

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021010603

刘逸飞, 李阳, 赵楠楠, 等. 北京市售动物源性食品中全氟化合物赋存及居民摄入风险评估[J]. 环境化学, 2021, 40(11): 3360-3367.

LIU Yifei, LI Yang, ZHAO Nannan, et al. Occurrence of perfluoroalkyl substances in animal-derived food in Beijing and risk assessment of residents' intake[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (11): 3360-3367.

北京市售动物源性食品中全氟化合物赋存及居民摄入风险评估*

刘逸飞 李 阳 赵楠楠 李晓敏** 王培龙 苏晓鸥

(中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 北京, 100081)

摘 要 全氟化合物 (PFASs) 具有极强的环境持久性. 近年来, 随着全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛基磺酸 (PFOS) 及其盐类增列《斯德哥尔摩公约》, 以及欧洲食品安全局 (EFSA) 下调 4 类 PFASs 每周允许摄入量 (TWI), PFASs 的膳食暴露风险受到进一步关注. 动物源性食品是人类暴露 PFASs 的主要来源, 长链 PFASs 是其主要贡献单体. 本研究共采集 150 份北京市售生鲜肉 (畜肉、禽肉、水产品)、禽蛋、奶制品等动物源性食品, 对其中长链 PFASs 的赋存情况和居民膳食暴露进行研究. 结果显示, 共有 72 份样品检出 PFASs, 总检出率为 48%. 动物源性食品中 PFASs 含量范围为 ND—2.94 ng·g⁻¹, 水产品中 ΣPFASs 最高 (20.7 ng·g⁻¹), 次之为蛋类、畜肉、禽肉 (9.29、3.68、2.59 ng·g⁻¹), 奶类最低 (0.30 ng·g⁻¹). PFOA 和 PFOS 是动物源食品中的主要贡献单体, 平均含量分别为 0.09 ng·g⁻¹ 和 0.06 ng·g⁻¹. 对本研究样品中 PFASs 含量开展膳食风险评估, 居民通过动物源性食品摄入 PFASs 含量为 ND—3.68 ng·kg⁻¹·d⁻¹.

关键词 全氟化合物, 动物源性食品, 水产品, 风险评估.

Occurrence of perfluoroalkyl substances in animal-derived food in Beijing and risk assessment of residents' intake

LIU Yifei LI Yang ZHAO Nannan LI Xiaomin** WANG Peilong SU Xiaou

(Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products of CAAS, Beijing, 100081, China)

Abstract Perfluoroalkyl substances (PFASs) are persistent in the environment. Recently, perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts have been listed in the Stockholm Convention for regulation. The European Food Safety Authority (EFSA) adjusted the tolerable weekly intake (TWI) of 4 PFASs so that the risk assessment of PFASs has raised more concern. Animal-derived food is the main source for human exposing to PFASs. Long-chain PFASs are the major contributions. In this study, 150 animal-derived food samples were collected, including raw meat (livestock, poultry and aquatic products), eggs and dairy products. The long-chain PFASs were studied. The detection rate of PFASs was 48%. The range of PFASs concentration in animal-derived food was ND—2.94 ng·g⁻¹, the PFASs concentrations in aquatic products were the highest (20.7 ng·g⁻¹), followed by eggs (9.29 ng·g⁻¹), livestock (3.68 ng·g⁻¹), poultry (2.59 ng·g⁻¹) and milk (0.30 ng·g⁻¹). PFOA (0.09 ng·g⁻¹) and PFOS (0.06 ng·g⁻¹) were the two major congeners in animal-

2021 年 1 月 6 日收稿(Received: January 6, 2021).

* 国家重点研发计划 (2017YFC1600300) 和国家自然科学基金 (21777190) 资助.

Supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFC1600300) and National Natural Science Foundation of China (21777190).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 13911101249, E-mail: lixiaomin@caas.cn

derived food. The dietary risk assessment was carried out and the residents' exposure to PFASs through animal-derived food was $ND-3.68 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$.

Keywords perfluoroalkyl substances, animal-derived food, aquatic food, risk assessment.

全氟化合物(perfluoroalkyl substances, PFASs)是一类人工合成的化学品,化合物碳链上与碳原子相连的氢原子全部被氟原子取代,结构通式为 $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{-R}$ 。大量高能的“碳-氟”键使得此类物质化学性质非常稳定^[1]。由于 PFASs 具有高表面活性及疏水疏油特性^[2],因此被广泛应用于纺织、消防、洗涤剂、炊具制造、食品包装材料等生活用品和工业生产中。PFASs 主要包括全氟烷基羧酸、全氟烷基磺酸、全氟烷基磺酰胺和全氟调聚醇等。全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)是两种主要 PFASs 单体。研究表明, PFOA 和 PFOS 具有致癌性、神经毒性、生殖及遗传毒性等^[2],可通过食物链在生物体内富集,给食物链顶端的人类带来健康危害。2009 年, PFOS 和全氟辛基磺酰氟被列入《斯德哥尔摩公约》名单, PFOA 及盐类也于 2019 年增列公约。2010 年, 欧盟委员会提议开展食品(特别是鱼、肉)中 PFASs 的监控。经济合作与发展组织(Organization for Economic Co-operation and Development, OECD)及美国环保总署(Environmental Protection Agency, EPA)也已将 PFASs 列入“可能使人致癌的物资”名单。据中国环保部公告“2014 年第 21 号文”, 环保部联合十一部委下发了关于“PFOS 及其盐类”等十种持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)禁止生产、使用、流通和进出口的公告。2020 年 9 月, 欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)下调 4 种 PFASs 每周允许摄入量(tolerable weekly intake, TWI)至 $4.4 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{week}^{-1}$ ^[3], 膳食健康面临新的挑战。

PFASs 的大量生产和长期使用导致其在水、大气、土壤等环境介质及生物体中广泛存在。山东多个滨海城市水体中 PFASs 含量水平达到 $10^3-10^4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 数量级^[4]。全国多个省份尤其东部发达地区土壤中普遍检出 PFASs^[5]。在美国食鱼鸟类、水獭等野生动物血清中也发现了 PFASs 的存在^[6]。随着 PFASs 在环境和生物体中研究的深入, 人体对其暴露风险也引发关注。饮食是人体暴露污染物的主要途径。PFASs 能够在动物组织中富集, 膳食研究调查表明动物源性食品在居民饮食结构占据重要地位, 动物源性食品是人体暴露 PFASs 的主要来源^[7-8]。

本研究以北京市售生鲜肉、水产品、蛋类、奶制品为研究对象, 通过对样品中 PFASs 的含量和单体赋存情况进行研究, 获得动物源性食品中 PFASs 的污染数据, 并据此对居民摄入风险进行评价。同时, 本研究工作也将为 PFASs 的监管提供科学依据。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品收集

本研究于 2016 年采集北京市售动物源性食品样品共 150 个, 包括畜肉、禽肉、水产品、蛋类、奶制品各 30 个。样品来自海淀、朝阳、东城、石景山、通州、平谷、丰台、顺义、昌平、延庆、怀柔、密云等 12 个区(县)。样品采集地点包括大、中型超市(25 家)和大型农贸批发市场。样品信息在购买时进行收集。在样品采集过程中, 避免与聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)或其他含氟材料接触。样品采集完成后迅速送往实验室完成匀浆、冻干等预处理, 保存于 -18°C 下待分析。

1.2 材料与试剂

本研究中目标 PFASs 包括 PFOA、PFOS、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一酸(perfluoroundecanoic acid, PFUnDA)和全氟十二酸(perfluorododecanoic acid, PFDoDA)。同位素标记标准品($^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$ 、 $^{13}\text{C}_2\text{-PFHxA}$)用于内标法定量分析。所有标准品购买自 Wellington Laboratories 公司(加拿大)。甲醇(HPLC 级)购自 Thermo Fisher Scientific 公司(美国)。醋酸(纯度为 97%)和氨水(体积分数为 50%)购自 Alfa Aesar 公司(美国)。氢氧化钠(>98%)和醋酸(analytical grade, $\geq 99.5\%$)购自北京化学试剂公司。WAX cartridge 柱购自 Waters 公司(美国)。

1.3 样品前处理

前处理方法参考之前研究工作开展^[9]. 称重 0.1 g 样品到离心管中, 加入 2 ng 内标, 静置老化过夜. 在样品中加入 4 mL 10 mmol·L⁻¹ NaOH 的 MeOH 溶液进行提取, 超声 40 min, 在转速为 4000 r·min⁻¹ 的条件下离心 15 min. 转移上清液至新离心管中, 提取过程重复 3 次, 并将 3 次上清液合并. 将提取液在高纯度氮吹下浓缩至 1 mL, 并用 0.5 mL 1 mol·L⁻¹ 盐酸将其 pH 值调至 5, 加入 50 mL Milli-Q 水进行稀释. 使用 Oasis WAX 柱进一步净化样品, 预先加入 4 mL 0.1% 氢氧化铵甲醇溶液, 4 mL 甲醇和 4 mL Milli-Q 水活化 WAX 柱. 然后, 将稀释后的提取液以每秒 1 滴的流速通过 WAX 柱并注入 4 mL 醋酸铵溶液(pH=4)冲洗杂质, 真空排水. 加入 4 mL 甲醇和 4 mL 含有 0.1% 氨水甲醇溶液洗脱 WAX 柱, 洗脱液氮吹浓缩至 1 mL 待测.

1.4 仪器分析

使用高效液相色谱仪-电喷雾串联质谱仪 (UPLC-MS/MS, TQ-S, Waters, 美国) 对样品中的 PFASs 进行测定. 分离过程使用 Acclaim 120 C₁₈ 色谱柱 (4.6 mm i.d.×150 mm length, 5 μm; Thermo Fisher Scientific, 美国) 进行定性定量分析. 流动相为 10 mmol·L⁻¹ 醋酸铵溶液和乙腈, 流速为 1.0 mL·min⁻¹. 0 min 时醋酸铵浓度为 80%, 4 min 时降至 5%, 7 min 时恢复到初始状态. 进样量为 10 μL, 柱温为 40 ℃.

1.5 质量控制与保证(QA/QC)

实验用材料等均经过背景检测, 避免样品采集和分析过程污染. 每批检测样品包括实验过程空白、标准品和试剂空白, 分别用以监测背景污染、仪器准确性和仪器背景. 使用前, 实验器材等均经过甲醇和超纯水清洗. 每 7 个样品设置 1 个空白, 空白组中测得 PFASs 浓度均低于检出限. 添加回收实验用于分析样品的回收率 (0.5 ng·g⁻¹ 和 5 ng·g⁻¹, *n* = 3). 不同 PFASs 回收率、相对标准偏差 (RSD) 和检出限 (LOD) 如表 1 所示. 本研究中, 7 种 PFAS 回收率为 83.2%—106.8%. 以 3 倍信噪比计算检出限, 检出限为 0.018—0.034 ng·g⁻¹. 低于检测限的数据用 0 代替进行数据统计.

表 1 PFASs 回收率、相对标准偏差和检出限

Table 1 Recoveries, relative standard deviations(RSD) and limits of detection (LOD) of PFASs

目标物Analytes	0.5 ng·g ⁻¹		5 ng·g ⁻¹		LOD/(ng·g ⁻¹)
	回收率/% Recovery	RSD/%	回收率/% Recovery	RSD/%	
PFHxA/FOA	90.2	6.26	88.6	3.81	0.032
	83.6	5.91	92.1	2.09	0.021
PFOS	106.6	7.14	98.3	5.92	0.018
PFNA	83.2	7.22	96.8	1.97	0.022
PFDA	91.6	5.87	98.2	4.85	0.032
PFUnDA	101.2	1.73	106.8	2.73	0.027
PFDoDA	86.4	7.71	102.8	9.81	0.034

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 动物源性食品中 PFASs 含量水平

本研究采集的 150 份样品中 72 份样品检出 PFASs, 检出率为 48%. 各类食品检出率和含量水平如表 2 所示. PFASs 在水产品中检出率 (70%) > 畜肉类 (66.7%) > 禽肉类 (53.3%) > 蛋类 (26.7%) > 奶类 (23.3%). 水产品中 PFASs 总量 (20.73 ng·g⁻¹) > 蛋类 (9.29 ng·g⁻¹) > 畜肉 (3.68 ng·g⁻¹) > 禽肉 (2.59 ng·g⁻¹) > 奶类 (0.30 ng·g⁻¹). 水产品中, PFOA 检出率最高 (53%), PFUnDA 和 PFOS 含量水平最高, 含量分别为未检出 (not detected, ND)—1.93 ng·g⁻¹ 和 ND—2.94 ng·g⁻¹ (平均值分别为 0.16 ng·g⁻¹ 和 0.28 ng·g⁻¹).

为方便比较, 表 3 总结了国内外部分食品中 PFASs 含量水平及单体分布. 与其他研究相比, PFUnDA 含量低于北京 (0.32—3.38 ng·g⁻¹)^[10] 和太湖地区 (0.6—60.0 ng·g⁻¹)^[11], 高于中国香港 (ND—0.71 ng·g⁻¹) 和厦门 (ND—0.81 ng·g⁻¹)^[12] 鱼体中含量. PFOS 浓度高于北京 (0.12—1.95 ng·g⁻¹)^[10]

低于胶州湾(0.87—16.2 ng·g⁻¹)地区^[13]淡水鱼的含量水平. 荷兰(PFUnDA 和 PFOS 含量最高值分别为 0.17、0.31 ng·g⁻¹)^[14]、挪威(PFUnDA 和 PFOS 平均含量分别为 0.02、0.10 ng·g⁻¹)^[15]报道的鱼体中 PFUnDA 和 PFOS 含量均低于本研究水平, 西班牙鱼体中 PFOS(2.70 ng·g⁻¹)和 PFUnDA(0.34 ng·g⁻¹)含量水平^[16]均高于本研究. 贝类(裙边贝)中 PFOA 含量最高, 为 2.41 ng·g⁻¹. 其他研究也表明 PFOA 是贝类中最主要的 PFASs 贡献单体^[14], 如渤海地区贝类中 PFOA 含量高达 126.0 ng·g⁻¹^[17].

表 2 北京市售动物源性食品中全氟化合物含量水平(ng·g⁻¹)
Table 2 PFAS concentrations in animal-derived food from Beijing markets

样品类型 Matrix	检出率 Detection rate	PFHxA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDODA	PFOS	ΣPFASs
蛋类 (n=30)	26.70%	ND (ND ^a —0.42)	0.22 (ND—2.61)	ND (ND—0.19)	0.06 (ND—1.75)	ND	ND	ND (ND—0.36)	9.29
奶类 (n=30)	23.30%	ND	ND (ND—0.05)	ND	ND	ND	ND	ND	0.30
禽肉类 (n=30)	53.30%	0.03 (ND—0.29)	0.05 (ND—0.41)	ND (ND—0.19)	ND	ND	ND	ND (ND—0.03)	2.59
畜肉类 (n=30)	66.70%	0.07 (ND—0.54)	0.03 (ND—0.1)	ND (ND—0.03)	ND (ND—0.02)	ND	ND	0.02 (ND—0.3)	3.68
水产类 (n=30)	70.00%	ND (ND—0.12)	0.13 (ND—2.41)	0.04 (ND—0.62)	0.05 (ND—1.01)	0.16 (ND—1.93)	0.02 (ND—0.25)	0.28 (ND—2.94)	20.73
平均值		0.023	0.09	0.01	0.022	0.03	ND	0.06	

^aND, 未检出.

禽肉和畜肉共检出 PFHxA、PFOA、PFNA、PFDA 和 PFOS 等 5 种单体. 鸡肉中 PFHxA 和 PFOA 含量较高, 分别为 ND—0.29 ng·g⁻¹ 和 ND—0.25 ng·g⁻¹. 北京市售鸡肉中 PFOA 含量低于山东、江苏、四川(PFOA 含量分别为 ND—0.54 ng·g⁻¹、ND—0.29 ng·g⁻¹ 和 ND—2.19 ng·g⁻¹)^[18] 和希腊(<1.00 ng·g⁻¹)^[19] 鸡肉中含量, 高于吉林(ND—0.13 ng·g⁻¹)^[18]、江西(ND)^[20]、荷兰(ND)^[14] 和美国(ND)^[21] 等的水平. 本研究禽肉中 PFHxA 平均含量(0.03 ng·g⁻¹) 高于荷兰(0.007 ng·g⁻¹)^[14] 和挪威(0.01 ng·g⁻¹)^[15] 样品中 PFHxA 水平. 本研究采集的猪肉和牛肉中 PFHxA 含量水平均为最高, 含量分别为 ND—0.32 和 ND—0.54 ng·g⁻¹, 高于荷兰(猪肉、牛肉 PFHxA 含量分别为 <0.011 和 <0.005 ng·g⁻¹)^[14] 和挪威(<0.004 和 <0.003 ng·g⁻¹)^[15] 畜肉中水平. 羊肉中 PFHxA 含量为 ND—0.28 ng·g⁻¹, 与宁夏(0—6.61 ng·g⁻¹) 相比, 含量水平较低, 与山东(0—0.20 ng·g⁻¹) 和内蒙古(0—0.20 ng·g⁻¹)^[22] 羊肉相近.

禽蛋中共检出 5 种 PFASs 化合物, PFOA 和 PFOS 为主要检出单体. 鸡蛋中 PFOA 和 PFOS 含量分别为 ND—2.61 ng·g⁻¹ 和 ND—0.36 ng·g⁻¹. 与中国沿海省市鸡蛋^[8] 相比, 除福建省(ND—4.09、ND—0.67 ng·g⁻¹) 以外, 辽宁(ND—1.64、ND—0.27 ng·g⁻¹)、河北(ND—1.60、ND—0.18 ng·g⁻¹)、山东(ND—1.00、ND—0.17 ng·g⁻¹) 等省份鸡蛋中 PFOA 和 PFOS 浓度均低于本研究水平. 与国外部分报道相比, 荷兰、挪威和美国^[14-15, 21] 鸡蛋中 PFOA 含量水平(分别为 0.03、0.03、0.04 ng·g⁻¹) 均低于本研究(0.22 ng·g⁻¹), 荷兰、挪威和希腊^[14-15, 19] 鸡蛋中 PFOS(分别为 0.03、0.04、8.90 ng·g⁻¹) 高于北京鸡蛋中含量(ND). 本研究鸭蛋中仅有 PFOA 检出, 含量为 0.19 ng·g⁻¹, 与北京(PFOA 含量为 ND—0.84 ng·g⁻¹)^[7]、长三角和珠三角地区鸭蛋(3.14 ng·g⁻¹)^[23] 相比, 本研究鸭蛋 PFOA 污染程度更低.

本研究市售牛奶中仅 PFOA 高于检测限, PFOA 含量为 ND—0.05 ng·g⁻¹, 低于成都(0.37—3.87 ng·g⁻¹)^[24], 与天津、上海、河北、河南(分别为 0.01—0.16、0.01—0.18、0.03—0.37、0.02—0.22 ng·g⁻¹)^[25] 检出情况相当. 与国外研究相比, 本研究结果低于希腊(ND—0.57 ng·g⁻¹)^[19]、意大利(0.50 ng·g⁻¹)^[26] 和波兰(0.07—0.32 ng·g⁻¹)^[27] 牛奶中 PFOA 含量, 高于荷兰(0.001 ng·g⁻¹)^[14]、挪威(0.005 ng·g⁻¹)^[15] 报道的水平, 和美国(0.02 ng·g⁻¹)^[21] 牛奶中 PFOA 含量相近. 但与其他种类食品相比, 文献报道奶制品中 PFASs 含量水平较低, 单体检出较少, PFNA、PFUnDA 和 PFDODA 等长链化合物检出率和水平低^[28], 这与本研究结果一致.

表 3 国内外动物源性食品中 PFASs 含量水平($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)
Table 3 Concentration of PFASs in animal-derived food

国家/地区Nation	PFASs	鱼类Fish	禽肉类Poultry	畜肉类Livestock	蛋类Egg	奶类Milk	参考文献Reference
河北	PFOA	—	—	—	ND ^a —1.60	0.03—0.37	[8]
	PFOS	—	—	—	ND—0.18	—	
山东	PFOA	—	ND—0.54	—	ND—1.00	—	[8]
	PFOS	—	—	—	ND—0.17	—	
江西	PFOA	—	ND	ND	—	—	[20]
	PFOS	—	ND	ND	—	—	
四川	PFOA	—	ND—2.19	—	—	0.37—3.87	[18,24]
	PFOS	—	—	—	—	—	
荷兰	PFOA	0.02	ND	0.02	0.03	0.001	[14]
	PFOS	0.31	ND	0.08	0.03	0.01	
	PFHxA	0.003	0.007	0.011	0.05	0.006	
	PFUnDA	0.17	0.003	0.004	0.02	ND	
挪威	PFOA	0.05	0.05	0.01	0.03	0.005	[15]
	PFOS	0.1	0.02	0.06	0.04	0.007	
	PFHxA	0.02	0.01	0.004	0.01	0.001	
	PFUnDA	0.02	0.01	0.008	0.009	0.002	
希腊	PFOA	ND—6.19	<1.0	ND	ND—0.5	ND—0.57	[19]
	PFOS	5.8	ND	0.9	ND—8.9	ND—0.73	
意大利	PFOA	<0.5	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	[26]
	PFOS	7.65	1.43	2.11	<0.5	0.36	
美国	PFOA	0.05—0.3	ND	—	0.04	0.02	[21]
本研究	PFOA	ND—0.24	ND—0.41	ND—0.1	0.07—2.61	0.04—0.05	
	PFOS	ND—2.94	ND—0.02	ND—0.3	ND—0.36	ND	
	PFHxA	ND—0.12	ND—0.29	ND—0.54	ND—0.42	ND	
	PFUnDA	ND—1.93	ND	ND	ND	ND	

^aND, 未检出.

2.2 PFASs 单体特征

北京市售动物源性食品中 PFASs 的检出率为 PFOA(39.3%)>PFOS(12.7%)>PFHxA(10.7%)>PFNA(5.3%)>PFDA(4.7%)>PFUnDA(4.0%)> PFDODA(2.7%). 平均含量为 PFOA(0.09 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>PFOS (0.06 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>PFUnDA(0.03 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>PFHxA(0.023 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>PFDA(0.022 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>PFNA(0.01 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)>PFDODA(ND). 研究表明一般长链 PFASs 在生物体或食物链中具有生物富集效应^[29], 我们前期对于海洋源性动物产品的研究也表明长链化合物是 PFASs 主要贡献单体^[9]. 而短链 PFASs 在高水分含量的食品中检出较多, 如蔬菜、水果、饮料等^[30].

PFOA 在水产品中检出率最高, 在畜禽肉检出率相当, 奶类中检出率最低. PFOS 在畜肉检出率最高, 水产品次之, 禽肉和蛋类相同. PFOA 和 PFOS 是环境中主要 PFASs 单体, 且前期研究表明水产品是中国人暴露的主要来源^[31]. PFOS 和 PFOA 是人们生产最多和应用最广的两类 PFASs, 在我国各地的江河湖泊水体、沉积物甚至饮用水源中都检测到其存在^[7], 水产品的污染程度与环境中污染物水平相关. 本研究鱼体中 PFOA 含量低于 PFOS, 荷兰、西班牙、挪威鱼体中发现同样规律^[14-16], 且研究发现鱼体中 PFOS 的生物浓缩因子(bioconcentration factor, BCF)高于 PFOA(PFOS 和 PFOA 的 BCF 值分别为 0—935、0—415416)^[32], 由此说明鱼体中 PFOA 的积累能力低于 PFOS. PFHxA 和 PFNA 均在四种食品中检出, 水产品中检出率最高, 肉蛋次之. PFDA 检出率为 4.7%, 在 3 种食品中检出. 检出率最低的 PFASs 为链长最长的 PFUnDA 和 PFDODA, 均只在水产品中检出. 长链 PFASs 在水产品中检出水平较其他产品更高, 这是由于 PFASs 链长与其在水环境中生物富集能力呈正相关关系^[33]. 研究表明, 当

PFASs 碳原子数>7 时具有生物富集能力且随碳链长度增加富集能力增强,但当碳原子数>11 时,富集能力反而下降,因为这些化合物分子体积大,难以通过生物细胞膜^[29].

PFOA 为禽蛋中 PFASs 主要贡献单体.禽蛋中 PFASs 的主要来源为蛋鸡摄入了含有污染物的饲料或者饮水、呼吸等环境暴露途径^[7].前人研究发现鸭蛋中 PFASs 污染水平高于鸡蛋,这是因为鸭在生活习性上与水环境有更多地接触,更易从环境中摄入污染物^[7].本研究中鸡蛋和鸭蛋大多来源于工业化集中养殖,污染特征与散养蛋不同.但本研究采样的鸭肉中 PFOA 浓度高于鸡肉中水平(鸭肉和鸡肉中 PFOA 浓度分别为 ND—0.41 ng·g⁻¹ 和 ND—0.25 ng·g⁻¹),可能是由于上述原因.研究表明蛋和肌肉组织相比,含有更高浓度 PFASs,该浓度差异可能由于在蛋形成过程中 PFASs 从母体向蛋的转移^[34].本研究中鸡蛋 ΣPFASs(4.87 ng·g⁻¹)比鸡肉(1.87 ng·g⁻¹)高,表明禽蛋可能更易富集 PFASs.

2.3 风险评估

饮食摄入是 PFASs 进入人体的主要方式之一^[14].本研究基于市售动物源性食品中 PFASs 含量水平,计算居民通过膳食预测居民 PFASs 的日摄入量(estimated daily intake, EDI),计算公式为:

$$EDI = \sum_n(EI \times IR) / BW$$

其中,EI 是通过食物摄入的 PFASs 的浓度(ng·g⁻¹),IR 是每种食物每日的摄入量(g·d⁻¹),*n* 为不同动物源性食品种类,BW 为成年人平均体重(60 kg)^[9].北京市居民通过动物源性食品摄入 PFASs 的水平如表 4 所示.PFOA 的 EDI 最大值出现在鸡蛋(2.61 ng·kg⁻¹·d⁻¹)中.通过鱼类摄入 PFOS 的 EDI 最高,为 3.68 ng·kg⁻¹·d⁻¹.人体暴露于 PFASs 的健康风险可通过危害指数(hazard ratios, HR)评定,HR 是 EDI 值与全氟化合物参考剂量值(reference dose, RfD)的比值.HR> 1,人体暴露污染物具有潜在健康风险.HR< 1,人体暴露污染的潜在健康风险较低^[7].各类食物每日摄入量参考《中国居民膳食指南》^[35]给出的数据,同时选用美国毒物和疾病登记署(the Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR)给出的参考值 2 ng·kg⁻¹·d⁻¹(PFOS)和 3 ng·kg⁻¹·d⁻¹(PFOA)进行初步健康风险评价^[9].经计算,通过鱼类摄入 PFOS 的 HR 值>1,表明本次采集鱼类中 PFASs 的 EDI 值高于推荐的健康阈值,可能对人类健康产生风险.此外,以 EDI 值×7 来计算 TWI 值,与 2018 年 EFSA 对 PFOA 和 PFOS 建议的 TWI 值相比^[3],北京市民通过蛋类和贝类摄入的 PFOA(TWI 值分别为 18.3、9.87 ng·kg⁻¹·week⁻¹)与通过鱼肉摄入 PFOS(TWI 值为 25.8 ng·kg⁻¹·week⁻¹)的 TWI 值均高于推荐值(PFOA 和 PFOS 的 TWI 推荐值分别为 6、13 ng·kg⁻¹·week⁻¹),表明北京动物源性食品中 PFASs 膳食摄入存在一定的风险,需进一步进行关注.

表 4 PFASs 在动物源性食品中 EDI 值和 TWI 值
Table 4 EDI and TWI of PFASs in animal-derived food

食品种类	人均日摄入量/g	含量/(ng·g ⁻¹)			EDI值/(ng·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)			TWI值/(ng·kg ⁻¹ ·week ⁻¹)		
		PFOA	PFOS	PFNA	PFOA	PFOS	PFNA	PFOA	PFOS	PFNA
蛋类	60	2.61	0.36	0.19	2.61	0.36	0.19	18.3	2.52	1.33
牛奶	300	0.05	ND	ND	0.25	ND	ND	1.75	ND	ND
禽肉	75	0.41	0.03	0.19	0.51	0.04	0.24	3.57	0.28	1.68
畜肉	75	0.54	0.30	0.03	0.68	0.38	0.04	4.76	2.66	0.28
鱼肉	75	0.24	2.94	0.62	0.30	3.68	0.78	2.10	25.8	5.46
贝类	35	2.41	ND	0.10	1.41	ND	0.06	9.87	ND	0.42

3 结论 (Conclusion)

本次对北京市售的 5 类动物源性食品中 PFASs 污染情况的研究发现,7 种 PFASs 在各种食品中均有不同程度的检出,其中 PFOA 和 PFOS 为主要检出单体且含量水平也最高(PFOA 和 PFOS 平均含量分别为 0.09、0.06 ng·g⁻¹).在各类样品中水产品 PFASs 检出率最高,7 种 PFASs 在水产品中均有检出且水产类检出 PFASs 总量最高,表明水产样品更易受 PFASs 的污染影响.各类食品受 PFASs 污染的程度因食品种类,采集地点等不同而异.

通过初步的风险评估以及在最新的 EFSA 的 TWI 阈值下,北京市居民通过摄食动物源性食品对 PFASs 存在一定的暴露风险,尤其水产品中 PFOA、PFOS 和 PFNA 的污染情况及喜食水产品人群的健康风险需引起重视.后续研究需对市售食品 PFASs 污染水平进行持续关注,同时也为我国后续出台 PFASs 含量的相关规定提供依据.

参考文献 (References)

- [1] 贺锦灿,张诗韵,苏榆媛,等.典型全氟有机酸类化合物的样品前处理与分析方法研究进展[J].色谱,2020,38(1):86-94.
HE J C, ZHANG S Y, SU Y Y, et al. Progress on the sample techniques and analytical methods for typical perfluorinated organic acids [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(1): 86-94(in Chinese).
- [2] 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.
YANG L, LI J. Perfluorinated compound precursors: Biotransformation and toxicity [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(4): 649-655(in Chinese).
- [3] SCHRENK D, BIGNAMI M, BODIN L, et al. Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food [J]. EFSA Journal, 2020, 18(9): 6223.
- [4] 杨洪法,史斌,周云桥,等.中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险[J].环境科学,2020,41(4):1607-1618.
YANG H F, SHI B, ZHOU Y Q, et al. Spatial characteristics and ecological risks of perfluoroalkyl substances in coastal urbanized areas of China and south Korea [J]. Environmental Science, 2020, 41(4): 1607-1618(in Chinese).
- [5] 陈诗艳,仇雁翎,朱志良,等.土壤中全氟和多氟烷基化合物的污染现状及环境行为[J].环境科学研究,2021,34(2):468-478.
CHEN S Y, QIU Y L, ZHU Z L, et al. Current pollution status and environmental behaviors of PFASs in soil [J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(2): 468-478(in Chinese).
- [6] KANNAN K, CORSOLINI S, FALANDYSZ J, et al. Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean seas [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(15): 3210-3216.
- [7] 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 Y J, ZHOU Z, SHI Y L, et al. Pollution levels of perfluorochemicals in chicken eggs and duck eggs from the markets in Beijing [J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2013, 34(1): 244-250(in Chinese).
- [8] 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.
LIU X W, ZHANG H, LI J, 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).
- [9] LI X M, DONG S J, ZHANG W, et al. The occurrence of perfluoroalkyl acids in an important feed material (fishmeal) and its potential risk through the farm-to-fork pathway to humans [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 367: 559-567.
- [10] 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.
LIU S F, WANG T Y, XUE K S, et al. Occurrence and human health risk of PFASs in fishes from drinking water sources of Beijing [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(1): 111-118(in Chinese).
- [11] FANG S H, CHEN X W, ZHAO S Y, et al. Trophic magnification and isomer fractionation of perfluoroalkyl substances in the food web of Taihu lake, China [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(4): 2173-2182.
- [12] ZHAO Y G, WAN H T, ALICE Y S L, 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.
- [13] 方国康,徐建明,李若慧,等.全氟化合物污染现状及其与肝型脂肪酸结合蛋白相互作用研究进展[J].食品科学,2020,41(7):329-335.
FANG G K, XU J M, LI R H, et al. Current pollution situation of perfluorinated compounds in waters and foodstuffs and recent progress in understanding their interactions with liver fatty acid binding protein [J]. Food Science, 2020, 41(7): 329-335(in Chinese).
- [14] NOORLANDER C W, van LEEUWEN S P J, TE BIESEBEEK J D, et al. Levels of perfluorinated compounds in food and dietary intake of PFOS and PFOA in the Netherlands [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(13): 7496-7505.
- [15] HAUG L S, SALIHOVIC S, JOGSTEN I E, et al. Levels in food and beverages and daily intake of perfluorinated compounds in Norway [J]. Chemosphere, 2010, 80(10): 1137-1143.
- [16] DOMINGO J L, ERICSON-JOGSTEN 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.
- [17] 孟娣,王赛赛,刘欢,等.水产品中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸检测技术及污染现状[J].食品安全质量检测学报,2016,7(10):

3935-3941.

MENG D, WANG S S, LIU H, et al. Research progress on detection and occurrence of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in aquatic products [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(10): 3935-3941(in Chinese).

- [18] 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.
- BAI R Y, ZHANG Y, XIAO C G, et al. Investigation of perfluorinated compounds in chicken from parts of main producing areas of China [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(2): 730-740(in Chinese).
- [19] KEDIKOGLOU K, COSTOPOULOU D, VASSILIADOU I, et al. Preliminary assessment of general population exposure to perfluoroalkyl substances through diet in Greece [J]. Environmental Research, 2019, 177: 108617.
- [20] 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烷磺酸污染情况调查与分析 [J]. 食品科学, 2016, 37(4): 216-221.
- WANG D G, YUAN L J, ZHANG L, et al. Survey and analysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) pollution in livestock and poultry products from Jiangxi Province [J]. Food Science, 2016, 37(4): 216-221(in Chinese).
- [21] SCHECTER A, COLACINO J, HAFFNER D, et al. Perfluorinated compounds, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticide contamination in composite food samples from Dallas, Texas, USA [J]. Environmental Health Perspectives, 2010, 118(6): 796-802.
- [22] 白润叶. 中国部分主产区鸡肉和羊肉中全氟化合物残留水平调查 [D]. 深圳: 深圳大学, 2016.
- BAI R Y. Investigation on residual levels of perfluorinated compounds in chicken and mutton in some main production areas in China [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2016 (in Chinese).
- [23] QI X, ZHOU J, WANG M, et al. Perfluorinated compounds in poultry products from the Yangtze River Delta and Pearl River Delta regions in China [J]. The Science of the Total Environment, 2019, 689: 1079-1086.
- [24] 方淑红, 彭光垣, 印红玲, 等. 成都饮食中全氟化合物的污染特征及健康风险评估 [J]. 环境科学学报, 2019, 39(5): 1708-1716.
- FANG S H, PENG G Y, YIN H L, et al. Pollution characteristics and human health risk of perfluoroalkyl substance exposure through the diet in Chengdu City [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(5): 1708-1716(in Chinese).
- [25] 余宇成. 牛奶中全氟烷基类物质的残留分析及污染水平调查 [D]. 厦门: 集美大学, 2015.
- YU Y C. Residual analysis and pollution level investigation of perfluoroalkyl substances in milk [D]. Xiamen: Jimei University, 2015(in Chinese).
- [26] 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 Chemistry, 2013, 140(1/2): 197-203.
- [27] SZNAJDER-KATARZYNSKA K, SURMA M, WICZKOWSKI W, et al. The perfluoroalkyl substance (PFAS) contamination level in milk and milk products in Poland [J]. International Dairy Journal, 2019, 96: 73-84.
- [28] JIAN J M, GUO Y, ZENG L X, et al. Global distribution of perfluorochemicals (PFCs) in potential human exposure source-A review [J]. Environment International, 2017, 108: 51-62.
- [29] 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 J P, GUAN Y T, LI M Y, et al. Recent research advances on the bioaccumulation potentials of perfluorinated compounds [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2010, 19(5): 1246-1252(in Chinese).
- [30] HEO J J, LEE J W, KIM S K, et al. Foodstuff analyses show that seafood and water are major perfluoroalkyl acids (PFAAs) sources to humans in Korea [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 279: 402-409.
- [31] ZHANG T, SUN H W, 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]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(20): 11168-11176.
- [32] MAI D H, HYEON J J, HUI H J, et al. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in special management sea areas of Korea: Distribution and bioconcentration in edible fish species [J]. Marine Pollution Bulletin, 2020, 156: 111236.
- [33] ZHANG H Y, VESTERGREN R, WANG T, et al. Geographical differences in dietary exposure to perfluoroalkyl acids between manufacturing and application regions in China [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(10): 5747-5755.
- [34] BERGER U. Tissue distribution of perfluorinated surfactants in common guillemot (*Uria aalge*) from the Baltic sea [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(16): 5879-5884.
- [35] 杨月欣, 张环美. 《中国居民膳食指南(2016)》简介 [J]. 营养学报, 2016, 38(3): 209-217.
- YANG Y X, ZHANG H M. Introduction to Chinese dietary guidelines (2016) [J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2016, 38(3): 209-217(in Chinese).