

GC/MS 法测定生物样品中多溴联苯醚类化合物

刘晓华, 高子燊, 于红霞*

(南京大学环境学院污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 本研究建立了多溴联苯醚(PBDEs)生物样品分析方法, 获得了优化的前处理条件、气相色谱和质谱检测条件. 对定性定量方法及实验条件必须满足的要求进行了评价. 通过质量控制(quality control, QC)对整个方法进行了验证. 结果证明, 本研究所建立的分析方法满足生物样品 PBDEs 测定的要求, 回收率在 50.5% ~ 112.3% 之间, 回收率相对标准偏差在 5.3% ~ 9.9% 之间, 方法检测限在 7.1 ~ 161.8 pg/g 之间. 在建立的方法基础上, 测定了部分养殖和野生鱼类样品, 测得的野生鳊鱼和鲫鱼以及 2 个养殖鲈鱼样品的结果分别为 1.53、1.11、5.31 和 6.15 ng/g(干重), 其中主要的同族体为 BDE47.

关键词: 多溴联苯醚(PBDEs); 生物样品; 分析方法; GC/MS

中图分类号: X132 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1595-05

Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Biota Using GC/MS Method

LIU Xiao-hua, GAO Zi-shen, YU Hong-xia

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The aim of this study is to build a method of determining PBDEs in biota, and to gain the optimum condition of preparation of samples, and the best condition of Gas Chromatography (GC) and Mass Spectrometer (MS). Also, the requirements of quality, quantity and experimental condition were assessed. According to the validation of the quality control (QC), the results proved that the analytical method satisfied the requirements of the determination of PBDEs in biota. The recoveries were between 50.5% and 112.3%, of which the relative standard deviations were between 5.3% and 9.9%, and the limits of detection were between 7.1 and 161.8 pg/g. Based on the determination method, several bred and wild fishes were analyzed. The concentration of PBDEs in the wild Chinese perch and crucian carp and 2 bred weewers were 1.53, 1.11, 5.31, 6.15 ng/g(dry weight), respectively, and the most congener was BDE47.

Key words: polybrominated diphenyl ethers (PBDEs); biota; analytical method; GC/MS

多溴联苯醚(polybrominated diphenyl ethers, PBDEs)是一种目前使用最广泛的溴代阻燃剂, 主要添加于塑料、电子以及涂料等产品中. 这种非反应性添加型的阻燃剂, 易于通过各种途径进入环境, 如 PBDEs 的生产添加过程、含 PBDEs 阻燃剂产品的使用和废弃期间以及其它一些途径^[1].

PBDEs 具有疏水性、持久性和生物富集性, 易于在颗粒物和沉积物中吸附以及在生物体中富集并可以在环境中长距离迁移^[2], 具有持久性有机污染物的一些特性. 国外欧美发达国家以及日本等国, 充分认识到 PBDEs 对环境以及人类的危害. 他们在底泥^[3~5]、海洋哺乳动物^[6,7]、鱼^[8,9]、鸟蛋^[10,11]和人体血清^[12]与乳液^[13]中都发现 PBDEs 的残留; 毒理学的研究也证明 PBDEs 在动物和人体中会长期累积, 并通过食物链和生物放大作用向人体转移, 影响甲状腺^[14,15]、神经^[16~19]等系统的正常功能, 同时可能存在潜在的致癌性^[20].

国内关于 PBDEs 的研究刚刚起步, 大部分工作是有关环境样品的调查, 尤其是关于沉积物和大气

颗粒物中 PBDEs 的污染调查. Mai 等^[21]对珠江三角洲和南中国海沉积物样品中的 PBDEs 含量进行了调查. 然而, 目前国内关于生物样品中 PBDEs 污染状况及有关生物样品中 PBDEs 的测定方法的研究报道还很少. 因此, 建立生物样品中 PBDEs 的测定方法具有重要的现实意义. 本研究建立了多溴联苯醚(PBDEs)生物样品分析方法, 获得了优化的前处理条件、气相色谱和质谱检测条件. 对定性定量方法及实验条件必须满足的要求进行了评价. 并在建立的方法基础上, 初步研究了一些养殖和野生的鱼类样品中 PBDEs 的污染水平和分布特征.

1 材料与方法

1.1 实验材料

收稿日期: 2006-07-01; 修订日期: 2006-12-30

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2003CB415002); 国家自然科学基金重点项目(20237010); 国家自然科学基金项目(20375015)

作者简介: 刘晓华(1982~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境污染物分析, E-mail: liuxiaohua@nju.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: yuhx@nju.edu.cn

窗口确定标准溶液 (windows define solution) (BDE-17, BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-71, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-190, BDE-209) 购自 Cambridge Isotope Laboratories (MA, USA); 校正标准系列溶液 (BDE-17, BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-71, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-190, BDE-209), 5 个浓度点分别为 10, 20, 40, 60, 100 ng/mL (其中 BDE138 浓度为 15.2, 30.4, 60.8, 91.2, 152.0 ng/mL; BDE209 浓度为 40, 80, 160, 240, 400 ng/mL; 回收率内标浓度为 60, 80, 100, 120, 140 ng/mL; 定量内标浓度为 100 ng/mL; 回收率内标标准溶液 (¹³C₁₂-DBE139, 浓度为 600 ng/mL) 购自 Wellington Laboratories (Canada); 定量内标标准溶液 (PCB209) 购自 Supelco (PA, USA); 精密度、准确度试验标准溶液 (BDE-17, BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-71, BDE-85, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-190, BDE-209, 浓度均为 100 ng/mL) 购自 Cambridge Isotope Laboratories (MA, USA)。

二氯甲烷、正己烷、异辛烷均为农残级 (TEDIA 公司, USA); 70 ~ 230 目色谱纯硅胶 (Sigma 公司, 德国); 农残级无水硫酸钠 (Sigma 公司, 德国)。

水浴锅; 索氏提取器; 离心机; 旋转蒸发仪; 巴斯德管 ($D = 7\text{ mm}$, $L = 23\text{ cm}$); 氮吹浓缩仪; Finnigan GC/MS 气质联用仪 (AI/AS 3000; Trace GC 2000; Polaris Q)。

鲈鱼: 购自南京大型超市 (鲈鱼 1 体长 26 cm, 体重 610 g; 鲈鱼 2 体长 24 cm, 体重 505 g); 鳊鱼和鲫鱼: 采自镇江大埔镇段长江 (鳊鱼体长 20 cm, 体重 410 g; 鲫鱼体长 18 cm, 体重 215 g)。

1.2 样品处理

1.2.1 提取方法

取新鲜鱼样, 用解剖刀获取鱼体腹部和背部肌肉 (带鱼皮), 冷冻干燥, 计算含水率, 粉碎混合均一后, 称取鱼肉干粉 4 g, 转入提取套筒, 样品中加入 5 ng 回收率内标, 采用正己烷/二氯甲烷 (1:1, 体积比) 的溶剂 200 mL 进行索氏提取, 时间 24 h。

1.2.2 净化方法

本方法采用初级和二级净化方式净化分析样品。

初级净化: 将索氏提取液旋转浓缩至 10 mL 左右, 加入 5 mL 浓硫酸, 振荡, 静置 2 h, 2 000 r/min 离心, 收集上清液。再按照上述步骤加入 5 mL 正己烷

和二氯甲烷溶液 (1:1, 体积比), 清洗 2 次, 收集上清液。继续按上述步骤酸洗 2 次, 收集上清液。

二级净化: 将收集的上清液浓缩至 1 mL, 使用硅胶, 酸性硅胶 (硫酸/硅胶 = 44/56), 无水硫酸钠制备层析柱对样品进行净化处理。用少量玻璃棉堵住巴斯德管下端, 依次转入 0.25 g 硅胶, 0.5 g 酸性硅胶, 0.25 g 硅胶和 0.3 g 无水硫酸钠, 干法填柱。10 mL 二氯甲烷预淋洗后, 再用 10 mL 正己烷预淋洗, 加入浓缩液, 用 13 mL 正己烷洗脱, 收集 3 ~ 12 mL 流出液, 氮吹, 加入 5 ng 定量内标, 定容到 50 μL , GC/MS 测定。

1.3 仪器条件

1.3.1 色谱条件

DB-1ms 色谱柱, 14.5 m $\times$ 0.20 mm $\times$ 0.33 μm ; 进样口温度: 300 $^{\circ}\text{C}$; 传输线温度: 300 $^{\circ}\text{C}$; 程序升温: 140 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 再以 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升至 220 $^{\circ}\text{C}$; 然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升至 315 $^{\circ}\text{C}$ 并保持 10 min; 载气为氦气, 流速 1.0 mL/min, 柱前压为 94.5 kPa; 不分流进样, 进样体积为 2 μL 。

1.3.2 质谱参数

电离模式: 电子轰击源 (EI), 能量为 70 eV; 离子源温度: 240 $^{\circ}\text{C}$; 电子倍增器电压: 1 300 V; 质谱采样时间为 11.40 ~ 38.00 min; 扫描方式: 窗口确定和保留时间确定时使用全扫描模式 (FULLSCAN), 质量范围为 100 ~ 1 000; 定量检测时采用选择离子模式 (SIM)。

确定分析窗口: 取 2 μL 窗口确定标准溶液进样, 质谱采用全扫描模式。

1.3.3 保留时间和相对响应因子

本方法采用内标法进行定量, 使用相对响应因子 (relative response factor, RRF) 计算样品中目标化合物的值。分别取 5 点校正标准溶液 (CS1 ~ CS5) 进样, SIM 模式, 扫描离子见表 1, 计算 RRF_n 和 RRF_r , 公式如下:

$$M_n = \frac{1}{\text{RRF}_n} \cdot \frac{(A_{n1} + A_{n2}) \cdot M_s}{(A_{s1} + A_{s2})}$$
$$M_r = \frac{1}{\text{RRF}_r} \cdot \frac{(A_{r1} + A_{r2}) \cdot M_s}{(A_{s1} + A_{s2})}$$

式中, A_{n1} 为目标化合物特征离子 1 的峰面积; A_{n2} 为目标化合物特征离子 2 的峰面积; M_n 为目标化合物的量; RRF_n 为目标化合物的相对响应因子; A_{s1} 为定量内标特征离子 1 的峰面积; A_{s2} 为定量内标特征离子 2 的峰面积; M_s 为定量内标的量; A_{r1} 为回收率内

标特征离子 1 的峰面积; A_{i2} 为回收率内标特征离子 2 的峰面积; M_r 为回收率内标的量; RRF_r 为回收率内标的相对响应因子.

取 5 个浓度点的化合物量与 $(A_{n1} + A_{n2}) \times M_s / (A_{s1} + A_{s2})$ 或者 $(A_{r1} + A_{r2}) \times M_s / (A_{s1} + A_{s2})$ 进行最小二乘回归, 获得回归方程.

表 1 选择离子模式(SIM)扫描 PBDEs 特征离子以及同位素丰度比

Table 1 Characteristic ions of selective ions model and the isotope abundance ratio			
同族物	离子 ¹⁾	离子类型	丰度比/%
3Br-PBDE	406/408	M ⁺	100/97.9
	<u>246</u> / <u>248</u>	[M-2Br] ⁺	100/98.3
4Br-PBDE	484/486/488	M ⁺	68.2/100/65.4
	324/326/328	[M-2Br] ⁺	51.1/100/97.9
5Br-PBDE	562/564/566	M ⁺	51.2/100/97.8
	402/404/406	[M-2Br] ⁺	34.2/100/97.9
6Br-PBDE	642/644/646	M ⁺	76.8/100/73.4
	<u>482</u> / <u>484</u> / <u>486</u>	[M-2Br] ⁺	68.2/100/65.4
7Br-PBDE	719/721/723	M ⁺	61.5/100/97.9
	<u>560</u> / <u>562</u> / <u>564</u>	[M-2Br] ⁺	51.2/100/97.8
10Br-PBDE	957/959/961	M ⁺	85.4/100/81.4
	<u>797</u> / <u>799</u> / <u>801</u>	[M-2Br] ⁺	82.0/100/78.2
¹³ C ₁₂ -BDE139	654/656/658	M ⁺	77.0/100/73.0
	<u>494</u> / <u>496</u> / <u>498</u>	[M-2Br] ⁺	68.5/100/65.0

1) 定性离子, 其中带下划线的离子为定量离子

1.3.4 定性

根据化合物的色谱行为和质谱行为定性. 色谱行为: 样品色谱峰与校正标准化合物的色谱峰的相对保留时间一致; 质谱行为: 选择至少 2 个以上的离子作为定性依据, 并且相对峰强度比例和实际一致, 偏差在 ± 20% 之内. 具体选择离子和相对丰度见表 1.

1.3.5 定量计算公式

采用以下公式计算目标化合物的量和回收率内标的量.

$$M_n = \frac{1}{RRF_n} \cdot \frac{(A_{n1} + A_{n2}) \cdot M_s}{(A_{s1} + A_{s2})}$$
$$M_r = \frac{1}{RRF_r} \cdot \frac{(A_{r1} + A_{r2}) \cdot M_s}{(A_{s1} + A_{s2})}$$

式中各字母的意义同 1.3.3 中公式.

1.4 质量控制

1.4.1 基质空白测定

利用采自镇江大埔镇段长江的草鱼肌肉样作为空白样品, 测定方法检测限. 提取净化方法同 1.2.1 和 1.2.2.

1.4.2 加标鱼类样品回收率测定

以回收率实验的回收率表示方法准确度, 以回收率的相对标准偏差表示方法精密度. 本研究使用采自镇江大埔镇段长江的草鱼肌肉样, 加入精密度准确度试验标准溶液(PAR)进行回收实验.

称取 6 份鱼肉干粉各 4 g, 分别转入提取套筒中, 加入 PAR 标准溶液 50 μL, 索氏提取 24 h. 净化方法同 1.2.2.

1.5 鱼类样品的测定

将购自南京大型超市的鲈鱼 1 与鲈鱼 2 和采自镇江大埔镇段长江的鳊鱼与鲫鱼, 分别进行测定, 每个样品做 3 次平行测定. 提取净化方法同 1.2.1 和 1.2.2.

2 结果与讨论

2.1 保留时间窗口、保留时间和相对相应因子

窗口确定标准溶液中的化合物, 根据总离子流图(TIC)中各峰的质谱图确定峰在 DB1-ms 柱上的归属, 然后再根据各族化合物的保留时间把分析过程分为合适的时间窗口.

在 CS5 的全扫描质量色谱图上, 根据各峰的质谱图确定峰归属以及保留时间确定各化合物所属的时间窗口. 采用 SIM 法测定校正标准溶液 5 个浓度, 得到相对保留时间的平均值和相对响应因子. SIM 法扫描图谱见图 1. PBDEs 在 DB-1ms 柱上的保留时间和相对响应因子见表 2. 结果表明目标化合物以及回收率内标化合物 5 点浓度的回归相关系数均高于 0.99(除了 BDE209), 符合分析质量保证的要求.

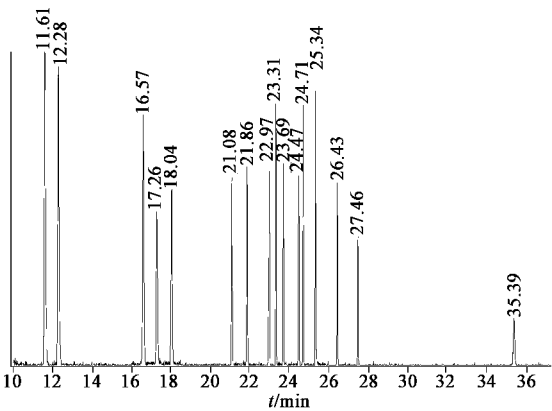


图 1 CS5 选择离子扫描图谱
Fig. 1 Selective ion scan spectrum of CS5

2.2 检测限

方法检测限是衡量方法灵敏度的指标, 即在规定的试验条件下, 分析方法能够检测出样品中目标

物的最低浓度.本方法根据对基质空白的测定确定噪声和化学噪声,以 3 倍噪声峰高对应的浓度为方法检测限,平行测定 6 次,取平均值,结果见表 2.

表 2 PBDEs 在 DB-1ms 柱上的保留时间、
相对相应因子和方法检测限

Table 2 Retention time, the relative respond factor and the limit of detection of PBDEs in DB-1ms column				
目标化合物	保留时间 /min	相对响应 因子	相关系数	方法检测限 /pg·g ⁻¹
BDE17	11.61	2.414	0.995 7	10.7
BDE28	12.28	2.053	0.993 4	12.6
BDE71	16.57	1.740	0.992 9	10.8
BDE47	17.26	1.324	0.992 1	17.9
BDE66	18.04	1.264	0.995 1	12.9
BDE100	21.08	1.098	0.992 1	11.1
BDE99	21.86	1.121	0.996 4	9.9
BDE85	22.97	0.924	0.998 6	9.3
PCB209	23.30	— ¹⁾	— ¹⁾	— ¹⁾
BDE154	23.69	0.961	1.000 0	10.2
BDE153	24.47	0.857	0.994 3	16.1
¹³ C ₁₂ -BDE139	24.71	0.814	0.991 0	7.1
BDE138	25.34	1.009	0.993 4	8.6
BDE183	26.43	0.622	0.996 8	15.0
BDE190	27.46	0.404	0.990 6	9.1
BDE209	35.39	0.035	0.940 1	161.8

1) 由于 PCB209 是内标,因此没有相对响应因子、相关系数和方法检测限

2.3 精密度和准确度实验结果

2.3.1 基质空白测定结果

6 次测定基质空白样品,测定结果平均值见表 3.

表 3 基质空白测定结果
Table 3 Results of blank samples

目标化 合物	测定结果 /ng·g ⁻¹	相对标准 偏差/%	目标化 合物	测定结果 /ng·g ⁻¹	相对标准 偏差/%
BDE17	ND	—	BDE85	ND	—
BDE28	ND	—	BDE154	0.02	10.3
BDE71	0.12	12.2	BDE153	0.02	18.1
BDE47	0.62	13.3	BDE138	ND	—
BDE66	0.05	17.6	BDE183	ND	—
BDE100	ND	—	BDE190	ND	—
BDE99	0.04	10.9	BDE209	ND	—

2.3.2 加标鱼类样品回收率测定结果

加标鱼类样品目标化合物回收率 6 次测定平均值见表 4. 目标化合物的平均回收率在 50.5% ~ 112.3%之间,回收率相对标准偏差在 5.3% ~ 9.9%之间,回收率大部分集中在 70% ~ 120%的范围内.其中 BDE209 的回收率为 50.5%,偏离 100%较大,分析其中原因,可能由于 BDE209 热稳定性差,在

GC/MS 分析过程中,可能在高温的色谱柱中存在热解.

表 4 加标鱼类样品回收率测定结果/%

Table 4 Results of recovery test with adding standard to fish sample/%		
目标化合物	回收率	相对标准偏差
BDE17	75.7	8.1
BDE28	76.2	7.9
BDE71	84.1	7.3
BDE47	94.2	6.2
BDE66	101.2	8.4
BDE100	99.0	6.4
BDE99	105.9	8.3
BDE85	90.4	9.9
BDE154	91.7	5.3
BDE153	94.9	8.0
¹³ C ₁₂ -BDE139	105.9	6.0
BDE138	108.1	6.5
BDE183	90.3	6.6
BDE190	112.3	9.6
BDE209	50.5	8.8

2.4 鱼类样品测定结果

3 次平行测定获得的样品 PBDEs 种类以及平均含量见图 2, 鳊鱼、鲫鱼、鲈鱼 1 和 鲈鱼 2 的 ¹³C₁₂-BDE139 平均回收率分别为 94.4%、102.7%、99.1%和 104.8%, ¹³C₁₂-BDE139 回收率的相对标准偏差分别为 6.1%、7.9%、7.5%和 5.6%, PBDEs 总含量的相对标准偏差分别为 13.1%、16.8%、9.9%和 10.7%.从图 2 样品中 PBDEs 的含量以及分布情况可知,养殖的鲈鱼样品中的 PBDEs 含量要远高于野生的鲫鱼和鳊鱼,反映出养殖鲈鱼比野生的鲫鱼和鳊鱼更容易受人类活动的影响,存在更强的污染风险,然而需要更多的数据来证实.同时从 PBDEs 的污染分布情况来看,在生物体内主要的 PBDEs 的污染同族体为 BDE47,而没有检出市场上使用十分广泛的 BDE209.原因可能是:① 低溴 PBDEs 的生物有效性要高于高溴 PBDEs;② 高溴 PBDEs 在生物体内比低溴 PBDEs 更容易被生物体所代谢.

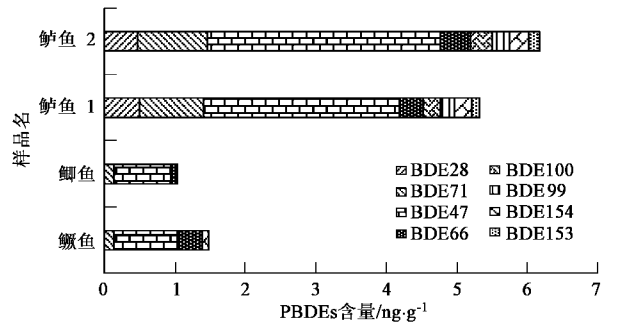


图 2 样品中 PBDEs 的含量以及分布情况
Fig.2 Distribution patterns of PBDEs in various samples

3 结论

建立了多溴联苯醚(PBDEs)生物样品分析方法,获得了优化的前处理条件、气相色谱和质谱检测条件.整个分析过程的质量控制显示本方法具有很好的准确性和精密性,能够满足生物样品 PBDEs 测定的要求.同时,测定的养殖和野生鱼类样品显示了,养殖的鲈鱼样品中的 PBDEs 含量要远高于野生的鲫鱼和鳊鱼;鱼体内低溴 PBDEs(特别是 BDE47)的含量要远高于高溴 PBDEs.

参考文献:

[1] Lee R G M, Thomas G O, Jones K C. PBDEs in the atmosphere of three locations in Western Europe [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 699 ~ 706.

[2] Song W, Ford J C, Li A. Polybrominated Diphenyl Ethers in the sediments of the Great Lakes. 1. Lake Superior [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**: 3286 ~ 3293.

[3] Song W, Ford J C, Li A, *et al.* Polybrominated Diphenyl Ethers in the Sediments of the Great Lakes. 3. Lakes Ontario and Erie [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(15): 5600 ~ 5605.

[4] Zegers B N, Lewis W E, Booij K, *et al.* Levels of Polybrominated Diphenyl Ether Flame Retardants in Sediment Cores from Western Europe [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(17): 3803 ~ 3807.

[5] Rayne S, Ikonou M G, Antcliffe B. Rapidly Increasing Polybrominated Diphenyl Ether Concentrations in the Columbia River System from 1992 to 2000 [J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(13): 2847 ~ 2854.

[6] Lebeuf M, Gouteux B, Measures L, *et al.* Levels and Temporal Trends (1988-1999) of Polybrominated Diphenyl Ethers in Beluga Whales (*Delphinapterus leucas*) from the St. Lawrence Estuary, Canada [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(11): 2971 ~ 2977.

[7] Kajiwar N, Ueno D, Takahashi A, *et al.* Polybrominated Diphenyl Ethers and Organochlorines in Archived Northern Fur Seal Samples from the Pacific Coast of Japan, 1972-1998 [J]. Environ Sci Technol, 2004, **38**(14): 3804 ~ 3809.

[8] Ashizuka Y, Nakagawa R, Tobiishi K, *et al.* Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polybrominated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans in Marine Products [J]. J Agric Food Chem, 2005, **53**(10): 3807 ~ 3813.

[9] Tittlemier S A, Forsyth D, Breakell K, *et al.* Polybrominated Diphenyl Ethers in Retail Fish and Shellfish Samples Purchased from Canadian Markets [J]. J Agric Food Chem, 2004, **52**(25): 7740

~ 7745.

[10] Vorkamp K, Thomsen M, Falk K, *et al.* Temporal Development of Brominated Flame Retardants in Peregrine Falcon (*Falco peregrinus*) Eggs from South Greenland (1986-2003) [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(21): 8199 ~ 8206.

[11] Elliott J E, Wilson L K, Wakeford B. Polybrominated Diphenyl Ether Trends in Eggs of Marine and Freshwater Birds from British Columbia, Canada, 1979-2002 [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(15): 5584 ~ 5591.

[12] Fangstrom B, Hovander L, Bignert A, *et al.* Concentrations of Polybrominated Diphenyl Ethers, Polychlorinated Biphenyls, and Polychlorobiphenylols in Serum from Pregnant Faroese Women and Their Children 7 Years Later [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(24): 9457 ~ 9463.

[13] Betts K S. A new record for PBDEs in people [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(14): 296 ~ 296.

[14] Brouwer A, Morse D C, Lans M C, *et al.* Interactions of persistent environmental organohalogens with the thyroid hormone system: mechanisms and possible consequences for animal and human health [J]. Toxicol Ind Health, 1998, **14**: 59 ~ 84.

[15] Glinier D. The regulation of thyroid function in pregnancy: pathways of endocrine adaptation from physiology to pathology [J]. Endocrinol Rev, 1997, **18**: 404 ~ 433.

[16] Eriksson P. Developmental neurotoxicity of environmental agents in the neonate [J]. Neurotoxicology, 1997, **18**: 719 ~ 726.

[17] Eriksson P, Jakobsson E, Fredriksson A. Developmental neurotoxicity of brominated flame-retardants polybrominated diphenyl ethers and tetrabromo-bis-phenol A [J]. Organohalogen Compounds, 1998, **35**: 375 ~ 377.

[18] Viberg H, Fredriksson A, Jakobsson E. Developmental neurotoxic effects of 2, 2, 4, 4, 5-pentabromodiphenyl ether (PBDE 99) in the neonatal mouse [J]. Toxicologist, 2000, **54**: 1360.

[19] Viberg H, Fredriksson A, Jakobsson E, *et al.* Brominated flame-retardant: uptake, retention and developmental neurotoxic effects of decabromo-diphenyl ether (PBDE 209) in the neonatal mouse [J]. Toxicologist, 2001, **61**: 1034

[20] Elliott J E, Wilson L K, Wakeford B. Polybrominated Diphenyl Ether Trends in Eggs of Marine and Freshwater Birds from British Columbia, Canada, 1979-2002 [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(15): 5584 ~ 5591.

[21] Mai B X, Chen S J, Luo X J, *et al.* Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments of the Pearl River Delta and Adjacent South China Sea [J]. Environ Sci Technol, 2005, **39**(10): 3521 ~ 3527.