

鸡蛋中全氟辛烷磺酸以及相关全氟化合物的污染现状

王媛^{*}, 杨伟贤^{*}, 山下信义^{*}, 谷保佐知^{*}, 苏敏嘉^{*}, Margaret B. Murphy^{*}, 林群声^{*}

香港城市大学生物化学系, 海洋污染和保护研究中心, 香港;

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

^{*} 联系人, E-mail: nob.yamashita@aist.go.jp, bhpksl@cityu.edu.hk

2007-09-18 收稿, 2007-12-21 接受

香港城市大学“战略研究基金”(批准号: 7001990)资助项目

摘要 目前环境中全氟有机化合物(PFCs)的污染引起了人们的广泛关注. 近期的研究发现, 中国人血中全氟辛烷磺酸(PFOS)的浓度明显高于其他国家. 本研究的目的是: (1) 检测中国市场鸡蛋中 PFCs 的浓度和组成; (2) 对人类健康进行初步的风险评价. 采集于中国 8 个地区的鸡蛋样品用来检测 11 个全氟有机化合物. 结果显示蛋黄几乎 100% 含有 PFOS, 而蛋白里未检测到(<0.08 ng/g(湿重)). 在全氟烷基磺酸盐(perfluoroalkylsulfonates)中, 只有 PFOS 在所有鸡蛋中被检测出. 而在全氟烷基羧酸盐(perfluoroalkylcarboxylates)中, 全氟十一酸(perfluoroundecanoic acid, PFUnDA)在所有鸡蛋中被检测出, 全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)分别在 75% 和 50% 的鸡蛋样品中被检测出. 鸡蛋中 PFOS 的浓度范围是 45.0 ~ 86.9 ng/g(湿重). 风险评价结果显示, 目前中国鸡蛋中 PFOS 的浓度不会对人类产生即时危害.

关键词

PFOS

鸡蛋

人类健康风险评价

蛋黄

蛋白

全氟辛烷磺酸(PFOS)是一种重要的全氟化合物(PFC), 也是部分全氟化合物在生物体内的最终代谢产物^[1]. 强大的碳氟共价键使得全氟化合物普遍具有很高的热和化学稳定性, 因此被广泛应用于表面防污处理剂等超过 50 年之久^[2,3]. 环境样品中大量全氟化合物的出现引起了人们的广泛关注. 尤其是人类和野生生物体内PFOS的被检出, 使得全世界最大的有机氟化物生产厂家美国 3M 公司在 2000 年宣布停止生产有关PFOS的产品^[4].

在中国, 香港海域、珠江三角洲、珠江以及扬子江陆续检测出PFCs^[5-7]. 舟山和广州的海产食品以及中国东海岸的蚌类样品中也检测到PFCs的存在^[8,9]. 人类暴露研究发现中国人血中PFOS的浓度明显高于其他国家^[10,11].

到目前为止, 人体中PFOS的毒作用特性还没有

被报道, 但是PFOS在大鼠、小鼠、兔子和猴子中的毒作用特性已经被研究^[12-17]. 实验动物连续每天摄入PFOS可以引起大鼠体重下降、肝细胞增生以及血清胆固醇浓度的显著降低^[15,16]. 一些研究还发现PFOS能引起生物体内细胞膜的功能障碍, 线粒体能量代谢障碍以及抑制细胞间隙的连接通讯^[18,19].

生物体内PFCs的主要来源虽然还没有确切的结论, 但研究者推断其主要来源为食物摄入^[8]. 近期的研究表明, 中国舟山和广州地区的海产食物消费不会对沿海人群的健康产生危害. 虽然鸡蛋不是中国人日常生活的主要食物, 但是会存在于其他食物中被人类摄入. 研究表明鸟蛋中累积了大量的PFOS^[20,21], 所以鸡蛋的消费可能会对人类健康产生一定的危害. 本研究的目的是检测中国市场鸡蛋中PFCs的浓度和组成, 并对人类健康进行初步的风险评价.

1) OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) co-operation on existing chemicals: Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts. ENV/JM/RD (2002) 17/FINAL

2) 3M Company environmental and health assessment of perfluorooctane sulfonate and its salts. 2003. Available on USEPA Docket AR-226-1486

1 材料和方法

() 样品来源. 2007年5月至6月间, 从湖北、芜湖、金坛、溧阳、南京和山东当地市场采集鸡蛋样品. 首先用甲醇, 再用 Milli-Q 水清洗鸡蛋壳表面. 每个地区取 3 个鸡蛋混合在一起存放于聚丙烯瓶(PP)中, 并且混合均匀. 另外, 有两个鸡蛋分开蛋黄和蛋白, 分别保存于聚丙烯瓶中, 用于分析 PFCs 在蛋白和蛋黄中的分布. 为了避免污染, 高速搅拌器中所有聚四氟乙烯部分被除去. 为了避免交叉污染, 每一个样品混匀完, 都会以 Milli-Q 水、甲醇和 Milli-Q 水的顺序清洗高速搅拌器. 样品被保存于-20 °C 直至分析.

() 主要标准溶液和仪器. 全氟辛烷磺酸钾购于东京化学工业株式会社(Portland, OR). 全氟己烷磺酸(perfluorohexanesulfonate, PFHxS), 全氟丁烷磺酸(perfluorobutanesulfonate, PFBS)和全氟辛基磺酰胺(perfluorooctanesulfonamide, PFOSA)的钾盐购于 3M 公司. 全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)购于 Avocado Research Chemicals Ltd. (兰开夏, 英国). 全氟辛酸(PFOA)购于 Strem Chemicals, Inc. (Newburyport, MA). 全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)购于 Wako Pure Chemical Industries Ltd (Osaka, 日本). 全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一酸(perfluoroundecanoic acid, PFUnDA)和全氟十二酸(perfluorododecanoic acid, PFDoDA)购于 Fluorochem Ltd (德贝郡, 英国). 13C4-PFOS, 13C4-PFOA, 13C5-PFNA 和 13C2-PFDA 购于 Wellington Laboratories. 所有标准溶液的纯度均大于 95%. Oasis[®] WAX(6 cc, 150 mg, 30 μ m) 固相萃取(SPE)柱是 Waters (Milford, MA)的产品. Milli-Q 水用于整个实验过程. 四丁铵硫酸氢盐(Tetra-n-butylammonium hydrogen sulfate, TBA), 甲基叔丁基醚(methyl-tert-butyl ether, MTBE), 碳酸钠(sodium carbonate), 甲醇(methanol), 醋酸铵(ammonium acetate, 97%), 铵溶液(25%)和乙酸(99.9%)购于 Wako Pure Chemical Industries (Osaka, 日本).

() 样品前处理. 鸡蛋中PFCs的提取采用离子对提取法^[22], 以及利用SPE-Oasis[®]-WAX^[23]进行萃取. 1 g鸡蛋样品中加入 1 mL 0.5 mol/L TBA和 2 mL 0.25 mol/L碳酸钠缓冲液(pH 10), 加入 5 mL MTBE进行震荡混合 20 min后萃取(250 r/min). 以 3000 r/min

离心 15 min后, 收集上层 4 mL MTBE相于新的 15 mL PP 试管中. 沉淀部分再次加入 5 mL MTBE以同样方法萃取 2 次. 收集的萃取液加入 1 mL甲醇后, 用高纯氮吹至 1 mL. 在此 1 mL溶液中, 取 0.5 mL加入 100 mL Milli-Q水混合后过Oasis[®] WAX柱. 过柱前, SPE柱首先用 4 mL 0.1%铵的甲醇溶液, 4 mL甲醇和 4 mL Milli-Q水进行活化. 样品过柱时, 速度控制在每秒 2 滴. 样品过完后, 用 20 mL 0.01% NH₄OH/ H₂O和 30 mL Milli-Q水清洗以清除所有无机氟化物. 再以 4 mL 25 mmol/L醋酸盐缓冲液(pH 4)冲洗. 以 3000 r/min离心 2 min除去残留的水. 因为水有可能影响后面过程的效率和PFOSA的回收率. 目标分析物用 4 mL甲醇洗提, 再用 4 mL 0.1%的氨水的甲醇溶液洗提. 洗提液用高纯氮吹至 0.5 mL.

() 仪器分析. 鸡蛋中PFCs的浓度用高效液相色谱/电喷雾负离子源串联质谱(HPLC/negative ESI/MS/MS)进行定量分析. 液相色谱柱为C18 柱(Keystone Betasil C18, 2.1 mm i.d. $\times$ 50 mm). 流动相为 2 mmol/L醋酸铵和甲醇的混合溶液, 流速为 300 μ L/min, 从体积比 9:1 开始, 在 10 min以内, 转换成 100%的甲醇, 保留 3 min. 再以原速度慢慢降至初始体积比. 进样量为 10 μ L. 质谱电离源为电喷雾电离负源(ESI). 雾化温度为 450 °C. 辅助气(N₂)的流量为 610 L/h. 有关PFCs的选择性监测离子质荷比和质谱参数信息可参考Taniyasu等人^[23]的文章.

() 质量保证和质量控制. 为了达到更低的检测限和减少实验本身的污染, 所有仪器中可能会产生影响的聚四氟乙烯材料均被除去^[24]. 选择经严格检测过无空白的PP管. 在鸡蛋中加入所有待测物的标准溶液, 按照上述实验步骤进行回收率检测. PFBS, PFHxS, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA和PFOSA 的回收率分别是 98%, 100%, 119%, 109%, 100%, 94%, 113%, 108%, 103%和 104% ($n=4$)(表 1). 因为鸡蛋中PFOS的浓度很高, 选择 ¹³C混合标准液(C4-PFOS, C4-PFOA, C5-PFNA和 C2-PFDA)测过高浓度待测化合物的回收率, 结果分别是 97%, 99%, 103%和 102%. 蛋黄和蛋白中的回收率范围是 70%~121%(表 1). PFC浓度不通过回收率来校正, 且所有样品均进行平行分析.

每一组样品的提取都包含空白和回收率的检测. 当与标准曲线相对应的峰面积有重复性, 浓度高于空白水平, 且信噪比大于 10 时, 最低分析物浓度即

表 1 实验程序空白(ng/mL), 回收率(%)及鸡蛋、蛋黄、蛋白的加样回收率(%)

	n	PFOS	PFHxS	PFBS	PFOSA	PFDODA	PFUnDA	PFDA	PFNA	PFOA	PFHpA	PFHxA	13C4PFOS	13C4PFOA	13C5PFNA	13C2PFDA
LOQs		0.08	0.01	0.01	0.08	0.05	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01				
空白	4	<0.08	<0.01	<0.01	<0.08	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01	—	—	—	—
程序回收率	4	83	98	97	84	86	104	99	100	101	107	98	—	—	—	—
SD		10	3	6	17	7	5	7	0	12	2	4				
加样回收率	4	—	100	98	104	103	108	113	94	100	109	119	97	99	103	102
SD			4	5	1	1	1	2	1	1	3	2	7	3	5	3
蛋白	4												70	88	121	80
SD													1	3	11	1
蛋黄	4												81	98	86	98
SD													1	3	12	4

为该实验的检测限(LOQs)。标准曲线由 6 个不同浓度的标准液来确定(10, 50, 200, 1000, 10000, 20000 pg/mL)。

() 统计分析。鸡蛋中待测的全氟化合物之间的关系比较采用 Spearman 秩相关分析。差异水平标准定义为 $\alpha=0.05$ 。

() 食物调查和风险评价。2001 年曾对舟山地区 160 位健康的成年人进行了饮食调查, 该调查已应用于其他有关持久性有机污染物风险评价的研究^[25,26]。结果显示舟山地区平均每人每天摄入的蛋总量约为 7 g, 占饮食总量的 0.6%。该调查中的蛋包括鸡蛋、鸭蛋、鹌鹑蛋等, 本实验的研究对象仅是鸡蛋。鉴于中国其他地区未做过类似的饮食调查, 于是本实验将用该调查的数据作出初步的风险评价分析。为了评价潜在的公共健康危险, 将PFOS的暴露浓度与基准剂量作比较, 此基准剂量来源于非致癌性健康效应的参考剂量(RfD)。虽然政府机构还未有评估PFCs的参考剂量, 但有关大鼠的慢性致癌和遗传效应的研究评估了PFOS的参考剂量。在此基础上, PFOS的参考剂量为 0.025 $\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ^[27]。人类摄入鸡蛋中PFOS的健康风险需要通过相关危害比值(HRs)进行评估。这一比值是通过平均每日摄入量(ADI)除以基准剂量得到的(公式(1))。亚洲人的平均体重是 60 kg^[8]。相关危害比值大于 1 则表明平均暴露水平超过基准浓度^[28]。

$$\text{危害比值(HR)} = \text{ADI/基准剂量}, \quad (1)$$

$$\text{ADI} (\mu\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d})) = \frac{\text{鸡蛋的消费量}(\text{g}/(\text{kg}\cdot\text{d}), \text{湿重}) \times \text{PFCs 浓度}(\mu\text{g}/\text{g}, \text{湿重})}{\text{蛋重}} \quad (2)$$

2 结果与讨论

本研究提出了鸡蛋中 PFCs 的新测定方法, 并同时研究了鸡蛋蛋白和蛋黄中 PFOS 浓度的分布。表 1 提供了空白、回收率以及加样回收率的数据。回收率结果显示, 用现有方法提取鸡蛋中 PFCs 是可行的, 而蛋白和蛋黄中的 PFOS 是可比较的。实验结果表明, 蛋黄中几乎 100% 含有 PFOS, 蛋白中却检测不到 ($<0.08 \text{ ng/g}$, 湿重)。这与其他研究发现蛋黄中 PFOS 的含量接近 98% 而蛋白中的含量少于 1% 相一致¹⁾。这两份研究表明大部分的 PFOS 转移到了蛋黄中。有关其他种类蛋黄蛋白中的分布情况, 还需要进一步的研究。

到目前为止, 研究多集中于水鸟、鲸豚类等野生动物体内血清或肝脏样品中PFCs浓度的检测, 但鲜有研究涉及到食物中PFCs的污染情况^[8,29]。美国^[29]、加拿大²⁾、英国³⁾以及西班牙^[30]曾经研究过食物中PFCs的污染情况, 但是在中国, 只有一篇关于水产食物中PFCs的污染情况的报道^[8]。因此本次研究将为中国食物(鸡蛋)中PFCs的污染情况提供更多的信息数据。

本次实验共检测了 11 个全氟化合物(表 2)。从中国 8 个地区采集了鸡蛋样品, 且每个地区的样品由 3 个鸡蛋组成。在全氟烷基磺酸盐(perfluoroalkylsulfona-

1) Newsted J L, Beach S, Gallagher S, et al. The acute and chronic effects of perfluorooctane sulfonate (PFOS) to Northern Bobwhite quail (*Colinus virginianus*). Poster presentation #PH277 Fourth SETAC World Congress and 25th Annual Meeting in North America, Portland, Oregon 14-18 November, 2004

2) Centre Analytical Laboratories, Inc. Analysis of PFOS, FOSA and PFOA from various food matrices using HPLC electrospray/ mass spectrometry; Centre Study Number 023-057; Centre Analytical Laboratories, Inc., 2001

3) Central Science Laboratory. Perfluorooctane sulphonic acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and related compounds in food, development and validation of a method and analysis of Total Diet Study samples. CSL Report FD 05/23, 2005, Central Science Laboratory, Sand Hutton, UK

表 2 中国鸡蛋中 PFC 的浓度和蛋白、蛋黄中 PFC 的浓度(ng/g(湿重))

地区/样品	n	PFOS	PFHxS	PFBS	PFOSA	PFDODA	PFUnDA	PFDA	PFNA	PFOA	PFHpA	PFHxA
LOQs		0.08	0.01	0.01	0.08	0.05	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.01
南京 1	组合样 ^{a)}	47.2	<0.01	<0.01	<0.08	<0.05	0.0747	0.021	<0.05	0.0338	<0.01	<0.01
南京 2	组合样 ^{a)}	36.9	<0.01	<0.01	<0.08	<0.05	0.0114	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01
金坛	组合样 ^{a)}	76.9	<0.01	<0.01	<0.08	<0.05	0.105	0.042	<0.05	0.0327	<0.01	<0.01
溧阳	组合样 ^{a)}	34.7	<0.01	<0.01	<0.08	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01
芜湖 1	组合样 ^{a)}	48.5	<0.01	<0.01	<0.08	0.164	0.513	0.209	0.104	0.089	<0.01	<0.01
芜湖 2	组合样 ^{a)}	45.0	<0.01	<0.01	<0.08	0.158	0.584	0.312	0.261	0.0914	<0.01	<0.01
山东	组合样 ^{a)}	41.8	<0.01	<0.01	<0.08	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05	0.0251	<0.01	<0.01
湖北	组合样 ^{a)}	86.9	<0.01	<0.01	<0.08	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01
蛋黄 1	1	107	<0.01	<0.01	<0.08	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01
蛋黄 2	1	87.6	<0.01	<0.01	<0.08	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01
蛋白 1	1	<0.08	<0.01	<0.01	<0.08	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01
蛋白 2	1	<0.08	<0.01	<0.01	<0.08	<0.05	<0.01	<0.01	<0.05	<0.01	<0.01	<0.01

a) 组合样: 每组由 3 个鸡蛋组成

tes)中, 只有 PFOS 在所有鸡蛋中被检测出. 而在全氟烷基羧酸(perfluoroalkylcarboxylates)中, PFUnDA 在所有蛋中被检测出, PFOA 和 PFDA 分别在 75%和 50%的鸡蛋样品中被检测出. PFDODA 和 PFNA 只在芜湖的样品中被检测出. 所有样品均未检测到 PFHpA, PFHxA 和 PFOSA. PFOS 的浓度比全氟烷基羧酸高出 30~8000 倍.

湖北鸡蛋中 PFOS 含量最高, 是含量最少的溧阳鸡蛋中的两倍. 中国其他生物样品(大熊猫、小熊猫^[31]和人类^[10,11]的血样)中也发现了高浓度的 PFOS. 近期有关鸡的暴露实验表明, 体内除去 PFOA 的速度要明显高于 PFOS¹⁾. 因此, PFOS 可能在鸡体内高蓄积从而转移到鸡蛋中, 使得鸡蛋中含有高浓度的 PFOS. 要更好地说明这点还需要进一步的研究. 然而目前, 本研究和其他研究均表明在中国 PFCs 的污染以 PFOS 为主. 虽然 PFUnDA 的浓度远小于 PFOS, 但其是全氟烷基羧酸中的主要污染物, 且在芜湖的样品中含量较高. 溧阳鸡蛋中 PFUnDA 的含量最少, PFOA 的浓度也远低于 PFOS.

PFOS 占有 PFC 总量的 99.8%以上, PFUnDA 是第二个主要污染物, 且是唯一能够检测到的全氟烷基羧酸. 而芜湖两个市场中的鸡蛋样品里, 除了 PFUnDA 以外, 还检测到 PFDODA, PFDA, PFNA 和 PFOA, 但是他们的浓度远低于 PFOS. 中国人血样品中也有类似的发现, PFOS 是 PFCs 的主要组成成分^[11],

舟山和广州的水产食物中全氟烷基羧酸的主要成分是 PFUnDA^[8].

本实验所有样品中均可检测到 PFOS 和 PFUnDA. 统计学分析 PFOS 和 PFUnDA 的浓度之间没有显著的相关性. 这表明 PFOS 和 PFUnDA 有不同的污染源或不同的生物积累途径.

人类体内 PFCs 的主要来源可能通过受污染的食物摄取、水的饮用以及空气的吸入, 鸡与人有相似的暴露途径, 但食物摄取品种要远少于人类. 中国空气中 PFCs 的浓度水平还未有报道, 而且目前还缺乏自来水和地下水等饮用水中 PFCs 浓度的研究, 但有研究关于中国北方以及上海的自来水中 PFOS 的污染情况, 该浓度水平与意大利自来水相似, 但远低于德国^[32,33]. 鸡的食物主要是玉米、谷物以及含丰富蛋白质的食物, 例如鱼饲料、鱼油等, 这些有可能是 PFCs 的污染源. 另外, 近期有研究报道, 食物的包装过程可能会引起食物 PFCs 的污染^[29]. 因此, 鸡体内的 PFCs 可能来源于鸡饲料或者鸡饲料的包装袋, 从而导致鸡蛋中高浓度的 PFOS.

英国的某个食物调查显示鱼类和贝壳类动物体内含有高浓度的 PFOS, 加拿大也有报道显示食物中鱼和牛肉中的 PFOS 浓度较高^[29]. 中国鸡蛋中 PFOS 的浓度明显高于英国(1 ng/g(湿重)¹⁾) and 西班牙(0.077~0.088 ng/g(湿重)^[30]). 但是鸡蛋中 PFOA 的浓度却很低, 甚至低于检测限(英国: <1 ng/g(湿重)¹⁾, 西班牙:

1) 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. *Ecotoxicol Environ Safety*, 待发表

<0.057 ng/g (湿重) [30], 中国: <0.01~0.09 ng/g (湿重)). 世界各国鸡蛋中PFOS浓度的差异可归结于鸡饲料及鸡的进食习惯的不同。

虽然鸡蛋不是人类日常饮食的主要成分, 但对受污染鸡蛋的消费仍可能影响到人类的健康。本研究对受污染鸡蛋的消费做出初步的风险评价。表3列出了平均每天摄入量(ADI)和危害比值(HR)。各地鸡蛋中PFOS非致癌危害比值均小于1。另一关于海产食物中PFCs浓度的研究也显示了类似的结果, 表明基于目前的毒理学信息, 海产食物中的PFCs浓度不会对沿海人群产生危害 [8]。然而值得注意的是, 第一, 人类的日常食物摄入不仅仅是鸡蛋, 其他受污染食物的摄入所导致体内PFCs浓度的积累还有待进一步研究。第二, 本研究的风险评价建立在鸡蛋的直接消费上, 未考虑到鸡蛋的间接消费, 因此实际的风险可能被低估。第三, 本研究的食物调查数据来源于沿海

表3 中国市民平均每天摄入鸡蛋量(ADI)和 PFOS 的危害比值(HR)

地区	浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	ADI/ $\mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1\text{a}}$	HR
南京 1	0.0472	0.00551	0.22
南京 2	0.0369	0.00431	0.17
金坛	0.0769	0.00897	0.36
溧阳	0.0347	0.00405	0.16
芜湖 1	0.0485	0.00566	0.23
芜湖 2	0.0450	0.00525	0.21
山东	0.0418	0.00488	0.20
湖北	0.0869	0.01010	0.40

a) 亚洲人平均体重为 60 kg, 平均每人每天鸡蛋摄入量为 7 g

城市舟山, 而内陆地区人们的生活方式可能与沿海城市有很大的差异, 内陆地区可能有更高的鸡蛋消费量。目前本研究显示中国鸡蛋中 PFOS 的浓度水平不会对人们产生即时危害。

参考文献

- 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 Occup Environ Med*, 1999, 41: 799—806[doi]
- Sohlenius A K, Andersson K, Bergstrand A, et al. Effects of perfluorooctanoic acid—a potent peroxisome proliferators in rat—on Morris hepatoma 7800C1 cells, a rat cell line. *Biochim Biophys Acta*, 1994, 1213: 63—74
- Giesy J P, Kannan K. Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 146A—152A[doi]
- Renner R. Evidence of toxic effects and environmental impacts has sent researchers scrambling to obtain data. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 154A—160A
- So M K, Taniyasu S, Yamashita N, et al. Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 4056—4063[doi]
- So M K, Miyake Y, Yeung W Y, et al. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China. *Chemosphere*, 2007, 68: 2085—2095[doi]
- Wei S, Chen L Q, Taniyasu S, et al. Distribution of perfluorinated compounds in surface seawaters between Asia and Antarctica. *Mar Pollut Bull*, 2007, 54: 1813—1818[doi]
- Gulkowska A, Jiang Q T, So M K, et al. Persistent perfluorinated acids in seafood collected from two cities of China. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3736—3741[doi]
- So M K, Taniyasu S, Lam P K S, et al. Alkaline digestion and solid phase extraction method of perfluorinated compounds in mussels and oysters from South China and Japan. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2006, 50: 240—248[doi]
- Jin Y, Liu X, Zhang X, et al. Perfluorooctanesulfonate situation in serum of common population. *Chin J Public Health*, 2003, 19: 1200—1201
- Yeung L W, So M K, Jiang G, et al. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 715—720[doi]
- Case M T, York R G, Christian M S. Rat and rabbit oral developmental toxicology study with two perfluorinated compounds. *Inter J Toxicol*, 2001, 20: 101—109[doi]
- Lau C, Thibodeaux J R, Hanson R G, et al. Exposure to perfluooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. II: Postnatal evaluation. *Toxicol Sci*, 2003, 74: 382—392[doi]
- Lau C, Butenhoff J L, Rogers J M. The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives. *Toxicol Appl Pharmacol*,

- 2004, 15: 231—241[[doi](#)]
- 15 Seacat A M, Thomford P J, Hansen K J, et al. Sub-chronic dietary toxicity of potassium perfluorooctane sulfonate in rats. *Toxicology*, 2003, 183: 117—131[[doi](#)]
- 16 Seacat A M, Thomford P J, Hansen K J, et al. Subchronic toxicity studies on perfluorooctanesulfonate potassium salt in cynomolgus monkeys. *Toxicol Sci*, 2002, 68: 249—264[[doi](#)]
- 17 Thibodeaux J R, Hanson R G, Rogers J M, et al. Exposure to perfluorooctanesulfonate during pregnancy in rat and mouse. I : Maternal and prenatal evaluations. *Reprod Dev Toxicol*, 2003, 74: 369—381
- 18 Hu W Y, Jones P D, DeCoen W, et al. Alternations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds. *Comp Biochem Phys*, 2003, 135: 77—88
- 19 Hu W Y, Jones P D, Upham B L, et al. Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated compounds in rat liver and dolphin kidney epithelial cell lines in vitro and Sprague Dawley rats in vivo. *Toxicol Sci*, 2002, 68: 429—436[[doi](#)]
- 20 Kannan K, Franson J C, Bowerman W W, et al. Perfluorooctane sulfonate in fish-eating water birds including bald eagles and albatrosses. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 3065—3070[[doi](#)]
- 21 Holmstrom K E, Jarnberg U, Bignert A. Temporal trends of PFOS and PFOA in guillemot eggs from the Baltic Sea, 1968—2003. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 80—84[[doi](#)]
- 22 Hansen K J, Clemen L A, Ellefson M E, et al. Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 766—770[[doi](#)]
- 23 Taniyasu S, Kannan K, Horii Y, et al. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 2634—2639[[doi](#)]
- 24 Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, et al. Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5522—5528[[doi](#)]
- 25 Jiang Q T, Hanari N, Miyake Y, et al. Health risk assessment for polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofurans, and polychlorinated naphthalenes in seafood from Guangzhou and Zhoushan, China. *Environ Pollut*, 2007, 148: 31—39[[doi](#)]
- 26 Jiang Q T, Lee T K M, Chen K, et al. Human health risk assessment of organochlorines associated with fish consumption in a coastal city in China. *Environ Pollut*, 2005, 136: 155—165[[doi](#)]
- 27 Thayer K. Perfluorinated chemicals: Justification for inclusion of this chemical class in the national report on human exposure to environmental chemicals. Washington: Environmental Working Group, 2002
- 28 Dougherty C P, Holtz S H, Reinert J C, et al. Dietary exposures to food contaminants across the United States. *Environ Res*, 2000, 84: 170—185[[doi](#)]
- 29 Tittlemier S A, Pepper K, Seymour C, et al. Dietary exposure of Canadians to perfluorinated carboxylates and perfluorooctane sulfonate via consumption of meat, fish, fast foods, and food items prepared in their packaging. *J Agr Food Chem*, 2007, 55: 3203—3210[[doi](#)]
- 30 Ericson I, Nilsson H, Karrman A, et al. Perfluorinated chemicals in food composites from Catalonia, Spain. *Organohalogen Compds*, 2007, 69: 157—160
- 31 Dai J, Li M, Jin Y, et al. Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in Red Panda and Giant Panda from China. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 5647—5652[[doi](#)]
- 32 Jin Y, Liu X, Qin H, et al. The status of perfluorooctane sulfonate (PFOS) pollution in tap water and different waters in partial areas of China (2003). *China Environ Sci*, 2004, 24: 166—169
- 33 Loos R, Wollgast J, Huber T, et al. Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Anal Bioanal Chem*, 2007, 387: 1469—1478[[doi](#)]