

水产品中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸检测技术及污染现状

孟 娣¹, 王赛赛², 刘 欢¹, 韩 刚^{1*}

(1. 中国水产科学研究院, 北京 100141; 2. 上海海洋大学水产与生命学院, 上海 201306)

摘 要: 全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)是环境中广泛存在、较为典型的两种全氟化合物。针对水产品中 PFOA 和 PFOS 的检测技术和污染现状进行研究, 进而研究其暴露途径、生物富集规律等内容, 并基于此预测污染物环境分布、环境行为, 以及相应地制定环境水和水产品质量安全标准, 对于确保消费者食用安全具有重要意义。本文总结、分析了水产品中 PFOA 和 PFOS 的检测技术研究进展, 及水环境和水产品中污染情况, 对目前存在的问题及今后的研究方向进行了讨论和展望, 以期为中国水产品中全氟化合物的监控和质量安全风险评估提供参考。

关键词: 水产品; 全氟辛酸; 全氟辛烷磺酸; 检测; 污染

Research progress on detection and occurrence of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in aquatic products

MENG Di¹, WANG Sai-Sai², LIU Huan¹, HAN Gang^{1*}

(1. Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China; 2. College of Fisheries and Life Science, Ocean University of Shanghai, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) are the most typical perfluoroalkyl compounds (PFCs) in the environment. It is necessary to investigate the detection methods and the status quo of PFOA and PFOS pollution in aquatic products, and the sources of contamination and bioaccumulation, etc. On this basis, predicting the distribution and environmental behavior of pollutants, and, correspondingly, formulating quality and safety standards of environmental water and aquatic products are of great significance to ensuring food safety. In this article, the research progress of detection methods and occurrence of PFOS and PFOA in aquatic animals was reviewed, and the current problems and future research content were discussed, so as to provide references for monitoring and dietary intake assessment of PFCs in China in future.

KEY WORDS: aquatic products; perfluorooctanoic acid; perfluorooctane sulfonate; detection; occurrence

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(2014C005)、2014 年国家水产品质量安全风险评估项目(GJFP2014009)、现代农业产业技术体系建设专项项目(CARS-49)

Fund: Supported by Special Funds Project of Central Level Public Interest Research Institute of Basic Scientific Research Business Expenses (2014C005), National Project of Risk Assessment on the Aquatic Product Quality in 2014 (GJFP2014009) and Special Funds of Modern Agricultural Industry Technology System (CARS-49)

*通讯作者: 韩刚, 博士, 副研究员, 主要研究方向为水产品质量安全。E-mail: hangang@cafs.ac.cn

*Corresponding author: HAN Gang, Ph.D., Associate Researcher, Chinese Academy of Fishery Sciences, No.150, Qingta Road, Fengtai District, Beijing 100141, China. E-mail: hangang@cafs.ac.cn

1 引言

全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)是一类具有重要应用价值的人工合成的新型持久性有机污染物,是环境中存在的较为典型的两种全氟化合物(perfluoroalkyl compounds, PFCs),其生产和使用已经超过50年。由于其疏水疏油、化学惰性、耐热等性能,被广泛用于生活用品、泡沫灭火剂、表面防污剂等^[1-3]。

该类物质的大量生产和广泛使用导致其以各种途径进入到全球范围内的各种环境介质、动物体乃至人体内^[4-6]。PFOS和PFOA具有肝脏毒性、发育毒性、神经毒性、生殖毒性,以及潜在的遗传和致癌性^[7-10]。鉴于其危害,2002年3M公司停止生产PFOS;2004年美国发生特氟龙事件;2006年欧盟限制PFOS的使用;2009年5月召开的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》第四次缔约方大会,将含PFOS在内的9种新持久性有机污染物增列入《斯德哥尔摩公约》附录中,并将在全球范围内限制使用。而此前已经有部分国家和地区将一些PFCs列入禁止使用名单。由于其持久性、毒性和生物富集性,PFOS和PFOA对海洋生物的暴露水平和暴露途径已经引起广泛关注。目前全球尚没有统一的PFOS和PFOA的可耐受日均摄入量(tolerable daily intake, TDI)。英国食品标准局毒理学委员会针对PFOS和PFOA的TDI建议值分别为300、3000 ng/kg·d。欧洲食品安全局(EFSA)针对PFOS和PFOA制定的TDI分别为150、1500 ng/kg·d。

渔业是我国一个重要的经济组成部分,我国水产品生产总量和进出口总额连续多年位居世界首位,水产品质量与安全对我国的农产品供应、出口创汇具有重要意义。在中国的许多河流、海域中检测到PFOS和PFOA^[11-15],由此所带来的水产品质量与安全问题也引起了关注,已有少量关于中国水产品中PFOS和PFOA污染水平的相关报道。针对水产品中PFOS和PFOA的检测技术和污染现状进行研究,进而研究污染物来源、生物富集规律等内容,并基于此预测污染物环境分布、环境行为,以及相应地制定环境水和水产品质量安全标准,对于确保消费者食用安全具有重要意义。本文总结、分析了水产品中PFOS和PFOA的检测技术研究进展及污染情况,对目前存在的问题及今后的研究方向进行了讨论和展望,以期为中国水产品中PFCs的监控和质量安全风险评估提供参考。

2 水产品中PFOS和PFOA检测方法

2.1 样品前处理

对于水生生物样品,前处理方法包括碱消解、离子对萃取、溶剂萃取等。离子对萃取用于检测鱼、贝类、甲壳类等生物样品^[16,17]及生物组织样品(包括肌肉、肝脏、肾脏、

血液、鳃等)^[18,19],优点是操作简单、样品不用冻干,缺点是脂质等共萃取物或其他基质成分干扰大,由于溶剂的改变或挥发所导致的目标物损失。有研究人员在萃取前结合使用碱溶液消解^[20]。碱消解常用NaOH/甲醇溶液,优点是易操作、回收率高、提取效果好,可以促进生物组织中PFCs的提取同时减少基质中的干扰,缺点是耗时长。该法可以适用于很多基质,如饵料鱼、甲壳类、双壳贝类。

基质分散固相萃取(MSPD)方法的优点是样品量低而提取率高。MSPD常用的净化剂有ENVI-Carb和C₁₈,将提取、洗脱程序简化为一步。QuEChERS(quick, easy, cheap, effective, rugged and safe)是近年来新发展起来的一种样品制备与净化技术,由Anastassiades等^[21]在MSPD的基础上建立,现已成为全球果蔬中农药残留的标准样品前处理方法。该法很快受到了广泛的认可和应用,有研究将其应用到水产品中持久性有机污染物检测^[22,23]。QuEChERS具体过程主要包括乙腈或者酸化乙腈提取,加入无水MgSO₄和NaCl除水并促进分层,净化剂去除杂质。净化剂多数使用无水MgSO₄和C₁₈,也有使用PSA(primary secondary amine)或PSA、无水MgSO₄、C₁₈的不同比例组合,或者C₁₈、石墨化碳黑(GCB)等做净化剂。该法优点是处理简单快速,更加绿色环保。

2.2 分析确证方法

确证方法主要是液相色谱串联质谱法(LC-MS/MS),常用的有高效液相色谱-电喷雾串联质谱法(HPLC-ESI-MS/MS)、高效液相色谱/四级杆/飞行时间串联质谱法(HPLC/Q-TOF)、高效液相色谱-质谱联用(HPLC-ESI/API/离子阱-MS)、高效液相色谱/光离子源质谱联用仪(HPLC-APPI-MS)等。各种方法的对比分析见表1。其中,串联质谱法是文献报道应用最广泛的一种方法,可以定量检测环境基质、生物组织等样品,选择性和灵敏度高。配合合适的富集方法如固相(溶剂)萃取、混合微胶囊固相萃取柱等,一般可以检测到ng/L级含量。

HPLC/Q-TOF优点是分辨率高、可将共流物和基质干扰减小到最小,有助于消除复杂基质干扰造成的假阳性结果,多用于分析复杂环境样品(如污泥)以及各类化学品中的PFCs^[3],方法检出限约在1.0~2.0ng/mL。Berger等^[3]对比离子阱质谱法、飞行时间质谱法、三重四级杆质谱法分析发现,相对于串联三重四级杆质谱法,离子阱质谱法的灵敏度较低,飞行时间质谱法虽有高选择性和高灵敏度,但线性范围窄。

3 水环境和水产品中PFOS和PFOA分布

3.1 水环境

PFOS和PFOA均不易挥发、性质较稳定,不易发生降解及代谢作用,可在水里持久存在,不同的水域中PFCs的污染状况不同。北欧、大西洋、南大洋海水中全氟污染

表 1 水产品中 PFOA 和 PFOS 检测方法
Table 1 Analysis methods of PFOA and PFOS in aquatic products

样品基质	目标分析物	所需样品量(g)	前处理方法		净化液干燥方法	分析方法	定量方法	检出限(定量限) μg/kg		回收率 (%)	RSD(%)	参考文献
			提取	净化				PFOA	PFOS			
鱼(肉、肝)	PFOA、PFOS 等 8 种 PFCs	2	PLE 碱消解, 水, 100°C, 1500psi, 25min	SPE(Oasis WAX)	N ₂ (60°C)	LC-ESI-MS/MS(Q/LIT)	内标	0.08(0.27)	0.43(1.43)	92~104	9~13	[24]
鲫和黑鱼肌肉、河蚌	PFOA、PFOS 等 11 种 PFCs	5	碱液消解, 无水硫酸钠, 10mmol/L NaOH(甲醇溶液), 17h	Carbon/NH ₂ 双层 SPE 小柱-净化柱	N ₂	UPLC-ESI-MS/MS	外标	0.0038	0.0082	80.2~81.2	0.6~9.5	[25]
鱼	PFOA、PFOS 等 8 种 PFCs	1	碱液消解, 水, 10mmol/L NaOH(甲醇溶液), 16h	离子对萃取, 0.5 mol/L TBA, 0.25 mol/L 碳酸钠, MTBE	N ₂ (60°C)	LC-QqLIT-MS/MS	内标	0.003	0.004	85~112	7~17	[26]
贻贝、乌蛤、菲律宾蛤仔	PFOA、PFOS 等 8 种 PFCs	0.5	MSPD(乙腈, 硅胶, 硅藻土)	Na ₂ SO ₄ (去水), 硅胶, 乙腈	N ₂	LC-MS/MS	内标	0.2 (0.7)	0.2(0.7)	71~122	/	[27]
鱼、贝	PFOA、PFOS 等 9 种 PFCs	0.2	碱消解, 10mmol/L NaOH-CH ₃ OH, 250r/min 16h	Oasis WAX 固相萃取柱	N ₂	HPLC-MS/MS	内标	1.0*	0.2*	82~119.8	/	[28]
鱼	PFOA、PFOS 等 23 种 PFCs	7.5	QuEChERS(乙腈, 甲酸, MgSO ₄ , NaCl)	MSPD(MgSO ₄ , Envi-Carb, C ₁₈)	N ₂	LC-ESEMS/MS(Qq)	内标	(0.006)	(0.003)	97~99	3	[22]
鱼、虾等出口食品	PFOA、PFOS	1	TBA 0.5 mol/L, 碳酸钠 0.25 mol/L, MTBE	硅胶色谱柱	N ₂	LC-MS/MS	内标/外标	(0.04)	(0.2)	70.9~102.9	/	[29]
水产品	PFOA、PFOS 等 23 种 PFCs	5	QuEChERS(乙腈, 甲酸, MgSO ₄ , NaCl)	MSPD(MgSO ₄ , GCB, C ₁₈)	N ₂ (45°C)	UFLC-MS/MS	内标	0.01	0.006	75.6~118.2	2.7~14.5	[23]

*: 单位为 μg/L; /: 未提及。

物的污染状况的调查显示, PFOA 和 PFOS 是主要的全氟污染物, 最大浓度分别为 232 pg/L 和 223 pg/L。其中北海污染最为严重, 全氟化合物总浓度达 1004 pg/L^[30]。在中国, 对于 PFCs 的研究起步远晚于工业发达国家^[31]。现有相关研究表明我国环境水体中, 包括海水和淡水流域中, 普遍存在 PFOS 和 PFOA, 且部分区域水体中含量较高(见表 2)。Miyake 等^[32]研究结果显示我国沿海 PFOS 含量在 23~9680 pg/L。Zhang 等^[33]结果显示 PFOA 是我国饮用水中主要的全氟化合物(0.10~0.92 ng/L)。包括长江、珠江、扬子江、松花江、太湖等在内的大部分淡水水域, 均存在 PFOS 和 PFOA, 含量在几个至几百 ng/L 不等。

3.2 水产品

早期关于 PFCs 含量调查的研究, 多集中在野生海洋

生物, 如鲸鱼、海豚、海龟和海鸟等。近些年学者开始关注水生生物体内 PFCs 的污染情况, 研究品种多集中在海洋、淡水水域中的水生生物。表 3 中列举了近几年国内外关于水生生物体内 PFOS 和 PFOA 污染水平的研究结果。

可以看出, 水生生物体内广泛存在 PFOS 和 PFOA, 平均含量均在 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级别。除渤海地区, 中国其他水域水产品中的污染情况类似。而渤海地区贝类产品中 PFOA 浓度最高达 126 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[45], PFOA 成为该地区主要全氟化合物的原因尚不明确。同国外相关研究结果对比发现, 我国水产品中 PFOS^[45-49]的含量远低于美国、德国和韩国等地^[40-42,44], 同印度, 日本, 越南, 马来西亚和泰国等亚洲国家的污染水平相近^[43]。

表 2 环境水体中 PFOS 和 PFOA 污染分布
Table 2 Pollution levels of PFOS and PFOA in environmental water

采样点	PFOS*(ng/L)	PFOA*(ng/L)	参考文献
天津海河	2.0~7.6(3.7)	4.4~42(15)	[34]
天津大沽排污河	1.2~73(22)	14~65(32)	[34]
太湖	9~29	49~136	[35]
长江三峡库区嘉陵江重庆市上游、重庆市上游至宜昌长江江段	0.1~37.8(2.9)	0.2~298(5.28)	[36]
武汉地区地面水	2.3~25.5	2.8~5.6	[36]
珠江	0.52~11(3.3)	0.71~8.7(3.7)	[37]
扬子江	0.62~14(1.7)	0.96~2.1(0.77)	[38]
松花江	0.06~8.04(1.214)	0.02~2.68(0.166)	[39]
中国沿海水域	23~9680	/	[32]
北欧、南大洋、大西洋海水	<0.011~0.232	<0.005~0.223	[30]

*表示“检出范围(平均值)”。

表 3 淡/海水产品(肌肉)中 PFOS 和 PFOA 污染水平($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Table 3 Pollution levels of PFOS and PFOA in freshwater/marine animals (muscle, $\mu\text{g}/\text{kg}$)

采样点	样品	PFOS	PFOA	参考文献
美国俄亥俄河	淡水鱼	<10~2.1084.7	<0.20~2.10	[40]
美国密西西比河流域	淡水鱼(肌肉带皮)	28.5~382	/	[41]
德国北部	野生鱼	ND~225	/	[42]
印度, 日本, 越南, 马来西亚, 泰国	鲤, 鲶, 鳊	<0.1~22	<0.05~0.1	[43]
韩国入海口和沿海地区	牡蛎, 贻贝, 蛤蜊, 石斑鱼, 蟹, 乌贼, 等	0.26~233**	<0.5~1.46 **	[44]
渤海地区, 中国	贝(软组织)	<0.17~4.33	<0.5~126	[45]
青藏高原	淡水鱼	<0.15~7.54	<0.15~1.86 **	[46]
大连沿海地区	常见海产品	0.07~1.91	0.01~0.14	[47]
长江流域	水产品	ND~11.53	ND~2.18*	[48]
丹江口、汉江	鱼	<0.02~1.11	0.09~3.17	[49]

*表示平均值范围; **表示干重; /表示未检出或未提及。

4 当前存在的问题和展望

PFCs 在生物体内被广泛检出, 鱼体对其的生物富集能力较高, 且目前尚未发现有关 PFOA 和 PFOS 可在生物体内产生降解反应的任何报道。不同种类生物, 由于不同的生活习性、处于不同的生态位以及对 PFCs 具有不同的代谢能力, 从而影响其对 PFCs 在体内的富集。由于不同 PFCs 的理化性质不同, 在水体中的分配行为不同, 从而在水中和沉积物中的含量不同, 导致不同生活习性的水生生物(如底栖类和浮游类)对 PFCs 的富集能力不同^[50]。此外, 由于 PFCs 的理化性质不同于其他传统憎水性 POPs, 影响憎水性 POPs 生物富集的因素(如化合物在生物体内的分配、代谢以及暴露途径等)可能不完全适合 PFCs, 研究 PFCs 的分布、代谢、生物富集效应, 对预测这类污染物在生物体内的含量、建立环境标准及评估污染物的生态风险, 从而制定相应的管理控制措施具有重要意义。

总的来说, 沿海城市地区水生生物体中的 PFOS 和 PFOA 含量较偏远地区的更高一些, 这同近些年来区域快速的工业化和城市化工业密不可分^[30]。过去几十年 PFOS 和 PFOA 的广泛使用, 造成了其广泛存在于各种环境介质、生物体甚至居民体内, 且含量相对较高。PFCs 持久性污染问题已经受到高度关注, 随着 PFOS 等全氟化合物的禁用, 我国各行业也面临着挑战。我国是 PFOS 和 PFOA 生产和使用大国, 水体环境和水产品中的污染水平尚未开展系统监测, 在水产品中的分布、代谢、消除、富集等相关研究也刚刚起步, 仍存在较大研究空间, 特别是缺少水生生物体内污染物的富集和消除规律、及其环境行为相关研究数据。另外, 对于开展膳食安全风险评估所需的基础数据仍极度缺乏。因此, 系统研究水产品乃至所有暴露源中以 PFOS、PFOA 为代表的 PFCs 及其替代品的相关研究, 积极应对潜在的技术壁垒, 是下一步研究趋势, 为寻找污染水平影响和控制因素提供数据支持, 为膳食暴露评估、水产品质量与安全监测以及残留限量标准等风险管理措施的制定和实施提供技术依据, 对提高水产品质量安全水平、促进水产品国际贸易、避免可能的技术性贸易壁垒、确保消费者健康等具有重要意义。

参考文献

- [1] USEPA. Perfluorooctyl Sulfonates: Proposed Significant New Use Rule[R]. US Environmental Protection Agency, Federal Register. 2000, 65: 62319-62333.
- [2] Moody CA, Filed JA. Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams [J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(18): 3864-3870.
- [3] Berger U, Haukas M. Validation of screening method based on liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry for analysis of perfluoroalkylated substances in biota [J]. J Chromatogr A, 2005, 1081(2): 210-217.
- [4] 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.
- [5] Smithwick M, Muir DCG, Mabury SA, *et al.* Perfluoroalkyl contaminants in liver tissue from East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*) [J]. Environ Toxicol Chem, 2005, 24(4): 981-986.
- [6] 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.
- [7] Seacat AM, Thomford PJ, Hanson KJ, *et al.* Subchronic toxicity studies oil perfluorooctanesulfonate potassium salt in cynomolgus monkeys [J]. Toxicol Sci, 2002, 68: 249-264.
- [8] Luebker DJ, Hansen KJ, Bass NM, *et al.* Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein [J]. Toxicology, 2002, 176(3): 175-185.
- [9] Hu W, Jones PD, DeCoen W, *et al.* Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds [J]. Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol, 2003, 135(1): 77-88.
- [10] Henrik V, Eriksson P. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) [J]. Reproduct Dev Toxicol, 2011, 128(1): 1-6.
- [11] Yeung LWY, So MK, Jiang G, *et al.* Perfluorooctane - sulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(3): 715-720.
- [12] So MK, Yamashita N, Taniyasu S, *et al.* Health risks in infants associated with exposure to perfluorinated compounds in human breast milk from Zhoushan, China [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(9): 2924-2929.
- [13] Gulkowska A, Jiang Q, So MK, *et al.* Persistent perfluorinated acids in seafood collected from two cities of China [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(12): 3736-3741.
- [14] Ju X, Jin Y, Sasaki K, *et al.* Perfluorinated surfactants in surface, subsurface water and microlayer from Dalian coastal waters in China [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(10): 3538-3542.
- [15] 鞠晓东, 金一和, 刘利, 等. 全氟羧酸盐海洋微表层富集与影响因素分析[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39(12): 1665-1673.
Ju XD, Jin YH, Liu L, *et al.* Enrichment phenomena and affect factors of Perfluorinated carboxylates in sea surface microlayer [J]. Sci China B: Chem, 2009, 39(12): 1665-1673.
- [16] Nakata H, Kannan K, Nasu T, *et al.* Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40:4916-4921.
- [17] Nania V, Pellegrini GE, Fabrizi L, *et al.* Monitoring of perfluorinated compounds in edible fish from the Mediterranean Sea [J]. Food Chem, 2009, 115: 951-957.
- [18] Martin JW, Mabury SA, Solomon KR, *et al.* Progress toward understanding the bioaccumulation of perfluorinated alkyl acids [J]. Environ Toxicol Chem, 2013, 32(11): 2421-2423.
- [19] 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 Chromatogr A*, 2009, 1216: 7195–7204
- [20] Vestergren R, Ullah S, Cousin IT, *et al.* A matrix effect-free method for reliable quantification of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluoroalkane sulfonic acids to low parts per trillion levels in dietary samples [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1237: 64–71.
- [21] Anastassiades M, Lehotay SJ, Stajnbaher D, *et al.* Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction for the determination of pesticide residues in produce [J]. *JAOAC Int*, 2003, 86(2): 412–431.
- [22] Ondrej L, Petra H, Jana P, *et al.* Simple, high throughput ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry trace analysis of perfluorinated alkylated substances in food of animal origin: milk and fish [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(28): 4312–4321.
- [23] 郭萌萌, 吴海燕, 李兆新, 等. 超快速液相色谱-串联质谱法检测水产品中23种全氟烷基化合物[J]. *分析化学*, 2013, 41(9): 1322–1327.
- Guo MM, Wu HY, Li ZX, *et al.* Determination of 23 Perfluorinated alkyl substances in fishery products by ultra fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2013, 41(9): 1322–1327.
- [24] Wang L, Sun HW, Yang LR, *et al.* Liquid chromatography/mass spectrometry analysis of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluorooctanesulfonate in bivalve shells: Extraction method [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 436–442.
- [25] 孔德洋, 王懿, 王娜, 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, Wang N, *et al.* Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of perfluorinated compounds in biological samples of fish [J]. *Environ Chem*, 2012, 31(5): 743–747.
- [26] Llorca M, Farré M, Picó Y, *et al.* Study of the performance of three LC-MS/MS platforms for analysis of perfluorinated compounds [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 398: 1145–1159.
- [27] Villaverde-de-Saa E, Quintana JB, Rodil R, *et al.* Determination of perfluorinated compounds in mollusks by matrix solid-phase dispersion and liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2012, 402: 509–518.
- [28] 潘媛媛, 史亚利, 蔡亚岐. 鱼、贝类等水产品中全氟化合物分析方法的研究[J]. *分析化学*, 2008, 36(12): 1619–1623.
- Pan YY, Shi YL, Cai YQ. Determination of 9 perfluorinated compounds in aquatic products: fish and shellfish [J]. *Chin J Anal Chem*, 2008, 36(12): 1619–1623.
- [29] SN/T 3544-2013 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准出口食品中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸盐的测定液相色谱-质谱/质谱法 [S].
- SN/T 3544-2013 Determinations of perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in food for export-Liquid chromatography-tandem mass spectrometry method [S].
- [30] Aherns L, Xie ZY, Ebinghaus R. Distribution of perfluoroalkyl compounds in seawater from Northern Europe, Atlantic Ocean and Southern ocean [J]. *Chemosphere*, 2010, 78(8): 1011–1016.
- [31] Wang TY, Wang P, Meng J, *et al.* A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China [J]. *Chemosphere*, 2015, 129: 87–99.
- [32] Miyake Y, Yamashita N, Rostkowski P, *et al.* Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water [J]. *J Chromatogr A*, 2007, 1143: 98–104.
- [33] Zhang T, Sun HW, 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.
- [34] Li FS, Sun HW, Hao ZN, *et al.* Perfluorinated compounds in Haihe river and Dagu drainage canal in Tianjin, China [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(2): 265–271.
- [35] Pan G, Zhou Q, Luan X, *et al.* Distribution of perfluorinated compounds in Lake Taihu (China): impact to human health and water standards [J]. *Sci Total Environ*, 2014, 487: 778–784.
- [36] 金一和, 丁梅, 翟成, 等. 长江三峡库区江水和武汉地区地面水中PFOS和PFOA污染现状调查[J]. *生态环境*, 2006, 15(3): 486–489.
- Jin YH, Ding M, Zhai C, *et al.* An investigation of the PFOS and PFOA pollution in three gorges reservoir areas of the Yangtze River and surface water of Wuhan areas [J]. *Ecol Environ*, 2006, 15(3): 486–489.
- [37] Zhang YY, Lai SC, Zhao Z, *et al.* Spatial distribution of perfluoroalkyl acids in the Pearl River of Southern China [J]. *Chemosphere*, 2013, 93: 1519–1525.
- [38] So MK, Miyake Y, Yeung WY, *et al.* Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China [J]. *Chemosphere*, 2007, 68: 2085–2095.
- [39] 刘冰, 金一和, 于棋麟, 等. 松花江水系江水中全氟辛酸磺酸和全氟辛酸污染现状调查[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(3): 480–486.
- Liu B, Jin YH, Yu QL, *et al.* Investigation of Perfluorooctane sulfonate (PFOA) and Perfluorooctanoic acid (PFOS) pollution in the surface water of the Songhua River [J]. *Acta Sci Circum*, 2007, 27(3): 480–486.
- [40] Ye X, Strynar MJ, Nakayama SF, *et al.* Perfluorinated compounds in whole fish homogenates from the Ohio, Missouri, and Upper Mississippi Rivers, USA [J]. *Environ Pollut*, 2008, 156: 1227–1232.
- [41] Malinsky MD, Jacoby CB, Reagen WK. Determination of perfluorinated compounds in fish fillet homogenates: Method validation and application to fillet homogenates from the Mississippi River [J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 683: 248–257.
- [42] Schuetze A, Heberer T, Effkemann S, *et al.* Occurrence and assessment of perfluorinated chemicals in wild fish from northern Germany [J]. *Chemosphere*, 2012, 78: 647–652.
- [43] Murakami M, Adachi N, Saha M, *et al.* Levels, Temporal trends, and tissue distribution of perfluorinated surfactants in freshwater fish from Asian countries [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2011, 61(4): 631–641.
- [44] Naile JE, Khim JS, Wang T, *et al.* Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea [J]. *Environ Pollut*, 2010, 158(5): 1237–1244.
- [45] Pan Y, Shi Y, Wang Y, *et al.* Investigation of perfluorinated compounds (PFCs) in mollusks from coastal waters in the Bohai Sea of China [J]. *J Environ Monit*, 2010, 12(2): 508–513.
- [46] Shi Y, Wang J, Pan Y, *et al.* Tissue distribution of perfluorinated compounds in farmed freshwater fish and human exposure by consumption [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2012, 31(4): 717–723.
- [47] 张新, 刘薇, 金一和. 大连沿海常见海产品PFOS和PFOA的暴露水平

调查[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(8): 104–106, 169.

Zhang X, Liu W, Jin YH. Investigation of exposure level of PFOS and PFOA in the body of marine animals in Dalian coastal waters [J]. Environ Sci Technol, 2012, 35(8): 104–106.

- [48] 周殿芳, 甘金华, 吕磊, 等. 全氟烷基化合物在长江流域水产品中的分布研究[J]. 中国渔业质量与标准, 2016, 6(2): 57–65.

Zhou DF, Gan JH, Lv L, *et al.* Distribution of perfluorinated alkylated substances in aquatic products in the Yangtze River valley [J]. Chin Fish Qual Stand, 2016, 6(2): 57–65.

- [49] He XM, Ke D, Li AM, *et al.* Occurrence and assessment of perfluorinated compounds in fish from the Danjiangkou reservoir and Hanjiang river in China [J]. Food Chem, 2015, 174: 180–187.

- [50] 吴江平, 管运涛, 李明远, 等. 全氟化合物的生物富集效应研究进展[J]. 生态环境学报, 2010, 19(5): 1246–1252.

Wu JP, Guan YT, Li MY, *et al.* Recent research advances on the bioaccumulation potentials of perfluorinated compounds [J]. Ecol Environ

Sci, 2010, 19(5): 1246–1252.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



孟 娣, 硕士, 副研究员, 主要研究方向为水产品质量与安全。
E-mail: mengd@cafs.ac.cn



韩 刚, 博士, 副研究员, 主要研究方向为水产品质量与安全。
E-mail: hangang@cafs.ac.cn