DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019092301

董姝君, 李晓敏, 李桐, 等. 饲料中新型持久性有机污染物分析方法与污染特征研究进展[J]. 环境化学, 2021, 40(1): 132-140.

DONG Shujun, LI Xiaomin, LI Tong, et al. Progress on analysis methods and characteristics of emerging persistent organic pollutants in animal feed [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(1): 132-140.

饲料中新型持久性有机污染物分析方法与 污染特征研究进展*

董姝君 李晓敏 李桐 王瑞国 王培龙 苏晓鸥**

(中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京, 100081)

摘要 饲料是养殖动物的主要食物来源, 饲料中的持久性有机污染物(POPs)能够在养殖动物体内蓄积, 从而影响动物源性食品安全, 对人体健康构成潜在的危害. 目前有关饲料中二噁英类等传统 POPs 的研究已较为深入, 而饲料中新型 POPs 的污染也逐渐引起人们的关注. 本文综述了现有文献关于饲料中多溴二苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCD)、全氟化合物(PFASs)、多氯萘(PCNs)和短链氯化石蜡(SCCPs)的分析方法、污染水平、同类物分布特征及污染来源分析等方面的研究, 提出了饲料中新型 POPs 研究亟待解决的问题.
关键词 饲料, 多溴二苯醚, 全氟化合物, 分析方法, 污染水平.

Progress on analysis methods and characteristics of emerging persistent organic pollutants in animal feed

DONG Shujun LI Xiaomin LI Tong WANG Ruiguo WANG Peilong SU Xiaouu**

(Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products, Chinese Academy of
Agricultural Sciences (CAAS), Beijing, 100081, China)

Abstract: Animal feed is the main food source for cultured animals. Persistent organic pollutants (POPs) in feed and feed additives could accumulate in farmed animals and tend to cause potential adverse effects in humans through the food chain. In the past decades, a large number of researches have focused on the 12 initial POPs under the Stockholm Convention, e.g. dioxins, in animal feed. In recent few years, emerging POPs present in animal feed have attracted increasing attention. In this paper, analysis methods, contamination levels, congener profiles and polluted sources of emerging POPs, including polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD), perfluoroalkyl substances (PFASs), polychlorinated naphthalenes (PCNs), and short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) in animal feed were summarized based on the published literatures. Emerging issues related to emerging POPs in animal feed need to be solved.

Keywords: feed, PBDEs, PFASs, analysis method, contamination.

持久性有机污染物(POPs)是具有高毒性的有机化合物, 它们在环境中难降解, 可以在食物链中富集放大, 并能够通过多种途径进行区域甚至全球范围迁移分配, 其污染的严重性和复杂性远高于常规污

2019年9月23日收稿(Received: September 23, 2019).

* “食品安全关键技术研发”重点专项(2017YFC1600301)和国家自然科学基金(21707164)资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFC1600301) and National Natural Science Foundation of China (21707164).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 010-82106307, E-mail: suxiaou@caas.cn

染物.为了保护人类健康和环境免受 POPs 的危害,联合国环境署(UNEP)于 2001 年 5 月在瑞典首都斯德哥尔摩召开的外交权代表会议上通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《公约》).《公约》是具有法律约束性的国际性文书,旨在逐渐减少环境中的 POPs.《公约》于 2004 年 5 月 17 日正式生效.截至 2019 年 8 月,已有包括中国在内的 183 个国家和地区加入该公约^[1].

目前已有 30 种化学物质被列入《公约》受控名单^[2].艾氏剂、氯丹、滴滴涕、狄氏剂、异狄氏剂、六氯苯、七氯、灭蚁灵、多氯联苯(PCBs)、多氯代二苯并-对-二噁英(PCDDs)、多氯代二苯并呋喃(PCDFs)和毒杀芬是首批列入《公约》受控名单的 12 种化学物质.2009 年,《公约》第四次缔约方大会(COP4)将 α -六六六、 β -六六六、 γ -六六六、开蓬(十氯酮)、商用五溴二苯醚、商用八溴二苯醚、五氯苯、六溴联苯、全氟辛基磺酸(PFOS)及其盐类和全氟辛基磺酰氟等 9 种化学物质列入《公约》受控名单.2011 年,《公约》第五次缔约方大会(COP5)将硫丹及其异构体列入《公约》受控名单.2013 年,《公约》第六次缔约方大会(COP6)将六溴环十二烷(HBCD)列入《公约》受控名单.2015 年,《公约》第七次缔约方大会(COP7)将六氯丁二烯(HCBD)、五氯酚(PCP)及其盐和酯类、多氯萘(PCNs)列入《公约》受控名单.2017 年,《公约》第八次缔约方大会(COP8)将十溴二苯醚和短链氯化石蜡(SCCPs)列入《公约》受控名单.2019 年,《公约》第九次缔约方大会(COP9)将三氯杀螨醇、全氟辛酸(PFOA)及其盐类和 PFOA 相关化合物列入《公约》受控名单.

持久性有机污染物(POPs)能够在动物组织中蓄积,并通过食物链富集放大,进而对人体健康构成潜在危害.已有研究表明,动物源性食品的摄入是非职业人群 POPs 暴露的主要途径^[3-5].人们日常食用的动物源性食品主要来自养殖动物,而饲料作为养殖动物的主要食物,是动物源性食品中 POPs 的一个重要来源^[6-7].饲料是工业化程度较高的重要农业投入品,其成分具有多样性,包括大豆、玉米等植物源性饲料原料;鱼粉、肉骨粉等动物源性饲料原料;硫酸铜、维生素等化工来源的饲料添加剂等.使用 POPs 污染的原料以及在饲料的生产加工过程中均有可能导致饲料中 POPs 的污染,进而对动物源性食品的质量安全构成潜在的危害^[8-12].动物源性食品中 POPs 分析方法、污染水平、污染特征以及来源解析等方面的研究多见诸报道^[5,13].在动物源性食品肉、蛋、奶中存在多溴二苯醚(PBDEs)^[14]、全氟化合物(PFASs)^[15]、PCNs^[16]、SCCPs^[17]等新型 POPs 的污染,其中水产品中这些污染物的含量较高.多溴二苯醚 PBDEs 和 PCNs 的分析通常采用气质联用的方法,电子捕获检测器(ECD)也被广泛用于 PBDEs 的分析^[18-19];液质联用是 PFASs 常用的分析方法^[20];短链氯化石蜡 SCCPs 的分析既可用气质联用也可用液质联用的方法^[21-22],但由于 SCCPS 同类物较多,这些方法并不能对 SCCPS 进行准确定量分析.动物性食品中 POPs 的污染来源除养殖环境外,动物饲料也是动物源性食品中 POPs 的重要来源.然而,目前有关饲料中这些 POPs 的研究还相对较少,现有研究大多针对首批列入《公约》受控名单的 POPs.随着新的化学物质逐渐被列入《公约》的受控名单,饲料中新型 POPs 的污染也引起了人们的关注.

本文利用 Web of Science,采用关键词检索的方式,按照年份对现有文献有关饲料中新型 POPs 的相关研究进行归纳和总结.内容主要包括饲料中 PBDEs、HBCD 等溴代阻燃剂,以及 PFASs、PCNs、SCCPs 等 POPs 的分析方法、污染水平、污染特征等方面的研究.

1 溴代阻燃剂(BFRs)

1.1 PBDEs

1.1.1 分析方法

PBDEs 由于溴取代数目和位置的不同,包含 209 种同类物.超临界流体萃取、索氏提取、加速溶剂萃取等技术可用于饲料中 PBDEs 的提取.饲料如鱼粉、鱼油等因脂肪含量较高.在对样品提取液进行净化时,可先经由酸性硅胶或凝胶渗透色谱(GPC)除去脂肪,进一步通过碱性氧化铝、弗罗里土等净化,自动净化系统也可用于饲料中 PBDEs 的净化.

可采用气相色谱/质谱联用仪(GC/MS)或 ECD 作为检测器对其进行分析,关于饲料中 PBDEs 分析方法的文章也多见报道.2005 年,Rodil 等^[23]建立了超临界流体萃取-固相微萃取-气相色谱/串联质谱(SFE-SPME-GC/MS/MS)法检测鱼饲料中的 BDE-47、BDE-99 和 BDE-100,饲料样品经 SFE 方法提取后,经酸性硅胶、碱性氧化铝等净化,在仪器检测前通过涂有聚二甲基硅氧烷的熔融石英纤维头对

PBDEs 进行萃取,然后再进样分析.该方法检出限(LOD)为 1.8—8.9 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$,定量限(LOQ)为 5.9—29.7 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$,添加回收率为 66%—115%.应用该方法对西班牙 3 种鱼饲料(大鳟鱼、小鳟鱼和大菱鲆)中 BDE-47、BDE-99 和 BDE-100 进行检测,样品中 BDE-99 和 BDE-100 未检出,BDE-47 有检出.2007 年,Rodil 等^[24]对样品前处理 SFE 参数进行优化,建立了水产品中 PBDEs(BDE-47、BDE-99 和 BDE-100)的 GC/MS/MS 分析方法,该方法 LOD 为 0.23—0.70 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,LOQ 为 0.81—2.33 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,添加回收率为 76%—128%.实际饲料样品(大鳟鱼和小鳟鱼饲料)中 PBDEs 未检出.2010 年,Blanco 等^[25]建立了同位素稀释-气相色谱/离子阱串联质谱(GC/ITMS)检测鱼粉、鱼油和鱼饲料中 2—10 溴取代 PBDEs 的 26 种同类物(包含 BDE-209)的分析方法.该方法采用全自动样品净化系统(FMS)对样品中 PBDEs 进行自动净化分离,GC/ITMS 能够降低样品基质的干扰,¹³C-PBDEs 回收率为 43%—96%.样品中 2—5 溴取代 PBDEs 的 LOD 为 5—30 pg ,6—9 溴取代 PBDEs 的 LOD 为 20—65 pg ,BDE-209 的 LOD 为 105 pg .2011 年,You 等^[26]建立了针对不同脂肪配比的鱼饲料中 7 种 PBDEs 同类物(BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100、BDE-153、BDE-154 和 BDE-183)的 GC/ECD 分析方法.样品经加速溶剂萃取(ASE)提取后 GPC 和酸性硅胶进行净化,该净化方法能够除去样品中 99.7%的脂肪.鱼油中 PBDEs 同类物的 LOD 为 9.9—15 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重,PBDEs 添加回收率为 69—152%.受仪器条件制约,该方法对 BDE-183 的分析可能存在假阳性.2013 年,Pena-Abaurrea 等^[27]建立了以小型加压液体萃取(PLE)作为饲料中 PBDEs 样品前处理装置的 GC- μ ECD 或气相色谱-负化学电离源-四极杆质谱(GC-NCI-qMS)分析方法,能够检测饲料中 3—10 溴取代的 15 种 PBDEs 同类物(包括 BDE-209).GC-NCI-qMS 分析饲料样品中 PBDEs 同类物的 LOD 为 0.002—0.04 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 湿重(ww),0.4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的添加回收率为 90%—114%(RSD<20%,BDE-209 除外),BDE-209 的回收率为 145%,RSD 为 20%;4 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的添加回收率为 86%—104%(RSD<18%,BDE-209 除外),BDE-209 的相对标准偏差为 27%.2016 年,Bichon 等^[28]建立了气相色谱/大气压化学电离源/串联质谱法(GC/APCI/MS/MS)检测饲料(鱼粉和鱼油)中 8 种 PBDEs 同类物(BDE-28、BDE-47、BDE-100、BDE-99、BDE-154、BDE-153、BDE-183 和 BDE-209),该方法的灵敏度能够满足欧盟对饲料中 PBDEs 检测的要求(118/2014/EC).与气相色谱/电子轰击电离源/高分辨质谱(GC/EL/HRMS)方法相比,该方法对 BDE-28、BDE-47 和 BDE-183 的检测结果一致,BDE-100、BDE-154 和 BDE-209 检测结果偏高,而 BDE-99 和 BDE-153 偏低.

1.1.2 污染特征

在对饲料中 PBDEs 同类物分布特征进行研究时,常用的样品提取方法包括超声提取、加速溶剂萃取、索氏提取等.GPC、酸性硅胶、氧化铝、佛罗里土等常用于样品的净化,也可用装填有酸性硅胶、活化硅胶和去活的碱性氧化铝的固相萃取小柱,以及自动净化系统进行样品的净化.GC/MS 较早用于饲料中 PBDEs 污染水平和污染特征的研究,饲料中 PBDEs 和其他新型 POPs 的污染水平通常在 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,见表 1.

Jacobs 等^[29]利用 GC/MS 对欧洲鲑鱼饲料、鱼油以及鲑鱼组织样品中 9 种 PBDEs 同类物(不包含 BDE-209)污染水平进行分析.鲑鱼饲料中 PBDEs 含量为 8.1—23.9 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 脂重(lw),鱼油中 PBDEs 含量为 ND—12.7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ lw,在饲料和鱼油 PBDEs 同类物中 BDE-47 含量最高.鲑鱼中 PBDEs 含量为 1—85 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ lw,高于鲑鱼饲料和鱼油.Guo 等^[30]采用 GC/MS 方法分析了中国南部鱼饲料和鱼体中 42 种 PBDEs 同类物含量.海水和淡水鱼配合饲料中 PBDEs 含量(4.18—230 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 28.9—148 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)高于鱼体中 PBDEs 含量(7.15—156 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$).除 BDE-196、-206 和 -209 外,样品中四溴代 BDEs 含量最高(主要为 BDE-47 和 BDE-49),其次为五溴代 BDEs(BDE-99、-100 和 -126)和七溴代 BDEs(BDE-153 和 BDE-154).在海水鱼配合饲料中,高溴代 BDEs 所占比例较高,而在鱼体中,低溴代 BDEs 占比较高,这可能是由于高溴代 BDEs 在鱼体内存在脱溴代谢反应.Berntssen 等^[31]利用 GC/MS 方法对比研究了挪威传统和替代饲料原料对水产饲料和大西洋鲑鱼中 PBDEs 污染水平的影响.传统水产饲料主要包括小麦、鱼粉和鱼油,替代水产饲料中降低了动物性饲料原料的比例,改用植物源性饲料原料代替.鱼油中 PBDEs 含量(26 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)远高于其他饲料原料(0.047—0.11 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$),传统水产饲料中 PBDEs 含量(7.3 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)约为替代水产饲料(1.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)的 7 倍,采用传统水产饲料饲养的大西洋鲑鱼中 PBDEs 含量(2.6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)高于用替代水产饲料饲养的大西洋鲑鱼(0.88 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$).

表 1 饲料中新型 POPs 分析方法与污染水平

Table 1 Analysis methods and concentrations of emerging POPs in animal feed

POPs	同类物 Congeners	饲料种类 Categories of animal feed	分析方法 Analysis method	污染水平 Concentrations	参考文献 Reference
	BDE-28,-71,-47,-75,-66,-100,-99,-154 和-153	鱼饲料 鱼油	GC/MS	8.1—23.9 ng·g ⁻¹ lw ND—12.7 ng·g ⁻¹ lw	[29]
	BDE-1,-2,-3,-7,-8,-10,-11,-12,-13,-15,-17,-25,-28,-30,-32,-33,-35,-37,-47,-49,-66,-71,-75,-77,-85,-99,-100,-116,-118,-119,-126,-138,-153,-154,-155,-166,-191,-183,-190,-196,-206 和-209	鱼饲料	GC/MS	4.18—230 ng·g ⁻¹	[30]
	BDE-28,-47,-66,-99,-100,-119,-138,-153,-154 和-183	鱼油 饲料原料	GC/MS	26 ng·g ⁻¹ 0.047—0.11 ng·g ⁻¹	[31]
PBDEs	BDE-7,-15,-17,-28,-49,-71,-47,-66,-77,-100,-119,-99,-85,-126,-154,-153,-138,-156,-184,-183,-191,-197,-196,-207,-206 和-209	鱼饲料	GC/MS	2.35—4.76 ng·g ⁻¹	[32]
	BDE-1,-2,-3,-7,-10,-13,-15,-17,-25,-28,-35,-47,-49,-66,-71,-75,-77,-85,-99,-100,-116,-119,-126,-138,-140,-153,-154,-155,-156,-181,-183,-197,-203,-207 和-209	鱼饲料	HRGC/HRMS	0.21—5.4 ng·g ⁻¹	[33]
	BDE-28,-47,-66,-71,-75,-77,-85,-99,-100,-119,-138,-153,-154,-183 和-209	鱼粉 鱼油 鱼饲料	HRGC/HRMS	ND—2.2 μg·kg ⁻¹ ND—17 μg·kg ⁻¹ ND—2.2 μg·kg ⁻¹	[34]
	BDE-28,-47,-66,-71,-75,-77,-85,-99,-100,-119,-138,-153,-154,-183 和-209	驯鹿饲料	HRGC/HRMS	1.4 ng·g ⁻¹ dw	[35]
	BDE-17,-28,-47,-49,-66,-71,-77,-85,-99,-100,-119,-126,-138,-153,-154,-183 和-209	鱼饲料,牛、羊、禽类和猪配合饲料,油料种子、豆类、草料、谷物及谷物副产物	HRGC/HRMS	0.11—9.63 ng·g ⁻¹	[36]
	BDE-3,-7,-15,-17,-28,-47,-49,-66,-71,-77,-85,-99,-100,-119,-126,-138,-153,-154,-156,-183,-184,-191,-196,-197,-206,-207 和-209	鱼粉	HRGC/HRMS	0.1—1498 ng·g ⁻¹ lw	[37]
	HBCD	水产饲料	GC/MS	ND—11 ng·g ⁻¹ ww	[31]
HBCD	α-HBCD,β-HBCD 和 γ-HBCD	鱼饲料,牛、羊、禽类和猪配合饲料,油料种子、豆类、草料、谷物及谷物副产物	HPLC-MS/MS	<0.01—0.66 ng·g ⁻¹	[36]
PFASs	PFOS, PFOA, PFUnA, PFTTrA, PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA, PFDoA, PFTeA, PFHxS 和 PFDS	鱼粉	LC-ESI-MS/MS	ND—20 μg·kg ⁻¹	[34]
	PFBA, PFBS, PFHxS, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFTeDA, PFHxDA 和 PFODA	鱼粉	HPLC-ESI/MS/MS	0.65—85.5 ng·g ⁻¹	[38]
	PFBA, PFBS, PFHxS, PFOA, PFOS, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFTeDA, PFHxDA 和 PFODA	血球粉、羽毛粉、肉粉、豆粕、DDGS	HPLC-ESI-LC-MS/MS	ND—37.1 ng·g ⁻¹ dw	[39]
PCNs	CN-13—CN-75	鱼油、鱼粉和肉骨粉	HRGC/HRMS	500—1500 pg·g ⁻¹ lw	[40]
	CN-1—CN-75	配合饲料(鸡、猪和牛) 鱼粉、肉骨粉、鸡肉粉、蛋白粉、血球粉、乳清粉、菜籽粕、花生粕和大豆粕	HRGC/HRMS	98—110 pg·g ⁻¹ lw 147—1009 ng·kg ⁻¹	[41]
SCCPs	C ₁₀₋₁₄ 不同碳链长度的 4 组同类物	鱼饲料和鱼油	GC-ECNI-MS	44—284 ng·g ⁻¹ lw	[42]
	C ₁₀₋₁₄ 不同碳链长度以及 Cl ₅₋₁₀ 不同氯取代数的 24 组同类物	鱼粉、肉骨粉、鸡肉粉、蛋白粉、血球粉、乳清粉、菜籽粕、花生粕和大豆粕	GC × GC-ECNI-HRTOF-MS	120—1700 ng·g ⁻¹	[43]

样品中 BDE-47、-99 和-100 检出率较高, BDE-47 含量高于其他 PBDEs 同类物. Blanco 等^[32] 利用 GC/MS 方法对西班牙多宝鱼饲料和鱼肉中 26 种 2—10 溴取代 PBDEs 同类物(包含 BDE-209) 污染水平和污染特征进行研究. 饲料中 PBDEs 含量(2.35—4.76 ng·g⁻¹) 高于鱼肉(0.54—2.05 ng·g⁻¹). 样品中四溴代 BDEs(BDE-47) 和五溴代 BDEs(BDE-99 和 BDE-100) 含量最高. 值得注意的是, 饲料中 BDE-49 占 PBDEs 总量的 2%, 然而鱼肉中 BDE-49 占比为 15%, 其可能来自高溴代 PBDEs 在鱼体中的代谢.

HRGC/HRMS 因其具有较高的分辨率, 也多用于饲料中 PBDEs 同类物的分析. Montory 等^[33] 利用高分辨气相色谱/高分辨质谱(HRGC/HRMS) 法对智利鲑鱼饲料和鲑鱼组织中 1—10 溴代 BDEs 进行分析. 饲料中 PBDEs 含量为 0.21—5.4 ng·g⁻¹, 其中四溴代 BDEs 含量最高; PBDEs 同类物中, BDE-47 含量最高, 约占 PBDEs 总量的 40%, BDE-209 约占 6.9%. 鲑鱼饲料和鲑鱼组织中 PBDEs 同类物分布特征相似, 但鲑鱼组织中 PBDEs 含量低于饲料中 PBDEs 含量, 说明 PBDEs 在鱼体中可能存在一定程度的代谢. Suominen 等^[34] 利用 HRGC/HRMS 对欧洲多个国家鱼粉、鱼油和鱼饲料中 15 种 PBDEs 同类物(包含 BDE-209) 进行分析. 鱼粉和鱼饲料中 PBDEs 含量分别为 ND—2.2 μg·kg⁻¹ 和 ND—2.2 μg·kg⁻¹, 鱼油样品中 PBDEs 含量为 ND—17 μg·kg⁻¹ lw. 在德国($n=1$)、丹麦($n=1$) 和波兰($n=3$) 的鱼粉样品中 BDE-209 含量最高, 而其他样品中 BDE-209 含量低于 LOD(0.1—2.0 μg·kg⁻¹ 12% 水分含量, 0.8—2.3 μg·kg⁻¹ lw). 除 BDE-209 外, 样品中 BDE-47、-100 和-99 含量最高. Holma-Suutari 等^[35] 采用 HRGC/HRMS 方法对半驯养的驯鹿组织和饲料中 15 种 PBDEs 同类物(包括 BDE-209) 进行分析. 饲料中 PBDEs 含量为 1.4 ng·g⁻¹ 干重, 其中 BDE-209 含量最高. 不同驯鹿的组织样品中 PBDEs 含量相差较大, 规律性并不显著. Fernandes 等^[36] 利用 HRGC/HRMS 方法分析了英国多种饲料包括鱼饲料、牛、羊、禽类和猪配合饲料、油料种子、豆类、草料、谷物及谷物副产物中 17 种 PBDEs 同类物(包含 BDE-209) 含量, 饲料中 PBDEs 含量为 0.11—9.63 ng·g⁻¹, 其中鱼饲料中 PBDEs 同类物的检出率最高(Σ17 PBDEs 均值为 2.25 ng·g⁻¹), 油料种子和谷物类饲料中 PBDEs 含量最低(0.33 ng·g⁻¹). 饲料样品中 BDE-47、-99、-100 和-209 含量最高, 其次为 BDE-49、-153 和-154. Li 等^[37] 采用 HRGC/HRMS 方法对全球五大区域 10 个主要鱼粉生产国的 92 个鱼粉样品中 27 种 PBDEs 同类物及其甲氧基(10 种) 和羟基代谢产物(11 种) 进行分析检测, 该方法中¹³C-PBDEs 用于监测样品中 PBDEs 和 MeO-PBDEs 回收率;¹³C-OH-PBDEs 监测 OH-PBDEs 回收率. 该研究结果表明, 鱼粉中 PBDEs 含量为 0.1—1498 ng·g⁻¹ lw, MeO-PBDEs 和 OH-PBDEs 含量分别为 1.14—881 ng·g⁻¹ lw 和 1.00—47.5 ng·g⁻¹ lw. 鱼粉中 PBDEs 同类物中 BDE-209 含量最高. PBDEs 同类物分布特征表明, 鱼粉中 PBDEs 的污染可能来自当地历史上 PBDEs 工业品的生产.

1.2 HBCD

HBCD 同类物有 3 种, 即: α-HBCD、β-HBCD 和 γ-HBCD. 由于 HBCD 同类物较少, 分析方法相对其他溴代阻燃剂类较为简单, 可采用气相色谱质谱联用或液相色谱质谱联用的方法对其进行分析. 饲料样品中 HBCD 的前处理通常采用硫酸或酸性硅胶进行净化, 以除去样品中的脂肪等杂质. Berntssen 等^[31] 采用 GC/MS 分析了挪威水产饲料和鲑鱼中 HBCD 含量, 结果表明, 与鱼油中 HBCD 含量较高(11 ng·g⁻¹ ww), 而在其他饲料原料如鱼粉、植物油等中并未检测到 HBCD. 传统饲料中 HBCD 含量(3.1 ng·g⁻¹ ww) 高于替代饲料(1.2 ng·g⁻¹ ww), 用传统饲料养殖的鲑鱼中检测到了 HBCD(1.2 ng·g⁻¹ ww), 而在替代饲料养殖的鲑鱼中 HBCD 未检出. Fernandes 等^[36] 用高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS) 的方法对英国多种饲料中 HBCD 进行分析, 鱼饲料中 HBCD 含量最高(<0.01—0.66 ng·g⁻¹), 配合饲料、油料种子、谷物和草料类饲料中 HBCD 含量均较低, 在 HBCD 的 3 种同类物中, α-HBCD 检出率最高.

总体而言, GC/MS、GC/ECD、GC/MS/MS 和 HRGC/HRMS 均可用于饲料中 PBDEs 的检测, ECD 分析饲料中 PBDEs 时容易受到其他卤代化合物的影响, LOD 高于气质联用的方法; HRGC/HRMS 因具有较高的灵敏度和较低的检出限可对 PBDEs 的多种同类物进行定量分析, 但该仪器使用成本高于 GC/MS 和 GC/MS/MS. 气质联用和液质联用均可用于饲料中 HBCD 的检测. 在不同饲料中, 鱼粉和鱼油中 PBDEs 和 HBCD 的污染水平高于其他饲料原料, 而植物源性饲料中 PBDEs 和 HBCD 含量较低.

2 全氟化合物(PFASs)

POPs 中的 PFASs 包括 PFOS 及其盐类和全氟辛基磺酰氟、PFOA 及其盐类和 PFOA 相关化合物相

关化合物,通常采用液相色谱质谱联用的技术对其进行分析.饲料样品 PFASs 前处理通常经甲醇等有机溶剂直接提取后离心后,用 wax 等固相萃取柱进一步净化.Souminen 等^[34]利用液相色谱-负离子电喷雾-串联质谱(LC-ESI-MS/MS)方法对欧洲多个国家鱼粉、鱼油和鱼饲料中 PFAS 进行分析.结果表明,鱼粉中 PFAS 含量为 ND—20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,其中丹麦、德国和挪威的鱼粉中 PFAS 含量最高,而波兰和冰岛鱼粉样品中 PFAS 含量最低;鱼饲料中 PFAS 含量为 ND—4.2 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$;鱼油中 PFAS 未检出.PFAS 中 PFOS 含量最高,约占鱼粉中 PFAS 总量的 91%.此外,样品中长链的全氟甲酸酯(PFUnA 和 PFTrA)含量也较高,而其他 PFAS 含量低于 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.Li 等^[38]同样采用 HPLC-ESI/MS/MS 的方法对全球 10 个鱼粉主要生产国的 92 个鱼粉样品中 16 种全氟烷基酸类(PFAAs)化合物进行分析,鱼粉中 Σ_{10} PFAAs 含量为 0.65—85.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (均值:18.2 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$),其中 PFOS 含量最高(ND—27.8 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,均值:7.54 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$),约占 Σ_{10} PFAAs 的 42.6%;鱼粉中 PFOA 均值为 0.94 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$.该研究首次报道了鱼粉中短链 PFAAs(PFOS、PFOA、PFBA、PFBS)的广泛存在,在工业区的鱼粉样品中长链 PFAAs 含量较高,但不同区域样品中列入公约名单的 PFAAs(PFOS、PFOA)含量相差不大.Li 等^[39]利用 HPLC-ESI-LC-MS/MS 方法对中国 5 种蛋白饲料(血球粉、羽毛粉、肉粉、豆粕和酒糟蛋白饲料(DDGS))中 16 种 PFAAs 同类物的链长分布特征进行研究,样品中 PFAAs 含量为 ND—37.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重(dw)(均值:7.23 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw),动物源性蛋白饲料中 PFAAs 含量高于植物源性蛋白饲料,其中血球粉中 PFAAs 含量最高(4.26—37.1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dw).不同蛋白饲料中 PFAAs 同类物分布特征不同,血球粉、肉粉、豆粕和 DDGS 中以长链 PFAAs 为主,而在羽毛粉中短链 PFAAs 含量较高.

液质联用方法应用于饲料中 PFASs 分析时采用 ESI 作为离子源,具有较高的灵敏度,能够对其多种化合物进行检测.动物源性饲料中存在 PFASs 的普遍污染,但不同种类饲料中 PFASs 化合物种类不同,其中鱼粉中 PFASs 含量高于其他动物源性饲料原料.

3 多氯萘(PCNs)

PCNs 包括 1—8 氯代 75 种同类物.PCNs 在饲料样品中含量较低,通常采用 HRGC/HRMS 的方法进行检测.由于 PCNs 化学性质比较稳定,具有较强的耐酸耐碱性.对于脂肪含量较高的鱼油等饲料样品,可用浓硫酸或酸性硅胶除去样品中的脂肪,然后再经装填有酸性硅胶、碱性硅胶、硝酸银硅胶等的复合硅胶柱进一步净化.Guruge 等^[40]采用 HRGC/HRMS 方法对在日本采集的 3 种饲料原料(鱼油、鱼粉和肉骨粉)和 3 种配合饲料(鸡、猪和牛)中的 61 种 3—8 氯代 PCNs 同类物的污染水平和污染特征进行研究.结果表明,饲料原料中 PCNs 含量(500—1500 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ lw)高于配合饲料(98—110 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ lw),其中鱼粉中 PCNs 污染水平最高,在所有饲料样品中,四氯代 PCNs 含量高于其他 PCNs 同类物.此外,该研究发现鸡脂肪中 PCNs 含量(400 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ lw)高于猪脂肪(160 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ lw),5—6 氯代 PCNs 在鸡体内的富集水平远高于猪.Dong 等^[41]利用 HRGC/HRMS 考察了在中国采集的 6 类动物源性饲料原料(鱼粉、肉骨粉、鸡肉粉、蛋白粉、血球粉和乳清粉)和 3 类植物源性饲料原料(菜籽粕、花生粕和大豆粕)中 1—8 氯代 PCNs 的 75 种同类物的污染水平(147—1009 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$).动物源性饲料原料中 PCNs 均值(551 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$)高于植物源性饲料原料(294 $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$),其中鱼粉中 PCNs 含量最高.低氯代 PCNs 是饲料原料样品中 PCNs 的最主要贡献同类物,其中二氯代 PCNs 占比最高(53%),其次为三氯代 PCNs(28%).从 PCNs 同类物的分布特征来看,饲料原料中 PCNs 可能来自历史上 PCNs 化学品的生产和使用,也可能来自再生金属冶炼过程中 PCNs 的无意生成和排放.尽管二噁英类 PCNs(dl-PCNs)含量高于 PCDDs、PCDFs 和 PCBs,但 PCNs 的 TEQ 仅占 PCDD/Fs、PCBs 和 PCNs 总 TEQ 的 2.0%—6.5%.

HRGC/HRMS 具有较高的灵敏度和分辨率,在应用于饲料中 PCNs 分析时,能够对其 75 种同类物进行定量分析,但有些 PCNs 同类物仍存在共流出现象,不能完全分离.不同种类的饲料中均存在 PCNs 的污染,动物源性饲料原料中 PCNs 含量高于植物源性饲料原料,鱼粉中 PCNs 含量高于其他饲料原料.

4 短链氯化石蜡(SCCPs)

SCCPs 是一类碳链长度为 10—13 的多氯代饱和烷烃,由于氯原子取代数目和位置不同,包含多种同系物和同分异构体.SCCPs 通常采用负化学电离源,气相色谱/质谱的分析方法.饲料样品中 SCCPs 分

析的前处理方法通常采用酸性硅胶、GPC 等除去样品中的脂肪,然后再经装填有弗罗里土和酸性硅胶的复合柱进一步除去有机氯农药等干扰组分。Lahaniatis 等^[42]采用气相色谱-负化学电离源-低分辨质谱(GC-ECNI-MS)法对欧洲不同国家鱼油和鱼饲料中 SCCPs 和中链氯化石蜡(MCCPs)含量和分布特征进行研究,该方法利用外标法对样品中的目标物进行识别和定量。不同国家的饲料样品中 SCCPs(44—284 ng·g⁻¹ lw)和 MCCPs 含量(63—1550 ng·g⁻¹ lw)相差较大,德国的鱼饲料和鱼油中 MCCPs 含量均高于 SCCPs,英国和爱尔兰鱼油中 SCCPs 含量高于 MCCPs。德国鱼饲料和鱼油中 MCCPs 含量高于英国和爱尔兰鱼油中 MCCPs 含量,德国鱼饲料中 SCCPs 含量与英国和爱尔兰鱼油中 SCCPs 含量相当,但德国鱼油中 SCCPs 含量低于英国和爱尔兰鱼油中 SCCPs 含量。不同国家饲料样品中 SCCPs 同类物分布相差较大,MCCPs 同类物以 C₁₄为主。Dong 等^[43]利用全二维气相色谱-负化学电离源-高分辨飞行时间质谱(GC×GC-ECNI-HRTOF-MS)法对中国多种饲料原料(鱼粉、肉骨粉、鸡肉粉、蛋白粉、血球粉、乳清粉、菜籽粕、花生粕和大豆粕)中 48 种 SCCPs 和 MCCPs 同类物的污染水平和污染特征进行研究,该方法以¹³C₁₀-反式氯丹作为净化内标,ε-六六六(ε-HCH)为进样内标。不同种类饲料原料样品中 SCCPs 和 MCCPs 含量相差较大,同种饲料原料样品中 SCCPs 和 MCCPs 含量相差也较大。总体而言,动物源性饲料原料中 SCCPs 和 MCCPs 含量高于植物源性饲料原料。饲料原料样品中 SCCPs(120—1700 ng·g⁻¹,均值:640 ng·g⁻¹)含量高于 MCCPs(6.4—260 ng·g⁻¹,均值:78 ng·g⁻¹),其中鱼粉中 SCCPs 和 MCCPs 含量最高,花生粕中 SCCPs 含量最低,乳清粉中 MCCPs 含量最低。SCCPs 的 24 种同类物中 C₁₀₋₁₁Cl₆₋₇含量较高,MCCPs 的 24 种同类物中 C₁₄Cl₇含量较高。SCCPs 同类物的分布特征与工业品氯化石蜡中 SCCPs 同类物分布特征相似,表明饲料中 SCCPs 可能来自工业品氯化石蜡的生产和使用。

气质联用方法在用于饲料中 SCCPs 分析时,全二维气相色谱能够将 SCCPs 的同类物按组进行有效分离,比单维气相色谱的准确性更高,但仍然属于半定量的方法,不能对 SCCPs 的每种同类物进行准确定量分析。目前尚无关于液质联用方法应用于饲料中 SCCPs 分析的报道。现有研究表明,动物源性饲料原料中 SCCPs 含量高于植物源性饲料原料,其中鱼粉和鱼油中存在较高的 SCCPs 污染风险,较之其他饲料原料更值得关注。

5 小结(Conclusion)

饲料中存在 PBDEs、HBCD 等溴代阻燃剂以及 PFASs、PCNs 和 SCCPs 的污染,动物源性饲料原料是饲料中新型 POPs 的主要污染来源,尤其是鱼粉、鱼油等饲料原料中污染水平较高。现有关于饲料中溴代阻燃剂的研究相对较多,分析方法也较为成熟,而饲料中 PFASs、PCNs 和 SCCPs 等其他新型 POPs 的研究较少。我国尚缺少饲料中这些新型 POPs 检测的标准方法。饲料及饲料原料中的新型 POPs 可能主要来自环境的污染,而环境中新型 POPs 的污染可能来自这些化学物质的生产和使用,新型 POPs 如何从环境进入饲料仍不清楚。饲料加工作为饲料生产的必要步骤,其对饲料中新型 POPs 的影响尚不明确。此外,目前针对饲料中新型 POPs 检测方法主要为仪器分析方法,简单快速的生物学筛查方法相关研究还有待开展。

参考文献(References)

- [1] Stockholm Convention. Status of ratification [EB/OL]. [2019-8-30]. <http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/PartiesandSignatoires/tabid/4500/Default.aspx>.
- [2] Stockholm Convention. All POPs listed in the Stockholm Convention [EB/OL]. [2019-8-30]. <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>.
- [3] ZHANG L, LI J, LIU X, et al. Dietary intake of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from the Chinese total diet study in 2007 [J]. Chemosphere, 2013, 90 (5):1625-1630.
- [4] GAO W, CAO D, WANG Y, et al. External exposure to short- and medium-chain chlorinated paraffins for the general population in Beijing, China [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52 (1):32-39.
- [5] FERNANDES A R, MORTIMER D, ROSE M, et al. Recently listed stockholm convention POPs: Analytical methodology, occurrence in food and dietary exposure [J]. Science of the Total Environment, 2019, 678:793-800.
- [6] MALISCH R, KOTZ A. Dioxins and PCBs in feed and food — review from European perspective [J]. Science of the Total Environment, 2014, 491/492:2-10.

- [7] HITES R A, FORAN J A, CARPENTER D O, et al. Global assessment of organic contaminants in farmed salmon[J]. *Science*, 2004, 303 (5655): 226-229.
- [8] LLERENA J J, ABAD E, CAIXACH J, et al. An episode of dioxin contamination in feedingstuff: The choline chloride case[J]. *Chemosphere*, 2003, 53 (6):679-683.
- [9] HOOGENBOOM L A P, KAN C A, BOVEE T F H, et al. Residues of dioxins and PCBs in fat of growing pigs and broilers fed contaminated feed[J]. *Chemosphere*, 2004, 57 (1):35-42.
- [10] WANG P, ZHANG Q, LAN Y, et al. Dioxins contamination in the feed additive (feed grade cupric sulfate) tied to chlorine industry[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4 (1):5975-5975.
- [11] 青宪, 韩静磊, 温炎燊. 蚀刻废液及其回收后生产的铜盐产品中 PCDD/Fs 含量水平及分布特征[J]. *环境科学*, 2013, 34 (2): 642-646.
- QING X, HAN J L, WEN Y S. Concentrations and distribution characteristics of PCDD/Fs in spent etching solution and its copper salt recycling products[J]. *Environmental Science*, 2013, 34 (2): 642-646 (in Chinese).
- [12] 王璞, 梁勇, 许世爱, 等. 电路板蚀刻废液及其回收铜盐产品中 PCBs 污染特征[J]. *环境科学研究*, 2015, 28 (3):460-465.
- WANG P, LIANG Y, XU S A, et al. Polychlorinated biphenyls in spent etching solutions and their copper salt recycling products[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28 (3):460-465 (in Chinese).
- [13] WEBER R, HEROLD C, HOLLERT H, et al. Reviewing the relevance of dioxin and PCB sources for food from animal origin and the need for their inventory, control and management[J]. *Environmental Sciences Europe*, 2018, 30: 42.
- [14] TAO F, ABDALLAH M A, ASHWORTH D C, et al. Emerging and legacy flame retardants in UK human milk and food suggest slow response to restrictions on use of PBDEs and HBCDD[J]. *Environment International*, 2017, 105:95-104.
- [15] WANG Y X, LIU J Y, LI J G, et al. Dietary exposure of chinese adults to perfluoroalkyl acids via animal-origin foods; Chinese total diet study (2005-2007 and 2011-2013)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67 (21): 6048-6055.
- [16] FERNANDES A, ROSE M, FALANDYSZ J. Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in food and humans[J]. *Environment International*, 2017, 104:1-13.
- [17] WANG R, GAO L, ZHENG M, et al. Short- and medium-chain chlorinated paraffins in aquatic foods from 18 Chinese provinces: Occurrence, spatial distributions, and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615 (Supplement C):1199-1206.
- [18] PIETRON W J, MALAGOCKI P. Quantification of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in food. A review[J]. *Talanta*, 2017, 167: 411-427.
- [19] FERNANDES A, MORTIMER D, GEM M, et al. Polychlorinated naphthalenes (PCNs): Congener specific analysis, occurrence in food, and dietary exposure in the UK[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (9):3533-3538.
- [20] SZNAJDER-KATARZYNSKA K, SURMA M, CIESLIK I. A. Review of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in terms of sources, applications, human exposure, dietary intake, toxicity, legal regulation, and methods of determination[J]. *Journal of Chemistry*, 2019(6): 2717528.
- [21] LI T, WAN Y, GAO S, et al. High-throughput determination and characterization of short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins in human blood[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 (6):3346-3354.
- [22] SCHINKEL L, LEHNER S, HEEB N V, et al. Dealing with strong mass interferences of chlorinated paraffins and their transformation products: An analytical guide[J]. *Trac Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 106:116-124.
- [23] RODIL R, CARRO A, LORENZO R, 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]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(7):2259-2265.
- [24] RODIL R, CARRO A, LORENZO R, et al. Multicriteria optimisation of a simultaneous supercritical fluid extraction and clean-up procedure for the determination of persistent organohalogenated pollutants in aquaculture samples[J]. *Chemosphere*, 2007, 67 (7): 1453-1462.
- [25] BLANCO S L, VIEITES J M. Single-run determination of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) di-to deca-brominated in fish meal, fish oil and fish feed by isotope dilution: application of automated sample purification and gas chromatography/ion trap tandem mass spectrometry (GC/ITMS)[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 672 (1/2):137-146.
- [26] YOU J, KELLEY R A, CROUSE C C, et al. Analysis of persistent halogenated hydrocarbons in fish feeds containing fish oil and other alternative lipid sources[J]. *Talanta*, 2011, 85(3):1291-1297.
- [27] PENA-ABAURREA M, RAMOS J, GONZALEZ M, et al. Miniaturized selective pressurized liquid extraction of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers from feedstuffs[J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1273:18-25.
- [28] BICHON E, GUIFFARD I, V NISSEAU A, et al. Simultaneous determination of 16 brominated flame retardants in food and feed of animal origin by fast gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionisation[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1459:120-128.
- [29] JACOBS M N, COVACI A, SCHEPENS P. Investigation of selected persistent organic pollutants in farmed Atlantic salmon (*Salmo salar*), salmon aquaculture feed, and fish oil components of the feed[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36 (13):2797-2805.
- [30] GUO Y, YU H Y, ZHANG B Z, et al. Persistent halogenated hydrocarbons in fish feeds manufactured in South China[J]. *Journal of*

- Agricultural & Food Chemistry, 2009, 57(9):3674-3680.
- [31] BERTSSEN M H, JULSHAMN K, LUNDEBYE A-K. Chemical contaminants in aquafeeds and Atlantic salmon (*Salmo salar*) following the use of traditional-versus alternative feed ingredients[J]. Chemosphere, 2010, 78(6):637-646.
- [32] BLANCO S L, MART NEZ A, PORRO C, et al. Dietary uptake of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), occurrence and profiles, in aquacultured turbot (*Psetta maxima*) from Galicia, Spain[J]. Chemosphere, 2011, 85(3):441-447.
- [33] MONTORY M, BARRA R. Preliminary data on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in farmed fish tissues (*Salmo salar*) and fish feed in Southern Chile[J]. Chemosphere, 2006, 63(8):1252-1260.
- [34] SUOMINEN K, HALLIKAINEN A, RUOKOJ RVI P, et al. Occurrence of PCDD/F, PCB, PBDE, PFAS, and organotin compounds in fish meal, fish oil and fish feed[J]. Chemosphere, 2011, 85(3):300-306.
- [35] HOLMA-SUUTARI A, RUOKOJ RVI P, LAAKSONEN S, et al. Persistent organic pollutant levels in semi-domesticated reindeer (*Rangifer tarandus tarandus* L.), feed, lichen, blood, milk, placenta, foetus and calf[J]. Science of the Total Environment, 2014, 476:125-135.
- [36] FERNANDES A R, MORTIMER D, ROSE M, et al. Bromine content and brominated flame retardants in food and animal feed from the UK [J]. Chemosphere, 2016, 150:472-478.
- [37] LI X, DONG S, ZHANG W, et al. Global occurrence of polybrominated diphenyl ethers and their hydroxylated and methoxylated structural analogues in an important animal feed (fishmeal) [J]. Environmental Pollution, 2018, 234:620-629.
- [38] LI X, DONG S, ZHANG W, et al. The occurrence of perfluoroalkyl acids in an important feed material (fishmeal) and its potential risk through the farm-to-fork pathway to humans[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367:559-567.
- [39] LI X, GAO K, DONG S, et al. Length-specific occurrence and profile of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in animal protein feeds[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373:224-231.
- [40] GURUGE K S, SEIKE N, YAMANAKA N, et al. Accumulation of polychlorinated naphthalenes in domestic animal related samples[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2004, 6(9):753-757.
- [41] DONG S, LI X, WANG P, et al. Polychlorinated naphthalene concentrations and distribution in feed raw materials[J]. Chemosphere, 2018, 211:912-917.
- [42] LAHANIATIS M R, COELHAN M, PARLAR H. Clean-up and quantification of short and medium chain polychlorinated n-alkanes in fish, fish oil and fish feed[J]. Organohalogen Compounds, 2000, 47:276-279.
- [43] DONG S, LI X, SU X, et al. Concentrations and congener group profiles of short- and medium-chain chlorinated paraffins in animal feed materials[J]. Science of the Total Environment, 2019, 647:676-681.