

全氟化合物在食品中的污染情况 及检测方法研究进展

郑 翌,冷桃花,潘煜辰,陈贵宇,秦 宇,顾宇翔

(上海市质量监督检验技术研究院,上海 200233)

摘 要:全氟化合物以其优良的稳定性及表面活性作为加工助剂已被应用于多个领域,但它是一类多脏器毒性的环境污染物,具有持久性、生物积累性、难降解性等特点。本文综述了全氟辛酸和全氟辛烷磺酸等全氟化合物的危害、各国对其使用的限制和规定、各类食品中全氟化合物的污染情况和含量水平的差异,重点比较了不同测定全氟化合物方法的优劣,阐述了今后检测技术的发展方向,为我国开展食品中全氟化合物的风险评估及研究提供参考。

关键词:全氟辛酸,全氟辛烷磺酸,全氟化合物,食品,污染,检测

Research Progress on Contamination and Determination Methods of Perfluorinated Compounds in Food

ZHENG Yi, LENG Tao-hua, PAN Yu-chen, CHEN Gui-yu, QIN Yu, GU Yu-xiang

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai 200233, China)

Abstract: Due to the excellent stability and surfactivity of perfluorinated compounds, they have been used in many fields. However, they are a kind of environmental pollutants with multiple organ toxicity, which have the characteristics of persistence, bioaccumulation and hard degradation. The article mainly summarizes the harm of perfluorinated compounds such as perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate, the domestic and international restrictions and regulations on them. The contamination levels of perfluorinated compounds in different kinds of food were also reviewed. The recent research progress on determination technology of perfluorinated compounds in food was introduced. The advantages and disadvantages of different determination methods are compared emphatically, and the development direction of detection technology in the future is expounded. The article would provide references for the risk assessment and studies on perfluorinated compounds in food.

Key words: perfluorooctanoic acid; perfluorooctane sulfonate; perfluorinated compounds; food; pollution; detection

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)10-0314-07

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2019.10.052

引文格式:郑翌,冷桃花,潘煜辰,等.全氟化合物在食品中的污染情况及检测方法研究进展[J].食品工业科技,2019,40(10):314-319,333.

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)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;主要包括全氟羧酸(perfluorocarboxylic acids, PFCAs)、全氟磺酸(perfluorinated sulfonic acids, PFSA)等,其中全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)是目前应用最广泛的两种全氟有机物。PFCs于20世纪50年代被3M公司开发出,由于氟具有最大的电负性,使得C-F键具有强极性,因此PFCs能够经受强的紫外光照、加热、化学作用、微生物以及代谢作用而很难降解^[1-2];这样特殊的结构和性能使其具备显著的疏水、疏油性、较好的表面活性和非常稳定的化学性质,因此被

广泛应用于纺织品、皮革、阻燃剂和表面活性剂等诸多领域^[3]。然而,大量含PFCs商品的研发、生产、使用和处置,使其通过多种途径迁移至环境介质及生物体内^[4-5],并且被发现种类也越来越多,随着研究的深入,其已被证明对生态环境及人类健康构成了威胁。

本文对PFCs的危害、国内外已出台的限制规定以及食品中的PFCs污染水平进行了综述,通过分析食品中PFCs检测技术的现状和发展趋势,为后续研究和风险评估提供参考。

1 全氟辛酸和全氟辛烷磺酸等全氟化合物的危害

2004年“杜邦特氟龙”事件爆发后,国际社会开始高度关注全氟化合物,由于PFCs难以被新陈代

收稿日期:2018-06-04

作者简介:郑翌(1986-),女,硕士,工程师,研究方向:食品安全,E-mail:zhenyi@sqi.org.cn。

谢、水解、光解、生物降解,导致它会在环境中持久存在,而且 PFCs 不同于其它持久性有机污染物疏水的特性,其在水中的溶解度比较大,能在水体中长期大量存在^[4,6],导致高生物富集性,使处于食物链最顶端的人类存在健康风险^[7]。摄入过多 PFOS 与 PFOA 可引起癌症^[8]、甲状腺毒性^[9]、免疫系统毒性^[10-11]、生殖毒性^[12]等病症。研究表明,孕期母亲 PFCs 暴露对新生儿及婴儿生理、心理发育均存在近期及可能的远期危害效应^[13],因此建议育龄期妇女尽量减少与其相关的一次性纸质包装食品、室内外灰尘等途径的接触。

此外,PFCs 的前体物质也是生物体内 PFCs 污染的主要来源^[14]。如 PFOS 的前体物质包括 N-甲基全氟辛基磺酰胺和 N-乙基全氟辛基磺酰胺,二者为原料可以继续合成前体物质 N-甲基全氟辛基磺酰氨基乙醇和 N-乙基全氟辛基磺酰氨基乙醇^[15]等化合物。PFCs 前体物质分布范围广泛^[16-17],在自然条件下可通过不同方式富集于生物体内并转化为毒性更大和半衰期更长的 PFCs,而且前体物质自身或所转化的中间体也具有类激素作用、细胞毒性等生物学毒性^[14]。

2 国内外全氟辛酸和全氟辛烷磺酸等全氟化合物法规

2009 年斯德哥尔摩公约第四次缔约方大会决定将 PFOS 及其盐类与全氟辛烷磺酰氟列入公约附件 B(限制类)。2015 年斯德哥尔摩公约缔约方大会通过了 PFOA 及其盐类和相关化合物的附件 D 审查(持久性有机污染物特性筛选),决定在其附件 E 审查时应纳入可降解为 PFOA 的盐类和相关化合物。目前不少全氟化合物的毒理学性质尚不清楚,虽然目前公约主要考虑 PFOS 和 PFOA,但是普遍认为应该有更多 PCFs 属于持久性有机污染物。

2008 年欧盟食品安全局食物链污染物科学专家组把 0.03 mg/(kg·d) (b.w.) 作为未观察到损害作用水平(NOAEL)值^[18],再乘以不确定性因子 200 得出人均每天可承受 PFOS 摄入量为 150 ng/(kg·d),PFOA 1500 ng/(kg·d)。此外还有多个机构对 PFOA 和 PFOS 的居民每日的耐受摄入量进行了规定^[7]。2011 年欧盟发布调查报告,认为水产动物源性食品中 PFCs 残留水平明显高于陆源性动物食品,进而提出水产动物源性食品常态化监控 PFCs 的建议。2017 年欧盟发布法规(EU) 2017/1000^[19],正式将 PFOA 新增为第 68 项 REACH 法规限制物质,2020 年 7 月 4 日之后,除豁免情况外,当 PFOA 及其盐类含量 ≥ 25 $\mu\text{g}/\text{kg}$,PFOA 相关物质单项或者多项总含量 ≥ 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 时不得生产或投放市场。

联合国经济合作和发展组织提出过关于限制使用 PFOS 和 PFOA 的导则,美国国家环保局将 PFOA 定义为人类可能致癌物。根据中国《产业结构调整指导目录(2011 年本)》^[20],涂料等用途的 PFOS 将全部淘汰,用于消防和全封闭体系电镀等用途的 PFOS 尚未列入名单中。

3 全氟辛酸和全氟辛烷磺酸等全氟化合物在食品中的污染情况

1968 年就有报道在人体血液中检测到了有机

氟^[21],此后随着检测技术的进步,全世界范围内的水资源、生态环境样品、野生动物和人体内都已经检测到 PFCs 的存在^[5-6,16-17]。目前,生物体内的 PFCs 的确切来源尚不完全清楚,但膳食是途径之一^[22-23]。2012 年,欧盟对欧洲 13 个国家 2006~2012 年间全氟化合物检测数据的统计发现,膳食摄入能导致人体具有暴露 PFCs 的潜在风险,并且儿童的暴露水平是成人的 2~3 倍^[24],因此分析食品中的 PFCs 污染状况具有重要的意义。

3.1 水产品及其制品

结构中末端不同的亲水基团使得不同种类 PFCs 的理化性质各异,从而在水中和沉积物中的含量情况不一致,使不同生活习性的水生生物的富集能力存在差异^[23,25]。美国从 164 个城市河流取样点和 157 个近岸大湖取样点检测的鱼类样品表明,PFOS 的检出频率最高^[23],其次是全氟癸酸、全氟十一酸和全氟十二酸。城市河流样品和大湖样品的最大 PFOS 含量分别为 127、80 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Vassiliadou 等^[26]对地中海鱼类和贝类进行了 PFCs 分析,除沙丁鱼、贻贝和鱿鱼外,所有样品均检出 PFCs。污染物以 PFOS 为主,含量最高的是棒鲈,达 20.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其余样品含量低于 5.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。Domingo 等^[27]对西班牙加泰罗尼亚地区水产品的研究中检出了 7 种 PFCs,各种鱼、甲壳和贝类中至少检出一种 PFCs,平均含量最高的 PFOS 为 2.70 $\mu\text{g}/\text{kg}$,PFOA 平均含量为 0.074 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其中最高的是虾(0.098 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和鳕鱼(0.091 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。

从国内来看,青藏高原、丹江口和汉江的淡水鱼中 PFCs 含量不高^[28-29],其中青藏高原鱼类的 PFOS 为未检出~7.54 $\mu\text{g}/\text{kg}$;PFOA 为未检出~1.86 $\mu\text{g}/\text{kg}$;丹江口和汉江鱼类为的 PFOS 为未检出~1.11 $\mu\text{g}/\text{kg}$;PFOA 为未检出~3.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。长江流域 5 个省份 10 个城市 27 种水产品中黄鳝 PFOS 的检出比例最高^[30],为 78.95%;河蟹中 PFOS 含量水平最高,达 6.29 $\mu\text{g}/\text{kg}$;PFOS 的含量范围整体较 PFOA 高,前者为未检出~11.53 $\mu\text{g}/\text{kg}$,后者为未检出~2.18 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。北京市水源地的鱼体中 PFCs 也存在不同程度的检出^[31],PFOS、PFOA、全氟壬酸、全氟癸酸、全氟十一酸和全氟十二酸的检出率达到 100%,其中 PFOS 和长链 PFCA 是鱼体中的主要污染物,PFCs 总量浓度为 1.70~14.32 $\mu\text{g}/\text{kg}$,肉食性鱼类中 PFOS 含量大多高于杂食性鱼类。

上述研究表明,国内外水生生物体内广泛存在 PFCs,平均含量在 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 级别,以 PFOS 最为普遍。水产品在生产过程中体内会不断富集 PFCs,其在水产品中的含量具有随食物链生物累积放大的效应。由于近年来各种饮食和健康节目和宣传都建议人们少吃畜禽肉,多吃水产品,使得水产品在人类饮食所占的比重加大,经由水产品摄入导致的人体 PFCs 暴露量增加,虽然尚未达到对人体健康具有风险的水平,但有必要加强监控。

3.2 乳及乳制品

通过向母牛喂养含 PFCs 污染物的饲料的方法,可以研究牛奶中 PFCs 的含量变化情况,Kowalczyk

等^[32]饲养的奶牛日平均采食全氟丁烷磺酸、全氟己烷磺酸、PFOS、PFOA 的量分别为 3.4、4.6、7.6 和 2.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 体重。结果表明,随着喂养时间的延长, PFCs 在牛奶中的浓度也随之增加,其中浓度最高的是 PFOS;饲喂结束时,牛奶中 PFOS 含量为 14 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其次为全氟己烷磺酸 2.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,而另外两种几乎不分泌到牛奶中。

我国市售牛奶普遍存在全氟化合物的污染问题^[33],检出最多的是 PFOS, PFOA 和全氟十一酸,含量范围分别为未检出~127.0、未检出~431.9、未检出~15.95 ng/L ;此外,还检测出 3 种全氟化合物前体物质,分别为 1H,1H,2H,2H-全氟己基磺酸、1H,1H,2H,2H-全氟辛基磺酸和 1H,1H,2H,2H-全氟辛基-2-磷酸盐,含量水平低于 PFCs,分别为 3.75、未检出~2.49、未检出~24.56 ng/L 。母乳中也存在全氟化合物前体物质的人体暴露^[34],在 1237 个样品中检测出 3 种全氟化合物前体物质,为 2H-全氟-2-辛烯酸、1H,1H,2H,2H-全氟辛基磺酸和 1H,1H,2H,2H-全氟辛基-2-磷酸盐,含量范围分别为未检出~47.46、未检出~70.68、未检出~35.08 ng/L 。

由于牛奶普遍被 PFCs 所污染,由其制成的乳制品中必然也会存在这些成分,曹民等^[35]报道在婴幼儿乳制品中总 PFCs 浓度为 35.3~282.8 ng/kg ,中位数为 223 ng/kg ;成人乳制品中总 PFCs 含量为 58.3~306.8 ng/kg ,中位数为 231.1 ng/kg 。

上述研究表明,乳及乳制品中 PFCs 的含量水平明显低于水产品,含量在 ng/kg 级别,但由于婴幼儿仅摄入乳制品且代谢、解毒能力弱,因此可能存在一定的潜在风险。

3.3 肉及肉制品

据报道^[35],鸡肉中 PFCs 的主要污染物是 PFOA、全氟戊酸和全氟壬酸,平均值分别为 0.0579、0.0584 和 0.0134 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。在江西省 5 个畜禽主产区市售猪、鸡、鸭肉和肝脏样品中^[36],猪肝 PFOA 的污染水平最高,平均 0.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其次为鸡肝的 0.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$,猪肉、鸡肉、鸭肉均未检出 PFOA;PFOS 仅在猪肝中检出,均值为 0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。北京市市售猪和鸡产品的研究也报道了相似的结果^[37],猪肝中总 PFCs 含量最高(3.438 $\mu\text{g}/\text{kg}$),其次为猪肾(0.508 $\mu\text{g}/\text{kg}$),然后依次为猪心(0.167 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、鸡肝(0.098 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、鸡心(0.050 $\mu\text{g}/\text{kg}$)、猪肉(0.018 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和鸡肉(0.012 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。饲喂 PFOS 污染的饲料后,牛肝脏、肾脏中全氟己烷磺酸残留的量分别达到 61、98 $\mu\text{g}/\text{kg}$,而肌肉中基本未检出^[32]。

肉类中的 PFCs 含量较低的原因是动物体所摄入的 PFCs 易与体内的蛋白质产生结合^[37],在动物内脏等蛋白含量较高的组织中残留,而非脂肪组织和肌肉组织中,这导致喜食内脏类食品的消费会摄入较多 PFCs。相对水产品而言,肉类及内脏中 PFCs 的含量普遍要低 1~2 个数量级,不会对人体造成即时危害。

3.4 蔬菜

在北京果蔬样品中检测出了 5 种 PFCs^[5],其中水

果样品中总 PFCs 含量为 103.8~227.8 ng/kg ,中位数为 170.7 ng/kg ;蔬菜样品中总 PFCs 含量为 67.3~170.7 ng/kg ,中位数为 113.4 ng/kg 。赵玉乐等^[38]对江苏的 50 种蔬菜进行了测定,在 10 个样品中检测出了全氟丁烷羧酸,含量为 0.4~11.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$;两个样品检测出了全氟庚烷羧酸,含量为 0.1~0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$;27 个样品检测出了 PFOA,含量为 0.3~3.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$;仅有一个样品检测出了 0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 全氟己基磺酸。Ji 等表明^[39],居民对马铃薯的日常消费量与人体血液中 PFOA 的暴露水平呈线性关系。

蔬菜中 PFCs 的含量也低于水产品,但蔬菜中的 PFCs 可通过食物链的富集和放大,最终也可能给人类带来一定的风险。

3.5 其它产品

我国沿海 9 个省/市 1060 份鸡蛋样品中 PFCs 检出率接近 50%^[40],检出的 PFCs 以中短链为主,以 PFOS、PFOA、全氟戊酸、全氟壬酸为主,占总量的 82%。各省市鸡蛋样品中的残留受环境影响较大,由于江苏是我国重要的氟工业基地,因此江苏鸡蛋样品残留最高,达 1.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$,浙江最低,为 0.124 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。国外有研究在爆米花类食品中发现了较高浓度的 PFCs^[41-42],推测是来源于食品包装材料的迁移。

4 食品中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸等全氟化合物的检测

4.1 全氟化合物检测标准

由于多类食品中检测到了 PFCs 的污染,因此近年来相关检测技术的研究成为了一个热点。目前国家和行业检测 PFCs 的标准有不少,如 GB 31604.35-2016《食品接触材料及制品全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定》、SN/T 3694.7-2014《进出口工业品中全氟烷基化合物测定》、QB/T 4554-2013《鞋类化学试验方法全氟辛烷磺酸盐和全氟辛酸的测定液相色谱-串联质谱法》等,但食品领域的只有 2 个,分别为 SN/T 3544-2013《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》和 GB 5009.253-2016《动物源性食品中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的测定》,前者适用于鱼、虾、蛋,后者适用于动物源性食品。标准的缺乏给监管部门对植物性样品以及 PFOS 和 PFOA 以外的 PFCs 风险监测带来了困难。目前食品中多种 PFCs 同时测定的方法主要集中于文献报道,因此将文献方法进行标准化也是今后的一个重点方向。

4.2 全氟化合物检测前处理方法

由于 PFCs 分布广泛,很多情况下其含量又是处于痕量水平,所以对前处理要求较高,现在应用于食品基质的前处理手段主要有液液萃取、离子对液液提取、固相萃取等。溶剂提取是最简便的方法,但容易同时提取出杂质,给后续的仪器测定带来较大的基质干扰,现在已基本不会单独采用。离子对液液提取的原理是利用离子对试剂与待测 PFCs 离子通过静电吸引力结合形成的电中性化合物,此物质具有疏水性,从而能被有机溶剂萃取;该方法多用于生

物样品^[43],行业标准 SN/T 3544-2013 也有采用,优点是操作简单,缺点是脂质等共萃取物干扰大,有机溶剂再提取时由于溶剂的改变或挥发,易导致的目标物损失。固相萃取法是利用填料与样品中的杂质相互作用,吸附杂质从而达到降低基质干扰的目的,现已成为实验室最常用的前处理方法之一,应用在了鱼类、蛋类产品 PFCs 测定领域^[44-46],杂质去除效果要远好于溶剂提取和离子对萃取,并且可以浓缩样品中的待测物质,有效降低检出限。基质分散固相萃取和 QuEChERS 方法^[47-50],通过将吸附剂投入提取液中萃取杂质然后再离心分离的方式,将普通固相萃取的提取、洗脱程序简化为一步,优点是样品量低、提取率和检测效率高,常用的吸附剂有碳黑、C18 等,也有如 GB 5009.253-2016 一样混合使用几种吸附剂。综合以上的分析,固相萃取尤其是基质分散固相萃取方式,是目前最适合食品中 PFCs 检测的前处理方法。

此外,痕量 PFCs 检测过程中对本底的控制也是难点,聚四氟乙烯是一类在实验器材中广泛使用的材料,目前很多质谱检测仪器中的管路会使用上述材料,这类含氟的化合物对于测定的准确度存在影响,所以在样品的采集、存储、前处理以及分析过程中应该尽量避免使用该材料。同时由于 PFCs 类化合物会不同程度地吸附在玻璃仪器的表面而很难去除,所以应该采用不锈钢、聚乙烯或者聚丙烯材料的器具。

4.3 全氟化合物的仪器检测方法

由于 PFCs 不具有紫外吸收和荧光性质,不能用紫外检测器或荧光检测器进行检测,目前普遍采用的是质谱检测器或生物标记的方式,食品中 PFCs 的检测方法有气相色谱-质谱法^[51]、生物法^[52-53]和液相色谱-串联质谱法^[44-50]。

由于 PFCs 沸点高,无法对其直接气化进行气相

色谱-质谱法检测,因此需要进行衍生化处理,衍生化虽然能够提高灵敏度,但是会带来其它干扰物,且步骤繁琐,在实际操作中需着重考虑衍生条件及衍生效率,因此对复杂食品基质中 PFCs 的测定很少采用这种方式。

生物法是基于 PFOS 和 PFOA 在体内的作用途径是通过过氧化物酶增值激活受体 (PPAR) 的 α 受体所介导的原理建立的^[53],该方法通过检测 PFOS 和 PFOA 激活的 PPAR 受体上荧光探针的信号强度来进行定量,特异性较强。目前此项研究集中在环境水样的分析,今后有望应用在饮用水中 PFCs 的批量筛选中,但生物法尚未见报道能适用于其它基质的食品。

现阶段 PFCs 检验方法中应用最广泛的是液相色谱-串联质谱法,其与气相色谱质谱法相比不需要衍生化,简化了操作步骤;与生物法相比,适用范围广泛,包括水产品、肉制品、蛋、内脏等^[49-50],而且通常在检测过程中加入同位素内标,使结果更加准确、可靠,各种食品中 PFCs 的检测方法简要比较可见表 1。目前液相色谱-串联质谱法已经较为成熟,所使用色谱柱基本为 C18 柱^[45-46,48],流动相通常为乙酸铵-甲醇梯度洗脱,都采用 ESI 源、负离子、MRM 模式检测,检出限普遍达到 $10^{-2} \sim 10^{-3} \mu\text{g}/\text{kg}$ 级别,回收率在 60%~120% 之间,能够满足绝大多数食品中 PFCs 检测的需求。今后该方法主要的研究方向是继续拓展应用领域,比如之前报道很少涉及的植物性食品、婴幼儿食品和婴幼儿辅助食品等。

4.4 全氟化合物检测方法的发展方向

与液相色谱-串联质谱法相比,液相色谱-飞行时间质谱法具有高选择性和高灵敏度,可将共流物和基质干扰尽可能地减小,进而有助于消除复杂基质干扰造成的假阳性结果,多用于分析复杂基质样品;缺点是线性范围偏窄,拥有该设备的机构相对不

表 1 食品中 PCFs 的典型检测方法

Table 1 Typical methods of determination of PCFs in food

检测方法	提取净化技术	色谱柱	流动相/升温程序	质谱模式	检出限	回收率 (%)
通过式固相萃取液相色谱四极杆静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查鱼肉中全氟化合物及其前体物质 ^[48]	乙腈提取, Oasis PRiME HLB 固相萃取柱净化	C ₁₈ (100 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)	5 mmol/L 乙酸铵: 甲醇梯度洗脱, 0.25 mL/min	HESI 源, 负离子, Full MS/dd - MS ² 检测	0.02~0.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	61.7~122.0
超高效液相色谱-质谱法测定鸡蛋中全氟烷酸和全氟磺酸前体物质 ^[49]	乙腈提取, Waters Oasis WAX 固相萃取柱净化	C ₁₈ (50 mm × 2.1 mm, 1.7 μm)	2 mmol/L 乙酸铵: 甲醇梯度洗脱, 0.4 mL/min	ESI 源, 负离子, MRM 检测	0.06~1.50 $\mu\text{g}/\text{kg}$	74.09~116.80
分散固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱法测定羊肝中 19 种全氟烷基酸 ^[50]	乙腈提取, 乙二胺-N-丙基硅胶、C18、石墨化碳黑 3 种吸附剂分散固相萃取净化	C ₁₈ (100 mm × 2.1 mm, 2.7 μm)	5 mmol/L 乙酸铵: 甲醇梯度洗脱, 0.20 mL/min	ESI 源, 负离子, MRM 检测	0.004~0.111 $\mu\text{g}/\text{kg}$	80~128
气相色谱-质谱联用定性全氟羧酸丁基酯 ^[54]	四丁基硫酸氢铵和碳酸钠溶液提取, 甲基叔丁基醚萃取并衍生化	DB5-HT (15 m × 0.25 mm, 0.1 μm)	35 $^{\circ}\text{C}$ 程序升温至 280 $^{\circ}\text{C}$	EI 源, 全扫描	-	-
快速高通量量子点生物测定环境水样中全氟烷磺酸盐含量 ^[56]	PFOS 和 PFOA 激活 PPAR 受体上荧光探针	-	-	-	2.5 ng/L	104.3~105.9

多,使全国范围内推广应用受限。目前纺织品的PFCs检测已有使用液相色谱-飞行时间质谱法的报道^[54],对于复杂基质食品中痕量PFCs的测定完全可以借鉴该项技术,利用其精确质量数匹配和标准谱库检索进行快速筛查,并使用保留时间和多级特征碎片离子进行定性确证,具有简便、高效、准确等优点。而且随着我国经济水平的不断提高,液相色谱-飞行时间质谱仪也会越来越普及,不再会制约该项技术的应用。

此外,目前国外对于食品中PFCs和其前体物质的检测,有的文献采用了不同的前处理方法分开实施^[55],有的文献虽然对鱼和贻贝中14种PFCs和10种前体物质能同时进行提取,但分别采用了不同液相色谱流动相进行测定^[56];国内相关研究也多是采用不同条件分别测定乳制品中PFCs及其前体物质^[33-34],尚未实现真正意义上的同时检测。而且上述方法中部分目标物的检出限为较高,不利于食品中痕量污染物的检出。今后食品中PFCs和其前体物质检测的前处理技术需要着重研究能同时提取、相同仪器条件测定的技术,从而提高检测效率,还能兼顾各个组分的检出限和回收率。

5 结论与展望

随着对PFCs及其前体物质研究的深入,越来越多环境和生物体样品中的PFCs污染被发现,今后各国对其使用的限制会更加严格。虽然从目前的暴露风险分析,只有水产品中PFCs的含量相对较高,正常饮食不会对人体造成健康问题。但持续监控食品中全氟化合物及其前体物质的含量水平仍然十分必要。为满足复杂食品基质中PFCs测定的需求,今后的研究可以基于基质分散固相萃取-液相色谱-飞行时间质谱的检测技术,通过其所提供的准确分子质量推断出待测组分的分子结构,从而高效地进行PFCs的确证与定量分析;还可以基于目前处于发展初期的生物受体结合技术,通过增强结合的特异性以及复杂食品基质的适应性,应用于PFCs的快速筛查;在样品前处理领域,可以采用液相微萃取的技术,通过优化萃取解吸溶剂种类、盐析效果、萃取及洗脱条件,从而达到更高的富集度,有利于痕量PFCs的检测。

参考文献

[1] Sachi T S, Nobuyoshi Y, Eriko Y, et al. The environmental photolysis of perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoate, and related fluorochemicals [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(5): 1686-1692.

[2] 杨圣舒, 刘美, 张迪. 地表水中典型全氟化合物的污染特性及降解机理研究[J]. *环境科学与管理*, 2017, 42(3): 39-42.

[3] 李英春, 李祺. 氟化合物制备及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 73-75.

[4] Xu J, Guo C S, Zhang Y, et al. Bioaccumulation and trophic transfer of perfluorinated compounds in a eutrophic freshwater food web [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184(1): 254-261.

[5] 曹名, 邵俊娟, 高晓明, 等. 北京市昌平区市售乳制品及水

果蔬菜中全氟化合物的含量及暴露评估[J]. *环境与健康杂志*, 2018, 35(4): 337-339.

[6] Sun R, Wu M H, Tang L, et al. Perfluorinated compounds in surface waters of Shanghai, China: Source analysis and risk assessment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 149: 88-95.

[7] Fromme H, Tittlemier S A, Völkel W, et al. Perfluorinated compounds - exposure assessment for the general population in western countries [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2009, 212(3): 239-270.

[8] Mandana G, Manhai L, Durita M R, et al. Polymorphism in xenobiotic and estrogen metabolizing genes, exposure to perfluorinated compounds and subsequent breast cancer risk: A nested case-control study in the Danish National Birth Cohort [J]. *Environmental Research*, 2017, 154: 325-333.

[9] Surabhi S K, Kim B M, Hong Y C, et al. Prenatal exposure to perfluorinated compounds affects thyroid hormone levels in newborn girls [J]. *Environment International*, 2016, 94: 607-613.

[10] Corsini E, Luebke R W, Germolec D R, et al. Perfluorinated compounds: Emerging POPs with potential immunotoxicity [J]. *Toxicology Letters*, 2014, 230(2): 263-270.

[11] Zheng L, Dong G H, Jin Y H, et al. Immunotoxic changes associated with a 7-day oral exposure to perfluorooctane sulfonate (PFOS) in adult male C57BL/6 mice [J]. *Archives of Toxicology*, 2009, 83(7): 679-689.

[12] Cassone C G, 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]. *Toxicological Sciences*, 2012, 127(1): 216.

[13] 张琦豪. 母亲孕期全氟化合物暴露与0~1岁婴儿身心发育的相关研究[D]. 贵阳: 贵阳医学院, 2015.

[14] 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, 34(4): 649-655.

[15] Vestergren R, Cousins I. Tracking the pathways of human exposure to perfluorocarboxylates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(15): 5565-5575.

[16] Chen S, Jiao X C, Gai N, et al. Perfluorinated compounds in soil, surface water and groundwater from rural areas in eastern China [J]. *Environment Pollution*, 2016, 211: 124-131.

[17] 姚义鸣, 赵洋洋, 孙红文. 天津市大气中全氟化合物挥发性前体物的分布和季节变化[J]. *环境化学*, 2016, 35(7): 1329-1336.

[18] European Food Safety Authority (EFSA). Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts [M]. EFSA J, 2008, 653(1): 1-131.

[19] The European Commission. Commission Regulation (EU) 2017/1000 [OL]. The European Commission, 2017: 2017-08-30.

[20] 国家发展和改革委员会国家发展和改革委员会令 2011年第9号 [EB/OL]. 2011-03-27.

[21] Taves D R. Evidence that there are two forms of fluoride in human serum [J]. *Nature*, 1968, 217(5133): 1050-1051.

[22] Domingo J L, Jogsten I E, Eriksson U, et al. Human dietary

- exposure to perfluoroalkyl substances in Catalonia, Spain. Temporal trend [J]. Food Chemistry, 2012, 135(3): 1575-1582.
- [23] Stahl L L, Snyder B D, Olsen A R, et al. Perfluorinated compounds in fish from U S urban rivers and the Great Lakes [J]. Science Total Environment, 2014, 499: 185-195.
- [24] European Food Safety Authority (EFSA). Perfluoroalkylated substances in food: Occurrence and dietary exposure [J]. EFSA J, 2012, 10(6): 2743.
- [25] Bertin D, Labadie P, Ferrari B J D, et al. Potential exposure routes and accumulation kinetics for poly- and perfluorinated alkyl compounds for a freshwater amphipod: *Gammarus* spp. (*Crustacea*) [J]. Chemosphere, 2016, 155: 380-387.
- [26] Vassiliadou I, Costopoulou D, Kalogeropoulos N, et al. Levels of perfluorinated compounds in raw and cooked Mediterranean finfish and shellfish [J]. Chemosphere, 2015, 127: 117-126.
- [27] Domingo J L, Ericson J I, Perelló G, et al. Human exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain: Contribution of drinking water and fish and shellfish [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(17): 4408-4415.
- [28] 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 Chemistry, 2015, 174: 180-187.
- [29] Shi Y, Wang J, Pan Y, et al. Tissue distribution of perfluorinated compounds in farmed freshwater fish and human exposure by consumption [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2012, 31(4): 717-723.
- [30] 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.
- [31] 柳思帆, 王铁宇, 薛科社, 等. 北京水源地鱼体全氟化物的暴露水平及其健康风险 [J]. 生态毒理学报, 2017, 12(1): 111-118.
- [32] 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]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(12): 2903-2912.
- [33] 杨琳, 王梦, 李敬光, 等. 18 份市售牛奶中全氟化合物及其前体物质含量分析 [J]. 中华预防医学杂志, 2015, 49(6): 524-528.
- [34] 杨琳, 于欣平, 王梦, 等. 中国 12 个省份母乳中全氟化合物前体物质含量分析 [J]. 中华预防医学杂志, 2015, 49(6): 529-535.
- [35] 白润叶, 张毅, 肖陈贵, 等. 中国部分主产区鸡肉中全氟化合物残留水平调查 [J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 730-740.
- [36] 王冬根, 袁丽娟, 张莉, 等. 江西省畜禽产品中全氟辛酸和全氟辛酸磺酸污染情况调查与分析 [J]. 食品科学, 2016, 37(4): 216-221.
- [37] Yoo H, Guruge K S, Yamanaka N, et al. Depuration kinetics and tissue disposition of PFOA and PFOS in white leghorn chickens (*Gallus gallus*) administered by subcutaneous implantation [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2009, 72(1): 26-36.
- [38] 赵玉乐, 朱冬雪, 黄宝勇, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法测定蔬菜中 15 种全氟化合物 [J]. 农产品质量与安全, 2017, 3: 42-48.
- [39] 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]. Science of the Total Environment, 2012, 438(3): 42-48.
- [40] 刘晓涛, 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.
- [41] 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.
- [42] Begley T H. PFAAs in food and migration from food packaging [J]. Reproductive Toxicology, 2012, 33(4): 591.
- [43] Martin J W, Mabury S A, Solomon K R, et al. Progress toward understanding the bioaccumulation of perfluorinated alkyl acids [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, 32(11): 2421-2423.
- [44] 罗海英, 蔡依军, 洗燕萍, 等. 液相色谱-串联质谱法测定鱼肉中的七种全氟有机物 [J]. 食品工业科技, 2011(2): 325-327.
- [45] 郭萌萌, 国佼, 吴海燕, 等. 通过式固相萃取液相色谱四极杆静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查鱼肉中全氟化合物及其前体物质 [J]. 分析化学, 2016, 44(10): 1504-1513.
- [46] 王梦, 王雨昕, 杨琳, 等. 超高效液相色谱-质谱法测定鸡蛋中全氟烷酸和全氟磺酸前体物质 [J]. 中华预防医学杂志, 2016, 50(5): 439-444.
- [47] 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.
- [48] 朱萍萍, 岳振峰, 郑宗坤, 等. 分散固相萃取结合高效液相色谱-串联质谱法测定羊肝中 19 种全氟烷基酸 [J]. 色谱, 2015, 33(5): 494-500.
- [49] 白文荟, 刘金钊, 颜朦朦, 等. 猪肉、猪肝中 17 种全氟烷基化合物的 HPLC-MS-MS 测定 [J]. 色谱, 2015, 6(1): 189-196.
- [50] 何建丽, 彭涛, 谢洁, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定动物肝脏中 20 种全氟烷基类化合物 [J]. 分析化学, 2015, 43(1): 40-48.
- [51] 赵成哲, 朱国华, 刘劲松, 等. 气相色谱-质谱联用定性全氟羧酸丁基酯 [J]. 广州化工, 2012, 40(4): 67-68.
- [52] 张琼方, 吴微, 陈惠林, 等. 全氟化合物量子点荧光法检测 [J]. 中国公共卫生, 2012, 28(11): 1525-1526.
- [53] Zhang J, Wan Y J, Li Y Y, et al. A rapid and high-throughput quantum dots bioassay for monitoring of perfluorooctane sulfonate in environmental water samples [J]. Environment Pollution, 2011, 159(5): 1348-1353.
- [54] 王美玲, 戴洁芸, 成婧, 等. 分散固相萃取/高效液相色谱-离子阱飞行时间高分辨质谱法对纺织品中全氟化合物的快速筛查和确证 [J]. 分析测试学报, 2016, 35(3): 257-263.

(下转第 333 页)

197-198.

[42] 叶小玲, 赵莹, 张声源, 等. 梅州香樟挥发油抗炎活性试验[J]. 广东化工, 2018, 45(8): 49-50.

[43] 王艳英, 王成, 蒋继宏, 等. 侧柏、香樟枝叶挥发物对人体生理的影响[J]. 城市环境与城市生态, 2010, 23(3): 30-32, 37.

[44] 王艳英, 王成, 郝光发, 等. 香樟枝叶挥发物对小白鼠自发行为影响[J]. 生态环境学报, 2012, 21(8): 1423-1428.

[45] 苏远波, 李清彪, 姚传义, 等. 芳樟树叶乙醇提取物的抗癌作用[J]. 化工进展, 2006, 25(2): 200-204.

[46] Chen H P, Yang K, You C X, et al. Chemical constituents and insecticidal activities of the essential oil of *Cinnamomum camphora* leaves against *Lasioderma serricornis* [J]. Journal of Chemistry, 2014(1): 1-5.

[47] Jiang H, Wang J, Song L, et al. GC × GC-TOF/MS analysis of essential oils composition from leaves, twigs and seeds of *Cinnamomum camphora* L. Presl and their insecticidal and repellent activities[J]. Molecules, 2016, 21(4): 423.

[48] Fu J, Zeng C, Zeng ZL, et al. *Cinnamomum camphora* seed

kernel oil ameliorates oxidative stress and inflammation in diet-induced obese rats [J]. Journal of Food Science, 2016, 81(5): 1295-1300.

[49] Fu J, Zeng C, Zeng ZL, et al. *Cinnamomum camphora* seed kernel oil improves lipid metabolism and enhances β_3 -adrenergic receptor expression in diet-induced obese rats [J]. Lipids, 2016, 51(6): 693-702.

[50] Lim S Y, Bauermeister A, Kjonaas R A, et al. Phytol-based novel adjuvants in vaccine formulation: 2. Assessment of efficacy in the induction of protective immune responses to lethal bacterial infections in mice [J]. Journal of Immune Based Therapies and Vaccines, 2006, 4(1): 5.

[51] 张晓晴, 蔡宇杰, 廖祥儒, 等. 香樟酪氨酸酶对 NAA 诱导的响应及其生化性质研究[J]. 西北植物学报, 2008(7): 1359-1365.

[52] 杨福馨, 魏丽娟, 余蕾希, 等. 香樟果抗菌包装材料的开发与性能研究[J]. 包装学报, 2015, 7(2): 5-10.

[53] 陈尚妍, 赵玲华, 徐小军. 天然芳樟醇资源及其开发利用[J]. 林业科技开发, 2013, 27(2): 13-17.

(上接第 307 页)

2010, 7: 231-265.

[21] 陈绍占, 杜振霞, 刘丽萍, 等. 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱法分析雄黄在大鼠脏器中代谢的砷形态[J]. 分析化学, 2014, 42(3): 349-354.

[22] Vahter M, Marafante E, Dencker L. Metabolism of arsenobetaine in mice, rats and rabbits [J]. Science of the Total Environment, 1983, 30: 197-211.

[23] 王瑛, 陈苗苗, 谭婷婷, 等. 海产品中的砷及其代谢机制

的研究进展[J]. 现代食品科技, 2014, 30(11): 256-265.

[24] Vahter M. Mechanisms of arsenic biotransformation [J]. Toxicology, 2002(181-182): 211-217.

[25] Sakurai T. Biological effects of organic arsenic compounds in seafood [J]. Applied Organometallic Chemistry, 2002, 16(8): 401-405.

[26] 郭莹莹, 王联珠, 朱文嘉, 等. 南极磷虾及其产品中砷含量分析及安全性评价[J]. 食品科学, 2018, 39(19): 182-187.

(上接第 319 页)

[55] Gebbink W A, Glynn A, Darnerud P O, et al. Perfluoroalkyl acids and their precursors in Swedish food: The relative importance of direct and indirect dietary exposure [J]. Environment Pollution, 2015, 198: 108-115.

[56] Zabaleta I, Bizkarguenaga E, Prieto A, et al. Simultaneous

determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in mussel tissue and fish muscle tissue and liver samples by liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1387: 13-23.

因本刊已被《中国知网》
(包括“中国知网”优先数字出版库)
独家全文收录, 所以所付稿酬中
已包含该网站及光盘应付的稿酬。