组合及溶剂洗脱量对样品中12种PBDEs回收率的影响,确定了最优条件。在最优条件下,对实际土样进行加标验证,12种PBDEs的平均加标回收率为90.36%~121.40%,回收率相对标准偏差为4.11%~8.76%,东营油田土壤中PBDEs的质量分数为 $6.68\times 10^{-9}$ ~ $105.68\times 10^{-9}$ 。本方法使用C18固相萃取柱替代传统复合硅胶柱,简化了样品处理过程,具备操作便捷、稳定性好的优点,适用于大规模土壤样品中PBDEs的检测。

**关键词:**快速溶剂萃取;多溴联苯醚;土壤;气相色谱-质谱法;固相萃取

**中图分类号:**X513 **文献标志码:**A

**引用格式:**龚飞杰,齐安安,李一凡,等.快速溶剂-固相萃取法测定土壤中多溴联苯醚[J].山东大学学报(工学版),2025,55(1):149-156.

GONG Feijie, QI Anan, LI Yifan, et al. Determination of PBDEs in soil by high performance solvent extraction-solid phase extraction[J].

Journal of Shandong University (Engineering Science), 2025, 55(1):149-156.

## Determination of PBDEs in soil by high performance solvent extraction-solid phase extraction

GONG Feijie<sup>1</sup>, QI Anan<sup>1</sup>, LI Yifan<sup>1</sup>, ZHANG Xiongfei<sup>1</sup>, HUANG Qi<sup>1</sup>, YANG Lingxiao<sup>1,2\*</sup>

(1. Environmental Research Institute, Shandong University, Qingdao 266237, Shandong, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center for Climate Change, Nanjing 210023, Jiangsu, China)

**Abstract:** In order to establish a rapid and convenient method to analyze the mass proportion of 12 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil, the parameters of the analyzer and the sample purification process were optimized. By comparing the impact of different instrumental parameter combinations, different solid-phase extraction columns, different activation, and elution solvent systems, and elution solvent volumes on the recovery of 12 PBDEs, the optimal conditions were determined. Under optimal conditions, the average recovery of 12 PBDEs ranged from 90.36% to 121.40%, and the relative standard deviations of 12 PBDEs recovery ranged from 4.11% to 8.76%. The mass proportion of PBDEs in the soil samples of the Dongying oilfield ranged from  $6.68\times 10^{-9}$  to  $105.68\times 10^{-9}$ . This method employed a C18 solid phase extraction column to replace the traditional composite silica gel column, having the advantages of simple pretreatment and acceptable stability, and making it suitable for large scale detecting of PBDEs in soil.

**Keywords:** high performance solvent extraction; polybrominated diphenyl ethers; soil; gas chromatography mass spectrometry; solid phase extraction

## 0 引言

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers,

PBDEs)是一类典型的溴代阻燃剂,主要以非化学键合形式添加到塑胶、电子、纺织以及建材家具产品中<sup>[1-4]</sup>。材料中多溴联苯醚易通过物理过程释放到环境,最终进入土壤、沉积物颗粒中<sup>[5-8]</sup>。多溴联苯

收稿日期:2023-12-28

基金项目:青岛市自然科学基金资助项目(23-2-1-224-zyyd-jch)

第一作者简介:龚飞杰(1999—),男,福建宁德人,硕士研究生,主要研究方向为持久性有机污染物的分布、来源解析。

E-mail:gongfeijie1130@163.com

\* 通信作者简介:杨凌霄(1973—),女,河南开封人,教授,博士生导师,博士,主要研究方向为大气细颗粒物化学组分污染特征、来源及形成机制和区域雾霾形成机制、危害及防控机制。E-mail:yanglingxiao@sdu.edu.cn

醚具备脂溶性<sup>[9]</sup>,能影响人体生殖系统、甲状腺功能和激素分泌<sup>[10]</sup>,损害肝脏健康<sup>[11-12]</sup>、神经发育<sup>[13]</sup>,同时还具备潜在的致癌作用<sup>[14]</sup>,对人类健康存在极大危害。因此,世界上许多国家已禁止多溴联苯醚等溴代阻燃剂的使用<sup>[7, 10]</sup>,中国在2023年也禁止了多溴联苯醚类阻燃剂的使用。然而,由于多溴联苯醚具有持久性,在土壤中很难降解,能在土壤中长久留存并通过食物链作用对人体造成危害<sup>[5, 15]</sup>。当前提取土壤中多溴联苯醚的方法主要有超声法<sup>[16-17]</sup>、索氏提取法<sup>[18]</sup>和溶剂提取法<sup>[19]</sup>等。索氏提取法提取效果较稳定,但费时久,溶剂用量大;超声法虽能够节省溶剂使用量,但平行性不够稳定。本研究所用快速溶剂萃取法同时具备溶剂使用量少、集成度高的优点,广泛运用于提取土壤<sup>[20-21]</sup>、沉积物<sup>[22]</sup>、降尘<sup>[23]</sup>中有机污染物。土壤样品中成分复杂,萃取液中杂质多,检测前需去除杂质,避免杂质干扰测定。先前检测方法中所用净化柱子主要为复合硅胶柱,复合硅胶柱装填繁琐、净化过程溶剂使用量大、人力成本耗费高,本方法用成品C18固相萃取小柱净化萃取液,省去柱子制备这一繁琐步骤,仅用少量溶剂即可去除萃取液中杂质,同时纯化多溴联苯醚,降低基质效应。本研究采用快速高效溶剂仪结合固相萃取/气相色谱-质

表1 12种多溴联苯醚的CAS号、英文缩写、保留时间和特征离子

Table 1 The CAS numbers, abbreviations, retention times and characteristic ions of 12 PBDEs

化合物	CAS号	英文缩写	保留时间/min	特征离子
2,4,4'-三溴联苯醚	41318-75-6	BDE28	6.44	80, 78
2,2',4,4'-四溴联苯醚	5436-43-1	BDE47	7.16	160, 80
3,3',4,4'-四溴联苯醚	93703-48-1	BDE77	7.41	80, 78
2,2',4,4',5-五溴联苯醚	60348-60-9	BDE99	7.83	78, 80
2,2',4,4',6-五溴联苯醚	189084-64-8	BDE100	7.68	160, 78
2,3',4,4',5-五溴联苯醚	446254-80-4	BDE118	7.96	80, 78
2,2',3,3',4,4'-六溴联苯醚	182677-28-7	BDE128	9.27	78, 80
2,2',4,4',5,5'-六溴联苯醚	68631-49-2	BDE153	8.53	80, 78
2,2',4,4',5,6'-六溴联苯醚	207122-15-4	BDE154	8.29	160, 80
2,2',3,4,4',5',6-七溴联苯醚	207122-16-5	BDE183	9.31	78, 80
2,3,3',4,4',5,5',6-八溴联苯醚	446255-56-7	BDE205	10.94	80, 78
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十溴联苯醚	1163-19-5	BDE209	14.87	488, 486

## 1.2 样品处理

### 1.2.1 样品提取

取10 g硅藻土于34 mL萃取罐中,加入标准品后开始仪器萃取。仪器萃取条件设置如下:萃取液为等体积比丙酮-正己烷混合溶液,萃取压力为11 MPa,萃取温度为120 ℃,加热时间为5 min,静态萃取时间为10 min,循环次数为3次,氮气吹扫时间为70 s,淋洗体积为60%。萃取结束后将萃取液转移至250 mL鸡心瓶中,用二氯甲烷润洗盛装萃取液的罐子,一并转移至鸡心瓶中,将萃取液浓缩

谱仪(gas chromatography mass spectrometry, GC/MS)的方法,可减少土壤中多溴联苯醚阻燃剂检测时溶剂用量和样品净化处理时间,适用于大量检测实际土壤样品中多溴联苯醚质量分数。

## 1 试验

### 1.1 仪器与试剂

本试验所用仪器有 Thermo-Fisher Trace 1300-ISQ 7000 气质联用仪、Lab Tech HPSE-E 快速溶剂萃取仪、RE-201 旋转蒸发仪、BYSXT-06 低温恒温循环器、MD200-1 氮吹仪。固相萃取柱有 CNWBOND HC-C18 SPE 固相萃取柱(500 mg/6 mL)、CNWBOND GCB/PSA SPE 固相萃取柱(500 mg/6 mL)、Supelclean ENVI-Florisil 固相萃取柱(500 mg/3 mL)。

本试验所用12种多溴联苯醚标准品信息如表1所示,标准品均统一转移至棕色玻璃小瓶并置于冰箱中冷冻保存。甲醇、二氯甲烷、正己烷、乙酸乙酯均为农残级,丙酮、无水乙醇为色谱纯级。试验用水为超纯水。硅藻土用前经450 ℃焙烧6 h,除去干扰物质。玻璃器皿用前经过铬酸溶液浸润,去除玻璃器皿中干扰物质。

至0.5~1.0 mL待用。

### 1.2.2 萃取液净化

用CNWBOND HC-C18小柱(500 mg/6 mL)过净化萃取液。净化前,将6 mL丙酮和6 mL正己烷溶液依次加入小柱,活化小柱;将浓缩后的萃取液加入小柱中,用正己烷溶液润洗鸡心瓶,同时将润洗液一并加入小柱中;用9 mL体积比为2:1的丙酮-正己烷混合溶液将多溴联苯醚从小柱上洗脱,将洗脱液转移至250 mL鸡心瓶中浓缩至0.5 mL左右,再将其转移至棕色进样小瓶,后用丙酮润洗鸡

心瓶,将润洗液一并转移至棕色小瓶,用丙酮将瓶中溶液定容至 1.0 mL。

### 1.3 仪器分析条件

色谱条件:色谱柱为 TG-SQC (15.00 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样模式为不分流进样,进样量为 1.0 μL,柱流速为 2.0 mL/min,载气为高纯氮气(纯度为 99.99%),进样口温度为 330 °C;程序升温条件:初始温度为 80 °C 保持 1 min,以 30 °C/min 的速度升至 280 °C,后以 15 °C/min 的速度升至 310 °C 保持 1.5 min,再以 30 °C/min 的速度升至 330 °C 保持 5.5 min。

质谱条件为:离子源为化学电离源,碰撞气为甲烷(纯度为 99.99%),碰撞气流量为 1.5 mL/min,传输线温度为 290 °C,离子源温度为 300 °C,离子监测模式选择选择性离子监测(selected ion monitor, SIM)模式,溶剂延迟时间为 3.5 min,12 种 PBDEs 的保留时间、特征离子如表 1 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 气质联用仪测定条件优化

本试验通过组合气质联用仪的进样口、传输线、离子源温度以及载气流量等条件,并根据计算得到的不同参数下仪器的响应峰面积相对标准偏差的平均值和标准偏差,获得仪器最优条件组合,保证试验准确性和重现性。

试验前,先配置包含 12 种多溴联苯醚标准品(BDE28、47、77、99、100、118、128、153、154、183 的质量浓度均为 0.1 μg/mL, BDE205、BDE209 的质量浓度为 1.0 μg/mL)的混合标准溶液。在不同仪器条件下连续测定配置好的混合标准溶液 7 次,并计算测得的 12 种多溴联苯醚响应峰面积相对标准偏差的平均值和标准偏差,以确定最优条件。

试验初始条件设置:传输线温度为 320 °C,离子源温度为 300 °C,进样口温度为 300 °C,柱流量为 2.0 mL/min。改变不同仪器条件,根据响应峰面积相对标准偏差的平均值和标准偏差选择最佳进样口温度、离子源温度、传输线温度和载气柱流量。不同条件组合下 12 种 PBDEs 响应峰面积相对标准偏差的平均值和标准偏差如图 1 所示,考虑要同时保证仪器对 12 种 PBDEs 都有高响应峰面积,最终选择将传输线温度设为 290 °C。经试验后,当进样口温度为 330 °C、离子源温度为 300 °C、载气流量为 2.0 mL/min、传输线温度为 290 °C 时,12 种多溴联苯醚响应峰面积相对标准偏差均值和标准偏差值均最小,分别为 7.42% 和 5.34%,故确定用该仪器条

件组合测定 12 种 PBDEs。

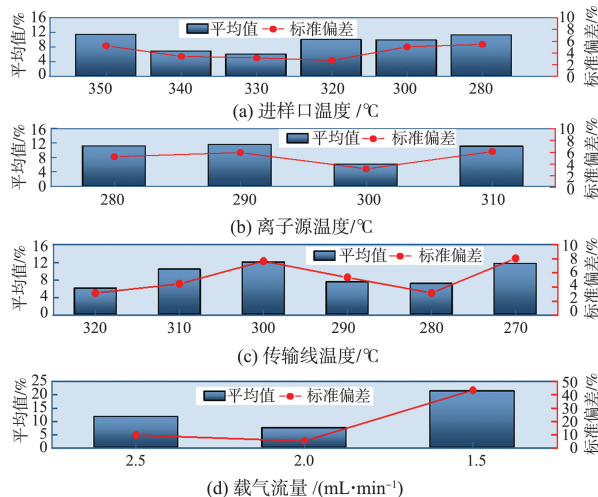


图 1 不同仪器参数条件下 12 种多溴联苯醚响应峰面积相对标准偏差的平均值及标准偏差值

Fig.1 Standard deviation and mean values of the peaks are relative standard deviation (RSD) of 12 PBDEs at different instrument parameters

在最佳仪器条件下,测定之前配置的 12 种多溴联苯醚混合标准溶液,得到 12 种多溴联苯醚总离子流色谱图(total ion chromatogram, TIC),如图 2 所示。在该条件下 12 种多溴联苯醚均得到很好的分离,能够根据多溴联苯醚特征离子的保留时间对其进行定性定量分析。

### 2.2 提取净化方法的优化

#### 2.2.1 萃取溶剂和萃取温度的选择

多溴联苯醚是一类极性随着溴取代数增加而减弱的物质。样品进行溶剂萃取时,增加溶剂温度能增强溶剂对样品的浸润效果、降低溶剂的表面张力和黏度,增加样品中目标物溶解度。本研究考察了溶剂萃取仪使用等体积比的丙酮-二氯甲烷混合溶液、丙酮-正己烷混合溶液、乙酸乙酯-甲醇混合溶液在不同温度条件下对样品中 12 种 PBDEs 的提取效率。试验以硅藻土替代土壤作为空白载体,采用上述分析条件进行空白加标试验,分别向样品中加入 100 ng 的 BDE28、BDE47、BDE77、BDE100、BDE99、BDE118、BDE154、BDE153、BDE128、BDE183, 400 ng 的 BDE205、BDE209。不同萃取溶剂和萃取温度下 12 种 PBDEs 的回收量如图 3 所示。由图 3 可知,使用丙酮-正己烷等体积比混合溶液提取样品中多溴联苯醚的效果最佳,高溴代和低溴代联苯醚都有很高的回收量。使用等体积比丙酮-二氯甲烷混合溶液和等体积比乙酸乙酯-甲醇混合溶液作为提取液时,高溴代联苯醚回收量较少、提取效果较差,这可能与等体积比丙酮-二氯甲烷混合溶液和乙酸乙酯-甲醇混合溶液极性过强有

关,因此最终选择等体积比的丙酮-正己烷混合溶液作为萃取液。萃取温度对样品中多溴联苯醚的提取有很大影响,由图3可知,当萃取温度为120℃

时,目标物的回收率为80.02%~142.43%,萃取效果明显优于100℃和80℃,故选择仪器萃取温度为120℃。

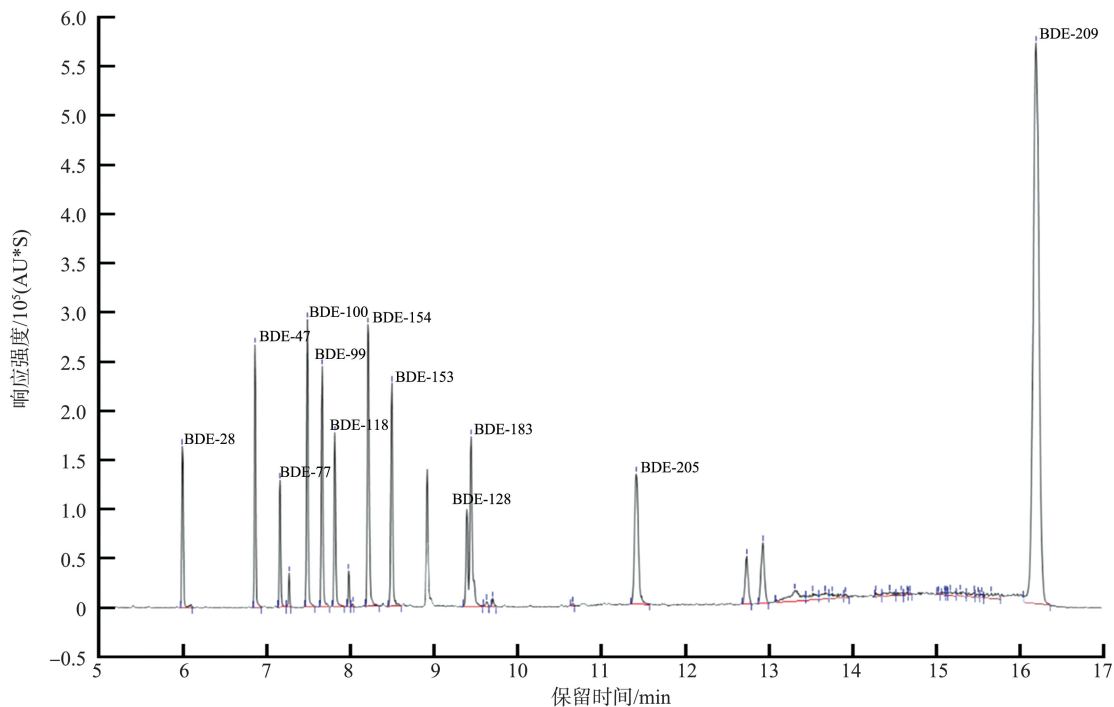


图2 12种多溴联苯醚的总离子流色谱图  
Fig.2 TIC of 12 PBDEs

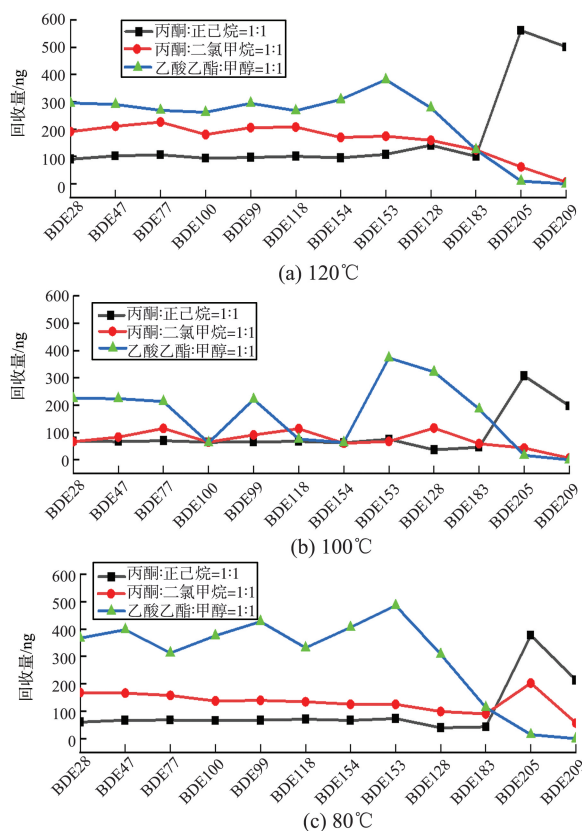


图3 不同温度下使用不同溶剂提取12种多溴联苯醚的加标回收量

Fig.3 The recovery amount of 12 PBDEs using different solvents at different temperature

### 2.2.2 静态萃取时间的优化

样品进行溶剂萃取时,萃取时间长短和萃取循环次数直接影响萃取效果的好坏。时间过短或循环次数过少,均无法完全提取样品中多溴联苯醚。考察了萃取时长及萃取循环数对提取样品中12种多溴联苯醚的影响,不同萃取时长和萃取循环次数条件下12种PBDEs的回收率如图4所示。

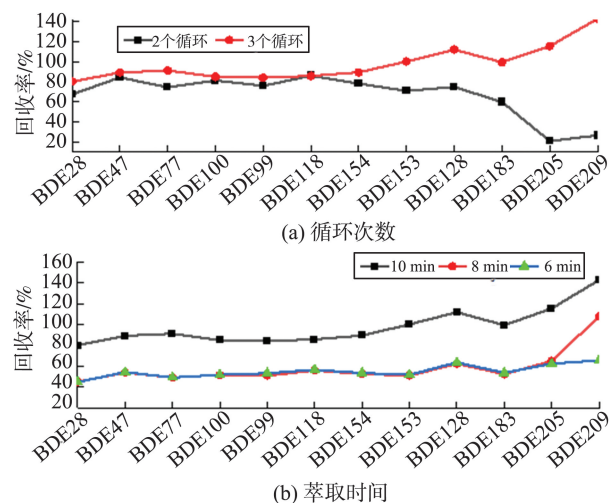


图4 不同静态萃取时间和循环次数条件下12种多溴联苯醚的回收率

Fig.4 The recovery rate of 12 PBDEs on the condition of different static extraction time and recycle times

由图4(a)可知,当萃取循环次数从3次减为2

次时,高溴代联苯醚回收率明显降低,因此最终将萃取循环次数设置为3次。由图4(b)可知,当萃取时间从6 min增至10 min时,12种多溴联苯醚的回收率均明显提高,回收率均大于80%;当静态萃取时间为6 min时,12种目标物质的回收率均未达到80%;当萃取时间增加到8 min时,部分低溴代联苯醚回收率未能达到60%,因此选择将萃取时间设置为10 min。

### 2.2.3 固相萃取柱选择与洗脱量优化

样品上机分析前对萃取液进行净化是必要的步骤,使用固相萃取柱净化浓缩后的萃取液能够防止其中的杂质和共萃取物对仪器造成损害,而且未经净化的样品直接进样分析受到基质效应的干扰可能导致分析结果不够准确。之前有研究表明,使用固相萃取柱对萃取液进行净化能够显著降低基质效应<sup>[9, 24-25]</sup>。

未进行净化前,本研究中所测定的12种多溴联苯醚平均回收率为122.8%,部分物质回收率超过180.0%,可能存在基质效应,需要净化萃取液。选择了3种成品小柱,在不同的溶剂配比和淋洗量组合下考察不同小柱对萃取液中多溴联苯醚的净化效果。设置了两组条件:条件一,小柱的活化溶剂为6 mL正己烷和6 mL乙酸乙酯,淋洗溶剂为6 mL正己烷和9 mL乙酸乙酯;条件二,小柱的活化溶剂为6 mL丙酮和6 mL乙酸乙酯,淋洗溶剂为6 mL正己烷和9 mL丙酮。

不同条件组合下12种PBDEs的回收率如表2所示。由表2可知,小柱在条件组合二的平均回收率高于条件组合一,且C18小柱的净化效果优于PSA和Florisol小柱。因此选择C18小柱作为样品净化的固相萃取柱,用条件二作为样品净化时小柱活化和淋洗的条件。

表2 不同条件下12种多溴联苯醚的回收率  
Table 2 The recovery rate of 12 PBDEs under different conditions

组合		回收率/%											
		BDE28	BDE47	BDE77	BDE100	BDE99	BDE118	BDE154	BDE153	BDE128	BDE183	BDE205	BDE209
PSA	一	74.61	70.30	2.05	62.19	49.13	8.81	58.18	11.80	1.37	1.98	—	—
	二	49.35	49.40	16.97	35.56	28.41	18.17	38.43	20.07	17.83	18.64	9.58	3.30
C18	一	58.11	59.53	66.75	60.74	59.45	63.14	63.99	68.72	79.05	80.97	51.70	28.61
	二	81.75	84.66	84.89	82.53	83.20	87.16	86.91	95.71	99.56	98.65	61.46	50.56
Florisol	一	65.57	66.81	70.18	65.06	64.84	65.67	67.40	71.53	75.19	82.41	47.77	20.40
	二	83.79	86.17	77.87	82.39	81.47	82.70	85.14	87.09	92.36	97.73	73.99	34.40

注:“—”为未检出,PSA为乙二胺-N-丙基固相萃取柱,Florisol为弗罗里硅土固相萃取柱,C18为HC-C18固相萃取柱。

C18小柱在条件组合二下对萃取液能起到较好的净化效果,但是此条件组合对于弱极性的高溴代联苯醚(BDE205, BDE209)洗脱效果较差,需要适当调整洗脱溶液的混合比和使用量。不同正己烷-丙酮混合溶液和洗脱量条件下12种多溴联苯醚回收率如图5所示。

由图5(a)可知,当选择体积比为2:1的丙酮-正己烷混合溶液作为洗脱溶剂时,12种PBDEs的回收率均达到要求,平均回收率为100.43%。在洗脱溶剂为体积比2:1的丙酮-正己烷混合溶液条件下继续考察洗脱溶剂使用量的影响,由图5(b)可知,当洗脱溶剂使用量为9 mL时,12种PBDEs的回收率均达到要求,平均回收率为99.83%;继续增加洗脱溶液用量,12种PBDEs平均回收率超过理想区间,减少洗脱溶液用量洗脱效果不理想,因此选择9 mL丙酮-正己烷(2:1, 体积比)混合溶液作为净化样品的洗脱溶液。

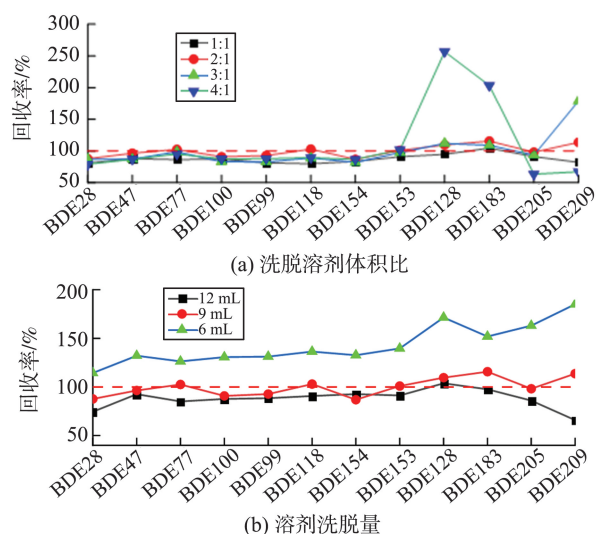


图5 不同正己烷-丙酮混合溶液和洗脱量条件下12种多溴联苯醚回收率

Fig.5 Recovery of 12 PBDEs on different volume ratio of (n-hexane)-acetone, and elution volumes

### 2.3 多溴联苯醚检出限、定量下限以及线性关系

为准确定量多溴联苯醚的质量浓度,本研究配

置了包含 10 种低溴代联苯醚 (BDE28、BDE47、BDE77、BDE99、BDE100、BDE118、BDE128、BDE154、BDE153、BDE183) 和 2 种高溴代联苯醚 (BDE205、BDE209) 的混合标准溶液, 制作了质量浓度梯度为 (5~10、10~20、20~50、50~100、100~200、200~500、500~1 000, ng/mL) (前为 10 种低溴代联苯醚质量浓度, 后为两种高溴代联苯醚质量浓度) 的标准曲线。

将不同质量浓度的混合标准溶液在“1.3 小节”

表 3 12 种多溴联苯醚线性方程、相关系数、检出限、定量限、加标回收率与相对标准偏差

Table 3 The linear equation, correlation coefficient, detection limit, limit of quantitation, recovery rate and relative standard deviation of 12 PBDEs

化合物	线性方程	相关系数 $R^2$	检出限/ (ng·mL <sup>-1</sup> )	定量限/ (ng·mL <sup>-1</sup> )	加标回收率/%	相对标准 偏差/%
BDE28	$Y = -3.55X + 8.48$	0.997	5.00	16.67	116.27	4.20
BDE47	$Y = -0.32X + 4.72$	0.999	5.00	16.67	105.79	5.10
BDE77	$Y = -0.83X + 5.89$	0.999	5.00	16.67	129.24	3.70
BDE100	$Y = -0.54X + 6.14$	0.998	5.00	16.67	95.52	4.20
BDE99	$Y = -1.90X + 6.29$	0.998	5.00	16.67	111.20	2.50
BDE118	$Y = -3.08X + 6.64$	0.998	5.00	16.67	116.07	5.20
BDE154	$Y = 0.57X + 5.29$	0.999	5.00	16.67	92.92	3.70
BDE153	$Y = -3.73X + 6.88$	0.998	5.00	16.67	115.31	5.60
BDE128	$Y = 3.05X + 2.77$	0.999	5.00	16.67	121.35	8.30
BDE183	$Y = 4.05X + 2.57$	0.999	5.00	16.67	121.35	7.70
BDE205	$Y = 15.52X + 9.85$	0.996	10.00	33.33	109.38	10.10
BDE209	$Y = -36.83X + 13.17$	0.992	20.00	66.67	87.11	11.70

#### 2.4 测定方法准确度和精密度验证

基于先前确定的最优分析条件, 向实际土壤样品中添加已知量的标准品进行加标试验, 验证本检测方法的准确度和精密度。以加标回收率的平均值和相对标准偏差分别表示试验的准确度和精密度。称取 10 g 土壤样品(干重)与 2 g 硅藻土混合均匀后, 向土样中加入 100 ng 低溴代联苯醚 (BDE28、BDE47、BDE77、BDE99、BDE100、BDE118、BDE128、BDE154、BDE153、BDE183) 和 200 ng 高溴代联苯醚 (BDE205、BDE209), 按上述方法进行样品萃取和分析测试, 重复进行 4 次平行试验。结果显示, 在扣除土壤背景值后, 土壤中 12 种多溴联苯醚平均加标回收率为 90.36%~121.40%, 4 次试验的相对标准偏差为 4.11%~8.76%。表明本方法准确度和精密性较好, 满足测定土壤中多溴联苯醚的要求。

#### 2.5 实际样品测定

为检验本方法在实际样品检测中的可行性, 对在东营胜利油田采集的 8 个土壤样品进行测定, 土壤样品信息如表 4 所示。

仪器参数下分别测定, 以多溴联苯醚特征离子峰响应峰面积 ( $Y$ ) 为纵坐标, 以对应标准溶液质量浓度 ( $X$ , ng/mL) 为横坐标, 建立标准曲线。12 种多溴联苯醚标准曲线的线性方程、相关系数如表 3 所示, 在对应质量浓度范围内 12 种 PBDEs 均有较好的线性关系, 相关系数  $R^2$  均大于 0.99; 以 3 倍和 10 倍信噪比所对应质量浓度为仪器检出下限和定量下限, 得到 12 种 PBDEs 的仪器检出限和定量限分别为 5.00~20.00 ng/mL 和 16.77~66.67 ng/mL。

表 4 东营胜利油田土壤样品信息

Table 4 The detailed information of soil samples from Dongying Shengli Oilfield

序号	土壤功能区类型	经度	纬度
S2	工业区	118°28'48"	37°55'17"
S3	工业区	118°52'27"	38°5'53"
S5	工业区	118°51'43"	38°4'59"
S6	居民区	118°31'14"	37°52'34"
S7	居民区	118°32'52"	37°51'53"
S8	居民区	118°33'18"	37°50'13"
S12	农业区	118°51'30"	37°42'23"
S13	农业区	118°47'49"	37°42'2"

胜利油田土壤样品中多溴联苯醚的质量分数如表 5 所示,  $\sum_{12}$  PBDEs 的质量分数为  $6.68 \times 10^{-9}$ ~ $105.68 \times 10^{-9}$ , 主要组成为六、七、八和十溴代联苯醚, 这与相雷雷等<sup>[19]</sup> 的检测结果类似。本研究在东营胜利油田土壤中测得的  $\sum_{12}$  PBDEs 总质量分数 ( $6.68 \times 10^{-9}$ ~ $105.68 \times 10^{-9}$ ) 高于肖睿等<sup>[26]</sup> 在燃煤电厂周围土壤中测得的质量分数 ( $2.00 \times 10^{-9}$ ~ $5.00 \times 10^{-9}$ )。本方法使用 C18 固相萃取柱净化样品中杂

质,与使用人工装填层析柱净化杂质的传统方法<sup>[27-28]</sup>相比,本方法在保证了检测结果准确性的前提下,能

够节省人工填柱时间,适用于大量测定土壤样品中多溴联苯醚的质量分数。

表5 东营胜利油田土壤样品中多溴联苯醚质量分数

Table 5 The mass fraction of PBDEs in soil samples from Dongying Shengli Oilfield

样品	质量分数/ $10^{-9}$												$\sum_{12}$ PBDEs
	BDE28	BDE47	BDE77	BDE100	BDE99	BDE118	BDE154	BDE153	BDE128	BDE183	BDE205	BDE209	
S2	—	0.61	0.37	0.34	0.33	—	1.00	0.43	3.17	2.75	10.87	21.21	41.08
S3	—	—	0.05	0.54	—	—	1.01	—	2.63	2.05	10.00	44.13	60.41
S5	—	1.56	0.17	—	—	—	0.65	—	2.36	1.85	—	99.09	105.68
S6	0.25	—	—	—	—	—	—	0.77	3.23	2.43	—	—	6.68
S7	—	—	—	—	—	—	0.68	—	2.25	—	—	47.70	50.63
S8	—	12.88	—	—	7.96	—	—	3.37	3.41	2.32	12.94	—	42.88
S12	—	—	—	—	—	—	—	—	1.89	—	—	29.91	31.80
S13	—	—	—	—	—	—	—	1.03	2.87	3.16	10.04	—	17.10

注:“—”为未检出。

### 3 结论

通过试验对比分析得到以下结论。

(1)当离子源为化学电离源、进样口温度为330℃、离子源温度为300℃、载气流量为2.0 mL/min、传输线温度为290℃时,气质联用仪对12种多溴联苯醚的检测分析效果最佳。

(2)当萃取溶剂为等体积比丙酮-正己烷混合溶液、萃取温度为120℃、萃取压力为11 MPa、萃取循环数为3次、萃取时间为10 min时,高效溶剂萃取仪提取土壤中多溴联苯醚的效果最佳。

(3)当净化萃取液时,选择C18固相萃取柱效果最好,仅用9 mL体积比为2:1的丙酮-正己烷混合溶液作为洗脱溶液,能充分洗脱柱子上的多溴联苯醚,且能显著降低样品的基质效应。

(4)东营胜利油田土壤中12种多溴联苯醚总质量分数为 $6.68 \times 10^{-9} \sim 105.68 \times 10^{-9}$ ,主要组成为六、七、八和十溴代联苯醚。

#### 参考文献:

- [1] STAPLETON H, KLOSTERHAUS S, KELLER A, et al. Identification of flame retardants in polyurethane foam collected from baby products [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(12): 5323-5331.
- [2] STIEGER G, SCHERINGER M, NG C A, et al. Assessing the persistence, bioaccumulation potential and toxicity of brominated flame retardants: data availability and quality for 36 alternative brominated flame retardants [J]. *Chemosphere*, 2014, 116: 118-123.
- [3] ALI N, SHAHZAD K, RASHID M, et al. Currently used organophosphate and brominated flame retardants in the environment of China and other developing countries (2000—2016) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(23): 18721-18741.
- [4] WU Z, HAN W, YANG X, et al. The occurrence of polybrominated diphenyl ether (PBDE) contamination in soil, water/sediment, and air [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(23): 23219-23241.
- [5] XU J, QIAN W, LI J, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soil and dust from plastic production and surrounding areas in eastern of China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2019, 41(5): 2315-2327.
- [6] YAO B, LUO Z, ZHI D, et al. Current progress in degradation and removal methods of polybrominated diphenyl ethers from water and soil: a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123674.
- [7] 王亚韡, 蔡亚岐, 姜桂斌. 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.  
WANG Yawei, CAI Yaqi, JIANG Guibin. Research processes of persistent organic pollutants (POPs) newly listed and candidate POPs in Stockholm Convention [J]. *Science China Chemistry*, 2010, 40(2): 99-123.
- [8] SJODIN A. A review on human exposure to brominated flame retardants: particularly polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environment International*, 2003, 29(6): 829-839.
- [9] XU F, LIU F, WANG C, et al. Reversed-phase/weak anion exchange magnetic mesoporous microspheres for removal of matrix effects in lipophilic marine biotoxins analysis by ultrahigh-performance liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2019, 294: 104-111.
- [10] MEEKER J, JOHNSON P, CAMANN D, et al. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) concentrations in house dust are related to hormone levels in men [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(10): 3425-3429.
- [11] YU Y, LIN B, LIANG W, et al. Associations between PBDEs exposure from house dust and human semen

- quality at an e-waste areas in south China: a pilot study [J]. *Chemosphere*, 2018, 198: 266-273.
- [12] ZOTA A, GELLER R, ROMANO L, et al. Association between persistent endocrine-disrupting chemicals (PBDEs, OH-PBDEs, PCBs, and PFASs) and biomarkers of inflammation and cellular aging during pregnancy and postpartum [J]. *Environment International*, 2018, 115: 9-20.
- [13] HERBSTMAN J, SJÖDIN A, JONES R, et al. Prenatal exposure to PBDEs and neurodevelopment [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(5): 712-719.
- [14] DVORSCAK M, JAKOVLJEVIC I, JAGIC K, et al. Polybrominated diphenyl ethers and polycyclic aromatic hydrocarbons in dust from different indoor environments in Zagreb, Croatia: levels and human exposure assessment [J]. *Indoor Air*, 2022, 32(11): 13145.
- [15] 任金亮, 王平. 多溴联苯醚环境行为的特征与研究进展[J]. *化工进展*, 2006(10): 1152-1157.  
REN Jinliang, WANG Ping. Progress and characteristics of environmental behavior of polybrominated diphenyl ethers[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2006(10): 1152-1157.
- [16] 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(9): 704-712.  
RAO Yong, BI Hongliang, SUN Cuixiang, et al. Ultrasound enhanced solvent extraction and GC-ECD for measurement of PBDEs in soil [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2007(9): 704-712.
- [17] SANCHEZ C, MIGUEL E, TADEO J, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil by ultrasonic assisted extraction and gas chromatography mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2006, 70(5): 1051-1056.
- [18] 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.  
ZOU Mengyao, GONG Jian, RAN Yong. The distribution and the environmental fate of polybrominated diphenyl ethers in watershed soils of Pearl River Delta [J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2009, 18(1): 122-127.
- [19] 相雷雷, 宋洋, 卞永荣, 等. 土壤中10种多溴联苯醚的加速溶剂-固相萃取净化方法优化研究[J]. *分析化学*, 2016, 44(5): 671-677.  
XIANG Leilei, SONG Yang, BIAN Yongrong, et al. A purification method for determination of 10 polybrominated diphenyl ethers in soil using accelerated solvent extraction-solid phase extraction [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(5): 671-677.
- [20] SCHWESIG D, GÖTTLEIN A, HAUMAIER L, et al. Soil organic matter extraction using water at high temperature and elevated pressure (ASE) as compared to conventional methods [J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1999, 73(4): 253-268.
- [21] WENNRICH L P, POPP P, MÖDER M. Determination of chlorophenols in soils using accelerated solvent extraction combined with solid-phase microextraction [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(3): 546-551.
- [22] BANDH C B E, MATHIASSEN L, MATHIASSEN L, et al. Comparison of accelerated solvent extraction and Soxhlet extraction for the determination of PCBs in Baltic sea sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(23): 4995-5000.
- [23] SAITO K, TAKEKUMA M, OGAWA M, et al. Extraction and cleanup methods of dioxins in house dust from two cities in Japan using accelerated solvent extraction and a disposable multi-layer silica-gel cartridge [J]. *Chemosphere*, 2003, 53(2): 137-142.
- [24] CHAMBERS E, WAGROWSKI D, LU Z, et al. Systematic and comprehensive strategy for reducing matrix effects in LC/MS/MS analyses [J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 852(1/2): 22-34.
- [25] LEE H, CHO Y, JUNG G, et al. Comparison of recovery efficiency and matrix effect reduction in pesticide residue analysis: QuEChERS with d-SPE, SPE, and FaPEX in apples and Korean cabbage [J]. *Analytical Methods*, 2023, 15(30): 3709-3716.
- [26] 肖睿, 汪玲. 燃煤电厂附近土壤中多溴联苯醚的测定[J]. *企业科技与发展*, 2019(9): 142-143.  
XIAO Rui, WANG Ling. Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil near coal-fired power plants[J]. *Enterprise Science and Technology & Development*, 2019(9): 142-143.
- [27] 张炜, 杨永坛, 王松雪, 等. 小麦中多氯联苯、有机氯农药和多溴联苯醚检测方法研究[J]. *粮油食品科技*, 2022, 30(2): 148-160.  
ZHANG Wei, YANG Yongtan, WANG Songxue, et al. Research on determination of polychlorinated biphenyl, organochlorine pesticides and polybrominated biphenyl ether in wheat[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2022, 30(2): 148-160.
- [28] 邱鹏, 刘芑岩, 王晓冰, 等. 白洋淀入湖河流水体中多溴联苯醚的浓度分布特征[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(1): 81-88.  
QIU Peng, LIU Pengyan, WANG Xiaobing, et al. Concentration distribution characteristics of polybrominated diphenyl ethers in Baiyangdian Lake [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2019, 41(1): 81-88.