

典型氟工业园周边河流沉积物中全(多)氟化合物的分布特征

孙琳婷^{1,2}, 赵祯³, 唐建辉^{1,4*}

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 100049; 3. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306; 4. 中国科学院海洋大科学中心, 青岛 266071)

摘要: 采用超高效液相色谱/质谱联用(UPLC/MS-MS)分析了我国重要的氟化物工业园区周边河流——辽宁细河(阜新段)、山东小清河(淄博段)和长江(江苏常熟段)表层沉积物中全(多)氟烷基化合物(PFASs)的污染状况。细河表层沉积物中, PFASs含量范围(以干重计,下同)为15.8~2770 ng·g⁻¹,全氟丁烷磺酸(PFBS)和六氟环氧丙烷二聚酸(HFPO-DA)是主要污染物;小清河表层沉积物中, PFASs含量为12.2~7853 ng·g⁻¹,全氟烷基辛酸(PFOA)和HFPO-DA为主要污染物;长江表层沉积物中, PFASs含量为9.20~35.9 ng·g⁻¹,全氟十四酸(PFTeDA)和6:2氟调磺酸(6:2FTS)为主要污染物。工业园区废水排放(点源污染)是本研究中3个区域PFASs的主要来源。3个区域PFASs含量及组成差异明显,与工业园区生产规模和产业类型有关。PFASs含量及各组分含量与TOC、沉积物粒径没有显著相关性,PFASs各组分间相关性也有差异,说明PFASs在沉积物中的富集过程与多种因素有关。

关键词: 超高效液相色谱/质谱(UPLC-MS/MS); 全(多)氟化合物(PFASs); 河流; 沉积物; 氟化物工业园区

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)09-4069-07 DOI: 10.13227/j.hjxx.202001034

Distribution Characteristics of Per-/polyfluoroalkyl Substances in River Sediments Around Typical Fluorine Industrial Parks

SUN Lin-ting^{1,2}, ZHAO Zhen³, TANG Jian-hui^{1,4*}

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Shandong Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Abstract: Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are a group of manmade chemicals and are ubiquitously detected in aquatic environments. China is a major producer and consumer of PFASs. In this study, we investigated the occurrence and characteristics of PFASs in the surface sediments from three fluorine industrial parks in North China, the Xihe River in Liaoning Province (Fuxin Section), the Xiaoqing River in Shandong Province (Zibo Section), and the Yangtze River in Jiangsu Province (Changshu Section), using the UPLC/MS-MS method. The total concentration of PFASs (\sum PFASs) in surface sediments of the Xihe River ranged from 15.8 to 2770 ng·g⁻¹, and PFTeDA and HFPO-DA were the dominant pollutants. In the surface sediments of the Xiaoqing River, \sum PFASs ranged from 12.2 to 7853 ng·g⁻¹, and PFOA and HFPO-DA were the dominant pollutants. In the surface sediments of the Yangtze river, \sum PFASs ranged from 9.20 to 35.9 ng·g⁻¹, and PFTeDA and 6:2 FTS were the main pollutants. Sewage discharge from the industrial parks (point source pollution) was the main source of PFASs in three regions in this study. The PFAS content and composition in three regions varied significantly depending on the production capacity and industry type. There was no significant correlation between the content of PFASs and its components and the particle size and TOC of the sediments. The correlations between the components of PFASs indicated that the enrichment process of PFASs in sediments was impacted by various factors.

Key words: UPLC-MS/MS; perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs); rivers; sediment; fluoride industrial park

全(多)氟化合物(perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类至少有一个碳原子上所有氢原子被氟原子取代的人工合成有机物^[1]。PFASs在环境中比较稳定,具有热稳定性、化学稳定性、疏水和疏油等特性^[2],被广泛应用于化学工业、机械工业、纺织业、造纸业、电镀抑制剂、油墨、涂料以及家庭用品中表面防污剂、表面活性

剂、润滑剂、泡沫灭火剂和特殊洗涤剂的生产等^[1,3]。PFASs在环境中难以降解,可长距离迁移,且

收稿日期: 2020-01-04; 修订日期: 2020-03-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1806207, 41773138, 41977310); 中国科学院烟台海岸带研究所自主部署项目(YIC855011024)

作者简介: 孙琳婷(1994~),女,硕士研究生,主要研究方向为新兴污染物的环境地球化学过程。E-mail: ltsun@yic.ac.cn

* 通信作者 E-mail: jhtang@yic.ac.cn

具有生物富集性^[4] 在大气、水体、沉积物以及生物体等各种介质中广泛存在^[5] ,人体组织和血液中也有痕量 PFASs 检出^[6] ,对生态环境和人类生活带来了极大的健康隐患. 在各种环境介质中,水体被认为是 PFASs 的主要存在介质,随着碳链的增长,沉积物对 PFASs 的吸附力会增加^[7] ,而且沉积物对于全氟烷基磺酸(perfluoroalkyl sulfonic acid, PFSA)的吸附能力远高于相同碳链的全氟烷基羧酸(perfluoroalkyl carboxylic acid, PFCA)^[8] . 已有室内生物实验表明,PFASs 能够对生物体生命活动产生不利影响^[4] . 2009 年,全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)及其盐类、全氟辛基磺酰氟(perfluorooctane sulfonyl fluoride, POSF)被列入《斯德哥尔摩公约》附件 B,在全球范围内限制生产和使用^[9] . 近年来,新型 PFASs 作为化工替代品逐渐投入生产,如 F-53B(PFOS 的替代物)^[10]、六氟环氧丙烷二聚酸(perfluoro-2-propoxypropanoic acid, HFPO-DA)^[11] 和六氟环氧丙烷三聚酸{perfluoro-2-[(propoxy)propoxy]-1-propanoate, HFPO-TA}^[12] 和全氟辛烷羧酸[Perfluorooctanoic acid, (PFOA)的替代物],且已在环境中检出. 全氟乙基环己烷磺酸(perfluoroethylcyclohexane sulfonate acid, PFECBS)作为防腐剂被广泛应用于液压油中,目前也已在环境中检出^[13] ,已有研究证明 PFECBS 比 PFOS 生物富集性更弱、更易分配在水体中^[14] .

自 2003 年以来,我国开始大规模生产 PFASs. 有研究表明,点源污染——PFASs 生产、使用和废弃过程是环境中 PFASs 的主要来源,城市污水和工厂废水的排放是影响 PFASs 水平的重要因素^[15] . 我国已经开展了许多有关 PFASs 的研究,PFCA 和 PFSA 目前普遍较为关注. 沉积物作为水体中污染物重要的“源”和“汇”^[16] ,成为 PFASs 研究的重点之一. 细河、小清河和长江分别流经我国重要的氟化物产业工业园——辽宁省阜新氟产业开发区、山东省淄博东岳国际氟硅材料工业园和江苏省常熟中国氟化学工业园,是我国氟产业发达地区,也是我国 PFASs 污染研究的重点区域. 已有研究发现,阜新工业园区地下水检测到 PFOA 污染,并对居民健康构成威胁^[17] . 小清河流域水体中受到了以 PFOA 为主的工业点源的严重污染,并有高浓度 HFPO-DA 和 HFPO-TA 检出,且 HFPO-TA 具有更高的生物蓄积性^[18] . 常熟氟化学工业园水体中 PFOA 污染也不容忽视,工业园区生物样本中检出的 PFASs 含量高于园区周边样本^[19] . 本研究中,采集细河、小清河和长江氟化学工业园上下游的表层沉积物样品,通过固

相萃取法富集样品中 PFASs,利用超高效液相色谱-质谱联用仪对沉积物中的 PFASs 进行定量分析. 通过 3 条河流氟化学工业园上下游表层沉积物中 PFASs 的污染水平和分布特点,与其他区域 PFASs 污染水平的对比,以期评估氟工业园对周边环境的影响提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

UPLC/MS-MS 联用仪为 Acquity UPLC H-Class 液相色谱(Waters)串联 QTrap 6500 + 三重四级杆质谱(AB SCIEX); Envi-Carb 小柱(250 mg, 3 mL)购于美国 Supelco 公司.

20 种 PFASs 包括全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一酸(perfluoroundecanoic acid, PFUnDA)、全氟十二酸(perfluorododecanoic acid, PFDoDA)、全氟十三酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四酸(perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟丁烷磺酸(perfluorobutane sulfonic acid, PFBS)、全氟戊烷磺酸(perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)、全氟癸烷磺酸(perfluorodecane sulfonic acid, PFDS)、全氟乙基环己烷磺酸(perfluoroethylcyclohexane sulfonic acid, PFECBS)、6:2 氟调磺酸(6:2 fluorotelomer sulfonic acid, 6:2 FTS)、六氟环氧丙烷二聚酸(perfluoro-2-propoxypropanoic acid, HFPO-DA)、6:2 氯代多氟醚磺酸(6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acid, 6:2 Cl-PFESA)和 8:2 氯代多氟醚磺酸(8:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acid, 8:2 Cl-PFESA) .

10 种¹³C 标记的内标包括¹³C₄-PFBA、¹³C₂-PFHxA、¹³C₄-PFOA、¹³C₅-PFNA、¹³C₂-PFDA、¹³C₂-PFUnDA、¹³C₂-PFDoDA、¹³C₃-HFPO-DA、¹⁸O₂-PFHxS 和¹³C₄-PFOS. 注射内标为¹³C₈-PFOA. 以上 PFASs 及同位素标记物纯度 > 98%,均购于加拿大 Wellington 公司. 甲醇(色谱纯)和氨水(25%)购于德国 Merck, 醋酸铵购于德国 Sigma-Aldrich, 实验用水为超纯水.

1.2 样品采集与处理

2018 年 11 月,分别在细河、小清河和长江的氟

化物工业园附近河段开展了表层沉积物采样工作, 依氟化物工业园上游至下游的顺序, 共设立 33 个采样站位: 细河 8 个、小清河 8 个和长江 6 个(图 1)。

采集的表层沉积物用经 450℃ 4 h 烧过的铝箔包好, 食品级聚乙烯(PE) 密实袋密封, -20℃ 冷冻保存。实验室处理之前, 样品需冷冻干燥、研磨、过 60 目筛, -20℃ 密封保存。样品处理之前, 提前 1 d 放入恒温恒湿箱。

称取 2 g 左右沉积物置于聚丙烯离心管中, 加入 10 mL 甲醇和 2 ng 内标, 超声萃取 30 min, 3 000 r·min⁻¹ 离心 15 min, 取上清液至 100 mL 鸡心瓶中, 重复上述步骤两次。将上清液旋转蒸发浓缩至 1 mL 左右, 通过甲醇润洗的 Envi-Carb 柱(250 mg, 3 mL) 净化, 甲醇淋洗定容至 5 mL。淋洗液氮吹、转移至 300 μL 聚丙烯色谱瓶中, -20℃ 保存, 待测。

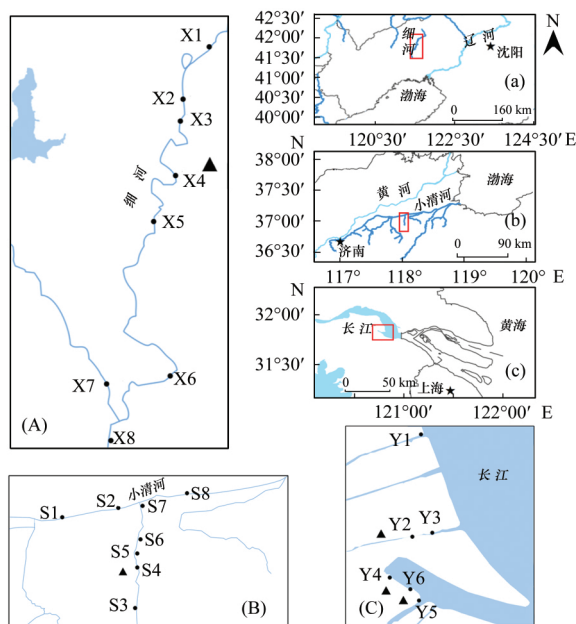


图 A、B 和 C 分别为图 a、b 和 c 的局部放大

图 1 细河、小清河和长江采样站位示意

Fig. 1 Schematic map of sampling stations in Xihe River,

Xiaoqing River, and Yangtze River

1.3 仪器分析条件

UPLC 分析条件: 色谱柱为 Acquity UPLC BEH C18 column (2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm, Waters), 保护柱为 Acquity UPLC BEH C18 1.7 μm VanGuard Pre-Column (2.1 mm × 5 mm, Waters)。柱温 40℃, 进样体积 4 μL。流动相 A 为 2 mmol·L⁻¹ 的醋酸铵水溶液, B 为甲醇。在流速 0.3 mL·min⁻¹ 条件下, 流动相梯度洗脱程序为: 0 min, 90% A + 10% B; 1 min, 80% A + 20% B; 6 min, 10% A + 90% B; 8 min, 10% A + 90% B; 8.1 min, 10% A + 90% B; 11 min, 10% A + 90% B。

MS/MS 分析条件: 电喷雾电离负源(ESI), 电压

-4.5 kV, 雾化温度 550℃。载气为氮气, 气帘气压力为 276 kPa (40 psi), 离子源 Gas1 和 Gas2 均为 380 kPa (55 psi)。

1.4 质量控制与保证

样品采集和分析过程中严格控制、避免含氟材料的使用, 所有容器采用聚丙烯材料和玻璃, 使用前均经甲醇前处理。设置试剂空白、过程空白对实验过程进行监控, 采用基质加标进行回收率实验。目标化合物平均加标回收率在 93% (PFTeDA) ~ 179% (PFNA), RSD (相对标准偏差) 除 PFOA 和 HFTODA 外均低于 20%。采用内标定量法, 标准曲线设置 9 个浓度梯度 (0、1、2、5、10、20、50、100 和 200 μg·L⁻¹) r^2 为 0.990 4 ~ 0.996 3。标准曲线中, 定义 1 μg·L⁻¹ 所对应的 S/N = 3 的浓度为仪器检测限 (instrument detect limit, IDL)。方法检出限 (method detect limit, MDL) 针对不同的物质, 计算方法不同。过程空白中, 平均值低于 IDL 的化合物, MDL 为 1 μg·L⁻¹ 对应 10 倍 S/N; 平均值高于 IDL 的化合物, MDL 则为 3.36 倍空白标准偏差加空白均值。上机测试过程中, 每 10 个样品添加 1 个试剂空白 (纯甲醇溶液), 排除其他物质干扰。

2 结果与讨论

2.1 不同区域 PFASs 污染水平

细河表层沉积物中, PFASs 含量 (以干重计, 下同) 范围为 15.8 (X7) ~ 2 770.3 (X4) ng·g⁻¹, 平均值为 428.9 ng·g⁻¹。X4 站位位于阜新恒通氟化学有限公司南侧, 与工业园排污口相连, 该站位 PFASs 含量比 X3 站位高 10 倍, 工业废水排放是该站位及其下游 PFASs 主要来源。X5、X6 站位和位于支流伊玛图河的 X7 站位 PFASs 含量较 X4 站位含量下降较大, 但是位于下游的 X8 站位 PFASs 含量却有所上升, 推测可能有其它来源 PFASs 汇入。

小清河表层沉积物中, PFASs 含量范围为 12.2 (S1) ~ 7 853 (S5) ng·g⁻¹, 平均值为 1 272.7 ng·g⁻¹。PFASs 含量最高出现在支流东猪龙河的 S5 站位, S5 站位临近东岳国际氟硅材料产业园, 其下游表层沉积物中 PFASs 含量迅速下降, 这一趋势与小清河水体中 PFASs 浓度变化趋势相符^[20], 说明东猪龙河 PFASs 主要来源于该地区氟化学工业园废水排放。东猪龙河汇入干流后的 S8 站位 PFASs 含量比 S2 站位高 10 倍, 该支流 PFASs 对干流 PFASs 有直接的影响^[17]。

长江表层沉积物中 PFASs 含量范围为 9.2 (Y1) ~ 35.9 (Y6) ng·g⁻¹, 平均值为 20.0 ng·g⁻¹。虽然临近江苏高科技氟化学工业园, 但表层沉积物中 PFASs 含量整体不高, 并且各个站位相差不大。这可

能与河口区域与海水之间水体交换能力强,导致水体中 PFASs 含量低,进而导致表层沉积物中 PFASs 含量低有关. 常熟氟化物工业园区及周边地区表层土壤中,PFASs 含量 ($0.6 \sim 64.6 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 低于武汉和东北地区的氟化物工业园区^[21],也可能与该区域采取有效的工业废水排放治理措施有关.

2.2 表层沉积物中 PFASs 检出情况

本研究检测的 20 种 PFASs 中,19 种(除 PFDS 外)有不同程度的检出,且检出率均高于 60%,且 3 个区域表层沉积物中 PFASs 含量和组成差异很大(表 1). 图 2 展示了不同站位各类型 PFASs 的含量及组成百分比.

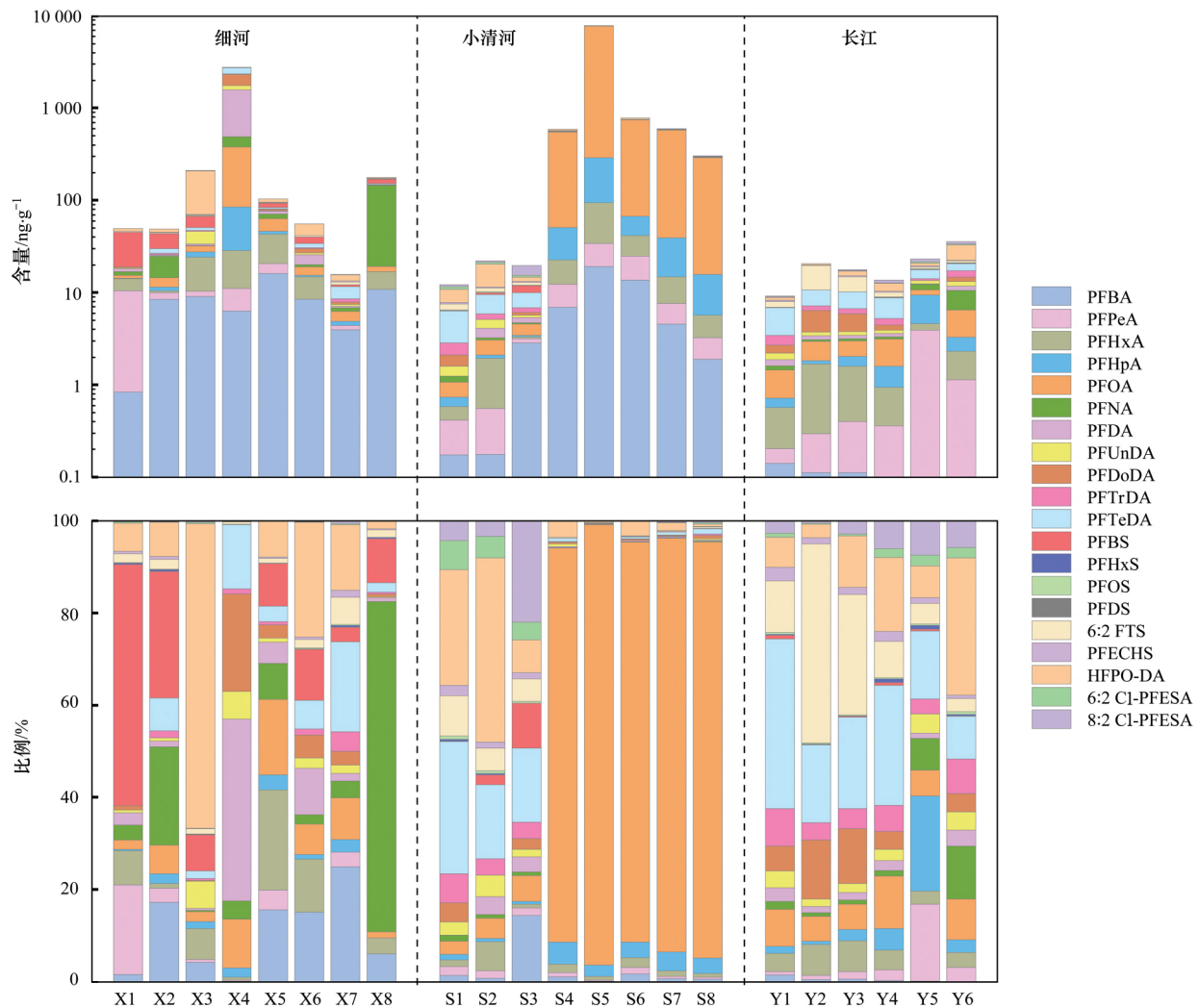


图 2 3 条河流采样点表层沉积物中不同类型 PFASs 含量及比例

Fig. 2 Concentrations and composition of PFASs in surface sediments of three rivers

在细河表层沉积物中,PFPeA 检出率为 75%,PFHxA、PFHpA、PFDoDA、PFTTrDA 和 PFTeDA 检出率为 87.5% 其余组分在各个站位均有检出,且每个站位各组分组成情况存在差异. X1 和 X2 站位 PFBS 是主要污染物, X3 站位 HFPO-DA 为主要污染物,可能来自流经的生活区和工业区. 园区下游 X4 ~ X8 站位表层沉积物中,长链 ($C_9 \sim C_{14}$) PFCA 在 PFASs 中占比较高. X5 ~ X8 站位 PFBS 和 HFPO-DA 也有不同程度的检出,但 X4 站位并没有明显检出,说明这两种物质是其他来源汇入. \sum Cl-PFESA (6:2 Cl-PFESA 和 8:2 Cl-PFESA)、6:2 FTS 和 PFECHS 在细河表层沉积物中含量普遍较低,可能

与该区域氟化物产业结构有关.

小清河表层沉积物中,PFBS 检出率为 62.5%,PFDA、PFHxS 检出率为 87.5% 其余组分在各个站位均有检出. S1 ~ S3 站位表层沉积物中, PFTeDA 和 HFPO-DA 为主要 PFASs, \sum Cl-PFESA 和 6:2 FTS 也有低含量检出. S4 ~ S8 站位, PFOA 含量范围为 $0.3 \sim 7497.0 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 所占比例均高于 85%, 远高于 HFPO-DA 含量 ($1.58 \sim 32.9 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 这一结果与水体中检测趋势一致. 工业园区下游 PFOA 占据绝对主要的地位, 说明 PFOA 是该工业园区主要排放的污染物, 而上游 \sum Cl-PFESA 检出, 可能来源于生活区的电镀产业.

长江表层沉积物中,除 PFBA 和 PFD_oDA 检出率为 83.3% 外,其余 PFASs 组分在各个站位均有检出。PFTeDA 和 6:2 FTS 是主要 PFASs, Σ Cl-PFESA 和 HFPO-DA 的含量也较高。长江表层沉积物中,PFASs 含量比细河和小清河低 1~2 个数量级,各站位含量差异不大,与细河、小清河相同的是,PFCA_s 是主要检出污染物。Y2、Y5 和 Y6 站位分别位于不同的氟化物工厂下游,PFASs 含量相差不大,但组成差异明显,说明不同工厂排放污染物的组成不同。

量级,各站位含量差异不大,与细河、小清河相同的是,PFCA_s 是主要检出污染物。Y2、Y5 和 Y6 站位分别位于不同的氟化物工厂下游,PFASs 含量相差不大,但组成差异明显,说明不同工厂排放污染物的组成不同。

表 1 细河、小清河和长江表层沉积物中 PFASs 各组分含量范围及其平均值¹⁾ /ng·g⁻¹

Table 1 Concentration ranges and mean values of PFASs in the surface sediments of Xihe River, Xiaoqing River, and Yangtze River/ng·g⁻¹

目标物	细河		小清河		长江	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
PFBA	0.834~16.2	8.02(8)	0.174~19.2	5.12(8)	n. d.~0.142	0.077(5)
PFPeA	n. d.~9.66	2.75(6)	0.240~14.9	3.66(8)	0.061~3.88	0.976(6)
PFHxA	n. d.~22.4	8.83(7)	0.169~60.2	12.3(8)	0.366~1.39	0.896(6)
PFHpA	n. d.~56.3	8.13(7)	0.150~196.8	35.7(8)	0.146~4.79	1.19(6)
PFOA	1.02~293	40.8(8)	0.344~7497	1187(8)	0.733~3.20	1.48(6)
PFNA	0.587~110	32.4(8)	0.170~10.2	1.65(8)	0.165~4.10	1.06(6)
PFDA	0.244~1090	138(8)	n. d.~8.18	1.81(7)	0.269~1.23	0.436(6)
PFUnDA	0.300~166	22.8(8)	0.34~4.08	1.36(8)	0.331~1.42	0.624(6)
PFD _o DA	n. d.~583	74.0(7)	n. d.~2.54	1.29(7)	n. d.~2.66	1.21(5)
PFT _r DA	n. d.~33.1	4.70(7)	0.669~0.766	0.750(8)	0.745~2.69	1.08(6)
PFTeDA	n. d.~384	50.6(7)	3.04~3.56	3.41(8)	3.32~3.55	3.45(6)
PFBS	0.507~26.0	11.6(8)	n. d.~1.93	0.313(5)	0.020~0.102	0.058(6)
PFHxS	0.052~0.504	0.165(8)	0.018~0.258	0.078(7)	0.020~0.177	0.076(6)
PFOS	0.029~0.281	0.088(8)	0.034~0.298	0.106(8)	0.034~0.218	0.073(6)
PFDS	n. d.	0.000(0)	n. d.	0.00(0)	n. d.	0.00(0)
6:2 FTS	0.934~14.6	3.10(8)	0.925~1.11	1.037(8)	1.01~4.64	2.96(6)
PFECHS	0.230~0.285	0.265(8)	0.244~0.291	0.274(8)	0.272~0.285	0.276(6)
HFPO-DA	2.24~139	22.2(8)	1.40~32.9	12.9(8)	0.600~10.7	2.95(6)
6:2 Cl-PFESA	0.027~0.703	0.138(8)	0.096~1.09	0.631(8)	0.031~0.804	0.296(6)
8:2 Cl-PFESA	0.095~0.684	0.181(8)	0.526~4.34	1.64(8)	0.116~2.10	0.921(6)
Σ PFASs	15.8~2770	428	12.2~7853	1272	9.20~35.9	20.1

1) n. d. 表示未检出; 括号内数值表示该组分检出的站位数

3 个区域表层沉积物中 PFASs 含量和组成存在差异,但除了细河上游的 X1 和 X2 站位,其余站位 PFASs 含量差异并不明显,PFCA_s 含量的不同是引起差异的主要因素,这与工业园区生产规模和产业类型有关。东岳国际氟硅材料产业园作为中国氟硅产业的龙头企业,年产量高达万吨,并预计于 2020 年 7 月投产高分子 20 000 t·a⁻¹ 高性能含氟聚合物项目。阜新恒通氟化学有限公司是辽宁省和阜新市重点支持项目,聚四氟乙烯树脂年产量达 2000 t。二者规模的差异,造成环境中 PFCA_s 含量差异。而江苏高科技氟化学工业园区则引进了氟化产业上下游产品关联项目,促进上下游产品配套一体化,形成循环经济链,极大程度降低污染。此外,长江区域临近入海口,河道宽,径流量大,水体动力较细河、小清河强,也可能是长江表层沉积物中 PFASs 含量低的原因之一。

点源上游表层沉积物中 PFASs 组成不同,存在生活污水排放、其他支流汇入和大气干湿沉降等其他来源。新型 PFASs 如 6:2 Cl-PFESA、8:2 Cl-

PFESA、HFPO-DA 和 PFECHS 有不同程度地检出,应当引起重视。其中,3 个区域表层沉积物中 PFECHS 含量相当,推测 PFECHS 可能来源于大气沉降。

2.3 不同地区河流沉积物中 PFASs 含量比较

PFOA 和 PFOS 是普遍较为关注的两种 PFASs。从表 2 中可以看出,细河(阜新段)和小清河(淄博段)表层沉积物中 PFOA 含量比长江(常熟段)表层沉积物中 PFOA 含量高 1~2 个数量级,高于全球最大的氟化物生产商——3M 公司下游的密西西比河流域,且远高于德国罗特美因河污水处理厂上下游河段、塞尔维亚某工业区废水渠,也远高于其他工业发达地区河流,如日本京都地区河流、我国的黄浦江和珠江流域。细河(阜新段)、小清河(淄博段)和长江(常熟段)表层沉积物中 PFOS 含量差异不大,低于美国密西西比河、日本京都地区河流、塞尔维亚某工业区废水渠和我国的珠江流域,与德国罗特美因河、我国黄浦江、岷江和红枫湖流域表层沉积物中 PFOS 含量相当。

表 2 细河、小清河和长江表层沉积物中 PFOA 和 PFOS 含量与国内外其它河流比较

Table 2 Comparison of concentrations of PFOA and PFOS in surface sediment in Xihe River, Xiaoqing River, and Yangtze River with other rivers around the world

流域	采样年份	PFOA/ng·g ⁻¹	PFOS/ng·g ⁻¹
密西西比河, 美国 ^[22]	2005	<0.30 ~ 18	1.57 ~ 99.4
京都地区河流(加茂河、宇治河、天神河、桂川和大阪府河), 日本 ^[23]	2003 和 2005	<0.1 ~ 3.9	<0.33 ~ 11
罗特美因河, 德国 ^[24]	2006	0.018 ~ 0.068	0.072 ~ 0.31
某工业区废水渠, 塞尔维亚 ^[25]	2013	<MQL ¹⁾ ~ 0.130	0.29 ~ 5.70
黄浦江, 中国上海 ^[26]	2009	0.20 ~ 0.64	n. d. ~ 0.46
珠江, 中国广州 ^[26]	2009	0.09 ~ 0.29	n. d. ~ 3.1
岷江, 中国四川 ^[27]	2016	n. d. ~ 0.491	n. d. ~ 0.287
红枫湖, 中国贵州 ^[28]	2013	0.07 ~ 0.51	n. d. ~ 0.16
细河, 中国辽宁 ^[16]	2009	0.18 ~ 48	n. d.
小清河, 中国山东 ^[29]	2013	0.161 ~ 3640	n. d. ~ 1.20
细河, 中国辽宁(阜新段)	2018	0.47 ~ 293.46	0.03 ~ 0.28
小清河, 中国山东(淄博段)	2018	0.34 ~ 7497.2	0.04 ~ 0.13
长江, 中国江苏(常熟段)	2018	0.73 ~ 3.20	0.03 ~ 0.22

1) MQL 为该研究中方法定量限

通过本研究中小清河、细河与已有研究中相同河段表层沉积物中 PFOA 和 PFOS 含量对比发现, 表层沉积物中 PFOA 都出现工业园区下游站位含量极高的现象, 且总体高于以前的研究, 而 PFOS 含量则有所下降. 长江表层沉积物中 PFOA 和 PFOS 含量则相对不高, 并且低于工业园区表层土壤中 PFOA 和 PFOS 含量^[29], 说明上下游产业一体化模式可以极大程度降低氟化物排放, 该模式值得借鉴.

2.4 河流表层沉积物中 PFASs 分布影响因素

有研究表明, PFASs 在沉积物中的富集与 PFASs 各组分性质^[30]、沉积物性质(如有机质含量、pH)^[31]、地形和水文条件^[1]等因素有关. 不同水体表层沉积物中, 影响 PFASs 的因素也有所不同. 本研究通过 SPSS 软件, 对表层沉积物中 PFASs 含量、各组分含量和沉积物粒径、TOC 进行 Spearman 相关性分析, 发现不同水体中结果有所差异.

3 个区域表层沉积物中, PFASs 含量及各组分含量与沉积物粒径和 TOC 相关性并不显著. HFPO-DA 与 PFOA、 \sum Cl-PFESA 与 PFASs 分别呈显著正相关($P < 0.05$), 表明表层沉积物中 HFPO-DA 与 PFOA、 \sum Cl-PFESA 与 PFASs 有相似的环境行为或者有共同的来源. 小清河表层沉积物中 PFECHS 和 6:2 FTS 呈极显著正相关($P < 0.01$), 长江表层沉积物中 6:2 FTS 与 PFASs 呈显著负相关($P < 0.05$), 而这种相关性在另外两个区域并不显著, 说明 PFASs 在沉积物中的富集是一个多种因素共同作用的复杂过程.

3 结论

(1) 工业园区废水排放(点源污染)是 PFASs 的主要来源. 细河表层沉积物中, PFASs 含量范围为

15.8 ~ 2770 ng·g⁻¹, 每个站位 PFASs 组成存在差异, PFBS 和 HFPO-DA 是主要污染物; 小清河表层沉积物中, PFASs 含量为 12.2 ~ 7853 ng·g⁻¹, PFOA、HFPO-DA 为主要污染物; 长江表层沉积物中, PFASs 含量为 9.20 ~ 35.9 ng·g⁻¹, PFTeDA 和 6:2 FTS 为主要污染物.

(2) 细河、小清河和长江氟工业园上下游沉积物中, PFASs 含量与组成差异主要来源于 PFCAs 含量差异, 与氟工业园生产规模和产业类型有关. 东岳国际氟硅材料产业园和阜新恒通氟化学有限公司可以借鉴江苏高科技氟化学工业园区产业模式, 引进上下游产业项目.

(3) 通过 Spearman 相关性分析, 发现 3 个区域表层沉积物中 PFASs 含量及各组分含量与沉积物粒径和 TOC 相关性并不显著, PFASs 各组分间相关性也有差异, 说明 PFASs 在沉积物中的富集过程与多种因素有关.

参考文献:

- [1] 赵祯. 全/多氟烷基化合物在海岸带环境中的分布和迁移 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
Zhao Z. Professor ralf ebinghaus helmholtz zentrum gesstacht [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [2] Hong C, Wang X M, Zhang C, et al. Occurrence and inputs of perfluoroalkyl substances (PFASs) from rivers and drain outlets to the Bohai Sea, China [J]. Environmental Pollution, 2017, 221: 234-243.
- [3] 林泳峰, 阮挺, 江桂斌. 新型全氟和多氟烷基化合物的分析、行为与效应研究进展 [J]. 科学通报, 2017, 62(24): 2724-2733.
Lin Y F, Ruan T, Jiang G B. Progress on analytical methods and environmental behavior of emerging per- and polyfluoroalkyl substances [J]. Chinese Science Bulletin, 2017, 62(24): 2724-2733.
- [4] Cui Q Q, Pan Y T, Zhang H X, et al. Occurrence and tissue distribution of novel perfluoroether carboxylic and sulfonic acids and legacy per/polyfluoroalkyl substances in black-spotted frog

- (*Pelophylax nigromaculatus*) [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(3): 982-990.
- [5] Sun R, Wu M H, Tang L, et al. Perfluorinated compounds in surface waters of Shanghai, China: source analysis and risk assessment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, **149**: 88-95.
- [6] Wang J H, Pan Y T, Cui Q Q, et al. Penetration of PFASs across the blood cerebrospinal fluid barrier and its determinants in humans [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(22): 13553-13561.
- [7] 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.
Li F S, He N, Qin X B, et al. The distribution of perfluorinated compounds in multiple environmental media from Dahuangpu wetland natural conservation, Tianjin, China [J]. Environmental Chemistry, 2011, **30**(3): 638-644.
- [8] 刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 等. 深圳近岸海域全氟化化合物的污染特征[J]. 环境科学, 2015, **36**(6): 2028-2037.
Liu B L, He N, Xie L W, et al. Pollution characteristics of perfluorinated compounds in offshore marine area of Shenzhen [J]. Environmental Science, 2015, **36**(6): 2028-2037.
- [9] United Nations Environment Programme. Report of the Conference of the Parties of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the work of its fourth meeting [EB/OL]. <http://chm.pops.int/Portals/0/Repository/COP4/UNEP-POPS-COP.4-38.English.pdf>, 2009-08-08.
- [10] Shi Y L, Vestergren R, Zhou Z, et al. Tissue distribution and whole body burden of the chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid F-53B in crucian carp (*Carassius carassius*): evidence for a highly bioaccumulative contaminant of emerging concern [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(24): 14156-14165.
- [11] Heydebreck F, Tang J H, Xie Z Y, et al. Alternative and legacy perfluoroalkyl substances: differences between european and chinese river/estuary systems [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(14): 8386-8395.
- [12] Pan Y T, Zhang H X, Cui Q Q, et al. First report on the occurrence and bioaccumulation of hexafluoropropylene oxide trimer acid: an emerging concern [J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(17): 9553-9560.
- [13] 陈浩. 全(多)氟烷基化化合物的环境多介质分布与其归趋研究[D]. 天津: 南开大学, 2019.
Chen H. Multimedia distribution and fate of per- and polyfluoroalkyl substances in the environment [D]. Tianjin: Nankai University, 2019.
- [14] De Silva A O, Spencer C, Scott B F, et al. Detection of a cyclic perfluorinated acid, perfluoroethylcyclohexane sulfonate, in the Great Lakes of North America [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(19): 8060-8066.
- [15] Labadie P, Chevreuil M. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France) [J]. Environmental Pollution, 2011, **159**(2): 391-397.
- [16] 龚香宜, 祁士华, 吕春玲, 等. 洪湖沉积物中有机氯农药的释放动力学模拟[J]. 环境科学研究, 2010, **23**(11): 1351-1354.
Gong X Y, Qi S H, Lü C L, et al. Simulation of organochlorine pesticides release kinetics from sediments of honghu lake [J]. Research of Environmental Sciences, 2010, **23**(11): 1351-1354.
- [17] Bao J, Liu W, Liu L, et al. Perfluorinated compounds in the environment and the blood of residents living near fluorochemical plants in Fuxin, China [J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(19): 8075-8080.
- [18] Sheng N, Pan Y T, Guo Y, et al. Hepatotoxic effects of hexafluoropropylene oxide trimer acid (HFPO-*TA*), a novel perfluorooctanoic acid (PFOA) alternative, on mice [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(14): 8005-8015.
- [19] 崔瑞娜, 张亚婷, 王建设, 等. 常熟氟化学工业园水环境和生物样品中全氟化化合物的分布[J]. 环境化学, 2013, **32**(7): 1318-1327.
Cui R N, Zhang Y N, Wang J S, et al. Levels and composition distribution of perfluoroalkyl substances in water and biological samples from Jiangsu Hi-tech Fluorochemical Industry Park in Changshu, China [J]. Environmental Chemistry, 2013, **32**(7): 1318-1327.
- [20] Sun Y J, Wang T Y, Peng X W, et al. Bacterial community compositions in sediment polluted by perfluoroalkyl acids (PFAAs) using Illumina high-throughput sequencing [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, **23**(11): 10556-10565.
- [21] Lu G H, Jiao X C, Piao H T, et al. The extent of the impact of a fluorochemical industrial park in eastern China on adjacent rural areas [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, **74**(3): 484-491.
- [22] Oliyai F, Kriens D, Kessler K. Investigation of perfluorochemical (PFC) contamination in minnesota phase one [R]. America: Senate Environment Committee, 2006.
- [23] Senthikumar K, Ohi E, Sajwan K, et al. Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2007, **79**(4): 427-431.
- [24] Becker A M, Gerstmann S, Frank H. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany [J]. Environmental Pollution, 2008, **156**(3): 818-820.
- [25] Beškoski V P, Takemine S, Nakano T, et al. Perfluorinated compounds in sediment samples from the wastewater canal of Pancevo (Serbia) industrial area [J]. Chemosphere, 2013, **91**(10): 1408-1415.
- [26] Bao J, Liu W, Liu L, et al. Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China [J]. Chemosphere, 2010, **80**(2): 123-130.
- [27] 孙静, 方淑红. 全氟化合物在岷江流域沉积物中的污染特征及生态风险评估[A]. 见: 2016 全国水环境污染控制与生态修复技术高级研讨会论文集[C]. 腾冲: 中国环境科学学会, 2016. 122-129.
- [28] 刘琰, 江秋枫, 韩梅, 等. 红枫湖流域表层沉积物中全氟化化合物的污染特征[J]. 环境科学研究, 2015, **28**(4): 517-523.
Liu Y, Jiang Q F, Han M, et al. Contamination profiles of perfluorinated substances in surface sediments of Hongfeng Lake basin [J]. Research of Environmental Sciences, 2015, **28**(4): 517-523.
- [29] Shi Y L, Vestergren R, Xu L, et al. Characterizing direct emissions of perfluoroalkyl substances from ongoing fluoropolymer production sources: a spatial trend study of Xiaoqing River, China [J]. Environmental Pollution, 2015, **206**: 104-112.
- [30] Zhao L X, Zhu L Y, Yang L P, et al. Distribution and desorption of perfluorinated compounds in fractionated sediments [J]. Chemosphere, 2012, **88**(11): 1390-1397.
- [31] Chen H, Zhang C, Yu Y X, et al. Sorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) on marine sediments [J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, **64**(5): 902-906.