

QuEChERS/超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水产品中四溴双酚A与六溴环十二烷

于紫玲¹, 左 优^{1,2}, 马瑞雪¹, 朱晓辉¹, 朱俊彦^{1,2},
陈希超¹, 刘立婷^{1,3}, 向明灯^{1*}, 于云江^{1*}

- (1. 环境保护部华南环境科学研究所 国家环境保护环境污染健康风险评价重点实验室, 广东 广州 510535;
2. 长安大学 环境科学与工程学院 旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室, 陕西 西安 710064;
3. 锦州医科大学 公共卫生学院, 辽宁 锦州 121001)

摘要:建立了同时测定水产品中四溴双酚A(TBBPA)和六溴环十二烷(HBCD)的超高效液相色谱-串联质谱方法。样品前处理采用QuEChERS方法,均质生物样品用水分散后加乙腈提取,经C₁₈分散固相萃取净化。采用CORTECS® C₁₈色谱柱(4.6 mm × 100 mm × 2.7 μm)分离,以甲醇-水为流动相进行梯度洗脱,流速为0.7 mL/min。采用电喷雾离子源,在负离子模式下以多反应监测(MRM)方式检测。结果表明,TBBPA和3种HBCD单体在0.5~500 μg/L范围内线性良好,相关系数(*r*)大于0.998,检出限(LOD, *S/N*=3)和定量下限(LOQ, *S/N*=10)分别为0.04~0.16 μg/kg和0.12~0.55 μg/kg。在5、20、50 μg/kg加标水平下的平均回收率为74.0%~121%,相对标准偏差(RSD)为0.20%~23%。该方法操作简单、快速、重现性好,适用于水产品中TBBPA和HBCD的快速检测。

关键词:四溴双酚A;六溴环十二烷;QuEChERS;超高效液相色谱-串联质谱法;水产品

中图分类号: O657.7; S859.84 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2019)03-0301-06

Simultaneous Determination of Tetrabromobisphenol A and Hexabromocyclododecane in Aquatic Products by QuEChERS Extraction/Ultra-high Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry

YU Zi-ling¹, ZUO You^{1,2}, MA Rui-xue¹, ZHU Xiao-hui¹, ZHU Jun-yan^{1,2},
CHEN Xi-chao¹, LIU Li-ting^{1,3}, XIANG Ming-deng^{1*}, YU Yun-jiang^{1*}

- (1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510535, China; 2. Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region, Ministry of Education, School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 3. School of Public Health, Jinzhou Medical University, Jinzhou 121001, China)

Abstract: An ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometric (UPLC-MS/MS) method was developed for the simultaneous determination of tetrabromobisphenol A (TBBPA) and hexabromocyclododecane (HBCD) in aquatic products. Sample preparation was based on QuEChERS procedure. The target analytes in samples were extracted with acetonitrile, followed by a dispersive solid phase extraction clean up procedure using C₁₈. Separation of TBBPA and HBCD isomers was achieved on a CORTECS® C₁₈ (4.6 mm × 100 mm × 2.7 μm) column with gradient elution using water-methanol as mobile phase at a flow rate of 0.7 mL/min. The MS/MS analysis was performed with electrospray ion source in negative mode under multiple reaction monitoring (MRM) mode. Good linearities for TBBPA and three HBCD isomers were achieved in the concentration range

收稿日期: 2018-09-03; 修回日期: 2018-10-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(21607048, 21876059); 广州市科技计划项目(20180410234); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(PM-zx703-201803-068, PM-zx703-201803-071, PM-zx703-201701-030)

* 通讯作者: 向明灯, 博士, 副研究员, 研究方向: 环境污染与健康, E-mail: xiangmingdeng@scies.org
于云江, 博士, 研究员, 研究方向: 环境污染与健康, E-mail: yuyunjiang@scies.org

of 0.5 – 500 $\mu\text{g/L}$, with their correlation coefficients (r) above 0.998. The limits of detection (LOD) and the limits of quantitation (LOQ) were in the ranges of 0.04 – 0.16 $\mu\text{g/kg}$ and 0.12 – 0.55 $\mu\text{g/kg}$, respectively. Recoveries at three spiked levels of 5, 20 and 50 $\mu\text{g/kg}$ ranged from 74.0% to 121%, with relative standard deviations (RSDs) of 0.20% – 23%. The developed method was simple, rapid and reliable, and was suitable for the rapid determination of TBBPA and HBCD in aquatic products.

Key words: tetrabromobisphenol A; hexabromocyclododecane; QuEChERS; ultra-high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry; aquatic products

四溴双酚 A (Tetrabromobisphenol A, TBBPA) 和六溴环十二烷 (Hexabromocyclododecane, HBCD) 作为添加型阻燃剂, 广泛应用于电子产品、塑料、纺织品和建筑材料等^[1-2]。其中, HBCD 主要有 α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 3 种同分异构体。近年来, TBBPA 和 HBCD 对人体健康的影响备受关注。美国国家毒理学计划 (NTP) 的研究显示, TBBPA 暴露能增加雌性大鼠的子宫肿瘤发生率^[3]。此外, 国际癌症研究中心也将 TBBPA 提升为 2A 类致癌物^[4]。欧洲化学品管理署指出 HBCD 是一类具有持久性、生物累积性和毒性的化合物, 并将其列入《斯德哥尔摩公约》禁止在全球范围内使用^[5]。目前, 各环境介质和生物样本中均检出 TBBPA 和 HBCD^[6-8]。Schechter 等^[9] 对美国市场 310 份食品中 HBCD 的调查显示, HBCD 的含量范围为 23 ~ 593 pg/g 。Shi 等^[10] 对中国 16 个省份人体母乳中 TBBPA 和 HBCD 的检测结果显示, 其平均含量分别为 7.58 ng/g (脂重) 和 10.1 ng/g (脂重)。欧洲食品安全局 (EFSA) 呼吁各成员国提供食品中 TBBPA 和 HBCD 的研究数据, 以评估两者的环境风险^[11-12]。但提供的 652 份样品中 TBBPA 的分析结果大多低于检出限, 且未检出的样品类型主要为鱼类等水产品 ($n = 465$)^[11]。因此, 迫切需要建立更为准确可靠的水产品中 TBBPA 和 HBCD 的分析方法。

目前, 单独对 TBBPA 和 HBCD 的仪器分析技术已相对成熟, 主要采用液相色谱 – 质谱联用仪测定^[13-14], TBBPA 和 HBCD 作为溴代阻燃剂的添加剂, 通常同时存在, 且分析检测方法相近, 因此可将这两类物质进行同时分析^[15-16]。通常这两类物质的前处理主要采用索氏提取法、超声提取法和加速溶剂萃取法等提取后, 再经层析柱、自动凝胶渗透色谱 (GPC) 等净化手段, 操作过程繁琐, 无法满足常规监测的时效性要求^[6-10,17]。施致雄^[17] 建立了同时测定动物源性食品中 TBBPA 和 HBCD 的超高效液相色谱 – 质谱方法, 其中前处理采用传统的索氏提取法, 样品净化采用 GPC 结合浓硫酸除脂, 该方法虽能达到很高的回收率, 但操作复杂, 耗时 (20 h) 且所耗溶剂较多 (150 mL)。QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe) 方法是美国农业部 Anastassiades 教授等^[18] 提出的一种新的快速样品前处理技术, 具有准确、简便、快速、高效、成本低等优点。但该方法主要针对农产品中农药残留的高效分析, 应用于水产品中 TBBPA 和 HBCD 的分析检测报道甚少^[19-21]。本文建立了基于 QuEChERS 提取和净化为一体的水产品中 TBBPA 和 HBCD 的超高效液相色谱 – 串联质谱 (UPLC – MS/MS) 分析方法, 通过快速、有效的样品前处理步骤, 保证 TBBPA 和 HBCD 的有效提取, 为水产品健康风险评估提供了更为简便、灵敏和可靠的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1260 超高效液相色谱 (美国安捷伦科技有限公司), AB SCIEX4000Qtrap MS 三重四极杆串联质谱仪 (SCIEX 公司); E-916/914 加速溶剂萃取仪、R-215 旋转蒸发仪 (瑞士 Buchi 公司); N-EVAPTM112 氮吹仪 (美国 Oranotation Associates); Milli-Q 超纯水器 (美国 Millipore 公司); R-470C 冷冻干燥机 (美国 SP Scientific 公司); SX-13-10 马弗炉 (沪越科学实验仪器厂); Model 945617 涡旋混合器 (美国 Talboys 公司); 高速离心机 (美国赛默飞世尔科技公司)。

甲醇 (色谱纯, 德国 Merck 公司); 丙酮、二氯甲烷、正己烷、乙腈 (色谱纯, 德国 CNW 科技公司); N-丙基乙二胺 (PSA)、 C_{18} (天津博纳艾尔杰公司); 无水硫酸钠 (广州市化学试剂厂)。

TBBPA、 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD、 ^{13}C -TBBPA 标准物质 (美国 Cambridge Isotope Laboratories), D18- α -HBCD、D18- β -HBCD、D18- γ -HBCD 内标 (美国 AccuStandard 公司)。

1.2 仪器条件

1.2.1 液相色谱条件 CORTECS® C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 100 mm × 2.7 μm, 美国 Waters 公司); 流动相: A 为甲醇, B 为超纯水。梯度洗脱程序为: 0 ~ 4.5 min, 90% A; 4.5 ~ 5.5 min, 90% ~ 100% A; 5.5 ~ 6.5 min, 100% A; 6.5 ~ 10 min, 100% ~ 90% A。流速为 0.7 mL/min, 进样量为 10 μL, 柱温为 40 °C。

1.2.2 质谱条件 采用电喷雾离子源(ESI), 在负离子模式下以多反应监测(MRM)方式分析。电喷雾电压为 -4 500 V; 入口电压为 -10 V; 碰撞室出口电压为 -15 V; TBBPA 和 HBCD 各单体的母离子、子离子、去簇电压和碰撞能量见表 1。

表 1 TBBPA 和 HBCD 优化的质谱条件
Table 1 MS parameters for the analysis of TBBPA and HBCD

Compound	Retention time (min)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Declustering potential (V)	Collision energy (eV)
TBBPA	1.92	542.8	417.9*, 447.8	-130	-55
α-, β-, γ-HBCD	3.24, 3.67, 4.02	640.6	79.0*, 81.0	-80	-31
¹³ C-TBBPA	1.92	554.9	429.0*, 460.0	-110	-67
D18-α-HBCD, D18-β-HBCD and D18-γ-HBCD	3.12, 3.52, 3.87	657.9	78.8*, 80.8	-77	-31

* quantitative ion

1.3 样品前处理

准确称取 1 g(精确至 0.001 g)样品至 15 mL 离心管中, 加入 20 μL 2.5 mg/L ¹³C-TBBPA 和 D18-HBCD 混合内标, 加入 2 mL 饱和氯化钠和 4 mL 乙腈, 涡旋振荡 10 min, 7 500 r/min 离心 5 min, 转移上清液至 15 mL 离心管中。重复萃取 2 次, 氮吹定容至 1 mL 后转移溶液至 2 mL 装有 50 mg 无水硫酸镁和 50 mg C₁₈的离心管中, 涡旋振荡 10 min, 10 000 r/min 离心 5 min, 上清液过 0.22 μm 亲水聚四氟乙烯(PTFE)滤膜, 待测。

2 结果与讨论

2.1 质谱与液相色谱条件的优化

2.1.1 质谱条件的优化 采用针泵进样的方式, 将 500 μg/L 的 TBBPA 和 HBCD 各单标溶液以 20 μL/min 的流速连续注入 ESI 源中, 在负离子监测模式下分别进行 Q1 和 Q3 扫描确定母离子和子离子对, 然后优化各化合物的去簇电压和碰撞能量等质谱参数。TBBPA 和 HBCD 的最佳质谱条件如“1.2.2”所示。

2.1.2 液相色谱条件的优化 采用 CORTECS® C₁₈(4.6 mm × 100 mm × 2.7 μm) 为分离色谱柱, 比较了乙腈-水和甲醇-水溶液作为流动相的分离效果。结果表明, 此 2 种流动相均能达到良好的分离效果, 但乙腈-水作流动相时目标峰的响应值较低, 因此本研究选用甲醇-水为流动相。10 μg/L 加标贝肉组织匀浆样品中 TBBPA 和 HBCD 各单体的总离子流图见图 1。

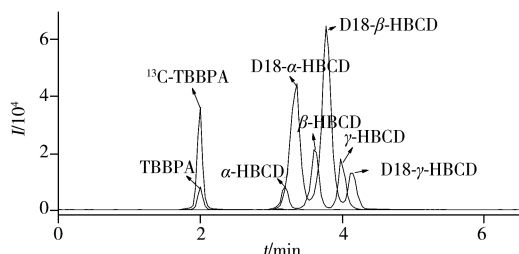


图 1 TBBPA 和 HBCD 单体的总离子流图
Fig. 1 Total ion chromatograms(TIC) of TBBPA and HBCD isomers

2.2 提取条件的优化

2.2.1 萃取次数的影响 以 1 μg/L HBCD 和 0.5 μg/L TBBPA 暴露 7 d 后的河蚌组织匀浆样品为研究对象, 选用 QuEChERS 样品提取方法, 比较了不同萃取次数对 TBBPA 和 HBCD 各单体的提取效率(图 2)。结果表明, 样品萃取 1、2 和 3 次时, TBBPA 的含量分别为 1 984 ± 119、2 833 ± 291 和 3 097 ± 259 ng/g(干重), 其中萃取 2 次和 3 次提取出的 TBBPA 含量显著高于萃取 1 次($p < 0.05$), 而萃取 2 次和 3 次提取的含量不存在显著差异($p > 0.05$)。萃取次数对 HBCD 各单体提取效率的影响与 TBBPA 类似。因此, 为减少溶剂消耗以及提高处理效率, 本研究选择萃取次数为 2 次。

2.2.2 与加速溶剂萃取方法的比较 对比了 QuEChERS 法和加速溶剂萃取法 (ASE) 对样品中 TBBPA 和 HBCD 的提取效率。ASE 法参照文献^[22]: 以正己烷-二氯甲烷 (体积比 1:9) 为提取溶剂, 萃取温度为 90 °C, 静态提取时间为 4 min, 循环 3 次。结果表明, ASE 法提取的 TBBPA 含量 ($2\,919 \pm 146$ ng/g) 略高于 QuEChERS 法 ($2\,833 \pm 291$ ng/g), 但差异不显著 ($p > 0.05$); ASE 法提取的 HBCD 各单体含量略高于 QuEChERS 法, 也不存在显著差异 ($p > 0.05$)。因此, QuEChERS 方法用于提取水产品中 TBBPA 和 HBCD 基本能满足分析需要。

2.3 净化方法的优化

2.3.1 吸附填料的选择 QuEChERS 法的常用净化剂为 C₁₈、PSA 及石墨化炭黑 (GCB) 等吸附填料^[23-24]。C₁₈ 主要去除脂肪等弱极性的干扰物; PSA 主要去除极性物质、有机酸、碳水化合物及少量色素; GCB 主要去除色素成分, 但同时也对苯环官能团具有较强的吸附能力。因此本研究比较了 PSA、C₁₈ 以及 PSA + C₁₈ 组合对 TBBPA 和 HBCD 净化回收率的影响。结果表明, PSA 和 PSA + C₁₈ 均能完全吸附 TBBPA, C₁₈ 对 TBBPA 的回收率则为 (86.6 ± 7.2)%。对于 HBCD, 使用 PSA 时, α -HBCD、 β -HBCD 和 γ -HBCD 的回收率分别为 (84.9 ± 2.8)%、(79.0 ± 2.8)% 和 (78.4 ± 0.83)%; 使用 PSA + C₁₈ 时, 各单体的回收率分别为 (88.3 ± 4.9)%、(79.8 ± 2.6)% 和 (84.1 ± 2.8)%; 而使用 C₁₈ 时, 各单体的回收率可达到 80%~100%。综上, C₁₈ 净化对 TBBPA、 α -HBCD、 γ -HBCD 的回收率显著高于 PSA ($p < 0.5$), 而 PSA 对 β -HBCD 的回收率无显著影响。因此, 本研究选用 C₁₈ 作为净化剂。

2.3.2 C₁₈ 用量的选择 考察了 C₁₈ 用量 (25、50、100 mg) 对 TBBPA 和 HBCD 净化回收率的影响 (图 3)。结果显示, 25、50、100 mg C₁₈ 对 TBBPA 和 HBCD 各单体净化的回收率均可达到 81%~116%; 其中 50 mg 和 100 mg 的 C₁₈ 对 β -HBCD 净化的回收率显著高于 25 mg C₁₈ ($p < 0.05$); 而 C₁₈ 不同用量对 TBBPA、 α -HBCD 和 γ -HBCD 的净化回收率则无显著差异 ($p > 0.05$); 进一步增加 C₁₈ 用量对净化效果并无明显改善, 因此本研究选用 50 mg C₁₈ 进行净化。

2.3.3 与 GPC 净化方法的比较 对比了 QuEChERS 法和 GPC 法对样品中 TBBPA 和 HBCD 的净化效果。GPC 法参照文献^[25-27] 方法并做了优化: 先将 GPC 柱中溶剂放出至填料露出液面, 上样后用 70 mL 正己烷-二氯甲烷 (1:1) 淋洗, 最后用 50 mL 正己烷-二氯甲烷 (1:1) 洗脱。结果表明, 采用 QuEChERS 法对 TBBPA 的回收率为 (118 ± 7.5)%, GPC 法的回收率为 (110 ± 11.2)%; 对于 HBCD 各单体, QuEChERS 法的回收率为 (102 ± 1.6)%~(120 ± 2.3)%, GPC 法则为 (113 ± 10.6)%~(123 ± 12.5)%。两种方法无显著差异 ($p > 0.05$), 但由于 GPC 法涉及样品转移、旋蒸浓缩、氮吹浓缩等步骤, 过程相对繁琐, 因此本研究选择 QuEChERS 方法净化。

2.4 基质效应评价

基质效应 (Matrix effect, ME) 可通过 $ME = (\text{基质标准溶液所作曲线的斜率} / \text{无基质标准溶液所作曲线的斜率} - 1) \times 100\%$ 进行评价, ME 为负值表示存在基质抑制效应, 正值表示存在基质增强效应, 其

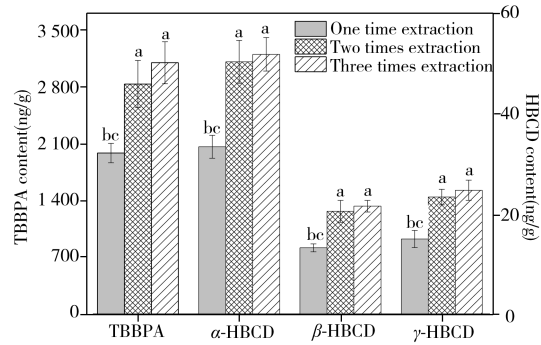


图2 不同萃取次数对 TBBPA 和 HBCD 提取效果的影响
Fig. 2 Effects of extraction time on extraction efficiencies of TBBPA and HBCD isomers compare with one time (a), two times (b) and three times (c) extraction, $p < 0.05$

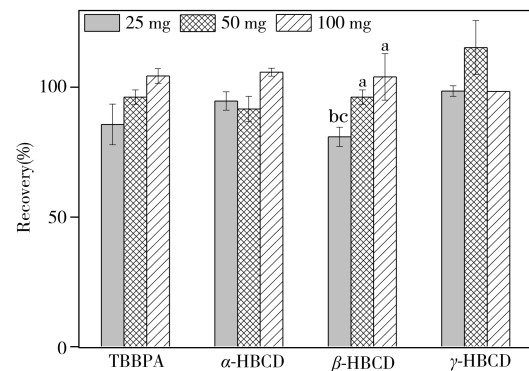


图3 不同 C₁₈ 用量对 TBBPA 和 HBCD 回收率的影响
Fig. 3 Effects of C₁₈ content on recoveries of TBBPA and HBCD isomers compare with C₁₈ of 25 mg (a), 50 mg (b) and 100 mg (c), $p < 0.05$

绝对值越大则基质效应越强^[20-21,24,28]。当 $|ME| < 20\%$ 时,为弱基质效应,可忽略; $20\% \leq |ME| \leq 50\%$ 时,为中等程度基质效应; $|ME| > 50\%$ 时,为强基质效应,需对基质效应进行补偿^[29]。本研究采用空白鱼肉样品制备的萃取液和乙腈溶剂分别配制待测物的基质匹配标准曲线和无基质匹配的标准曲线,质量浓度分别为0.5、1、5、25、50、100、200、300、500 $\mu\text{g/L}$,用于评价本方法的基质效应。结果显示,TBBPA、 α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD的ME分别为-0.30%、-34.5%、-2.17%和-7.37%,表现为弱到中等的基质抑制效应。因此,本研究采用基质匹配标准曲线,以降低基质效应的影响。

2.5 线性范围、检出限与定量下限

在优化实验条件下,用空白鱼肉样品提取液配成0.5、1、5、25、50、100、200、300、500 $\mu\text{g/L}$ 的基质匹配标准溶液,采用本方法进行分析,以目标物的质量浓度(X , $\mu\text{g/L}$)为横坐标,相应的峰面积与对应内标峰面积的比值(Y)为纵坐标绘制基质匹配标准曲线。结果显示,TBBPA和HBCD各单体在0.5~500 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好的线性关系($r > 0.998$)。分别以目标物母离子的3倍信噪比($S/N = 3$)和10倍信噪比($S/N = 10$)确定方法检出限(LOD)和定量下限(LOQ),得到TBBPA、 α -HBCD、 β -HBCD和 γ -HBCD的LOD分别为0.08、0.07、0.04、0.16 $\mu\text{g/kg}$; LOQ分别为0.25、0.25、0.12、0.55 $\mu\text{g/kg}$ 。

2.6 回收率与相对标准偏差

选用鱼、虾和贝肉3种空白样品,对TBBPA和HBCD进行加标回收试验,加标水平为5、20、50 $\mu\text{g/kg}$,每个加标水平重复测定6次,采用内标法定量。结果表明,TBBPA和HBCD的回收率为74.0%~121%,相对标准偏差(RSD)为0.20%~23%(表2)。

表2 TBBPA和HBCD的回收率及相对标准偏差($n = 6$)
Table 2 Average recoveries and relative standard deviations of TBBPA and HBCD ($n = 6$)

Organism	Spiked ($\mu\text{g/kg}$)	TBBPA		α -HBCD		β -HBCD		γ -HBCD	
		Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%	Recovery/%	RSD/%
Fish tissue	5	89.5	9.9	80.5	8.5	84.1	6.2	82.9	5.9
	20	113	7.8	85.6	2.5	95.6	2.8	104	14
	50	87.4	12	89.8	9.7	80.8	4.1	93.5	7.6
Shrimp tissue	5	74.0	0.20	83.7	2.6	83.9	5.4	95.6	8.7
	20	84.9	2.7	101	2.4	75.1	5.5	97.5	4.4
	50	108	6.9	113	23	97.4	8.1	107	6.4
Shellfish tissue	5	121	9.8	91.7	6.0	96.3	14	90.3	6.7
	20	87.8	3.3	97.3	10	93.3	2.8	88.3	0.42
	50	85.9	6.3	91.8	6.0	96.3	14	90.3	6.7

2.7 实际样品的测定

采用该方法对清远采集的鲤鱼、日本沼虾和田螺3种淡水生物体中TBBPA和HBCD含量进行分析(表3)。结果表明,上述样品中TBBPA的含量为26.0~370 ng/g (干重,下同), α -、 β -和 γ -HBCD的含量分别为8.64~38.3 ng/g 、2.01~22.9 ng/g 和3.70~16.2 ng/g 。

表3 实际样品中TBBPA和HBCD的分析结果(ng/g ,干重)
Table 3 Contents of TBBPA and HBCD in real samples(ng/g dry weight)

Compound	<i>Cyprinus carpio</i> (鲤鱼)	<i>Macrobrachium nipponense</i> (日本沼虾)	<i>Procambarus clarkia</i> (田螺)
TBBPA	345	26.0	370
α -HBCD	37.9	38.3	8.64
β -HBCD	10.3	22.9	2.01
γ -HBCD	13.2	16.2	3.70
Total HBCD	61.4	77.4	14.4

3 结论

本文建立了快速分析水产品中TBBPA和HBCD含量的QuEChERS/UPLC-MS/MS方法,检出限为

0.04~0.16 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量下限为0.12~0.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 实际样品的加标回收率为74.0%~121%, RSD为0.20%~23%。该方法简便、快速、灵敏度高, 可满足批量水产品中TBBPA和HBCD的定量分析需求。

参考文献:

- [1] Yu G, Bu Q W, Cao Z G, Du X M, Xia J, Wu M, Huang J. *Chemosphere*, **2016**, 150: 479–490.
- [2] Yi S, Liu J G, Jin J, Zhu J. *Chemosphere*, **2016**, 150: 431–437.
- [3] National Toxicology Program(NTP). NTP Technical Report on the Toxicology Studies of Tetrabromobisphenol A (CAS No. 79–94–7) in F344/Ntac Rats and B6C3F1/N Mice and Toxicology and Carcinogenesis Studies of Tetrabromobisphenol A in Wista Han[CrI: Wi(han)] Rats and B6C3F1/N Mice. [2014–09]. https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/lt_rpts/tr587_508.pdf.
- [4] International Agency for Research on Cancer(IARC). Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1–120. [2019–01–09]. <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications-volumes/>.
- [5] European Chemical Agency. Agreement of the Member State Committee on Identification of Hexabromocyclododecane(HBCDD) and all Major Diastereoisomers Identified as a Substance of Very High Concern. [2008–10–08]. <https://echa.europa.eu/documents/10162/47d061d9-e336-4139-883b-f00331278ceda>.
- [6] Liu K, Li J, Yan S J, Zhang W, Li Y J, Han D. *Chemosphere*, **2016**, 148: 8–20.
- [7] Roosens L, Abdallah M A E, Harrad S, Neels H, Covaci A. *Environ. Health Perspect.*, **2009**, 117(11): 1707–1712.
- [8] Müller M H B, Polder A, Brynildsrud O B, Lie E, Løken K B, Manyilizu W B, Mdegela R H, Mokiti F, Murtadha M, Nonga H E. *Environ. Int.*, **2016**, 89/90: 38–47.
- [9] Schecter A, Haffner D, Colacino J, Patel K, Papke O, Opel M, Birnbaum L. *Environ. Health Perspect.*, **2010**, 118(3): 357–362.
- [10] Shi Z X, Zhang L, Zhao Y F, Sun Z W, Zhou X Q, Li J G, Wu Y N. *Sci. Total Environ.*, **2017**, 599/600: 237–245.
- [11] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain(CONTAM). Scientific Opinion on Hexabromocyclododecanes(HBCDs) in Food. *EFSA Journal*, 2011, 9(7): 2296. doi: 10.2903/j.efsa.2011.2296. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2011.2296>.
- [12] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain(CONTAM). Scientific Opinion on Tetrabromobisphenol A(TBBPA) and its Derivatives in Food. *EFSA Journal*, 2011, 9(12): 2477. doi: 10.2903/j.efsa.2011.2477. <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2903/j.efsa.2011.2477>.
- [13] Qu G B, Liu A F, Hu L G, Liu S J, Shi J B, Jiang G B. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **2016**, 83: 14–24.
- [14] Abou-Elwafa Abdallah M. *Environ. Int.*, **2016**, 94: 235–250.
- [15] Inthavong C, Hommet F, Bordet F, Rigourd V, Guerin T, Dragacci S. *Chemosphere*, **2017**, 186: 762–769.
- [16] Zhang S H, Zhang Y X, Ji G X, Xu H Z, Liu J N, Shi L L. *Chin. J. Anal. Chem.* (张圣虎, 张易曦, 吉贵祥, 徐怀洲, 刘济宁, 石利利. 分析化学), **2016**, 44(1): 19–24.
- [17] Shi Z X. Detection Technology and Exposure Evaluation of Hexabromocyclododecane and Tetrabromobisphenol in Food. Beijing: Chinese Center for Disease Control and Prevention(施致雄. 食品中六溴环十二烷和四溴双酚A的检测技术与暴露评估. 北京: 中国疾病预防控制中心), **2009**.
- [18] Anastassiades M, Lehotay S J, Stajnbaher D, Schenck F J. *J. AOAC Int.*, **2003**, 86(2): 412–431.
- [19] Cunha S C, Oliveira C, Fernandes J O. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2017**, 409(1): 151–160.
- [20] Yao L, Zhao J L, Liu Y S, Yang Y Y, Liu W R, Ying G G. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2016**, 408(28): 8177–8193.
- [21] Lesueur C, Knittel P, Gartner M, Mentler A, Fuerhacker M. *Food Control*, **2008**, 19(9): 906–914.
- [22] Harrad S, Abdallah M A E. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49(23): 13899–13903.
- [23] Zhang J Y, Luo Y, Gong B N, Yue Z F, Zhao X L, Zhao Q H. *J. Instrum. Anal.* (张建莹, 罗耀, 宫本宁, 岳振峰, 赵祥龙, 赵琼晖. 分析测试学报), **2018**, 37(2): 154–164.
- [24] Qin F, Deng Q D, Li Y, Huang D X, Wang W L. *J. Instrum. Anal.* (秦富, 邓全道, 李湧, 黄大新, 汪文龙. 分析测试学报), **2018**, 37(8): 879–886.
- [25] Peng Y, Wu J P, Tao L, Mo L, Tang B, Zhang Q, Luo X J, Zou F S, Mai B X. *Environ. Pollut.*, **2015**, 203: 7–14.
- [26] Shi Z X, Jiao Y, Hu Y, Sun Z W, Zhou X Q, Feng J, Li J F, Wu Y N. *Sci. Total Environ.*, **2013**, 452/453: 10–18.
- [27] Shi Z X, Zhang L, Zhao Y F, Sun Z W, Zhou X Q, Li J G, Wu Y N. *Environ. Pollut.*, **2017**, 229: 539–547.
- [28] Xu W J, Wang Z G, Ding K Y, Sun J, Guo L Q. *J. Instrum. Anal.* (徐文娟, 王振刚, 丁葵英, 孙军, 郭礼强. 分析测试学报), **2017**, 36(1): 54–60.
- [29] Zhang C, Zhou C Y, Jiang F, Zeng L, Yang M P, Su G C. *J. Instrum. Anal.* (张聪, 周常义, 江锋, 曾磊, 杨名平, 苏国成. 分析测试学报), **2018**, 37(8): 887–893.

(责任编辑: 丁 岩)