

食品中全氟化合物分析技术研究进展

罗超^{1,2}, 徐敦明^{1,2*}, 周昱¹, 刘光明², 岳振峰³

(1. 厦门出入境检验检疫局, 厦门 361026; 2. 集美大学生物工程学院, 厦门 361021;
3. 深圳市检验检疫科学研究院, 深圳 518000)

摘要: 全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是一类人工合成的脂肪烃类化合物, 自上个世纪50年代合成以来, 该类化合物以其优良的稳定性及表面活性作为加工助剂被应用于多种民用及工业领域, 如纺织品、灭火器和油漆等行业。近些年来越来越多的调查研究发现, 在空气、沉积物、饮用水、海水和食品中检测出全氟类化合物。膳食作为人体暴露 PFCs 的重要途径之一, 已受到了各国研究人员的重视。本文综述了食品中 PFCs 的检测技术的研究进展, 讨论了不同食品中 PFCs 的前处理及检测方法, 当前主要采用离子对液液萃取和液固萃取, WAX 柱净化提取液, 液相色谱-质谱联用技术定量分析食品中的 PFCs。由于食品中 PFCs 处于痕量水平, 对该类物质的检测方法中空白本底的控制尤为重要。另外, 全氟化合物存在的多种同分异构体之间的差异将是研究人员对其准确监测的困难之一。

关键词: 全氟化合物; 环境污染; 食品; 检测技术

Research advances of determination for perfluorinated compounds in foodstuffs

LUO Chao^{1,2}, XU Dun-Ming^{1,2*}, ZHOU Yu¹, LIU Guang-Ming², YUE Zhen-Feng³

(1. Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China; 2. Institute of Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021, China; 3. ShenZhen Academy of Inspection and Quarantine, ShenZhen 518000)

ABSTRACT: Perfluorinated compounds (PFCs) are a group of manmade fluorinated aliphatic compounds. Due to their special stable and surfactant properties, PFCs have been applied for a wide range of industrial and civil use as processing acids since manufactured in 1960s. PFCs have been detected in a variety of matrices such as air, sediment, drinking water and seawater, and so on. Diet has attracted attention of researchers as an important pathway of human exposure to PFCs. In this paper, the recent advances of determination for PFCs in foodstuffs are reviewed. The methods of sample pre-treatment and detection of PFCs in different foodstuffs are discussed, and the main extraction methods of PFCs in foodstuffs are ion-pair liquid-liquid extraction and liquid-solid extraction, further purified by WAX column, and then, analysis of PFCs is mostly carried out by Liquid chromatograph-tandem mass spectrometer. Since the concentration of PFCs in foodstuffs is in trace levels, controlling the blank background is particularly important. In addition, the existing of differences between the various isomers of the PFCs is one of the

基金项目: 厦门市科技计划项目 (3502Z20124004)、福建省自然科学基金项目 (2012J01146)、科技部科技基础性工作专项 (2013FY11310)

Fund: Supported by the Xiamen City Science and Technology Project (3502Z20124004), Natural Science Foundation of Fujian Province (2012J01146) and the Special Program for Basic Work of the Ministry of Science and Technology (2013FY11310);

*通讯作者: 徐敦明, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: Xudum@xmciq.gov.cn

*Corresponding author: XU Dun-Ming, Senior Engineer, Technical Center of Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, No. 2165, Jiangang Road, Haicang District, Xiamen 361026, China. E-mail: Xudum@xmciq.gov.cn

difficulties of accurate monitoring for researchers.

KEY WORDS: perfluorinated compounds; environmental pollution; foodstuffs; analysis technique

0 引言

全氟化合物由 4~14 个碳原子的烷基链构成基本骨架, 其中 C-H 链上的 H 被 F 全部取代, 并在链末端带有一个亲水基团。自 20 世纪 50 年代美国 3M 公司成功合成以来, 全氟化合物以其优良的稳定性、高表面活性被广泛应用于多种工业及民用领域。全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)是目前应用最广泛的两种全氟有机物, 其大量的使用已经在全球生态系统中造成了严重的环境污染^[1]。

Taves 等^[2]1968 年报道在人体血液中检测到了有机氟, 当初就已经猜测这些有机物是 PFOS 或 PFOA。此后, 随着检测技术的进步, 越来越多的研究结果显示 PFCs 存在于全球范围内的各种环境介质和生物机体中^[3-6]。鉴于 PFCs 化学结构的特点, 这类物质对物理、化学、生物降解有极好的抵抗作用。动物实验研究证明, PFOS 和 PFOA 具有生殖毒性^[7]、神经毒性^[8]和免疫毒性^[9]。对于处于食物链最顶端的人类来说, PFCs 的高生物富集性及毒性使得越来越多的研究人员关注其对人体存在较高的健康风险。2004 年, 随着“杜邦特氟龙”事件的爆发, 引发了国际社会对全氟类化合物的高度关注。2006 年, 美国 EPA 发起了对全氟辛酸及其盐类(PFOA)自主消减计划, 即到 2010 年 PFOA 排放量减少 95%, 2015 年实现零排放。2009 年, 在瑞士日内瓦举行的第四届持久性有机污染物斯德哥尔摩大会缔约国会议上, 全氟辛基磺酸及其

盐类、全氟辛基磺酰氟作为新增持久性有机污染物被正式列入公约附件 B 中加以限制^[10]。

1 国内外文献发表情况

通过 Elsevier, ACS 和中国知网数据库检索, 本文收集了 2005~2013 年共 120 篇食品中全氟类化合物相关文献(国外 103 篇, 国内 17 篇)。图 1 为 2005~2013 年国内外期刊上食品中全氟化合物分析研究文献发表情况。目前, 我国已建立了氟化工产品、消费品^[11]和食品包装材料^[12]中 PFOS 的国标检测方法。然而对于食品中 PFCs 污染水平、居民健康风险缺乏基础研究数据, 这势必对我国居民健康和出口贸易产生重要影响。为应对这些挑战, 需要完善对 PFCs 的检测方法, 了解污染现状, 从而为制定国内标准提供技术支持。为了解国内外对全氟类化合物的检测研究情况, 本文对食品中全氟类化合物的提取及检测方法进行综述。

2 样品预处理

由于全氟类化合物在不同基质中的浓度处于痕量水平, 所以对这类物质的提取要求较高。图 2 表示的是文献中针对不同样品采用的不同提取方法, 目前科研工作者对食品中全氟类化合物的提取主要采用离子对液液萃取(Ion-pairing Extraction)、液液萃取(liquid-liquid extraction, LLE)、液固萃取(liquid-solid extraction, LSE)、碱消解(alkaline digestion), 而对于水

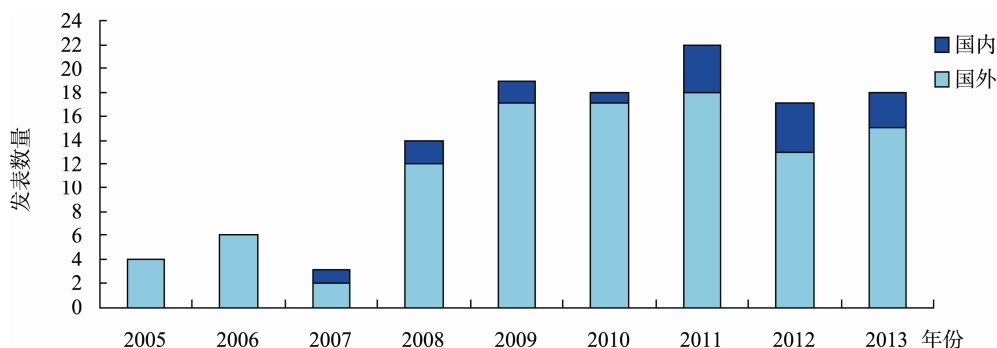


图 1 国内外期刊上食品中全氟化合物相关文献发表数量 (2005~2013 年 Elsevier, ACS 和中国知网数据库检索)

Fig. 1 Numbers of papers on determination of PFCs in foodstuffs (Database index by Elsevier, ACS and CNKI in years 2005~2013)

样, 则可直接使用固相萃取(solid phase extraction, SPE)。这几种方法对于不同样品中全氟烷基化合物的提取各有优缺点, 所以针对不同基质选用适合的萃取方法十分关键。此外, 为降低检测过程中基质效应对检测结果的影响, 在样品提取后, 提取液一般需经固相萃取(solid-phase extraction, SPE)柱进一步净化。图 3 表示的是文献中报道采用的净化方法应用情况, 从图中可以看出, 目前主要 WAX 柱在提取液净化过程中应用较多。

2.1 液液萃取

早在 1985 年, Ylinen 等^[13]就报道了以乙酸乙酯作为萃取剂, 利用液液萃取提取血清及尿液中 PFOA

的方法。2001 年, Hansen 等^[14]对其前处理方法进行改进, 利用叔甲基丁基醚(MTBE)作为萃取剂, 定量检测了血清和肝脏样品中 4 种 PFCs 浓度。固体样品经组织匀浆, 向样品加入四甲基硫酸氢胺溶液(TBA), 通过添加 NaOH 溶液制造碱性环境, 加速离子配对反应, 之后样品经 MTBE 萃取, HPLC-MS/MS 检测, 4 种 PFCs 的加标回收率在 56%~101%之间。

金一和等^[15]运用离子对液液萃取法调查了大连沿海常见海产品中 PFOS 和 PFOA 的暴露水平, 样品在碱性环境下与 TBA 进行离子配对, MTBE 涡旋萃取, 经 Presep-C Agri 柱净化, 两种目标物加标回收率为 92.0%和 107.0%, 定量限分别为 7 pg/g 和 46 pg/g。

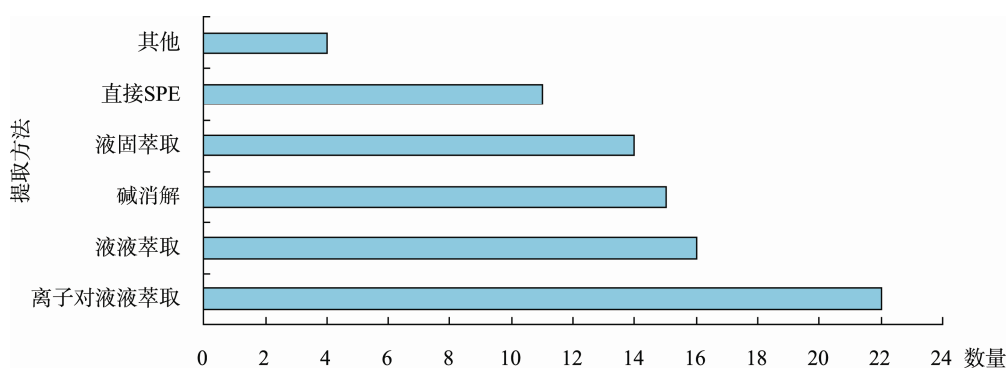


图 2 文献中提取方法应用情况(2005~2013 年 Elsevier, ACS 和中国知网数据库检索)

Fig. 2 The applied situation of extraction methods published on the literature (Database index by Elsevier, ACS and CNKI in years 2005~2013)

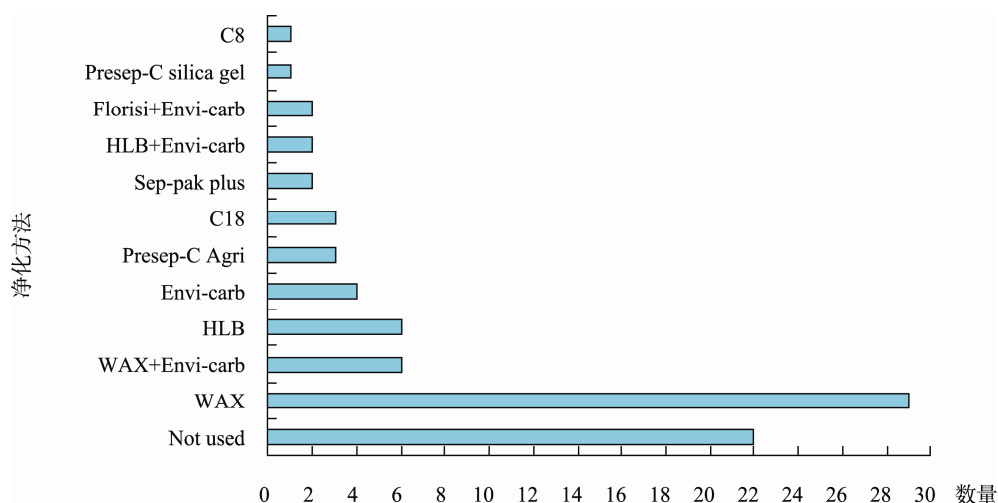


图 3 文献中净化方法应用情况 (2005~2013 年 Elsevier, ACS 和中国知网数据库检索)

Fig. 3 The applied situation of cleanup methods published on the literature (Database index by Elsevier, ACS and CNKI in years 2005~2013)

蔡亚岐等^[16]采用离子对液液萃取和碱消解法,在样品前处理方法的比较中,以 MTBE 为萃取剂的液液萃取法效果最好,对除 PFTA 外其他 10 种 PFCs 的回收率在 93.5%~112.5% 之间,方法检出限为 0.002~0.032 ng/g。然而,以甲醇为萃取剂方法中,在甲醇中加入适当浓度的 NaOH 溶液比直接用甲醇提取的效果更好。蔡亚岐等^[17]采用离子对液液萃取法和 WAX 净化方法检测了北京市市售鸡蛋和鸭蛋中全氟化合物。检测结果表明,除两种长链 PFCs (PFTrA、PFTA) 外,其他 15 种 PFCs 的加标回收率在 94%~105% 之间,方法检出限为 0.018~0.176 ng/g。同样, Vestergren 等^[18]采用上述方法萃取日常膳食食品中几种 PFCs,应用自制的 Florisi+Envi-carb 柱净化提取液,样品加标回收率在 62%~116% 之间,方法定量限为 0.6~11 ng/kg。最近, Kubwabo 等^[19]报道利用离子对液液萃取法对母乳中 PFCs 进行处理,样品加标回收率为 51%~119%,方法定量限为 0.135~0.416 ng/mL,另外,该研究组通过甲醇萃取了食品中 4 种全氟多聚磷酸盐。

从上述报道可以看出,离子对液液萃取法主要运用于液体或动物源性食品的前处理,对样品的处理效果好,加标回收率较高。在使用该方法萃取基质中全氟化合物时,首先要对样品进行离子配对,一般使用的离子配对试剂为 TBA,配对反应需在碱性条件(pH=10)下进行,然而此方法操作较为繁琐。目前,对于某些样品中含有复杂的成份,研究人员通过对萃取液的进一步净化,降低基质效应对后续检测的影响。

与离子对液液萃取法类似,液液萃取法主要应用于液体样品中 PFCs 的提取,如母乳、奶制品。Thomsen 等^[20]以乙腈为提取溶剂,采用 LLE 法提取母乳中 8 种 PFCs,样品在不同加标浓度中的回收率为 66%~72% (加标浓度 0.025 ng/mL)、92%~106% (加标浓度 0.15 或 1.5 ng/mL),定量限为 0.01~0.025 ng/mL。Mosch 等^[21]将母乳样品酶解,甲醇萃取后,应用在线固相萃取对萃取液进行净化,回收率为 89%~109%,定量限为 0.02~0.15 $\mu\text{g/L}$ 。该具有方法操作简便,高通量等优点,提高了样品中 PFCs 分析的通量,然而此方法在样品酶解步骤中耗时较长。最近, Lankova 等^[22]报道通过向样品中加入甲酸溶液,破坏 PFCs 与样品中蛋白之间的结合作用,以 ACN 为萃取剂,样品中 PFCs 回收率为 93%~117%,定量限为

3~12 ng/L。目前, LLE 主要应用于母乳、乳制品等液体样品中 PFCs 的前处理,母乳中蛋白含量丰富,而 PFCs 可结合于蛋白,所以通过甲酸破坏 PFCs 与样品中蛋白之间的结合作用, ACN 沉淀蛋白,可达到较好的提取效果。然而,王杰明等^[23]研究表明,相比离子对、甲酸、乙腈和甲醇液-液萃取这 4 种萃取方法,离子对、甲酸萃取法的萃取率都较低,而采用乙腈作为提取剂对大部分有羧基的 PFCs 的萃取率都超过 100%,但是其中的两种全氟调聚酸超过 140%,研究结果最终选用甲醇作为萃取溶剂,并选取 WAX 作为固相萃取柱对萃取的溶液进行净化,方法对 12 种 PFCs 的加标回收在 83.15%~113.13% 之间,检出限为 5~92 ng/L。

2.2 液固萃取法

现有的报道显示液固萃取法已经广泛运用于提取各种食品样品中 PFCs。Ostertag 等^[24]采用甲醇萃取对肉中 PFC₇₋₁₁As 进行提取,方法回收率为 49%~110%,定量限为 0.15~0.31 ng/g。HRÁDKOVÁ 等^[25]调查捷克市场 35 种进口的鱼罐头及海产品中 PFOS、FOSA、PFOA 的污染水平,样品经甲醇萃取,活性炭净化后, LC-MS/MS 检测,样品加标回收率为 104%~116%,定量限分别为 0.3 ng/g、0.2 ng/g 和 0.2 ng/g。Ballesteros 等^[26]研究以四氢呋喃-水为萃取剂,对日常膳食食品中 PFC₄₋₁₄s 进行提取,研究最终确定在四氢呋喃-水比例为 75:25 时对样品的提取效果最优,回收率 88%~110%,定量限为 2.5~60 pg/g。随后,该研究组^[27]应用该方法调查了荷兰日常膳食食品中 14 种 PFCs 的污染水平。罗海英等^[28]对比了正己烷、水和甲醇对鱼肉中 7 种 PFCs 的提取效果,结果表明使用甲醇提取,7 种 PFCs 的提取率最好,回收率在 85%~97%,检出限为 0.01~0.03 ng/g。此外,该研究组还对比了三种不同 SPE 柱(C₁₈、MAX、HLB)对提取液的净化效果,以 C₁₈ 的净化效果最佳。在提取剂的选择方面, Berger^[29]和刘莉治^[30]等则利用乙腈为提取剂,分别对肉和鱼中 PFCs 提取,提取效果也较理想。Lechner 等^[31]采用以乙腈为萃取剂,超声辅助的方法对植物样品中 PFCs 进行了提取,净化柱为 Diamino-carbon 固相小柱,结果显示,样品加标回收率在 75%~128% 之间,定量限为 0.10~0.8 ng/g。Domingo 等^[32]以乙腈为萃取剂,联合超声及震荡萃取,样品加标回收率在 50%~150% 之间,方法检出限

为 0.034~0.14 ng/g。

由上述报道指出, 液固萃取法主要应用于固体样品中的前处理, 处理效果较好。研究人员正着力研究不同提取剂的提取效果, 目前常用的提取剂为甲醇和乙腈。研究人员通过采用超声或震荡等辅助方法, 加速 PFCs 从样品中的溶出, 减少提取时间, 提高提取效率。

相比直接采用甲醇或乙腈提取 PFCs, 碱消解法通过向样品中加入 NaOH, 对样品进行消解, 提取液在使用 SPE 柱净化前需调节溶液的 pH 值, 防止在碱性条件下 SPE 柱对 PFCs 流失。So 等^[33]采用碱消解对样品预处理, 消解液经 HLB 柱净化后, HPLC-MS/MS 检测, 样品加标回收率明显高于未经过碱消解的样品, 为 50%~123%, 方法定量限为 1~27 ng/L。孔德洋等^[34]采用碱液消解做为样品前处理法, 选 Carbon/NH₂ 双层 SPE 柱做为净化小柱, 检测了 1 种贝类和 2 种鱼类的肌肉组织中 11 种全氟化合物的污染水平, 方法平均回收率在 72.1%~93.6%之间, 方法检出限为 3.4~26.7 pg/g。Young 等^[35]报道了利用碱消解法萃取牛奶中 PFCs, 样品经过含有 NaOH 溶液的甲醇溶液萃取, WAX 柱净化, 样品加标回收率在 87%~111%之间, 检出限为 0.3~0.8 ng/g。与酶解类似, 碱消解法需要较长的消解时间, 一般为 16 h, 这对食品中 PFCs 的快速分析将产生重要影响, 延长了前处理时间, Domingo 等^[36]消解时间减少至 30 min, 但该研究组未给出样品的提取率。

2009 年, Llorca 等^[37]报道了采用加压液固萃取的方法, 对比了加压液固萃取、碱消解和离子对液液萃取对鱼中 6 种 PFCs 的处理效果, 研究结果显示以加压液固萃取法的萃取效率最高, 回收率在 85%~102%之间, 方法定量限为 0.003~0.05 ng/g。王懿等^[38]则采用加速溶剂萃取-固相萃取净化的方法提取土壤中 11 种 PFCs, 目标物在土壤中的回收率在 71.2%~119.2%之间, 方法检出限为 0.518~3.520 pg/g。

2.3 固相萃取

固相萃取(solid-phase extraction, SPE)作为一种高富集性、溶剂消耗少、操作方便的前处理方法, 常用于对不同样品中目标分析物的浓缩及净化过程。

早在 1999 年, Moody 等^[39]运用强阴离子交换柱(SAX)对水样中 PFAAs 进行净化处理。目前, SPE 柱可直接应用于某些基质较为简单样品中 PFCs 的提取,

如水样^[40], 茶水样^[41]等。而对于一些基质复杂的样品, 固相萃取技术一般和其他样品前处理技术联用, 样品萃取后, 经 SPE 柱净化富集, 从而降低基质效应对后续检测步骤的影响。温泉等^[42]在猪肉样品处理过程中采用了碱消解的方法, 并比较了 HLB、C₁₈、WAX 柱对萃取液的净化效果, 结果表明, WAX 固相小柱对 PFOS 和 PFOA 的回收率最高。蔡亚歧等^[16]比较 WAX 和 MAX 两种固相萃取小柱对当地农贸市场动物食品中 11 种 PFCs 的回收情况, 结果显示, WAX 固相小柱效果明显好于 MAX 固相小柱, 实验研究最终选用 WAX 柱作为净化样品的固相小柱, Haug 等^[41]等分别应用 WAX 柱和 HLB 柱对水样及茶样中 PFCs 进行富集。近期, 林钦^[43]报道建立了动物源性食品中 PFOA 和 PFOS 的聚酰胺固相萃取法, 样品采用酸性乙腈提取, 在酸性条件下用聚酰胺固相小柱富集、净化, 5%氨水-甲醇溶液洗脱, 对 6 种动物源性食品的加标回收率在 93.3%~102.8%之间, 检出限为 0.2 ng/g。

目前, 固相萃取可直接应用于水样等基质较为简单的样品中或与其他样品前处理技术联用。水样过滤后, 可直接经 SPE 柱净化, 从而实现目标物的富集作用。从上述报道可以看出, 常用的 SPE 柱有 HLB 和 WAX。鉴于 PFCs 的化学特性, WAX 柱对食品中 PFCs 的富集作用较好。

近年来, 固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME), 作为一种简单、快速、无溶剂样品制备技术, 已成功地应用于分析各种有机化合物^[44-46]。

苗竹等^[47]报道了采用中空纤维膜液-液-液三相微萃取水样中的 PFOS 和 PFOA。最近, Chen 等^[48]报道了利用混合模式涂层的固相微萃取纤维对水样中的 PFOA 和 PFOS 进行萃取, 该方法对 PFOA 和 PFOS 的检测限分别为 7.5 和 2.5 pg/mL, 方法回收率在 88%~102%之间。此外, Liu 等^[49]报道了对沉积物中 PFCs 采用顶空固相微萃取联合原位超临界提取的方法。

固相微萃取是一种新型的样品前处理技术, 该方法采用微升级甚至纳升级的溶剂对样品进行富集, 有效避免了操作时间长, 步骤复杂等一些降低目标物提取率的因素, 虽然 SPME 在食品中 PFCs 的应用尚未见报道, 然而, 该方法在对水样等一些基质简单的样品中 PFCs 提取具有广阔的应用空间。

3 测定方法

由于 PFCs 不具有紫外吸收和荧光性质, 所以对这类物质不能直接运用液相色谱-紫外检测器或荧光检测器进行检测, 同时, PFCs 的难挥发性使得这类物质需经过衍生化处理后才能用气相色谱分离^[50]。图 4 是文献中不同检测方法应用情况, 从图中可以看出, 目前主要采用液相色谱-串联质谱联用技术(liquid chromatograph-tandem mass spectrometer, LC-MS/MS) 定量检测食品中 PFCs。

3.1 气质联用(gas chromatograph tandem mass spectrometer, GC-MS)

不管是直接采用 GC 法或采用 GC-MS 法分析样品中 PFCs 的含量, 对于不具有挥发性的 PFCs 来说, 都必须对其进行衍生化反应, 而衍生反应条件的容易程度将影响 GC 法的检测灵敏度, 所以, 研究衍生条件是应用 GC 法检测分析 PFCs 过程中的重要环节。

PFCAs 和 PFSA 脂肪链末端的官能团的差异直接影响这两类物质的衍生条件, 相对羧基, 强离子性(pKa<1)的磺酸基团使得 PFSA 需要更苛刻的衍生条件^[50]。目前 GC 法测定 PFCs 主要应用在对纺织品^[51]、灰尘^[52]、空气^[53], 而应用于食品中的 PFCs 的报道较少。

2002 年, 国内学者杨玉林等^[54]首次报道采用气相色谱-电子捕获法测定人血浆中全氟辛酸的含量, 方法检出限为 6.0 μg/L。Tittlemier 等^[55]采用 GC-CI-MS 法测定了食物及生物样品中三种全氟辛烷磺酸铵类物质, 其中对全氟辛烷磺酰胺的检出限为 0.025 ng/g, 定量限为 0.830 ng/g。Yoo 等^[56]以乙酸

乙酯提取剂, 采用 GC-MS 法检测植物组织中含氟调聚物醇, 该方法定量限为 0.5~1.0 ng/g。Fujin 等^[57]等应用 GC-MS 法检测了母乳及婴儿食品中 PFCs, 样品经前处理后, 提取液与溴甲基苯在 60 °C 条件下衍生 1 h, 对 PFC₈₋₁₃As 的方法定量限为 10~40 ng/L。

迄今为止, 应用 GC 法检测食品中全氟化合物的报道较少, 这可能是由于食品中基质成分复杂, 而基质中 PFCs 的含量较低, 采用 GC 法必要的衍生反应干扰强。对于某些具有挥发性, 如含氟调聚物醇或全氟烷基胺类化合物, 则可直接应用 GC-MS 检测, 而对于 PFCAs、PFSA 等这类化合物, 检测之间则需要必要的衍生反应。此外, 应用 GC 法可有效避免仪器中 PFCs 溶出问题。

3.2 液相色谱-质谱联用(LC-MS)

该方法是以 MS 为检测器, 目前, 根据质量分析器的不同, 可将该质谱部分分为两种: 离子阱质谱(ion trap mass)和飞行时间质谱(time of flight mass)。

Haukås 等^[58]等应用 LC-TOF-MS 法检测了鱼中 PFCs 的污染情况, 该方法的定量限为 0.03~1.30 ng/g。Luque 等^[59]等则采用液相色谱分析, 离子阱质量分析器检测不同鱼体中 PFCs 污染情况, 其中对 PFCAs 和 PFASs 两类物质的检测限分别为 0.8~6.0 ng/g 和 0.4 ng/g。该方法通过离子隔离监控模式减少一些基质成分在样品前处理过程中对目标分析物的空间电荷效应, 使得方法在一级质谱中有较好的灵敏度。最近, Antignac 等^[60]采用 LC-TRAP-MS 法分析了乳制品中 14 中 PFCs 暴露情况, 方法定量限为 0.05~0.1 μg/L。

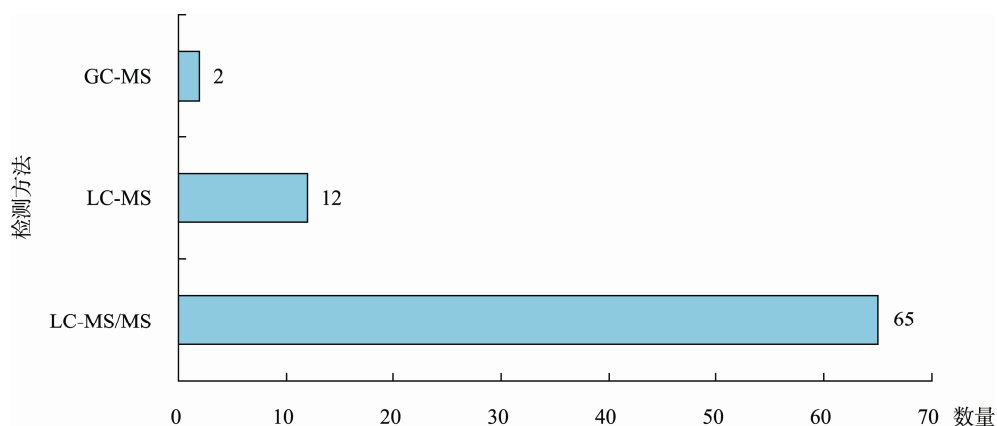


图 4 文献中检测方法应用情况 (2005~2013 年 Elsevier, ACS 和中国知网数据库检索)

Fig. 4 The applied situation of detection methods published on the literature (Database index by Elsevier, ACS and CNKI in years 2005~2013)

2010 年, 我国学者吴春梅等^[61]研究了运用 LC-UV-MS 对水样中全氟羧酸化合物同时检测的方法, 该研究中采用对-溴苯甲酰甲基溴(BPBr)作为衍生剂, 冠醚为催化剂, 在碱性条件下进行衍生化反应而得到了具有很强紫外吸收的酯类衍生化产物, 方法检测限为 5 ng/mL, 线性范围为 5~1000 ng/mL。

相对于 LC-MS/MS, LC-MS 法选择性较差, 样品中存在较多的质量等方面的干扰, 因此在样品前处理方面需要较高的要求, 对于该方法的适用性还需进一步研究。

3.3 LC-MS/MS

迄今为止, 高效液相色谱-质谱联用法的高选择性、低检测限使得该方法被广泛用于定量分析各种基质中的 PFCs^[62-65]。

Ullah 等^[66]采用 LC-QToF-MS 法同时检测饮用水中 PFPAs、PFCAs 和 PFSAs 污染水平, 方法检测限分别为 0.095~0.170 ng/L、0.027~0.170 ng/L 和 0.014~0.052 ng/L。Liorca 等^[67]通过四级杆串联离子阱质谱检测了母乳和婴儿奶粉中 PFCs 的含量, 方法检出限为 0.0012~0.3620 ng/mL。刘嘉颖等^[68]采用超高效液相色谱-三重四极杆-串联质谱测定了动物源性食品中的全氟辛酸磺酸和全氟辛酸, 检测限分别为 0.076~0.129 ng/g 和 0.088~0.319 ng/g。Berger 等^[69]对比了离子阱、飞行时间和三重四极杆质谱分析痕量 PFCs 的效果。相对于离子阱质谱, 串联四极杆质谱的灵敏度较高, 然而前者适用于 PFCs 同分异构体的定性和结构解析, 飞行时间质谱虽然有高选择性和高灵敏度, 但线性范围窄。

LC-MS/MS 具有选择性和灵敏度较高, 对样品的检测限低等特点, 目前, 建立利用 LC-MS/MS 法对 PFCs 定量分析已成为了相关领域中的研究热点。

3.4 生物法

过氧化物酶增值激活受体(PPAR)是一类配体激活核转录因子, 据文献^[70]报道, PFOS 和 PFOA 在生物体内的作用途径是通过 PPAR α 受体介导的。研究人员针对 PFOS 和 PFOA 与 PPAR α 特异性结合的特性, 研究了生物法检测 PFOS 和 PFOA, 然而此方法主要集中在对环境水样^[71,72]中 PFCs 的检测分析, 检测限低至 2.5 ng/L, 对食品中 PFCs 的检测报道较少。该方法在饮用水中 PFCs 污染情况的大批量筛选具有广阔应用前景。

4 存在的问题

全氟化合物的污染现状十分严峻, 在全球范围内的许多环境介质和生物机体等中广泛存在该类物质, 使得该问题的研究已经成为了分析科学等领域所关注的研究热点之一。痕量 PFCs 分析的一大难点是分析过程中背景空白的控制。研究表明, PTFE 含氟聚合物等 PFCs 最终将转化为 PFCAs。而这类化合物在实验用器材和设备中广泛应用, 因此, 在 PFCs 样品采集、储存和分析过程中应避免接触该类化合物, 分析过程中使用的容器必须依次用水和甲醇清洗, HPLC 等仪器和设备中的含氟管路需更换成不锈钢或聚醚醚酮(PEEK)材质。此外, 由于长链 PFCs 会不可逆的吸附到玻璃表面, 使用聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)材质为佳。痕量 PFCs 的基体效应也是一个分析过程中需要面临的问题, 采用多种形式的净化, 并使用标准替代物和净化内标物来校正, 可提高方法的精密度和准确性。再者, 由于全氟化合物存在多种同分异构体, 各异构体相应的环境代谢方式及毒理学性质也未区分, 仍需进一步研究。

5 总结与展望

目前, 液液萃取、液固萃取等方法以其良好的提取效果被广泛应用于不同样品前处理, 由于基质效应对检测结果的影响, 所以应用 SPE 柱降低基质效应将提高检测结果的准确性。对于某些样品中基质含量少, 如水样, 则可直接利用 SPE 柱对其进行净化。目前研究人员正在着力研究对 PFCs 快速方便且灵敏度较好的分析检测方法, GC-ECD、GC-MS 因其具有较高的灵敏度, 且检测结果避免了背景污染, 受到各国分析研究学者的关注, 但其检测前的衍生步骤直接影响到检测结果, 所以对于此类方法, 在实际操作和检测过程中需着重考虑衍生条件及衍生效率。LC-MS/MS 由于检测限低、灵敏度高, 已被广泛应用于各种基质中 PFCs 的分析, 然而, 在实验过程中, 必须注意背景污染, 如 SPE 柱、HPLC 仪器管路中 PFCs 的溶出。另外, 仪器昂贵是此方法普及应用的制约因素, 因此, 建立一种快速、大批量的检测方法是今后研究的热点。

我国是化学品生产和消费大国, 据估计, 2010 年我国 PFOS 年排放总量为 70 吨^[73], 如果不对全氟化

合物加以控制,其污染问题也将越来越严重。目前,我国对于 PFCs 也进行了初步的研究,然而相比与国际发展水平仍较落后。欧盟、美国环境署等组织对 PFCs 制定的限制法规将对我国进出口贸易产生重大影响。为履行国际义务和应对国际挑战,有必要制定国内标准,建立全氟化合物的检测标准,进而更系统地进行环境污染现状、暴露途径、生物有效性等研究。

参考文献

- [1] 曲艳,张超杰,李飞,等.环境中全氟有机物的毒性、检测分析及降解[J].环境污染与防治,2007,29(11):848-853.
Qu Y, Zhang CJ, Li F, *et al.* The toxicity, monitoring analysis and decomposition of perfluoroganics in the environment [J]. Environ Poll Contr, 2007, 29(11): 848-853.
- [2] Taves DR. Evidence that there are two forms of fluoride in human serum [J]. Nature, 1968, 217: 1050-1051.
- [3] So MK, Miyake Y, Yeung WY, *et al.* Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yantze River of China [J]. Chemosphere, 2007, 68: 2085-2095.
- [4] Jin YH, Liu W, Sato L, *et al.* PFOS and PFOA in environmental and tap water in China [J]. Chemosphere, 2009, 77: 605-611.
- [5] Li X, Yeung LWY, Taniyasu S, *et al.* Accumulation of perfluorinated compounds in captive Bengal tigers (*Panthera tigris tigris*) and African lions (*Panthera leo linnaeus*) in China [J]. Chemosphere, 2008, 73: 1649-1653.
- [6] Tao L, Kanan K, Wong CM, *et al.* Perfluorinated compounds in human milk from Massachusetts, U.S.A. [J]. Environ Sci Technol, 2008a, 42: 3096-3101.
- [7] Yanhong Wei, Jiayin Dai, Min Liu, *et al.* Estrogen-like properties of perfluorooctanoic acid as revealed by expressing hepatic estrogen-responsive genes in rare minnow [J]. Environ Toxicol Chem, 2007, 26(11): 2440-2447.
- [8] Johansson N, Fredriksson A, Eriksson P. Neonatal exposure to perfluorooctane (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) cause neurobehavioural defects in adult mice [J]. Neurotoxicology, 2008, 29(1): 160-169.
- [9] Zheng L, Dong G H, Jin Y H, *et al.* Immunotoxic changes associated with a 7-day oral exposure to perfluorooctane sulfonate (PFOS) in adult male C57BL/6 mice [J]. Arch Toxicol, 2009, 83: 679-689.
- [10] Wang JM, Shi YL, Pan YY, *et al.* Perfluorooctane sulfonate(PFOS) and other fluorochmicals in viscera and muscle of farmed pigs and chickens in Beijing, China [J]. Chin Sci Bull, 2010, 55(31): 3550-3555.
- [11] GB/T 24168-2009, 氟化工产品和消费品中全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的测定高效液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 24168-2009, Determination of Perfluorooctane (PFOS) in the fluorine-containing products and consumer products-High Performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [S].
- [12] GB/T 23243-2009, 食品包装材料中全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的测定高效液相色谱-串联质谱法[S].
GB/T 23243-2009, Determination of Perfluorooctane (PFOS) in the food packaging material-High Performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [S].
- [13] Ylinen M, Hahnijärvi H, Peura P, *et al.* Quantitative gas chromatographic determination of perfluorooctanoic acid as the benzyl ester in plasma and urine [J]. Arch Environ Contam Toxicol, 1985, (14): 713.
- [14] Hansen KJ, Clemen LA, Ellefson ME, *et al.* Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 766-770.
- [15] 张新,刘薇,金一和,等.大连沿海常见海产品 PFOS 和 PFOA 的暴露水平调查[J].环境科学技术,2012,35(8):104-107.
Zhang X, Liu W, Jin YH, *et al.* Investigation of Exposure Levels of PFOS and PFOA in the Body of Marine Animals in Dalian Coastal Waters [J]. Environ Sci Tech, 2012, 35(8): 104-107.
- [16] 王杰明,王丽,蔡亚岐,等.液相色谱-质谱联用分析动物内脏和肌肉组织中的全氟化合物[J].食品科学,2010,31(4):127-131.
Wang JM, Wang L, Cai YQ, *et al.* High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of perfluorinated compounds in animal visceral and muscle tissues [J]. Food Sci, 2010, 31(4): 127-131.
- [17] 齐彦杰,周珍,史亚利,等.北京市市售鸡蛋和鸭蛋中全氟化合物的污染水平研究[J].环境科学,2013,34(1):244-250.
Qi YJ, Zhou Z, Shi YL, *et al.* Pollution levels of perfluorochemicals in chicken eggs and duck eggs from the market in Beijing [J]. Environ Sci, 2013, 34(1): 244-250.
- [18] Vestergren R, Ullah S, Berger U, *et al.* A matrix effect-free method for reliable quantification of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluoroalkane sulfonic acids at low parts trillion levels in dietary samples [J]. J Chromatogr A, 2012, 1237: 64-71.
- [19] Kubwabo C, Kosarac I, Lalonde K. Determination of selected perfluorinated compounds and polyfluoroalkyl phosphate surfactants in human milk [J]. Chemosphere, 2013, 91: 771-777.
- [20] Thomsen C, Haug LS, Stigum H, *et al.* Change in Concentration of Perfluorinated Diphenyls in Norwegian Breast-Milk during

- Twelve Months of location [J]. *Environ Sci Tech*, 2010, 44: 9550–9556.
- [21] Mosch C, Kiranoglu M, Fromme H, *et al.* Simultaneous quantitation of perfluoroalkyl acids in human serum and breast milk using on-line sample preparation by HPLC column switching coupled to ESI-MS/MS [J]. *J Chromatogr B*, 2010, 878: 2652–2658.
- [22] Lankova D, Lacina O, Pulkrabova J, *et al.* The determination of perfluoroalkyl substances, brominated flame retardants and their metabolites in human breast milk and infant formula [J]. *Talanta*, 2013, 117: 318–325.
- [23] 王杰明, 潘媛媛, 史亚利, 等. 牛奶、母乳中全氟化合物分析方法的研究[J]. *分析实验室*, 2009, 28(10): 33–37.
Wang JM, Pan YY, Shi YL, *et al.* Determination of 12 Perfluorinated compounds in milk products [J]. *Chin J Anal Lab*, 2009, 28(10): 33–37.
- [24] Ostertag SK, Tague BA, Humphries MM, *et al.* Estimated dietary exposure to fluorinated compounds from traditional foods among Inuit in Nunavut, Canada [J]. *Chemosphere*, 2009, 75: 1165–1172.
- [25] Petra Hrádková, Jan Poustka, Veronika Hlouškov, *et al.* Perfluorinated compounds: occurrence of emerging food contaminants in canned fish and seafood products [J]. *Czech J Food Sci*, 2010, 28(4): 333–342.
- [26] Ballesteros A, Rubio S, Leeuwen SV, *et al.* Tetrahydrofuran-water extraction, in-line clean-up and selective liquid chromatography/tandem mass spectrometry for quantitation of perfluorinated compounds in food at the low picogram per gram level [J]. *J Chromatography A*, 2010, 1217: 5913–5921.
- [27] Noorlander CW, Leeuwen SV, Zeilmaker MJ, *et al.* Levels of perfluorinated compounds in food and dietary intake of PFOS and PFOA in the Netherlands [J]. *J Agr Food Chem*, 2011, 59: 7496–7505.
- [28] 罗海英, 蔡依军, 陈意光, 等. 液相色谱-串联质谱法检测鱼肉中的七种全氟化合物[J]. *食品工业科技*, 2011, 32(2): 325–328.
Luo HY, Cai YJ, Chen YG, *et al.* Determination of seven perfluorinated compounds in fish by liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Sci Tech Food Ind*, 2011, 32(2): 325–328.
- [29] Berger U, Glynn A, Holmström KE, *et al.* Fish consumption as a source of human exposure to perfluorinated alkyl substances in Sweden-Analysis of edible fish from Lake Vättern and Baltic Sea [J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 799–804.
- [30] 刘莉治, 郭新东, 方军, 等. UPLC-MS/MS 法检测肉类组织中 11 种全氟化合物[J]. *分析测试学报*, 2013, 32(7): 862–866.
- Liu LZ, Guo XD, Fang J, *et al.* Determination of eleven perfluorinated compounds in meat by ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(7): 862–866.
- [31] Lecher M, Knapp H. Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plant and Distribution to the Different Plant Compartments Studies in Cultures of Carrots (*Daucus carota ssp. Sativus*), Potatoes (*Solanum tuberosum*), and Cucumbers (*Cucumis Sativus*) [J]. *Agric Food Chem*, 2011, 59: 11011–11018.
- [32] Domingo JL. Human exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain: contribution of drinking water and fish and shellfish [J]. *J Agr Food Chem*, 2012, 60: 4408–4415.
- [33] So MK, Taniyasu S, Lam PKS, *et al.* Alkaline digestion and solid phase extraction method for perfluorinated compounds in mussels and oysters from south China and Japan [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2006, 50: 240–248.
- [34] 孔德洋, 王懿, 单正军, 等. 超高效液相色谱串联质谱法检测鱼体中的全氟化合物[J]. *环境化学*, 2012, 31(5): 743–747.
Kong DY, Wang Y, Shan ZJ, *et al.* Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of perfluorinated compounds in biology samples of fish [J]. *Environ Chem*, 2012, 31(5): 743–747.
- [35] Young WM, South P, Begley TH, *et al.* Determination of Perfluorochemicals in Cow's Milk Using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry [J]. *Agric Food Chem*, 2012, 60: 1652–1658.
- [36] Domingo JL, Jogsten IE, Eriksson U, *et al.* Human dietary exposure to perfluoroalkyl substances in Catalonia, Spain. Temporal trend [J]. *Food Chem*, 2012, 135: 1575–1582.
- [37] Llorca M, Farré M, Picó Y, *et al.* Development and validation of a pressurized liquid extraction liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for perfluorinated compounds determination in fish [J]. *J Chromatography A*, 2009, 12216: 7195–7204.
- [38] 王懿, 孔德洋, 单正军, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-超高效液相色谱串联质谱法测定土壤中 11 种全氟化合物[J]. *环境化学*, 2012, 31(1): 113–119.
Wang Y, Kong DY, Shan ZJ, *et al.* Analysis of perfluorinated compounds in soil by accelerated solvent extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Environ Chem*, 2012, 31(1): 113–119.
- [39] Moody CA, Field JA. Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 2800–2806.

- [40] 赵立杰, 周萌, 孙红文, 等. 全氟辛烷磺酸和全氟辛烷羧酸在天津大黄堡湿地地区鱼体和蔬菜中的分布研究[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(12): 2321–2327.
Zhao LJ, Zhou M, Sun HW, *et al.* Distribution of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid in Different Tissues of Fishes and Vegetables from Dahuangpu Wetland Nature Reserve, Tianjin City, China [J]. *J Agro-Environ Sci*, 2012, 31(12): 2321–2327.
- [41] Haug LS, Salihovic S, Thomsen C, *et al.* Levels in food and beverages and daily intake of perfluorinated compounds in Norway [J]. *Chemosphere*, 2010, 80: 1137–1143.
- [42] 温泉, 王靖, 施琦贻. 采用高效液相色谱-点喷雾串联质谱法测定猪肉中的全氟化合物(PFOS、PFOA)[J]. 现代食品科技, 2011, 27(10): 1271–1275.
Weng Q, Wang J, Shi QY. Determination of perfluorinated compounds in pork samples (PFOS, PFOA) by high performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2011, 27(10): 1271–1275.
- [43] 林钦. 聚酰胺固相萃取法检测动物源性食品中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸[J]. 食品科学, 2013, 34(10): 241–245.
Lin Q. Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulphonic acid in foods of animal origin using polyamide solid-phase extraction [J]. *Food Sci*, 2013, 34(10): 241–245.
- [44] Zhang S, Du Z, Li G. Layer-by-layer fabrication of chemical-bonded graphene coating for solid-phase microextraction [J]. *Anal Chem*, 2011, 83: 7531–7541.
- [45] Ho TD, Yu H, Cole WTS, *et al.* Ultraviolet photoinitiated on-fiber copolymerization of ionic liquid sorbent coatings for headspace and direct immersion solid-phase microextraction [J]. *Anal Chem*, 2012, (84): 9520–9528.
- [46] Cui XY, Gu ZY, Jiang DQ, *et al.* In situ hydrothermal growth of metal-organic framework 199 films on stainless steel fibers for solid-phase microextraction of gaseous benzene homologues [J]. *Anal Chem*, 2009, (81): 9771–9777.
- [47] 苗竹, 王力, 王琳玲, 等. 计算机控制自动中空纤维膜液-液-液三相微萃取于水样中 PFOA 和 PFOS 的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
Miao Z, Wang L, Wang LL, *et al.* Determination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in water samples by Computer-controlled automatic fiber membrane liquid-liquid-liquid-phase microextraction [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011.
- [48] Chen CY, Wang JP, Cai QY, *et al.* Analysis of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid with a mix-mode coating-based solid-phase microextraction fiber [J]. *Talanta*, 2013, 114: 11–16.
- [49] Liu LW, Hwang BH, Li ZG, *et al.* Headspace solid phase microextraction in-situ supercritical fluid extraction coupled to gas chromatography-tandem mass spectrometry for simultaneous determination of perfluorocarboxylic acids in sediments [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 7857–7863.
- [50] 单国强, 孙怀华, 祝凌燕, 等. 衍生化技术用于全氟烷酸化合物色谱分析的现状与趋势[J]. 化学进展, 2012, 24(10): 2019–2027.
Shan GQ, Sun HH, Zhu LY, *et al.* Recent advances in determination for chromatographic determination of perfluoroalkyl acids [J]. *Prog Chem*, 2012, 24(10): 2019–2027.
- [51] 林苗, 杨勇, 孙明星, 等. 柱上衍生-气相色谱-质谱测定纺织物中的痕量全氟辛基磺酸[J]. 分析化学, 2013, 41(6): 888–892.
Lin M, Yang Y, Sun MX, *et al.* Trace analysis of perfluorooctane sulfonic acids in textile fabrics by gas chromatography/mass spectrometry with on-column derivation [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41(6): 888–892.
- [52] Liu WY, Chen SY, Harada KH, *et al.* Analysis of perfluoroalkyl carboxylates in Vacuum cleaner dust samples in Japan [J]. *Chemosphere*, 2011, 85: 1734–1741.
- [53] Liu WY, Harada KH, Akio K, *et al.* Polyfluorinated telomers in indoor air of Japanese houses [J]. *Chemosphere*, 2013, 90: 1672–1677.
- [54] 杨玉林, 王宏, 芮振荣, 等. 气相色谱法分析血浆中的全氟辛酸[J]. 色谱, 2002, 20(1): 66–68.
Yang YL, Wang H, Rui ZR, *et al.* Determination of perfluorooctanoic acid in plasma by gas chromatography [J]. *Chin J Chromatogr*, 2002, 20(1): 66–68.
- [55] Tittlemier SA, Pepper K, Edwards L, *et al.* Development and characterization of a solvent extraction-gas chromatographic/mass spectrometric method for the analysis of perfluorooctanesulfonamide compounds in solid matrices [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1066: 189–195.
- [56] Yoo H, Washiton JW, Jenkins TM, *et al.* Quantitative determination of perfluorochemicals and fluorotelomer alcohols in plants from biosolid-amended fields using LC/MS/MS and GC/MS [J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 7985–7990.
- [57] Fujii Y, Yan J, Harada KH, *et al.* Levels and profiles of long-chain perfluorinated carboxylic acids in human breast milk and infant formulas in East Asia [J]. *Chemosphere*, 2012, 86, 316–321.
- [58] Haukås M, Berger U, Hop H, *et al.* Bioaccumulation of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in selected species from

- the Barents Sea food web [J]. *Environ Poll*, 2007, 148: 360–371.
- [59] Luque N, Leeuwen SV, Rubio S, *et al.* Analysis of perfluorinated compounds in biota by microextraction with tetrahydrofuran and liquid chromatography/ion isolation-based ion-trap mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 3774–3782.
- [60] Antignac JP, Veyrand B, Kadar H, *et al.* Occurrence of perfluorinated alkylated substances in breast milk of French women and relation with socio-demographical and clinical parameters: Results of the ELFE pilot study [J]. *Chmosphere*, 2013, 91: 802–808.
- [61] 吴春梅. 全氟羧酸化合物的高效液相紫外/质谱同时检测方法 [D]. 延边: 延边大学, 2010.
Wu CM. Simultaneous HPLC-UV/MS detection of Perfluorocarboxylates [D]. Yanbian: Yanbian University, 2010.
- [62] Domingo JL, Ingrid EJ, Ulrika E, *et al.* Human dietary exposure to perfluoroalkyl substances in Cataonia, Spain. Temporal trend [J]. *Food Chem*, 2012, 135: 1575–1582.
- [63] Anders G, Urs B, Anders B, *et al.* Perfluorinated alkyl acids in blood serum from primiparous women in sweden: serial sampling during pregnancy and nursing, and temporal trends 1996-2010 [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9071–9079.
- [64] Wu YN, Wang YX, Li JG, *et al.* Perfluorinated compounds in seafood from coastal areas in China [J]. *Environ Int*, 2012, 42: 67–71.
- [65] Jonathan PB, Derek CG, Brain FS, *et al.* Perfluoroalkyl Acids in the Atlantic and Ganadian Arctic Oceans [J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 5815–5823.
- [66] Ullah S, Alsberg T, Berger U. Simultaneous determination of perfluoroalkyl phosphonates, carboxylates, and sulfonates in drinking water [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 6388–6395.
- [67] Liorca M, Farré M, Yolanda Picó, *et al.* Infant exposure of perfluorinated compounds: Levels in breast milk and commercial baby food [J]. *Environ Int*, 2010, 36: 584–592.
- [68] 刘嘉颖, 王雨昕, 吴永宁, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定动物性膳食中全氟辛烷磺酸和全氟辛酸 [J]. *中国食品卫生杂志*, 2011, 23(6): 539–543.
Liu JY, Wang YX, Wu YN, *et al.* Quantitative determination of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid in animal food by UPLC-MS/MS [J]. *Chin J Food Hyg*, 2011, 23(6): 539–543.
- [69] Berger U, Langlois I, Oehme M, *et al.* Comparison of three types of mass spectrometer for high-performance liquid chromatography/mass spectrometry analysis of perfluoroalkylated substances and fluorotelomer alcohol [J]. *Eur J Mass Spectrom*, 2004, 10: 579–588.
- [70] 张琼方, 吴微, 陈惠林, 等. 全氟化合物量子点荧光法检测[J]. *中国公共卫生*, 2012, 28(11): 1525–1526.
Zhang QF, Wu W, Chen HL, *et al.* A quantum dots fluorescence bioassay for detecting perfluorinated compounds [J]. *Chin J Public Health*, 2012, 28(11): 1525–1526.
- [71] Zhang J, Wan YJ, Li YY, *et al.* A rapid and high-throughput quantum dots bioassay for monitoring of perfluorooctane sulfonate in environmental water samples [J]. *Environ Poll*, 2011, 159: 1348–1353.
- [72] 王春香. 基于纳米探针的全氟化合物生物检测技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
Wang CX. Studies on the determination of Perfluorooctanic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by Nano Probe [D]. WuHan: Huazhong University of Science and Technology, 2011.
- [73] Xie SW, Wang TY, Lu YL, *et al.* Industrial source identification and emission estimation of perfluorooctane sulfonate in China [J]. *Environ Int*, 2013, 52: 1–8.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



罗超, 在读研究生, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: 724884418@qq.com



徐敦明, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: xudm@xmciq.gov.cn