

河北省沿海地区鱼肉中多溴联苯醚的测定

刘印平, 云 鹏, 路 杨, 王丽英, 董 彬, 常凤启*

(河北省疾病预防控制中心, 石家庄 050021)

摘 要: **目的** 建立气相色谱-负化学离子源-质谱法检测海产品中 8 种代表性多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ether, PBDEs)的分析方法。**方法** 冻干后的样品经加速溶剂提取, 硅胶氧化铝复合层析柱净化后, 采用气相色谱-负化学离子源-质谱(GC-NCI-MS)联用仪分析, 内标法定量。**结果** 不同地区海鱼中 PBDEs 的污染水平无显著差异, $\Sigma_{3-7}\text{BrPBDEs}$ 的平均值为 24.0 ng/g 湿重, BDE209 的平均值为 20.7 ng/g 湿重。海鱼中 BDE209 的含量最高(占样品总量的 46.2%), 其次是 BDE47(14.9%), BDE28(1.2%)的贡献率最低。**结论** PBDEs 污染水平虽然不高, 但与沿海居民健康密切相关, 应持续关注海域环境中生物体内 PBDEs 的污染状况。

关键词: 多溴联苯醚; 十溴联苯醚; 海鱼; 气相色谱-负化学离子源-质谱法; 污染水平

Determination of polybrominated diphenyl ethers in marine fish from coastal area of Hebei province

LIU Yin-Ping, YUN Peng, LU Yang, WANG Li-Ying, DONG Bin, CHANG Feng-Qi*

(Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of 8 kinds of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in marine fish from coastal area of Hebei province. **Methods** PBDEs were extracted from freeze-dried sample by pressurized liquid extraction (ASE), and then purified by glass column filled with silica and alumina. The samples were analyzed by gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry (GC-NCI-MS) with isotope dilution technique. **Results** There was no significant difference in PBDEs pollution levels among 39 marine fish samples collected from different sampling sites. The mean value of $\Sigma_{3-7}\text{BrPBDEs}$ and BDE209 were 24.0 and 20.7 ng/g wet weight. The content of BDE209 in marine fish was the highest (46.2%), followed by BDE47 (14.9%) and BDE28 (1.2%) was the lowest. **Conclusion** Although the level of PBDEs pollution is not high, it is closely related to the health of coastal residents, which is necessary to pay more attention to the pollution of PBDEs in marine environment.

KEY WORDS: polybrominated diphenyl ethers; decabrominated diphenyl ether; marine fish; gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry; contamination level

1 引 言

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ether, PBDEs)是一类优良的添加型溴系阻燃剂, 被广泛应用到电子、电气、

化工、交通、建材、纺织、石油和采矿等人类生产、生活的各个领域。日常用品中, 家具、电子产品中都有 PBDEs 的大量存在^[1,2]。

研究表明, 多溴联苯醚与已知毒性较大的持久性有

*通讯作者: 常凤启, 主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: hbweisheng2@163.com

*Corresponding author: CHANG Feng-Qi, Chief Technician, Hebei Provincial Center for Disease Control and Prevention, Shijiazhuang 050021, China. E-mail: hbweisheng2@163.com

机污染物多氯联苯(polychlorinated biphenyls, PCBs)的性质非常相似, 具有类似多氯联苯的持久性、亲脂性和生物蓄积性^[3]。多溴联苯醚还通过非基因组 G 蛋白偶联雌激素受体途径发挥雌激素作用^[4,5]。一些动物毒理学研究已发现, 五溴联苯醚的毒性最大, 主要损害神经系统, 浓度为 0.6~0.8 mg/kg 时表现出毒性, 浓度在 6.0~10.0 mg/kg 时对后代甲状腺激素产生影响; 而八溴联苯醚浓度 ≥ 2.0 mg/kg 时就会引起对胎儿的毒性和致畸性; 十溴联苯醚浓度 80 mg/kg 时对成熟动物的甲状腺、肝和肾都会引起形态的改变^[6]。PBDEs 还可以和芳香烃受体结合, 诱导基因表达, 改变激酶活性, 具有类似二噁英的致毒作用。国内外多项实验表明, PBDEs 是一类具有“三致作用”及全身多脏器毒性的持久性污染物^[7,8]。

目前, 我国十溴联苯醚的生产量占全球总产量的五分之一, 消费量约占世界消费总量的四分之一。除此之外, 电子垃圾的拆解也是 PBDEs 污染的一个重要源头^[9]。河北省作为沿海省份及传统的重工业集中区, 又毗连多处著名的洋垃圾拆解地, 多溴联苯醚在我省环境及食品中的污染状况, 及由此引发的人群健康问题不容忽视。

越来越多的研究表明, 食用水产品(尤其是鱼肉)是人体暴露 PBDEs 的最主要方式^[10-12]。因此为进一步摸清多溴联苯醚在我省水产品中的污染水平, 本研究采用快速、准确和高效的标准检测技术测定动物性食品中 8 种最常见的多溴联苯醚(3-10Br: BDE28、BDE47、BDE99、BDE100、BDE153、BDE154、BDE183、BDE209)^[13]。采用短柱结合同位素稀释定量技术较好地克服了分析 BDE209 的困难, 有利于分析灵敏度的提高。对于保护人群健康和生命财产安全均具有重要意义。

2 材料与方法

2.1 材料

2.1.1 样品

选择河北省 3 个毗邻渤海湾的地级市(唐山、秦皇岛、沧州)为采样点。10 月份从每个采样点辖区的超市和农贸市场分别随机采样, 共采集 39 份海鱼类样品(主要为鲈鱼、平鱼、海鲈鱼、带鱼)。取代表性可食部位, 用组织匀浆机充分搅拌均匀, 冷冻干燥 24 h 后, 放入干燥器中保存。

2.1.2 试剂与仪器

正己烷、二氯甲烷(农残级, 美国 J.T.Baker 公司); 碱性氧化铝(分析纯, 德国 Sigma-Aldrich 公司); 硅藻土(分析纯, 德国 Merck 公司); 标准物质 PBDEs 混合标准溶液(除 BDE209 浓度为 25 mg/L 外, 其余 PBDEs 浓度均为 2.5 mg/L, 美国 CIL 公司); 内标物质 ¹³C-BDE209(加拿大 Wellington 公司)。

ASE200 加速溶剂萃取仪(美国戴安公司); GCMS-QP2010 ultra GC-MS 联用仪(日本岛津公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 气相色谱条件

色谱柱为: VF-5ms 柱(7 m \times 0.25 mm, 0.1 μ m), NCI 反应气为甲烷气(>99.999%)。载气为氦气(>99.999%), 柱流量 3 mL/min。

进样口温度 270 $^{\circ}$ C, 高压脉冲进样, 高压 230 kPa, 进样时间 2 min, 进样体积 1 μ L, 柱温升温程序为 120 $^{\circ}$ C 保持 2 min, 以 25 $^{\circ}$ C/min 速度升至 300 $^{\circ}$ C, 并保持 3 min。

2.2.2 质谱条件

离子源: 负化学电离源(negative chemical ionization, NCI), 离子源温度 220 $^{\circ}$ C, 接口 280 $^{\circ}$ C, 离子监测方式: 选择离子监测(selected ion monitor, SIM), BDE-209 的监测碎片为 m/z 486、488, ¹³C-BDE-209 的监测碎片为 m/z 492、494, 其他多溴联苯醚的监测碎片为 m/z 79、81。

2.2.3 样品前处理

采用前期建立的鱼体样品中 PBDEs 测定方法^[13], 分析了海产品中 8 种多溴联苯醚的污染水平。具体操作如下: 将冻干后的预处理试样 0.5 g 与 10 g 硅藻土混匀, 加入定量内标溶液 ¹³C-BDE209(500 μ g/L, 2 μ L)和 BDE-77(50 μ g/L, 2 μ L)后, 将样品和硅藻土的混合物装入萃取池中, 萃取池顶部用适量硅藻土填满。提取溶剂为正己烷-二氯甲烷(1:1, V:V)100 mL。提取条件为: 压力为 10 MPa(1500 psi); 温度为 120 $^{\circ}$ C; 加热时间 5 min; 稳定时间 8 min; 清洗体积占萃取池体积的 60%; 吹扫时间为 120 s; 静态循环次数为 2 次。

提取完成后, 将提取液转移到茄形瓶中, 旋转蒸发浓缩至近干, 用 1 mL 正己烷清洗茄型瓶, 继续浓缩氮吹至 50 μ L, 气相色谱-负化学电离-质谱法(gas chromatography-negative chemical ionization-mass spectrometry, GC-NCI-MS)测定。

2.2.4 标准曲线的测定

分别将试样和系列标准溶液用自动进样器注入气相色谱-质谱系统, 记录 PBDEs 和内标的峰面积。计算 PBDEs(m/z 79)和 BDE77 内标(m/z 79)的峰面积比, 并计算 BDE209(m/z 486)和 ¹³C-BDE209 内标(m/z 494)的峰面积比, 以各系列标准溶液的进样量(ng)与对应的 PBDEs(m/z 79)和 BDE77 内标(m/z 79)的峰面积比, 及 BDE209(m/z 486)和 ¹³C-BDE209 内标(m/z 494)的峰面积比分别绘制线性曲线。

3 结果与分析

3.1 标准曲线的测定

配制 PBDEs 浓度分别为 0.5、1、5、10、50 μ g/L(其中 BDE209 浓度分别为 5、10、50、100、500 μ g/L)和内标 BDE77 浓度为 5 μ g/L, ¹³C-BDE209 内标浓度为 50 μ g/L 的标准系列溶液。PBDEs 标准溶液的色谱图如图 1 所示。

结果表明, 在所考察的目标浓度范围内, 线性良好, r 值为 0.9998; 以信噪比 $S/N=3$ 计算得到被测样品中 8 种目

标化合物的检出限范围为 0.02~0.08 ng/g 湿重, 检出限 (limits of detection, LOD)及定量限(limit of quantitation, LOQ)见表 1。

3.2 回收率测定

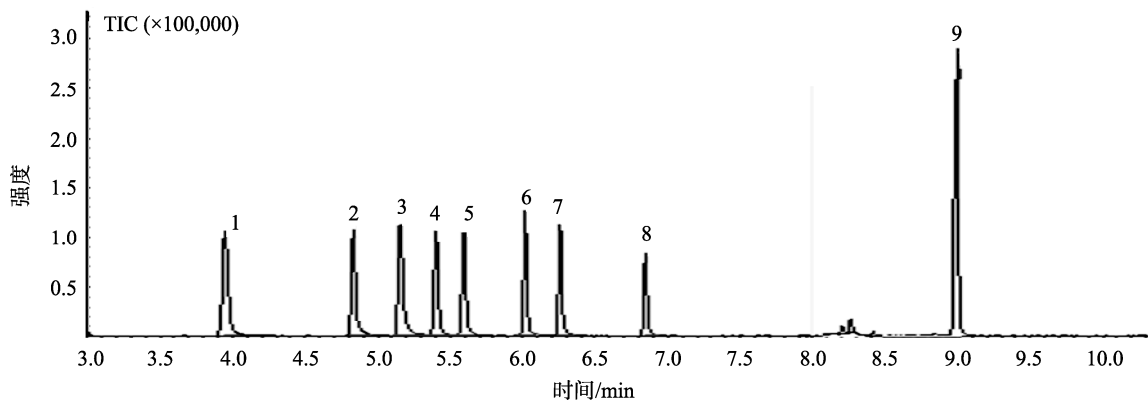
以阴性样品为加标基质, 分别在高(20.0 ng/g 湿重)、中(10.0 ng/g 湿重)、低(2.0 ng/g 湿重)3个浓度水平进行加标实验, 每个加标水平平行测定 6 次, 计算目标化合物的回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。

本方法的回收率范围为 68.2%~96.8%, RSD 为 5.3%~10.5%。同一标准溶液在 1 d 内重复进样 7 次, 测定日内精密度, 在 3 d 内重复测定 7 次, 测定日间精密度, 日内和日间的 RSD 均小于 5%(见表 1)。

3.3 样品中 PBDEs 含量的测定

3.3.1 不同地区海产品中 PBDEs 的水平

表 2 列出了河北沿海地区 3 个采样点(秦皇岛、沧州、唐山)中的鱼肉中 $\Sigma_{3-7\text{Br}}\text{PBDEs}$ 和单体 BDE209 的污染水平。秦皇岛、沧州、唐山海鱼中 $\Sigma_{3-7\text{Br}}\text{PBDEs}$ 的平均值分别为 20.4、32.3 和 19.4 ng/g 湿重, BDE209 的平均值分别为 13.8、28.9 和 10.8 ng/g 湿重。就平均值而言, 沧州地区海鱼中 $\Sigma_{3-7\text{Br}}\text{PBDEs}$ 的平均值最高, 唐山地区海鱼中 $\Sigma_{3-7\text{Br}}\text{PBDEs}$ 的平均值最低。秦皇岛地区海鱼中 BDE209 的平均值最高, 沧州地区海鱼中 BDE209 的平均值最低。不同地区海鱼中 PBDEs 的污染水平无显著差异, $\Sigma_{3-7\text{Br}}\text{PBDEs}$ 的平均值为 24.0 ng/g 湿重, BDE209 的平均值为 20.7 ng/g 湿重。



注: 1: BDE28, 2: BDE47, 3: BDE77(IS), 4: BDE100, 5: BDE99, 6: BDE154, 7: BDE153, 8: BDE183, 9: BDE209+¹³C-BDE209。

图 1 多溴联苯醚混合标准溶液总离子流图(10 $\mu\text{g/L}$)

Fig.1 Chromatograms of standards of PBDEs (10 $\mu\text{g/L}$)

表 1 PBDEs 在鱼肉基质中加标回收率、检出限、定量限及 RSD(n=6)
Table 1 The spiked recovery, LOD, LOQ and RSD of PBDEs in fish samples (n=6)

化合物	LOD /(ng/g ww)	LOQ /(ng/g ww)	高水平		中水平		低水平	
			回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%
BDE28	0.02	0.06	88.2	8.8	80.5	9.3	75.0	10.3
BDE47	0.02	0.06	77.3	7.0	68.2	8.3	69.3	10.1
BDE99	0.02	0.06	84.0	7.6	70.3	5.8	70.8	8.5
BDE100	0.07	0.21	83.2	10.5	72.2	5.6	71.6	9.4
BDE153	0.04	0.09	87.3	8.8	79.8	9.8	80.1	9.6
BDE154	0.05	0.14	78.5	5.3	84.0	10.2	78.2	7.7
BDE183	0.02	0.06	86.9	6.7	77.6	10.5	70.0	8.6
BDE209	0.08	0.22	96.8	5.5	85.0	5.3	83.3	6.7

表 2 河北沿海地区鱼肉中 PBDEs 检测结果(n=6)
Table 2 Results of PBDEs in fish from coastal area of Hebei province (n=6)

采样地	样品数量	$\Sigma_{3-7\text{Br}}\text{PBDEs}$ 范围/(ng/g ww)	$\Sigma_{3-7\text{Br}}\text{PBDEs}$ 平均值/(ng/g ww)	BDE209 范围 /(ng/g ww)	BDE209 平均值/(ng/g ww)
秦皇岛	10	9.19~46.5	20.4±0.7	7.98~45.1	24.6±0.5
沧州	14	5.04~132.4	32.3±0.5	3.14~40.1	18.2±0.5
唐山	15	2.27~69.7	19.4±2.3	5.44~51.4	19.2±2.3

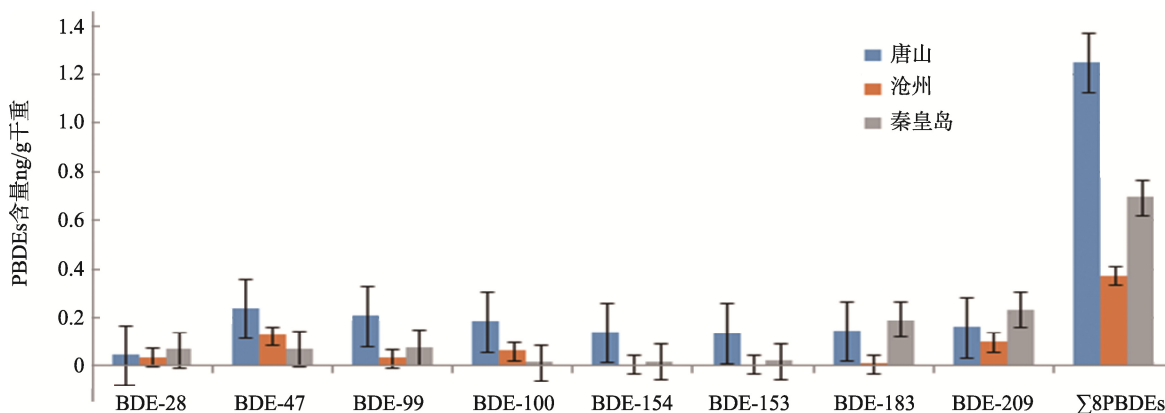


图 2 河北沿海地区鱼肉中 PBDEs 的组成特征 (n=6)

Fig.2 Profiles of PBDEs in fish from coastal area of Hebei province (n=6)

3.3.2 河北省沿海地区鱼肉中 PBDEs 的组成特征

河北省沿海地区海鱼中多溴联苯醚的组成特征见图 2 所示。海鱼中 BDE209 的含量最高(占样品总量的 46.2%), 其次是 BDE47(占样品总量的 14.9%), BDE28 含量最低(占样品总量的 1.2%)。与 Liu 等^[14]前期的研究结果基本一致, 前期测得我国四大海域采集的海鱼中 BDE209 的含量最高(46.3%), 其次是 BDE47(19.0%), 可能与高溴代多溴联苯醚在我国用量较大有关。但是本研究鱼肉中 PBDEs 的组成特征不同于江锦花等的报道^[15], 江锦花等^[15]测得一溴联苯醚在 3 种贝类及对虾的 3 个不同组织中所占的比例最高, 其中低分子量多溴联苯醚检出率及浓度均比高分子量多溴联苯醚高。鉴于十溴联苯醚在我国乃至全世界的应用量和产量较大, 且我国目前尚未限制十溴联苯醚的使用, 因此, 本研究中 BDE209 对 ΣPBDEs 的高贡献率与十溴联苯醚在我国的使用现状相吻合。

4 结 论

数据表明, PBDEs 在海鱼中广泛存在。虽然浓度不高, 但是该类污染物具有持久性、生物富集和放大作用等特点, 因此人们通过食用鱼类摄入多溴联苯醚对健康造成的潜在风险依然存在。加之, 我省毗邻环渤海多溴联苯醚重污染区, 海产品在我国沿海养殖量较大, 是当地居民膳食的重要组成部分, 因此海产品, 尤其是海鱼中 PBDEs 污染水平与沿海居民健康密切相关, 应引起有关部门的重视。

参考文献

- 王丽琴, 蒋京鑫, 柯桢. 气相色谱-质谱联用仪测定电子产品中多溴联苯和多溴联苯醚[J]. 分析仪器, 2009, 2(2): 21-24.
Wang LQ, Jiang JX, Ke Z. Determination of PBB and PBDE in electrotechnical Products by GC-MS [J]. Anal Instrum, 2009, 2(2): 21-24.
- 何迎春, 王正虹, 李林, 等. 饮用水及牛奶中多溴联苯醚毒性及检测研究进展[J]. 现代预防医学, 2012, 39(13): 3217-3219.

He YC, Wang ZH, Li L, *et al.* Research progress on toxicity and detection of PBDEs in drinking water and milk [J]. Mod Prev Med, 2012, 39(13): 3217-3219.

- McDonald TA. A perspective on the potential health risks of PBDEs [J]. Chemosphere, 2002, 46(5): 745-755.
- Cao LY, Ren XM, Yang Y, *et al.* Hydroxylated polybrominated biphenyl ethers exert estrogenic effects via non-genomic g protein-coupled estrogen receptor mediated pathways [J]. Environ Health Perspect, 2018, 126(5): 057005.
- Cao LY, Zheng Z, Ren X, *et al.* Structure-dependent activity of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated metabolites on estrogen related receptor γ : *In vitro* and *in silico* study [J]. Environ Sci Technol, 2018, 52(15): 8894-8902.
- Ross PS, Couillard CM, Ikonou MG, *et al.* Large and growing environmental reservoirs of Deca-BDE present an emerging health risk for fish and marine mammals [J]. Mar Pollut Bull, 2009, 58(1): 7-10.
- Mizukawa K, Takada H, Takeuchi I, *et al.* Bioconcentration and biomagnification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) through lower-trophic-level coastal marine food web [J]. Mar Pollut Bull, 2009, 58(8): 1217-1224.
- Darnerud PO. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife [J]. Environ Int, 2003, 29(6): 841-853.
- Zhou XY, Guo J, Lin KF, *et al.* Leaching characteristics of heavy metals and brominated flame retardants from waste printed circuit boards [J]. J Hazard Mater, 2013, 246: 96-102.
- Pirard C, Pauw ED, Focant JF. New strategy for comprehensive analysis of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls by gas chromatography coupled with mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2003, 998: 169-181.
- 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): 1024-1032.
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): 1024-1032.

(责任编辑: 苏笑芳)

- [12] Jin J, Liu WZ, Wang Y, *et al.* Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in plant, shellfish and sediment samples from Laizhou Bay in China [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(6): 1043–1050.
- [13] DBS 13/005-2016 食品安全地方标准 动物源性食品中多溴联苯醚的测定[S].
DBS 13/005-2016 Provincial food safety standard-Determination of polybrominated diphenyl ethers in animal foodstuffs [S].
- [14] Liu YP, Li JG, Zhao YF, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) in marine fish from four areas of China [J]. *Chemosphere*, 2011, 83: 168–174.
- [15] 江锦花, 陶亮, 陈莹曦. 浙江近海海水养殖生物体内多溴联苯醚浓度特征及风险评价[J]. *台州学院学报*, 2015, 37(6): 1–7.
Jiang JH, Tao L, Chen YX. Concentrations and risk of pbde congeners in organisms collected from the coastal aquaculture areas in Zhejiang [J]. *J Taizhou Univ*, 2015, 37(6): 1–7.

作者简介



刘印平, 副主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: liuyinping0930@163.com



常凤启, 主任技师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: hbweisheng2@163.com