

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019111203

张龙飞, 乔艺飘, 田良良, 等. 水产品中六溴联苯污染研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3410-3424.

ZHANG Longfei, QIAO Yipiao, TIAN Liangliang, et al. Research progress of the hexabromobiphenyls contamination in aquatic products[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3410-3424.

水产品中六溴联苯污染研究进展*

张龙飞^{1,2} 乔艺飘^{1,2} 田良良¹ 方长玲¹ 叶洪丽¹ 席寅峰¹
 黄冬梅¹ 史永富^{1**}

(1. 中国水产科学研究院东海水产研究所农业农村部水产品质量监督检验测试中心(上海), 上海, 200090;

2. 上海海洋大学食品学院, 上海, 201306)

摘 要 六溴联苯是 2009 年斯德哥尔摩公约中新增加的持久性有机污染物之一, 2014 年国内《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约修正案》中也增加了该物质. 环境中的六溴联苯因其具有亲脂性而能富集在水生生物体内, 通过食物链间的传递产生生物放大效应, 进而引起水环境污染、水产品质量安全隐患以及人类健康等问题. 本文从六溴联苯在水产品中的分布、毒性效应等方面展开综述, 并对国内外水产品及其环境生物样品中六溴联苯的残留水平、前处理及定量分析等方法进行了全面地概述.

关键词 水产品, 六溴联苯, 毒理效应, 前处理, 定量分析.

Research progress of the hexabromobiphenyls contamination in aquatic products

ZHANG Longfei^{1,2} QIAO Yipiao^{1,2} TIAN Liangliang¹ FANG Changling¹ YE Hongli¹
 XI Yinfeng¹ HUANG Dongmei¹ SHI Yongfu^{1**}

(1. Fishery Products Quality Inspection and Test Centre (Shanghai), Ministry of Agriculture and Rural Affairs of China, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai, 200090, China;

2. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai, 201306, China)

Abstract: Hexabromobiphenyls (HexaBBs) were added in the Stockholm Convention in 2009 as one of the new type of persistent organic pollutants, which were also added to Chinese Stockholm Amendment on Persistent Organic Pollutants in 2014. Due to of their high lipophilicity and biomagnification effects along the food chains, HexaBBs in the environment can be accumulated in aquatic organisms and lead to serious problems such as water environmental pollution, hidden dangers in the quality and safety of aquatic products and human health risks. This paper reviewed the distributions and the toxicological effects of HexaBBs in aquatic products. Meanwhile, it comprehensively summarized the residual levels, pretreatment methods and quantitative analysis of HexaBBs in the samples including aquatic products and environmental biological samples worldwide.

Keywords: aquatic products, hexabromobiphenyls, toxicological effect, pretreatment, quantitative analysis.

2019 年 11 月 12 日收稿 (Received: November 12, 2019).

* 农业部公益性行业(农业)科研专项(201503108)和 2018 年农业国家、行业标准制定项目资助.

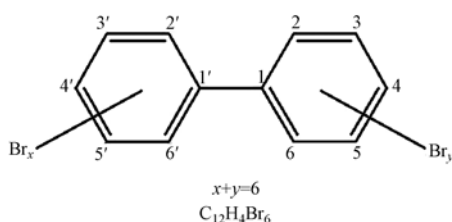
Supported by Agriculture Industry Research Special Funds for Public Welfare Projects (201503108) and Agricultural Country and Industry Standards Development Project in 2018.

** 通讯联系人, Tel: 021-65680121, E-mail: xyzmn530@sina.com

Corresponding author, Tel: 021-65680121, E-mail: xyzmn530@sina.com

六溴联苯 (Hexabromobiphenyls, 简称 HexaBBs) 是多溴联苯 (Polybrominated biphenyls, 简称 PBBs) 中的一种, 共有 42 种同分异构体 (PBB128—PBB169)。PBBs 作为溴系阻燃剂 (Brominated flame retardants, 简称 BFRs), 被广泛地应用于家具、建筑、电子电器等行业^[1-2]。1973 年, 在密歇根州因 PBBs 被误当做补充氧化镁的添加剂添加到牲畜和家禽饲料中, 造成家禽、牲畜及其制品受到严重污染, 进入食物链, 危害了当地人的健康^[3]; 由于 PBBs 在环境中的残留周期长, 易在生物以及人体中富集^[4-5]; 1977 年, 美国禁止 PBBs 产品使用, 据统计, 从 1970—1976 年, 美国含 PBBs 的商业化产品产量达到 6000 吨^[2]; 随后, 欧洲国家也相继禁止生产 PBBs 产品, 但十溴联苯在法国一直生产到 2000 年^[6-7]。2009 年 5 月, HexaBBs 等 9 种化学物质作为新增持久性有机污染物被加入到《斯德哥尔摩公约》附件 A 中^[8]; 我国于 2014 年, 在《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约修正案》中也增加了 HexaBBs 等 9 种受控的持久性有机污染物^[9]。由于 PBBs 具有持久残留性, 在辽宁省、浙江省台州市、珠江三角洲等地的土壤、母乳和血样、水鸟样品中均被检测到^[6,10-11]。

六溴联苯的结构式和分子式:



HexaBBs 可以通过河底的沉积物和颗粒物等多种方式转移到水生环境中^[3,12], 底泥是水生环境结构的重要成分, 因其具有多微孔、片层状皱折等结构特征被视为天然的吸附剂, 能吸附河底沉积物、有机残渣及碎屑等组分^[13]; 而持久性有机污染物具有较强的亲脂疏水性^[14], 底泥是 HexaBBs 等化合物在水体环境的首要储集之地, 是水生环境中暴露持久性有机污染物的主要途径之一^[15], 在底层水域的水生生物能通过摄食其他生物、碎屑以及直接接触底泥环境等方式增大暴露于 HexaBBs 的概率, 有文献报道, 鱼体内持久性有机污染物 (如: 多氯联苯) 的残留水平与底泥中的含量具有显著的相关性^[16]; 富集在水生生物体内的 HexaBBs, 能经食物链产生生物放大效应而影响人体健康^[12]。HexaBBs 比其他 PBBs 毒性大, 在动物实验中, 发现 HexaBBs 的急性毒性较低, 但长期接触后毒性较高, 能引起动物器官 (如肝、肾、甲状腺) 功能异常^[17]。

目前国内对于水产品中 HexaBBs 的研究尚不完善, 主要集中在土壤^[1,18-19]、电子产品^[4]等领域, 多表现为以多溴联苯醚 (Poly Brominated Diphenyl Ethers, 简称 PBDEs) 为主要研究对象, 仅涉及到个别的 HexaBBs 单体, 鲜有对 HexaBBs 进行全面地报道; 而在国外很多水产品、水生哺乳动物中已被多次检测到, 主要成分为 PBB155、PBB154 和 PBB153 等 HexaBBs^[2,20-21]。因此, 综述 HexaBBs 在国内外水产品中的分布特征和定性定量分析方法对水生生物中 HexaBBs 残留水平的监测、水产品的食用安全和蓄积分布特征、代谢产物的研究以及受 HexaBBs 等 PBBs 污染的环境治理都至关重要。

1 HexaBBs 在水产品中的蓄积分布特征 (Accumulation and distribution characteristics of HexaBBs in aquatic products)

PBBs 是添加型阻燃剂, 以物理方式应用于电子设备、建筑等行业, 并没有化学键的键合作用^[22-23], 而全球每年的电子产品废弃物产量约达 2000—5000 万吨^[24-25], 中国每年要接收全球近 70% 的电子垃圾^[24]; 因此, 在各材料的生产、堆积、腐蚀、处理过程中 PBBs 会渗出并释放到环境中, 经径流、工业残渣、河底沉积物富集等途径转移到水生环境中^[14,26]。近年来, HexaBBs 在水产品中被频频检测到^[2,21]。von der Recke 等^[2]对来自地中海深海鱼的研究表明, 其中 PBB155 占 HexaBBs 的 66.6%, 其次是 PBB154, 来自波罗的海的两个鳕鱼肝脏样品中的 HexaBBs 也以 PBB155 为主, 其次是 PBB154, 而 PBB153 仅占 4% 左右; 而对哺乳动物海豹、海豚的研究表明 PBB153 为 HexaBBs 的主要成分, 其中两个海豹样本中的 PBB153 在 HexaBBs 总量中的占比高达 91.9%—94.6%, 并没有检测到 PBB155 和 PBB154, 这表明鱼类与水生哺乳动物中 HexaBBs 主要形式分别为 PBB155、PBB154 和 PBB153。De Boer 等^[27]在 3 只取自荷

1.21 ng·g⁻¹.以上数据表明,HexaBBs 已经通过多种途径释放到环境中,并且因其持久残留性、难分解等特性可以进行长距离的转移^[37].国内关于 HexaBBs 的研究主要在土壤^[19,38]、塑料^[39-40]、环境^[41]等方面,多表现为以 PBDEs 为主要研究对象并伴有个别 HexaBBs 单体的研究^[39,42],而鲜有关于水产品中 HexaBBs 污染的报道^[42].

表 1 不同地区不同基质中 HexaBBs 的残留水平
Table 1 Residual levels of HexaBBs in different matrices and different regions

地区 Regions	样品类别 Samples	残留物 Residues	残留水平 Residual levels	参考文献 References
德国石勒苏益格-荷尔斯泰因海岸	海豹	PBB153、PBB154、 PBB153、PBB150 等 11 种 HexaBBs	88 μg·kg ⁻¹ (总浓度)	[2]
波兰(克拉科夫)	淡、海水鱼及鱼制品	PBB153	0—93.2 pg·g ⁻¹ ww(湿重)	[28]
法国北部加莱海峡	海水鱼	PBB153	0—179 pg·g ⁻¹ ww	[28]
法国海岸(英吉利海峡、大西洋和地中海海岸)	贝类	PBB153	0.05—81.8 pg·g ⁻¹ ww	[33]
法国(塞纳河口以及大西洋海岸)	鲷鱼	PBB153	0.1—56.2 pg·g ⁻¹ ww	[43]
荷兰海岸	抹香鲸、小须鲸和白 喙海豚、海豹	PBB153、PBB169	0—61 μg·kg ⁻¹ ww	[27]
挪威海岸	白尾海雕、游隼等鸟 的鸟蛋	PBB153、 PBB154、PBB155	1.3—13 ng·g ⁻¹ ww	[30]
加拿大(五大湖盆地、新不伦瑞克)	游隼鸟蛋	PBB153	7.2—1300 ng·g ⁻¹ lw(脂重)	[44]
西班牙沿海	游隼鸟蛋	PBB153	3.6—67 ng·g ⁻¹ lw	[44]
加拿大(圣劳伦斯河和新不伦瑞克), 墨西哥(瓜达拉哈拉)	游隼血浆	PBB153	0—59.1 ng·g ⁻¹ ww	[45]
澳大利亚(塔斯马尼亚)	袋獾	PBB153	0.3—11 ng·g ⁻¹	[46]
美国纽约	蝙蝠	PBB153	8.6—12400 ng·g ⁻¹ ww	[47]

2 HexaBBs 的毒理学效应(Toxicological effects of HexaBBs)

2.1 HexaBBs 生物蓄积特征研究进展

发生在密歇根州的 PBBs 污染事件引起了人们对 PBBs 的重视^[3],因 PBBs 被误当做氧化镁添加剂添加到牲畜和家禽饲料,导致牲畜、家禽及其制品被污染,进入食物链,对该厂生产 BFRs 的工人和当地人的健康都产生了影响,特别是工人后期出现了很多临床反应,如神经发育问题、胃肠、肝脏和皮肤问题,以及肌肉骨骼和免疫学等方面的疾病^[48-50].目前关于 PBBs 毒理学研究,主要是集中在 FireMaster® BP-6 和 FireMaster® FF-1 的主要成分 PBB153 的研究上^[17,51-52].根据大量动物的 PBBs 毒理学实验研究表明 FireMaster® BP-6 和八溴联苯对鼠类的半数致死量(Median lethal dose,简称 LD₅₀)分别为 21.50 g·kg⁻¹和 17.00 g·kg⁻¹,而 HexaBBs 对实验鼠经皮注射的 LD₅₀仅有 5.00 g·kg⁻¹,这表明 HexaBBs 的毒性在 PBBs 中可能占有主导地位^[12],Behnisch 等^[53]采用 Micro-EROD (Ethoxy-Resorufin-O-Deethylase) (乙氧基-异吩噻唑酮-邻-去乙基酶法)和 DR-CALUX (Dioxin-Responsive-Chemical Activated Luciferase gene Expression) (二噁英-响应性-荧光素酶表达基因法)两种生物测定法对未来可能添加到毒性当量因子(Toxicity Equivalent Factors,简称 TEFs)模型中的二噁英类持久性有机污染的芳烃(Ah)受体活性进行了研究,并以相对效能(Relative Potency,简称 REP)分析了 PBBs 对 2,3,7,8-四氯二苯并-对-二噁英(2,3,7,8-TCDD)的相对活性,这有助于确定该类化合物相对于 2,3,7,8-TCDD 的 TEFs,并发现 PBB169 与其氯化联苯具有相似的 REP 活性,且 PBB77 在两种生物测定法中均表现出最高的 REP 活性,并明显高于其氯化联苯的 REP 活性;Safe^[54]发现 PBB77 具有较高的 REP 活性是因为溴取代基的固有特性,这些特性有助于增加与受体结合的亲和力,进而增强毒性作用.且在毒理学作用机理上被认为是 PBBs 与细胞 Ah 受体相互作用,可能会产生基因突变,该机理与多氯联苯、二噁英类物质的毒性机制类似^[55-57].

欧盟食品安全管理局^[58]在 2003—2009 年期间通过对来自欧盟 6 个成员国的 794 个食品样本中 16 种 PBBs 残留水平进行定量分析,数据表明在各种同类食品中 PBBs 的检出率较低,但在所检出的样品中鱼类和其他海鲜类占比最高,并发现鱼类脂肪含量与 PBBs 的残留水平具有正相关性;研究中表明 PBBs 能通过非基因毒性的方式对啮齿类动物产生致癌效应,该致癌机制被认为在剂量-反应曲线中具有一个阈值,即无明显损害作用水平为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体重,并以该阈值为参考评估了欧洲人通过饮食摄入 PBBs 的暴露风险,发现高频率食用高脂鱼类的人和高母乳摄取量的婴儿平均每日所暴露的水平分别为 $0.15 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体重和 $0.9\text{—}1.4 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ 体重之间,分别比该阈值低 6 个数量级和 5 个数量级;这表明通过饮食摄入 PBBs 对欧洲人口所产生的潜在健康风险较低.Chang 等^[59]对 2013 年在台湾采集的 150 个高脂肪食品样品中 5 种 HexaBBs 进行了定量分析,在检出 HexaBBs 的样品中,鱼类残留水平最高,平均浓度为 $2.48 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$,其次鸡蛋为 $1.32 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、牲畜为 $1.14 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、家禽为 $0.990 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$,并将其数据与欧盟食品安全管理局在 2003—2009 年期间对 794 个食品样品分析的数据进行了比较,发现两者在肉类及肉制品、奶类和乳制品的数据相一致,但本次对于鱼类和其他海鲜的分析数据则低于欧盟所提供的数据,这表明欧洲水产品与台湾水产品间可能存在着 PBBs 的蓄积差异性;并采用暴露限值(Margin of Exposure,简称 MOE)的方法对台湾人口不同年龄人群进行了健康风险评估,结论表示台湾人口通过饮食暴露不太可能对人体健康造成威胁。

HexaBBs 具有强亲脂性,主要存在于脂肪、肝脏、皮肤以及母乳中.有研究表明,国内已经限制了 PBBs 相关产品,但是在某些从事电子行业工作人员的血浆里仍能检测到 PBBs,其中脂质中的 PBB153 为 $0.55 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,高于参照组 2.2 倍^[60],而且人能通过皮肤、呼吸、消化等系统摄入 PBBs^[4];Zhou 等^[61]对加拿大哺乳期妇女的母乳和血清进行了 HexaBBs 的测定发现,在 102 份血清样品和 105 份母乳样品中分别检测出 PBB153 的平均浓度为 $2.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.62 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,有报道表明 PBBs 会通过胚胎或母乳的方式暴露于给婴儿,并在人体母乳中检测到 PBB153 的含量是血液中的 100 倍^[12].Joseph 等^[62]研究发现,受 PBBs 暴露的母亲对哺乳期大于 5.5 个月的婴儿影响较为严重,并能在婴儿的血清中检测到一定量的 PBBs.Givens 等^[63]对 444 名母亲和 799 名小孩研究表明,当母亲血液中含有较高 PBBs 时,会影响到新生儿的体重.Walker 等^[64]使用液相色谱和高分辨质谱联用对密歇根州 PBBs 污染事件的暴露者及其后代血浆中 PBB153 进行非靶向、高分辨率的代谢组学分析,研究了 PBB153 与代谢组的剂量依赖性关系,并使用确定的内源性代谢物和途径富集评估对 PBB153 暴露的生物学反应;结果显示,在二代参与者中均能检测到 PBB153 的代谢表型,虽然组间的代谢产物有所不同,但许多暴露相关代谢变化的生化功能是相似的,且导致儿茶酚胺代谢、线粒体功能的改变,这为了解暴露于 HexaBBs 如何影响代谢表型提供了思路.低溴联苯可以在羟化衍生的条件下以尿液的形式排出体外,高溴联苯则直接以粪便的形式排出,但是体内滞留的 PBBs 仍会占有很大的比例^[12];有文献报道,PBBs 在人体血浆中的减少与其半衰期有关,但是其平均半衰期长达 10.80 年,因此人体摄入的 PBBs 在短期内并不会被排出,而是富集在肝脏、脂肪、母乳中^[12,65-69],而且 Sjödin 等^[70]对国家健康与营养调查组织收集的血清(其中血清捐献者为墨西哥裔美国人、非西班牙裔黑人和白人以及其他民族,年龄跨度为 12—60 岁)中 PBB153 的检出率大于 77%,这表明 HexaBBs 在人体内的排出速度较慢且在美国大部分地区仍可检测到.Blanck 等^[71]对在母亲子宫受暴露的女性的青春期发育情况进行研究时发现,在同样母乳喂养的条件下,受高浓度 PBBs 暴露的女性的初潮时间比受低浓度 PBBs 暴露的女性要早,这说明 PBBs 对青春期可能存在一定的影响;PBBs 已经对国内外人们的生活领域和食物链造成了污染,人们长期暴露于 PBBs 环境中会对其产生蓄积效应而影响健康。

2.2 HexaBBs 毒理效应研究进展

PBBs 具有毒理性质,能通过食物链间的传递产生生物放大效应,而威胁到人体健康;目前关于 PBBs 的毒性主要集中于神经发育问题^[72]、致癌性^[73]、生殖毒性^[74]等方面,且在這些领域的研究主要是通过以 PBB153、PBB169 为暴露试剂对实验鼠进行的暴露实验,并发现 HexaBBs 对实验鼠的器官(比如:胸腺、肝脏、甲状腺)产生致疾、致癌、致突变等方面的毒理效应^[73,75-76],而 HexaBBs 在水产品中的蓄积特点、毒理效应以及代谢机制等方面的研究仍处于空白阶段.有文献报道,PBBs 同源物是细胞色素 P-450 的 PB 型诱导剂,可以通过抑制细胞间通讯或刺激细胞增殖,可能会作为肝癌发生的启动子^[52].因

此,虽然目前关于 PBBs 毒性研究都是通过动物实验所得,并没有直接对人体影响的试验参数.但是国际癌症研究机构仍然把 PBBs 列为可能对人体致癌、致畸、致突变的有害物质(IARC, 2A 组)^[77].

关于 PBBs 的研究,是由 1973 密歇根州的 PBBs 污染事件引起人们的重视,并对 PBBs 潜在的免疫毒性、致癌性、生殖毒性、内分泌干扰等展开研究;目前对 PBBs 的毒性机制尚不完善,处在研究的初级阶段;PBBs 的蓄积毒性与其蓄积量有关,长期暴露于 PBBs 环境中引起蓄积量增加,进而导致较强的毒理效应^[17,64],而国内外关于环境和生物中 PBBs 蓄积量测定和评价的相关法规较少,2011 年欧盟官网公布了关于电子电气设备中限用有害物质的欧盟指令(RoHS 指令 2011/65/EU),并于 2013 年 1 月 2 日实施,指令中禁止电气和电子设备的均质材料中 PBBs 超过规定的 0.1%(重量比)^[78];我国 2017 颁布关于《土壤污染风险管控标准 建设用地土壤污染风险筛选值》(试行,征求意见稿)中规定土壤中 PBBs 限值为 $20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (一类用地)、 $50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (二类用地)^[18],但国内尚未颁布关于测定环境和生物基质中 PBBs 的标准方法,国内外常参考美国国家环保署 EPA 1614 方法中 PBDEs 的分析方法来分析测定环境和生物样品中的 PBBs^[59,79].而中国是世界主要电子垃圾的拆解区域,每年有全球近 70% 的电子垃圾在中国处理^[60],这增加了 PBBs 等持久性有机污染物向大气、土壤、水产养殖环境、人类生活区等领域中释放的风险,而且人们对养殖水产品的需求量日益增加^[80-81],在该背景下需要展开 PBBs 在水产品质量安全领域的研究.全面深入地研究 PBBs 在水生生物中的蓄积分布特征、毒性及代谢机制对通过饮食接触这些化合物所造成的风险进行评估并最终保护公众健康至关重要.

3 环境及生物样品中 PBBs 的主要前处理技术(Main pretreatment techniques for PBBs in environmental and biological samples)

前处理是 HexaBBs 检测分析过程中的首个关键步骤,是确保测定结果准确的前提.样品的前处理以耗时短、回收率高、使用试剂类别少、剂量少为选择标准,尽可能地保持目标化合物在样品中的原始形态.一般包括目标物的提取、净化、浓缩等环节^[2,29,82].

3.1 环境及生物样品中 PBBs 的主要提取技术

HexaBBs 为极性弱、强亲脂性的化合物,常用正己烷,正己烷/乙酸乙酯,正己烷/二氯甲烷,正己烷/丙酮等有机溶剂^[2,19,29,83],结合索氏提取、超声辅助萃取、微波辅助萃取、加压溶剂萃取、固相微萃取等技术进行有机溶剂提取.

3.1.1 索氏提取(Soxxhlet Extraction,简称 SE)

SE 是利用有机溶剂回流和虹吸原理对样品中的粗脂肪进行提取的传统方法.HexaBBs 因具有高亲脂性、极性弱、易溶于有机溶剂等性质,很多学者利用该性质对含有 HexaBBs 的样品基质进行 SE 提取.Gao 等^[84]利用 SE 提取在六种以鱼为食的野生水鸟的鸟蛋中检测到 PBB153,其含量为 $0-0.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂质),并对我国北方关于 PBB153 等化合物的污染情况进行了评估.de Boer 等^[85]采用正己烷/丙酮(3:1, V/V)溶液对海产食品中的 BFRs 进行了 SE 提取;同样也有相关文献报道了利用同样的方法对电子电器产品废弃厂附近居民所食用的家禽类、蔬菜、鱼类中的 PBBs 进行了 SE 提取,并用凝胶色谱柱来进行净化,用正己烷/二氯甲烷(9:1, V/V)洗脱液来洗脱目标物,结果表明,居民饮食中的 PBBs 多为低溴化的,并没有检测到十溴联苯等高溴 PBBs,说明该地区受低溴化 PBBs 污染物较为严重,或者是高溴 PBBs 经紫外分解成了低溴化的 PBBs^[4].Change 等^[59]采用正己烷/丙酮(1:1, V/V)对淡水鱼、婴儿食品、家禽牲畜内脏等食品样品进行了 6 h 的 SE 提取,浓缩后的提取液经浓硫酸去脂后,又采用酸性硅胶柱和酸性氧化铝柱进一步净化,检出限为 $0.23-0.58 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,并对台湾人口通过饮食暴露于 PBBs 和 PBDEs 进行了健康风险评估.

SE 过程需要大量的有机溶剂,耗时较长;且后续仍需采用恰当的方法进一步净化提取液,如固相萃取小柱净化法等,将脂质等一些极性干扰物去除,且方法适用范围有限.

3.1.2 微波辅助萃取(Microwave-assisted Extraction,简称 MAE)

MAE 常用于多环芳烃、农药残留、酚类、有机金属化合物等多种环境污染物的提取.MAE 可以利用微波能加热与含有 PBBs 的样品相接触的溶剂,将 PBBs 从样品基体中提取出来.微波辅助萃取分为聚焦开放容器微波辅助萃取(Focused open-vessel microwave-assisted extraction,简称 FOV-MAE)和闭式容器微

波辅助萃取(Closed-vessel microwave-assisted extraction,简称 CV-MAE).Weichbrodt 等^[82]研究表明,当萃取基质中含有较多水分要去除时,CV-MAE 并没有 FOV-MAE 方便,且证明了对于组织样品中含有高脂肪和水分时,利用乙酸乙酯/环己烷(1:1,V/V)的 MAE 法可直接对有机卤素化合物进行提取,例如鳕鱼肝(30%水)和新鲜鱼片(73%水)且无需进行干燥步骤,并且避免了耗时的冻干过程.Fajar 等^[86]利用微波皂化萃取法(MAES)测定水产养殖样品中的溴化阻燃剂时,发现在提取时间和效率上都优于 MAE 法,其中 PBB15 和 PBB49 的检出限分别为 $0.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.04 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,并提出当脂类化合物的干扰较大时,可以用固相萃取(Solid-phase-extraction,简称 SPE)技术和 MAE 相结合来进行对溴化污染物提取,可以将脂质含量降低至 0.06%和 0.04%.

3.1.3 超声辅助萃取(Ultrasound-assisted extraction,简称 UAE)

超声萃取是利用超声波辐射压强产生的机械振动、强烈空化等作用增大了有机溶剂分子进入含 HexaBBs 样品基质的穿透力,增加了 HexaBBs 目标物进入提取液的速度,进而提高提取效率,因而被看作是“绿色技术”^[87].Shao 等^[88]用甲苯溶液采用 UAE 法在室温下超声 30 min 提取了 4 种塑料中的 PBBs,且萃取效率较高,相对标准偏差(RSDs)为 0.7%—5.40%.王帅等^[13]用超声辅助萃取法提取了水产养殖底泥中的 10 种有机卤素化合物,并经固相萃取硅胶柱净化,用正己烷/乙酸乙酯(1:1,V/V)洗脱,最后经氮吹和硅烷化衍生,进行定性定量分析,该方法目标化合物的回收率为 72.4%—94.0%,相对标准偏差(RSDs)为 1.7%—9.9%.马玉等^[42]利用超声提取技术对鱼类和贝类样品中 PBDEs 和 PBBs(其中包括 PBB153、PBB155)进行了提取,提取液经酸性硅胶和中性硅胶层析柱净化后,经 GC-NCI-MS 进行定性定量分析;平均加标回收率为 82.7%—101.4%,相对标准偏差为 0.9%—5.9%,方法检测限(MDL = $3S/N$)均小于 $0.20 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

3.1.4 加速溶剂萃取(Accelerated solvent extraction,简称 ASE)

ASE 或加压液体萃取(Pressurized liquid extraction,简称 PLE)是采用热溶剂和高压的自动萃取技术,可用于有机卤素化合物的分析^[89].ASE 与以上提取方法相比大大缩短了有机溶剂的用量和萃取时间,且重现性较好.赵亚娴等^[19]采用 ASE 的方法萃取了土壤中的 HexaBBs,将土样置于 ASE 萃取池中,平衡 30 min;用正己烷/二氯甲烷(1:1,V/V)混合液萃取,萃取池炉温为 150°C ,压力为 10324 kPa,加热 7 min,静态平衡 8 min,循环 2 次;并通过多层复合酸碱硅胶层析柱净化,经分析表明,PBB153 的线性范围为 $5.00\text{—}500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;检出限为 $0.04\text{—}0.51 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;回收率为 82.6%—112%;测定值的相对标准偏差(RSDs)为 1.8%—8.6%.同样,Munschyd 等^[33,43]也采用 ASE 方法对法国海岸比目鱼、贝类样品中 PBB153 等 BFRs 化合物的残留水平进行了测定,该方法将 4—10 g 均质冷冻干燥后的样品放置萃取池中并过夜平衡;采用二氯甲烷萃取两次,每次提取包括 5 个静态循环,耗时 2 min,萃取池炉温为 100°C ,压力为 13800 kPa,并经凝胶渗透色谱法完成提取液净化;结果表明 PBB153 等化合物的检出限为 $0.002\text{—}0.054 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$;此外,还有文献表明 ASE 和 MAE 两种方法对持久性有机污染物的提取都显示出非常相似的结果^[2,82].

3.1.5 固相微萃取法(Solid-phase microextraction,简称 SPME)

SPME 常用于多环芳烃、挥发性芳香族化合物、农药的提取,PBBs 具有半挥发性、疏水性、非极性等性质,可以在全球范围内进行传递^[22],该技术采用“相似相溶”的特点,通过直接或顶空方式,对 HexaBBs 进行提取、富集、进样和解析.SPME 技术克服了传统样品前处理技术的缺陷,大大加快了分析检测的速度,避免了对环境的二次污染,是近年来研究的热点^[90-91].有研究报道了^[92]SPME 萃取过程中的影响因素,通过对萃取材料、样品体积、萃取温度和时间等条件进行了优化,确定了最佳萃取条件;同样,Zhao 等^[93]采用 C_{18} 柱对浙江省电子拆解区饮用水样中的 PBBs 进行了固相萃取,并对当地居民每日总摄入量进行了评估,结果表明生活在浙江省拆解区的居民通过饮用水对 PBB153 的每日总摄入量为 $0.4 \text{ ng} \cdot \text{d}^{-1}$.此外 Carro 等^[80]采用基质固相分散萃取方法提取了水产养殖饲料和贝类样品中痕量卤代化合物,其中 PBB15 和 PBB49 的定量限、回收率分别为 $1.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、85%和 72%;该方法对样品和溶剂的消耗量均较低,不仅可以减少研究过程中的耗材成本,还能在实验过程中同时进行萃取和净化程序.而 Prieto 等^[94]利用搅拌棒固相萃取技术对西班牙北部 6 组海水样品中痕量的 PBBs 进行了分析,其中 PBB153、PBB103、PBB31、PBB7 的残留水平为 $9.00\text{—}13.00 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

环境和生物基质的复杂性是准确定量低水平 PBBs 的主要影响因素^[95],针对不同基质所采用的提取技术能直接影响测定结果的准确性,选择合理科学的提取方法并结合相应的净化技术不仅可以提高分析效率,还能提高 PBBs 在定性定量时的准确度和精确度。

3.2 净化技术

在利用有机溶剂对目标物进行提取时,有些干扰后期实验环节的有机干扰物可能会被同时提出,比如:脂类、蛋白质和某些极性杂质等,脂肪酸和蛋白质会对检测器的灵敏度以及目标物的色谱峰形产生影响,而极性杂质可能会对目标物定性定量分析的准确度产生干扰^[96]。一般去除干扰物质的常用净化方法有凝胶渗透色谱^[21,60,82](Gel Permeation Chromatography,简称 GPC)、固相萃取(Solid-Phase Extraction,简称 SPE)以及采用浓硫酸进行磺化处理等^[2,29]。

3.2.1 GPC 技术

GPC 是利用物质分子量的大小来进行分离净化样品的方法,根据大分子量的物质先流出,小分子量的物质后流出,能够去除样品基质中 90%以上的脂肪,但仍需其他方法进一步去除剩余的脂质^[97-98],或者结合其他技术,如透析^[99]和硅胶层析^[42]等。He 等^[100]对人体血清中新型卤系阻燃剂的分析中,利用 GPC 技术结合酸性硅胶柱对提取液进行去脂净化,其中 PBB153 的检出限为 $1.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$;Munsch 等^[43]对比目鱼中经典和新型溴代阻燃剂的测定中,在利用 GPC 技术进行去脂后,仍需要采用浓硫酸酸化过的二氧化硅和氧化铝柱去除脂肪和杂质。由此可知,采用 GPC 技术对提取液的净化能力有限,且净化过程不仅会消耗大量的有机溶剂,耗时较长,还可能会有较高的背景干扰,影响目标化合物检出限的准确性^[21]。而采用浓硫酸进行磺化处理样品基质中的脂肪成分,生成溶于硫酸和水的强极性化合物,并将其除去;且比 GPC 技术更加简单直接,效率较高。

3.2.2 SPE 技术

SPE 净化技术是利用选择性吸附与选择性洗脱的液相色谱法分离原理,可以实现对样品的富集、分离、纯化目的,净化后可以降低样品基质干扰,保留目标物,提高检测灵敏度。目前利用该技术对水产品中 HexaBBs 净化环节的报道相对较少。Fajar 等^[86]利用微波皂化萃取法测定水产养殖样品中多溴化阻燃剂时,采用 SPE 技术净化后,提取物的脂质含量均小于原脂质含量的 0.06%;Liu 等^[83]用气相色谱-电子捕获检测器和气相色谱-质谱联用技术对环境样品中有机氯农药和 HexaBBs 进行比较分析时,采用自制的固相萃取小柱(装填顺序按照 10 g 氧化铝,10 g 硅胶,1 cm 的无水硫酸钠)。用 10 mL 的正己烷进行淋洗活化平衡,然后用 50 mL 的正己烷/二氯甲烷(1:1, V/V)进行洗脱,且 GC-ECD 和 GC-NCI-MS 的检出限分别为 $0.2 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $0.5 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。Luross 等^[21]研究北美五大湖鳟鱼中 PBBs 的空间分布时,采用 GPC 技术去脂后,又采用由氧化铝装填的 SPE 小柱进一步净化,最后用 5 mL 的正己烷和 10 mL 的甲苯溶液完成了目标物的富集和洗脱。

目前 SPE 柱主要分为商品柱和自制装填柱,商品柱在进行固相萃取净化时应根据目标物的类型和特性,来选择相应填料和规格的固相萃取小柱。甚至为彻底去除某些极性物质,可能需要多种 SPE 柱进行交替或串联使用。自制装填柱可以根据目标物的特性选择不同的装填物质,对 HexaBBs 目标物的净化常采用氧化铝、硅胶、无水硫酸钠、酸碱性的硅胶等物质^[19,21]。但是自制装填柱在装填时应注意装填物质的顺序、填料的均匀程度、压制紧密情况等问题。

4 定性定量分析方法(Qualitative and quantitative analysis methods)

4.1 气相及气质联用定性定量技术

利用配置有电子捕获检测器的气相色谱(GC-ECD)、气相串联电子捕获负离子化质谱(GC-ECNI-MS)、气相色谱负离子化学源-质谱法(GC-NCI-MS)以及气相色谱串联质谱(GC-EI-MS)是分析 PBBs 等卤代化合物的常用方法^[1,2,23,83]。Zhu 等^[101]以 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)为虚拟模板,基于硅胶表面制备了用于分离和浓缩 PBBs 的新型分子印迹聚合物(MIP)并结合 GC-ECD 完成了对水和鱼类样品中 6 种 PBBs 的测定,其中检出限为 $2.0\text{—}8.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,相对标准偏差(RSDs)为 4.30%—7.89%;Fajar^[86]利用 GC-ECD 在测定分析水产养殖样品中 PBBs 的残留水平时发现,PBBs 的检出限和定量限分别为 $0.04\text{—}0.40 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, $0.1\text{—}1.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于 ECD 检测器对于任何具有吸电子基团的化合物都有响应,因此

会缺乏选择性,在检测过程中可能会造成目标物含量过高的假阳性现象,尤其是痕量目标化合物^[83,102]。

质谱检测器(MS)不仅能够对目标物的结构和分子质量信息进行识别分析,还能提高测定过程中的灵敏度和选择性,因此在测定 PBBs 时比 ECD 检测器具有更好的选择性^[103]。利用 MS 与 ECNI 或 EI 联用的技术,可以更加准确的对海洋动物中的 PBBs 进行定性定量分析^[104],EI 比 ECNI 能够提供更广泛的离子选择性,但是 ECNI 对于定量痕量卤代化合物具有更高选择性和更高的灵敏度^[105]。ECNI 是一种较温和的离子化技术,相对于 EI 所产生的残留碎片少、离子化效率高等优点。ECNI 能捕获分析物的电子来获得电子热能和亲电子分子能,特别是 PBBs 该类物质;Evenset 等^[106]采用 GC-ECNI-LRMS 技术对挪威北部湖泊(熊岛)的水生生物样品中 BFRs(包括 PBBs)等持久性有机污染物的残留水平进行了测定,并研究了该类化合物在食物链中的生物放大作用。Loconto 等^[107]使用 GC-ECNI-MS 对荷兰居民食用的贝类和鱼类样品中 BFRs(包括 PBB153)的污染情况进行了研究,其中 PBB153 的检出限为 $1.50 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$;同样也有相关报道^[108-109],将该方法用于海鸥蛋中 BFRs 和多氯联苯等化合物残留水平的测定,以判断该类化合物是否是影响这些生物种类减少的关键因素。

GC-ECNI-MS 也会对 PBDEs 产生响应,比如:PBB153 和 PBDE154 存在相似的色谱行为而很难分离^[19,110],且通常环境样品中 PBBs 的浓度占 PBDEs 浓度的 1%—10%^[2,27,111]。因此,需要灵敏度更高的方法来定性定量分析 PBBs。在对 PBB153 和 PBDE154 进行分离优化时,GC-ECNI-MS 并不适用,而 GC-ECNI-MS/MS 在选择反应模式下(SRM)便可以很好地解决 PBBs 和 PBDEs 共同洗脱的问题,可以用此来检测鱼类和海洋生物类中的 PBBs^[2]。

4.2 其他定性定量技术

有些文献还报道了,利用高分辨气相色谱(HRGC)与高分辨质谱(HRMS)和 EI 的结合,分析了北美五大湖中鲟鱼和母乳中的 PBBs^[14,21]。Sjodin 等^[112]将 GC-EI-HRMS 与同位素稀释法结合起来,用于测定母乳样品中的 PBBs;评估哺乳期的婴儿受到 PBBs 的暴露情况,测得检出限为 $0.10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂质),相对标准偏差 7.90%,方法回收率为 74.00%。近几年,常用气相色谱-电子轰击电离-高分辨质谱(GC-EI-HRMS)在选择反应监测模式(SRM)下,检测扇贝和牡蛎等生物中的氯化污染物和溴化污染物(PBBs 等 BFRs),并以此预测人类在饮食中可能受到污染物侵害的情况^[113]。然而目前 GC-HRMS 操作复杂且分析费用较高,难以推广。Ganci 等^[114]采用超声提取-液相色谱串联高分辨质谱对泰晤士河采集的沉积物中 BFRs(PBB153 和 PBDEs)进行了测定,在所检定的样品中 PBB153 的含量较低,平均浓度小于 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$;林佳^[12]建立了超声辅助萃取-高效液相色谱法及浊点萃取-高效液相色谱法并分别对纯牛奶和环境水样中 PBBs 的进行测定分析,两种方法在检测 PBBs 的检出限分别 $3.81\text{—}11.40 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $3.01\text{—}67.42 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$,且均能满足环境样品中 PBBs 类残留物的分析测定;同样有研究报道,对皮革和纺织品中 HexaBBs 等 PBBs 的测定分析采用超声萃取-高效液相色谱法可以弥补气相色谱法对高溴代物灵敏度低的问题^[115-116]。Shao 等^[88]建立了超声辅助萃取-高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法(UAE-HPLC-ICP-MS)测定了 4 种聚合物中的 PBB209,并对 UAE 和 ICP-MS 条件进行了优化,提取效率几乎达到 100%,RSDs 为 0.7%—5.40%。表 2 为目前对不同基质中 PBBs 的提取、分析方法的总结。

5 结论和展望(Conclusions and prospects)

本文对国内外 HexaBBs 在水产品中的分布、毒理效应以及定性定量分析方法的研究进行了全面地概述,已有文献表明环境中残留的 HexaBBs 能经过多种方式释放并转移到水生环境中,因其具有亲脂性、持久残留性,在食物链不同营养层级的生物中被频频检测到,主要在鱼类和海洋动物中的脂肪、肝脏、肾脏和母乳等脂质成分较高的组织中。此外电子产品更新换代快,国内对全球的电子垃圾接收量较大;在电子产品的生产、堆积和回收时,含有的 HexaBBs 会释放到环境中,在经食物链传递的过程中会产生生物放大效应,不仅会对水生生物产生危害,而且可能会增加食物链终端人类的暴露风险;虽有一部分会通过尿液、粪便等方式排出体外,但体内仍会蓄积很大的比例,且短时间内并不会被排出。目前我国尚未颁布关于环境和生物基质中 HexaBBs 的标准测定方法,对 HexaBBs 在水生生物中的毒理效应、安全风险评估等方面的研究相对缺乏,且关于 HexaBBs 的研究主要在土壤、塑料、环境等方面,多表现为以 PBDEs 为主要研究对象并伴有个别 HexaBBs 单体的研究,比如 PBB153、PBB154、PBB155 及 PBB169

等,而在水产品质量安全领域鲜有关于 HexaBBs 的报道.

表 2 不同基质中 PBBs 的分析方法
Table 2 Analytical methods for PBBs in different matrices

样品 Samples	分析方法 Analytical methods	提取技术 Extraction techniques	目标物 Targets	检出限 LODs	参考文献 References
头发、土壤	GC-EI-MS	索氏提取	PBB153,PBB155 等 22 种	0.08—0.24 ng·g ⁻¹	[4]
贝类,鱼饲料	GC-EI-MS/MS	超临界流体萃取	PBB15,PBB49	0.01—0.20 ng·g ⁻¹	[117]
鸟蛤,鱼饲料	GC-EI-MS/MS	微波萃取	PBB15,PBB49	50.00—80.00 pg·g ⁻¹	[118]
鱼贝类	GC-ECNI-MS	索氏提取	PBB153	——	[109]
鱼贝类	GC-NCI/MS	超声萃取	PBB153,PBB155 等 5 种	0.08—0.2 μg·kg ⁻¹	[42]
鸟蛋	GC-EI-HRMS	索氏提取	PBB153	——	[84]
土壤	GC-EI-LRMS	加速溶剂萃取	PBBs,PBDEs	0.04—0.51 μg·L ⁻¹	[19]
鸟蛋	GC-EI-MS, GC-ECNI-MS/MS	加速溶剂萃取	PBB153,PBB154,PBB155 等 11 种 HexaBBs	1.0—2.0 ng·g ⁻¹	[30,111]
鱼贝类,饲料	GC-EI-MS/MS	基质固相分散	PBB15,PBB49	0.20—0.30 ng·g ⁻¹	[80]
水	GC-EI-MS	搅拌棒固相萃取	PBB153,PBB7, PBB103,PBB31	0.40—3.50 ng·L ⁻¹	[94]
奶酪,牛奶,鱼	PTV-GC-MS/MS	基质固相分散	PBB101,PBB153,PBB156, PBB157 等 9 种 PBBs	—	[119]
鱼贝类	GC- μ ECD	微波萃取	PBB15,PBB49	0.04—0.40 ng·g ⁻¹	[86]

注:LODs 表示 limits of detection.

对 PBBs 在水生生物中的研究,将重点放在 PBBs 中毒性较大、具有指示性作用的 HexaBBs 上,建立水产品质量安全领域中 HexaBBs 的提取技术和分析方法,研究 HexaBBs 化合物对水生生物产生的潜在危害风险,分析其对水产品食用安全的影响,对 HexaBBs 在水产品中的迁移转化规律以及在人体中的代谢规律具有重要作用.深入对 HexaBBs 的指示性化合物的研究,对 PBBs 通过饮食接触所造成的风险进行评估和保护公共卫生安全具有重要作用;对寻找 HexaBBs 以及分解产生 HexaBBs 的高溴联苯等污染源、制定相关监测标准、采取有效的防范和治理措施等方面具有重要的科学意义.

参 考 文 献 (References)

- [1] 余彬彬,方铤,饶钦全,等.气相色谱质谱法分析土壤中多溴联苯和多溴联苯醚类化合物[J].分析化学,2011,39(6):833-838.
YU B B, FANG C, RAO Q Q, et al. Determination of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in soil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2011, 39(6): 833-838(in Chinese).
- [2] VON DER RECKE R, VETTER W. Congener pattern of hexabromobiphenyls in marine biota from different proveniences[J]. Science of the Total Environment, 2008, 393(2/3): 358-366.
- [3] DE WIT C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. Chemosphere, 2002, 46(5): 583-624.
- [4] ZHAO G F, WANG Z J, DONG M H, et al. PBBs, PBDEs, and PCBs levels in hair of residents around e-waste disassembly sites in Zhejiang Province, China, and their potential sources[J]. Science of the Total Environment, 2008, 397(1/3): 46-57.
- [5] DI CARLO F J, SEIFTER J, DECARLO V J. Assessment of the hazards of polybrominated biphenyls[J]. Environmental Health Perspectives, 1978, 23: 351-365.
- [6] 刘潇.我国居民母乳和血液中多溴联苯的负荷水平研究[D].南昌:南昌大学,2012.
LIU X. Human body burden evaluation of Polybrominated Biphenyls in breast milk and blood from China[D]. Nanchang: Nanchang University, 2012(in Chinese).
- [7] HARDY M. A comparison of the properties of the major commercial PBDPO/PBDE product to those of major PBB and PCB products[J]. Chemosphere, 2002, 46(5): 717-728.

- [8] 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. 中国科学, 2010, 40(2): 99-123.
WANG Y W, CAI Y Q, JIANG G B. Research processes of persistent organic pollutants (POPs) newly listed and candidate POPs in Stockholm Convention[J]. Science China: Chemistry, 2010, 40(2): 99-123(in Chinese).
- [9] 环境保护部网站.POPs 斯德哥尔摩公约于我国正式生效[J]. 化工生产与技术, 2014, 21(2): 38-38.
Ministry of Environmental Protection website. POPs Stockholm Convention officially enters into force in China [J]. Humic Acid, 2014, 21(2): 38-38(in Chinese).
- [10] 牟义军, 周纯, 陈涛, 等. 典型电子废物集中处置场地及其周边土壤中多溴联苯的污染特征[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(5): 550-553.
MOU Y J, ZHOU C, CHEN T, et al. Characteristics of polybrominated biphenyls pollution of a typical e-waste disposal site and soils in its surroundings[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2012, 28(5): 550-553(in Chinese).
- [11] LUO X J, ZHANG X L, LIU J, et al. Persistent halogenated compounds in waterbirds from an e-waste recycling region in south China[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(2): 306-311.
- [12] 林佳. 含多溴联苯样品的前处理及其高效液相色谱法测定研究[D]. 南充: 西华师范大学, 2015.
LIN J. Study on the determination of polybrominated biphenyls in samples by pre-treatment and High-performance Liquid Chromatography [D]. Nanchong: China West Normal University, 2015(in Chinese).
- [13] 王帅, 黄宣运, 田良良, 等. 气相色谱法检测水产养殖底泥中 10 种羟基多氯联苯[J]. 环境化学, 2018, 37(7): 1575-1582.
WANG S, HUANG X Y, TIAN L L, et al. Determination of 10 hydroxylated polychlorinated biphenyls in aquaculture sediment by gas chromatography[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(7): 1575-1582(in Chinese).
- [14] SHEN H Q, MAIN K M, ANDERSSON A-M, et al. Concentrations of persistent organochlorine compounds in human milk and placenta are higher in Denmark than in Finland[J]. Human Reproduction, 2007, 23(1): 201-210.
- [15] WONG C S, CAPEL P D, NOWELL L H. National-scale, field-based evaluation of the biota-sediment accumulation factor model[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(9): 1709-1715.
- [16] LOPES C, PERGA M E, PERETTI A, et al. Is PCBs concentration variability between and within freshwater fish species explained by their contamination pathways? [J]. Chemosphere, 2011, 85(3): 502-508.
- [17] RENDER J A, AUST S D, SLEIGHTS S D. Acute pathologic effects of 3,3',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl in rats: comparison of its effects with Firemaster BP-6 and 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl^{1,2}[J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 1982, 62(3): 428-444.
- [18] 石银俊, 周衍霄, 朱国华, 等. 同位素稀释气相色谱-高分辨质谱法测定土壤和沉积物中 20 种多溴联苯[J]. 环境化学, 2018, 37(9): 1994-2001.
SHI Y J, ZHOU Y X, ZHU G H, et al. Determination of 20 polybrominated biphenyls in soil and sediment by isotope dilution gas chromatography-high resolution mass spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(9): 1994-2001(in Chinese).
- [19] 赵亚娟, 鲁炳刚, 黄林艳, 等. 加速溶剂萃取分离-气相色谱-质谱法测定土壤中多溴二苯醚和六溴联苯的含量[J]. 理化检验, 2018, 54(7): 825-830.
ZHAO Y X, LU B W, HUANG L Y, et al. Determination of polybromo diphenyl ethers and hexabromobiphenyl in soil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry with separation by Accelerated Solvent Extraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis, 2018, 54(7): 825-830(in Chinese).
- [20] DE WIT C A, ALAEE M, MUIR D C G. Levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic[J]. Chemosphere, 2006, 64(2): 209-233.
- [21] LUROSS J M, ALAEE M, SERGEANT D B, et al. Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes[J]. Chemosphere, 2002, 46(5): 665-672.
- [22] 刘国瑞, 李丽, 孙素芳, 等. 多溴联苯的污染来源、分析方法和环境污染特征[J]. 化学进展, 2014, 1(8): 1434-1444.
LIU G R, LI L, SUN S F et al. Sources, analytical methods and environmental characteristics of polybrominated biphenyls[J]. Progress in Chemistry, 2014, 1(8): 1434-1444(in Chinese).
- [23] PIRARD C, CHARLIER C. Simple and fast method for the measurement of legacy and novel brominated flame retardants in human serum [J]. Chemosphere, 2018, 211: 918-925.
- [24] GUAN Y, WANG J, NI H, et al. Riverine inputs of polybrominated diphenyl ethers from the Pearl River Delta (China) to the Coastal Ocean[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(17): 6007-6013.
- [25] WONG M H, WU S C, DENG W, et al. Export of toxic chemicals: A review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling[J]. Environmental Pollution, 2007, 149(2): 131-140.
- [26] MATTHEWS H B, KATO S, MORALES N M, et al. Distribution and excretion of 2,4,5,2',4',5'-hexabromobiphenyl, the major component of firemaster BP-6[J]. Journal of Toxicology and Environmental Health, 1977, 3(3): 599-605.
- [27] DE BOER J, WESTER P G, KLAMER H J, et al. Do flame retardants threaten ocean life? [J]. Nature, 1998, 394(6688): 28-29.
- [28] GIERON J, GROCHOWALSKI A, CHRZASZCZ R. PBB levels in fish from the Baltic and North seas and in selected food products from Poland[J]. Chemosphere, 2010, 78(10): 1272-1278.
- [29] VON DER RECKE R, VETTER W. Anaerobic transformation of polybrominated biphenyls with the goal of identifying unknown hexabromobiphenyls in Baltic Cod liver[J]. Chemosphere, 2008, 71(2): 352-359.
- [30] VETTER W, VON DER RECKE R, HERZKE D, et al. Detailed analysis of polybrominated biphenyl congeners in bird eggs from Norway

- [J]. Environment Pollution, 2008, 156(3): 1204-1210.
- [31] VON DER RECKE R, VETTER W. Photolytic transformation of polybrominated biphenyls leading to the structures of unknown hexa- to nonabromo-congeners[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1167(2): 184-194.
- [32] EFFENBERGER F. How attractive is bromine as a protecting group in aromatic chemistry? [J]. Angewandte Chemie, International Edition, 2010, 41(10): 1699-1700.
- [33] MUNSCHY C, OLIVIER N, VEYRAND B, et al. Occurrence of legacy and emerging halogenated organic contaminants in marine shellfish along French coasts[J]. Chemosphere, 2015, 118(1): 329-335.
- [34] VERREAULT J, VILLA R A, GABRIELSEN G W, et al. Maternal transfer of organohalogen contaminants and metabolites to eggs of Arctic-breeding glaucous gulls[J]. Environmental Pollution, 2006, 144(3): 1053-1060.
- [35] DASO A P, FATOKI O S, ODENDAAL J P. Development of analytical procedures for the simultaneous determination of tri- to heptabrominated diphenyl ethers and hexabrominated biphenyl (BB 153) in sediment samples[J]. Water SA, 2011, 37(3): 331-338.
- [36] DASO A P, FATOKI O S, ODENDAAL J P. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromobiphenyl in sediments of the Diep and Kuils Rivers in South Africa[J]. International Journal of Sediment Research, 2016, 31(1): 61-70.
- [37] ANH H Q, TOMIOKA K, TUE N M, et al. PBDEs and novel brominated flame retardants in road dust from northern Vietnam: Levels, congener profiles, emission sources and implications for human exposure[J]. Chemosphere, 2018, 197: 389-398.
- [38] XU P, TAO B, ZHOU Z, et al. Occurrence, composition, source, and regional distribution of halogenated flame retardants and polybrominated dibenzo-p-dioxin/dibenzofuran in the soils of Guiyu, China[J]. Environmental Pollution, 2017, 228: 61-71.
- [39] 罗峰.气相色谱-质谱测定塑胶中多溴联苯和多溴联苯醚[J]. 光谱实验室, 2008, 25(1): 255-259.
- LUO F. Determination of polybromodiphenyl ethers and polybromobiphenyls in plastic products by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2008, 25(1): 255-259 (in Chinese).
- [40] 萧达辉, 肖前, 周明辉, 等. 红外光谱法定性筛选电子电气产品中多溴联苯和多溴联苯醚[J]. 中国塑料, 2005, 19(12): 74-78.
- XIAO D H, XIAO Q, ZHOU M H, et al. Qualitative analysis of polybrominated biphenyls and polybrominated biphenyl ether in electronic and electrical appliances by infra-red spectrometric method[J]. China Plastics, 2005, 19(12): 74-78 (in Chinese).
- [41] 何雪芬, 熊珺, 王妙春, 等. 超声萃取-气相色谱质谱法测定环境和食品中多溴联苯及多溴联苯醚[J]. 现代测量与实验室管理, 2014, 22(2): 3-6.
- HE X F, XIONG J, WANG M C, et al. Determination of polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in environment and food by ultrasonic extraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Advanced Measurement and Laboratory Management, 2014, 22(2): 3-6 (in Chinese).
- [42] 马玉, 林竹光. 气相色谱-负离子化学源/质谱法 (GC-NCI/MS) 分析鱼类和贝类样品中多溴联苯醚和多溴联苯[J]. 分析实验室, 2011, 30(4): 99-103.
- MA Y, LIN Z G. Analysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polybromodiphenyls (PBBs) in fish and shellfish by gas chromatography-mass spectrometry-negative chemical ionization[J]. Advanced Measurement and Laboratory Management, 2011, 30(4): 99-103 (in Chinese).
- [43] MUNSCHY C, HEAS-MOISAN K, TIXIER C, et al. Classic and novel brominated flame retardants (BFRs) in common sole (*Solea solea* L.) from main nursery zones along the French coasts[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(21): 4618-4627.
- [44] GUERRA P, ALAEE M, JIMÉNEZ B, et al. Emerging and historical brominated flame retardants in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) eggs from Canada and Spain[J]. Environment International, 2012, 40: 179-186.
- [45] FERNIE K J, CHABOT D, CHAMPOUX L, et al. Spatiotemporal patterns and relationships among the diet, biochemistry, and exposure to flame retardants in an apex avian predator, the peregrine falcon[J]. Environmental Research, 2017, 158: 43-53.
- [46] VETTER W, DER RECKE R V, SYMONS R, et al. Determination of polybrominated biphenyls in Tasmanian devils (*Sarcophilus harrisii*) by gas chromatography coupled to electron capture negative ion tandem mass spectrometry or electron ionization high-resolution mass spectrometry[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2008, 22(24): 4165-4170.
- [47] KANNAN K, YUN S H, RUDD R J, et al. High concentrations of persistent organic pollutants including PCBs, DDT, PBDEs and PFOS in little brown bats with white-nose syndrome in New York, USA[J]. Chemosphere, 2010, 80(6): 613-618.
- [48] MICELI J N, NOLAN D C, MARKS B, et al. Persistence of polybrominated biphenyls (PBB) in human post-mortem tissue[J]. Environmental Health Perspectives, 1985, 60: 399-403.
- [49] BROWN G G, PREISMAN R C, ANDERSON M D, et al. Memory performance of chemical workers exposed to polybrominated biphenyls [J]. Science, 1981, 212(4501): 1413-1415.
- [50] KIMBROUGH R D. Human health effects of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyls (pbb)s [J]. Annual Review of Pharmacology and Toxicology, 1987, 27(1): 87-111.
- [51] SUNDSTRÖM G, HUTZINGER O, SAFE S. Identification of 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl as the major component of flame retardant fireMaster® BP-6.[J]. Chemosphere, 1976, 5(1): 11-14.
- [52] SILBERHORN E M, GLAUERT H P, ROBERTSON L W. Carcinogenicity of polyhalogenated biphenyls: PCBs and PBBs[J]. Critical Reviews in Toxicology, 1990, 20(6): 440-496.
- [53] BEHNISCH P A, HOSOE K, SAKAI S. Brominated dioxin-like compounds: In vitro assessment in comparison to classical dioxin-like compounds and other polyaromatic compounds[J]. Environment International, 2003, 29(6): 861-877.

- [54] SAFE S. Polychlorinated biphenyls (PCBs): Environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 1994, 24(2): 87-149.
- [55] CAPEN C C. Pathophysiology of chemical injury of the thyroid gland[J]. *Toxicology Letters*, 1992, 64/65: 381-388.
- [56] LAMBERT G H, HSU C, HUMPHREY H E B, et al. Cytochrome P450IA2 in vivo induction: A potential biomarker of polyhalogenated biphenyls and their related chemical's effects on the human[J]. *Chemosphere*, 1992, 25(1/2): 197-200.
- [57] CHHABRA R S, BUCHER J R, HASEMAN J K, et al. Comparative carcinogenicity of polybrominated biphenyls with or without perinatal exposure in rats and mice[J]. *Toxicological Sciences*, 1993, 21(4): 451-460.
- [58] ALEXANDER J, BENFORD D, DOERGE D, et al. Scientific opinion on polybrominated biphenyls (PBBs) in food[J]. *EFSA Journal*, 2010, 8(10): 1789; 1-151.
- [59] CHANG J, HUNG C F, HSU Y C, et al. Polybrominated diphenyl ethers (PBDES) and hexa-brominated biphenyls (Hexa-BBs) in fresh foods ingested in Taiwan[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220(PT B): 1180-1189.
- [60] LI R, YANG Q Y, QIU X H, et al. Reactive oxygen species alteration of immune cells in local residents at an electronic waste recycling site in northern China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(7): 3344-3352.
- [61] ZHOU S N, BUCAR A, SIDDIQUE S, et al. Measurements of selected brominated flame retardants in nursing women: Implications for human exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8873-8880.
- [62] JOSEPH A D, TERRELL M L, SMALL C M, et al. Assessing inter-generational transfer of a brominated flame retardant[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2009, 11(4): 802-807.
- [63] GIVENS M L, SMALL C M, TERRELL M L, et al. Maternal exposure to polybrominated and polychlorinated biphenyls: Infant birth weight and gestational age[J]. *Chemosphere*, 2007, 69(8): 1295-1304.
- [64] WALKER D I, MARDER M E, YANO Y, et al. Multigenerational metabolic profiling in the Michigan PBB registry[J]. *Environmental Research*, 2019, 172: 182-193.
- [65] WOLFF M S, AUBREY B. PBB homologs in sera of Michigan dairy farmers and Michigan chemical workers[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1978, 23: 211-215.
- [66] ROSEN D H, FLANDERS W D, FRIEDE A, et al. Half-life of polybrominated biphenyl in human sera[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1995, 103(3): 272-274.
- [67] WOLFF M S, ANDERSON H A, ROSENMAN K D, et al. Equilibrium of polybrominated biphenyl (PBB) residues in serum and fat of Michigan residents[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1979, 21(1): 775-781.
- [68] BLANCK H M, MARCUS M, HERTZBERG V S, et al. Determinants of polybrominated biphenyl serum decay among women in the Michigan PBB cohort[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2000, 108(2): 147-152.
- [69] TERRELL M L, MANATUNGA A K, SMALL C M, et al. A decay model for assessing polybrominated biphenyl exposure among women in the Michigan Long-Term PBB Study[J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2008, 18(4): 410-420.
- [70] SJODIN A, JONES R S, WONG L Y, et al. Polybrominated diphenyl ethers and biphenyl in serum: time trend study from the national health and nutrition examination survey for years 2005/06 through 2013/14[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(10): 6018-6024.
- [71] BLANCK H M, MARCUS M, TOLBERT P E, et al. Age at menarche and tanner stage in girls exposed in utero and postnatally to polybrominated biphenyl[J]. *Epidemiology*, 2000, 11(6): 641-647.
- [72] HENCK J W, MATSSON J L, REZABEK D H, et al. Developmental neurotoxicity of polybrominated biphenyls[J]. *Neurotoxicology and Teratology*, 1994, 16(4): 391-399.
- [73] POHL H R, BOSCH S, AMATA R, et al. Toxicological profile for polybrominated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers[M]. Atlanta: U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004, 25-236.
- [74] FRANK W, MORGAN K T. Placental transfer and developmental toxicity of 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl in B6C3FL mice[J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1985, 81(3): 431-442.
- [75] HENDERSON A K, ROSEN D, MILLER G L, et al. Breast cancer among women exposed to polybrominated biphenyls[J]. *Epidemiology*, 1995, 6(5): 544-546.
- [76] RANGGA-TABBU C, SLEIGHT S D. Development of preneoplastic lesions in the liver and nasal epithelium of rats initiated with *N*-nitrosodimethylamine or *N*-nitrosopyrrolidine and promoted with polybrominated biphenyls[J]. *Food & Chemical Toxicology*, 1992, 30(11): 921-926.
- [77] LAUBY-SECRETAN B, LOOMIS D, GROSSE Y, et al. Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls[J]. *The Lancet Oncology*, 2013, 14(4): 287-288.
- [78] 洪颖, 何重辉. 2011 年最新 RoHS 法规(2011/65/EU)解析[J]. *中国检验检疫*, 2011, 27(11): 45.
- [78] HONG Y, HE C H. Analysis of the latest RoHS regulations in 2011 (2011/65/EU)[J]. *China Inspection and Quarantine*, 2011, 27(11): 45(in Chinese).
- [79] U.S. Environmental Protection Agency. Brominated diphenyl ethers in water soil, sediment and tissue by HRGC/HRMS[EB/OL]. [2019-12-15]. Washington, 2010, https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method_1614a_2010.pdf
- [80] CARRO A M, LORENZO R A, FERNÁNDEZ F, et al. Multi-residue screening of chlorinated and brominated compounds from aquaculture samples using matrix solid-phase dispersion—gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1071

- (1/2): 93-98.
- [81] 高荣, 吴茜婷, 张贝叶, 等. 我国食用渔业资源发展现状及未来展望[J]. 江西水产科技, 2018, 160(4): 57-58.
GAO R, WU X T, ZHANG B Y, et al. Development status and future prospect of edible fishery resources in China[J]. Jiangxi Fishery Science and Technology, 2018, 160(4): 57-58(in Chinese).
- [82] WEICHBRODT M, VETTER W, LUCKAS B. Microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction with ethyl acetate-cyclohexane before determination of organochlorines in fish tissue by gas chromatography with electron-capture detection before determination of organochlorines in fish tissue by gas chromatography with electron-capture detection[J]. Journal of AOAC International, 2000, 83(6): 1334-1344.
- [83] LIU Y, FU X F, TAO S, et al. Comparison and analysis of organochlorine pesticides and hexabromobiphenyls in environmental samples by gas chromatography-electron capture detector and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatographic Science, 2015, 53(2): 197-203.
- [84] GAO F, LUO X J, YANG Z F, et al. Brominated flame retardants, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticides in bird eggs from the Yellow River Delta, North China[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(18): 6956-6962.
- [85] DE BOER J, ALLCHIN C, LAW R, et al. Method for the analysis of polybrominated diphenylethers in sediments and biota[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2001, 20(10): 591-599.
- [86] FAJAR N M, CARRO A M, LORENZO R A, et al. Optimization of microwave-assisted extraction with saponification (MAES) for the determination of polybrominated flame retardants in aquaculture samples[J]. Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment, 2008, 25(8): 1015-1023.
- [87] 李婷, 侯晓东, 陈文学, 等. 超声波萃取技术的研究现状及展望[J]. 安徽农业科学, 2006, 34(13): 3188-3190.
LI T, HOU X D, CHEN W X, et al. Present research situation and expectation of the ultrasound extraction[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2006, 34(13): 3188-3190(in Chinese).
- [88] SHAO M W, CHAO W, JIA Y J, et al. Determination of selected polybrominated diphenylethers and polybrominated biphenyl in polymers by ultrasonic-assisted extraction and high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(12): 5154-5159.
- [89] RICHTER B E, JONES B A, EZZELL J L, et al. Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation[J]. Analytical Chemistry, 1996, 68(6): 1033-1039.
- [90] 蒋慧, 赵力. 固相微萃取-气相色谱法分析水产品中的多氯联苯[J]. 广东农业科学, 2011, 38(16): 92-94.
JIANG H, ZHAO L. Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in water product by SPME-GC[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2011, 38(16): 92-94(in Chinese).
- [91] 杨欣怡, 刘源, 许长华, 等. 水产品中挥发性风味物质提取和分析研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(5): 289-295.
YANG X Y, LIU Y, XU C H, et al. Extraction and Analysis of volatile flavor compounds in aquatic products[J]. Food Science, 2015, 36(5): 289-295(in Chinese).
- [92] POLO M, GOMEZ-NOYA G, QUINTANA J B, et al. Development of a solid-phase microextraction gas chromatography/tandem mass spectrometry method for polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in water samples[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(4): 1054-1062.
- [93] ZHAO G F, ZHOU H D, WANG D H, et al. PBBs, PBDEs, and PCBs in foods collected from e-waste disassembly sites and daily intake by local residents[J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(8): 2565-2575.
- [94] PRIETO A, ZULOAGA O, USOBIAGA A, et al. Use of experimental design in the optimisation of stir bar sorptive extraction followed by thermal desorption for the determination of brominated flame retardants in water samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008, 390(2): 739-748.
- [95] HITES R A. Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: A meta-analysis of concentrations[J]. Environmental Science Technology, 2004, 38(4): 945-956.
- [96] 王帅, 田良良, 孔聪, 等. 多氯联苯代谢产物在水产品质量安全领域的研究进展[J]. 环境化学, 2018, 38(1): 1-16.
WANG S, TIAN L L, KONG C, et al. Research progress of polychlorinated biphenyl metabolites in the field of quality and safety of aquatic products[J]. Environmental Chemistry, 2018, 38(1): 1-16(in Chinese).
- [97] LETCHER R J, NORSTROMAYB R J, BERGMAN A K. Geographical distribution and identification of methyl sulphone PCB and DDE metabolites in pooled polar bear (*Ursus maritimus*) adipose tissue from western hemisphere Arctic and Subarctic regions[J]. Science of the Total Environment, 1995, 160/161(1): 409-420.
- [98] 黄武, 章晶晶, 刘辉, 等. QuEChERS 结合在线凝胶渗透色谱-气相色谱-质谱联用法快速检测水产品中农药残留[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 746-754.
HUANG, W, ZHANG J J, LIU H, et al. Rapid determination of pesticide residues in aquatic products by QuEChERS and on-line gel permeation chromatography-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(2): 746-754(in Chinese).
- [99] BUSER H R, MUELLER M D. Enantiomer separation of chlordane components and metabolites using chiral High-Resolution Gas Chromatography and detection by Mass Spectrometric Techniques[J]. Analytical Chemistry, 1992, 64(24): 3168-3175.
- [100] HE S J, LI M Y, JIN J, et al. Determination of new halogenated flame retardants in human serum by Gel permeation chromatography-gas

- chromatography-mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2012, 40(10): 1519-1523.
- [101] ZHU H P, MA L, FANG G Z, et al. Preparation of a molecularly imprinted polymer using TMB as a dummy template and its application as SPE sorbent for determination of six PBBs in water and fish samples[J]. Analytical Methods, 2011, 3(2): 393-399.
- [102] HITES R A. Letters. Gas chromatography vs. gas chromatographic mass spectrometry[J]. Environmental Science & Technology, 1981, 15(9): 974-975.
- [103] QUINETE N, SCHETTGEN T, BERTRAM J, et al. Analytical approaches for the determination of PCB metabolites in blood: A review [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(25): 6151-6164.
- [104] DE BOER J, WESTER P G, RODRIGUEZ D P I. Polybrominated biphenyls and dipheylethers in sperm whales and other marine mammals-a new threat to ocean life? [J]. Organohalogen Compounds, 1998, 35: 383-386.
- [105] LOTTA H, LINDA L, MARIA A, et al. Levels of PCBs and their metabolites in the serum of residents of a highly contaminated area in eastern Slovakia[J]. Environment Science Technology, 2006, 40(12): 3696-3703.
- [106] EVENSET A, CHRISTENSEN G N, KALLENBORN R. Selected chlorobornanes, polychlorinated naphthalenes and brominated flame retardants in Bjørnøya (Bear Island) freshwater biota[J]. Environmental Pollution, 2005, 136(3): 419-430.
- [107] LOCONTO P R. Iomonitoring: Polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls using capillary GC with electron-capture negative ion mass selective detection[J]. Lc Gc North America, 2008, 26(11): 1118-1130.
- [108] BRAUNE B M, MALLORY M L, GRANT GILCHRIST H, et al. Levels and trends of organochlorines and brominated flame retardants in Ivory Gull eggs from the Canadian Arctic, 1976 to 2004[J]. Science of the Total Environment, 2007, 378(3): 403-417.
- [109] VAN LEEUWEN S P, 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]. Molecular Nutrition & Food Research, 2008, 52(2): 194-203.
- [110] 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]. Environment International, 2003, 29(6): 735-756.
- [111] HERZKE D, BERGER U, KALLENBORN R, et al. Brominated flame retardants and other organobromines in Norwegian predatory bird eggs[J]. Chemosphere, 2005, 61(3): 441-449.
- [112] SJODIN A, MCGAHEE E E, FOCANT J F, et al. Semiautomated High-Throughput Extraction and cleanup method for the measurement of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated and polychlorinated biphenyls in breast milk[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(15): 4508-4514.
- [113] 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]. Molecular Nutrition & Food Research, 2008, 52(2): 238-249.
- [114] GANCI A P, VANE C H, ABDALLAH M A, et al. Legacy PBDEs and NBFRs in sediments of the tidal River Thames using liquid chromatography coupled to a high resolution accurate mass Orbitrap mass spectrometer[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 658: 1355-1366.
- [115] 张瑞, 张志辉, 刘卓钦, 等. 高效液相色谱法测定皮革中 20 种溴代阻燃剂[J]. 分析试验室, 2014, 33(1): 73-77.
- ZHANG R, ZHANG Z H, LIU Z Q, et al. Determination of 20 kinds of brominated flame retardants in leather by HPLC method[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2014, 33(1): 73-77 (in Chinese).
- [116] 曾立平. 超高效液相色谱法测定纺织品中多溴联苯(醚)类阻燃剂[J]. 毛纺科技, 2016, 44(7): 37-42.
- ZENG L P. Determination of PBBs and PBDEs in textile by ultra performance liquid chromatography[J]. Wool Textile Journal, 2016, 44(7): 37-42 (in Chinese).
- [117] RODIL R, CARRO A M, LORENZO R A, et al. Multicriteria optimisation of a simultaneous supercritical fluid extraction and clean-up procedure for the determination of persistent organohalogenated pollutants in aquaculture samples [J]. Chemosphere, 2007, 67(7): 1453-1462.
- [118] CARRO A M, LORENZO R A, FERNÁNDEZ F, et al. Microwave-assisted extraction followed by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometry detection (MAE-HSSPME-GCMS/MS) for determination of polybrominated compounds in aquaculture samples[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007, 388(5/6): 1021-1029.
- [119] GÓMARA B, GARCÍA-RUIZ C, GONZÁLEZ M J, et al. Fractionation of chlorinated and brominated persistent organic pollutants in several food samples by pyrenyl-silica liquid chromatography prior to GC-MS determination[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 565(2): 208-213.