

东海沿岸省市鱼类水产品中全氟烷基化合物含量调查研究

叶洪丽¹, 余玮玥², 史永富¹, 孔聪¹, 蔡友琼¹, 于慧娟¹, 王帅², 刘云姣², 黄冬梅^{1*}

(1. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 水产品质量安全与加工实验室, 农业农村部水产品质量监督检验测试中心, 上海 200090; 2. 上海海洋大学食品科学与工程学院, 上海 201306)

摘要:全氟烷基化合物(perfluorinated alkylated substances, PFASs)因具有较高的稳定性、显著的生物富集效应及明显的生物毒性特点,已成为备受关注的持久性有机污染物之一。本研究采用高效液相串联质谱法调查分析了2015—2017年间中国东海区域4个省市(江苏省、上海市、浙江省和福建省)的17个城市12种鱼类水产品519个样品中的19种PFASs的残留情况及分布规律,发现PFASs在大黄鱼(*Larimichthys crocea*)、鲮(*Parabramis pekinensis*)、带鱼(*Trichiurus lepturus*)、河鳗(*Anguilla japonica*)、鲫(*Carassius auratus*)和鳊(*Aristichthys nobilis*)等鱼类水产品中的检出率较高。19种PFASs中,全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonates, PFOS)的检出率、含量均最高,分布最广。随着PFASs碳链长度的增加,其在生物体内的富集作用增强,长链全氟羧酸化合物在所采集的鱼类样品中均有检出,尤其是目鱼和鳊样品中。通过分析不同地域的PFASs平均检测含量,发现江苏省采集的鱼类样品中PFOS的平均检出含量最高,为0.88 μg/kg;浙江省采集的样品中PFASs的检出种类最多,达10种。采用人均日摄入量法(average daily intake, ADI)评估得到PFOS的风险值低于人均日耐受量(tolerable daily intake, TDI),结果表明,东海沿岸省市鱼类水产品中PFOS的潜在健康风险较低,暂时不会对人体造成即时危害。本研究对了解近3年东海沿岸省市鱼类水产品中PFASs的含量水平及安全性具有一定的参考价值,同时可为长期监测东海沿海省市水产品质量安全水平积累基础数据。[中国渔业质量与标准,2019,9(3):13-21]

关键词:全氟烷基化合物;鱼;东海区域;含量;风险评估;高效液相串联质谱法

中图分类号:S94 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-1833(2019)04-0013-09

全氟烷基化合物(perfluorinated alkylated substances, PFASs)是一类含有C-F共价键的含氟有机化合物,通常含有一个疏水性的烷基链和一个亲水性基团(羧酸或磺酸),主要包括全氟烷基羧酸类、全氟烷基磺酸类和全氟磺酰胺类等。早期作为表面活性剂,广泛应用于农药、皮革及食品包装等工业生产和人们的日常生活中^[1-4]。近年来,随着人们对其研究的深入,发现PFASs内C-F共价键键能较大(约110 kcal),具有较高的热稳定性和化学稳定性,因此在环境中很难降解^[5]。毒理学研究表明,PFASs在动物体内的含量达到一定水平时,会产生毒性效应,如肝脏毒性、免疫毒性、生殖毒性及潜在的致癌性等^[6-7]。C-F键呈弱极性,使其易在水生生物体内富集,并通过食物链迁移放大向包括人类在内的高等生物体内转移^[8-9]。鱼类等水产品是人类重要的膳食种类之一,因此,分析并长期监控鱼类中PFASs的残留水平,对人类的健康和饮

食安全具有重要意义。

东海沿岸省市工业化程度较高,周边工业园区(如常熟氟化学工业园、海宁皮革工业区、杭州纺织工业区和造纸工业区等)密集,对该区域的水体和水生生物均可产生一定的影响。2006年,Gulkowska等^[10]研究了舟山等地区鱼类水产品中PFASs含量,发现该地区鱼类中全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonates, PFOS)的含量达0.986 μg/kg。2009年,刘嘉颖等^[11]研究发现上海地区的鱼类水产品中存在较为严重的PFASs污染,其中PFOS和全氟辛酸(perfluorooctanoic Acid, PFOA)污染最为严重,含量分别为2.470和0.862 μg/kg(以湿重计)。2012年,Wu等^[12]分析了江苏、浙江和福建等6个沿海省份的鱼类样本和贝类样本中的PFASs含量,结果表明,江苏地区污染最为严重,在江苏省、福建省和浙江省采集的鱼类样本中,PFOS的含量分别为0.476、0.293和0.063 μg/kg。2013年,崔瑞娜等^[13]对常熟氟化工

收稿日期:2018-12-25;接收日期:2019-05-03

资助项目:国家科技基础性工作专项(2014FYZ30100);农业部公益性行业(农业)科研专项(201503108)

第一作者:叶洪丽(1988-),女,助理研究员,研究方向为水产品质量安全,yehongli12@163.com

通信作者:黄冬梅,女,研究员,研究方向为食品工程,hdm2001@126.com

业园区水生动物样品中的 PFASs 进行分析测定,发现相较于园区外城市的鱼类水产品,园区内鱼类样本中富集了更多 PFASs,样本中总 PFASs 含量范围为 12.93 ~ 394.77 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (以湿重计)。由上可见,东海区域鱼虾等水产动物体中 PFASs 含量较高,需要引起高度重视。

为了解近几年东海区域鱼类水产品中 PFASs 的含量情况,本实验室在 2015—2017 年间自东海区域 4 个省的 17 个城市共采集 12 种鱼类样品,采用高效液相色谱-串联质谱检测方法测定 19 种 PFASs 的残留量,分析 2015—2017 年 PFASs 在东海区域鱼类水产品中的残留分布规律,同时采用人均日摄入量法(average daily intake, ADI)评估 PFOS 的风险值,以为东海沿岸省市鱼类水产品中 PFASs 含量水平监管提供理论依据。

1 样品采集

根据东海沿岸省市鱼类食品生产和消费情况,按照 SC/T 3016—2004《水产品抽样方法》标准程序在东海区域的市场及相关食品企业进行样本采集,采集时间为 2015 年 4 月—2017 年 7 月,采集区域为江苏、上海、浙江及福建 4 省市的 17 个主要城市,包括常州、淮安、无锡、徐州、上海、海宁、嘉兴、宁波、绍兴、台州、温州、舟山、龙岩、宁德、莆田、泉州及漳州。采集的样品主要以鲜活品为主,包括大黄鱼(*Larimichthys crocea*)、鳊(*Parabramis pekinensis*)、鲫(*Carassius auratus*)、带鱼(*Trichiurus lepturus*)、鳙(*Aristichthys nobilis*)、河鳗(*Anguilla japonica*)、鲳(*Pampus cinereus*)、海鳗(*Muraenesox cinereus*)、目鱼(*Sepia esculenta*)、草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)、小黄鱼(*Larimichthys polyactis*)和梅童鱼(*Collichthys lucidus*)等 12 个品种,共采集 519 个样品,包括上海地区的 9 个品种的 250 个样品,浙江省的 9 个品种的 197 个样品,福建省 2 个品种的 52 个样品和江苏省的 2 个品种的 20 个样品。样品采集后,采用车载冰箱运回实验室,解冻均质匀浆,置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰柜中冷藏待用。

2 材料与方法

2.1 仪器与试剂

液相色谱-串联质谱联用仪(Quantum Ultur)购

自 Thermo Fisher 公司;高速离心机(CF16RX II)购自 HITACHI 公司;氮吹仪(N-EVAPTM11)购自 Organomation Associates 公司;涡旋混合器购自 IKA 公司。

全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)、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)、全氟十一烷酸(perfluoroundecanoic acid, PFUDA)、全氟十二烷酸(perfluorododecanoic acid, PFDoA)、全氟十三烷酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四烷酸(perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟十六烷酸(perfluorohexadecanoic acid, PFHxDA)、全氟十八烷酸(perfluorooctadecanoic acid, PFODA)、全氟丁烷磺酸(perfluorobutane sulfonate, PFBS)、全氟己烷磺酸(perfluorohexane sulfonate, PFHxS)、全氟庚烷磺酸(perfluoro-heptane sulfonic acid, PFHpS)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)、全氟癸烷磺酸(perfluorodecane sulfonic acid, PFDS)、全氟辛烷磺酰胺(perfluorooctane sulfonamide, PFOSA)、 $^{13}\text{C}_4$ -全氟辛酸、 $^{13}\text{C}_4$ -全氟辛烷磺酸和 $^{13}\text{C}_8$ -全氟辛烷磺酰胺,共计 19 个标准品(2 g/mL)及 3 个内标(5 g/mL),均购自 Wellington Laboratories 公司。甲醇,HPLC 级,购自 Merk 公司。乙腈,HPLC 级,购自 Merk 公司。甲酸,HPLC 级,购自 Fluka 公司。乙酸铵,HPLC 级,购自 Fluka 公司。 C_{18} 填料,50 μm ,购自艾杰尔公司。石墨化碳黑,CNW BOND Carbon-GCB,120-400 目,购自安谱公司。超纯水(18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$)。其他试剂若无特殊说明,均为分析纯。

2.2 实验方法

参照黄宣运等^[14]建立的 HPLC-MS/MS 检测方法,用内标定量法检测采集样品中的 19 种 PFASs 含量。

2.2.1 提取

称取 5.00 g 匀质试样,于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 50 μL 内标物和 5 mL 超纯水,涡旋混合 1 min 后,加入 10 mL 2% 甲酸-乙腈,高速匀质 1 min 后,加入 1 g 氯化钠、4 g 无水硫酸镁,立即涡旋混匀(避免硫酸镁结块),6 000 r/min 离心 6 min,上清液转移至 15 mL 离心管中,待净化。

2.2.2 净化

称取 100 mg C_{18} 填料、40 mg 石墨化炭黑和 1.5 g

无水硫酸镁于离心管中,与待净化液充分涡旋后,8 000 r/min离心8 min,取上清液于玻璃管,45 °C氮吹至干,加入1.0 mL甲醇水(1:1, V/V)定容,-18 °C冷冻30 min,以10 000 r/min高速离心10 min,吸取上清液过0.22 μm滤膜后,HPLC-MS/MS分析待用。

2.3 仪器方法

2.3.1 液相色谱条件

Thermo Hypersil GOLD (2.5 mm × 100.0 mm, 5 μm)色谱柱;柱温40 °C;流速0.30 mL/min;进样量10 μL。流动相A为5 mmol/L乙酸铵水溶液,流动相B为甲醇,洗脱梯度:0~1 min,10%~40% B;1.01~8.00 min,40%~95% B;8.01~18.00 min,95% B;18.1~20.0 min,10% B。

2.3.2 质谱条件

电喷雾离子源(ESI)负离子模式;喷雾电压为2 500 kV;鞘气流速为10 mL/min;传输管温度为320 °C;碰撞气为氩气;扫描方式为多反应监测(SRM)模式。

2.4 质量控制

采用加标回收实验,检验分析结果的可靠性。采用内标定量法校正样品前处理过程中造成的损失和数据分析时引入的误差,同时每个样品平行检测2次,确保检验结果的准确性和重现性,实现分析过程的质量控制。

取适量PFASs混合标准溶液和混合内标溶液,配置成0.25~25.00 μg/L系列浓度的标准溶液,以目标物的质量浓度为横坐标,定量离子色谱峰面积和内标物的峰面积之比为纵坐标,绘制标准曲线,得到各目标物的回归方程、线性范围及相关系数。另外,在空白样品中加入适量的标准溶液,以信噪比 $S/N=3$ 和 $S/N=10$ 对应的浓度作为各目标物的检出限(limit of detection, LOD)和定量限(limit of quantity, LOQ)。结果表明,19种PFASs在0.25~25.00 μg/L质量浓度范围内线性良好,方法的相关系数 r 在0.992~0.999范围之间,LOD为0.05 μg/kg,LOQ为0.10 μg/kg。

选取阴性鲫样品为空白,分别按0.5 μg/kg和2.5 μg/kg的加标水平配制PFASs标准溶液,每个浓度平行测定6个平行样品,同时做空白实验,采用上述检测方法进行加标样和空白样的检测,最后计算加标回收率(P)和相对标准偏差(RSD)。结果表明,

PFASs在鲫中的加标平均回收率在72.3%~115.3%之间,RSD在1.22%~10.20%,方法的加标回收率和RSD均在检测要求范围之内。

2.5 实际样品分析

采用上述方法检测采集的519个鱼类样品中PFASs的含量,每个样品平行测定2次。当测定结果低于LOQ值(0.10 μg/kg)时,认为没有检出(not detection, N. D.);当测定结果不低于定量限值时,认为有检出,测定值即为检出值。

3 结果与讨论

3.1 鱼类样品中PFASs的检出情况

PFASs在不同鱼类水产品中的检出情况见图1。分析可知,梅童鱼、小黄鱼和海鳗样品中PFASs的检出比例相对较低,低于15%,草鱼、目鱼和鲳样品中的检出比例相当,分别为39%、42%和44%,河鳗、鲮、带鱼、鲫、鳊和大黄鱼等6个品种中检出比例相对较高,均在60%以上,其中采集的大黄鱼样品中的检出率最高,达92.7%。柳思帆等^[15]研究表明这可能由于PFASs能够沿食物链向处于生态营养级的较高层转移,发生生物富集与生物放大,因此PFASs在处于食物链较高级的肉食性鱼类的检出比例及含量大多高于杂食性鱼类。本研究中,PFASs在带鱼、大黄鱼、河鳗等的肉食性鱼类样品中的检出比例高于鲳、目鱼及草鱼等杂食性鱼类样品中的含量,与柳思帆等^[15]的研究结果一致。另外,鱼的食物种类组成、食物质量水平的差异、鱼的年龄和体长等因素也是造成PFASs蓄积的品种差异的重要因素。

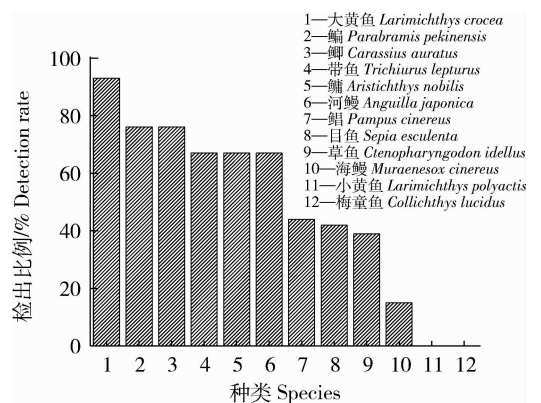


图1 不同鱼类样品中PFASs的检出情况

Fig. 1 Detection ratios of PFASs in different fish samples

表1 19种PFASs的检出量、检出率、含量范围及平均含量

Tab.1 Detection numbers, detection ratios, detection range and the average levels of 19 kinds of PFASs $n=2$

PFASs	样品检出量/个 Detection number	总样品检出率/% Detection rate	含量范围/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ Content	平均含量/ $(\times 10^{-2} \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1})$ Mean content
PFBA(C ₄)	12	2.31	0~0.61	1.11
PFPeA(C ₅)	5	0.96	0~1.22	0.84
PFHxA(C ₆)	0	0	N. D.	N. D.
PFHpA(C ₇)	0	0	N. D.	N. D.
PFOA(C ₈)	17	3.28	0~3.21	1.48
PFNA(C ₉)	10	1.93	0~0.80	0.26
PFDA(C ₁₀)	35	6.74	0~0.84	1.00
PFUdA(C ₁₁)	136	26.20	0~4.79	5.29
PFDoA(C ₁₂)	8	1.54	0~5.76	2.88
PFTTrDA(C ₁₃)	15	2.89	0~4.04	1.52
PFTeDA(C ₁₄)	1	0.19	0~5.24	1.01
PFHxDA(C ₁₆)	0	0.00	N. D.	N. D.
PFODA(C ₁₈)	0	0.00	N. D.	N. D.
PFBS(C ₄)	1	0.19	0~0.54	0.10
PFHxS(C ₆)	15	2.89	0~0.37	0.24
PFHpS(C ₇)	0	0.00	N. D.	N. D.
PFOS(C ₈)	261	50.30	0~8.80	43.00
PFDS(C ₁₀)	0	0.00	N. D.	N. D.
PFOSA(C ₈)	54	10.40	0~1.30	1.91

注:N. D.代表未检出。

表1列出了19种PFASs的检出量、检出率、含量范围及平均含量。在检出的13种PFASs中,PFOS(C₈)在鱼类样品中的检出量、检出率和平均检出含量均最高,分别为261个、50.3%和0.43 $\mu\text{g}/\text{kg}$,这可能与PFOS是部分PFASs及其前体物质的生物代谢转化产物有关^[16-17]。Lio等^[18]报道称长链全氟羧酸类化合物PF(As)最容易在鱼类样品中检出,并且发现PFASs在鱼类样品中检出率的大小顺序为PFOS(49%) > PFUdA(18%) > PFDA(12%)。本研究中,PFOS(C₈)、PFUdA(C₁₁)、PFOSA(C₈)和PFDA(C₁₀)的检出率分别为50.30%、26.20%、10.40%和6.74%,检出率从高到低的顺序为PFOS > PFUdA > PFOSA > PFDA,与文献报道基本一致。同时PFOS(C₈)及长链羧酸PFOA(C₈)、PFNA(C₉)、PFDA(C₁₀)、PFUdA(C₁₁)、PFDoA(C₁₂)、PFTTrDA(C₁₃)和

PFTeDA(C₁₄)的检出含量范围分别为0~8.80、0~3.21、0~0.80、0~0.84、0~4.79、0~5.76、0~4.04和0~5.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$,可见PFOS和长链全氟羧酸化合物是鱼类样品中最主要污染因子。Gawor等^[19]和Olsen等^[20]认为短链PFASs具有更高的渗透性,更快的代谢降解和消除速率,更容易通过体液排出体外。Ahrens等^[21]发现短链PFASs比长链PFASs具有更好的水溶性,可随水流迁移,而长链PFASs更容易吸附在沉积物上或残留在生物体内。Conder等^[22]研究发现,长链PFASs具有明显的生物富集效应,并且碳链越长生物富集能力越强。另有研究表明,PFASs的易解离性使其容易穿透生物体表面,与生物膜上的磷脂层相结合或与肝脏和血液中的蛋白质结合而在生物体内富集^[23-25]。

3.2 鱼体中 PFASs 的暴露水平

表2列出了12种519个鱼类水产品中全氟烷基羧酸类化合物(perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)和全氟烷基磺酸类化合物(perfluoroalkyl sulfonic acid, PFASs)及总PFASs的平均含量水平。实验发现,在519个鱼类样品中共有298个检出PFAS残留,检出率为57.4%;12种鱼类样品中,除小黄鱼和梅童鱼外,其余均被检出存在不同含量的PFASs,检出率为83.3%;19种PFASs中有13种被检出,检出

率为68.4%。鱼类样品的数量检出率和种类检出率分别为57.4%和83.3%,说明东海沿岸省市的鱼类样品中PFASs残留分布较为广泛。周殿芳等^[26]认为,由于大量高键能的C-F键存在,使得PFASs具有高度的热稳定性和化学稳定性,难降解及弱极性等特点。宋彦敏等^[27]认为PFASs的疏水和疏油特性使其极易附着在鱼类体内的蛋白质上,形成稳定结构。本研究中PFASs的检出率较高,与PFASs易在鱼类样品中蓄积的观点相一致。

表2 12种鱼类水产品中PFASs的平均含量
Tab.2 Average levels of the PFASs residues in 12 fish aquatic products

种类 Species	全氟烷基羧酸类化合物(PFCAs)含量									全氟烷基磺酸类化合物 (PFASs)含量				PFASs 总含量
	PFBA	PFPeA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUDa	PFDoA	PFTTrDA	PFTTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFOSA	
大黄鱼 <i>Larimichthys crocea</i>	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.06	0.01	0.01	N. D.	N. D.	N. D.	0.64	0.10	0.82
鳊 <i>Parabramis pekinensis</i>	N. D.	N. D.	0.03	N. D.	0.02	0.03	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.03	0.64	N. D.	0.76
鲫 <i>Carassius auratus</i>	N. D.	N. D.	0.05	N. D.	0.01	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.33	N. D.	0.40
带鱼 <i>Trichiurus lepturus</i>	0.03	0.01	0.01	N. D.	0.01	0.10	0.08	N. D.	N. D.	0.01	N. D.	0.35	N. D.	0.60
鳙 <i>Aristichthys nobilis</i>	N. D.	N. D.	0.01	N. D.	0.15	0.21	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.01	0.07	N. D.	0.45
河鳗 <i>Anguilla japonica</i>	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.02	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.01	N. D.	0.03
鲳 <i>Pampus cinereus</i>	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.09	0.04	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.88	N. D.	1.08
目鱼 <i>Sepia esculenta</i>	0.04	0.17	0.09	N. D.	0.03	N. D.	0.27	0.54	0.44	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	1.57
草鱼 <i>Ctenopharyngodon idellus</i>	0.01	N. D.	N. D.	N. D.	0.01	0.03	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.01	0.33	N. D.	0.39
海鳗 <i>Muraenesox cinereus</i>	N. D.	N. D.	N. D.	0.01	N. D.	0.01	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	0.06	N. D.	0.08
小黄鱼 <i>Larimichthys polyactis</i>	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
梅童鱼 <i>Collichthys lucidus</i>	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

注:N. D.代表未检出。

不同鱼类样品中 PFASs 的检测情况不同,其中带鱼样品和鲳样品中均检出 8 种 PFASs,目鱼样品中检出 7 种,大黄鱼、鳊、鲮及草鱼等样品中均检测出 5 种 PFASs,海鳗和鲫样品中检出 3 种 PFASs,河鳗样品中检出 2 种 PFASs,小黄鱼和梅童鱼样品中均未检出 PFASs。但在不同鱼类样品中,检出的主要 PFASs 污染物种类基本相同。PFOS 作为鱼类样品最主要的 PFASs 污染物之一,其在 9 种鱼类样品中均有检出。其中,鲳样品中 PFOS 的平均含量最高,达 $0.88 \mu\text{g}/\text{kg}$;其次是鳊和大黄鱼,平均含量均为 $0.64 \mu\text{g}/\text{kg}$;草鱼、带鱼和鲫中 PFOS 的平均含量分别为 0.33 、 0.35 和 $0.33 \mu\text{g}/\text{kg}$,其余鱼类样品(目鱼、小黄鱼和梅童鱼除外)中 PFOS 的检出含量虽然比较低,但也均有检出。Schuetze 等^[28]研究了 6 种鱼类水产品中 PFOS 和 PFOA 等的含量,发现鱼体中 PFOA 的含量很低,而 PFOS 的含量很高。史亚利等^[29]以青藏高原的鱼类水产品为研究对象,同发现鱼类样品中 PFOA 的检测率很低,而 PFOS 的检出率高达 96%。本研究中也发现,碳链长度同为 8 个碳原子时,PFOS 的检测率及平均检出含量高于 PFOA,与已有文献报道一致。Ulhaq 等^[30]认为,同碳原子数的全氟磺酸 PFSA 的毒性要略高于全氟羧酸(PFCA)的,所以需要对其高含量的 PFOS 进行进一步的风险评估,考察其对人体健康造成的风险。另外,PFPeA(C_7)、PFDoA(C_{12})、PFTrDA(C_{13})和 PFTeDA(C_{14})在目鱼样品中的检测含量也比较高,PFDA(C_{10})和 PFUDA(C_{11})在鲮样品中的检

出含量比较高,进一步证实了 PFOS 及长链 PFASs 更容易在鱼类样品中检出。除小黄鱼和梅童鱼外,其余鱼类样品中,PFASs 均有检出,说明东海沿岸省市的鱼类水产品中受 PFASs 的污染比较普遍。

3.3 PFASs 在不同地域鱼类水产品中的检出含量

图 2 表示不同地域鱼类水产品中 PFASs 的含量水平。由于 PFOS 为部分 PFASs 及其前体物质的生物代谢转化产物,引起 PFOS 的平均检出含量比较高。由图 2 可知,除 PFOS 外,其余 PFASs 的平均含量均较低,PFOS 在各省市采集的鱼类水产品中均有较高的检出,江苏省的最高,为 $0.79 \mu\text{g}/\text{kg}$,福建省、浙江省和上海市等地区的鱼类水产品中 PFOS 的平均含量分别为 0.48 、 0.44 和 $0.38 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。Wu 等^[12]分析了江苏、浙江及福建等 6 个省份的鱼类样品中 PFASs,同样发现江苏省所采集的鱼类样品中 PFOS 的含量高于其他省份。这可能是受当地氟工厂的影响所致^[13,31]。周殿芳等^[26]认为随着氟化工业的加快发展,高性能、高附加值且不易分解的氟化产品使得长江流域水产品长期处于高浓度的 PFASs 环境中,导致鱼类水产品体内的 PFASs 含量高于其他地区。本研究中,从浙江省采集的鱼类样品中检测出的 PFASs 的种类最多,达 10 种,上海市、江苏省和福建省分别为 6 种、4 种和 3 种。虽然各种 PFASs 检出的平均含量均不高,但检出种类比较多,基于对人类的健康考虑,需引起一定的重视。

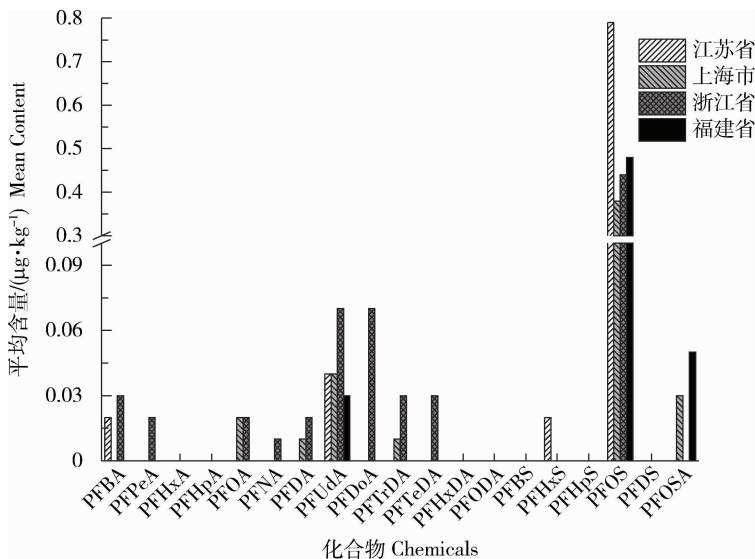


图 2 不同地域鱼类水产品中 PFASs 的含量水平

Fig. 2 The levels of PFASs in fish samples from different regions

3.4 东海区域鱼类水产食品中全氟烷基物质安全风险评价

毒理学研究证实,PFASs具有肝脏毒性、生殖和发育毒性、甲状腺毒性、神经系统毒性、免疫系统毒性及潜在致癌性等,可以通过多种途径(主要为饮食途径)迁移至环境介质及生物体内并进行累积,因此,PFASs可对生态环境及人类健康构成威胁^[15,32-33]。

目前,大多数研究采用ADI来判别PFOS是否会对人体健康造成风险。2008年,欧盟食品安全局食物链中的污染小组曾确立了PFOS和PFOA的每日可耐受摄入量(tolerable daily intake, TDI)分别为150 ng/(kg·d)和1 500 ng/(kg·d)^[34]。如果PFOS的ADI超过建议的TDI值,则需要减少摄入量,降低PFOS的潜在风险;如果ADI低于TDI值,则处于安全范围内,表明经水产品摄入的PFOS暂时不会给人体健康带来风险。

ADI的计算公式^[15,35]为:ADI (ng·kg⁻¹·d⁻¹) =
$$\frac{\text{鱼类日均摄入量}(\text{g} \cdot \text{d}^{-1})}{\text{人均体重}(\text{kg})} \times \text{PFASs 含量}(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$$
式(1)

参照中国人群暴露参数手册^[36]推荐的中国居民体重及鱼类的日均摄入量分别为60.6 kg和30 g。东海沿岸采集的样品中PFOS的平均含量为0.43 μg/kg,根据公式(1),计算得出东海沿岸省市居民通过饮食途径而摄入的PFOS的平均含量约0.213 ng/(kg·d),低于推荐值150 ng/(kg·d)。

本次采集的江苏省鱼类样品中PFOS的平均含量约为0.79 μg/kg,福建省为0.48 μg/kg,浙江省为0.44 μg/kg,上海市为0.38 μg/kg,采用上述方法计算得出4省市的鱼类样品中PFOS的ADI分别为0.39、0.24、0.22和0.19 ng/(kg·d),均小于推荐值150 ng/(kg·d)。

由以上计算可知,此次采集的东海沿岸省市鱼类样品中PFOS的含量未达到危害人体健康的水平。但值得注意的是,欧盟食品安全局建议降低PFOS的推荐值,因此需严格控制PFASs的来源,并长期监控其在鱼类水产品中的分布情况,避免造成对人体健康的潜在风险。

4 结论

本研究通过对2015—2017年间东海沿岸省市的鱼类水产品中PFASs的残留情况及分布规律进行研

究,发现PFASs在采集的海鳗、梅童鱼和小黄鱼等样品中的检出率较低或未检出,草鱼、目鱼、鲳、河鳗、鳙、带鱼、鲫及鳊等鱼类样品中PFASs的检出率基本在40%以上,其中PFASs在所采集的大黄鱼样品中达92.7%,可能是由于不同的生态营养级与生长环境共同作用的结果。作为部分PFASs及其前提物质的生物代谢转化产物,PFQS在12种鱼类样品中有9种被检出,其检出率、检出含量均高于其他PFASs。采集的鲳样品中PFOS的平均含量最高,为0.88 μg/kg。随着碳链的增加,全氟羧酸类化合物在生物体内的富集能力增强,PFOA(C₈)、PFNA(C₉)、PFDA(C₁₀)、PFUdA(C₁₁)、PFDoA(C₁₂)、PFTTrDA(C₁₃)及PFTeDA(C₁₄)等长链全氟羧酸类化合物在所采集的多种鱼类水产品中均有检出,尤其是在目鱼和鳙等样品中。分析不同区域的PFASs检测含量可知,江苏省采集的鱼类样品中PFOS的平均含量高于福建省、浙江省和上海市等地区采集的鱼类水产品样品;在浙江省采集的鱼类样品中检测出的PFASs的种类最多(10种)。对4个省市采集的鱼类样品中PFASs(主要是PFOS)的平均含量进行初步的风险评价,发现4省市PFOS的ADI值均小于其推荐值,说明本次采集的东海沿岸各省市的鱼类水产品中PFASs的含量尚未达到影响人体健康风险的水平,暂时不会对人体造成即时危害。但由于PFASs极易在鱼类水产品中富集,因此仍需严格控制PFASs的来源,并实时监测其含量,以免对人体健康造成危害。

参考文献:

- [1] 朱红祥,王双飞,杨崎峰.全氟烷基共聚物在纸张防油中的研究[J].涂料技术与文摘,2003,24(4):29-32.
- [2] 黄晓兰,吴惠勤,黄芳,等.液相色谱-质谱法测定纺织品和皮革制品中痕量全氟辛酸磺酸盐[J].分析化学,2007,35(11):1591-1595.
- [3] 刘慧婷.食品接触材料及纺织品、皮革中全氟化合物的检测方法研究[D].杭州:浙江大学,2011.
- [4] 李飞,沈春花,曾庆玲,等.污水厂污泥中全氟烷基表面活性剂的高灵敏检测方法优化[J].环境科学学报,2012,32(7):1620-1630.
- [5] 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.
- [6] 方雪梅,王建设,戴家银.全氟类有机污染物的污染状况及其生态毒理研究进展[J].地球科学进展,

- 2010, 25(5): 543-551.
- [7] 冯盘. 食品接触材料中全氟辛酸和全氟辛烷磺酰基化合物的检测和溶出迁移规律研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011.
- [8] 陈笑梅, 刘慧婷, 谢维斌, 等. 食品接触材料中全氟烷基磺酸类化合物的 HPLC - MS/MS 测定[J]. 食品科学, 2010, 31(8): 174-176.
- [9] Müller C E, Silva A O D, Small J, et al. Biomagnification of perfluorinated compounds in a remote terrestrial food Chain: Lichen-Caribou-Wolf[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(20): 8665-8673.
- [10] Gulkowska A, Jiang Q, So M K, et al. Persistent perfluorinated acids in seafood collected from two cities of China[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(12): 3736-3741.
- [11] 刘嘉颖, 赵云峰, 吴永宁. 我国居民典型全氟有机化合物人体暴露水平与暴露途径研究[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2009.
- [12] Wu Y, Wang Y, Li J, et al. Perfluorinated compounds in seafood from coastal areas in China[J]. Environ Int, 2012, 42(1): 67-71.
- [13] 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.
- [14] 黄宣运, 黄冬梅, 薛婷婷, 等. 液相色谱-串联质谱法检测水产品中 19 种全氟化合物[J]. 分析实验室, 2016, 35(增刊): 154-156.
- [15] 柳思帆, 王铁宇, 薛科社, 等. 北京水源地鱼体全氟化合物的暴露水平及其健康风险[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(1): 111-118.
- [16] 杨琳, 李敬光. 全氟化合物前体物质生物转化与毒性研究进展[J]. 环境化学, 2015(4): 649-655.
- [17] Olsen G W, Burris J M, Mandel J H, et al. Serum perfluorooctane sulfonate and hepatic and lipid clinical chemistry tests in fluorochemical production employees[J]. J Occup Environ Med, 1999, 41(9): 799-806.
- [18] Loi E I H, Yeung L W Y, Taniyasu S, et al. Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(13): 5506-5513.
- [19] Gawor A, Shunthirasingham C, Hayward S J, et al. Neutral polyfluoroalkyl substances in the global atmosphere[J]. Environ Sci: Processes Impacts, 2014, 16(3): 404-413.
- [20] Olsen G W, Lange C C, Ellefson M E, et al. Temporal trends of perfluoroalkyl concentrations in American Red Cross adult blood donors, 2000—2010[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(11): 6330-6338.
- [21] Ahrens L, Taniyasu S, Yeung L W Y, et al. Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan[J]. Chemosphere, 2010, 79(3): 266-272.
- [22] Conder J M, Hoke R A, De W W, et al. Are PFCAs bioaccumulative A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds[J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(4): 995-1003.
- [23] Krippner J, Brunn H, Falk S, et al. Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*) [J]. Chemosphere, 2014, 94: 85-90.
- [24] Armitage J M, Arnot J A, Wania F, et al. Development and evaluation of a mechanistic bioconcentration model for ionogenic organic chemicals in fish[J]. Environ Toxicol Chem, 2013, 32(1): 115-128.
- [25] Ng C A, Hungerbühler K. Bioconcentration of perfluorinated alkyl acids: how important is specific binding[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(13): 7214-7223.
- [26] 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.
- [27] 宋彦敏, 周连宁, 郝文龙, 等. 全氟化合物的污染现状及国内外研究进展[J]. 环境工程, 2017, 35(10): 82-86.
- [28] 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.
- [29] Shi Y L, Pan Y Y, Yang R Q, et al. Occurrence of perfluorinated compounds in fish from qinghai-tibetan plateau [J]. Environ Int, 2010, 36(1): 46-50.
- [30] Ulhaq M, Carlsson G, Örn S, et al. Comparison of developmental toxicity of seven perfluoroalkyl acids to zebrafish embryos[J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2013, 36(2): 423-426.
- [31] 魏明翠, 钟文珏, 赵丽霞, 等. 南方某氟化学工业园周围环境中全氟化合物的分布研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(7): 1989-1995.
- [32] 崔燕, 白承连, 徐涛, 等. PFOA 对斑马鱼胚胎发育、行为和 DNA 损伤的毒性研究(英文)[J]. 生态毒理学报, 2012, 7(3): 241-250.
- [33] 程艳, 崔媛, 党志超, 等. 全氟辛烷磺酸(PFOS)对斑马鱼卵黄蛋白原 mRNA 水平的影响[J]. 环境科学, 2012, 33(6): 1865-1870.
- [34] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM). Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in

the Food chain on perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts[J]. EFSA J, 2008, 6(7): 1-131.

[35] 张丽娟, 胡国成, 何连芳, 等. 广州水产品中全氟辛

烷磺酸和全氟辛酸的污染特征[J]. 中国环境科学, 2013, 33(s1): 198-202.

[36] 段小丽, 赵秀阁. 中国人群暴露参数手册[M]. 北京: 中国环境出版社, 2014: 23-26.

Investigation and study of perfluorinated alkylated substances in fish aquatic products in the East China Sea area

YE Hongli¹, YU Weiyue², SHI Yongfu¹, KONG Cong¹, CAI Youqiong¹, YU Huijuan¹, WANG Shuai²,
LIU Yunjiao², HUANG Dongmei^{1*}

(1. Laboratory of Aquatic Product Quality, Safety and Processing, East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China; 2. Institute of food science and engineering, The Shanghai ocean university, Shanghai 201306, China)

Abstract: Owing to their high stability, significant bioaccumulation effect and obvious biological toxicity, perfluorinated alkylated substances (PFASs) as one of the persistent organic pollutants (POPs) have been attracted more attentions. The residues and distribution of 19 kinds of PFASs in 12 fish aquatic products from 17 cities in 4 provinces (Jiangsu, Shanghai, Zhejiang and Fujian) in the East China Sea from 2015 to 2017 were studied by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. And it was found that the detection rate of PFASs was special high in the fish aquatic products such as *Larimichthys crocea*, *Parabramis pekinensis*, *Trichiurus lepturus*, *Anguilla japonica*, *Carassius auratus* and *Aristichthys nobilis*. Among the 19 kinds of PFASs, perfluorooctane sulfonates (PFOS) had the higher detection rate, larger residual contents and wider distribution. With the increase of carbon chain, the bioaccumulation of PFASs in the organism was enhanced, which led to the detection of long-chain perfluorocarboxylic acid compounds in the fish samples, especially in *Sepia esculenta* and *Aristichthys nobilis*. Based on the acceptable detection contents of PFASs, the maximum average detection content of PFOS was 0.88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in fish samples from Jiangsu province, while the maximum detected species of PFASs was up to 10 in fish samples from Zhejiang province. At last, the average daily intake method (ADI) was adopted to preliminarily assess the risk of PFASs. The results showed that the potential health risk of PFOS among the fish aquatic products in the East China Sea area was relatively low, which did not cause immediate hazard to human temporarily. This study has provided a reference for understanding the content levels and safety of PFASs in aquatic products from the provinces and cities along the East China Sea in recent 5 years, which also accumulated fundamental data for monitoring the quality and safety of aquatic products in this area. [Chinese Fishery Quality and Standards, 2019, 9(4): 13-21]

Key words: perfluorinated alkylated substances; fish; the East China Sea; content; risk assessment; high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry

Corresponding author: HUANG Dongmei, hdm2001@126.com

(责任编辑:李晔)