

食品中多溴二苯醚类化合物检测技术研究进展

占永超^{1,2}, 徐敦明^{1,2*}, 袁文萱², 郭泽滨¹, 钟莺莺³

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福州 350002; 2. 厦门海关技术中心, 厦门 361026;
3. 宁波海关技术中心, 宁波 315048)

摘要: 多溴二苯醚(Polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一类持久性有机污染物, 因其具有高疏水性, 普遍应用在日常产品的防火。另外由于具有潜在致癌性和抗降解性, 已成为人类健康和环境的一大问题。在生物体内积累的多溴二苯醚会通过食物链富集于人体, 从而对健康饮食和人体寿命构成一定威胁。本文综述了近年来常见多溴二苯醚的种类、提取方法、净化方法、检测技术以及多溴二苯醚的生物危害性; 探讨了各项分析检测技术的现存劣势。目前国内有多溴二苯醚消费品检测标准, 但无相关食品基质检测标准, 因其基质的物质种类繁多等因素导致检测技术存在巨大挑战, 文中也对后续的检测技术发展提出展望, 以此为食品中多溴二苯醚检测技术发展和研究提供一定的支持。

关键词: 多溴二苯醚; 提取净化; 生物危害

Advances in the detection technology of polybrominated diphenyl ethers in food

ZHAN Yong-Chao^{1,2}, XU Dun-Ming^{1,2*}, YUAN Wen-Xuan², GUO Ze-Bin¹, ZHONG Ying-Ying³

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Technical Center of Xiamen Customs, Xiamen 361026, China; 3. Technical Center of Ningbo Customs, Ningbo 315048, China)

ABSTRACT: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are a class of persistent organic pollutants. Because of their high hydrophobicity, PBDEs are widely used in the fire prevention of daily products. In addition, it has become a major problem of human health and environment because of its potential carcinogenicity and anti degradation. Polybrominated diphenyl ethers accumulated in organisms can be enriched in the human body through the food chain, thus posing a threat to healthy diet and human longevity. This paper reviewed the types of common PBDEs, extraction methods, decontamination methods, detection techniques, and the biohazard of PBDEs in recent years, and discussed the existing disadvantages of various analysis and detection technologies. At present, there are testing standards for polybrominated diphenyl ethers consumer products in China, but there is no relevant food matrix testing standard. Due to the wide variety of substances in the matrix, there are great challenges in the testing technology. The future development of detection technology was also prospected, so as to provide some support for the development and research of detection technology of polybrominated diphenyl ether in food.

KEY WORDS: polybrominated diphenyl ethers; extraction purification; biohazard

基金项目: 福建省科技计划项目(2020I0032)、海关技术规范项目(2020B167)

Fund: Supported by the Fujian Science and Technology Project (2020I0032), and the Customs Technical Specification Project (2020B167)

*通信作者: 徐敦明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。E-mail: Dunmingxu@163.com

*Corresponding author: XU Dun-Ming, Ph.D, Professor, Technical Center of Xiamen Customs, No.259, Dongdu Road, Huli District, Xiamen 361026, China. E-mail: Dunmingxu@163.com

0 引言

多溴二苯醚 (polybrominated diphenyl ethers, PBDEs) 作为溴系阻燃剂中的一类阻燃物质, 由于拥有阻燃特性, 被广泛的应用在电器、塑料制品及纺织品等各种商品中^[1]。PBDEs 具有较强的脂溶性, 容易在生物体内累积, 并沿着食物网产生生物放大效应, 从而使高营养级的生物消费者受到损害, 最终会危害生态系统和人类的健康。在 1981 年瑞典的梭鱼中首次发现了 PBDEs 的存在^[2], 1990 年在人类脂肪组织中也检测出; 1995 年, 美国环境保护署将十溴二苯醚 (PBDEs 的同系物) 列为潜在的致癌物, 尤其对儿童的生命健康有极大危害^[3-6]。从环境友好和人体健康的角度出发, PBDEs 受到了各国政府的制约^[7-11]。

近年来, 在海洋哺乳动物、鱼类和鸟蛋中发现了 PBDEs 残留物^[12-14]。另外, 在人类母乳和血液之中也发现了多溴二苯醚^[15-16]; 研究表明, 人体组织和生物群中的 PBDEs 浓度正在逐渐上升^[17]。空气、水甚至人体都有 PBDEs 的检出, PBDEs 对于人和环境都有巨大的损害, 如何处理和检测样品中是否含有 PBDEs 是当下的研究热点。本文综述了国内外近几年来食品中 PBDEs 的检测技术研究进展, 分析了各方法现有的优缺点, 并对其未来的发展趋势提出了展望, 以期对未来多溴二苯醚类物质分析检测技术提供新研究切入点和论证参考。

1 多溴二苯醚的理化特征

PBDEs 的化学结构式是 $C_{12}H_{(0-9)}Br_{(1-10)}O$, 具有 2 个苯环, 因苯环上溴原子取代数目和位置的不同, 共有 209 种同系物, 具体结构如表 1 所示, PBDEs 是一类持久性的有机污染物, 在环境中非常稳定, 难于降解并具高亲脂性, 低水溶性, 有生物积累性, 会沿着食物链富集, 对顶端物种危害较大^[18-19]。

1.1 多溴二苯醚的种类

PBDEs 不易分解, 对人体有生物累积效应和毒害效应, 且广泛存在与自然界的土壤和大气中。目前 PBDEs 的降解技术主要有光降解、微生物降解等方法^[20-22], 达不到预期的良好效果。现下实现批量生产的 PBDEs 有四溴二苯醚、五溴二苯醚和六溴二苯醚等物质^[23], 其他同系物详见表 1。

1.2 多溴二苯醚的毒性

通过 DARNERUD 动物实验可知, PBDEs 同系物之间毒性差别较大, 五溴二苯醚会对神经系统造成严重损害, 八溴二苯醚会对胎儿造成严重的毒害性和致畸性, 而十溴二苯醚会对实验动物的甲状腺、肝和肾等器官造成不可逆的伤害^[24]。PBDEs 对人类生命健康的风险评估是建立在动物实验上的, 故现有文献报道人体脂肪组织、乳汁^[25]和头发^[26]中均检测到有 PBDEs 成分, 但 PBDEs 在人体中的量与危害水平之间呈现什么关系, 且会造成怎样的危害还尚未可知, 其他研究毒性实验详见表 2。

2 多溴二苯醚化合物分析技术

2.1 样品前处理技术

2.1.1 索氏提取法

索氏提取法是利用溶剂回流和虹吸原理, 使物质每一次都能被溶剂所提取, 所以提取效率较高; 由于该法具有耗时较长、提取过程操作烦琐且需大量溶剂的劣势, 这项技术的应用逐渐变少^[32]。LUO 等^[33]用二氯甲烷和丙酮作为提取剂, 提取了多种鱼肉中的 PBDEs, 实验证明因鱼的品种不同和新陈代谢能力不同, 鱼组织中 PBDEs 含量不同。OLORUNTOBA 等^[34]用此法萃取环境土壤中 PBDEs, 证明土壤中的多溴二苯醚污染会通过鸡蛋中积累进而导致在人体富集。因索氏抽提的高效率萃取特点, 目前主要应用在土壤等固体样品中 PBDEs 的提取。

表 1 PBDEs 的同系物
Table 1 Homologues of PBDEs

化学结构式	溴原子数量	名称	分子式	分子量	同系物数量
	1	一溴二苯醚	$C_{12}H_9BrO$	249.1	3
	2	二溴二苯醚	$C_{12}H_8Br_2O$	328.0	12
	3	三溴二苯醚	$C_{12}H_7Br_3O$	406.9	24
	4	四溴二苯醚	$C_{12}H_6Br_4O$	485.8	42
	5	五溴二苯醚	$C_{12}H_5Br_5O$	564.7	46
	6	六溴二苯醚	$C_{12}H_4Br_6O$	643.6	42
	7	七溴二苯醚	$C_{12}H_3Br_7O$	722.5	24
	8	八溴二苯醚	$C_{12}H_2Br_8O$	801.4	12
	9	九溴二苯醚	$C_{12}HBr_9O$	880.3	3
	10	十溴二苯醚	$C_{12}Br_{10}O$	959.2	1

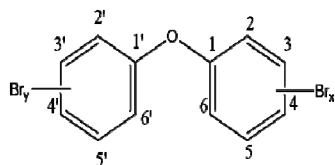


表 2 PBDEs 的毒性实验
Table 2 Toxicity test of PBDEs

实验类型	特点	危害	引用文献
急性毒性	1 次或 24 h 内多次	让生物活动受抑制或运动行为发生改变, 严重会导致生物死亡	[27-28]
慢性毒性	长期和低剂量	影响生殖器官发育、阻碍神经系统生长、内分泌紊乱和激素水平失衡等方面	[29-31]
遗传毒性	检测 DNA 损伤	影响基因表达导致 DNA 序列永久性改变和遗传特征的改变或引起生物畸形等一系列疾病	[28,31]

2.1.2 固相萃取法

固相萃取原理是让待测液体流过固体吸附剂, 截留出目标物质, 再用适宜的溶剂洗去杂质, 用少量溶剂洗脱目标物质, 从而达到萃取和净化的目的。黄晓梅等^[35]建立了母乳中有机污染物检测方法, 样品经固相萃取减少了样品中其他基质的干扰, 得出潍坊母乳样品中值浓度为 2.86 ng/g, 与国内其他地区水平一致。孙秀梅等^[36]开发的中国专利超高效液相色谱-串联质谱法检测水产品中 PBDEs 的方法, 也是通过此法净化除杂。目前固相萃取用在液体样品中较多, 如母乳和血清中 PBDEs 的萃取。

2.1.3 固相微萃取法

固相微萃取是以固相萃取为基础发展的一种前处理技术, 并且集采样、萃取、浓缩以及进样功能于一体的无溶剂样品微萃取技术^[37]。何迎春等^[38]将 10 mL 水体放入 15 mL 固相微萃取瓶, 处理进样分析测定得该方法对 BDE-47 和 BDE-99 的检出限分别为 0.0008 μg/L 和 0.0044 μg/L。李振等^[39]用沸石咪唑酯骨架作成固相微萃取涂层, 独创的检测环境水样中 6 种痕量 PBDEs 的方法, 得到样品中 PBDEs 的线性范围为 1~1000 ng/L, 检出限为 0.08~2.29 ng/L。固相微萃取缺乏坚固性, 针头和纤维易损坏, 故未来该方法需要改进装置稳定。

2.1.4 液液萃取法

液液萃取原理是利用液体混合物中各组分在某溶剂中溶解度的差异, 而达到混合物分离的目的^[40], 常用在液体样品的提取上, 萃取剂有乙腈和己烷等物质。LI 等^[41]用此方法, 提取液体样品中的 PBDEs, 发现萃取回收率比 Fe₃O₄ 方法提高了 20.8%~32.0%。最佳条件下, 自来水与河水、脱脂牛奶与全脂牛奶、女人与孕妇血清中 PBDEs 的相对回收率为 77.3%~106.7%, 实验表明线性关系良好。该法精密度较高, 但样品和试剂消耗多, 需改进处理形式。

2.1.5 微波萃取法

微波萃取原理是指在微波反应中用溶剂从样品中提取目标物质的方法^[42], 惯用在固体样品中。CAI 等^[43]在电子废弃物热处理过程中用微波萃取, 观察到多溴二苯醚的组成随温度的变化而变化。LLOMPART 等^[44]总结前人用微波辅助萃取 PBDEs 的实验, 得出该法的萃取效率最高且耗时较短。常见于空气、水和生物样品等萃取。该法需和其他方法联用进一步萃取, 未来可开展独立萃取和低能耗研究。

2.1.6 超声波萃取法

超声波萃取指超声波辐射压强产生的强烈空化效应,

增大物质分子运动频率和速度, 从而进行萃取的方法^[45], 主要用来萃取固体样品中 PBDEs。SONG 等^[46]创立了测定人类血清中 4 种 PBDEs 和 4 种羟基类似物方法, 采用超声波提取蛋白质沉淀后的固体残渣中 PBDEs, 得出实验回收率为 79.1%~89.9%。ŚMIEŁOWSKA 等^[47]观察前人研究该法与索氏抽提法对比, 溴化程度高的 PBDEs 的回收率大幅提高。超声波萃取使用时一般需介质传递且有噪音污染, 传递到样品时有较大的损耗; 须完善能耗损失。

2.1.7 超临界流体萃取法

超临界流体萃取是指萃取剂为流体, 但实验环境中的温度和压力均高于临界值的一种热力学状态。从液体或固体中萃取出目标成分, 以此分离^[48]。RODIL 等^[49]用超临界流体研究了养殖鱼类和海洋物种中 PBDEs, 其实验方法有良好的线性、定量限低于 10 pg/g。XIU 等^[50]发现废弃的电路板中多溴二苯醚含量很高, 使用超临界甲醇来萃取, 结果表明去除率达到 91.3%~98.8%。该法拥有易去除脂肪等杂质和溶剂影响, 但仪器成本昂贵故较少运用。

2.1.8 QuEChERS 法

QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe) 是 ANASTASSIADES 等^[51]创建的样品前处理方法, 利用吸附剂与样品中的杂质相互作用, 吸附杂质从而达到提纯分离的目的。FERNANDES 等^[52]建立了一种快速检测的辣椒中 12 种溴化阻燃剂的方法。以柠檬酸缓冲型 QuEChERS 为溶剂进行净化处理效果最好, 检出限为 1.4~9.3 μg/kg, 加标回收率为 66%~104%, 基质效应为 0.58~2.18。卢俊文等^[53]采用此法在 3 种不同蔬菜中发现 20 种多溴联苯, PBDEs 含量的平均回收率为 70.5%~18.9%。QuEChERS 对含水量低或脂肪含量高样品的净化和提取效率不理想且过程损失大。未来需改进方法使普遍性更佳。

2.1.9 加速溶剂萃取法

加速溶剂萃取原理是提高实验环境温度和压力, 利用有机溶剂萃取目标物质的方法^[54]。牛禾等^[55]采用快速溶剂萃取, 多反应监测模式下用 PBDEs 作内标, 在最优条件下, PBDEs 的线性相关系数为 0.9988~0.9995, 检出限为 0.22~0.59 μg/kg, 平均回收率为 71%~126%。ZHANG 等^[56]采用选择性加压液体萃取在 70 °C 萃取 14 种 PBDEs, 方法对多数分析物回收率很高, 但相对标准偏差低于 20%。该法消耗溶剂少、萃取速率好, 但对仪器要求严苛, 易损失部分易挥发物质。

2.1.10 酸碱净化法

酸碱净化法利用物质自身的酸碱性质, 使干扰基质产生化学反应分解去除, 效率极高。常采用硫酸和氢氧化钾处理过的改性硅胶进行净化, 但也会导致目标物分解影响实验结果准确性。SHELEPCHIKOV 等^[57]用浓硫酸浸渍的二氧化硅柱纯化, 实验结果显示 PBDEs 的回收率大于 75%。该方法对脂肪等基质去除效果好, 但要进行再萃取和过滤, 增大了实验步骤, 还可能导致目标成分损害。废弃电子电器场所放出很多 PBDEs, 是污染源之一; ANH 等^[58]实验发现在此区域中粉尘和鱼类中 PBDEs 的浓度较高, 人类通过粉尘和鱼摄入 PBDEs 的风险极高。此法易破坏目标物质故现运用较少, 未来可提高方法的精准性保护目标成分。

2.1.11 分散固相萃取和硅胶柱净化法

分散固相萃取技术是将固相萃取吸附剂分散在样品的萃取液中, 利用吸附能力去除样品中的其他非目标物质, 是一种净化样品中脂肪、糖类、色素的技术^[59]。而硅胶柱净化也是根据物质在硅胶上的吸附力不同而分离物质。FERNANDES 等^[60]对草莓等样品中痕量 PBDEs 进行分析, 得出线性响应 $r^2 > 0.99$, 加标回收率在 65%~141%以内, 相对标准偏差小于 20%, 研究已应用于农业产品中阻燃剂的检测。

硅胶是弱酸性无定形二氧化硅, 能从极性不同的物质中萃取出目标物质。通常用硅酸钠和硫酸制备, 酸性硅胶柱、中性硅胶层析柱和活性炭分散硅胶柱等^[61]较为常用。马仕豪等^[62]在鸡肉中用正己烷和二氯甲烷混合萃取

PBDEs, 经酸性硅胶柱净化, 结果表明当添加水平为 0.1、0.4、1.0 和 10.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时 8 种 PBDEs 的平均回收率为 66.0%~146.7%, 相对标准偏差为 2.8%~11.4%。分散固相萃取和硅胶柱净化, 具有效率高、成本少、净化快等优点, 虽然此方法分析大多数样品时非常有效, 但更复杂的样品就不能呈现良好结果。

2.1.12 凝胶渗透色谱净化法

凝胶渗透色谱法是以多孔凝胶为固定相, 用凝胶的空间效应, 让分子由大到小的洗脱从而达到分离的方法^[63], 拥有柱污染小和脱盐等优点。李昆等^[64]建立了生物介质内 27 种 PBDEs 的净化和分析方法, 在不同时间段内采用凝胶渗透色谱净化, 得到各目标物质凝胶色谱洗脱曲线。实验结果表明, PBDEs 检出限为 0.01~74.00 pg/g , 样品不同浓度加标回收率为 80%~120%。此法受基质效应影响较大, 应将对改进。

以上概括说明了提取样品中 PBDEs 的常见方法, 方法的详细对比列于表 3 中。

2.2 多溴二苯醚的测定技术

2.2.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC) 对多溴二苯醚中的低分子化合物分析结果不明显, 精确性和稳定性较差, 检测器灵敏度不如气相色谱中用到的检测器灵敏度高^[65], 因此采用 HPLC 时存在一定限制, 通常和其他仪器联用。

表 3 前处理方法比较
Table 3 Comparison of pre-processing methods

方法名称	主要用途	缺点	优点	引用文献
索氏抽提法	萃取和净化	提取时间长, 消耗溶剂多, 操作烦琐	原理简单, 可靠性高, 广泛使用	[32-34]
固相萃取法	萃取和净化	空白要求高, 无法处理大分子结合态和差异不明显物质, 吸附剂孔道易堵	回收率较高, 提取时间短, 可处理小体积试样, 有机溶剂消耗量少, 费用少	[35-36]
固相微萃取法	萃取和净化	价格昂贵, 普遍适用性不高	萃取率高, 缩短时间, 简化了前处理过程	[37-39]
液液萃取法	萃取	样品有限制, 溶剂较高, 耗时不一	操作简单, 易大量操作, 效率高	[40-41]
微波萃取法	萃取	萃取完需再过滤, 难与气相色谱联用	快速, 节能, 溶剂使用量小, 产量大	[42-44]
超声波萃取法	萃取	萃取率低, 需和其他仪器连用	操作简便, 快速, 溶剂使用量小	[45-47]
超临界流体萃取法	萃取	仪器昂贵, 极性物质提取不好, 精确性较差	前处理简单, 萃取时间短, 提取效率高又干净	[48-50]
QuEChERS 法	萃取和净化	局限食品分析中, 净化效果不优异, 部分化合物回收率差	快速, 简单, 廉价, 有效, 可靠, 安全	[51-53]
加速溶剂萃取法	萃取	对仪器要求较高, 价格昂贵	节省时间和溶剂, 萃取效率高, 选择性高	[54-56]
酸碱净化	净化	易破坏目标成分, 影响实验结果	杂质去除效率高, 速度快	[57-58]
分散固相萃取和硅胶柱净化	萃取和净化	受萃取剂种类和活化方式影响较大	效率高、成本少、净化快	[59-62]
凝胶渗透色谱净化	净化	基质复杂时产生增强效应, 无法准确净化	柱污染少, 脱盐	[63-64]

LI 等^[66]用 HPLC 分析水样中 PBDEs, 在 5、10 和 50 ng/mL 水平下, 自来水、湖水和垃圾渗滤液中多溴二苯醚的相对回收率分别为 89.7%~107.6%、114.3%~119.1%和 87.7%~90.9%。贾永娟等^[67]建立了 HPLC 法分析塑料中 12 种 PBDEs 的方法, 样品在 5~500 mg/L 的范围内 PBDEs 间线性关系良好($r=0.9999$), 检出限为 0.07~0.2 mg/L, 相对标准偏差小于 2.0%。PENG 等^[68]在紫外波长 230 nm 下, 得出十溴二苯醚的溶解度随温度和压力的增加而增加。在相同温度下, 在超临界流体二氧化碳中的溶解度明显低于环己烯中的溶解度。此方法要求样品基质中成分单一, 常见于水体研究中, 故在其他食品中相关运用和研究较少。

2.2.2 高效液相色谱联用质谱法

高效液相色谱法因检测效率低下, 常与质谱联用如: 电喷雾电离质谱法(electrospray ionization tandem mass spectrometry, ESI-MS)、大气压光电电离质谱法(atmospheric pressure photoionization ionization tandem mass spectrometry, APPI-MS/MS)、大气压化学电离质谱法(atmospheric pressure chemical ionization tandem mass spectrometry, APCI-MS/MS)等仪器。MASCOLO 等^[69]对 ESI、APPI 和 APCI 进行了比较测试。结果表明, 检测 PBDEs 的 APCI 的灵敏度高于 APPI, 检测四氯双酚 A 和四溴双酚 A 的最佳电离源是 ESI。王英等^[70]用 ESI-MS/MS 测定了人血中 5 种 PBDEs。样品通过萃取, 净化等前处理过程, 上机检测后得方法回收率为 (76.2±14)%~(97.8±5.7)%, 检出限为 1.0~2.0 ng/g。LAGALANTE 等^[71]采用 LC-NI-APPI/MS/MS 方法对室内灰尘有机物中的 8 种 PBDEs 同系物进行了分析, 回收率为 92.7%~113%。液相分离的此方法不容易出现热降解问题, 而热降解问题是阻拦非分离式气相色谱法分析高溴化二苯醚的主要问题。由于液相色谱法本身检测 PBDEs 要求样品基质简单且同系物不能过多, 所以液相色谱不是目前主流检测 PBDEs 的方法。

2.2.3 气相色谱法

气相色谱法(gas chromatography, GC)虽然检测器众多, 但最佳的是对 PBDEs 中的负离子有高选择性的电子捕获检测器(electron capture detector, ECD)。KOMOLAFE 等^[72]用 GC-ECD 筛选废水中选定的多溴二苯醚(BDE28、47、99、100、153、154、183 和 209)的同族化合物, 方法检测限为 0.6~11 ng/L。该方法能够同时分析低~高溴二苯醚同系物, 相比于当下常用的 GC-MS 方法具有成本效益。BERTON 等^[73]对牛奶样品中的 PBDEs 进行浸提、预浓缩和清除, 然后用气相色谱电子捕获检测(GC-ECD)进行测定。在最优条件下, 方法线性关系良好, 精密度较高, 回收率为 68%~70%, 检出限为 0.05~0.5 ng/g。OLORUNTOBA 等^[74]在尼日利亚城市垃圾处理场以及周围地区动物源食品进行了 PBDEs 检测, 使用 GC-ECD 检测了四溴二苯醚到七溴二苯醚的主要同系物。鸡蛋中的 PBDEs 含量在两个地点为 262.3~313.4 ng/g, 牛奶中为 49.1~81.5 ng/g。

GC-ECD 在检测 PBDEs 时容易受到有机氯化物影响, 检测器的灵敏度和准确度比不上质谱, 对载气纯度要求高, 优势在于操作简单、检测速度快。

2.2.4 气相色谱联用质谱法

最常用的分析检测 PBDEs 的方法是气相色谱联用不同离子源质谱, 例如有: 电子电离质谱法(electron ionization mass spectrometry, EI-MS)、负化学电离质谱法(negative chemical ionization-mass spectrometry, NCI-MS)、化学电离质谱法(chemical ionization mass spectrometry, CI-MS)、电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)、电子电离高分辨率质谱法(electron ionization high resolution mass spectrometry, EI-HRMS)等联用技术。

LIN 等^[75]采用二氧化硅颗粒提取 PBDEs, GC 联用 EI-MS/MS 分析 10 种多溴二苯醚的检出限为 3~145 pg/mL, 该方法准确度为 88%~118%, 并且已商业化应用在人血清中多溴二苯醚和多氯联苯的浓度检测中。YU 等^[76]用 GC-NCI-MS 测定, 检出限为 0.252 ng/L, 加标回收率为 71.8%~114.4%, 利用自来水、池塘、积雪和河流的水样验证了该方法的适用性, 证明有良好的重复性和高灵敏度。WANG 等^[77]建立了 GC-APCI-MS/MS 分析人血清中 8 种 PBDEs 的方法。牛血清加标回收率为 83.4%~118%, 检出限为 0.04~30 pg/mL, 比前人研究中使用 GC-NCI-MS 或 GC-EI-MS/MS 的检出限低至少一个数量级, 说明 GC-APCI-MS/MS 更具灵敏度。

ČECHOVÁ 等^[78]建立了 GC/EI-HRMS 测定母乳 78 种有机污染物, 其中包括 PBDEs, 去除了 94%~96%的干扰脂肪脂, 多数分析物回收率为 65%~121%。该方法的优点能同时测定持久性和非持久性化合物, 包括脂肪测定。

2.2.5 激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法

激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法(laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS)是将电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)与激光取样连接形成的多元素快速分析技术^[79]。İZGI 等^[80]采用 LA-ICP-MS 对塑料中多溴化阻燃剂中的溴元素进行检测, 检测出四溴双酚 A 中溴元素含量为 106%~115%。DE 等^[81]采用 LA-ICP-MS 对溴进行定量, 采用 $12C^+$ 信号作为内标, 定量限为 100 $\mu\text{g/g}$ 。通过溴元素来判断 PBDEs 的含量。LA-ICP-MS 与其他一些微区痕量分析技术相比, 其具有更高的灵敏度, 但仪器价格昂贵, 运行成本较高, 目前国内研究者将其运用在食品方面研究较少, 主要用在地质学和生物学^[80,82]。

2.2.6 X 射线荧光光谱法

X 射线荧光光谱法(X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)是利用高能量 X 射线或伽玛射线轰击材料激发出的次级 X 射线来识别物质。GALLEN 等^[83]用 XRF 识别了四溴双酚 A 和八溴二苯醚, 准确度超过 75%。经破坏性化学分析实验对比, 表面擦拭中检测到 PBDEs 的数量与随后破

坏性实验之间的关系表明, 此方法不仅可以预测 PBDEs 的类型, 而且可测定浓度。ALDRIAN 等^[84]利用手持 XRF 装置现场测定废旧电气和电子设备中的 PBDEs 含量, 通过手持式 XRF 和 GC-MS 的实验结果对比, 验证了手持式 XRF 的有效。XRF 是一种快速检测、无损式测量方法, 但仪器局限性大, 且轻元素的低 X 射线产量难以分辨。

2.2.7 拉曼光谱法

拉曼光谱是印度物理学家拉曼发现的拉曼散射效应^[85], 通过入射光频率不同的散射光谱进行大量实验得到分子振动、转动方面信息, 是现代研究分子结构的一种方法。JIANG 等^[86]用表面增强拉曼散射光谱 (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS) 技术对海水中 PBDEs 行了 SERS 定性定量检测。将 PBDEs 浓缩到接近基体表面, 评价了不同链长烷烃醇对多溴二苯醚 SERS 检测的影响, 检测限为 $1.2 \times 10^2 \mu\text{g/L}$, 结果说明 SERS 可以作为检测多溴二苯醚的一种有效方法。

2.2.8 液体萃取表面分析质谱法

液体萃取表面分析质谱 (liquid extraction surface analysis-mass spectrometry, LESA-MS) 原理是根据芯片的纳米电喷雾与三重四极杆质谱仪联用的一种检测方法^[87]。LESA-MS 允许对固体材料进行直接取样和分析, 能够检测 PBDEs。PAINE 等^[87]使用上述方法, 分析沉积在载玻片上的化合物溶液, 实验证明了在 m/z 542.8 处的基峰周围含有 4 个溴原子的化合物的特征同位素分布, 能明显观察到其物质的峰值。因此, Paine 实验团队证明了该技术可用于许多其他应用, 包括检测 PBDEs 等化合物或监测聚合物中的其他成分。此方法可从复杂基质中明确识别目标化合物, 最重要的是无需进行样品净化或分离技术, 但是由于操作难度限制和仪器的局限, 目前国内外学者对这种方法研究的 PBDEs 相关文献较少。

上述阐释了 PBDEs 的测定技术, 详细技术对比列于

表 4 中。

食品样品中 PBDEs 的检测, 由于其浓度低而且基质成分复杂, 要采用灵敏度极高的分析检测技术。LA-ICP-MS、XRF、SERS 和 LESA-MS 方法由于仪器操作复杂和成本问题, 且检测效率不够优异, 难以商业化使用。HPLC 无法精确检测出低溴 PBDEs, 且检测器性能差于 GC 的检测器, 与质谱联用后也因自身仪器限制无法和 GC 检测性能相比。因此, 检测食品中存在的 PBDEs, GC 分析为最佳, 其中 GC-NCI-MS 分析较为常见。

3 讨论与展望

多溴二苯醚在化学结构上有同源基团, 但彼此之间性质差异巨大; 一种方法能在低溴 PBDEs 分析中出现良好线性关系, 但可能在高溴 PBDEs 中检测时反而无法出现谱图, 所以检测方法的线性关系和范围难以呈现。食品基体中成分较为复杂, 通常蕴含高糖、高脂、高水分、高淀粉等, 这会极大干扰物质提取和色谱分析检测结果, 而其中动物源和植物源食品差异又很大, 检测方法难以统一, 故要建立一种具有普适性的检测标准存在较大的技术壁垒。目前关于检测食品基质中 PBDEs 的方法, 中国政府相关部门暂未发布正式的国家标准, 因此研制出高效、快速、准确性高、精确度好以及重复性良好和低成本的标准方法尤为重要。

目前国内外学者研究多溴二苯醚类物质分析检测技术多用在环境方面, 且多数为气相色谱联用质谱法, 故方法较为单一且局限性很大。研究食品中多溴二苯醚在不同检测仪器中的最优分析测定方法是未来研究人员的一个重要方向, 更要开展快速检测方法研究, 如快速检测试纸条和酶联免疫试剂盒等方法。由于 PBDEs 的生物富集性和毒性, 研究 PBDEs 的快速降解技术和无害化处理也是一个研究方向。

表 4 测定技术比较
Table 4 Comparison of measurement technology

技术名称	缺点	优点
高效液相色谱法	灵敏度不高, 精确性低	检测范围广, 可重复利用, 回收简单
高效液相色谱联用质谱法	色谱柱损耗严重, 有柱外效应	精确度比液相色谱单用高
气相色谱法	易受目标物挥发性和沸点影响, 部分物质检测前处理繁杂	准确性高, 重复性好, 可靠性高
气相色谱联用质谱法	对色谱柱纯净要求高, 要定期维护, 仪器价格较贵	自动化高, 分析快, 分离优
激光烧蚀电感耦合等离子体质谱法	价格昂贵, 实验成本高, 存在基质效应和质谱干扰	多元素可同测, 精度高, 检出限低, 干扰少
X 射线荧光光谱法	有少量辐射, 区分元素价态差, 存在元素干扰现象	采样灵敏, 分析快, 易重现
拉曼光谱法	易受光学现象和参数影响	前处理和优化最简单, 样品无损检测
液体萃取表面分析质谱法	仪器新颖尤其昂贵, 运行和维护成本高	分析通量和重现性好, 能分析基质复杂样品, 精度高

参考文献

- [1] ADRIAN DLT, NAVARRO I, SANZ P, *et al.* Organophosphate compounds, polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in European indoor house dust: Use, evidence for replacements and assessment of human exposure [J]. *J Hazard Mater*, 2020, 382: 121009.
- [2] ANDERSSON Ö, BLOMKVIST G. Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden [J]. *Chemosphere*, 1981, 10(9): 1051-1060.

- [3] GASCON M, FORT M, MARTÍNEZ D, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in breast milk and neuropsychological development in infants [J]. *Environ Health Persp*, 2012, 120(12): 1760–1765.
- [4] ESKENAZI B, CHEVRIER J, RAUCH SA, *et al.* In utero and childhood polybrominated diphenyl ether (PBDE) exposures and neurodevelopment in the CHAMACOS study [J]. *Environ Health Persp*, 2013, 121(2): 257–262.
- [5] BROWN VJ. Disrupting a delicate balance: Environmental effects on the thyroid [J]. *Environ Health Persp*, 2003, 111(12): 642–649.
- [6] LYCHE JL, ROSSELAND C, BERGE G, *et al.* Human health risk associated with brominated flame-retardants (BFRs) [J]. *Environ Int*, 2015, 74: 170–180.
- [7] PIJNENBURG A, EVERTS JW, DE BOER J, *et al.* Polybrominated biphenyl and diphenylether flame retardants: Analysis, toxicity, and environmental occurrence [J]. *Rev Environ Contam T*, 1995, 141: 1–26.
- [8] ZHANG M, SHI J, MENG Y, *et al.* Occupational exposure characteristics and health risk of PBDEs at different domestic e-waste recycling workshops in China [J]. *Ecotox Environ Saf*, 2019, 174: 532–539.
- [9] Government of Canada. Toxic substances list: PBDEs [EB/OL]. [2008-06-19]. <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/management-toxic-substances/list-canadian-environmental-protection-act/polybrominated-diphenyl-ethers.html> [2021-03-06].
- [10] United Nations Environment Programme. Convention on persistent organic pollutants [EB/OL]. [2009-05-04]. <http://chm.pops.int/Convention/Pressrelease/COP4Geneva4May2009/tabid/509/language/en-US/Default.aspx> [2021-03-06].
- [11] ZUIDERVEEN EAR, SLOOTWEG JC, BOER JD. Novel brominated flame retardants-A review of their occurrence in indoor air, dust, consumer goods and food [J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126816.
- [12] BARTALINI A, MUÑOZ-ARNANZ J, MARSILI L, *et al.* Evaluation of PCDD/Fs, dioxin-like PCBs and PBDEs in sperm whales from the Mediterranean sea [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 653: 1417–1425.
- [13] ZHANG C, LI X, LI H, *et al.* Determination of polybrominated diphenyl ethers in fish tissue using gas chromatography-isotope dilution tandem inductively coupled plasma mass spectrometry with a mass-shift mode [J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1075: 38–48.
- [14] LAPOINTE D, PELLETIER M, PARADIS Y, *et al.* Trophic transfer of polybrominated diphenyl ethers in a recently modified freshwater food web from the St. Lawrence river, Canada [J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 126877.
- [15] YU Y, LIN B, CHEN X, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in human serum, semen and indoor dust: Effects on hormones balance and semen quality [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 671: 1017–1025.
- [16] MENG T, CHENG J, TANG Z, *et al.* Global distribution and trends of polybrominated diphenyl ethers in human blood and breast milk: A quantitative meta-analysis of studies published in the period 2000–2019 [J]. *J Environ Manage*, 2021, 280: 111696.
- [17] WU Z, HE C, HAN W, *et al.* Exposure pathways, levels and toxicity of polybrominated diphenyl ethers in humans: A review [J]. *Environ Res*, 2020, 187: 109531.
- [18] CHEN W, LI T, LIU Y, *et al.* Distributions and biomagnification of polybrominated diphenyl ethers in a grassland ecosystem food chain [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 747: 141141.
- [19] DARNERUD PO, ERIKSEN GS, JÓHANNESSEN T, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers: Occurrence, dietary exposure, and toxicology [J]. *Environ Health Persp*, 2001, 109(1): 49–68.
- [20] WANG R, TANG T, LU G, *et al.* Formation and degradation of polybrominated dibenzofurans (PBDFs) in the UV photolysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in various solutions [J]. *Chem Eng J*, 2018, 337: 333–341.
- [21] 孔静静, 赵文杰, 周全法. 多溴二苯醚的污染现状及降解技术研究进展[J]. *再生资源与循环经济*, 2020, 13(11): 25–30, 38.
- KONG JJ, ZHAO WJ, ZHOU QF. Pollution status of polybrominated diphenyl ethers and research progress of degradation technology [J]. *Recycl Res Circul Econ*, 2020, 13(11): 25–30, 38.
- [22] 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]. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 123674.
- [23] 刘卿. 溴系阻燃剂应用情况分析展望[J]. *天津化工*, 2020, 34(4): 3–5. LIU Q. Analysis of the application of bromine flame retardants and prospects [J]. *Tianjin Chem Ind*, 2020, 34(4): 3–5.
- [24] DARNERUD PO. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife [J]. *Environ Int*, 2003, 29(6): 841–853.
- [25] SCHECTER A, PAVUK M, PAPKE O, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in U.S. mothers' milk [J]. *Environ Health Persp*, 2003, 111(14): 1723–1729.
- [26] TANG B, XIONG S, ZHENG J, *et al.* Analysis of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecanes, and legacy and emerging phosphorus flame retardants in human hair [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127807.
- [27] 赵静, 徐挺, 白建峰. 多溴联苯醚暴露的神经行为效应及其毒理机制[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(1): 52–63. ZHAO J, XU T, BAI JF. The neurobehavioral toxicity induced by polybrominated diphenyl ethers exposure and the underlying mechanisms [J]. *Asia J Ecotoxicol*, 2017, 12(1): 52–63.
- [28] 张泽光. 水环境中十溴联苯醚的生物富集特性及生物毒性研究[D]. 上海: 东华大学, 2013. ZHANG ZG. Studies on the bioconcentration characteristics and biological toxicity of decabromodiphenyl ether in the water environment [D]. Shanghai: Donghua University, 2013.
- [29] KURIYAMA SN, TALSNESS CE, GROTE K, *et al.* Developmental exposure to low-dose PBDE-99: Effects on male fertility and neurobehavior in rat offspring [J]. *Environ Health Persp*, 2005, 113: 149–154.
- [30] ZHANG T, ZHOU X, XU A, *et al.* Toxicity of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) on rodent male reproductive system: A systematic review and meta-analysis of randomized control studies [J]. *Sci Total Environ*, 2020, 720: 137419.
- [31] WU L, LI Y, RU H, *et al.* Parental exposure to 2,2',4,4',5-pentabrominated diphenyl ethers (BDE-99) causes thyroid disruption and developmental toxicity in zebrafish [J]. *Toxicol Appl Pharm*, 2019, 372: 11–18.
- [32] ZHONG Y, LI D, ZHU X, *et al.* Solvent effects on quantitative analysis of brominated flame retardants with Soxhlet extraction [J]. *Environ Geochem Health*, 2017, 40(11): 1–10.
- [33] LUO Q, WONG M, CAI Z. Determination of polybrominated diphenyl ethers in freshwater fishes from a river polluted by e-wastes [J]. *Talanta*, 2007, 72(5): 1644–1649.
- [34] OLORUNTOBA K, SINDIKU O, OSIBANJO O, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) concentrations in soil and plants around municipal dumpsites in Abuja, Nigeria [J]. *Environ Pollut*, 2021, 277: 116794.
- [35] 黄晓梅, 马盛韬, 崔君涛, 等. 母乳中多种含卤持久性有机污染物的联合检测方法[J]. *分析化学*, 2017, 45(4): 593–600. HUANG XM, MA ST, CUI JT, *et al.* Simultaneous determination of multiple persistent halogenated compounds in human breast milk [J]. *Chin J Anal Chem*, 2017, 45(4): 593–600.
- [36] 孙秀梅, 金衍健, 郝青, 等. 固相萃取-超高效液相色谱串联质谱检测水产品中羟基多溴联苯醚的方法: 中国, 2019111426227[P]. 2020-06-09. SUN XM, JIN YJ, HAO Q, *et al.* Determination of hydroxyl polybrominated diphenyl ethers in aquatic products by solid phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography tandem

- mass spectrometry hydroxy PBDEs: China, 2019111426227 [P]. 2020-06-09.
- [37] JALILI V, BARKHORDARI A, GHIASVAND A. A comprehensive look at solid-phase microextraction technique: A review of reviews [J]. *Microchem J*, 2020, 152: 104319.
- [38] 何迎春, 王正虹, 李林, 等. 固相萃取/固相微萃取-气相色谱法测定饮用水中多溴联苯醚[J]. *食品科学*, 2012, 33(8): 236–240.
HE YC, WANG ZH, LI L, *et al.* Determination of polybrominated diphenyl ethers in drinking water by solid phase extraction or solid-phase micro-extraction combined with gas chromatography [J]. *Food Sci*, 2012, 33(8): 236–240.
- [39] 李振, 周家斌, 王霞, 等. 以 ZIF-8 为固相微萃取涂层分析环境水样中痕量多溴联苯醚[J]. *分析测试学报*, 2018, 37(8): 13–20.
LI Z, ZHOU JB, WANG X, *et al.* Analysis of polybrominated diphenyl ethers in environmental water samples using zeolitic imidazolate framework-8 as solid phase microextraction coating [J]. *J Instrum Anal*, 2018, 37(8): 13–20.
- [40] RUTKOWSKA M, PLOTKA-WASYLKA J, SAJID M, *et al.* Liquid-phase microextraction: A review of reviews [J]. *Microchem J*, 2019, 149: 103989.
- [41] LI YY, HU J, LIU W, *et al.* Magnetic effervescent tablet-assisted ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction of polybrominated diphenyl ethers in liquid matrix samples [J]. *Talanta*, 2019, 195: 785–795
- [42] 徐晨, 范云场. 微波辅助萃取在色谱分析样品前处理中的应用[J]. *应用化工*, 2018, 47(2): 343–346.
XU C, FAN YC. Application of microwave-assisted extraction in sample pretreatment of chromatographic analysis [J]. *Appl Chem Ind*, 2018, 47(2): 343–346.
- [43] CAI CY, CHEN LY, HUANG HJ, *et al.* Effects of temperature on the emission of particulate matter, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polybrominated diphenyl ethers from the thermal treatment of printed wiring boards [J]. *J Hazard Mater*, 2019, 380: 120849
- [44] LLOMPART M, CELEIRO M, DAGNAC T. Microwave-assisted extraction of pharmaceuticals, personal care products and industrial contaminants in the environment [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2019, 116: 136–150.
- [45] DZAH CS, DUAN Y, ZHANG H, *et al.* The effects of ultrasound assisted extraction on yield, antioxidant, anticancer and antimicrobial activity of polyphenol extracts: A review [J]. *Food Biosci*, 2020, 35: 100547.
- [46] SONG S, YANG C, SHAO M, *et al.* Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers and hydroxylated analogues in human serum using high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2020, 1147: 122130.
- [47] ŚMIEŁOWSKA M, ZABIEGAŁA B. Current trends in analytical strategies for determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in samples with different matrix compositions-Part 1: Screening of new developments in sample preparation [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2020, 132: 115255.
- [48] MAJID A, PHULL AR, KHASKHELI AH, *et al.* Applications and opportunities of supercritical fluid extraction in food processing technologies: A review [J]. *Int J Adv Appl Sci*, 2019, 6(7): 99–103.
- [49] RODIL R, CARRO AM, LORENZO RA, *et al.* Selective extraction of trace levels of polychlorinated and polybrominated contaminants by supercritical fluid-solid-phase microextraction and determination by gas chromatography/mass spectrometry application to aquaculture fish feed and cultured marine species [J]. *Anal Chem*, 2005, 77(7): 2259–2265.
- [50] XIU F, YU X, QI Y, *et al.* A novel management strategy for removal and degradation of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in waste printed circuit boards [J]. *Waste Manage*, 2019, 100: 191–198.
- [51] ANASTASSIADES M. Validation of a simple and rapid multiresidue method (QuEChERS) and its implementation in routine pesticide analysis [C]// MGPR Symposium, Aix en Provence, France, 2003: 1–7.
- [52] FERNANDES VC, LUTS W, DELERUE-MATOS C, *et al.* Improved QuEChERS for analysis of polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in capsicum cultivars using gas chromatography [J]. *J Agric Food Chem*, 2020, 68(10): 3260–3266.
- [53] 卢俊文, 张宪臣, 杨芳, 等. QuEChERS-气相色谱-串联质谱法测定蔬菜中多溴联苯和多溴联苯醚[J]. *食品科学*, 2017, 38(12): 253–259.
LU JW, ZHANG XC, YANG F, *et al.* Rapid quantification of 20 polybrominated biphenyls (PBBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in vegetables using QuEChERS coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Food Sci*, 2017, 38(12): 253–259.
- [54] ANDREU V, PICÓ Y. Pressurized liquid extraction of organic contaminants in environmental and food samples [J]. *TrAC-Trend Anal Chem*, 2019, 118: 709–721.
- [55] 牛禾, 余彬彬, 饶钦全, 等. 高效液相色谱串联质谱法分析土壤中多溴联苯醚类化合物[J]. *中国环境监测*, 2019, 35(6): 118–123.
NIU H, YU BB, RAO QQ, *et al.* Determination of polybrominated diphenyl ethers in soil with liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Environ Monit China*, 2019, 35(6): 118–123.
- [56] ZHANG Q, WANG Y, HAN G, *et al.* Determination of brominated diphenyl ethers in atmospheric particulate matter using selective pressurized liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry with a negative chemical ionization [J]. *Acta Geochim*, 2017, 36(3): 531–534.
- [57] SHELEPCHIKOV AA, OVCHARENKO VV, KOZHUSHKEVICH AI, *et al.* A new method for purifying fat-containing extracts in the determination of polybrominated diphenyl ethers [J]. *J Anal Chem*, 2019, 74(6): 574–583.
- [58] ANH HQ, NAM VD, TRI TM, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers in plastic products, indoor dust, sediment and fish from informal e-waste recycling sites in Vietnam: A comprehensive assessment of contamination, accumulation pattern, emissions, and human exposure [J]. *Environ Geochem Health*, 2017, 39(4): 935–954.
- [59] 张弛. 基于气相色谱-同位素稀释电感耦合等离子体质谱测定多溴二苯醚的新方法研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2019.
ZHANG C. A new method for the determination of polybrominated diphenyl ethers by gas chromatography-isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019.
- [60] FERNANDES VC, FREITAS M, PACHECO JG, *et al.* Evaluation of the QuEChERS and magnetic micro dispersive solid-phase extraction of brominated flame retardants in red fruits with determination by GC/MS [J]. *Food Chem*, 2020, 309: 125572.
- [61] EBERE EC, OBINNA IB, WIRNKOR VA. Applications of column, paper, thin layer and ion exchange chromatography in purifying samples: Mini review [J]. *SF J Pharmaceut Anal Chem*, 2019, 2(2): 1018.
- [62] 马仕豪, 饶钦雄, 张其才, 等. 酸性硅胶柱净化-气相色谱法测定禽肉中 8 种多溴联苯醚污染物含量[J]. *江西农业大学学报*, 2020, 223(5): 194–201.
MA SH, RAO QX, ZHANG QC, *et al.* Determination of eight polybrominated diphenyl ethers in poultry meat by acid silica gel column purification and gas chromatography [J]. *Acta Agric Univ Jiangxi*, 2020, 223(5): 194–201.
- [63] LIN M, TANG J, MA S, *et al.* Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers, polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in human hair: A potential methodology to distinguish external from internal exposure [J]. *Analyst (London)*, 2019, 144(24): 7227–7235.

- [64] 李昆, 赵高峰, 周怀东, 等. 凝胶渗透色谱-硅胶柱-气相色谱-负化学离子源质谱测定生物介质中 49 种 BFRs 类化合物[J]. 中国环境监测, 2014, (1): 119-124.
LI K, ZHAO GF, ZHOU HD, *et al.* Analysis of 49 BFRs in biological medium by gas chromatography-mass spectrometry-negative chemical ionization with gel permeation chromatography and silica-gel column [J]. Environ Monit Chin, 2014, (1): 119-124.
- [65] KIERKEGAARD A, SELLSTRM U, MCLACHLAN MS. Environmental analysis of higher brominated diphenyl ethers and decabromodiphenyl ethane [J]. J Chromatogr A, 2009, 1216(3): 364-375.
- [66] LI Y, WEI G, HU J, *et al.* Dispersive liquid-liquid microextraction followed by reversed phase-high performance liquid chromatography for the determination of polybrominated diphenyl ethers at trace levels in landfill leachate and environmental water samples [J]. Anal Chim Acta, 2008, 615(1): 96-103.
- [67] 贾永娟, 邵明武, 李蕾. 高效液相色谱法检测丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料中多溴联苯醚[J]. 分析实验室, 2010, 29(12): 63-65.
JIA YJ, SHAO MW, LI L. HPLC analysis of polybrominated diphenyl ethers in acrylonitrile-butadiene-styrene polymer [J]. Chin J Anal Lab, 2010, 29(12): 63-65.
- [68] PENG S, LIANG S, YU M, *et al.* Extraction of polybrominated diphenyl ethers contained in waste high impact polystyrene by supercritical carbon dioxide [J]. J Mater Cycles Waste, 2014, 16(1): 178-185.
- [69] MASCOLO G, LOCAPUTO V, MININNI G. New perspective on the determination of flame retardants in sewage sludge by using ultrahigh pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry with different ion sources [J]. J Chromatogr A, 2010, 1217(27): 4601-4611.
- [70] 王英, 丁问微, 金军. 超高效液相色谱-电喷雾离子源-串联三重四极杆质谱分析人血中羟基多溴联苯醚[J]. 分析化学, 2011, (1): 22-26.
WANG Y, DING WW, JIN J. Determination of hydroxylated polybrominated diphenyl ethers in human serum by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2011, (1): 22-26.
- [71] LAGALANTE AF, OSWALD TD. Analysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by liquid chromatography with negative-ion atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry (LC/Ni-APPI/MS/MS): Application to house dust [J]. Anal Bioanal Chem, 2008, 391(6): 2249-2256.
- [72] KOMOLAFE O, BOWLER B, DOLFING J, *et al.* Quantification of polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners in wastewater by gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD) [J]. Anal Method UK, 2019, 11(27): 3474-3482.
- [73] BERTON P, MAMMANA SB, LOCATELLI DA, *et al.* Determination of polybrominated diphenyl ethers in milk samples. Development of green extraction coupled techniques for sample preparation [J]. Electrophoresis, 2017, 38(3-4): 460-468.
- [74] OLORUNTOBA K, SINDIKU O, OSIBANJO O, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in chicken eggs and cow milk around municipal dumpsites in Abuja, Nigeria [J]. Ecotox Environ Saf, 2019, 179: 282-289.
- [75] LIN Y, PESSAH IN, PUSCHNER B. Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls by gas chromatography-tandem mass spectrometry in human serum and plasma [J]. Talanta, 2013, 113: 41-48.
- [76] YU H, ZHAO Y, YANG L, *et al.* Bread-derived carbon foam as an adsorbent for solid-phase microextraction of polybrominated diphenyl ethers [J]. Anal Method UK, 2017, 9(48): 6808-6813.
- [77] WANG Y, SUN Y, CHEN T, *et al.* Determination of polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in human serum by gas chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr B, 2018, 1099: 64-72.
- [78] ČECHOVÁ E, SEIFERTOVÁ M, KUKUČKA P, *et al.* An effective clean-up technique for GC/EI-HRMS determination of developmental neurotoxicants in human breast milk [J]. Anal Bioanal Chem, 2017, 409(5): 1311-1322.
- [79] POZEBON D, SCHEFFLER GL, DRESSLER VL. Recent applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: A follow-up review [J]. J Anal Atom Spectr, 2017, 32(5): 890-919.
- [80] İZGI B, KAYAR M. Determination of bromine and tin compounds in plastics using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) [J]. Talanta, 2015, 139: 117-122.
- [81] DE GJS, VAN MSJM, CADORIM HR, *et al.* A comparison of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry for the direct determination of bromine in polymers [J]. Spectrochim Acta B, 2017, 132: 50-55.
- [82] 袁继海, 詹秀春, 樊兴涛, 等. 硫化物矿物中痕量元素的激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱微区分析进展[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 121-130.
YUAN JH, ZHAN XC, FAN XT, *et al.* Development of microanalysis of trace elements in sulfide minerals by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock Mine Anal, 2011, 30(2): 121-130.
- [83] GALLEN C, BANKS A, BRANDSMA S, *et al.* Towards development of a rapid and effective non-destructive testing strategy to identify brominated flame retardants in the plastics of consumer products [J]. Sc Total Environ, 2014, 491-492: 255-265.
- [84] ALDRIAN A, LEDERSTEGE A, POMBERGER R. Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF [J]. Waste Manage, 2015, 36: 297-304.
- [85] RAMAN CV, KRISHNAN KS. A new type of secondary radiation [J]. Nature, 1928, 121(3048): 501-502.
- [86] JIANG X, LAI Y, WANG W, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy detection of polybrominated diphenylethers using a portable Raman spectrometer [J]. Talanta, 2013, 116: 14-17.
- [87] PAINE MRL, RAE ID, BLANKSBY SJ. Direct detection of brominated flame retardants from plastic e-waste using liquid extraction surface analysis mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2014, 28(11): 1203-1208.

(责任编辑: 于梦娇 张晓寒)

作者简介



占永超, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: zycfood@163.com



徐敦明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。

E-mail: Dunmingxu@163.com