

蛋中全氟/多氟化合物的分析方法及其作为污染指示物的应用

叶童^{1,2}, 陈雨², 符杰², 张爱茜², 傅建捷^{2,3*}

(1. 江汉大学环境与健康研究院, 湖北 武汉 430010; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085; 3. 国科大杭州高等研究院环境学院, 浙江 杭州 310000)

摘要:全氟和多氟化合物(perfluoroalkyl and poly-fluoroalkylated substances, PFASs)在环境中有着极强的持久性和生物富集能力,在全球生态系统及人体中已被普遍检出,其潜在的毒性引起了人们高度关注。蛋是卵生动物生命的起源,同时其营养丰富,是人类主要的蛋白质来源之一,因此,蛋中的污染物水平一方面有可能影响卵生动物种族繁衍,另一方面也关系到人类的健康风险。近年来禽蛋类样品作为非损伤性生物基质已广泛应用于生物体和生态系统污染情况的评估,同时利用蛋类样品中污染物水平评估相应的遗传发育毒性风险和摄入健康风险的研究也逐渐增多。该文对现有文献中蛋中PFASs的样品前处理和仪器检测方法进行了归纳总结,并且对蛋作为PFASs污染指示物的适用性和先进性进行了讨论。

关键词:蛋;生物指示物;样品前处理;全氟/多氟化合物

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-8713(2021)02-0184-13

Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in eggs: analytical methods and their application as pollutant bioindicator

YE Tong^{1,2}, CHEN Yu², FU Jie², ZHANG Aiqian², FU Jianjie^{2,3*}

(1. Institute of Environment and Health, Jiangnan University, Wuhan 430010, China;

2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

3. School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, UCAS, Hangzhou 310000, China)

Abstract: Perfluoroalkyl and polyfluoroalkylated substances (PFASs) are environmentally persistent and biomagnified along food chains. They have been widely detected globally, even in the human body, and their potential toxicity has attracted great attention. Eggs are the origin of new life of ovipara and are rich in nutrients, thus they serve as one of the main protein sources for humans. Therefore, the level of pollutants in eggs can affect the reproduction of ovipara, and it is also related to human health by food intake. In recent years, poultry egg samples have been widely used in the assessment of biological and ecological pollution as a non-invasive biota matrix. At the same time, recent studies have used eggs to evaluate the developmental toxicity and associated health risks based on the pollutant levels in egg samples. In this study, the methods of sample pretreatment and instrumental detection of PFASs for egg samples are summarized. In addition, the application of eggs as a pollutants bioindicator of PFASs contamination has been discussed.

Key words: eggs; bioindicator; sample pretreatment; perfluoroalkyl and polyfluoroalkylated substances (PFASs)

收稿日期:2020-09-28

* 通讯联系人.Tel: (010)62849357, E-mail: jifu@rcees.ac.cn.

基金项目:国家重点研发计划(2018YFF0214801).

Foundation item: National Key Research and Development Project (No. 2018YFF0214801).



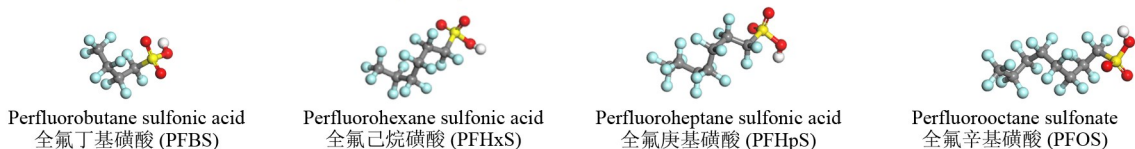
傅建捷: 2004年毕业于浙江大学环境科学系,2010年在中国科学院生态环境研究中心获得博士学位,目前为中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室副研究员,国家优秀青年基金获得者,中国科学院青年创新促进会会员,《色谱》期刊青年编委。主要从事新型污染物分析及其在实际环境中的传输机制研究,主持多项国家自然科学基金委面上基金,在 *Environ Sci Technol* 杂志上发表论文 20 余篇,总被引次数 3000 余次。

全氟和多氟烷基化合物 (perfluoroalkyl and poly-fluoroalkylated substances, PFASs) 是一类烷基中的氢原子被多个或全部氟原子取代的有机化合物。PFASs 按照末端基团的不同可以分为不同种类:包括全氟烷基羧酸类 (perfluorinated carboxylate acids, PFCAs)、全氟烷基磺酸类 (perfluoroalkyl sulfonic acids, PFASs)、磺酰胺类 (fluorooctane sulfonamides, FOSAs)、氟化调聚醇 (fluorotelomer alcohols, FTOHs)、全氟膦酸 (perfluorinated phosphonic acids, PFPAs), 及其酯 (PAPs) 等 (见图 1)。PFASs 中碳氟键键能极高 (约 484 kJ/mol), 使得它具有很强的稳定性, 并且碳氟链具有疏水疏脂及高表面活性等特点^[1]。PFASs 被广泛应用于工业生产及生活用品等多个领域, 如化工、食品包装、泡沫灭火剂等^[2,3]。早在 20 世纪 40 年代, 美国 3M 公司采用电化学氟化法先后生产了全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA)^[4] 和全氟辛烷磺酸 (perfluorooctanesulfonate, PFOS) 的原料全氟辛烷磺酰氟 (perfluorooctane sulfonyl fluoride, PFOSF) 等典型全氟化合物, 长期以来是全球最大的 PFOS 相关产品的制造商, 大约生产了世界上 85% 的 PFOS^[5]。据 Paul 等^[6] 估计, 全球 PFOSF 在 1970 年到 2002 年间的历史总产量约为 122 500 吨 (包括相关副产物和废物), 其中通过制造、使用、处置和前体化合物及副产物的排放等方式向空气和水中释放的 PFOSF 含量为 45 250 吨。PFASs 在环境中表现出来的持久性和生物富集能力及一定的毒性^[7] 对生态系统及人类健康造成严重威胁, 受到了科学家和公众越来越多的重视。Giesy 和 Kannan 在 2001 年首次发现 PFOS 在全球范围内的鱼类、鸟类以及哺乳动物中

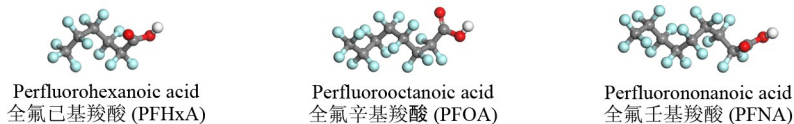
普遍存在, 即使南极和北极等地区生物也不例外^[8]。后续的研究表明, PFASs 在大气、水体等环境介质^[9] 以及人体中^[10] 也普遍存在, 是一类全球性的污染物。PFOS 和 PFOA 及其相关前驱体已经被列入斯德哥尔摩公约限制生产使用, 全氟己烷磺酸 (perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS) 也已进入公约审查名单^[11]。

PFASs 在不同环境介质中的分布并不均一, 甚至在同一生态系统的不同环境介质中浓度差距可达几个数量级^[12-14]。不同研究中采用的环境样品并不一致, 导致了不同研究区域之间 PFASs 污染水平的相互比较存在困难, 不利于评估其整体风险。选择一种跨区域普遍存在、容易采集的环境样品进行检测, 可使不同区域 PFASs 污染状况的横向比较和风险评估成为可能。水的化学成分单一, 采样较为简单, 是一种比较理想的研究介质, 但环境水体中一般污染物浓度很低, 需要大量采集, 运输不便, 并且其比较容易受到点源污染的干扰。鉴于一些污染物在生态系统中具有显著的生物放大能力^[15,16], 选择生物样品作为研究基质可以更好地展示区域污染状况, 同时通过生物中污染物的浓度来评价其生态风险也更为直接和有效。PFASs 与转运蛋白具有较强的亲和力, 导致其在转运蛋白含量较高的血液和肝脏中浓度偏高, 因此血液和肝脏样品是研究生物 PFASs 负荷的常见基质^[17-19]。但肌肉组织或血液的采样对于动物本身具有侵害性, 尤其在针对濒临灭绝的野生动物 (国家保护动物) 研究中, 样品难以获取。因此近年来大量的研究开发了非侵害性采样技术, 鸟类的羽毛、蛋 (卵) 都可作为非侵害性样品用于指示环境中的新型污染指示物^[20,21]。羽毛样品便于采集和运输, 但是一般认为羽毛中的污染物

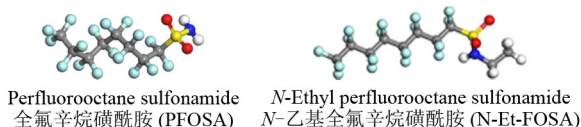
Perfluorinated sulfonic acids 全氟磺酸化合物 (PFASs)



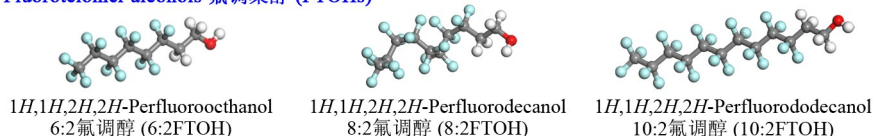
Perfluorinated carboxylic acids 全氟羧酸化合物 (PFCAs)



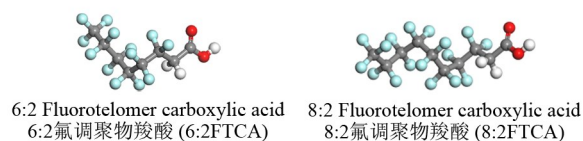
Perfluoro sulfonamides 全氟磺酰胺 (FASAs)



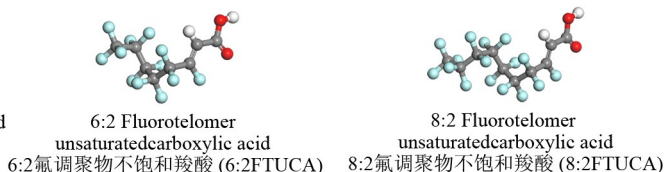
Fluorotelomer alcohols 氟调聚醇 (FTOHs)



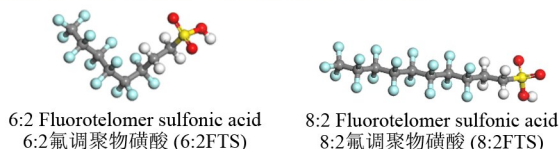
Fluorotelomer carboxylic acids 氟调聚物羧酸 (FTCAs)



Fluorotelomer unsaturatedcarboxylic acids 氟调聚物不饱和羧酸 (FTUCAs)



Fluorotelomer sulfonic acids 氟调聚物磺酸 (FTS)



Polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters 多氟烷基磷酸二酯 (diPAPs)

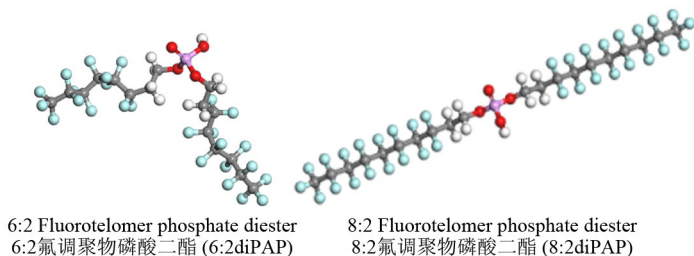


图 1 部分 PFASs 的分类、名称及化学结构

Fig. 1 PFASs classification, names and chemical structures

同时存在外源和内源,不能很好地反映生物体内污染物实际负荷^[20]。与之相比,蛋(卵)中的污染物则全是来源于生物体内部,且不同鸟类在蛋之间成分较为一致,同时在运输过程中不易被污染^[22]。蛋(卵)在受精后可直接孵化为子代生物,因此蛋(卵)中污染物水平与污染物代际传递相关联,可直接影响胚胎的发育^[23,24]。基于以上特点,近年来对蛋(卵)中污染物水平的研究日益增多^[25,26]。

与其他介质相比,蛋中脂质含量丰富,因此预处

理时经常会出现除脂不彻底,在检测过程出现较强的基质干扰,有可能出现 PFASs 检出限较高,甚至造成色谱柱或质谱故障等情况,影响其作为 PFASs 污染指示物的应用。本文对现有文献中蛋中 PFASs 的前处理和仪器检测方法进行了总结,可为后续研究中对复杂基质中 PFASs 的提取和分析提供参考。同时,目前已有不少研究中报道了鸟类蛋中 PFASs 的水平,本文对利用鸟类蛋作为环境污染指示物的应用也进行了探讨。

1 蛋中 PFASs 的分析方法

通过检索 Web of Science 数据库,2000 至 2020 年之间共有 99 篇文献研究了蛋中 PFASs 的赋存,我们对这些研究中的目标 PFASs、前处理方法及分析检测方法进行了总结:目前蛋中所关注的主要 PFASs 为 PFASs、PFCAs 及其前驱体;对于蛋中 PFASs 的萃取方法主要有离子对萃取 (ion pair extraction, IPE)、碱消解 (alkaline digestion method, ADM) 和甲醇/乙腈直接提取等方法,净化方法主要有固相萃取、分散固相萃取等方法。PFASs 的检测手段则主要为液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS) 和气相色谱-串联质谱法 (GC-MS/MS)。

1.1 样品前处理方法

样品前处理包括萃取、净化和浓缩等过程,可以有效地选择性富集目标化合物,降低基质效应,特别是对于蛋类这种基质复杂、PFASs 浓度较低的生物样品,更需要选择合理的萃取方法来提高萃取效率和分析灵敏度。

1.1.1 离子对萃取

离子对萃取中被萃物质为疏水性离子缔合物,是被萃取物质与离子对试剂缔合后通过有机溶液进行萃取的一种方法。当前,该方法通常以四丁基硫酸氢铵 (tetrabutylammonium hydrogen sulfate, TBA) 作为离子对试剂,以甲基叔丁基醚 (methyl tert-butyl ether, MTBE) 作为萃取剂。Yoo 等^[27]为了评估 PFOS 和其他 PFASs 对韩国始华湖鸟类的生态风险,利用离子对萃取结合 HPLC-MS/MS 对鸟蛋蛋黄中的 9 种 PFASs 进行分析,平均回收率达到 83%。Custer 等^[28]利用同样的方法对大蓝鹭 (*Ardea herodias*) 蛋中的 11 种 PFASs 进行萃取,样品加标回收率在 $68\% \pm 21\% \sim 120\% \pm 14\%$ 之间。该萃取方法操作简便、耗时较短,但经前处理后样品中仍有较明显的色素,因此基质效应较为明显,需要进一步优化调整。Su 等^[29]在用离子对萃取技术对鸡蛋中的 PFASs 进行萃取后,为了去除基质中的杂质和色素,先使用 ENVI-carb 固相萃取柱,后使用 Oasis-WAX 柱富集全氟烷基酸 (perfluorinated alkyl acids, PFAAs),该方法中目标 PFAAs 的基质加标回收率为 $68\% \pm 1\% \sim 134\% \pm 7\%$ 。本研究组前期也通过该方法对鸡蛋中 23 种 PFASs 进行了分析测定,其中 18 种 PFASs 的回收率在 $53.17\% \sim 158.16\%$,4 种化合物回收率在 30% 左右,另有 1 种

的回收率超出正常水平,达到了 300% (未发表数据),这一方面可能是由于净化过程去除萃取过程中引入的脂质和基质干扰物不完全,另一方面可能是由于 PFASs 间物化差距大,该方法不适合部分 PFASs 的前处理。

1.1.2 碱消解

PFASs 具有亲蛋白质的特性,富含蛋白质的基质样品在萃取过程中有可能产生蛋白质与溶剂竞争导致萃取不完全的情况。通过碱消解能彻底破坏蛋白质结构,完全释放与其结合的 PFASs,因此,该方法经常用于生物样品中 PFASs 的萃取,常用萃取液为氢氧化钾 (KOH) 和氢氧化钠 (NaOH) 的甲醇或水溶液。So 等^[30]对比了不同浓度的 KOH 甲醇溶液和 KOH 水溶液的消解效果,发现碱性甲醇溶液 (0.01 mol/L) 对所有 PFASs 的回收率最好且回收率均大于 70%;而碱性水溶液 (0.3、0.5、1 和 2 mol/L) 对于全氟十二烷基酸 (perfluorododecanoic acid, PFDoDA) 和全氟十一烷基酸 (perfluoroundecanoic acid, PFUnDA) 的回收率仅在 2.1% ~ 24.6%。虽然碱性甲醇溶液对于 PFASs 的萃取效果较好,但也有不一致的研究。Tahziz 等^[31]对马来西亚禽蛋蛋黄中的 PFOS 和 PFOA 的浓度进行测定,在前处理时,尝试了几种清洗和提取程序的组合:首先采用碱消解方法,在每个样品中加入 2 mL 0.2 mol/L 的 NaOH 甲醇溶液,随后用固相萃取法进一步净化富集,分别比较了 Oasis WAX 和 Oasis HLB 这两种固相萃取柱的净化富集能力,结果显示使用 Oasis WAX 及 HLB 净化添加基质 (5 ng/g) 的平均回收率均较低,分别为 30% 和 32%;随后在此基础上,以煮熟的蛋黄样品为基质,经碱消解 20min 后进行超声萃取和净化等步骤,萃取效果依然较差,回收率仅在 55% ~ 60%,这可能是基质效应造成的,因为蛋黄具有较高的脂质百分比,如果没有高效的净化步骤,脂质和其他基质成分可能导致增强或抑制电喷雾电离,从而影响检测结果^[32]。

1.1.3 甲醇/乙腈直接萃取

甲醇/乙腈作为萃取溶剂的时候通常配合分散固相萃取对生物样品中的 PFASs 进行分析,这在保证不受外源性污染的情况下,大大缩短了前处理时间。李静等^[33]建立了以乙腈超声提取结合分散固相萃取净化、通过 HPLC-MS/MS 测定鸡蛋中 16 种 PFASs 的方法,实验表明加入 50 mg 石墨化碳黑净化时,16 种 PFASs 的萃取效果最佳,回收率在 72%

~120% 之间,其中长链羧酸类 PFASs 的回收率达到 72%~100%。刘晓湾等^[34]同样以乙腈为萃取液,利用分散固相萃取的方法对鸡蛋样品中 17 种 PFASs 进行萃取,在石墨化碳黑 (graphitized carbon black, GCB) 的基础上额外添加 *N*-丙基乙二胺 (*N*-(*n*-propyl) ethylenediamine, PSA) 和 C₁₈ 对鸡蛋进行净化,回收率达到了 81%~120%。Eriksson 等^[35]在乙腈萃取的基础上,通过添加 50 mg 石墨化碳黑和 100 μL 冰醋酸优化前处理方法,对鱼鹰 (*Pandion haliaetus*)、红隼 (*Falco tinnunculus*)、灰林鸮 (*Strix aluco*) 蛋中 PFCAs、PFSAAs、氟调聚物不饱和羧酸 (fluorotelomer unsaturated carboxylic acids, FTUCAs)、氟调聚物羧酸 (fluorotelomer carboxylic acids, FTCAs)、氟调聚物磺酸 (fluorotelomer sulfonic acids, FTSAAs)、FOSAAs、氨基乙醇类 (perfluorooctane sulfonamido-ethanol, FOSEs) 以及多氟烷基磷酸二酯 (polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters, diPAPs) 等 20 余种 PFASs 进行检测分析,除了全氟辛烷磺酰胺 (perfluorooctane sulfonamide, PFOSA) 的回收率为 38%,其余 PFASs 的平均回收率在 83%~129%。该前处理方法对蛋类样品中长碳链羧酸类 PFASs 的回收率较其他方法高,并且具有耗时少、成本低等优点,但值得注意的是,为了除去脂肪酸、脂肪、色素等杂质而加入的石墨化碳黑,因其对平面性分子具有很强的吸附性也可能导致在净化过程中同时吸附目标待测物从而影响检测结果。

1.1.4 其他萃取方式

除以上几种前处理方法外,近年来也出现了一些新的改进方法,用于蛋类中 PFASs 分析的前处理。Tahziz 等^[31]以简单的蛋白质沉淀技术对鸡蛋样品中 PFOS 和 PFOA 进行萃取,该方法在 Malinsky、Jacoby 和 Reagen^[36]所运用的技术上进行了一些修改:在蛋黄样品中加入乙腈溶剂导致蛋白质聚集,在离心后,沉淀成颗粒状,将这些蛋白质颗粒去除后对萃取液进行干燥,接着加入甲醇转溶过滤后用 LC-MS/MS 测样,该方法中 PFOS 和 PFOA 的平均回收率在 84%~102% 之间。Letcher 等^[37]用酸消解方法,以甲酸乙腈为萃取液,配合固相萃取柱对银鸥 (*Larus argentatus*) 蛋中的 PFSAAs、PFCAs 及 FASAAs 进行净化,经检测后发现 PFASs 的内标回收率在 47%±12% 和 91%±10% 之间。Qi 等^[38]用 QuEChERS 法对长江和珠江三角洲

地区收集到的鸡蛋和鸭蛋中的 PFASs 进行萃取,样品经盐酸乙腈萃取后,加入氯化钠 (NaCl) 盐析分层,随后采用 C₁₈、GCB、PSA 等吸附剂与基质中绝大部分干扰物 (有机酸、脂肪酸、碳水化合物等) 结合,通过离心方式去除、净化,PFASs 的回收率在 70%~112% 之间。

表 1 对蛋中 PFASs 的不同萃取方法进行了总结。虽然蛋类中 PFASs 的前处理方法较多,且各有优缺点,但鉴于蛋中蛋白质和脂含量丰富,PFASs 又具有亲蛋白质的特性,因此对基质前处理时采用碱消解方法更为合适。另外,为了有效富集目标待测物、降低仪器分析过程中产生的基质效应,在样品萃取后,选择固相萃取技术对样品进一步净化也尤为必要。

1.2 仪器分析检测方法

1.2.1 液相色谱-串联质谱法

HPLC-MS/MS 是最常用的 PFASs 检测方法,该方法能对环境及生物样品中的离子型 PFASs 进行准确定量检测^[76,77]。三重四极杆串联质谱选择性和灵敏度高、线性范围宽、检出限较低,弥补了高效液相色谱-质谱 (HPLC-MS) 选择性差、基质干扰严重的缺点,在低浓度和基质较为复杂的情况下,优势尤其明显。高效液相色谱-串联飞行时间质谱法 (HPLC/Q-TOFMS) 尽管具有高分辨率和高质量准确度,减缓了基质干扰,但是 Q-TOFMS 灵敏度较低、线性范围窄,在实际环境样品中的应用较少。

电喷雾离子 (ESI) 源在低浓度样品和复杂基质样品检测过程中有着显著优势,是蛋类中 PFASs 检测用到的主要电离源。由于生物组织和大量内源性物质具有较高盐度和较多表面活性位点,会与待测物竞争液滴表面有限的电荷和空间,从而产生离子抑制,因此有时也采用大气压电离 (APPI) 源电离待测物^[78],尤其是对于中性全氟化合物,大多采用 APPI 源。Braune 等^[52]使用 LC-ESI-MS/MS 检测加拿大极地地区鸟蛋样品中的离子型全氟化合物,使用 LC-APPI-MS/MS 检测样品中的氟调聚醇和全氟磺酰胺类物质,APPI 源能有效电离非极性或低电荷亲和力物质。Chu 等^[79]使用 LC-APPI-MS/MS 检测北极熊肝脏和海鸟蛋等生物样中的 FTOHs 和 FOSAAs,这两类物质的线性响应区间分别达到 0~1 000 ng/mL 和 0~250 ng/mL,首次证明了与 ESI 相比,APPI 对 FTOHs 和 FOSAAs 检测和定量的响应和灵敏度更高。

表 1 蛋类基质中 PFASs 的分析方法
Table 1 Analytical methods for PFASs in egg matrices

Method	Sample type	Target compound	Extraction	Purification method	Instrument detection method	Target compound recovery/%	Internal standard recovery/%	Limit of detection/ (ng/g ww)	Ref.
Ion pair extraction	chicken egg	PFCAs, PFASs	Na ₂ CO ₃ , TBAHS (tetra- <i>n</i> -butylammonium hydrogensulphate), MTBE	SPE (Oasis WAX, Waters Sep-Pak, ENVI Carb)	HPLC-MS/MS	80-120	-	0.1	[39]
	chicken egg	PFCAs, PFASs	Na ₂ CO ₃ , TBAHS, MTBE	SPE (Pesti-Carb)	UPLC-MS/MS	74.7-101.2 (PFBA; 58.25)	-	0.0001-0.0662	[40]
	great blue heron (<i>Ardea herodias</i>)	PFCAs, PFASs, PFOSA	TBA, Na ₂ CO ₃ , MTBE	-	HPLC-MS/MS	77-113	-	PFDoDA; 1.00; PFOA; 1.14; other PFASs: 0.29	[41]
	chicken egg	PFCAs, PFASs, PFASs isomers	TBA, Na ₂ CO ₃ , MTBE	SPE (Oasis WAX)	HPLC-MS/MS	egg white; 50.14-172.25; yolk; 71.80-139.17	-	egg white; 0.001-0.161; yolk; 0.001-0.094	[42]
	chicken egg	PFCAs, PFASs	TBAHS, Na ₂ CO ₃ , MTBE	SPE (ENVI Carb, Oasis WAX)	HPLC-MS/MS	68±1-134±7	-	0.02-0.10	[29]
	chicken egg	PFCAs, PFASs, PFOSA	TBA, Na ₂ CO ₃ , MTBE	SPE (Oasis WAX)	HPLC-MS/MS	94-119	-	-	[43]
	glaucous gull (<i>Larus hyperboreus</i>)	PFCAs, PFASs, PFOSA, FTCA, FTUCAs	TBA, Na ₂ CO ₃ , MTBE	-	HPLC-MS/MS	60-125	mean: 70	PFBS; 0.95; PFPeA; 1.07; PFHxA; 0.84; PFOSA; 1.92; 8:2FTCA; 3.13; 8:2FTUCA; 0.50; 10:2FTCA; 3.13; 10:2FTUCA; 0.50	[44]
	herring gull (<i>Larus argentatus</i>)	PFOS isomers	TBAH-ether	-	GC-MS	-	-	0.01-0.94	[45]
	little egret (<i>Egretta garzetta</i>)	PFCAs, PFASs	TBA, Na ₂ CO ₃ , MTBE	-	HPLC-MS/MS	64-157	-	-	[27]
	ringed plover (<i>Charadrius dubius</i>)								
	parrot bill (<i>Paradorornis webbiana</i>)								
	great blue heron (<i>Ardea herodias</i>)	PFCAs, PFASs, PFOSA	TBA, Na ₂ CO ₃ , MTBE	-	HPLC-MS/MS	68±21-120±14	62±26-98±39	-	[28]
	chicken egg	PFCAs, PFASs	TBA, Na ₂ CO ₃ , MTBE	SPE (Polymer WAX)	HPLC-MS/MS	83-118, 66-129	-	0.010-0.095	[46]
	duck egg, chicken egg	PFCAs, PFASs, FOSA, FOEA, FOUEA	TBA, Na ₂ CO ₃ , MTBE	SPE (Oasis WAX)	HPLC-MS/MS	69±4-105±5 (PFTA; 33±3)	-	0.018-0.176	[47]

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Method	Sample type	Target compound	Extraction	Purification method	Instrument detection method	Target compound recovery/%	Internal standard recovery/%	Limit of detection/ (ng/g wwv)	Ref.
	night heron (<i>Nycticorax nycticorax</i>) great egret (<i>Ardea alba</i>) little egret (<i>Egretta garzetta</i>)	PFCAs, PFSAs, PFOSA	TBA, Na ₂ CO ₃ , MTBE	SPE (Oasis WAX)	HPLC-MS/MS	94-119	-	0.01-0.08	[48]
	adélie penguin (<i>Pygoscelis adélieae</i>) gentoo penguin (<i>Pygoscelis papua</i>) guillemot (<i>Uria aalge</i>)	PFCAs, PFSAs PFOS, PFOA	TBA, Na ₂ CO ₃ , MTBE	-	HPLC-MS/MS HPLC-MS/MS	-	61, 133	-	[13] [49]
Alkaline digestion method	chicken egg chicken egg	PFCAs, PFSAs PFCAs, PFSAs	NaOH-methanol NaOH-methanol	SPE (Oasis WAX) SPE (Oasis WAX)	UPLC-MS/MS LC-MS/MS	-	-	0.10 0.15	[50] [51]
	thick-billed murre (<i>Uria lomvia</i>) northern fulmar (<i>Fulmarus glacialis</i>) black guillemot (<i>Cepphus grille</i>) black-legged kittiwake (<i>Rissa tridactyla</i>) glaucous gull (<i>Larus hyperboreus</i>)	PFCAs, PFSAs, FTUCAs, FTOHs, FOSAs	KOH-acetonitrile/water	SPE (Oasis WAX)	HPLC-MS/MS	90-120	60-115 (PFDoA<40)	0.01-0.60	[52]
	bald eagle (<i>Haliaeetus leucocephalus</i>)	PFCAs, PFSAs, FSAs, FSEs, FTAs, FTOHs, FTSs	KOH-acetonitrile/water	SPE (Oasis WAX, ENVI carb)	UPLC-MS/MS, GC-MS	87-129	47±12-118±29	0.001-1.400	[53]
	herring gull (<i>Larus argentatus</i>)	PFCAs, PFSAs, FTUCAs	KOH-acetonitrile/water	SPE (Oasis WAX)	HPLC-MS/MS	-	>77	PFSAs<0.10; PFCAs<0.05	[54]
	european starling (<i>Sturnus vulgaris</i>)	PFCAs, PFSAs	KOH-acetonitrile/water	SPE (Oasis WAX)	HPLC-MS/MS	-	71±22-103±37	2009 to 2012: 0.10-0.20; in 2014: 0.05-0.25	[55]
	herring gulls (<i>Larus argentatus</i> or congeneric species)	PFCAs, PFSAs	KOH-acetonitrile/water	SPE (Oasis WAX)	HPLC-MS/MS	-	>70	2009 to 2012: 0.1-0.2; in 2014: 0.05-0.25	[56]
	glaucous-winged gull (<i>Larus glaucescens</i>) california (<i>Larus californicus</i>) ring-billed gull (<i>Larus delawarensis</i>) herring gull (<i>Larus argentatus</i>)	PFCAs, PFSAs, FTUCAs, FTOHs, PFOSA, NMeFOSA	KOH-acetonitrile/water	SPE (Oasis WAX)	HPLC-MS/MS	-	>70	-	[26]
	herring gull (<i>Larus argentatus</i>)	PFCAs, PFSAs, PFOSAs, FTUCAs, FTOHs	KOH-acetonitrile/water	SPE (Oasis WAX)	HPLC-MS/MS	-	PFSAs: 68.6-105; PFOSA: 59; PFCAs: 63.2-78.6; FTUCAs: 48.1-78.3; FTOHs: 64.1-71.1	-	[57]

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Method	Sample type	Target compound	Extraction	Purification method	Instrument detection method	Target compound recovery/%	Internal standard recovery/%	Limit of detection/ (ng/g ww)	Ref.
Extraction with methanol/acetone/nitrile	guillemot (<i>Uria aalge</i>) sooty tern (<i>Gygis alba</i>) (<i>Onychoprion fuscatus</i>) common noddy (<i>Anous stolidus</i>)	PFCAs, PFOSAs, PFOS, FTUCAs PFCAs, PFSAs	methanol methanol	- SPE (ENVI Carb)	HPLC-MS/MS HPLC-MS/MS	- 86-110	35±11-69±28 -	- 0.004-0.076	[58] [59]
	guillemot (<i>Uria aalge</i>)	PFCAs, PFSAs, PFOSA	acetonitrile	SPE (ENVI Carb)	HPLC-MS/MS	57-91	-	0.10-0.99	[24]
	great tit (<i>Parus major</i>)	PFCAs, PFSAs	acetonitrile	SPE (ENVI Carb)	UPLC-MS/MS	92-110	-	-	[60]
	snow bunting (<i>Plectrophenax nivea-lis</i>)	PFCAs, PFOS, PFOSA	acetonitrile	GCB	UHPLC-MS/MS	-	-	0.004-0.500	[61]
	tawnyowl (<i>Strix aluco</i>)	PFCAs, PFSAs, FTUCAs, PFOSA	acetonitrile	SPE (ENVI Carb)	HPLC-(Q) ToF-MS	-	85±11-97±12	0.01-0.05	[62]
	herring gull (<i>Larus argentatus</i>)	PFCAs, PFSAs, PFOSA, 6:2FTS	acetonitrile	SPE (ENVI Carb)	HPLC-(Q) TOF-MS	-	C ₆ - to C ₁₀ -PFCAs; 70-9; C ₁₁ - to C ₁₄ -PFCAs; 65-70; other PFSAs; 70-95	-	[63]
	great blue heron (<i>Ardea herodias</i>) double-crested cormorants (<i>Phalacrocorax auritus</i>) rhinoceros auklets (<i>Cerorhinca monocerata</i>)	PFCAs, PFSAs	acetonitrile	SPE (WAX)	HPLC-MS/MS	-	>60	0.1 (PFDS; 0.2)	[64]
	falcon (<i>Falco peregrinus</i>)	PFCAs, PFSAs, PFOSA	acetonitrile	SPE (ENVI Carb)	HPLC-MS/MS HPLC-(Q)-TOF-HRMS	-	54-61	0.04-2.20	[65]
	chicken egg	PFCAs, PFSAs	acetonitrile	GCB, PSA, C ₁₈	HPLC-MS/MS	81-120	-	0.001-0.143	[33]
	white-tailed sea eagle (<i>Haliaeetus albicilla</i>)	PFCAs, PFSAs, FOSA	acetonitrile	GCB	UPLC-MS/MS	90-110	-	-	[66]
	great cormorant (<i>Phalacrocorax carbo sinensis</i>) herring gull (<i>Larus argentatus</i>)	PFCAs, PFSAs, FOSA	acetonitrile	SPE (ENVI Carb)	HPLC-MS/MS	63-77	-	0.05-0.20	[67]
	great skua (<i>Stercorarius skua</i>)	PFCAs, PFSAs, PFOSA	acetonitrile	SPE (SampliQ Carbon)	LC-MS/MS	-	68±29-90±34	0.005-0.306	[68]

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Method	Sample type	Target compound	Extraction	Purification method	Instrument detection method	Target compound recovery/%	Internal standard recovery/%	Limit of detection/ (ng/g ww)	Ref.
	audouin's gull (<i>Larus audouinii</i>)	PFCAs, PFSA	acetonitrile	SPE (activated carbon)	UPLC-MS/MS	yolk: 85-110; egg white: 60-87	-	0.09-0.30	[69]
	breeding barnacle geese (<i>Brannta leucopsis</i>)	PFCAs, PFSA, PFOA, FTS	acetonitrile	-	UHPLC-MS/MS	-	40-60	0.015-0.100	[70]
	falcon (<i>Falco peregrinus</i>)	PFCAs, PFSA	acetonitrile	SPE (ENVI Carb)	HPIC-MS/MS	>90	-	-	[71]
	great tit (<i>Parus Major</i>)	PFCAs, PFSA	acetonitrile	SPE (HR-XAW)	UPLC-MS/MS	-	-	-	[72]
	osprey (<i>Pandion haliaetus</i>), tawny owl (<i>Strix aluco</i>), common kestrel (<i>Falco tinnunculus</i>)	PFCAs, PFSA, FTUCAs, FTSAs, FOSAs, FOSEs, diPAPs	acetonitrile	SPE (ENVI Carb)	UPLC-MS/MS	PFCAs: 87-107; PFSA: 102-129; FTUCAs, FTSAs: 83-102; PFOA: 38; FOSAs, FOSEs: 85-118; 6:2FTSA: 105; diPAPs: 89-106	PFCAs: 68-95; PFSA: 91-93; FTUCAs, FTSAs: 56-89; PFOA: 74; FOSAs, FOSEs: 47-127; 6:2FTSA: 135	-	[35]
	great tit (<i>Parus major</i>), northern lapwing (<i>Vanellus vanellus</i>), Mediterranean gull (<i>Larus melanocephalus</i>)	PFOS	acetonitrile	SPE (25 mg activated carbon)	HPIC-MS/MS	98-125	-	-	[73]
	yellow-legged gull (<i>Larus michahellis</i>)	PFCAs, PFSA	acetonitrile	SPE (activated carbon)	UPLC-MS/MS	10 ng/g ww: 86±1 -127±4; 100 ng/g ww: 84±3-125±10; 250 ng/g ww: 82±3 -116±9	-	0.09-0.30	[74]
QuEChERS	chicken egg, duck egg	PFCAs, PFSA	HCl-acetonitrile, NaCl	C ₁₈ , PSA, GCB	HPIC-MS/MS	70-112	-	0.004	[38]
Protein precipitation	chicken egg, duck egg, quail egg	PFOS, PFOA	acetonitrile	-	LC-MS/MS	84-102	-	PFOS: 0.10; PFOA: 0.02	[31]
Acid digestion	herring gull (<i>Larus argentatus</i>)	PFCAs, PFSA, FASAs	formic acid-acetonitrile	SPE (WAX)	HPIC-MS/MS UHPLC-MS/MS	-	47±12-91±10	0.002-0.075	[37]
method	Caspian tern (<i>Sterna caspia</i>) herring gull (<i>Larus argentatus</i>)	PFCAs, PFSA, FASAs	formic acid-acetonitrile	SPE (WAX), activated carbon	UPLC-MS/MS	-	31-101.6	-	[75]

ww: wet weight; WAX: weak anion exchange; -: not available or not applicable.

1.2.2 气相色谱-质谱法

虽然 LC-MS/MS 也可用于检测 FTOHs 和 FOSAs 等化合物,但 GC-MS/MS 在半挥发性 PFASs 的分析应用更为广泛^[80-83]。离子型 PFASs 因其自身不具有挥发性或者挥发性较弱,需衍生化处理后通过 GC-MS 测定。早在 2009 年,Chu 和 Letcher^[84] 结合固相萃取和衍生化处理后,经 GC-MS 测定了工业产品和环境生物样品中 PFOS 及其异构体;工业品中,除了直链全氟辛烷磺酸(L-PFOS)外,还鉴定出 10 种支链 PFOS 异构体;银鸥(*Larus argentatus*)卵、双冠鸬鹚(*Phalacrocorax auritus*)卵以及北极熊肝脏和血液中也检测到了 L-PFOS 和 6 种支链 PFOS 异构体;研究者利用该方法对猪肝样品中 PFOS 异构体的回收率、LOD 等进行测定,发现除了 L-PFOS 的检出限为 1.46 ng/mL,其余异构体 LOD 低至 0.05~0.25 ng/mL。Gebbinck 等^[45] 以甲醇为萃取液,经衍生化处理后用 GC-MS 对 2007 年在北美劳伦山脉大湖地区 15 个群居地收集的银鸥蛋(*Larus argentatus*)中的 PFOS 异构体进行测定,结果显示 PFOS 同分异构体的 LOD 在 0.01~0.94 ng/g ww,与 Chu 和 Letcher^[84] 的结果相似;除此之外,L-PFOS 在所有蛋中始终占据着异构体的主导地位,占 Σ PFOS 浓度的 95.0% 至 98.3%,这可能与直链 PFOS 较强的生物累积放大能力有关。

GC-MS 检测挥发性 PFASs 的灵敏度较好,PFASs 同类物尤其是同分异构体间的分辨率较高,并且基质效应的影响较低,但对其前处理要求却很高,如萃取浓缩过程中挥发性 PFASs 的损失、离子型 PFASs 离子衍生化的效率等,净化过程基质去除不完全等都会影响检测结果。因此目前 LC-MS/MS 仍是 PFASs 的主流检测方法。

2 鸟类蛋作为 PFASs 污染指示物的应用

鸟类蛋由蛋清和蛋黄组成,尽管研究显示,蛋黄中 PFASs 的检出率和浓度均要显著高于蛋清^[43],但由于蛋清和蛋黄之间的分离受到人为操作干扰较大,因此大部分研究都以蛋的整体作为研究基质。不同物种蛋间的组成成分相对一致^[85],且其中的污染物直接与污染物代际传输相关联^[86]。禽蛋中的鸡蛋、鸭蛋等是人类重要的蛋白质来源。因此,蛋是环境科学研究中环境污染水平指示、污染物遗传发育毒性风险和摄入健康风险研究的理想介质。在对不同物种的蛋类进行对比后发现,鸡蛋中 PFASs 总

体浓度远低于鸟蛋^[29,39,48,51,54],这可能与 PFASs 的生物放大效应相关。鸡和鸟的食物来源不同,鸡一般以喂食植物性饲料为主,而鸟一般在食物链占据较高的营养级。我们在 PFASs 点源区域的研究也发现,散养鸡蛋中 PFASs 浓度随着与氟化工厂的距离增加而降低^[87]。这说明蛋类能够较好地指示物种和环境中的 PFASs 的污染水平。

近年来,陆续有研究者通过使用蛋类作为非损伤性生物基质来评估生物体和生态系统的污染情况。PFASs 在蛋类中的含量分布具有显著地区差异性。我们以 PFASs 中最受关注的 PFOS 为例,对涉及蛋类的现有研究进行了总结(见图 2)。从整体来看,亚洲和环北极地区蛋中 PFOS 的浓度比北美洲和欧洲低 1~2 个数量级。来自美国密歇根州奥斯科达镇克拉克沼泽的树燕(*Tachycineta bicolor*)蛋中,PFOS 平均含量为 663 ng/g ww,占 Σ PFASs 的 90.1%,是美国鸟类 PFASs 污染浓度最高的;位于奥斯科达附近的空军基地消防演习中使用的泡沫灭火器可能是 PFOS 的潜在来源^[88]。另外,在比利时安普卫特氟化工厂附近收集到的大山雀(*Parus Major*)蛋中也检测到了高浓度的 PFOS,最高达 48 056 ng/g ww,但随着与工厂距离的增加,PFOS 含量逐渐降低^[89]。由此可见,PFASs 的生产、使用及排放对周围的生态环境有着直接影响。

Yoo 等^[27] 对韩国始华湖及其附近小白鹭(*Egretta garzetta*)、金眶鸪(*Charadrius dubius*)以及鸚鵡雀(*Paradoxornis webbiana*)这 3 类鸟蛋中的 PFASs 进行测定,将蛋类中 PFOS 的浓度与代表阈值的毒理学基准比较,评估了全湖中 PFOS 及其混合物对鸟类的生态风险,结果表明 PFOS 浓度尚不会对始华湖周围的鸟类产生不良影响。研究者们也开展了一系列以鸡蛋作为主要基质、将鸡蛋中 PFASs 污染水平与当地污染水平相联系并对人体健康造成的风险进行评估的工作。Su 等^[29] 和 Yuan 等^[43] 分别研究了中国山东地区超市购买的鸡蛋中 PFOS 的含量,在前者的研究中鸡蛋内 PFOS 的浓度比后者低 2 个数量级。风险评价结果表明,目前中国鸡蛋中 PFOS 的污染水平不会对人类产生潜在健康危害^[34,40,43,46]。但值得注意的是,不同地域鸡蛋中所检测的单体含量和特征不完全一致,这可能是由于喂养饲料习惯导致,因此对于通过摄入蛋类 PFASs 导致的人体健康风险评价仍有待更加系统和全面的研究。Braune 等^[52] 利用加拿大北极

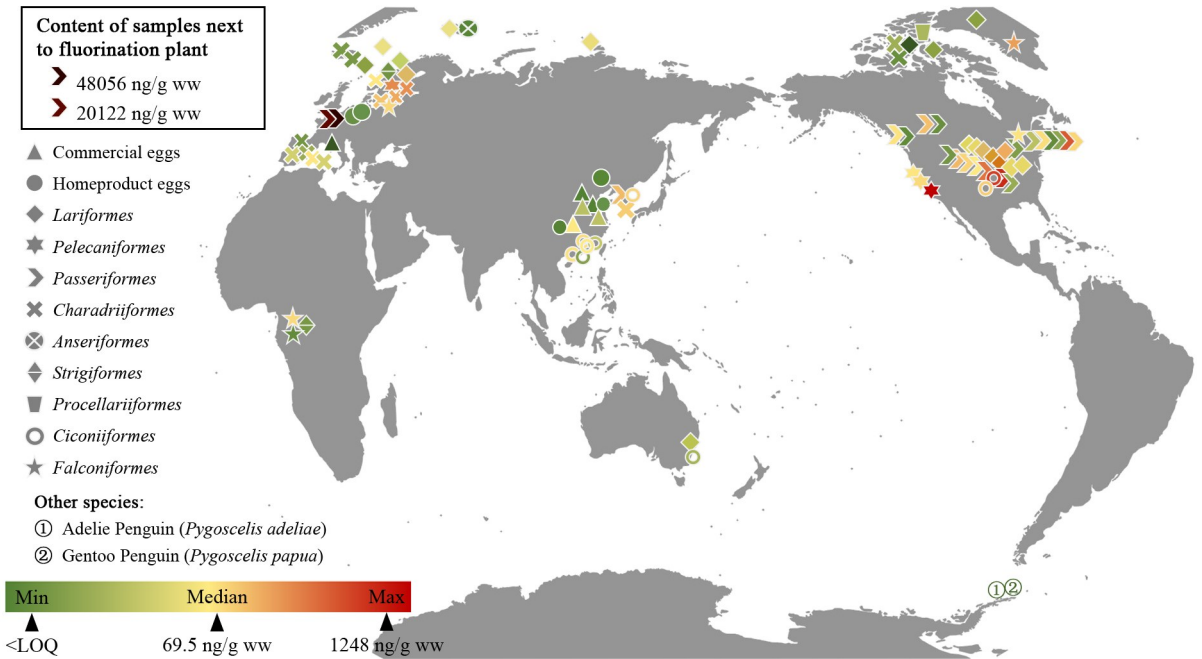


图 2 蛋中 PFOS 污染分布特征 (基于国家测绘地理信息局标准地图服务网站下载的审图号为 GS(2016) 1561 号的标准地图制作,底图无修改)

Fig. 2 Distribution of PFOS contamination in eggs

地区海鸟蛋中的 PFASs 浓度对该区域不同物种 PFASs 污染水平和时间趋势进行了评估,厚嘴海鸥 (*Uria lomvia*) 和暴雪鹱 (*Fulmarus glacialis*) 在 1975 年到 2011 年之间 Σ PFCA 的浓度显著增加,年增长分别为 0.56 ng/g ww 和 0.91 ng/g ww,而 PFOS 的浓度没有明显变化。Eriksson 等^[35] 也通过鸟蛋评估了 PFASs 的环境变化,瑞典游隼 (*Falco peregrinus*) 和鱼鹰 (*Pandion haliaetus*) 中的 PFOS 含量没有显著差异 (1997 至 2001 年 103 ng/g、2008 至 2009 年 64 ng/g、2013 年 70 ng/g), 尽管近 20 年来 PFOS 生产使用受到管制,但环境中没有出现预计中的大幅下降趋势。环境中 PFOS 持续的高水平可能与其较高的持久性以及历史产品中的缓慢释放有关^[2]。

3 总结与展望

本文总结了 PFASs 在蛋类基质中的前处理、仪器分析方法,以及蛋作为 PFASs 污染指示物的发展现状。蛋类样品因其脂质含量丰富,生物样品基质效应明显,对一些基质的方法灵敏度仍显示出不足。因此在接下来进行蛋类 PFASs 的研究时,需要进一步优化样品前处理过程,有效分离并特异性富集待测物,从而减小基质影响,同时优化检测方法以适应

痕量样品分析。

蛋类作为 PFASs 污染指示物的应用逐渐成熟,尤其是作为非损伤性生物基质,不仅便于偏远区域的采集、运输,而且对于研究濒临灭绝的野生动物提供了保护。已有研究表明,蛋类作为非损伤性生物基质可反映不同地区 PFASs 的污染程度,检测蛋类中 PFASs 污染水平可为区域环境 PFASs 污染评估提供更多的科学数据。同时蛋类也是人类日常膳食中不可或缺的动物源性食品,是日常营养摄入的重要组成部分,它可作为一种评估生态及人类健康的风险指示物。因此需加强蛋类中新型污染物的生物监测,进一步推广其作为环境污染指示物以应用于新型污染物的评估。

参考文献:

- [1] Hekster F M, Laane R W P M, De Voogt P. Rev Environ Contam Toxicol, 2003, 179: 99
- [2] Wang Z, Cousins I T, Scheringer M, et al. Environ Int, 2014, 70: 62
- [3] Wang Z, Cousins I T, Scheringer M, et al. Environ Int, 2014, 69: 166
- [4] Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, et al. Environ Sci Technol, 2006, 40(1): 32
- [5] Benskin J P, De Silva A O, Martin J W. Rev Environ Contam Toxicol, 2010, 208: 111
- [6] Paul A G, Jones K C, Sweetman A J. Environ Sci Technol,

- 2009, 43(2): 386
- [7] Lau C, Anitole K, Hodes C, et al. *Toxicol Sci*, 2007, 99(2): 366
- [8] Giesy J P, Kannan K. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(7): 1339
- [9] Shi Y, Pan Y, Yang R, et al. *Environ Int*, 2010, 36(1): 46
- [10] Lindh C H, Rylander L, Toft G, et al. *Chemosphere*, 2012, 88(11): 1269
- [11] Stockholm Convention. Fifteenth meeting of the Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC.15). (2019-10-04) [2020-09-23]. <http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Meetings/POPRC15/Overview/tabid/8052/Default.aspx>
- [12] Tomy G T, Budakowski W R, Halldorson T, et al. *Environ Sci Technol*, 2004, 38(24): 6475
- [13] Schiavone A, Corsolini S, Kannan K, et al. *Sci Total Environ*, 2009, 407(12): 3899
- [14] Zhou Z, Liang Y, Shi Y, et al. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(16): 9249
- [15] Kannan K, Tao L, Sinclair E, et al. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2005, 48(4): 559
- [16] Jeon J, Kannan K, Lim H K, et al. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(7): 2695
- [17] Dauwe T, De Vijver K V, De Coen W, et al. *Environ Int*, 2007, 33(3): 357
- [18] Greaves A K, Letcher R J. *Chemosphere*, 2013, 93(3): 574
- [19] Bossi R, Riget F F, Dietz R, et al. *Environ Pollut*, 2005, 136(2): 323
- [20] Rutkowska M, Plotka Wasylka J, Lubinska Szczygeł M, et al. *TrAC-Trends Anal Chem*, 2018, 109: 97
- [21] Den Steen E V, Pinxten R, Covaci A, et al. *Sci Total Environ*, 2010, 408(6): 1451
- [22] Furness R W. *Birds as Monitors of Environmental Change*. Berlin: Springer, 1993
- [23] Zheng X, Luo X, Zeng Y, et al. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(2): 785
- [24] Holmstrom K, Berger U. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(16): 5879
- [25] Gebbink W A, Hebert C E, Letcher R J. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(19): 7443
- [26] Gebbink W A, Letcher R J, Burgess N M, et al. *Environ Int*, 2011, 37(7): 1175
- [27] Yoo H, Kannan K, Kim S K, et al. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(15): 5821
- [28] Custer T W, Dummer P M, Custer C M, et al. *Environ Toxicol Chem*, 2013, 32(5): 1077
- [29] Su H, Shi Y, Lu Y, et al. *Environ Int*, 2017, 101: 1
- [30] So M K, Taniyasu S, Lam P K S, et al. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2006, 50(2): 240
- [31] Tahziz A, Erwandia D, Haron M, et al. *Molecules*, 2020, 25(10): 2335
- [32] Van Leeuwen S P J, De Boer J. *J Chromatogr A*, 2007, 1153(1): 172
- [33] Li J, Zhang H, Chai Z F, et al. *Journal of Instrumental Analysis*, 2014, 33(10): 1109
- 李静, 张鸿, 柴之芳, 等. *分析测试学报*, 2014, 33(10): 1109
- [34] Liu X W, Zhang H, Li J, et al. *Food Science*, 2016, 37(4): 191
- 刘晓湾, 张鸿, 李静, 等. *食品科学*, 2016, 37(4): 191
- [35] Eriksson U, Roos A, Lind Y, et al. *Environ Res*, 2016, 149: 40
- [36] Malinsky M, Jacoby C B, Reagen W K. *Anal Chim Acta*, 2011, 683(2): 248
- [37] Letcher R J, Su G, Moore J N, et al. *Sci Total Environ*, 2015, 538: 468
- [38] Qi X, Zhou J, Wang M, et al. *Sci Total Environ*, 2019, 689: 1079
- [39] Bao J, Yu W, Liu Y, et al. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2019, 171: 199
- [40] Fang S H, Peng G Y, Ying H L, et al. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(5): 340
- 方淑红, 彭光垣, 印红玲, 等. *环境科学学报*, 2019, 39(5): 340
- [41] Custer T W, Kannan K, Tao L, et al. *J Great Lakes Res*, 2009, 35(3): 401
- [42] Wang F, Zhao C, Gao Y, et al. *Sci Total Environ*, 2019, 650: 2697
- [43] Yuan W, Yin Y L W, Nobuyoshi Y, et al. *Chin Sci Bull*, 2008, 53(4): 501
- [44] Verreault J, Houde M, Gabrielsen G W, et al. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(19): 7439
- [45] Gebbink W A, Letcher R J. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(10): 3739
- [46] Xie L W, Zhang H, Li J, et al. *Food and Fermentation Industries*, 2015, 41(1): 225
- 谢刘伟, 张鸿, 李静, 等. *食品与发酵工业*, 2015, 41(1): 225
- [47] Qi Y J, Zhou Z, Shi Y L, et al. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2013, 34(1): 244
- 齐彦杰, 周珍, 史亚利, 等. *环境科学*, 2013, 34(1): 244
- [48] Wang Y, Yeung L W Y, Taniyasu S, et al. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(21): 8146
- [49] Holmstrom K E, Jarnberg U, Bignert A. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(1): 80
- [50] Ghelli E, Tondo M T, Zironi E, et al. *Italian Journal of Food Safety*, 2019, 8: 7702
- [51] Zafeiraki E, Costopoulou D, Vassiliadou I, et al. *Chemosphere*, 2016, 144: 2106
- [52] Braune B M, Letcher R J. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(1): 616
- [53] Wu Y, Simon K L, Best D A, et al. *Environ Pollut*, 2020, 260: 113811
- [54] Gebbink W A, Letcher R J, Hebert C E, et al. *J Environ Monit*, 2011, 13(12): 3365
- [55] Gewurtz S B, Martin P A, Letcher R J, et al. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(10): 5571
- [56] Gewurtz S B, Martin P A, Letcher R J, et al. *Sci Total Environ*, 2016, 565: 440
- [57] Gebbink W A, Hebert C E, Letcher R J. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(19): 7443
- [58] Lofstrand K, Jorundsdottir H O, Tomy G T, et al. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1475

- [59] Der Schyff V V, Yive N S C K, Polder A, et al. *Mar Pollut Bull*, 2020, 154: 111061
- [60] Groffen T, Lopezantia A, Dhollander W, et al. *Environ Pollut*, 2017, 228: 140
- [61] Warner N A, Sagerup K, Kristoffersen S, et al. *Sci Total Environ*, 2019, 667: 638
- [62] Ahrens L, Herzke D, Huber S, et al. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(19): 8090
- [63] Verreault J, Berger U, Gabrielsen G W. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(19): 6671
- [64] Miller A, Elliott J E, Elliott K H, et al. *Environ Toxicol Chem*, 2015, 34(8): 1799
- [65] Holmstrom K, Johansson A, Bignert A, et al. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(11): 4083
- [66] Faxneld S, Berger U, Helander B, et al. *Environ Sci Technol*, 2016, 50(23): 13070
- [67] Nordén M, Berger U, Engwall M. *Environ Sci Pollut R*, 2013, 20(11): 8021
- [68] Leat E H K, Bourgeon S, Eze J I, et al. *Environ Toxicol Chem*, 2013, 32(3): 569
- [69] Vicente J G, Sanpera C, Garciatarrason M, et al. *Chemosphere*, 2015, 119: 62
- [70] Hitchcock D J, Andersen T, Varpe O, et al. *Environ Sci Technol*, 2019, 53(9): 5427
- [71] Vorkamp K, Falk K, Moller S, et al. *Sci Total Environ*, 2019, 648: 894
- [72] Lasters R, Groffen T, Lopez-Antia A, et al. *Environ Pollut*, 2019, 246(3): 237
- [73] Lopezantia A, Dauwe T, Meyer J, et al. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2017, 139: 165
- [74] Vicente J G, Bertolero A, Meyer J, et al. *Sci Total Environ*, 2012, 416: 468
- [75] Su G, Letcher R J, Moore J N, et al. *Environ Pollut*, 2017, 222: 154
- [76] Pan Y Y, Shi Y L, Cai Y Q. *Environmental Chemistry*, 2010, 29(3): 519
潘媛媛, 史亚利, 蔡亚岐. *环境化学*, 2010, 29(3): 519
- [77] Zhang Y, Meng W, Guo C, et al. *Chemosphere*, 2012, 88(11): 1292
- [78] Valsecchi S, Rusconi M, Polesello S. *Anal Bioanal Chem*, 2013, 405(1): 143
- [79] Chu S, Letcher R J. *J Chromatogr A*, 2008, 1215(1/2): 92
- [80] D'Eon J C, Mabury S A. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(13): 4799
- [81] Jahnke A, Ahrens L, Ebinghaus R, et al. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(3): 745
- [82] Barber J L, Berger U, Chaemfa C, et al. *J Environ Monit*, 2007, 9(6): 530
- [83] Henderson W M, Weber E J, Duirk S E, et al. *J Chromatogr B*, 2007, 846(1): 155
- [84] Chu S, Letcher R J. *Anal Chem*, 2009, 81(11): 7855
- [85] Burger J, Gochfeld M. *Environ Toxicol Chem*, 1993, 12(2): 261
- [86] Newsted J L, Coady K K, Beach S A, et al. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2007, 23(1): 1
- [87] Wang Y, Fu J, Wang T, et al. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(21): 8062
- [88] Custer C M, Custer T W, Delaney R, et al. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2019, 77(1): 1
- [89] Groffen T, Lasters R, Lopezantia A, et al. *Sci Total Environ*, 2019, 652: 718