

新型全氟化合物——全氟烷基磷酸对环境的影响的研究综述

徐博阳, 韦 斯, 于红霞

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 江苏 南京 210023)

摘 要: 全氟烷基磷酸是一种新型全氟化表面活性剂, 被广泛应用于匀染剂、湿润剂和农药中的消泡添加剂等。在美国, 基于对其潜在毒性的考虑, 美国环境保护总署已禁止全氟烷基磷酸在粮食作物农药中使用。从全氟烷基磷酸的注册使用情况、结构与环境行为、环境介质中的浓度水平和生物暴露毒性等方面分别展开论述, 旨在为中国开展该类物质的环境研究提供可借鉴依据。

关键词: 全氟化合物; 全氟烷基磷酸; 环境水平; 暴露毒性

中图分类号: X131

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2013)-05-0001-05

Review on Perfluorinatedphosphonic Acids — A New Kind of Perfluorinated Chemicals

XU Bo-yang, WEI Si, YU Hong-xia

(State key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China)

ABSTRACT: Perfluorinatedphosphonic acids (PFPAs) are new commercial surfactants used as leveling and wetting agents for waxes and coatings and inert defoaming additives to pesticide formulations. The lack of available toxicity data and potential concerns about persistence were contributing factors for the U. S. EPA to decide to no longer permit to use of these chemicals in food-use pesticides. PFPAs are discussed in aspects of the registration and use situation, structure and environmental behavior, environmental levels and exposure toxicity of based on recent literatures. This work aimed to provide a comprehensive understanding to provide basic background and data for environmental risk assessment in China.

KEY WORDS: perfluorinated chemicals; perfluorinatedphosphonic acids; environmental level; exposure toxicity

全氟化合物(PFCs)是一类具有重要应用价值的含氟有机化合物, 关于全氟化合物的生产和使用可追溯到50年前^[1]。由于其特殊的化学结构使其具有疏水疏油性, 被广泛应用于造纸、纺织、包装、灭火泡沫、半导体制造、金属加工等领域^[2]。目前对环境中含氟化学品的研究主要集中在全氟羧酸(PFCAs)和全氟磺酸(PFSAs)两大类物质上。这些化学品在人类和野生动物体内均有广泛检出^[3,4]。近年来研究发现, PFCAs、PFSAs对哺乳动物和水生生物具有广泛的毒性^[5]。研究表明, 暴露于此类化合物下, 水生生物和哺乳动物将导致多系统的毒性效应, 包括肝脏毒性、免疫毒性、生殖和发育毒性以及神经毒性等, 甚至有可能诱发肝脏、睾丸、胰脏和乳腺癌变等^[5-10]。该类污染物对生态环境和人体健康带来的影响受到全社会的普遍

关注。因此, 它们的商业化生产和使用已经受到相关管理部门的限制。2009年5月, 全氟化合物中的一种主要化合物全氟辛磺酸(PFOS)及其盐, 被列入斯德哥尔摩公约附表B, 在缔约国内限制生产使用^[11]。

近年来, 一种带有磷酸基团(亲水基团)的新型全氟化表面活性剂——全氟烷基磷酸(PFPAs)受到广泛关注。笔者就PFPAs的注册使用情况、结构与环境行为、环境介质中的浓度水平、生物暴

收稿日期: 2012-12-17; 修订日期: 2013-06-06

基金项目: 国家自然科学基金(21007022); 江苏省自然科学基金(BK2010090); 教育部博士点基金(20100091120013); 江苏省环境监测基金(0918)。

作者简介: 徐博阳(1988—), 女, 硕士, 从事环境分析化学方面的研究。

露毒性等方面分别展开综述。

1 PFPAs 的注册使用情况

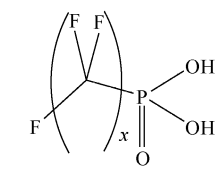
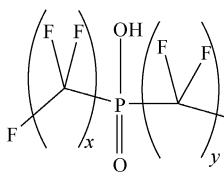
PFPAs 作为商品化表面活性剂,主要用于纺织工业中的消泡剂、农药和润滑剂的生产(在瑞典注册使用)^[12]。2006 年,丹麦在产品登记表中曾经登记过 1~5 t 的 PFPAs^[13]。1998—2002 年间,在美国含有 8 个碳的全氟烷基磷酸(C8 PFPA)以 4.5~230 t 的年产量成为全氟烷基磷酸类产品的高产化工产品^[14]。2010 年,PFPAs 在《中国现有化学物质名录》中登记注册使用^[15]。PFPAs 已知的应用包括匀染剂、湿润剂和在农药应用中的消泡添加剂。由于分析方法的限制以及对该类物质缺乏关注,在以前的研究中一直没有对环境中的该类物质进行监测^[16]。

在美国和加拿大,由于 PFCAs 和 PFSA 的持久性和普遍存在性,导致了对这两种物质在生产和应用上的限制^[17]。与此同时,PFPAs 作为一种新型的全氟化合物受到更多关注。在美国,PFPAs 在原本为全氟烷基磷酸酯(PAPs)拟定的管理条例下生产使用^[18,19]。2006 年 8 月,U. S. EPA 取消了一部分 PFPAs 的免征税政策,2008 年,PFPAs 被禁止应用于粮食作物农药中。有效危害数据的缺乏以及潜在持久性和毒性是促使 U. S. EPA 决定禁止 PFPAs 应用于粮食作物用药的原因^[19]。在中国,目前还没有对 PFPAs 引起广泛关注。

2 PFPAs 的结构特点及环境归趋

PFPAs 结构如表 1 所示,对于单烷基取代的全氟烷基磷酸(mono-PFPAs),有 3 种同系物,它们与 PFSA 的结构相似性表明它们在降解、迁移等方面的环境行为相似。C—F 键键能(大约 466 kJ/mol)和氟原子的高电负性使得大多数 PFPAs 在环境中具有持久性,并且难水解、光解和微生物降解^[14]。mono-PFPAs 的 pK_{a1} 值为 2.1~3.4, pK_{a2} 值为 4.4~5.6^[14]。这表明在地表水中(pH 为 6~8),mono-PFPAs 是作为二价阴离子的形态存在的。通过“sparc 在线计算软件(sparc on-line calculator software)”计算^[20],mono-PFPAs 具有较高的 log P 值(3.55~8.27),被认为可以在土壤和底泥中以不带电的、全部质子化的形态富集。

表 1 全氟烷基磷酸的结构式

结构式	名称
	Perfluorophosphonate C _x PFPA, mono-PFPA $x = 6, 8, 10$
	Perfluorophosphinate C _x /C _y PFPIA $x = 6, 8; y = 6, 8, 10, 12;$ $x + y \leq 18$

PFPAs 缺少氢原子(除了可交换的酸性质子),这意味着 PFPAs 同 PFCAs 和 PFSA 一样难降解。作为一种强酸,PFPAs 被认为较少出现在大气中,所以可能和 PFCAs 与 PFSA 一样,在环境中从排放源迁移到水体中的行为可能会被限制^[16]。由于 PFPAs 的低挥发性,PFPAs 从排放源到水相的迁移能力是通过在颗粒物和底泥中的分配系数测定的^[21-24]。尽管关于 PFCAs 和 PFSA 在底泥中的分配已有相关研究^[25],但用羧酸盐和磺酸盐的行为与磷酸盐的行为进行对比仍较为困难,因为在底泥相中,磷酸盐的二价阴离子和阳离子会导致一种新的相互作用。农药草甘膦包含一种磷酸盐部分,其 pK_{a1} 和 pK_{a2} 分别是 0.8 和 5.6^[26],它在中性条件下带两个负电荷。D'EON 将 PFPAs 与含有相似结构的草甘膦进行比较,认为 PFPAs 在中性 pH 中磷酸盐部分同样带两个负电荷,因为对于连接酸性官能团的烷基碳链,增加的氟原子可以稳定负电性,这导致了 pK_a 的大幅度下降^[16]。草甘膦除了磷酸盐部分,同时还包含羧酸和胺官能团,所以中性 pH 条件下增加了带电量,并认为有较高的水溶性(~999 g/L, pH 7, 25℃)。尽管它有如此高的水溶性,草甘膦在水/底泥系统中的主要归趋仍然是通过带两个负电荷的磷酸盐部分和多化合价的阳离子通过静电引力作用吸附在底泥上^[27]。同样的吸附过程控制了 PFPAs 在水/底泥系统的归趋。如果底泥的吸附是 PFPAs 的一个重要环境过程,则当前地表水和污水处理厂排放的污水中测定的污染数据,对 PFPAs 在环境中的总负载量来说是一个相当保守的估计。

3 环境介质中的分布水平

D'EON 第一个监测到加拿大地表水和污水处理厂的出水中存在 PFPA 这一类化合物^[16]。他发现在地表水和出水中的浓度范围分别为 26 ~ 3 400 pg/L 和 330 ~ 6 500 pg/L, 其中, C8 PFPA 是检测到的主要物质。D'EON 还在由 NIST (National Institute for Standards and Technology) 提供的 WWTP 污水标准参考物质 (WWTP sludge standard reference material) 中检测到 C6/C6 和 C6/C8 PFPA 的浓度分别为 2.6 ± 0.3 和 2.2 ± 0.7 ng/g^[17]。D'EON 发现, 在加拿大的地表水中, 低浓度的 PFPA 污染已经普遍存在, 由于其目前没有已知的前体化合物, 它对环境的直接排放则成为主要来源^[16]。目前已有的 PFPA 在环境介质中的浓度水平报导见表 2。MABURY 第一次在人体血清中检出 PFPA 的 6 种同系物^[28]。其中两种主要 PFPA (C6/C6 和 C6/C8 PFPA) 的平均浓度分别为 0.004 和 0.038 $\mu\text{g/L}$ (检出率 > 50%)。C6/C10 和 C6/C12 PFPA 同样有检出, 检出率分别为 > 40% 和 < 20%。C8/C8 和 C8/C10 PFPA 的检出率很低 (5% ~ 10%), 并且 C8/C8 PFPA 的浓度要远远低于其他 PFPA。mono-PFPA 在这项研究中均没有检出。这一结果与 mono-PFPA 较 PFPA 的污染更为广泛的结论截然相反^[16, 27]。小鼠腹腔注射实验得出尿液中的 mono-PFPA 比 PFPA 浓度高很多, 这个结果表明 mono-PFPA 相对于 PFPA 有着更快的排泄动力学, 这就解释了为什么在人体血清中检测不到 mono-PFPA^[17]。同时 D'EON 建议在未来的环境监测中应同样重视 PFPA, 将其与 PFCA 和 PFSA 一同纳入监测指标, 以便更好地了解全氟化合物在环境中的分布以及归趋^[16]。

表 2 环境介质中 PFPA 浓度水平				
国家	介质	物质	浓度/(pg · L ⁻¹)	参考文献
加拿大	地表水	C6 PFPA	nd ~ 1 200	[16]
加拿大	地表水	C8 PFPA	nd ~ 3 400	[16]
加拿大	地表水	C10 PFPA	nd ~ 870	[16]
加拿大	污水厂出水	C6 PFPA	nd ~ 6 500	[16]
加拿大	污水厂出水	C8 PFPA	nd ~ 2 500	[16]
加拿大	污水厂出水	C10 PFPA	nd ~ 460	[16]
加拿大	污水厂出水	C6/C6 PFPA	nd ~ 2.6	[17]
加拿大	污水厂出水	C6/C8 PFPA	nd ~ 2.2	[17]
荷兰	地表水	C8 PFPA	nd ~ 1 000	[34]

续表 2

国家	介质	物质	浓度/(pg · L ⁻¹)	参考文献
荷兰	地表水	C6 PFPA	nd	[34]
荷兰	地表水	C10 PFPA	nd	[34]
德国	自来水	PFPA	nd	[34]
瑞典	自来水	PFPA	nd	[34]
比利时	自来水	PFPA	nd	[34]
意大利	自来水	PFPA	nd	[34]
挪威	自来水	PFPA	nd	[34]

注: nd 为未检出。

4 全氟烷基磷酸的暴露毒性

为了考察人体在 mono-PFPA 和 PFPA 下的暴露风险, D'EON 用小鼠做了相关代谢实验^[17]。实验测定了小鼠体内的吸收和去除参数。同时分析了污染物在血液中的分布情况。

经口吸收 (Oral Absorption) 实验结果表明, 在较高浓度下, 腹腔注射得到的血液中化合物浓度要比经口吸收得到的血液中浓度低一个数量级^[17]。这个在低浓度的机体耐受量条件下并不那么显著的现象引起人们对其吸收途径的思考。由此推测肠道的上皮组织细胞可能会吸收一部分化合物, 使这些化合物从血液中分离。当肠道上皮组织细胞通过新陈代谢作用被代谢掉时, 被其吸收的化合物又被重新释放出来^[17]。经口喂食实验表明, 无论是 mono-PFPA 还是 PFPA 都可以通过肠道吸收并进入血液。分子量超过 700 的大分子物质 PFPA, 原本认为不会通过肠道吸收, 但事实恰好相反。造成这个结果有两方面的原因: 一方面, 氟原子较大的质量体积比导致了在比较碳氟化合物和碳氢化合物的分子量时对分子体积的过高估计; 另一方面, 这一类化合物的吸收可能被其所带电荷所阻止, 当 pH 处于生理条件下时 (pH = 7.4), PFPA 和 mono-PFPA 分别为带一个负电荷和两个负电荷的两种阴离子。PFPA 从肠道转移到血液中的过程可能有有机阴离子运输蛋白 (OAT) 的参与^[29]。OAT 与 PFCA 和 PFSA 的吸收有紧密的关系。OAT 存在于肠道上皮细胞和肝细胞中, 这两种细胞都参与化合物从肠道转移到血液的运动。通过运输蛋白的主动吸收和经口吸收的被动吸收机理, 需要更深一步的研究。

D'EON 的代谢实验表明, mono-PFPA 和

PFPIAs在小鼠体内的半衰期与PFPA的分子量有关^[21]。对于分子量小于901的PFPA(C8/C8 PFPIA及分子量更小的PFPA)来说,其半衰期随分子量的增加呈现出线性正相关的变化(雌鼠体内半衰期:C6 PFPA 1.6 ± 0.3 d, C8/C8 PFPIA 4.0 ± 0.2 d; 雄鼠体内半衰期:C6 PFPA 0.96 ± 0.11 d, C8/C8 PFPIA 2.7 ± 0.2 d)。而分子量大于901的PFPA(主要指C8/C10 PFPIA、C6/C12 PFPIA),因为分子量较大,在血液中的浓度变化比mono-PFPA更为复杂。D'EON认为这是由于体积较大的PFPIAs在体内各部分有相对较慢的运输动力学,导致在体内平衡的推迟;或者解释为体内部分隔膜允许长链的PFPIAs的通过而不允许短链mono-PFPA的通过^[17]。mono-PFPA在不同性别的小鼠体内半衰期没有统计学上的差别,但对PFPIAs来说,半衰期在雌鼠体内明显长于雄鼠。PFPIAs没有在尿液中观察到,此较低的肾清除率的结果与PFCA(≥ 10)的结果一致^[30-32]。与此相反,3种mono-PFPA在尿液中都有相当含量的检出。

DAVID对美国人体血样进行关于PFCA、PFSA的分析表明,血浆和血清中PFCA、PFSA的浓度是血液中的2倍^[33],这是因为整个血液中的细胞成分占了一半的体积。然而在D'EON有关PFPA的研究中,PFPIAs在血液、血浆和血清中的浓度关系和PFCA、PFSA一样,但带两个负电荷的mono-PFPA在血浆和血清中的浓度却在血液中的浓度一样^[17]。这意味着有一部分mono-PFPA是可以和血细胞缔合,残留在血液的细胞成分中,这与PFSA、PFCA有很大的不同。PFSA和PFCA是缔合在血液的蛋白质成分中的,尤其是与血清蛋白的缔合,其他的缔合位点目前尚未发现。这个血液和血浆浓度中的对比分析表明,PFPA在人体血浆或血清中的浓度不能代表在整个血液中的浓度,而是对整个血液负载量的一个较低估计。与血细胞的缔合是PFPA的一个特质,这种特质还没有在其他的含氟酸类物质中被发现,这对生态毒理学有重要意义,并且关于mono-PFPA性质需要更进一步的调查与研究。

PFPIAs是一类带一个负电荷的全氟烷基磷酸,它们的行为与PFCA相似,如PFPIAs在尿液和血液中的浓度变化趋势和长链PFCA一致。相反,mono-PFPA是一类带两个负电荷的全氟烷基磷酸,所以在药物动力学方面的行为则与PFCA、

PFSA有不同之处。这些差别表明化合物所带电荷的差异在生物归趋方面的重要影响。

5 结语

全氟化合物是一类被广泛关注的新型持久性有机污染物,而PFPA作为一种新型的全氟化合物,国外已经取得了一些关于这类新物质的污染水平数据,但是有关PFPA的污染来源、在环境介质中的归趋行为、生物毒性以及对人体的健康风险都需要进行深入研究。

目前,中国关于PFPA的研究还处于空白阶段,有关中国环境介质中PFPA的检测、分布及污染现状均没有相关文献报道。因此,尽快建立不同环境基质中PFPA的分析方法,并调查中国PFPA的污染水平,为中国PFPA的污染现状和控制研究提供基础数据,是环境工作者的一个新的研究方向。此外,深入研究PFPA的环境行为以及毒性效应,并与风险评价结合,也是今后全氟化合物研究的一个重要课题。

[参考文献]

- [1] 史亚利. 全氟化合物的环境问题[J]. 化学进展, 2009, 21(2-3): 369-376.
- [2] KISSA E. Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, and Applications [M]. New York: Marcel Dekker, 1994.
- [3] KANNAN K, CORSOLINI S, FALANDYS J, et al. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(17): 4489-4495.
- [4] FALANDYSZ J, TANIYASU S, YAMASHITA N, et al. Perfluorinated compounds in some terrestrial and aquatic wildlife species from Poland [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2007, 42(6): 715-719.
- [5] LAU C, ANITOLE K, HODES C, et al. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings [J]. Toxicological Sciences, 2007, 99(2): 366-394.
- [6] ZHANG H X, SHI Z M, LIU Y, et al. Lipid homeostasis and oxidative stress in the liver of male rats exposed to perfluorodecanoic acid [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2008, 227(1): 16-25.
- [7] YANG Q, XIE Y, DEPIERRE J W. Effects of peroxisome proliferators on the thymus and spleen of mice [J]. Clinical and Experimental Immunology, 2000, 122(2): 219-226.
- [8] WEI Y H, CHAN L L, WANG D Z, et al. Proteomic analysis of hepatic protein profiles in rare minnow (*Gobiocypris rarus*) exposed to perfluorooctanoic acid [J]. Journal of Proteome Re-

- search, 2008(7): 1729–1739.
- [9] JOHANSSON N, FREDRIKSSON A, ERIKSSON P. Neonatal exposure to perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) causes neurobehavioural defects in adult mice [J]. *Neuro Toxicology*, 2008, 29(1): 160–169.
- [10] BIEGEL L B, HURTT M E, FRAME S R, et al. Mechanisms of extrahepatic tumor induction by peroxisome proliferators in male CD rats [J]. *Toxicological Sciences*, 2000, 60(1): 44–55.
- [11] UNEP (United Nations Environment Programme). Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its third Meeting, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants Persistent Organic Pollutants Review Committee Third Meeting [C]. Geneva: UNEP, 2007.
- [12] Swedish Chemicals Agency. Perfluorinated substances and their uses in Sweden. Report Nr 7/06 [R]. Stockholm: Swedish Chemicals Agency, 2006.
- [13] ESPARZA X, MOYANO E, DE BOEROER J, et al. Analysis of perfluorinated phosphonic acids and perfluorooctane sulfonic acid in water, sludge and sediment by LC-MS/MS [J]. *Talanta*, 2007, 86: 329–336.
- [14] U. S. Environmental Protection Agency. EPA Great Lakes study for identification of PBTs to develop analytical methods: Selection of additional PBTs — Interim Report. EPA Contract EP-W-04-019 [R]. New York: U. S. EPA, 2007.
- [15] <http://www.masonsulfonates.com>.
- [16] D'EON J C, CROZIER P W, FURDUI V I, et al. Perfluorinated phosphonic acids in Canadian surface waters and wastewater treatment plant effluent: Discovery of a new class of perfluorinated acids [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(10): 2101–2107.
- [17] D'EON J C, MABURY S A. Uptake and elimination of perfluorinated phosphonic acids in the rat [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, 29(6): 1319–1329.
- [18] U. S. Environmental Protection Agency. Inert ingredients used preharvest; exemptions from the requirement of a tolerance, 40 CFR 180.920 [R]. Washington DC: U. S. EPA, 2004.
- [19] U. S. Environmental Protection Agency. Inert ingredient; revocation of the tolerance exemption for mono — and bis — (1H, 1H, 2H, 2H — perfluoroalkyl) phosphates where the alkyl group is even numbered and in the C6 – C12 range. U. S. EPA Public Docket OPP – 2006 – 0253. 40 CFR 180 [R]. Washington DC: U. S. EPA, 2006.
- [20] <http://sparc.chem.uga.edu/sparc/> Last update. September 2009 release w4.5.1529 – s4.5.1529.
- [21] DINGLASAN M J A, YE Y, EDWARDS E A, et al. Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly — and perfluorinated acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(10): 2857–2864.
- [22] MARTIN J W, MABURY S A, O'BRIEN P J. Metabolic products and pathways of fluorotelomer alcohols in isolated rat hepatocytes [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2005, 155(3): 165–180.
- [23] XU L, KRENITSKY D M, SEACAT A M, et al. Biotransformation of N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl) perfluorooctanesulfonamide by rat liver microsomes, cytosol, and slices and by expressed rat and human cytochromes P450 [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2004, 17(6): 767–775.
- [24] ELLIS D A, MARTIN J W, DE SILVA A O, et al. Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely source of perfluorinated carboxylic acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(12): 3316–3321.
- [25] HIGGINS C P, LUTHY R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments [J]. *Environment Science & Technology*, 2006, 40(23): 7251–7256.
- [26] SADI B B M, VONDERHEIDE A P, CARUSO J A. Analysis of phosphorous herbicides by ion-pairing reversed-phase liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry with octapole reaction cell [J]. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1050(1): 95–101.
- [27] BORGGAARD O K, GIMSING A L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: A review [J]. *Pest Management Science*, 2008, 64(4): 441–456.
- [28] LEE H, MABURY S A. A Pilot Survey of Legacy and Current Commercial Fluorinated Chemicals in Human Sera from United States Donors in 2009 [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8067–8074.
- [29] KOBAYASHI D, NOZAWA T, IMAI K, et al. Involvement of human organic anion transporting polypeptide OATP-B (SLC21A9) in pH-dependent transport across intestinal apical membrane [J]. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 2003, 306(2): 703–708.
- [30] KUDO N, SUZUKI E, KATAKURA M, et al. Comparison of the elimination between perfluorinated fatty acids with difference carbon chain length in rats [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2001, 134(2): 203–216.
- [31] OHMORI K, KUDO N, KATAYAMA K, et al. Comparison of the toxicokinetics between perfluorocarboxylic acids with different carbon chain length [J]. *Toxicology*, 2003, 184(2–3): 135–140.
- [32] CHANG S C, DAS K, EHRESMAN D J, et al. Comparative pharmacokinetics of perfluorobutyrate in rats, mice, monkeys, and humans and relevance to human exposure via drinking water [J]. *Toxicological Sciences*, 2008, 104(1): 40–53.
- [33] EHRESMAN D J, FROELICH J W, OLSEN G W, et al. Comparison of human whole blood, plasma, and serum matrices for the determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and other fluorochemicals [J]. *Environmental Research*, 2007, 103(2): 176–184.
- [34] SHAHID U, TOMAS A, URS B. Simultaneous determination of perfluoroalkyl phosphonates, carboxylates, and sulfonates in drinking water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218: 6388–6395.