

巢湖水体 PFOS 污染及饮用风险初步分析

张蓉^{1,2}, 王明星², 唐俊^{1,2}, 汤婕², 花日茂^{1,2}

(1. 安徽省农产品安全重点实验室, 合肥 230036; 2. 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

摘要: 为调查巢湖水体中 PFOS 污染状况, 应用超高效液谱串联质谱 (UPLC-MS-MS) 检测巢湖水中 PFOS。检测结果显示, 主要支流入湖口、沿岸重要工农业生产基地和旅游区涉及的巢湖水域中 PFOS 大部分处在 $(8.4 \pm 1.2) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $(106 \pm 10.2) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 最高达 $(400 \pm 51) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。比较国内外相近水体, 结果表明巢湖水体 PFOS 处于相对偏高的水平, 分析其来源主要是重要支流中工农业生产和生活污水。对巢湖水中 PFOS 饮用风险的初步评估结果表明, 日常饮用巢湖水还不足以导致人体过度暴露于 PFOS 污染, 但可以通过生物富集对处于食物链顶端鸟类产生影响, 应当引起重视。

关键词: 巢湖; PFOS; 饮用风险

中图分类号: X524

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X(2012)01-0092-05

Investigation on PFOS in Chaohu Lake water and risk assessment of drinking

ZHANG Rong^{1,2}, WANG Ming-xing², TANG Jun^{1,2}, TANG Jie², HUA Ri-mao^{1,2}

(1. Anhui Key Lab of Agro-food Safety, Hefei 230036;

2. School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036)

Abstract: The PFOS (perfluorooctane sulfonic acid) was determined using the UPLC-MS-MS after sampling the water in order to investigate the PFOS' pollution in Chaohu Lake. Most PFOS concentrations in Chaohu Lake ranged from $(8.4 \pm 1.2) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ to $(106 \pm 10.2) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. The highest one is $(400 \pm 51) \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. It was little higher compared with that in the similar aqueous. The pollution resources may be the input of industrial and the municipal wastewater into the lake. The primary assessment of drinking risk indicated that it is least risk for people's extra exposition to the PFOS if only drinking the water. However, it may affect the birds at the top of the food-chain through the bioaccumulation.

Key words: Chaohu Lake; PFOS; drinking risk

PFOS (Perfluorooctane sulfonic acid 全氟辛烷磺酸) 在环境中表现出超常的持久性, 对热和化学包括酸碱、氧化还原剂均呈现稳定性, 几乎被认为在环境中是不能降解的, 同时具有生物累积性、毒性和远距离环境迁移的能力, 是新型持久性污染物。欧盟禁止生产 PFOS 指令于 2007 年 12 月 27 日前成为各成员国国家的法律, 并于 2008 年 6 月 27 日起正式实施。我国公布了欧盟 PFOS 指令, 同时展开对 PFOS 在环境中的调查及其生理毒性的研究。国内外大量研究关注水环境中 PFOS 存在状况, 由于其常作为含量低、不被标明的有效成分存在于产品中, 生产使用情况也缺乏数据, 给查明环境水体中

PFOS 的工作带来困难。目前, 我国已报道含 PFOS 的水体, 包括松花江水系^[1]、辽宁浑河水^[2]、长江部分水体、长江入海口处徐六泾段、黄浦江段^[3]、长江三峡库区江水和武汉地区地表水^[4]、广州地表水^[5]、珠江^[6], 以及部分城市自来水、海水和远离人类活动地区的水体^[7]等。

北美水体中 PFOS 调查^[8]报道区域涉及美国纽约地区河流、田纳西州河水系、佛罗里达州萨拉索塔湾地区海水、加拿大温尼伯湖和马尼托巴湖地区、美国和加拿大各大城市饮用水、污水、美国大湖区、纽约 Onondaga 湖^[5]等。欧洲 PFOS 类物质水污染检测覆盖各大江河水系、海湾等区域, 如德国的莱

收稿日期: 2011-07-15

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金重点项目 (KJ2009A030Z) 资助。

作者简介: 张蓉, 女, 副教授。E-mail: rongzhang@ahau.edu.cn

茵河、鲁尔河、意大利的波河、北欧地区等, 德国境内的莱茵河、鲁尔河等水系的浅表水、意大利 Maggiore 湖^[9]、德国 Victoria 湖^[10]以及饮用水。亚洲其他国家如新加坡全国水库、河流、沟渠、废水处理厂和环岛海水域, 日本如 Tama 河, 韩国如 Shihwa 湖^[5], 等等。

巢湖是我国五大淡水湖之一, 巢湖水质对以其为主要水源的周边城市饮水安全、湖内和环湖湿地、浅滩生物的生存环境及整个巢湖生态环境等均有重要影响。本研究对巢湖主要支流入湖口、湖区水中新型持久性污染物 PFOS 进行调查, 合理布置采样点, 分析巢湖水中 PFOS 分布的特点, 根据湖泊周边特点探究其可能存在的污染源与污染方式, 并对其饮用安全进行初步的风险评估。

1 材料与方方法

1.1 试材与仪器

全氟辛烷磺酸 Perfluorooctane sulfonic acid

(PFOS) (99.0%): Dr Ehrenstorfer GmbH; 色谱纯甲醇, (天津四友精细化学有限公司); 超纯水。超高效液相色谱—串联质谱 (UPLC/MS/MS): Waters; 聚对苯二甲酸乙二醇酯塑料瓶: 500ml; 在线固相萃取仪, SPE-LC18 (500mg): Supelco 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 标准品配制 准确称量 PFOS 并用甲醇定容为 5.0 mL、浓度 $1.0 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准储备液, 逐级稀释后备用。

1.2.2 PFOS 测定 分析测定应用 Hu 等^[5]建立的 LC-MS-MS 检测方法。

1.2.3 采样方法 采样点分布在裕溪闸口外皖维排污口(1-2), 工业企业分布密集的双桥河入湖口(3-8), 重要农业产地的大、小柘皋河入湖口(9-14), 炯场河入湖口(15-19), 忠庙旅游区(23-28), 合肥市纳污水体南淝河入湖口(29-34), 肥西派河入湖口(35-38)、白石山河入湖口(39-40)以及相关沿岸区域(15-17, 20-22) (见图 1)。

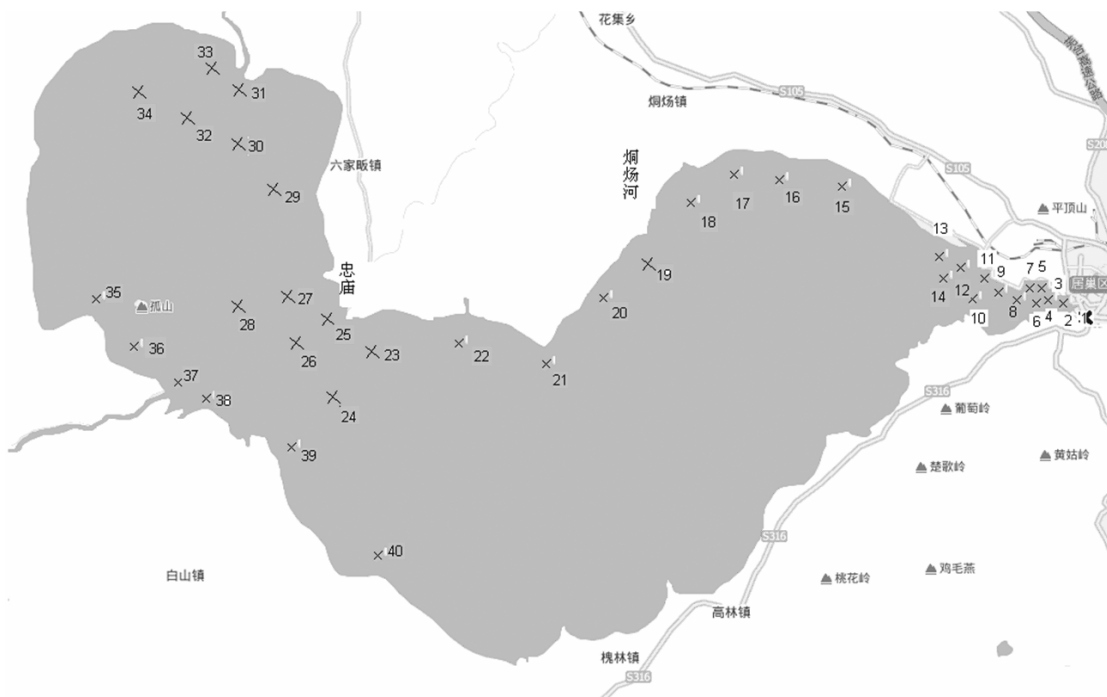


图 1 采样点示意图

Figure 1 Map of the Chaohu Lake with the sampling positions

1.2.4 样品前处理 盛装样品容器使用聚对苯二甲酸乙二醇酯塑料瓶, 样品经过滤后 -4°C 冷藏。用 500 mg SEP-C₁₈ 小柱富集 500 mL 样品, 富集前用 5 mL 甲醇和 10 mL 超纯水活化, 流速为 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 保证整个过程柱床不断流。富集后小柱干燥 5 min, 用 2 mL 甲醇淋洗 2 遍。收集、合并淋洗液, 氮气吹净干, 用甲醇: 水为 1:1 (V/V) 定容至 10 mL,

待测。

2 结果与分析

2.1 水中 PFOS 检测

2.1.1 UPLC-MS-MS 检测条件^[5] 应用超高效液相色谱—串联质谱 (UPLC/MS/MS) (Waters) 对样品进行检测。

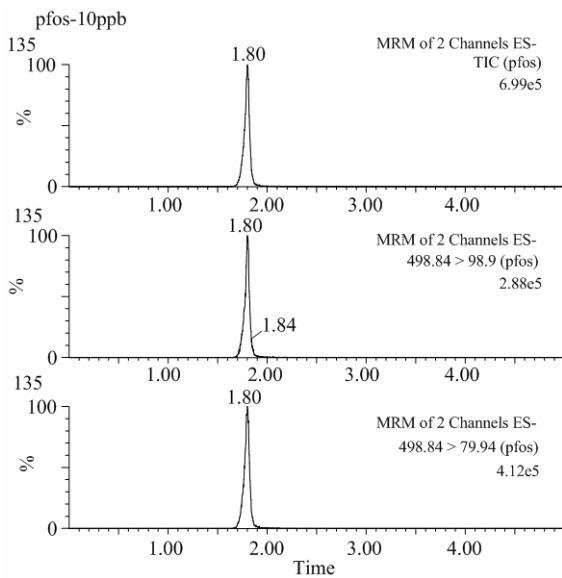


图 2 PFOS 及离子色谱图

Figure 2 Chromatograph of PFOS and its ions

2.1.2 检出限、定量限及回归方程 按照仪器信噪比 3 : 1 和 10 : 1 计算出物质检出限为 1 pg; 定量限为 3 pg。回归方程: $Y = -4.46 \times 10^{-6} X^2 + 2.09X + 9.78$, 决定系数 $R^2 = 0.9992$ 。标样色谱图见图 2。

2.1.3 添加回收率 分别设置 3 个添加浓度: 5、50

和 $500 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 相应回收率 R 和变异系数 CV 见表 1。样品的添加检测色谱图见图 3。

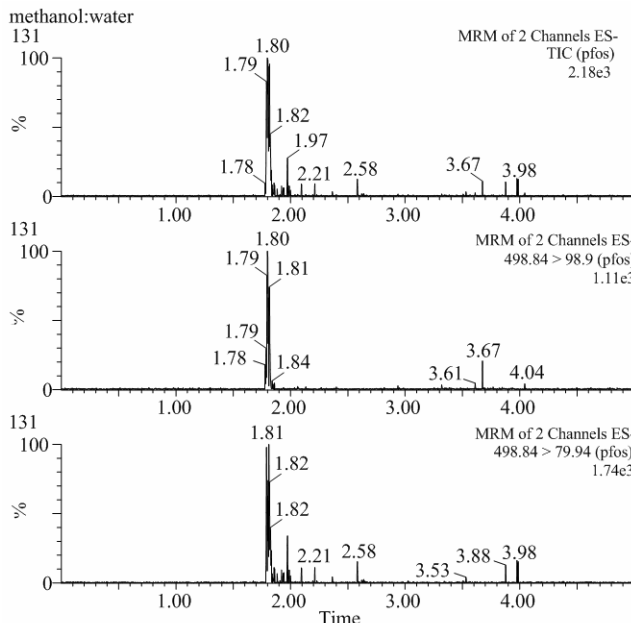
2.2 巢湖水样检测结果

巢湖水体及部分支流入湖口 PFOS 的检测结果见表 2。其中炯炆河区域近岸浓度较低, 平均含量为: $9.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 皖维排污口浓度、裕溪闸口区 (1、2) 浓度最高, 两个点平均达 $375 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 其次为南淝河近岸 (29、31、33) 平均为 $83 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 远岸区情况较好, 平均为 $30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 双桥河入口区近、远岸差别不大, 平均为 $43 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 忠庙水域平均为 $21 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采集巢湖市内支流天河 (入湖口位于裕溪闸与双桥河之间) 水, 测定其 PFOS 浓度为 $70 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

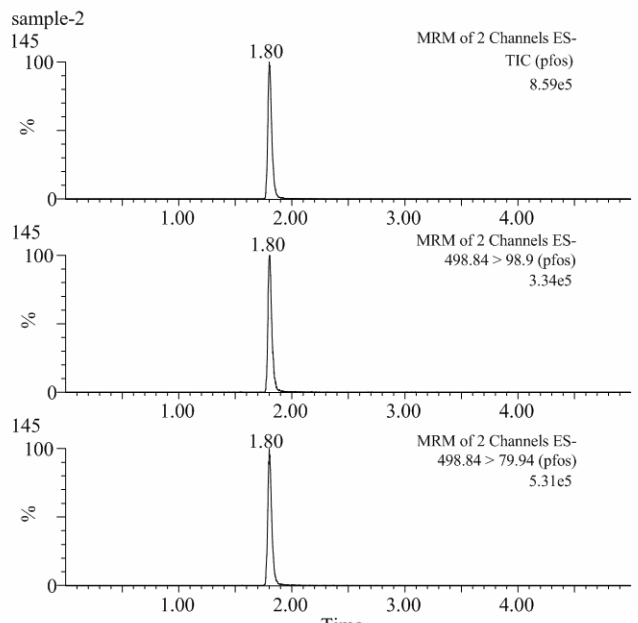
同时采集水面和水下 1 m 的水样进行比较, 具体见表 3, 发现取样点水体表面与水面下 1 m 处 PFOS 浓度不同, 总体看水体表面较水下 1 m 处的浓度高, 是否因为 PFOS 具有疏水性, 还需进一步研究。

2.3 巢湖水体中 PFOS 污染现状与特点

2.3.1 巢湖水体中 PFOS 的分布特点 巢湖水体 PFOS 浓度基本在 $8 \sim 106 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 个别水域 PFOS 的含量较高, 达 $400 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。湖区东北部和西北部等区域浓度基本在 $35 \sim 70 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 中北部忠庙区域浓度较低为 $10 \sim 30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 南部区域



a) 空白样品图 Chromatograph of blank



b) 纯水添加回收 (添加浓度为 $500 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) Chromatograph of fortification

图 3 空白及纯水添加回收色谱图

Figure 3 Chromatograph of blank and fortification

与忠庙区域相近。双桥河、裕溪口等工业企业所在地的湖域 PFOS 浓度最高可达 $400 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 比较农业区域柘皋河 ($9 \sim 14 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、炯炆河 ($18 \sim 19 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 及百尺度河 ($18 \sim 20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 浓度高。支流入口如双桥

河、南淝河近岸处浓度比湖心处浓度高, 水面与水下 1 m 处的浓度比较显示水面浓度高, 经巢湖市居民区的支流天河水样 PFOS 的浓度较高 ($70 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。

表 1 PFOS 添加试验准确性结果
Table 1 Veracity of PFOS fortifications

$C/\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	$R/\%$	$CV/\%$
5	109.0	1.8
50	113.0	10.2
500	92.3	8.7

2.3.2 巢湖 PFOS 污染现状 (1) 与国外地表水含量的比较。许晓路等^[8]总结了目前国内外水体中 PFOS 存在现状, 指出北美地区一般水系每升水的 PFOS 含量大致在几个到几十个纳克单位。欧洲区域 PFOS 浓度普遍在每升水几纳克到几百纳克范围, 高的可达到数千纳克, 如德国境内的莱茵河、鲁尔河等水系的浅表水和饮用水中全氟烷类物质, 鲁尔河的上游达到 $446 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 某主流则最高达

$4385 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

新加坡研究者^[5]采集 138 个样品调查全国水库、河流、沟渠、废水处理厂和环岛海水域, 结果表明地表水中 PFOS 的含量为 $2.2\sim 87.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 并将结果对比美国大湖 (Great Lakes) ($2.9\sim 70 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 纽约 Onondaga 湖 ($1090 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 日本 Tama 河 ($157 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 南朝鲜 Shihwa 湖 ($651 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)。意大利 Maggiore 湖^[9]PFOS 盐类调查结果显示: 湖水: $7.2\sim 8.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 自来水: $6.2\sim 9.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 受污染河流为未检出 $\sim 8.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 山泉未检出, 雨水为 $3.3\sim 16.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 山间河流为未检出 $\sim 0.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。德国 Victoria 湖^[10]为 $0.4\sim 2.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

由此可以看出, 巢湖水中的 PFOS 浓度与已报道的国外某些近似类型水体含量相当。

表 2 巢湖 PFOS 浓度
Table 2 Concentrations of PFOS in Chaohu Lake

采样点 Sampling site	湖区 Lake region	C_{PFOS}	采样点 Sampling site	湖区 Lake region	C_{PFOS}
1	皖维排污口	400 ± 51	21		12 ± 6.8
2	裕溪闸口	350 ± 45	22		15 ± 6.1
3	双桥河入湖口	49 ± 9	23	忠庙旅游区	24 ± 2.3
4		49 ± 12	24		17.7 ± 5.6
5		54 ± 4.5	25		26 ± 6.3
6		51 ± 6.8	26		16 ± 5.2
7		25 ± 3.2	27		26 ± 5.0
8		33 ± 3.2	28		17 ± 3.6
9	小柘皋河入湖口	27 ± 7.1	29	南淝河入湖口	69 ± 9.8
10		14 ± 5.2	30		26 ± 4.9
11		16 ± 3.2	31		106 ± 10.2
12		14 ± 2.1	32		30 ± 6.9
13		21 ± 6.8	33		74 ± 9.7
14		13 ± 7.3	34		35 ± 9.9
15		12 ± 5.2	35	派河入湖口	27 ± 3.7
16		15 ± 2.3	36		19 ± 8.9
17		14 ± 3.3	37		28 ± 6.7
18	炯炆河入湖口	8.4 ± 1.2	38		16 ± 7.5
19		9.7 ± 3.2	39	百尺度河	20 ± 2.5
20		9.9 ± 5.6	40		18 ± 9.8

(2) 与国内地表水含量的比较。目前我国对大型水体中 PFOS 的研究仍然处于初步调查阶段, 尚没有全面展开。从已报道的情况看, 我国广州地表水含量为 $0.9\sim 99 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[5], 珠江和长江等水系的 PFOS 浓度为 $0.90\sim 99 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $<0.01\sim 14 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[6], 松花江水系 PFOS 浓度范围为 $0.06\sim 8.04 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[11], 平均为 $1.214 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 且流经市区的河段中 PFOS 类物质含量明显趋高。黄浦江 PFOS 的平均浓度是 $20\sim 46 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[3], 偏僻地区水中 PFOS 平均浓度和最大浓度分别为 0.4 和 $2.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 城市市区则分别为 4.0 和 $14.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[7], 长江三峡库区江水和武汉地区

地表水也中均广泛存在着 PFOS, 个别地区每升水样中 PFOS 含量大于几十 ng ^[4]。

显然, 与国内已知 PFOS 含量水体相比, 巢湖水浓度处于较高水平。

大量研究表明, 河流、湖泊等地表水中 PFOS 的主要来源有以下 3 个方面: 一是工农业废水直接或间接进入地表水^[9]; 二是城市生活污水处理厂排水中的 PFOS, 其含量可达每升水中几百甚至上千个纳克, 是地表水中 PFOS 的主要污染源之一^[3,11]; 三是工业污水对地表水的排放, 如污染严重的纽约 Onondaga 湖 PFOS 含量高于美国大湖区 11 倍^[8], 目

前研究认为点状分布的污染源是 PFOS 水污染的主要来源^[12]。

表 3 水体表面与水面下 1 m 处 PFOS 浓度

Table 3 Comparison of PFOS concentrations of the surface with that of 1 m under the water in Chaohu Lake $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

序号 No.	取样点 Sampling site	水体表面 Surface	水面下 1 m One meter under water
1	南淝河	55.8	47.86
2	双桥河	67.8	17.50
3	柘皋河	15.0	10.00
4	忠庙	21.5	12.00
5	天河	74.4	48.10

巢湖周边是安徽工农业经济发达地区, 环巢湖支流基本都是地方纳污水体。如南淝河是合肥市的重要纳污水体, 其流域是合肥市科技园、化工园等所在区域; 双桥河、裕溪河周边是巢湖市工业基地; 派河和柘皋河分别是合肥和巢湖市的农业基地。这些导致巢湖水体含有较高的 PFOS。同时地面径流也可能造成巢湖 PFOS 的污染, 但不能说明其作用程度。

3 巢湖水中 PFOS 污染饮用风险初步评估

鉴于尚未查阅到同类风险评估分析报告, 政府机构未有评估 PFCs (全氟辛类物质) 的参考剂量, 本次评估只能依据相关类似标准, 对巢湖水中 PFOS 的饮用风险作初步分析。

为了评价潜在的饮用危险, 将 PFOS 的暴露浓度与基准剂量作比较, 此基准剂量来源于非致癌性健康效应的参考剂量(RfD)。有关大鼠的慢性致癌和遗传效应的研究将评估 PFOS 的参考剂量定为 $0.025 \mu\text{g}\cdot(\text{kg}\cdot\text{d})^{-1}$ ^[13-14], 采用该值对人饮用巢湖水的相关危害比值(HRs)进行评估。

危害比值(HRs)是通过平均每日摄入量(ADI)除以基准剂量得到, 大于 1 则表明平均暴露水平超过基准浓度。中国人的平均体重是 60 kg, 正常成年人每天生理需水量为 3 L, 如果以调查中巢湖水 PFOS 的较高含量 $105 \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 计算, 则危害比值 HR 为 0.21, 小于 1, 说明日常饮用巢湖水还不足以导致人体对 PFOS 的过度暴露。但必须注意, PFOS 是可以通过多途径富集在体内且难以降解的物质, 同时 PFOS 在生物体内的富集与性别、种类也有关系^[15], 所以本次评估只是对饮水风险的初步评估。

水生生物保护规定, PFOS 在水中的含量限值是 $1200 \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 对处于食物链顶端鸟类保护的水源为 $50 \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 而对野生鼠类通过饮水造成的潜在危害限值为 $51.4 \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[15]。可见巢湖水体对于处于食

物链顶端的生物是有影响的, 这种影响主要来自生物富集, 仅从直接饮水对 PFOS 的暴露不是重要污染源。但整个水体污染对周围环境的风险评估仍然缺乏这类物质的毒性、效应、和药物动力学数据。

参考文献:

- [1] 刘冰, 金一和, 于棋麟, 等. 松花江水系江水中全氟辛酸磺酸和全氟辛酸污染现状调查[J]. 环境科学学报, 2007, 27(3): 480-486.
- [2] 金一和, 刘晓, 秦红梅, 等. 我国部分地区自来水和不同水体中的 PFOS 污染[J]. 中国环境科学, 2004, 24(2): 166-169.
- [3] 张倩, 张超杰, 周琪, 等. SPE-HPLC-MS 联用法测定地表水中的 PFOA 及 PFOS 含量[J]. 四川环境, 2006, 25(4): 10-12.
- [4] 金一和, 丁梅, 翟成, 等. 长江三峡库区江水和武汉地区地面水中 PFOS 和 PFOA 污染现状调查[J]. 生态环境, 2006, 15(3): 486-489.
- [5] Hu J Y, Yu J, Tanaka Sh H, et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in water environment of Singapore [J]. Water Air Soil Pollut, 2011, 216: 179-191.
- [6] 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: 2085-2095.
- [7] Jin H Y, Liu W, Sato I, et al. PFOS and PFOA in environmental and tap water in China [J]. Chemosphere, 2009, 77: 605-611.
- [8] 许晓路, 张德勇, 申秀英. PFOS 类有机污染物在水土环境中的污染现状[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(s2): 440-444.
- [9] Loos R, Wollgast J, Huber T, et al. Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluoro-octanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate(PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy[J]. Anal Bioanal Chem, 2007, 387: 1469-1478.
- [10] Orata F, Quinete N, Werres F, et al. Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in Lake Victoria Gulf Water[J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2009, 82:218-222.
- [11] Hu J Y, Yu J. An LC-MS-MS method for the determination of perfluorinated surfactants in environmental matrices [J]. Chromatographia, 2010, 72: 411-416.
- [12] Theobald N, Caliebe Ch, Gerwinski W, et al. Occurrence of perfluorinated organic acids in the North and Baltic seas. Part 1: distribution in sea water [R/OL]. Environ Sci Pollut Res, Springer-Verlag, 2011, DOI 10.1007/s11356-011-0451-2 (online)
- [13] Thayer K. Perfluorinated chemicals: Justification for inclusion of this chemical class in the national report on human exposure to environmental chemicals[M]. Washington: Environmental Working Group, 2002.
- [14] 王媛, 杨伟贤, 山下信义, 等. 鸡蛋中全氟辛酸磺酸以及相关全氟化合物的污染现状[J]. 科学通报, 2008, 53(2): 147-152.
- [15] Lai F Y. Analysis of perfluorinated compounds in Japanese surface waters and wild rodent blood samples collected as part of a nationwide survey[R/OL]. <http://lbms03.cityu.edu.hk/theses/ft/mphil-bch-b23750066f.pdf>.