

# 我国削减并逐步替代全氟辛烷磺酸盐 (PFOS) 的策略与建议

吴广龙, 余立凤, 胡乐, 彭颖, 丁琼\*

中华人民共和国环境保护部 环境保护对外合作中心, 北京 100035

**摘要:** 全氟辛烷磺酸盐 (PFOS) 具有低表面张力、良好的热稳定性和化学稳定性等特性, 作为含氟表面活性剂被广泛应用于卫生、消防与电镀等工业领域。但是, PFOS 具有高持久稳定性, 会在环境、人体与动物组织中富集, 因此 2009 年《斯德哥尔摩公约》将 PFOS 列为新增 POPs 受控物质。目前, 我国还在生产和使用 PFOS, 如何对其进行有效控制, 削减并逐渐替代 PFOS 及其衍生物, 是我国面临的巨大挑战。在介绍了 PFOS 的生产与应用现状基础上, 结合其替代技术, 提出了削减和逐步替代 PFOS 的策略。

**关键词:** PFOS; 削减; 替代; 策略

文章编号: 1673-5897(2012)5-477-06 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

## Strategies for Eliminating Production and Substituting Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in China

Wu Guanglong, Yu Lifeng, Hu Le, Peng Ying, Ding Qiong\*

Foreign Economic Cooperation Office, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China, Beijing 100035, China

Received 1 July 2012 accepted 21 September 2012

**Abstract:** Perfluorooctane sulfonate (PFOS) has low surface tension, good thermal and chemical stability and so on, it has been used in health, fire, electroplating industry, etc as fluorine surfactant. PFOS has the nature of high stability in the environment, making it strongly accumulated in the environment, human and animal tissues. It was listed in Stockholm Convention as high-concern POPs in 1999. At present, China is still producing and using PFOS. To effectively reduce the production, cut and gradually replace PFOS and its derivatives with substitutes are big challenges for China. In this paper, the production and application of PFOS in China were summarized. Alternative technologies to reduce and to gradually substitute PFOS were proposed.

**Keywords:** PFOS; reduction; substitution; strategy

全氟辛烷磺酸盐 (perfluorooctane sulfonate, PFOS), 是一种重要的全氟化表面活性剂, 也是其他多种全氟化合物的重要前体<sup>[1]</sup>。作为氟化有机物的代表性化合物, PFOS 具有低表面张力、低临界胶束浓度、良好的热稳定性和化学稳定性及相容性等诸多优点, 可以被应用于低表面物质的润湿、乳化和分

散, 也可用于高温、强酸、强碱以及强氧化剂介质体系中。虽然 PFOS 在关乎国计民生的众多工业领域有着重要的应用, 但它是公认的具有持久污染性<sup>[2]</sup>、生物累积性<sup>[3]</sup>和毒性<sup>[4]</sup>的全氟碳化合物。

鉴于该类物质的污染特性, 2009 年 5 月召开的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下

收稿日期: 2012-07-01 录用日期: 2012-09-21

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2010AA065105); 履行斯德哥尔摩公约国家履约行动与运行管理项目(2001400101)

作者简介: 吴广龙(1980-), 男, 助理研究员, 主要从事 POPs 废物和污染场地环境管理方面的研究, E-mail: wu.guanglong@mepfeco.org.cn;

\* 通讯作者( Corresponding author), E-mail: ding.qiong@mepfeco.org.cn

简称《公约》)第4次缔约方大会(COP4)通过决议,决定将PFOS及其盐类、以及全氟辛烷磺酰氟(PFOSE)作为新增持久性有机污染物(POPs)列入公约附件B受控清单<sup>[5]</sup>,要求所有缔约方应禁止和/或

的法律和行政措施,依照公约附件B的规定淘汰或限制该化学品。公约对PFOS以及PFOSE的生产和使用方面中所涉及的可接受用途和特定豁免给予了详细说明<sup>[6]</sup>,内容详见图1。

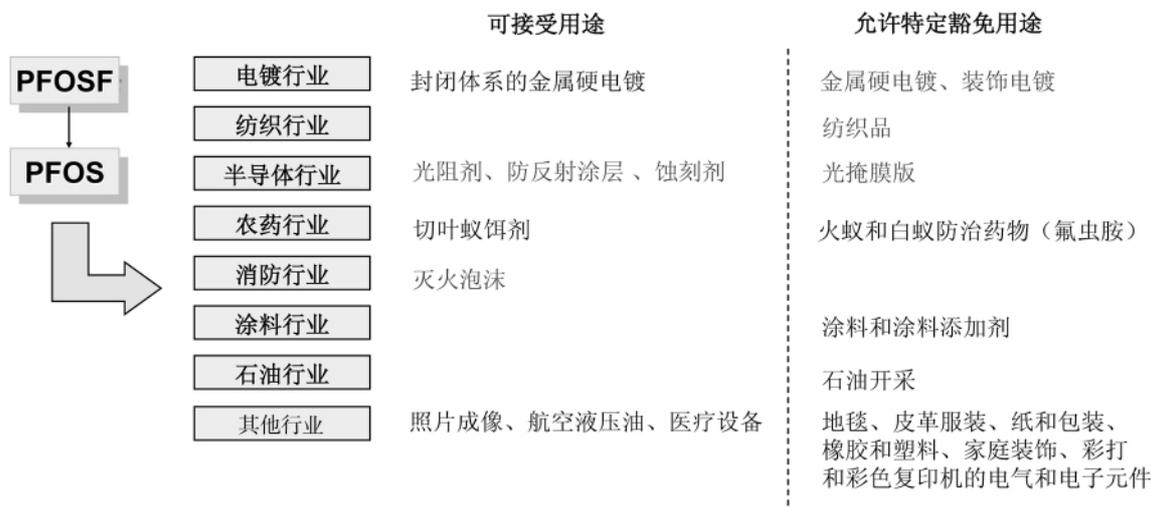


图1 《斯德哥尔摩公约》所涉及的PFOS/PFOSE的各种用途

Fig. 1 Various purpose of PFOS/PFOSE mentioned in Stockholm Convention

## 1 PFOS的生产与应用现状

### 1.1 国外PFOS的生产与应用现状

PFOS最早由美国3M公司于1952年研制成功,作为其著名的思高洁(Scotchgard™)系列产品的成分取得了巨大的商业成功,国外其他公司产量较小。2002年末,3M公司彻底停止生产此类产品。随后,几乎所有国外厂商均也陆续停止了PFOS的生产。另外一种含PFOS类物质的是一种农药——氟虫胺(sulfluramid, N-乙基全氟辛烷磺酰酰胺, CAS号: 4151-50-2),它是由美国固信公司(Griffin Corporation)于1989年率先研制出来,后来被用于白蚁和蚂蚁防治饵剂的活性成分。但由于美国国家环保局提出淘汰氟虫胺的要求,各原药和制剂厂商于2008年5月已经注销了所有相关产品。

在长达半个世纪的PFOS商业生产过程中,PFOS及其衍生物的用途得到了充分开发,其应用涉及电镀、消防、农药、航空、电子、半导体、石油、橡塑、涂料、纺织、地毯和服装等诸多领域。尽管在这些应用领域PFOS的用量通常非常小(如在杀蟑饵剂中氟虫胺的含量可以低至0.05%),但是所涉及产品总量和污染严重性还是相当大的。

### 1.2 我国PFOS的生产与应用现状

我国非农药类PFOS的生产主要是用电解氟化

工艺来制取全氟辛酸及其盐,用作氟树脂聚合用的分散剂。据调查<sup>[7]</sup>,我国曾经或正在批量生产PFOS类物质的企业共12家,其中4家已停产,目前尚有8家PFOS生产企业。我国PFOSE的产量在3M公司停产呈增长趋势,从2001年时的约30t增至2008年的约200多t,其中出口90多t。2009年产量相比2008年有所下降,供应国内消费的PFOS量基本维持在100t(按PFOSE计)左右。在氟虫胺的生产方面,根据农业部农药检定所的清单调查结果,我国现有氟虫胺生产、加工和供应企业近200家,氟虫胺的生产和应用呈缓慢增长趋势。

从目前PFOS使用情况来看,我国确定有PFOS使用的领域主要有3个:(1)电镀行业中使用的两种含有PFOS的铬雾抑制剂;(2)卫生领域中基于氟虫胺的杀蟑饵剂等产品;(3)消防领域中将PFOS用于泡沫灭火剂(AFFF)的添加剂。而在原本认为会大量使用PFOS整理剂的纺织行业中,由于我国含PFOS的整理剂主要是根据外贸订单要求从国外采购,95%以上的产品均来自于进口,当欧盟PFOS指令于2008年生效之后,这方面的市场需求已基本消失。近年来常被在石油开采过程中使用的基于全氟烷基醚盐的表面活性剂产品和用于控制切叶蚁、红火蚁的昆虫毒饵的基于PFOS锂盐制剂等,现在我

国几乎也没有使用。在 PFOS 可能的其他应用领域,如:半导体(光阻材料、防反射涂层、光掩膜、蚀刻剂等)、航空液压油、涂料、地毯、皮革、服装、纸和包装等,我国还缺乏相关的清单数据。

尽管我国 PFOS 生产史非常短,年生产量及历史累计产量极为有限,且应用领域比较集中,但我国是唯一仍在生产和出口 PFOS 及相关衍生品的国家,在国外厂商基本停止 PFOS 商品生产的形势下,国内的 PFOS 产量仍呈缓慢增加的趋势。因此,我国在 PFOS 削减和替代方面将面临巨大的压力。

## 2 相关法规与监管现状

目前,我国初步建立了 POPs 的全程管理政策体系,形成了由十几个行政部门和行业协会共同参与的管理框架,这为 PFOS 削减与替代奠定了良好基础,但我国在政策上还尚未对 PFOS/PFOA 的生产、进出口和使用等制定产品质量、安全、环保和职业卫生等方面的特别规定<sup>[8]</sup>。在很多工业领域对产品质量监管中,也没有将 PFOS 类化学品纳入监管范畴。值得注意的是,国家对进出口商品正逐步健全商品检验的行业标准(SN/T2392-2009、SN/T2393-2009、SN/T2394-2009、SN/T2395-2009、SN/T2396-2009)。新的标准检验方法中采用的液相色谱-质谱/质谱(LC/MS/MS)技术与国际主流方法完全一致,基本实现与国际接轨<sup>[9]</sup>。此外,2012年1月18日,为提升工业清洁生产水平,工信部、科技部和财政部3部委联合下发了《工业清洁生产推行“十二五”规划》<sup>[10]</sup>,该文件在有机污染物领域中明确规定,“电镀行业,重点推广使用不含 PFOS 的铬雾和酸雾抑制剂;半导体器件生产领域,研发光阻剂和防反射涂层等 PFOS 替代品”。伴随 PFOS 的削减和替代政策的完善,削减并最终禁止 PFOS 将成为历史的必然。

## 3 PFOS 替代品和替代技术现状

### 3.1 纺织行业

受 PFOS 被列入公约管制的 POPs 名单以及欧盟 PFOS 指令等的影响,纺织行业近年来在替代产品的研发和应用上取得了一定进展,现已开发出不少新型替代品并推向市场。如基于全氟己烷磺酸盐或磺酰化物(PFHS)和全氟己酸(PFHA)的含氟整理剂、纳米型含氟整理剂、复配型含氟整理剂、丙烯酸氟烃酯类树脂、聚四氟乙烯以及含硅氟防水拒油整理剂等。这些整理剂的毒性比 PFOS 和全氟辛酸

(PFOA)小,并具有与用 PFOS 或 PFOA 制得的整理剂相似或相近的防水、拒油及抗污性能。

### 3.2 农药行业

在白蚁防治技术方面,饵剂监测控制系统被认为是符合综合虫害防治(IPM)理念的先进技术,采用“平时无药监测、有蚁少量给药”的方式,可以大大减少白蚁防治过程中化学品的用量,降低对人和环境所造成的风险。根据农业部《农药登记信息系统》检索结果,目前登记的白蚁防治饵剂产品其活性成分除氟虫胺外,还有氟铃脲、氟啶脲、多氟脲和吡虫啉,涉及5个产品。这些有效成分基本上都是微毒或低毒,不具有 POPs 的特性。

在蟑螂防治技术方面,饵剂是当前的主流剂型。根据农业部《农药登记信息系统》检索结果,目前登记的灭蟑饵剂产品其活性成分除氟虫胺外,还有吡虫啉、乙酰甲胺磷、残杀威、毒死蜱、硼酸、氟蚁脲、杀螟硫磷、甲基吡啶磷和甲氨基阿维菌素苯甲酸盐等。基于这些非氟虫胺活性成分的饵剂基本上都是微毒或低毒,也不具有 POPs 的特性。

### 3.3 电镀行业

电镀行业中使用的 PFOS 及其衍生物主要是铬雾抑制剂,此外还包括含氟表面活性剂、处理剂和含氟酸雾抑制剂等,这些物质的使用特点基本与铬雾抑制剂相同。随着全球对环境要求的提高,各国逐渐关注和研究可以替代六价铬的电镀铬技术,如三价铬镀铬能够从根源上减少对环境的污染,因为三价铬的毒性是六价铬的百分之一。根据中国电镀协会的调查结果,我国电镀行业所使用的铬雾抑制剂除了 FC-80、FC-248 等 PFOS 类产品外,还有相当部分使用的是一种称为 F-53 的系列产品(市面上可见的主要是 F-53B)。F-53 的化学名称为全氟醚基磺酸钾,从结构上来看,F-53 与 PFOS 的钾盐有一定的相似性,但后者的结构式中多了一个醚链,而 F-53B 则是在 F-53 的结构基础上用氯原子取代了端基上氟原子。通常而言,分子中存在醚键会增强分子的反应性,有利于污染物的降解。

### 3.4 消防行业

PFOS 类物质是成膜型泡沫灭火剂(AFFF)配方中常用的一类组分,其作用就是降低灭火泡沫的表面张力、提高灭火泡沫的流动性以及泡沫的疏油能力<sup>[11]</sup>。根据公安部天津消防研究所提供的信息,我国水成膜泡沫灭火剂生产企业采用的氟碳表面活性剂除了 PFOS 外,目前主要是氟碳调聚物,全部是美

国杜邦公司的 Forafac® 系列的 1157、1157N 和 1268 等牌号。上述牌号均是基于 C6 化学和不含 PFOS 的调聚物,其中含有少量的 PFOA 杂质。杜邦公司对其调聚物产品进行了系统的性能测试,根据该公司公布的资料,这类产品是非生物累积性的,毒性很低,但是具有很强的持久性。

### 3.5 其他行业

其他 PFOS 应用行业也正在开发或使用低毒或无毒 PFOS 替代品。如在半导体行业,3M 公司在 2001 年就为 248 和 193 nm 光刻胶推出了一系列非 PFOS 光敏产酸剂(PAG)。同时,3M 公司也在开发新一代电子级含氟化学表面活性剂,满足半导体工业各种应用的需求,包括光刻胶、光刻胶去除剂和抗反射层。在皮革行业中,氟碳表面活性剂以外的防水防油剂都可作为 PFOS 的替代品,包括充型防水防油剂、全氟烷基羧酸铬络合型防水防油剂和氟硅有机化合物防水防油剂等。

## 4 PFOS 的削减策略

根据 PFOS 单位用量小、应用面广和功能效果好的特点,我国的 PFOS 削减与替代战略应当采取“削减供应、缩减消费、技术替代”的整体策略。

### 4.1 削减供应

削减供应是从源头上消除 PFOS 应用的最直接方法,具体措施包括:(1)通过实施公约、强化产品中 PFOS 含量限值标准等以削减我国 PFOS 的生产量;(2)加强进口商品检测,禁止可能含 PFOS 产品的进口。目前,皮革行业中已有一项环境标志产品技术要求——《环境标志产品技术要求 皮革和合成革》(HJ 507-2009)<sup>[21]</sup>将“产品生产过程中不得使用全氟辛酸磺酸”作了明文规定。在纺织行业中,国际上对三防整理剂的限量要求严格,而我国 95% 以上的类似产品依赖进口,因此基本实现对此类整理剂的源头削减,工作重心应更多地针对三防效果好的产品特性,开发低成本替代技术。

### 4.2 缩减消费

缩减消费是指通过消费引导来促使大众少买甚至不买含 PFOS 的产品,倡导绿色消费,通过宣传教育让消费者了解 PFOS 的潜在危害以及国际上对 PFOS 的禁限要求,自觉做到“含 PFOS 的不买”。引导正确消费,不必追求功能非常极致,而应建立“功能够用就行”的朴素消费观念。例如,三防处理纺织品,如果目的只是防水,可以只购买防水指标符合要求的消费品即可。

### 4.3 技术替代

通过适当的技术,在不使用 PFOS 情况下全部或部分实现原有功能,满足消费需求,这样就可以在不对消费者产生明显影响的情况下实现 PFOS 的平稳淘汰。

## 5 对策建议

生产、应用、消费和进出口是加强 PFOS 管理控制的 4 个关键环节,而技术研发、政策法规、机构能力和公众意识则是实现管理目标的重要保障。考虑到上述因素,提出以下对策建议:

### 5.1 及早采取控制措施,防止 PFOS 污染恶化

目前有限的监测数据表明,我国近年来在多个省份的各种环境介质和人体样品中均有 PFOS 检出,特别是在生产厂家电解和磺化车间操作工人人体内检出的 PFOS 要超出普通人的数万倍。因此,PFOS 的潜在风险不容忽视。作为 POPs 公约的首批签约方,我国应及早采取控制措施,防止 PFOS 污染恶化,为淘汰、削减和控制 PFOS 做出积极努力。

### 5.2 开展深入清单调查,明确保留用途需求

尽管近年来我国在 PFOS 生产和应用清单调查上做了很多工作,但有些行业由于没有及时跟进公约谈判和履行进展,还在开发和拓展 PFOS 应用领域。因此,我国的相关部门应进一步加大力度,继续深入清单调查,弄清保留用途所需的 PFOS 量。在原则上禁止 PFOS 生产的同时,适当保留部分产能。对于目前已经清楚的电镀铬雾抑制剂、消防水成膜泡沫灭火剂添加剂和卫生杀虫剂氟虫胺(含白蚁防治和蟑螂防治),建议先申请特定豁免。对于可能存在应用而清单不明的领域,在无法排除有应用的情况下,建议也先申请特定豁免。

### 5.3 加强替代技术评估,降低环境健康风险

替代作为淘汰 PFOS 最为核心手段,其技术经济性和环境友好性至关重要。加强替代技术评估,在其大规模推广应用之前确认其功能指标和安全性能,无疑是降低替代可能带来的环境风险和 health 风险所必须采取的措施。同时,评估结果也能为国内企业在替代品研发和商业化过程中提供重要的参考,避免选择了不恰当的替代品而在未来陷于被动局面,蒙受巨大经济损失。

### 5.4 重视替代技术研发,促进民族工业发展

由于 PFOS 在目前已知的表面活性剂中降低表面张力的能力是最好的,其他替代品达到同样效果相当困难。建议跟踪国际上 PFOS 替代品研发的最

新进展,以及其替代品注册情况,结合国内实际情况选择合适的替代技术研发方向。通过国家主要科技计划(例如,国家科技支撑计划和国家高技术发展计划等)组织对 PFOS 替代技术的研发攻关。同时鼓励企业自主创新,并对替代品的环境友好性进行评估,促进经济有效和环境友好的 PFOS 替代技术的研发和商业应用。

### 5.5 加强双多边合作,开展技术示范推广

我国 POPs 履约工作的实践表明,合理利用双边和多边资金以及技术援助机制,可以有效地为削减和控制 POPs 降低成本、缩短时间,并为其逐步纳入日常环境管理积累宝贵经验。建议充分利用 POPs 公约资金机制和双边资金,针对我国 PFOS 问题较为集中的行业——电镀、消防和农药等组织开发技术示范项目,提供可供推广的替代方案和经历。同时,就 PFOS 监测能力加强、PFOS 政策法规改进、PFOS 替代品环境友好性评估、PFOS 风险评价与削减计划等组织开发技术援助项目,对 PFOS 替代所涉及的一些关键问题进行探索。

### 5.6 完善政策法规标准,保障淘汰替代开展

相对于欧盟、美国和加拿大等国已颁布实施针对 PFOS 等全氟化合物的各种政策、法规和标准<sup>[13, 14]</sup>,我国在这方面尚处于起步阶段,目前仅制订出台有关于限制新建生产<sup>[15]</sup>和皮革环境标准产品要求<sup>[12]</sup>等,对于 PFOS 的有效监管还存在诸多的法规标准缺失。建议参考国际上 PFOS 的管理经验,将 PFOS 问题与 PFOA、全氟烷基磺酸(PFSA)、全氟烷基酸(PFCA)等问题有机地结合起来统筹考虑,研究制订合适的政策、法规和标准。

### 5.7 提高公众环保意识,引导社会绿色消费

在 PFOS 淘汰和替代过程中,市场需求是不可忽视的重要一环。如果公众对于 PFOS 的潜在危害较为了解,结合环境标志产品对 PFOS 的要求,将可以通过倡导绿色消费有效地减少含 PFOS 产品的市场需求。建议向消费者传播关于 PFOS 知识以及识别含 PFOS 商品的技巧,提高公众环保意识,引导社会绿色消费。

## 6 结论

中国 PFOS 的削减和替代是一个长期而艰巨的任务,考虑到目前原创替代技术的不足,还缺乏相应的削减政策和战略,因此,要达到 PFOS 污染全过程控制管理还不现实。本文在对现有 PFOS 生产与应用现状分析的基础上,结合生产与应用领域的替代

技术,提出了 PFOS 的削减战略。同时,针对《公约》的要求,将 PFOS 的应用领域进行的优先性分组排序,抓住生产、应用、消费和进出口 4 个监管关键环节,围绕技术研发、政策法规、机构能力和公众意识 4 个方面,针对削减战略的具体实施,给出相应建议,力争为指导 PFOS 的削减和综合污染防治提供对策,为政府政策制定提供建议。

通讯作者简介:丁琼(1965—),女,研究员,主要从事环境国际公约履约研究。

### 参考文献:

- [1] Kissa E. Fluorinated Surfactants and Repellents [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 2001, 1-28
- [2] 周庆,张满成,卢宇飞,等.全氟类化合物的检测与治理研究进展[J].环境科学与技术,2008,31(7):44-52  
Zhou Q, Zhang M C, Lu Y F, et al. Research trends on determination and treatment of perfluoronic compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 31(7): 44-52 (in Chinese)
- [3] 陈荣圻. PFOS 的禁用及其相关整理剂和表面活性剂的替代(一)[J]. 印染, 2008, 18(9): 41-44  
Chen R Q. Prohibition and substitution of chemicals containing PFOS [J]. Dyeing & Finishing, 2008, 18(9): 41-44 (in Chinese)
- [4] 郭虞,蔡亚岐,江桂斌,等.全氟辛烷磺酸化合物的污染现状与研究趋势[J].化学进展,2006,(6):808-811  
Guo R, Cai Y, Jiang G B, et al. Current research of perfluorooctane sulfonate [J]. Progress in Chemistry, 2006, (6): 808-811 (in Chinese)
- [5] UNEP/POPS. Listing of Perfluorooctane Sulfonic Acid, Its Salts and Perfluorooctane Sulfonyl Fluoride [Z]. UNEP/POPS/COP.4.SC-4/17
- [6] UNEP/POPS. Submissions by Parties for Consideration by the Conference of the Parties Regarding the Recommendations of the Persistent Organic Pollutants Review Committee [Z]. UNEP/POPS/COP.4/INF/12
- [7] 梅胜放.我国 PFOS/PFOA 的生产、应用以及国内外标准现状[J].有机氟工业,2008,(1):21-25
- [8] 姚薇,薛军,郭琳琳,等.基于环境风险的 PFOS 废物管理对策研究[J].环境与可持续发展,2010,35(3):30-32  
Yao W, Xue J, Guo L L, et al. Policy recommendations of PFOS waste management on environmental risk theory [J]. Environment and Sustainable Development, 2010, 35(3): 30-32 (in Chinese)
- [9] Martin J W, Muir D C, Moody C A, et al. Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chro-

- matorgraphy/chemical ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 74(3), 584 - 590
- [10] 中华人民共和国工业和信息化部, 科学技术部, 财政部. 关于印发《工业清洁生产推行“十二五”规划》的通知. 工信部联规[2012] 29号[OL]. <http://jns.miit.gov.cn/n11293472/n11295091/n11299314/14484311.html>
- [11] 田亮, 王鹏翔, 傅学成. 等. 中国消防行业使用 PFOS 的基本情况分析及对策[M]. 宁波: 持久性有机污染物论坛 2009 年暨第四届持久性有机污染物全国学术研讨会论文集, 2009
- [12] 环境保护部公告. 关于发布《环境标志产品技术要求皮革和合成革》等两项国家环境保护标准的公告[OL]. [http://www.es.org.cn/c/cn/news/2009-11/10/news\\_1056.html](http://www.es.org.cn/c/cn/news/2009-11/10/news_1056.html)
- [13] European Commission. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council Relating to Restrictions on the Marketing and Use of Perfluorooctane Sulfonates (amendment of Council Directive 76/769/EEC) [OL]. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:52005PC0618:EN:NOT>
- [14] US EPA. Revised draft hazard assessment of perfluorooctanoic acid and its salts [OL]. [http://www.ewg.org/files/EPA\\_PFOA\\_110402.pdf](http://www.ewg.org/files/EPA_PFOA_110402.pdf)
- [15] 国土资源部, 国家发展与改革委员会. 关于发布实施《限制用地项目目录(2012 年本)》和《禁止用地项目目录(2012 年本)》的通知[OL]. [http://www.mlr.gov.cn/zwgk/zytz/201206/t20120619\\_1111986.htm](http://www.mlr.gov.cn/zwgk/zytz/201206/t20120619_1111986.htm). ◆