

DOI: 10.19663/j.issn2095-9869.20170706001

http://www.yykxjz.cn/

周殿芳, 吕磊, 周剑光, 甘金华, 彭婕, 何力. 长江流域黄鳝中全氟化合物的残留特征及其来源探讨. 渔业科学进展, 2018, 39(5): 158-165

Zhou DF, Lü L, Zhou JG, Gan JH, Peng J, He L. Residual characteristics and source of perfluorinated compounds in *Monopterus albus* of the Yangtze River. Progress in Fishery Sciences, 2018, 39(5): 158-165

长江流域黄鳝中全氟化合物的残留特征 及其来源探讨

周殿芳 吕磊 周剑光 甘金华 彭婕 何力^①

(中国水产科学研究院长江水产研究所 农业农村部水产品质量安全风险评估实验室 武汉 430070)

摘要 为探究长江中上游养殖黄鳝(*Monopterus albus*)中全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)的残留特征和污染来源, 调查研究了 2015~2016 年采自于湖南、湖北、江西、安徽、四川和重庆 10 个城市的 150 份黄鳝样品, 同时, 2016 年在湖北省潜江市黄鳝养殖基地追踪了黄鳝养殖过程中的 PFCs 污染可能来源, 并探究黄鳝中 PFCs 的来源。样品经提取, 通过 C18 和碳黑(GCB)净化, 利用超高效液相色谱-串联质谱联用分析了 19 种 PFCs 的含量, 并对数据进行分析。结果显示, 长江流域黄鳝中 PFCs 共 8 种物质残留, 主要污染物是全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS); 长江流域 PFCs 污染最严重的是湖北省黄鳝, 其次是江西省黄鳝; PFOS 在湖北省黄鳝中含量最高, 为 5.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$, PFOA 在四川省黄鳝中含量最高, 为 3.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 同时, 对整个黄鳝养殖过程进行追踪, 结合黄鳝的特殊养殖方式, 发现黄鳝中 PFCs 污染主要来源于黄鳝养殖中摄食的蚯蚓以及所处的养殖环境, 包括池塘水和土壤。

关键词 全氟化合物; 黄鳝; 残留特征; 来源

中图分类号 S912 文献标识码 A 文章编号 2095-9869(2018)05-0158-08

全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)是一类含有极高化学键能(约 110 kcal/mol)的 C-F 共价键的新型有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs), 因其具有疏油、疏水特性, 广泛用于纺织、造纸、包装、农药和消防等工业和民用领域, 但这类化合物有极强的稳定性(Awad *et al.*, 2011), 在热、光、化学和高等生物等条件下难以降解, 易与蛋白质结合(Bischel *et al.*, 2010)并随食物链的放大在生物体内富集(王亚群等, 2010)。杨帆等(2014)研究表明, PFCs 具有持续性、生物积累毒性(Persistent, Bioaccumulative, Toxicants, PBT), 尤其是对幼儿有潜在的发育神

经毒性; 另外, 彭思远等(2012)研究发现, PFCs 中的全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid, PFOA)及其盐类通过干扰众多的代谢途径从而破坏人体的正常生理机能; 同时, Gulkowska 等(2006)推断, 饮食摄入是 PFCs 富集的主要途径。鉴于 PFCs 的危害, 2011 年 3 月, 欧盟委员会发布了 2010/161/EU 号(2011)议案, 提议对鱼、肉等各类动物源性食品开展全氟化合物(PFCs)的监控。

Haug 等(2010)研究发现, 水产品的消费是普通人群 PFCs 暴露的一个主要来源。Schuetze 等(2010)对德国野生鱼类进行 PFCs 检测, 发现全氟辛烷磺酸

* 国家科技基础性工作专项(2014FYZ30100)资助 [This work was supported by National Basic Science and Technology Major Project (2014FYZ30100)]. 周殿芳, E-mail: haiyudianfang@163.com

① 通讯作者: 何力, E-mail: heli28@sohu.com

收稿日期: 2017-07-06, 收修改稿日期: 2017-08-08

(Perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)浓度高达 225 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 同年, Hradkova 等(2010)对捷克市场上的鱼罐头和水产品进行检测发现, 主要有 PFOA 和 PFOS 残留。Domingo 等(2012)对西班牙加泰罗尼亚地区的水产品研究中检测出 7 种 PFCs, 浓度最高的是 PFOS, 浓度范围为 0.35~5.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。He 等(2015)对丹江口和汉江的鱼类进行检测, 发现 PFOS 是鱼类肌肉及其肝脏的主要污染物, PFOS 浓度范围为 0.45~15.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。长江流域位于中国中部的中纬度亚热带地区, 横贯中国的东西部, 孕育了丰富的渔业资源和发达的渔业, 长江流域淡水渔业产量一直占中国淡水渔业的 60%以上(王利民等, 2004)。但近年来, 由于环境破坏、工业化增加, 导致养殖渔业环境恶化, 鱼类污染严重。前期对长江流域水产品的 PFCs 残留研究发现, 黄鳝(*Monopterus albus*)中 PFCs 检出率相对其他鱼类品种高出很多, 其检出率为 78.5%(周殿芳等, 2016)。

近几年, 黄鳝养殖规模越来越大。据渔业信息报道, 长江流域湖北省共有黄鳝养殖网箱 448 万口, 养殖面积达到 4.9 万 hm^2 , 黄鳝总产量占全国总产量的一半; 另外, 黄鳝的平均收益是常规鱼类品种的 2.5 倍以上; 因此, 对黄鳝中 PFCs 的残留研究很有必要。黄鳝为底栖性鱼类, 适应能力较强, 在自然条件下, 多栖息于河流、池塘、湖泊、水田和沟渠等静止水体的埂边钻洞穴居; 在养殖环境中, 大多采用网箱养殖。因这两种特殊的养殖方式, 黄鳝中的 PFCs 污染来源复杂。但黄鳝是一种以动物性食物为主的杂食性鱼类, 网箱养殖过程中, 黄鳝驯化初期, 主要摄食蚯蚓、蝌蚪、小杂鱼虾、螺蛳、河蚌肉等, 养殖后期大多采用白鲢鱼糜以及饲料拌喂养殖。因此, 调查蚯蚓、白鲢(*Hypophthalmichthys molitrix*)、土壤、饲料以及养殖环境中的 PFCs 能够更好地探明黄鳝中 PFCs 残留的污染来源。

本研究围绕长江中上游湖南(长沙、岳阳)、湖北(武汉、荆州)、江西(九江、南昌)、安徽(安庆、合肥)、四川(成都)和重庆 10 个城市, 于 2015~2016 年分 4 个季度采集 150 份市售黄鳝样品, 并对其 PFCs 的含量和残留特征进行分析; 同时, 在湖北省潜江市黄鳝养殖基地, 追踪整个养殖过程中的 PFCs 残留, 监测了土壤、池塘水、蚯蚓、白鲢和饲料中的 PFCs 残留, 并对其进行分析。本研究的目的是探索黄鳝中 PFCs 的污染状况及其来源, 从而为 PFCs 污染的削减与控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与标准物质

实验所用主要试剂均为色谱纯, 试剂和标样以及

标样配制方法参照周殿芳等(2016)。PFCs 19 种标准物质: 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(PFOA)、全氟壬酸(Perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸(Perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一烷酸(Perfluoroundecanoic acid, PFUDA)、全氟十二烷酸(Perfluorododecanoic acid, PFDoA)、全氟十三烷酸(Perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四烷酸(Perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟十六烷酸(Perfluorohexadecanoic acid, PFHxDA)、全氟十八烷酸(Perfluorooctadecanoic acid, PFOA)、全氟丁烷磺酸(Perfluorobutanesulfonic acid, PFBS)、全氟己烷磺酸(Perfluorohexanesulfonic acid, PFHxS)、全氟庚烷磺酸(Perfluoroheptanesulfonic acid, PFHpS)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟癸烷磺酸(Perfluorodecanesulfonic acid, PFDS)、全氟辛烷磺酰胺(Perfluorodecanesulfonic acid, PFOSA)(Wellington Laboratories 公司)。

1.2 样品采集

1.2.1 市售黄鳝样品 2015~2016 年分别在长江中上游湖南(长沙、岳阳)、湖北(武汉、荆州)、江西(九江、南昌)、安徽(安庆、合肥)、四川(成都)和重庆共 10 个城市的农贸市场、批发市场、养殖基地和超市采集了黄鳝样品 150 个(5 尾/个), 每个省份分 4 个季度均匀采集样品。

1.2.2 黄鳝养殖过程中 PFCs 污染来源样品 在湖北省潜江市养殖基地设置 3 个网箱养殖黄鳝, 分别检测黄鳝、水样、土壤以及黄鳝食物(蚯蚓、饲料和白鲢)中的 PFCs, 追踪黄鳝养殖过程中 PFCs 污染来源。

5~9 月期间, 每月每个网箱采集样品 1 次, 每次 1 个网箱采集 3 个平行样品, 每个平行样品采集黄鳝 5 尾。

设置 2 个采样地点(网箱养殖池塘和养殖池塘边上的沟渠), 均在入水口采集水样, 5~9 月期间, 每月每个采样点采集 3 个平行样品, 水样用 500 ml 聚丙烯管采集并存放, 每个样品采集 500 ml。

设置 2 个采样地点(池塘底部和池塘边田埂), 于 5~9 月期间, 每月每个采样点采集 3 个平行样品, 池塘底部用采泥器采集泥样。

黄鳝是杂食性鱼类, 以鱼类拌饲料为主食, 因此, 选择蚯蚓、白鲢以及饲料, 5~9 月期间, 每月隔 10 d 采集 1 次投喂的蚯蚓、白鲢以及饲料。

1.3 样品前处理

1.3.1 水样 水样在采样后 72 h 内进行前处理,水样采用 C18 固相萃取柱进行净化,然后甲醇洗脱,氮气吹干,1 ml 甲醇水(1:1, v/v)定容,以 12000 r/min 高速离心 10 min,吸取上清液过 0.22 μm 滤膜,供 HPLC-MS/MS 分析。

1.3.2 黄鳝、蚯蚓、土壤和饲料 黄鳝、蚯蚓、白鲢采集后,均质匀浆,即置于-20℃的冰柜中冷藏备用;土壤采集后,50℃恒温烘干,磨成粉末备用;饲料磨成粉末备用。土壤、饲料、蚯蚓和黄鳝样品按照周殿芳等(2015)进行前处理,并运用仪器检测。

称取 5.00 g 匀质试样,于 50 ml 聚丙烯(PP)离心管中,加入内标物(¹³C⁴-全氟辛酸 1 ng、¹³C⁴-全氟辛烷磺酸 5 ng、¹³C⁸-全氟辛烷磺酰 5 ng),再加入超纯水 5 ml,涡旋混匀后再加入 2%甲酸乙腈 10 ml,涡旋均质 1 min,再加入 4 g 无水 MgSO₄、1 g NaCl,立即涡旋混匀(避免 MgSO₄ 结块),以 8000 r/min 离心 5 min,上清液移至 15 ml 聚丙烯离心管中,待净化。

往 15 ml 聚丙烯离心管中加入 200 mg C18 填料粉末、100 mg 石墨化碳黑(GCB)和 1.5 g 无水 MgSO₄,充分涡旋后,8000 r/min 离心 5 min,上清液于玻璃氮吹管中,45℃氮吹至干,加入 1 ml 甲醇水(1:1, v/v)定容,以 12000 r/min 高速离心 10 min,吸取上清液过

0.22 μm 滤膜后,供 HPLC-MS/MS 分析。

1.4 样品检测

液相色谱条件: Thermo Hypersil GOLD 色谱柱 (2.1 mm × 100 mm, 5 μm); Thermo Hypersil GOLD 色谱柱 (2.1 mm × 50 mm, 5 μm); 柱温: 40℃; 流速: 0.20 ml/min; 进样量: 25 μl; 流动相: A 为 5 mmol/L 乙酸铵水溶液, B 为甲醇; 洗脱梯度: 0~8 min, 40%~95% 甲醇; 8~11 min, 95% 甲醇; 11~11.01 min, 95%~40% 甲醇; 11.01~15 min, 40% 甲醇。

质谱条件: 电喷雾离子源(ESI), 多反应监测(SRM), 负离子模式; 喷雾电压: 3000 kV; 鞘气: 30 L/min; 辅助气: 20 L/min; 离子传输毛细管温度: 270℃。

2 结果与分析

2.1 检测方法的评价

为保证实验结果的准确性,实验过程中所使用器皿均选择聚丙烯材质,同时,使用前用甲醇和超纯水淋洗,另外,每种基质进行 3 个不同浓度的加标回收率实验,结果见表 1。以 3 倍信噪比计算仪器检出限,另外,由仪器检出限和样品用量计算出方法检出限,结果见表 1。

表 1 方法的检出限及回收率

Tab.1 LOD and recovery of this method

化合物 Compounds	回收率 Recovery (Mean±SD) (%)						检出限 LOD (μg/kg)
	水样 Water	土壤 Soil	黄鳝 <i>M. albus</i>	饲料 Feed	蚯蚓 Earthworm	白鲢 <i>H. molitrix</i>	
PFBA	85.3±1.5	76.5±1.2	88.6±2.5	75.3±1.4	79.4±2.5	85.3±1.5	0.1
PFPeA	86.1±2.1	81.4±1.6	80.6±1.7	76.1±3.1	84.5±2.4	86.1±2.1	0.1
PFHxA	68.5±1.8	76.5±2.4	85.6±2.8	68.2±4.3	78.2±1.8	78.2±1.8	0.1
PFHpA	74.2±2.4	73.6±3.6	84.2±2.4	74.2±5.2	74.2±2.9	74.2±2.4	0.1
PFOA	82.1±3.4	74.6±4.1	92.1±3.4	72.1±2.6	82.1±5.4	93.1±1.6	0.1
PFNA	85.3±5.3	81.4±4.5	85.3±4.2	75.3±3.5	75.3±4.3	85.3±7.6	0.1
PFDA	76.7±2.1	83.4±1.6	86.7±2.5	66.7±8.9	86.7±2.1	86.7±5.4	0.1
PFUDA	74.6±2.4	72.6±5.3	74.6±2.4	74.6±3.2	74.6±3.4	74.6±2.4	0.1
PFDoA	81.3±2.9	84.6±2.3	81.3±2.9	71.3±5.4	81.3±5.7	85.3±4.2	0.1
PFTTrDA	78.2±3.1	80.7±2.8	88.2±3.1	78.2±6.8	78.2±5.1	88.2±5.8	0.1
PFTeDA	76.4±3.7	72.3±3.4	76.4±5.9	76.4±4.8	76.4±2.6	76.4±6.7	0.1
PFHxDA	71.3±2.6	74.6±2.1	71.3±2.6	61.3±5.1	81.3±2.6	71.3±3.5	0.1
PFODA	75.6±2.9	72.3±3.4	75.6±2.9	75.6±4.8	75.6±6.9	75.6±3.4	0.1
PFBS	76.4±4.7	81.4±5.1	76.4±4.7	66.4±5.6	76.4±5.2	76.4±4.1	0.1
PFHxS	74.3±2.9	73.4±1.8	84.3±2.9	74.3±5.4	74.3±4.5	84.3±5.7	0.1
PFHpS	75.3±3.6	76.5±4.2	85.3±3.6	75.3±4.8	75.3±5.6	85.3±2.8	0.1
PFOS	75.3±5.4	70.4±1.9	85.3±2.5	65.3±6.1	75.3±2.8	86.3±2.7	0.1
PFDS	81.3±5.7	78.5±4.5	81.3±5.7	71.3±3.4	71.3±4.7	85.6±1.8	0.1
PFOSA	78.6±4.3	74.5±2.8	78.6±4.3	68.6±1.9	68.6±4.3	85.1±2.7	0.1

2.2 长江流域黄鳝中 Σ PFCs 的含量

长江流域黄鳝中 Σ PFCs 含量见图 1。污染最严重的是湖北省黄鳝, 武汉市黄鳝的 Σ PFCs(以湿重计, 下同)含量值为 8.38 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 荆州市黄鳝为 6.86 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其次是江西省黄鳝, 南昌和九江黄鳝的 Σ PFCs 值分别为 6.59 和 6.24 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 安徽省安庆和合肥采集的黄鳝中 Σ PFCs 值相对较低, 分别为 5.95 和 5.14 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 而四川成都市采集的黄鳝中 Σ PFCs 处于中间水平, 为 4.58 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。重庆市和长沙市黄鳝中 Σ PFCs 浓度值一样, 为 3.78 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 岳阳市黄鳝的 Σ PFCs 值最低, 为 3.26 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。同时, 重庆、长沙和岳阳的浓度值比武汉市的一半还低。Wang 等(2010)研究表明, 武汉是 PFOS 的主要生产基地, 国内 70% PFOS 来源于武汉; 同时, 武汉市废水中的高浓度 PFCs 污染, 可以合理解释武汉市黄鳝的高 Σ PFCs 污染残留。

所有黄鳝样品中 Σ PFCs 总含量均值为 5.59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。与国内其他省份进行比较发现, 黄鳝 Σ PFCs 残留低于国内青藏高原几大淡水湖(Shi *et al*, 2010)、江苏、浙江和福建(Wu *et al*, 2012)以及香港和厦门(Zhao *et al*, 2011)的鱼类, 但高于黄河(Peng *et al*, 2010)以及辽宁和山东(Wu *et al*, 2012)的鱼类。同时, He 等(2015)研究发现, 丹江口鱼体内的 Σ PFCs 为 8.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 黄鳝体内相对低些。而 Gulkowska 等(2006)检测我国广州和舟山的海产品中的 PFCs, 发现所有样品中均含有 PFCs, 而且浓度最高的是广州的口虾蛄(*Oratosquilla oratoria*), 其值为 3.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。相比较, 黄鳝体内高些。

2.3 长江流域黄鳝中 PFCs 的残留特征

由表 4 和图 2 可知, 在所有被检测的 19 种 PFCs

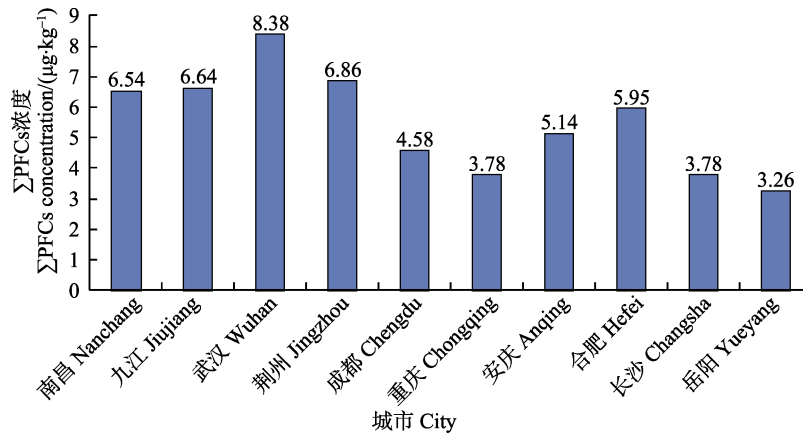


图 1 长江流域黄鳝中 Σ PFCs 的浓度($\mu\text{g}/\text{kg}$, 湿重)

Fig.1 The concentration of Σ PFCs in *M. albus* of the Yangtze River ($\mu\text{g}/\text{kg}$, wet weight)

表 3 与其他地区鱼类的 PFCs 浓度对比($\mu\text{g}/\text{kg}$, 湿重)

Tab.3 Comparison of PFCs in fish of other areas ($\mu\text{g}/\text{kg}$, wet weight)

地区 Area	PFOA	PFNA	PFDA	PFOS	PFUdA	PFDoA	参考文献 Reference
青藏高原 Qinghai-Tibet Plateau	0.5~1.86	/	1.0~1.95	0.15~7.54	0.7~2.75	/	Shi 等(2010)
江苏 Jiangsu	n.d.~1.51	n.d.~0.2	/	n.d.~0.33	n.d.~0.22	/	Wu 等(2012)
浙江 Zhejiang	n.d.~0.48	/	/	n.d.~0.54	n.d.~0.18	/	
福建 Fujian	n.d.~0.46	/	/	n.d.~0.42	n.d.~0.15	/	
香港 Hong Kong	0.22~0.70	0.15~0.18	0.2~0.21	n.d.~0.9	n.d.~0.14	/	Zhao 等(2011)
厦门 Xiamen	0.2~0.6	0.12~0.15	0.1~0.16	n.d.~1.2	n.d.~0.16	/	
黄河 Yellow River	n.d.~0.17	n.d.~0.18	/	n.d.~0.27	/	/	Peng 等(2010)
辽宁 Liaoning	n.d.~0.4	/	/	n.d.~0.16	/	/	
山东 Shandong	n.d.~0.1	/	/	n.d.~0.2	n.d.~0.2	/	Wu 等(2012)
丹江口 Danjiangkou	0.1~5.55	0.18~4.54	0.18~5.71	0.45~15.9	0.27~13.3	0.17~12.8	He 等(2015)
广州 Guangzhou	n.d.~2.5	n.d.~2.5	n.d.~2.5	0.67~2.93	0.25~0.65	/	Gulkowska 等(2006)
舟山 Zhoushan	n.d.~2.5	n.d.~2.5	n.d.~2.5	0.38~1.77	0.25~0.48	/	
长江流域 Yangtze River	n.d.~13.5	n.d.~2.25	n.d.~1.59	n.d.~30.7	n.d.~3.97	n.d.~0.59	本研究 This study

注: n.d.表示未检出, 下同 Note: n.d.: Not detected. The same as below

表4 长江流域黄鳝中 PFCs 的含量($\mu\text{g}/\text{kg}$, 湿重)
Tab.4 The content of PFCs in *M. albus* of the Yangtze River ($\mu\text{g}/\text{kg}$, wet weight)

省份 Province		PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrDA	PFOS	PFOSA
江西	均值 Mean	2.72	0.67	0.91	1.06	0.15	0.17	5.17	n.d.
Jiangxi	范围 Range	n.d.~8.04	n.d.~1.53	n.d.~1.37	n.d.~2.64	n.d.~0.39	n.d.~0.5	n.d.~21.76	n.d.
湖北	均值 Mean	0.31	0.52	0.60	0.96	0.14	0.31	5.42	0.15
Hubei	范围 Range	n.d.~0.62	n.d.~0.95	n.d.~1.07	n.d.~2.85	n.d.~0.51	n.d.~1.28	n.d.~30.7	n.d.~0.34
四川	均值 Mean	3.66	0.44	0.35	0.43	n.d.	n.d.	1.92	n.d.
Sichuan	范围 Range	n.d.~13.5	n.d.~0.85	n.d.~1.14	n.d.~0.78	n.d.	n.d.	n.d.~3.46	n.d.
安徽	均值 Mean	0.27	0.44	0.74	1.22	0.18	0.19	3.93	n.d.
Anhui	范围 Range	n.d.~0.55	n.d.~1.01	n.d.~1.53	n.d.~3.97	n.d.~0.29	n.d.~0.32	n.d.~13.5	n.d.
湖南	均值 Mean	0.93	1.00	0.71	0.87	n.d.	n.d.	4.61	n.d.
Hunan	范围 Range	n.d.~1.87	n.d.~2.25	n.d.~1.59	n.d.~2.09	n.d.	n.d.	n.d.~8.29	n.d.
重庆	均值 Mean	1.46	0.36	0.25	0.27	n.d.	n.d.	2.31	n.d.
Chongqing	范围 Range	n.d.~4.83	n.d.~0.76	n.d.~1.36	n.d.~0.56	n.d.	n.d.	n.d.~3.65	n.d.

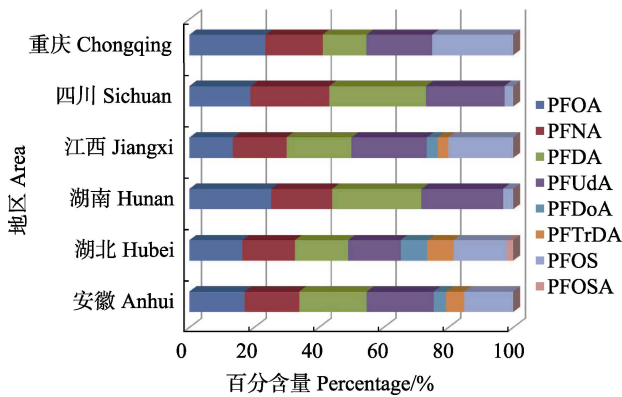


图2 长江流域黄鳝中 PFCs 的组成

Fig.2 Composition of PFCs in *Monopterus albus* of the Yangtze River

中,共检出8种物质,分别是PFOA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFDoA、PFTrDA、PFOS和PFOSA。湖北省黄鳝中8种物质均有检出;江西、安徽黄鳝中的PFCs残留物是PFOA、PFDA、PFNA、PFOS、PFUdA、PFDoA和PFTrDA。四川、湖南以及重庆黄鳝中主要PFCs残留物是PFDA、PFOA、PFNA、PFUdA和PFOS。

湖北省黄鳝 Σ PFCs污染最严重,54.6%的黄鳝中检出PFOS,含量范围为n.d.~30.7 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为5.42 $\mu\text{g}/\text{kg}$,是5个省份中最高的;其次是江西省,黄鳝PFOS含量范围为n.d.~21.76 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为5.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$;同时,其PFOA污染仅次于四川省,含量范围为n.d.~8.04 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均含量为2.72 $\mu\text{g}/\text{kg}$;安徽和湖南黄鳝主要的污染物也是PFOS;重庆黄鳝主要污染物是PFOA和PFOS,它们百分含量相当,分别为1.46和2.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。值得注意的是,四川省黄鳝最主要的污染物是PFOA,49.8%的样品中均检出,

其相应范围为n.d.~13.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,平均值为3.66 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。其原因可能有:一是吴江平等(2010)研究指出,四川的地形是盆地,其温度、光照强度等环境特征更有利于有机污染物在山区沉降或者储存;二是邢新丽(2009)研究发现,四川的工业化程度和经济水平相对落后,可能未使用环保的物质来代替PFCs,而PFOA及其盐类是PTEE、含氟塑料以及其他表面活性剂等生产的一种过程酸,因此,四川省中PFOA的污染较为严重,黄鳝在这种相对高污染PFOA环境下养殖,导致其残留比其他地区较高。

2.4 黄鳝养殖过程中 PFCs 污染来源

本研究尝试追踪整个养殖过程的环境以及投喂食物中的PFCs来探讨黄鳝中PFCs的污染来源。在潜江选定了实验池塘,按照实验设计设置3个网箱养殖黄鳝,按照规定时间采集样品并进行分析,结果见图3和图4。

养殖黄鳝样品中主要的污染物是PFOA和PFOS,PFNA、PFDA、PFUdA和PFDoA残留有少量检出。蚯蚓中的主要污染物也是PFOA和PFOS:养殖初期,蚯蚓中PFOA和PFOS均比黄鳝体内的高;养殖后期,黄鳝中PFOA缓慢增加,而PFOS则呈直线增加。所采集的土壤和池塘水在养殖过程中一直存在PFCs污染,主要污染物是PFOA和PFOS。

整个养殖过程中所采集的蚯蚓,其 Σ PFCs值是所有介质中最高的,而在黄鳝养殖驯化初期(5~6月),主要以摄食蚯蚓为主。因此,随着食物链放大从而在黄鳝体内富集,黄鳝在养殖初期其体内的 Σ PFCs残留可能来源之一为蚯蚓。黄鳝养殖后期主要以饲料和白

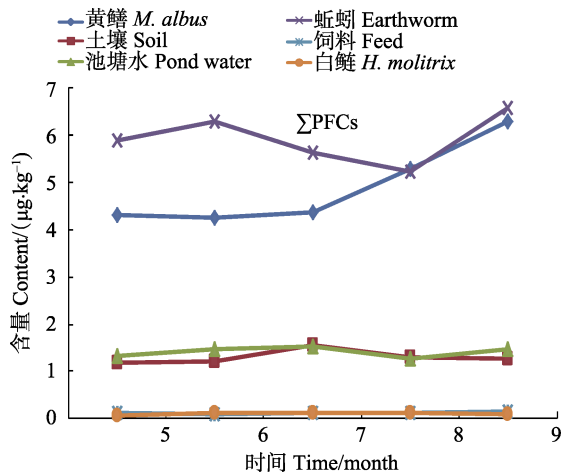


图 3 养殖过程中各介质ΣPFCs 含量

Fig.3 The content of ΣPFCs in the breeding process

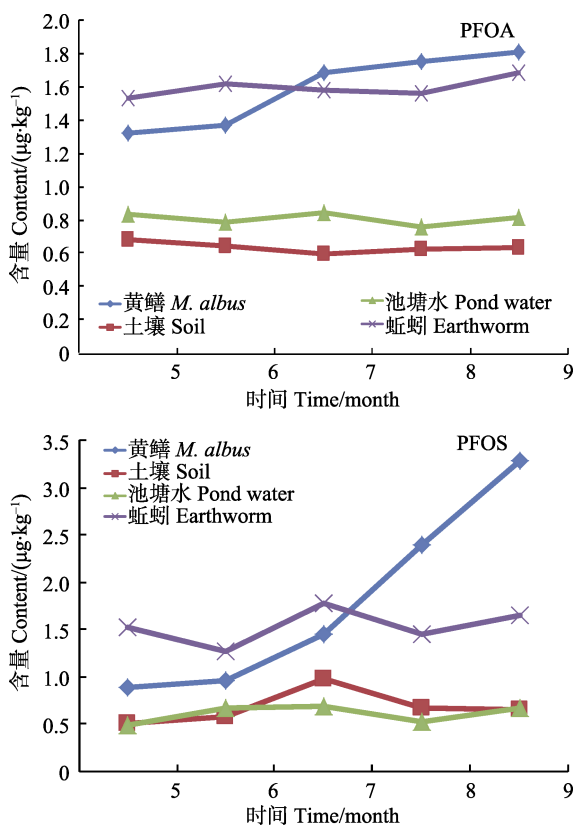


图 4 养殖过程中各介质 PFOA 和 PFOS 的含量

Fig.4 The content of PFOA and PFOS in the breeding process

鳝为主, 饲料和白鲢在整个养殖过程中ΣPFCs 没有明显变化, 检出值很低(约 0.1 µg/kg), 饲料和白鲢对黄鳝中 PFCs 污染贡献相对不明显, 但ΣPFCs 逐渐增加, 而池塘水和土壤中均有 PFCs 残留。因此, 在这种养殖环境下, 后期黄鳝中 PFCs 的污染可能主要来源于池塘水和土壤。

3 讨论

黄鳝中 PFCs 残留可能主要来源于蚯蚓以及养殖环境池塘水和土壤。究其原因, 可能如下:

一是与黄鳝的摄食方式有关。黄鳝是杂食性鱼类, 主要以饲料、鱼糜、河蚌肉和蚯蚓等为食, 而 Wu 等(2012)和 Zhang 等(2011)分别对我国 6 个省份和 11 个地区的鱼类样品中 PFASs 进行研究, 发现这 17 个地区都检出了 PFCs 残留; 另外, 林钦等(2014)检测发现, 饲料中主要有全氟壬酸、全氟辛烷磺酸钾和全氟辛酸的污染。因此, 黄鳝在摄食过程中, 鱼类和饲料的 PFCs 污染在黄鳝体内富集, 从而引起黄鳝体内 PFCs 污染。

二是与黄鳝的养殖环境有关。黄鳝一般都栖息在池塘、水田和沟渠等地, 而 PFOA 广泛存在于水环境介质中, 水生生物直接靠体表吸收, 从而在生物体内蓄积放大; 土壤是 PFCs 在环境及其他介质中重要的归趋地, PFCs 能够通过雨水、大气干湿沉降、点源污染以及地表径流等方式进入土壤(Milinovic *et al*, 2015; Li *et al*, 2010)。同时, 何娜等(2012)发现, 短链 PFCs 易于存在于水环境中, 长链 PFCs 易分配在沉积物中(Vanderoost *et al*, 2003)。因此, 在有 PFCs 污染的土壤和池塘水养殖环境下, 因食物链的传递, 导致黄鳝中 PFCs 污染。

三是与长江流域的 PFCs 污染水平以及工业化发展带来的环境污染有关。So 等(2007)在检测珠江和长江流域的 14 种全氟化合物时发现, PFOA 是长江流域水样中的主要 PFCs 污染物。另外, 金一和等(2006)研究发现, 长江三峡库区江水和武汉地区地面水中均广泛存在着 PFOS 和 PFOA 污染。所以, 长江流域的黄鳝在养殖过程中易受到 PFCs 污染。

四是与黄鳝体内的 PFCs 自身降解以及前体物质的迁移转化规律有关。PFOS 和 PFOA 有非常稳定的化学性质, 是大部分 PFCs 降解产物; 同时, 陈清武等研究(2012)发现, PFOS 可降解形成短链 PFCs 和 PFOA。另外, 张长等(2011)研究发现, PFOA 在紫外光照射下能够进一步降解为短链 PFCs。

五是与黄鳝体内的 PFCs 生物富集能力有关。吴江平等(2010)研究发现, PFCs 因碳链长度、与蛋白质结合能力以及在环境介质中的分配行为不同, 导致它们在生物体内的富集能力也不同, 短中链 PFCs 的生物富集能力相对大于长链(Renner *et al*, 2001)。

4 结论

本研究主要对长江流域 5 个省份黄鳝中 PFCs 含

量和残留特征进行分析,同时,追踪黄鳝整个养殖过程中的 PFCs 残留,从而探究黄鳝中 PFCs 的来源。结果发现,长江流域黄鳝中 PFCs 共 8 种物质残留,主要污染物是 PFOA 和 PFOS,黄鳝中 PFCs 残留主要来源于蚯蚓以及养殖环境池塘水和土壤。但由于渔业环境的复杂性,现阶段较难确定黄鳝中 PFCs 的来源规律,在今后的工作中,需要进一步研究 PFCs 在各类基质中的分布和转移机制。

参 考 文 献

- Awad E, Zhang XM, Bhavsar SP, *et al.* Long-term environmental fate of perfluorinated compounds after accidental release at Toronto airport. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(19): 8081–8089
- Bischel HN, Macmanus-Spencer LA, Luthy RG. Noncovalent interactions of long-chain perfluoroalkyl acids with serum albumin. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(13): 5263–5269
- Chen QW, Zhang H, Chai ZF, *et al.* Residue characteristics and distributions of perfluorinated compounds in surface seawater along Shenzhen coastline. *Environmental Science*, 2012, 33(6): 1795–1800 [陈清武, 张鸿, 柴之芳, 等. 深圳市沿岸表层海水中全氟化合物的残留特征及其分布规律. *环境科学*, 2012, 33(6): 1795–1800]
- Domingo JL, Ericson-Jogsten I, Perelló G, *et al.* Human exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain: Contribution of drinking water and fish and shellfish. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(17): 4408–4415
- European Food Safety Authority. The Chemicals Regulation Directorate, the European Food Safety Authority and the European Commission. *EFSA Journal*, 2011, 9(2): 3–16
- Gulkowska A, Jiang QT, So MK, *et al.* Persistent perfluorinated acids in seafood collected from two cities of China. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40: 3736–3741
- Haug LS, Salihovic S, Jogsten IE, *et al.* Levels in food and beverages and daily intake of perfluorinated compounds in Norway. *Chemosphere*, 2010, 80(10): 1137–1143
- He N. The distribution of perfluorinated compounds and their precursors in precipitation and waste water treatment plants and the degradation of precursors. Master's Thesis of Nankai University, 2012 [何娜. 全氟化合物及其前体物在降水与污水处理厂中的分布及转化行为研究. 南开大学硕士研究生学位论文, 2012]
- He XM, Dai K, Li AM, *et al.* Occurrence and assessment of perfluorinated compounds in fish from the Danjiangkou Reservoir and Hanjiang River in China. *Food Chemistry*, 2015, 174: 180–187
- Hradkova P, Poustka J, Hlouskova V, *et al.* Perfluorinated compounds: Occurrence of emerging food contaminants in canned fish and seafood products. *Czech Journal of Food Sciences*, 2010, 28(4): 333–342
- Jin YH, Ding M, Zhai C, *et al.* An investigation of the PFOS and PFOA pollution in Three Gorges Reservoir areas of the Yangtze River and surface water of Wuhan areas. *Ecology and Environment*, 2006, 15(3): 486–489 [金一和, 丁梅, 翟成, 等. 长江三峡库区江水和武汉地区地面水中 PFOS 和 PFOA 污染现状调查. *生态环境*, 2006, 15(3): 486–489]
- Li F, Zhang CJ, Qu Y, *et al.* Quantitative characterization of short-and long-chain perfluorinated acids in solid matrices in Hanghai, China. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(3): 617–623
- Lin Q, Fu FF, Chen GN, *et al.* Simultaneous determination of six perfluorinated organic compounds in feed by using polyamide solid-phase extraction with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, 32(7): 723–729 [林钦, 付凤富, 陈国南, 等. 聚酰胺固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时检测饲料中的 6 种全氟化合物. *色谱*, 2014, 32(7): 723–729]
- Milinic J, Lacorte L, Vidal M, *et al.* Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils. *Science of the Total Environment*, 2015, 511: 63–71
- Peng H, Wei QW, Wan Y, *et al.* Tissue distribution and maternal transfer of poly- and perfluorinated compounds in Chinese sturgeon (*Acipenser sinensis*): Implications for reproductive risk. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(5): 1868–1874
- Peng SY, Yan LJ, Zhang J, *et al.* Hepatotoxicity of perfluorooctanoic acid in human hepatocytes using metabolomics. *Chinese Journal of Chromatography*, 2012, 30(2): 123–127 [彭思远, 严丽娟, 张洁, 等. 利用代谢组学技术研究全氟辛酸的人肝脏毒性机制. *色谱*, 2012, 30(2): 123–127]
- Renner R. Growing concern over perfluorinated chemicals. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(7): 154A–160A
- Schuetze A, Heberer T, Effkemann S, *et al.* Occurrence and assessment of perfluorinated chemicals in wild fish from Northern Germany. *Chemosphere*, 2010, 78(6): 647–652
- Shi Y, Pan Y, Yang R, *et al.* Occurrence of perfluorinated compounds in fish from Qinghai-Tibetan Plateau. *Environment International*, 2010, 36(1): 46–50
- So MK, Miyake Y, Yeung WY, *et al.* Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China. *Chemosphere*, 2007, 68(11): 2085–2095
- Vanderoost R, Beyer J, Vermeulen NP. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2003, 13(2): 49–57
- Wang LM, Wang D. Fishery and wetland protection in the Yangtze River Basin. *Yangtze River*, 2004, 35(5): 37–40 [王利民, 王丁. 长江流域的渔业与湿地保护. *人民长江*, 2004, 35(5): 37–40]
- Wang YQ, Cai YQ, Jiang GB. Research processes of persistent organic pollutants (POPs) newly listed and candidate POPs in stockholm convention. *Science China*, 2010, 40(2): 99–123 [王亚群, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展. *中国科学*, 2010,

- 40(2): 99–123]
- Wang YW, Fu JJ, Wang T, *et al.* Distribution of perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals in the ambient environment around a manufacturing facility in China. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44: 8062–8067
- Wu JP, Guan YT, Li MY, *et al.* Recent research advances on the bioaccumulation potentials of perfluorinated compounds. *Ecology and Environment*, 2010, 19(5): 1246–1252 [吴江平, 管运涛, 李明远, 等. 全氟化合物的生物富集效应研究进展. *生态环境学报*, 2010, 19(5): 1246–1252]
- Wu YN, Wang YX, Li JG, *et al.* Perfluorinated compounds in seafood from coastal areas in China. *Environment International*, 2012, 42: 67–71
- Xing XL. Environmental migration of gas-basin-mountain scale POPs soil to the western edge of Sichuan basin case. Doctoral Dissertation of Wuhan: China University of Geosciences, 2009 [邢新丽. 盆地–山区尺度持久性有机污染物土–气环境迁移研究–以四川盆地西缘为例. 中国地质大学博士研究生学位论文, 2009]
- Yang F, Shi ZX. Human exposure and toxicity of perfluorooctyl sulfonate and perfluorooctanoic acid: A review of recent studies. *Journal of Environment and Health*, 2014, 31(8): 730–733 [杨帆, 施致雄. 全氟辛烷磺酸和全氟辛酸的人群暴露水平和毒性研究进展. *环境与健康杂志*, 2014, 31(8): 730–733]
- Zhang C, Yu Q, Zeng GM, *et al.* Photochemical degradation of PFOA using UV irradiation: A critical review. *Science China*, 2011, 41(6): 964–975 [张长, 于茜, 曾光明, 等. 全氟辛酸 (PFOA) 紫外光化学降解特性与机理. *中国科学*, 2011, 41(6): 964–975]
- 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. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2011, 59(20): 11168–11176
- Zhao YG, Wan HT, Law AYS, *et al.* Risk assessment for human consumption of perfluorinated compound contaminated freshwater and marine fish from Hong Kong and Xiamen. *Chemosphere*, 2011, 85(2): 277–283
- Zhou DF, Gan JH, Lü L, *et al.* Distribution of perfluorinated alkylated substances in aquatic products in the Yangtze River valley. *Chinese Fishery Quality and Standards*, 2016, 6(2): 57–64 [周殿芳, 甘金华, 吕磊, 等. 全氟烷基化合物在长江流域水产品中的分布研究. *中国渔业质量与标准*, 2016, 6(2): 57–64]

(编辑 冯小花)

Residual Characteristics and Source of Perfluorinated Compounds in *Monopterus albus* of the Yangtze River

ZHOU Dianfang, LÜ Lei, ZHOU Jianguang, GAN Jinhua, PENG Jie, HE Li^①

(Laboratory of Quality & Safety Risk Assessment for Aquatic Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Yangtze River Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Wuhan 430070)

Abstract To explore the residual characteristics and sources of perfluorinated compounds (PFCs) in *Monopterus albus* within the middle and upper reaches of the Yangtze River, 150 *M. albus* were collected from 10 cities in Hunan, Hubei, Jiangxi, Anhui, Sichuan, and Chongqing. The source of PFCs in the *M. albus* was investigated in 2016 in the eel breeding base of Qianjiang City, Hubei Province. The samples were extracted and purified using C18 and carbon black (GCB). The contents of 19 PFCs were analyzed using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). The results showed that there were 8 residual PFCs in the eels of the Yangtze River, and the main pollutants were perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS). PFCs in the Yangtze River basin were the most polluted in Hubei Province, followed by Jiangxi Province. The highest content of PFOS in Hubei was 5.42 µg/kg, and PFOA were the highest in Sichuan Province at 3.66 µg/kg. Meanwhile, in the entire farming process, combined with the special breeding methods of *M. albus*, we found that the pollution of PFCs in *M. albus* mainly originated from earthworm feeding and the breeding environment, including pond water and soil.

Key words Perfluorinated compounds; *Monopterus albus*; Residue characteristics; Source

① Corresponding author: HE Li, E-mail: heli28@sohu.com