

食品中的多氯萘、四溴双酚 A 和六溴环十二烷 及其人体暴露水平的研究进展

李芳, 金静, 陈吉平*

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 作为新型持久性有机污染物, 多氯萘 (polychlorinated naphthalenes, PCNs)、四溴双酚 A (tetrabromobisphenol A, TBBPA) 和六溴环十二烷 (hexabromocyclododecane, HBCD) 引起了人们广泛的关注。这些新型污染物具有较强的亲脂性, 易在生物体内累积, 并随着食物链迁移和放大, 对人类造成潜在的危害。饮食摄入被认为是人体暴露的主要途径之一。目前, 这些化合物在食品中的含量及其对人体暴露水平的研究报道还相对较少。本文总结了 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的分析方法并归纳其在食品和人体组织中的污染水平以及人体暴露水平, 为食品和人体组织中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的来源、环境化学行为和对人类健康潜在危害的进一步研究提供参考。

关键词: 多氯萘; 四溴双酚 A; 六溴环十二烷; 食品; 人体暴露

Exposure levels of polychlorinated naphthalenes, tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane in foodstuffs samples and human exposure: a review

LI Fang, JIN Jing, CHEN Ji-Ping*

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

ABSTRACT: As new kinds of persistent organic pollutants (POPs), polychlorinated naphthalenes (PCNs), tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD) have received considerable attention. Due to their high lipophilicity, these pollutants can bioaccumulate and biomagnify with food chain, and finally create health problems. The main pathway for PCNs, TBBPA, and HBCD to human exposure is considered to be dietary intake. However, reports on the levels of PCNs, TBBPA, and HBCD in foodstuffs and human exposure are rather scarce. In this paper, the analytical methods, pollution levels in food and human tissues and human exposure levels of PCNs, TBBPA and HBCD were summarized. Further investigations on the sources, environmental chemical behavior and potential hazard to human health of PCNs, TBBPA and HBCD in foodstuffs and humans are necessary.

KEY WORDS: polychlorinated naphthalenes; tetrabromobisphenol A; hexabromocyclododecane; foodstuffs; human exposure

基金项目: 国家自然科学基金项目(21205117)、环保公益性行业科研专项(201209016)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (21205117) and the Special Environmental Protection Foundation for Public Welfare Project (201209016)

*通讯作者: 陈吉平, 博士, 研究员, 主要研究方向为分析化学和环境化学及其相关的基础和应用。E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

*Corresponding author: CHEN Ji-Ping, Professor, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, No. 457, Zhongshan Road, Shahekou District, Dalian 116023, China. E-mail: chenjp@dicp.ac.cn

1 引言

多氯萘(polychlorinated naphthalenes, PCNs)、四溴双酚 A(tetrabromobisphenol A, TBBPA)和六溴环十二烷(hexabromocyclododecane, HBCD)均属于卤代阻燃剂。因其具有持久性、生物累积性、毒性和远距离传输性,PCNs 和 HBCD 已被列入《斯德哥尔摩公约》优先控制持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)候选名单中。作为履约国之一,我国时刻关注并参与 POPs 履约。目前,这三类污染物已作为国内高关注 POPs 而被研究。

PCNs 是一类基于萘环上氢原子被氯原子取代的化合物的总称,共有 75 种异构体,结构式如图 1(a)。自 1833 年首次合成之后,主要用作阻燃剂、电容器和电压器的绝缘油、电缆绝缘体、燃料保护剂和木材杀菌剂。虽然早期全球范围内已经陆续停止了 PCNs 的生产和使用,但某些化工或工业过程中(如固废焚烧、金属冶炼等)仍产生 PCNs 副产物释放到环境中^[1]。TBBPA 和 HBCD 是目前使用量最大的两类溴代阻燃剂,结构式如图 1(b、c)。TBBPA 主要作为反应型和添加型阻燃剂用于各种聚合物的生产中和印刷电路板中环氧树脂的阻燃剂,2004 年全球的生产量达到了 170000 吨^[2]。HBCD 广泛的应用于生产发泡和挤塑聚苯乙烯泡沫,如建筑隔热板材、软垫家具、室内装潢纺织品、汽车坐垫、电子产品等领域,2010 年全球 HBCDs 的生产量为 23000 吨^[3]。2013 年,联合国发布了关于“在全球范围内禁止使用 HBCD—在绝缘、纺织和电子领域常用的阻燃剂”的禁令。目前商品级 HBCD 中共检测到 3 对对映异构体(α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD)和 2 个非对映异构体(δ -HBCD 和 ϵ -HBCD),其 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 的含量分别为 1%~12%、10%~13%、75%~89%。

PCNs 对于人类具有较高的致氯痤疮和致命性,

还可以导致体重下降、食欲下降、黄疸等症状,另外对肾脏、生殖系统、胃肠道、胰脏、肺和脾等也存在影响。因其结构类似于 PCDD/Fs 和 PCBs,具有相似的毒性模式,目前普遍认为其致毒机制是 AHH (aryl hydrocarbon hydroxylase)和 EROD (ethoxyresorufin *O*-deethylase)效应。PCNs 除了依赖芳香基受体致毒之外,可能还存在别的致毒机制^[4]。TBBPA 结构类似于甲状腺激素,是一种内分泌干扰物。毒理学研究证明,商品级的 HBCD 可显示一定亚慢性毒性^[2,3,5]。其毒性效应主要表现为激素效应(甲状腺干扰效应)^[6-8]、肝毒性^[9,10]、神经和免疫毒性^[11-13]、致畸性^[14]、细胞毒性^[15]、影响生殖生育^[16,17]等。尽管如此,现阶段,PCNs、TBBPA 和 HBCD 的毒理学数据依然十分有限,尤其是缺乏对人体毒性研究的相关资料。

自 PCNs、TBBPA 和 HBCD 首次被检测到之后,研究者们对其毒理及其在各种环境介质中污染水平进行了研究。这些阻燃剂在生产、运输和使用的过程中易释放到环境中。环境介质中的 PCNs、TBBPA 和 HBCD 一方面易通过生物蓄积和植物吸收传输等作用存在人类的食物中,通过饮食进入人体,进而影响人类的健康;另一方面,也可能通过呼吸或者皮肤接触途径对人类造成危害。目前已有研究者在人类食品和人体组织中检出 PCNs、TBBPA 和 HBCD,但是报道较少,尤其是国内的污染数据。我国的研究尚处于起步阶段,因此建立 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的准确、灵敏的分离分析方法,包括样品前处理方法、分离分析方法,开展食品中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 污染水平及人体暴露水平调查具有重要的意义。

本文主要针对目前食物样品中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的分析方法、食品(动物源性和植物源性)、人体组织、人类母乳和血浆中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的污染水平以及通过饮食对人体暴露水平等方面的研究进行了综述。

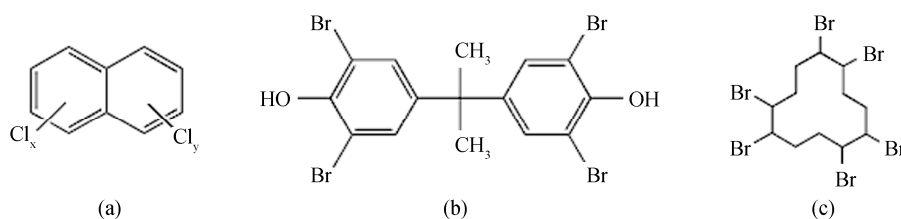


图 1 PCNs (a)、TBBPA (b)和 HBCD (c)的结构式
Fig. 1 The structure of PCNs (a), TBBPA (b) and HBCD (c)

2 分析方法

由于食品样品基质比较复杂, 容易产生离子抑制或增强作用而导致分析方法的灵敏度下降。目前多采用同位素标记物作为内标来补偿基质效应导致的灵敏度变化, 但该方法存在并非所有目标分析物的同位素标准都容易获得和不能从根本上改善方法检出限的缺点。选择合适的样品前处理方法可从根本上减少干扰组分影响, 减少基质效应。而且 PCNs、TBBPA 和 HBCD 属于痕量污染物, 在食品中的含量一般在 ng/g 或 pg/g 甚至更低量级, 要求其分析方法具有较高的灵敏度和选择性, 因此选择合适的样品前处理和仪器分析方法在复杂样品中污染物的分析检测中占有举足轻重的地位。

2.1 提取

采集的食品样品一般先经过冷冻干燥或者风干, 然后与无水硫酸钠混匀后再进行提取。常见提取方法有索氏萃取^[18-20]、加速溶剂萃取(ASE)^[21, 22]、固相萃取(SPE)^[23]等, 以及一些新型萃取方法主要包括如超声波萃取(UAE)、微波辅助萃取(MAE)等。其中, 索氏萃取和加速溶剂萃取最为常用。常用的萃取溶剂有正己烷、二氯甲烷、丙酮、甲苯、石油醚或其混合溶剂等。从环境保护和经济性方面考虑, 目前以及未来的化学分析将越来越注重有机溶剂的使用量、分析速度和分析周期以及自动化等方面。因此, 一些研究者正致力于研究新型的萃取技术。另外, 对于一些样品(如牛奶、血清等)而言, 需要借助于溶剂或者酸使蛋白质改性。Tang 等^[24]在测定人体血浆中的 HBCD 含量时, 采用甲醇对蛋白质进行预处理, 然后低温高速离心后直接进行分析。

2.2 净化

目前痕量持久性有机污染物最常用的净化方法是使用净化柱。对于食品样品, 其净化过程需要去除脂质等干扰物。除脂常采用有凝胶渗透色谱^[18]、复合硅胶柱^[20]、浓硫酸氧化^[25]、溶剂洗涤和氧化铝柱净化等技术, 其中, 凝胶渗透色谱和复合硅胶柱最为常用。

PCNs 可采用多层硅胶柱、氧化铝柱、碳硅胶柱或活性炭柱等进行净化分离。为得到更好的净化效果, 多采用复合层析柱。Jiang 等^[22]将采集的海产食物冻干后采用加速溶剂萃取提取, 提取液经采用多层硅

胶填充柱净化后, 采用活化的氧化铝色谱柱进一步纯化和分离。PCNs、PCBs 以及一些其他的共平面化合物具有相似的洗脱曲线, 导致分离比较困难。Kannan 等^[20]采用浸渍碳硅胶层析柱分离邻位 PCBs。虽然研究者们已采取了许多方法, 但是目前仍未能完全将它们分离开来。

TBBPA 和 HBCD 的净化柱相对比较简单, 多采用凝胶渗透色谱^[26]、硅胶柱^[27]、活化硅胶柱^[21]、弗罗里土柱^[28]、去活化硅胶-酸化硅胶复合柱^[29]和固相萃取^[30]等进行净化。Carignan 等^[28]将采集的母乳样品冻干后, 采用正己烷-二氯己烷(1:9)的混合溶液在 90 °C 和 1500 psi 条件下进行加速溶剂萃取, 用浓硫酸除脂后过弗罗里土柱进行进化, 用正己烷-二氯甲烷(1:1)进行淋洗。

目前, 污染物的同时分析技术逐渐受到重视, 不仅减少了操作步骤, 而且节约了成本。据报道, PCNs、TBBPA 和 HBCD 采用去活化硅胶柱进行分离, 然后依次用正己烷、正己烷-二氯甲烷混合溶剂进行淋洗可以实现选择性分离^[31]。采用该方法对样品中三者的含量进行同时分析测定, 可以简化样品的前处理步骤, 提高分析速度。

2.3 仪器分析

目前 PCNs 的仪器检测方法主要有高分辨毛细管色谱-低分辨质谱(HRGC-LRMS)和高分辨毛细管色谱-高分辨质谱(HRGC-HRMS)。一般高浓度水平的 PCNs 采用 HRGC-LRMS, 低浓度水平的 PCNs 采用 HRGC-HRMS。环境介质中 PCNs 污染水平相对较低, 故目前最常用的方法是 HRGC-HRMS。5%苯基-甲基聚硅氧烷柱是分离 PCNs 使用最广泛的色谱柱, 但是这种色谱柱并不能将 PCNs 的同族体完全分离开来, 一些难分离的同类物需要采用特殊固定相的色谱柱, 如环糊精固定相、液晶柱和 PYE 色谱柱等。Marti-Cid 等^[32]采用 HRGC-HRMS 测定了食品中的 PCNs, 检出限范围为 0.8~2.1 ng/kg (wet weight)。近几年来, 随着色谱和质谱的进一步发展, 一些研究者使用串联质谱、多维色谱、二维气相色谱/质谱等技术分析 PCNs。

TBBPA 极性较强, 在气相色谱柱中保留时间短, 且使用色谱-质谱(GC-MS)方法测定需提前进行衍生化, 但 TBBPA 的酚羟基邻位存在的溴基团可阻碍衍生化反应的完全进行, 导致衍生化效率较低、回收率

较低等问题。目前主要采用液相色谱-串联质谱(LC-MS/MS)进行分析。Hayama 等^[19]采用液相色谱串联质谱对 TBBPA 进行分析,这样既避免了衍生化过程,同时采用选择反应监测(SRM)模式还可以增强抗基质干扰的能力,方法定量限达到 4.1 pg/g。

早期 HBCD 采用气相色谱-电子捕获负化学电离源-质谱(GC-ECNI-MS)进行检测,但 GC 存在一些问题^[33],如无法分离 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD 异构体,只能检测准确的总的 HBCD 含量;由于 HBCD 的热稳定性较差,需采用冷柱头进样、短色谱柱、薄固定相、高载气流速来降低 HBCD 的降解;240 °C 以上脱溴化氢发生异构体的互变,而导致结果不准确,还可能污染色谱柱;可能与多溴联苯醚产生共溢出现象等。高效液相色谱法(HPLC)可以很容易地把 HBCD 异构体分离开来,但 LC-MS 的灵敏度比 GC/ECNI-MS 低 10 倍左右,仅仅可以用来检测浓度水平较高的环境样品。LC-MS/MS 的高选择性具有较大的优势。虽然电喷雾离子源(ESI)容易产生离子抑制现象而降低灵敏度,但可以通过样品净化和加 ¹³C-HBCD 和 ²D-HBCD 来弥补这种响应变化,也可以使用大气压光致电离(APPI)和大气压化学电离(APCI)^[5]来避免溴代阻燃剂同时分析时产生的离子抑制效应。目前,许多研究者^[30, 34-36]采用

HPLC-MS/MS 结合 SRM 模式和同位素稀释法同时分析测定不同环境介质中 HBCD 和 TBBPA 的污染水平。Shi 等^[37]采用 UPLC-MS/MS 测定各种食品中的 TBBPA 和 HBCD,其中 TBBPA、 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 在肉类中的检出限为 0.07、0.04、0.02、0.01 ng/g,在鱼类中的检出限为 0.1、0.06、0.03、0.04 ng/g,在奶类中的检出限为 0.06、0.05、0.03 和 0.02 ng/g,在蛋类中的检出限为 0.05、0.02、0.03、0.02 ng/g。

3 污染水平

目前已经在食品(动物源性和植物源性)和人体组织(母乳、血液和脂肪)中发现了 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的存在。

3.1 食品

PCNs、TBBPA 和 HBCD 的亲脂性可能导致其从非水生环境中转移到食品中,通过饮食进入人体内,经血液循环传至全身并累积在脂肪中。饮食摄入被认为是 POPs 对人体暴露的主要方式之一。食品中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的含量越来越引起人们的广泛关注。表 1 列出了部分国家和地区食物样品中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的含量。从表中可以看出,这些污染物在不同地区食物中的含量不同,其中动物

表 1 不同国家和地区食品样品中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的浓度(ng/kg)

Table 1 The concentrations (ng/kg) of PCNs, TBBPA and HBCD of food samples from different countries and regions

污染物	采样点	样品基质				参考文献
		海/水产品(N)	肉类(N)	蛋类和家禽类(N)	奶类及奶制品(N)	
PCNs	爱尔兰	0.18~59.3(17)	0.18~13.41(33)	0.23~2.22(15)	0.12~3.13(21)	[40]
	英国	0.53~37.29(13)	0.19~5.69(9)	0.48~8.29(9)	0.19~6.09(9)	[39]
	西班牙*	2.7~226.9(14)	1.7~5.8(9)	4.3(1)	0.5~22.7(4)	[32]
	中国	93.8~1300(21)	-	-	-	[22]
	日本	190~3300(30)	-	-	-	[46]
	美国	19~31400(22)	-	-	-	[20]
TBBPA	中国	<70~2044(12)	<70~1386(12)	<50~692(12)	<60~848(12)	[37]
	中国**	<60~2224(12)	<40~872(12)	<20~1156(12)	<50~853(12)	[37]
	英国**	<50~8900(35)	-	-	-	[44]
HBCD	日本	0.012~5.2(22)	-	-	-	[45]
	美国	<59~352(7)	<60~196(8)	<11(1)	<128(8)	[47]
	比利时	0.016~4.397(429)	-	-	-	[48]

*表示 wet weight, 其余未标记的均为 lipid weight; **表示样品中 α -HBCD 的浓度; -表示文章未测定; N: 表示测定的样品数

源性食品含量较植物源性高, 尤其是鱼类, 这可能与它们在食物链中的位置有关。

3.1.1 PCNs

2003 年, Domingo 等^[38]研究了西班牙加泰罗尼亚地区 11 类食品中 PCNs 的含量。检测结果表明, 油类和脂肪类的含量最高(477 ng/kg), 其次是谷类(71 ng/kg), 鱼类(39 ng/kg), 奶制品(36 ng/kg), 含量最低的为牛奶(0.4 ng/kg)和水果(0.7 ng/kg)。在这些食品中, 4-CN_s 和 5-CN_s 是主要成分, 8-CN_s 含量最低, 但豆类和水果中均以 6-CN_s 为主。2008 年, Marti-Ci 等^[32]对该城市又作了相似的研究, 结果发现 PCNs 在鱼类和海产品中的含量最高(47 ng/kg), 其次是油脂类(22 ng/kg), 烘焙食品(15 ng/kg), 奶制品(12 ng/kg), 牛奶和水果中含量仍然最低。另外, 除了鱼类和海产品以 5-CN_s 为主外, PCNs 的总体分布特征与已有报道类似。

Fernandes 等先后对英国^[39]和爱尔兰^[40]地区的多种食品中 PCNs 的含量进行了研究。研究发现, 不同地区和种类食品中 PCNs 的含量和分布特征存在差异。鱼类中 PCNs 的含量最高且主要以 CN52/60 为主, 其次是肉类和家禽类, 家禽类仍以 CN52/60 为主, 但肉类食品中 CN66/67 占主要成分。

目前关于我国食品中 PCNs 的研究相对较少。Jiang 等^[22]对广州和舟山的海产品中 PCNs 进行了研究, 其含量范围为 0.0938~1.3 ng/g(lipid weight, lw)。据文献报道, 国内海产品中的 PCNs 的含量较爱尔兰、英国和西班牙鱼类产品偏高, 但是低于日本和美国鱼类中的含量。类分布特征研究进一步发现, 3-CN_s 和 5-CN_s 是鱼类、虾类和蚌类中 PCNs 的主要成分, 约占总量 60%, 结果表明两个地区海产品中 PCNs 分布特征的差异可能是由于污染物类型不同导致的。

3.1.2 TBBPA 和 HBCD

Sjodin 等^[41]认为 TBBPA 不具有生物放大作用将导致其在食品中的含量较低。而且, 2004 年 Saito 等^[42]虽建立了脂肪组织样品中 TBBPA 的分析方法, 但并未用于实际样品的测定。2006 年, 欧洲食品安全局(European Food Safety Authority)提出关于关注食品中溴代阻燃剂的测定的建议。Covaci 等^[43]在 2009 年对当前食品中 TBBPA 的研究进展进行了综述, 经调研发现食品中 TBBPA 的研究较少。同时, 目前食品中 HBCD 的相关报道也较少。

2008 年, Driffield 等^[44]建立了食品中 TBBPA 和 HBCD 的分析方法并用于贝类中 TBBPA 和 HBCD 的测定, 所有样品中 TBBPA 均未检出, 大部分样品中检出 HBCD, 且 α -HBCD 是主要成分, 该结果与工业产品中的分布特征不同, 这可能与 γ -HBCD 和 β -HBCD 易被快速代谢成羟基类似物有关。近年来, Shi 等^[37]对中国 12 个省 662 个食物样品中 TBBPA 和 HBCD 的含量进行了测定, 发现 70% 的样品中有检出 TBBPA, 其中在水产食物中含量最高, 其次是肉类, 蛋类中含量最低; HBCD 的浓度范围为 <LOD~9.208 ng/g(lw), 其中大部分样品中 β -HBCD 和 γ -HBCD 未检出, 且水产食物中 HBCD 最高, 奶类中含量最低。食品中 TBBPA 和 HBCD 的含量不仅与食物种类有关, 而且可能还与其来源地的环境污染和人类活动有关。Ueno 等^[45]测定了日本海产品中 HBCD 的含量, 其含量为 0.012~5.4 ng/g, 并且发现日本南部地区 HBCD 的含量较北部高, 这可能是因为日本南部主要是工业区并且人类活动相对活跃。

3.2 人体组织

PCNs、TBBPA 和 HBCD 均有高的亲脂性, 容易在人体脂肪部分进行富集和储存。脂肪样品的获取较为复杂, 而母乳较血液等其他样品含有更高的脂含量, 因此母乳成为目前研究的主要基质。由于母乳样品采用非侵入式方法采集, 因此, 目前对母乳的相关研究比对血清和脂肪的研究更为广泛。另外, 对母乳样品的测定不仅能反映母体内 POPs 的富集水平, 还能在一定程度上反应生命早期对胎儿及母乳喂养婴儿的暴露情况。因此, 研究母乳中 POPs 的含量具有重要的意义。表 2 给出了不同国家和地区人类组织样品(母乳、血清和脂肪)中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的含量。

3.2.1 PCNs

Lunden 等^[49]对瑞典 1972~1992 年之间母乳样品中的 PCNs 进行了研究, 其含量从 3.081 ng/g(1972 年)持续下降到 0.483 ng/g(1992 年), 其中 CN52 是最主要的成分, 其次是 CN66/67。

不同国家和地区人体脂肪中 PCNs 的含量不同, 且可能存在性别和年龄差异。Kunisue 等^[50]研究了纽约 43 个人体脂肪样品中的 PCNs, 研究发现 PCNs 在男性脂肪和女性脂肪中的含量范围分别为 0.061~2.5 ng/g 和 0.021~0.91 ng/g, 其中 CN52/60 和 CN66/67

表 2 不同国家和地区人体组织样品中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的浓度

Table 2 The concentrations (ng/g) of PCNs, TBBPA and HBCD of human tissue samples from different countries and regions

污染物	采样点	样品基质			参考文献
		母乳(N)	血清(N)	脂肪(N)	
PCNs	瑞典	0.483~3.081(70~140)	-	-	[49]
	韩国*	-	0.0924~0.744(61)	-	[54]
	意大利	-	-	0.5~14.0(12)	[51]
	美国	-	-	0.061~2.5(43)	[50]
	法国	0.062~37.344(34)	0.97~10.12(54)	-	[55]
	中国	<0.06~5.124(24)	-	-	[37]
	中国	<0.06~12.46(55)	-	-	[26]
	英国	<0.04~0.65(34)	-	-	[56]
TBBPA	波士顿	<0.03~0.55(43)	-	-	[28]
	挪威	-	<0.1~2.0(447)	-	[52]
	比利时	-	0.08±0.02(n=7)***	-	[57]
	美国	-	0.0062~0.0087(5)	-	[19]
	美国	~	-	<0.0033~0.464(60)	[35]
	中国**	<50~2.776(24)	-	-	[37]
	中国**	<0.05~71.18(92)	-	-	[26]
	英国	1.04~22.37(34)	-	-	[56]
HBCD	波士顿	0.36~8.0(43)	-	-	[28]
	加纳	0.01~3.2(67)	-	-	[58]
	西班牙**	<0.1~122(33)	-	-	[11]
	瑞典	-	<0.24~3.4(50)	-	[59]
	斯堪的纳维亚	-	6~856(20)	-	[53]
	美国	-	-	<0.0026~2.41(60)	[35]

*表示 CN66/67 的浓度; **表示样品中 α -HBCD 的浓度; ***表示浓度为 ng/mL; -表示文章未测定; N: 表示测定的样品数

是主要的成分, 女性脂肪中含量略高于男性, 进一步研究发现脂肪中的含量与年龄无明显关系。Schiafone 等^[51]也研究了意大利人体脂肪中 PCNs 的含量, PCNs 的含量为 0.5~14 ng/g, 其中 6-CN_s 的含量最高, 其次是 5-CN_s 和 3-CN_s, 其同类物的分布特征与早期工业产品 Halowax1014 和 Aroclor1214 相似。

3.2.2 TBBPA 和 HBCD

目前母乳样品中 TBBPA 和 HBCD 的报道相对较多。Shi 等^[37]测定了中国 12 个省 1237 个母乳样品中 TBBPA 和 HBCD 的含量, 研究发现, 农村和城市母乳样品中 TBBPA 的含量范围分别为 N.D.~4.458 ng/g(lw) 和 N.D.~5.124 ng/g(lw), α -HBCD 的含量范围

分别为 N.D.~2.776 ng/g(lw) 和 N.D.~1.543 ng/g(lw), 虽 TBBPA 较 HBCD 的使用量较大, 但在 63% 的母乳样品中 TBBPA 的含量较低。为了进一步研究母乳中 TBBPA 和 HBCD 的含量与母亲的身体状况和生活环境的关系, 该课题组研究了北京 103 个母乳样品中 TBBPA 和 HBCD 的含量^[26]。结果发现, TBBPA 和 HBCD 的含量范围分别为 <LOD~12.46 ng/g(lw) 和 <LOD~78.28 ng/g(lw), 进一步研究发现, 母乳中 TBBPA 含量与母亲年龄有关, HBCD 的含量与身体质量指数(BMI)有关, 而两者含量与母亲的饮食习惯、居住环境、吸烟习惯和电脑使用情况无明显关系。但 2012 年, Carignan 等^[28]测定了波士顿 43 个母

乳样品中 TBBPA 和 HBCD 含量。研究发现, 母乳中 HBCD 的含量与生活习惯和居住环境中电子设备的数量有关。

Thomsen 等^[52]对挪威人的血清样品中 TBBPA 进行了测定, TBBPA 的含量为 $<LOD \sim 2.0$ ng/g, 与已报道的数据一致。Thomsen 等^[53]对制造发泡聚苯乙烯工厂中工人的血液中 HBCD 的含量进行了测定。结果表明, 不同人之间的浓度范围变化较大, 其中 α -HBCD 和 γ -HBCD 是主要的成分, 分别占 60% 和 39%, 该结果与 Weiss 等^[59]对瑞典中老年女性血液中 HBCD 的异构体的分布特征(α -HBCD 是主要的成分且 γ -HBCD 仅占 1~3%)不同。研究者还指出关于工人血液中 HBCD 的含量和工作环境中灰尘中的含量之间的关系有待深入研究。2008 年, Johnson 等^[35]对纽约人体脂肪组织中 TBBPA 和 HBCD 的研究中发现, 虽目前 TBBPA 的使用量比 HBCD 高, 但脂肪中 TBBPA 的含量较 HBCD 低一个数量级, 推测可能与两者的使用量和生物累积的不同有关, 且 TBBPA 作为反应型阻燃剂较 HBCD 难以释放到环境中, 也可能与 TBBPA 易被肝脏快速代谢而进入胆汁中有关。其进一步研究发现, TBBPA 和 HBCD 的含量与年龄、性别和种族也无明显关系。

4 人体暴露水平

PCNs、TBBPA 和 HBCD 对人体暴露的来源主要有饮食、灰尘、空气和消费产品, 其主要的途径包括饮食摄入、呼吸摄入和皮肤吸收。

目前饮食摄入是 POPs 公认的主要暴露方式之一。为了研究不同年龄阶段的人对这些污染物的摄入量的差异, Domingo 等^[38]研究了西班牙地区不同人群(儿童、青少年、成年男性和女性、老年人)对 PCNs 的日摄入量的差异。研究发现日摄入量(ng/day)按照成年男性(45.78)、青少年(43.32)、儿童(39.68)、成年女性(33.98)、老年人(33.62)依次递减, 不同年龄阶段摄入量的不同可能与他们的饮食习惯有关。近年来, Marti-Cid 等^[32]对西班牙地区食品中 PCNs 的对成年男子的日摄入量进行估算, 其日摄入量为 7.25 ng/d, 较之前报道明显降低, 推测可能与人们对油脂类的摄入比例减少有关。食品中 POPs 的含量和饮食习惯的不同是导致暴露水平差异的主要原因。Fernandes 等^[40]研究了爱尔兰地区不同食品中 PCNs 对成年人的月暴露水平为 0.14 pg TEQ /kg (bw, 体重), 鱼类

(37%)和奶制品(37%)的贡献较大, 其次是肉类(23%), 蛋类(3%)贡献最小。由于目前仅有 24 个 PCNs 的同类物的 TEF 值, 因此导致总的 TEQs 值无法测定。

Shi 等^[37]对国内 12 个不同省的母乳和食物样品中 TBBPA 和 HBCD 进行了研究。研究发现, 母乳样品中, 1~6 个月大婴儿(7.8 kg)对 TBBPA 和 Σ HBCD 的平均日摄入量分别为 5.094 和 5.837 ng/kg (bw)(远大于参考值 0.256 和 0.432 ng/kg (bw)); 食物中, TBBPA 和 Σ HBCD 的日摄入量范围为 0.232~0.28 ng/kg (bw)和 0.258~0.432 ng/kg (bw), 其中肉类的贡献最大, 其次是水产食物。不同地区食品中含量的差距导致其对人体暴露水平存在不同, 其暴露水平与地理特征和饮食习惯有较大关系。进一步研究结果表明, 上海的日摄入量最高, TBBPA 和 HBCD 的日摄入量分别为 1.304 ng/kg (bw)和 1.723 ng/kg (bw), 其次是福建, 山西的日摄入量最低。为了进一步研究母乳中 TBBPA 和 HBCD 对婴儿的暴露, 该课题组对北京地区的母乳样品进行了研究^[26], 结果发现婴儿的平均日摄入量分别为 2.34、24.89 ng/kg (bw)。据报道, 海产和水产食物中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的含量相对较高, 可能对经常食用这些食物的人类的暴露水平较高。美国人^[47]每天从肉类、鱼类和蔬菜类中的摄入量分别为 0.179、0.013 和 0.029 ng/kg。日本成年人^[45]每天通过海产品的摄入量为 0.45~34 ng/kg。

关于这些污染物对人体通过呼吸暴露的研究比较少, 尤其是国内。呼吸摄入也是不容忽视的暴露途径。目前关于大气中 PCNs 含量的报道较 TBBPA 和 HBCD 多, 但通过呼吸摄入 PCNs、TBBPA 和 HBCD 导致人体暴露的进一步研究仍较少。Lin 等^[60]发现我国北方空气中 PCNs 对人体的日平均暴露量为 2.7 fg TEQ/kg。Ni 等^[61]研究了深圳某地区空气中颗粒相($PM_{2.5}$ 和 PM_{10})对成年人的暴露水平, 发现成年人对颗粒相中 TBBPA 和 Σ HBCD 的日吸入暴露量分别为 43.2、93.2 pg/kg, 日吞入暴露量为 966.2、2079 pg/kg。该结果表明, 空气和灰尘也是重要的暴露源, 值得人们关注。

5 结论和展望

PCNs、TBBPA 和 HBCD 作为新型 POPs, 因其潜在的毒性和健康风险, 在生物样品尤其是与人类生活和健康息息相关的食品类样品中的含量和分布特征引起了人们广泛的关注。本文针对 PCNs、TBBPA

和 HBCD 的分析方法、其在食品和人体组织样品中的污染水平以及其对人体暴露水平进行了总结,为进一步研究食品和人体组织 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的相关研究提供参考。

目前关于食品和人体组织中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的相关研究较少,而且国际上还没有公认的标准分析方法。对 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的毒性研究,尤其是对人类健康的危害研究也不够深入。因此,全国范围内食品中 PCNs、TBBPA 和 HBCD 的污染水平、污染来源、分布特征、与相关环境介质之间的转换关系以及对人体的暴露水平的研究还有待进一步开展。

参考文献

- [1] Guo L, Ba T, Zheng M. Study of Sources and Distribution Characteristics of Polychlorinated Naphthalenes [J]. *Prog Chem*, 2009, 21(2-3): 377-388.
- [2] Birnbaum LS, Staskal DF. Brominated flame retardants: Cause for concern? [J]. *Environ Health Perspect*, 2004, 112(1): 9-17.
- [3] Covaci A, Gerecke AC, Law RJ, *et al.* Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the environment and humans: A review [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(12): 3679-3688.
- [4] Brinkman UAT, Reymer HGM. Polychlorinated Naphthalenes [J]. *J Chromatogr*, 1976, 127(3): 203-243.
- [5] Marvin CH, Tomy GT, Armitage JM, *et al.* Hexabromocyclododecane: Current Understanding of Chemistry, Environmental Fate and Toxicology and Implications for Global Management [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(20): 8613-8623.
- [6] Huang GY, Ying GG, Liang YQ, *et al.* Hormonal effects of tetrabromobisphenol A using a combination of in vitro and in vivo assays [J]. *Comp Biochem Phys C*, 2013, 157(4): 344-351.
- [7] van der Ven LTM, Verhoef A, van de Kuil T, *et al.* A 28-day oral dose toxicity study enhanced to detect endocrine effects of hexabromocyclododecane in wistar rats [J]. *Toxicol Sci*, 2006, 94(2): 281-292.
- [8] Yamada-Okabe T, Sakai H, Kashima Y, *et al.* Modulation at a cellular level of the thyroid hormone receptor-mediated gene expression by 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane (HBCD), 4,4'-diiodobiphenyl (DIB), and nitrofen (NIP) [J]. *Toxicol Lett*, 2005, 155(1): 127-133.
- [9] Szymanska JA, Piotrowski JK, Frydrych B. Hepatotoxicity of tetrabromobisphenol-A: effects of repeated dosage in rats [J]. *Toxicol*, 2000, 142(2): 87-95.
- [10] Canton RF, Peijnenburg A, Hoogenboom R, *et al.* Subacute effects of hexabromocyclododecane (HBCD) on hepatic gene expression profiles in rats [J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2008, 231(2): 267-272.
- [11] Eljarrat E, Guerra P, Martinez E, *et al.* Hexabromocyclododecane in Human Breast Milk: Levels and Enantiomeric Patterns [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(6): 1940-1946.
- [12] Nakajima A, Saigusa D, Tetsu N, *et al.* Neurobehavioral effects of tetrabromobisphenol A, a brominated flame retardant, in mice [J]. *Toxicol Lett*, 2009, 189(1): 78-83.
- [13] Ema M, Fujii S, Hirata-Koizumi M, *et al.* Two-generation reproductive toxicity study of the flame retardant hexabromocyclododecane in rats [J]. *Reprod Toxicol*, 2008, 25(3): 335-351.
- [14] Shi HH, Qian LJ, Guo SZ, *et al.* Teratogenic effects of tetrabromobisphenol A on *Xenopus tropicalis* embryos [J]. *Comp Biochem Phys C*, 2010, 152(1): 62-68.
- [15] Debenest T, Gagne F, Petit AN, *et al.* Monitoring of a flame retardant (tetrabromobisphenol A) toxicity on different microalgae assessed by flow cytometry [J]. *J Environ Monit*, 2010, 12(10): 1918-1923.
- [16] McCormick JM, Van Es T, Cooper KR, *et al.* Microbially Mediated O-Methylation of Bisphenol a Results in Metabolites with Increased Toxicity to the Developing Zebrafish (*Danio rerio*) Embryo [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(15): 6567-6574.
- [17] Mariussen E, Fonnum F. The effect of brominated flame retardants on neurotransmitter uptake into rat brain synaptosomes and vesicles [J]. *Neurochem Int*, 2003, 43(4-5): 533-542.
- [18] Law RJ, Bersuder P, Allchin CR, *et al.* Levels of the flame retardants hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in the blubber of harbor porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded or bycaught in the UK, with evidence for an increase in HBCD concentrations in recent years [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(7): 2177-2183.
- [19] Hayama T, Yoshida H, Onimaru S, *et al.* Determination of tetrabromobisphenol A in human serum by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2004, 809(1): 131-136.
- [20] Kannan K, Yamashita N, Imagawa T, *et al.* Polychlorinated naphthalenes and polychlorinated biphenyls in fishes from Michigan waters including the Great Lakes [J]. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(4): 566-572.
- [21] Xia CH, Lam JCW, Wu XG, *et al.* Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in marine fishes along the Chinese coastline [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(11): 1662-1668.
- [22] Jiang QT, Hanari N, Miyake Y, *et al.* Health risk assessment for polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, and polychlorinated naphthalenes in seafood from Guangzhou and Zhoushan, China [J]. *Environ Pollut*, 2007,

- 148(1): 31–39.
- [23] Han C, Chen XM, Xie W, *et al.* Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers in *Sargassum fusiforme* and comparison of the extraction efficiency of ultrasonication, microwave-assisted extraction, Soxhlet extraction and pressurised liquid extraction [J]. *J Sep Sci*, 2010, 33(21): 3319–3325.
- [24] Tang CM. Quantitative determination of the diastereoisomers of hexabromocyclododecane in human plasma using liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr B*, 2010, 878(31): 3317–3322.
- [25] Jarnberg U, Asplund L, Dewit C, *et al.* Polychlorinated-biphenyls and polychlorinated naphthalenes in swedish sediment and biota – levels, patterns, and time trends [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27(7): 1364–1374.
- [26] Shi ZX, Jiao Y, Hu Y, *et al.* Levels of tetrabromobisphenol A, hexabromocyclododecanes and polybrominated diphenyl ethers in human milk from the general population in Beijing, China [J]. *Sci Total Environ*, 2013, 452: 10–18.
- [27] Zhang YW, Ruan YF, Sun HW, *et al.* Hexabromocyclododecanes in surface sediments and a sediment core from Rivers and Harbor in the northern Chinese city of Tianjin [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(5): 1610–1616.
- [28] Carignan CC, Abdallah MAE, Wu N, *et al.* Predictors of Tetrabromobisphenol-A (TBBP-A) and Hexabromocyclododecanes (HBCD) in Milk from Boston Mothers [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(21): 12146–12153.
- [29] Xu J, Zhang Y, Guo CS, *et al.* Levels and distribution of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane in Taihu Lake, China [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2013, 32(10): 2249–2255.
- [30] ten Dam G, Pardo O, Traag W, *et al.* Simultaneous extraction and determination of HBCD isomers and TBBPA by ASE and LC-MSMS in fish [J]. *J Chromatogr B*, 2012, 898: 101–110.
- [31] Teng M, Jin J, Fu Q, *et al.* Selective separation of polychlorinated naphthalene (PCNs), hexabromocyclododecanes (HBCDs) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in soil matrices [J]. *Chin Sci Bull*, 2013, 58(4–5): 500–506.
- [32] Marti-Cid R, Llobet JM, Castell V, *et al.* Human exposure to polychlorinated naphthalenes and polychlorinated diphenyl ethers from foods in Catalonia, Spain: Temporal trend [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42 (11): 4195–4201.
- [33] Law RJ, Kohler M, Heeb NV, *et al.* Hexabromocyclododecane challenges scientists and regulators [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(13): 281A–287A.
- [34] Feng AH, Chen SJ, Chen MY, *et al.* Hexabromocyclododecane (HBCD) and tetrabromobisphenol A (TBBPA) in riverine and estuarine sediments of the Pearl River Delta in southern China, with emphasis on spatial variability in diastereoisomer- and enantiomer-specific distribution of HBCD [J]. *Mar Pollut Bull*, 2012, 64(5): 919–925.
- [35] Johnson-Restrepo B, Adams DH, Kannan K. Tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in tissues of humans, dolphins, and sharks from the United States [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(11): 1935–1944.
- [36] Frederiksen M, Vorkamp K, Bossi R, *et al.* Method development for simultaneous analysis of HBCD, TBBPA, and dimethyl-TBBPA in marine biota from Greenland and the Faroe Islands [J]. *Int J Environ Ch*, 2007, 87(15): 1095–1109.
- [37] Shi ZX, Wu YN, Li JG, *et al.* Dietary Exposure Assessment of Chinese Adults and Nursing Infants to Tetrabromobisphenol-A and Hexabromocyclododecanes: Occurrence Measurements in Foods and Human Milk [J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(12): 4314–4319.
- [38] Domingo JL, Falco G, Llobet JM, *et al.* Polychlorinated naphthalenes in foods: Estimated dietary intake by the population of Catalonia, Spain [J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(11): 2332–2335.
- [39] Fernandes A, Mortimer D, Gem M, *et al.* Polychlorinated Naphthalenes (PCNs): Congener Specific Analysis, Occurrence in Food, and Dietary Exposure in the UK [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(9): 3533–3538.
- [40] Fernandes AR, Tlustos C, Rose M, *et al.* Polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Irish foods: Occurrence and human dietary exposure [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(3): 322–328.
- [41] Sjodin A, Patterson DG, Bergman A. A review on human exposure to brominated flame retardants – particularly polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environ Int*, 2003, 29(6): 829–839.
- [42] Saito K, Sjodin A, Sandau CD, *et al.* Development of an accelerated solvent extraction and gel permeation chromatography analytical method for measuring persistent organohalogen compounds in adipose and organ tissue analysis [J]. *Chemosphere*, 2004, 57(5): 373–381.
- [43] Covaci A, Voorspoels S, Abdallah MAE, *et al.* Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives [J]. *J Chromatogr A*, 2009, 1216 (3): 346–363.
- [44] Driffield M, Harmer N, Bradley E, *et al.* Determination of brominated flame retardants in food by LC-MS/MS: diastereoisomer-specific hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A [J]. *Environ Health Perspect*, 2008, 25(7): 895–903.
- [45] Ueno D, Isobe T, Ramu K, *et al.* Spatial distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in bivalves from Japanese

- coastal waters [J]. *Chemosphere*, 2010, 78(10): 1213–1219.
- [46] Guruge KS, Seike N, Yamanaka N, *et al.* Accumulation of polychlorinated naphthalenes in domestic animal related samples [J]. *J Environ Monit*, 2004, 6(9): 753–757.
- [47] Schecter A, Haffner D, Colacino J, *et al.* Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Hexabromocyclododecane (HBCD) in Composite US Food Samples [J]. *Environ Health Perspect*, 2010, 118(3): 357–362.
- [48] Roosens L, Geeraerts C, Belpaire C, *et al.* Spatial variations in the levels and isomeric patterns of PBDEs and HBCDs in the European eel in Flanders [J]. *Environ Int*, 2010, 36(5): 415–423.
- [49] Lunden A, Noren K. Polychlorinated naphthalenes and other organochlorine contaminants in Swedish human milk, 1972–1992[J]. *Arch Environ Con Tox*, 1998, 34(4): 414–423.
- [50] Kunisue T, Johnson–Restrepo B, Hilker DR, *et al.* Polychlorinated naphthalenes in human adipose tissue from New York, USA [J]. *Environ Pollut*, 2009, 157(3): 910–915.
- [51] Schiavone A, Kannan K, Horii Y, *et al.* Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated naphthalenes and polycyclic musks in human fat from Italy: Comparison to polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides [J]. *Environ Pollut*, 2010, 158(2): 599–606.
- [52] Thomsen C, Liane VH, Becher G. Automated solid–phase extraction for the determination of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in serum – application on archived Norwegian samples from 1977 to 2003 [J]. *J Chromatogr B*, 2007, 846(1–2): 252–263.
- [53] Thomsen C, Molander P, Daae HL, *et al.* Occupational exposure to hexabromocyclododecane at an industrial plant [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(15): 5210–5216.
- [54] Park H, Kang JH, Baek SY, *et al.* Relative importance of polychlorinated naphthalenes compared to dioxins, and polychlorinated biphenyls in human serum from Korea: Contribution to TEQs and potential sources [J]. *Environ Pollut*, 2010, 158(5): 1420–1427.
- [55] Cariou R, Antignac JP, Zalko D, *et al.* Exposure assessment of French women and their newborns to tetrabromobisphenol–A: Occurrence measurements in maternal adipose tissue, serum, breast milk and cord serum [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(7): 1036–1041.
- [56] Abdallah MA, Harrad S. Tetrabromobisphenol–A, hexabromocyclododecane and its degradation products in UK human milk: Relationship to external exposure [J]. *Environ Int*, 2011, 37(2): 443–448.
- [57] Dirtu AC, Roosens L, Geens T, *et al.* Simultaneous determination of bisphenol A, triclosan, and tetrabromobisphenol A in human serum using solid–phase extraction and gas chromatography–electron capture negative–ionization mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2008, 391(4): 1175–1181.
- [58] Asante KA, Adu–Kumi S, Nakahiro K, *et al.* Human exposure to PCBs, PBDEs and HBCDs in Ghana: Temporal variation, sources of exposure and estimation of daily intakes by infants [J]. *Environ Int*, 2011, 37(5): 921–928.
- [59] Weiss J, Wallin E, Axmon A, *et al.* Hydroxy–PCBs, PBDEs, and HBCDDs in serum from an elderly population of Swedish fishermen's wives and associations with bone density [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(20): 6282–6289.
- [60] Lin Y, Zhao YF, Qiu XH, *et al.* Spatial distribution of polychlorinated naphthalenes in the atmosphere across North China based on gridded field observations [J]. *Environ Pollut*, 2013, 180: 27–33.
- [61] Ni HG, Zeng H. HBCD and TBBPA in particulate phase of indoor air in Shenzhen, China [J]. *Sci Total Environ*, 2013, 458: 15–19.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



李芳, 博士研究生, 主要研究方向为环境中 POPs 监测方法研发和区域污染水平调查。

E-mail: lifang1990@dicp.ac.cn



陈吉平, 博士, 研究员, 主要研究方向为分析化学和环境化学及其相关的基础和应用研究。

E-mail: chenjp@dicp.ac.cn