



移动扫码阅读

曲映溪,姜新舒,刘立全,等.典型电镀厂土壤中全/多氟烷基化合物的污染特征及风险评估,2020,34(1):88-91.

QU Yingxi, JIANG Xinshu, LIU Liqun, et al. Poly- and perfluoroalkyl substances in soil in a typical electroplating plant of China: Contamination characteristic and risk assessment [J]. Energy Environmental Protection, 2020, 34(1):88-91.

## 典型电镀厂土壤中全/多氟烷基化合物的污染特征及风险评估

曲映溪,姜新舒,刘立全,樊雪琪

(清华大学 环境学院,北京 100084)

**摘要:**采用高效液相色谱-串联质谱联用仪(HPLC-MS/MS)测定了典型电镀厂环境土壤中28种全/多氟烷基化合物(PFASs)的含量,并进行了风险评估。结果表明,PFASs在电镀厂内外环境土壤中的含量为48.18~4 655.62 ng/g dw,主要污染物为PFOS和6:2 F-53B,占比80%以上。土壤中PFASs的存在水平随距离的增加而迅速下降,污染扩散范围非常有限。工业污染源周围环境土壤中PFASs的污染高出非工业区的环境土壤1~2个数量级。厂区内外PFOS的污染远超出土壤中的预测无效应浓度,具有一定的生态风险。

**关键词:**全/多氟烷基化合物;土壤;污染特征;风险评估;电镀厂

中图分类号:X825

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2020)01-0088-04

## Poly- and perfluoroalkyl substances in soil in a typical electroplating plant of China: Contamination characteristic and risk assessment

QU Yingxi, JIANG Xinshu, LIU Liqun, FAN Xueqi

(School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS) was used to determine the Poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in soil in a typical electroplating plant in China. The results showed that the concentration of PFASs in the soil of this electroplating plant was in the range of 48.18~4 655.62 ng/g dw. Predominant pollutants were PFOS and 6:2 F-53B, accounting for more than 80% of the total PFASs. Concentrations of PFASs in the soil decreased rapidly with the increasing distance, and the extent of diffusion was very limited. Pollution of PFASs in the soil of industrial areas was one to two orders of magnitude higher than that of non-industrial areas. The concentrations of PFOS in this plant were far beyond the predicted no effect concentration (PNEC) values for the soil and had certain risks on the local ecological environment.

**Key Words:** Poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs); Soil; Contamination characteristic; Risk assessment; Electroplating plant

### 0 引言

全/多氟烷基化合物(PFASs)是一类人工合成的有机化合物,至今已有接近70年的使用历史<sup>[1]</sup>。独特的表面活性使得PFASs被广泛运用消

防泡沫灭火剂、纺织、涂层涂料等多种商业及工业领域<sup>[2-5]</sup>。它在电镀领域更是具有不可缺少的地位,作为铬雾抑制剂的主要组成成分,PFASs可以阻止电镀槽内的铬雾进入空气,保护生产线一线工人的呼吸系统免受侵蚀<sup>[6-7]</sup>。最常被用于铬雾

抑制剂的 PFASs 有全氟辛基磺酸盐 (PFOS) 与具有中国特色的 1-氯全氟烷基醚磺酸钾 (6:2 F-53B)<sup>[7]</sup>。另一方面,PFASs 也因其稳定的结构而具有难降解性、远距离迁移性、生物累积性及毒性<sup>[2,8]</sup>。目前,PFASs 已在地表水、沉积物、土壤等环境介质以及动物组织、人体血清等生物体内被检出<sup>[9-10]</sup>,带来的生态风险与健康风险也令人担忧<sup>[11-12]</sup>。因此,本研究以典型电镀厂为研究对象,探讨了厂区内环境土壤中 PFASs 的存在状况、污染特征以及生态环境风险,为工业厂区的土壤污染和修复提供数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和标样

28 种目标物标准品 (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDODA, PFTrDA, PFTeDA, PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, FOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSE, N-EtFOSE, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS, 4:2 F-53B, 6:2 F-53B) 及 16 种同位素内标 (<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFBA, <sup>13</sup>C<sub>5</sub>-PFPeA, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFHxA, <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFHpA, <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA, <sup>13</sup>C<sub>5</sub>-PFNA, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFDA, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFDODA, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-PFBS, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>-PFHxS, <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOS, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-FOSA, d<sub>7</sub>-FOSE, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-FTS, <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOS, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOA) 均购于美国威灵顿公司,纯度>98%;PWAX (150 mg) 净化柱购于 Cleanert 公司;甲醇等试剂均为色谱纯级别,高纯水由 Milli-Q 仪产生。

### 1.2 样品采集

电镀厂位于宁波杭州湾新区,厂内共有 11 个电镀车间,其中 3 个车间含有与 PFASs 使用相关的镀铬工艺线。2016 年分别在厂区外绿化带及镀铬车间外绿化带内采集土壤样品。将样品置于聚丙烯材质的密封袋中,在避光、4 ℃ 的条件下运回实验室待处理。

### 1.3 样品前处理

土壤样品经冷冻干燥后研磨过筛 (100 目)。准确称量筛后土样 (2 g 左右) 置于离心管内,加入 8 mL 的甲醇,涡旋震荡 5 min 后超声处理 20 min (60 ℃ 水浴),随后在 3 500 rpm 的转速下离心 5 min,转移萃取液至 500 mL 的高密度聚乙烯 (HDPE) 采样瓶中。重复上述过程三次,并在瓶中加入 300 mL 的高纯水和 25 ng 的回收率内标 (15 种同位素混标),老化 30 min。将 PWAX 小柱

与大体积上样管串联后安至固相萃取装置 (SPE) 上。依此用 4 mL 氨水甲醇溶液 (0.5%)、4 mL 甲醇、4 mL 高纯水活化 SPE 小柱,随后将水样以 5~10 mL/min 的流速通过小柱并使用 4 mL 醋酸钠溶液 (25 mmol/L, pH=4) 清洗。负压条件下抽干。使用 3 mL 氨水甲醇溶液 (0.5%)、3 mL 甲醇淋洗并收集萃取液。将萃取液在 40 ℃ 氮吹条件下浓缩至 0.25 mL,加入 0.25 mL 的高纯水和 25 ng 进样内标 (<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOA)。混匀后通过 0.22 μm 的滤膜,得到待测样品。

### 1.4 仪器分析

使用高效液相色谱三重四级杆串联质谱联用仪 (Dionex UltiMate 3000 HPLC, AB API3200 MS/MS) 来测定 28 种目标化合物。在负离子电离模式 (电喷雾电离源, ESI)、多反应监测条件 (MRM) 下运行。色谱柱为 Waters Xbridge C18 (3.5 μm×3.0 mm×150 mm)。流动相 A、B 分别为 10 mmol/L 的醋酸铵溶液、甲醇。初始条件为 60% 的流动相 A; 1~25 min 内梯度降至 10%; 25~32 min 保持此比例; 32 min 回到初始比例直到 37 min 结束测样。

### 1.5 质量保证与控制

本研究从以下七个方面进行质量保证与控制: 采样与分析过程中使用聚丙烯或聚乙烯材质的材料,避免使用含氟材料; 分析仪器中的所用管路与密封圈更换为不锈钢材质; 全部样品设置平行样品,平行样品之间的相对偏差小于 30%; 28 种目标物在基质加标样品中的回收率在 50%~150% 之间; 使用同位素内标法进行定量,回收率大都处于 80%~120% 之间; 目标物标准曲线的 R<sup>2</sup> 均高于 0.99; 同时设置场地空白 (FRB) 和试剂空白 (LRB), 采样空白中检出了较低浓度的 PFOS、F-53B 等物质, 对实际样品的测试浓度进行背景扣除。符合 PFASs 分析对于准确性的要求。

## 2 结果与分析

### 2.1 PFASs 在环境土壤中的存在水平

共 19 种 PFASs 在电镀厂内外的环境土壤中检出,其中包括 11 种全氟烷基羧酸 (C4-C14)、6 种全氟烷基磺酸 (C4, C6-C10)、6:2 FTS 和 6:2 F-53B, 检出率>80%。四类土壤样品中均检出了高浓度的 PFASs, 说明 PFASs 的污染不仅遍布电镀厂内,同时扩散到了厂外环境介质中。由图 1 可知,PFASs 总检出含量在 48.18~4 655.62 ng/g

dw(干重)之间。

由图2可知,污染水平最高的物质为PFOS,含量范围是38.34~3 672.59 ng/g dw(干重),占PFASs总量的78.9%~82.3%之间。6:2 F-53B次之,含量范围是6.33~837.15 ng/g dw(干重),占PFASs总量的9.53%~18.0%之间。主要污染物在3个车间及厂区外土壤中的含量差异很大,但组成比例非常相似。这种差异反映了污染物的空间变化(车间B7>车间B6>车间A>厂外)。以位于厂区中心的生产车间B7为圆心,距离越远,污染水平越低。厂区外土壤中PFASs的含量比厂内小了2个数量级,但其距离车间不到100 m,说明通过扩散造成的土壤介质污染距离范围有限。

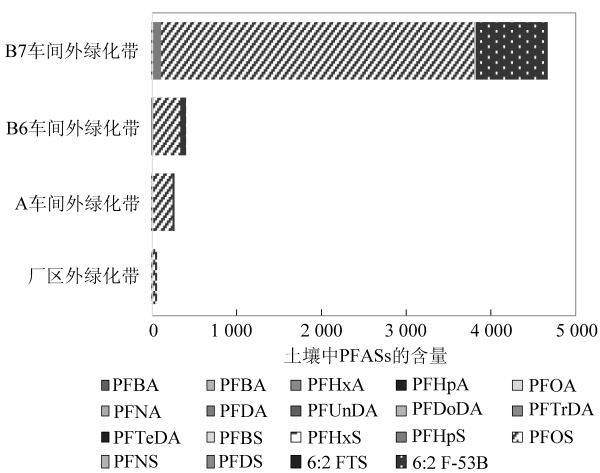


图1 车间与厂区外土壤中PFASs的含量

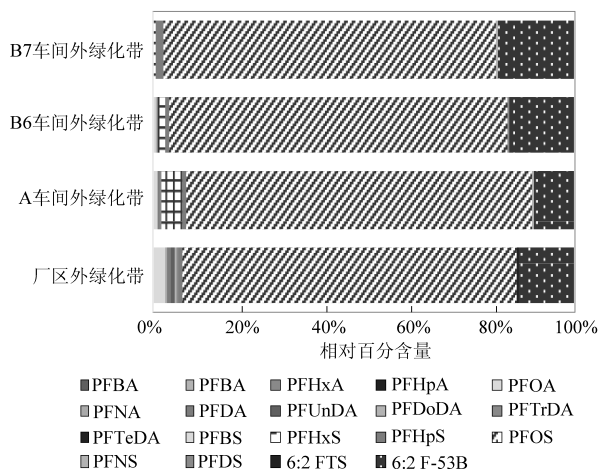


图2 车间与厂区外土壤中PFASs的百分含量

## 2.2 PFASs组成与铬雾抑制剂使用的相关性

厂区内所有绿化带的土壤均在该环境存在十年以上,其PFASs含量可以充分反映该厂铬雾抑制剂的历史使用情况以及对环境介质的影响。电镀厂车间的铬雾抑制剂的使用情况如表1所示。B7、B6、A车间在用的铬雾抑制剂中PFASs的主要成分为PFOS(含部分PFHpS)、6:2 F-53B、PFOS。仅B7车间土壤样品中检出了较高水平的PFHpS,达18.67 ng/g dw(干重),与铬雾抑制剂的PFASs组成相吻合。除了对应使用的PFASs类物质,3个车间外的土壤中还存在非本车间使用的其他PFASs(例如B6车间的PFOS以及A、B7车间的6:2 F-53B)。PFASs的稳定性和远距离迁移性造成了环境土壤的交叉污染。

表1 铬雾抑制剂的组成及在各车间的使用情况

车间名称	B6	A	B7
铬雾抑制剂类型	以F-53B为主	以PFOS为主	以PFOS为主,含有小部分PFHpS
铬雾抑制剂名称	F-53B	CRL	WA
生产厂家	上海中科合臣化学有限责任公司	哈尔滨银光表面处理有限公司	深圳奥特佳科技有限公司

## 2.3 电镀厂外环境土壤中PFASs的生态风险评估

与中国其他地区土壤中的PFASs相比,本研究的污染(厂外:48.18 ng/g dw)处于较高水平。对比没有明确污染源的区域土壤,例如北京市区、珠江三角洲,电镀厂附近土壤中PFASs的含量要高出1个数量级<sup>[13-14]</sup>。与工业区的土壤相比,含量近似,有研究报道上海工业区土壤中PFOS和PFOA的平均总浓度为54.3 ng/g dw(干重)。与其他国家的报导水平相比(PFOS与PFOA的总浓度:墨西哥11.0 ng/g dw(干重),美国3.8 ng/g dw

(干重)),本研究也高出至少1个数量级。

基于我国土壤生物中的急性与慢性数据,张亚辉等人推导出土壤中PFOS的预测无效应浓度(PNEC),在评估因子50的条件下计算得到0.01 mg/kg(湿重)<sup>[15]</sup>。根据土壤含水率计算出电镀厂内外土壤中PFOS的湿重含量(表2)。比较发现:无论是电镀厂内的土壤还是厂外环境土壤,PFOS的含量在29.97~2 952.71 ng/g ww(湿重)之间,远高于0.01 mg/kg的PNEC值,对土壤中的生物造成危险。

表2 环境土壤的含水率及PFOS含量(湿重)

类型	厂区外绿化带	A 车间外绿化带	B6 车间外绿化带	B7 车间外绿化带
含水率(%)	27.89	27.38	16.22	24.38
PFOS 含量(ng/g 湿重)	29.97	175.53	286.17	2 952.71

### 3 结论

(1)典型电镀厂(含有镀铬工艺)内外的环境中普遍检出PFASs,以PFOS与F-53B为主,总量在48.18~4 655.62 ng/g dw之间,高于其他国家及中国其他地区(无点源污染)的土壤。

(2)PFASs的远距离迁移性易造成了其他区域环境土壤的污染,但是可迁移的距离较为有限,随着距离的增加含量锐减。

(3)PFOS的含量在29.97~2 952.71 ng/g ww,远高于文献中报导的0.01 mg/kg的PNEC值,无法确保对当地土壤生物的保护。

### 参考文献

- [1] Lindstrom A B, Strynar M J, Libelo E L. Polyfluorinated compounds: past, present, and future [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (19): 7954-7961.
- [2] Erik Kissa. Fluorinated surfactants and repellents [M]. Wilmington: CRC Press, 2001.
- [3] Paul Alexander G, Jones Kevin C, Sweetman Andrew J. A first global production, emission and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 43 (2): 386-392.
- [4] Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, et al. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (1): 32-44.
- [5] Yixiang Bao, Yingxi Qu, Jun Huang, et al. First assessment on degradability of sodium p-perfluorooctane sulfonate (OBS), a high volume alternative to perfluorooctane sulfonate in fire-fighting foams and oil production agents in China [J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2017, 7 (74): 46948-46957.
- [6] Heydebreck F, Tang JH, Xie ZY, et al. Alternative and legacy perfluoroalkyl substances: differences between European and Chinese river/estuary systems [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49 (14): 8386-8395.
- [7] Wang Siwen, Huang Jun, Yang Yang, et al. First report of a Chinese PFOS alternative overlooked for 30 years: its toxicity, persistence, and presence in the environment [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (18): 10163-10170.
- [8] Yixiang Bao, Shanshan Deng, Xinsu Jiang, et al. Degradation of PFOA substitute: GenX (HFPO-DA Ammonium Salt): oxidation with UV/Persulfate or reduction with UV/Sulfite [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52 (20): 11728-11734.
- [9] Kabore HA, Duy SV, Munoz G, et al. Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances [J]. Science of The Total Environment, 2018, 616: 1089-1100.
- [10] Pan Changgui, Liu Yousheng, Ying Guangguo. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater treatment plants and drinking water treatment plants: Removal efficiency and exposure risk [J]. Water Research, 2016, 106: 562-570.
- [11] Giesy JP, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35 (7): 1339-1342.
- [12] Scott M. Bartell, Antonia M. Calafat, Christopher Lyu, et al. Rate of decline in serum PFOA concentrations after granular activated carbon filtration at two public water systems in Ohio and West Virginia [J]. Environmental Health Perspectives, 2009, 118 (2): 222-228.
- [13] 胡国成, 郑海, 张丽娟, 等. 珠江三角洲土壤中全氟化合物污染特征研究 [J]. 中国环境科学, 2013, 33 (S1): 37-42.
- [14] Li Fei, Zhang Chaojie, Qu Yan, et al. Quantitative characterization of short- and long-chain perfluorinated acids in solid matrices in Shanghai, China [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408 (3): 617-623.
- [15] 张亚辉, 曹莹, 周腾耀, 等. 我国环境中PFOS的预测无效应浓度 [J]. 中国环境科学, 2013, 33 (9): 1670-1677.