

风险评估

广东省典型氟化工区周边蔬菜中3种全氟化合物及2种氯代多氟醚基磺酸的污染调查及膳食暴露评估

林珺¹, 陈惠明¹, 包汇慧², 曹宏杰³, 王雨昕², 潘加亮³, 罗奇志⁴, 张磊², 吴炜亮¹, 杨杏芬¹, 刘兆平², 吴永宁^{1,2}
(1. 南方医科大学公共卫生学院, 食品安全与健康研究中心, 粤港澳污染物暴露与健康联合实验室, 广东省热带病研究重点实验室, 广东广州 510515; 2. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022; 3. 南方医科大学公共卫生学院, 卫生检验中心, 广东广州 510515; 4. 南方医科大学法医学院, 司法鉴定中心, 广东广州 510515)

摘要:目的 调查分析广东省典型氟化工区周边种植的蔬菜中3种全氟化合物及2种氯代多氟醚基磺酸的污染现状及膳食暴露风险。方法 2019年在广东省3个氟化工区周边随机采集种植蔬菜及非氟化工区农贸市场市售样品共96份, 采用同位素稀释超高效液相色谱-三重四级杆质谱法检测样品中全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、6:2氯代多氟醚基磺酸(6:2 Cl-PFESA)和8:2氯代多氟醚基磺酸(8:2 Cl-PFESA)的浓度, 并采用点评估法对食用蔬菜暴露5种化合物的健康风险进行评估。结果 所有样品均检出PFOS和PFOA, 仅在2份叶类蔬菜检出氯代多氟醚基磺酸。样品中5种化合物的平均浓度之和(\sum_3 PFASs + \sum_2 Cl-PFESA)为0.792 ng/g fw (fresh weight, 鲜质量), 其中氟化工区周边样品的平均浓度为农贸市场市售样品的2倍。在3类蔬菜样品中, 叶类蔬菜5种化合物的平均浓度之和最高, 为1.11 ng/g fw。暴露评估结果显示, 通过食用氟化工区周边种植的蔬菜暴露PFOS、PFOA和PFHxS的范围为0.185~2.35 ng/kg·BW, 其中PFOS和PFOA的危害指数(HI)大于1, 2种氯代多氟醚基磺酸的暴露水平较低。结论 居民食用氟化工区周边种植的叶类和瓜果类蔬菜暴露PFOS和PFOA的水平已超过健康指导值, 存在潜在健康风险。经蔬菜暴露2种氯代多氟醚基磺酸的健康风险较低, 但仍需关注。

关键词:全氟化合物; 氯代多氟醚基磺酸; 氟化工区; 蔬菜; 暴露评估

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2022)05-0982-08

DOI: 10.13590/j.cjfh.2022.05.019

Investigation and dietary exposure risk assessments of 3 PFASs and 2 Cl-PFESA in fresh vegetables planted in the vicinity of typical fluorine chemical industry parks located in Guangdong province

LIN Jun¹, CHEN Huiming¹, BAO Huihui², CAO Hongjie³, WANG Yuxin², PAN Jialiang³, LUO Qizhi⁴, ZHANG Lei², WU Weiliang¹, YANG Xingfen¹, LIU Zhaoping², WU Yongning^{1,2}

(1. School of Public Health, Southern Medical University, Food Safety and Health Research Center, Guangdong-Hong Kong-Macao Joint Laboratory for Pollutant Exposure and Health, Guangdong Key Laboratory of Tropical Disease Research, Guangdong Guangzhou 510515, China; 2. China National Center for Food Safety Risk Assessment, NHC Key Laboratory of Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China; 3. School of Public Health, Southern Medical University, Health Inspection Center, Guangdong Guangzhou 510515, China; 4. Forensic School of Southern Medical University, Forensic Identification Center, Guangdong Guangzhou 510515, China)

Abstract: Objective To investigate the contamination status and dietary exposure risk of 3 perfluorinated substances and 2 chlorine substituted perfluoroalkyl ether sulfonate acids in fresh vegetables planted in the vicinity of typical fluorine

收稿日期: 2022-01-27

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC1603101; 2018YFC1603100; 2018YFC1603105; 2018YFC1602206)

作者简介: 林珺 女 硕士研究生 研究方向为食品安全风险评估 E-mail: hzljluck@163.com

通信作者: 吴炜亮 男 高级工程师 研究方向为食品安全风险评估 E-mail: wu1108@smu.edu.cn

包汇慧 女 研究员 研究方向为食品安全风险评估 E-mail: baohuihui@cfsa.net.cn

chemical industry parks located in Guangdong province. **Methods** Ninety six vegetables were collected from the vicinity of 3 typical fluorine chemical industry parks and local markets in 2019. The concentrations of 3 perfluorinated substances [perfluorooctane sulfonate acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS)] and 2 chlorine substituted perfluoroalkyl ether sulfonate acids (6:2 Cl-PFESA and 8:2 Cl-PFESA) in fresh vegetables were detected using isotope dilution method by UPLC-QqQ-MS, and the point estimate was employed to estimate the levels of dietary exposure from fresh vegetables. **Results** PFOS and PFOA were detected in all samples, while chlorine substituted perfluoroalkyl ether sulfonates were detected in 2 leafy vegetable samples. The sum of average concentration of PFASs and Cl-PFESAs in vegetable samples was 0.792 ng/g fw (fresh weight, fw), and it was two-fold higher compared the samples around the fluorine chemical industrial with the samples from local markets. The average concentration of 5 chemicals (1.11 ng/g fw) was the highest in leafy vegetables. The results of dietary exposure assessment indicated that the exposure levels of 3 perfluorinated compounds by consumption of fresh vegetables which planted surrounding fluorine chemical industry parks were 0.185-2.35 ng/kg·BW. The hazard indexes (HI) of PFOS and PFOA were greater than 1. The exposure level of chlorine substituted perfluoroalkyl ether sulfonate acids were lower. **Conclusion** The exposures of PFOS and PFOA of local general population exceeded the established thresholds for the adult residents. The risks of 2 chlorine substituted perfluoroalkyl ether sulfonate acids exposure from vegetables were low, which still need to be concerned.

Key words: Perfluorinated substances; chlorine substituted perfluoroalkyl ether sulfonate acid; fluorine chemical industry park; vegetable; exposure assessment

全氟及多氟化合物(Per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类人工合成的烷烃类化合物,其碳链上全部或多个氢原子被氟原子取代而形成高能的碳氟键,使得其具有良好的表面活性和疏水疏油特性而广泛地应用于工业领域^[1]。PFASs的生物累积性、环境持久性和长距离迁徙性,引起全球性环境污染问题。目前最受关注应用广泛的2种典型全氟化合物,全氟辛烷磺酸(Perfluorooctane sulfonate acid, PFOS)和全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid, PFOA)已被作为新型持久性有机污染物列入斯德哥尔摩公约,在全球范围内限制使用^[2]。因此,氯代多氟醚基磺酸(Chlorine substituted perfluoroalkyl ether sulfonate acid, Cl-PFESA,商业名 F-53B)作为 PFASs 的主要替代物之一应用于工业生产,使用范围和使用量逐年扩大^[3]。Cl-PFESA 具有与 PFASs 相似的结构特征和性质,在多种环境介质中均检出 Cl-PFESA^[4]。但新型氯代多氟化合物在蔬菜中的污染情况报道较少^[3,5]。

部分国家和地区的总膳食研究结果表明,植物源性食品是暴露 PFASs 的重要途径^[6-10]。山东省、常熟市等地居民经食用全氟化合物污染区蔬菜暴露 PFASs 的水平已超过美国毒物和疾病登记署(Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR)及欧洲食品安全局(European Food Safety Authority, EFSA)设定的健康指导值,应对由此带来的健康风险予以重点关注^[11-12]。然而,新型氯代多氟化合物的膳食暴露情况未见报道。

研究表明,PFASs 的污染程度往往与区域制造

业和社会经济发展程度密切相关^[13]。广东省是我国重要的工业区域之一,而且是蔬菜生产和消费的主要地区,2020年中国统计年鉴显示广东省居民蔬菜的人均日消费量达310g。因此,有必要进一步了解广东省居民通过蔬菜暴露3种PFASs代表性物质PFOS、PFOA和全氟己烷磺酸(Perfluorohexanesulfonic acid, PFHxS)和2种新型全氟替代物(6:2 Cl-PFESA和8:2 Cl-PFESA)的健康风险,尤其是氟化工工业区周边蔬菜的暴露风险,旨在为蔬菜中PFASs和Cl-PFESA的食品安全风险管理提供基础科学数据。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 样品采集

2019年8月,蔬菜样品(分为叶类、瓜果类、其它类,详见表1)主要采自广东省广州、汕头和中山3个地市氟化工区周边农田种植的蔬菜及非氟化工区农贸市场市售的蔬菜,共96份。

1.1.2 主要仪器与试剂

UHPLC LC-30A 超高效液相色谱系统(日本岛津公司),5500™ AB 三重四级杆串联质谱系统(美国 AB SCIEX 公司),KQ-100VDE 三频数控超声波清洗机(中国昆山超声仪器有限公司),旋转摇床(中国 DLAB 大龙兴创实验仪器有限公司),Sorvall ST8R 台式离心机(美国 Thermo Fisher 公司),圆形水浴加热氮气吹扫仪(中国北京优晟联合科技有限公司),Milli-Q 超纯水仪(美国 Millipore 公司)。

PFOS、PFOA、PFHxS(2 μg/mL, 99%), 6:2 Cl-

PFESA、8:2 Cl-PFESA (50 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 99%), 同位素内标 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS、 $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS (2 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 以上标准品均购自加拿大 Wellington Laboratories 公司。

甲醇、甲酸和乙酸铵(质谱级,美国 Fisher 公司), 氨水(美国 ACROS Organics 公司, 浓度为 28%~30%), 氢氧化钠(分析纯, 中国麦克林公司), 石墨化炭黑(美国 Alfa Aesar 公司), Oasis WAX 固相萃取柱(150 mg 6 mL, 美国 Waters 公司)。

1.2 方法

1.2.1 蔬菜样品的前处理

取蔬菜可食用部用超纯水清洗干净并匀浆后, 称取 1 g 新鲜蔬菜冷冻干燥后粉碎, 并置于聚丙烯离心管中, 加入 10 μL 的混合同位素内标 (20 ng/mL) 和 10 mL 乙腈溶液。超声提取 30 min, 旋转摇床提取 16 h。称取 0.1 g 石墨化炭黑于离心管中, 超声净化 30 min。离心 20 min (0 $^\circ\text{C}$, 9 500 r/min), 移取上清至离心管中, 于水浴氮吹至 500 μL 。取出上清液于干净的 15 mL 离心管, 加入 8 mL 超纯水混合均匀。

将提取液上样至使用 8 mL 9% 氨水甲醇溶液 (氨水: 甲醇=9:91, V/V), 8 mL 甲醇和 8 mL 超纯水活化后的 Oasis WAX 固相萃取柱。分别使用 2 mL 2% 甲酸水溶液 (甲酸: 水=2:98, V/V)、2 mL 2% 甲酸甲醇水溶液 (甲醇: 水=1:1, V/V)、2 mL 甲醇淋洗后, 使用 3 mL 9% 氨水甲醇溶液 (氨水: 甲醇=9:91, V/V) 进行洗脱, 收集洗脱液氮吹至干。使用 0.2 mL 甲醇水溶液 (甲醇: 水=1:1, V/V) 复溶残渣, 并于 0 $^\circ\text{C}$ 离心 15 min (15 300 r/min), 取上清液至进样瓶中进行仪器分析。

1.2.2 液相色谱与质谱条件

液相色谱条件: 色谱柱: ACQUITY UPLC BEH C_{18} (2.1 mm \times 50 mm \times 1.7 μm); 流动相: 甲醇(A)、2 mmol/L 乙酸铵水溶液(B); 流速: 0.3 mL/min; 柱温: 50 $^\circ\text{C}$, 进样量: 10 μL 。洗脱程序: 0 min, 20% A、80% B; A 相线性增加, 5 min 至 90% A; 5.1 min 至 100% A, 保持 1.9 min; 7 min 恢复至起始条件, 2 min 进行系统平衡。

质谱条件: 电喷雾负离子模式, 多反应监测 (Multiple reaction monitoring, MRM) 模式扫描; 毛细管电压 0.95 kV, 离子源温度 120 $^\circ\text{C}$, 脱溶剂气温度 400 $^\circ\text{C}$, 脱溶剂气气量 800 L/hr, 碰撞气氩气。

1.2.3 质量控制

每批次均监测背景污染、仪器背景和仪器准确性。空白组测得的 PFASs 及 Cl-PFESA 浓度均低于检出限 (Limit of detection, LOD), 定量的准确度范围

在 90%~120% 之间。添加回收实验用于分析样品的回收率, 结果符合相关标准要求。以 3 倍信噪比计算 LOD, LOD 为 0.003 $\text{ng}/\text{g fw}$, 以 10 倍信噪比计算定量限 (Limit of quantification, LOQ), LOQ 为 0.01 $\text{ng}/\text{g fw}$ 。低于检出限的样品通过 $\text{LOD}/\sqrt{2}$ 进行替代; 浓度水平于 LOD 和 LOQ 之间的样品, 通过 0.5 LOQ 进行替代^[14]。

1.3 膳食暴露评估

全氟化合物是一类化学结构相近且具有相似毒性的化合物, 机体暴露于多种全氟化合物时所产生的总效应呈相加作用, 因此可通过计算食品中各全氟化合物浓度之和 ($\sum_3 \text{PFASs} + \sum_2 \text{Cl-PFESA}$) 初步评价这类化合物的暴露水平, 计算公式如下:

$$\sum_3 \text{PFASs} + \sum_2 \text{Cl-PFESA} = C_{\text{PFOS}} + C_{\text{PFOA}} + C_{\text{PFHxS}} + C_{6:2 \text{ Cl-PFESA}} + C_{8:2 \text{ Cl-PFESA}}$$

其中: C_{PFOS} ——新鲜蔬菜中 PFOS 的浓度 ($\text{ng}/\text{g fw}$); C_{PFOA} ——新鲜蔬菜中 PFOA 的浓度 ($\text{ng}/\text{g fw}$); C_{PFHxS} ——新鲜蔬菜中 PFHxS 的浓度 ($\text{ng}/\text{g fw}$); $C_{6:2 \text{ Cl-PFESA}}$ ——新鲜蔬菜中 6:2 Cl-PFESA 的浓度 ($\text{ng}/\text{g fw}$); $C_{8:2 \text{ Cl-PFESA}}$ ——新鲜蔬菜中 8:2 Cl-PFESA 的浓度 ($\text{ng}/\text{g fw}$)。

采用点评估法对氟化工工业区周边当地居民消费新鲜蔬菜暴露 PFASs 和 Cl-PFESA 的水平进行评估, 计算公式如下:

$$\text{EXP} = \sum \frac{C \times F}{W}$$

其中: EXP——PFASs 或 Cl-PFESA 的每日暴露量 ($\text{ng}/\text{kg} \cdot \text{BW}$); C——新鲜蔬菜中 PFASs 或 Cl-PFESA 的浓度 ($\text{ng}/\text{g fw}$); F——新鲜蔬菜的每日平均消费量, 2020 年广东省居民新鲜蔬菜消费量为 310 g/d; W——平均体质量 (kg), 按广东省成年人平均体质量 62 kg 计算^[15]。

2 结果

2.1 蔬菜样品中 PFASs 和 Cl-PFESA 的污染水平

如表 1 所示, 96 份蔬菜样品中均检出 PFOS 和 PFOA, 而 PFHxS 的检出率为 47.92% (46/96), 瓜果类蔬菜的 PFHxS 检出率最高, 为 53.33% (16/30), 而叶类蔬菜的检出率最低, 为 39.02% (16/41)。6:2 Cl-PFESA 和 8:2 Cl-PFESA 的检出率较低, 为 2.08% (2/96) 和 1.04% (1/96), 叶类蔬菜中的 1 份菜心和 1 份小白菜检出 6:2 Cl-PFESA 和 8:2 Cl-PFESA。96 份蔬菜样品 5 种化合物的平均浓度之和 ($\sum_3 \text{PFASs} + \sum_2 \text{Cl-PFESA}$) 为 0.792 $\text{ng}/\text{g fw}$, 其中 PFOS 和 PFOA 占比最高, 分别占平均浓度的 57.70% 和 35.83%。不同种类蔬菜平均浓度由高

表1 蔬菜样品中PFASs和Cl-PFESA的检出率和浓度水平

Table 1 The detection rates and concentrations of PFASs and Cl-PFESA in fresh vegetable samples

样品类型	PFOS			PFOA			PFHxS			6:2 Cl-PFESA			8:2 Cl-PFESA			均值 (\sum_3 PFASs+ \sum_2 Cl-PFESA)
	检出率 /%	含量 (ng/g fw)	含量范围 (ng/g fw)	检出率 /%	含量 (ng/g fw)	含量范围 (ng/g fw)	检出率 /%	含量 (ng/g fw)	含量范围 (ng/g fw)	检出率 /%	含量 (ng/g fw)	含量范围 (ng/g fw)	检出率 /%	含量 (ng/g fw)	含量范围 (ng/g fw)	
叶类 (n=41)	100	0.476±0.352	0.135~2.08	100	0.536±2.76	0.016~17.7	39.02	0.046±0.24	0.002~1.54	4.88	0.026±0.156	0.002~1.00	2.44	0.029±0.172	0.002~1.10	1.11
瓜果类 (n=30)	100	0.533±0.62	0.133~3.14	100	0.105±0.086	0.014~0.304	53.33	0.009±0.018	0.002~0.076	0	0.002	0.002	0	0.002	0.002	0.65
其他类 (n=25)	100	0.335±0.135	0.126~0.619	100	0.086±0.065	0.015~0.234	52.00	0.010±0.018	0.002~0.072	0	0.002	0.002	0	0.002	0.002	0.44
合计 (n=96)	100	0.457±0.425	0.125~3.14	100	0.284±1.80	0.014~17.7	47.92	0.026±0.158	0.002~1.54	2.08	0.012±0.102	0.002~1.00	1.04	0.013±0.112	0.002~1.10	0.792

至低为：叶类蔬菜(1.11 ng/g fw) > 瓜果类蔬菜(0.65 ng/g fw) > 其他类(0.44 ng/g fw)。如图1所示,瓜果类蔬菜中PFOS平均浓度最高,其他4种化合物的平均浓度最大值均在叶类蔬菜中发现,且PFOA的浓度高于PFOS。

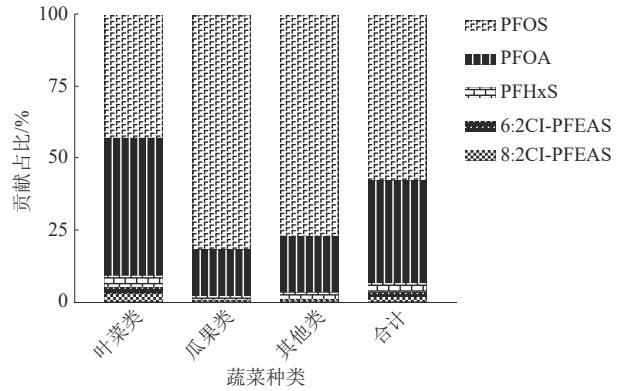


图1 新鲜蔬菜中PFASs和Cl-PFESA的贡献占比
Figure 1 The major contributions of PFASs and Cl-PFESA in fresh vegetables

本研究结果略高于荷兰^[7]、挪威^[6]、希腊^[8]和西班牙^[16]等国家蔬菜样品中PFOS、PFOA和PFHxS的浓度,但低于意大利^[17]蔬菜样品中的PFOS浓度。与国内其他研究相比,本研究样品中的PFOS浓度高于国内其他地区的样品。蔬菜样品中的PFOA浓度高于北京的蔬菜样品^[18],但低于山东寿光和珠江三角洲^[19-20]。由表2可知,样品中PFHxS整体浓度较低。值得关注的是,除叶类样品外,其他2类蔬菜样品中的PFOS平均浓度大于PFOA,与在广州纺织工业园区和佛山氟化工工业园区周边采集的样品相比存在一定的差别,这可能是由于采样点的污染特点不同而造成的差异^[21]。

2.2 氟化工区周边种植蔬菜与非氟化工区农贸市场市售蔬菜中PFASs和Cl-PFESA的污染水平比较

如图2、图3,氟化工区周边种植的蔬菜样品中PFOS和PFOA的平均浓度相当,为主要污染的PFASs,而市售流通蔬菜样品中主要为PFOS,平均浓度与氟化工区周边种植的样品相当,可能是因为PFOS为目前环境介质中主要累积的PFASs^[10]。如表3所示,氟化工区周边种植的样品中 \sum_3 PFASs+ \sum_2 Cl-PFESA达0.98 ng/g fw,约为市售样品平均浓度的2倍,种植于氟化工工业区周边的蔬菜受到一定程度的污染。

在电镀工业区周边采集的2份样品中检出6:2 Cl-PFESA和8:2 Cl-PFESA,市售41份蔬菜样品中则均未检出,这可能由于植物的叶片会同时积累根吸收和空气中的PFASs,导致叶类蔬菜更易累积PFASs^[21]。

表2 不同国家和地区蔬菜样品中PFASs的浓度比较(ng/g fw)

Table 2 The comparisons of PFASs concentrations in fresh vegetable samples collected from different countries and regions (ng/g fw)

国家/地区	蔬菜种类	PFOS	PFOA	PFHxS	参考文献
意大利	蔬菜	0.890	—	—	[17]
荷兰	蔬菜	0.047	0.005	0.012	[7]
挪威	莴苣	1.7×10^{-4}	1.8×10^{-4}	$< 0.1 \times 10^{-3}$	[6]
	胡萝卜	6.7×10^{-4}	0.002	$< 0.1 \times 10^{-3}$	
希腊	西红柿	0.001	$< 5.3 \times 10^{-3}$	$< 0.2 \times 10^{-3}$	[8]
	蔬菜	0.010	0.010	—	
西班牙	莴苣、西红柿、土豆、胡萝卜	0.034	0.370	—	[16]
山东寿光	块根类	0.030	0.270	N. D.	[19]
	叶类	0.080	2.320	0.030	
北京	蔬菜	0.040	0.050	—	[18]
	白菜	0.040	1.220	0.020	
珠江三角洲	生菜	0.060	1.320	0.400	[20]
	芥菜	N. D.	0.090	N. D.	
	小白菜	N. D.	1.080	0.180	
	芹菜	N. D.	2.480	N. D.	
广东省	叶类	0.475	0.536	0.046	本研究
	瓜果类	0.533	0.105	0.009	
	其他类	0.335	0.086	0.010	

注:N.D.表示未检测到

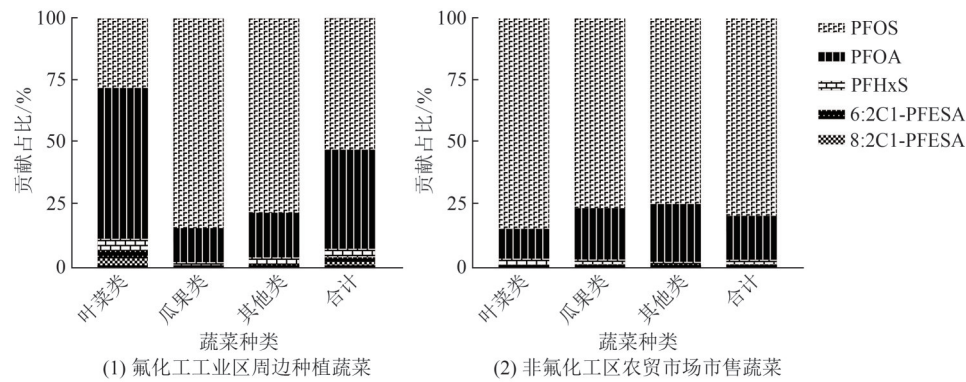


图2 氟化工园区周边种植蔬菜与非氟化工园区农贸市场市售蔬菜中PFASs和Cl-PFESA的贡献占比

Figure 2 The major contribution of PFASs and Cl-PFESA in fresh vegetables planted in the vicinity of typical fluorine chemical industry parks and local markets in non fluorine chemical industry parks

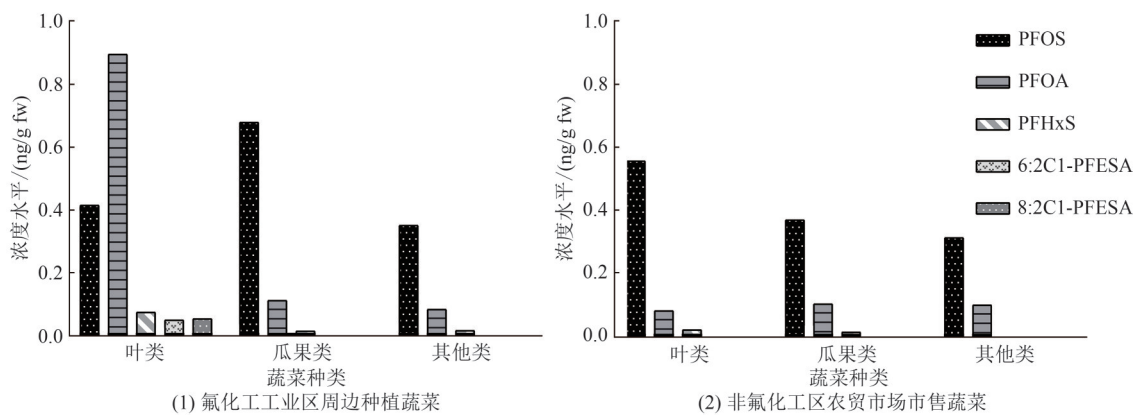


图3 氟化工园区周边种植蔬菜与非氟化工园区农贸市场市售不同种类蔬菜中PFASs和Cl-PFESA的浓度水平

Figure 3 The concentrations of PFASs and Cl-PFESA in fresh vegetables collected from fluorine chemical industry parks and local markets in non fluorine chemical industry parks

2.3 膳食暴露评估

基于蔬菜样品中的PFASs和Cl-PFESA浓度,对当地普通人群通过消费蔬菜暴露PFASs和Cl-PFESA的水平进行评估,并与健康指导值(TDI:

PFHxS, 20 ng/kg·BW·d; TWI: PFOS, 13 ng/kg·BW·week; PFOA, 6 ng/kg·BW·week)进行比较,获得危害指数(Hazard index, HI)用以评估其风险^[22]。当HI>1人体暴露污染物具有潜在健康风险;HI<1人体暴

表3 氟化工区周边种植蔬菜与非氟化工区农贸市场售蔬菜中PFASs和Cl-PFESA的检出率和浓度水平

Table 3 The detection rates and concentrations of PFASs and Cl-PFESA in fresh vegetables collected from fluorine chemical industry parks and local markets in non fluorine chemical industry parks

采样区域	PFOS			PFOA			PFHxS			6:2 Cl-PFESA			8:2 Cl-PFESA			均值 (\sum_3 PFASs+ \sum_2 Cl-PFESA)
	检出率 /%	含量 /(ng/g fw)	含量范围 /(ng/g fw)	检出率 /%	含量 /(ng/g fw)	含量范围 /(ng/g fw)	检出率 /%	含量 /(ng/g fw)	含量范围 /(ng/g fw)	检出率 /%	含量 /(ng/g fw)	含量范围 /(ng/g fw)	检出率 /%	含量 /(ng/g fw)	含量范围 /(ng/g fw)	
氟化工区周边种植 蔬菜(n=55)	100	0.470±0.150	0.705~0.126	100	0.428±2.38	0.016~17.7	52.73	0.037±0.207	0.002~1.54	3.64	0.002±0.135	0.002~1.00	1.82	0.022±0.149	0.002~1.10	0.977
非氟化工区农贸市 场市售蔬菜 (n=41)	100	0.439±0.328	0.127~2.08	100	0.009±0.065	0.014~0.312	41.46	0.011±0.026	0.002~0.146	0	0.002±0.000	0.002	0	0.002±0.000	0.002	0.544
合计 (n=96)	100	0.457±0.425	0.125~3.14	100	0.284±1.80	0.014~17.7	47.92	0.026±0.158	0.002~1.54	2.08	0.012±0.102	0.002~1.00	1.04	0.013±0.112	0.002~1.10	0.792

露污染物的潜在健康风险较低。

如表4所示,当地普通人群通过氟化工区周边种植的叶类蔬菜暴露PFOS和PFOA的每周平均暴露量均超过EFSA设定的TWI,PFOS和PFOA的HI均大于1,提示存在健康风险。同样地,通过氟化工区周边种植的瓜果类或非氟化工区农贸市场市售叶类蔬菜暴露PFOS亦超过健康指导值。PFHxS的暴露水平则低于美国ATSDR设定的最低风险阈值(Minimal risk levels, MRLs) 20 ng/kg·BW·d^[23]。综上,应关注通过叶类和瓜果类蔬菜暴露PFOS的健康风险。由于2种Cl-PFESA缺乏详细的毒性研究数据,国内外尚未对其制定健康指导值,目前无法判断由蔬菜摄入2种Cl-PFESA的健康风险,但2种Cl-PFESA的应用范围越来越广,仍需关注其对健康的影响。

广东省普通居民通过蔬菜暴露PFOS和PFOA的平均水平较高,高于部分国内外地区居民每日通过蔬菜暴露PFOS和PFOA的水平,如辽宁省城乡居民每日通过蔬菜暴露PFOA的平均水平(0.1 ng/kg·BW)^[24];成都市居民的PFOS和PFOA每日平均暴露水平(0.018 ng/kg·BW和0.123 ng/kg·BW)^[25];比利时、捷克共和国、意大利和挪威成人每日通过蔬菜暴露PFOS和PFOA的水平(0.002和0.03~0.11 ng/kg·BW)^[12]。但针对氟化工区周边的人群,常熟市和太仓市氟化工工业区周边成年居民每日通过叶类蔬菜暴露PFOA的平均水平(6.4和8 ng/kg·BW),高于本研究暴露水平^[9]。因此,应采取相关措施降低本地区人群通过蔬菜暴露的水平,如通过工厂排污治理降低氟化工区周边种植的蔬菜中5种化合物含量,提示消费人群减少食用叶类蔬菜降低PFASs和Cl-PFESA的暴露水平。

3 结论

本研究提示在氟化工区周边种植的蔬菜中存在不同类别全氟化合物的污染,其污染物类别及污染程度与生产中使用的全氟化合物种类及蔬菜品种有关。PFOS及PFOA作为普遍存在的环境污染物,在各类蔬菜中都可检出,叶类蔬菜对5种化合物具有蓄积性。通过叶类蔬菜摄入全氟化合物可能引起普通人群健康风险,需予以关注。

根据风险评估结果,建议氟化工区周边居民应减少叶类和瓜果类蔬菜的消费频次及消费量。应继续进行监测市售蔬菜中主要的PFASs含量,持续了解其在蔬菜中的污染水平。蔬菜中Cl-PFESA的检出率和含量较低,但该类化合物缺乏健康指导值,仍需关注健康影响。

表4 居民经氟化工区周边种植蔬菜或非氟化工区农贸市场市售蔬菜暴露PFASs的水平及健康风险

Table 4 The exposure levels and health risks of PFASs via consumption of fresh vegetables collected from fluorine chemical industry parks and local markets in non fluorine chemical industry parks

采样区域		EXP/(ng/kg·BW·d)					危害指数(HI)		
		PFOS	PFOA	PFHxS	6:2Cl-PFESA	8:2Cl-PFESA	PFOS	PFOA	PFHxS
氟化工区周边种植蔬菜 (n=55)	叶类(n=23)	2.06	4.46	0.353	0.228	0.249	1.11	5.20	0.018
	瓜果类(n=16)	3.38	0.545	0.056	0.01	0.01	1.82	0.636	0.003
	其他类(n=16)	1.74	0.399	0.065	0.01	0.01	0.936	0.466	0.003
	合计	2.38	2.14	0.185	0.1	0.11	1.26	2.49	0.009
非氟化工区农贸市场市售蔬菜 (n=41)	叶类(n=18)	2.78	0.395	0.081	0.01	0.01	1.50	0.461	0.004
	瓜果类(n=14)	1.84	0.497	0.048	0.01	0.01	0.992	0.580	0.002
	其他类(n=9)	1.56	0.484	0.02	0.01	0.01	0.838	0.565	0.001
	合计	2.19	0.449	0.055	0.01	0.01	1.18	0.524	0.003

参考文献

- [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] GIESY J P, KANNAN K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(7): 1339-1342.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] YANG H L, LAI H, HUANG J, et al. Polystyrene microplastics decrease F-53B bioaccumulation but induce inflammatory stress in larval zebrafish[J]. *Chemosphere*, 2020, 255: 127040.
- [6] HAUG L S, SALIHVIC S, JOGSTEN I E, et al. Levels in food and beverages and daily intake of perfluorinated compounds in Norway[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(10): 1137-1143.
- [7] NOORLANDER C W, VAN LEEUWEN S P, TE BIESEBEEK J D, et al. Levels of perfluorinated compounds in food and dietary intake of PFOS and PFOA in the Netherlands[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(13): 7496-7505.
- [8] KEDIKOGLOU K, COSTOPOULOU D, VASSILIADOU I, et al. Preliminary assessment of general population exposure to perfluoroalkyl substances through diet in Greece[J]. *Environmental Research*, 2019, 177: 108617.
- [9] LI P Y, OYANG X, ZHAO Y L, et al. Occurrence of perfluorinated compounds in agricultural environment, vegetables, and fruits in regions influenced by a fluorine-chemical industrial park in China[J]. *Chemosphere*, 2019, 225: 659-667.
- [10] LIU Z Y, LU Y L, SHI Y J, et al. Crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids through multi-media transport from a mega fluorochemical industrial park, China[J]. *Environment International*, 2017, 106: 37-47.
- [11] ZHANG H Y, VESTERGREN R, WANG T, et al. Geographical differences in dietary exposure to perfluoroalkyl acids between manufacturing and application regions in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(10): 5747-5755.
- [12] KLENOW S, HEINEMEYER G, BRAMBILLA G, et al. Dietary exposure to selected perfluoroalkyl acids (PFAAs) in four European regions[J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013, 30(12): 2141-2151.
- [13] CLARKE B O, SMITH S R. Review of 'emerging' organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids[J]. *Environment International*, 2011, 37(1): 226-247.
- [14] HORNING R W, REED L D. Estimation of average concentration in the presence of nondetectable values[J]. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 1990, 5(1): 46-51.
- [15] 广东省体育局. 2019年广东省国民体质监测公报[EB/OL]. (2020-09-01) [2022-05-18] http://tyj.gd.gov.cn/qmjs_qmjs/content/post_3076296.html.
SPORTS BUREAU OF GUANGDONG PROVINCE. 2019 Guangdong Provincial Physical Fitness Monitoring Bulletin [EB/OL]. (2020-09-01) [2022-05-18] http://tyj.gd.gov.cn/qmjs_qmjs/content/post_3076296.html.
- [16] JOGSTEN I E, PERELLÓ G, LLEBARIA X, et al. Exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain, through consumption of various raw and cooked foodstuffs, including packaged food[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2009, 47(7): 1577-1583.
- [17] GUERRANTI C, PERRA G, CORSOLINI S, et al. Pilot study on levels of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in selected foodstuffs and human milk from Italy[J]. *Food Chemistry*, 2013, 140(1-2): 197-203.
- [18] 曹民, 邵俊娟, 高晓明, 等. 北京市昌平区市场售乳制品及水果蔬菜中全氟化合物的含量及暴露评估[J]. *环境与健康杂志*, 2018, 35(4): 337-339.
CAO M, SHAO J J, GAO X M, et al. Perfluorochemicals in dairy products, vegetables and fruits in Changping district of Beijing and exposure evaluation[J]. *Journal of Environment and Health*, 2018, 35(4): 337-339.
- [19] ZHANG M, WANG P, LU Y L, et al. Bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in vegetables from the largest vegetable production base of China[J]. *Environment International*, 2020, 135: 105347.
- [20] 孙腾飞. 广州、佛山工业区周边土壤及蔬菜中全氟化合物的污染特征[D]. 广州: 暨南大学, 2017: 77.
SUN T F. Occurrence of perfluorinated compounds in soils and vegetables surrounding the industrial parks in Guangzhou and Foshan[D]. Guangzhou: Jinan University, 2017: 77.

- [21] LIU Z Y, LU Y L, SONG X, et al. Multiple crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl substances around a mega fluorochemical industrial park, China: implication for planting optimization and food safety [J]. *Environment International*, 2019, 127: 671-684.
- [22] European Food Safety Authority Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), KNUTSEN H K, ALEXANDER J, et al. Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food [J]. *EFSA Journal*, 2018, 16(12): e05194.
- [23] United States-Centers for Disease Control (US-CDC). ATSDR's minimal risk levels (MRLs) and environmental media evaluation guides (EMEGs) for PFAS [EB/OL]. (2021-02-22) [2022-05-18]. <https://www.atsdr.cdc.gov/pfas/resources/mrl-pfas>.
- [24] ZHANG Y W, TAN D F, GENG Y, et al. Perfluorinated compounds in greenhouse and open agricultural producing areas of three provinces of China: Levels, sources and risk assessment [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13(12): 1224.
- [25] 方淑红, 彭光垣, 印红玲, 等. 成都饮食中全氟化合物的污染特征及健康风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(5): 1708-1716.
- FANG S H, PENG G Y, YIN H L, et al. Pollution characteristics and human health risk of perfluoroalkyl substance exposure through the diet in Chengdu city [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(5): 1708-1716.