

食品中多溴联苯醚检测技术研究进展

缪文彬¹, 李皖豫², 蒋伟¹, 沈晓芳^{2*}

(1. 上海出入境检验检疫局, 上海 200135; 2. 江南大学食品学院, 无锡 214122)

摘要: 多溴联苯醚是一种持久性环境污染物, 在环境介质中广泛分布, 可通过食物链富集, 对人体健康产生危害, 因此建立有效检测食物中多溴联苯醚的方法, 对食品安全风险评估具有重要意义。由于多溴联苯醚种类繁多、含量极低以及食品基质的复杂性, 研究者在积极探索简单高效的前处理技术以及高灵敏分析检测方法。本文从食物样品分布、预处理方法及检测技术等方面对这些方法进行简要介绍和比较, 为进一步开展食品多溴联苯醚分析研究工作提供理论参考。

关键词: 多溴联苯醚; 预处理; 检测技术; 食品安全评估

Research progress on detection methods for the determination of polybrominated diphenyl ethers in food

MIAO Wen-Bin¹, LI Wan-Yu², JIANG Wei¹, SHEN Xiao-Fang^{2*}

(1. Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are part of typical persistent organic pollutants, which are widely distributed in the environment and can be bioaccumulated in body through the food chain. Therefore, it is important to establish an effective method for food safety assessment. Because of wide variety, low level of content and the complexity of food matrix, researchers are actively exploring simple and efficient pretreatment and analysis methods for PBDEs. This paper reviews the food sample distribution, the advances of pretreatment and analysis methods, providing an important reference for the further determination of PBDEs.

KEY WORDS: polybrominated diphenyl ethers; sample pretreatment; analysis methods; food safety assessment

1 引言

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一种溴代阻燃剂, 广泛用于电子产品、家具、纺织、建材和交通工具等领域^[1,2]。作为一种添加型阻燃剂, PBDEs在生产、使用及循环加工过程中易通过蒸发、渗漏等途径进入环境^[3,4]。PBDEs在环境中难降解, 具有较强的亲脂性、生物积累性, 属于持久性有机污染物的一种^[5]。相关研究

已表明, PBDEs类物质会导致动物肝脏肿大, 影响脑部、生殖器官和神经行为的发育以及干扰甲状腺素的水平^[6,7]。其健康危害已成为全球环境污染问题, 受到国内外环境科学研究者广泛关注^[8-10]。饮食是人体PBDEs暴露的一种重要方式, 因此建立有效定性定量分析食物中PBDEs的方法, 对人体健康风险评估具有重要意义^[11]。

根据溴原子数目和所在位置的不同, PBDEs可存在209种同系物, 在多种基质中还发现PBDEs羟基化和甲氧

基金项目: 上海出入境检验检疫局科技项目(HK011-2015)

Fund: Supported by Foundation of Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau (HK011-2015)

*通讯作者: 沈晓芳, 副教授, 主要研究方向食品安全检测技术。E-mail: xfshen@jiangnan.edu.cn

*Corresponding author: SHEN Xiao-Fang, Associate Professor, School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China. E-mail: xfshen@jiangnan.edu.cn

基化衍生物的存在, 因此 PBDEs 物质种类远不止于此, 这在一定程度上增加了分析检测的难度。同时这些物质在介质中含量极低, 要想达到痕量甚至超痕量检测的目标, 就需要高灵敏的分析设备、良好的净化技术和特异性的分离方法^[6,12]。目前, 研究者们都在积极探索更加简单、高效的前处理技术以及高灵敏分析检测方法, 本文将从这两方面对这些方法进行系统地介绍和比较, 为进一步开展 PBDEs 研究工作提供一定理论参考。

2 PBDEs 在食物中的分布

由于 PBDEs 在环境介质中广泛分布, 以及明显的生物富集作用, 在很多食物中都检测出 PBDEs, 包括饮用水、海洋鱼类及其产品、牛奶、鸡蛋、肉类和蔬菜等^[13-18], 这对处在食物链终端的人类危害极大。有国内研究者^[19]报道两个国内电子垃圾处理点(广东贵屿和浙江台州)当地居民膳食中 PBDEs 摄入量, 结果发现贵屿居民 PBDEs 摄入量 931 ± 772 ng/(kg bw·d), 高于美国 EPA 参考值 100 ng/kg bw/day, 台州相对较低为 44.7 ± 26.3 ng/(kg bw·d)。PBDEs 在食品中的残留问题日益成为人们关注的重点。黄飞飞等^[20]分析了我国沿海地区贝类中 PBDEs 污染水平, 结果发现所采集的 48 份贝类样品都检出 BDE-209, 平均含量 61.29 ng/g, 显著高于国内外报道水平。林竹光等^[21,22]在鱼类、贝类和茶叶中均检测到 PBDEs 残留。同时, 食品包装材料中 PBDEs 残留也是食品中 PBDEs 来源之一^[23]。

3 样品前处理

PBDEs 在环境介质以及生物体中的分布范围广泛, 同时又存在着多种同系物以及衍生物, 因此分析样品的复杂性就对样品的前处理提出了更高的要求, 需要针对样品性质选择合适的前处理方法。目前采用的前处理方法主要有索氏提取法、液液萃取法等传统的前处理方法, 以及固相微萃取法、微波辅助萃取法、超临界流体萃取法、加速溶剂萃取法和超声波辅助提取法等简便、快捷、高效的新方法^[24]。

3.1 样品提取

3.1.1 索氏提取法

索氏提取法主要应用于海产品等固体样品中 PBDEs 的提取^[6,12]。向彩虹等^[25]使用丙酮/正己烷(1:1)索氏提取 72 h 后, 过凝胶渗透色谱柱去除大量脂肪后, 再用多层硅胶氧化铝层析柱净化, 最后用正己烷/二氯乙烷(1:1)淋洗, 结合气相色谱-负化学电离-质谱检测技术, 定量分析鱼肉组织中 PBDEs。尽管索氏提取法操作时间长、溶剂消耗大, 但作为一种经典的方法仍被广泛使用。

3.1.2 液液萃取法

液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)是常用于液体

和生物样品的提取方法。Booij 等^[26]尝试用氯仿/甲醇/水混合溶剂, 成功地从贻贝组织中提取 PBDEs。但液液萃取时溶剂界面处易乳化, 需要大量溶剂, 且待测样品需多步转移, 重复性差。Rezaee^[27]于 2006 年首次提出了分散液液微萃取法(DLLME), 有效实现液体样品中有机污染物的快速萃取与富集。由于此种方法便捷快速、溶剂消耗少以及富集效率高, 逐渐成为一种广泛使用的环保高效型样品预处理方法。另外, 关于 DLLME 与其他方法协同使用也不断被报道, Liu 等^[28]将 DLLME 与固相萃取协同作用, 有效分析出牛奶中 14 种多氯联苯醚和多溴联苯醚。

3.1.3 固相萃取法/固相微萃取法

固相萃取(solid-phase extraction, SPE)是将样品中 PBDEs 通过固相吸附剂选择性吸附以及洗脱液选择性洗脱后, 实现分离和富集的前处理技术。此种方法分析时间短、试剂用量少、回收率高, 广泛用于复杂液体样品的预处理。

固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)是建立在 SPE 基础上的一种绿色环保萃取分离方法, 可集取样、萃取及进样于一体, 无需溶剂洗脱。碳材料是常见的有机化合物吸附剂, 多晶石墨烯、低温玻璃碳、活性炭、碳纳米管及其相应的功能化材料常用来作为 SPME 涂层^[29-33]。Zhang 等^[34]首次设计了一种溶胶-凝胶石墨烯涂层微量注射针, 富集样品中的 PBDEs 后通过 GC-MS 检测。在优化条件下, 5 种目标 PBDEs 检测限都在 0.2~5.3 ng/L, 此种装置简单有效, 有望实现商业化。但是 SPME 法中的涂层易磨损, 使用寿命较短。

3.1.4 微波辅助萃取法

微波辅助萃取(microwave-assisted extraction, MAE)主要是利用极性分子吸收微波能量来加热极性溶剂, 从而促进萃取过程, 减少有机溶剂用量, 提高萃取效率^[35]。Stephane 等^[36]在海洋生物组织 PBDEs 定量分析研究中对 MAE 法和索氏提取法作用效果, 发现 MAE 法中所有 PBDEs 目标物检测限都低于 0.1 ng/g, 而且萃取过程所需溶剂体积减少、萃取时间也减少到了 25 min。此种方法可适用范围广, 具备大批量样品处理能力, 但萃取后需过滤, 不易实现自动化。

3.1.5 加速溶剂萃取法

加速溶剂萃取(accelerated solvent extraction, ASE)是在较高的温度和压力条件下, 用有机溶剂快速萃取固体或半固体样品中有机物的方法^[6,12]。ASE 法简便、速度快、回收率高可多次循环萃取, 可实现全自动, 已被美国环保局确定为标准方法。王俊平等^[37]研究建立了 ASE、多层硅胶层析柱净化前处理方法, 结合 GC-EIMS 技术检测海产品中 PBDEs 方法, 检出限在 0.44~6.0 ng/mL, 加标回收实验回收率在 59.7%~97.2%之间。

3.1.6 超声波辅助萃取法

超声波辅助萃取法(ultrasonic-assisted extraction, UAE)

是利用超声波增大分子运动频率和速度,进而加速目标物提取的方法,常用于固体样品。此种方法能减少索氏提取中溶剂量、减少萃取时间,有时可作为索氏提取替代方法。但该方法萃取效率有限,常与 SPE 或 SPME 法联用。林竹光课题组^[21]用正己烷超声提取、中性与酸性硅胶柱净化,再用正己烷洗脱,应用于深海鱼油食品中 5 种 PBDEs 痕量分析。

3.2 样品净化

环境中的食物样品组成较复杂,经初步处理后仍存在多种杂质,需进一步净化处理。类脂质物质是生物样品中含量最多的杂质,去除方法主要分为破坏性和非破坏性两种。浓硫酸净化是最常用的破坏性方法,脂肪去除量大,但需要多步骤萃取和过滤。非破坏性方法有凝胶渗透色谱柱(gel permeation chromatography, GPC)和吸附剂层析柱,这两种方法可以除去脂肪和大分子物质,但对有机卤素化合物分离效果差,通常还会选择复合硅胶、弗罗里硅土、氧化铝等吸附剂进一步净化。

随着 PBDEs 检测要求的不断提高,不断出现各种新型高效样品预处理方法。QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged and safe) 技术是一种集萃取和净化为一体的新型前处理方法,该方法简单高效、去除脂肪能力强,常用在海洋鱼类产品前处理中。Kamila 等^[38]采用 QuEChERS 法检测鲶鱼肌肉组织中多种环境污染物种含量,以乙腈为溶剂,用分散固相萃取和氧化铝吸附剂净化,结合 LP-GC-MS/MS 检测技术,同批次 10 个均质样品在 1 h 内制备,9 min 内实现了分离,极大地提高了检测效率。

4 多溴联苯醚检测技术

目前国内外研究报道的方法中,食物样品中应用最广泛的 PBDEs 分析方法有气相色谱-电子俘获法(GC-ECD)、气相色谱-质谱法(GC-MS)、气相色谱-负离子化学源/质谱法(GC-NCI/MS)。

4.1 GC-ECD 法

GC-ECD 法操作简单、分析速度快,但在分析样品中 PBDEs 时易受到有机氯化物(PCBs)的影响,这对分离净化过程提出了更高要求。Martinez 等^[39]使用 GC-ECD 法检测了多宝鱼等四种生物样品中 PBDEs 和 PCBs,并进一步证实中性硅的加入能有效实现 PBDEs 和 PCBs 分离。Wang 等^[40]报道了一种以多壁碳纳米管作为 SPME 纤维涂层,结合使用 GC-ECD 法分析水样品和牛奶样品中 PBDEs, PBDEs 加标量 500 ng/L,回收率 90%~119%,全脂奶检出量 13~484 ng/L。

4.2 GC-NCI/MS 法

GC-MS 离子源方法中的质谱离子源通常有电子轰击

源(EI-MS)、电子捕获负离子(ECNI-MS)和负离子化学源质谱(NCI/MS)三种,GC-NCI/MS 法是 PBDE 分析最常用的方法。马玉等^[41]将气相色谱-负离子化学源/质谱法(GC-NCI/MS)应用于分析海洋生物中五种 PBDEs 和五种多溴联苯(PBBs)。以正己烷/丙酮(1:1)作为溶剂,采用超声法萃取,经酸性硅胶和中性硅胶层析柱净化和正己烷洗脱后,用 GC-NCI/MS 技术进行定性与定量分析,平均加标回收率 82.7%~101.0%,方法检测限都小于 0.2 ng/g。施制雄等^[42]建立了 GPC 结合 GC-NCI/MS 技术检测鱼肉及鱼油中 8 种 PBDEs 及 2 种得克阻燃剂,平均加标回收率为 71.1%~121.4%,检出限为 2.2~39.8 ng/kg。

4.3 GC-MS/MS 法

多级质谱串联技术比单级质谱具有更高的灵敏度,常在复杂样品 PBDEs 痕量分析中使用。卢大胜等^[43]将鲈鱼样品进行 ASE 提取,然后采用 D-SPE 去除脂肪和串联 SPE 柱净化,最后使用 GC-MS/MS 法检测,方法检测限为 0.16~3.29 pg/g。Baron 等^[44]使用 GC-MS/MS 法同步分析了环境介质和生物样品中 8 种 PBDEs、8 种甲氧基化 PBDEs 和 3 种新型阻燃剂(HBB、PBEB 和 DBDPE)。其中鱼类样品中的方法检出限为 0.04~10.6 ng/g。

5 展望

PBDEs 作为广泛分布于环境中的一种持久性污染物,其健康危害已成为全球性环境污染问题引起了研究者的重视,建立有效分析食物中 PBDEs 含量的方法,对人体健康风险评估具有重要意义。目前,SPME、UAE、ASE 和 UAE 等新技术的提出,大大缩短了样品的前处理时间,但 these 方法也都存在一定的局限性,还未广泛推广。检测器的选择方面,也主要集中在 GC-MS 这些方法。国内对于 PBDEs 的研究还处于起步阶段,对于 PBDEs 在环境和食物中的分布情况研究尚少,这很大程度上受制于分析方法准确性和仪器的灵敏度。因此,积极探索更加简单、高效的前处理技术以及高灵敏分析检测方法,实现前处理技术与检测仪器在线联用、自动化,将是研究者们关注的重点。

参考文献

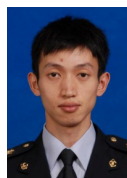
- [1] Sjödin A, Jr PD, Bergman A. A review on human exposure to brominated flameretardants-particularly polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environ Int*, 2003, 29(6): 829-839.
- [2] Wong MH, Wu SC, Deng WJ, *et al*. Export of toxic chemicals - a review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling [J]. *Envir Pollu*, 2007, 149(2): 131-140.
- [3] Zhang L, Li JG, Zhao YF, *et al*. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in foods from China: levels, dietary intake, and risk assessment [J]. *J Agr Food*, 2013, 61(26): 6544-6551.
- [4] Covaci A, Harrad S, Abdallah MAE, *et al*. Novel brominated flame

- retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour [J]. *Environ Int*, 2011, 37(2): 532–556.
- [5] Nerissa W, Thomas H, Olaf P, *et al.* Human exposure to PBDEs: Associations of PBDE body burdens with food consumption and house dust concentrations [J]. *Env Sci Tec*, 2007, 41(5): 1584–1589.
- [6] 校瑞, 徐林芳, 张晓娜, 等. 环境样品中多溴联苯醚分析方法的研究进展[J]. *化学研究*, 2015, 26(4): 343–350.
- Xiao R, Xu LF, Zhang XN, *et al.* Advances of analytical methods for the determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental samples [J]. *Chem Res*, 2015, 26(4): 343–350.
- [7] Eriksson P, Viberg H, Jakobsson E, *et al.* A brominated flame retardant, 2,2,4,4,5-pentabromodiphenyl ether: uptake, retention, and induction of neurobehavioral alterations in mice during a critical phase of neonatal brain development [J]. *Toxicol Sci*, 2002, 67(1): 98–103.
- [8] Pardo O, Beser MI, Yusà V, *et al.* Probabilistic risk assessment of the exposure to polybrominated diphenyl ethers via fish and seafood consumption in the Region of Valencia (Spain) [J]. *Chemosphere*, 2014, 104(4): 7–14.
- [9] Mai BX, Chen SJ, Luo XJ, *et al.* Distribution of polybrominated diphenyl ethers in sediments of the pearl river delta and adjacent south China sea [J]. *Env Sci Tec*, 2005, 39(10): 3521–3527.
- [10] Leung AOW, Luksemburg WJ, Wong AS, *et al.* Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in soil and combusted residue at Guiyu, an electronic waste recycling site in southeast China [J]. *Env Sci Tec*, 2007, 41(8): 2730–2737.
- [11] Souichi O, Daisuke I, Hajime N, *et al.* Comparison of polybrominated diphenyl ethers in fish, vegetables, and meats and levels in human milk of nursing women in Japan [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(5): 689–696.
- [12] 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.
- Liu ZF, Lang YH, Cao ZM, *et al.* Progress in sample pretreatment for the analysis of polybrominated diphenylethers (PBDEs) [J]. *J Anal Sci*, 2007, 23(5): 607–612
- [13] Iryna L, Stuart H, David S, *et al.* Domestic duck eggs: an important pathway of human exposure to PBDEs around e-waste and scrap metal processing areas in eastern China [J]. *Env Sci Tec*, 2013, 47(16): 9258–9266.
- [14] Ni HG, Ding C, Lu SY, *et al.* Food as a main route of adult exposure to PBDEs in Shenzhen, China [J]. *Sci Total E*, 2012, 437(20): 10–14.
- [15] Frederiksen M, Thomsen VM, Knudsen LE. Human internal and external exposure to PBDEs—a review of levels and sources [J]. *Int J Hyg E*, 2009, 212(2): 109–134.
- [16] Törnkvist A, Glynn A, Aune M, *et al.* PCDD/F, PCB, PBDE, HBCD and chlorinated pesticides in a Swedish market basket from 2005—levels and dietary intake estimations [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(2): 193–199.
- [17] Silvia L, Ikonou MG. Occurrence and congener specific profiles of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated and methoxylated derivatives in breast milk from Catalonia [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(3): 412–420.
- [18] Ismail N, Gewurtz SB, Pleskach K, *et al.* Brominated and chlorinated flame retardants in Lake Ontario, Canada, lake trout (*Salvelinus namaycush*) between 1979 and 2004 and possible influences of food-web changes [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2009, 28(5): 910–920.
- [19] Chan JKY, Man YB, Wu SC, *et al.* Dietary intake of PBDEs of residents at two major electronic waste recycling sites in China [J]. *Sci Total E*, 2013, 463–464(5): 1138–1146.
- [20] 黄飞飞, 李敬光, 赵云峰, 等. 我国沿海地区贝类样品中十溴联苯醚污染水平分析[J]. *环境化学*, 2011, 30(2): 418–422.
- Huang FF, Li JG, Zhao YF, *et al.* Decabrominated diphenyl ether in shellfish from coastal areas of China [J]. *Environ Chem*, 2011, 30(2): 418–422.
- [21] 林竹光, 涂逢樟, 马玉, 等. 气相色谱-负离子化学电离质谱法分析深海鱼油食品中的五种多溴联苯醚残留[J]. *色谱*, 2007, 25(2): 262–266.
- Lin ZG, Tu FZ, Ma Y, *et al.* Determination of five polybrominated diphenyl ether residues in deep-sea fish oil using gas chromatography-negative chemical ionization /mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2007, 25 (2): 262–266.
- [22] 林竹光, 马玉, 涂逢樟, 等. 气相色谱-负离子化学源-质谱法分析茶叶中 5 种多溴联苯醚[J]. *分析试验室*, 2007, 26(6): 88–92.
- Lin ZG, Ma Y, Tu FZ, *et al.* Determination of five polybrominated diphenyl ethers in tea leaves by gas chromatography-mass spectrometry-negative chemical ionization [J]. *Anal Lab*, 2007, 26 (6): 88–92.
- [23] 周相娟, 赵玉琪, 常宇文, 等. 凝胶渗透色谱净化-GC-MS 测定食品包装印刷油墨中多溴联苯及多溴联苯醚[J]. *现代仪器*, 2007, 6: 28–31
- Zhou XJ, Zhao YQ, Chang YW, *et al.* Determination of polybrominated biphenyl and polybrominated diphenyl ether in food-package-used ink by GPS-GC/MS [J]. *Mod Instru*, 2007, 6: 28–31
- [24] 姜小梅. 海产品中多溴联苯和多溴联苯醚检测方法研究[D]. 天津科技大学, 2010.
- Jiang XM. Study of analytical method for polybrominated biphenyls and polybrominated biphenyls ethers in sea food [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2010.
- [25] 向彩虹, 孟祥周, 陈社军, 等. 鱼肉组织中多溴联苯醚的定量分析[J]. *分析测试学报*, 2006, 25(6): 14–18.
- Xiang CH, Meng XZ, Chen SJ, *et al.* Determination of polybrominated diphenyl ethers in fish tissue [J]. *J Instrumental Anal*, 2006, 25(6): 14–18.
- [26] Kees B, Zegers BN, Boon JP. Levels of some polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants along the Dutch coast as derived from their accumulation in SPMDs and blue mussels (*Mytilus edulis*) [J]. *Organohalogen Compd*, 2002, 46(5): 683–688.
- [27] Rezaee M, Assadi Y, Hosseini MRM, *et al.* Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1116(1-2): 1–9.
- [28] Liu XJ, Zhao AJ, Zhang AN, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry determination of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in milk [J]. *J Sep Sci*, 2011, 34(9): 1084–1090.
- [29] Aranda R, Kruus P, Burk RC, *et al.* Assessment of polycrystalline graphites as sorbents for solid-phase microextraction of nonionic surfactants [J]. *J Chromatogr A*, 2000, 888(1–2): 35–41.
- [30] Matthew G, Olesik SV. Application of low-temperature glassy carbon-coated macrofibers for solid-phase microextraction analysis of simulated breath volatiles [J]. *Analyt Chem*, 2003, 75(7): 1604–1614.
- [31] Sun TH, Jia JP, Fang NH, *et al.* Application of novel activated carbon fiber

- solid-phase, microextraction to the analysis of chlorinated hydrocarbons in water by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2005, 530(1): 33-40.
- [32] Wang JX, Jiang DQ, Gu ZY, *et al.* Multiwalled carbon nanotubes coated fibers for solid-phase microextraction of polybrominated diphenyl ethers in water and milk samples before gas chromatography with electron-capture detection [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1137(1): 8-14.
- [33] Zhang WY, Sun Y, Wu CY, *et al.* Polymer-functionalized single-walled carbon nanotubes as a novel sol-gel solid-phase micro-extraction coated fiber for determination of poly-brominated diphenyl ethers in water samples with gas chromatography-electron capture detection [J]. *Anal Chem*, 2009, 81(8): 2912-20.
- [34] Zhang H, Lee HK. Plunger-in-needle solid-phase microextraction with graphene-based sol-gel coating as sorbent for determination of polybrominated diphenyl ethers [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(28): 4509-4516.
- [35] 方旭辉, 马长文, 陈卫东, 等. 色谱法分析多溴联苯醚研究进展[J]. 上海第二工业大学学报, 2013, 30(4):275-284.
Fang XH, Ma CW, Chen WD, *et al.* Progress of analysis of poly-brominated diphenyl ethers by chromatography [J]. *J Shanghai Second Polytechnic Univ*, 2013, 30(4): 275-284.
- [36] Bayen S, Lee HK, Obbard JP. Determination of polybrominated diphenyl ethers in marine biological tissues using microwave-assisted extraction [J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1035(2): 291-294.
- [37] 王俊平, 姜小梅, 王硕, 等. 气相色谱-电子轰击质谱测定海产品中多溴联苯(醚)[J]. 食品工业科技, 2011, 32(3):390-393.
Wang JP, Jiang XM, Wang S, *et al.* Determination of polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sea food with gas chromatography-electron ionization/mass spectrometry method [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2011, 32(3): 390-393.
- [38] Xu FC, Malarvannan G, Gómará B, *et al.* Multi-contaminant analysis of organophosphate and halogenated flame retardants in food matrices using ultrasonication and vacuum assisted extraction, multi-stage cleanup and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2015, 1401: 33-41.
- [39] Martínez A, Ramil M, Montes R, *et al.* Development of a matrix solid-phase dispersion method for the screening of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in biota samples using gas chromatography with electron-capture detection [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1072(1): 83-91.
- [40] Wang JX, Jiang DQ, Gu ZY, *et al.* Multiwalled carbon nanotubes coated fibers for solid-phase microextraction of polybrominated diphenyl ethers in water and milk samples before gas chromatography with electron-capture detection [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1137(1): 8-14.
- [41] 马玉, 林竹光. 海洋生物样品中多溴联苯醚和多溴联苯的分析研究[J]. 海洋环境科学, 2011, 5(30): 715-718.
Ma Y, Lin ZG. Analysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybromodiphenyls (PBBs) in halobios in marine organisms [J]. *Mar Environ Sci*, 2011, 30(5): 715-718.
- [42] 施制雄, 王翼飞, 封锦芳, 等. 凝胶渗透色谱结合气相色谱-负化学源质谱法分析鱼肉及鱼油中的多溴联苯醚和得克隆阻燃剂[J]. 色谱, 2011, 29(6): 543-548.
Shi ZX, Wang YF, Feng JF, *et al.* Determination of polybrominated biphenyl ethers and dechlorane plus in fish and fish oil supplements by gel permeation chromatography coupled with gas chromatography-negative chemical ionization mass spectrometry[J]. *J Chromatogr A*, 2011, 29(6): 543-548.
- [43] 卢大胜, 林元杰, 冯超, 等. GC-MS/MS同时测定鱼样中39种多溴联苯醚[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(4): 1124-1133.
Lu DS, Lin YJ, Feng C, *et al.* Determination of 39 polybrominated biphenyl ethers in fish using GC-MS/MS [J]. *J Food Saf Qual*, 2013, 4(4): 1124-1133.
- [44] Barón E, Eljarrat E, Barceló D. Gas chromatography/tandem mass spectrometry method for the simultaneous analysis of 19 brominated compounds in environmental and biological sample s[J]. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406(29): 7667-7676.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



缪文彬, 博士, 主要研究方向为环境污染物风险评估。

E-mail: miuwb@shciq.gov.cn



沈晓芳, 副教授, 主要研究方向为食品安全检测技术。

E-mail: xfshen@jiangnan.edu.cn