

全氟辛烷磺酸和全氟辛烷羧酸在天津大黄堡湿地地区鱼体和蔬菜中的分布研究

赵立杰, 周 萌, 任新豪, 张艳伟, 干志伟, 孙红文*

(南开大学环境科学与工程学院, 教育部环境污染与过程重点实验室, 天津 300071)

摘 要:对天津市大黄堡湿地自然保护区的池塘水体、两种常见鱼体(鲤鱼和鲶鱼)和两种蔬菜(大白菜和萝卜)的不同组织以及两种蔬菜根际土中的全氟辛烷羧酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)的污染水平进行了调查,并计算了生物富集(迁移)系数,分析比较了陆生植物与水生生物富集的规律。研究表明,在池塘水体中,PFOA 的浓度为 $22.0 \pm 1.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=3$),PFOS 为 $8.4 \pm 0.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ($n=3$)。在鱼体中,PFOA 的检出浓度均低于 PFOS,说明 PFOA 具有较低的生物富集能力;PFOS 在鲤鱼和鲶鱼中的最高浓度均出现在肝脏中,分别为 17.8 、 $21.7 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ (湿重,WT),组织分布的变化趋势均表现为肝脏>肾脏>肉(腮)。在两种蔬菜中,PFOA 和 PFOS 最高浓度均出现在大白菜的地下部分(菜根),浓度分别为 0.84 、 $0.42 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (WT)。鱼体对目标化合物的富集系数为 $1.7 \sim 2588$,远高于蔬菜的富集(迁移)系数, $0.01 \sim 0.59$;水溶性较大的 PFOA 在蔬菜中转移系数大于 PFOS,在鱼体中的富集系数却小于 PFOS。对该地区的两种蔬菜和两种鱼的风险暴露进行了初步评价,鲤鱼对人体每日可贡献 2.6 ng PFOA 和 104 ng PFOS;而鲶鱼的贡献量分别为 1.7 ng 和 39 ng 。大白菜和萝卜对人体中 PFOA 的贡献量要高于上述两种鱼类,分别为 18.4 ng 和 4.1 ng ,对于 PFOS 的贡献量分别为 13.4 ng 和 11.5 ng 。通过与欧盟食品安全局对 PFOA 和 PFOS 暴露风险评价的日可最高摄入量对比,发现本研究中该地区的两种蔬菜和两种常见鱼类的暴露风险均较低。

关键词:全氟化合物;组织分配;生物转移系数;生物富集系数

中图分类号:X835 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)12-2321-07

Distribution of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid in Different Tissues of Fishes and Vegetables from Dahuangpu Wetland Nature Reserve, Tianjin City, China

ZHAO Li-jie, ZHOU Meng, REN Xin-hao, ZHANG Yan-wei, GAN Zhi-wei, SUN Hong-wen*

(MOE Key Laboratory on Pollution Processes and Environmental Criteria, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) were measured in water of a pond, organs of freshwater fish (i.e., carp and catfish), tissues of vegetables (i.e., Chinese cabbage and carrot) and their corresponding rhizospheric soil, collected in Dahuangpu Wetland Nature Reserve. Biotransfer factors (BTFs) and bioaccumulation factors (BAFs) of PFOA and PFOS in target vegetables and fishes were calculated, and the trend of distribution for PFOS and PFOA between terrestrial plants and aquatic organisms were also compared by this study. The mean concentrations of PFOA and PFOS in water samples ($n=3$) collected in pond were $22.0 \pm 1.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and $8.4 \pm 0.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. In general, PFOA levels in fish were lower than PFOS, which indicated PFOA had lower bioaccumulation tendency. The highest concentrations of PFOS were detected in fish liver [carp: $17.8 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ (WT); catfish: $21.7 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ (WT)], followed by kidney, meat and cheek. Among all tissues of Chinese cabbage, root had the highest concentration of PFOA and PFOS with a value of $0.84 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $0.42 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (WT), respectively. The BAFs of PFOS and PFOA in fish ranged from 1.7 to 2583, these values were much higher than the BTFs in vegetables (0.01 to 0.59). Furthermore, the BTFs of PFOA in vegetables was greater than PFOS, while the BAFs of PFOA in fish was lower than PFOS. Human exposure through the consumption of target freshwater fishes and vegetables was estimated by this

收稿日期:2012-06-06

基金项目:国家自然科学基金(41073087);国家基金委外国青年学者研究项目(21150110458)

作者简介:赵立杰(1982—),男,河北人,博士研究生,主要从事环境污染化学研究。E-mail:jaby0706@sina.com

* 通信作者:孙红文 E-mail:sunhongwen@nankai.edu.cn

study. The daily intake by general adults via carp and catfish were 104 and $39 \text{ ng} \cdot \text{day}^{-1}$ for PFOS, and $2.6 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $1.7 \text{ ng} \cdot \text{d}^{-1}$ for PFOA, respectively. The contribution for PFOA from the Chinese cabbage and carrot was greater than the two kinds common fish, the values were $18.4 \text{ ng} \cdot \text{day}^{-1}$ and $4.1 \text{ ng} \cdot \text{day}^{-1}$, respectively. Comparing with the Tolerance Daily Intake(TDI) for PFOA and PFOS from European Food Safety Agency, our results showed that human exposure risk via consumption of carp, catfish, Chinese cabbage and carrot were low.

Keywords: perfluorinated chemicals; tissue distribution; biotransfer factor; bioaccumulation factor

全氟化合物(PFCs)是一类具有多种应用价值的化合物,因其具有疏水疏油的两性性质以及稳定的化学结构,而被广泛应用于纺织、造纸、包装、农药、地毯、皮革、地板打磨、洗发香波和灭火泡沫等领域^[1-3]。全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛烷羧酸(PFOA)是环境中最典型的两种 PFCs。生态毒理研究表明:PFCs 具有诱发肝中毒、发育毒性、免疫毒性、内分泌干扰及潜在的致癌性等^[4-6]。

PFCs 普遍存在于环境介质^[7]、生物体^[8]以及人体中^[9],甚至在极地地区都有检出^[10]。生物富集是污染物生态风险的重要环节。关于鱼体中 PFCs 的浓度和生物富集能力的报道已经有很多。如 Zhang 等^[11]报道了吉林、沈阳、湖北和江西等地鱼体中 PFCs 的浓度,其中 PFOS 的浓度范围为 $<0.1 \sim 3.13 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (湿重,WT),PFOA 为 $<0.1 \sim 1.99 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (WT)。人体暴露的途径包括饮用水、鱼和海鲜类、肉类、蛋、室内灰尘等,发现鱼和海鲜类对人体的暴露风险最高,但目前对 PFOA 和 PFOS 在鱼体不同组织中分布的研究还很少。

PFCs 在土壤和底泥具有较高的检出率和浓度,如在施用有机污泥的农业种植土壤中检出 PFOA 和 PFOS 的浓度分别高达 $68 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $219 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[12]。存在于底泥和土壤中的污染物可进入植物,但是水分含量较多的植物对于有机污染物的富集有别于水生生物。对于传统的憎水性有机污染物,如有机氯农药和氯苯等在植物组织中的分布有较多研究报道,这些亲脂性化合物主要通过根部脂肪部分的吸收及化合物的扩散作用被植物和蔬菜所吸收,并主要集中在根部^[13]。但是对于具有疏水疏油两性性质的 PFOA 和 PFOS 在植物体内的分布很少有报道^[14-15],而在蔬菜中污染水平和组织分布在国内尚无报道。

天津市大黄堡湿地自然保护区地处华北平原东北部,海河流域下游,位于天津市武清区东部。总面积 112 km^2 ,其中水域面积 44.0 km^2 ,苇塘 22.3 km^2 ,其他用地 44.7 km^2 。在该湿地保护区的周围分布着众多地毯厂,有研究报道 80%的氟调醇被应用到地毯和纺织行业,其余 20%用于个人护理品、表面活性剂和食品包装^[16]。Gewurtz 等^[17]对残留在地毯中的 PFCs 的总量

进行了测定,其浓度范围为 $19 \sim 32\,500 \text{ pg} \cdot \text{cm}^{-2}$,认为残留于地毯中的 PFCs 是人体暴露的一个很重要的来源,所以研究该地区的 PFCs 在蔬菜和鱼体内的组织分布,可为人体的暴露风险评价提供基础数据。

本课题组曾于 2010 年 5 月对大黄堡地区水体、沉积物及水生生物(乌鱼与水蛇)体内 PFCs 的分布进行了调查^[18]。本论文以天津市大黄堡湿地保护区的萝卜、大白菜、根际土、鲤鱼、鲢鱼和池塘水体为对象,研究了 PFOS 和 PFOA 在蔬菜和鱼体中的组织分配以及蔬菜的迁移系数和鱼体的生物富集能力,比较了陆上植物与水生生物富集规律,并对该地区的两种蔬菜和两种鱼类的人体暴露风险进行了初步评价。

1 材料与方法

1.1 标准品与试剂

PFOA(>98%)购于 Strem Chemicals(法国)。¹³C8-标记 PFOA(¹³C8-PFOA)购于 Cambridge Isotope Laboratories(美国)。PFOS 和 ¹³C4 标记 PFOS(¹³C4-PFOS)购于 Wellington Laboratories(加拿大)。

甲基叔丁基醚(MTBE)、四丁基硫酸氢铵(TBAHs)购自百灵威科技有限公司。甲醇及实验用水为色谱级。石油醚($30 \sim 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$)、醋酸铵、氨水、碳酸钠和碳酸氢钠均为分析纯。

1.2 仪器与材料

Agilent 6410B 液相色谱-质谱仪(美国);X-Terra MS C18 柱($150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$, 爱尔兰);Supelco 固相萃取装置(美国);博医康冷冻干燥机(中国);安亭 TDL-5-A 离心机(中国);Waters Wax Oasis 固相萃取柱(150 mg , 6 cc , 美国)。Envi-Carb(Supelco, 美国)。

1.3 样品采集

萝卜和大白菜及其根际土均采自大黄堡湿地保护区核心区域($39^{\circ}28'28.57''\text{N}$, $117^{\circ}15'19.32''\text{E}$),采样时间为 2011 年 11 月。萝卜和大白菜的样品采集数量均大于 5,抖落粘附在根系表面 $1 \sim 4 \text{ mm}$ 范围内的土壤,认为是根际土^[19]。样品采集后均放置在洁净聚丙烯材质(PP)的密封袋中,迅速带回实验室。将萝卜分

为可食部分(根)和叶,将大白菜分为根和可食部分(地上部分)。所有样品冻干后,粉碎混匀于-20℃保存。

鲤鱼和鲶鱼取自当地的池塘(39°27′57.62″北,117°15′37.25″东),放置在洁净 PP 密封袋中,迅速带回实验室,进行肝脏、肾脏、腮和肉的分离。样品冻干后,粉碎混匀于-20℃保存。3 L 水样采自同一池塘,放置在经甲醇和纯净水反复润洗过的 PP 密封瓶中,迅速带回实验室过 0.45 μm 滤膜后于 4℃保存。

1.4 蔬菜样品中脂肪含量的测定

准确称取冻干后的样品 2 g(精确至 0.01 mg),采用石油醚索氏提取的方法测定两种蔬菜不同组织中的脂肪含量^[20]。

1.5 样品前处理

1.5.1 植物样品和鱼体组织中 PFCs 的提取

准确称取 0.50 g 冻干的植物样品和鱼体组织于 15 mL PP 管中,分别添加 5 ng 的混合内标(¹³C4-PFOS 和 ¹³C8-PFOA)。加入 2 mL 0.5 mol·L⁻¹ Na₂CO₃/NaHCO₃ 缓冲液和 1 mL 0.25 mol·L⁻¹ 的 TBAHs 后涡旋混合,再加入 5 mL 的 MTBE,混合后放入振荡器中,250 r·min⁻¹ 振荡 40 min。在 4000 r·min⁻¹ 下离心 10 min 后,转移上清液至新的 15 mL PP 管中,向下层沉淀物中再加入 3 mL MTBE,进行二次萃取,合并两次萃取液后加入 30 mg Envi-carb 净化基质,振荡 15 min,3500 r·min⁻¹ 离心 10 min。取上清液后氮气吹干,用 0.5 mL 甲醇定容,过 0.2 μm 膜待测^[11]。

1.5.2 根系土的提取

准确称取 0.50 g 冻干的根系土样品于 15 mL PP 管中,分别添加 5 ng 的混合内标(¹³C4-PFOS 和 ¹³C8-PFOA)。用甲醇连续提取三次(每次分别为 2.5、1.5、1.0 mL),每次涡旋混合后,在 250 r·min⁻¹ 下振荡提取 40 min,并在 40℃下超声 20 min。在 3500 r·min⁻¹ 离心 10 min。合并三次提取液,加入 30 mg 的 Envi-carb 净化基质,振荡 15 min,在 3500 r·min⁻¹ 下离心 10 min。取上清液后氮吹定容至 0.5 mL,过 0.2 μm 膜待测^[21]。

1.5.3 水样的提取

首先分别用 5 mL 甲醇 0.1%氨水,4 mL 甲醇,5 mL 去离子水对固相萃取柱进行净化及活化。将 5 ng 的混合内标(¹³C4-PFOS 和 ¹³C8-PFOA)加入至 250 mL 水样后进行富集,流速 1 滴·s⁻¹。使用 4 mL 0.5 mol·L⁻¹ Na₂CO₃/NaHCO₃ 缓冲液(pH=4)洗杂,5 mL 甲醇 0.1%氨水洗脱。氮吹定容至 0.5 mL 后过膜待测。用同样方法处理 250 mL 去离子水,作为过程空白^[21]。

为了保证数据准确,所有样品均做三个平行。

1.6 仪器分析

色谱条件:流动相 A 为 2.5 mmol·L⁻¹ 醋酸铵甲醇溶液,流动相 B 为 2.5 mmol·L⁻¹ 醋酸铵水溶液;流速 0.25 mL·min⁻¹,柱温 40℃,进样量 20 μL。采用梯度洗脱方式:初始流动相组成为 10% A 和 90% B,于 0~8 min 升至 60% A;8~12.8 min 升至 100% A;12.8~14.3 min 降至 10% A;14.3~22.3 min 保持 10% A。

质谱条件:采用电喷雾离子源的负离子模式(ES-I⁻),离子源温度 120℃,喷雾气体压力 50 psi,脱溶剂气体流速 10 mL·min⁻¹,脱溶剂温度 350℃。扫描方式为多反应监测模式(MRM)。具体的质谱参数见表 1。其中 PFOS 在定性时选用子离子 99.0,而在定量时选用 79.9。

1.7 质量控制

为了验证实验方法的提取效率,进行了基质添加回收实验,准确称取大白菜的根际土、萝卜根和鲤鱼肉 0.5 g,量取 250 mL 水样,其中水样和根际土样品中分别加入 1、5 ng 的目标分析物,蔬菜和鱼类样品中分别添加 0.1、1 ng 的目标分析物,每个添加浓度做三个平行。各物质的回收率见表 2。

进样分析时,每进 10 个样品进一次仪器空白和一组标准曲线。方法的检出限(MLOD)定义为目标物和样品基质 3 倍信噪比,定量限(MLOQ)定义为 10 倍信噪比。具体目标分析物在本研究所有类型样品的 MLOD 和 MLOQ 见表 3。

在程序空白(对于固体样品采用石英砂 0.5 g,水

表 1 目标化合物的质谱参数
Table 1 The detail mass spectrum parameters of target analytes

目标物名称	分子量	母离子(m/z)	子离子(m/z)	裂解电压/V	碰撞能/eV
PFOA	414	412.9	368.8/168.8	100	8/13
PFOS	500	499.0	79.9/99.0	125	60/25
¹³ C8-PFOA	422	421.2	376.0/171.9	100	8/14
¹³ C4-PFOS	504	503.2	79.9/99.0	125	60/25

样采用去离子水 250 mL,采用同样的处理方法进行提取)的分析中发现 PFOA 的存在,其浓度为 $0.11\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在实际样品定量时将该浓度扣除。样品定量时,使用外标法定量,同时使用内标校正。

2 结果与分析

2.1 PFCs 在鱼体内的分布与生物富集系数

水体中检出的 PFOA 浓度为 $22.0\pm 1.3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ($n=3$),PFOS 为 $8.4\pm 0.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ($n=3$)。本课题组对天津海河、大沽排污河以及沈阳地表水的研究中也发现 PFOA 的浓度高于 PFOS^[21]。造成这种现象一方面是由于该地区地毯行业对氟调醇的大量使用,氟调醇通过生物降解^[22]和大气的光解^[23]均可生成 PFOA,从而通过干湿沉降进入水体。另一方面是由于 PFOA 的溶解度($3.4\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)远高于 PFOS($570\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[24-25]。同时对 PFOS 和 PFOA 在底泥中的吸附行为研究中发现,底泥对 PFOS 的吸附能力强于 PFOA,PFOS 的 $\lg K_{oc}$ 为 4.3~4.6,而 PFOA 为 3.1~3.7^[21]。

两种 PFCs 在鲤鱼和鲶鱼不同组织中的分布具有较大差异,但是 PFOA 在各个组织中的浓度均低于 PFOS (图 1),此与我们之前对该地区的乌鱼和蛇的 PFCs 的研究结果一致^[18]。这是因为 PFOA 的水溶性远高于 PFOS,不利于被鱼体吸收,并较容易的排出体外。本研究中,PFOA 的最高浓度 $0.88\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (WT)出现在鲤鱼肾脏中,,其次为鲤鱼腮中的含量,达 $0.63\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (WT),这两种鱼的其他组织中的含量均在 $0.04\sim 0.07\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (WT)之间。PFOS 在鱼的肝脏中的浓度最高,分别为 $17.8、21.7\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (WT),而在鲶鱼体肝脏内的浓度高于鲤鱼肝脏,这可能是由于鲶鱼在食物链中的等级高于鲤鱼。PFOS 在鲤鱼和鲶鱼各个

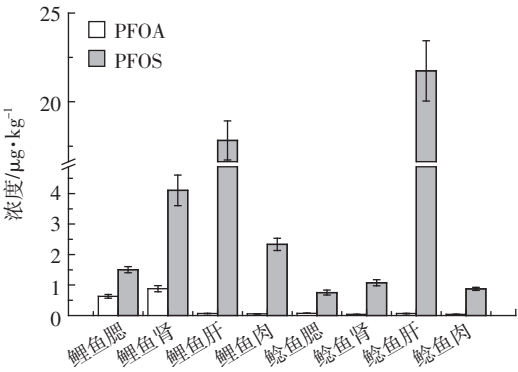


图 1 PFOA 和 PFOS 在鲤鱼和鲶鱼体中的分布
Figure 1 The distribution of PFOA and PFOS in tissues of carp and catfish

组织中的含量有相同的趋势,即:肝脏>肾脏>肉(腮)。Peng 等^[26]对 16 条雌性中华鲟的组织分布研究中,发现了 PFOS 在中华鲟中具有与本研究同样的分布趋势。

通常以生物富集系数(BAFs)来度量污染物在鱼体中累积的趋势,定义为: $BAFs=C_f/C_w$, C_f 和 C_w 分别为污染物在鱼体组织内的浓度和水中的浓度。为了进一步阐明两种 PFCs 在鱼体中的富集规律,本文计算了它们在鱼体不同组织中的生物富集系数。

从表 4 中可看出,在鲤鱼和鲶鱼的腮、肾脏、肝脏和肉组织中对 PFOS 的生物富集能力均远高于 PFOA,PFOS 的生物富集系数在 56.2~2583 之间;而 PFOA 的生物富集系数仅为 1.7~40。PFOA 在鲤鱼的腮和肾脏中具有相对较高的生物富集能力,而 PFOA 在肝脏和肉体中含量较低。PFOS 在肝脏的蓄积能力最强。该研究与 Martin 等^[27]对虹鳟鱼的研究结果很相似,PFOA 在虹鳟鱼的肌肉的 BAFs 为 4.0,在肝脏中为 8.0;PFOS 在虹鳟鱼肌肉的 BAFs 为 1100,在肝脏

表 2 PFOA 和 PFOS 在不同介质中的添加回收率

Table 2 The spiked recoveries of PFOA and PFOS in different matrices

物质	根际土 Recovery±RSD%		萝卜根 Recovery±RSD%		水样 Recovery±RSD%		鲤鱼肉 Recovery±RSD%	
	1 ng	5 ng	0.1 ng	1 ng	1 ng	5 ng	0.1 ng	1 ng
PFOA	102±3.2	104±1.9	94±5.8	118±4.1	88±1.4	97±2.5	89±4.8	103±4.6
PFOS	89±2.3	101±3.6	85±6.3	95±3.4	102±2.5	113±1.9	92±8.2	109±4.3

表 3 PFOA 和 PFOS 在不同介质中的方法检出限和定量限

Table 3 The MLOD and MLOQ of PFOA and PFOS in different matrices

物质	根际土 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (干重,DW)		蔬菜样品 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW		水样 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$		鱼类 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW	
	MLOD	MLOQ	MLOD	MLOQ	MLOD	MLOQ	MLOD	MLOQ
PFOA	0.045	0.15	0.051	0.17	0.11	0.36	0.033	0.11
PFOS	0.036	0.12	0.051	0.17	0.096	0.32	0.027	0.09

表 4 鲤鱼和鲶鱼的不同组织对 PFOA 和 PFOS 的生物富集系数
Table 4 The BAFs of PFOA and PFOS in different tissues
of carp and catfish

鱼体组织	BAF _{S_{PFOA}}	BAF _{S_{PFOS}}
鲤鱼-腮	28.7	179
鲤鱼-肾	40.0	489
鲤鱼-肝	3.1	2119
鲤鱼-肉	2.6	277
鲶鱼-腮	3.4	90
鲶鱼-肾	1.7	128
鲶鱼-肝	2.9	2583
鲶鱼-肉	1.8	56.2

中为 5400。研究中还发现 PFOS 在肾脏中也具有较高的生物富集系数。Van 等^[28]在研究海洋哺乳动物体内 PFCs 分布时指出肝脏和肾脏中的 PFOS 由于其特殊结构易与蛋白结合,由于在鱼的肝脏和肾脏中蛋白含量较高而蓄积。在海豹的体内 PFOS 组织分布研究中曾出现肾脏中的浓度(319.3 ng·g⁻¹ WT,*n*=18)高于肝脏(160.53 ng·g⁻¹ WT,*n*=24)^[29]。所以鱼体的肾脏也是 PFOS 的主要蓄积器官。

2.2 PFCs 在蔬菜中的分布与生物迁移系数

根际土是指与植物根系发生紧密相互作用的土壤,其在植物的生长、吸收、分泌过程中形成的物理、化学和生物学性质不同于一般土壤。根-土界面(根际土)是污染物进入植物体内的主要通道,测定根际土中污染物的含量比测定土壤中含量更能直接反映污染物在土壤-植物中的传输情况。Liste 等^[30]对根际土的非和芘研究中发现,种植牛尾草和小麦的根际土中菲和芘的含量比未种植植物的土壤中的含量高 4~5 倍。PFOA 在大白菜根际土和萝卜根际土中的含量分别为 1.43、1.90 μg·kg⁻¹ WT,PFOS 在其根系土中的含量分别为 3.75、5.96 μg·kg⁻¹ WT。

图 2 显示了两种蔬菜不同组织中目标化合物的浓度,PFOA 在 0.051~0.84 μg·kg⁻¹ WT 之间;PFOS 在 0.051~0.42 μg·kg⁻¹ WT 之间,PFOS 的浓度远小于其在鱼体中的浓度。在两种蔬菜地下部分的 PFOA 和 PFOS 的浓度一般要高于地上部分,PFOA 和 PFOS 的最高浓度均出现在白菜根部分,浓度分别为 0.84、0.42 μg·kg⁻¹ WT,而在白菜叶中的浓度却明显降低,说明这两种 PFCs 主要是通过根系吸收进入植物的,而且在植物体内向上迁移具有一定的阻力。两种 PFCs 在萝卜根和叶中的浓度差异较白菜小。在白菜根中 PFOA 浓度明显高于 PFOS;而在白菜叶与萝卜

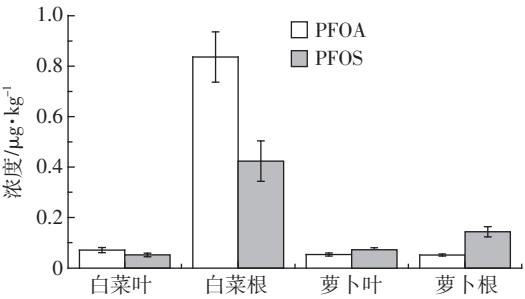


图 2 PFOA 和 PFOS 在白菜和萝卜植株中的分布
Figure 2 The distribution of PFOA and PFOS in the tissues of
cabbages and carrots

叶中,两种化合物的浓度相当;而在萝卜根中 PFOS 的浓度(0.14 μg·kg⁻¹ WT)高于其在萝卜叶中的浓度(0.07 μg·kg⁻¹ WT)。为了搞清两种 PFCs 在两种蔬菜分布差异的原因,我们测定了两种蔬菜的不同部分的脂肪含量(表 5),但是两种 PFCs 在两种蔬菜不同部分(共四个样本)的含量与其脂肪含量并不具有显著相关性(*r*_{PFOA}=0.27,*P*_{PFOA}>0.05;*r*_{PFOS}=0.48,*P*_{PFOS}>0.05)。

表 5 大白菜和萝卜的根和叶中的脂肪含量及其
对 PFOA 和 PFOS 的转移系数

Table 5 The lipid content of different tissues and transport factor of root and leaf from cabbage and carrot for PFOA and PFOS

蔬菜种类	脂肪含量/%	BTF _{S_{PFOA}}	BTF _{S_{PFOS}}
白菜叶	0.18	0.05	0.01
白菜根	0.25	0.59	0.11
萝卜叶	0.16	0.03	0.01
萝卜根	0.3	0.03	0.02

蔬菜的转移系数可以很好地反映其对污染物的吸收及迁移能力,同时也可生态风险评估和人体暴露提供有效地科学依据。生物转移系数(BTFs)采用公式:

$$BTFs = C_{\text{蔬菜组织(WT)}} / C_{\text{根系土(WT)}}$$

从表 5 中可看出,蔬菜中两种 PFCs 的生物转移系数均小于 1,说明 PFCs 不易从土壤中向蔬菜中转移,这与鱼体非常容易从水中获得 PFCs 截然相反。另外,对于 PFOA 的转移系数明显高于 PFOS,这与水生生物的富集趋势明显不同。这主要是由于蔬菜主要为水和植物纤维组成,有利于中等亲脂性化合物的迁移,文献研究表明,lg*K_{ow}* 在 0.5~3 之间的有机化合物最容易被作物吸收^[31]。如前所述,PFOA 的水溶解度比 PFOS 大 5~6 倍,导致其在作物中比较容易吸收。白菜根比萝卜根对两种化合物的转移系数大 5~20 倍,而白菜根的脂肪含量却小于萝卜根,说明脂肪含量不是

决定植物对 PFCs 吸收的主要因素。一个可能的原因为,大白菜的需水量较大,如有研究表明萝卜每 667 m^2 需水量为 375 m^3 左右,平均每日的需水量为 3.8 m^3 ,而大白菜每 667 m^2 需水量为 420 m^3 左右,平均每日的需水量为 4.5 m^3 ^[32-34]。对水分的吸收有利于携带污染物进入植物,水溶性较大的 PFOA 比水溶性小的 PFOS 在两种植物根系转移系数差别更大,可以验证上述观点的正确性。白菜根对 PFOA 和 PFOS 的转移系数要比白菜叶高 10 倍以上,表明两种 PFCs 不易在白菜内体由根部向地上部的叶内迁移,从白菜根向地上部分的迁移能力只有不到 10%。而萝卜的可食部分对 PFOS 的转移倍数只比萝卜叶部分高 2 倍,对 PFOA 的转移能力相当。

2.3 风险暴露评价

对于 PFCs 的人体暴露风险评价,欧盟食品安全局在 2008 年公布了其人体每日能忍受的最高摄入量(TDI),其中 PFOS 的 TDI 为 $0.15\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (体重),PFOA 为 $1.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (体重)^[35]。即:体重为 60 kg 的成年人每日可最高摄食 PFOA 为 $9\text{ }\mu\text{g}$,PFOS 为 $0.9\text{ }\mu\text{g}$ 。根据《中国居民膳食结构与营养状况变迁的追踪研究》对九省 4320 户约 20 000 人的进行调查显示,我国成年人在 1989 年至 2004 年对深色蔬菜的平均日摄入量为 80.6 g ,浅色蔬菜为 263.3 g ^[36]。本研究中的大白菜属于浅色蔬菜,而萝卜属于深色蔬菜,结合二者可食部分的 PFOA 和 PFOS 的浓度,如以大白菜为主要摄食来源,则成年人每天摄入的 PFOA 和 PFOS 分别为 18.4 ng 和 13.4 ng ;如以萝卜为主要摄食来源,则成年人每日摄入的 PFOA 为 4.1 ng ,PFOS 为 11.5 ng 。虽然该地区的两种蔬菜对人体暴露风险较低。但还应考虑到蔬菜中的 PFCs 通过陆生食物链的传递和放大,最终给人类的暴露造成更大的风险的可能性。在高污染地区种植的玉米中 PFOS 的含量为 $215\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (DW),以该玉米为主要摄食暴露的奶牛的肉中 PFOS 含量为 $154\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,而其肾脏中含量高达 $1332\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[15]。

Zhang 等^[11]报道了天津地区对鱼类和海鲜类的人均摄入量为 $44.8\text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$,结合本研究的鲤鱼和鲢鱼的鱼肉部分的 PFOS 和 PFOA 的含量,对该地区两种鱼对人体的风险暴露进行评价。结果表明,如以鲤鱼为主要摄食的水产品,其每日摄入 PFOA 的量为 2.6 ng ,PFOS 的量为 104 ng ;若以鲢鱼为主要摄食的水产品,该地区每人每日摄入的 PFOA 和 PFOS 分别为 1.7 ng 和 39 ng 。对于 PFOA 而言,该地区的两种鱼对

人体的暴露风险贡献小于蔬菜,对于 PFOS 而言则远大于蔬菜的贡献。

3 结论

研究了两种重要的 PFCs,PFOS 和 PFOA 在天津大黄堡湿地鱼体和蔬菜中的富集,发现鱼体对两种 PFCs,特别是对 PFOS 的富集能力明显高于蔬菜。PFOS 在鱼体中的富集能力远大于溶解度较大的 PFOA;而在蔬菜中 PFOA 的转移系数却大于 PFOS。首次发现不同蔬菜对于 PFCs 的富集能力的差异主要受吸收水量的影响,与脂肪含量无关。二者在不同蔬菜的组织(地下和地上部分)中体现出不同的转移能力。鱼体的肝脏是 PFOS 的主要富集器官。在对本研究中进行该地区两种蔬菜和两种鱼的风险暴露评价时发现,它们对人体的暴露风险远低于欧盟食品安全局规定的可耐受摄入量,但是该地区蔬菜中的 PFOA 对人体的暴露风险高于鱼类。

参考文献:

- [1] D'Hollander W, Roosens L, Covaci A, et al. Brominated flame retardants and perfluorinated compounds in indoor dust from homes and offices in Flanders, Belgium[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(4):478-487.
- [2] Sun H, Gerecke A C, Giger W, et al. Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in Switzerland[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2):654-662.
- [3] Wang L, Sun H, Yang L, et al. Liquid chromatography/mass spectrometry analysis of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluorooctanesulfonate in bivalve shells; Extraction method optimization [J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(4):436-442.
- [4] Bhatarai B, Gramatica P. Per- and polyfluoro toxicity(LC_{50} inhalation) study in rat and mouse using QSAR modeling [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2010, 23(3):528-539.
- [5] Bots J, De Bruyn L, Snijders T, et al. Exposure to perfluorooctane sulfonic acid(PFOS) adversely affects the life-cycle of the damselfly *Enallagma cyathigerum*[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(3):901-905.
- [6] Lau C, Anitole K, Hodes C, et al. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings[J]. *Toxicological Sciences*, 2007, 99(2):366-394.
- [7] Ahrens L, Taniyasu S, Yeung L W Y, et al. Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan[J]. *Chemosphere*, 2010, 79(3):266-272.
- [8] Li X, Yin Yeung L W, Xu M, et al. Perfluorooctane sulfonate(PFOS) and other fluorochemicals in fish blood collected near the outfall of wastewater treatment plant(WWTP) in Beijing[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3):1298-1303.
- [9] Calafat A M, Kuklenyik Z, Caudill S P, et al. Perfluorochemicals in pooled serum samples from United States residents in 2001 and 2002[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(7):2128-2134.

- [10] Dietz R, Bossi R, Rig  t F F, et al. Increasing perfluoroalkyl contaminants in East Greenland Polar bears (*Ursus maritimus*): A new toxic threat to the arctic bears[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(7): 2701–2707.
- [11] Zhang T, Sun H, Lin Y, et al. Perfluorinated compounds in human blood, water, edible freshwater fish, and seafood in China: Daily intake and regional differences in human exposures[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(20): 11168–11176.
- [12] Sepulvado J G, Blaine A C, Hundal L S, et al. Occurrence and fate of perfluorochemicals in soil following the land application of municipal biosolids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8106–8112.
- [13] Collins C, Fryer M, Grosso A. Plant uptake of non-ionic organic chemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 40(1): 45–52.
- [14] Yoo H, Washington J W, Jenkins T M, et al. Quantitative determination of perfluorochemicals and fluorotelomer alcohols in plants from biosolid-amended fields using LC/MS/MS and GC/MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7985–7990.
- [15] Lechner M, Knapp H. Carryover of Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plant and distribution to the different plant compartments studied in cultures of carrots (*Daucus carota* ssp. *Sativus*), potatoes (*Dolanum tuberosum*), and cucumbers (*Cucumis Sativus*) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(20): 11011–11018.
- [16] D'eon J C, Mabury S A. Is indirect exposure a significant contributor to the burden of perfluorinated acids observed in humans?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7974–7984.
- [17] Gewurtz S B, Bhavsar S P, Crozier P W, et al. Perfluoroalkyl contaminants in window film: indoor/outdoor, urban/rural, and winter/summer contamination and assessment of carpet as a possible source[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(19): 7317–7323.
- [18] 李法松, 何娜, 覃雪波, 等. 全氟化合物在天津大黄堡湿地多介质分布研究[J]. *环境化学*, 2011, 30(3): 638–644.
- LI Fa-song, HE Na, QIN Xue-bo, et al. The distribution of perfluorinated compounds in multiple media from Dahuangpu wetland natural conservation, Tianjin, China[J]. *Chinese Journal of Environmental Chemistry*, 2011, 30(3): 638–644.
- [19] Blossfeld S, Gansert D, Thiele B, et al. The dynamics of oxygen concentration, pH value, and organic acids in the rhizosphere of *Juncus* spp[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2011, 43(6): 1186–1197.
- [20] Luque de Castro M D, Priego-Capote F. Soxhlet extraction: Past and present panacea[J]. *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217(16): 2383–2389.
- [21] Li F, Sun H, Hao Z, et al. Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagou Drainage Canal in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(2): 265–271.
- [22] Wang N, Szostek B, Buck R C, et al. 8–2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(8): 1089–1096.
- [23] Ellis D A, Martin J W, De Silva A O, et al. Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(12): 3316–3321.
- [24] Organisation for Economic Cooperation and Development. Cooperation on existing chemicals hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts[R]. OECD, 2002.
- [25] United States Environmental Protection Agency. Preliminary risk assessment of the developmental toxicity associated with exposure to perfluorooctanoic acid and its salts[R]. US EPA, 2003.
- [26] Peng H, Wei Q, Wan Y, et al. Tissue distribution and maternal transfer of poly- and perfluorinated compounds in Chinese sturgeon (*Acipenser sinensis*): Implications for reproductive risk[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(5): 1868–1874.
- [27] Martin J W, Mabury S A, Solomon K R, et al. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, 22(1): 196–204.
- [28] Van de Vijver K I, Hoff P T, Das K, et al. Perfluorinated chemicals in filtrate ocean waters: Link between exposure levels and stable isotope ratios in marine mammals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5545–5550.
- [29] Van de Vijver K I, Hoff P, Das K, et al. Tissue distribution of perfluorinated chemicals in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the Dutch Wadden Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(18): 6978–6984.
- [30] Liste H-H, Alexander M. Accumulation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere soil[J]. *Chemosphere*, 2000, 40(1): 11–14.
- [31] Dettenmaier E M, Doucette W J, Bugbee B. Chemical hydrophobicity and uptake by plant roots[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 43(2): 324–329.
- [32] 白菜的需水量和需肥量各是多少?[EB/OL]. 中国农业生态网. <http://www.cnstnyw.com/news/13255729.html>.
- How much water and fertilizer are needed by cabbage?[EB/OL]. The Web of Chinese Agriculture Ecology. <http://www.cnstnyw.com/news/13255729.html>.
- [33] 胡萝卜的需水量和需肥量各是多少?[EB/OL]. 中国农业生态网. <http://www.cnstnyw.com/news/13344376.html>.
- How much water and fertilizer are needed by carrot?[EB/OL]. The Web of Chinese Agriculture Ecology. <http://www.cnstnyw.com/news/13344376.html>.
- [34] 如何进行萝卜的水肥管理?[EB/OL]. 中国农业生态网. <http://www.cnstnyw.com/news/13318006.html>.
- How to manage the water and fertilizer for carrot?[EB/OL]. The Web of Chinese Agriculture Ecology. <http://www.cnstnyw.com/news/13318006.html>.
- [35] European Food Safety Agency. Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts[J]. *EFSA J*, 2008, 6(3): 1–31.
- [36] 翟凤英. 中国居民膳食结构与营养状况变迁的追踪研究[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- ZHAI Feng-ying. A prospective study on dietary pattern and nutrition transition in China[M]. Beijing: Science Press, 2008.