

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241013001

引用格式: 李润, 赵菁蕾, 胡家勇, 等. 动物源性食品中全氟及多氟化合物的检测方法 & 污染水平研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(10): 72–81.

LI R, ZHAO JL, HU JY, *et al.* Research progress on detection methods and pollution levels of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in animal-derived foods [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(10): 72–81. (in Chinese with English abstract).

# 动物源性食品中全氟及多氟化合物的检测方法 & 污染水平研究进展

李润<sup>1,2</sup>, 赵菁蕾<sup>2</sup>, 胡家勇<sup>1\*</sup>, 柳鑫<sup>1,2\*</sup>

[1. 国家市场监督管理总局重点实验室(动物源性食品中重点化学危害物检测技术), 武汉 430075;  
2. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 武汉 430023]

**摘要:** 全氟及多氟化合物(perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, PFASs)因其环境持久性、生物累积性、疏水疏油性 & 化学稳定性, 被广泛应用于工业生产和日常生活。然而, 这些化合物的广泛存在对生态环境 & 人类健康构成了严重威胁, 尤其是通过动物源性食品(如鱼类、贝类、家禽及其加工产品等)的膳食摄入, 是人类暴露于 PFASs 的主要途径之一。为有效评估其健康风险并制定相关监管政策, 建立快速、高效、灵敏的检测方法以监测动物源性食品中的 PFASs 污染水平至关重要。本文系统综述了动物源性食品中 PFASs 的样品前处理方法, 并重点探讨了色谱技术及色谱-质谱联用技术在检测中的应用进展。进一步总结了不同基质的动物源性食品中 PFASs 污染水平的研究现状, 为环境污染评估、食品安全监管及检测技术的优化提供了重要参考。

**关键词:** 动物源性食品; 全氟及多氟化合物; 检测方法; 污染水平

## Research progress on detection methods and pollution levels of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in animal-derived foods

LI Run<sup>1,2</sup>, ZHAO Jing-Lei<sup>2</sup>, HU Jia-Yong<sup>1\*</sup>, LIU Xin<sup>1,2\*</sup>

(1. Technology Innovation Center of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food, State Administration for Market Regulation, Wuhan 430075, China; 2. School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

**ABSTRACT:** Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs), characterized by their environmental persistence, bioaccumulation potential, hydrophobic and oleophobic properties, and chemical stability, have been

收稿日期: 2024-10-13

基金项目: 国家市场监督管理总局重点实验室(动物源性食品中重点化学危害物检测技术)开放课题项目(KF-202301); 国家重点研发计划项目(2022YFF1102500)

第一作者: 李润(2002—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为食品加工与安全。E-mail: 2212371047@qq.com

\*通信作者: 胡家勇(1989—), 男, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: hjyong0213@163.com

柳鑫(1987—), 男, 教授, 主要研究方向为食品安全风险评估。E-mail: liuxinhook@whpu.edu.cn

extensively applied in industrial production and daily life. However, the widespread presence of these compounds poses significant threats to both ecological systems and human health. Dietary intake, particularly through animal-derived foods (e.g., fish, shellfish, poultry, and their processed products), represents a primary pathway of human exposure to PFASs. To effectively assess their health risks and formulate relevant regulatory policies, it is crucial to establish rapid, efficient, and sensitive detection methods for monitoring PFAS contamination levels in animal-derived foods. This review systematically summarized sample preparation techniques for PFAS analysis in animal-derived foods and highlights advancements in chromatographic and chromatographic-mass spectrometric methods for detection. Furthermore, it provided an overview of current research on PFAS contamination levels across various food matrices, offering critical insights for environmental pollution assessment, food safety regulation, and optimization of analytical technologies.

**KEY WORDS:** animal-derived foods; perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances; detection methods; contamination levels

## 0 引 言

全氟及多氟化合物(perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类结构多样的人造氟化化学物质<sup>[1]</sup>, 广泛存在于环境中, 且具有显著的全球迁移性<sup>[2]</sup>。这些物质由于其难以完全生物降解的特性<sup>[3]</sup>, 已成为环境毒物, 并通过多种途径对人类和生态系统健康构成威胁<sup>[4]</sup>。其中, 研究最为广泛且具有代表性的 PFASs, 包括全氟烷基羧酸类(perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)和全氟烷基磺酸类(perfluoroalkyl sulfonic acids, PFASAs), 主要化合物包括: 全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)、全氟辛烷羧酸(perfluorooctane carboxylic acid, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟己烷磺酸(perfluorohexanesulfonic acid, PFHxS)等<sup>[5]</sup>。这些全氟烷基物质的分子结构包含了具有极强化学稳定性的全氟烷基链(-C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)与官能团(如羧酸或磺酸), 使其具备了极强的持久性。与此同时, 部分多氟烷基物质则包含至少一个全氟烷基段、一个非氟化碳段以及一个官能团, 通常被称为“前体物质”, 因为它们在环境中会降解为末端的 PFCAs 或 PFASAs<sup>[6]</sup>。

根据碳链长度, PFASs 可进一步分为短链和长链物质, 短链 PFAS(如 C<7 的 PFCAs 和 C<6 的 PFASAs)与长链 PFAS(如 C≥7 的 PFCAs 和 C≥6 的 PFASAs)在环境中表现出不同的行为特征<sup>[7]</sup>。近年来, 短链 PFAS 在工业应用中逐渐替代了长链 PFAS, 以减少对环境和健康的危害。然而, 研究表明, 短链 PFAS 尽管在毒性上低于长链 PFAS, 但其在水中的溶解性较高, 且在地下水和土壤污染情况下具有更强的迁移性<sup>[8]</sup>。此外, PFAS 的衰变和脱氟速率受到头部基团和氟烷基链长度的显著影响<sup>[9]</sup>。由于其碳氟键的稳定性, PFASs 在化学、热稳定性、表面活性性和疏水疏油性方面表现优异, 广泛应用于表面活性剂、涂料、黏合剂、乳化剂、润滑剂等产品中<sup>[10-11]</sup>。随

着这些化合物的废弃和降解, 垃圾填埋场、污水处理厂以及污水污泥等成为其潜在间接来源, 许多前体物质最终转化为 PFCAs 或 PFASAs 并释放到环境中<sup>[12-13]</sup>。

根据《斯德哥尔摩公约》, 部分 PFASs 已被列入受控清单, 并逐步限制其生产和使用。2016 年, 美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency, EPA)为 PFOS 和 PFOA 设定了终生健康建议水平为 0.07 μg/L, 并正在制定其他 PFAS 类别的建议标准<sup>[14]</sup>。

PFASs 通过多种途径进入食物链, 尤其是在动物源性食品中, 其中主要来源为受污染的动物生长环境和饲料添加剂<sup>[15]</sup>。此外, PFAS 与脂肪酸结合蛋白的相互作用是决定其在生物体内蓄积的重要因素<sup>[16]</sup>。研究表明, 鱼类和海鲜是 PFASs 进入人类饮食的主要途径之一, 尤其是当地捕捞的淡水鱼类, 常常成为人类接触 PFAS 的主要来源<sup>[17-18]</sup>。PFOS 和 PFOA 作为研究中最常见的两种全氟化合物, 已在多种动物组织中广泛分布, 并在人类血清中具有较长的半衰期, 分别可达约 5 年和 3 年<sup>[19-20]</sup>。根据现有调查, 瑞典、西班牙和加拿大的研究结果发现, PFOS 的含量在部分鱼类中高达 23 mg/kg, 且在牛肉、海鱼和碎牛肉等动物性食品中也存在一定浓度<sup>[21-22]</sup>。PFASs 在动物源性食品中的含量通常呈现亲脂性特征, 尤其在血液、肝脏和肾脏中的浓度高于肌肉<sup>[23]</sup>。

PFASs 的污染已经成为全球关注的环境问题, 许多研究表明, 这些化合物不仅存在于沉积物、空气、水、植物、食品包装材料和土壤等环境介质中<sup>[24-25]</sup>, 而且通过饮食途径进入人体后, 会在肝脏、免疫系统、甲状腺激素等器官中积累, 可能对健康产生长期负面影响<sup>[26-28]</sup>。此外, PFASs 也被认为是潜在的致癌物<sup>[29]</sup>。在食品领域, PFAS 的检测方法通常包括样品提取、净化和液相色谱-串联质谱法(liquid chromatography-tandem mass spectrometry, LC-MS/MS)分析。三重四极杆质谱(triple-quadrupole mass

spectrometry, QqQ-MS/MS)是目前应用最广泛的分析技术。然而,生物基质中的内源性化合物,特别是与分析物共洗脱的干扰物,可能对分析结果产生影响<sup>[30]</sup>。因此,为了提高分析灵敏度和准确性,亟需开发更高效、精确的检测方法,以克服基质效应对 PFASs 检测的干扰。

本文综述了动物源性食品中 PFASs 的检测方法、污染水平以及其潜在的健康风险,重点讨论了样品前处理技术和色谱-质谱联用技术的应用进展。鉴于 PFASs 在环境中的持久性和生物累积性,它们对人类健康构成长期威胁,因此开发高效且灵敏的检测方法对监测动物源性食品中的 PFAS 污染具有重要意义。此项研究为评估 PFASs 在食品中的分布、迁移及其健康风险提供了科学依据,也为制定相关食品安全标准和政策提供了理论支持。

## 1 动物源性食品中 PFASs 的检测方法

通过检索 X-MOL、PubMed 等数据库,筛选与动物源性食品中 PFASs 检测和污染相关的文献,关键词包括“动物源性食品”“PFASs”“鱼”“鸡”“PFOA”等,并手动筛选出符合条件的文献进行整理。研究表明,当前关注的主要 PFASs 包括 PFOA 和 PFOS 等。常用的萃取方法包括甲醇/氢氧化钾提取和甲醇/乙腈直接提取等,提纯方法主要采用固相萃取和分散固相萃取等技术。PFASs 的检测方法主要为 LC-MS/MS 和气相色谱-串联质谱法(gas chromatography-tandem mass spectrometry, GC-MS/MS)。

### 1.1 样品前处理方法

样品前处理是对样品中待测物质进行提取、净化和浓缩等一系列步骤,旨在去除样品中的杂质,提高目标化合物的富集程度,并减少基质效应对检测结果的干扰。在动物源性食品中,PFASs 通常以痕量存在,因此前处理步骤在检测过程中尤为关键。选择合适的提取方法不仅能够提高检测的灵敏度,还能增强检测的准确性和可靠性。例如,通过优化液-液萃取或固相萃取等技术,可以更高效地从复杂的食品基质中分离出 PFASs,从而提高最终分析结果的精确度。

#### 1.1.1 离子对萃取

离子对萃取法,又称离子缔合萃取,是一种利用阳离子和阴离子通过较强的静电力相结合形成的疏水性离子缔合物进行萃取的方法。在这一过程中,被萃取物质通常是疏水性的离子缔合物,即阳离子和阴离子通过静电力结合在一起的化合物。该方法通常以四丁基硫酸氢铵作为离子对试剂,以叔丁基甲基醚作为萃取剂,除此之外可能用到的试剂还有离子对试剂(强酸或强碱)、阳离子交换树脂或阴离子交换树脂、有机溶剂、缓冲液及其他辅助试剂。其中阳离子交换树脂或阴离子交换树脂主要用于固定相,通

过静电吸引力将带相反电荷的目标化合物吸附在柱上。JEONG 等<sup>[31]</sup>为了测量韩国海鲜中 PFOA、PFOS 及其他 PFASs 的含量,利用离子配对法结合高效液相色谱-串联质谱法(high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS/MS)调查了 302 个海鲜样本中 19 种不同类型的全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)的含量,在不同的天数内进行 3 次验证,以确定日间的准确性和精密度,发现准确率为 80%~120%,其中 PFOA、全氟十三酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、PFOS 和全氟戊酸(perfluoro-n-pentanoic, PFPeA)水平最高,分别出现在干海鲜、罐头和盐腌 33 种海鲜、加工鱼粮和调味紫菜中。但是对于全氟丁酸(perfluorobutyric acid, PFBA)来说,使用离子对方法提取比用弱阴离子固相萃取柱(weak anion exchange-solid phase extraction, SPE-WAX)提取的回收率低近 30%<sup>[32]</sup>。

#### 1.1.2 溶剂萃取(甲醇/乙腈直接萃取)

用甲醇/乙腈直接萃取可以达到更好的分离效果,其通常与固定相结合使用。甲醇/乙腈直接萃取可以高效溶解多种有机物和无机物,也适用于血清样本中的蛋白质沉淀,能够有效移除大分子蛋白质。有研究对 QuEChERS 样品制备方法和甲醇/乙腈进行萃取的方法进行了比较总结,前者会导致极性物质的损失,而使用甲醇/乙腈进行提取时可以通过添加水和/或酸来优化提取过程<sup>[33]</sup>。MIKOLAJCZYK 等<sup>[34]</sup>以甲醇/氢氧化钾作为提取剂,通过 LC-MS/MS 测定了笼内、生态和自由放养生产的家禽蛋中受 PFASs 污染的程度,主要包括 PFOS、PFOA、PFNA、PFHxS 水平,其中有机鸡蛋蛋是受污染最大的,其次是自由放养和笼内禽蛋。

#### 1.1.3 溶剂萃取(碱性消化)

碱性消化是一种用于从污水、土壤、沉淀物或生物样品中提取 PFASs 的方法。在碱性消解和提取过程中,常用的萃取液主要包括某些碱性溶液和有机溶剂的组合,常见的碱性溶液有氢氧化钠和氢氧化钾,有机溶剂有甲醇、乙腈,通常有机溶剂会根据具体的实验需求与水混合,其混合物可以在碱性环境中用于优化萃取过程。这种混合液可以调节萃取的极性,也可以使目标化合物更易于溶解。PÉREZ 等<sup>[35]</sup>测定了不同地理区域的 283 种食品(38 种来自巴西,38 种来自沙特阿拉伯,35 种来自西班牙,36 种来自塞尔维亚)中 21 种 PFAS 的水平,在前处理时首先采用碱性消化法提取牛奶、乳制品和固体基质,在样品中加入 10 mL 的氢氧化钠溶液(20 mmol/L 甲醇溶液),进行转速消化再离心,随后使用湍流色谱法(turbulent chromatography, TFC)进行纯化,然后使用甲酸酸化至 pH 4.5 的超纯水将液体样品和提取物装入富集柱中。

#### 1.1.4 其他萃取方法

除了以上几种处理方法外,还出现了新的优化方法用于动物源性食品中 PFASs 的测定,如蛋白质沉淀法。

TAHZIZ 等<sup>[36]</sup>尝试了几种净化和提取程序的组合, 包括碱性酶解、简单蛋白质沉淀、超声以及固相萃取(solid phase extraction, SPE), 最终选择了简单的蛋白质沉淀法对禽蛋的蛋黄样品中 PFOS、PFOA 进行萃取, 加标后, 用乙腈作为提取剂, 进行涡旋离心后, 将上清液转移到新的、干净的聚丙烯管中进行氮吹, 干燥后加入甲醇涡旋过滤后用 LC-MS/MS 进行测定, 该方法中 PFOS、PFOA 的平均回收率在 84%到 102%。

表 1 对动物源性食品中 PFASs 的不同萃取方法进行了总结, 虽然动物源性食品中 PFASs 的前处理方法有很多, 但各有优点和缺点。另外, 为了更有效地富集目标化合物, 降低基质效应带来的影响, 萃取方法优化和萃取后的净化步骤也十分重要。

## 1.2 靶向分析方法

靶向分析是一种预先设定特定化合物或化合物类别的检测方法, 目的是准确量化和确认已知物质的存在。在这种分析中, 研究者会提前确定要分析的目标化合物, 并使用特定的分析方法, 如液相色谱-质谱法(liquid chromatograph-mass spectrometry, LC-MS), 气相色谱-质谱法(gas chromatograph-mass spectrometry, GC-MS)等, 针对这些特定化合物进行定量和定性。

### 1.2.1 液相色谱-串联质谱法

在动物源性食品中, 检测 PFAS 的污染水平是一个重要的研究领域。LC-MS 作为一种常用的分析方法, 在 PFAS 的检测中发挥了重要作用。

LC 是一种有效的分离技术, 适用于分离非挥发性、高极性或热不稳定的化合物。MS 则用于对分离后的化合物进行定性和定量分析。LC 与 MS 的联用能够提供更高的灵敏度和选择性, 使得在复杂基质中检测低浓度的 PFAS 成为可能。在 PFAS 的分析中, LC-MS/MS 被广泛应用于食品、环境和生物样本的检测。特别是在动物源性食品中, LC-MS 能够有效检测多种 PFAS, 提供有关其污染水平的重要数据。CHEN 等<sup>[39]</sup>开发了一种用于小型化固相萃取的吸附剂金属有机骨架(metal organic framework, MOF), 将其与 LC-MS/MS 结合, 测定动物源性食品中含氟调聚物及其代谢物。该方法的回收率在 78.0%到 90.3%之间, 相对标准偏差小于 12.0%, 与其他传统方法相比, 具有简单、高效、经济等优点。通过不断优化检测方法和加强对 PFAS 污染的研究, 可以更好地保障食品安全, 保护公众健康。REN 等<sup>[41]</sup>将设计出的提取方法与 LC-MS/MS 结合, 从牛奶中快速提取具有挥发性的 PFOA 和 PFOS。LC-MS/MS 在检测动物源性食品中的 PFASs 是最优选的技术, 但代价是仪器昂贵<sup>[46-47]</sup>。

表 1 动物源性食品中 PFASs 检测样品前处理方法  
Table 1 Sample preparation methods for PFASs detection in animal-derived foods

| 样品类型                 | 目标化合物                        | 提取         | 提纯方法                       | 参考文献 |
|----------------------|------------------------------|------------|----------------------------|------|
| 鱼、肉、肝脏               | PFOS、PFOSA、PFOA              | /          | SPE (Oasis WAX)            | [26] |
| 鸡蛋                   | PFOS、PFOA、PFNA、PFHxS         | 甲醇/氢氧化钾    | SPE (Oasis WAX, ENVI Carb) | [34] |
| 鱼                    | PFOS, PFBA, PFAS             | 甲醇/乙腈      | QuEChERS                   | [33] |
| 牛奶、乳制品和鸡蛋            | PFOS 和 PFOA、PFBA、PFHxA、PFOSA | 碱性消化       | TFC                        | [35] |
| 海鲜                   | PFOA、PFTrDA、PFOS 和 PFPeA     | 离子对萃取      | 液液萃取                       | [31] |
| 油脂                   | PFOA、PFBA                    | /          | QuEChERS (d-SPE)           | [37] |
| 禽蛋                   | PFOS、PFOA                    | 乙腈         | SPE                        | [36] |
| 鱼类肌肉组织               | PFSA、PFCA                    | ASE        | SPE                        | [38] |
| 动物组织                 | 8-2 FTOH                     | /          | 小型化固相萃取                    | [39] |
| 肉类(牛、鱼和猪肌肉)、牛肝、鸡蛋和牛奶 | PFNA、PFDA、PFOS 和 PFUnA       | 乙腈         | QuEChERS (d-SPE)           | [40] |
| 牛奶                   | PFOA、PFOS                    | MIP-PR-DFE | /                          | [41] |
| 猪肉                   | PFOA、PFNA、PFDA               | MIP-PR     | QuEChERS (d-SPE)           | [42] |
| 牛奶                   | PFASs                        | /          | QuEChERS                   | [43] |
| 鱼                    | PFOSs                        | 乙腈         | SPE (Oasis WAX)            | [44] |
| 鸡蛋                   | PFOSs                        | /          | /                          | [45] |

注: 全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA), 全氟辛烷磺酰胺(perfluorooctane sulfonamide, PFOSA), 8-2 含氟调聚物醇(8-2 fluorotelomer alcohol, 8-2FTOH), 全氟十一烷酸(perfluoroundecanoic acid, PFUnA), 全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA), 分子印迹酚醛树脂(molecularly imprinted-phenolic resin, MIP-PR), 分子印迹酚醛树脂-分散过滤萃取(molecularly imprinted phenolic resin-dispersive filter extraction, MIP-PR-DFE), 分散固相萃取(dispersiv- solid phase extraction, d-SPE); /表示文献中未有此项内容。

### 1.2.2 气相色谱-串联质谱法

GC-MS 是一种结合了 GC 和 MS 的分析技术, 被广泛应用于环境分析、食品安全、药物检测等领域, 该方法利用 GC 的高分离效能和 MS 的高灵敏度, 能够高效地对混合物中的组分进行定性和定量分析, 气相色谱通常用于测定挥发性和半挥发性化合物<sup>[48]</sup>, 因此风味物质的检测, 如植物香气、白酒发酵、农药残留等多使用 GC 检测。有研究利用 GC-MS/MS 结合液-液萃取检测动物组织中的 PFASs<sup>[49]</sup>, 然而, 由于 GC-MS/MS 主要适用于挥发性样品, 对许多异构体的分辨能力有限, 且前处理和衍生化步骤烦琐, 相比之下, LC-MS/MS 在快速和准确检测方面具有优势。所以目前 LC-MS/MS 检测 PFASs 更为流行。

### 1.3 非靶向分析方法

非靶向分析不预设具体分析目标, 旨在探测样品中尽可能多的化合物, 包括未知和意外的化合物。这种方法通常依赖于高分辨率质谱, 可以在不知道具体化合物的情况下, 对样品进行广泛的化学分析。非靶向分析有助于发现新的污染物、代谢物或变化趋势, 对于环境监测、新型污染物的识别和暴露评估具有重要意义。表 2 对动物源性食品中 PFASs 的检测方法进行了总结。

人们对 PFASs 的担忧主要来源于其极高的稳定性、生物蓄积性和毒性, 以及它们的广泛存在性。为了研究 PFAS 及其潜在转化产物在环境中的输入、归宿以及人类和野生动物暴露 PFASs 的途径, 需要采用先进的分析方法。研究者通常结合高分辨质谱 (high resolution mass

spectrum, HRMS) 与色谱技术, 使用非目标筛选 (non targeted screening, NTS) 方法来应对 PFAS 数量众多、化学多样性、缺乏可靠标准和信息等分析挑战<sup>[50]</sup>。使用 HRMS 的非靶向分析能够检测和鉴定样品基质中未知和意外的目标化合物<sup>[51]</sup>, 虽然已有研究将非靶向分析应用于地表水<sup>[52]</sup>、地下水<sup>[53]</sup>、饮用水、土壤、沉积物等环境样品中, 但是缺乏对动物源性食品或食品复杂基质中 PFASs 的非靶向筛选技术的研究, 比如, 传统的鱼类检测只针对少数 PFASs, 但非靶向分析能够检测到受 PFASs 严重污染水域的鱼类。液相色谱通常伴随高分辨的质谱技术 (如 Orbitrap 或 TOF-MS) 对复杂样品中的 PFASs 进行非靶向检测和识别。BOATMAN 等<sup>[54]</sup>使用 LC、离子迁移谱、MS 评估了北卡罗来纳州中部娱乐和饮用水域鱼片中的 PFAS, 以评估这些鱼片中常规靶向方法无法检测到的 PFAS。基于 LC-MS 的非靶向分析已应用于代谢组学、石油组学和环境分析, 以发现与某些生物或非生物化学反应相关的未知化合物<sup>[55]</sup>。但是由于缺乏认证标准品, 在 LC-MS/MS 的目标分析中遗漏了未知 PFAS 的浓度, 因此, 需要使用 HRMS 和其他更好的技术对 PFAS 进行非靶向分析以克服这种低估问题, 该研究可为传统和新兴 PFAS 的科学研究和政策制定提供帮助<sup>[56]</sup>。

非靶向筛选要求个性化的样品制备策略, 以从复杂的食品基质中提取多种化学成分, 理想情况下, 使用单一、广泛的样品制备方法可以提取多种化合物, 但由于样品的复杂性和分析物浓度差异, 这一过程常面临挑战<sup>[57]</sup>。

表 2 动物源性食品中 PFASs 分析仪器检测方法

Table 2 Analytical instrumentation methods for PFASs detection in animal-derived foods

| 仪器分析方法       | 目标化合物回收率/% | 定量限/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) | 检出限/( $\text{ng}/\text{g}$ ) | 参考文献 |
|--------------|------------|---------------------------------|------------------------------|------|
| LC-MS/MS     | /          | 0.001                           | /                            | [26] |
| LC-MS/MS     | /          | 0.005~0.163                     | /                            | [34] |
| LC-Q-TOF     | /          | /                               | /                            | [33] |
| LC-QqQ-MS    | 50~120     | 0.005~0.650                     | 0.017~2.000                  | [35] |
| LC-MS/MS     | 80~120     | 0.04~0.18                       | 0.01~0.06                    | [31] |
| LC-MS/MS     | 72~104     | 0.002~0.075                     | /                            | [37] |
| LC-MS/MS     | 84~102     | /                               | /                            | [36] |
| LC-ESI-MS/MS | /          | 0.05~3.79                       | 0.02~1.25                    | [50] |
| LC-MS/MS     | 78.0~90.3  | 0.10~1.5                        | /                            | [39] |
| LC-MS/MS     | 80~120     | /                               | 0.05                         | [40] |
| LC-MS/MS     | 94.7~109   | /                               | /                            | [41] |
| LC-MS/MS     | 89.3~116.3 | /                               | 0.011~0.08                   | [42] |
| LC-MS/MS     | 71.7~116   | 0.01~0.26                       | 0.004~0.079                  | [43] |
| UPLC-MS/MS   | /          | /                               | /                            | [44] |
| LC-MS/MS     | /          | <0.5                            | /                            | [45] |

注: 四极杆飞行时间仪 (liquid chromatography quatrupole time-of-flight, LC-Q-TOF), 液相色谱-电喷雾电离串联质谱 (liquid chromatography-electrospray ionisation-tandem mass spectrometry, LC-ESI-MS/MS), 超高效液相色谱-串联质谱 (ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, UPLC-MS/MS); / 表示文献中未有此项内容。

适当的样品预处理是成功分析的先决条件, 特别是要有效提取有害化合物和掺杂物, 常用的提取方法包括固-液萃取、液-液萃取、固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)、QuEChERS, 但这些方法存在分析时间长、操作复杂和选择性低等局限性。DAVID 等<sup>[58]</sup>通过靶向分析和非靶向分析检测了英国西北部 5 个淡水样本中的数百种 PFAS, 结果显示 PFOA 浓度最高达 12100 ng/L, 非靶向筛查鉴定了 89 至 1175 种不同置信水平的 PFAS, 其中 33 种为置信水平 3, 10 种为置信水平 2, 此外, 还发现了一类新型不饱和全氟烷基醚羧酸(unsaturated-perfluoroalkyl ether carboxylic acids, U-PFECAs)。JACOB 等<sup>[59]</sup>从美国 3 个工厂收集废水样本, 并采用高分辨率质谱结合目标和非目标分析方法, 非靶标分析揭示了 41 个同源序列的 PFAS, 包括 133 个同源物, 并首次报道了其中 6 个非目标 PFAS 的结构, 半定量估计显示, 每个工厂废水样本中目标和非目标 PFAS 的总浓度差异显著, 最高达 78700 ng/L。另外, 基于 MOF 的涂层材料在样品制备中表现出快速和灵敏的应用潜力<sup>[60]</sup>, 例如, MOF-5 涂层的搅拌棒可重复使用, 并且对多氯联苯的回收率超过 80%。尽管基于 MOF 的样品制备方法显示出高灵敏度和选择性, 但 MOF 的水稳定性和结构缺陷问题仍需改进。QuEChERS 方法在提取非极性和极性化合物时表现良好, 并可用于不同样品类型的分析, 但基质效应可能导致某些化合物的损失, 对蛋白质的去除可以帮助改善低分子量物质的分析, 而 QuEChERS 与分散固相萃取的结合在农药残留测定中得到广泛应用。另外共价有机框架(covalent organic framework, COF)因其低密度、大表面积、可调孔径和结构, 以及可定制的功能, 展现出相对于其他材料的独特优势, COF 近期在微量食品污染物的吸附应用方面取得了显著进展<sup>[61]</sup>。

## 2 动物源性食品中 PFASs 的污染水平

### 2.1 蛋中 PFASs

PFAS 对于动物源性食品的污染程度由于其种类、特性, 还有动物源性食品类别和产地等而有所不同。SEO 等<sup>[62]</sup>对多媒体环境中的 PFASs 进行调查, 得出的结果为全氟丁烷磺酸盐(perfluorobutanesulfonate, PFBS)主要在水体中被检测到, 而长链 PFCAs 和 PFOSs 则主要存在于灰尘、土壤、沉积物和污泥中。尽管 PFBS 和中性 PFASs 在空气中占据主导地位, 但 PFCAs 主要被检测到在植物和鱼类中。VANDER-SCHYFF 等<sup>[63]</sup>对西印度洋海鸟蛋中 PFAS 进行首次研究, 分析了仙女燕鸥(*Gygis alba*)、烟灰燕鸥(*Onychoprion fuscatus*)和圣布兰登环礁普通燕鸥(*Anous stolidus*)蛋中的 8 种 PFAS, 发现仙女燕鸥蛋中全氟十一烷酸(perfluoroundecanoic acid, PFUDA)的平均浓度最高(2.3 ng/g wm), 其次是 PFOS (2.0 ng/g wm)和

PFNA (0.93 ng/g wm)。另外, 有研究表明蛋黄中全氟烷酸(perfluoroalkyl acids, PFAAs)的浓度明显高于蛋清中的 PFAA<sup>[64]</sup>。JOUANNEAU 等<sup>[65]</sup>对斯瓦尔巴群岛繁殖的产卵黑腿小猫尾鹰的血浆和卵黄中不同 PFAS 化合物从母体转移到蛋的程度以及污染水平进行研究, 测量了其中传统的和新出现的 PFAS, 包括 Gen-X、3H-全氟-3-[(3-甲氧基-丙氧基)丙酸][3H-perfluoro-3-[(3-methoxy-propoxy)propanoic acid], ADONA)和 6:2 氯多氟辛烷醚磺酸盐(6:2 chloro-perfluorooctane ether sulfonate, F-53B), 结果表明在 84%的蛋黄中发现了 7:3 氟调聚物羧酸(长链羧酸盐的前体)。LÖFSTRAND 等<sup>[66]</sup>收集了大量来自冰岛、法罗群岛、瑞典和挪威等地的鸟蛋, 并对其内部的 PFCs(包含了 PFOS、PFOSA 以及 PFCAs)浓度进行了深入的分析。研究表明, 瑞典的鸟蛋中 PFOS 的浓度是最高的, 大约是挪威样本的 5 倍, 另外, PFOSA 和 PFCAs 在不同的气候区域内的浓度分布与瑞典有所不同, 瑞典的样本中主要是 PFOSA 的存在, 而在其他地区, 其 PFOS 浓度则远远低于瑞典, 特别是冰岛和法罗群岛的样本。

### 2.2 海鲜中 PFASs

虽然海鲜是人类饮食中 PFAS 的主要来源, 但是对于其污染水平的调查没有数据支持。ABAFE 等<sup>[67]</sup>通过 UPLC-MS/MS 测量了 4 种养殖海洋贝类中 15 种 PFAS 的浓度, 首次在非洲养殖海洋贝类中检测到 PFAS, 研究表明鲍鱼、贻贝、牡蛎和龙虾中  $\Sigma$ 11 PFAS 浓度(以 ng/g ww 计)分别为 0.12~0.49、4.83~6.43、0.64~0.66 和 0.22 ng/g ww, 另外在养殖贝类样品中, 短链 PFAS 占主导地位, 并且贻贝中 PFOA 比 PFOS 更为常见<sup>[68]</sup>。BARBO 等<sup>[69]</sup>分析了 2013 到 2015 年在美国国家河流和溪流以及五大湖人类健康鱼片组织研究收集的样本数据, 发现 PFOS 是 PFAS 总量的最大贡献者, 平均占总量的 74%。CAO 等<sup>[70]</sup>开发了一种针对高脂质和蛋白质含量实验室鱼类饲料和宠物食品中 PFAS 的分析方法, 回收率为 70%~130%, 在实验室鱼类饲料中检测到 3 类 PFAS, 包括 PFOS、PFCAs 和 PFSAs, 其中两种实验室鱼饲料的 PFOS 浓度大于 1.3 ng/g, 3 种实验室鱼类饲料的总 PFAS 含量超过 1.0 ng/g, 而在宠物食品中仅检测到 PFCAs 和 PFSAs。

### 2.3 鱼类中 PFASs

食物链中的生物聚积会使动物源性食品中的 PFCs 含量出现上升。例如, 在图库西海豚体内, PFOS 的生物放大因子(biomagnification factors, BMFs)估计范围是从 7.7 到 63, 相比之下, PFOS 的 BMFs 仅在 1.3 到 2.6 之间。PFOSA 在海豚的肝脏内所含的 BMFs 与 PFOS 相似, 其浓度范围在 5.6 至 35 之间, 差异相当显著<sup>[71]</sup>。BABUT 等<sup>[72]</sup>在法国罗纳河的一个地点对水生植物、底栖无脊椎动物和 3 种鲤科鱼(*Barbus barbus*、*Gobio gobio*、*Rutilus rutilus*)进行了调查,

总共收集了 47 个个体。研究发现从水生植物到鱼类的背部肌肉中,全氟化学品的浓度逐渐增加,并且年轻个体的一些全氟化学品浓度明显高于大型个体,例如 PFOS、PFNA 和全氟癸酸(perflyorodecanoic acid, PFDA),而全氟十四烷酸(perfluorotetradecanoic acid, Pfteda)在大型个体中浓度更高。另外,鱼中长链 PFASs 的浓度在烹饪后增加,而短链 PFASs 的浓度下降,饮食习惯(即  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{15}\text{N}$ )是解释不同种类间差异的关键因素。

## 2.4 乳制品中 PFASs

牛奶和乳制品中的全氟烷基酸(perfluoroalky acids, PFAAs)的含量低于纳克/克(ng/g)<sup>[73]</sup>,对于动物源性食品,例如鸡蛋、肉类、鱼类,其最低标准是 1.6 ng/kg,而定量限(limit of quantitation, LOQ)则是 5.0 ng/kg<sup>[74]</sup>。HLOUSKOVA 等<sup>[75]</sup>测定了 15 中动物源性食品中 21 中全氟烷基物质,其中 PFOS 是样品中最广泛的检出物。另外,在各种 PFASs 中,单一化合物的浓度范围是:PFASs(不包括 PFOSs)的浓度范围为 2.33~76.3 ng/kg, PFCAs 的浓度范围为 4.99~961 ng/kg,全氟烷基丙烯酸酯聚合物(perfluoroalkyl acrylates, PFPAs)的浓度范围为 10.6~95.4 ng/kg,而全氟辛烷磺酰胺(perfluorooctane sulfonamide, FOSA)的浓度范围是 1.61~519 ng/kg。通过比较样品中不同国家的 PFASs 的污染水平发现了差异,且含量有所降低,主要表现为比利时>>挪威、意大利>捷克共和国。

在萨勒河鲷鱼肝中观察到 PFOS 浓度是最高的(226  $\mu\text{g}/\text{kg}$ )<sup>[76]</sup>。ZAFEIRAKI 等<sup>[45]</sup>对希腊的不同物种鲨鱼和鳐鱼的各种组织(肌肉、鳃、肝脏、心脏和性腺)中的 PFASs 水平进行了检测,长碳链 PFASs 最常检测到,其中 PFTTrDA 浓度最高,顺序为:性腺>心脏>肝脏>鳃>肌肉。MELAKE 等<sup>[77]</sup>研究了埃塞俄比亚哈瓦萨湖水中、沉积物和鱼类组织中 PFASs 的分布情况,以及可能由鱼类消费对人类健康带来的风险。水中和沉积物中主要检测到了 PFOA,鱼组织中以长链 PFASs 为主,基于平均浓度和鱼类消费量,然经常食用鱼类的人群(如渔民和湖边居民)可能会因 PFASs 污染而面临健康风险。

## 3 总结与展望

本文综述了 PFASs 在动物源性食品中的检测方法及其污染水平,总结了样品前处理技术和检测技术的最新进展,特别是 LC-MS/MS 和 GC-MS/MS 在动物源性食品中 PFASs 检测中的应用。研究发现,这些污染物普遍存在于各类动物源性食品中,对人类健康构成潜在威胁。本文提供了一种系统的方法来评估和比较不同检测技术的效能,特别是对于那些可能因食品基质复杂性而影响检测准确性的场景。此外,本文还对比了各种前处理和检测方法的优劣。

环境和生物样品中 PFAS 的研究依赖于高分辨率和低

分辨率质谱技术<sup>[78]</sup>。由于社会上流传的 PFAS 种类繁多,但有关其化学结构的信息很少,并且缺乏真实的标准品<sup>[79]</sup>,所以无法测量 PFASs 的全部成分,并且相对于短链 PFAS 的检测,长链 PFAS 的检测进展并不大,需要优化样品前处理过程和分析方法来准确快速的检测这些物质,或者开发新的检测方法,另外,对于 PFAS 的处理也是十分紧要的,PFAS 废物目前有 3 种方法可供选择:填埋、废水处理和焚烧,但是每种处理 PFAS 的方法都会将原始 PFAS 或其降解产物释放到环境中,这意味着 PFAS 问题具有周期性。因此,为了解决这一周期性问题,未来研究应聚焦于开发更高效、环境友好的 PFAS 废物处理技术。例如,探索先进的化学氧化过程和生物降解方法,此外,吸附技术,特别是利用新型纳米材料或功能化高表面活性材料吸附并固定 PFAS,也显示出潜在的应用前景。

## 参考文献

- [1] PICKARD HM, RUYLE BJ, THACKRAY CP, *et al.* PFAS and precursor bioaccumulation in freshwater recreational fish: Implications for fish advisories [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(22): 15573–15583.
- [2] JIAO X, SHI Q, GAN J. Uptake, accumulation and metabolism of PFASs in plants and health perspectives: A critical review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2021, 51(23): 2745–2776.
- [3] GUCKERT M, RUPP J, NÜRENBERG G, *et al.* Differences in the internal PFAS patterns of herbivores, omnivores and carnivores—lessons learned from target screening and the total oxidizable precursor assay [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 875: 162361.
- [4] DING N, HARLOW SD, RANDOLPH JRJF, *et al.* Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and their effects on the ovary [J]. *Human Reproduction Update*, 2020, 26(5): 724–752.
- [5] MOODIE D, COGGAN T, BERRY K, *et al.* Legacy and emerging per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Australian biosolids [J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 129143.
- [6] MUNOZ G, LIU J, DUY SV, *et al.* Analysis of F-53B, Gen-X, ADONA, and emerging fluoroalkylether substances in environmental and biomonitoring samples: A review [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2019, 23: e66.
- [7] BARISCI S, SURI R. Electrooxidation of short-and long-chain perfluoroalkyl substances (PFASs) under different process conditions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105323.
- [8] ISLAM MT, VALENCIA A, ORDONEZ D, *et al.* The effect of green sorption media pretreatment on nanofiltration during water treatment for long-and short-chain per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) removal [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 324: 124548.
- [9] RIEGEL M, HAIST-GULDE B, SACHER F. Sorptive removal of short-chain perfluoroalkyl substances (PFAS) during drinking water treatment using activated carbon and anion exchanger [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2023, 35(1): 12.
- [10] BENTEL MJ, YU Y, XU L, *et al.* Defluorination of per-and

- polyfluoroalkyl substances (PFASs) with hydrated electrons: structural dependence and implications to PFAS remediation and management [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3718–3728.
- [11] IDJATON BI, TOGOLA A, GHESTEM JP, *et al.* Determination of organic fluorinated compounds content in complex samples through combustion ion chromatography methods: A way to define a “total per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS)” parameter? [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 932: 172589.
- [12] PAN Y, WANG J, YEUNG LW, *et al.* Analysis of emerging per-and polyfluoroalkyl substances: Progress and current issues [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 124: 115481.
- [13] YUKIOKA S, TANAKA S, SUZUKI Y, *et al.* A new method to search for per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) by linking fragmentation flags with their molecular ions by drift time using ion mobility spectrometry [J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124644.
- [14] CARLSON GL, TUPPER S. Ski wax use contributes to environmental contamination by per-and polyfluoroalkyl substances [J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 128078.
- [15] DASU K, XIA X, SIRIWARDENA D, *et al.* Concentration profiles of per-and polyfluoroalkyl substances in major sources to the environment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 301: 113879.
- [16] LI J, XI B, ZHU G, *et al.* A critical review of the occurrence, fate and treatment of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in landfills [J]. *Environmental Research*, 2023, 218: 114980.
- [17] PINKARD BR, SHETTY S, STRITZINGER D, *et al.* Destruction of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in a batch supercritical water oxidation reactor [J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130834.
- [18] ISHTAWEERA P, BAKER GA. Progress in the application of ionic liquids and deep eutectic solvents for the separation and quantification of per-and polyfluoroalkyl substances [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465: 132959.
- [19] HUNG MD, JUNG HJ, JEONG HH, *et al.* Perfluoroalkyl substances (PFASs) in special management sea areas of Korea: Distribution and bioconcentration in edible fish species [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 156: 111236.
- [20] YOUNG W, WIGGINS S, LIMM W, *et al.* Analysis of per-and poly (fluoroalkyl) substances (PFASs) in highly consumed seafood products from US markets [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(42): 13545–13553.
- [21] MARÍN-GARCÍA M, FÀBREGAS C, ARGENTÉ C, *et al.* Accumulation and dietary risks of perfluoroalkyl substances in fish and shellfish: A market-based study in Barcelona [J]. *Environmental Research*, 2023, 237: 117009.
- [22] NILSEN E, MUENSTERMAN D, CARINI L, *et al.* Target and suspect per-and polyfluoroalkyl substances in fish from an AFFF-impacted waterway [J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 906: 167798.
- [23] CHIESA LM, NOBILE M, MALANDRA R, *et al.* Food safety traits of mussels and clams: Distribution of PCBs, PBDEs, OCPs, PAHs and PFASs in sample from different areas using HRMS-Orbitrap® and modified QuEChERS extraction followed by GC-MS/MS [J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2018, 35(5): 959–971.
- [24] GOODRUM PE, ANDERSON JK, LUZ AL, *et al.* Application of a framework for grouping and mixtures toxicity assessment of PFAS: A closer examination of dose-additivity approaches [J]. *Toxicological Sciences*, 2021, 179(2): 262–278.
- [25] LIANG L, PAN Y, BIN L, *et al.* Immunotoxicity mechanisms of perfluorinated compounds PFOA and PFOS [J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 132892.
- [26] CLARKE DB, BAILEY VA, ROUTLEDGE A, *et al.* Dietary intake estimate for perfluorooctanesulphonic acid (PFOS) and other perfluorocompounds (PFCs) in UK retail foods following determination using standard addition LC-MS/MS [J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2010, 27(4): 530–545.
- [27] CONARD WM, WHITEHEAD HD, HARRIS KJ, *et al.* Maternal offloading of per- and polyfluoroalkyl substances to eggs by lake michigan salmonids [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(11): 937–942.
- [28] WANG S, MA L, CHEN C, *et al.* Occurrence and partitioning behavior of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in water and sediment from the Jiulong Estuary-Xiamen Bay, China [J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124578.
- [29] CHEN Y, WEI L, LUO W, *et al.* Occurrence, spatial distribution, and sources of PFASs in the water and sediment from lakes in the Tibetan Plateau [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130170.
- [30] LI T, CHEN Y, WANG Y, *et al.* Occurrence, source apportionment and risk assessment of perfluorinated compounds in sediments from the longest river in Asia [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 467: 133608.
- [31] JEONG Y, BANG S, KIM J, *et al.* Comparing levels of perfluorinated compounds in processed marine products [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2019, 126: 199–210.
- [32] KAISER A, ARO R, KÄRRMAN A, *et al.* Comparison of extraction methods for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in human serum and placenta samples-insights into extractable organic fluorine (EOF) [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, 413: 865–876.
- [33] TURNIPSEED SB. Analysis of chemical contaminants in fish using high resolution mass spectrometry-A review [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2024, 42: e227.
- [34] MIKOLAJCZYK S, PAJUREK M, WARENIK-BANY M. Perfluoroalkyl substances in hen eggs from different types of husbandry [J]. *Chemosphere*, 2022, 303(P1): 134950.
- [35] PÉREZ F, LLORCA M, KÖCK-SCHULMEYER M, *et al.* Assessment of perfluoroalkyl substances in food items at global scale [J]. *Environmental Research*, 2014, 135: 181–189.
- [36] TAHZIZ A, MOHAMAD-HARON DE, AZIZ MY. Liquid chromatographic tandem mass spectrometric (LC-MS/MS) determination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in the yolk of poultry eggs in Malaysia [J]. *Molecules*, 2020, 25(10): 2335.
- [37] SZNAJDER-KATARZYŃSKA K, SURMA M, WICZKOWSKI W, *et al.* Determination of perfluoroalkyl substances (PFASs) in fats and oils by QuEChERS/micro-HPLC-MS/MS [J]. *Food Research International*, 2020,

- 137: 109583.
- [38] ANDROULAKAKIS A, ALYGIZAKIS N, GKOTSIS G, *et al.* Determination of 56 per-and polyfluoroalkyl substances in top predators and their prey from Northern Europe by LC-MS/MS [J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 131775.
- [39] CHEN M, ZHAO Y, YANG Y, *et al.* Development of a magnetic MOF-based M-D- $\mu$ SPE methodology combined with LC-MS/MS for the determination of fluorotelomer alcohols and its metabolites in animal derived foods [J]. *Food Chemistry*, 2021, 363: 130205.
- [40] GALLOCCCHIO F, MORESSA A, ZONTA G, *et al.* Fast and sensitive analysis of short-and long-chain perfluoroalkyl substances in foods of animal origin [J]. *Molecules*, 2022, 27(22): 7899.
- [41] REN J, LU Y, HAN Y, *et al.* Novel molecularly imprinted phenolic resin-dispersive filter extraction for rapid determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in milk [J]. *Food Chemistry*, 2023, 400: 134062.
- [42] ZOU D, LI P, YANG C, *et al.* Rapid determination of perfluorinated compounds in pork samples using a molecularly imprinted phenolic resin adsorbent in dispersive solid phase extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1226: 340271.
- [43] SHI R, LIU L, LIU X, *et al.* Integrated QuEChERS combined with LC-MS/MS for high-throughput analysis of per-and polyfluoroalkyl substances in milk [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2024, 416(1): 203–214.
- [44] JUNTILA V, VÄHÄ E, PERKOLA N, *et al.* PFASs in finnish rivers and fish and the loading of PFASs to the baltic sea [J]. *Water*, 2019, 11(4): 870.
- [45] ZAFEIRAKI E, COSTOPOULOU D, VASSILIADOU I, *et al.* Perfluoroalkylated substances (PFASs) in home and commercially produced chicken eggs from the Netherlands and Greece [J]. *Chemosphere*, 2015, 144: 2106–2112.
- [46] LI X, MA W, LI H, *et al.* Determination of residual fipronil and its metabolites in food samples: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 97: 185–195.
- [47] PERERA D, SCOTT W, SMOLINSKI R, *et al.* Techniques to characterize PFAS burden in biological samples: Recent insights and remaining challenges [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2023, 41: e224.
- [48] ROCÍO-BAUTISTA P, MORENO-GONZÁLEZ D, MARTÍNEZ-PIERNAS AB, *et al.* Novel liquid chromatography/mass spectrometry-based approaches for the determination of glyphosate and related compounds: A review [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2022, 36: e186.
- [49] TAKAYAMA T, SHINGU A, KATO S, *et al.* Countermeasure for interfered monitoring ion of perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) from intrinsic food samples based on LC-MS/MS analysis of per-and polyfluoroalkyl substances [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 133: 106436.
- [50] BUGSEL B, ZWEIGLE J, ZWIENER C. Nontarget screening strategies for PFAS prioritization and identification by high resolution mass spectrometry: A review [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2023, 40: e216.
- [51] FISHER CM, PETER KT, NEWTON SR, *et al.* Approaches for assessing performance of high-resolution mass spectrometry-based non-targeted analysis methods [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414(22): 6455–6471.
- [52] NANUSHA MY, FRØKJÆR EE, LIIGAND J, *et al.* Unravelling the occurrence of trace contaminants in surface waters using semi-quantitative suspected non-target screening analyses [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 315: 120346.
- [53] GHORBANI-GORJI S, GÓMEZ-RAMOS MJ, DEWAPRIYA P, *et al.* New PFASs identified in AFFF impacted groundwater by passive sampling and nontarget analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(3): 1690–1699.
- [54] BOATMAN AK, CHAPPEL JR, POLERA ME, *et al.* Assessing per-and polyfluoroalkyl substances in fish fillet using non-targeted analyses [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(32): 14486–14495.
- [55] YU M, OLKOWICZ M, PAWLISZYN J. Structure/reaction directed analysis for LC-MS based untargeted analysis [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1050: 16–24.
- [56] XU S, ZHENG Y, ZHANG C, *et al.* Review of quality control measures of determination of per-and polyfluoroalkyl substances in water using liquid chromatography-mass spectrometry: The basis for safe utilization and production [J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2023, 43: 102012.
- [57] SHAO B, LI H, SHEN J, *et al.* Nontargeted detection methods for food safety and integrity [J]. *Annual Review of Food Science and Technology*, 2019, 10(1): 429–455.
- [58] DAVID M, DANIEL N, JONATHAN S, *et al.* Non-targeted analysis reveals hundreds of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in UK freshwater in the vicinity of a fluorochemical plant [J]. *Chemosphere*, 2024, 367: 143645.
- [59] JACOB P, BARZEN-HANSON KA, HELBLING DE. Target and nontarget analysis of per- and polyfluoroalkyl substances in wastewater from electronics fabrication facilities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(4): 2346–2356.
- [60] DEJI Z, ZHANG X, LIU P, *et al.* Recent advances in development of metal-organic frameworks based extraction approaches for food and biological matrices [J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2023, 53(4): 887–905.
- [61] HU K, CHEN L, GAO S, *et al.* Application progress of covalent organic frameworks (COFs) materials in the detection of food contaminants [J]. *Food Control*, 2024, 155: 110072.
- [62] SEO S, SON M, SHIN E, *et al.* Matrix-specific distribution and compositional profiles of perfluoroalkyl substances (PFASs) in multimedia environments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 364: 19–27.
- [63] VANDER-SCHYFF V, YIVE NSCK, POLDER A, *et al.* Perfluoroalkyl substances (PFAS) in tern eggs from St. Brandon's Atoll, Indian Ocean [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 154: 111061.
- [64] WANG F, ZHAO C, GAO Y, *et al.* Protein-specific distribution patterns of

- perfluoroalkyl acids in egg yolk and albumen samples around a fluorochemical facility [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 650: 2697–2704.
- [65] JOUANNEAU W, LEANDRI-BRETON D, CORBEAU A, *et al.* A bad start in life? Maternal transfer of legacy and emerging poly-and perfluoroalkyl substances to eggs in an Arctic seabird [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 56(10): 6091–6102.
- [66] LÖFSTRAND K, JÖRUNDSDÓTTIR H, TOMY G, *et al.* Spatial trends of polyfluorinated compounds in guillemot (*Uria aalge*) eggs from North-Western Europe [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1475–1480.
- [67] ABAFE OA, MACHEKA LR, ABAFE OT, *et al.* Concentrations and human exposure assessment of per and polyfluoroalkyl substances in farmed marine shellfish in South Africa [J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130985.
- [68] IKKERE LE, PERKONS I, SIRE J, *et al.* Occurrence of polybrominated diphenyl ethers, perfluorinated compounds, and nonsteroidal anti-inflammatory drugs in freshwater mussels from Latvia [J]. *Chemosphere*, 2018, 213: 507–516.
- [69] BARBO N, STOIBER T, NAIDENKO OV, *et al.* Locally caught freshwater fish across the United States are likely a significant source of exposure to PFOS and other perfluorinated compounds [J]. *Environmental Research*, 2023, 220: 115165.
- [70] CAO D, RERICHA Y, POWLEY C, *et al.* Background per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in laboratory fish diet: Implications for zebrafish toxicological studies [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 842: 156831.
- [71] PICÓ Y, FARRÉ M, LLORCA M, *et al.* Perfluorinated compounds in food: A global perspective [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2011, 51(7): 605–625.
- [72] BABUT M, LABADIE P, SIMONNET-LAPRADE C, *et al.* Per- and poly-fluoroalkyl compounds in freshwater fish from the Rhône River: Influence of fish size, diet, prey contamination and biotransformation [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 605–606: 38–47.
- [73] STILL M, SCHLUMMER M, GRUBER L, *et al.* Impact of industrial production and packaging processes on the concentration of per- and polyfluorinated compounds in milk and dairy products [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(38): 9052–9062.
- [74] ABHOFF N, BERNSMANN T, ESSELEN M, *et al.* A sensitive method for the determination of per-and polyfluoroalkyl substances in food and food contact material using high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1730: 465041.
- [75] HLOUSKOVA V, HRADKOVA P, POUSTKA J, *et al.* Occurrence of perfluoroalkyl substances (PFASs) in various food items of animal origin collected in four European countries [J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2013, 30(11): 1918–1932.
- [76] KOTTHOFF M, FLIEDNER A, RÜDEL H, *et al.* Per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment—Levels and patterns in different matrices [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 740: 140116.
- [77] MELAKE BA, BERVOETS L, NKUBA B, *et al.* Distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in water, sediment, and fish tissue, and the potential human health risks due to fish consumption in Lake Hawassa, Ethiopia [J]. *Environmental Research*, 2022, 204: 112033.
- [78] BANGMA JT, REINER J, FRY RC, *et al.* Identification of an analytical method interference for perfluorobutanoic acid in biological samples [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8(12): 1085–1090.
- [79] HERZKE D, NIKIFOROV V, YEUNG L W, *et al.* Targeted PFAS analyses and extractable organofluorine—Enhancing our understanding of the presence of unknown PFAS in Norwegian wildlife [J]. *Environment International*, 2023, 171: 107640.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)