食品接触材料中全氟辛烷磺酸(PFOS)检测方法的研究进展

钮冰[1]，徐思雁[1,2]，赵超敏[2]，邓晓军[2]

（1.上海大学生命科学学院，上海 200444）（2.上海海关动植物与食品检验检疫技术中心，上海 200135）

摘要：全氟辛烷磺酸（PFOS）由于具有生物蓄积性、多种毒性和难降解的特点，近年来受到越来越多的国内外学者的关注。作为一种广泛存在的典型全氟化合物，PFOS 通过各种途径不同程度地污染了许多日常食物，如快餐包装纸对食物的污染、一次性纸杯对饮料的污染、不粘锅涂层对饭菜的污染等，其中食品接触材料是最易被忽视的一个污染途径。PFOS 具有急性毒性、肝脏毒性、神经毒性、免疫毒性、细胞毒性及生殖毒性等多种毒性作用，但在被污染的食品接触材料中，PFOS 的含量往往比较低，因此对其快速准确地测定有一定的难度。本文主要综述了 PFOS 的毒性、PFOS 在各种介质中的污染水平、PFOS 向食品中的迁移状况以及检测食品接触材料中 PFOS 的各种方法，并对食品接触材料中 PFOS 的检测及其发展作出总结与展望。

关键词：全氟辛烷磺酸（PFOS）；食品接触材料；质谱

文章篇号：1673-9078(2020)11-296-304 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.11.0418

Research Progress on Detection Methods for Perfluorooctane Sulfonic Acid (PFOS) in Food Contact Materials

NIU Bing[1], XU Si-yan[1,2], ZHAO Chao-min[2], DENG Xiao-jun[2]

(1.School of Life Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(2.Technical Center for Animal Plant and Food Inspection and Quarantine, Shanghai Customs, Shanghai 200135, China)

Abstract: Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) has attracted more and more attention from scholars at home and abroad in recent years due to its ability to bioaccumulate, toxicity and degradation-resistance. As a typical perfluorinated compound widely distributed, PFOS contaminates many daily foods in various ways, such as food contamination through fast food packaging/wrappers, beverage contamination through disposable cardboard cups, food contamination through nonstick frying pan coating, in particular, the contamination through food contact materials is the most neglected pathway. PFOS has a variety of toxic effects including acute toxicity, hepatotoxicity, neurotoxicity, immunotoxicity, cytotoxicity and reproductive toxicity. However, the content of PFOS in the contaminated food contact materials is often relatively low. Thus, rapid and accurate determination of PFOS is challenging. In this paper, the toxicity of PFOS, contamination levels of PFOS in various media, migration of PFOS to foods, and various methods for detecting PFOS in food contact materials were reviewed. The detection of PFOS in food contact materials and associated developments are summarized and future outlook is presented.

Key words: perfluorooctane sulfonic acid; food contact materials; mass spectrum

引文格式：

钮冰,徐思雁,赵超敏,等.食品接触材料中全氟辛烷磺酸(PFOS)检测方法的研究进展[J].现代食品科技,2020,36(11):296-304

NIU Bing, XU Si-yan, ZHAO Chao-min, et al. Research progress on detection methods for perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in food contact materials [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(11): 296-304

收稿日期：2020-05-07

基金项目：国家重点研发计划项目（2017YFF0211300）；上海市技术标准专项项目（18DZ2201200；17DZ2201100）；上海市农业科技项目（1939190155）；长三角科技合作项目（19395810100）

作者简介：钮冰（1977-），男，博士，副教授，研究方向：食品安全；共同第一作者：徐思雁（1996-），女，硕士研究生，研究方向：食品工程

通讯作者：赵超敏（1979-），女，博士，高级工程师，研究方向：食品掺假溯源

全氟辛烷磺酸（perfluorooctane sulfonic acid，PFOS）是全氟烷酸的代表性物质，其分子式为$C_8F_{17}SO_3H$。但 C-F 是最难分解的共价键之一，最终未被分解的 PFOS 会随着食物链蓄积在人体中，而 PFOS 在人体的半衰期长达 5 年，会对人体造成生殖毒性、发育毒性以及神经毒性等多种危害[1,2]。自 2009 年 PFOS 被收入《斯德哥尔摩公约》附录后，3M 公司主动提出禁止生产和使用全氟化合物（perfluorinated compounds，PFCs），此后多个国家也不断减少对其的生产及应用。但由于未发现有效的替代物，少数发展中国家并未停止对其的使用[3]。2016 年 11 月，美国 FDA 决定禁止两个长链的 PFCs 用于食品防油包装材料。2018 年 12 月 13 日，欧盟食品安全局（EFSA）对食品中 PFOS 对人类健康的风险进行了科学评估，最终食物链污染物科学小组（ConTAM Panel）确定了 PFOS 每周容许摄入量为 13 ng/kg·bw。

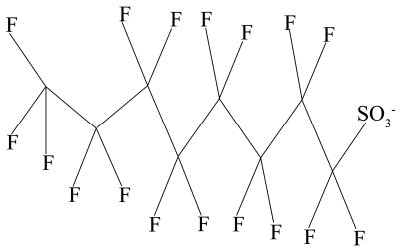


图 1 PFOS 的结构式

Fig.1 Structural formula of PFOS

近年来，由于 PFOS 具有良好的防油防水性能、热稳定性和化学稳定性，已被广泛地应用在化工、纺织品、化妆品、皮革、炊具以及包装材料等各个方面[4]。从食品原料的采购、加工、销售至食用的整个过程中会用到各种材料，食品接触材料包括纸板盒类、聚乙烯类、塑料类、树脂类、不粘锅涂层等材料，而这些材料往往为具备良好的防油防水性能而含有 PFOS。另外，食品接触材料中的 PFOS 可迁移到食物中，通过饮食进入人体，对人体健康造成威胁。魏静娜[5]等人的研究中，一次性纸杯的 PFOS 检出率约为 62%，向食品迁移量为：ND~4.10×10^{-3} ng/cm^2。虽然被污染的食品接触材料中 PFOS 的含量不高且迁移到食品中的量也很低，但 PFOS 的半衰期很长，长期摄入会积累在体内，造成多种毒性。王雨昕[6]等对母乳中 PFCs 进行分析，结果表明母乳中的 PFOS 中位数浓度水平为 430 pg/mL，为主要污染物。而孕期母亲 PFCs 暴露对新生儿及婴儿生理、心理发育均存在一定的危害效应[7]。

目前，检测 PFOS 的研究对象主要是水体、生物组织等样品，而常见的一次性纸杯、快餐包装、爆米花包装、不粘锅涂层等各种防油防水的材料都含有一定的 PFOS。2012 年，欧盟对欧洲 13 个国家 2006~2012 年间 PFCs 检测数据的统计发现，膳食摄入能导致人体具有暴露 PFCs 的潜在风险，并且儿童的暴露水平是成人的 2~3 倍。但国内对食品及食品接触材料中 PFOS 的检测技术还处于低于国际水平的状态，对模拟溶出实验条件、PFOS 的迁移的深入研究也较少。研究表明斑马鱼暴露时长为 3 d 的半致死浓度（LC_{50}）为 3.91 mg/L，其安全浓度为 0.26 mg/L[8]。目前已建立了很多检测 PFOS 含量的方法，成熟的技术包括液相色谱串联质谱法，如三重四极杆串联质谱法（LC-QqQ-MS/MS）[9]和高效液相色谱-四级杆-飞行时间串连质谱法（HPLC-Q-TQF）等，少数采用气相色谱法，另外还存在一些其他的方法，如光电化学法、共振光散射法、酶联免疫法等。但对于与饮食密切相关的食品接触材料以及食品中 PFOS 的检测仍需建立灵敏度高、更简便、高效、精确的方法[10]。因此，本文主要对近年来 PFOS 的污染状况、危害以及食品接触材料中 PFOS 的检测方法进行了综述。

1 全氟辛烷磺酸的简介

1.1 PFOS 的危害

PFOS 属于中等毒性化合物，通过生物链蓄积在人体后，具有急性毒性、肝脏毒性、神经毒性、免疫毒性、细胞毒性及生殖毒性等多种毒性作用。

PFOS 对肝脏的毒性主要包括组织形态学的变化、影响肝脏脂质代谢和使肝脏细胞致癌。PFOS 可引起肝细胞出现空泡，从而诱发肝肿大和肝细胞凋亡。有研究报道，PFOS 可能是通过引起氧化应激损伤而干扰肝脂代谢水平。在此过程中，肝脏中血清肝功能酶含量随 PFOS 暴露水平增加而升高，暴露大鼠体重明显下降和肝脏指数显著上升[11]。Marco E.等人的研究中发现了 PFOS 可通过影响 3 种 P450 酶（CYP1A2，CYP2C19 和 CYP3A4）和 2 种结合酶（GST-M1、UGT-1A1）的表达使肝细胞中重要的生物代谢通路异常，从而对肝细胞产生毒性[12]。

有研究报道，北豹蛙的脑多巴胺减少程度会随着 PFOS 暴露浓度的升高而增加，从而产生影响机体的长时程等神经毒性[13]。PFOS 还可通过改变肝脏的形态结构，引起肝脏中与免疫功能有关的酶类（如 ACP、AKP、MPO）活动失调，同时与免疫功能相关的多种基因表达水平下降，从而干扰动物的免疫功能[14]。暴露于一定浓度的 PFOS，未分化的 hMSCs 干细胞表面抗原 CD90 的表达会被抑制，从而影响间充质干细胞的脂肪生成及骨生成能力，对干细胞产生一定的细胞

毒性。赵雪松[15]、孙诗博[16]等人证实了 PFOS 引起的斑马鱼胚胎体内的氧化应激会导致斑马鱼胚胎或幼鱼的存活率降低等生殖发育毒性。另外，PFOS 对人类可能还具有一定的致癌性，Ricardo Arrieta-Cortes[17]一文中证实了它的致癌性，并将它分类为III类致癌物。还曾有报道称 PFOS 具有引发膀胱癌的风险[18]。

1.2 PFOS 的污染状况

PFOS 是污染大气环境的主要 PFCs，大气中的 PFOS 可来自于工厂排放的废弃气体和远距离迁移，Liu 等[19]的研究中对深圳大气中的全氟化合物进行分析，研究发现其中 22%是 PFOS。在瑞典一些场所中，办公室中 PFOS 浓度最高，为 110 ng/g，其次是公寓（85 ng/g）、住宅（39 ng/g）等。办公室的污染程度较高可能是由于纸张中所含有的 PFCs 较高[20]。国内的多个淡水湖也受到了 PFOS 的污染，其中污染最严重的是太湖水体，其浓度达到了 17.52 ng/L，太湖水体的高污染程度可能是由于附近人口密集，且周围的工厂有较多涉及全氟化合物的生产。在珠江三角洲的水库水体中，库区内的浓度平均值也高达 17.57 ng/L[21]。在国外的各流域水体中，也检测到了一定浓度的 PFOS[22]。

从目前已有的研究报道来看，水产品中 PFOS 的污染水平较高，是人类接触 PFOS 的主要来源。广州市售水产品中的 PFCs，PFOS 的检出率高达 77%左右，含量为 0.19~192 μg/kg [23]。Domingo 等[24]对西班牙加泰罗尼亚地区的水产品研究中，浓度最高的也是 PFOS。周殿芳研究了近几年采于中国 10 个城市的黄鳝样品，检出的 8 种 PFCs 中 PFOS 也是主要污染物[25]。在同样的包装材料包装下检测食品中的 PFOS 污染物迁移量，发现水产品的污染物总量最大，这就说明水产品本身就已经受到了比较严重的污染[26]。

1.3 食品接触材料中 PFOS 的迁移状况

模拟迁移试验是国内外研究食品接触材料中有毒物质污染食物情况的重要途径。食品接触材料中含有的污染物 PFOS 可随着时间的增加在不同的加工条件下以不同的迁移量迁移到食物中。闫萌萌等人[27]研究了一些食品接触材料（一次性纸杯、酸奶瓶、饮料瓶、桶装方便面等 10 种材料）与水、10%乙醇溶液和 4%乙酸溶液 3 种水性食品模拟物接触后的 PFOS 迁移量。检测的 10 种食品接触材料中有 2 种在水模拟物中检测出 PFOS，其迁移量分别为 8.71 和 8.46 μg/L，还有 1 种食品接触材料在 10%乙醇水溶液模拟物中检出 PFOS，其迁移量为 8.50 μg/L。

刘征辉[28]等人的研究中，采集了 4 个品牌的纸杯和 3 个品牌的包装袋，将不同的食品模拟物在不同的操作方式及条件下模拟迁移实验，然后对样品中 PFOS 及 PFOA 的迁移量及规律进行分析，结果发现各品牌的包装材料在一定条件下都有不同量的 PFCs 迁移到食物中，所以在膳食水平暴露下 PFCs 会对人体带来一定的健康风险。而且在加热以及存放时间加长等情况下，PFOS 的溶出量会不断增加。另外，含酒精的饮料也会促进 PFOS 的迁移。

由此可看出多数包装材料中的 PFOS 都可以不同程度地迁移到食物中，而且其迁移量受很多因素影响，如温度、时间、接触材料种类、食品种类等。所以，通过控制一定的条件可减少其溶出量，尽量避免 PFOS 可能产生的危害。因此，尽快探究完善 PFOS 的迁移机制有助于更好地控制相关的条件，从而更好地监管包装材料的安全质量。

2 食品接触材料中 PFOS 的检测方法

由于 PFOS 无紫外吸收和荧光性质，因此无法通过紫外或者荧光检测器来检测分析。目前国内外常用高效液相色谱（HPLC）或气相色谱（GC）来进行检测，其中使用最广泛的是液相色谱法，并将其与质谱联用可获得更精确的检测结果。另外，还有利用荧光、生物标记、核磁共振质谱、酶联免疫等方法进行检测。

2.1 样品前处理

目前市场上可能含有 PFOS 的包装材料主要有塑料、纸、炊具以及罐头罐子等，但在这些包装材料中 PFOS 的含量都比较低，因此能将低浓度的 PFOS 富集并且有效去除干扰成分使其达到检测方法的检测限及灵敏度的前处理过程是分析检测的关键环节。目前常用的 PFOS 提取技术主要有液-液萃取、固相萃取、加速溶剂萃取以及超声波萃取。

2.1.1 液-液萃取

液-液萃取方法（LLE）是很多物质分析检测过程中广泛应用的提取方法，其原理就是利用待测组分在不同液体溶剂中溶解度差异来使目标组分从基质中分离。其优点是设备简单、操作方便，但有机试剂耗量大，需要人力多，有时还可能产生乳化现象，降低萃取率。目前一种比较新型的离子液体萃取法，由于离子液体具有熔点低、溶解性强、热稳定性及电化学稳定性好、电导率高及可设计性等特点，使其与传统有机溶剂相比起来有诸多优点，现在成为国际绿色化学的研究热点[29]。Caiming Tang[30]等建立了反相液液萃取的方法，对食用油中的 PFOS 提取分析，取得了比

较好的效果。李婷等[31]使用甲醇作为萃取溶剂，对多种包装材料进行检测，最终检测结果表明包装材料中PFOS的含量为1.59 μg/m^2。

2.1.2 固相萃取

固相萃取技术（SPE）就是通过填料柱中固相吸附材料将目标组分从液体基质中吸附分离，然后通过洗脱液等解吸附，从而实现对待测组分的富集。常用的固相萃取柱包括WAX柱(弱阴离子交换柱)和HLB柱（亲水亲油平衡柱），其中HLB柱更适合长链全氟烷基化合物的萃取[32]。SPE的优点是适合大批量样品的处理，而且所需试剂少，更加绿色环保，在对食品包装材料处理过程中可进一步富集提取液中的PFOS，但缺点是造价高，分离成本高。还有一种比较新型的技术——固相微萃取（SPME），该方法集富集、浓缩及进样于一体，操作简便，可实现快速取样，而且设备轻便，但萃取头的涂层材料成本较高且寿命较低。林钦[33]使用了聚酰胺固相萃取法提取奶粉、鸡肉、鱼肉等动物源食品中的PFOS，检测限为0.20 μg/kg，对各样品的加标回收率在93%~103%之间。Magdalena Surma等人[34]采用了另一种比较新型的分散式固相萃取（d-SPE）方法对蜂蜜中的PFOS进行提取，其中使用了变压吸附、SAX阴离子交换柱、C18柱、ENV吸附剂等多种吸附方式进行分离，最终回收率可达87%±4.70%，检测限为0.04 μg/kg。

2.1.3 加速溶剂萃取

加速溶剂萃取（ASE）就是在有机溶剂提取的基础上，在提取过程中升高温度及压力从而达到快速提取待测物以及增大提取率的目的。因此该方法与传统的液-液萃取方法相比可明显地缩短提取时间以及增加提取率，是目前在检测PFOS前处理过程中广泛使用的一种前处理方法，该种方法主要适用于固体及半固体样品的处理。王利兵[35]、张岩[36]等人在检测食品接触材料中PFOS的过程中，取得了比较理想的结果。其中，张岩等人的实验结果中，其回收率可达90%~103%。

2.1.4 超声波萃取

超声波萃取法主要是利用超声波的机械作用、空化效应和热效应的特点来提高提取剂的穿透率，从而使提取剂更加渗透到样品基质中，能增加一定的提取率。超声波提取法具有操作简便、设备简单的优点，同时还可以缩短一定的萃取时间，但总体上其提取率并不是很高，因此在处理过程中常采取使用少量溶剂，多次重复提取。另外，在提取过程中PFCs容易吸附到玻璃器皿表面，所以在提取时使用非玻璃器皿可能会取得比较好的效果[37]。陈笑梅[38]等人采用超声波辅助提取法对一次性纸杯、锡纸、保鲜膜等食品接触材料中PFOS提取，在优化提取条件时发现提取时间为30min、提取溶剂为甲醇时效果较好，最终阳性样品的回收率为91%~113%，方法的最低检测限为0.50 μg/kg。王浩[39]等人对奶粉中的PFOS采用超声波提取法，最终方法的回收率为86%~107%，相对标准偏差为2.87%~9.53%。

2.2 PFOS的检测方法

现阶段包括PFOS在内的大多数PFCs检验方法中应用最广泛的是液相色谱-串联质谱法，其与气相色谱质谱法相比不需要衍生化，简化了操作步骤。而且通常在检测过程中加入同位素内标，使结果更加准确、可靠，与其他方法相比又具有高灵敏度、低检测限和较好的回收率，检测结果相对可靠。

2.2.1 高效液相色谱与质谱联用法（HPLC-MS）

目前液相色谱串联质谱法已经较为成熟，多采用ESI源、负离子、MRM模式检测，检出限普遍达到10^{-2}~10^{-3} μg/kg级别，回收率在60%~120%之间，能够满足绝大多数食品中PFCs检测的需求。而对于PFOS这类结构比较复杂的物质，其检测易受其他物质的影响，因此对样品前处理技术的优化将会使该检测技术具有更高的灵敏度。Sebastiaan Dolman[40]通过固相萃取技术（SPE）并使用超声辅助对食品接触材料中的PFCs进行提取，然后通过苯基-己基反相色谱柱进行分离，与离子阱质谱检测器串联，对PFCs进行检测。最终此方法对PFOA和PFOS的检测限都优化到了25 pg/mL，而且能够将PFOA与PFOS有效地分离开。然后对某品牌的聚四氟乙烯密封胶带进行检测，结果发现所检样品中未含有可检含量的PFOS，但含有2.80 μg/kg的PFOA。其他样品中（包括汉堡包纸盒、三明治包装纸及爆米花包装袋等）均未发现可检含量的PFOS和其他PFCs。Chiao-Li Tseng[41]等用HPLC-MS法（离子肼检测器）测定水中以及生物组织中的PFOS、PFOA以及其相关化合物的含量，在水样中的PFOS类化合物的检测范围在67~400 ng/L。

2.2.2 高效液相色谱串联质谱法（HPLC-MS/MS）

HPLC-MS/MS方法是检测PFOS等PFCs物质最常用的方法。该种方法突出的优点是MS/MS能提供相比单级MS更详细的结构信息，选择性和灵敏度高，在低含量且基质比较复杂的有害物质残留分析中具有显著的优势。

2.2.2.1 四级杆飞行时间串联质谱（Q-TOF-MS/MS）

Maria Pilar Martinez-Moral[42]等人使用加压溶剂萃取法，将反相超高效液相色谱与四级杆飞行时间质谱联用，能在 4 min 左右就可将多种 PFCs 分离，该方法对 PFOS 的 RSD 值为 5%，LOD 值是 2.20 ng/g，LOQ 值为 5.00 ng/g，回收率为 108%±21%。然后对三种市售爆米花袋进行检测，结果表明所检样品中有两个品牌的爆米花袋中的 PFOS 含量分别为 12±2 ng/g、23±3 ng/g。

Cristina Moreta[43]建立的液相色谱串联质谱的方法中，利用 FUSLE 法对样品中目标组分进行提取，将超高效液相（UHPLC）与 Q-TOF-MS/MS 联用，最终建立的方法对 PFOS 的检测限为 0.30 ng/mL，对爆米花包装袋中 PFOS 的回收率在 99%~106%之间，最终在检测的六种爆米花包装袋中并未检测到 PFOS，检测到了其他的 PFCs。

2.2.2.2 三重四级杆串联质谱（QqQ-MS/MS）

Somrutai Poothong[44]的研究中建立的三重四级杆串联质谱方法在 0.05~10 μg/L 的线性范围中，具有比较好的效果（R^2≥0.9998）。在所有的检测样品中，PFOS 含量最高的食品接触材料是快餐包装盒，含量水平为 92.50 ng/dm^2。同时在模拟唾液的实验中，PFOS 的迁移率为 4.80 ng/dm^2，而且发现比较厚、面积小的包装纸会迁移出更多的 PFOS。

I. Zabaleta 等人将包装材料去除外部印字后，使用超声波探头辅助提取纸板、塑料等材质的食品包装材料，建立了液相串联三重四级杆串联质谱（LC-QqQ-MS/MS）的方法对材料中的 PFCs 进行检测，最终此方法对 PFOS 的 LOD、LOQ 值分别为 4 mg/mL、10 mg/mL，25 ng/g 和 50 ng/g 的回收率分别为 100%±15% 和 95%±7%。

Effrosyni Zafeiraki[45]采集了希腊地区的冰激凌纸杯、快餐包装盒、铝箔包装纸等材料并对其中的 PFCs 进行检测，先使用加压溶剂萃取法对目标物进行提取，然后利用 HPLC-QqQ-MS/MS 对目标组分进行分析，对各种 PFCs 的检测中，LOD 值范围是 0.20~0.94 ng/g，其中对 PFOS 的 LOD 值为 0.49 ng/g，LOQ 值为 1.48 ng/g。在对各种包装材料的检测中，铝箔纸、饮料杯以及烘焙纸中未检测到所检 PFCs，且 PFOS 含量在所检样品中都低于 LOD。

刘慧婷[46]建立的方法中，利用超声波提取法进行提取，使用 C18 色谱柱，建立了用三重四极杆质谱仪组成 HPLC-MS/MS 的检测方法，在食品接触材料中对 PFCs 的检出限为 0.50 μg/m^2，其标准添加回收率为 91%~113%。利用此方法检测了 100 种国内市场上的食品接触材料（包括牛奶包装袋、巧克力包装袋、饼干包装袋等多种包装材料），有相当一部分样品被检出含有高浓度的 PFCs。其中 PFOS 是高检出率污染物，有 16%的包装材料都检测到 PFOS。四级杆质谱灵敏度较高，但是此技术的缺点是选择性较差，尤其是对于 PFOS 的分析，因为其基质复杂有质量干扰，所以此技术用在分析时，净化本底、除去质量数干扰的步骤是不能缺少的。

2.2.3 气相色谱法

由于 PFOS 本身是非挥发性的，在利用气相色谱法进行检测时，需要对其进行适当的衍生化，因此会使检测步骤繁琐，且衍生化过程可能会产生有毒物质、线性范围窄。所以气相色谱检测 PFOS 的方法在一定程度上受到了限制。吕刚[47]采用快速溶剂萃取法对样品进行提取，建立了气相色谱法测定包装材料中 PFOS 含量的方法。该方法中利用 N，O-双（三甲基硅烷基）三氟乙酰胺（BSTFA）对样品进行衍生，得到了比较良好的色谱峰型，PFOS 在 50 ng/mL~0.5×10^3 ng/mL 范围内线性关系良好，检出限为 13.90 ng/mL，加标回收率约为 98%。利用该方法检测聚四氟乙烯包装材料，检测到 PFOS 的含量范围在 31.60~33.70 ng/g 之间。

2.2.4 其他方法

此外对其他基质中 PFOS 的测量还有核磁共振技术、金纳米颗粒比色法，酶联免疫法、光散射/荧光比率法等。但是这些方法因为各自的多种局限性目前并未实现广泛的应用。Qian Chen[48]等人利用红发射碳点建立了一种光学的检测方法，该方法的检测限为 18.27 nmol/L。

3 结论与展望

3.1 随着对 PFCs 研究的深入，其对人体的危害日益明了。目前存在很多人体暴露于这些有害物质的方式，而 PFOS 是多种污染物中的主要污染物质之一。由于 PFOS 具有很强的生物富集性和较长的半衰期，且目前国内的检测方法不够完善，对于很多样品基质中微量的 PFOS 难以检出，所以对 PFOS 的检测方面应该进行更多更深入的研究。目前已有报道证实一次性纸杯在盛装低浓度酒精饮料以及油脂类液体时，纸杯中的 PFOS 更容易溶出，但关于其他材料中如罐头、不粘锅等的 PFOS 迁移到食物中的机制以及所有材料中哪些材料更容易发生迁移和哪些食物基质更容易蓄积从包装材料中迁移出来的 PFOS 需要更进一步的探索。

3.2 人类接触 PFOS 等 PFCs 最主要的方式就是通过食物，因此建立快捷、高效的检测方法非常必要。目

前对于检测 PFOS 应用最多的方法是液相色谱串联质谱，但是该方法适用的食品基质并不是很多，而且与飞行时间质谱法比较起来灵敏度、检测限略低。液相色谱与质谱串联技术以后的发展方向是可通过建立更适宜的样品前处理方式使检测方法具有更高的灵敏度及更好的选择性。另外，对食品接触材料中 PFOS 等 PFCs 的检测方法进行完善并对结果进行统计分析具有重要意义。

3.3 同时，能很好代替 PFOS 的替代品的研究开发还需要更大的研究力度，尽快探索开发出具有优良性能而且对人体无害、绿色环保的表面活性材料对于降低 PFCs 尤其是 PFOS 的污染具有重大的意义。自 2009 年 PFOS 被收入《斯德哥尔摩公约》附录后，包括中国在内的很多国家对 PFOS 的限量及标准化作出了很多工作，也出台了很多相关法律。但是目前的 PFOS 污染程度不仅在慢慢地超过生态的可接受范围，而且由于其富集性，对很多动物已经产生了一些毒害作用。所以想要拥有更好的生态环境，还需要政府部门尽快完善对无论是进出口还是国内商品的限量标准及法规。因此，解决 PFOS 污染的问题需要研究清楚食品接触材料中 PFOS 在不同食品基质中迁移的具体基质和影响条件；优化样品前处理时 PFOS 的富集条件；建立高灵敏度、高选择性、低检测限、快捷、高效的检测方法；探索开发具有优良性能的 PFOS 的替代品以及完善相关法律法规及标准。

参考文献

[1] 李志芬,马太玲,史雅娟.持久性有机污染物全氟辛烷磺酸 PFOS 污染生态环境研究进展[J].山东农业大学学报(自然科学版),2015,46(2): 204-210
LI Zhi-fen, MA Tai-ling, SHI Ya-juan. A review for the studies on polluting ecological environment of the persistent organic pollutant perfluorooctane sulfonate (PFOS) [J]. Journal of Shandong Agricultural University (Natural Science Edition), 2015, 46(2): 204-210

[2] LIU Shu-yu, YANG Ren-jun, YIN Nuo-ya, et al. Environmental and human relevant PFOS and PFOA doses alter human mesenchymal stem cell self-renewal, adipogenesis and osteogenesis [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019 (169): 564-572

[3] 张美,楼巧婷,邵倩文,等.全氟化合物污染现状及风险评估的研究进展[J].生态毒理学报,2019,14(3): 30-53
ZHANG Mei, LOU Qiao-ting, SHAO Qian-wen, et al. Research progress of perfluorinated compounds pollution status and risk assessment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(3): 30-53

[4] 陈剑君,方凯,胡鸣韵.PFOA 和 PFOS 检测方法研究进展[J].化工生产与技术,2011,3: 9-11
CHEN Jian-jun, FANG Kai, HU Ming-yun. Research progress of detection methods for perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) [J]. Chemical Production and Technology, 2011, 3: 9-11

[5] 魏静娜,王亚旭,周茜,等.一次性纸杯中全氟辛酸及全氟辛烷磺酸的膳食暴露研究[J].食品工业科技,2020,41(8):202-209
WEI Jing-na, WANG Ya-xu, ZHOU Qian, et al. Dietary exposure to perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid through disposable carboard cups [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(8): 202-209

[6] 王雨昕,李敬光,赵云峰,等.厦门市母乳中全氟有机化合物污染水平分析[J].中国卫生检验杂志,2019,29(17):2019-2052
WANG Yu-xin, LI Jing-guang, ZHAO Yun-feng, et al. Contamination analysis of perfluoroalkyl substances in breast milk from Xiamen [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2019, 29(17): 2019-2052

[7] 郑翌,冷桃花,潘煜辰,等.全氟化合物在食品中的污染情况及检测方法研究进展[J].食品工业科技,2019,40(10):314-319
ZHENG Yi, LENG Tao-hua, PAN Yu-chen, et al. Research progress on contamination and determination methods of perfluorinated compounds in food [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(10): 314-319

[8] 郭晋姝,王金有,武佳琪,等.PFOS 对斑马鱼的急性毒性及安全浓度评价[J].安徽农业科学,2017,45(7):92-95
GUO Jin-shu, WANG Jin-you, WU Jia-qi, et al. Acute toxicity and safe concentration assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) to danio rerio [J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2017, 45(7): 92-95

[9] I Zabaleta, E Bizkarguenaga, D Bilbao, et al. Fast and simple determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in different packaging materials [J]. Talanta, 2016, 152: 353-363

[10] 郑莉,吴飞,谭克俊.全氟辛烷磺酸高灵敏共振光散射分析测定[J].西南大学学报(自然科学版),2014,36(1):78-82
ZHENG Li, WU Fei, TAN Ke-jun. High sensitive resonance light scattering analysis of perfluorooctane sulfonic acid [J]. Journal of Southwest Universuty (Natural Science Edition), 2014, 36(1): 78-82

[11] 张宵月,肖静,徐苗苗,等.PFOS 致大鼠肝毒性及其作用机制

研究[J].生态毒理学报,2018,13(6):226-233
ZHANG Xiao-yue, XIAO Jing, XU Miao-miao, et al. The mechanism of PFOS inducing liver toxicity in rats [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, 13(6): 226-233

[12] Marco E Francoa, Grace E, et al. Altered expression and activity of phase I and Ⅱ biotransformation enzymes in human liver cells by perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) [J].Toxicology, 2020 (430): 152339

[13] Rachel M Foguth, R Wesley Flynn, Chloe de Perre, et al. Developmental exposure to perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) selectively decreases brain dopamine levels in Northern leopard frogs [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2019, (377):114623

[14] GUO Jin-shu, WU Pan-hong, CAO Jin-ling, et al. The PFOS disturbed immunomodulatory functions *via* nuclear Factor-kB signaling in liver of zebrafish [J]. Fish and Shellfish Immunology, 2019(91): 87-98

[15] 赵雪松,任新,段小月,等.全氟辛烷磺酸盐暴露对斑马鱼胚胎发育毒性与氧化应激的影响[J].唐山学院学报,2016,29(6):12-16
ZHAO Xue-song, REN Xin, DUAN Xiao-yue, et al. On the effect of PFOS on develop metal toxicity and oxidative stress in zebrafish embryos [J]. Journal of Tangshan University, 2016, 29(6): 12-16

[16] 孙诗博,李武,潘小元,等.PFOS 对斑马鱼胚胎发育及 SOD、MDA 和 GSH 含量的影响[J].实用预防医学,2015,22(6):648-650
SUN Shi-bo, LI Wu, PAN Xiao-yuan, et al. Effects of PFOS on zebrafish embryo development and SOD、MDA and GSH levels in zebrafish larvae [J]. Practical Preventive Medicine, 2015, 22(6): 648-650

[17] Ricardo Arrieta-Cortesa, Paulina Farias, Carlos Hoyo-Vadillo,et al. Carcinogenic risk of emerging persistent organic pollutant perfluorooctane sulfonate (PFOS):A proposal of classification [J]. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2017, 83: 66-80

[18] Bruce H. Alexander, Geary W. Olsen, Dvm. Bladder cancer in perfluorooctanesulfonyl fluoride manufacturing workers [J]. Annals of Epidemiology, 2007, 17(6): 471-478

[19] LIU Bao-lin, ZHANG Hong, YAO Dan, et al. Perfluorinated compounds (PFCs) in the atmosphere of Shenzhen, China: Spatial distribution, sources and health risk assessment [J]. Chemosphere, 2015, 138: 511-518

[20] Bj rklund J A, Thuresson K, De Wit C A. Perfluoroalkyl compounds(PFCs)in indoor dust: Concentrations, human exposure estimates, and sources [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(7): 2276-2281

[21] 张佳骥,薛晓燕,黄楚珊,等.珠江三角洲同沙水库全氟辛酸和全氟辛烷磺酸污染现状调查[J].环境化学,2017,36(12):2600-2608
ZHANG Jia-ji, XUE Xiao-an, HUANG Chu-shan, et al. Survey of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in surface water from Tongsha reservoir of pearl river delta, South China [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(12): 2600-2608

[22] 高祥云,李霁,王晓南,等.基于生长发育毒性终点的国内外部分水体中全氟辛烷磺酸盐生态风险评价[J].环境化学,2018,37(8):1789-1795
GAO Xiang-yun, LI Ji, WANG Xiao-nan, et al. Growth and development toxicity based ecological risk assessment of PFOS in freshwater of domestic and abroad [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 1789-1795

[23] 王旭峰,王强,黎智广,等.广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价[J].环境科学,2019,4(40):1931-1937
WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, et al. Contamination characteristics and safety risk assessment of perflurorinated alkylated substances in aquatic products from Guangzhou [J]. Environmental Science, 2019, 4(40): 1931-1937

[24] Domingo J L, Ericson-Jogsten I, Perelló G, et al. Human exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain: Contribution of drinking water and fish and shellfish [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(17): 4408-4415

[25] 周殿芳,吕磊,周剑光,等.长江流域黄鳝中全氟化合物的残留特征及其来源探讨[J].渔业科学进展,2018,39(5):158-165
ZHOU Dian-fang, LYU Lei, ZHOU Jian-guang, et al. Residual characteristics and source of perfluorinated compounds in *Monopterus albus* of the Yangtze River [J]. Progress in Fishery Sciences, 2018, 39(5): 158-165

[26] He´ctor Gallart-Ayala, Oscar Nu´n˜ez, Paolo Lucci. Recent advances in LC-MS analysisof food-packaging contaminants [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2013(42): 99-124

[27] 闫萌萌,陈萌,孟宪双,等.离子液体分散液液微萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸的迁移量[J].色谱,2018,36(8):738-744
YAN Meng-meng, CHEN Meng, MENG Xian-shuang, et al. Determination of migration of perfluorooctanoic acid and

perfluorooctane sulfonic acid from food contact materials by ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(8): 738-744

[28] 刘征辉,周茜,魏静娜,等.食品接触材料中全氟化合物的迁移规律研究[J].食品安全质量检测学报,2019,10(12):3845-3850
LIU Zheng-Hui, ZHOU Qian, WEI Jing-na, et al. Study on the migration of perfluorinated compounds in food contact materials [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(12): 3845-3850

[29] 朱朝梁,温现明,邓小川,等.离子液体合成及其在萃取分离中的应用进展[J].盐湖研究,2016,24(3):55-59
ZHU Chao-liang, WEN Xian-ming, DENG Xiao-chuan, et al. Advances in ionic liquid synthesis and its application in extraction separation [J]. Journal of Salt Lake Research, 2016, 24(3): 55-59

[30] TANG Cai-ming, TAN Jian-hua, WANG Chun-wei, et al. Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonatein cooking oil and pig adipose tissue using reversed-phase liquid-liquid extraction followed by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2014 (1341): 50-56

[31] 李婷,侯晓东.液相色谱串联质谱法测定包装材料中全氟辛烷磺酸不确定度的评定[J].包装与食品机械,2015,33(4):64-68
LI Ting, HOU Xiao-dong. Uncertainty evaluation for determining PFOS in packaging material by LC/MS [J]. Packaging and Food Machinery, 2015, 33(4): 64-68

[32] 贺锦灿,张诗韵,苏榆媛,等.典型全氟有机酸类化合物的样品前处理与分析方法研究进展[J].色谱,2020,38(1):86-94
HE Jin-can, ZHNAG Shi-yun, SU Yu-yuan, et al. Progress on the sample techniques and analytical methods for typical perfluorinated organic acids [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2020, 38(1): 86-94

[33] 林钦.聚酰胺固相萃取法检测动物源食品中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸[J].食品科学,2013,34(10):241-245
LIN Qin. Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulphonic acid in foods of animal origin using polyamide solid-phase extraction [J].Food Chemistry, 2013, 34(10): 241-245

[34] Magdalena Surmaa, Wiesław Wiczkowski, Ewa Cieślik, et al. Method development for the determination of PFOA and PFOS in honey based on the dispersive solid phase extraction (d-SPE) with micro-UHPLC-MS/MS system [J]. Microchemical Journal, 2015(121): 150-156

[35] 王利兵,吕刚,冯智劼,等.液相色谱-质谱/质谱法测定包装材料中的全氟辛酸及其盐类物质[J].色谱,2007,25(1):115-116
WANG Li-bing, LYU Gang, FENG Zhi-jie, et al. HPLC-MS /MS determination of perfluorooctanoic acid and its salts in packaging materials [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2007, 25(1): 115-116

[36] 张岩,庞坤,吕品,等.液相色谱-串联质谱法测定食品用纸容器中全氟辛酸[J].食品科学,2012,33(22):207-209
ZHANG Yan, PANG Kun, LYU Pin, et al. Determination of perfluorooctanoic acid (PFOA) in paper food containers by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2012, 33(22): 207-209

[37] 罗世鹏,商贵芹,陈明,等.食品接触材料中全氟化合物检测方法的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2013,4(4):993-997
LUO Shi-peng, SHANG Gui-qin, CHEN Ming, et al. Research advances on determination methods for perfluorinated compound in food contact materials [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2013, 4(4): 993-997

[38] 陈笑梅,刘慧婷,谢维斌,等.食品接触材料中全氟烷基磺酸类化合物的 HPLC-MS/MS 测定[J].食品科学,2010,31(8):174-176
CHEN Xiao-mei, LIU Hui-ting, XIE Wei-bin, et al. HPLC-MS/MS Determination of perfluoroalkane sulfonates in food contact materials [J]. Food Chemistry, 2010, 31(8): 174-176

[39] 王浩,邵明媛,贾婧怡,等.液相色谱-串联质谱法同时测定婴幼儿配方乳粉中全氟辛酸、全氟辛烷磺酸、双酚A和壬基酚残留[J].色谱,2018,36(12):1279 -1283
WANG Hao, SHAO Ming-yuan, JIA Jing-yi, et al. Simultaneous determination of perfluoric acid, perfluorooctane sulfonic acid, bisphenol A, nonylphenol in infant milk powder by high-performance liquid chromatography- tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2018, 36(12): 1279-1283

[40] Sebastiaan Dolman, Matthias Pelzing. An optimized method for the determination of perfluorooctanoic acid, perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals in different matricesusing liquid chromatography/ion-trap mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography B, 2011(879): 2043-2050

[41] Chiao-Li Tseng, Li-Lian Liu, Chien-Min Chenc, et al.

Analysis of perfluorooctane sulfonate and related fluoro-chemicals in water and biological tissue samples by liquid chromato-graphy ion trap mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1105: 119-126

[42] Maria Pilar Martinez-Moral, Maria Teresa Tena. Determination of perfluorocompounds in popcorn packaging by pressurized liquid extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Talanta, 2012, 101: 104-109

[43] Cristina Moreta, María Teresa Tena. Determination of perfluorinated alkyl acids in corn, opcorn and popcorn bags before and after cooking by focused ultrasound solid–liquid extraction, liquid chromatography and quadrupole-time of flight mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1355: 211-218

[44] Somrutai Poothong, Suwanna Kitpati Boontanon, Narin Boontanon. Determination of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in food packaging using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 205-206: 139-143

[45] Effrosyni Zafeirakia, Danae Costopouloua, Irene Vassiliadou, et al. Determination of perfluorinated compounds (PFCs) in various foodstuff packaging materials used in the Greek market [J]. Chemosphere, 2014, 94: 169-176

[46] 刘慧婷.食品接触材料及纺织品、皮革中全氟化合物的检测方法研究[D].杭州:浙江大学,2011
LIU Hui-ting. Analysis of perfluorinated compounds in food contact materials、textile and leather [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011

[47] 吕刚.药品包装材料中全氟辛烷磺酸类物质检测与安全评价技术[D].天津:天津大学化工学院,2009
LIU Gang. Study on determination and safety assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in drug packaging materials [D]. Tianjin: College of Chemical Engineering of Tianjin University, 2009

[48] CHEN Qian, ZHU Pan-pan, XIONG Jie, et al. A sensitive and selective triple-channel optical assay based on red-emissive carbon dots for the determination of PFOS [J]. Microchemical Journal, 2019, 145: 388-396

（上接第 53 页）

[17] LIU Mei-ju, SUN Ai-gang, ZHAO SG, et al. Resveratrol improves *in vitro* maturation of oocytes in aged mice and humans [J]. Fertil Steril, 2018,109(5):900-907

[18] 刘兰,饶智国,张志敏,等.白藜芦醇上调 BTG2 表达抑制肝癌 HepG2 细胞增殖[J].现代肿瘤医学,2019,27(20):3556-3560
LIU Lan, RAO Zhi-guo, ZHANG Zhi-min, et al. Resveratrol up regulates BTG2 expression and inhibits HepG2 cell proliferation [J]. Modern Oncology, 2019, 27 (20): 3556-3560

[19] 王子薇,刘英博,于洋,等.白藜芦醇对小鼠淋巴细胞分泌细胞因子的影响[J].现代畜牧兽医,2018,11:20-24
WANG Zi-wei, LIU Ying-bo, YU Yang, et al. Effect of resveratrol on cytokine secretion of mouse lymphocytes [J]. Modern Animal Husbandry and Veterinary, 2018, 11: 20-24

[20] Marzouk H, Farag Y, El-Hanafi HM, et al. Serum IL 4 and its gene polymorphism (rs79071878) in Egyptian children with familial Mediterranean fever [J]. Clin Rheumatol, 2018, 37(12): 3397-3403

[21] Behzadi P, Behzadi E, Ranjbar R. IL-12 family cytokines: General characteristics, pathogenic microorganisms, receptors, and signalling pathways [J]. Acta Microbiol Immunol Hung, 2016, 63(1): 1-25

[22] Zaidi M R. The interferon-gamma paradox in cancer [J]. Interferon Cytokine Res, 2019, 39(1): 30-38