

中国沿海地区鸡蛋中全氟化合物污染水平及分布

刘晓湾¹, 张 鸿^{2*}, 李 静³, 沈金灿⁴, 肖陈贵⁴, 赵凤娟⁴

(1.深圳大学生命科学学院, 广东 深圳 518060; 2.深圳大学物理科学与技术学院, 广东 深圳 518060;

3.深圳大学化学与化工学院, 广东 深圳 518060; 4.深圳出入境检验检疫局食品检验检疫技术中心, 广东 深圳 518045)

摘 要: 为探究我国沿海地区鸡蛋中全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)的污染水平及分布规律, 采用分散固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱的方法分析了我国沿海9个省/直辖市1 060份鸡蛋样品中17种PFCs的残留水平。结果表明, 鸡蛋中PFCs检出率较低, 均低于50%; 检出的PFCs以中短链为主, 占 Σ PFCs的82%。各省市鸡蛋样品中PFCs的残留受环境中PFCs影响较大, 江苏鸡蛋样品中 Σ PFCs残留最高(1.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 浙江最低(0.124 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。江苏主要全氟化合物残留为全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS), 其他各省市为全氟戊酸。对鸡蛋中PFOS、全氟辛酸以及除此之外的短、中、长链PFCs进行风险评价, 其危害指数均低于1, 不具即时危害。

关键词: 全氟化合物; 鸡蛋; 风险评价; 全氟辛烷磺酸; 全氟辛酸; 全氟戊酸; 中国沿海

Investigation of Contamination Levels of Perfluorinated Compounds in Eggs from Nine Coastal Provinces of China

LIU Xiaowan¹, ZHANG Hong^{2*}, LI Jing³, SHEN Jincan⁴, XIAO Chengui⁴, ZHAO Fengjuan⁴

(1. College of Life Sciences, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

2. College of Physics Science and Technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China;

4. Center of Food Inspection and Quarantine, Shenzhen Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shenzhen 518045, China)

Abstract: This study aimed to examine the residue level and distribution of perfluorinated compounds (PFCs) in 1 060 egg samples collected from nine coastal provinces of China. High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) combined with dispersive solid phase extraction was applied in this research. The results indicated that detection rate of PFCs in all the egg samples was lower than 50%, and 82% of Σ PFCs were medium- and short-chain PFCs. Among all the egg samples, the highest Σ PFCs was detected in the samples from Jiangsu (1.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$) whereas the lowest Σ PFCs was detected in those from Zhejiang (0.124 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Perfluorooctane sulfonate (PFOS) was the major perfluorinated compound detected in the samples from Jiangsu while perfluoropentanoic acid (PFPeA) was the major perfluorinated compound found to present in samples from other provinces, indicating that the residue of PFCs in eggs is correlated with the environmental PFCs. The health risk assessment showed that the hazard ratios of PFOS, perfluoropentanoic acid (PFOA) and other PFCs detected in eggs were all below one, inferring that the immediate harm via egg consumption is minimal.

Key words: perfluorinated compounds (PFCs); eggs; health risk assessment; perfluorooctane sulfonate (PFOS); perfluorooctanoic acid (PFOA); perfluoropentanoic acid (PFPeA); China's coastal provinces

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201604034

中图分类号: TS207.5; X56

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2016)04-0191-06

引文格式:

刘晓湾, 张鸿, 李静, 等. 中国沿海地区鸡蛋中全氟化合物污染水平及分布[J]. 食品科学, 2016, 37(4): 191-196.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201604034. <http://www.spkx.net.cn>

LIU Xiaowan, ZHANG Hong, LI Jing, et al. Investigation of contamination levels of perfluorinated compounds in eggs from nine coastal provinces of China[J]. Food Science, 2016, 37(4): 191-196. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201604034. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2015-05-22

基金项目: 国家科技基础性工作专项重点项目(2013FY113100-3); 国家自然科学基金面上项目(11275130)

作者简介: 刘晓湾(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事动物源性食品中全氟化合物研究。E-mail: 13760435436@163.com

*通信作者: 张鸿(1962—), 女, 教授, 博士, 主要从事持久性有机污染物研究。E-mail: zhangh@szu.edu.cn

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是一类碳链上所连的氢原子全被氟原子取代的有机化合物。因其疏水疏油、耐高温等优良性能被广泛应用于农业生产长达60余年^[1-2],但其难降解^[3]、高蓄积^[4]、易与蛋白质结合^[5],导致在富含蛋白质的动物源性食品中高度富集。研究发现当PFCs富集超过一定量时会引发机体神经、发育、生殖系统的病变^[6-8]。全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)及其盐、全氟辛烷磺酰氟等9种新型持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)早在2010年就被列入世界POPs黑名单^[9],我国在2014年也明确提出对PFOS的限制^[10],可见世界各国对PFCs类污染物的重视。研究动物源性食品中PFCs残留事关我国的食品安全。目前的研究集中在鱼类、贝类^[11]、肉类、奶^[12]、动物肝脏^[13]等,对蛋类的研究少有报道,而鸡蛋是人们膳食中不可或缺的动物源性食品,PFCs可经鸡蛋摄入富集在人体,对健康造成潜在危害。此外,全氟化合物的应用多集中在纺织、化工、电子电镀、制药等领域,而我国沿海省市这些行业起步早,发展迅速,对环境及生物介质中全氟化合物的残留影响不容忽视,检测沿海省市鸡蛋中全氟化合物残留情况更具有代表性。应用分散固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱的方法对我国沿海9个省市鸡蛋中17种PFCs残留水平进行分析研究,并对经鸡蛋摄入人体PFCs的风险进行评估,以期为我国动物源性食品中PFCs监管提供数据支持,为我国食品安全管理提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鸡蛋购自辽宁、河北、山东、江苏、上海、浙江、福建、广东、广西的超市或养鸡场;17种PFCs混标(2 000 µg/L)包括全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一酸(perfluoroundecanoic acid, PFUDA)、全氟十二酸(perfluorododecanoic acid, PFDoA)、全氟十三酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四酸(perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟十六酸(perfluorohexadecanoic acid, PFHxDA)和全氟丁烷磺酸盐(perfluorobutanesulfonate, PFBS)、全氟己烷磺酸盐(perfluorohexanesulfonate, PFHxS)、全氟庚烷磺酸盐(perfluoroheptanesulfonate, PFHpS)、全氟辛烷磺酸盐(perfluorooctane sulfonate, PFOS)、全氟癸烷

磺酸盐(perfluorodecanesulfonate, PFDS)、全氟十二烷磺酸盐(perfluorododecanesulfonate, PFDoS),8种PFCs混合内标(2 000 µg/L)包括perfluoro-*n*-[1,2,-¹³C₂] hexanoic acid (MPFHxA)、perfluoro-*n*-[1,2,3,4,-¹³C₄] octanoic acid (MPFOA)、perfluoro-*n*-[1,2,3,4,5,-¹³C₅] nonanoic acid (MPFNA)、perfluoro-*n*-[1,2,-¹³C₂] decanoic acid (MPFDA)、perfluoro-*n*-[1,2,-¹³C₂] undecanoic acid (MPFUdA)、perfluoro-*n*-[1,2,-¹³C₂] dodecanoic acid (MPFDoA)、sodium perfluoro-1-hexane [¹⁸O₂] sulfonate (MPFHxS)和sodium perfluoro-1-[1,2,3,4,-¹³C₄] octanesulfonate (MPFOS) 加拿大Wellington公司;甲醇、乙腈(均为色谱纯) 德国Merck公司;乙酸铵(色谱纯) 迪马科技有限公司;石墨化碳黑、*N*-丙基乙二胺、C₁₈(均为优级纯) 安普公司;18.2 MΩ超纯水 美国Millipore纯水机。

1.2 仪器与设备

1290高效液相色谱仪 美国Agilent公司;QTRAP 5500三重四极杆串联质谱仪(配有Analyst 1.5.2数据处理系统) 美国AB公司;3-18K离心机 美国Sigma公司;Turbo Vap LV氮吹仪 瑞典Biotage公司;Maxi Mix II漩涡仪 美国Thermo公司;E70H超声清洗仪 德国Elma公司;15 mL离心管 德国Greiner公司。

1.3 方法

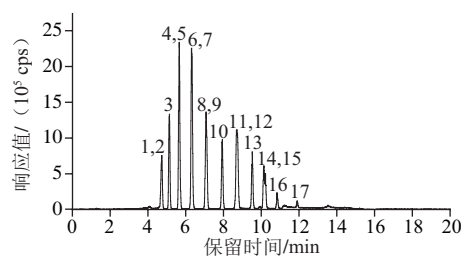
1.3.1 样品采集与前处理

依《中国活动物及动物源性食品中残留物质监控计划》的抽样水平设计抽样频率,从中国沿海省市的超市、养殖场采集了具有明确产地的1 060份鸡蛋样品。其中辽宁160份、河北150份、山东300份、江苏150份、上海30份、浙江30份、福建30份、广东180份、广西30份;每份采集1 kg(约15枚)。将采集的鸡蛋清洗、去壳搅拌1 min至均匀,准确称取2 g(精确至0.001 g)于15 mL聚丙烯管中(其余封入聚丙烯密实袋,-24℃保存备用),加入1 ng混合内标,5 mL乙腈,置漩涡仪上混匀,40℃超声30 min,5 000 r/min离心5 min,将上清液转移至另一15 mL聚丙烯管中,残渣加入4 mL乙腈,重复萃取2次,合并上清液,转入装有150 mg石墨化碳黑、25 mg *N*-丙基乙二胺、25 mg C₁₈的15 mL离心管中净化,氮吹定容至1 mL,13 500 r/min离心5 min,上清液过0.22 µm有机尼龙膜,待高效液相色谱-串联质谱分析。

1.3.2 色谱条件

色谱柱:Agilent poroshell 120 EC-C₁₈(2.1 mm×100 mm,2.7 µm);流动相A(5 mmol/L醋酸铵溶液)与B(5 mmol/L醋酸铵-甲醇溶液)的梯度洗脱程序:0~3 min,90%~30% A;3~13 min,30%~0% A;13~14 min,0%~90% A;14~20 min,90% A;载气(N₂)流速0.2 mL/min,柱温35℃,进样

量10 μL 。17种全氟化合物总离子流图(1 ng/mL混合外标)见图1。



1. PFPeA; 2. PFBS; 3. PFHxA; 4. PFHpA; 5. PFHxS; 6. PFOA;
7. PFHpS; 8. PFNA; 9. PFOS; 10. PFDA; 11. PFUdA; 12. PFDS;
13. PFDoA; 14. PFTrDA; 15. PFDoS; 16. PFTeDA; 17. PFHxDA.

图1 17种PFCs标准溶液的总离子流图

Fig.1 Total ion current (TIC) chromatograms of 17 PFCs standards

1.3.3 质谱条件

电喷雾电离源负离子扫描方式和多反应监测模式; 离子喷雾电压-4 500 V; 离子源温度500 $^{\circ}\text{C}$; 气帘气压力、雾化气压力、去溶剂气压力同文献[14]。内标法定量, 目标化合物及内标物质谱参数见表1。

表1 目标化合物及内标物质谱参数

Table 1 MS parameters of target compounds and internal standards

化合物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	解簇 电压/V	碰撞 能量/eV
PFPeA	263	219*	-50	-14
PFBS	299	80*, 99	-70, -24	-55, -36
PFHxA	313	269*	-55	-15
PFHpA	363	319*, 169	-60, -32	-16, -25
PFHxS	399	80*, 99	-90, -22	-75, -75
PFOA	413	369*, 169	-70, -34	-20, -25
PFHpS	399	80, 99*	-60, -22	-52, -75
PFNA	463	419*, 219	-70, -33	-20, -23
PFOS	499	80, 99*	-90, -28	-90, -99
PFDA	513	469*, 219	-70, -33	-20, -25
PFUdA	563	519*, 269	-60, -34	-15, -26
PFDS	599	80*, 99	-90, -24	-70, -114
PFDoA	613	569*, 169	-60, -36	-23, -35
PFTrDA	663	619*, 169	-60, -35	-25, -36
PFTeDA	713	669*, 169	-60, -48	-27, -37
PFHxDA	813	769*, 169	-70, -52	-20, -38
PFDoS	699	80*, 99	-60, -35	-25, -36
MPFHxA	315	270	-55	-15
MPFOA	417	372	-40	-15.5
MPFNA	468	423	-70	-22
MPFDA	515	470	-50	-16
MPFUdA	565	520	-50	-16
MPFDoA	615	570	-60	-17.5
MPFHxS	403	103	-90	-75
MPFOS	503	80	-90	-90

注: *.定量离子。

1.3.4 风险评价

基于我国成年人平均体质量为男性62.7 kg, 女性

54.4 kg, 日均食入蛋或蛋制品25.9 g^[15]进行初步的风险评价, 其结果用危害指数表征。危害指数指日均摄入量与参考剂量的比值, 若危害指数大于1, 表示有潜在风险, 否则无即时危害。美国环保署(Environmental Protection Agency, EPA)给出PFOA、PFOS的参考剂量为0.333、0.025 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$, 在其他PFCs目前还没有参考剂量的情况下, 本研究均采用PFOS的参考剂量^[16-17]。

1.3.5 质量控制与保证

为避免外源性污染, 实验器皿均采用聚丙烯材质, 使用前用甲醇淋洗2次。同时, 每批样品都设置全程空白实验, 以低本底鸡蛋样品为基质空白, 所有实验结果均为扣除空白后的数据。17种PFCs在2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 添加量($n=3$)的加标回收率范围为81%~120%, 变异系数范围为3.5%~11%。在0.5~10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 质量浓度范围的线性相关系数(R^2)在0.995 0~0.999 8之间, 检测限($R_{\text{SN}}=3$)范围为 1.31×10^{-3} ~0.143 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 定量限($R_{\text{SN}}=10$)范围为 4.37×10^{-3} ~0.476 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 满足分析要求。低于检测限的结果记为ND, 取值为0, 大于等于检测限小于定量限的结果取值为1/2定量限。

1.4 数据处理

数据的统计分析及作图采用SPSS 19.0、Origin 8.0、iSee软件, 置信水平为95%。

2 结果与分析

2.1 中国沿海地区鸡蛋中PFCs污染水平及残留特征

中国沿海地区鸡蛋中除PFDoS未检出外, 16种PFCs的检出率呈PFPeA(40%)>PFOA(28%)=PFNA(28%)>PFOS(22%)>PFDA(14%)>PFDoA(12%)>PFUdA(10%)>PFTrDA(9.2%)>PFBS(6.0%)>PFHxS(5.5%)>PFHxA(5.0%)>PFHpS(2.4%)>PFDS(1.6%)>PFTeDA(0.74%)>PFHxDA(0.37%)>PFHpA(0.30%)的顺序(表2)。其中主要检出的PFPeA、PFOA、PFNA、PFOS检出率低于同地区的贝类, PFOA、PFOS检出率和残留水平均低于同地区鱼类^[18], 这可能是由于鸡蛋在形成过程中仅在鸡体内停留约10 d, 暴露时间短于鱼类、贝类。检出的PFCs以中短链为主, 占 Σ PFCs的82%, 呈中短链>长链($P<0.01$)的分布。而鸡肝^[13]、鸡血清^[19]中PFCs残留主要为中长链, 究其原因与PFCs在鸡体内的富集特征及鸡蛋的形成机制有关。研究发现, PFCs在动物体内的富集效应随着碳链的增长而增强, 7~11个碳原子具有较强的富集效应, 超过11个碳原子之后又开始逐渐减弱^[20-21], 这就导致一些长链的PFCs蓄积在鸡体内, 并未伴随着代谢产生的营养物质进入鸡蛋中。再者鸡蛋进入子宫形成外稀蛋白时, 需要大量的水分渗入壳膜, 此时短链的PFCs更易随着水分进入鸡蛋, 而长碳链的PFCs即使存在

于水中也很难进入鸡蛋内，因为壳膜是选择透过性膜不允许大分子通过。此外，PFPeA、PFOA、PFNA、PFOS残留水平较高，平均含量分别为0.136、0.057 6、0.021 3、0.063 9 $\mu\text{g/kg}$ ，为我国沿海地区鸡蛋中PFCs的主要残留形态，与谢刘伟等^[22]和齐彦杰等^[23]的研究结果相似。这可能与鸡饮水与呼吸有关，研究发现饮水和呼吸为动物暴露PFCs的重要途径，PFPeA、PFNA、PFOA、PFOS不仅是水体中PFCs的主要残留单体^[24-25]，同时也是大气中的主要残留单体^[26]。Pearson相关性分析结果显示PFOA、PFOS、PFNA呈两两正相关（ $P<0.01$ ），表明它们具有相似的来源或生物蓄积途径。而PFPeA与PFHxS、PFHxA、PFDA、PFDoA均存在显著正相关（ $P<0.01$ ），与PFBS、PFTTrDA呈正相关（ $P<0.05$ ）。表明PFPeA来源广泛，长链PFCs的降解也是其不容忽视的来源之一^[27-28]。

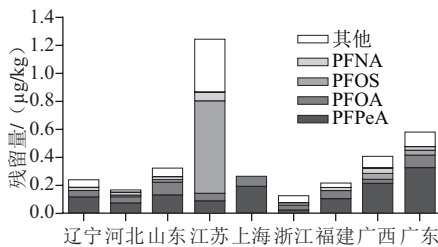


图2 中国沿海各省市PFCs残留水平

Fig.2 The residue levels of PFCs in eggs from nine coastal provinces of China

2.2 沿海各省市鸡蛋中PFCs残留情况对比

我国沿海省市鸡蛋样品中 Σ PFCs残留水平以江苏省最高（1.24 $\mu\text{g/kg}$ ），浙江最低（0.124 $\mu\text{g/kg}$ ）（图2），与我国沿海海产品^[18]中PFCs的残留分布趋势一致。我国沿海各省市PFCs组成不尽相同，而江苏省和其他8个省市PFCs组成差异最大。江苏省PFOS、PFPeA、PFOA、PFNA占比较大，PFOS为主要残留，其他各省市PFPeA、PFOA、PFNA占比较大，PFPeA为主要残留。这主要与各省市环境中PFCs残留特征有关，环境中PFCs残留水平与特征可通过饮食和呼吸等途径影响鸡体内PFCs的富集。江苏是我国重要的氟工业基地，拥有我国最大的氟化学工业园，常熟园区河水 Σ PFCs残留为国内报道最高^[29]。此外，各省市鸡蛋中PFOS/PFOA比值分别为江苏（13）、广东（1.4）、广西（0.47）、河北（0.31）、山东（0.27）、辽宁（0.20）、福建（0.098）、浙江（0.069）、上海（0）。其中江苏最大上海最小，这与长江是我国排放PFOS，黄浦江是我国排放PFOA的主要河流有关^[30]。PFOS主要来自电镀、电子制造业^[31]，江苏电子、冶金、化工、医药位居全国第二^[32]，为我国重要的制造业基地，制造业的排污势必会提升PFOS的残留水平。除江苏外广东PFOS/PFOA比值虽大于1，但PFOS、PFOA间未见显著性差异，表明我国沿海除江苏外其他各省市的PFOS残留水平平均并未显著高于

表2 中国沿海九省市PFCs的检出率及污染水平

Table 2 The detection rates and residue levels of PFCs in nine coastal provinces of China

省市	短链 (C≤6)				中链 (7≤C≤10)							长链 (C≥11)							ΣPFCs
	PFBS	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFHpS	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFDS	PFUdA	PFDoA	PFDoS	PFTeDA	PFTtDA	PFHxDA		
辽宁	ND~0.122	ND~5.40	ND~0.368	ND~1.17	ND~0.019 3	ND~0.104	ND~1.64	ND~0.271	ND~0.252	ND~0.960	ND	ND~0.356	ND~0.459	ND	ND~0.172	ND	ND	ND~6.74	
河北	ND~0.044 6	ND~2.60	ND~0.053 5	ND	ND	ND~0.141	ND~1.60	ND~0.183	ND~0.158	ND~0.074 5	ND~0.087 5	ND~0.080 5	ND~0.057 0	ND	ND~0.183	ND	ND	ND~2.60	
山东	ND~0.092 5	ND~3.07	ND~0.027 7	ND~0.031 4	ND	ND~0.094 0	ND~1.00	ND~0.177	ND~0.153	ND~0.309	ND	ND~0.180	ND~0.097 0	ND	ND~0.387	ND~0.141	ND	ND~3.07	
江苏	ND~0.055 5	ND~0.665	ND~0.061 5	ND~0.194	ND	ND~0.097 5	ND~0.417	ND~19.0	ND~0.950	ND~4.16	ND	ND~3.58	ND~0.940	ND	ND~1.45	ND~0.435	ND~0.182	ND~31.3	
上海	ND	ND~1.36	ND~0.123	ND	ND	ND	ND~0.148	ND	ND~0.076 0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND~0.184	ND~1.48	
浙江	ND~1.03	ND~0.287	ND	ND~1.36	ND	ND~0.065 0	ND~0.399	ND~0.073 5	ND~0.084 5	ND	ND	ND	ND~0.050 5	ND	ND~0.172	ND~0.049 5	ND	ND~2.39	
福建	ND~0.256	ND~1.13	ND~0.093 0	ND~0.097 0	ND~0.076 0	ND~0.101	ND~4.09	ND~0.670	ND~0.166	ND~0.022 0	ND~0.034 4	ND~0.167	ND~0.216	ND	ND~0.760	ND~0.131	ND~0.369	ND~4.19	
广东	ND~0.084 0	ND~3.63	ND~0.177	ND~0.710	ND	ND~0.151	ND~0.505	ND~4.08	ND~0.236	ND~1.15	ND~0.034 7	ND~0.285	ND~0.495	ND	ND~0.550	ND~0.079 5	ND~0.176	ND~4.91	
广西	ND~0.049 7	ND~1.62	ND~0.127	ND~0.083 0	ND	ND	ND~1.69	ND~0.242	ND~0.122	ND~0.139	ND~0.064 0	ND~0.228	ND~0.169	ND	ND~0.336	ND	ND	ND~1.90	
检出率/%	6.0	40	5.0	5.5	0.30	2.4	28	22	28	14	1.6	10	12	0	9.2	0.74	0.37	76	

表3 我国沿海各省市PFCs危害指数最大值

Table 3 The maximum hazard ratios of PFCs in eggs from nine coastal provinces of China

省市	PFOA		PFOS		短链		中链		长链	
	男	女	男	女	男	女	男	女	男	女
辽宁	0.002 03	0.002 34	0.004 48	0.005 16	0.089 2	0.103	0.015 8	0.018 3	0.014 1	0.016 2
河北	0.001 99	0.002 28	0.003 02	0.003 48	0.043 0	0.049 5	0.003 83	0.004 42	0.003 97	0.004 57
山东	0.001 24	0.001 43	0.002 92	0.003 37	0.050 6	0.058 4	0.006 45	0.007 44	0.013 1	0.015 1
江苏	0.000 517	0.000 596	0.314	0.362	0.011 0	0.012 7	0.085 9	0.099 0	0.106	0.122
上海	0.000 183	0.000 211	0	0	0.024 5	0.028 2	0.001 26	0.001 45	0.003 03	0.003 49
浙江	0.000 494	0.000 570	0.001 21	0.001 40	0.039 5	0.045 5	0.002 47	0.002 85	0.002 83	0.003 26
福建	0.005 07	0.005 84	0.011 1	0.012 8	0.0192	0.022 1	0.003 70	0.004 26	0.021 0	0.024 2
广东	0.000 626	0.000 722	0.067 3	0.077 6	0.061 8	0.071 2	0.018 9	0.021 8	0.019 9	0.022 9
广西	0.002 09	0.002 41	0.003 99	0.004 60	0.026 8	0.030 8	0.003 90	0.004 49	0.006 42	0.007 40

PFOA, 这可能与陆续对PFOS进行限制, 致使一些企业用中短链全氟羧酸(perfluorocarboxylic acids, PFCAs)替代PFOS^[33], 使得环境中PFOS残留减少有关。另外, 污水处理存在PFOA二次污染^[34], 也是导致PFOA残留水平高于PFOS的重要原因之一。

2.3 人体健康风险评价

我国沿海地区鸡蛋中 Σ PFCs残留水平为ND~31.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 不同地区残留有所差异, 危害指数也不尽相同(表3)。PFOS、PFOA的危害指数最大的分别为江苏、福建, 各省市PFOS的危害指数高于PFOA, 其中江苏的PFOS的危害指数接近于1, 应引起重视。研究表明PFCs的生物毒性随着碳链的增长而增强^[21], 由于以中链PFOS的参考剂量为标准, 故对短链PFCs的危害指数估值偏高, 即短链PFCs的实际风险贡献值可能低于估值, 而对长链的危害指数估值则偏低, 其实际的风险贡献值可能高于估值, 尚有待进一步研究。此外, 危害指数与性别有关, 同地区成年女性普遍高于成年男性, 但有研究报道女性体内PFCs残留水平低于男性^[35], 这可能与女性自身排毒机制有关, 例如女性可通过月经以及妊娠、哺乳将PFCs排出体外或传递给子代^[36]。本研究鸡蛋中PFCs风险评价危害指数均小于1, 没有即时危害。但鸡蛋仅是人们摄食的动物源性食品中的一种, 因此实际暴露的风险值可能大于估算值。

3 结 论

中国沿海省市鸡蛋样品中除PFDoS未检出外, 其他PFCs均有不同程度的检出, 检出以中短链为主, PFPeA、PFOA、PFNA、PFOS为主要污染物, 其中PFOA、PFOS、PFNA具有相似的来源或生物蓄积途径, PFPeA来源广泛。同时鸡蛋中PFCs残留受环境影响较大, 我国沿海各省市鸡蛋中PFCs残留不尽相同。

风险评价结果显示我国沿海省市不同类型的PFCs单体的危害指数均小于1, 不具即时危害。但江苏PFOS的危害指数接近1, 应引起重视。

参考文献:

- [1] 杨兰琴, 冯雷雨, 陈银广. 中国水环境中全氟化合物的污染水平及控制策略[J]. 化工进展, 2012, 31(10): 2304-2312. DOI:10.16085/j.issn.1000-6613.2012.10.037.
- [2] KISSA E. Fluorinated surfactants and repellants[M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001.
- [3] AWAD E, ZHANG X M, BHAVSAR S P, et al. Long-term environmental fate of perfluorinated compounds after accidental release at Toronto airport[J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45: 8081-8089. DOI:10.1021/es2001985.
- [4] CONDER J M, HOKE R A, de WOLF W, et al. Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds[J]. Environmental Science and Technology, 2008, 42(4): 995-1003. DOI:10.1021/es070895g.
- [5] BISCHEL H N, MACMANUS-SPENCER L A, LUTHY R G. Noncovalent interactions of long-chain perfluoroalkyl acids with serum albumin[J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(13): 5263-5269. DOI:10.1021/es101334s.
- [6] ZHANG L, LI Y Y, CHEN T, et al. Abnormal development of motor neurons in perfluorooctane sulphonate exposed zebra fish embryos[J]. Ecotoxicology, 2011, 20(4): 643-652. DOI:10.1007/s10646-011-0604-6.
- [7] LAU C, ANITOLE K, HODES C, et al. Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings[J]. Toxicological Sciences, 2007, 99(2): 366-394. DOI:10.1093/toxsci/kfm128.
- [8] PETERS J M, GONZALEZ F J. Why toxic equivalency factors are not suitable for perfluoroalkyl chemicals[J]. Chemical Research in Toxicology, 2011, 24(10): 1601-1609. DOI:10.1021/tx200316x.
- [9] 王亚韩, 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.
- [10] 关于《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》新增列九种持久性有机污染物的《关于附件A、附件B和附件C修正案》和新增列疏丹的《关于附件A修正案》生效的公告[EB/OL]. (2014-03-26). http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201404/t20140401_270007.htm.
- [11] 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. DOI:10.3321/j.issn:0253-3820.2008.12.004.
- [12] KOWALCZYK J, EHLERS S, FURST P, et al. Transfer of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from contaminated feed into milk and meat of sheep: pilot study[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2012, 63(2): 288-298. DOI:10.1007/s00244-012-9759-2.
- [13] WANG J M, SHI Y L, PAN Y Y, et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in viscera and muscle of farmed pigs and chickens in Beijing, China[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(31): 3550-3555. DOI:10.1007/s11434-010-4098-y.
- [14] 李静, 张鸿, 柴之芳, 等. 分散固相萃取结合HPLC-MS/MS检测鸡蛋中16种全氟化合物[J]. 分析测试学报, 2014, 33(10): 1109-1115. DOI:10.3969/j.issn.1004-4957.2014.10.003.
- [15] 王宗爽, 段小丽, 刘平, 等. 环境健康风险评价中我国居民暴露参数探讨[J]. 环境科学研究, 2009, 22(10): 1164-1170. DOI:10.13198/j.res.2009.10.54.wangzsh.006.
- [16] ZHAO Y G, WANA H T, LAW A Y S, et al. Risk assessment for human consumption of perfluorinated compound-contaminated freshwater and marine fish from Hong Kong and Xiamen[J]. Chemosphere, 2011, 85: 277-283. DOI:10.1016/j.chemosphere.2011.06.002.
- [17] 王媛, 杨伟贤, 山下信义, 等. 鸡蛋中全氟辛烷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. DOI:10.3321/j.issn:0023-074X.2008.02.003.
- [18] 王雨昕, 李敬光, 郭斐斐, 等. 中国沿海省份海产品中全氟有机化合物的污染研究[C]//2010暨第五届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集. 南京: 中国化学会、中国环境科学学会, 2011: 78-80.
- [19] GURUGE K, MANAGE P, YAMANAKA N, et al. Species-specific concentrations of perfluoroalkyl contaminants in farm and pet animals in Japan[J]. Chemosphere, 2008, 73(1): 210-215. DOI:10.1016/j.chemosphere.2006.12.105.
- [20] MARTIN J W, MABURY S A, SOLOMON K R, et al. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22: 196-204. DOI:10.1002/etc.562020126.

- [21] 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. DOI:10.3969/j.issn.1674-5906.2010.05.046.
- [22] 谢刘伟, 张鸿, 李静, 等. 鸡蛋中全氟化合物残留特征及其风险评估[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(1): 225-229. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201501043.
- [23] 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. DOI:10.13227/j.hjxx.2013.01.021.
- [24] 何娜. 全氟化合物及其前体物在降水与污水处理厂中的分布及转化行为研究[D]. 天津: 南开大学, 2012.
- [25] PE' REZ F, LLORCA M, FARRE M, et al. Perfluorinated compounds in drinking water, food and human samples[J]. The Handbook of Environmental Chemistry, 2012, 20: 337-374. DOI:10.1007/978_2011_136.
- [26] MARIA I B, OLGA P, JOAQUIM B, et al. Determination of per- and polyfluorinated substances in airborne particulate matter by microwave-assisted extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218: 4847-4855. DOI:10.1016/j.chroma.2011.04.082.
- [27] MORIWAKI H, TAKAGI Y, TANAKA M, et al. Sonochemical decomposition of perfluorooctane of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(9): 3388-3392. DOI:10.1021/es040342v.
- [28] 陈静, 张彭义, 刘剑. 全氟羧酸在185 nm真空紫外光下的降解研究[J]. 环境化学, 2007, 26(4): 772-776. DOI:10.13227/j.hjxx.2007.04.014.
- [29] 崔瑞娜, 张亚婷, 王建设, 等. 常熟氟化学工业园水环境和生物样品中全氟化合物的分布[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1318-1327. DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.027.
- [30] 陈春丽, 王铁宇, 吕永龙. 河流及污水处理厂全氟化合物排放估算[J]. 环境科学, 2011, 32(4): 1073-1080. DOI:10.13227/j.hjxx.2011.04.034.
- [31] 张鸿, 赵亮, 何龙. 不同功能区表层土中全氟化合物污染指纹及其来源解析[J]. 环境科学, 2014, 35(7): 2698-2704. DOI:10.13227/j.hjxx.2014.07.037.
- [32] 程光. 新型工业化, 国际制造业基地的必由之路[N]. 江苏新闻, 2007-01-05(2).
- [33] PAUL A G, JONEA K C, SWEETMAN A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate[J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(2): 386-392. DOI:10.1021/es802216n.
- [34] 张宪忠. 全氟化合物在污水处理厂中的归趋研究[D]. 天津: 南开大学, 2010.
- [35] SACHI T, KURUNTHACHALAM K, YUICHI H, et al. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan[J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(12): 2634-2639. DOI:10.1021/es0303440.
- [36] BRANTSATER A L, WHITWORTH K W, YDERSBOND T A, et al. Determinants of plasma concentrations of perfluoroalkyl substances in pregnant Norwegian women[J]. Environment International, 2013, 54: 74-84. DOI:10.1016/j.envint.2012.12.014.