

食品中全氟烷基化合物的污染现状

余宇成^{1,2}, 徐敦明^{1,2*}, 罗超^{1,2}, 周昱¹, 彭涛³, 岳振峰⁴

(1. 厦门出入境检验检疫局, 厦门 361026; 2. 集美大学食品与生物工程学院, 厦门 361021;
3. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123; 4. 深圳市检验检疫科学研究院, 深圳 518000)

摘要: 全氟烷基化合物(perfluorinated alkylated substances, PFASs)是一类人工合成的脂肪烃类化合物, 自20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。近年来研究发现, 在空气、沉积物、饮用水、海水和食品等多种基质中均可检测出全氟类化合物, 说明其已在生态系统中造成较为严重的污染。作为一类新型持久性污染物, 全氟烷基化合物已引起了科学和法规上的研究兴趣。目前对食品中PFASs的污染调查主要集中在动物源性食品中, 而对植物源性食品的调查尚缺乏。本文综述了中国及其他国家市场食品中全氟化合物的污染水平, 比较国内外各种食品中全氟化合物污染水平的差异, 并通过文献报道的污染水平对当地居民存在的健康风险进行评估, 为全面了解并控制PFASs污染提供基础依据。

关键词: 全氟烷基化合物; 食品; 污染水平; 健康风险

Pollution status of perfluorinated alkylated substances (PFASs) in foodstuffs

YU Yu-Cheng^{1,2}, XU Dun-Ming^{1,2*}, LUO Chao^{1,2}, ZHOU Yu¹, PENG Tao³, YUE Zhen-Feng⁴

(1. Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361026, China; 2. Institute of Food and Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021, China; 3. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China;
4. Shenzhen Academy of Inspection and Quarantine, Shenzhen 518000, China)

ABSTRACT: Perfluorinated alkylated substances (PFASs) are a group of man-made fluorinated aliphatic compounds. Due to their special stability and surfactivity, PFASs has been used in industrial and commercial field, as the processing aids since manufactured in 1960s. Recently PFASs have been detected in a variety of matrices such as air, sediment, drinking water and seawater, and so on. It means that this class of compounds has caused serious pollution in ecosystem. As a kind of emerging persistent pollutant, PFASs has attracted a great deal of scientific and regulatory interests. Currently, a investigation of PFASs is particularly focused on animal-originated food, but there is less attempt focusing on plant-originated food. This paper summarized the pollution levels of perfluorinated alkylated substances in foodstuffs from China and other countries, compared the differences pollution levels of perfluorinated alkylated substances in domestic and foreign countries, and according to the concentration of PFASs in literatures, it also described the health risk associated with local residents with the aim of providing a basis for fully understanding and controlling PFASs pollution.

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, 研究员, 主要研究方向为食品安全。E-mail: Xudum@xmciq.gov.cn

*Corresponding author: XU Dun-Ming, Researcher, 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

KEY WORDS: perfluorinated alkylated substances; food; pollution level; health risk

1 引言

全氟烷基化合物(perfluorinated alkylated substances, PFASs)是人工合成的一类新型的持久性有机污染物, 该类化合物在化学结构上通常含有一个疏水的烷基链和一个亲水的功能基团(如羧酸和磺酸), 烷基链一般由 4~18 个全氟化的碳链构成, 大量的高能“碳-氟”键使得此类化合物具有难降解等特性^[1]。而正是由于其优良的稳定性和表面活性, 该类化合物排放至环境中后能够在自然环境中非常稳定地存在, 很难降解。目前, 全氟烷基化合物的种类已达几百种, 全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonates, PFOS)是最为主要的两种 PFASs^[2]。由于 PFASs 的环境污染状况持续加重, 其毒性效应也引起了广泛关注。现有研究表明 PFOS 与 PFOA 可引起肝脏毒性^[3]、心血管毒性^[4]、免疫系统毒性^[5]、甲状腺毒性^[6]、生殖毒性^[7]和神经毒性^[8]。Jones 等^[9]发现 PFOS 还能使生物体内细胞膜发生病变, 线粒体功能受损, 以及中断细胞之间的联系, 对细胞的正常生命活动产生严重影响, 并且随着碳链的增长, 其毒性也随之增强。目前还没有确切的证据表明生物体内的 PFASs 来源, 但是 Gulkowska 等^[10]研究推断通过饮食摄入是 PFASs 富集的主要途径。因此, 探索食品中的 PFASs 污染状况能为 PFASs 污染的削减与控制提供科学依据, 具有重要的应用价值和前景。

目前, 造成 PFASs 全球性污染的主要原因是氟化产品大量的生产和使用^[11-12]。2004 年“杜邦特氟龙”事件引起了人们对 PFASs 毒性效应的重视^[7]。2007 年 1 月, 美国环境保护署联合杜邦、大金、旭硝子和科莱恩等一些国际上从事氟化工行业的企业发起了对全氟辛酸及其盐类的自主消减计划, 即要求 2010 年 PFOA 的排放量减少 95%, 2015 年实现零排放^[13]。2009 年 5 月, 在日内瓦召开的公约缔约方第四届大会将全氟辛烷磺酸(盐)及全氟辛基磺酰氟列入《斯德哥尔摩公约》优控名单^[14]。2010 年 3 月 17 日, 欧盟委员会发布 2010/161/EU 号议案^[15], 提议开展食品中, 特别是鱼、肉等能够反映消费习惯的各类动物源性食品中的 PFASs 监控。2012 年, 欧盟食品安全管理局对欧洲 13 个国家从 2006 年至 2012 年间的全氟化合物检测数据进行了统计, 发现通过膳食摄入, 能导致人体具有暴露 PFASs 的潜在风险, 并且儿童的暴露水平是成人的两到三倍之多^[16]。目前, 已有多机构对 PFOA 和 PFOS 的居民每日的耐受摄入量进行了规定^[17-19], 如美国环境工作组规定人类 PFOS 和 PFOA 每日耐受摄入量分别为 25、333 ng/(kg·d)^[20]。

PFASs 在环境中的广泛存在也使其成为学术界的研

究热点, 已有诸多学者采用各种方法检测环境、膳食等物质中的 PFASs, 并且被发现的 PFASs 种类也变得更多, 许多的长链 PFASs 也开始进入研究人员的视野。本文的目的是对目前国内外食品中主要的 PFASs 污染水平进行综述, 初步评估当地居民膳食暴露 PFASs 的风险水平, 以期了解 PFASs 在食品中的污染现状, 为后续研究提供参考。

2 污染现状

目前, 环境中的全氟烷基化合物的污染主要来源于各种氟化工产品的使用, 通过食物链的富集作用, 各种食品中也存在着不同水平的暴露情况, 国内外学者相继在水^[21]、母乳^[22]、水产品^[10]、肉^[23]、蛋^[24]等食品中检测出了全氟烷基化合物。

2.1 饮用水

2009 年, Mak^[21]等报道了中国、印度、日本、美国、加拿大等国家饮用水中 20 种全氟化合物的污染水平, 发现上海市的污染水平最高, 最低的为日本富山; 其中我国污染程度最低的是北京市, 这可能是由于北京市在污水处理过程中去除了大部分的 PFASs^[25], 与 Wilhelm 等^[26]研究的解释一致。武汉市的饮用水中两种短链 PFASs, 全氟丁酸(perfluorobutyric acid, PFBA)和全氟丁烷磺酸钠(perfluorinated butane sodium sulfonate, PFBS)含量较高, 远高于 Jin 等^[27]的研究结果。相比于 Thompson 等^[28]的研究, 我国部分城市自来水中总 PFASs 暴露情况明显高于澳大利亚。2011 年, Zhang 等^[29]报道了武汉市环境水样及瓶装纯净水中 PFOS 的污染情况, 该地区的瓶装纯净水中的 PFOS 含量为 275.66~282.33 ng/L, 而长江武汉流域水样的 PFOS 含量为 14.65~18.66 ng/L。

2011 年, 在对欧洲 6 个国家自来水中 PFASs 污染水平研究^[30]结果显示, 荷兰阿姆斯特丹存在较高浓度的 PFBS 和 PFOS 污染。2013 年, 对荷兰阿姆斯特丹的饮用水以及饮料中的 PFASs 含量进行了研究^[31], 发现除饮用水以外, 饮料也具有暴露 PFASs 的潜在风险, 并且不同的饮料制备工艺会导致 PFASs 含量变化; 饮用水中的 PFASs 比可乐饮料高, 咖啡饮料中含量最少。但是咖啡饮料中的全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、PFOA 和 PFOS 含量高于饮用水, 可能是由于饮用水的煮沸过程以及咖啡豆手工或者机器加工过程产生了影响。同年, 对曼谷的环境水样进行了 PFOS 浓度的检测^[32], 发现 PFOS 浓度最低的为曼谷郊区的巴公河河水、居民用水和瓶装水, 而 PFOS 污染最严重的是工厂废水。

研究表明, 我国部分城市饮用水中的 PFASs 污染水平明显高于其他国家, 特别是如上海、东莞、武汉等一些工

业发达的城市,这与我国的氟化工业近几年快速发展,PFASs 排入环境中的量增加有直接关系。饮用水中 PFASs 最直接的来源是环境水体,尤其是作为饮用水生产源头的表层水和地下水。

2.2 母乳及乳制品

2008 年,对 7 个亚洲国家的母乳中主要的 9 种 PFASs 含量的研究^[22]发现,PFOS 平均含量最低的是印度,含量最高的是日本。同年,该研究组还研究了美国马萨诸塞州的母乳样品^[33],其中检测出了 PFOS 和 PFOA。2010 年,对中国 12 个地区的母乳样品中的 PFASs 污染情况的调查^[34]发现,上海市 PFASs 浓度最高,是宁夏的近 50 倍;并且 12 个地区中都检测到了 PFOS 和 PFOA,辽宁省的母乳样品中 PFOS 含量最高,PFOA 则是在上海市样品中最高,与 Fujii 等^[35]的对于中国地区母乳中 PFASs 研究类似。研究还发现这些 PFASs 含量高的地区都是如辽宁、上海等的经济发展比较发达的地区,与 Tao 等^[22]关于母乳中 PFASs 含量与工业发展之间关系的研究一致。

从表 1 可以看出,诸多国家的母乳中都存在 PFASs 的暴露风险,但是浓度各异。例如日本、美国等工业相对发达的国家,其 PFASs 污染水平较高,而像中国、韩国等处于发展中国家的 PFASs 暴露风险相对较低。

在乳制品方面,2009 年对国产奶粉、进口奶粉以及酸奶中的 PFASs 的研究^[43]发现,PFOA 和 PFOS 是这三类乳制品中主要存在的污染物,奶粉中的 PFASs 含量远低于酸奶,这可能同奶粉的加工、储藏和包装有关系,符合 Tillemier 等^[44]的解释。近年,德国学者 Kowalczyk 等^[45]对 6 只荷兰母牛喂养含 PFASs 污染物的饲料,每天取样检测牛奶中的 PFASs 浓度。随着喂养时间的延长,发现 PFASs 在牛奶中暴露出来的浓度也随之增加,浓度最高的是 PFOS;此外,空白喂养的奶牛的牛奶样品中没有检测到 PFBS 和 PFOA,可能是因为它们碳链较短,相比于长链 PFASs 更易被分解^[46-47]。

从以上研究可以看出,母乳及乳制品中具有较高的全氟烷基化合物污染水平,对人类,尤其是婴幼儿的健康影响较大。其原因可能是因为母亲或者产奶动物摄入 PFASs 量过高,在体内富集并且转化至乳汁中。但是还有研究发现初次妊娠的妇女与非初次妊娠的妇女母乳中 PFASs 含量有差别^[38],还需进一步的研究。

2.3 水产品

21 世纪以来,欧盟对食品中的 PFASs 的污染情况进行了调查^[15],水源性食品中的 PFASs 浓度要高于其他陆源性食品。另有研究发现^[48],水产品的消费是普通人群

表 1 母乳中 PFASs 污染水平
Table 1 Pollution levels of PFASs in breast milk

国家	取样时间	PFOS(ng/L)/检出率	PFOA(ng/L)/检出率	PFNA(ng/L)/检出率	其他 PFASs(ng/L)	参考文献
中国	2008~2009	-	51.6 (<40~122)/63.3%	15.3 (<10~47)70%	PFUnDA: 16.0 (<10~47)56.7% PFDoDA: <10 (<10~25)10% PFTrDA: <10 (<10~43)23.3%	[35]
韩国	2007	61 ((32~130)	41 (<43~77)	<8.8	PFHxS: 7.2 (0.83~16) PFHpA: <4.45 PFUnDA: <24	[36]
加拿大	2003~2004		<72~520/85%	-	-	[37]
意大利	2010	57 (15~288)/90%	76 (24~241)/81%	-	-	[38]
德国	2007~2008	103	166	68	PFHxS: 80 PFHxA: 150 PFBS: 41 PFHpA: 8	[39]
西班牙	2008	116 (<11.7~865)/95%	149 (<15.2~907)/40%	-	ip-PFNA: 21~260 L-PFDS: 54 (40~70)	[40]
挪威	2007~2008	93	76	-	-	[41]
美国	2004	131 (<32.0~617)/96%	43.8 (<30.1~161)/90%	7.26~5.20~18.4/64.4%	PFHxS: 14.5 (<12.0~63.8)/51.1% PFBS: <10.0~19.8/2.2% PFHpA: <10.0~23.4/6.7%	[33]
瑞典	2004	201	-	17	PFHxS: 85	[42]
日本	2010	-	93.5 (<40~194)/93.3%	32.1 (<10~72)/90%	PFDA: 21.3 (<15~65)/66.7% PFUnDA: 36.6 (<10~100)/93.3% PFDoDA: <10 (<10~29)/16.7%	[35]

注: PFNA: 全氟壬酸; PFDA: 全氟癸酸; PFUnDA: 全氟十一酸; PFDoDA: 全氟十二酸; PFTrDA: 全氟十三酸; PFHxS: 全氟已烷磺酸钠盐; PFDS: 全氟癸烷磺酸钠盐

PFASs 暴露的一个主要来源, 因此对于这类食品中的 PFASs 含量需要重点研究。

2006 年, Gulkowska 等^[10]检测了我国广州和舟山两城市的海产品中的 PFASs, 发现所有样品中均含有 PFOS, 浓度最高的是广州的皮皮虾, 最低的为广州的丽文蛤。Tomy 等^[49]对加拿大弗洛里舍海湾水产品的研究发现 PFOA 和 PFUnDA 检出率相近, 但是在鱼类中没有检出 PFOA, 而蟹类的 PFOA 含量较高。2010 年对我国青藏高原几大淡水湖中的鱼类的 PFASs 污染水平进行的分析^[50]发现, 96% 的鱼类样品中发现了 PFOS。我国沿海城市如厦门和香港的淡水鱼类和海洋鱼类 PFASs 含量的研究^[51]发现, 两地的鱼类所含的 PFASs 浓度没有显著性差异。厦门市的淡水鱼暴露的 PFASs 种类、含量以及检出率都要明显高于海洋鱼类, 可能是 PFASs 在淡水中的溶解性要比其在海水中的溶解性大^[52], PFOS 是这两地的鱼类样品中检出率最高的 PFASs, 与 Gulkowska 等^[10]对于广州和舟山的鱼类的研究相一致。最近, Wu 等^[53]、Zhang^[54]等分别对我国 6 个省份和 11 个地区的水产品中的 PFASs 进行了研究, 如图 1 所示。在这 17 个地区中都检出了 PFASs, 其中浓度最高和最低的分别是武汉和沧州。根据 Wang 等^[55]报道的武汉市废水中的高浓度 PFASs, 并发现工业生产废水是武汉水体污染 PFASs 的主要途径, 从而其鱼类高污染水平也得到了合理的解释。而我国的氟化工业制造地区^[56]江苏、沈阳、浙江等地区的总 PFASs 浓度要高于其他城市。

国际上早在 2003 年, Taniyasu 等^[57]就分析了日本水体中的鱼类, 发现所采集的鱼类样品中的 PFASs 均在检测限之上。2005 年, 对来自丹麦的格陵兰岛和法罗群岛的鱼类和海产品的 PFASs 污染水平进行的研究^[58]均检测出了 PFASs。2006 年发现纽约地区的大嘴鲈鱼和小嘴鲈鱼体内也含有高浓度的 PFOS, 远高于当地地表水中的 PFOS 浓度^[59]。研究还发现这个地区食鱼鸟类体内的 PFASs 污染水

平是非食鱼鸟类的 2.5 倍, 具有显著性差异。Tittlemier 等^[44]分析了 1992-2004 年间在加拿大采集的水产品, 发现 PFOS 和 PFOA 为主要的两种 PFASs。2009 年, Berger 等^[60]在瑞典韦特恩湖和波罗湾海域的鱼类体内发现了 PFASs 的踪迹, 其中 PFOS 浓度最高, 并且韦特恩湖鱼类的 PFASs 浓度及种类高于咸海水的波罗湾海域, 这进一步验证了 Moore 等^[52]关于 PFASs 溶解性的研究。在 2010 年对德国野生鱼类进行的 PFASs 检测^[61]发现, PFOA 的浓度都低于定量限, 而 PFOS 浓度却高达 225 ng/g, 与 Nania 等^[62]对地中海区域鱼类的研究类似。同年, 对捷克市场上的鱼罐头以及水产品进行的检测^[63]主要发现了 PFOS 和 PFOA。2012 年 Domingo 等^[64]对西班牙加泰罗尼亚地区的水产品的研究中, 只有 7 种 PFASs 能够被检测到, 浓度最高的是 PFOS。

综上所述, 发现水产品暴露 PFASs 的风险要高于饮用水和母乳, 这与水产品生活环境有关。虽然人类的饮用水也可能来自于这些污染的水体, 但是通过现在的饮用水净化手段, 其中的 PFASs 等有害物质得到了控制。而水产品长期生活在污染环境中, 导致体内不断富集 PFASs。当今各种水产品是人类饮食所占的比重越来越大, 其质量控制应得到进一步的重视, 降低 PFASs 的暴露风险。

2.4 肉 类

目前, 单独对肉类(主要指牛、羊、猪、鸡等家畜的肉类)中 PFASs 的污染水平的研究相对缺乏, 这可能与人类的饮食结构向其他低脂肪高营养食物转变有很大的关系。但是, 肉类作为人类膳食不可缺少的组成部分, 其 PFASs 的暴露水平也值得重点关注。

2006 年, 对 1992~2004 年间收集的加拿大食物样品中 PFASs 的调查^[23]发现, 所有样品中都检测出了 PFASs, 其中肉类所测得的 PFOS 最高。比 Ericson 等^[65]从西班牙卡特兰市场上的食物样品测得的 PFOS 浓度要高近 5 倍。2010

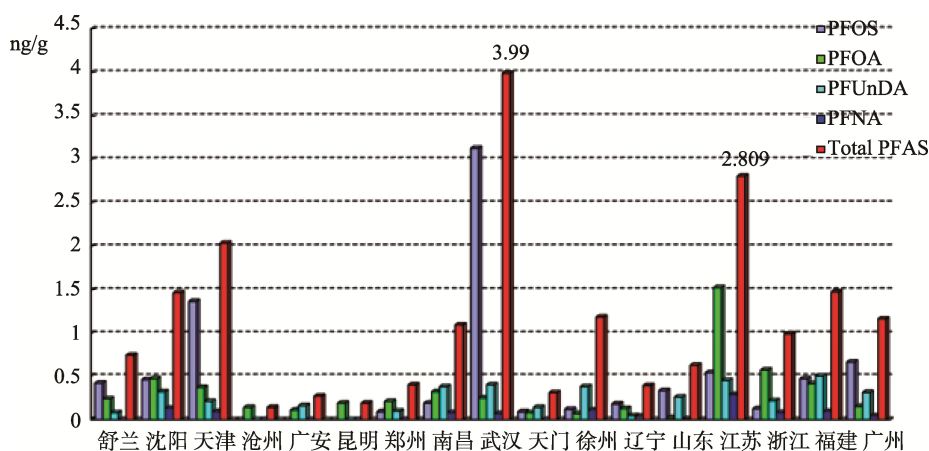


图 1 我国 17 个地区水产品中的总 PFASs 含量及几种主要的 PFASs 含量

Fig. 1 The concentration of total PFASs and several major PFASs in aquatic products from 17 regions in China

年,检测了挪威地区的猪肉、牛肉和鸡肉3种肉类样品中的PFASs,发现鸡肉中浓度最高,牛肉次之,猪肉最低,这可能与这三种动物的食物来源有关^[48]。同时,王杰明等^[66]研究了动物内脏和肌肉组织中PFASs的含量,发现猪肝中PFASs浓度最高。Wang等^[67]研究了北京市场上的猪肉、鸡肉及其副产品中的PFASs,同样发现猪肝中PFASs浓度最高,而猪肉中含量最低。2010年,Zhang等^[68]研究了我国11个省份市售动物肉类、肝脏和动物血中PFASs,发现肝脏组织中的PFOS平均浓度明显高于肌肉组织。2011年,温泉等^[69]测定了猪肉中的PFOA和PFOS,发现这两种PFASs在猪肉中的含量均大于2 ng/g。最近,我国学者刘莉治等^[70]检测了市场上肉类中的11种全氟化合物,结果显示猪肉中PFASs比虾肉中的PFASs浓度要低。

可见,总体上肉类的PFASs含量较低,且主要检测出的PFASs为PFOS和PFOA两种,其可能的原因是动物体所摄入的PFASs易与体内的蛋白质产生结合^[67],沉淀积累在肝脏组织等解毒器官及血液蛋白中,相对较少地转至肌肉组织中。而肝脏组织的PFASs优先积累导致这种肉类食品的高消费会对PFASs的饮食暴露风险产生较大的贡献。

2.5 蛋类

蛋类主要包括鸡、鸭、鹅及鹌鹑蛋,其含有丰富的蛋白质及其他营养物质,是我国餐桌上常见的食品种类,也是多种食品的加工原料。

我国最早于2008年报道了蛋类中PFASs污染水平。对我国6个地区市场上的鸡蛋中的PFASs的研究^[24]结果表明,蛋黄为鸡蛋中暴露PFASs的主要成分,几乎100%含有PFOS,而蛋清中则没有检出。Zhang等^[68]对我国11个省份市售蛋类中10种PFASs进行了测定,鸡蛋中浓度最高的是PFOA,是浓度最低的PFDS的十几倍之多;鸭蛋中含量最多的是PFOS和PFUnDA两种;鸭蛋中总PFASs约是鸡蛋的3.2倍,这与齐彦杰等^[71]研究结果相符。

2010年,Haug等^[48]检测了奥斯陆当地市场上的鸡蛋样品中的PFASs,结果发现PFOA和PFOS为主要的两种PFASs。2012年Domingo等^[72]对西班牙加泰罗尼亚市场所售鸡蛋的PFASs进行了研究,发现在蛋类中主要检测到的是PFOA、PFOS和PFHxA,其中PFOS浓度却远高于Ericson等^[65]2008年的研究。同年,Yoo等^[73]研究了韩国西瓦湖的白鹭、剑鸳和鸚鵡鸟蛋中的PFASs浓度,结果发现除PFOS之外,还检测出了高浓度的长链PFASs。Clarke等^[74]对英国市场上的10份鸡蛋样品进行了PFASs检测,发现仅有1份样品浓度高于定量限,而2份鸭蛋样品中没有检测到PFASs。Guerranti等^[75]的研究类似,其在意大利地区的鸡蛋样品中所检测的PFASs也均低于定量限。

综上所述,我国的蛋类暴露的PFASs要高于其他国家的暴露水平,尤其是湖北、江苏等环境污染较为严重的几

个工业城市。而国外如英国、西班牙等地区的蛋类PFASs浓度基本上低于定量限。蛋类暴露的PFASs主要是PFOS和PFOA两种,有研究表明^[76]PFOA从鸡体内代谢的速度快于PFOS,这也导致PFOS在体内更易聚集,从而更多地转化至鸡蛋中,这可能是在鸡蛋中发现PFOS浓度高于PFOA的原因。虽然蛋类不是人类膳食结构的主要成分,但是其他大量食品中都包含了蛋类成分,也就对人类造成了健康风险,这也将是后期研究需要关注的重点之一。

2.6 其他

目前,针对食品中PFASs污染水平的调查主要集中在动物源性食品中^[22,24,49,53-54],而对于植物源性食品中的报道较少。根据现代追求的健康饮食习惯,蔬菜水果类食品占膳食中很大比重,因此研究植物源性食品中PFASs污染水平逐年增加。

Ji等^[77]研究显示,韩国居民对马铃薯的日常消费量与人体血液中PFOA的暴露水平呈线性,除此之外其他的PFASs的浓度也与马铃薯的消费有一定的关系。还有报道表明^[78],马铃薯及其产品中都检测出较高浓度的PFOA。赵立杰等^[79]研究了PFOA和PFOS在大白菜和萝卜中的分布情况,两种蔬菜PFASs浓度最高的部位均为根部,PFOA和PFOS浓度分别为0.84、0.82 ng/g。有研究报道^[80]土壤里的PFASs含量丰富。英国市场上的蔬菜水果类及油类样品研究^[74]结果表明,其中的PFASs含量要低于鱼类、海产品及肉类样品。2014年,Zafeiraki等^[81]检测了希腊市场上不同的包装食品中的PFASs含量,发现杯装冰淇淋中含有PFHxA,并在爆米花类食品中发现了较高浓度的PFASs,这与Begley等^[82]于2012年的研究类似。

虽然蔬果及其他类型的食品的PFASs含量要低于鱼类、肉制品类,但是其中的PFASs可通过食物链的富集和放大,最终也能够给人类带来较大的风险。因此,针对其他植物源性食品、包装食品及深加工食品等的PFASs暴露水平的研究也是十分必要的,这可为人体的暴露风险评价提供可靠的数据。

3 健康风险评估

PFASs在人体内具有长期的潜在威胁,其在体内主要分布在肝脏、肾脏和血液中^[83]。若摄入PFASs量过多,会对人体产生毒性效应,首先会引起肝脏器官发生病变^[84],有研究发现^[85],浓度仅为20 μg/mL的PFOS便可导致大鼠肝脏、胰腺等器官产生肿瘤。此外,PFASs的潜在威胁还包括破坏人体的免疫系统^[86]、干扰神经系统^[87]、干扰性激素合成、损伤生殖系统^[88]及对后代生理健康产生严重的影响。

因此,控制人类PFASs的摄入量,降低其健康风险是一项重要而艰巨任务。膳食作为人类摄入PFASs的一种最

主要途径, 其所暴露的 PFASs 含量更应该得到监控, 因此根据文献报道的不同基质中 PFASs 浓度, 本文对 PFOA 和 PFOS 两种主要的 PFASs 在人体内暴露的健康风险进行了分析。根据美国环境工作组公布的规定 PFOA 和 PFOS 参考剂量值(Reference Dose, RfD), 其中 PFOA 的 RfD 为 $333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, PFOS 的 RfD 为 $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[20], 建立了对平均体重为 60 kg 的居民暴露 PFOA 和 PFOS 的风险进行评价, 具体公式为:

风险指数(Hazard Ratio, HR)=日总摄入量(Total Daily Intake, TDI)/参考剂量值(RfD)

其中 $\text{TDI} = \sum_{i=1}^n \text{DC} \cdot C_i (i = 1, 2, 3 \dots)$

DC: 食物的日摄入量

C_i : 摄入的每种食物中 PFOA 和 PFOS 的浓度

i: 每天摄入的食物种类

式中: 若 $\text{HR} > 1$, 则表明人体暴露 PFOA 和 PFOS 潜在的健康风险较高; 若 $\text{HR} < 1$, 则表明人体暴露 PFOA 和 PFOS 存在的健康风险较低。运用该风险分析的办法, 参考不同文献, 对当地居民在部分食物中暴露 PFASs 的健康风险水平进行了研究, 结果如表 2 所示。

表 2 不同国家部分基质中的 PFOA 和 PFOS 风险指数评估

Table 2 The risk assessment index of PFOA and PFOS in part of matrices from different countries

国家	基质	PFASs 浓度	日摄入量 DC	RfD	HR	参考文献
中国	饮用水	PFOA: 10 ng/mL PFOS: 3.9 pg/mL	1200 mL/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	6.006×10^{-4} 3.120×10^{-3}	[21]
	母乳	PFOA: 46 pg/mL PFOS: 46 pg/mL	742 mL/d (6 kg 婴儿)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 25 pg(bw)/d	0.020 0.230	[34]
	鸡蛋	PFOA: 69 pg/g PFOS: 9 pg/g	59.18 g/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	2.044×10^{-4} 3.551×10^{-4}	[71]
	鱼类	PFOA: 38.7 pg/g PFOS: 295.83 pg/g	73.625 g/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	1.430×10^{-4} 0.014	[53]
	肉类(鸡、牛、羊、鸭肉)	PFOA: 6122.5 pg/g PFOS: 67.5 pg/g	150 g/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	0.050 0.007	[68]
美国	饮用水	PFOA: 1.2 pg/mL PFOS: 1.4 pg/mL	1200 mL/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	7.21×10^{-5} 8.41×10^{-5}	[21]
	母乳	PFOA: 43.8 pg/mL PFOS: 131 pg/mL	742 mL/d (6 kg 婴儿)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	0.016 0.650	[33]
加拿大	饮用水	PFOA: 2.1 pg/mL PFOS: 3.3 pg/mL	1200 mL/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	1.26×10^{-4} 2.64×10^{-3}	[21] [21]
	鱼类	PFOA: 756 pg/g PFOS: 472 pg/g	73.625 g/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	2.79×10^{-3} 0.023	[89]
意大利	母乳	PFOA: 149 pg/mL PFOS: 116 pg/mL	742 mL/d (6 kg 婴儿)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	5.53×10^{-2} 0.574	[38]
西班牙	鱼类	PFOA: 74 pg/g PFOS: 2700 pg/g	73.625 g/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	2.72×10^{-4} 0.132	[64]
	肉类	PFOA: 33.5 pg/g PFOS: 56.3 pg/g	250 g/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	4.19×10^{-4} 9.38×10^{-3}	[65]
瑞典	饮用水	PFOA: 7.11 pg/mL PFOS: 0.629 pg/mL	1200 mL/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	4.27×10^{-4} 5.032×10^{-4}	[29]
	母乳	PFOA: 166 pg/mL PFOS: 103 pg/mL	742 mL/d (6 kg 婴儿)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	0.062 0.510	[39]
	鱼类	PFOA: 132 pg/g PFOS: 8076 pg/g	73.625 g/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	4.86×10^{-4} 0.396	[60]
德国	母乳	PFOA: 166 pg/mL PFOS: 103 pg/mL	742 mL/d (6 kg 婴儿)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	0.620 0.510	[39]
	鱼类	PFOA: - PFOS: 42840 pg/g	73.625 g/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	- 0.158	[61]
挪威	母乳	PFOA: 76 pg/mL PFOS: 93 pg/mL	742 mL/d (6 kg 婴儿)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	0.028 0.460	[90]
	肉类	PFOA: 26.3 pg/g PFOS: 32.7 pg/g	150 g/d (60 kg 成人)	$333 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ $25 \text{ ng} \cdot \text{kg}(\text{bw})^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	1.97×10^{-4} 3.27×10^{-3}	[48]

从上表中可以看出,除母乳这一特殊的食物之外,列出的所有地区食品中的PFASs暴露的健康风险HR均远小于1,而母乳的暴露水平介于0.016~0.65之间,这与婴儿这一特殊群体有关系,因此,目前没有发现食品中的PFOA和PFOS会给人类带来较高的潜在危害。从表中还发现,除中国地区的肉类以外,PFOS的潜在风险要高于PFOA,其原因可能是因为它们在环境中转化的行为不同,而导致其富集的浓度上产生差异。总之,虽然PFOA和PFOS的HR值都没有达到危害人类健康的高风险水平,但是随着其在环境中的迁移转化,加速富集,会导致人体摄入PFASs的量递增,严重地威胁着人类的身体健康。因此,要在PFASs这种全球性的持久有机污染物的潜在健康风险爆发之前加以控制,保证人类的健康发展。

4 展 望

目前,针对膳食中全氟烷基化合物的污染水平调查研究尚较缺乏,且主要集中在水产品中,而对于植物源性食品的研究较少。虽然报道中这类食品中的PFASs污染水平较低,但随着现代饮食观念的转变,居民对此类食品的日常消费相对较大,开展对植物源性食品中的PFASs的污染调查也十分必要。未来应注重监测中国居民膳食结构中植物源性食品中PFASs污染数据,全面把握中国居民日常膳食中各种食品,实现对食品中PFASs污染水平的全面监测。

其次,中国各地区的饮食习惯也存在略微的差异,例如,沿海地区的居民膳食中海产品占总膳食的比例相对于内陆居民要大得多。而城市与农村居民的膳食结构也存在差异。因此,针对不同地区中的人群而开展污染调查,从而做出不同的风险评估也十分必要。此外,不同年龄段的人也存在较大的差异,国外已经分别对不同年龄段的人群开展了风险评估,而我国在此方面还存在空白。

PFASs的检测技术也是目前的一大难题。虽然目前已开发出了许多不同的PFASs检测方法,罗超^[91]等对国内外现存的的不同检测方法进行了综述。但是受于PFASs的普遍存在性和痕量检测的原因,很难做到PFASs浓度的准确定量。并且,PFASs还存在多种同分异构体,各种异构体的性质、毒性效应以及其在环境中的代谢方式都未研究,仍需进一步探索。另外,昂贵的检测设备也是限制PFASs检测技术推广的一大原因。

最后,结合研究发现,结构中末端不同的亲水基团使得全氟羧酸和全氟磺酸盐这两类物质的性质存在一定的差异,PFOA在水环境和植物中的含量较多,而PFOS在动物源性食品中的含量较高,这可能与各自在环境中的迁移转化行为差异相关。探究这两大类物质的性质差异,可能将对日后寻求降解PFASs的方法带来灵感。虽然PFOA和PFOS是目前PFASs中两种主要的污染物,但其他长链

PFASs的污染水平也日益突出,因此,日后也将关注其他PFASs的污染现状,全面把握全氟化合物对人体的健康风险水平。

参考文献

- [1] 张德勇,许晓路.全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)类有机污染物在生物体中的污染现状[J].生态毒理学报,2010,5(5):639-646.
Zhang DY, Xu XL. Pollution status of organic pollutants Perfluorinated octane sulfonyl compounds (PFOS) in biology classes [J]. Asian J Ecotoxicol, 2010, 5(5): 639-646.
- [2] 谢漫媛.基于UPLC-MS/MS方法测定水性涂料与玩具塑料中PFOA和PFOS的研究[D].广州:暨南大学,2012.
Xie MY. A method of determination PFOA and PFOS in water-based coating and plastic toys based on UPLC-MS/MS[D]. Guangzhou: Jinan University, 2012.
- [3] 宋大禹,朗朗,季宇彬.全氟辛酸对于生物体肝脏毒性的研究进展[C].中国环境科学学会2009年学术年会论文集(第四卷),2009,1083-1085.
Song DY, Lang L, Ji YB, Research progress of liver toxicity on Perfluorooctanoic acid to biology[C]. 2009 Conference Proceedings of Chinese Society for Environmental Sciences, 2009, 1083-1085.
- [4] Harada K, Xu F, Ono K, *et al.* Effects of PFOS and PFOA on L-type Ca^{2+} currents in guinea-pig ventricular myocytes[J]. Biochem Bioph Res Co, 2005, 329(2): 487-494.
- [5] Yang Q, Abedi-Valugerdi M, Xie Y, *et al.* Potent suppression of the adaptive immune response in mice upon dietary exposure to the potent peroxisome proliferator, perfluorooctanoic acid[J]. Int Immuno pharma, 2002, 2(2): 389-397.
- [6] Chang SC, Ehresman DJ, Bjork JA, *et al.* Gestational and lactational exposure to potassium perfluorooctanesulfonate (K^+PFOS) in rats: Toxicokinetics, thyroid hormone status, and related gene expression[J]. Reprod Toxicol, 2009, 27(3): 387-399.
- [7] 陈江,黄幸纾,傅剑云.全氟辛酸铵毒性研究进展[J].职业与健康,2006,22(16):1244-1247.
Chen J, Huang XS, Fu JY. The research progress of toxicity of Perfluorinated acid[J]. Occup Health, 2006, 22(16): 1244-1247.
- [8] 曹金玲,席北斗,许其功,等.水环境中PFOA和PFOS的质量浓度分布及其生态毒性[J].环境科学,2011,32(10):2817-2826.
Cao JL, Xi BD, Xu QG, *et al.* PFOA and PFOS concentration distribution and its ecological toxicity in water environment [J]. Environ Sci, 2011, 32(10): 2817-2826.
- [9] Jones PD, DeCoen W, King L, *et al.* Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds[J]. Comp Biochem Phys C, 2003, 135(1): 77-88.
- [10] Gulkowska A, Jiang QT, So MK, *et al.* Persistent perfluorinated acids in seafood collected from two cities of China[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 3736-3741.
- [11] Bossi R, Riget FF, Dietz R, *et al.* Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands[J]. Environ Pollut, 2005, 136(2): 323-329.
- [12] Martin JW, Smithwick MM, Braune BM, *et al.* Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic[J]. Environ Sci

- Technol, 2004, 38(2): 373–380.
- [13] Renner R. Evidence of toxic effects and environmental impacts has sent researchers scrambling to obtain data[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35: 154–160.
- [14] 王亚群, 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: 化学, 2010, 40(2): 99–123.
- Wang YQ, Cai YQ, Jiang GB. Research processes of persistent organic pollutants (POPs) newly listed and candidate POPs in Stockholm Convention [J]. Chin Sci: Chem, 2010, 40(2): 99–123.
- [15] Commission regulation (EC) No 2010 /161 /EU[R]. Official J of the European Union, 2010.
- [16] European Food Safety Authority (EFSA). Perfluoroalkylated substances in food: occurrence and dietary exposure[J]. EFSA J, 2012, 10(6): 2743.
- [17] Roos PH, Angerer J, Dieter H, *et al.* Perfluorinated compounds (PFC) hit the headlines: meeting report on a satellite symposium of the annual meeting of the German Society of Toxicology[J]. Arch Toxicol, 2008, 82: 57–59.
- [18] Fromme H, Tittlemier SA, Volkel W, *et al.* Perfluorinated compounds-exposure assessment for the general population in Western countries[J]. Int J Hyg Environ Heal, 2009, 212: 239–270.
- [19] European Food Safety Authority (EFSA). Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts[M]. EFSA J, 2008, 653: 1–131.
- [20] So MK, Yamashita N, Taniyasu S, *et al.* Health risks in infants associated with exposure to perfluorinated compounds in human breast milk from Zhoushan[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40: 2924–2929.
- [21] Mak YL, Taniyasu S, Yamashita N, *et al.* Perfluorinated Compounds in Tap Water from China and Several Other Countries[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43: 4828–4829.
- [22] Tao L, Ma J, Kunisue T, *et al.* Perfluorinated compounds in human breast milk from several Asian countries, and in infant formula and dairy milk from the United States[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(22): 8597–8602.
- [23] Tittlemier SA, Pepper K, Edwards L. Concentrations of perfluorooctanesulfonamides in Canadian total diet study composite food samples collected between 1992 and 2004[J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(21): 8385–8389.
- [24] 王媛, 杨伟贤, 苏敏嘉, 等. 鸡蛋中全氟辛酸磺酸以及相关全氟化合物的污染现状[J]. 科学通报, 2008, 53(2): 147–152.
- Wang Y, Yang WX, Su MJ, *et al.* The pollution status of perfluorinated octane sulfonic acid and the related perfluorochemicals in eggs[J]. Sci Bull, 2008, 53(2): 147–152.
- [25] Ochoa H, Valeria, Sierra A, *et al.* Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge[J]. Chemosphere, 2008, 72: 1588–1593.
- [26] Wilhelm M, Bergmann S, Dieter HH. Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs[J]. Int J Hyg Environ Heal, 2010, 213(3): 224–232.
- [27] Jin YH, Liu W, Sato I, *et al.* PFOS and PFOA in environmental and tap water in China[J]. Chemosphere, 2009, 77(5): 605–611.
- [28] Thompson J, Eaglesham G, Mueller J. Concentrations of PFOS, PFOA and other perfluorinated alkyl acids in Australian drinking water[J]. Chemosphere, 2011, 83(10): 1320–1325.
- [29] Zhang J, Wan Y, Li Y, *et al.* A rapid and high-throughput quantum dots bioassay for monitoring of perfluorooctane sulfonate in environmental water samples[J]. Environ Pollut, 2011, 159(5): 1348–1353.
- [30] Ullah S, Alsberg T, Berger U. Simultaneous determination of perfluoroalkyl phosphonates, carboxylates, and sulfonates in drinking water[J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(37): 6388–6395.
- [31] Eschauzier C, Hoppe M, Schlummer M, *et al.* Presence and sources of anthropogenic perfluoroalkyl acids in high-consumption tap-water based beverages[J]. Chemosphere, 2013, 90(1): 36–41.
- [32] Boontanon SK, Kunacheva C, Boontanon N, *et al.* Occurrence of Perfluorooctane Sulfonate in the Water Environment of Bangkok, Thailand[J]. J Environ Eng, 2012, 139(4): 588–593.
- [33] Tao L, Kannan K, Wong CM, *et al.* Perfluorinated compounds in human milk from Massachusetts, USA[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(8): 3096–3101.
- [34] Liu J, Li J, Zhao Y, *et al.* The occurrence of perfluorinated alkyl compounds in human milk from different regions of China[J]. Environ Int, 2010, 36(5): 433–438.
- [35] 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(3): 315–321.
- [36] Kim SK, Lee KT, Kang CS, *et al.* Distribution of perfluorochemicals between sera and milk from the same mothers and implications for prenatal and postnatal exposures[J]. Environ Pollut, 2011, 159(1): 169–174.
- [37] Kubwabo C, Kosarac I, Lalonde K. Determination of selected perfluorinated compounds and polyfluoroalkyl phosphate surfactants in human milk[J]. Chemosphere, 2013, 91(6): 771–777.
- [38] Barbarossa A, Masetti R, Gazzotti T, *et al.* Perfluoroalkyl substances in human milk: A first survey in Italy[J]. Environ Int, 2013, 51: 27–30.
- [39] Lindström G, Van BB, Nilsson H. Worldwide proficiency testing on determination of perfluorinated chemicals (PFCs)-Human Milk[R]. PT PFC Report 2010.
- [40] Llorca M, Farré M, Picó Y, *et al.* Infant exposure of perfluorinated compounds: levels in breast milk and commercial baby food[J]. Environ Int, 2010, 36(6): 584–592.
- [41] Haug L S, Huber S, Becher G, *et al.* Characterisation of human exposure pathways to perfluorinated compounds-comparing exposure estimates with biomarkers of exposure[J]. Environ Int, 2011, 37(4): 687–693.
- [42] Karrman A, Ericson I, Van BB, *et al.* Exposure of perfluorinated chemicals through lactation: levels of matched human milk and serum and a temporal trend, 1996-2004, in Sweden[J]. Environ Health Persp, 2007, 115: 226–230.
- [43] 王杰明, 潘媛媛, 史亚利, 等. 高效液相色谱-串联质谱法对奶粉、酸奶中全氟化合物的分析[J]. 分析测试学报, 2009, 6(6): 720–724.
- Wang JM, Pan YY, Shi YL, *et al.* Analysis of perfluorinated compounds in milk powder, yogurt by Performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. J Instrum Anal, 2009, 6(6): 720–724.
- [44] Tillemer SA, Pepper K, Seymour C, *et al.* Dietary exposure of Canadians to perfluorinated carboxylates and perfluorooctane sulfonate via consumption of meat, fish, fast foods, and food items prepared in their packaging[J]. J Agric Food Chem, 2007, 55(8): 3203–3210.

- [45] Kowalczyk J, Ehlers S, Oberhausen A, *et al.* Absorption, Distribution, and Milk Secretion of the Perfluoroalkyl Acids PFBS, PFHxS, PFOS, and PFOA by Dairy Cows Fed Naturally Contaminated Feed[J]. *J Agric Food Chem*, 2013, 61(12): 2903–2912.
- [46] Chengelis, CP, Kirkpatrick JB, Myers NR, *et al.* Comparison of the toxicokinetic behaviour of perfluorohexanoic acid (PFHxA) and nonafluorobutane-1-sulfonic acid (PFBS) in cynomolgus monkeys and rats[J]. *Reprod Toxicol*, 2009, 27: 400–406.
- [47] Chang SC, Noker PE, Gorman GS, *et al.* Comparative pharmacokinetics of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats, mice, and monkeys[J]. *Reprod Toxicol*, 2012, 33(4): 428–440.
- [48] Haug LS, Salihovic S, Jogsten IE, *et al.* Levels in food and beverages and daily intake of perfluorinated compounds in Norway[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(10): 1137–1143.
- [49] Tomy TG, Budakowski W, Halldorson T, *et al.* Fluorinated organic compounds in an Eastern Arctic marine food web[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 6475–6481.
- [50] Shi Y, Pan Y, Yang R, *et al.* Occurrence of perfluorinated compounds in fish from Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *Environ Int*, 2010, 36(1): 46–50.
- [51] Zhao YG, Wan HT, Law A, *et al.* Risk assessment for human consumption of perfluorinated compound-contaminated freshwater and marine fish from Hong Kong and Xiamen[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(2): 277–283.
- [52] Moore J. Environmental and Health Assessment of Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts[R]. 3M, 2003.
- [53] Wu YN, Wang YX, Li JG, *et al.* Perfluorinated compounds in seafood from coastal areas in China[J]. *Environ Int*, 2012, 42: 67–71.
- [54] Zhang T, Sun H, Lin Y, *et al.* Perfluorinated compounds in human blood, water, edible freshwater fish, and seafood in China: daily intake and regional differences in human exposures[J]. *J Agric Food Chem*, 2011, 59(20): 11168–11176.
- [55] Wang Y, Fu J, Wang T, *et al.* Distribution of perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals in the ambient environment around a manufacturing facility in China[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(21): 8062–8067.
- [56] Bao J, Liu W, Liu L, *et al.* Perfluorinated compounds in the environment and the blood of residents living near fluorochemical plants in Fuxin, China[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 45(19): 8075–8080.
- [57] Taniyasu S, Kannan K, Horii Y, *et al.* A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan[J]. *Environ Sci Technol*, 2003, 37(12): 2634–2639.
- [58] Bossi R, Rigrt FF, Dietz R, *et al.* Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands[J]. *Environ Pollut*, 2005, 136: 323–329.
- [59] Sinclair E, Mayack DT, Roblee K, *et al.* Occurrence of Perfluoroalkyl Surfactants in Water, Fish, and Birds from New York State[J]. *Arch Environ Con Tox*, 2006, 50: 398–410.
- [60] Bergera U, Glynnb A, Holmströma 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 the Baltic Sea [J]. *Chemosphere*, 2009, 76: 799–804.
- [61] Schuetze A, Heberer T, Effkemann S, *et al.* Occurrence and assessment of perfluorinated chemicals in wild fish from Northern Germany[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(6): 647–652.
- [62] Nania V, Pellegrini GE, Fabrizio L, *et al.* Monitoring of perfluorinated compounds in edible fish from the Mediterranean Sea[J]. *Food Chem*, 2009, 115: 951–957.
- [63] Hradkova P, Poustka J, Hlouskova V, *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.
- [64] Domingo JL, Ericson-Jogsten I, Perelló G, *et al.* Human exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain: contribution of drinking water and fish and shellfish[J]. *J Agric Food Chem*, 2012, 60(17): 4408–4415.
- [65] Ericson I, Marti-Cid R, Nadal M, *et al.* Human Exposure to Perfluorinated Chemicals through the Diet: Intake of Perfluorinated Compounds in Foods from the Catalan (Spain) Market[J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56: 1787–1794.
- [66] 王杰明, 王丽, 冯玉静, 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, Feng YJ, *et al.* Analysis of perfluorochemicals in liver and muscle tissue by liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Sci*, 2010, 31(4): 127–131.
- [67] Wang JM, Shi YL, Pan YY, *et al.* Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in viscera and muscle of farmed pigs and chickens in Beijing, China[J]. *Chin Sci Bull*, 2010, 55(31): 3550–3555.
- [68] Zhang T, Sun HW, Wu Q, *et al.* Perfluorochemicals in meat, eggs and indoor dust in China: assessment of sources and pathways of human exposure to perfluorochemicals[J]. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(9): 3572–3579.
- [69] 温泉, 王靖, 施琦璐. 采用高效液相色谱-电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.
- Wen Q, Wang J, Shi QY. By high performance liquid chromatography with electrospray tandem mass spectrometry to determination the perfluorochemicals (PFOS, PFOA) in pork[J]. *Mod Food Sci Technol*, 2011, 27(10): 1271–1275.
- [70] 刘莉治, 郭新东, 方军, 等. UPLC-MS/MS 法检测肉类组织中的 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.* UPLC/MS/MS method to detect the tissue of meat 11 kinds of perfluorinated compounds[J]. *J Instrum Anal*, 2013, 32(7): 862–866.
- [71] 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.* The study of pollution level on perfluorinated compounds in eggs and duck eggs from Beijing market[J]. *Environ Sci*, 2013, 34(1): 244–250.
- [72] Domingo JL, Jogsten IE, Eriksson U, *et al.* Human dietary exposure to perfluoroalkyl substances in Catalonia, Spain. Temporal trend[J]. *Food Chem*, 2012, 135(3): 1575–1582.
- [73] Yoo H, Kannan K, Kim SK, *et al.* Perfluoroalkyl acids in the egg yolk of birds from Lake Shihwa, Korea[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 5821–5827.
- [74] Clarke DB, Bailey VA, Routledge A, *et al.* Dietary intake estimate for perfluorooctanesulphonic acid (PFOS) and other perfluorocompounds

- (PFCs) in UK retail foods following determination using standard addition LC-MS/MS[J]. Food Addit Contam, 2010, 27(4): 530–545.
- [75] Guerranti C, Perra G, Corsolini S, *et al.* Pilot study on levels of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in selected foodstuffs and human milk from Italy[J]. Food Chem, 2013, 140(1): 197–203.
- [76] Yoo H, Guruge SK, Yamanaka N, *et al.* Depuration kinetics and Tissue disposition of PFOA And PFOS in Whiteleghorn chickens (gallus Gallus) administered by subcutaneous implantation[J]. Ecotox Environ Safe, 2009, 72(1): 26–36.
- [77] Ji K, Kim S, Kho Y, *et al.* Major perfluoroalkyl acid (PFAA) concentrations and influence of food consumption among the general population of Daegu, Korea[J]. Sci Total Environ, 2012, 438: 42–48.
- [78] Domingo JL. Health risks of dietary exposure to perfluorinated compounds[J]. Environ Int, 2012, 40: 187–195.
- [79] 赵立杰, 周萌, 任新豪, 等. 全氟辛烷磺酸和全氟辛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, 2013, 31(12): 2321–2327.
- Zhao LJ, Zhou M, Ren XH, *et al.* The research of Perfluorinated octane sulfonic acid and perfluorinated octane carboxylic acid in fish and vegetables from Tianjin rhubarb fort wetland[J]. J Agro-Environ Sci, 2013, 31(12): 2321–2327.
- [80] Sepulvado JG, Blaine AC, Hundal S, *et al.* Occurrence and fate of perfluorochemicals in soil following the land application of municipal biosolids[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(19): 8106–8112.
- [81] Zafeiraki E, Costopoulou D, Vassiliadou I, *et al.* Determination of perfluorinated compounds (PFCs) in various foodstuff packaging materials used in the Greek market[J]. Chemosphere, 2014, 94: 169–176.
- [82] Begley TH. PFAAs in food and migration from food packaging[J]. Reprod Toxicol, 2012, 33(4): 591.
- [83] Noker PE, Gorman GS. A pharmacokinetic study of potassium perfluorooctanesulfonate in the cynomolgus Monkey[R]. Southern Research Institute, Birmingham, AL, US EPA Administrative Record, 2003.
- [84] Lau C, Anitole K, Hodes C, *et al.* Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings[J]. Toxicol Sci, 2007, 99(2): 366–394.
- [85] 3M Company. Environmental and health assessment of perfluorooctanesulfonate and its salts[R]. US EPA Administrative Record, 2003.
- [86] Yang Q, Xie Y, Alexson SEH, *et al.* Involvement of the peroxisome proliferator-activated receptor alpha in the immunomodulation caused by peroxisome proliferators in mice[J]. Biochem Pharm, 2002, 63(10): 1893–1900.
- [87] Cassone CG, Vongphachan V, Chiu S, *et al.* In ovo effects of perfluorohexane sulfonate and perfluorohexanoate on pipping success, development, mRNA expression, and thyroid hormone levels in chicken embryos[J]. Toxicol Sci, 2012, 127(1): 216–224.
- [88] Olsen GW, Gilliland FD, Burlew MM, *et al.* An epidemiologic investigation of reproductive hormones in men with occupational exposure to perfluorooctanoic acid[J]. J Occup Environ Med, 1998, 40(7): 614–622.
- [89] Gobbo D, Tittlemier S, Diamond M, *et al.* Cooking decreases observed perfluorinated compound concentrations in fish[J]. J Agric Food Chem, 2008, 56: 7551–7559.
- [90] Thomsen C, Haug LS, Stigum H, *et al.* Changes in concentrations of perfluorinated compounds, polybrominated diphenyl ethers, and polychlorinated biphenyls in Norwegian breast-milk during twelve months of lactation[J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(24): 9550–9556.
- [91] 罗超, 徐敦明, 周昱, 等. 食品中全氟化合物分析技术研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(1): 187–197.
- Luo C, Xu DM, Zhou Y, *et al.* Research advances of determination for perfluorinated compounds in foodstuffs[J]. J Food Safe Qual, 2014, 5(1): 187–197.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



余宇成, 硕士研究生, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: YuCheng_Yu@126.com



徐敦明, 博士, 研究员, 主要研究方向为食品安全。
E-mail: Xudum@xmciq.gov.cn