

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2013.07.027

常熟氟化学工业园水环境和生物样品中 全氟化合物的分布^{*}

崔瑞娜 张亚婷 王建设 戴家银^{**}

(中国科学院动物研究所, 动物生态与保护重点实验室, 北京, 100101)

摘 要 采用 Oasis[®]-WAX-SPE 柱富集, 高效液相色谱/电喷雾负离子源串联质谱 (HPLC/negative ESI/MS/MS) 对常熟氟化学工业园区地表河水样品和水生动物样品 (乙腈萃取物) 中的全氟及多氟化合物 (PFASs) 进行了测定, 分别检测出 8 种和 14 种 PFASs。园区河水中总 PFASs 浓度范围为 91.0—9374.9 ng·L⁻¹, 为国内已有报道中最高; PFOA 和 PFPrA 是河水样品中含量最高的两种 PFASs, 且在不同水样中均可占到总 PFASs 的 73% 以上, 未检出 PFOS; 生物样品中总 PFASs 浓度范围为 12.93—394.77 ng·g⁻¹ ww (湿重), PFOA、PFOS 和 PFPrA 为主要 PFASs; 与园区所在城市的鱼类等样品相比较, 采自氟化学工业园区的鱼类体内富集了更多的 PFAS。研究结果表明, 常熟氟化学工业园区地表水环境 PFOA 和 PFPrA 污染较重, 为目前国内最高水平; 在园区河水和生物体内检测出高浓度的 PFPrA, 说明氟化学工业园区内部分工厂可能已使用短链氟化物替代 PFOA 和 PFOS, 在今后的研究中对 PFPrA 等短链全氟化合物的监测应给予更多关注。

关键词 常熟, 氟化学工业园区, 全氟化合物, 地表河水, 生物样品。

全氟及多氟化合物 (Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl substances, PFASs) 是一类具有高能 C—F 共价键的有机化合物, 物理、化学性质稳定, 具耐酸、耐碱、耐高温、疏水疏油等特性, 被广泛应用于航空、电子、电镀、冶金、纺织、制药行业等诸多领域。PFASs 在环境中不易被光解、水解和生物降解^[1], 并可在生物体内富集^[2], 对生态环境安全和人类健康构成了潜在威胁。2009 年联合国环境规划署正式确定全氟辛酸磺酸 (PFOS) 及其盐类为一类新型持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs), 近年来 PFASs 的环境行为和生态毒理效应已逐渐成为国际研究的热点。

氟化学工业生产的直接排放是环境中 PFASs 的主要来源之一。我国氟化学工业起始于 20 世纪 50 年代, 目前我国最大的氟化学工业园是位于江苏省常熟市海虞镇的江苏高科技氟化学工业园 (现名中国氟化学工业园)。该工业园地处长江三角洲经济发达地区, 紧临上海、苏州、无锡、南通等大中城市。园区规划面积 15.02 km², 依托长江黄金水道和区位优势, 重点发展新材料、氟化学、精细化学、生物医药等产业。Wang 等人^[3]已对该园区居民和职业工人血清中 PFASs 的蓄积情况进行了研究, 发现园区职业工人和居民血清中 PFOA 水平远高于中国普通城市正常人群。

本文采集了常熟氟化学工业园区地表河水和鱼、蟹、虾等生物样品, 将探究园区地表水中 PFASs 的污染程度, 以及 PFASs 在水生生物体内的蓄积情况, 为常熟氟化学工业园区 PFASs 污染现状研究提供第一手资料。

1 材料与方法

1.1 标准品与试剂

N-乙基全氟辛酸磺酰胺 (N-ethyl perfluorooctanesulfonamide acetate, N-EtFOSAA) 为 3M 公司赠品。全氟丁烷磺酸 (perfluorobutanesulfonate, PFBS)、全氟己烷磺酸 (perfluorohexanesulfonate, PFHxS)、全氟辛酸磺酰胺 (perfluorooctanesulfonamide, PFOSA)、全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬

2013 年 2 月 27 日收稿。

^{*} 国家自然科学基金项目 (20837004) 资助。

^{**} 通讯联系人, Tel: 010-64807185; E-mail: daijy@ioz.ac.cn

酸(perfluorononanoic acid, PFNA)和全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)购于 Wellington Laboratories Inc. (ON, 加拿大). 不饱和氟聚羧酸盐(unsaturated fluorotelomer carboxylate, 8:2 FTUCA)和饱和氟聚羧酸盐(saturated fluorotelomer carboxylate, 8:2 FTCA)购于 Asahi Glass Co Ltd. (Tokyo, 日本). 全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)购于 Wako Pure Chemical Industries Ltd (Osaka, 日本). 全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)和全氟十一酸(perfluoroundecanoic acid, PFUnDA), 全氟十二烷酸(perfluorododecanoic acid, PFDoDA)和全氟十三烷酸(Perfluoro-n-pentanoic acid, PFPeDA)购于 Fluorochem Ltd (德贝郡, 英国). 全氟丁基磺酸盐(perfluorobutanesulfonate, PFBS)购于 Chiron (Trondheim, 挪威). 所有标准溶液的纯度均大于 95%.

Oasis® WAX(6 mL, 150 mg, 30 μm)固相萃取(SPE)柱是 Waters(Milford, MA)的产品. Milli-Q 水用于整个实验过程. 四丁铵硫酸氢盐(tetra-*n*-butylammoniumhydrogensulfate, TBA)、甲基叔丁基醚(methyl-tert-butyl ether, MTBE)、碳酸钠(sodium carbonate, 99%)、碳酸氢钠(sodium hydrogen carbonate, 99%)、甲醇(methanol, MeOH, 农残级)、醋酸铵(ammonium acetate, 97%)、氨溶液(ammonium solution, NH₄ OH, 25%)和乙酸(acetic acid, 99.9%)购于 Wako Pure Chemical Industries(Osaka, 日本).

1.2 样品采集

2009 年 11 月选取了园区大型工厂和污水处理厂附近的河道以及在此汇入长江的望虞河采集水样, 采样点分布见图 1. 采样点 1: 比利时苏威特种聚合物公司南侧; 采样点 2: 美国杜邦化工集团(中国)有限公司西侧; 采样点 3: 常熟三爱富中昊化工新材料有限公司东侧, 法国阿科玛瑞华工程塑料有限公司西侧; 采样点 4: 常熟金陵海虞热电有限公司北侧; 采样点 5: 常熟市海虞污水处理厂西北侧; 采样点 6: 常熟市海虞污水处理厂东侧, 近日本大金氟化工(中国)有限公司; 采样点 7: 望虞河入江口, 工业用自来水厂东侧; 采样点 8: 望虞河闸内. 每采样点采集 1 份水样, 分别装入聚四氟乙烯瓶中保存.

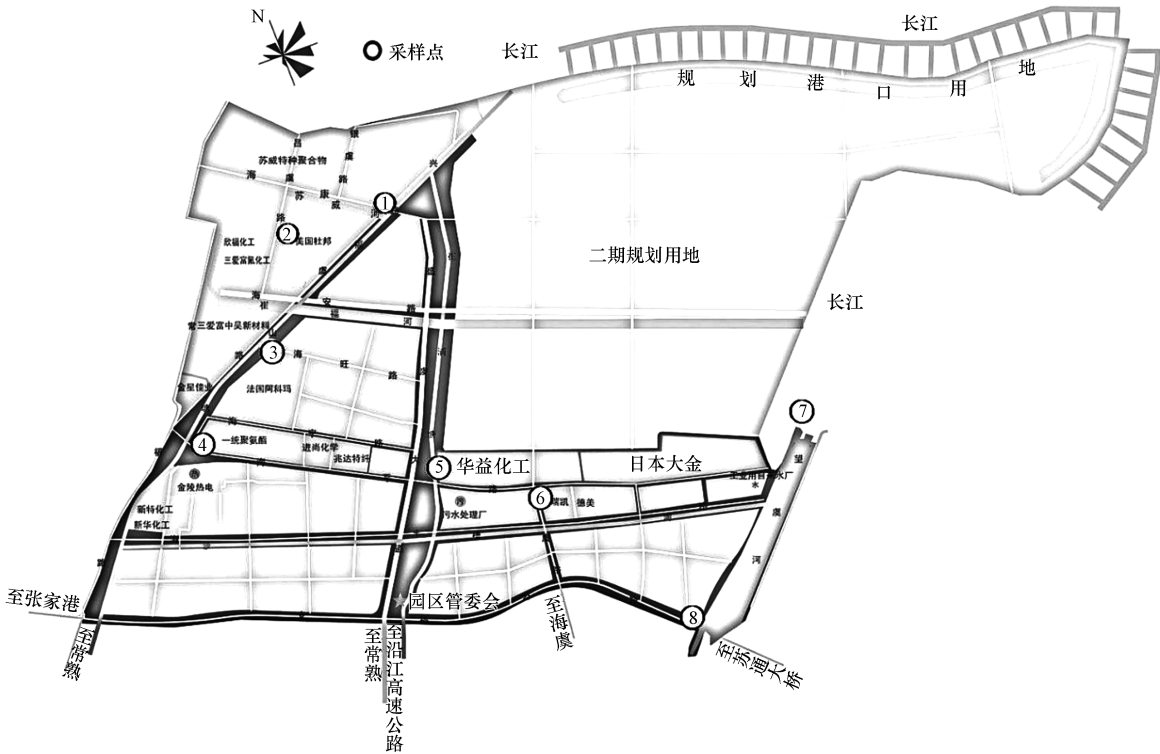


图 1 水样采集点位示意图

Fig. 1 Sites of water sampling

在氟化学工业园所在常熟市内河水中采集到鳊鲌(*Hemiculter leucisulus*), 中华鳊鲌(*Rhodeus sinensis* Gunther), 鲫鱼(*Carassius auratus*), 中华绒螯蟹(*Eriocheir japonica sinensis*); 在氟化学工业园区内河水中捕捞得鲫鱼, 棒花鱼(*Pseudogobio rivularis*), 麦穗鱼(*Pseudorasbora parva*), 虾(*Macrobrachium nipponense*), 泥鳅(*Misgurnus anguillicaudatus*), 克氏原螯虾(*Procambius clarkii*), 黄鳝(*Monopterus albus*),

子陵吻鰕虎鱼 (*Rhinogobius giurinus*), 圆尾斗鱼 (*Macropodus chinensis*). 所有生物样品两份匀浆后保存于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 待测.

1.3 样品前处理

河水样品和鱼类样品中 PFASs 的提取和 Oasis[®]-WAX-SPE 法纯化具体的方法参照文献[4-6]. 主要的操作步骤为:(1)乙腈萃取鱼类等生物样品. 取鱼类等生物样品 0.2 g 置于 15 mL 离心管中,加入 5 mL乙腈混匀. $250\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 振荡 20 min 后,以 $3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心10 min. 提取上清液 5 mL 置于新 15 mL 离心管中,再加入 5 mL 乙腈于原离心管中,重复上述振荡,离心,提取上清液步骤. 将 10 mL 上清提取液氮气吹至 1 mL,用超纯水稀释至 10 mL;(2)取生物样品萃取液 10 mL 或河水样品 100 mL,过 Oasis[®]-WAX 柱;(3)过柱前,Oasis[®]-WAX 柱先后用 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{MeOH}$ (4 mL), MeOH (4 mL) 和 Milli-Q 水(4 mL) 进行活化. 样品过柱时,速度控制在每秒 1 滴. 样品过完后,以 4 mL 醋酸盐缓冲液 ($25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 4) 冲洗,之后以 $3000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 2 min 除去残留的水. 目标化合物先后用 4 mL MeOH 、4 mL 0.1% 的 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{MeOH}$ 洗提. 分别收集甲醇和 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{MeOH}$ 洗脱液,恒温($40\text{ }^{\circ}\text{C}$)下用高纯 N_2 吹至 1 mL.

1.4 仪器分析

样品中 PFASs 用高效液相色谱/电喷雾负离子源串联质谱 (HPLC/negative ESI/MS/MS) 进行定量分析. 液相色谱柱为 C_{18} 柱 (Keystone Betasil C_{18} , $2.1\text{ mm i. d.}\times 50\text{ mm}$, $5\text{ }\mu\text{m}$, $100\text{ }\text{\AA}$ 孔径). 流动相为 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸盐和 MeOH 的混合溶液,流速为 $300\text{ }\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,从体积比 9:1 开始,在 10 min 以内,转换成 100% 的 MeOH ,保留 3 min,再以原速度慢慢降至初始体积比. 每次进样量为 $10\text{ }\mu\text{L}$. 质谱电离源为电喷雾电离负源 (ESI),雾化温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$,辅助气(N_2)的流量为 $610\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

1.5 质量控制

为了提高仪器的灵敏度,减少仪器自身的污染,需要除去所有仪器中可能会产生影响的聚四氟乙烯材料,选择经严格检测过无空白的 PP 管. 在样品中加入所有待测物的标准溶液,按照上述实验步骤进行回收率检测(表 1). PFASs 浓度不通过回收率校正,且所有样品均进行平行分析.

表 1 河水样品 (A) 和生物样品 (B) 中 PFASs 的定量限及回收率
Table 1 LOQs and quality assurance-procedural blanks, procedural and matrix spike recoveries (%) of PFASs for water (A) and biological samples (B) analysis

	LOQ (A)	LOQ (B)	程序空白(A)	程序空白(B)	回收率(A)	回收率(B)
样品			去离子水	去离子水	去离子水	去离子水
样品体积		0.5 mL	1 mL	0.5 mL	1 mL	
标准品		0 ng	0 ng	0.05 ng	1 ng	
	平均值/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)		平均值/($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)		平均值/%	
PFOS	0.01	0.01	<0.01	<0.01	82	81
PFOSA	0.01	0.05	<0.01	<0.01	40	78
N-EtFOSA	0.01	0.05	<0.01	<0.01	5	12
N-EtFOSAA	0.01	0.05	<0.01	<0.01	75	76
PFTeDA	0.01	0.01	<0.01	<0.01	78	75
PFDODA	0.01	0.01	<0.01	<0.01	79	81
PFUnDA	0.01	0.01	<0.01	<0.01	82	82
PFDA	0.01	0.01	<0.01	<0.01	85	85
PFNA	0.01	0.01	<0.01	<0.01	93	94
PFOA	0.01	0.01	36	<0.01	81	85
PFHpA	0.01	0.01	<0.01	<0.01	84	87
PFPeA	0.01	0.01	<0.01	<0.01	77	77
PFBA	0.01	0.05	<0.01	<0.01	82	92
PFPrA	0.01	0.05	<0.01	<0.01	92	80

每一组样品的提取都包含空白和回收率的检测. 当与标准曲线相对应的峰面积有重复性、浓度高于空白水平且信噪比大于 10 时,最低分析物浓度即为仪器的定量限(LOQ). 标准曲线由 8 个不同浓度(0、2、10、50、200、1000、5000 和 20000 $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$) 的标准液来确定. 表 1 为河水样品和生物样品中 PFASs 的

LOQ 和回收率.

2 结果与讨论

2.1 常熟氟化学工业园区水体中 PFASs 的总体浓度水平与组成

在氟化学工业园区河水样品中检测出 8 种 PFASs(表 2),分别为 PFPrS、PFDoDA、PFOA、PFHpA、PFHxA、PFPeA、PFBA 和 PFPrA. 由 PFASs 的组成图(图 2)可知,PFOA 和 PFPrA 是园区水体最主要的两种 PFASs,采样点 1—4 的水样中 PFPrA 浓度范围是 333.8—3292.1 ng·L⁻¹,占总 PFASs 的 73.3%—88.7%,PFOA 浓度范围为 117.0—575.8 ng·L⁻¹,占总 PFASs 的 6.9%—26.0%;采样点 5—8 的水样中 PFOA 为最主要的 PFAS,浓度范围 91.0—9214.2 ng·L⁻¹,占总 PFASs 的 87.5%—100%;PFOS 在所有水样中均未被检出.

表 2 常熟氟化学工业区河水样品中 PFASs 检出浓度 (ng·L⁻¹)

样品名称	PFPrS	PFDoDA	PFOA	PFHpA	PFHxA	PFPeA	PFBA	PFPrA	总量
样点 1	39.2	0.0	160.7	6.1	0.0	0.0	0.0	676.9	882.9
样点 2	47.5	5.5	257.7	0.0	8.5	28.2	70.7	3292.1	3710.2
样点 3	382.6	0.0	575.8	10.5	18.8	35.7	99.9	3091.1	4214.4
样点 4	0.0	0.0	117.0	0.0	0.0	0.0	0.0	333.8	450.8
样点 5	0.0	0.0	3142.1	18.5	45.8	0.0	0.0	156.6	3363.0
样点 6	0.0	0.0	9214.2	64.2	25.6	0.0	0.0	70.9	9374.9
样点 7	0.0	0.0	249.8	0.0	0.0	0.0	0.0	35.7	285.5
样点 8	0.0	0.0	91.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	91.0

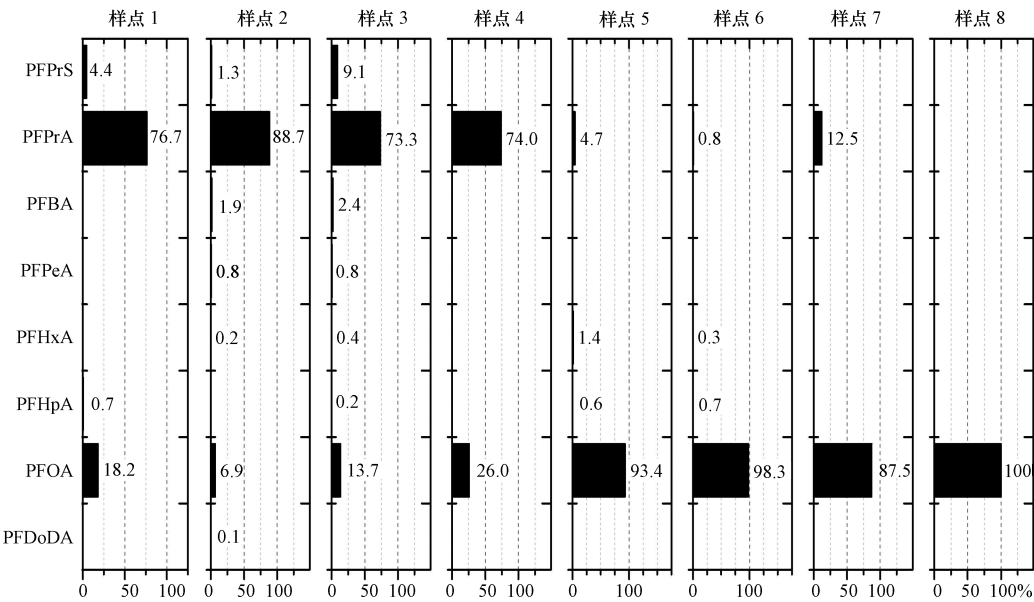


图 2 常熟氟化学工业园河水样品中不同 PFASs 的百分比例

Fig. 2 Percentage composition of PFASs in river water samples from Fluorochemical Industry Park in Changshu

高浓度 PFASs 出现采样点 2(美国杜邦氟化物公司,PFPrA 占 88.7%),采样点 3(三爱富中昊化工氟化物公司,PFPrA 占 73.3%),污水处理厂西侧(采样点 5,PFOA 占 93.4%)和东侧(采样点 6,近日本大金,PFOA 占 98.3%),总 PFASs 浓度分别为 3710.2、4214.4、3363.0 和 9374.9 ng·L⁻¹,远高于苏威特种聚合物公司(采样点 1,PFPrA 占 76.1%)的 882.9 ng·L⁻¹、热电厂(采样点 4,PFPrA 占 74.0%)的 450.8 ng·L⁻¹,望虞河入江口(采样点 7,PFOA 占 87.5%)的 285.5 ng·L⁻¹和望虞河闸内(采样点 8,PFOA 占 100%)的 91.0 ng·L⁻¹. 该结果表明,氟化工厂及污水处理厂是园区水体 PFASs 的主要污染源.

国外对工业地区水体 PFASs 的污染早有研究,Oliaei 等人^[7]在 2005 年对明尼苏达州 3M 公司污水排放口及其下游密西西比河各环境介质进行的 PFASs 调查中发现,污水排放口附近表层水中总 PFASs 浓度高达 121370 ng·L⁻¹(主要为 PFBS 89800 ng·L⁻¹、PFOS 18200 ng·L⁻¹和 PFOA 3650 ng·L⁻¹),而排放口下游密西西比河的主水体中浓度为 0—49.8 ng·L⁻¹;Saito 等人^[8]在日本地表水 PFOA 和 PFOS 污染的调查中发现,大金氟化学工厂所在大阪地区的地表水 PFOA 浓度最高达 67000 ng·L⁻¹;Rostkowski 等人^[9]也发现韩国 Shihwa 湖附近工业区溪流中总 PFASs 浓度最高为 867.1 ng·L⁻¹. 与以上国外同类氟工业地区相比,常熟氟化学工业园区水体 PFASs 污染虽不是最严重,但也处于相当高的水平,且与近年来国内地表水 PFASs 污染的其它研究^[10]相比较,常熟氟化学工业园区河水 PFASs 水平(均值 2796.6 ng·L⁻¹)也已普遍高于国内,采样点 1 处 882.9 ng·L⁻¹的总 PFASs 水平已为国内罕见,而园区内 4 个采样点 3363.0—9374.9 ng·L⁻¹更为目前国内水环境 PFASs 污染的最高值. 望虞河入江口和望虞河闸内总 PFASs 分别为 285.5 和 91 ng·L⁻¹,这两个采样点依临望虞河和长江主水体,由于经主水体大水量稀释,此两处总 PFASs 水平低于园区内位于小河道的其它采样点,且与 Jin 等^[11]和 So 等^[12]研究中长江上海段的总 PFASs 水平相接近.

PFOA 水溶性较高,生产及应用范围极广,并且 PFOA 可以通过其前体降解形成,本身稳定不易降解^[13],故 PFOA 成为很多研究中水体 PFCs 污染的主要成分^[8, 14-15]. PFOA 最高浓度出现在污水处理厂西、东侧的采样点 5 和 6,占总 PFASs 的 93.4% 和 98.3%,亦同很多关于污水处理厂污水 PFASs 的结果一致^[14-15];PFOA 与 PFHpA 呈极显著强正相关关系(表 3),说明二者有类似的污染来源.

表 3 氟化学工业园中河水样品内 PFASs 间的相关性

Table 3 Correlations among PFASs in river water samples from Fluorochemical Industry Park in Changshu								
	PFPoS	PFDODA	PFOA	PFHpA	PFHxA	PFPeA	PFBA	PFPPrA
PFPoS	1							
PFDODA		1						
PFOA			1					
PFHpA			0.987 **	1				
PFHxA					1			
PFPeA	0.819 *					1		
PFBA	0.846 **					0.999 **	1	
PFPPrA	0.709 *					0.971 **	0.961 **	1

注:表中数值越接近于 1,表示相关性越强;* 表示极显著相关($P < 0.05$),** 表示极显著相关($P < 0.01$)

值得注意的是短链全氟化合物 PFPPrA 以及 PFPoS、PFPeA、PFBA 和 PFBS,本文中除 PFPPrA 和 PFOA,短链 PFASs 所占比例高于中长链(PFHxA、PFHpA 和 PFDODA),这可能是由全氟羧酸的水溶性随着碳链的增长而降低造成的^[16]. 氟化工巨头 3M 公司自 2002 年终止生产 PFOS 和 PFOA 后,获美国环境保护局(EPA)批准改生产基于四碳的短链全氟化合物来替代八碳 PFOS 和 PFOA;而关于环境中短链全氟化合物分布的研究还相对较少,但已有报道 PFPPrA 在美国和加拿大城市雨水样品的检出率达 88%—100%^[17],日本地表径流水样中 PFPPrA 的检出率为 66%,平均浓度 2.45 ng·L⁻¹^[18],在日、美、中、印、法 5 国共 52 个城市的大气沉降物中亦全部有检出 PFPPrA^[19],在长江三角洲污水厂 92.3% 的污泥样品中有检出 PFPPrA,浓度范围为 4.41—395 ng·g⁻¹,占总 PFASs 比例为 0.7%—61%^[20],说明 PFPPrA 等短链全氟化合物已广泛分布于环境介质中. 本研究中 PFPPrA 在除采样点 8(该水样中仅检出 PFOA)外的所有水样中均有检出,尤其是采样点 1—4, PFPPrA 检出浓度(333.8—3292.1 ng·L⁻¹)和占总 PFASs 比例(73.3%—88.7%)远远超出目前已有报道值,为已有研究中最高,由此推断美国杜邦和三爱富中昊化工等氟化学工厂已开始推广基于短链全氟化合物的产品来代替 PFOS 和 PFOA 的使用;在采样点 1—3 水样中还检出其它短链全氟化合物: PFPoS 39.2—382.6 ng·L⁻¹(占 1.3%—9.1%), PFBA 70.7—99.9 ng·L⁻¹(占 1.9%—2.4%), PFPeA 28.2—35.7 ng·L⁻¹(占 0.8%),它们与 PFPoS 之间均两两呈显著或极显著的强正相关关系(表 3),这与它们可以由相同前体物质(如氟调聚物醇(FTOHs)、N-乙基全氟丁烷磺酰胺(N-EtFBSA)和 N-甲基全氟丁烷磺酰胺基乙醇(NMeFBSE)等)降解生成有关^[18].

2.2 常熟氟化学工业园区水生生物样品中 PFASs 的浓度水平与组成

共在氟化学工业园区水生生物样品中检测到 14 种 PFASs(表 4),分别为 PFOS、PFOSA、N-EtFOSA、

N-EtFOSAA、PFTeDA、PFDoDA、PFUnDA、PFDA、PFNA、PFOA、PFHpA、PFPeA、PFBA 和 PFPrA. 园区周边生物样本的总 PFASs 浓度范围为 12. 93—106. 12 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 氟化工业园区生物样本为 30. 73—394. 77 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$. 参照生物样品体内的 PFASs 的组成图(图 3), PFOS、PFOA 和 PFPrA 是占总 PFASs 比例最大的 3 种全氟化合物.

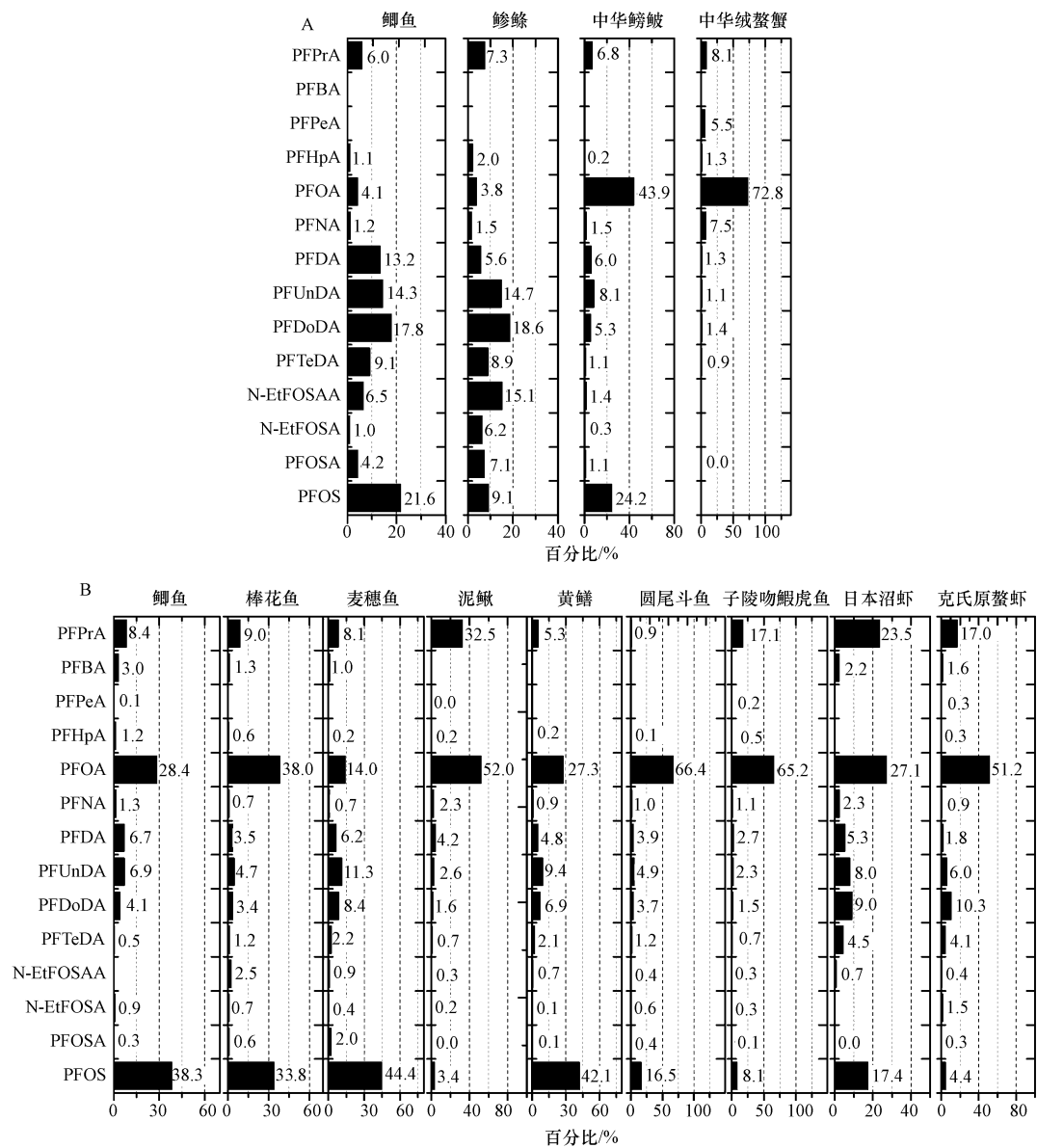


图3 常熟氟化学工业园市场(A)和园区(B)生物样品中不同PFASs的百分比例
Fig.3 Percentage composition of PFASs in biological samples from market (A) and Fluorochemical Industry Park (B) in Changshu

PFOS 在除中华绒螯蟹外所有其它水生生物样品中均有检出. 市内样品的平均浓度范围为 1. 90—25. 69 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 而氟化学园区样品的平均浓度范围为 2. 99—47. 80 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 可知 PFOS 在园区内样品中浓度约为市区样品的 2—28 倍. PFOS 最高浓度出现在取自园区内的麦穗鱼体内, 平均值为 47. 80 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 占总 PFASs 的 44. 4%, 随后为黄鳝和圆尾斗鱼, 体内 PFOS 平均浓度分别为 37. 99 和 23. 63 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 占总 PFASs 的 42. 1% 和 16. 5%. 此 3 类鱼均为肉食性鱼类, 相比于食草性鱼类, 更易积累 PFASs. 与国内已检测鱼类体内 PFOS 浓度相比, 鳊鱼 9. 88 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 罗非鱼 5. 74 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 革胡子鲶 12. 9 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 鲤鱼 32. 2 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 鲫鱼 64. 2 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[21], 本研究结果处于相当或略高水平.

表 4 常熟氟化学工业区生物样品中 PFASs 检出浓度($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)Table 4 Concentrations of PFASs in biological samples from Fluorochemical Industry Park in Changshu ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

生物样品		PFOS	PFOSA	N-EtFOSA	N-EtFOSAA	PFTeDA	PFDoDA	PFUnDA	PFDA	PFNA	PFOA	PFHpA	PFPeA	PFBA	PFPrA	总量	
工业园 市场	鳙 鲮	平均值	1.90	1.49	1.30	3.17	1.86	3.88	3.08	1.18	0.31	0.79	0.41	0.00	0.00	1.53	20.90
		标准偏差	0.25	0.07	0.01	0.08	0.02	0.12	0.06	0.00	0.02	0.05	0.06	0.00	0.00	0.53	
	中华 鲮	平均值	25.69	1.21	0.33	1.53	1.16	5.57	8.61	6.37	1.61	46.56	0.23	0.00	0.00	7.23	106.12
		标准偏差	0.01	0.11	0.02	0.01	0.01	0.24	0.42	0.01	0.13	2.76	0.04	0.00	0.00	0.29	
	鲫 鱼	平均值	7.46	1.45	0.34	2.24	3.15	6.14	4.95	4.56	0.42	1.42	0.37	0.00	0.00	2.06	34.55
		标准偏差	0.03	0.10	0.16	0.62	0.48	0.00	0.03	0.01	0.03	0.04	0.06	0.00	0.00	0.05	
	中华 绒螯蟹	平均值	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.19	0.14	0.17	0.97	9.41	0.17	0.71	0.00	1.05	12.93
		标准偏差	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.26	0.20	0.23	1.29	13.31	0.18	1.00	0.00	1.48	
园区	棒花鱼	平均值	20.14	0.39	0.41	1.46	0.74	2.03	2.77	2.08	0.44	22.64	0.34	0.00	0.80	5.39	59.62
		标准偏差	3.65	0.09	0.07	0.23	0.19	0.24	0.02	0.27	0.04	1.61	0.01	0.00	0.45	0.42	
	麦穗鱼	平均值	47.80	2.19	0.41	1.00	2.37	9.07	12.15	6.70	0.80	15.01	0.27	0.00	1.10	8.71	107.58
		标准偏差	36.67	0.67	0.12	0.18	2.14	9.34	12.46	6.42	0.30	12.41	0.02	0.00	0.79	4.79	
	日本沼虾	平均值	5.35	0.00	0.00	0.21	1.37	2.77	2.46	1.62	0.72	8.32	0.00	0.00	0.69	7.22	30.73
		标准偏差	1.40	0.00	0.00	0.06	0.33	0.73	0.83	0.51	0.23	2.47	0.00	0.00	0.01	0.79	
	泥 鳅	平均值	13.57	0.17	0.64	1.15	2.86	6.17	10.10	16.61	9.04	205.40	0.63	0.10	0.00	128.32	394.77
		标准偏差	0.69	0.04	0.05	0.17	0.29	0.89	0.21	0.02	0.02	16.57	0.04	0.14	0.00	10.54	
	克氏原螯虾	平均值	2.99	0.20	0.98	0.28	2.79	6.96	4.08	1.20	0.61	34.73	0.21	0.20	1.06	11.57	67.86
		标准偏差	0.07	0.01	0.05	0.08	0.71	0.38	0.68	0.04	0.14	4.79	0.02	0.28	0.21	0.74	
	黄 鳝	平均值	37.99	0.12	0.08	0.61	1.89	6.19	8.52	4.36	0.81	24.65	0.21	0.00	0.00	4.83	90.25
		标准偏差	15.27	0.00	0.12	0.25	0.81	2.89	3.89	1.55	0.11	4.70	0.01	0.00	0.00	0.50	
	子陵吻鰕虎鱼	平均值	18.17	0.29	0.75	0.68	1.51	3.29	5.07	6.08	2.41	146.74	1.09	0.43	0.00	38.48	225.01
		标准偏差	3.60	0.12	0.12	0.58	0.36	0.44	0.72	0.25	0.08	13.10	0.06	0.05	0.00	0.62	
	圆尾斗鱼	平均值	23.63	0.55	0.82	0.50	1.77	5.35	7.07	5.65	1.50	95.40	0.13	0.00	0.00	1.26	143.63
		标准偏差	1.20	0.01	0.34	0.02	0.13	0.03	0.04	0.15	0.02	4.00	0.02	0.00	0.00	0.09	
	鲫 鱼	平均值	15.89	0.12	0.36	0.00	0.22	1.68	2.84	2.78	0.53	11.76	0.48	0.06	1.24	3.48	41.44
		标准偏差	0.46	0.04	0.03	0.00	0.03	0.04	0.05	0.26	0.08	0.65	0.14	0.08	0.79	0.16	

PFOA 和 PFPrA 在所有水生生物样品中均有检出,在取自市内的样品中平均浓度范围分别为 0.79—46.56 ng·g⁻¹和 1.05—7.23 ng·g⁻¹,在氟化学园区样品中的平均浓度范围分别为 8.32—205.40 ng·g⁻¹和 1.26—128.32 ng·g⁻¹,可见 PFOA 和 PFPrA 在氟化学工业园区生物样本体内浓度约为市区区样本的 5—260 倍和 1—18 倍,这与园区水体中 PFOA 和 PFPrA 的高浓度污染相关,也说明市区的 PFOA 和 PFPrA 污染相对于园区要低很多.其中,在氟化学工业园的泥鳅鱼体内检测到 PFOA 和 PFPrA 的最高浓度,平均达 205.40 和 128.32 ng·g⁻¹,占总 PFASs 的 52.0% 和 32.5%;子陵吻鰕虎鱼位列第二,PFOA 和 PFPrA 的平均浓度为 146.74 和 38.48 ng·g⁻¹,占总 PFASs 的 65.2% 和 17.1%;圆尾斗鱼体内 PFOA 浓度位列第三,平均为 95.40 ng·g⁻¹,占总 PFASs 的 66.4%.值得注意的是,这 3 种鱼体内的 PFOA 分别是 PFOS 的 15 倍、8 倍和 4 倍.通常,在鱼类体内所检测到的 PFOA 远低于 PFOS^[22-23],且由于 PFOA 的低生物蓄积性,其浓度通常处于较低水平范围,如美国 3M 公司密西西比河的小嘴鲈鱼肝脏中 PFOS 高达 6350 ng·g⁻¹ww,但 PFOA 仅有 0.489 ng·g⁻¹ww^[7],加拿大美洲红点鲑和白斑狗鱼肝脏中 PFOA 都小于 2 ng·g⁻¹ww^[24],因而本研究结果中 PFOA 在鱼类体内的高浓度蓄积应源于氟化学工业园区中各氟化工厂和污水处理厂的污染.而在前人研究中,PFPrA 很少在鱼体内累积^[21,25],本研究中 PFPrA 在鱼体内的累积,也说明了氟化学工业园区中一些工厂开始生产并推广短链全氟化合物作为 PFOA 和 PFOS 代替品.

长链羧酸 PFTeDA、PFDoDA、PFUnDA 与 PFDA 在所有鱼类样品中均有检出,浓度范围为 0.20—3.88 ng·g⁻¹、0.37—15.68 ng·g⁻¹、0.29—20.97 ng·g⁻¹和 0.34—16.62 ng·g⁻¹,平均浓度为 1.68 ng·g⁻¹、4.56 ng·g⁻¹、5.53 ng·g⁻¹和 4.57 ng·g⁻¹,在所有生物样品 PFASs 中所占百分比最大分别为 9.1%、18.6%、14.7%和 13.2%.对比于前人研究,沈阳鲶鱼肌肉中 PFDoDA 0.59 ng·g⁻¹,PFUnDA 1.47 ng·g⁻¹与 PFDA 1.08 ng·g⁻¹^[26];日本鲶鱼肝脏中 PFDoDA 5.29 ng·g⁻¹,PFUnDA 19.8 ng·g⁻¹与 PFDA 2.04 ng·g⁻¹^[27],本研究结果中长链羧酸类 PFASs 在氟化学工业园区鱼体内浓度处于较高水平.

在氟化学工业园区鱼体内中 PFOS 分别与 PFDoDA、PFUnDA、PFDA 呈显著正相关性.长链羧酸,PFTeDA、PFDoDA、PFUnDA、PFDA 之间两两呈显著正相关性.PFDA、PFNA、PFOA、PFHpA 之间两两呈显著正相关性.PFPrA 与 PFDA、PFNA、PFOA、PFHpA 呈显著正相关性.PFASs 之间的显著正相关性可能意味着 PFASs 污染来源的类似性(表 5).

表 5 氟化学工业园中生物样品内 PFASs 间的相关性

Table 5 Correlations among PFASs in biological samples from Fluorochemical Industry Park in Changshu														
	PFOS	PFOSA	N-EtFOSA	N-EtFOSAA	PFTeDA	PFDoDA	PFUnDA	PFDA	PFNA	PFOA	PFHpA	PFPeA	PFBA	PFPrA
PFOS	1													
PFOSA		1												
N-EtFOSA			1											
N-EtFOSAA		0.623 **	0.448 *	1										
PFTeDA					1									
PFDoDA		0.673 **				1								
PFUnDA		0.837 **				0.648 **	1							
PFDA		0.426 *				0.522 **	0.537 **	1						
PFNA									1					
PFOA									0.864 **	1				
PFHpA									0.769 **	0.871 **	1			
PFPeA									0.389 *	0.421 *	0.602 **	1		
PFBA													1	
PFPrA									0.836 **	0.972 **	0.857 **	0.497 **		1

注:表中数值越接近于 1,表示相关性越强;* 表示极显著相关(P<0.05),** 表示极显著相关(P<0.01)

3 结论

氟化工厂是常熟氟化学工业园区水体和生物体内 PFASs 污染的主要来源.PFOA 和 PFPrA 为园区

水体中最主要的 PFASs,且氟化工厂和园区污水厂附近水体中 PFPrA 和 PFOA 的浓度均达国内最高,污染程度不容忽视.在鱼类等生物样本内 PFOA、PFOS 和 PFPrA 累积最多,且在工业园区生物样本的累积量高于园区周边的样本,累积浓度与国内已有研究相当甚至更高.

参 考 文 献

- [1] Kissa E. Fluorinated surfactants and repellents (2nd edition)[M]. New York:Marcel Dekker Inc, 2001:1-615
- [2] Tomy G T, Budakowski W, Halldorson T, et al. Fluorinated organic compounds in an eastern Arctic marine food web[J]. Environ Sci Technol, 2004,38 (24): 6475-6481
- [3] Wang J, Zhang Y, Zhang W, et al. Association of perfluorooctanoic acid with HDL cholesterol and circulating miR-26b and miR-199-3p in workers of a fluorochemical plant and nearby residents[J]. Environ Sci Technol, 2012,46 (17): 9274-9281
- [4] Hansen K J, Clemen L A, Ellefson M E, et al. Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices[J]. Environ Sci Technol, 2001,35 (4): 766-770
- [5] Taniyasu S, Kannan K, So M K, et al. Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota[J]. J Chromatogr A, 2005,1093 (1/2): 89-97
- [6] Yeung L W, So M K, Jiang G, et al. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China[J]. Environ Sci Technol, 2006,40 (3): 715-720
- [7] Oliaei F, Kriens D, Kessler K. Investigation of Perfluorochemical (PFC) Contamination in Minnesota Phase One[R]. Report to Senate Environment Committee, 2006:10-59
- [8] Saito N, Harada K, Inoue K, et al. Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan[J]. J Occup Health, 2004,46 (1): 49-59
- [9] Rostkowski P, Yamashita N, So I M, et al. Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa Industrial Zone and Lake Shihwa, South Korea[J]. Environ Toxicol Chem, 2006,25 (9): 2374-2380
- [10] 杨兰琴,冯雷雨,陈银广. 中国水环境中全氟化合物的污染水平及控制策略[J]. 化工进展, 2012,31 (10): 2304-2312
- [11] Jin Y H, Liu W, Sato I, et al. PFOS and PFOA in environmental and tap water in China[J]. Chemosphere, 2009,77 (5): 605-611
- [12] So M K, Miyake Y, Yeung W Y, et al. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China[J]. Chemosphere, 2007,68 (11): 2085-2095
- [13] Schultz M M, Higgins C P, Huset C A, et al. Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility[J]. Environ Sci Technol, 2006,40 (23): 7350-7357
- [14] Ahrensa L, Felizetera S, Sturma R, et al. Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany[J]. Mar PollutBull, 2009,58 (9): 1326-1333
- [15] Zhang W, Zhang Y, Taniyasu S, et al. Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in municipal wastewater treatment plants in economically developed areas of China[J]. Environ Pollut, 2013,176C: 10-17
- [16] Rayne S, Forest K. Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods[J]. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 2009,44 (12): 1145-1199
- [17] Scott B F, Spencer C, Mabury S A, et al. Poly and perfluorinated carboxylates in North American precipitation[J]. Environ Sci Technol, 2006,40 (23): 7167-7174
- [18] Lai F Y. Analysis of perfluorinated compounds in Japanese surface waters and wild rodent blood samples collected as part of a nationwide survey[D]. Hong Kong: City University of Hong Kong, 2009:20-88
- [19] Kwok K Y, Taniyasu S, Yeung L W Y, et al. Flux of perfluorinated chemicals through wet deposition in Japan, the United States, and several other countries[J]. Environ Sci Technol, 2010,44: 7043-7049
- [20] 曾庆玲,张超杰,周琪. 长江三角洲地区污水厂污泥中全氟有机酸污染特征[J]. 中国科学:化学, 2012,42 (6): 831-843
- [21] Li X, Yeung L W Y, Xu M, et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish blood collected near the outfall of wastewater treatment plant (WWTP) in Beijing[J]. Environ Pollut, 2008,156 (3): 1298-1303
- [22] Moody C A, Martin J W, Kwan W C, et al. Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke Creek[J]. Environ Sci Technol, 2002,36 (4): 545-551
- [23] 李法松,何娜,覃雪波,等. 全氟化合物在天津大黄堡湿地多介质分布研究[J]. 环境化学, 2011,30 (3): 638-644
- [24] Martin J W, Whittle D M, Muir D C, et al. Perfluoroalkyl contaminants in a food web from Lake Ontario[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38 (20): 5379-5385
- [25] Falandysz J, Taniyasu S, Gulkowska A, et al. Is fish a major source of fluorinated surfactants and repellents in humans living on the Baltic Coast? [J]. Environ Sci Technol, 2006,40 (3): 748-751
- [26] 杨永亮,路国慧,杨伟贤,等. 沈阳地区水环境和生物样品中全氟化合物的污染分布特征[J]. 环境科学学报, 2010,30 (10): 2097-2107
- [27] Hart K, Kannan K, Tao L, et al. Skipjack tuna as a bioindicator of contamination by perfluorinated compounds in the oceans[J]. Sci Total Environ, 2008,403 (1/3): 215-221

Levels and composition distribution of perfluoroalkyl substances in water and biological samples from Jiangsu Hi-tech Fluorochemical Industry Park in Changshu, China

CUI Ruina ZHANG Yating WANG Jianshe DAI Jiayin *

(Key Laboratory of Animal Ecology and Conservation Biology, Institute of Zoology, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100101, China)

ABSTRACT

Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl substances (PFASs) were quantified in river water and biological samples (acetonitrile extraction) collected from Jiangsu Hi-tech Fluorochemical Industry Park in Changshu by HPLC/negative ESI/MS/MS. 8 PFASs and 14 PFASs were detected in water and biological samples, respectively. The concentrations of total PFASs ranged from 91.0—9374.9 ng·L⁻¹ in river water samples and from 12.93 to 394.77 ng·g⁻¹ wet weight in fish samples, which exceeded the highest level ever reported in China. Perfluorooctanoate acid (PFOA) and pentafluoropropionic acid (PFPrA) were predominant, and both contributed to more than 73% of the total PFASs in different water samples, while perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) were not detected in all water samples. In biological samples, PFOA, PFOS and PFPrA are dominant, and higher concentrations of PFASs were found in fishes collected from the industry park than those from Changshu city. These results indicated that the pollution of PFOA and PFPrA in the surface water environment of the industry park of fluorine chemistry in Changshu has reached the highest level in China. Especially, high concentrations of PFPrA in water and biological samples suggested that the replacement of PFOS and PFOA by short-chain fluorochemicals has been generalized by some manufacturers in Jiangsu Hi-tech Fluorochemical Industry Park. Quantification of short-chain PFASs is needed in future work to draw better conclusions about their environmental fates.

Keywords: Changshu, Fluorochemical Industry Park, perfluorinated compounds, river water, biota samples.