

食品中四溴双酚 A 和六溴环十二烷的检测技术、 污染水平与膳食暴露研究进展

施致雄^{1,2*}, 仝彤¹, 焦扬¹, 王建迪¹, 黄默容¹, 李潇¹

(1. 首都医科大学公共卫生学院, 北京 100069; 2. 首都医科大学环境毒理学北京市重点实验室, 北京 100069)

摘要: 以四溴双酚 A 和六溴环十二烷为代表的溴系阻燃剂广泛应用于工业生产和生活消费等各个领域。但随之而来的环境污染、人群暴露和健康危害也备受关注。食品中四溴双酚 A 和六溴环十二烷的监测与暴露风险评估研究已成为研究热点, 本文根据现有文献总结了食品中四溴双酚 A 和六溴环十二烷的检测技术、污染水平和膳食暴露水平, 并比较了四溴双酚 A 和六溴环十二烷在各个国家或地区食品中污染水平的差异, 以及四溴双酚 A 和六溴环十二烷在不同类别食品中的污染水平差异, 提出四溴双酚 A 和六溴环十二烷的婴幼儿及儿童膳食暴露水平明显高于成年人, 应将婴幼儿及儿童的溴系阻燃剂暴露风险与健康效应作为未来的研究重点。

关键词: 膳食; 溴系阻燃剂; 四溴双酚 A; 六溴环十二烷; 检测技术; 膳食暴露

Determination methodologies, contamination levels and dietary exposure of tetrabromobisphenol A and hexabromocyclododecane in diet: a review of recent studies

SHI Zhi-Xiong^{1,2*}, TONG Tong¹, JIAO Yang¹, WANG Jian-Di¹, HUANG Mo-Rong¹, LI Xiao¹

(1. School of Public Health, Capital Medical University, Beijing 100069, China;

2. Beijing Key Laboratory of Environmental Toxicology, Capital Medical University, Beijing 100069, China)

ABSTRACT: As one of the most important chemical products-brominated flame retardants (BFRs)-tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD) were widely used in industrial production and living consumption fields. TBBPA and HBCD had become ubiquitous contaminants in the environment and the human population due to their widespread use. Thus the human exposure and health effect of TBBPA and HBCD caused a lot of concern. This paper reviewed the determination methodology, contamination levels and dietary exposure of TBBPA and HBCD in diet. On the basis of the results, we compared the difference of the contamination levels of TBBPA and HBCD in different countries, regions, and different kinds of foods. The review showed the dietary exposure levels of TBBPA/HBCD by infant were higher than those of the adult. Thus, more researches should be focused on the exposure assessment of TBBPA and HBCD on infants.

基金项目: 国家自然科学基金(21477083)、北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(CIT&TCD201404190)、北京市优秀人才培养资助(2013D005018000008)

Fund: Supported by The National Natural Science Foundation of China (21477083), the Importation and Development of High-Caliber Talents Project of Beijing Municipal Institutions (CIT&TCD201404190), the Development of Outstanding Talents Project of Beijing (2013D005018000008)

*通讯作者: 施致雄, 副教授, 主要研究方向为食品化学污染物与健康。E-mail: szx0127@ccmu.edu.cn

*Corresponding author: SHI Zhi-Xiong, Associate Professor, Capital Medical University, No. 10 Xitoutiao, Youanmen, Beijing 100069, China. E-mail: szx0127@ccmu.edu.cn

KEY WORDS: diet; brominated flame retardants; tetrabromobisphenol A; hexabromocyclododecane; determination methodology; dietary exposure

1 引言

阻燃剂是一大类添加到材料中的助剂,用以提高材料的抗燃性,阻止材料被引燃及抑制火焰蔓延。溴系阻燃剂(brominated flame retardants, BFRs)由于价格低廉且具有良好的防火阻燃性能而被广泛应用于以电子电气产品为主的各类产品中,在防火阻燃、保护生命财产安全方面起到了重要作用。但 BFRs 在生产、使用和产品废弃过程中均容易以渗溢等形式释放到周围环境中,造成土壤、大气及水体污染,并通过食物链的富集放大在哺乳动物及人体内蓄积,对人类健康造成威胁,已有多项流行病学调查,认为 BFRs 易在人体内蓄积,可通过血脑屏障与胎盘屏障,并与神经发育异常、糖尿病、肿瘤和甲状腺功能紊乱等多种疾病具有相关性^[1]。但由于尚未找到合适的替代品, BFRs 的生产和使用依然在持续。溴系阻燃剂的大量应用带来的环境污染与人群健康问题已经引起了国际社会的广泛关注。

四溴双酚 A(Tetrabromobisphenol A, TBBPA)和六溴环十二烷(Hexabromocyclododecane, HBCD)是当前除多溴联苯醚外产量和使用量最大的两种 BFRs, 欧盟已将 TBBPA 列在优先控制化学品名单上,并且一直进行针对人体健康

的危险性评估^[2]。HBCD 曾被广泛用作多溴联苯醚(PBDEs)的替代品。但现有研究表明 HBCD 具有很强的生物蓄积性和持久性,2013 年《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》缔约方大会上 HBCD 被明确列为持久性有机污染物并建议禁止生产和使用^[3]。鉴于经膳食摄入是普通人群摄入 BFRs 的主要来源,本文将依据现有文献,对食品中 TBBPA 和 HBCD 的分析方法、食品中含量水平、膳食摄入状况进行综述。

2 食品中四溴双酚 A 和六溴环十二烷分析方法

2.1 食品中四溴双酚 A 和六溴环十二烷的提取与净化

TBBPA 的 pK_{a1} 值和 pK_{a2} 值分别是 7.5 和 8.5,在中性环境中 TBBPA 将有一部分以阴离子的形式存在,和中性的溴系阻燃剂多溴联苯醚(PBDEs)和 HBCD 相比,含有酚羟基且能够电离是 TBBPA 最显著的一个特点。表 1 给出了一些食品基质中 HBCD 或 TBBPA 的提取和净化方法,这些基质包括动物性食品和植物类食品等。通常固态基质在提取之前要干燥和匀浆,液态或半液态的生物基质,如鸡蛋、牛奶等则需要先冷冻干燥除去水分使之成为固体,然后再提取。

表 1 TBBPA 与 HBCD 的主要分析方法
Table 1 Analytical methodologies for TBBPA and HBCD

| 基质 | 前处理技术 | 提取技术 | 净化技术 | 仪器方法 | 参考文献 |
|---------|---|--------------------------------|--|-------------------|------|
| 鱼、肉、蛋、奶 | 冷冻干燥、与 Na ₂ SO ₄ 混合 | 丙酮:正己烷(1:1, v:v)索氏提取 16 h | GPC 净化+浓硫酸除脂 | UPLC-ESI-MS/MS | [7] |
| 鱼肉 | 与 Na ₂ SO ₄ 混合 | 丙酮:正己烷(1:1, v:v)索氏提取 4 h | GPC 净化+浓硫酸除脂 | LC-ESI-MS | [8] |
| 鱼肉 | 与 Na ₂ SO ₄ 混合 | 丙酮:正己烷(3:1, v:v)索氏提取 6 h 或基质分散 | 浓 H ₂ SO ₄ 除脂+GPC 净化+SiO ₂ 处理 | LC-ESI-MS | [9] |
| 鳕鱼肉 | 与 Na ₂ SO ₄ 混合 | 丙酮:正己烷(1:1, v:v)索氏提取 4 h | GPC 净化+SiO ₂ +浓硫酸处理+去活性 SiO ₂ | LC-ESI-MS | [10] |
| 蛋 | 与 Na ₂ SO ₄ 混合 | 乙酸乙酯:环己烷(1:3, v:v)柱层析提取 | GPC 净化+去活性 Florisil 硅土 (0.5% H ₂ O)+衍生化 | LC-TOF-MS | [5] |
| 鱼肉 | 与 Na ₂ SO ₄ 混合 | 二氯甲烷:正己烷(3:1, v:v)索氏提取 16 h | GPC 净化+浓硫酸除脂 | LC-ESI-MS/MS | [11] |
| 母乳 | 冷冻干燥、与 Na ₂ SO ₄ 混合 | 丙酮:正己烷(1:1, v:v)索氏提取 16 h | GPC 净化+浓硫酸除脂 | UPLC-ESI-MS/MS | [4] |
| 鱼肉 | 与水、甲酸和乙腈混合 | 加硫酸镁、氯化钠混合提取 | C ₁₈ 硅胶, PSA 吸附剂和硫酸镁除杂质 | UPLC- ion-trap MS | [12] |

含脂肪食品中 TBBPA 和 HBCD 的提取方法最常用的是基于二元混合溶剂的索氏提取法或加速溶剂萃取法, 常用的混合溶剂有丙酮:正己烷^[4]和二氯甲烷:正己烷^[5], 索氏提取法虽耗时间且溶剂使用量较大, 但能保证较高的提取效率和回收率(绝对回收率一般大于 80%), 而且操作简便, 所需样品量少。加速溶剂萃取法与索氏提取法相比能更加节省时间, 且溶剂耗用量较少^[4, 6]。

前处理过程中与待测物共同提取出来的脂肪如不能有效地在净化过程中除去会影响检测结果并污染仪器。样品经索氏提取或加速溶剂萃取后, 提取液的除脂方法主要分两类, 一类是破坏性方法, 如酸化硅胶处理、硫酸处理等; 一类是非破坏性方法, 如凝胶渗透色谱(GPC)法, 吸附色谱等。HBCD 性质比较稳定, 无论哪种除脂方法均有较高的回收率。但 TBBPA 含有两个活性羟基, 使用酸化硅胶处理时 TBBPA 与硅胶反应导致回收率很低, 用浓硫酸除脂肪时, 由于 TBBPA 对酸稳定, 因此能得到较好的回收率, 但需要多次连续进行液液萃取操作, 耗时费力。在非破坏性方法中, 凝胶渗透色谱(GPC)净化是最有效手段。Shi 等^[4]采用全自动凝胶净化系统对奶类样品的提取液进行净化, 得到了满意的回收率, GPC 法和硫酸处理法可以结合使用, 可先用 GPC 作初步处理除去大部分脂肪及色素, 再用浓硫酸进行进一步净化。

基质固相分散萃取法是近年来发展迅速的一种前处理方法, Lanko va 等^[12]采用基质固相分散萃取法结合 UPLC 和线性离子阱质谱同时分析鱼肉中的 TBBPA 和 HBCD, 样本与水、甲酸和乙腈混合后, 再加入硫酸镁和氯化钠, 混匀后离心取上清液, 然后用 C₁₈ 硅胶、PSA 吸附剂和硫酸镁共同去除杂质, LOQ 在 0.1~1 ng/g。

2.2 四溴双酚 A 的仪器分析方法

TBBPA 因带有两个酚羟基导致其极性较强, 在气相色谱仪的毛细管色谱柱中保留时间很短, 因此若使用 GC-MS 方法测定 TBBPA, 需要先进行衍生化。Berger 等人采用 GC-HRMS 和 LC-ESI-TOF-MS 两种方法测定了蛋样中的 TBBPA, 在 GC-MS 方法的建立过程中, 发现由于 TBBPA 的不能完全衍生化导致方法线性范围窄且样品回收率低, 不完全衍生化的原因在于酚羟基两边存在的溴基团阻碍了衍生化反应的完全进行, 因此 LC-MS 技术更适用于 TBBPA 的仪器分析^[5]。二维气相色谱和 ECD 检测器或 TOF-MS 检测器联用, 能够提供更好的分离能力, P. Korytár 等^[13]用二维气相色谱法分析 PBDEs 和可能的共流出物, 发现当第一维 GC 使用 DB-1 或 DB-5 柱时, 第二维 GC 柱能够有效地分离 TBBPA 和 PBDEs。

使用 LC-MS 测定 TBBPA 可无需衍生化直接进样, 因此成为测定 TBBPA 的最主要手段。用 LC-MS 分析 TBBPA 时, 流动相能够在很大程度上影响 LC 的分离效果和 MS 的灵敏度。用甲醇做流动相时质谱响应值比用乙腈做流动

相高 30%, 而且检测器的基线更稳定, 能得到更低的 LOQ。此外, 流动相中添加 1 mmol/L 的醋酸铵能提高响应, 可能是醋酸铵的加入促进了电离^[14]。采用 LC-MS 方法测定 TBBPA 时若使用 ¹³C-TBBPA 作为同位素内标, 可通过对与基质相关的因素的补偿而大大提高定量的准确性^[15]。

使用 LC-MS 分析 TBBPA 时最适宜的接口是负电离模式下的 ESI 源(ESI⁻)。Tollback 等发现与 APCI 源相比, ESI 源的 LOD 要低 30~40 倍^[16]。但 Suzuki and Hasegawa^[17]用 LC-APCI-MS 测定 HBCD 和 TBBPA 时则发现对于 HBCD, APCI 源的信噪比比 ESI 源高 2~5 倍, 但对于 TBBPA, APCI 源的信噪比只有 ESI 源的 1/2。在更先进的 UPLC 技术出现之后, 已有文献用 UPLC-MS/MS 分析食品样品中的 TBBPA^[18]。UPLC-MS/MS 技术不但继承了 LC-MS/MS 技术的所有优点, 还因为采用了 1.7 μm 小颗粒固定相, 从而能大大缩短待测物分析时间, 在提高了分析效率的同时还提高了检测灵敏度。

毛细管电泳是一种分离可电离样品的有效手段, 也可用于 TBBPA 的分析。Blanco 使用非水毛细管技术和光电二极管阵列检测器分析环境样品中的 TBBPA 和其他酚类化合物, TBBPA 的检测波长为 210 nm, 以甲醇为流动相, 在分析水样时, 方法的 LOQ 能达到 12 ng/mL^[19]。

2.3 六溴环十二烷的仪器分析方法

GC-MS 技术可用于测定 HBCD, 使用的是电子捕获负化学离子源(ECNI), 测定 HBCD 脱溴的生成的[Br]⁻离子, 能获得较高的灵敏度。但 GC-MS 技术测定 HBCD 时也面临诸多困难, HBCD 的三种异构体 α、β、γ-HBCD 在 160 °C 以上会相互转化导致三者无法准确定量。此外当温度高于 240 °C 时 HBCD 会发生脱溴降解导致结果不准确同时污染色谱柱^[20]。

反相高效液相色谱与电喷雾质谱(ESI-MS)或大气压化学电离质谱(APCI-MS)联用是测定食品中 HBCD 的三种异构体的有效手段。ESI 源比 APCI 源的响应要高一些。Budakowski 和 Tomy^[21]使用液相色谱和三重四级杆质谱联用, 以多反应监测模式测定[M-H]⁻ (m/z 640.6)→[Br]⁻ (m/z 79 和 81), 方法灵敏度和选择性均很高, 柱上 LOD 为 4~6 pg。Jan'ak 等^[22]对液相方法和质谱方法进行优化, 测定标准溶液和鱼肉提取液中的 HBCD 异构体, 检测限分别为 0.5 pg 和 5 pg。Shi 等^[4]利用超高效液相色谱结合三重四级杆质谱, 实现了对母乳和血清等基质中 HBCD 异构体和 TBBPA 的同时测定, 检测限为 20~60 pg/g。

虽然 LC-MS/MS 法现已成为分析 HBCD 异构体的最佳选择, 但依然存在诸多缺点, Tomy 等人分析了对结果会造成较大影响的一些重要因素, 比如共流出物的影响和基质化合物的影响, 这些因素均会引起离子抑制效应并降低灵敏度。同时他也提出了几个解决问题的途径: ①采用标准加入法; ②对样品进行稀释; ③提高净化效率; ④提高色谱

分离度; ⑤使用基质匹配外标法或同位素稀释法。其中最具优势的是同位素稀释法, 这种方法既能补偿仪器波动造成的影响, 也能补偿基质中其他离子的干扰。Tomy 的最后结论是对环境基质中 HBCD 异构体的精确测定如不使用同位素内标是很难做到的^[23]。

为了提高响应和灵敏度, 可在流动相中添加乙酸铵或乙酸等添加剂。但 Tomy 发现 HBCD 的三种异构体在不同溶剂中的稳定性不同。这也许和 γ -HBCD 在甲醇和乙腈中的溶解性不同有关。因此 Tomy 建议最后一步用甲醇溶解样品^[23]。

目前三重四级杆质谱由于高选择性和高灵敏度成为测定 HBCD 的首选, 但也有些文献采用其他种类的质谱仪测定 HBCD。Morris 比较了单四级杆和离子阱质谱在测定 HBCD 时的差异。使用单四级杆质谱只能测定分子离子, 无法测定子离子, 但在离子阱质谱上 HBCD 的子离子只有 $[\text{Br}]^-$, 而 $[\text{Br}]^-$ 的质量数低于离子阱质谱仪的测定临界值, 因此在离子阱上也只能测定 HBCD 的分子离子。此外作者发现 HBCD 的不同异构体在这两种质谱仪上的响应也不相同, 在单四级杆上 α -HBCD 响应最强, 而在离子阱上则是 γ -HBCD 响应最高^[10]。

超高效液相色谱-飞行时间-高分辨率质谱 (UPLC-TOF-HRMS) 也被尝试用于鱼肉样本中的 HBCD 分析, 并和超高效液相色谱-轨道离子阱-高分辨率质谱 (UPLC-Orbitrap-HRMS) 以及三重四级杆质谱进行比较, UPLC-TOF-HRMS 的方法定量限在 7~29 pg/g ww (wet weight), 作者经过比较发现无论是飞行时间-高分辨率质谱、轨道离子阱-高分辨率质谱还是三重四级杆质谱, 均适用于 HBCD 的痕量定量分析^[24]。

3 食品中六溴环十二烷和四溴双酚 A 的污染水平

3.1 食品中六溴环十二烷污染水平

水产品是最常食用的食物之一, 由于多处食物链的高端成为研究的关注点, HBCD 在鱼体内的不同部位分布不同, 而且和鱼的种类密切相关, 譬如在白鱼体内, 肝脏中 HBCD 浓度高于肌肉, 而在鲈鱼体内, 肌肉中 HBCD 浓度最高^[22, 25]。

已有文献表明在不同基质中 HBCD 的三种异构体, α 、 β 和 γ -HBCD, 的比例各不相同, 在商品化的 HBCD 中 γ -HBCD 比例最高, 达 75%~89%, α -HBCD 占 10%~13%, β -HBCD 占 0.5%~12%; 在沉积物、淤泥与水中三种异构体比例与商品 HBCD 类似, γ -HBCD 占主要地位, 但在高级生物体中, 如人类、鱼、海洋动物和鸟类, α -HBCD 则占主要地位, β -HBCD 无论在生物基质还是非生物基质中含量都是最低的。高级生物体中 α -HBCD 高比例的原因被认为是生物体内 γ -HBCD 的代谢要更快, 结果导致 α -HBCD 在生物体内的相对比例要更高^[26, 27]。此外, 还发现

α -HBCD 在脂肪组织中更容易蓄积并且随粪便排泄的速度明显比 γ -HBCD 要慢, 这也是在生物体中 α -HBCD 高比例的原因^[28]。

常见食物种类中, 水产品中的 HBCD 含量普遍高于其他类食品。Xian 等^[29]检测 17 种长江三角洲水域采集的淡水鱼, 检测出其中 HBCD 含量在 12~330 ng/g lw (lipid weight), 在所采集的大多数样本中, α -HBCD 浓度是三种异构体中最高的, 但在少数样本中, 如鳊鱼肉和卵中, γ -HBCD 的浓度最高的, 这一现象目前仍无法得到解释, 可能与代谢或暴露来源有关。Qiu 等^[30]采集并检测了上海市场上常见的两种水产品, 鳊鱼和小龙虾, 小龙虾体内 HBCD 含量平均为 3.7 ng/g lw, 鳊鱼体内 HBCD 含量则与产地有关, 来自广东的鳊鱼体内 HBCD 中值(范围)为 5.6(3.1~17) ng/g lw, 而产自太湖流域的鳊鱼体内 HBCD 中值(范围)则为 11(10~14) ng/g lw。Meng 等^[31]采集并测定中国广东省售的 12 种鱼类, 其中 70% 检出 HBCD, 含量在 ND~194 ng/g ww, 同时作者发现在食物链高端的鱼类比低端的鱼类体内 HBCD 含量更高, 再一次证明 HBCD 可沿着食物链富集, 此外作者还发现无论是淡水鱼还是海水鱼, 人工养殖的鱼比野生鱼有着更高的污染水平, 说明人类活动对水产养殖业的污染不可忽视。

Shi 等^[7]检测 2007 年中国全国总膳食研究样品, 测定采集自中国 12 省份的鱼类、肉类、奶类和蛋类四类动物性食品, 其中鱼类中 HBCD 含量最高, 平均含量为 721 pg/g lw。Zhu 等^[32]测定了 79 份在青藏高原河湖中采集的鱼样, 66% 的样本中检出了 HBCD, 其中 α -HBCD 占比例最高, 鱼肉中 HBCD 含量在 ND~13.7 ng/g lw, 均值为 2.12 ng/g lw, 此外作者还发现青藏高原的鱼体内 HBCD 含量与年降雨量存在正相关关系, 提示 HBCD 可通过大气进行远距离传播。Xia 等测定从大连到厦门一带沿海采集的 46 份大黄鱼和白鲳鱼样本, 所有样本中均可检出 HBCD, 均值(含量范围)为 3.7 (0.57~10.1) ng/g lw, 显示我国沿海普遍存在 HBCD 污染, 但与其他国家尤其是欧洲沿海国家相比, 我国沿海鱼体中 HBCD 污染水平相对较低^[33]。

在日本沿海采集的 65 份海产品中, HBCD 污染水平最高的是鳗鱼、鲈鱼、鲱鱼和鲑鱼, 其 HBCD 中值(含量范围)分别为 2.09(0.05~36.9)、0.75(ND~26.2)、0.12(0.09~77.3) 和 1.29(1.09~1.34) ng/g ww, 而在软体类、甲壳类海产品中 HBCD 含量很低, 在三种异构体中, 一般是 α -HBCD 占比例最高, 但如果海产品体内 HBCD 含量在 20 ng/g ww 以上, 则发现 γ -HBCD 比例最高, 作者推测可能与附近工厂的排污有关^[34]。在日本市场上购买的鱼肉样本中, 20 个样本里有 18 个检出 HBCD, 含量在 ND~21.9 ng/g ww 之间, 并且作者发现所检测的鱼样无论是来自东中国海还是日本海, HBCD 含量均无差别^[35]。Munsch 等^[36]测定法国沿海的贝类样本, 所有样本中均可检出 α -HBCD 和 γ -HBCD, 但污

染水平在各个海域之间各不相同,均值在 0.05~0.19 ng/g ww 之间,此外还发现 HBCD 的污染水平在 1981~2011 年间不断上升。荷兰的一项研究重点检测了鱼和贝类中的 HBCD,作者采用 GC/ECNI-MS 测定 HBCD,发现人工饲养的三文鱼或鳕鱼体内几乎未检出 HBCD,海鱼以及海贝类体内检出率也不高,含量在 <LOD~7.3 ng/g ww 之间,但在野生鳕鱼体内发现了高浓度的 HBCD,含量在 <0.1~230 ng/g ww 之间,且检出率在 90%以上^[37]。Fernandes 等^[38]在苏格兰采集并测定了一些贝类样品,发现其中 HBCD 在 0.03~12.1 ng/g。

总膳食研究是分析食物中污染物含量及人群暴露水平的最佳方法。Driffield 等^[39]依托英国总膳食研究,测定了 20 大类食品中 HBCD 的含量,检出的 HBCD 含量很低,动物性食品中 HBCD 含量在 <LOD~240 pg/g ww 之间,而植物性食品中均未能检出 HBCD。在 2007 年中国总膳食研究样品中,HBCD 含量在 <LOD 到 9208 pg/g lw 之间,在肉、蛋、水产和奶中的平均含量分别为 252、269、1441 和 194 pg/g lw,水产类食品中 HBCD 的检出率、最高值和平均值均是四类食品中最高的^[7]。在 2007~2009 年开展的第二次法国总膳食研究中,所采集的 212 种食物被分成了 41 类,其中鱼、熟肉、甲壳类动物和肉类中 HBCD 含量最高,含量分别为 141、141、135 和 126 pg/g ww,其他种类食物中的 HBCD 均在 100 pg/g ww 以下^[40]。

双份饭研究是分析污染物膳食摄入水平最精确的方法,但操作难度较大,因此罕有报道,Roosens 等^[41]在比利时开展了一次双份饭研究,收集了 16 位成年人一周共 165 份双份饭样本,这些样本中 HBCD 污染水平中值、均值和含量范围分别为 0.1、0.13 和 <0.01~0.35 ng/g ww,但在这些双份饭样本中, γ -HBCD 被发现具有最高的比例。

对市售食品进行较为系统的采集与检测也是评估食物中 HBCD 污染水平的方法之一,精确度虽然比不上总膳食研究和双份饭研究,但该方法操作较为简单,因此被普遍采用。王翼飞等^[42]测定了北京市场上采集的鱼、肉、蛋、奶等 50 份动物性食品,HBCD 含量在 ND~26.83 ng/g lw,均值和中值分别为 4.32 ng/g lw 和 2.45 ng/g lw。Hu 等^[43]测定了在湖北省采集的鲶鱼、龙虾和鸡蛋等食物样本,但仅在三个蛋类样本中检出 HBCD,含量在 0.39~0.74 ng/g ww。Labunska 等^[44]在电子垃圾拆卸区浙江台州市开展食物中 HBCD 污染水平监测,共采集包括鱼、虾、肉、蛋等 127 份当地的食物样本并制成混样,并与 62 份采集自非污染区食物样本进行对比,发现在污染区采集的大多数样本中 HBCD 污染水平比非污染区样本高 1~3 倍,其中鱼肉样本中污染水平最高,达 310 ng/g lw,其次是鸡肉、鸡蛋和鸡肝样,含量分别为 79、47 和 43 ng/g lw。

Schechter^[45]在 2009~2010 年采集并测定了美国达拉斯市售食品,主要是鱼、肉、花生酱等富含油脂的食品,其中

既有食品单样也有食品混样,36 个食品单样中有 15 个检出 HBCD,三种异构体 α 、 β 、 γ -HBCD 中值(含量范围)分别为 0.003 (<0.005~1.307)、0.003 (小于 0.005~0.019)和 0.005 (小于 0.01~0.143) ng/g ww,在混样中则分别为 0.077 (0.01~0.31)、0.08 (<0.002~0.07)和 0.024 (0.012~0.17) ng/g ww,在这些市售食品中, α -HBCD 依然是最主要的异构体。在对 162 份采集自加拿大的蛋黄样本的分析中,有 85% 的样本检出了 HBCD,中值(范围)为 0.053(ND~71.9 ng/g lw), α -HBCD 也是最主要的异构体^[46]。

HBCD 在欧洲的使用强度较高,因此来自欧洲国家的研究较多。在罗马尼亚采集的 71 个动物性食品样本中均未检出 HBCD,但该研究采用的是气相色谱-质谱法测定 HBCD^[47]。在比利时开展的一项市售食品调查中,分析了鱼、肉、蛋、奶和一些诸如面包黄油之类的其他食品,80% 的样本中检出了 HBCD,鱼类样本中 HBCD 含量最高,均值为 42 ng/g lw,其次是肉、奶和其他类食品,均值分别为 14.65、4.4 和 2.4 ng/g lw,在鱼样中 α -HBCD 是最主要的异构体,但在奶样中,只检出 γ -HBCD^[48]。在对比利时家养的鸡蛋的检测中发现鸡蛋中的 HBCD 含量与季节有关,秋季出产的鸡蛋均值(中值、范围)为 6.55 (<LOQ <LOD~62) ng/g lw;而春季出产的鸡蛋均值(中值、范围)则为 8.52 (2.85、<LOD~39.3) ng/g lw,此外作者还发现土壤是鸡蛋中 HBCD 的主要来源,但不是唯一来源^[49]。瑞典的 Remberger 等^[50]测定了 1999 年采集的一些市售食品,其中 HBCD 含量在 <1~51 ng/g lw 之间,HBCD 含量较高的是混合鱼样和野生波罗的海鲑鱼样,含量分别为 48 和 51 ng/g lw,HBCD 含量较低的是羊肉、猪肉和牛肉样,其中 HBCD 含量在 <1~1.4 ng/g lw 之间。Anna Törnkvist 等^[51]通过对市售食品的检测分析瑞典食物中 HBCD 污染水平,对鱼、肉、蛋、奶和油脂五类食品开展研究,HBCD 在鱼类中含量最高,平均含量为 0.145 ng/g,肉类、奶类、蛋类的平均含量均为 0.005 ng/g,脂肪中 HBCD 平均含量则为 0.025 ng/g。Eljarrat 等^[52]为评估西班牙食物中的 HBCD 污染水平并评估普通人群的摄入水平,采集并测定了六类食物,包括鱼和海产品、肉、动物油脂、奶制品、蛋和植物油,与其他研究类似,在鱼和海产品中 HBCD 含量最高,均值达 11.6 ng/g lw,其次是肉类、蛋、奶制品、动物油脂和植物油,均值分别为 2.68、1.75、0.78、0.74 和 0.45 ng/g lw。

3.2 食品中四溴双酚 A 的污染水平

涉及食品中 TBBPA 含量水平的报道很少,当前普遍认为 TBBPA 不具有很强的生物放大作用,即便在动物性食品中含量也不会非常高。Driffield 等^[39]建立了食品中 HBCD 和 TBBPA 的检测方法并测定在英国采集的 19 类食物样品,TBBPA 检出限为 0.05 ng/g,但所测样本中均未检出 TBBPA。Fernandes 等^[38]采集并测定了苏格兰地区扇贝、牡蛎等海产品中的 TBBPA,但在所有采集的样本中均未检

出 TBBPA。Ashizuka 等^[53]在日本海沿岸采集了 45 份鱼类样本, 其中 29 份检出了 TBBPA, 污染水平在 0.01~0.11 ng/g ww, TBBPA 的平均污染水平仅为 PBDEs 的不到 1/10, 研究中还发现 PBDEs 污染水平与鱼体脂肪含量成正相关性, 但 TBBPA 含量与鱼体脂肪含量无相关性, 按照此污染水平, 日本居民从鱼类中摄入的 TBBPA 量为 0.03 ng/kg bw/day。

2007 年中国总膳食研究中, 所采集的 12 个省 4 类动物性食品的 48 份混样中 TBBPA 的含量在<LOD 到 2044 pg/g lw 之间, 在肉类、蛋类、水产类和奶类食品中 TBBPA 的平均含量分别为 251、179、721 和 194 pg/g lw^[7]。

虽然在已完成的研究中发现食物中 TBBPA 污染水平处在较低水平, 但欧盟食品安全局(European food safety authority)仍建议对食品及饲料中的溴系阻燃剂进行例行检查, 并且将 TBBPA 列入监测计划中。同时认为应该启动一个新的特别研究项目, 针对反应型溴系阻燃剂, 如 TBBPA 等, 进行全面研究。

4 四溴双酚 A 与六溴环十二烷的膳食暴露水平

TBBPA 和 HBCD 的主要人体暴露来源有膳食摄入、经灰尘和空气吸入以及通过与消费产品皮肤接触吸收, 但目前普遍认为经膳食摄入是最主要的暴露途径。

Fujii 等^[54]通过双份饭研究探索了日本膳食中 TBBPA 的污染水平, 在 2004 年和 2009 年开展了两次双份饭研究, 在 80%的样本中检出了 TBBPA, 通过 2004 年的双份饭研究估算日本普通人群经膳食摄入 TBBPA 的水平中值为 10.6 ng/d, 均值和摄入水平范围分别为 15.6 和 3.9~40.2 ng/d, 2009 年的双份饭研究发现摄入水平中值降到了 2.7 ng/d, 均值和范围分别为 3.0 和 < LOQ~7.5 ng/d, 作者还通过对双份饭样本、血清样和母乳样的分析探讨了三者的相关性, 认为膳食是摄入 TBBPA 的可能途径, 并且通过膳食摄入水平可预测 TBBPA 在母乳和血清中的水平。

Roosens 等^[41]在比利时开展的双份饭研究中, 估算出比利时普通人 HBCD 的摄入水平是 1.2~20 ng/d, 平均为 7.2 ng/d, 这一数值低于其他很多研究, 作者认为原因有几个方面, 一是采样人数和采样时间都较短, 不具备代表性, 二是研究中参与人员膳食以瘦肉和蔬菜为主, 其中 HBCD 含量均较低, 三是其他很多研究多采用 LOD 来取代未检出样本的污染水平。Gosciny^[48]等通过对奶、肉、蛋、鱼和蛋糕、披萨、深海鱼油等其他类食品的测定, 估算比利时普通人群的 HBCD 摄入水平为 0.99 ng/(kg bw-d), 其中 γ -HBCD 占 67%, 其次是 α -HBCD (25%) 和 β -HBCD (8%), 在所检测的 5 类食品中, 肉制品由于其消费量高, 贡献也最大(43%), 在肉类中牛肉是主要来源, 除了肉类, 贡献率最高的是蛋糕、派等其他类食品(36.6%), 奶制品的贡献率也不低, 达 22%, 在所检测的食物中, 水产品的污染水平

最高, 但由于消费量低, 贡献仅有 7.1%。

Knutsen 等^[55]在挪威开展了一项队列研究, 通过一个 184 人的队列调查膳食 HBCD 摄入及暴露来源, HBCD 每日摄入量的均值、中值和范围分别为 0.33、0.27 和 0.06~1.35 ng/(kg bw-d), 高脂鱼类是 HBCD 暴露的最主要来源, 其次是肉、蛋和奶制品。Fernandes 等^[38]根据在在苏格兰采集的贝类样品, 估算当地居民通过贝类海产品摄入的 HBCD 量为 5.9~7.9 ng/(kg bw-d)。

Roosens 等^[56]通过对食品、母乳和灰尘样本的采集和测定分析了比利时普通人群的 HBCD 污染水平, 采集了蔬菜、水果、猪肉、鱼和牛肉五类样本, 而且所有的这些食物都是在比利时种植或生产的, 还采集了 22 份混合母乳样本, 以及 53 份室内灰尘样本, 结果发现婴幼儿经母乳的 P50 摄入水平是 3.0 ng/(kg bw-d), 而 P90 摄入水平则是 15.2 ng/(kg bw-d), 对于膳食摄入, 3~6 岁少年经膳食的 HBCD 摄入水平为 6.4 ng/(kg bw-d), 而成年人则仅有 1.1 ng/(kg bw-d), 室内灰尘方面, 经灰尘的 P50 摄入量为 670 pg/(kg bw-d)(1 岁以下婴儿)和 52.9 pg/(kg bw-d)(成年人), 根据以上数据作者估算了比利时普通人群的总 HBCD 摄入水平, 发现摄入水平大致呈现出随着年龄的增长呈下降趋势, P50 摄入水平最高的是 3~6 岁少年, 达 6.59 ng/(kg bw-d), 最低的则是 71 岁以上人群, 仅为 1.09 ng/(kg bw-d), 对于成年人, 膳食摄入是最主要的 HBCD 摄入来源, 占总摄入量的 90%以上, 其余为经灰尘和空气摄入, 但对于儿童及婴儿, 灰尘摄入的比例则要高一些。

Eljarrat 等^[52]估算了西班牙市民经膳食摄入的 HBCD 暴露水平, 通过对水产品、肉类、动物脂肪、奶制品、蛋类和蔬菜油的检测, 估算出普通人经膳食摄入的 HBCD 水平为 2.58 ng/(kg bw-d), 其中水产品贡献最大, 为 56%, 其次是奶制品(14%)和肉类(12%)。

Shi 等^[7]通过 2007 年总膳食研究估算了中国 12 省市普通人群的 TBBPA 和 HBCD 膳食摄入水平, 这次总膳食研究覆盖了 12 省市, 调查了 1080 户共 4000 余人, 总共采集 662 类食物样本, 并归类为 13 大类食物样本, Shi 等测定了其中水产、肉、蛋、奶等四类动物性食物样本, 结果膳食消费量数据估算出中国普通人群的 TBBPA 每日摄入量为 256 pg/(kg bw-d), 其中来自肉、蛋、奶和水产品的贡献分别为 133、20、25 和 78 pg/(kg bw-d), 作者发现虽然水产品中 TBBPA 含量最高, 但由于肉类在中国人的膳食消费习惯中所占比重较大, 因此来自肉类的 TBBPA 摄入贡献最大; HBCD 每日摄入量为 432 pg/(kg bw-d), 其中来自肉、蛋、奶和水产品的贡献分别为 144、56、51 和 1781 pg/(kg bw-d), 虽然从总体上看来自水产品的贡献最大, 但经分析发现主要是因为上海市的水产中发现了高浓度的 HBCD 所致, 如果不考虑上海水产品的贡献, 那么在 HBCD 的膳食摄入中, 来自肉类的贡献依然最高达 44%。

5 小结与展望

本文论述了食品中 HBCD 和 TBBPA 的检测技术、污染水平与膳食暴露研究进展。HBCD 和 TBBPA 的广泛应用导致其在食品中普遍存在,但各国食品中 HBCD 和 TBBPA 污染水平不尽相同, BFRs 使用强度较高的欧洲国家的污染水平相对较高,我国与其他国家相比,虽然食品中 HBCD 和 TBBPA 污染水平相对较低,但食品中也普遍存在 HBCD 和 TBBPA 污染。在各类食品中水产品污染水平普遍高于其他类食品,也成为以水产品食用为主的沿海国家最主要的膳食暴露来源,但在我国由于水产品消费量较低,肉类成为最主要膳食暴露来源。值得关注的是,目前研究发现婴幼儿经膳食摄入的 BFRs 水平明显高于成年人,需要对婴幼儿经食物(母乳、乳粉及其他辅食)摄入的 HBCD 和 TBBPA 水平及相应的健康风险持续开展后续研究。因此,婴幼儿及儿童的 HBCD/TBBPA 暴露评估与健康效应探索应当成为今后关注的焦点。

参考文献

- [1] Kim YR, Harden FA, Toms LM, *et al.* Health consequences of exposure to brominated flame retardants: a systematic review [J]. *Chemosphere*, 2014, 106: 1–19.
- [2] European union risk assessment report-TBBPA. European Chemicals Bureau, <http://echa.europa.eu/>.
- [3] POPs 审查委员会建议: 全球逐步淘汰六溴环十二烷 [J]. *塑料助剂*, 2012, 6: 46.
POPs The review committee: The global out hexabromocyclododecane [J]. *Plast Addit*, 2012, 6:46
- [4] Shi Z, Wang Y, Niu P, *et al.* Concurrent extraction, clean-up, and analysis of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecane isomers, and tetrabromobisphenol A in human milk and serum [J]. *J Sep Sci*, 2013, 36(20): 3402–3410.
- [5] Berger U, Herzke D, Sandanger TM. Two trace analytical methods for determination of hydroxylated PCBs and other halogenated phenolic compounds in eggs from Norwegian birds of prey [J]. *Anal Chem*, 2004, 76(2): 441–452.
- [6] 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 Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2012, 898: 101–110.
- [7] 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.
- [8] Law RJ, Bersuder P, Allchin CR, *et al.* Levels of the flame retardants hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in the blubber of harbor porpoises (*Phocoena*) stranded or bycaught in the U.K., with evidence for an increase in HBCD concentrations in recent years [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(7): 2177–2183.
- [9] Morris S, Allchin CR, Zegers BN, *et al.* Distribution and fate of HBCD and TBBPA brominated flame retardants in North Sea estuaries and aquatic food webs [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(21): 5497–5504.
- [10] Morris S, Bersuder P, Allchin CR, *et al.* Determination of the brominated flame retardant, hexabromocyclododecane, in sediments and biota by liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry [J]. *Trac Trend Anal Chem*, 2006, 25(4): 343–349.
- [11] 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.
- [12] Lankova D, Kockovska M, Lacina O, *et al.* Rapid and simple method for determination of hexabromocyclododecanes and other LC-MS-MS-amenable brominated flame retardants in fish [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2013, 405(24): 7829–7839.
- [13] Korytar P, Covaci A, Leonards PE, *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography of polybrominated diphenyl ethers [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1100(2): 200–207.
- [14] Chu S, Haffner GD, Letcher RJ. Simultaneous determination of tetrabromobisphenol A, tetrachlorobisphenol A, bisphenol A and other halogenated analogues in sediment and sludge by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1097(1–2): 25–32.
- [15] Covaci A, Voorspoels S, Ramos L, *et al.* Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1153(1–2): 145–171.
- [16] Tollback J, Crescenzi C, Dyremark E. Determination of the flame retardant tetrabromobisphenol A in air samples by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2006, 1104(1–2): 106–112.
- [17] Suzuki S, Hasegawa A. Determination of hexabromocyclododecane diastereoisomers and tetrabromobisphenol A in water and sediment by liquid chromatography/mass spectrometry [J]. *Anal Sci*, 2006, 22(3): 469–474.
- [18] 封锦芳, 施致雄, 李芳菲, 等. 超高效液相色谱-串联质谱测定动物源食品中四溴双酚A和六溴环十二烷[J]. *中华预防医学杂志*, 2010, 44(7): 645–648.
Feng JF, Shi ZX, Li FF, *et al.* Analysis of hexabromocyclododecane and tetrabromobisphenol A in foods of animal origin using ultra performance liquid chromatography-mass spectrometry [J]. *Chin J Prev Med*, 2010, 44(7): 645–648
- [19] Blanco E, Casais MC, Mejuto MC, *et al.* Analysis of tetrabromobisphenol A and other phenolic compounds in water samples by non-aqueous capillary electrophoresis coupled to photodiode array ultraviolet detection [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1071(1–2): 205–211.
- [20] Covaci A, Voorspoels S, de Boer J. Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples—a review [J]. *Environ Int*, 2003, 29(6): 735–756.
- [21] Budakowski W, Tomy G. Congener-specific analysis of hexabromocyclododecane by high-performance liquid chromatography / electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2003, 17(13): 1399–1404.
- [22] Janak K, Covaci A, Voorspoels S, *et al.* Hexabromocyclododecane in marine species from the Western Scheldt Estuary: diastereoisomer- and enantiomer-specific accumulation [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(7):

- 1987–1994.
- [23] Tomy GT, Halldorsen T, Danell R, *et al.* Refinements to the diastereoisomer-specific method for the analysis of hexabromocyclododecane [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2005, 19(19): 2819–2826.
- [24] Zacs D, Rjabova J, Pugajeva I, *et al.* Ultra high performance liquid chromatography–time-of-flight high resolution mass spectrometry in the analysis of hexabromocyclododecane diastereoisomers: Method development and comparative evaluation versus ultra high performance liquid chromatography coupled to Orbitrap high resolution mass spectrometry and triple quadrupole tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2014, 1366: 73–83.
- [25] Eljarrat E, de la Cal A, Raldua D, *et al.* Occurrence and bioavailability of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from the Cinca River, a tributary of the Ebro River (Spain) [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(9): 2603–2608.
- [26] Law K, Palace VP, Halldorsen T, *et al.* Dietary accumulation of hexabromocyclododecane diastereoisomers in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) I: bioaccumulation parameters and evidence of bioisomerization [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2006, 25(7): 1757–1761.
- [27] Zegers BN, Mets A, Van Bommel R, *et al.* Levels of hexabromocyclododecane in harbor porpoises and common dolphins from western European seas, with evidence for stereoisomer-specific biotransformation by cytochrome p450 [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(7): 2095–2100.
- [28] Szabo DT, Diliberto JJ, Hakk H, *et al.* Toxicokinetics of the flame retardant hexabromocyclododecane gamma: effect of dose, timing, route, repeated exposure, and metabolism [J]. *Toxicol Sci*, 2010, 117(2): 282–293.
- [29] Xian Q, Ramu K, Isobe T, *et al.* Levels and body distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in freshwater fishes from the Yangtze River, China [J]. *Chemosphere*, 2008, 71(2): 268–276.
- [30] Qiu Y, Strid A, Bignert A, *et al.* Chlorinated and brominated organic contaminants in fish from Shanghai markets: a case study of human exposure [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(4): 458–466.
- [31] Meng XZ, Xiang N, Duan YP, *et al.* Hexabromocyclododecane in consumer fish from South China: implications for human exposure via dietary intake [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2012, 31(7): 1424–1430.
- [32] Zhu N, Fu J, Gao Y, *et al.* Hexabromocyclododecane in alpine fish from the Tibetan Plateau, China [J]. *Environ Pollut*, 2013, 181: 7–13.
- [33] Xia C, Lam JC, Wu X, *et al.* Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in marine fishes along the Chinese coastline [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(11): 1662–1668.
- [34] Nakagawa R, Murata S, Ashizuka Y, *et al.* Hexabromocyclododecane determination in seafood samples collected from Japanese coastal areas [J]. *Chemosphere*, 2010, 81(4): 445–452.
- [35] Kakimoto K, Nagayoshi H, Yoshida J, *et al.* Detection of dechlorane plus and brominated flame retardants in marketed fish in Japan [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(4): 416–419.
- [36] Munschy C, Marchand P, Venisseau A, *et al.* Levels and trends of the emerging contaminants HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish along French coasts [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(2): 233–240.
- [37] van Leeuwen SP, de Boer J. Brominated flame retardants in fish and shellfish - levels and contribution of fish consumption to dietary exposure of Dutch citizens to HBCD [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2008, 52(2): 194–203.
- [38] Fernandes A, Dicks P, Mortimer D, *et al.* Brominated and chlorinated dioxins, PCBs and brominated flame retardants in Scottish shellfish: methodology, occurrence and human dietary exposure [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2008, 52(2): 238–249.
- [39] 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]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2008, 25(7): 895–903.
- [40] Riviere G, Sirot V, Tard A, *et al.* Food risk assessment for perfluoroalkyl acids and brominated flame retardants in the French population: results from the second French total diet study [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 491–492: 176–183.
- [41] Roosens L, Abdallah MA, Harrad S, *et al.* Exposure to hexabromocyclododecanes (HBCDs) via dust ingestion, but not diet, correlates with concentrations in human serum: preliminary results [J]. *Environ Health Perspect*, 2009, 117(11): 1707–1712.
- [42] 王翼飞, 黄默容, 张淑华, 等. 北京市市售动物源性食品中十溴联苯醚和六溴环十二烷污染水平分析 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(2): 486–491.
- Wang YF, Huang MR, Zhang SH, *et al.* Survey on pollution levels of decabrominated dipenyl ethers and hexabromocyclododecane in food of animal origin saled in Beijing's markets [J]. *J Food Safe Qual*, 2014, 5(2): 486–491.
- [43] Hu X, Hu D, Song Q, *et al.* Determinations of hexabromocyclododecane (HBCD) isomers in channel catfish, crayfish, hen eggs and fish feeds from China by isotopic dilution LC-MS/MS [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(5): 698–707.
- [44] Labunska I, Abdallah MA, Eulaers I, *et al.* Human dietary intake of organohalogen contaminants at e-waste recycling sites in Eastern China [J]. *Environ Int*, 2015, 74: 209–220.
- [45] Schecter A, Szabo DT, Miller J, *et al.* Hexabromocyclododecane (HBCD) stereoisomers in U.S. food from Dallas, Texas [J]. *Environ Health Perspect*, 2012, 120(9): 1260–1264.
- [46] Rawn DF, Sadler A, Quade SC, *et al.* Brominated flame retardants in Canadian chicken egg yolks [J]. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, 2011, 28(6): 807–815.
- [47] Dirtu AC, Covaci A. Estimation of daily intake of organohalogenated contaminants from food consumption and indoor dust ingestion in Romania [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(16): 6297–6304.
- [48] Gosciny S, Vandevijvere S, Maleki M, *et al.* Dietary intake of hexabromocyclododecane diastereoisomers (alpha-, beta-, and gamma-HBCD) in the Belgian adult population [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(3): 279–288.
- [49] Covaci A, Roosens L, Dirtu AC, *et al.* Brominated flame retardants in Belgian home-produced eggs: levels and contamination sources [J]. *Sci Total Environ*, 2009, 407(15): 4387–4396.
- [50] Remberger M, Sternbeck J, Palm A, *et al.* The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden [J]. *Chemosphere*, 2004, 54(1):

- 9–21.
- [51] Tomkvist A, Glynn A, Aune M, *et al.* PCDD/F, PCB, PBDE, HBCD and chlorinated pesticides in a Swedish market basket from 2005--levels and dietary intake estimations [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(2): 193–199.
- [52] Eljarrat E, Gorga M, Gasser M, *et al.* Dietary exposure assessment of Spanish citizens to hexabromocyclododecane through the diet [J]. *J Agric Food Chem*, 2014, 62(12): 2462–2468.
- [53] Ashizuka Y, Nakagawa R, Hori T, *et al.* Determination of brominated flame retardants and brominated dioxins in fish collected from three regions of Japan [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2008, 52(2): 273–283.
- [54] Fujii Y, Nishimura E, Kato Y, *et al.* Dietary exposure to phenolic and methoxylated organohalogen contaminants in relation to their concentrations in breast milk and serum in Japan [J]. *Environ Int*, 2014, 63(0): 19–25.
- [55] Knutsen HK, Kvale M, Thomsen C, *et al.* Dietary exposure to brominated flame retardants correlates with male blood levels in a selected group of Norwegians with a wide range of seafood consumption [J]. *Mol Nutr Food Res*, 2008, 52(2): 217–227.
- [56] Roosens L, Cornelis C, D'Hollander W, *et al.* Exposure of the Flemish population to brominated flame retardants: model and risk assessment [J]. *Environ Int*, 2010, 36(4): 368–376.

(责任编辑: 李振飞)

作者简介



施致雄, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品化学污染物与健康。

E-mail: szx0127@ccmu.edu.cn