

李志丰, 鲍恋君, 王 珍, 等. BDE-209 在罗非鱼体内的代谢及其在烹饪过程中的变化[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(6):1062–1069.

LI Zhi-feng, BAO Lian-jun, WANG Zhen, et al. Metabolism of decabromodiphenyl ether in tilapia and its fate during cooking processes[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(6):1062–1069.

BDE-209 在罗非鱼体内的代谢及其在烹饪过程中的变化

李志丰, 鲍恋君*, 王 珍, 张 莹, 曾永平

(暨南大学环境学院, 广州 510632)

摘 要:通过给罗非鱼喂食含十溴联苯醚(BDE-209)的饲料,研究了 BDE-209 在鱼体内的代谢产物与生物可利用性,同时研究了罗非鱼肉中多溴联苯醚(PBDEs)在烹饪过程中的变化。结果表明:BDE-209 在鱼体中主要代谢产物有 BDE-208、-207、-206、-154 及六溴、七溴与八溴联苯醚,其中代谢产物贡献鱼肌肉 PBDEs 为(97±0.8)%,说明 BDE-209 主要以其代谢产物形式被鱼体富集,且 BDE-209 在罗非鱼体内的生物可利用性为(3.7±0.9)%。水煮和蒸的烹饪方式对罗非鱼体内 PBDEs 的摄食暴露风险的影响不显著,但高温油炸过程中 BDE-209 会生成降解产物,包括 BDE-153、-183、-196、-197、-203、-206、-207、-208,将增加其的摄食暴露风险。因此,有机污染物的人体膳食暴露风险评估需考虑其在烹饪过程中的变化。

关键词:十溴联苯醚;罗非鱼;生物可利用性;代谢产物;烹饪

中图分类号:X503.225 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2017)06-1062-08 doi:10.11654/jaes.2017-0141

Metabolism of decabromodiphenyl ether in tilapia and its fate during cooking processes

LI Zhi-feng, BAO Lian-jun*, WANG Zhen, ZHANG Ying, ZENG Eddy Y.

(School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The present study was designed to identify the metabolites of decabromodiphenyl ether (BDE-209) in tilapia and to assess its bioavailability and that of its metabolites in the fish. The changes in the composition and concentration of PBDEs in tilapia during cooking processes were also evaluated. The major metabolites of BDE-209 were identified as BDE-208, BDE-207, BDE-206, and BDE-154, whereas its suspected metabolites including hex-BDE, hepta-BDE, and octa-BDE should be confirmed in future studies. The concentrations of BDE-209 metabolites in tilapia accounted for (97±0.8)% of the total amount of PBDEs. These findings indicated that the bioavailability of BDE-209 in fish might exhibit in the form of its metabolites. The bioavailability of BDE-209 in tilapia was (3.7±0.9)%. In addition, there were no significant differences in masses of PBDEs in tilapia before and after the boiling and steaming processes. However, BDE-209 was degraded into low brominated BDE congeners during the frying process. The metabolites of BDE-209 during the frying process would increase human dietary exposure risks. As a result, human health assessments through dietary intake of food contaminants should consider the changes in concentration and composition of organic contaminants during cooking processes.

Keywords: BDE-209; tilapia; bioavailability; metabolite; cooking processes

收稿日期:2017-02-08

作者简介:李志丰(1989—),男,湖南娄底人,硕士研究生,主要研究方向为持久性有机污染物的生物富集和人体摄食暴露风险评价。

E-mail:Justinleezhifeng@163.com

*通信作者:鲍恋君 E-mail:baolianjun@jnu.edu.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(41390240)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41390240)

多溴联苯醚(PBDEs)是溴代阻燃剂中非常重要的一类^[1]。根据溴化程度的不同,工业上多溴联苯醚可以分为五溴联苯醚、八溴联苯醚和十溴联苯醚三类混合物^[2],其中工业五溴联苯醚和八溴联苯醚混合物的主要组分四溴、五溴、六溴及七溴同系物已经被列入持久性有机污染物清单,十溴联苯醚混合物在欧盟、美国、加拿大已逐渐停止生产使用^[3],然而目前国内尚未全面停止。由于PBDEs是添加型阻燃剂^[4],较易从产品中释放出来,从而进入到环境各个介质^[5]。

鱼肉是人体重要的动物蛋白来源,能为人类提供必需的营养物质、矿物质、维生素和 ω -3脂肪酸^[6]。鱼体可通过食物(饲料或浮游动植物)和鱼鳃摄入环境中的PBDEs^[7-9]。经实验证明,食物摄入是PBDEs进入鱼体的主要途径。BDE-209是目前使用最广泛的工业品十溴联苯醚的主要组分,由于其分子量大,一度被认为不易被生物吸收富集^[10],但近年来研究表明,BDE-209可被生物吸收,并且可以进一步降解为毒性更高的低溴代化合物^[11]。例如,Feng等^[12]将BDE-209直接注射到虹鳟鱼腹膜,发现其主要脱溴产物是BDE-47、-49、-99、-197、-207,主要甲氧基代谢产物包括MeO-BDE-47、MeO-BDE-68、MeO-BDE-100,羟基类代谢产物是OH-BDE-28和OH-BDE-42。

罗非鱼是世界上最受欢迎的养殖鱼种之一,具有生长快、食性广、易存活、环境适应能力强等特点。近年来罗非鱼产量增长迅速,可解决发展中国家蛋白短缺和发达国家日益增长的蛋白需求问题^[13],因此关注BDE-209在罗非鱼体内的富集和代谢是十分有意义的。本研究通过给罗非鱼喂食含BDE-209的饲料,探究BDE-209在鱼体中的浓度与富集时间之间的关系,初步对BDE-209的代谢产物进行定性定量分析。此外,由于摄食是人体暴露PBDEs最主要的途径,目前大多数的研究都集中在食物原材料中PBDEs的种类和含量,然而食物一般要经过烹饪才能被人们食用,在烹饪过程中PBDEs可能挥发或降解,因此本文同时研究了罗非鱼体内PBDEs在不同的烹饪过程中的变化情况。

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

多溴联苯醚的混标物含BDE-28、-47、-66、-85、-99、-100、-153、-154、-183,单标BDE-209、回收率物质BDE-51、BDE-115、氟代BDE-208(F-BDE-208)

及内标BDE-69均购自美国Accustandard公司。内标¹³C-BDE-139购自美国Cambridge Isotope Laboratories公司。恒温加热板,玻璃烧杯(50 mL),不锈钢烧杯(250 mL),电磁炉(美的C21-RT2125电磁炉)。

饲料加标依据世界经济合作与发展组织Test No. 305推荐的溶剂加标方法与注意原则^[14],将BDE-209溶解于二氯甲烷,在棕色瓶中与颗粒大小一致的罗非鱼饲料混合均匀,待溶剂完全挥发后,避光保存^[15]。加标饲料中BDE-209浓度为 $(152\pm 11)\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.2 罗非鱼的加标饲养

罗非鱼湿重 $(448\pm 99)\text{g}$,体长 $(30.9\pm 2.2)\text{cm}$ 。饲养用鱼缸尺寸为 $50\text{cm}\times 50\text{cm}\times 40\text{cm}$ 。罗非鱼的饲养参照OECD(世界经济合作与发展组织)推荐的方法^[14]。由于成年罗非鱼好斗,每个鱼缸里只饲养一条罗非鱼。饲养时,罗非鱼经消毒后放入鱼缸(水深约35 cm),每天测定记录气温、空气湿度、水温、水体pH值以及电导率,实行人工驯化饲养1个月后将罗非鱼喂食加标饲料。在实验初期设计每组3条罗非鱼(共15条),实验过程中出现因病死亡现象,仅剩10条,分别标记为1~10号鱼,并分成5组(每组2条)。前4组(1~8号鱼)是实验组,对罗非鱼喂食加标BDE-209饲料,每天投入约2 g饲料,20 min后用纱网及时打捞吃剩的饲料,晾干至恒重,计算并记录每条鱼摄食饲料的量。根据加标饲料里BDE-209的浓度及每天每条鱼摄食饲料的量,计算每条鱼每天摄入BDE-209的量。每隔10 d取一组。第5组为对照组,喂食普通饲料,并与实验组第4组同时(40 d)取样。鱼体经解剖,取鱼体背部的肌肉为样品。饲养过程中,水温为 $(29.1\pm 1.4)^{\circ}\text{C}$,水体pH值为 7.1 ± 0.2 。

1.3 烹饪

本研究选取水煮、蒸、油炸三种最为常见的烹饪方式。为了更好地探究PBDEs在烹饪过程中的降解变化规律,避免在烹饪过程中BDE-209代谢产物对BDE其他同系物的变化造成干扰,本研究对鱼肉进行分别加标BDE-209和BDE同系物混合物(BDE-28、-47、-66、-85、-99、-100、-153、-154、-183)。取大约6.5 g绞碎鱼肉置于烧杯或不锈钢杯中,加入含目标物的丙酮溶液,混合均匀后置于通风橱内静置48 h直至丙酮完全挥发。为避免光解,在加标的过程中,将玻璃烧杯壁用铝箔纸遮盖,不锈钢杯只用铝箔纸遮盖杯口。鱼肉中BDE-209的加标浓度为 $12\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重,单个BDEs同系物的加标浓度均为 $1.2\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重。

在烹饪加热时,水煮与油炸过程均采用加热板,

而蒸的过程则采用电磁炉。将加标鱼肉样品进行烹饪的具体方式为:

(1)蒸:铁锅(锅底直径 14.0 cm,锅口直径 31.5 cm,锅深 7.9 cm)中加 1300 mL 超纯水(饮用水经过 Milli-Q[®]超纯净化水系统净化)。铁锅中设不锈钢架,并使不锈钢架顶面不与铁锅中水面接触。将锅置于电磁炉上,电磁炉功率设置为 1600 W。加热锅中的水直至水沸腾,然后将玻璃烧杯转移至不锈钢架上,盖上锅盖,防止蒸汽冒出。

(2)水煮:取超纯水(饮用水经过 Milli-Q[®]超纯净化水系统净化)60 mL 加到不锈钢烧杯(250 mL)中,提前预热恒温加热板(ANSAI[®] 946C)直至温度升至并保持在 200 ℃。不锈钢烧杯放置在恒温加热板最中间,加热水煮过程中不锈钢烧杯敞口。

(3)油炸:将 1.0 g 花生油添加至已加标鱼肉中,将恒温加热板(ANSAI 946C)预热到 250 ℃,将玻璃烧杯放置在恒温加热板的正中央,在油炸过程中,玻璃杯敞口。

每个烹饪条件均进行 3 个平行样测试,同时选择不同的烹饪时间,如 10、20、30、35 min。在烹饪过程中,每隔 3 min 记录下鱼肉温度,烹饪结束后直至鱼肉温度降到环境温度(图 1)。在烹饪过程中,由于水分蒸发等原因,鱼肉的实时温度远低于预设值。

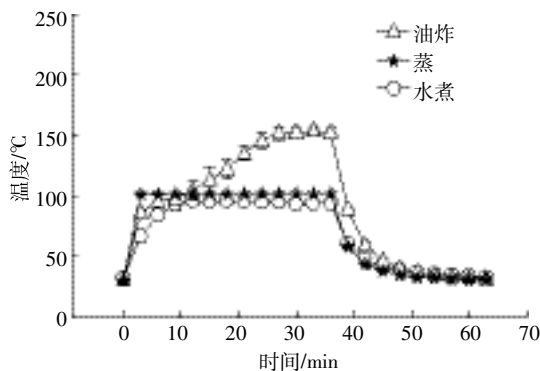


图 1 烹饪过程鱼肉温度变化(烹饪时间:35 min)

Figure 1 Temperature in fish during the culinary process

1.4 样品处理

鱼体肌肉经过冷冻干燥,用研钵研磨碎。取 1 g 左右(干重)的鱼肉置于聚四氟乙烯管中,加入混合比例溶剂(正己烷:二氯甲烷:丙酮=2:2:1,体积比)约 40 mL,再加入回收率指示物(BDE-51、13C-BDE-139 与 F-BDE-208),在超声仪中超声萃取 30 min,放置过夜并离心,将上清液转移至浓缩管中。然后加入 40 mL 相同混合比例溶剂至聚四氟乙烯管中,重复上述步

骤。合并 3 次萃取液后,在柔和的氮气下将其浓缩至 3 mL,加入 15 mL 正己烷进行溶剂置换,浓缩至 2 mL,并转移至聚四氟乙烯管中进行酸烧,每次加浓硫酸 3~4 mL,10 000 r·min⁻¹ 下离心 1 min,用滴管移除下部烧黑的油脂,重复上述操作 4 次,直至浓硫酸不变色,即酸烧完成。在聚四氟乙烯管中加入少量的无水 Na₂SO₄(0.1 g),以去除残留的浓硫酸。取上层清液转移至浓缩管,经浓缩后将其溶剂置换成正己烷,并再次将其浓缩至 1 mL。最后,将浓缩液转移至细胞瓶中进行氮吹至 500 μL,加入内标 BDE-69 和 ¹³C-BDE-139 后进行测样。将同一鱼体解剖得到的肌肉混合,取 3 个鱼肉样品确定鱼体中目标物的浓度。烹饪部分鱼肉则未经冷冻干燥,其他前处理步骤和检测方法与上述的相同。

1.5 仪器分析

使用安捷伦公司 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪分析样品,离子源为负化学电离源(NCI 源)。采用 DB-5HT 毛细管色谱柱(15 m×0.25 mm×0.25 μm,Agilent J&W)分离目标化合物,柱温箱的起始温度为 155 ℃(保留 2 min),以 60 ℃·min⁻¹ 的速率升温至 270 ℃并保留 2 min,以 50 ℃·min⁻¹ 升温至 320 ℃保留 4.5 min。以超纯氦气作为载气,其流速为 1 mL·min⁻¹,离子源与四极杆的温度分别为 200、150 ℃。全扫描和选择性离子扫描同时进行,全扫描 *m/z* 范围 75~490,用以定性和发现新的化合物;选择性离子扫描模式则对目标化合物进行定量。目标化合物分成两组,第一组包括 BDE-28、-47、-66、-85、-99、-100、-153、-154、-183,选择的离子为 79、81、160.8;第二组是 BDE-209,选择的离子为 79、81、486.4。

1.6 质量保证与质量控制(QA/QC)

实验过程中 2 个溶剂空白和 1 个基质加标,与样品平行做分析。溶剂空白没有检测到目标化合物,基质加标样品中目标物的回收率范围为 93%~119%,亦说明酸烧过程对目标物没有影响。样品中 BDE-51、BDE-115、F-BDE-208 的回收率(平均值±标准偏差)分别为 (110±12)%、(120±12)%、(117±12)%。样品中目标物的浓度未经过回收率校正。每检测 10 个样品,分析 1 个标准样品,保证仪器的响应偏差在±20%之内和 BDE-209 的降解率在 10%以内才可继续测样分析。

2 结果与分析

2.1 BDE-209 的总摄入量与其在鱼肉中的浓度变化

在加标饲养期间(10~40 d),由于 BDE-209 具有

一定的毒性,同时实验环境对鱼的生长也造成了一定压力,致使鱼的体重几乎没有变化。故 BDE-209 的浓度在罗非鱼体内富集时没有经生长而稀释。

不同时刻取出的 1~8 号鱼肌肉中 BDE-209 浓度分别是 (1.8 ± 1.4) 和 $(2.6 \pm 1.4) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (饲养 10 d)、 (7.2 ± 0.7) 和 $(10 \pm 1.4) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (饲养 20 d)、 (9.6 ± 0.6) 和 $(7.6 \pm 1.9) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (饲养 30 d)、 (16 ± 1.7) 和 $(16 \pm 3.6) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (饲养 40 d) 湿重,如图 2 所示。对照组(第 5 组)与加标前的罗非鱼中 PBDEs 均低于检测限。由图 2 可知,随着富集时间的延长,BDE-209 在鱼体肌肉中的累积浓度也升高。通过对比同一组相同富集时间鱼肌肉中 BDE-209 浓度时发现,不同个体罗非鱼对 BDE-209 的生物可利用率略有差异。

2.2 BDE-209 在罗非鱼体内的代谢产物

前期研究证明 BDE-209 在鱼体内可进行生物代谢^[16-18]。为确认其在罗非鱼体内的代谢情况,本研究选择 BDE-209 含量最高的 8 号鱼体样品进行色谱分析。如图 3 的质谱图显示,经与现有标准品对比,确认峰 1、

2、3、4、9 是 BDE-209、-206、-207、-208 及 BDE-154。另外,在高温进样过程中,BDE-209 可代谢为 BDE-206、-207、-208。为排除仪器内降解,本研究将鱼样品中 BDE-206、-207、-208 和 BDE-209 峰面积比值与其在相同浓度的 BDE-209 基质加标样品的值相比较,发现其在 8 号鱼样中比值远高于基质加标样。再者,我们亦未在加标饲料中检测到 BDE-206、-207、-208。故可以确认 BDE-206、-207、-208 为 BDE-209 在鱼体中脱溴降解产物。此外,根据文献报道的 PBDEs 在 DB-5HT 柱子上出峰顺序^[19],可以推知 BDE-209 的代谢产物还包括八溴联苯醚(峰 5)、七溴联苯醚(峰 6 与峰 7)和六溴联苯醚(峰 8 与峰 10)。

2.3 BDE-209 在烹饪过程中的变化

蒸和水煮过程使鱼肉中 BDE-209 的量虽略有减少,但并无显著性差异(图 4)。在油炸过程中,当烹饪时间为 10、20、30、35 min 时,鱼肉中 BDE-209 的量分别降低了 6%、36%、70%及 77%,其中在油炸 35 min 内,BDE-209 的浓度从 $(11.4 \pm 0.4) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 显著降低

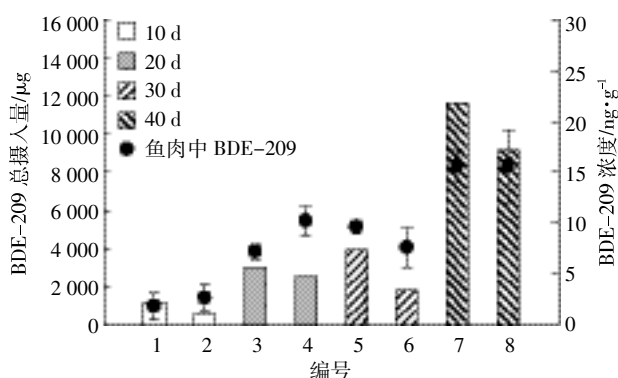


图 2 鱼体 BDE-209 的总摄入量与其在肌肉中浓度

Figure 2 Total dietary intake amounts and concentration of BDE-209 in tilapia muscle

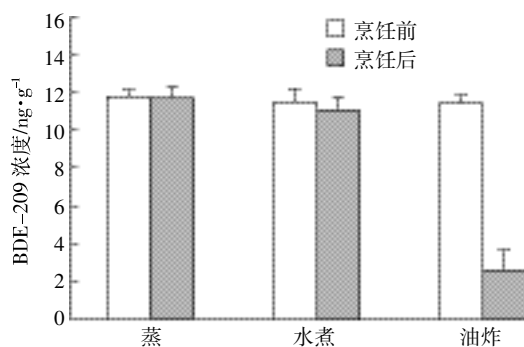


图 4 不同烹饪方式下鱼肉 BDE-209 烹饪前后浓度 (烹饪时间:35 min)

Figure 4 Concentrations of BDE-209 in fish before and after the different cooking processes (cooking time:35 min)

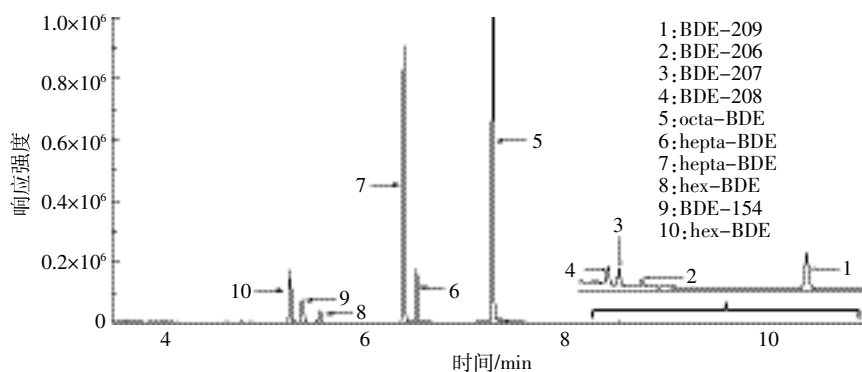


图 3 8 号鱼体样品中 BDE-209 及其代谢产物的色谱图

Figure 3 Gas chromatograms of the 8th fish sample showing the peaks of BDE-209 and its major metabolites

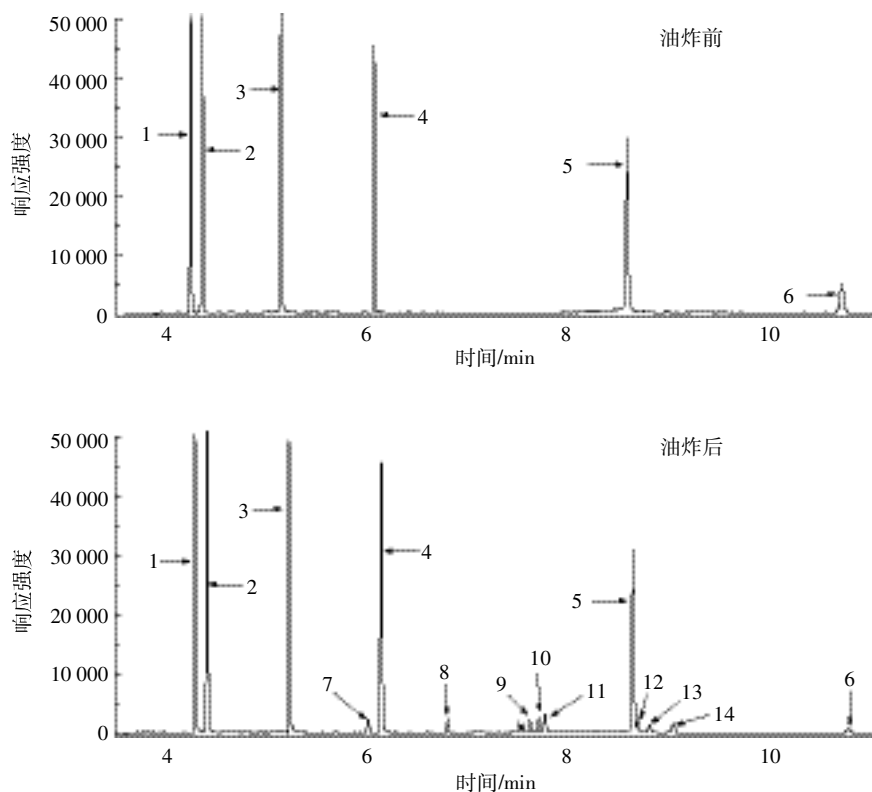
至 $(2.6 \pm 1.0) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。该结果说明 BDE-209 随着油炸时间的延长,降解量增加。同时,在样品色谱图上观测到其他化合物的峰,由于用于加标的鱼肉和花生油中均没有检测到其他 BDE 同系物,且加标的化合物仅有 BDE-209,可以推测其他这些化合物极有可能为 BDE-209 在高温油炸过程中的降解产物。经鉴定,BDE-209 在油炸过程的脱溴产物为 BDE-153、-183、-196、-197、-203、-206、-207、-208,但其他 BDE-209 的降解产物由于未有标准品,还有待进一步验证(图 5)。

2.4 PBDEs 在烹饪过程中的变化

在 4 个不同烹饪时间内(10、20、30、35 min),鱼肉中低溴代 BDEs 同系物(BDE-28、-47、-66、-85、-99、-100、-153、-154、-183)的浓度在蒸、煮及油炸前后没有显著性差异($P > 0.05$, 配对 t 检验),其中,在烹饪时间为 35 min 鱼肉中低溴代 BDEs 同系物经烹饪过程导致的浓度变化列于图 6。此外,在水煮、蒸和油炸过程鱼肉样品的谱图中并未发现除加标 BDE 外其他同系物的色谱峰。该结果说明在这三种烹饪过程中,加标 BDE 同系物无明显的化学变化。

3 讨论

关于 BDE-209 在鱼体内的代谢已有一些研究^[16-18]。结合本研究结果可以看出,不同种类的鱼对 BDE-209 的降解能力不一样,降解的产物也有差异^[20]。在罗非鱼肌肉中 BDE-209 相对于其代谢产物的含量低,表明 BDE-209 在罗非鱼体内被大量地转化为低溴化合物。对本研究中 BDE-209 代谢物的小峰进一步定性,发现有代谢产物 5-HO-BDE-47,它的毒性比母体大^[21-22],其他小峰有待进一步定性。Wan 等^[16]在鲟鱼微粒体加入 BDE-209 的试管模拟实验中,发现其脱溴产物有 BDE-204、-202、-201、-154、-188、-184、-183、-197、-126。Stapleton 等^[17]给鲤鱼喂食加标 BDE-209 的研究表明,BDE-209 亦在鲤鱼中发生生物降解,主要的降解产物有 7 个,其中两个主要产物是 BDE-155 和 BDE-154,其他代谢产物是六溴联苯醚、七溴联苯醚和八溴联苯醚。这一结果与本研究罗非鱼体内的代谢产物类似,但也略有差异。此外,低溴代 BDE 同系物的毒性较 BDE-209 高^[23-24],环境中



1: BDE-69(IS), 2: BDE-51(SS), 3: BDE-115(SS), 4: ^{13}C -BDE-139(IS), 5: F-BDE-208(SS), 6: BDE-209, 7: BDE-153, 8: BDE-183, 9: BDE-197, 10: BDE-203, 11: BDE-196, 12: BDE-208, 13: BDE-207, 14: BDE-206

图 5 油炸烹饪过程中 BDE-209 及其降解产物的色谱图(烹饪时间:35 min)

Figure 5 Gas chromatograms of fish samples before and after the frying process showing the peaks of BDE-209 and its major metabolites(cooking time:35 min)

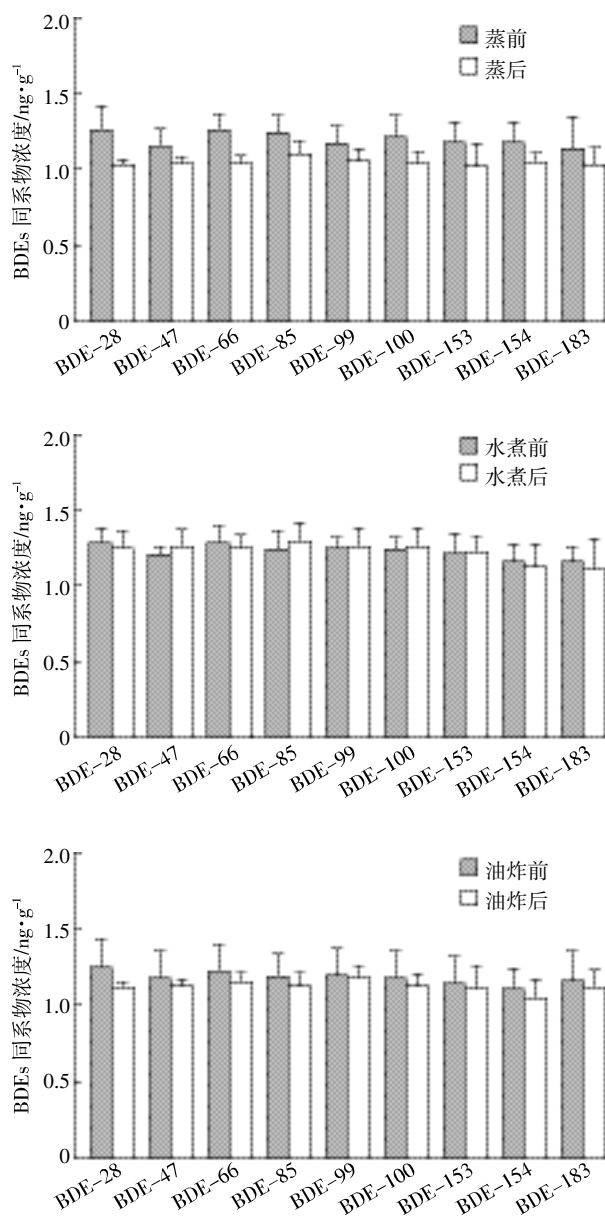


图 6 不同烹饪方式下 BDEs 同系物烹饪前后浓度
(烹饪时间:35 min)

Figure 6 Concentrations of individual BDE congeners in fish undergoing different cooking processes (cooking time: 35 min)

的 BDE-209 经鱼生物转化成溴代同系物后,将会对环境或人体造成更高的毒性。低溴代 BDE 同系物迁移性更强, BDE-209 在鱼体内的脱溴反应将对其在环境中的归宿产生影响^[25]。

另外,假定 BDE-209 的主要代谢产物峰 5、6、7、8、10 与 BDE-154 在相同浓度下的仪器响应相同,定量代谢产物峰 5、6、7、8、10 的总浓度,再将其结合 BDE-206、-207、-208 的浓度值,可得到 1~8 号鱼肌肉中 BDE-209 的代谢产物总浓度分别为 (99 ± 11) 、

(62 ± 13) 、 (214 ± 17) 、 (403 ± 88) 、 (336 ± 64) 、 (183 ± 1.6) 、 (523 ± 15) 、 (409 ± 20) $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 湿重。总的来说,代谢产物在罗非鱼肌肉中目标物总浓度占 $(97 \pm 0.8)\%$ (图 7),表明 BDE-209 在罗非鱼体内被大量地转化为低溴化合物。

样品 1~8 号鱼体肌肉中 BDE-209 及其脱溴代谢产物的总浓度(湿重)分别是 101、64、221、413、345、191、538、425 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$; 每条鱼的湿重分别是 560、290、442、294、459、423、485、551 g; 每条鱼摄食 BDE-209 的量分别为 1181、597、3030、2568、3929、1821、11 634、9164 μg 。依据 Stapleton 等^[17]提出 BDE-209 在生物体内可利用率计算方法,即 BDE-209 及其代谢产物在生物体内与摄入量的比值,可得 BDE-209 在罗非鱼体内经肌肉归一化的生物可利用率为 $(3.7 \pm 0.9)\%$ (图 8)。这一结果略高于其在鲤鱼 (0.44%) 与虹鳟鱼 $(0.02\% \sim 0.13\%)$ 中的值^[17,26]。前期研究中鲤鱼与虹鳟鱼的体长分别是 10、14 cm,属于成长期;本研究中罗非鱼长大约为 30 cm,属于成熟期。理论上,同一类型的鱼在成长期对于污染物的吸收能力较成熟期的大^[27]。这一现象表明,罗非鱼体较鲤鱼与虹鳟鱼对

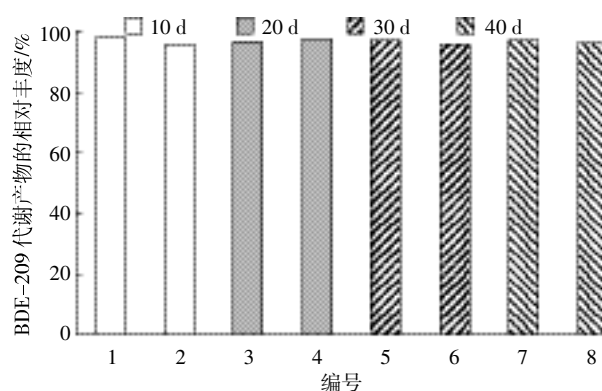


图 7 代谢产物占罗非鱼肌肉中 PBDEs 的量

Figure 7 Relative abundance of metabolites of BDE-209 in tilapia

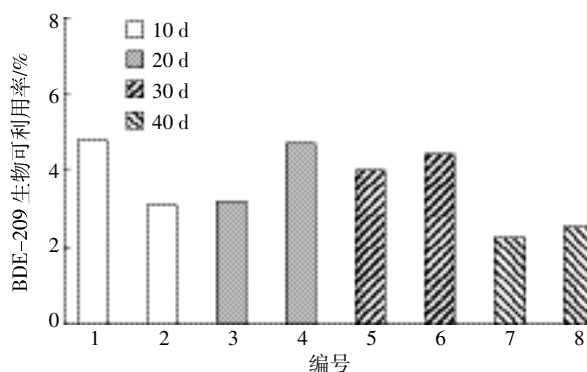


图 8 罗非鱼体内 BDE-209 的生物可利用率

Figure 8 Bioavailability of BDE-209 in tilapia

BDE-209 的吸收能力强。假设亦只考虑 BDE-209 在鱼体的量, BDE-209 在罗非鱼的生物平均可利用率为 0.14%, 也高于虹鳟鱼(约 0.005%)^[26]。

在水煮和蒸的烹饪过程中, 10 种目标 PBDEs 同系物的组成保持不变, 其鱼肉含量在烹饪前后无显著性差异($P>0.05$, 配对 t 检验)。这一结果说明水煮和蒸的烹饪方式对 PBDEs 的摄食暴露风险的影响不显著, 由于水煮和蒸过程中, 鱼肉的温度约为 100℃, 均低于目标物的沸点浓度(370~425℃)^[28]。另外, 在油炸烹饪前后, BDE-28、-47、-66、-85、-99、-100、-153、-154、-183 在鱼肉中含量无显著性差异($P>0.05$, 配对 t 检验), 然而 BDE-209 的含量却在油炸 35 min 后减少了 77%, 同时生成了低溴代同系物, 包括 BDE-153、-183、-197、-203、-196、-208、-207、-206。虽然在油炸过程中鱼肉的温度记录大约是 150℃, 远低于 BDE-209 沸点浓度(>425℃), 但极可能由于受热不均一导致部分温度高, 从而导致 BDE-209 的脱溴反应。由于脱溴化合物的毒性比 BDE-209 高, 高温油炸烹饪过程会增加摄食暴露风险。

另外, 在烹饪过程含抗氧化性的调料可以减少对象污染物的生成, 例如: 在烤制牛肉饼的过程中, 加入含洋葱、大蒜、柠檬汁的卤汁可以分别减少 31.2%、28.6% 和 14.6% 的杂环胺生成量^[29]。然而, 在烹饪过程中加入的调味品却可促进有害化合物的生成。如当烹饪时加入三氯蔗糖, 可以生成多氯萘^[30]。类似, 烹饪时加入含有氯的有机调味剂时, 在高温下可生成二噁英和多氯代二苯并呋喃^[31]。上述结果表明, 基于食材中有机污染物浓度评估人体摄食暴露风险的结果^[32-34]存在较大的不确定性。因此, 人体膳食暴露风险评估需考虑烹饪过程中目标污染物的变化。此外, 为达到健康摄食, 综合文献调研与本研究的结果建议采取如下措施: 在烹饪前对食材进行预处理, 例如通过对蔬菜与水果进行清洗或削皮可以减少农药残留^[35-37]; 在食品烹饪过程中采取防护措施, 前期研究结果显示用铝箔纸和香蕉树叶包裹肉, 可以显著降低在木炭烤肉过程中 PAHs 的量^[38]; 采用蒸、水煮等温和的食物烹饪方式。

4 结论

(1) BDE-209 在罗非鱼体内的代谢产物有 BDE-208、-207、-206、-154 及六溴、七溴与八溴联苯醚。大约 97% 的 BDE-209 在罗非鱼体内被转化为低溴化合物。同时, BDE-209 在罗非鱼体内的生物可利用性较低。

(2) 水煮和蒸的烹饪方式对罗非鱼体内 PBDEs 的摄食暴露风险的影响不显著, 但高温油炸烹饪过程会增加 BDE-209 的摄食暴露风险。

(3) 有机污染物的人体膳食暴露风险评估需考虑其在烹饪过程中的变化。

参考文献:

- [1] Birnbaum L S, Staskal D F. Brominated flame retardants; Cause for concern[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2003, 112(1): 9-17.
- [2] La Guardia M J, Hale R C, Harvey E. Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(20): 6247-6254.
- [3] Birnbaum L S, Bergman A. Brominated and chlorinated flame retardants; The San Antonio statement[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(12): A514-A515.
- [4] Alaei M, Arias P, Sjödin A, et al. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release[J]. *Environment International*, 2003, 29(6): 683-689.
- [5] de Wit C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(5): 583-624.
- [6] Ross P S, Couillard C M, Ikonomou M G, et al. Large and growing environmental reservoirs of Deca-BDE present an emerging health risk for fish and marine mammals[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(1): 7-10.
- [7] Schecter A, Papke O, Tung K C, et al. Polybrominated diphenyl ethers contamination of united states food[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(20): 5306-5311.
- [8] Domingo J L. Polybrominated diphenyl ethers in food and human dietary exposure: A review of the recent scientific literature[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, 50(2): 238-249.
- [9] Ni K, Lu Y, Wang T, et al. A review of human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in China[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2013, 216(6): 607-623.
- [10] Costa L G, Giordano G. Is decabromodiphenyl ether (BDE-209) a developmental neurotoxicant?[J]. *Neuro Toxicology*, 2011, 32(1): 9-24.
- [11] Chen Q, Yu L, Yang L, et al. Bioconcentration and metabolism of decabromodiphenyl ether (BDE-209) result in thyroid endocrine disruption in zebra fish larvae[J]. *Aquatic Toxicology*, 2012, 110/111: 141-148.
- [12] Feng C, Xu Y, Zha J, et al. Metabolic pathways of decabromodiphenyl ether (BDE209) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) via intraperitoneal injection[J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2015, 39(2): 536-544.
- [13] Josupeit H. World market of tilapia[EB/OL].[2017-1-20]. <http://www.infopesca.org/sites/default/files/complemento/proyectos/194/World%20Market%20of%20Tilapia2.pdf>.
- [14] Organization for Economic Co-operation and Development. OECD Test No. 305 OECD guidelines for testing of chemicals 'Bioaccumulation in fish: Aqueous and dietary exposure' [S]. Paris: OECD, 2012.

- [15] Soderstrom G, Sellstrom U, de Wit C A, et al. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether(BDE 209)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(1):127-132.
- [16] Wan Y, Zhang K, Dong Z M, et al. Distribution is a major factor affecting bioaccumulation of decabrominated diphenyl ether;Chinese sturgeon (*Acipenser sinensis*) as an example[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(5):2279-2286.
- [17] Stapleton H M, Alaee M, Letcher R J, et al. Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure[J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(1):112-119.
- [18] Vigano L, Roscioli C, Guzzella L. Decabromodiphenyl ether (BDE-209) enters the food web of the River Po and is metabolically debrominated in resident cyprinid fishes[J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(23):4966-4972.
- [19] Korytar P, Covaci A, de Boer J, et al. Retention-time database of 126 polybrominated diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary gas chromatographic columns[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1065(2):239-249.
- [20] Stapleton H M, Brazil B, Holbrook R D, et al. In vivo and in vitro debromination of decabromodiphenyl ether(BDE-209) by juvenile rainbow trout and common carp[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(15):4653-4658.
- [21] Zheng X, Zhu Y, Liu C, et al. Accumulation and biotransformation of BDE-47 by zebrafish larvae and teratogenicity and expression of genes along the hypothalamus-pituitary-thyroid axis[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(23):12943-12951.
- [22] Van Bostel A L, Kamstra J H, Cuijn P H, et al. Microarray analysis reveals a mechanism of phenolic polybrominated diphenylether toxicity in zebra fish[J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42(5):1773-1779.
- [23] Meerts I A, Letcher R J, Hoving S, et al. In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and Polybrominated Bisphenol A compounds[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001, 109(4):399-407.
- [24] Darnerud P O, Eriksen G S, Johannesson T, et al. Polybrominated diphenyl ethers: Occurrence, dietary exposure, and toxicology[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001, 109(Suppl):49-68.
- [25] Tittlemier S A, Halldorson T, Stern G A, et al. Vapor pressures, aqueous solubilities, and Henry's Law Constants of some brominated brominated flame retardants[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2002, 21(9):1804-1810.
- [26] Kierkegaard A, Balk L, Tjarnlund U, et al. Dietary uptake and biological effects of decabromodiphenyl ether in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Environmental Science and Technology*, 1999, 33(10):1612-1617.
- [27] Hendriks A J, Van der Linde A, Cornelissen G, et al. The power of size: 1. Rate constants and equilibrium ratios for accumulation of organic substances related to octanol-water partition ratio and species weight [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20(7):1399-1420.
- [28] Rahman F, Langford K H, Scrimshaw M D, et al. Polybrominated diphenyl ether(PBDE) flame retardants[J]. *Science of the Total Environment*, 2001, 275(1):1-17.
- [29] Gibis M. Effect of oil marinades with garlic, onion, and lemon juice on the formation of heterocyclic aromatic amines in fried beef patties[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(25):10240-10247.
- [30] Dong S, Liu G, Zhang B, et al. Formation of polychlorinated naphthalenes during the heating of cooking oil in the presence of high amounts of sucralose[J]. *Food Control*, 2013, 32(1):1-5.
- [31] Wu J, Dong S, Liu G, et al. Cooking process: A new source of unintentionally produced dioxins? [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(10):5444-5449.
- [32] 王俊霞, 王春艳, 刘莉莉, 等. 多溴联苯醚在市场鲫鱼体内分布和食鱼暴露量[J]. *环境科学*, 2014, 35(8):3175-3182.
- WANG Jun-xia, WANG Chun-yan, LIU Li-li, et al. Distribution of polybrominated diphenyl ethers in wild crucian carp and exposure estimation of dietary intake[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(8):3175-3182.
- [33] Su G Y, Liu X H, Gao Z S, et al. Dietary intake of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) from fish and meat by residents of Nanjing, China[J]. *Environment International*, 2012, 42:138-143.
- [34] Chan J K, Man Y B, Wu S C, et al. Dietary intake of PBDEs of residents at two major electronic waste recycling sites in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463/464:1138-1146.
- [35] Zohair A, Salim A B, Soyibo A A, et al. Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables[J]. *Chemosphere*, 2006, 63(4):541-553.
- [36] Claeys W L, Schmit J F, Bragard C, et al. Exposure of several Belgian consumer groups to pesticide residues through fresh fruit and vegetable consumption[J]. *Food Control*, 2011, 22(3):508-516.
- [37] Yu Y X, Huang N B, Zhang X Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers in food and associated human daily intake assessment considering bioaccessibility measured by simulated gastrointestinal digestion[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(2):152-160.
- [38] Farhadian A, Jinap S, Hanifah H N, et al. Effects of meat preheating and wrapping on the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in charcoal-grilled meat[J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(1):141-146.