

# 胶州湾养殖区贝类生物体中 多溴联苯醚的分布特征

夏 斌<sup>1</sup>, 周明莹<sup>1</sup>, 陈碧鹃<sup>1</sup>, 冷凯良<sup>1</sup>, 乔向英<sup>1</sup>, 田丽粉<sup>1,2</sup>

(1. 农业部海洋渔业资源可持续利用重点实验室, 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 山东 青岛, 266100)

**摘 要:** 对胶州湾养殖区贝类中的多溴联苯醚 (PBDEs) 的含量进行检测。结果表明, 所采集的菲律宾蛤仔、长牡蛎和栉孔扇贝生物样品中 9 种 PBDEs (BDE-15, BDE-28, BDE-47, BDE-75, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154) 的含量分别为  $(422.2 \sim 512.6) \times 10^{-12}$  (干重)、 $(957.0 \sim 1102.7) \times 10^{-12}$  (干重) 和  $979.5 \times 10^{-12}$  (干重), 其中位于海泊河口处的贝类生物体中的含量最高。所有样品中, BDE-47 相对含量最高, 其相对于  $\Sigma_9$  PBDEs 的贡献率为 38.8% ~ 41.8%。贝类样品的 9 种 PBDEs 含量及组成的差别可能与它们对 PBDEs 的吸收和代谢能力的差异有关。胶州湾养殖区贝类生物体中 BDE-47 和 BDE-99 的含量远小于香港、美洲和欧洲等工业发达地区, 和亚洲发达国家韩国等处于同一数量级, 但相比于 2002 年青岛近岸紫贻贝中的含量有一定程度的增加, 表明近年来青岛沿海地区 PBDEs 污染加重, 这一点必须引起足够的重视。

**关键词:** 多溴联苯醚; 贝类; 胶州湾; 分布特征

中图分类号: Q935 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2010)06-0879-05

## Distribution of polybrominated diphenyl ethers in shellfish species in culture area of Jiaozhou Bay

XIA Bin<sup>1</sup>, ZHOU Ming-ying<sup>1</sup>, CHEN Bijuan<sup>1</sup>, LENG Kai-liang<sup>1</sup>, QIAO Xiang-ying<sup>1</sup>, TIAN Lifen<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory for Sustainable Utilization of Marine Fisheries Resources Ministry of Agriculture, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract** The polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) were detected in shellfish species collected from the culture area in Jiaozhou Bay. The result showed that concentrations of  $\Sigma_9$  PBDEs (BDE-15, BDE-28, BDE-47, BDE-75, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154) in *Ruditapes philippinarum*, *Crassostrea gigas* and *Chlamys farreri* were from  $422.2 \times 10^{-12}$  (dw) to  $512.6 \times 10^{-12}$  (dw), from  $957.0 \times 10^{-12}$  (dw) to  $1102.7 \times 10^{-12}$  (dw) and  $979.5 \times 10^{-12}$  (dw), respectively. The highest PBDEs values were located in the Haihe estuary. BDE-47 was the dominant congener in all shellfish samples with contribution rates to  $\Sigma_9$  PBDEs ranging from 38.8% to 41.8%. The differences in concentrations of PBDEs and PBDEs pattern in different shellfish species may be related to the different assimilation and metabolism ability. The BDE-47 and BDE-99 concentrations in shellfish species collected from the culture area in Jiaozhou Bay were far less than in Hongkong, America and Europe and equivalent with in developed countries such as Korea. Compared with *Mytilus edulis* from Qingdao coastal area in 2002, BDE-47 and BDE-99 concentrations from the culture area in Jiaozhou were higher, which showed the pollution of PBDEs in Qingdao coastal area is more serious. So it should be paid more attention.

**Key words** PBDEs; shellfish; Jiaozhou Bay; distribution

多溴联苯醚 (PBDEs) 是一类常见的溴代阻燃剂, 广泛用于电子电器、塑料、泡沫、纺织品和家具等产品中<sup>[1]</sup>。

自从 20 世纪 70 年代问世以来, PBDEs 的使用量不断增加<sup>[2]</sup>。到 2001 年, PBDEs 的全球需求总量达到 67 440 t。

收稿日期: 2009-04-21; 修订日期: 2009-06-29

基金项目: 中国水产科学研究院黄海水产研究所基本科研业务费专项基金 (2060302/2)

作者简介: 夏 斌 (1981-), 男, 山东寿光人, 硕士, 研究实习员, 主要从事海洋生态环境研究, E-mail: xiabin@ysfri.ac.cn

通讯作者: 周明莹, 女, 副研究员, E-mail: zhomy@ysfri.ac.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

最近研究表明, PBDEs 已广泛存在于各种环境介质和生物体如大气、水体、鱼、鸟、海洋生物及人体中<sup>[3]</sup>, 其含量呈指数增长的趋势<sup>[4]</sup>。相关的毒理研究表明, 多溴联苯醚可引起生物体的肝酶活性<sup>[5]</sup>、甲状腺<sup>[6]</sup>、内分泌<sup>[7]</sup>、神经系统<sup>[8]</sup>受损。鉴于其在环境介质中的持久性、生物富集性、以及生物毒性, 近些年来成为国际环境科学工作者研究的热点污染物。我国对于溴代阻燃剂环境效应的研究刚刚起步, 而且主要集中于沉积物中 PBDEs 的研究。杨永亮等<sup>[9]</sup>、陈社军等<sup>[10]</sup>研究了青岛近岸、珠江三角洲和南海北部海域沉积物中 PBDEs 的分布特征。

胶州湾是以团岛头 (36° 02' 36" N, 120° 16' 49" E) 与薛家岛脚子石 (36° 00' 53" N, 120° 17' 30" E) 连线为界, 与黄海相通的扇形半封闭式海湾, 海岸线长 239 km, 滩涂广阔, 水质肥沃, 盐度适宜, 气候温和, 是主要经济贝类的生产基地。贝类的生活方式固定, 移动能力差, 因此对反映背景水体中各种污染物质含量具有较好的准确性。本文通过测定胶州湾养殖区菲律宾蛤仔 (*Ruditapes philippinarum*)、长牡蛎 (*Crassostrea gigas*)、栉孔扇贝 (*Chlamys farreri*) 体内 PBDEs 的含量, 以了解 PBDEs 在胶州湾养殖区贝类生物体内的积累和分布, 对于正确评价该区域 PBDEs 的污染现状具有重要意义。

1 实验部分

1.1 样品采集

贝类样品的采集时间为 2008 年 5 月和 2008 年 8 月, 采样点为红岛、红石崖和八号码头第二养殖场 (简称二养), 如图 1 所示。本次采集的贝类样品包括菲律宾蛤仔、栉孔扇贝、长牡蛎。样品采集后, 用水冲洗干净, 按不同类别用铝箔包起, 装于塑料袋中密封, 加冰冷藏, 运回实验室后, 于 -20℃ 冷冻保存至分析。

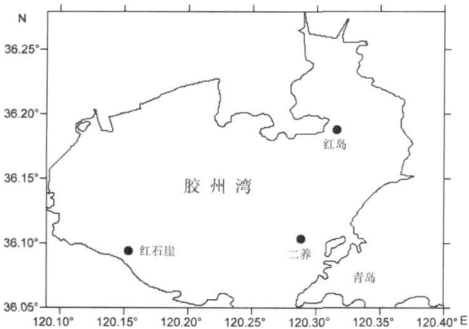


图 1 贝类生物体的采集地点

Fig 1 Sample sites of shellfish

每种贝类样品采集数量均为 30 个, 采集样品的大小为: 菲律宾蛤仔, 体长 3.4~4.5 cm; 栉孔扇贝体长 4.1~6.4 cm, 长牡蛎体长 5.2~10.6 cm。

1.2 主要仪器与试剂

Agilent 6890 气相色谱仪, 配 5975 MSD 检测器, 电子轰击电离模式 (EI)。色谱柱为 DB-5ms J&W 122-5511 (15 m × 0.25 mm × 0.1 μm)。

旋转蒸发设备, 旋涡振荡器, 氮吹仪, LGJ-12 型冷冻干燥机, KQS00DA 型超声波清洗器。

PBDEs 混合标准物质 (BDE-15, BDE-28, BDE-47, BDE-75, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154) 以及回收率指示物标样: PCB209, <sup>13</sup>C-PCB141 和内标: <sup>13</sup>C-PCB208 购自 Cambridge Isotope Laboratories (USA)。标准溶液的配制: 分别取一定体积的 PBDEs 标准溶液, 以 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 稀释到所需浓度。

甲醇、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 和丙酮均为 HPLC 级 (德国 MERCK 公司)。

硅胶 (80~100 目) 和中性氧化铝 (100~200 目) 分别用甲醇、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 索式抽提 48 h 真空干燥, 分别于 180℃, 250℃ 活化 12 h 加入 3% 去离子水平衡过夜后于 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 中保存。

酸性硅胶和碱性硅胶的制备: 向活化后的硅胶加入一定量的 1 mol/L NaOH (NaOH 质量分数为 25%) 或浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 质量分数为 44%) 摇匀平衡过夜后于 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 中保存。

1.3 样品预处理

将贝类样品自然解冻, 取出整个软体部分, 于小型匀浆机上将样品捣碎、匀浆。分别包裹在铝箔中, 冷冻干燥后用研钵研碎。称取试样 5 g (精确到 0.01 g), 置于 150 mL 具塞三角瓶中, 加入 50 mL C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 与丙酮的混合溶液 (1:1, v/v), 超声提取 1 h 静置。将上层有机相转移至 100 mL 梨形瓶中。在三角瓶中再加入 30 mL C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 与丙酮的混合溶液 (1:1, v/v) 重复提取一次, 合并提取液于同一梨形瓶中。

将提取液于 45℃ 水浴中减压旋转蒸发浓缩至近干, 加入 5 mL C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 涡旋混合溶解残留物, 将溶液转移至预先用 10 mL C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 淋洗过的硅胶氧化铝净化柱 (内径 1 cm, 从下往上依次填入 6 cm 氧化铝, 2 cm 中性硅胶, 5 cm 碱性硅胶, 2 cm 中性硅胶, 8 cm 酸性硅胶) 中, 收集流出液于 10 mL 玻璃试管中, 在原梨形瓶中再加入 5 mL C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 涡旋 30 s 溶液转移至净化柱中, 流出液收集与同一试管中, 溶液以 N<sub>2</sub> 流吹至近干, 向其中加入内标物质 <sup>13</sup>C-PCB208, 以 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 定容至 0.5 mL, 供气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 测定。

1.4 色谱条件

用 GC-MS 在 EI 源及选择离子监测模式 (SM) 下进行分析。

色谱柱柱温程序: 起始温度 100℃, 保持 1 min 以 10℃/min 梯度升温至 320℃, 保持 5 min。进样口温度: 250℃; 载气: 高纯氦气 (99.999%); 流速: 1.0 mL/min。进样方式: 脉冲无分流; 进样体积: 1 μL。

1.5 质量控制与质量保证

分析过程的质量控制措施包括: 方法空白、空白加标、基质加标、样品平行样和分析前对样品添加回收率指示物标样。空白加标样中各目标化合物 (BDE-15, BDE-

28、BDE-47、BDE-75、BDE-99、BDE-100、BDE-138、BDE-153、BDE-154)的平均回收率为 90.6% ~ 101.7%; 基质加标样中各目标化合物的平均回收率为 82.3% ~ 113.5%; 回收率指示物 PCB209、<sup>13</sup>C-PCB141在样品中的回收率分别为 77.6% ~ 94.3% 和 69.3% ~ 96.5%。

2 结果与讨论

2.1 贝类中 PBDEs 的浓度和区域分布

本研究对生物样品中的 9 种 PBDEs 化合物进行分析。表 1 列出了 2008 年 5 月和 8 月不同研究区域菲律宾蛤仔、长牡蛎、栉孔扇贝生物体内 PBDEs 的平均含量。

表 1 胶州湾养殖区贝类 PBDEs 的平均含量

| Tab 1 Average PBDEs concentrations of mussels in culture areas of Jiaozhou Bay |                         |        |        |         |        |        |            |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------|--------|---------|--------|--------|------------|
| 同系物                                                                            | $w/10^{12}(\text{ dw})$ |        |        |         |        |        | 栉孔扇贝<br>二养 |
|                                                                                | 菲律宾蛤仔                   |        |        | 长牡蛎     |        |        |            |
|                                                                                | 红岛                      | 二养     | 红石崖    | 红岛      | 二养     | 红石崖    |            |
| BDE-15                                                                         | 21. 9                   | nd     | nd     | 47. 4   | 46. 2  | 27. 4  | 59. 0      |
| BDE-28                                                                         | 12. 0                   | 47. 7  | 11. 6  | 87. 3   | 90. 7  | 18. 6  | 72. 15     |
| BDE-47                                                                         | 157. 5                  | 159. 2 | 222. 5 | 459. 5  | 403. 2 | 404. 1 | 380. 5     |
| BDE-75                                                                         | nd                      | 16. 4  | nd     | 32. 2   | 39. 2  | 14. 0  | 16. 4      |
| BDE-99                                                                         | 150. 9                  | 132. 8 | 166. 2 | 308. 5  | 300. 6 | 356. 9 | 341. 1     |
| BDE-100                                                                        | 39. 1                   | 156. 5 | 17. 9  | 56. 3   | 46. 0  | 54. 2  | 44. 5      |
| BDE-138                                                                        | 16. 8                   | nd     | 19. 3  | 51. 1   | nd     | 41. 6  | 17. 9      |
| BDE-153                                                                        | nd                      | nd     | nd     | nd      | 31. 15 | 20. 0  | 24. 6      |
| BDE-154                                                                        | 24. 2                   | nd     | 15. 4  | 60. 4   | nd     | 34. 5  | 23. 7      |
| $\Sigma_9\text{PBDEs}$                                                         | 422. 2                  | 512. 6 | 452. 7 | 1102. 7 | 957. 0 | 971. 2 | 979. 5     |

注: nd表示未检出。

在同一采样点,对不同贝类中Σ<sub>9</sub>PBDEs的平均浓度进行比较,红岛:长牡蛎(1102.7×10<sup>12</sup>)>菲律宾蛤仔(422.2×10<sup>12</sup>);二养:栉孔扇贝(979.5×10<sup>12</sup>)>长牡蛎(957.0×10<sup>12</sup>)>菲律宾蛤仔(512.6×10<sup>12</sup>);红石崖:长牡蛎(971.2×10<sup>12</sup>)>菲律宾蛤仔(452.7×10<sup>12</sup>)。由于在红岛和红石崖采样点没有采集栉孔扇贝,所以对二养采样点的不同贝类的Σ<sub>9</sub>PBDEs的平均浓度比较发现,栉孔扇贝中Σ<sub>9</sub>PBDEs的平均浓度最大,并且 9 种 PBDEs 同系物均有检出,说明栉孔扇贝富集 PBDEs 的能力最强,并且富集 PBDEs 同系物的范围较广,其次是长牡蛎,菲律宾蛤仔最弱。这可能与 3 种贝类对 PBDEs 的吸收和代谢能力的差异有关。

2.2 贝类中 PBDEs 同系物的分布模式

胶州湾养殖区不同采样点菲律宾蛤仔、长牡蛎、栉孔扇贝中 PBDEs 同系物的分布模式如图 2 所示。3 个采样点菲律宾蛤仔中各 PBDEs 同系物对 Σ<sub>9</sub>PBDEs 的平均贡献率分别为: BDE-15 (1.7%), BDE-28 (4.9%), BDE-47 (39.2%), BDE-75 (1.1%), BDE-99 (32.8%), BDE-100 (14.6%), BDE-138 (2.7%), BDE-153 (0%), BDE-154 (3.1%)。3 个采样点长牡蛎中各 PBDEs 同系物对 Σ<sub>9</sub>PBDEs 的平均贡献率分别为: BDE-15 (4.0%), BDE-28 (6.4%), BDE-47 (41.8%), BDE-75 (2.8%), BDE-99 (32.1%), BDE-100 (5.2%), BDE-138 (3.0%), BDE-153

BDE-28、BDE-47、BDE-99、BDE-100 在所有样品中都有检出。BDE-15、BDE-75、BDE-138 除 2 个样品未检出外,其余样品均有检出。胶州湾养殖区调查站位贝类中 Σ<sub>9</sub>PBDEs 的浓度范围是 (422.2~1102.7)×10<sup>12</sup>。其中,二养贝类的 Σ<sub>9</sub>PBDEs 的平均浓度最高,为 816.4×10<sup>12</sup>;红岛次之,为 762.5×10<sup>12</sup>,红石崖最低,为 712.0×10<sup>12</sup>,说明八号码头第二养殖厂贝类受到 PBDEs 的污染较重。这主要是因为八号码头第二养殖厂贝类采样点靠近海泊河口,此处沉积物中总 PBDEs 的含量高达 5510×10<sup>12</sup> (dw),比附近海域沉积物中 PBDEs 的含量高出至少一个数量级<sup>[9]</sup>。此处高 PBDEs 含量主要是受到海泊河工业污水的影响。

(1.8%), BDE-154 (3.0%)。二养栉孔扇贝中各 PBDEs 同系物对 Σ<sub>9</sub>PBDEs 的平均贡献率分别为: BDE-15 (6.0%), BDE-28 (7.4%), BDE-47 (38.8%), BDE-75 (1.7%), BDE-99 (34.8%), BDE-100 (4.5%), BDE-138 (1.8%), BDE-153 (2.5%), BDE-154 (2.4%)。由此可见,在本次调查的贝类中,四溴 BDE-47 是最主要的同系物,其次是五溴 BDE-99,这与许多学者得出的结论是一致的<sup>[11,12]</sup>。Andersson 及 Blomkvist 在 1981 年从瑞典的 Viskan 河流及 Kosterfjorden 海湾中采集鱼体分析多溴联苯醚的含量,结果发现以四溴为最主要的同系物,其次为五溴和六溴<sup>[13]</sup>。De Boer 等<sup>[14]</sup>报道了莱茵河贝类可选择性地积累 BDE47。Jones 等<sup>[15]</sup>提出 BDE47 在环境中的持续存在可作为 BDE47 从历史遗留下来的较大的来源缓慢的释放出来或是废物回收利用所造成 的一个证据。Stapleton 等<sup>[16]</sup>通过对鲤鱼喂养添加有 BDE99 或 BDE183 的饲料的研究中发现, BDE99 经代谢后转化为 BDE47,这可能是生物体内普遍相对富集 BDE47 的重要原因之一。

2.3 与其他地区贝类生物体中 PBDEs 的对比

不少文献以 Σ PBDEs 来比较世界范围内 PBDEs 的污染程度,但由于分析目标物的差异,这种比较很难有代表性。在本次调查研究中, BDE-47 和 BDE-99 是胶州湾养殖区贝类中最主要的 PBDEs 同系物,同时由于生物对四溴和五溴联苯醚吸收强且代谢慢,生物富集性强<sup>[14]</sup>,因此

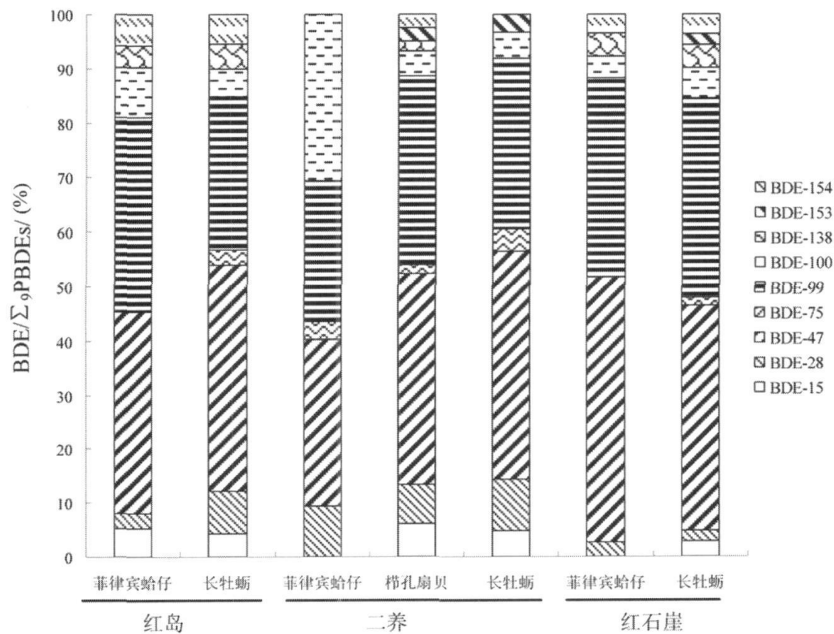


图 2 胶州湾养殖区贝类生物体中 PBDEs 的组成模式

Fig. 2 PBDEs congeners pattern of mussels in culture areas of Jiaozhou Bay

本研究将胶州湾养殖区和世界其它地区的贝类生物体中的 BDE-47 和 BDE-99 进行对比 (表 2), 以了解本区域内贝类生物体中 PBDEs 的污染状况。

本次胶州湾养殖区 3 个采样站位贝类中 BDE-47 的含量要高于青岛崂山近岸紫贻贝中的含量<sup>[17]</sup>, 与渤海近岸<sup>[18]</sup>、韩国沿岸<sup>[19]</sup>贝类生物体中的含量基本相当, 远低于北美洲、南美洲和欧洲等地区, 含量约为美国<sup>[20]</sup>和巴西<sup>[18]</sup>的 1/100, 荷兰<sup>[21]</sup>和法国<sup>[22]</sup>的 1/10, 而 BDE-99 要高于青岛崂山近岸<sup>[17]</sup>、渤海近岸<sup>[18]</sup>和韩国沿岸<sup>[19]</sup>贝类生物体中的含量, 远低于北美洲、南美洲和欧洲等地区, 含量约为美国的 1/100, 巴西<sup>[20]</sup>、荷兰<sup>[21]</sup>和法国<sup>[22]</sup>的

1/10。Lav 等<sup>[23]</sup>也报道了北美洲生物体中含有很高的 BDE-47 浓度, 这主要是因为该地区四溴联苯醚的大量使用, BDE-47 的污染已相当严重。

综上所述, 本文研究地区 BDE-47 和 BDE-99 的含量远小于香港、美洲和欧洲等工业发达地区, 和亚洲发达国家韩国等处于同一数量级, 相比于 2002 年青岛近岸紫贻贝中的含量有一定程度的增加。这表明随着我国沿海地区经济的快速发展, 含 PBDEs 等阻燃剂的电子电器、塑料制品及防火材料的普遍使用, 特别是近年来电子废物拆解在华东地区有所发展, 含 PBDEs 废物的简单焚烧现象时有发生, 造成 PBDEs 的污染加重, 须引起我们的足够重视。

表 2 与其它地区贝类中 PBDEs 的含量对比

Tah. 2 Compared of PBDEs concentrations with mussels from other areas around world

| 研究地点   | 生物种类  | 年份   | $w / 10^{12}$ |          | 参考文献 |
|--------|-------|------|---------------|----------|------|
|        |       |      | BDE-47        | BDE-99   |      |
| 胶州湾养殖区 | 菲律宾蛤仔 | 2008 | 179.7         | 449.9    | 本文   |
|        | 长牡蛎   | 2008 | 422.3         | 322.0    |      |
|        | 栉孔扇贝  | 2008 | 380.5         | 341.1    |      |
| 青岛近岸   | 紫贻贝   | 2002 | 114           | 113      | [17] |
| 渤海     | 紫贻贝   | 2006 | 280           | 80       | [18] |
| 韩国     | 紫贻贝   | 2004 | 332           | 236      | [19] |
|        | 厚壳贻贝  |      |               |          |      |
| 巴西     | 紫贻贝   | 1996 | 41100         | 5570     | [20] |
|        | 紫贻贝   | 1999 | 38500         | 18900    | [20] |
| 荷兰     | 紫贻贝   | 1999 | 900~4300      | 300~1600 | [21] |
| 法国     | 紫贻贝   | 2001 | 580~4960      | 60~2080  | [22] |

3 结 论

范围是  $(422.2 \sim 1102.7) \times 10^{12} (dw)$ , 栉孔扇贝的污染最重, 长牡蛎次之, 菲律宾蛤仔最小。

(2) BDE-47 和 BDE-99 是最主要的 PBDEs 的同系物。

(1) 胶州湾养殖区调查站位贝类中  $\Sigma_9 PBDEs$  的浓度

(3)胶州湾养殖区贝类生物体中 BDE-47和 BDE-99的含量远小于香港、美洲和欧洲等工业发达地区,和亚洲发达国家韩国等处于同一数量级,相比于 2002年青岛近岸紫贻贝中的含量有一定程度的增加,表明近年来青岛沿海地区 PBDEs污染加重,这一点必须引起足够的重视。

#### 参考文献:

- [ 1 ] HALE R C, GUARDIA M J L, HARVEY E, et al Potential role of fire-retardant-treated polyurethane foam as a source of brominated diphenyl ethers to the US environment[ J]. *Chemosphere* 2002, 46: 729-735
- [ 2 ] RAHMAN F, LANGFORD K H, SCRM SHAW M D, et al Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants[ J]. *Science of the Total Environment* 2001, 275: 1-17
- [ 3 ] AKUTSU K, KIFAGAWA M, NAKAZAWA H, et al Time-trend (1973-2000) of polybrominated diphenyl ethers in Japanese mother's milk[ J]. *Chemosphere* 2003, 53: 645-654
- [ 4 ] HITES R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations[ J]. *Environmental Science and Technology* 2004, 38: 945-956
- [ 5 ] KUIPERS R V, BERGMAN, VOS J G, et al Some polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants with wide environmental distribution inhibit TCDD induced EROD activity in primary cultured carp (*Cyprinus carpio*) hepatocytes[ J]. *Aquatic Toxicology* 2004, 68: 129-139
- [ 6 ] FERNIEK J MAYNE G, SHUTT J L, et al Evidence of immunomodulation in nestling American kestrels (*Falco sparverius*) exposed to environmentally relevant PBDEs[ J]. *Environmental Pollution* 2005, 138: 485-493
- [ 7 ] HALLGREN S, SNJARIT, HAKANSSON H, et al Effects of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) on thyroid hormone and vitamin A levels in rats and mice[ J]. *Archives of Toxicology* 2001, 75: 200-208
- [ 8 ] KODAVANTI PRS, WARD TR, LUDEWIG G, et al Polybrominated diphenyl ether (PBDE) effects in rat neuronal cultures: 14C-PBDE accumulation, biological effects and structure-activity relationships[ J]. *Toxicological Sciences* 2005, 88: 181-192
- [ 9 ] 杨永亮, 潘静, 李悦, 等. 青岛近岸沉积物中持久性有机污染物多氯萘和多溴联苯醚[ J]. *科学通报*, 2003, 48: 2244-2251
- [ 10 ] 陈社军, 麦碧娴, 曾永平, 等. 珠江三角洲及南海北部海域表层沉积物中多溴联苯醚的分布特征[ J]. *环境科学学报*, 2005, 25(9): 1265-1271
- [ 11 ] 郭英, 唐洪磊, 孟祥周, 等. 多溴联苯醚在桂花鱼体内的分布[ J]. *环境科学*, 2007, 28(12): 2806-2810
- [ 12 ] 向彩红, 罗孝俊, 余梅, 等. 珠江河口水生生物中多溴联苯醚的分布[ J]. *环境科学*, 2006, 27(9): 1732-1737
- [ 13 ] ANDERSSON C, BLOM KVIST G. Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden[ J]. *Chemosphere* 1981, 10: 1051-1060
- [ 14 ] DE BORE J VAN DER HORST A, WESTER P G. PBDEs and PCBs in suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant air and effluents and biota from the Netherlands[ J]. *Organohalogen Compounds* 2000, 47: 85-88
- [ 15 ] JONES K C, ALCO JONES K C, ALCOCK R E, et al Environmental measurements and the global distribution of PBDEs[ A ]. *Symposium of the Second International Workshop on Bromine Flame Retardants*[ C ]. Stockholm: Stockholm University, 2001: 163-166
- [ 16 ] STAPLETON H, LETCHER R J, BAKER J E. Debromination of polybrominated diphenyl ether congeners BDE 99 and BDE 183 in the intestinal tract of the Common Carp (*Cyprinus carpio*) [ J]. *Environmental Science and Technology* 2004, 38: 1054-1061
- [ 17 ] PAN J, YANG Y L, XU Q, et al PCBs, PCNs and PBDEs in sediments and mussels from Qingdao coastal sea in the frame of current circulations and influence of sewage sludge[ J]. *Chemosphere* 2007, 66: 1971-1982
- [ 18 ] WANG Z, MA X D, LIN Z S, et al Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus edulis*) of the Bo Sea, China[ J]. *Chemosphere* 2008, in press
- [ 19 ] MOON H B, KANNAN K, LEE S J, et al Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and bivalves from Korean coastal waters[ J]. *Chemosphere* 2007, 66: 243-251
- [ 20 ] ZHU L, HITES R. Determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental standard reference materials[ J]. *Anal Chem* 2003, 75: 6696-6700
- [ 21 ] DE BOER J, WESTER P G, derHORST A, et al Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands[ J]. *Environ Pollut* 2003, 122: 63-74
- [ 22 ] NGIER J, KARNE H, NADÈGE G, et al Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites 1981-2003[ J]. *Chemosphere* 2006, 64: 296-305
- [ 23 ] LAW R J, ALA EEM, ALLCHIN C R, et al Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife[ J]. *Environ Int* 2003, 29: 757-770