

粤东海产品中全氟类新污染物富集特征及健康风险评估

詹心怡^{1,2}, 陈振威^{1,2}, 刁洁怡^{1,2}, 孙琼萍^{1,2}, 林兰芳^{1,2},
谈佩欣^{1,2}, 王铁宇^{1,2}

(1.汕头大学海洋灾害预警与防护广东省重点实验室, 广东 汕头 515063; 2.汕头大学广东省近海环境污染控制工程技术研究中心, 广东 汕头 515063)

摘要:全氟和多氟烷基化合物 (per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 是一类广受关注且被列入我国重点管控新污染物清单的持久性有机污染物。本研究在粤东海域采集了鱼、虾、贝、蟹等 12 种典型海产品, 并采用固相萃取和高效液相色谱—串联质谱 (HPLC-MS/MS) 的方法, 分析了海产品中的 16 种 PFAS 的生物富集特征。研究发现, 全氟辛烷磺酸 (perfluorooctane sulfonate, PFOS) 和全氟丁酸 (perfluorobutanoic acid, PFBA) 是主要的污染物类型, 不同种类海产品对 PFAS 的富集能力有差异, 这可能与捕食关系、迁徙行为和代谢能力差异等因素有关。基于问卷调查发现, 煮制、清蒸和油炸是粤东居民最为普遍的海产品烹饪方式, 本文进一步评估了海产品烹饪后的健康风险, 结果表明, 烹饪在一定程度上能够降低海产品中 PFAS 含量, 尤其是降低了全氟羧酸类化合物 (perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs) 的含量。居民通过食用海产品摄入 PFAS 的估计每日摄入量 (estimate daily intake, EDI) 低于参考剂量, 食用海产品对居民造成的健康危害较小。

关键词:全氟化合物; 生物富集; 饮食习惯; 烹饪方式; 健康风险

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 1007-6336(2024)06-0937-08

Bioaccumulation and health risk of per- and polyfluoroalkyl substances in typical seafood from Eastern Guangdong province

ZHAN Xinyi^{1,2}, CHEN Zhenwei^{1,2}, DIAO Jieyi^{1,2}, SUN Qiongping^{1,2}, LIN Lanfang^{1,2},
TAN Peixin^{1,2}, WANG Tieyu^{1,2}

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Marine Disaster Prediction and Prevention, Shantou University, Shantou 515063, China; 2. Guangdong Engineering Technology Research Center of Offshore Environmental Pollution Control, Shantou University, Shantou 515063, China)

Abstract: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are emerging persistent organic pollutant that have received substantial attention in recent years. In this study, 12 kinds of typical seafood including fish, shrimp, shellfish and crabs were collected in the sea area of eastern Guangdong, and the bioaccumulation characteristics of 16 PFAS in seafood were determined by HPLC-MS/MS. It was found that perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorobutanoic acid (PFBA) were dominant, different types of seafood have different bioaccumulation characteristics for PFAS, which might be related to factors such as predation relationship, migration behavior and metabolic capacity. Through a questionnaire survey, we found that boiling, steaming and frying were the

收稿日期: 2024-08-28, 修订日期: 2024-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42077375, 42477410); 广东省自然科学基金项目 (2024A1515011029)

作者简介: 詹心怡 (2001-), 女, 广东揭阳人, 硕士, 主要研究方向为海洋环境质量变化与评价, E-mail: 19xyzhan@stu.edu.cn

通信作者: 王铁宇 (1973-), 男, 教授, 主要研究方向为新污染物的环境行为与风险评价, E-mail: wangt@stu.edu.cn

most common cooking methods used by residents in eastern Guangdong, and then assessed the health risks of seafood after cooking. The results showed that cooking could reduce the concentration of PFAS in seafood, especially for perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs). The estimate daily intake (EDI) value of PFAS ingested by residents through consumption of seafood was lower than the reference dose, suggesting a low health risk.

Key words: per-and polyfluoroalkyl substances; bioaccumulation; dietary habit; cooking method; health risk

全氟和多氟烷基化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)是一类人工合成的有机化合物,其定义为至少含有全氟甲基(-CF₃)或全氟亚甲基(-CF₂-),且碳原子数、氟化程度可变的氟化物^[1]。20世纪30年代,PFAS被合成出来^[2]。因其具有良好的热稳定性、化学稳定性以及既能疏水又能疏油的双重特性,被广泛应用于纺织、皮革、半导体、金属电镀、消防、包装、照相以及印刷等与人类日常生活密切相关的行业,被称为“工业味精”^[3]。但也因其性质稳定,PFAS在自然环境中很难降解,成为一类广受关注且被列入我国重点管控新污染物清单的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)。PFAS可以沿着食物链进入高营养级的生物,具有很强的生物蓄积性,进入高等动物体内后,其对内分泌系统、生殖系统、神经系统等毒害较大^[4]。

粤东地区各市有独特的产业类型,其中汕头市是粤东的中心城市,重点发展工艺玩具、纺织服装、电子信息、食品医药等产业^[5],在工业发展过程中,这些产业不可避免地会使用PFAS类物质,进而向环境中持续输入大量的PFAS类污染物。Diao等^[6]的研究表明,PFAS在汕头市南澳海域表层水体中的平均浓度为12.83 ng/L,底层水体中平均浓度为9.41 ng/L。粤东海域是重要的海产品捕捞和养殖区,2022年汕头市海产品产量达37.8万吨,其中鱼类占比高达40%以上^[7]。已有研究表明,食物尤其是海产品的摄入是人体暴露PFAS的主要途径^[8-9]。长期食用受污染水产品的人群血清中PFAS浓度明显较高,包括格陵兰岛上经常捕食海产品和海洋哺乳动物的因纽特人、法罗群岛食用鲸鱼肉的人群以及中国汤逊湖的渔民^[10]。不同地区不同食材中的POPs含量情况不同,不同食材的加工和烹饪方式都会对其中的POPs含量产生不同影响^[11]。Sun等^[12]研究表明,剑尖枪乌贼(*Uroteuthis*

edulis)中PFAS含量在不同烹饪方式下会发生变化。因此,居民对海产品的饮食偏好和烹饪习惯可能会影响人体暴露PFAS的情况。

本研究聚焦于粤东汕头近海不同类型海产品中的PFAS污染情况及污染物类型差异,对当地居民的饮食偏好及烹饪方式以问卷形式进行实地调研,系统评估粤东人群摄入PFAS的健康风险,阐释PFAS“生物富集→摄入途径→健康效应”的风险形成机制,以期为PFAS的生态效应和健康风险相关研究提供基础数据和理论支撑,也可为国家和地方削减与控制PFAS提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域及样品采集

在广东南澎列岛国家级自然保护区工作人员和南澳县渔民的协助下,于2020年10月利用拖网在广东省汕头市南澳岛周围采集了12类典型海产品生物样本,包括6种鱼类、2种节肢动物和4种软体动物。

所有样品用超纯水冲洗后,记录其体重、长度和宽度,详细信息见表1。清洗后的样品放入干净的聚丙烯(polypropylene, PP)袋中,保存在-20℃的冷冻箱中以待分析。

1.2 主要材料及标准物质

16种PFAS混标和9种质量标记内标均购自Wellington实验室(Guelph, ON, Canada),包括12种全氟羧酸类化合物(perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs):全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸

表1 海产品样品的基本信息

Tab.1 General information of aquatic species collected from the study area

类别	名称	学名	样本量/个	体重/g	长度/cm	宽度/cm
软体动物	贻贝	<i>Mytilus edulis</i>	10	52.5	8.4	4.2
	海蛎	<i>Ostrea gigas</i>	8	111.1	7.5	5.5
	皱纹盘鲍	<i>Haliotis discus hannai</i>	8	43.5	7.4	5.1
	杜氏枪乌贼	<i>Uroteuthis duvauceli</i>	6	55.1	19.5	3.7
节肢动物	拥剑梭子蟹	<i>Portunus gladiator</i>	5	107.2	16.2	7.0
	虾蛄	<i>Oratosquilla oratoria</i>	16	17.2	11.8	2.5
鱼类	大头胡鲶	<i>Clarias macrocephalus</i>	3	68.7	22.3	3.7
	真鲷	<i>Pagrosomus major</i>	4	50.0	23.2	5.5
	龙头鱼	<i>Harpadon nehereus</i>	6	199.0	28.0	5.5
	银姑鱼	<i>Pennahia argentatus</i>	6	598.2	16.3	5.5
	蓝圆鲹	<i>Decapterus maruadsi</i>	4	65.2	19.0	4.6
	孔鰾虎鱼	<i>Trypauchen vagina</i>	5	16.2	16.1	1.9

(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一酸(perfluoroundecanoic acid, PFUnDA)、全氟十二酸(perfluorododecanoic acid, PFDoDA)、全氟十三酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四酸(perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)和全氟十六烷酸(perfluorohexadecanoate acid, PFHxDA); 3种全氟磺酸类化合物(perfluoroalkane sulfonic acids, PFSA): 全氟丁烷磺酸(perfluorobutane sulfonate, PFBS)、全氟己烷磺酸(perfluorohexane sulfonate, PFHxS)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)。此外, 还分析了一种 PFOS 的新兴替代品——氯化多氟聚醚磺酸(chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid, F-53B)。甲醇、甲基叔丁基醚(methyl *tert*-butyl ether, MTBE)和乙腈购自 Fisher Scientific (Ottawa, ON, Canada)。醋酸铵购自 J&K 化学公司(北京, 中国)。

1.3 问卷调查

调查问卷主要用于了解受调查者的基本信息, 如性别、年龄段、体重、居住本地时长等; 受调查者的饮食习惯, 如食用水产品的频率、食用水产品的主要类型、烹饪方式等。以询问、自填方式完成问卷后当场收回问卷。本次调查过程中共发放问卷 222 份, 回收问卷 222 份, 其中有效问卷 207 份, 回收率 100%, 有效率 93.2%, 能够满足问卷分析要求。

1.4 烹饪方式

结合调研结果, 选择当地居民较为普遍采用的 3 种烹饪方式对样品进行熟化处理, 即煮制、清蒸和油炸。烹饪对象选择含量较高的 3 种鱼类样品, 即银姑鱼、龙头鱼和蓝圆鲹。样品的烹饪过程如下: (1)煮制: 将 500 g 水放入不锈钢锅中加热至 100 °C, 然后煮沸 5 min。(2)清蒸: 将样品放在陶瓷碟子上蒸 12 min。(3)油炸: 将花生油 400 g 置于 180 °C 的电煎锅中, 等待 10 min 达到测试温度, 然后将样品煎 2 min, 煎熟后, 用纸巾将样品表面的油或蒸煮汁吸干。烹饪前后样品的质量变化见表 2。

表2 3种烹饪方法后的鱼体质量变化百分比

Tab.2 The percent of mass changes of fish after three cooking methods compared to raw species

样品	鱼体质量变化/(%)		
	煮制	清蒸	油炸
龙头鱼	49	49	31
银姑鱼	76	71	45
蓝圆鲹	79	85	59

说明: 鱼体质量变化百分比=烹饪后样品质量/未烹饪样品质量; 百分比小于100%, 表明烹饪后样品质量变轻, 呈负向变化

1.5 样品处理及分析

取生物可食部分样品在-40 °C 冷冻干燥机中冷冻 72 h, 然后磨成粉末, 在-20 °C 冰箱保存直到分析。采用与 Meng 等^[10]类似的离子对方

法从生物群样品中提取 PFAS, 但略有修改。简要步骤包括: 将 1 g 样品放入 50 mL PP 离心管中, 与 5 ng 内标混合, 加入 0.5 M 四丁基硫酸氢铵 (tetrabutylammonium hydrogen sulfate, TBAHS) 1 mL 和 0.25 M 碳酸钠缓冲液 2 mL (pH = 10) 进行抽提; 然后, 加入 5 mL 甲基叔丁基醚 (MTBE) 到离心管中, 在 250 rpm 的转速下涡流振荡 20 min; 之后在 3000 rpm 下离心 20 min, 分离上清液和残渣; 接下来, 将上清液转移到新的 50 mL PP 离心管中, 重复上述两次提取过程。最终, 提取液在高纯度氮气下蒸发, 蒸发后, 将提取液再溶解于 1 mL 甲醇中, 并进行 ENVI-Carb 和 SPE 处理。

1.6 质量保证与质量控制

实验器具全部由玻璃和 PP 组成。所有可能接触到样品的器具和材料在使用前都进行了预先清洁, 以尽量避免意外污染。在取样、运输和实验过程中设置空白样品。标定曲线浓度梯度为 0.02 $\mu\text{g/L}$ 、0.05 $\mu\text{g/L}$ 、0.2 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、2 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 、20 $\mu\text{g/L}$ 、50 $\mu\text{g/L}$ 、100 $\mu\text{g/L}$ 和 200 $\mu\text{g/L}$ 。分别以 3 倍信噪比和 10 倍信噪比计算方法检出限 (limit of the detection, *LOD*) 和定量限 (limit of the quantitation, *LOQ*)。生物样品的回收率从 80% 到 120% 不等。各目标化合物的回收率、*LOD* 和 *LOQ* 详细信息见表 3。

1.7 数据分析

人体通过海产品摄入 PFAS 的暴露量采用估计每日摄入量 (*EDI*) 来评估, 其计算公式如下:

$$EDI = \frac{C_{\text{PFAS}} \times M}{BW} \quad (1)$$

式中: C_{PFAS} 为海产品中 PFAS 含量 (ng/g dw); M 为海产品平均日消费量 (g/天); BW 为消费者平均体重 (kg)。

采用危险比 (hazard ratio, *HR*) 来评估 PFAS 对当地居民构成的健康风险, 其计算公式如下:

$$HR = \frac{EDI}{RfD} \quad (2)$$

式中: 参考剂量 (reference dose, *RfD*) (ng/kg/天) 是可接受的 PFAS 每日暴露量的估计值。 $HR \geq 1$ 表示当前 PFAS 对人体构成高风险; $HR < 1$ 表示当前 PFAS 对人体构成低风险。

表 3 生物样品中全氟化合物的回收率、方法检出限 (*LOD*) 和定量限 (*LOQ*)

Tab.3 Recovery, *LOD* and *LOQ* of PFASs for samples

PFASs	回收率/(%)	相对标准偏差/(%)	<i>LOD</i> / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	<i>LOQ</i> / $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$
PFBA	76	4.32	0.12	0.39
PFPeA	114	3.53	0.19	0.64
PFHxA	89	9.85	0.14	0.45
PFHpA	80	8.76	0.03	0.10
PFOA	98	8.68	0.02	0.07
PFNA	97	7.39	0.02	0.05
PFDA	113	9.87	0.02	0.06
PFUnDA	91	8.21	0.02	0.07
PFDoDA	116	2.88	0.04	0.12
PFTTrDA	122	4.74	0.03	0.11
PFTeDA	116	3.24	0.04	0.13
PFHxDA	78	5.05	0.03	0.11
PFBS	88	7.85	0.02	0.07
PFHXS	99	7.69	0.25	0.82
PFOS	111	8.67	0.06	0.18
F-53B	93	8.51	0.03	0.10

2 结果与讨论

2.1 不同类型海产品中 PFAS 的生物富集特征

从图 1 可以看出, 不同类型的海产品中 16 种目标 PFAS 均有不同程度的检出, 检出率为 25% ~ 100%, 说明各类 PFAS 在该区域海产品中普遍存在。其中碳原子数大于等于 11 ($C \geq 11$, 2.1 中 C 均表示碳原子数) 的 PFAS (包括 PFUnDA、PFTTrDA、PFTeDA、PFHxDA 和 PFDoA) 检出率为 100%, 说明该区域 $C \geq 11$ 的化合物广泛存在。海产品中各类 PFAS 的浓度存在差异, 其中 PFOS 和 PFBA 是主要的污染物类型, 检出含量分别为 n.d. ~ 12.4 ng/g dw 和 2.1 ~ 11.7 ng/g dw 。

此外, 不同类别海产品中 PFAS 的主要污染物组分不同, 这可能是由各类海洋生物的捕食关系、迁徙行为和代谢能力差异等因素造成的。从捕食关系看, 海洋生物会通过摄食吸收 PFAS 在体内富集, 并随着食物网和食物链出现生物放大的现象^[9]。因此, 营养级较高的海洋生物体内 PFAS 含量更高。从迁徙行为看, 脊椎动物鱼

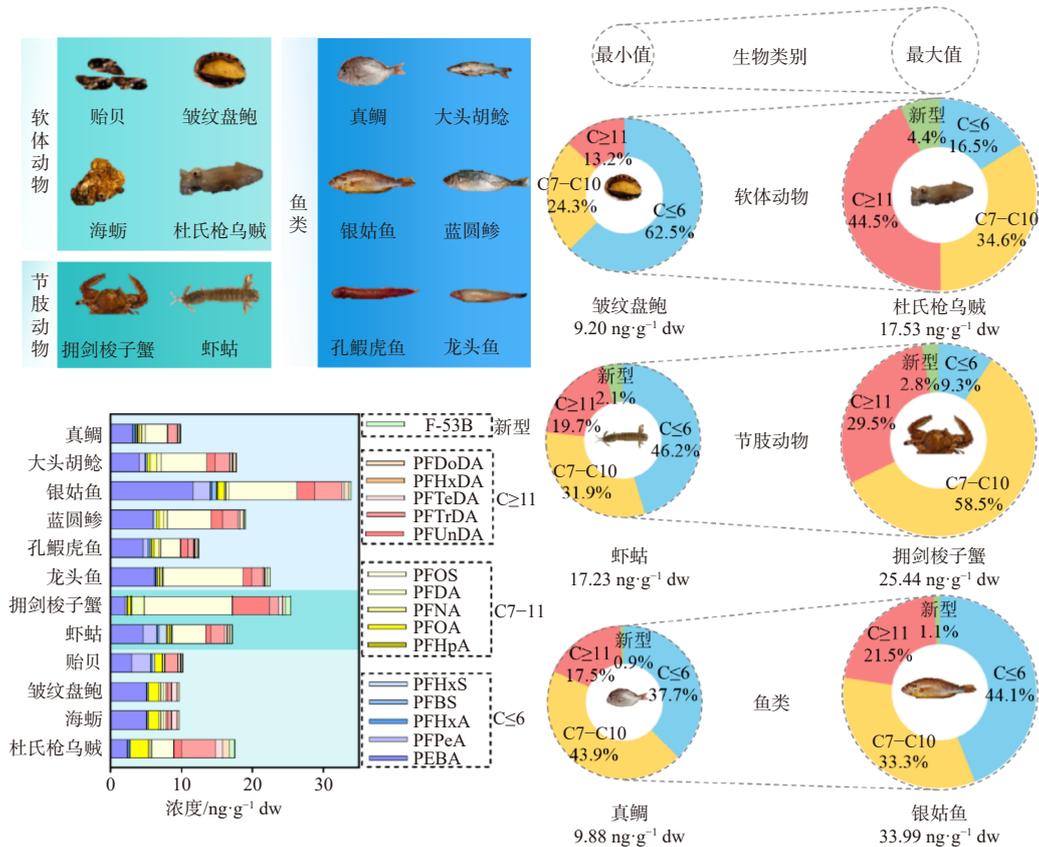


图 1 研究区域海产品中 PFAS 的含量和组成

Fig. 1 Concentration and composition of PFASs in raw marine samples from the study area

类、软体动物乌贼等游泳生物的活动范围较大,增加了其暴露污染物的途径^[13];而底栖生活的软体动物贝类(包括贻贝、皱纹盘鲍和海蛎)则活动范围较小,其暴露水平较低。从代谢能力看,不同类型海洋生物的代谢能力存在差异^[13],因此各类海产品之间的体内 PFAS 含量差别较大。

软体动物贝类(包括贻贝、海蛎和皱纹盘鲍)体内 PFAS 总含量均较低,为 9.2~10.3 ng/g dw,其中 PFOA 的占比较高,为 6.5%~15.2%,而节肢动物和鱼类中则以 PFOS 为主,PFOA 占比均低于 3%,这可能与贝类主要以浮游植物为食,亲水性的 PFOA 更易在贝类体内累积有关,这也与张恣意等^[14]的研究结果一致。与贝类不同,杜氏枪乌贼体内则长链 PFAS 占比更高,达 44.5%。Sun 等^[12]的研究结果也显示,汕头采集的剑尖枪乌贼体内长链 PFAS 含量较短链 PFAS、新型 PFAS 的含量高,这可能与乌贼所生活的海域受污染情况有关。

PFAS 在两种节肢动物体内含量水平不同,

虾蛄体内以 C≤6 的化合物为主,占 46.2%;而拥剑梭子蟹体内则以 C7—C10 的化合物为主,占 58.5%,而 C≤6 的 PFAS 很少,仅有 PFBA 和 PFPeA 被检出,占 9%。虽然虾蛄体内的 PFAS 含量比拥剑梭子蟹低,但各类 PFAS 均有不同程度的检出。虾蛄和拥剑梭子蟹体内 PFAS 含量较高,可能与其均为底栖生物有关,其在摄食和生活过程中会吸收沉积物中的 PFAS,进而在生物体内蓄积^[15]。

从 PFAS 类型看,C7—C10 的 PFAS 在鱼类中含量较高,其中,龙头鱼和大头胡鲶鱼体内 C7—C10 的 PFAS 占比分别达到 53.2% 和 47.1%;其次是 C≤6 的化合物,孔鳃虎鱼和银姑鱼体内 C≤6 的 PFAS 占比分别为 45.7% 和 44.0%。鱼类 PFAS 的含量总体较高,其中银姑鱼体内 PFAS 含量达到 34.0 ng/g dw。PFAS 会沿着食物链不断在生物体内累积,在营养级更高的生物体内累积,本研究中的 6 种鱼类均为杂食性或肉食性,体内 PFAS 含量较高,这也与叶洪丽等^[16]的

研究结果一致。此外,鱼类蛋白质含量较高,PFAS易与鱼体的蛋白质结合,形成稳定结构,使得鱼体内PFAS含量较高。

2.2 PFAS的摄食暴露风险评估

2.2.1 居民饮食习惯

本研究以问卷调查的形式对汕头市居民的基本状况及饮食情况进行调查,获得该地区居民食用海产品的相关情况。在调研人群中,男性为85人,女性为122人,占比分别为41.1%和58.9%。其中,成人84人(40.6%),成人平均体重为59.8 kg,与《中国人群暴露参数手册(成人卷)》的数据^[17]相近。居民对各类海产品的喜好情况和常用的烹饪加工方式如图2所示,居民对各类海产品都十分喜爱。值得关注的是,鱼类蛋白是饮食中不可或缺的成分,而受PFAS污染程度最高的3种鱼类(银姑鱼、龙头鱼和蓝圆鲈)又是居民选择频率中等的鱼类海产品。就烹饪方式而言,煮制是当地居民最常使用的海产品烹饪方式,达到44.2%,其次为清蒸和油炸,占比分别为30.2%和8.3%。当地居民平均每周食用7次海产品,即平均每天食用1次海产品,参考《2023年中国统计年鉴》^[18],广东省人均水产品消费量为66.8g。

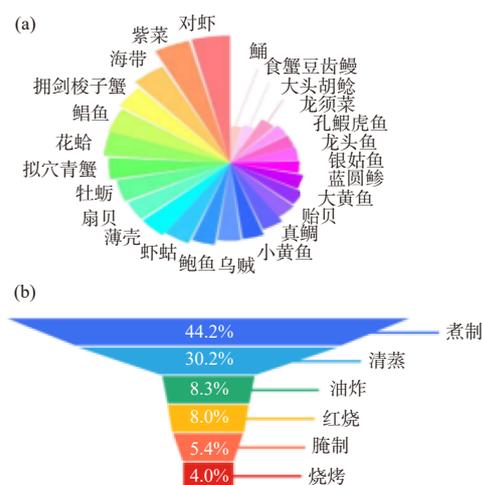


图2 居民对海产品的偏好及烹饪方式情况

Fig. 2 Residents' preference for seafood and cooking methods

2.2.2 不同烹饪方式下PFAS的变化

本研究选择了煮制、清蒸和油炸3种常用的烹饪方式对龙头鱼、银姑鱼和蓝圆鲈3种鱼进行

加工,结果如图3所示。全氟羧酸类化合物(perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)含量在经历3种烹饪方式后都有不同程度的降低,油炸降低了13.7%~67.6%,煮制降低了19.9%~59.4%,蒸制降低了0.7%~33.7%,这可能是由于羧基具有较强的亲水性,使得PFCAs在烹饪过程中转移到水相流失了,这与Taylor等^[19]的研究结果相似。除蓝圆鲈外,全氟磺酸类化合物(perfluoroalkane sulfonic acids, PFSA)则出现升高的趋势,其中,银姑鱼中PFSA含量在煮制后增加了近一倍。这可能是PFSA与生物蛋白之间存在结合,不易通过烹饪去除^[20]。Gobbo等^[21]的研究提到血清白蛋白与PFOS及其结构类似物疏水结合,因此蓝圆鲈中PFSA降低可能是由于在烹调过程中鱼肌肉中的白蛋白遭到破坏,从而导致PFSA释放。

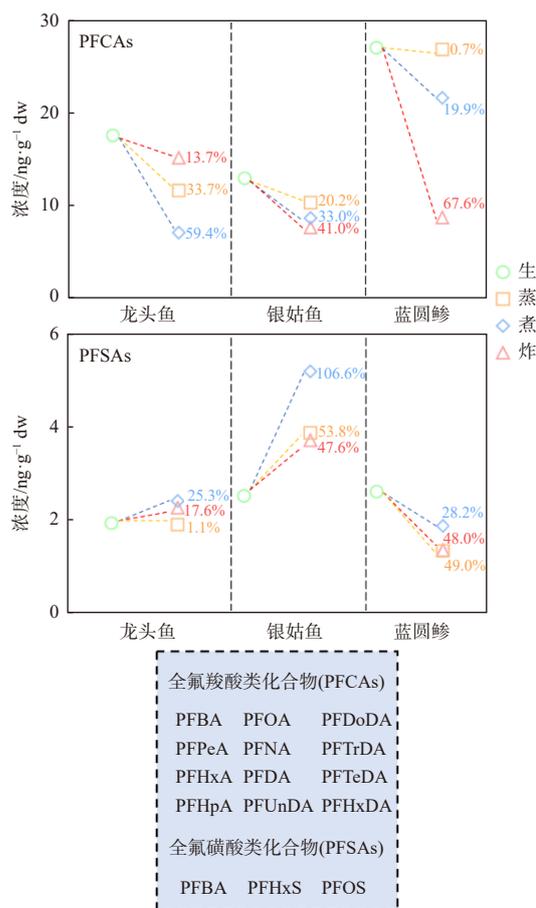


图3 烹饪后样品中PFAS的含量变化情况

Fig. 3 The concentration change of PFAS in samples after cooking

在烹调食物的过程中, 由于受到温度影响, 食物的理化性质可能发生改变, 同时, 根据烹调方式的不同, 会使用到一定量的水和油等来辅助烹饪, 这些过程都可能导致食物中 PFAS 含量和组成发生改变。如需验证, 应进一步测定汤汁和油中 PFAS 的变化情况。因此, 鱼的种类和烹饪的方式都会对鱼体内 PFAS 含量有影响, 且对不同类型的 PFAS 影响不同。烹饪在一定程度上能够降低海产品中 PFAS 的含量, 尤其是降低 PFCAs 的含量。

2.2.3 居民暴露风险

已有研究^[22] 主要关注传统 PFAS 对人体的摄食风险评估, 对短链和新型 PFAS 的关注相对较少, 而随着传统 PFAS 的替代物不断出现, 新型 PFAS 的危害需要被长期关注。根据 2.2.2 中不同烹饪方式下鱼体内 PFAS 的变化情况, 结合当地居民成年人平均体重和水产品干重摄入量 (其中, 龙头鱼、银姑鱼和蓝圆鲈的含水率分别为 76.5%、71.5% 和 73.2%), 估算了当地居民通过食用鱼类摄入 PFAS 的 EDI, 结果列于表 4。经过 3 种烹饪方式后, 居民通过食用海产品摄入 PFAS 的 EDI 为 11.4 ~ 31.6 ng/(kg·d), 在 5 种主要的 PFAS 中, EDI 的排序为 PFBA>PFOS>PFHxA>PFOA>F-53B, 均低于美国国家环境保

护局 (U.S. Environmental Protection Agency, USEPA) 发布的参考剂量 (RfD)^[23]。

EDI 与 PFAS 的参考剂量 (RfD) 数据之间的比率 HR 可用于估算人类摄入的健康风险。HR ≥ 1 说明对公共卫生构成高风险; HR < 1 则显示低风险^[24]。根据上述结果估算了当地居民通过食用这 3 种污染程度较高的鱼进而摄入 PFBA、PFHxA、PFOA、PFOS 和 F-53B 的 HR, 结果如图 4 所示, HR 值均小于 1, 说明居民食用海产品对健康危害较小。但值得注意的是, 本研究对于新型 PFAS 仅估算了 F-53B, 随着新型 PFAS 逐步取代传统 PFAS, 它们在环境和生物体内含量及对人体的危害目前尚不明确。

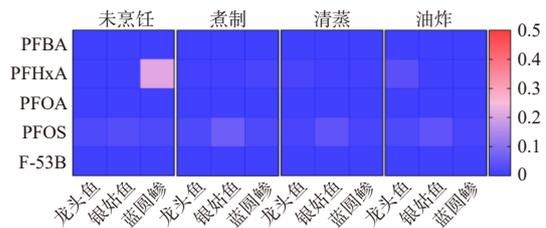


图 4 居民通过消费海产品暴露 PFAS 的健康风险比 (HR)

Fig. 4 Health risk ratio of residents exposed to PFAS through consumption of seafood

3 结论

(1) 不同类型的海产品中 PFAS 含量和组成不同, 总体而言, PFAS 含量从大到小依次为鱼类、节肢动物、软体动物。海洋生物体内富集的 PFAS 会沿食物链传递并呈放大效应; 游泳生物比底栖生物暴露 PFAS 的水平更高; 不同类型的海洋生物之间代谢能力也存在差异, 这些都会影响海产品中 PFAS 的富集水平。

(2) 煮制、清蒸和油炸是研究区域居民普遍使用的 3 种烹饪加工方式, 鱼的种类、烹饪方式和烹饪过程使用的辅助原料都会对鱼体 PFAS 含量有影响, 且对不同类型的 PFAS 影响不同。烹饪在一定程度上能够降低海产品中 PFAS 含量, 尤其是降低 PFCAs 的含量。居民通过食用海产品摄入 PFAS 的 EDI 低于美国国家环境保护局发布的参考剂量, 食用海产品对居民造成的健康危害较小。

表 4 海产品中 5 种主要物质的 EDI

Tab.4 The EDI values of five main substances in seafood

样品	烹饪方式	海产品中不同物质的 EDI/ng·kg ⁻¹ ·d ⁻¹				
		PFBA	PFHxA	PFOA	PFOS	F-53B
龙头鱼	未烹饪	2.7	0.0	0.0	0.5	0.0
	煮制	2.1	0.1	0.1	0.5	0.0
	清蒸	1.0	0.0	0.1	0.6	0.0
	油炸	3.0	0.2	0.1	0.6	0.0
银姑鱼	未烹饪	2.7	0.0	0.0	0.7	0.0
	煮制	1.3	0.0	0.0	1.2	0.0
	清蒸	0.7	0.0	0.0	1.6	0.0
	油炸	1.1	0.0	0.0	1.2	0.0
蓝圆鲈	未烹饪	4.8	0.8	0.0	0.7	0.0
	煮制	7.1	0.0	0.1	0.3	0.0
	清蒸	5.0	0.1	0.1	0.5	0.0
	油炸	1.9	0.0	0.0	0.4	0.0

(3)随着相关政策限制传统化合物的生产,新型PFAS正在逐渐产生并取代传统PFAS,人类对新型PFAS的暴露将逐步增加。因此,在有效管控传统PFAS的同时,新型PFAS的环境风险与健康影响也应得到持续关注,特别是其带来的食品安全问题及其潜在风险。

参考文献:

- [1] PANIERI E, BARALIC K, DJUKIC-COSIC D, et al. PFAS molecules: a major concern for the human health and the environment[J]. *Toxics*, 2022, 10(2): 44.
- [2] GAINES L G T. Historical and current usage of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): a literature review[J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 2023, 66(5): 353-378.
- [3] WANG P, LU Y L, WANG T Y, et al. Coupled production and emission of short chain perfluoroalkyl acids from a fast developing fluorochemical industry: evidence from yearly and seasonal monitoring in Daling River Basin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 1234-1244.
- [4] 刘勋涛,李春阳,陈汐昂,等.全氟化合物控制政策、识别控制技术及其生态风险评估进展[J].*农业环境科学学报*, 2023, 42(9): 1911-1927.
- [5] 张杨勋.广东粤东地区经济发展分析[J].*内蒙古科技与经济*, 2013(16): 21-22,25.
- [6] DIAO J Y, CHEN Z W, SU C H, et al. Legacy and novel perfluoroalkyl substances in major economic species of invertebrates in South China Sea: health implication from consumption[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 192: 115112.
- [7] 汕头统计局.汕头统计年鉴[M].汕头:汕头统计局出版社, 2023.
- [8] 姚谦,田英.中国人群全氟化合物健康风险评估研究进展[J].*上海交通大学学报(医学版)*, 2021, 41(6): 803-808.
- [9] 李佩佩,龙举,方益,等.水产品中全氟化合物的分析方法和分布特征的研究进展[J].*理化检验(化学分册)*, 2020, 56(6): 735-744.
- [10] MENG J, ZHOU Y Q, LIU S F, et al. Increasing perfluoroalkyl substances and ecological process from the Yongding watershed to the Guanting reservoir in the Olympic host cities, China[J]. *Environment International*, 2019, 133: 105224.
- [11] 董姝君,刘国瑞,朱青青,等.烹饪对食物中持久性有机污染物含量和分布的影响[J].*科学通报*, 2014, 59(16): 1479-1486.
- [12] SUN Q P, WANG T Y, ZHAN X Y, et al. Legacy and novel perfluoroalkyl substances in raw and cooked squids: Perspective from health risks and nutrient benefits[J]. *Environment International*, 2023, 177: 108024.
- [13] 罗意,李亚楠,董凤凤,等.莱州湾区域海洋生态系统中全氟和多氟烷基化合物的分布特征及健康风险评估[J/OL].*地球化学*, 1-11. (2024-07-19)[2024-09-23]. <https://doi.org/10.19700/j.0379-1726.2024.01.116>.
- [14] 张恣意,龚艳,曹文成,等.我国主要食品中全氟烷基化合物的污染现状及膳食暴露评估研究进展[J].*食品工业科技*, 2021, 42(8): 410-416.
- [15] MARÍN-GARCÍA M, FÀBREGAS C, ARGENTÉ C, et al. Accumulation and dietary risks of per-fluoroalkyl substances in fish and shellfish: a market-based study in Barcelona[J]. *Environmental Research*, 2023, 237: 117009.
- [16] 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.
- [17] 中华人民共和国环境保护部.中国人群暴露参数手册(成人卷)[M].北京:中国环境出版社, 2013: 88-760.
- [18] 国家统计局.中国统计年鉴[M].北京:中国统计出版社, 2023.
- [19] TAYLOR M D, NILSSON S, BRÄUNIG J, et al. Do conventional cooking methods alter concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in seafood?[J]. *Food Chem Toxicol*, 2019, 127: 280-287.
- [20] BHAVSAR S P, ZHANG X M, GUO R, et al. Cooking fish is not effective in reducing exposure to perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances[J]. *Environment International*, 2014, 66: 107-114.
- [21] DEL GOBBO L, TITTELMIER S, DIAMOND M, et al. Cooking decreases observed perfluorinated compound concentrations in fish[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56(16): 7551-7559.
- [22] ABAFE O A, MACHEKA L R, ABAFE O T, et al. Concentrations and human exposure assessment of per and polyfluoroalkyl substances in farmed marine shellfish in South Africa[J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130985.
- [23] United States Environmental Protection Agency. Systematic review protocol for the PFBA, PFHxA, PFHxS, PFNA, and PFDA IRIS assessments[EB/OL]. 2021[2021-01-08]. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NCEA&dirEntryId=345065.
- [24] SUN Q P, XIONG Y L, BI R, et al. Occurrence, profile, and potential risks of novel and legacy Polyfluoroalkyl substances in bullfrogs: pilot study in an intensive aquaculture region, China[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2021, 9: 786297.

(本文编辑:胡莹莹)