

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023012401

张敏, 蔡丹, 陈小霞, 等. 辽宁省鱼类水产品中全氟化合物及其替代品的污染特征与健康风险评估[J]. 环境化学, 2024, 43(7): 2224-2235.  
ZHANG Min, CAI Dan, CHEN Xiaoxia, et al. Contamination characteristics and health risk assessment of poly-and perfluoroalkyl substances and alternatives in fish from Liaoning Province[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (7): 2224-2235.

## 辽宁省鱼类水产品中全氟化合物及其替代品的 污染特征与健康风险评估\*

张敏<sup>1,2</sup> 蔡丹<sup>1</sup> 陈小霞<sup>1,2</sup> 孙雅楠<sup>1</sup> 潘俊<sup>1,2</sup>  
丁平<sup>1</sup> 李廷真<sup>2</sup> 胡国成<sup>1,2</sup>\*\*

(1. 生态环境部华南环境科学研究所, 国家环境保护环境污染健康风险评估重点实验室, 广州, 510535;

2. 重庆三峡学院环境与化学工程学院, 重庆, 404130)

**摘要** 采用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)对辽宁省鱼类水产品中16种全氟化合物(PFASs)及其替代品进行测定, 探究其赋存特征及可能的来源, 并运用健康风险商值法评估PFASs的潜在健康风险. 结果表明, PFASs在辽宁鱼类水产品中普遍检出, 特别是替代品—短链全氟烷基羧酸化合物(PFCAs, C4—C7)和氯代多氟醚磺酸(CI-PFESAs), 其检出率范围为83.56%—100%.  $\sum_{16}$ PFASs含量范围为1.630—3.671 ng·g<sup>-1</sup>; 与国内外其它地区相比较, 辽宁省鱼类水产品中 $\sum_{16}$ PFASs污染处于相对较低的水平. 全氟丁酸(PFBA)是鱼类水产品肌肉中主要污染物, 其次是全氟辛酸(PFOA)、全氟辛基磺酸(PFOS). 不同鱼类中PFASs的含量和组成模式有所差异. 基于主成分分析和Spearman相关性发现, 辽宁省鱼类水产品中的PFASs主要来源于金属电镀厂、皮革厂、FP化学制造等行业的工业排放和消费品. 健康风险评估结果显示, 在中高暴露情景下, 辽宁省鱼类水产品中的PFASs含量不会对成人和儿童健康存在风险. 值得注意的是, 6:2 CI-PFESA对人类健康风险不容忽视.

**关键词** 全氟化合物(PFASs), 替代品, 鱼类水产品, 污染特征, 健康风险.

**中图分类号** X-1; O6 **文献标识码** A

## Contamination characteristics and health risk assessment of poly-and perfluoroalkyl substances and alternatives in fish from Liaoning Province

ZHANG Min<sup>1,2</sup> CAI Dan<sup>1</sup> CHEN Xiaoxia<sup>1,2</sup> SUN Yanan<sup>1</sup> PAN Jun<sup>1,2</sup>  
DING Ping<sup>1</sup> LI Tingzhen<sup>2</sup> HU Guocheng<sup>1,2</sup>\*\*

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, South China Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou, 510535, China; 2. School of Environmental and Chemical Engineering, Chongqing Three Gorges University, Chongqing, 404130, China)

**Abstract** Liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) was used to determine 16 poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) and their substitutes in fish from Liaoning Province.

2023年1月24日收稿(Received: January 24, 2023).

\* 国家重点研发计划(2022YFC3902102), 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(PM-zx097-202104-089), 国家自然科学基金基金青年项目(42107468)和广州市科技计划(202201010150)资助.

**Supported by** the National Key Research and Development Program (2022YFC3902102), the Special Basic Research Fund for Central Public Research Institutes of China (PM-zx097-202104-089), the National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (42107468) and the Guangzhou Municipal Science and Technology Project (202201010150).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: [hugocheng@scies.org](mailto:hugocheng@scies.org)

The fugitive characteristics and possible sources of PFASs in fish were investigated, and the potential health risk of PFASs was assessed using the health risk quotient method. The results showed that PFASs were frequently detected in fish from Liaoning Province, especially short-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs, C4—C7) and chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids (CI-PFESAs), with detection frequencies ranging from 83.56%—100%. The concentrations of  $\sum_{16}$ PFASs ranged from 1.630—3.671 ng·g<sup>-1</sup>, which were at a relatively low level compared with those reported in fish from other domestic and abroad regions. Perfluorobutanoic acid (PFBA) was the major contaminant in the muscle of fish, followed by perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS). The concentration and composition patterns of PFASs varied among different fish species. The content and composition distribution of PFASs in different fish were different. It was inferred that PFASs in the fish from Liaoning Province mainly came from consumer products and industrial emissions from metal plating plants, leather, and FP chemical manufacturing industries based on the principal component analysis and spearman correlation analysis. Health risk assessment indicated that the levels of PFASs in fish from Liaoning Province did not pose a health risk to adults and children under a medium-high exposure scenario. However, it is worth noting that the human health risk for 6:2 CI-PFESA should not be neglected.

**Keywords** poly- and perfluoroalkyl substance (PFASs), alternatives, fish, contamination characteristics, health risks.

全氟化合物 (poly- and perfluoroalkyl substance, PFASs) 是一类具有良好的热稳定性、疏水疏油和高表面活性的物质<sup>[1]</sup>, 被广泛应用于生产和生活领域, 如清洁剂、防污剂、表面涂层和消防泡沫<sup>[2]</sup>. 研究表明, PFASs 具有环境持久性、生物累积性和多器官毒性, 威胁生态系统和人类健康<sup>[3-4]</sup>. 因此, 2009 和 2019 年斯德哥尔公约分别将全氟辛基磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 列入持久性有机污染物名单<sup>[5-6]</sup>, 在全球范围内限制其生产和使用; 2019 年, 我国规定禁止 PFOS 及其盐类除可接受用途外的生产、流通、使用和进出口<sup>[7]</sup>. 因此, 许多新型氟化化合物开始生产和使用并用作替代品, 其包括短链 PFASs 和含有官能团的全氟聚醚, 如全氟聚醚羧酸 (PFECAs) 和磺酸 (PFESAs)<sup>[8]</sup> 被广泛使用, 但其生态风险仍不明确.

研究发现, 相较于传统 PFASs, PFASs 替代品具有相似或者更强的环境稳定性、迁移性和生物累积性, 导致其在环境介质、生物以及人群样本中浓度显著上升. 由于对 PFOA 和 PFOS 进行限制和控制, 短链 PFASs 被用作长链 PFASs 的替代品, 使得近年来生物体内的含量呈上升趋势<sup>[9,10]</sup>. 莱茵河中全氟丁烷磺酸 (PFBS) 和全氟丁酸 (PFBA) 的浓度 (181—335 ng·L<sup>-1</sup>) 高于其他报告的河流浓度<sup>[11]</sup>. 此外, PFBA 在水生生物中的检出率 (93%) 高于其他短链 PFASs, 这表明短链 PFASs 具有持久性和生物蓄积性的特点<sup>[12]</sup>. 对于 CI-PFESAs, 商品名为 F-53B 的氯化聚氟烷基醚磺酸 (主要成分: 6:2 和 8:2 CI-PFESA) 是 PFOS 的主要替代品<sup>[13]</sup>, 在中国金属电镀行业应用已有 30 年<sup>[8]</sup>. 随着 PFOS 的逐步淘汰, 它可能会被广泛应用于中国以前使用 PFOS 的更多行业<sup>[14]</sup>, 这将不可避免地导致环境中 CI-PFESAs 的更严重污染. 6:2 CI-PFESA 在生物、人体、沉积物等环境介质中的检出率高达 100%, 且含量水平 (1.1—7.8 ng·L<sup>-1</sup>) 与 PFOS (1.8—11 ng·L<sup>-1</sup>) 相当或更高<sup>[15]</sup>. 此外, CI-PFESAs 的生物累积性及毒性效应与 PFOS 相当或更强<sup>[15]</sup>, 其环境健康风险不容忽视.

探究 PFASs 在生物体内的分布特征对于了解其在生物体中的生物积累和潜在风险具有重要作用. 研究表明, PFASs 在生物中的累积与物种差异性等因素有关<sup>[16]</sup>. 例如, PFOS 在鱼类中的含量水平顺序为罗非鱼 (5.98 ng·g<sup>-1</sup> ww (湿重)) > 草鱼 (0.458 ng·g<sup>-1</sup> ww) > 大头鱼 (3.9 ng·g<sup>-1</sup> ww) > 斑鲢 (1.9 ng·g<sup>-1</sup> ww) > 鲮鱼和鳊鱼 (1.2 ng·g<sup>-1</sup> ww) > 鲟鱼 (0.49 ng·g<sup>-1</sup> ww)<sup>[17]</sup>. 此外, 还发现 PFASs 在不同鱼类中的分布存在差异<sup>[12]</sup>. 但目前关于 PFASs 替代品在水生生物中的研究较少, 其污染特征和环境健康风险有待阐明.

辽宁省是我国重要的氟化工产业中心之一. 已有研究发现, 辽宁省地表水普遍受到 PFOS 和 PFOA 的污染<sup>[18-19]</sup>, 其氟化工园区的地下水也检测到了 PFOA, 对居民健康构成严重威胁<sup>[20]</sup>. 食用食

物,特别是动物性食物,如水产品,被认为是人类接触 PFASs 的主要途径. Haug 等<sup>[21]</sup>研究表明,鱼类是普通人群中接触 PFASs 最重要的来源,食用受污染的鱼类会使人体血液中的 PFASs 浓度明显增高. 然而,目前关于该地区水产品中 PFASs 的赋存特征还不清楚,其中涉及 PFASs 替代品的研究更是鲜有报道. 因此,本研究主要针对辽宁市场上常见鱼类包括草鱼(*Ctenopharyngodon idellus*)、鲤鱼(*Cyprinus carpio*)、鲈鱼(*Perca fluviatilis*)和鲫鱼(*Carassius carassius*)中 PFASs 及其替代品的污染水平进行了研究,并对通过消费水产品而摄入 PFASs 及其替代品进行了初步的健康风险评估,以期在水产品在 PFASs 的研究和管控方面,提供决策依据和理论支撑.

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 标准品与试剂

16 种 PFASs,包括 C4—C14 全氟烷基羧酸(PFCAs); C4、C6、C8 全氟烷基磺酸(PFSAs)、C8、C10 Cl-PFESA; <sup>13</sup>C 标记的 PFASs(MPFAC-MXA)均购于加拿大威灵顿公司,纯度>98%. 甲醇(MEOH)、四丁基硫酸氢铵(TBAS)、碳酸钠(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、碳酸氢钠(NaHCO<sub>3</sub>)、叔丁基甲醚(MTBE)等溶剂均购自安谱实验科技公司(上海,中国). 超纯水(>18.2 MΩ·cm<sup>-1</sup>)由 Milli-Q Advantage A10 系统(Merck, 德国)提供.

### 1.2 样品采集

于 2020 年 8 月,从辽宁市场上采集常见 4 种鱼类,包括草鱼、鲤鱼、鲈鱼和鲫鱼,共计 41 个样本. 所有样品在采集后 24 h 内转移到实验室,然后解剖以提取鱼类背部肌肉,在冷冻干燥机内冻干,用搅碎机研磨成粉末后,用锡箔纸包好并放于聚乙烯密实袋保存备用.

### 1.3 样品前处理

称取约 0.3 g 鱼样品置于 15 mL 聚丙烯离心管中,加入内标 4 ng. 然后依次向离心管中加入 1 mL 5 mol·L<sup>-1</sup> TBAS 和 2 mL 0.25 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 缓冲液(pH=10)后,涡旋混合,保持过夜以彻底消化. 消化后,向离心管中加入 5 mL MTBE,随后将混合物涡旋混合,以 250 r·min<sup>-1</sup> 的速度振荡 40 min,以 3000 r·min<sup>-1</sup> 离心 5 min,将上清液全部转移至另外 1 个离心管中. 再将 MTBE 提取两次,并将所有上清液合并在同一管中. 将合并的提取液在氮气下蒸发至近干,并用 200 μL MEOH 定容后,在 4 °C 12000 r·min<sup>-1</sup> 离心 5 min,取上清液转移至棕色进样瓶中.

### 1.4 液相色谱/质谱条件

采用 Agilent 1260 液相色谱仪、AB SCIEX API 4000+MS/MS 三重四极杆串联质谱仪、ZORBAX Eclipse Plus C18 延迟柱(2.1 mm×5 mm, 1.8 μm)和 InfinityLab Poroshell 120 EC-C18(4.6 mm×100 mm, 2.7 μm)色谱柱分析 PFASs 的浓度. 流动相 A 为乙腈,流动相 B 为 5 mmol·L<sup>-1</sup> 乙酸铵溶液,洗脱梯度如下: 40%A(0—1.5 min), 40%—95% A(1.5—8 min), 95%—20% A(8—8.1min), 40% A(8.1—13 min). 进样量为 10 μL,柱温 50 °C,流速为 400 μL·min<sup>-1</sup>. 在 ESI 源负离子模式下使用多反映监测模式(MRM)对目标化合物进行定量分析,参数如下:离子喷雾电压-4500 V;离子源温度 450 °C;雾化气流速 40 μL·min<sup>-1</sup>;气帘气流速 25 μL·min<sup>-1</sup>;辅助气流速 450 μL·min<sup>-1</sup>[22].

### 1.5 质量控制与质量保证

为保证数据可靠性,每批 10 个样品设置 1 个程序空白和溶剂空白(MEOH),以检查仪器分析过程中的潜在污染. 为了防止背景污染,在样品制备和分析的所有步骤中都避免使用聚四氟乙烯(PTFE),并在使用前用 MEOH 彻底清洗容器. 用内标法进行定量分析,标准曲线(0.1—50 ng·mL<sup>-1</sup>)的 r<sup>2</sup> 均大于 0.99. 仪器检出限(LOD)定义为信噪比(S/N)为 3(3 倍信噪比时对应含量),即检出范围 0.002—0.026 ng·g<sup>-1</sup>. 通过将 4 ng 标准品加入鱼肌肉样品中进行基质加标回收,其范围为 66.35%—111.29%,相对标准偏差范围为 5.85%—17.20%,具体见表 1.

### 1.6 健康风险评估

鱼类是人类暴露 PFASs 的重要途径之一<sup>[21]</sup>. 因此,计算当地居民通过鱼类摄入 PFASs 的日摄入量(EDI, ng·kg<sup>-1</sup>·d<sup>-1</sup>),以评估人体暴露,其计算公式如下<sup>[23]</sup>:

$$EDI = \frac{C \times IR}{BW}$$

其中,  $C$  是鱼类中 PFASs 的含量 ( $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1} \text{ ww}$ );  $IR$  是当地居民食用鱼类的平均日摄入量 ( $\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$ ), 包括成人 ( $38.17 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ )<sup>[24]</sup> 和儿童 (6—<9 岁) ( $22.0 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>;  $BW$  是当地居民的平均体重 ( $\text{kg}$ ), 包括成人 ( $66.4 \text{ kg}$ )<sup>[24]</sup> 和儿童 (6—<9 岁) ( $27.5 \text{ kg}$ )<sup>[25]</sup>.

表 1 目标 PFASs 及内标物、仪器检出限和加标回收率

Table 1 Target PFASs and internal standards, instrumental detection limits and spiked recoveries

| 化合物<br>Compounds | 英文名称<br>English Name                                | 英文简称<br>Abbreviations | 内标<br>Internal standard<br>products | 检出限/ $(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$<br>Limit of detection | 加标回收率/%<br>Spiked recovery rate |
|------------------|---|-----------------------|-------------------------------------|--|---------------------------------|
| 全氟丁酸             | Perfluorobutanoic acid                              | PFBA                  | <sup>13</sup> C4-PFBA               | 0.026  | 94.64±5.85                      |
| 全氟戊酸             | Perfluoropentanoic acid                             | PFPeA                 | <sup>13</sup> C5- PFPeA             | 0.004  | 106.27±15.43                    |
| 全氟己酸             | Perfluorohexanoic acid                              | PFHxA                 | <sup>13</sup> C5- PFHxA             | 0.005  | 85.50±17.20                     |
| 全氟庚酸             | Perfluoroheptanoic acid                             | PFHpA                 | <sup>13</sup> C4- PFHpA             | 0.003  | 107.50±10.29                    |
| 全氟辛酸             | Perfluorooctanoic acid                              | PFOA                  | <sup>13</sup> C8-PFOA               | 0.004  | 82.59±11.36                     |
| 全氟壬酸             | Perfluorononanoic acid                              | PFNA                  | <sup>13</sup> C9- PFNA              | 0.010  | 103.36±15.43                    |
| 全氟癸酸             | Perfluorodecanoic acid                              | PFDA                  | <sup>13</sup> C6-PFDA               | 0.003  | 98.19±12.63                     |
| 全氟十一酸            | Perfluoroundecanoic acid                            | PFUnDA                | <sup>13</sup> C7- PFUnDA            | 0.003  | 87.28±11.53                     |
| 全氟十二酸            | Perfluorododecanoic acid                            | PFDoDA                | <sup>13</sup> C2- PFDoDA            | 0.002  | 83.12±12.63                     |
| 全氟十三酸            | Perfluorotridecanoic acid                           | PFTTrDA               | <sup>13</sup> C2- PFTTrDA           | 0.009  | 111.29±10.75                    |
| 全氟十四酸            | Perfluorotetradecanoic acid                         | PFTeDA                | <sup>13</sup> C2- PFTeDA            | 0.002  | 95.38±6.72                      |
| 全氟丁基磺酸           | Perfluorobutane sulfonic acid                       | PFBS                  | <sup>13</sup> C3-PFBS               | 0.006  | 73.95±14.72                     |
| 全氟己基磺酸           | Perfluorohexane sulfonic acid                       | PFHxS                 | <sup>13</sup> C3- PFHxS             | 0.012  | 67.59±10.75                     |
| 全氟辛基磺酸           | Perfluorooctane sulfonic acid                       | PFOS                  | <sup>13</sup> C4-PFOS               | 0.005  | 72.62±10.43                     |
| 氯代多氟醚磺酸          | Chlorinated polyfluoroalkyl<br>ether sulfonic acids | 6:2 Cl-PFESA          | <sup>13</sup> C4-PFOS               | 0.010  | 66.35±12.36                     |
|                  |   | 8:2 Cl-PFESA          | <sup>13</sup> C4-PFOS               | 0.004  | 67.70±16.49                     |

计算危险比(HR)以表征 PFASs 的健康风险, 如使用以下等式计算<sup>[23]</sup>:

$$HR = \frac{EDI}{RfD}$$

其中, RfD 是参考剂量. PFOS 和 PFOA 的 RfD 值分别为  $2 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  和  $3 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , 这是根据美国毒物与疾病登记署(ATSDR)制定的; PFBA 和 PFBS 的 RfD 值分别为  $2900 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  和  $430 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , 这是根据美国明尼苏达州卫生部(MDH)获得; PFHxA 的 RfD 值为  $320 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ , 这是根据法国食品、环境和职业健康与安全局(ANSES)获得<sup>[26]</sup>. HR 大于 1.0 表示对人体有潜在风险; 低于 1.0 意味着低风险. 由于缺乏任何国家或国际组织关于 F-53B 的 RfD 值, 因此本研究选择了 PFOS 的 RfD 值来计算危险比<sup>[26]</sup>.

### 1.7 数据分析

本文采用软件 Origin 2021、SPSS 25 等对实验数据进行分析. 为了进行统计分析, 所有低于检测限的定义为未检出(Not Detected, ND). 用 Shapiro-Wilk 检验正态性. 符合非正态分布数据, 采用 Kruskal-Wallis 检验分析种间差异性. 符合正态分布的数据, 采用独立样本  $t$  检验分析种间差异性. 所有检验均为双尾检验, 当  $P < 0.05$  时, 认为差异具有统计学意义. 为便于后续风险评价的计算, 本文中鱼样品的浓度皆采用湿重(wet weight, ww)进行表达及计算.

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 鱼类中 PFASs 的含量水平及分布特征

本研究中的含量单位皆采用湿重表示, 草鱼、鲤鱼、鲈鱼和鲫鱼肌肉中的含水率范围分别为



73.70%—77.69%、76.63%—79.26%、76.79%—78.51%、75.66%—80.14%。辽宁省鱼类水产品肌肉中 PFASs 的含量水平见表 2。由表 2 可知, 16 种 PFASs 在鱼类样品中的检出率介于 55.81%—100% 之间, 其中 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、6:2 Cl-PFESA 和 8:2 Cl-PFESA 的检出率范围为 83.56%—100%, 表明该地区的鱼类水产品普遍受到 PFASs 及其替代品污染。PFASs ( $\Sigma_{16}$ PFASs) 的总平均含量范围为 1.630—3.671  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与之前研究相比, 本研究结果与中国北京 (1.76—3.76  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[27]</sup> 和东非维多利亚湖北部 (0.19—4.46  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[28]</sup> 相当, 高于中国东山湾 (0.11—0.20  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[29]</sup> 和北部湾 (0.20—2.7  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[30]</sup>, 但低于中国厦门 (0.37—8.7  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[17]</sup> 和九龙江 (25—100  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[31]</sup>, 越南 (0.08—8.06  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[32]</sup> 和美国新泽西河流 (3.8—129.8  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[33]</sup>。结果表明, 辽宁省鱼类水产品中  $\Sigma$ PFASs 的含量在国内外研究地区处于相对较低的水平。

表 2 辽宁省鱼类中目标化合物的含量水平 (平均值±标准差 (最小值—最大值), 单位:  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )

Table 2 Levels of target compounds in fish from Liaoning province (mean ± standard deviation (min—max), unit:  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )

| 化合物<br>Compounds | 检出率/%<br>DF | 草鱼<br>Grass carp (N=12)      | 鲤鱼<br>Carp (N=12)            | 鲈鱼<br>Perch (N=5)            | 鲫鱼<br>Crucian carp (N=12)    | 求和<br>Summation (N=41)       |
|------------------|-------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| PFBA             | 100.00      | 2.183±1.545<br>(0.587—5.901) | 0.683±0.044<br>(0.326—1.809) | 0.144±0.104<br>(0.061—0.282) | 1.701±1.606<br>(0.417—5.472) | 1.354±1.408<br>(0.061—5.901) |
| PFPeA            | 100.00      | 0.157±0.087<br>(0.022—0.265) | 0.123±0.168<br>(0.019—0.635) | 0.025±0.013<br>(0.005—0.040) | 0.109±0.049<br>(0.026—0.176) | 0.117±0.110<br>(0.007—0.635) |
| PFHxA            | 93.02       | 0.099±0.079<br>(0.029—0.307) | 0.028±0.030<br>(ND—0.101)    | 0.006±0.001<br>(0.007—0.008) | 0.080±0.079<br>(ND—0.230)    | 0.061±0.071<br>(ND—0.307)    |
| PFHpA            | 95.35       | 0.031±0.026<br>(0.007—0.103) | 0.028±0.018<br>(0.005—0.052) | 0.005±0.006<br>(ND—0.016)    | 0.046±0.031<br>(0.012—0.094) | 0.031±0.026<br>(ND—0.103)    |
| PFOA             | 90.70       | 0.542±0.514<br>(ND—1.329)    | 0.292±0.303<br>(ND—0.976)    | 0.024±0.018<br>(0.005—0.049) | 0.330±0.288<br>(0.013—0.914) | 0.344±0.383<br>(ND—1.329)    |
| PFNA             | 100.00      | 0.153±0.112<br>(0.038—0.368) | 0.068±0.085<br>(0.015—0.306) | 0.121±0.034<br>(0.090—0.176) | 0.133±0.063<br>(0.060—0.267) | 0.119±0.089<br>(0.015—0.368) |
| PFDA             | 83.72       | 0.025±0.022<br>(ND—0.066)    | 0.008±0.006<br>(ND—0.017)    | 0.254±0.068<br>(0.146—0.328) | 0.080±0.046<br>(0.016—0.157) | 0.064±0.085<br>(ND—0.328)    |
| PFUnDA           | 100.00      | 0.035±0.015<br>(0.005—0.058) | 0.034±0.029<br>(0.006—0.097) | 0.279±0.055<br>(0.209—0.348) | 0.107±0.061<br>(0.029—0.242) | 0.086±0.089<br>(0.005—0.348) |
| PFDoDA           | 76.74       | 0.004±0.005<br>(ND—0.013)    | 0.006±0.008<br>(ND—0.025)    | 0.038±0.013<br>(0.024—0.057) | 0.020±0.016<br>(ND—0.054)    | 0.014±0.016<br>(ND—0.057)    |
| PFTTrDA          | 69.77       | 0.013±0.017<br>(ND—0.048)    | 0.011±0.016<br>(ND—0.055)    | 0.178±0.041<br>(0.120—0.230) | 0.053±0.057<br>(ND—0.180)    | 0.044±0.064<br>(ND—0.230)    |
| PFTeDA           | 76.74       | 0.004±0.006<br>(ND—0.020)    | 0.005±0.005<br>(ND—0.012)    | 0.013±0.005<br>(0.006—0.018) | 0.014±0.016<br>(ND—0.054)    | 0.009±0.010<br>(ND—0.035)    |
| PFBS             | 55.81       | 0.007±0.008<br>(ND—0.025)    | 0.003±0.004<br>(ND—0.011)    | 0.020±0.012<br>(0.008—0.035) | 0.011±0.011<br>(ND—0.030)    | 0.008±0.010<br>(ND—0.035)    |
| PFHxS            | 93.02       | 0.076±0.043<br>(0.023—0.171) | 0.071±0.037<br>(0.028—0.168) | 0.006±0.008<br>(ND—0.018)    | 0.087±0.078<br>(0.017—0.283) | 0.069±0.056<br>(ND—0.283)    |
| PFOS             | 90.70       | 0.141±0.113<br>(ND—0.344)    | 0.106±0.093<br>(0.018—0.289) | 0.644±0.192<br>(0.307—0.793) | 0.658±0.583<br>(ND—1.552)    | 0.343±0.416<br>(ND—1.552)    |
| 6:2 Cl-PFESA     | 100         | 0.178±0.107<br>(0.035—0.332) | 0.145±0.095<br>(0.025—0.325) | 0.133±0.008<br>(0.121—0.142) | 0.208±0.122<br>(0.055—0.432) | 0.172±0.103<br>(0.025—0.432) |
| 8:2 Cl-PFESA     | 85.36       | 0.021±0.015<br>(ND—0.051)    | 0.020±0.010<br>(ND—0.039)    | 0.006±0.007<br>(ND—0.017)    | 0.019±0.017<br>(ND—0.046)    | 0.018±0.014<br>(ND—0.051)    |
| $\Sigma$ PFCAAs  | 100.00      | 3.248±1.724<br>(1.538—6.733) | 1.285±0.708<br>(0.610—2.982) | 1.088±0.216<br>(0.703—1.216) | 2.675±1.783<br>(0.885—6.584) | 2.242±1.623<br>(0.610—6.733) |
| $\Sigma$ PFSAAs  | 100.00      | 0.224±0.132<br>(0.066—0.472) | 0.180±0.110<br>(0.046—0.392) | 0.669±0.202<br>(0.318—0.827) | 0.756±0.557<br>(0.056—1.595) | 0.421±0.410<br>(0.046—1.595) |
| $\Sigma$ PFESAAs | 100.00      | 0.199±0.113<br>(0.056—0.383) | 0.165±0.097<br>(0.045—0.356) | 0.140±0.011<br>(0.132—0.159) | 0.227±0.125<br>(0.088—0.444) | 0.190±0.106<br>(0.045—0.444) |
| $\Sigma$ PFASs   | 100.00      | 3.671±1.777<br>(1.805—7.345) | 1.630±0.699<br>(1.008—3.295) | 1.897±0.418<br>(1.153—2.147) | 3.658±2.326<br>(1.143—8.270) | 2.854±1.862<br>(1.008—8.270) |

注: N表示样品数量, ND表示未检出, 求和表示单个污染物的总体含量。

Note: N means number of samples; ND means not detected; Summation means the overall content of individual contaminants.

由图 1 可知, PFBA 在  $\Sigma$ PFCAAs 中占比最高 (平均值: 38.87%), 含量范围为 0.144—2.183  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这表明短链 PFASs 作为长链 PFASs 的替代品而被大量消费, 导致当地水体环境中具有高浓度的 PFBA<sup>[34,35]</sup>。观察到 PFBA 的含量水平略高于中国密云水库 (1.18  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[10]</sup> 和小清河 (1.32  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[36]</sup>, 低于中国南海 (13.41  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[23]</sup>。PFOS 是主要的 PFSA, 平均含量为 0.343  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其在  $\Sigma$ PFASs 的占比为 15.57%, 低于 PFBA。本研究结果与先前的研究不一致, 即 PFOS 是鱼类水产品中占主导地位的 PFASs<sup>[37-38]</sup>。PFBS 和

PFHxS 的检出率分别为 55.81% 和 93.02%, 平均含量分别为 0.008 和 0.069  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .  $\Sigma\text{Cl-PFESAs}$ (5.43%—10.12%) 的占比低于  $\Sigma\text{PFCA}$ s(57.34%—88.46%) 和  $\Sigma\text{PFSA}$ s(6.11%—35.30%) (图 1).

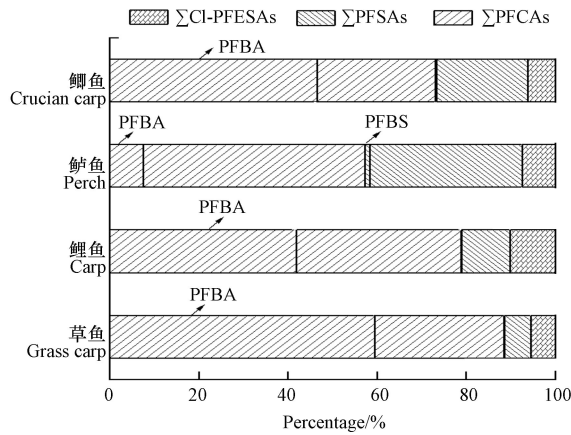


图 1  $\Sigma\text{Cl-PFESAs}$ ,  $\Sigma\text{PFASs}$  和  $\Sigma\text{PFCA}$ s 的组成概况

Fig.1 Composition overview of  $\Sigma\text{Cl-PFESAs}$ ,  $\Sigma\text{PFASs}$ , and  $\Sigma\text{PFCA}$ s

在 PFESAs 类别中, 6:2 Cl-PFESA 是主要污染物, 其含量范围为 0.133—0.208  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (表 2). 观察到 6:2 Cl-PFESA 的含量水平与中国北京市场 5 种鱼类(0.048—0.296  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[27]</sup> 和渤海的 10 种海洋鱼类(0.075—0.249  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[39]</sup> 的含量相当, 但低于中国小清河(3.16  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[40]</sup>、南海(1.07  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[23]</sup> 和白洋淀(1.66  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[41]</sup>. PFOS 的另一种替代品 8:2 Cl-PFESA, 检出率为 85.36%. 在所有鱼类水产品中, 8:2 Cl-PFESA 的含量水平显著低于 6:2 Cl-PFESA ( $P<0.05$ ), 这与商业产品、鱼类、海洋生物和人类血清分布一致<sup>[42-44]</sup>. 其归因于在商业产品和环境基质中占比低, 即 F-53B 商业产品和环境基质中 6:2 和 8:2 Cl-PFESA 的比例分别为 12.9 和 4.50<sup>[42]</sup>. 以上结果表明短链 PFCA 和 Cl-PFESAs 已经被开始大量使用, 并在生物体内积累<sup>[23]</sup>.

不同鱼类水产品肌肉中 PFASs 含量和组成分布存在差异. 总体而言, PFBA 是辽宁省鱼类水产品中主要的污染物, 其次是 PFOA、PFOS (图 2).  $\Sigma\text{PFASs}$  的含量水平存在种间差异, 即鲤鱼中  $\Sigma\text{PFASs}$  含量水平显著低于草鱼和鲫鱼 ( $P<0.05$ ) (表 2). 由图 2 可知, 6:2 Cl-PFESA、8:2 Cl-PFESA 和 PFOA 在不同鱼类中的分布特征相似, 其余 PFASs 的分布特征存在种间存在显著差异 ( $P<0.05$ ), 这可能是因为不同摄食行为和 PFASs 在鱼体内富集产生差别所导致的<sup>[27]</sup>.

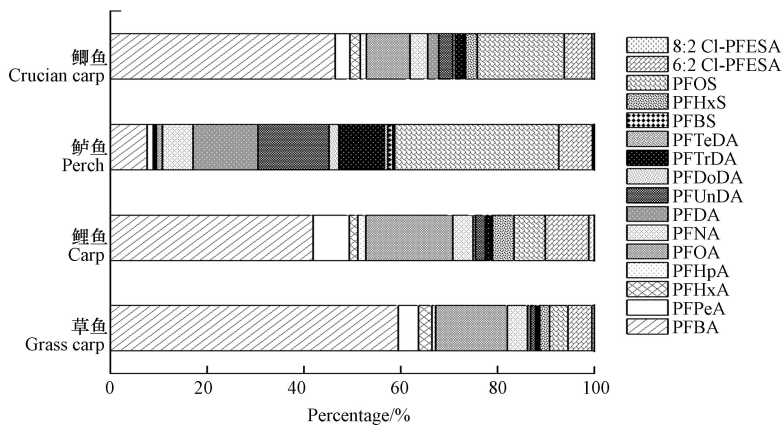


图 2 鱼类水产品中 PFASs 组成特征

Fig.2 Characterization of the composition of PFASs in fish

草鱼、鲤鱼和鲫鱼中占比最高为 PFBA(49.30%), 其次是 PFOA(13.89%) 和 PFOS(9.44%). 然而, PFASs 在鲈鱼体内的分布特征与其它鱼类有所不同, 即 PFOS 是鲈鱼肌肉中占比最高的污染物(33.95%), 其次是 PFDA(13.37%) 和 PFUnDA(14.72%), 这种分布特征与 Birgersson 等<sup>[45]</sup> 研究结果相似. 有报道称, PFOS 在鲤鱼或鲈鱼等淡水物种中的浓度特别高<sup>[46-47]</sup>, 且在体内容易累积长链全氟烷基

化合物( $C \geq 10$ )<sup>[48]</sup>. 此外, 鲈鱼中 PFASs 的特异性分布可能受到单个化合物积累和消除差异的影响<sup>[49]</sup>. 因此, PFASs 在不同淡水鱼类之间的含量和组成分布存在差异, 这可能归因于生物累积潜力和摄食行为存在差异<sup>[27]</sup>.

## 2.2 PFASs 来源分析

为了了解 PFASs 的来源, 进行了 Spearman 秩相关和主成分分析(PCA). PCA 广泛应用于 PFASs 的来源解析. 由图 3 可知, 辽宁省鱼类水产品中 PFASs 的来源解析可由 4 个主成分解释, 累积可解释总方差 75.18%.

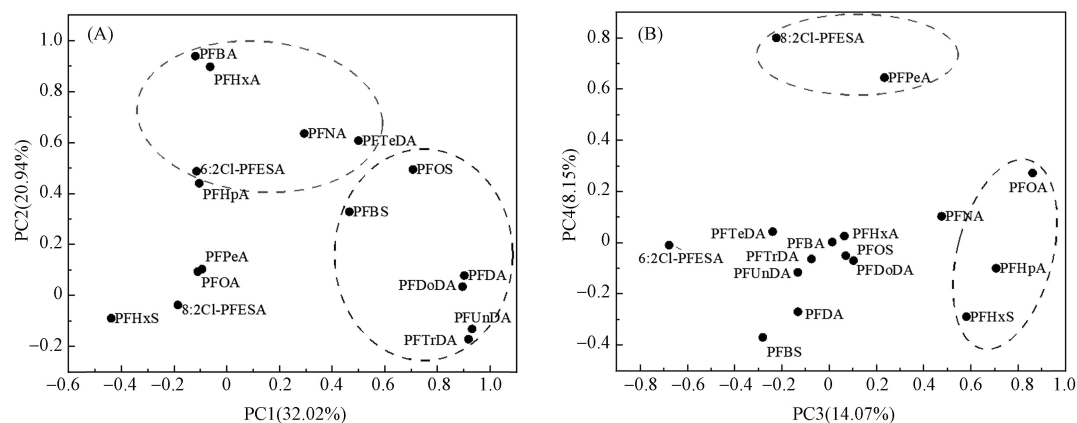


图 3 鱼类水产品中 PFASs 的主成分分析

Fig.3 Principal component analysis of PFASs in fish

PC1 主要由 PFDA、PFUnDA、PFDoDA、PFTrDA、PFBS 和 PFOS 组成, 方差占比为 32.02%, 且它们之间的含量水平具有极显著的正相关(图 4), 也就说明这 6 类化合物可能有明显的相似的来源. 通过图 3 可知, PFDA、PFUnDA、PFDoDA 和 PFTrDA 作为长链 PFCA( $n \geq 8$ ), 是传统 PFASs, 50 多年来一直被用作加工助剂, 以促进含氟聚合物(主要是 PTFE 和 PVDF)聚合中的聚合反应<sup>[50-51]</sup>. PFBS 是全氟丁烷磺酰氟(PBSF)的潜在降解产物, PBSF 在 1980 年代甚至更早由美国 3M 公司生产. 自 2002 年以来, 它已被 3M 公司引入, 作为由 POSF 制造的八碳同系物产品的替代品<sup>[52]</sup>. PFBS 和 PFOS 主要用作各种工业应用中的表面活性剂, 例如水性消防泡沫(AFFFs)、金属电镀防雾剂、半导体光压膜、涂料添加剂、纺织品、皮革和地毯<sup>[53-55]</sup>. 因此, PC1 可解释为 AFFF 工厂、金属电镀防雾剂、加工助剂、皮革等行业的工业源.

PC2 主要由 PFBA、PFHxA、PFNA、PFTeDA 和 6:2 Cl-PFESA 组成, 方差占比为 20.94%, 且 PFBA、PFHxA 和 PFNA 之间具有显著的正相关, 也说明这 3 类化合物可能有相似的来源(图 4). PFBA、PFHxA、PFNA 和 PFTeDA 通常用于含氟聚合物产品<sup>[55-56]</sup>. 作为 PFOS 的替代品, 6:2 Cl-PFESA 在中国的镀铬行业被广泛用作抑雾剂<sup>[14]</sup>. 因此, 含氟聚合物产品和金属电镀厂是 PC2 的主要来源.

PC3 主要由 PFOA、PFHpA 和 PFHxS 组成, 方差占比为 14.07%, 且这 3 类化合物具有显著的正相关( $P < 0.05$ , 图 4). PC4 主要由 PFPeA 和 8:2 Cl-PFESA 组成, 方差占比为 8.15%, 且它们之间具有显著的正相关( $P < 0.05$ , 图 4), 这就表明它们可能有相似的来源. PFOA 在工业中广泛应用于生产含氟聚合物的聚四氟乙烯(PTFE)等含氟聚合物(FP)的制造和加工有关<sup>[57-58]</sup>. PFHxS 广泛应用于各种工业和消费应用中使用了 50 年, 例如消防泡沫、织物和炊具. 在各种饮食来源以及主要来自地毯和室内装潢的房屋灰尘中都检测到它的存在<sup>[59]</sup>. 短链 PFCAs(PFHpA 和 PFPeA)已应用于消费品, 例如食品包装, 沙发和地毯<sup>[53,60]</sup>. 因此, PC3 和 PC4 主要来源于 FP 化学制造和消费品.

据调查发现, 辽宁省具有氟化工业园区, 是我国氟产业发达地区之一, 其中具有调聚工艺和电化学氟化工艺(ECF)的氟化工业园区是直链/支链 PFBS、PFBA 和 PFOA 的来源<sup>[35]</sup>. 对于含氟聚合物来说, 主要产品包括用于织物处理剂、皮革处理剂和聚四氟乙烯(PTFE), 其聚四氟乙烯悬浮树脂和聚四氟乙烯分散树脂的年产量分别为 1200 吨和 600 吨<sup>[35]</sup>. Wang 等<sup>[61]</sup>调查了 2011 年两个园区有机氟化化合物的生产和使用情况, 发现两个园区的 ECF 生产了 PFBA、PFOA、KPFBS、PFBSF、全氟辛酸铵盐(APFO)

等有机氟产品,解释了该地区 PFBA、PFBS、PFOA 含量较高的原因.此外,刘承友等<sup>[62]</sup>通过主成分分析和相关性分析可知,辽宁省大伙房水库库区的 PFASs 主要来自采矿、电镀、涂料等工业污染废水和生活污水.因此,结合主成分分析结果和资料调查情况,推测辽宁省鱼类水产中 PFASs 主要来自金属电镀厂、皮革、FP 化学制造等行业的工业废水排放和消费品.

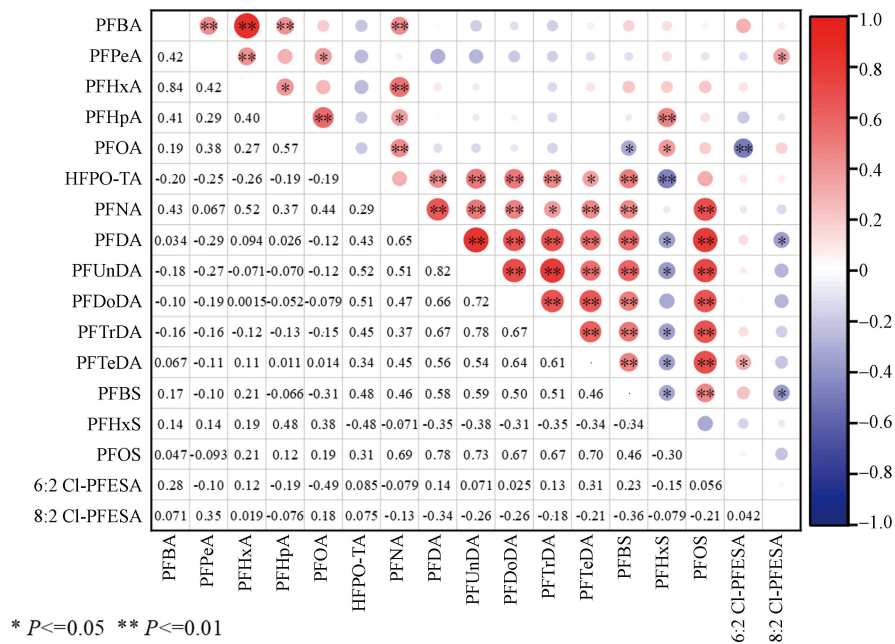


图 4 鱼类水产品中 PFASs 的 Spearman 相关性分析

Fig.4 Spearman correlation coefficient analysis of PFASs in fish

### 2.3 健康风险评估

水产品摄入是 PFASs 进入人体的主要途径之一,特别是鱼类,直接影响人类健康.故对辽宁省市场鱼类水产品进行健康风险评估.当地居民摄入鱼类水产品接触目标化合物是根据中高暴露情景计算的(表 3).中高暴露情景是根据含量范围的第 50 百分位数,而高暴露情景是根据含量范围的第 90 百分位数.在中高暴露情境下,儿童和成人的 EDI 值的范围分别为  $0.764\text{—}5.808\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$  和  $0.549\text{—}4.173\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ,其值与越南( $0.38\text{—}4.77\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )<sup>[32]</sup> 和美国( $2.21\text{—}6.20\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )<sup>[63]</sup> 相当,远低于韩国( $0.0\text{—}12.3\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )<sup>[64]</sup> 和中国其它地区( $18.3\text{—}77.7\text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )<sup>[31]</sup> 的鱼类.在四种鱼类水产品中,PFASs 的 EDI 值差异相对较大.草鱼、鲤鱼和鲫鱼中 PFASs 的 EDI 值分布是相似的,即 PFBA 对  $\sum$ PFASs 的 EDI 贡献是最大的,其次是 PFOA、PFOS、6:2 Cl-PFESA、PFHxA 和 PFBS.而鲈鱼中 PFASs 对  $\sum$ PFASs 的 EDI 贡献顺序为  $\text{PFOS} > 6:2\text{ Cl-PFESA} \approx \text{PFBA} > \text{PFOA} > \text{PFBS} > \text{PFHxA}$ .另外,草鱼和鲫鱼中  $\sum$ PFASs 的 EDI 值比鲈鱼高出约 1 倍多.因此,EDI 值的差异可归因于鱼类水产品中 PFASs 含量.

6:2 Cl-PFESA 作为 PFOS 的替代品,它们的化学性质相似,使用 PFOS 的 RfD 值来估计 6:2 Cl-PFESA 的 HR 值不会高估健康风险<sup>[65]</sup>.由图 5 可知,在中高暴露下情景和不同年龄组下,所有鱼类水产品中 PFBA、PFHxA、PFOA、PFBS、PFOS 和 6:2 Cl-PFESA 的 HR 值均小于 1,其范围分别为  $1.68 \times 10^{-5}\text{—}1.36 \times 10^{-3}$ 、 $1.25 \times 10^{-5}\text{—}5.80 \times 10^{-4}$ 、 $4.57 \times 10^{-3}\text{—}3.47 \times 10^{-1}$ 、 $0\text{—}6.20 \times 10^{-5}$ 、 $1.96 \times 10^{-2}\text{—}5.87 \times 10^{-1}$  和  $3.52 \times 10^{-5}\text{—}1.65 \times 10^{-1}$ .以上结果表明,辽宁省市场四种鱼类水产品的 PFASs 含量不会对当地居民的健康产生危害.值得注意的是,在同一鱼类中,儿童的 HR 值高于成人,这可能是由于儿童体重较轻,从而使单位体重的暴露量增加.据计算,在 4 种鱼类水产品中,食用鲫鱼对人类健康风险最高,其中 PFOS 和 PFOA 贡献最大,占比为 80.74%,而 6:2 Cl-PFESA 约占 19.11%.此外,Chen 等<sup>[6]</sup>发现,频繁食用梅梁湾鲫鱼会对人体健康构成潜在危害( $\text{HR}=1.04$ ),可能原因是 PFASs 更容易在鲫鱼体内中积累<sup>[66]</sup>,这种现象需要进一步研究.另外,对于 6:2 Cl-PFESA 来说,其 HR 值几乎接近 PFOA,甚至远超过 PFBS、PFBA 和 PFHxA.有研究报道称,6:2 Cl-PFESA 在生物(主要是鱼类)体内的含量会持续升高,其毒性和生物累积性与 PFOS 相当或更强<sup>[15]</sup>.因此,6:2 Cl-PFESA 对人类健康风险不容忽视.



表 3 PFASs 在鱼类水产品中 EDI 值(单位:  $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )Table 3 EDI values of PFASs in fish aquatic products, unit( $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ )

| 化合物<br>Compounds | 儿童 Children            |            |             |                    |                      |            |             |                    |
|------------------|------------------------|------------|-------------|--------------------|----------------------|------------|-------------|--------------------|
|                  | 中暴露<br>Medium exposure |            |             |                    | 高暴露<br>High exposure |            |             |                    |
|                  | 草鱼<br>Grass carp       | 鲤鱼<br>Carp | 鲈鱼<br>Perch | 鲫鱼<br>Crucian carp | 草鱼<br>Grass carp     | 鲤鱼<br>Carp | 鲈鱼<br>Perch | 鲫鱼<br>Crucian carp |
| PFBA             | 1.240                  | 0.401      | 0.068       | 0.708              | 3.935                | 1.237      | 0.215       | 3.441              |
| PFHxA            | 0.052                  | 0.014      | 0.006       | 0.037              | 0.186                | 0.067      | 0.006       | 0.171              |
| PFOA             | 0.351                  | 0.197      | 0.019       | 0.190              | 1.041                | 0.561      | 0.036       | 0.669              |
| PFBS             | 0.006                  | 0.000      | 0.013       | 0.007              | 0.016                | 0.008      | 0.027       | 0.022              |
| PFOS             | 0.100                  | 0.055      | 0.564       | 0.369              | 0.244                | 0.224      | 0.621       | 1.174              |
| 6:2 Cl-PFESA     | 0.145                  | 0.098      | 0.109       | 0.151              | 0.261                | 0.247      | 0.113       | 0.329              |
| $\Sigma$ PFASs   | 1.894                  | 0.764      | 0.779       | 1.463              | 5.682                | 2.345      | 1.018       | 5.808              |

| 化合物<br>Compounds | 成人 Adults              |            |             |                    |                        |            |             |                    |
|------------------|------------------------|------------|-------------|--------------------|------------------------|------------|-------------|--------------------|
|                  | 中暴露<br>Medium exposure |            |             |                    | 高暴露<br>Medium exposure |            |             |                    |
|                  | 草鱼<br>Grass carp       | 鲤鱼<br>Carp | 鲈鱼<br>Perch | 鲫鱼<br>Crucian carp | 草鱼<br>Grass carp       | 鲤鱼<br>Carp | 鲈鱼<br>Perch | 鲫鱼<br>Crucian carp |
| PFBA             | 0.891                  | 0.037      | 0.049       | 0.509              | 2.827                  | 0.889      | 0.154       | 2.473              |
| PFHxA            | 0.037                  | 0.010      | 0.004       | 0.027              | 0.133                  | 0.048      | 0.005       | 0.123              |
| PFOA             | 0.252                  | 0.142      | 0.014       | 0.137              | 0.748                  | 0.403      | 0.026       | 0.481              |
| PFBS             | 0.004                  | 0.000      | 0.010       | 0.005              | 0.011                  | 0.006      | 0.019       | 0.016              |
| PFOS             | 0.072                  | 0.039      | 0.405       | 0.265              | 0.175                  | 0.161      | 0.447       | 0.844              |
| 6:2 Cl-PFESA     | 0.104                  | 0.070      | 0.079       | 0.109              | 0.188                  | 0.178      | 0.081       | 0.237              |
| $\Sigma$ PFASs   | 1.361                  | 0.549      | 0.559       | 1.051              | 4.083                  | 1.685      | 0.731       | 4.173              |

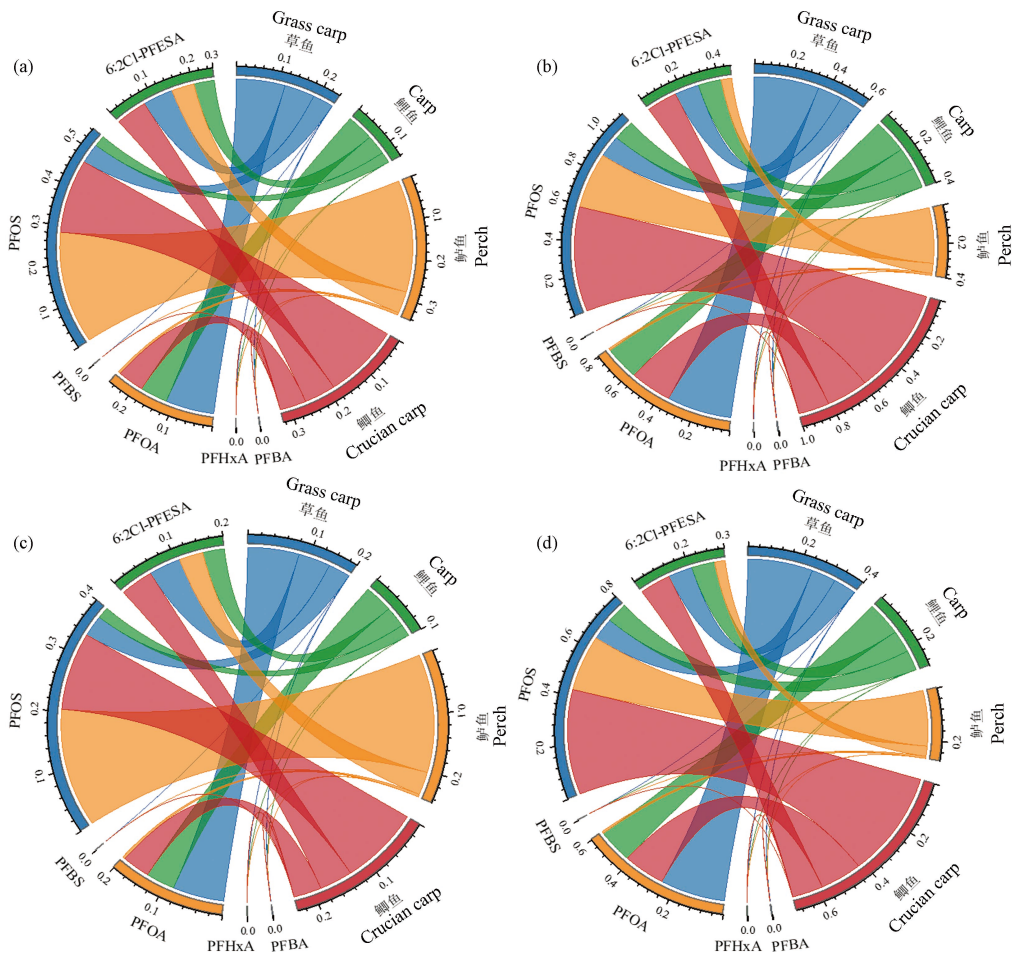


图 5 PFASs 的健康风险评估

(a)、(b)分别是中、高暴露情境下儿童的 HR 值; (c)、(d)分别是中、高暴露情境下成人的 HR 值

Fig.5 Health risk assessment of PFASs, where (a) and (b) are HR values for children in medium and high exposure scenarios, respectively; (c) and (d) are HR values for adults in medium and high exposure scenarios, respectively

### 3 结论(Conclusion)

(1) 辽宁省鱼类水产品中普遍检出 16 种 PFASs 及替代品, 其中 PFASs 替代品 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、6:2 Cl-PFESA 和 8:2 Cl-PFESA 的检出率高达 83.56% 以上.  $\sum_{16}$ PFASs 含量范围为 1.630—3.671 ng·g<sup>-1</sup>, 以 PFBA 为主要污染物, 其次是 PFOA、PFOS. 与国内外其他地区相比较, 辽宁省鱼类  $\sum_{16}$ PFASs 污染处于相对较低的水平. 不同鱼类中 PFASs 的含量和组成分布存在差异.

(2) Spearman 相关性和主成分分析结果表明, 辽宁省鱼类水产品中的 PFASs 主要来自金属电镀厂、皮革、FP 化学制造等行业的工业废水排放和消费品.

(3) 以 RfD 值为参考, 在不同暴露情境下, 通过食用鱼类水产品摄入 PFASs 和其替代品对儿童和成人的健康风险相对较低. 然而, 6:2 Cl-PFESA 对人类健康风险不容忽视.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] LINDSTROM A B, STRYNAR M J, LIBELO E L. Polyfluorinated compounds: Past, present, and future[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7954-7961.
- [ 2 ] ABUNADA Z, ALAZAIZA M Y D, BASHIR M J K. An overview of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment: Source, fate, risk and regulations[J]. *Water*, 2020, 12(12): 3590.
- [ 3 ] ZENG Z T, SONG B, XIAO R, et al. Assessing the human health risks of perfluorooctane sulfonate by in vivo and in vitro studies[J]. *Environment International*, 2019, 126: 598-610.
- [ 4 ] HOLMQUIST H, FANTKE P, COUSINS I T, et al. An (eco)toxicity life cycle impact assessment framework for per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 6224-6234.
- [ 5 ] WANG T, WANG Y W, LIAO C Y, et al. Perspectives on the inclusion of perfluorooctane sulfonate into the stockholm convention on persistent organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(14): 5171-5175.
- [ 6 ] CHEN M, ZHU L Y, WANG Q, et al. Tissue distribution and bioaccumulation of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in edible fishes from Taihu Lake, China[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115887.
- [ 7 ] 中华人民共和国生态环境部. 关于禁止生产、流通、使用和进出口林丹等持久性有机污染物的公告 [EB/OL].
- [ 8 ] WANG Z Y, COUSINS I T, SCHERINGER M, et al. Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions[J]. *Environment International*, 2015, 75: 172-179.
- [ 9 ] GAO K, MIAO X, FU J, et al. Occurrence and trophic transfer of per- and polyfluoroalkyl substances in an Antarctic ecosystem[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257: 113383.
- [ 10 ] MENG J, LIU S F, ZHOU Y Q, et al. Are perfluoroalkyl substances in water and fish from drinking water source the major pathways towards human health risk?[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 181: 194-201.
- [ 11 ] MÖLLER A, AHRENS L, SURM R, et al. Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(10): 3243-3250.
- [ 12 ] ALI A M, SANDEN M, HIGGINS C P, et al. Legacy and emerging per- and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) in sediment and edible fish from the Eastern Red Sea[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 280: 116935.
- [ 13 ] LIU W, LI J W, GAO L C, et al. Bioaccumulation and effects of novel chlorinated polyfluorinated ether sulfonate in freshwater *Alga Scenedesmus obliquus* [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 8-15.
- [ 14 ] WANG S W, HUANG J, YANG Y, et al. First report of a Chinese PFOS alternative overlooked for 30 years: Its toxicity, persistence, and presence in the environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10163-10170.
- [ 15 ] WANG Y, CHANG W G, WANG L, et al. A review of sources, multimedia distribution and health risks of novel fluorinated alternatives[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 182: 109402.
- [ 16 ] SAVOCA D, PACE A. Bioaccumulation, biodistribution, toxicology and biomonitoring of organofluorine compounds in aquatic organisms[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(12): 6276.
- [ 17 ] ZHAO Y G, WAN 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(2): 277-283.
- [ 18 ] 杨永亮, 路国慧, 杨伟贤, 等. 沈阳地区水环境和生物样品中全氟化合物的污染分布特征 [J]. *环境科学学报*, 2010, 30(10): 2097-2107.
- YANG Y L, LU G H, YEUNG L W, et al. Levels and distribution of perfluorinated compounds in water and biological samples from the Shenyang area, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(10): 2097-2107 (in Chinese).
- [ 19 ] 巩秀贤, 李斌, 柳玉英, 等. 浑河-大辽河水系水体与沉积物中典型全氟化合物的污染水平及生态风险评价 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(7): 2177-2184.
- GONG X X, LI B, LIU Y Y, et al. Pollution levels and ecological risk assessment of typical perfluorinated compounds in riverine water

- and sediments of Hun River and Daliao River Watershed[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(7): 2177-2184 (in Chinese).
- [20] BAO J, LIU W, LIU L, et al. Perfluorinated compounds in the environment and the blood of residents living near fluorochemical plants in Fuxin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8075-8080.
- [21] HAUG L S, THOMSEN C, BRANTSÆTER A L, et al. Diet and particularly seafood are major sources of perfluorinated compounds in humans[J]. *Environment International*, 2010, 36(7): 772-778.
- [22] 刘嘉烈, 石运刚, 唐娜, 等. 重庆长江流域鲫鱼和沉积物中 17 种全氟化合物污染特征 [J]. *环境化学*, 2020, 39(12): 3450-3461. LIU J L, SHI Y G, TANG N, et al. Pollution characteristics of seventeen per- and polyfluoroalkyl substances in fish and sediments of Yangtze River Basin in Chongqing City[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(12): 3450-3461(in Chinese).
- [23] DIAO J Y, CHEN Z W, WANG Y T, et al. Perfluoroalkyl substances in marine food webs from South China Sea: Trophic transfer and human exposure implication[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 431: 128602.
- [24] 段小丽, 赵秀阁, 王丽敏, 等. 中国人群暴露参数手册, 成人卷 [M]. 北京: 环境保护部, 2013. DUAN X L, ZHAO X L, WANG L M, et al. Handbook of Exposure Parameters for Chinese Populations, Adult Volume[M]. Beijing: Department of Environmental Protection, 2013 (in Chinese).
- [25] 段小丽, 赵秀阁. 中国人群暴露参数手册 (儿童卷 6-17 岁)[M]. 北京: 环境保护部, 2016. DUAN X L, ZHAO X G. Handbook of Exposure Parameters for Chinese Populations (Children's Volume 6-17 Years)[M]. Beijing: Department of Environmental Protection, 2016 (in Chinese).
- [26] SUN Q P, BI R, WANG T Y, et al. Are there risks induced by novel and legacy poly- and perfluoroalkyl substances in coastal aquaculture base in South China?[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 779: 146539.
- [27] JIN Q, SHI Y L, CAI Y Q. Occurrence and risk of chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids (Cl-PFESAs) in seafood from markets in Beijing, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 726: 138538.
- [28] ARINAITWE K, KOCH A, TAABU-MUNYAHU A, et al. Spatial profiles of perfluoroalkyl substances and mercury in fish from northern Lake Victoria, East Africa[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127536.
- [29] LIN X P, WANG S Q, LI Q, et al. Occurrence, partitioning behavior and risk assessments of per- and polyfluoroalkyl substances in water, sediment and biota from the Dongshan Bay, China[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 132812.
- [30] PAN C G, XIAO S K, YU K F, et al. Legacy and alternative per- and polyfluoroalkyl substances in a subtropical marine food web from the Beibu Gulf, South China: Fate, trophic transfer and health risk assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123618.
- [31] WANG S Q, CAI Y Z, MA L Y, et al. Perfluoroalkyl substances in water, sediment, and fish from a subtropical river of China: Environmental behaviors and potential risk[J]. *Chemosphere*, 2022, 288: 132513.
- [32] VI P T, NGOC N T, QUANG P D, et al. Perfluoroalkyl substances in freshwater and marine fish from northern Vietnam: Accumulation levels, profiles, and implications for human consumption[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 182: 113995.
- [33] GOODROW S M, RUPPEL B, LIPPINCOTT R L, et al. Investigation of levels of perfluoroalkyl substances in surface water, sediment and fish tissue in New Jersey, USA[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 729: 138839.
- [34] ZHU Z Y, WANG T Y, MENG J, et al. Perfluoroalkyl substances in the Daling River with concentrated fluorine industries in China: Seasonal variation, mass flow, and risk assessment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(13): 10009-10018.
- [35] WANG P, LU Y L, WANG T Y, et al. Transport of short-chain perfluoroalkyl acids from concentrated fluoropolymer facilities to the Daling River Estuary, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(13): 9626-9636.
- [36] WANG P, LU Y L, SU H Q, et al. Managing health risks of perfluoroalkyl acids in aquatic food from a river-estuary-sea environment affected by fluorochemical industry[J]. *Environment International*, 2020, 138: 105621.
- [37] 叶洪丽, 余玮玥, 史永富, 等. 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 [J]. *中国渔业质量与标准*, 2019, 9(4): 13-21. YE H L, YU W Y, SHI Y F, et al. Investigation and study of perfluorinated alkylated substances in fish aquatic products in the East China Sea area[J]. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2019, 9(4): 13-21(in Chinese).
- [38] 王旭峰, 王强, 黎智广, 等. 广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价 [J]. *环境科学*, 2019, 40(4): 1931-1938. WANG X F, WANG Q, LI Z G, et al. Contamination characteristics and safety risk assessment of perfluorinated alkylated substances in aquatic products from Guangzhou[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(4): 1931-1938(in Chinese).
- [39] CHEN H, HAN J B, CHENG J Y, et al. Distribution, bioaccumulation and trophic transfer of chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids in the marine food web of Bohai, China[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 241: 504-510.
- [40] SHI Y L, VESTERGREN R, ZHOU Z, et al. Tissue distribution and whole body burden of the chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid F-53B in crucian carp (*Carassius carassius*): Evidence for a highly bioaccumulative contaminant of emerging concern[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24): 14156-14165.
- [41] CUI Q Q, PAN Y T, ZHANG H X, et al. Elevated concentrations of perfluorohexanesulfonate and other per- and polyfluoroalkyl substances in Baiyangdian Lake (China): Source characterization and exposure assessment[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 241: 684-691.
- [42] RUAN T, LIN Y F, WANG T, et al. Identification of novel polyfluorinated ether sulfonates as PFOS alternatives in municipal sewage sludge in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6519-6527.

- [43] SHI Y L, VESTERGREN R, XU L, et al. Human exposure and elimination kinetics of chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids (Cl-PFESAs)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2396-2404.
- [44] LIU Y W, RUAN T, LIN Y F, et al. Chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids in marine organisms from Bohai Sea, China: Occurrence, temporal variations, and trophic transfer behavior[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4407-4414.
- [45] BIRGERSSON L, JOUVE J, JÖNSSON E, et al. Thyroid function and immune status in perch (*Perca fluviatilis*) from lakes contaminated with PFASs or PCBs[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 222: 112495.
- [46] BERGER U, GLYNN A, HOLMSTRÖM K E, et al. Fish consumption as a source of human exposure to perfluorinated alkyl substances in Sweden - analysis of edible fish from Lake Vättern and the Baltic Sea[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(6): 799-804.
- [47] YAMADA A, BEMRAH N, VEYRAND B, et al. Perfluoroalkyl acid contamination and polyunsaturated fatty acid composition of French freshwater and marine fishes[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(30): 7593-7603.
- [48] ÅKERBLOM S, NEGM N, WU P P, et al. Variation and accumulation patterns of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in European perch (*Perca fluviatilis*) across a gradient of pristine Swedish lakes[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600: 1685-1692.
- [49] AHRENS L, NORSTRÖM K, VIKTOR T, et al. Stockholm Arlanda Airport as a source of per- and polyfluoroalkyl substances to water, sediment and fish[J]. *Chemosphere*, 2015, 129: 33-38.
- [50] PREVEDOUROS K, COUSINS I T, BUCK R C, et al. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 32-44.
- [51] XIAO F, HALBACH T R, SIMCIK M F, et al. Input characterization of perfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants: Source discrimination by exploratory data analysis[J]. *Water Research*, 2012, 46(9): 3101-3109.
- [52] OLSEN G W, CHANG S C, NOKER P E, et al. A comparison of the pharmacokinetics of perfluorobutanesulfonate (PFBS) in rats, monkeys, and humans[J]. *Toxicology*, 2009, 256(1/2): 65-74.
- [53] HERZKE D, OLSSON E, POSNER S. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway—A pilot study[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(8): 980-987.
- [54] WANG Z Y, COUSINS I T, SCHERINGER M, et al. Global emission inventories for C<sub>4</sub>–C<sub>14</sub> perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: Production and emissions from quantifiable sources[J]. *Environment International*, 2014, 70: 62-75.
- [55] LIN Y, JIANG J J, RODENBURG L A, et al. Perfluoroalkyl substances in sediments from the Bering Sea to the western Arctic: Source and pathway analysis[J]. *Environment International*, 2020, 139: 105699.
- [56] LIU Y Q, ZHANG Y, LI J F, et al. Distribution, partitioning behavior and positive matrix factorization-based source analysis of legacy and emerging polyfluorinated alkyl substances in the dissolved phase, surface sediment and suspended particulate matter around coastal areas of Bohai Bay, China[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 34-44.
- [57] GEBBINK W A, van LEEUWEN S P J. Environmental contamination and human exposure to PFASs near a fluorochemical production plant: Review of historic and current PFOA and GenX contamination in the Netherlands[J]. *Environment International*, 2020, 137: 105583.
- [58] XIE L N, WANG X C, DONG X J, et al. Concentration, spatial distribution, and health risk assessment of PFASs in serum of teenagers, tap water and soil near a Chinese fluorochemical industrial plant[J]. *Environment International*, 2021, 146: 106166.
- [59] BEESON S, GENUIS S J, BENSKIN J P, et al. Exceptionally high serum concentrations of perfluorohexanesulfonate in a Canadian family are linked to home carpet treatment applications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(23): 12960-12967.
- [60] KOTTHOFF M, MÜLLER J, JÜRLING H, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in consumer products[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(19): 14546-14559.
- [61] WANG P, WANG T Y, GIESY J P, et al. Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(6): 751-757.
- [62] 刘承友, 刘金林, 郭婧, 等. 大伙房水库多介质中全氟化合物赋存特征、源解析及健康风险评估[J]. *环境监测与预警*, 2022, 14(5): 133-142.
- LIU C Y, LIU J L, GUO J, et al. Occurrence characteristics, source analysis and health risk assessment of perfluorinated compounds in multi-media of Dahuofang Reservoir[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2022, 14(5): 133-142 (in Chinese).
- [63] FAIR P A, WOLF B, WHITE N D, et al. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in edible fish species from Charleston Harbor and tributaries, South Carolina, United States: Exposure and risk assessment[J]. *Environmental Research*, 2019, 171: 266-277.
- [64] HUNG M D, LAM N H, JEONG H H, et al. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in ten edible freshwater fish species from major rivers and lakes in Korea: Distribution and human exposure by consumption[J]. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 2018, 10(5): 307-320.
- [65] LEE J W, LEE H K, LIM J E, et al. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the coastal environment of Korea: Occurrence, spatial distribution, and bioaccumulation potential[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126633.
- [66] ZHANG Y, LIU X D, YU L, et al. Perfluoroalkyl acids in representative edible aquatic species from the Lower Yangtze River: Occurrence, distribution, sources, and health risk[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 317: 115390.