

降尘中多溴联苯醚及有机氯农药的分析方法^{*}

郭洁红^{1 2} 侯德坤¹ 贲玉婕¹ 李兴红^{1**} 曹学丽²

(1. 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085; 2. 北京工商大学, 北京, 100048)

摘要 利用硅胶吸附色谱和凝胶渗透色谱结合净化的方法, 实现了对降尘中有机氯农药和多溴联苯醚的同时分离净化, 有效地避免了降尘中干扰物质对有机氯农药和多溴联苯醚检测时产生的干扰. 在优化的条件下, 浮尘样本中有机氯农药和多溴联苯醚的添加回收率分别在 65.8%—115% 和 58.6%—112% 之间, 检测限分别在 0.002—0.011 ng·g⁻¹ 和 0.001—0.102 ng·g⁻¹ 之间; 实际样本中代用标准 TCMX 和 EO-5277 的回收率分别为 72%—129% 和 50%—89%. 建立的方法可以用于环境降尘样本中有机氯农药和多溴联苯醚的净化分离.

关键词 有机氯农药, 多溴联苯醚, 降尘.

有机氯农药 (organochlorine Pesticides, OCPs) 和多溴联苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 是环境中广泛存在的两类持久性有机污染物, 具有毒性和生物累积性, 对人体健康和生态环境存在威胁. 有机氯农药属于高效广谱农药, 在对病虫害的防治和农作物产量的提高等方面发挥了很大作用. 从上世纪 70 年代开始, 绝大多数发达国家开始禁用有机氯农药, 但因为我国目前还没有很理想的替代品, 林丹 (含 90%—100% 的 γ -HCH) 仍可以注册使用; 滴滴涕也仍可用于病媒控制, 还可作为生产杀虫剂三氯杀螨醇的中间体^[1-2]. 多溴联苯醚是一种溴系阻燃剂 (Brominated flame retardants, BFRs), 由于其阻燃效率高, 热稳定性好, 对材料性能影响小, 价格便宜, 因而作为一种添加型阻燃剂被广泛地应用于电子、电器、化工、交通、建材、纺织、石油、采矿等领域中. 这两类物质可在生产、使用以及废物处理的过程中通过挥发、渗出等方式释放到外界环境中, 在大气中做广域迁移, 进而造成全球性污染. OCPs 和 PBDEs 是目前中国环境中较为主要的两大类污染物^[3].

降尘是环境中各种来源颗粒物的一种富集体, 它的成分可以综合地反映区域污染状况, 对区域环境管理和污染防治具有重要的指导意义^[4]. 城市环境中交通、工业、生活等人为活动频繁, 导致降尘中含有各种不同来源的污染物^[4-5]. 我国城市, 尤其是地处北方的一些大城市 (比如北京), 通常气候干燥, 风沙较大, 加上其快速的城市化进程, 使得降尘已经成为影响城市居民生活环境的一个重要因素^[6-9].

降尘来源广泛, 复杂的基体往往对其中的痕量污染物定性定量分析产生严重的干扰, 建立高效的提取和净化降尘中环境污染物的前处理方法至关重要. 本文选择多溴联苯醚、有机氯农药作为研究目标化合物, 建立了硅胶-硫酸硅胶柱和凝胶渗透色谱 (GPC) 净化分离, 气相色谱-电子捕获检测器以及气相色谱-质谱联用的分析方法测定降尘中的痕量目标有机污染物, 并将本方法用于研究降尘中污染物的分布与来源调查工作.

1 实验部分

1.1 实验试剂

有机氯农药标准溶液 (HCB、 α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、*o*、*p*'-DDT、*p*、*p*'-DDT、*p*、*p*'-DDE 和 *p*、*p*'-DDD, 100 μ g·mL⁻¹) 购自中国农业部环境保护科研监测所; 2,4,5,6-四氯-间二甲苯 (2,4,5,6-TCMX, 纯度 99%) 购自美国 Supelco 公司; PBDEs 标样 EO-5278 (含有¹²C 的 BDE-28, 47, 99, 100,

2010年5月11日收稿.

* 国家自然科学基金项目 (20607026, 20877092) 资助.

** 通讯联系人, lxhzpb@rcees.ac.cn

153, 154, 183, 209), EO-5277(含有 ^{13}C 的 BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209) 和 EO-5275(含 ^{13}C 的 PCB-52 和 PCB-138) 购自 Cambridge Isotope Laboratories (Andover, MA, USA); 正己烷和二氯甲烷(农残级) 购自美国 J. T. Baker 公司; 壬烷(纯度 99%) 购自 Alfa Aesar; 丙酮(分析纯) 购自北京化学试剂厂和异辛烷(分析纯), 购自北京益利精细化学品有限公司, 两种试剂经全玻璃系统精密蒸馏后使用; 硅胶(100—200 目), 购自青岛海洋化工厂, 经无水甲醇和二氯甲烷淋洗, 氮吹后置通风橱过夜, 70 °C 烘 3—4 h, 550 °C 下活化 6 h; 无水硫酸钠(分析纯, 北京化学试剂厂) 600 °C 下活化 6 h; 硫酸(优级纯) 购自北京化学试剂厂; 凝胶渗透色谱填料(GPC, bio-beads S-X3, 200—400 目) 购自美国 Bio-Rad Laboratories, Inc.; 汞(分析纯) 购自贵州铜仁化学试剂厂。

1.2 样品萃取与净化

使用猪毛软刷收集城区人行道上细的粉尘, 用铝箔包裹后装入自封袋中, 冷冻干燥后, 过 200 目筛后于 -4 °C 冰箱中保存。

称取 5g 样本, 与适量无水 Na_2SO_4 充分研磨后, 用 200 mL 正己烷和丙酮的混合溶剂(1:1, V/V) 连续索氏抽提 24 h, 水浴温度维持在 65 °C。萃取之前, 所有样品在提取前均加入 2,4,5,6-TCMX(20 ng) 和 EO-5277(^{13}C BDE-209 为 20 ng, 其它成分 2.0 ng)。萃取液经旋转蒸发仪浓缩, 正己烷溶剂替换后进行硅胶-硫酸硅胶柱净化。硅胶-硫酸硅胶柱层析柱(22 cm × 1.9 cm i. d.) 自下而上分别填入适量玻璃棉, 3 g 3% 水失活硅胶, 8 g 30% 硫酸硅胶和 1.0 cm 高的无水硫酸钠。用 30 mL 二氯甲烷和 40 mL 正己烷分别预淋洗层析柱后, 转移浓缩液入硅胶-硫酸硅胶柱中, 用 80 mL 正己烷洗脱第一流分, 标记为 F_1 ; 接着用 30 mL 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂(1:1, V/V) 洗脱第二流分, 标记为 F_2 。添加少量汞滴进入 F_1 和 F_2 级份浓缩液中以除去硫元素的影响。

F_1 级份采用凝胶渗透色谱(GPC) 净化。GPC 为自装填, 玻璃砂芯柱(10 cm × 2.5 cm i. d.) 底端填入适量的脱脂棉, 然后装入 6 g 已处理好的凝胶渗透色谱填料(等体积的正己烷和二氯甲烷混合溶剂浸泡 12 h), 30 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶剂(1:1, V/V) 分别预淋洗后, 将 F_1 组分浓缩液转移入 GPC, 用 50 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶剂(1:1, V/V) 洗脱, 收集 15—35 mL 流分, 浓缩, 经 GC/ECD 测定部分 OCPs(含 2,4,5,6-TCMX, α -HCH, HCB, p - p' -DDE, p - p' -DDD, o - p' -DDT 和 p - p' -DDT 等 7 种化合物), 经 GC/MS-EI 测定 PBDEs; F_2 流分浓缩后直接经 GC/ECD 测定 β -HCH, γ -HCH 和 δ -HCH 等 3 种有机氯农药。

1.3 仪器分析

有机氯农药 Agilent 6890 型气相色谱仪, 配 ^{63}Ni 电子捕获检测器。色谱柱为 DB-5 (30 m × 0.318 mm i. d. × 0.25 μm , 美国 Hewlett-Packard 公司)。进样口温度 230 °C, 检测器温度 300 °C。升温程序为: 初温 100 °C, 保持 1.0 min, 以 10 °C·min $^{-1}$ 升至 180 °C, 再以 2 °C·min $^{-1}$ 升至 280 °C, 保持 10 min。不分流进样, 进样量为 1.0 μL , 载气为高纯氮气(99.999%), 流速为 0.7 mL·min $^{-1}$ 。采用对比保留时间和外标法对有机氯农药进行定性定量。为了保证数据的可靠性, 选择典型性样品在 Hewlett-Packard 6890 GC-5973 MSD 系统分析。除了载气为氦气外, GC-MS 气相色谱参数和 GC- μ ECD 一样。EI 电离方式, 离子源 EI 70 eV, 定量分析选择离子检测(SIM) 方式。离子源和接口的温度分别为 230 °C 和 280 °C。

多溴联苯醚 BDE-28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 的测定使用 Agilent Hewlett-Packard 6890 GC-5973 MSD 系统, EI 电离方式进行, 离子源 EI 70 eV, 定量分析以选择离子检测(SIM) 方式。离子源和接口的温度分别为 230 °C 和 280 °C。色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm i. d., 0.25 μm), 升温程序为: 初温 100 °C, 以 10 °C·min $^{-1}$ 升至 150 °C, 保持 5 min, 再以 10 °C·min $^{-1}$ 升至 280 °C, 保持 15 min, 然后以 10 °C·min $^{-1}$ 升至 290 °C, 保持 10 min。进样口温度 290 °C, 脉冲不分流进样, 脉冲压力为 50 psi, 脉冲压力维持时间 0.75 min, 载气为高纯氮气, 流速为 1.0 mL·min $^{-1}$, 溶剂延迟为 15 min。进样量为 1.0 μL 。BDE-209 的测定使用 Agilent Hewlett-Packard 6890 GC-5973 MSD 系统, ENCI 电离方式进行。离子源和接口的温度分别为 150 °C 和 280 °C。色谱柱为 DB-5MS 毛细管柱(15 m × 0.25 mm i. d., 0.10 μm)。升温程序为: 初温 80 °C, 以 10 °C·min $^{-1}$ 升至 200 °C, 再以 20 °C·min $^{-1}$ 升至 300 °C, 保持 20 min。进样口温度 290 °C, 脉冲不分流进样, 脉冲压力为 50 psi, 脉冲压力维持时间 0.75 min,

载气为高纯氦气,流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,反应气为甲烷,溶剂延迟为 6.0 min . 进样量为 $1.0 \mu\text{L}$. 利用 ^{13}C 同位素稀释法对 PBDEs 进行定性定量, PBDEs 各监测离子见表 1.

表 1 PBDEs 及其内标的保留时间和选择离子

Table 1 Retention time and selected ions of PBDEs and injection internal standard

化合物	保留时间/min	检测离子	
		未标记	^{13}C 标记
BDE-28	21.583	405.8/407.8	417.8/419.8
BDE-47	23.793	483.7/485.7	495.7/497.7
BDE-99	26.216	403.8/405.8	415.8/417.8
BDE-100	25.533	403.8/405.8	415.8/417.8
BDE-153	29.753	481.7/483.7	493.7/495.7
BDE-154	28.287	481.7/483.7	493.7/495.7
BDE-183	35.297	561.6/563.6	573.6/575.6
BDE-209	24.024	484.7/486.7	496.7/498.7
PCB-52	18.260		302/304
PCB-138	22.393		372/374

2 结果与讨论

2.1 净化条件的优化

在进行有机氯农药的净化时,参考已有的方法^[10]和美国 EPA-8081(分析检测固废中有机氯农药的方法)^[11]时,在经过多次硫酸硅胶净化和 GPC 处理后,降尘样本色谱图中仍存在一个大的干扰峰,严重干扰 DDTs 及其代谢产物的测定(如图 1). 实验结果表明,采用正己烷(F_1 级份)和正己烷/二氯甲烷(F_2 级份)分别洗脱的方式可以有效避免干扰峰的影响. F_1 级份含有 $2,4,5,6$ -TCMX, α -HCH, HCB, p,p' -DDE, p,p' -DDD, o,p' -DDT 和 p,p' -DDT; F_2 级份含有 β -HCH, γ -HCH, δ -HCH 和鼓包. 干扰峰虽仍旧存在于 F_2 级份中,但其色谱峰位置在 HCHs 及其同类物流出之后,不会对 β -HCH, γ -HCH 和 δ -HCH 的定量产生干扰. 流出曲线表明,用 80 mL 正己烷和 30 mL 的正己烷和二氯甲烷混合溶剂(1:1, V/V)能完全洗脱硅胶-硫酸硅胶层析柱上的 OCPs 目标物.

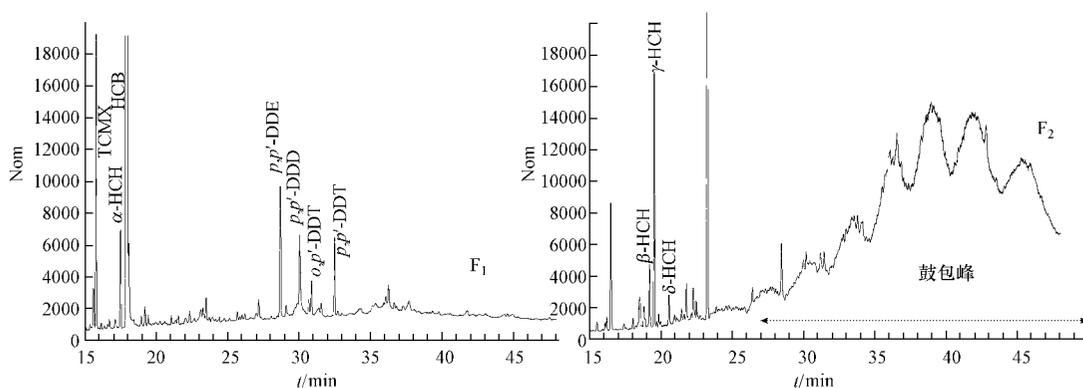


图 1 降尘中有机氯农药的 GC-ECD 色谱图

Fig. 1 GC/ECD chromatogram of organochlorine pesticides in dustfall

在进行多溴联苯醚的净化时,采用硅胶-硫酸硅胶净化后检测 PBDEs 时发现色谱图中仍存在大量干扰物. 实验结果表明,经过 GPC 再次净化后,可以大幅降低 GC/MS 总离子流色谱图基线,使 BDE-99 和 BDE-100 等目标化合物得到准确的定性定量(图 2). 流出曲线表明,用 50 mL 正己烷和二氯甲烷混合溶剂(1:1, V/V)能完全洗脱目标物.

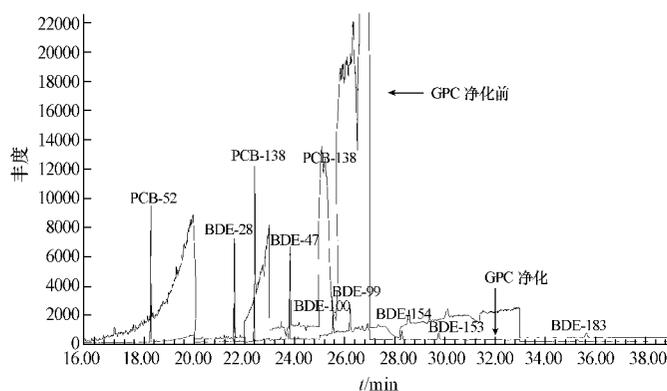


图2 降尘中PBDEs 未经过 GPC 净化和经过 GPC 净化后的总离子流色谱图

Fig. 2 Total ion chromatogram of polybrominated biphenyl esters without GPC clean-up and with GPC clean-up in dustfall

2.2 方法参数和质量控制

方法的回收率采用基质加标方法进行确定. 取同一降尘样本分成 6 份, 每份 5 g, 其中 3 份作为空白, 3 份基质加标进行回收率测定. 所有样品在提取前均加入一定浓度的 2,4,5,6-TCMX (20 ng) 和 EO-5277 (^{13}C BDE-209 为 20 ng, 其它成分 2.0 ng) 以监测和补偿操作过程中的损失. 为了控制提取及分离操作过程中可能带来的污染, 进行了全程空白实验, 并以信噪比的 3 倍作为方法的检出限 (Limit of detection, LODs). 在基质中添加 OCPs 各成分 20 ng, PBDEs 各成分 2.0 ng (其中 BDE-209 为 20 ng) 的浓度水平上, α -HCH、HCB、 β -HCH、 γ -HCH、 p,p' -DDE、 p,p' -DDD、 o,p' -DDT 和 p,p' -DDT, BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-183 和 BDE-209 的基质空白浓度 ($n=3$), 加标后实测平均浓度 ($n=3$), 加标平均回收率 (average recovery, %), 相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD%) 和检测限见表 2. 由表 2 可知, 9 种有机氯农药的基质加标回收率在 65.8%—115% 之间, 除 o,p' -DDT 回收率略低外, 其余均符合 EPA 确定的固体废弃物中有机氯农药回收率在 70%—130% 之间的要求. 8 种 PBDEs 的回收率在 58.6%—112% 之间, 符合美国 EPA1614^[12] 规定的回收率范围 25%—150% 的要求.

表 2 降尘中有机氯农药和多溴联苯醚的方法参数 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Table 2 Main method parameters of organochlorine pesticides and polybrominated biphenyl esters ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

化合物	空白	加标后	回收率/%	相对标准偏差/%	检测限
α -HCH	0.865	4.79	98.1	8.3	0.002
HCB	1.03	4.40	84.4	9.4	0.003
β -HCH	3.63	7.46	95.7	8.9	0.007
γ -HCH	0.467	4.84	109	7.9	0.003
δ -HCH	0.220	4.82	115	6.7	0.003
p,p' -DDE	15.6	19.1	87.2	11.6	0.005
p,p' -DDD	2.08	5.44	83.9	5.6	0.007
o,p' -DDT	3.17	5.80	65.8	16.1	0.011
p,p' -DDT	2.08	5.44	83.9	12.9	0.007
BDE-28	0.027	0.399	93.2	3.2	0.001
BDE-47	0.221	0.472	62.7	3.9	0.005
BDE-100	ND	0.334	83.5	2.2	0.102
BDE-99	0.177	0.625	112	5.2	0.045
BDE-154	0.044	0.390	86.6	4.6	0.012
BDE-153	0.081	0.465	96.1	4.5	0.012
BDE-183	0.202	0.495	73.3	4.1	0.026
BDE-209	84.004	86.35	58.6	10.4	0.003

2.3 实际样品分析

用上述方法,采集了北京各功能区路边降尘样本 29 个,对其中的有机氯农药和多溴联苯醚进行了检测分析. 将 29 个样本分为 3 组进行实验,其中 2 组为 11 个样品,1 组为 7 个样本. 每个样本提取前均加入代用标准,进行回收率控制,每批样品都做一次溶剂空白对照实验. 用每一批样本中添加的代用标准回收率作为控制指标,并依照它们的回收率数据作出质量控制表(表 3). 由表 3 可见,有机氯农药及多溴联苯醚两类化合物的代用标准 2,4,5,6-TCMX 和 EO-5277 的回收率均在 EPA 规定的可接受范围内;测定的 29 个样本,所有的代用标准回收率 100% 落在 $x \pm 3\sigma$ 范围之内,表明所得到的分析结果可靠.

表 3 有机氯农药及多溴联苯醚代用标准的回收率参数(%)

Table 3 Recovery parameters of surrogate standards for organochlorine pesticides and polybrominated biphenyl esters(%)

	最小值	最大值	平均值	频度 ($F_{x \pm \sigma}$)	频度 ($F_{x \pm 2\sigma}$)	频度 ($F_{x \pm 3\sigma}$)
TCMX	72	129	89	69	97	100
BDE-28*	60	147	89	79	93	100
BDE-47*	40	102	62	76	93	100
BDE-100*	38	94	56	76	93	100
BDE-99*	46	102	63	79	93	100
BDE-154*	36	88	51	69	93	100
BDE-153*	39	105	58	86	93	100
BDE-183*	31	101	54	76	90	100
BDE-209*	27	91	50	72	97	100

注: $F_{x \pm \sigma}$ 指落在 $x \pm \sigma$ 范围内的样品数频度; $F_{x \pm 2\sigma}$ 指落在 $x \pm 2\sigma$ 范围内的样品数频度; $F_{x \pm 3\sigma}$ 指落在 $x \pm 3\sigma$ 范围内的样品数频度;

* : ^{13}C 标记 PBDE.

3 结论

建立了降尘 OCPs 和 PBDEs 同时净化检测的方法. 降尘样品经过索氏提取后,利用不同极性溶剂进行两级洗脱,避开了降尘中杂质对 DDTs 检测造成的干扰;采用 GPC 对含 PBDEs 的级份进行二次净化,结合同位素稀释法可以对 PBDEs 进行准确的定性定量. 在优化的预处理条件实验中有有机氯农药的回收率在 65.8%—115%,相对标准偏差均小于 17%,检出限在 0.002—0.011 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间;PBDEs 回收率在 58.6%—112%,相对标准偏差小于 11%,检出限在 0.001—0.102 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间. 应用建立的方法对北京不同功能区降尘样品中目标物的检测分析,符合美国 EPA 有关方法回收率的限定要求.

参 考 文 献

- [1] Qiu X H, Zhu T, Yao B, et al. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 4385-4390.
- [2] Wang G, Lu Y L, Li J, et al. Regional differences and sources of organochlorine pesticides in soils surrounding chemical industrial parks [J]. Environ Monit Assess, 2009, 152: 259-269
- [3] Cai Q Y, Mo C H, Wu Q T, et al. The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: A review [J]. Sci Total Environ, 2008, 389(2/3): 209-224
- [4] Han Y M, Du P X, Cao J J, et al. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China [J]. Sci Total Environ, 2006, 355: 176-186
- [5] Han B, Bai Z P, Guo G H, et al. Characterization of PM₁₀ fraction of road dust for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Anshan, China [J]. J Hazard Mater, 2009, 170: 934-940
- [6] Han L H, Zhuang G S, Cheng S Y, et al. Characteristics of re-suspended road dust and its impact on the atmospheric environment in Beijing [J]. Atmos Environ, 2007, 41: 7485-7499
- [7] Xu D D, Dan M, Song Y, et al. Concentration characteristics of extractable organohalogens in PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing, China [J]. Atmos Environ, 2005, 39: 4119-4128
- [8] 王亚韡,蔡亚歧,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

- [9] Fan S B, Tian G, Li G, et al. Road fugitive dust emission characteristics in Beijing during Olympics Game 2008 in Beijing, China [J]. *Atmos Environ*, 2009, 43: 6003-6010
- [10] 马玲玲, 劳文剑, 王学彤, 等. 北京近郊土壤中痕量半挥发性有机污染物的分析方法研究 [J]. *分析化学*, 2003, 31(9): 1025-1029
- [11] United States Environmental Agency. Method 8081A-Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography [R]. 1996
- [12] United States Environmental Agency. Method 1614-Brominated Diphenyl Ethers in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS [R]. 2007-08

ANALYTICAL METHOD FOR POLYBROMINATED DIPHENYL ETHERS AND ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN THE DUSTFALL

GUO Jiehong^{1,2} HOU Dekun¹ BEN Yujie¹ LI Xinghong¹ CAO Xueli²

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Eco-toxicology, Research Center of Eco-Environment Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. Beijing Technology and Business University, Beijing, 100048, China)

ABSTRACT

Here a method based on silica gel chromatography and gel permeation chromatography for the separation and clean-up of trace polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorine pesticides (OCPs) in dustfall was developed. The method was effective in reducing the matrix interferences to the target compounds. Under optimum conditions, the spiked recovery of OCPs and PBDEs in dustfall was 65.8%—115% and 58.6%—112%, respectively, and LODs was 0.002—0.011 ng·g⁻¹ and 0.001—0.102 ng·g⁻¹, respectively. The recovery of surrogate TCMX and EO-5277 in real samples was 72%—129% and 50%—89%, respectively. The main parameters of the method and recovery of surrogate in real samples showed that the method allowed the reliable investigation of environmental dustfall samples.

Keywords: organochlorine pesticides, polybrominated diphenyl ethers, dustfall.