

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20151130026

高杰, 李文超, 李广贺, 等. 北京部分地区地下水中全氟化合物的污染水平初探[J]. 生态毒理学报, 2016, 11(2): 355-363

Gao J, Li W C, Li G H, et al. Preliminary investigation on perfluorinated compounds in groundwater in some areas of Beijing, China [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2016, 11(2): 355-363 (in Chinese)

北京部分地区地下水中全氟化合物的污染水平初探

高杰^{1,2}, 李文超¹, 李广贺¹, 黄俊^{1,*}, 余刚¹

1. 清华大学环境学院持久性有机污染物研究中心, 北京 100084

2. 北京市固体废弃物和化学品管理中心, 北京 100089

收稿日期: 2015-11-30 录用日期: 2016-01-07

摘要: 全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)因具有持久性、生物蓄积性和毒性,近年来得到全世界的广泛关注。我国对PFCs环境污染水平的研究主要集中在污水、河水、湖水等浓度较高的水体,针对地下水中PFCs的存在情况研究较为缺乏。为了解北京市地下水中PFCs的污染水平,采集和分析了6个采样地段26眼监测井中的地下水。结果表明:18种目标PFCs中有11种存在不同程度的检出,以C4~C9的全氟羧酸(<MQLs~42.9 ng·L⁻¹)和C4~C8的全氟磺酸(<MQLs~23.2 ng·L⁻¹)为主。风险评价结果显示,地下水中PFCs未达到对生态环境和人体健康具有风险的水平。本研究提供了北京地区地下水中PFCs污染水平的初步数据,有利于后续开展地下水中PFCs监测和风险评估等研究。

关键词: 全氟化合物;地下水;污染水平;风险评估;北京

文章编号: 1673-5897(2016)2-355-09 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Preliminary Investigation on Perfluorinated Compounds in Groundwater in Some Areas of Beijing, China

Gao Jie^{1,2}, Li Wenchao¹, Li Guanghe¹, Huang Jun^{1,*}, Yu Gang¹

1. School of Environment, POPs Research Center, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2. Beijing Municipal Solid Waste and Chemical Management Center, Beijing 100089, China

Received 30 November 2015 accepted 7 January 2016

Abstract: Perfluorinated compounds (PFCs) have received extensive concerns due to their persistence, bioaccumulation and toxicity in recent years. Previous studies about the PFCs contamination in China mainly focused on the wastewater, river water or lake water, which contain relatively higher PFCs concentrations. Very limited data about the situation of PFCs in groundwater is now available. In the present study, 26 groundwater monitoring wells from six areas of Beijing were sampled and investigated for the PFCs occurrence. As the result, 11 of totally 18 target PFCs were detected in one or more wells. The dominant compounds were C4~C9 perfluorocarboxylic acids (<MQLs~42.9 ng·L⁻¹) and C4~C8 perfluorosulfonic acids (<MQLs~23.2 ng·L⁻¹). Based on the detected PFOS concentrations and the predicted no-effect concentration (PNEC), the risk quotient was calculated for assessing the associated ecological risk. The results suggest that PFOS in groundwater had no obvious ecological risk to environ-

基金项目: 环保公益性行业科研专项重点项目课题(201309001-02); 中国地质调查局地质调查工作项目(1212011220986)

作者简介: 高杰(1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向为水环境中 POPs 的分析方法, E-mail: gaojie2012kybs@163.com

* 通讯作者 (Corresponding author), E-mail: huangjun@mail.tsinghua.edu.cn

ment. Also the potential health risk assessment was investigated. There was no immediate health impact through the intake of water. This study provides preliminary data about the PFCs contamination in groundwater in Beijing, China. It might be helpful to the further studies on the PFCs monitoring and risk assessment.

Keywords: perfluorinated compounds; groundwater; contamination level; risk assessment; Beijing

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是一系列人工合成的氟代有机化合物(FOCs)的统称。因具有疏水疏油、表面活性、耐酸耐碱、耐氧化还原等优良特性^[1],PFCs 自 20 世纪中叶成功合成以来,就被广泛应用于工业生产、商业和个人生活用品中,如皮革、地毯、纺织品、室内装潢用品、航空航天和消防阻燃剂、泡沫灭火剂、工业和家用清洗剂、农药杀虫剂、涂料添加剂、电镀等^[2]。然而,由于化学性质稳定,在环境中难以降解,且可通过食物链累积,对动物和人体具有一定的毒性效应,PFCs 被认为属于 PBT 类物质——具有持久性(persistent)、生物蓄积性(bioaccumulative)和毒性(toxic)化学物质的统称^[1,3]。2009 年,全氟辛基磺酸及其盐类(PFOS,最主要的 PFCs 物质之一)被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》附件 B 中^[4],PFOS 的生产和使用被逐步限制并最终淘汰。2015 年,另一种主要的 PFCs 物质——全氟辛酸(PFOA)被列入斯德哥尔摩公约附件 D 中。20 世纪末,我国开始生产并大量使用 PFOS 相关物质,2006 年 PFOS 的年产量为 248 t^[2],达到峰值。随后的 5 年内,虽然 PFOS 本身的产量有所下降,但与 PFOS 相关的 PFCs 类物质的总产量一直稳定在 220~240 t·y⁻¹。2012 年我国 PFOS 类物质年产量约 170 t。目前,我国是唯一公开声明仍在批量生产和使用 PFOS 的国家。

全球范围内的大气^[5-6]、水体(污水^[7-8]、河水^[9-10]、湖水^[11]、地下水^[12])、底泥^[11,13]、生物体^[14]中均有 PFCs 检出,其中 PFOS 和 PFOA 的检出率最高。我国 PFCs 的生产主要集中在湖北、福建 2 个省份,其使用却遍布全国。近年来,我国广大研究工作者开始关注 PFCs 的环境存在和毒理学研究,污水^[3,15]、河水^[16]等水体中 PFCs 的污染水平逐渐被报道。然而,对于浓度相对较低的地下水^[14]中 PFCs 的存在情况,却鲜有研究。我国近 70% 的人口饮用和 40% 的农业灌溉均来自地下水,多个城市地下水几乎是唯一的供水水源。因此,有必要探寻地下水中 PFCs 的浓度水平,了解其污染状况,为后续地下水中 PFCs 的监测、生态风险评估和毒理学研究提供参考。基于北京地区的自然地理、水文地质、污染源等的调

查资料以及前期的勘探资料,本文选取污染河道断面、畜禽养殖基地等地段进行地下水样品的采集和分析,以初步了解北京地区地下水中 PFCs 的污染水平。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

根据北京市水文地质条件,本研究主要以永定河剖面 and 潮白河剖面为 2 条主线,并结合河流流向、地下水补给方式、土壤剖面、土质类型等特点,将采样点位拟定在垂直于河道或具有明显污染源的地段。随后对拟定的采样点位进行现场勘查,了解采样地段周围环境。最后综合考虑污染源类型、监测井分布和现场作业条件等,选定 6 个地段 26 眼监测井作为本次的样品采集点,具体采样点位如图 1 所示。

2013 年 8 月,对所选取的 26 眼监测井中的地下水进行集中采集,包括北运河杨堤段(5 眼)、北运河和合站段(3 眼)、凉水河马驹桥段(5 眼)、大运河森林公园段(5 眼)、永定河卢沟桥段(2 眼)和畜禽养殖基地(6 眼),采样期间日均大气温度 24 °C,监测井的具体信息见表 1。

使用 QED 低流量、低扰动性采样设备(配备一次性聚乙烯材质采样管)采集水样,并用 1 L 聚丙烯



图 1 地下水采样点位分布图

Fig. 1 Location of groundwater sampling sites

瓶盛装。在表1中所示的采样点位分别采集一份水样,并选取 ≥ 2 个采样点位采集1份平行样品,同时设置1份采样空白。样品采集后立即运回实验室,于4℃下冷藏储存待分析。

1.2 实验材料

目标物(18种):全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一烷酸(PFUnDA)、全氟十二烷酸(PFDoDA)、全氟丁基磺酸盐(PFBS)、全氟己基磺酸盐(PFHxS)、全氟辛基磺酸盐(PFOS)、全氟癸基磺酸盐(PFDS)、全氟辛基磺酰胺(FOSA)、N-甲基-全氟辛基磺酰胺(N-MeFOSA)、N-乙基-全氟辛基磺酰胺(N-EtFOSA)、N-甲基-全氟辛烷磺酰基乙醇(N-MeFOSE)、N-乙基-全氟辛烷磺酰基乙醚(N-EtFOSE);回收率内标(RS,13种): $^{13}\text{C}_4$ -PFBA、 $^{13}\text{C}_5$ -PFPeA、 $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA、 $^{13}\text{C}_4$ -PFHpA、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA、 $^{13}\text{C}_5$ -PFNA、 $^{13}\text{C}_2$ -PFDA、 $^{13}\text{C}_2$ -PFUnDA、 $^{13}\text{C}_2$ -PFDoDA、 $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS、 $^{13}\text{C}_8$ -FOSA、 D_7 -N-MeFOSE;进样内标(IS): $^{13}\text{C}_8$ -PFOS,纯度均 $>98\%$,购自加拿大Wellington Labs。

甲醇,HPLC级(美国Fischer公司);醋酸铵,HPLC级(美国Sigma-Aldrich Fluka公司)。

高效液相色谱串联质谱联用仪(HPLC-MS/MS):高效液相色谱仪UltiMate 3000(美国Dionex公司)联合三重四极杆串联质谱仪API 3200(加拿大AB公司),其数据采集软件分别为Chromeleon 6.80

和Analyst 1.6.0;真空多歧管样品固相萃取仪(美国Waters公司);固相萃取(SPE)小柱Oasis WAX(美国Waters公司)。

1.3 实验方法

前处理方法:用玻璃纤维滤膜过滤水样,去除水中悬浮颗粒物。取1L过滤后水样,加入50ng RS,置于恒温震荡箱中,25℃、150 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下老化2h。将SPE小柱依次用4mL含0.5%氨水的甲醇溶液、4mL甲醇和4mL高纯水活化。将老化后的水样以5~10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通过小柱,用4mL25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸钠溶液冲洗小柱,而后抽真空1~2h以除去水分。依次用4mL甲醇、4mL含0.5%氨水的甲醇溶液淋洗小柱,将淋洗液氮吹浓缩(40℃恒温水浴)至250 μL ,加入250 μL 高纯水,并加入50ng IS,涡旋震荡以混合均匀。样品经0.22 μm 尼龙针孔滤膜过滤,置于聚丙烯进样瓶中,4℃下避光保存,待HPLC-MS/MS分析。

色谱条件:流动相A为10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵水溶液,流动相B为甲醇。色谱柱为Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C18柱(3.5 $\mu\text{m}\times 2.1\text{mm}\times 150\text{mm}$),柱温30℃,流速0.3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量10 μL 。梯度洗脱条件为初始比例40%B相,从1min到25min,B相比线性增加至90%,保持到32min,立即恢复至初始比例并保持到37min。

质谱条件:电喷雾离子化源(ESI),负离子电离模式,多反应检测方式(MRM)。离子喷雾电压-4500V,离子源温度450℃。

表1 地下水采样点位具体信息

Table 1 Specific information of groundwater sampling points

地段名称 Site name	采样点位数 Sampling points number	采样点监测井编号 Well number of sampling points					井深/m Depth/m	
北运河杨堤站 Beiyun canal yangdi station	5	WR-288	WR-289	WR-290	WR-291	WR-292	20	
北运河和合站 Beiyun canal hehe station	3	WR-293	WR-295	WR-297			20	
凉水河马驹桥 Liangshui river majuqiao	5	WR-278	WR-279	WR-280	WR-281	WR-282	20	
大运河森林公园 Grand canal forest park	5	WR-326	WR-327	WR-328	WR-329	WR-330	17~18	
永定河卢沟桥 Yongding river lugouqiao	2	WR-32	WR-34				41	
畜禽养殖基地 Livestock breeding base	6	WR-192	WR-193	WR-194	WR-195	WR-196	WR-197	49~58

1.4 质量控制与质量保证

采用逐级稀释法配制 0~100 ng·mL⁻¹ 的标准工作曲线溶液,线性回归得到 18 种目标物的线性回归系数为 0.9824~0.9999,即在测定浓度范围内,具有很好的线性关系。

样品采集时设置平行样品和采样空白样品,样品分析时设置方法空白样品和高纯水加标样品,并将上述样品与实际样品同时处理、同时检测、同时分析。结果显示,仅在方法空白的一个样品中检出少量 PFHxA(2.6 ng·L⁻¹),其他空白样品中目标物均低于 MQLs 或未检出,表明在样品采集和分析过程中并没有引入明显的 PFCs 污染。加标样品回收率为 73%~108%,满足环境样品痕量物质分析要求。

1.5 风险评价

1.5.1 生态风险评价

风险商(risk quotient, RQ)算法是目前应用较多的污染物环境生态风险初步评价方法^[1]。RQ 由实测环境浓度(the measured environmental concentration, MEC)或预测环境浓度(the predicted environmental concentration, PEC)与预测无影响浓度(predicted no effect concentration, PNEC)的比值得到,如式 1 所示。

$$RQ = \frac{MEC \text{ 或 } PEC}{PNEC} \quad (1)$$

当 $RQ > 1$ 时,认为存在风险;当 $0.1 \leq RQ \leq 1$ 时,认为存在潜在风险;当 $RQ < 0.1$ 时,认为无风险。

各国基于现有毒理学研究数据给出了 PFOS 的 PNEC 参考值。英国^[17]认为 PFOS 在淡水中的 PNEC 为 25 000 ng·L⁻¹,在海水中的 PNEC 为 2 500 ng·L⁻¹;日本^[18]认为水环境中 PFOS 的 PNEC 为 23 000 ng·L⁻¹;荷兰^[19]采用更加严苛的数据,给出了 530 ng·L⁻¹ 的 PNEC 值。本研究选用较严苛的 PNEC 值(530 ng·L⁻¹)对所研究地区地下水中 PFOS 进行初步风险评价。

1.5.2 健康风险评价

饮食摄入是 PFCs 进入人体的主要方式之一^[20]。作为重要的饮用水来源,地下水中的 PFCs 可通过饮水进入人体。因此,有必要对 PFCs 进行初步的健康风险评价,以了解地下水中 PFCs 对人体健康的影响。健康风险值(hazard ratio, HR)由每日平均摄入量(average daily intake, ADI)与参考剂量(reference dose, RfD)或每日耐受摄入量(tolerable daily intake, TDI)的比值得到^[20-21],如式 2 所示。

$$HR = \frac{ADI}{RfD \text{ 或 } TDI} \quad (2)$$

每日平均摄入量(ADI)的计算公式为:

$$ADI = \frac{C \times V}{W} \quad (3)$$

其中, C 为 PFCs 的浓度($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$); V 为每日平均饮水量($\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$); W 为人体体重(kg)。

当 $HR > 1$ 时,认为存在风险;当 $0.1 \leq HR \leq 1$ 时,认为存在潜在风险;当 $HR < 0.1$ 时,认为无风险。

PFCs 健康风险评价方面的研究处于起步阶段,相关数据较为匮乏。目前,仅有某些研究机构或组织基于一定的毒理学研究,给出了 PFOS 和 PFOA 的 RfD 或 TDI 参考值。美国给出 PFOS 和 PFOA 的 RfD 参考值分别为 $80 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $200 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[6];英国给出 PFOS 和 PFOA 的 TDI 参考值分别为 $300 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $3\,000 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$;欧盟给出的 TDI 参考值比英国严格一倍,分别为 $150 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (PFOS)和 $1\,500 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (PFOA)。德国给出 PFOS 的 TDI 参考值为 $100 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ^[20];本研究选用较严苛的 RfD 参考值 $80 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (PFOS)和 $200 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ (PFOA)进行初步健康风险评价。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 整体污染水平

研究地区地下水中 PFCs 的整体污染水平和检出频率如表 2 所示,18 种目标物中的 11 种在地下水中有不同程度的检出。主要污染物为 4~9 个碳的全氟羧酸($< \text{MQLs} \sim 42.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和 4~8 个碳的全氟磺酸($< \text{MQLs} \sim 23.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$),并检出少量 FOSA($< \text{MQLs} \sim 1.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。在 26 眼监测井中,PFBA、PFOA、PFNA 和 PFOS 四种物质的检出率为 100%,PFPeA、PFHxA、PFHpA 和 PFBS 四种物质的检出率在 77% 以上。所有水样中均未检出 PUnDA、PDoDA、PFDS、MeFOSA、EtFOSA、MeFOSE 和 EtFOSE。

表 3 汇总了已报道的不同国家或地区地下水中 PFCs 的污染水平。由汇总结果可知,各国家/地区检出的 PFCs 污染物均以 4~9 个碳的全氟羧酸(PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA 及 PFNA)和 4~8 个碳的全氟磺酸(PFBS、PFHxS 及 PFOS)为主。从检测浓度和检出频率方面分析,北京地区地下水中 PFCs 污染水平与邻国日本以及我国辽宁、台湾等地区相近,PFCs 各物质浓度多为十几或几十 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,4~9 个碳的全氟羧酸和 4~8 个碳的全氟磺酸的检出率多在 70% 以上。

表 2 北京市地下水中全氟化合物的污染水平

Table 2 Contamination of perfluorinated compounds (PFCs) in Beijing groundwater

目标物 PFCs	检测浓度/(ng·L ⁻¹) Concentration/(ng·L ⁻¹)			检出频率/% Detection frequency/%	方法定量限/(ng·L ⁻¹) MDL/(ng·L ⁻¹)
	平均值 Mean	最小值 Minimum	最大值 Maximum		
	PFBA	7.7	<MQLs	42.9	100
PFPeA	3.7	N.D.	18.7	92	1.7
PFHxA	6.8	N.D.	32.8	88	2.0
PFHpA	<MQLs	N.D.	11	81	2.9
PFOA	7.9	<MQLs	20.3	100	5.5
PFNA	<MQLs	<MQLs	6.1	100	1.7
PFDA	<MQLs	N.D.	<MQLs	15	4.5
PFUdA	N.D.	N.D.	N.D.	0	5.1
PFDoA	N.D.	N.D.	N.D.	0	9.0
PFBS	6.7	N.D.	23.2	77	0.5
PFHxS	0.5	N.D.	3.4	23	0.3
PFOS	2.5	<MQLs	7.4	100	0.7
PFDS	N.D.	N.D.	N.D.	0	0.4
FOSA	<MQLs	N.D.	1.8	31	0.5
MeFOSA	N.D.	N.D.	N.D.	0	2.2
EtFOSA	N.D.	N.D.	N.D.	0	1.9
MeFOSE	N.D.	N.D.	N.D.	0	2.4
EtFOSE	N.D.	N.D.	N.D.	0	0.2

注: N.D. 表示低于方法检出限; <MQLs 表示低于方法定量限。

Note: N.D. means lower than the method detection limits; <MQLs means lower than the method quantity limits.

表 3 不同国家/地区地下水中 PFCs 污染水平 (ng·L⁻¹)Table 3 Contamination of perfluorinated compounds (PFCs) in different countries/regions (ng·L⁻¹)

目标物 PFCs	美国 1 America 1	美国 2 America 2	欧洲 Europe	法国 France	越南 Vietnam	日本 1 Japan 1	日本 2 Japan 2	中国辽宁 Liaoning, China	中国台湾 Taiwan, China	本研究 This study
PFBA		6.0(6.0)			1.0(27)					42.9(100)
PFPeA		74.0(22)								18.7(92)
PFHxA		12.0(22)		352.0(8.6)					357.8(94)	32.8(88)
PFHpA	8.1	5.0(6.0)	21.0(30)	46.0(4.6)	1.3(14)	20.0(88)	61.0(75)		46.3(100)	11.0(81)
PFOA	28	31.0(33)	39.0(66)	2 555.0(11)	4.5(36)	60.0(100)	1 800.0(98)	524	40.3(85)	20.3(100)
PFNA	N.D.	96.0(28)	10.0(15)	155.0(2.3)	0.45(14)	94.0(100)	620.0(77)	0.47	9.7(100)	6.1(100)
PFDA	19		11.0(24)	29.0(2.0)	0.43(9.0)	2.0(38)	34.0(91)	N.D.	5.6(74)	<MQLs(15)
PFUdA				15.0(0.1)		1.0(38)	28.0(51)		1.2(38)	N.D.
PFDoA				29.0(0.9)		2.1(38)	7.6(62)	N.D.	N.D.	N.D.
PFBS		6.0(6.0)	25.0(15)					872	5.2(91)	23.2(77)
PFHxS	17	10.0(11)	19.0(35)	232.0(20)	6.0(9)		56.0(87)	0.68	9.3(97)	3.4(23)
PFOS	192	12.0(28)	135(48)	592.0(20)		133.0(100)	990.0(83)	0.73	76.8(94)	7.4(100)

续表3

目标物 PFCs	美国 1 America 1	美国 2 America 2	欧洲 Europe	法国 France	越南 Veitnam	日本 1 Japan 1	日本 2 Japan 2	中国辽宁 Liaoning, China	中国台湾 Taiwan, China	本研究 This study
PFDS	15			11.0(4.1)			4.3(25)			N.D.
FOSA	4.3			18.0(1.0)	8.2(45)	1.3(38)	96(19)			1.8(31)
文献来源 Reference	[22]	[23]	[12]	[24]	[25]	[26]	[27]	[28]	[29]	

注:括号内数字为检出率%;N.D.表示低于方法检出限;<MQLs 表示低于方法定量限。

Note: Values in parentheses were detection frequencies/%; N.D. means lower than the method detection limits; <MQLs means lower than the method quantity limits.

表 4 各采样点监测井中全氟化合物的检测浓度

Table 4 Concentrations of perfluorinated compounds (PFCs) in each sampling point

监测井编号 Well number	监测浓度/(ng·L ⁻¹) Concentration/(ng·L ⁻¹)										
	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS	FOSA
WR-288	7.2	4.5	6.7	<MQLs	9.4	<MQLs	<MQLs	4.3	N.D.	3.1	0.6
WR-289	5.8	5.3	3.4	<MQLs	9.3	1.9	<MQLs	7.5	N.D.	3.8	1.8
WR-290	6.2	5.5	15	<MQLs	12.1	1.9	<MQLs	3.5	N.D.	5.5	1.5
WR-291	4.6	2.7	12.6	<MQLs	11	<MQLs	N.D.	5.4	N.D.	6.2	N.D.
WR-292	3.9	1.7	19.1	<MQLs	9.9	<MQLs	N.D.	8.2	N.D.	0.9	<MQLs
WR-293	21.4	18.7	32.8	11	15.1	2.2	N.D.	14.2	2.7	1.3	N.D.
WR-295	9.2	3.8	8.8	4.6	13.6	2.6	N.D.	23.2	3.4	1.1	N.D.
WR-297	4.1	2.3	15.1	<MQLs	9.1	1.7	N.D.	5.1	1.5	1.0	N.D.
WR-326	6.7	6	2.7	<MQLs	9.8	1.7	N.D.	9.8	N.D.	3.2	<MQLs
WR-327	5.5	2.5	6.6	<MQLs	20.3	1.9	<MQLs	8.3	N.D.	5.1	1.2
WR-328	0.9	<MQLs	<MQLs	N.D.	<MQLs	<MQLs	N.D.	3.0	N.D.	<MQLs	N.D.
WR-329	3.1	<MQLs	1.9	<MQLs	11.8	2	N.D.	11.8	N.D.	3.3	N.D.
WR-330	6.1	1.7	7.6	<MQLs	11.5	2.6	N.D.	17.9	N.D.	7.4	N.D.
WR-194	<MQLs	<MQLs	<MQLs	N.D.	<MQLs	<MQLs	N.D.	N.D.	N.D.	0.7	N.D.
WR-195	7.7	9.7	3.1	<MQLs	<MQLs	<MQLs	N.D.	N.D.	N.D.	<MQLs	N.D.
WR-196	<MQLs	N.D.	N.D.	N.D.	<MQLs	<MQLs	N.D.	N.D.	N.D.	<MQLs	N.D.
WR-197	42.9	4.1	<MQLs	<MQLs	<MQLs	6.1	N.D.	N.D.	N.D.	5.3	N.D.
WR-192	<MQLs	N.D.	N.D.	N.D.	<MQLs	<MQLs	N.D.	N.D.	N.D.	<MQLs	N.D.
WR-193	<MQLs	<MQLs	N.D.	N.D.	<MQLs	<MQLs	N.D.	N.D.	N.D.	<MQLs	N.D.
WR-32	6.9	4	6.4	3.3	8.3	<MQLs	N.D.	6.0	N.D.	<MQLs	N.D.
WR-34	5.9	2.9	4	<MQLs	5.7	<MQLs	N.D.	4.6	N.D.	0.9	N.D.
WR-278	11.4	6.2	2.7	<MQLs	7.3	<MQLs	N.D.	18.4	N.D.	2.8	<MQLs
WR-279	9.2	3.1	3.2	<MQLs	<MQLs	1.8	N.D.	4.6	N.D.	2.4	N.D.
WR-280	11.5	1.9	5.1	<MQLs	5.9	<MQLs	N.D.	4.0	1.8	2.7	N.D.
WR-281	10.6	2.9	7.4	<MQLs	7.3	<MQLs	N.D.	8.0	3.1	2.7	<MQLs
WR-282	7.8	3.3	9	<MQLs	6.4	<MQLs	N.D.	6.2	1.3	3.7	N.D.

注:N.D.表示低于方法检出限;<MQLs 表示低于方法定量限;目标物 PFOA、PFDoDA、PFDS、MeFOSA、EtFOSA、MeFOSE 和 EtFOSE 在所有水样中均未检出,故未在此表中列出。

Note: N.D. means lower than the method detection limits; <MQLs means lower than the method quantity limits; PFOA, PFDoDA, PFDS, MeFOSA, EtFOSA, MeFOSE and EtFOSE were no detected in all samples, so this compounds were not listed in the table.

2.2 不同地段污染水平

26 个采样点位 PFCs 的检测浓度详见表 4,按照采样点位的分布,可分为 6 个不同的采样地段(表 1)。将每个采样地段地下水中的 PFCs 检测浓度取平均值,结果如图 2 所示。各采样地段地下水中 PFCs 的平均浓度总值在 18.4~77.1 ng·L⁻¹之间。其中,北运河和合站段 PFCs 平均浓度总值最高,为 77.1 ng·L⁻¹; 畜禽养殖基地段最低,为 18.4 ng·L⁻¹; 北运河杨堤站段(45.8 ng·L⁻¹)、凉水河马驹桥段(39.9 ng·L⁻¹)和大运河森林公园段(39.8 ng·L⁻¹)平均浓度总值比较接近。

由不同采样地段 PFCs 百分比分布(图 3)可知,5 个河流断面采样地段(北运河和合站段、北运河杨堤站段、凉水河马驹桥段、大运河森林公园和永定河卢沟桥段)地下水中 PFCs 污染物均以 PFBA、PFHxA、PFOA 和 PFBS 为主,占总百分比的 72%~77%,组分分布具有很好的 consistency。

畜禽养殖基地采样地段地下水中 PFCs 浓度较低,仅在 WR-197 监测井中检出较高浓度的 PFBA (42.9 ng·L⁻¹),其余物质浓度均小于 10 ng·L⁻¹,且只有 7 种 PFCs 物质检出。该地段 PFCs 的组分分布也与 5 个河流断面采样地段有所差异,检出的主要污染物为 PFBA,占浓度总值的 48%;其次为 PFPeA、PFOA,分别占浓度总值的 14%和 15%。全氟磺酸的检出率较低,仅 8 个碳的 PFOS 有检出,占浓度总值的 7%。这可能与采样地段周围环境有关,畜禽养殖基地段主要污染源为中荷养殖场和三元养殖场,涉及 PFCs 类物质使用较少。

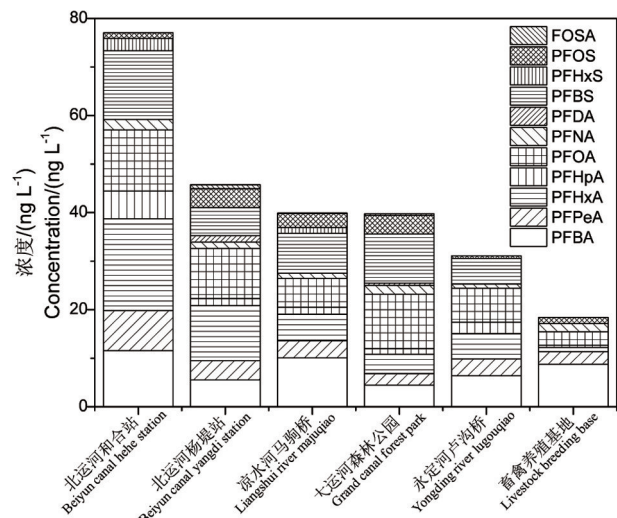


图 2 不同采样地段全氟化合物平均浓度分布

Fig. 2 PFCs mean concentration in six different sampling sites

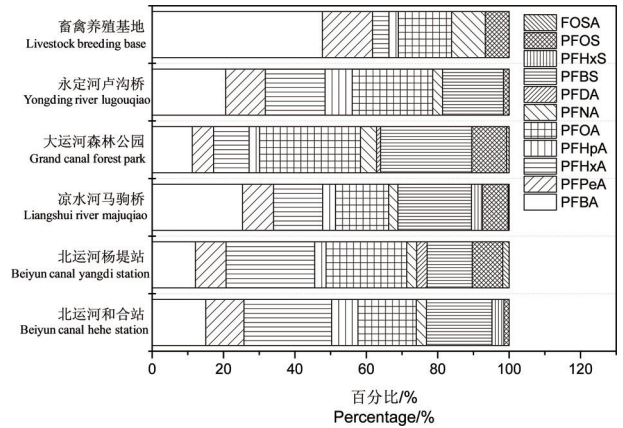


图 3 不同采样地段全氟化合物百分比分布

Fig. 3 PFCs percentage distribution in six different sampling sites

2.3 初步风险评价

2.3.1 PFOS 初步生态风险评价

取 PNEC 值为 530 ng·L⁻¹,将表 4 中各采样点的 PFOS 浓度带入公式 1,得到 PFOS 风险商为 0.001~0.012,比具有潜在风险的临界值 0.1 低 2 个数量级,可以认为所研究地区地下水中 PFCs 浓度对生态环境无风险或者风险微乎其微。需要指出的是,该风险评价方法属于较粗略的方法,仅评价单一物质的风险,并未考虑多种污染物可能带来的复合环境风险。考虑到 PFOS 具有生物富集和生物放大效应,可以沿食物链累积,Rostkowski 等^[30]对水环境中 PFOS 给出了 50 ng·L⁻¹的 PNEC 值。如果按照此值计算,4 眼监测井 (WR-290、WR-291、WR-327 和 WR-330)中的 PFOS 风险商大于等于 0.1,即存在潜在风险。因此,地下水中的 PFCs 环境风险仍不可忽视。关于 PFCs 的毒性数据和风险评价数据非常缺乏,需要进一步深入研究。

与 PFOS 相比,其他 PFCs 物质的 PNEC 数据更加匮乏。有关研究表明 PFOA 的毒性和生物蓄积性要小于 PFOS,PFOA 的 PNEC 值一般比 PFOS 的高一个数量级(PFBS、PFBA 的 PNEC 值会更高);然而环境样品中,PFOA 和 PFOS 的浓度在同一数量级。因此可推算 PFOA、PFBS、PFBA 等其他 PFCs 物质的风险商远小于 PFOS 的风险商,故仅分析 PFOS 的生态风险一定程度上也能够反映 PFCs 的生态风险。

2.3.2 PFOS 和 PFOA 健康风险评价

将表 4 中各采样点 PFOS 和 PFOA 的浓度带入公式 3,取成年人每日平均的饮水体积 V=2 L,成年人的平均体重 W=60 kg^[21],计算得到 PFOS 和

PFOA 的 ADI 值。并将 ADI 值带入公式 2, 取 PFOS 和 PFOA 的 RfD 值分别为 $80 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 和 $200 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$, 得到风险值 HR 为 $0.0002 \sim 0.004$ (PFOS) 和 $0.001 \sim 0.004$ (PFOA)。结果显示, 当所研究地区地下水作为饮用水源时, 仅仅通过饮水摄入 PFOS 和 PFOA 的量不会对人体健康产生直接的危害。同时, 应意识到鱼类等水产品对 PFCs 有很高的生物富集性, 人类通过食用水产品, 会间接地受到水中 PFCs 的影响, 其健康风险需要进一步的研究。

综合以上结果, 可以得出如下结论:

1. 研究地区地下水中检出的主要 PFCs 物质为 4~9 个碳的全氟羧酸 ($< \text{MQLs} \sim 42.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 4~8 个碳的全氟磺酸 ($< \text{MQLs} \sim 23.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 检出浓度和检出频率与日本以及我国辽宁、台湾等地区相近。

2. 5 个河流断面采样地段地下水中 PFCs 均以 PFBA、PFHxA、PFOA 和 PFBS 为主, 占总百分比的 72%~77%。畜禽养殖基地采样地段地下水中 PFCs 浓度低于 5 个河流断面采样地段, PFCs 的组分分布也与河流断面采样地段有所差异, 可能与该地段周围环境有关。

3. 生态风险评价显示地下水中 PFOS 的 RQ 远小于 0.1, 健康风险评价显示 PFOS 和 PFOA 的 HR 远小于 0.1, 一定程度上反映北京市地下水中 PFCs 未达到对生态环境和人体健康具有风险的水平。

致谢: 感谢环保公益性行业科研专项重点项目 (201309001) 和中国地质调查局地质调查工作项目 (1212011220986) 各承担单位在采样点位筛选、样品采集等过程中给予的指导、帮助与支持。

通讯作者简介: 黄俊 (1976-), 男, 环境科学与工程博士, 副教授, 主要从事新兴污染物的污染化学与处理技术研究。

参考文献 (References):

- [1] Zushi Y, Hogarth J N, Masunaga S. Progress and perspective of perfluorinated compound risk assessment and management in various countries and institutes [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2011, 14(1): 9-20
- [2] Zhang L, Liu J, Hu J, et al. The inventory of sources, environmental releases and risk assessment for perfluorooctane sulfonate in China [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 165: 193-198
- [3] Zhu Z, Wang T, Meng J, et al. Perfluoroalkyl substances in the Daling River with concentrated fluorine industries in China: Seasonal variation, mass flow, and risk assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(13): 10009-10018
- [4] United Nations Environment Programme (UNEP). Stockholm convention on persistent organic pollutants adoption of amendments to annexes A, B and C [R/OL]. (2009-01-01) [2015-11-26]. <http://chm.pops.int/Implementation/NewPOPs/TheNewPOPs/tabid/672/Default.aspx>
- [5] Shoeib M, Harner T, Ikononou M, et al. Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38(5): 1313-1320
- [6] Liu B, Zhang H, Yao D, et al. Perfluorinated compounds (PFCs) in the atmosphere of Shenzhen, China: Spatial distribution, sources and health risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2015, 138: 511-518
- [7] Arvaniti O S, Ventouri E I, Stasinakis A S, et al. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239-240: 24-31
- [8] Kim S K, Im J K, Kang Y M, et al. Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201-202: 82-91
- [9] Loos R, Gawlik B M, Locoro G, et al. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157 (2): 561-568
- [10] Loos R, Locoro G, Contini S. Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS² analysis [J]. *Water Research*, 2010, 44(7): 2325-2335
- [11] Cao Y, Cao X, Wang H, et al. Assessment on the distribution and partitioning of perfluorinated compounds in the water and sediment of Nansi Lake, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(10): 611
- [12] Loos R, Locoro G, Comero S, et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water [J]. *Water Research*, 2010, 44(14): 4115-4126
- [13] Gomez-Canela C, Barth J A, Lacorte S. Occurrence and fate of perfluorinated compounds in sewage sludge from Spain and Germany [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(9): 4109-4119
- [14] Vassiliadou I, Costopoulou D, Kalogeropoulos N, et al. Levels of perfluorinated compounds in raw and cooked Mediterranean finfish and shellfish [J]. *Chemosphere*,

- 2015, 127: 117-126
- [15] Sun H, Zhang X, Wang L, et al. Perfluoroalkyl compounds in municipal WWTPs in Tianjin, China-concentrations, distribution and mass flow[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5): 1405-1415
- [16] Wang P, Lu Y, Wang T, et al. Occurrence and transport of 17 perfluoroalkyl acids in 12 coastal rivers in south Bohai coastal region of China with concentrated fluoropolymer facilities [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 190: 115-122
- [17] UK Environment Agency. Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctanesulphonate (PFOS)[R]. 2004
- [18] Ministry of the Environment in Japan. Perfluorooctane sulfonate and its salts [R/OL].(2008-01-01)[2015-11-26]. <http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/index.html> (in Japanese)
- [19] Moermond C T A, Verbruggen E M J, Smit C E. Environmental risk limits for PFOS [R]. Bilthoven: National Institute for Public Health and the Environment (RIVM), 2010
- [20] Domingo J L. Health risks of dietary exposure to perfluorinated compounds[J]. *Environment International*, 2012, 40: 187-195
- [21] Pan G, Zhou Q, Luan X, et al. Distribution of perfluorinated compounds in Lake Taihu (China): Impact to human health and water standards[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 487: 778 - 784
- [22] Plumlee M H, Larabee J, Reinhard M. Perfluorochemicals in water reuse [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1541-1547
- [23] Post G B, Louis J B, Lippincott R L, et al. Occurrence of perfluorinated compounds in raw water from New Jersey public drinking water systems[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(23): 13266-13275
- [24] Lopez B, Ollivier P, Togola A, et al. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 518-519: 562-573
- [25] Duong H T, Kadokami K, Shirasaka H, et al. Occurrence of perfluoroalkyl acids in environmental waters in Vietnam [J]. *Chemosphere*, 2015, 122: 115-124
- [26] Murakami M, Kuroda K, Sato N, et al. Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43: 3480-3486
- [27] Kuroda K, Murakami M, Oguma K, et al. Investigating sources and pathways of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in aquifers in Tokyo using multiple tracers [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 488-489: 51-60
- [28] 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 and Technology*, 2011, 45(19): 8075-8080
- [29] Lin Y C, Lai W W, Tung H H, et al. Occurrence of pharmaceuticals, hormones, and perfluorinated compounds in groundwater in Taiwan [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(5): 256
- [30] Rostkowski P, Yamashita N, So I M K, et al. Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa industrial zone and Lake Shihwa, South Korea [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25: 2374-2380
- ◆