

新型全氟和多氟烷基化合物的分析、行为与效应研究进展

林泳峰, 阮挺*, 江桂斌

中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085

* 联系人, E-mail: tingruan@rcees.ac.cn

2017-02-27 收稿, 2017-04-20 修回, 2017-04-26 接受, 2017-07-05 网络版发表

国家自然科学基金(21622705, 21577151, 21361140359)和中国科学院青年创新促进会项目资助

摘要 全氟化合物的污染已成为全球性的环境问题。随着全氟辛基磺酸的限制使用, 全氟和多氟烷基化合物替代物的种类和数量不断增加。在大量生产和使用过程中, 这些氟化物不可避免地通过直接的使用和排放或间接的转化过程进入到环境和生物体中, 因而新型全氟和多氟烷基化合物的环境发现、赋存与迁移行为及潜在的生物学效应研究已成为全氟污染物研究的热点。本文对目前从环境介质中发现的新型全氟和多氟烷基化合物的种类、行为及未知全氟和多氟烷基化合物组分的鉴别方法进行了总结, 并对可能的分析技术方法进行了展望。

关键词 短链全氟化合物, 环状全氟烷酸, 全氟聚醚, 氯代和氢代多氟化合物, 环境发现

全氟和多氟烷基化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)具有优异的化学热稳定性和疏水、疏油的双疏特性而广泛应用于工业生产和日常生活用品中, 如润滑剂、织物整理剂、涂料和食品包装材料等^[1]。全氟羧酸(perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)和全氟磺酸(perfluoroalkane sulfonic acids, PFASs)是两类重要的全氟和多氟烷基化合物, 可通过直接排放或前驱体化合物环境转化生成的间接途径进入到环境和生物体中^[2~7]。其中, 全氟辛基羧酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛基磺酸(perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)具有持久性、生物累积性、长距离迁移能力及潜在的发育、免疫毒性等而引起广泛关注^[8~11]。2000年, 主要的生产企业如美国3M公司宣布逐步淘汰C₆、C₈和C₁₀全氟磺酸类化合物的生产^[12]; 2009年, 全氟辛基磺酸及其盐作为限制性化学品列入斯德哥尔摩公约附件B; 2015年, 全氟辛基羧酸及其盐也被提议纳入斯德哥尔摩公约,

正在接受进一步的研究评估。

对PFOA, PFOS环境污染问题的关注及相关商品化产品的限制使用使得新型全氟和多氟烷基化合物成为化工替代品。短链C₄氟化衍生物(如全氟丁基磺酸, PFBS)已作为防污剂的主要成分^[13]; 氯代多氟醚基磺酸化合物F-53B亦可作为铬雾抑制剂应用于电镀行业^[14]。这些新型的替代物与PFOA, PFOS等在分子结构上具有相似性, 可能产生同样的环境和健康风险。因此, 全面了解新型全氟和多氟烷基化合物的结构和性质、环境和人体暴露途径、生物累积和转化等物理化学行为学特征对于科学、有效地评估全氟和多氟烷基化合物的环境和健康风险非常必要。

本文总结了近年来新型全氟和多氟烷基化合物的研究进展, 主要包括两方面内容: (1) 新发现的全氟和多氟烷基化合物的结构特征、环境赋存与行为以及潜在的生物学效应等; (2) 复杂环境、生物样品中未知全氟和多氟烷基化合物组分的鉴别方法。

引用格式: 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. 科学通报, 2017, 62: 2724–2733

Lin Y F, Ruan T, Jiang G B. Progress on analytical methods and environmental behavior of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2724–2733, doi: 10.1360/N972017-00223

1 新型全氟和多氟烷基化合物

目前,在地表水、底泥、污水处理厂污泥、鱼类等环境和生物样品中发现的新型全氟和多氟烷基化合物主要包括:(1)短链($C_2\sim C_6$)全氟化合物及其衍生物;(2)环状结构的全氟化合物;(3)在全氟碳链中引入醚键($-O-$)形成的全氟聚醚和全氟醚基烷酸类化合物;(4)氯代或氢代多氟化合物.常见新型全氟和多氟烷基化合物的种类、名称和结构式等如表S1所示.

1.1 短链全氟化合物

短链全氟羧酸和短链全氟磺酸是重要的全氟化合物替代品之一.目前环境介质中发现的短链全氟化合物从残留浓度水平上看,以全氟丁基羧酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟己基羧酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟丁基磺酸(perfluorobutane sulfonic acid, PFBS)和全氟己基磺酸(perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS)等 C_4 和 C_6 全氟化合物为主^[15~18].Mak等人^[19]在中国、日本、印度、美国和加拿大等国家的饮用水中发现了 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_6 全氟磺酸和 $C_3\sim C_6$ 全氟羧酸等短链全氟化合物.PFBS和PFBA在我国武汉市饮用水中的浓度分别达到18和10 ng/L,远远高于PFOS(<0.39 ng/L)和PFOA(<0.44 ng/L);PFHxS在印度饮用水中有高浓度检出(81 ng/L),而PFOS和PFOA基本无检出($<0.017\sim 0.040$ ng/L).结果表明PFBA、PFBS和PFHxS等短链全氟化合物已作为PFOS和PFOA的替代物在部分地区有广泛应用且其环境残留水平已超过PFOS和PFOA成为主要的全氟污染物.

全氟烷基碳链结构中碳氟键($C-F$)的稳定性(450 kJ/mol)使短链全氟化合物在自然环境中表现出化学惰性,难以进行光解、水解和生物降解等环境转化过程^[20~22].Martin等人^[23]在鱼类的体外暴露实验中发现全氟羧酸和全氟磺酸的生物富集系数(bioconcentration factor, BCF)与全氟烷基碳链长度有关:PFBA、PFHxA和PFBS等短链全氟化合物在主要的富集部位(血液、肾脏、肝脏和胆囊)均无检出,表明其进入鱼体后没有发生生物富集现象;PFHxS的生物富集系数($BCF=9.6$ L/kg)明显小于PFOS($BCF=1100$ L/kg),略大于PFOA($BCF=4.0$ L/kg),表明PFHxS有轻微的生物富集现象.在全氟化合物对小鼠的毒性暴露测试实验中,短链全氟化合物没有表现出明显的毒性效

应,包括急性毒性、致癌性和生殖毒性等.然而,PFHxA对水生生物的急性毒性高于PFOA 3~5倍^[24,25].研究证明,PFBA、PFHxA、PFBS和PFHxS在水-底泥体系中的固液分配系数($K_d=0.004\sim 2.9$ L/kg)明显小于PFOA($K_d=4.9\sim 6.5$ L/kg),表明短链全氟化合物在土壤或底泥上的吸附能力较弱,更易于分配在水中,从而在环境中进行迁移^[26,27].

总体而言,短链全氟化合物在环境中的生物累积性和潜在的毒性均弱于PFOS和PFOA.同时,短链全氟化合物也表现出相似的环境行为,难以发生降解过程并可能进行长距离迁移.目前,短链全氟化合物也成为全氟化合物检测过程中的重要部分.除上述常见的 C_4 和 C_6 全氟化合物外,全氟乙基磺酸(perfluoroethane sulfonic acid, PFES)和全氟丙基磺酸(perfluoropropane sulfonic acid, PFPrS)等短链 C_2 和 C_3 全氟化合物在环境中也有检出^[28].这些短链全氟化合物的来源、生产和使用等尚不清楚,其环境赋存与行为以及潜在的生物学效应也应引起后续研究的关注.

1.2 环状全氟烷酸

环状全氟烷酸(cyclic perfluoroalkyl acids, CYPFAAs)是一类具有环状全氟碳链结构的全氟化合物(通常为五元环和六元环),常用于航天器液压液中的抗腐蚀剂.全氟乙基环己烷磺酸(perfluoroethylenecyclohexane sulfonic acid, PFECHS)被认为是一种可能具有持久性和生物累积性的化学品,已被列入加拿大国内物质清单和美国国家环境保护局有毒物质控制法案清单更新条例^[29].商品化FC-98产品的主要成分为环状全氟烷酸:全氟乙基环己烷磺酸(66%~70%),全氟甲基环己烷磺酸(perfluoromethylenecyclohexane sulfonic acid, PFMeCHS, 18%~22%)、全氟二甲基环己烷磺酸(dimethylperfluorocyclohexane sulfonic acid, 9%~13%)和全氟环己烷磺酸(perfluorocyclohexane sulfonic acid, 1%~3%).FC-98在1994和1998年的年产量达到4.5~227吨^[29].

De Silva等人^[30]首次在北美五大湖的湖水和鱼类样品中检测到了两种环状全氟烷酸(PFECHS和PFMeCHS).PFECHS在湖水中的浓度范围为0.16~5.65 ng/L,与PFOS浓度水平(0.16~5.51 ng/L)相当,而在鱼类样品中的浓度(0~3.7 ng/g)显著低于PFOS(2.3~96 ng/g).因此PFECHS在鱼类体内的生物累积

因子(bioaccumulation factor, BAF)明显小于PFOS(PFECHS, $\log\text{BAF}=2.8$; PFOS, $\log\text{BAF}=4.5$). Wang等人^[31]在我国北京国际机场周边河流的河水、底泥和鱼类样品中发现了全氟丙基环戊烷磺酸(perfluoropropylcyclopentane sulfonic acid, PFPCPeS)和全氟乙基环己烷磺酸同分异构体. 其浓度与PFOS相比具有很大差异: PFPCPeS和PFECHS在河水中的浓度(PFPCPeS, n.d.~129 ng/L; PFECHS, n.d.~195 ng/L)显著高于PFOS(n.d.~13.2 ng/L); 在底泥中的浓度(PFPCPeS, n.d.~0.39 ng/g; PFECHS, n.d.~1.86 ng/g)低于PFOS(0.17~15.1 ng/g); 在鱼类样品中的浓度(PFPCPeS, 2.27~4.89 ng/g; PFECHS, 22.0~52.2 ng/g)远低于PFOS(196~322 ng/g). 以上结果显示PFPCPeS和PFECHS在水-底泥体系中的固液分配系数(PFPCPeS, $K_d=7.05$ L/kg; PFECHS, $K_d=55.1$ L/kg)远小于PFOS($K_d=636$ L/kg), 表明PFPCPeS和PFECHS在底泥上的吸附能力较弱, 更易于分配在水中, 在环境中进行迁移; PFPCPeS和PFECHS在鱼体内的生物累积因子(PFPCPeS, $\log\text{BAF}=1.9$; PFECHS, $\log\text{BAF}=2.7$)同样小于PFOS($\log\text{BAF}=4.6$), 与De Silva等人^[30]的结果保持一致. Houde等人^[32]对水体中的大型溞使用浓度为0.06 mg/L的PFECH持续暴露12 d后, 发现PFECH会破坏其内分泌系统而表现出一定的生殖毒性.

目前, 针对环状全氟烷酸的研究主要集中在环境赋存和污染浓度的调研. 与PFOS相比, 环状全氟烷酸不易于在生物体内累积, 但更容易发生环境迁移. 环状全氟烷酸的环境可降解性以及潜在的生物学效应等相关研究依然匮乏.

1.3 全氟聚醚

全氟聚醚(perfluoropolyethers, PFPEs)是在全氟羧酸或全氟磺酸分子全氟碳链结构中引入1个或多个醚键(-O-)形成的一种新型全氟化合物. 目前商品化的全氟聚醚产品主要有: $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ (ADONA, 3M), $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ (GenX, DuPont), $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ (EEA, Asahi)以及索尔维和晨光集团的全氟聚醚产品等(表S1). ADONA, (Gen)和EEA等可作为全氟辛酸铵(ammonium perfluorooctanoate, APFO)替代物用作氟聚物工业生产过程中的乳化剂^[33,34], 目前欧洲登记的GenX年产量达到10~100吨 ([http://echa.europa.eu/information-on-](http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances)

[chemicals/registered-substances](http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances)).

ADONA和GenX在工业生产过程中会随着废水废气的排放进入到环境中. ADONA在工厂排出的废水中检出浓度为0.32~6.2 $\mu\text{g/L}$, 与PFOA相当(0.03~7.5 $\mu\text{g/L}$) (http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/doc/pfoa_adona_alz.pdf). 同时研究发现ADONA可通过工厂的废气排放到空气中进而沉降到地面, 沉积速率达到684 $\text{ng}/(\text{m}^2 \text{d})$ (http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/doc/pfoa_adona_mittelwerte_deposition.pdf). Heydebreck等人^[35]在德国莱茵河和中国小清河河水样品中检测到了GenX的存在: GenX在莱茵河两处采样点有大量检出, 浓度达到86.1和73.1 ng/L , 远远高于PFOS(1.84和1.71 ng/L)和PFOA(6.56和7.50 ng/L); 在我国小清河流域河水样品中GenX的浓度范围为n.d.~3825 ng/L , 同时还伴随有高浓度PFOA的检出(38.07~152500 $\mu\text{g/L}$). 结果表明GenX在工业生产过程中的大量使用使其不可避免地进入到环境中, 不同地区工业结构的不同导致部分地区GenX的环境浓度水平远远超过PFOA和PFOS, 成为主要的全氟污染物. 此外, 环境中还有很多其他新型全氟醚基化合物的检出, 例如Strynar等人^[36]在天然水体样品中发现并鉴定了10种全氟醚基羧酸(perfluoroalkyl ether carboxylic acids, PFECAs)和2种全氟醚基磺酸(perfluoroalkyl ether sulfonic acids, PFESAs), 而这些新型全氟醚基化合物的来源和环境浓度水平尚不清楚. 目前对全氟聚醚类化合物的环境行为和健康风险研究依然很少. 在ADONA的毒性测试实验中, 雌性小鼠口服5 d后(298 $\text{mg}/(\text{kg d})$), 致死率达到100%, 雄性小鼠在相同的剂量下可引起体重降低、肝脏组织增殖等症状^[33].

全氟聚醚商品种类较多, 分子结构上表现出差异性, 对该类物质的结构鉴定和环境赋存研究依然是新型全氟和多氟化合物分析的研究内容之一. 同时, 全氟聚醚化合物持久性、生物累积性、潜在毒性和长距离迁移能力等特性的后续研究将对于正确评估其环境行为和潜在的生物学效应具有指导意义.

1.4 氯代多氟化合物和氢代多氟化合物

氯代多氟化合物或氢代多氟化合物(chlorine or hydro substituted polyfluoroalkyl substances, Cl-/H-

PFASs)是指分子结构中含有1个或多个氟原子和氢原子的一类新型多氟化合物。新型氯代或氢代多氟化合物的环境发现已经成为全氟和多氟烷基化合物研究的热点问题。

Wang等人^[14]首次从污水处理厂出水和河水样本中发现了在铬雾抑制剂F-53B中的主要成分6:2氯代多氟醚基磺酸(6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acids, Cl-6:2 PFESAs)。随后, Ruan等人^[37]在我国20个不同地区的污泥样品中鉴定出3种氯代多氟醚基磺酸同系物Cl-6:2 PFESA, Cl-8:2 PFESA和Cl-10:2 PFESA。其中Cl-6:2 PFESA在不同地区的所有样品中都有检出, 浓度范围为0.02~209 ng/g, 与PFOS(n.d.~218 ng/g)相当。Cl-6:2 PFESA在鱼体内主要集中在肾脏、生殖腺、肝脏和心脏等器官, 且表现出比PFOS更明显的生物累积行为(Cl-6:2 PFESA, logBAF=4.124~4.322; PFOS, logBAF=3.279~3.430)^[38]。同时研究证明Cl-6:2 PFESA对水生生物具有中度毒性, 对斑马鱼持续暴露96 h的半数致死量(LC₅₀)为15.5 mg/L, 与PFOS(17 mg/L)类似^[14]。Liu等人^[39]在我国的某氟化工厂废水中检测到了多种一氯代和一氢代多氟化合物: 一氢代全氟羧酸(H-PFCAs)、一氢代全氟醇/醚(H-PFE/As)、一氯代全氟羧酸(Cl-PFCAs)和一氯代全氟醇/醚(Cl-PFE/As)。一氢代和一氯代多氟化合物表现出与全氟羧酸和全氟磺酸相同的质谱行为, 可产生[C₂F₅]⁻(m/z=118.992), [C₃F₇]⁻(m/z=168.988)和[SO₃F]⁻(m/z=98.956)等特征二级质谱碎片。多氯代和多氢代的多氟化合物在环境中也有检出: Crimmins等人^[40]在湖鲟鱼样品中发现了一种二氯代全氟磺酸类化合物F(CF₂)_nCCl₂SO₃H(n=2)(DiCl-PFASs); Baygi等人^[41]则在湖鲟鱼样品中鉴定了多种多氢代多氟化合物, 氢原子在分子结构中的数量可达到8~20。目前对新型氯代和氢代多氟化合物的研究大多针对类似物的结构鉴定, 对其来源、生产使用和环境赋存等尚不清楚。

2 未知全氟和多氟烷基化合物组分的鉴别方法

常规的全氟化合物定量分析方法多利用商品化的标准品对已知结构的目标物准确测定, 尚无法满足对环境样本中所有氟代化合物的分析需求。针对未知全氟和多氟烷基化合物组分的鉴别方法是新型

全氟和多氟烷基化合物环境发现的关键技术。质量平衡法和氧化转化法是两种常用的方法: 质量平衡法根据样品中总有机氟的含量和已知有机氟化合物的含量, 对比推测未知有机氟含量; 氧化转化法则根据环境样本经氧化反应前后全氟羧酸等分析物含量的差异推断前驱体化合物的含量。

2.1 质量平衡法

样品中的总氟含量(total fluorine, TF)包括有机氟(organic fluorine, OF)和无机氟(inorganic fluorine, IF)两部分。质量平衡法的技术方法原理是将样品中的有机氟化合物进行萃取、净化、分离并准确测定后, 根据可萃取的有机氟(extractable organic fluorine, EOF)含量与已知全氟和多氟烷基化合物(如PFCAs和PFASs)中有机氟含量之间的差异来推断样品中未知有机氟含量。在萃取方法的选择上, 水样选择常用的固相萃取法(solid phase extraction, SPE)^[42]; 血液、土壤、底泥和生物等复杂基质样品通常使用离子对萃取或有机溶剂萃取(甲醇、乙腈等), 萃取后再采用固相萃取的方法对样品进行净化处理^[18,43~46]。可萃取的有机氟含量可通过燃烧离子色谱(combustion ion chromatography, CIC)^[44]或电导检测器(conductivity detector, CD)^[47]进行测定。萃取后的样品在燃烧室中通过高温燃烧将样品中有机氟化合物中的有机氟转化为无机氢氟酸, 氢氟酸经过碱性氢氧化钠溶液吸收后转化为溶液中的氟离子后使用离子色谱或电导检测器对氟离子进行定量分析。已知全氟和多氟烷基化合物的含量可通过液相色谱串联质谱进行测定。有机氟含量可通过以下公式计算:

$$C_F = n_F \times \frac{MW_F}{MW_{PFAS}} \times C_{PFAS}, \quad (1)$$

其中, C_F 为有机氟浓度; n_F 为已知全氟和多氟烷基化合物分子结构中氟原子的个数; MW_F 为氟原子的摩尔质量; MW_{PFAS} 为已知全氟和多氟烷基化合物的摩尔质量; C_{PFAS} 为测定的已知全氟和多氟烷基化合物的浓度。样品中可萃取的有机氟浓度与所有已知全氟和多氟烷基化合物中有机氟浓度的差值即为未知有机氟的浓度。水样中氟组分的前处理和仪器检测方法见图S1。

水成膜泡沫灭火剂(aqueous film forming foams, AFFFs)是环境中全氟和多氟烷基化合物的重要来源之一。Weiner等人^[48]对加拿大12种水成膜泡沫灭火剂

产品中的有机氟化合物进行了测定,发现有机氟化合物的含量超过92%,而其中已知全氟和多氟烷基化合物(全氟羧酸、全氟磺酸和多氟调聚磺酸等)的比例仅占1.0%~52%,说明目前使用的水成膜泡沫灭火剂中存在大量的未知有机氟化合物,这些未知有机氟化合物很可能是环境中全氟和多氟烷基化合物的来源.

表1总结了不同环境和生物样本中已知PFASs占可萃取的有机氟组分的比例,结果显示人体血液和血浆中已知全氟和多氟烷基化合物占EOF的比例较高(多数地区高于50%),说明目前人体中全氟和多氟烷基化合物暴露风险的主要来源为全氟羧酸和全氟磺酸等已知的全氟和多氟烷基化合物;而在水、土壤和底泥等其他环境样品中已知全氟和多氟烷基化合物占EOF的比例低于40%,说明环境中依然存在大量的未知有机氟化合物.

Yeung等人^[46,49]利用质量平衡法对中国9个城市居民的血液样品和德国2个城市居民的血浆样品进行了分析,结果显示两国血液和血浆样品中可萃取的有机氟含量范围基本保持一致(中国: <4.00~94.4 ng F/mL; 德国: 5.29~115 ng F/mL). 但已知全氟和多氟烷基化合物(全氟羧酸、全氟磺酸和全氟磺酰胺等)占EOF的比例存在较大差异. 我国大部分城市居民血

液样品中已知全氟和多氟烷基化合物中有机氟的含量占EOF的比例超过70%,而金坛市居民血液样品中已知全氟和多氟烷基化合物中有机氟的含量仅占31%,远远低于其他城市居民的血液样品,表明有大量未知有机氟化合物的存在. 来自德国2个城市居民血浆样品的检测结果同样显示EOF中有0~48%未知有机氟的存在,且2000年以后该市居民血浆样品中未知有机氟的含量呈明显上升趋势.

2.2 氧化转化法

环境转化过程是全氟羧酸的主要间接来源,如8:2多氟调聚醇和8:2多氟调聚磺酸是PFOA和PFHxA等的前驱体,远距离传输过程中可在光照条件下与大气中羟基自由基发生反应或在好氧条件下与土壤微生物酶系发生作用^[53~55]. 氧化转化法即是针对未知的全氟化合物前驱体物质,在实验室条件下利用过硫酸盐在碱性环境中(pH>12)热解生成的羟基自由基将样品中的全氟化合物前驱体物质全部氧化为全氟羧酸的方法. 通过比较氧化前后样品中全氟羧酸浓度的差异,可推测样品中全氟化合物前驱体物质的含量. Houtz和Sedlak^[56]利用羟基自由基对全氟烷基磺胺、多氟调聚磺酸和多氟烷基磷酸二酯进行了氧化处理,发现所有的7种目标物均可转化为全氟羧酸

表1 环境和生物样品中可萃取的有机氟、总氟浓度以及已知PFASs目标物占可萃取的有机氟组分的比例
Table 1 Concentrations of EOF/TF components and ratios of known PFASs in the EOF components in various environmental matrices and biota

地区	基质	EOF	TF	已知PFASs占EOF比例	参考文献
中国	虾(ng/g)	23.4~33.0	6340~7820	10.0%~12.0%	[43]
中国	蠕虫(ng/g)	123~145	14200~15300	0.47%~3.72%	[43]
中国	肝脏(海豚、江豚, ng/g)	234~1590	447~9540	30.0%	[44]
中国	血液(人体, ng/mL)	<6.0~60.0	60.6~166	30.0%~85.0%	[49]
中国	血液(人体, ng/mL)	<4.0~94.4	—	31.0%~86.0%	[46]
中国	土壤(ng/g)	30.8~209	219468~738504	0.11%~3.8%	[45]
中国	土壤(ng/g)	67.4~226	270117~949866	0.30%	[18]
尼泊尔	土壤(ng/g)	35.2~200	335099~738672	0~1.68%	[47]
美国	血液(人体, ng/mL)	17.8~59.0	140~189	85.0%~103%	[50]
加拿大	底泥(ng/g)	<10.0~203	—	2.0%~44.0%	[51]
加拿大	水成膜泡沫(μg/mL)	441~17800	475~18000	1.0%~52%	[48]
日本	海水(ng/L)	80.0~991	815000~980000	10.0%~40.0%	[42]
日本	血液(老鼠, ng/mL)	61.0~134	60.0~192	9.0%~89.0%	[52]
日本	血液(人体, ng/mL)	<6.0~8.89	181~262	84.0%	[50]
德国	血浆(人体, ng/mL)	<5.29~115	—	52.0%~100%	[46]

类同系物。例如,全氟辛基磺胺(perfluorooctane sulfonamide, FOSA)可全部氧化为PFOA; 8:2多氟调聚磺酸(8:2 fluorotelomer sulfonate, 8:2 FTS)和8:2多氟调聚磷酸二酯(8:2 fluorotelomer phosphate diester, 8:2 diPAP)可氧化为全氟壬基羧酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、PFOA和PFHxA等。上述结果说明多氟调聚化合物分子结构中的碳氢、碳氟链能在氧化处理过程中发生断裂而生成不同链长的全氟羧酸(图1)。Houtz等人^[57]对美国一空军基地防火训练厂地中使用的水成膜泡沫灭火剂以及地下水和土壤样品进行氧化处理后发现,水成膜泡沫灭火剂中前驱体化合物占全氟和多氟烷基化合物总量(全氟羧酸、全氟磺酸及前驱体化合物)的41%~100%,而土壤和地下水样品中前驱体化合物所占比例有所降低,为23%~28%,说明前驱体化合物在进入土壤或地下水后可发生环境转化而生成全氟羧酸或全氟磺酸同系物。

氧化法在多氟有机化合物的环境转化研究中应用较为广泛。Harding-Marjanovic等人^[58]借助氧化法研究了一种新型多氟化合物6:2多氟调聚硫醚氨基磺酸(6:2 fluorotelomer thioether amido sulfonate, 6:2 FtTAoS)在土壤中的有氧降解过程,转化关键中间体

和产物包括: 4:2/6:2/8:2多氟调聚磺酸、 $C_4\sim C_8$ 全氟羧酸、5:3调聚carboxylic acid, 6:2 FTUCA),然而其总量仅占6:2多氟调聚硫醚氨基磺酸降解总量的10%,说明依然有大量未知转化中间体和转化产物的存在。利用羟基自由基对土壤样品进行氧化处理后,生成的 $C_4\sim C_8$ 全氟羧酸占6:2多氟调聚硫醚氨基磺酸降解总量的75%~85%,说明6:2多氟调聚硫醚氨基磺酸在降解过程中产生了大量未知的全氟化合物前驱体。氧化转化方法的使用,可以通过检测样品中全氟羧酸含量的变化间接地推测全氟化合物前驱体物质的含量,为考察转化过程的质量平衡提供依据。

质量平衡法和氧化转化法均使用化学方法将未知氟化物分别转变成可供仪器检测的氟离子或全氟羧酸/磺酸已知靶向分析物,从而实现对样品中的未知全氟和多氟化合物含量的测定。不同的是,质量平衡法的靶向分析物种类单一(仅为氟离子);而8:2 FTS等多氟烷基化合物经氧化转化过程会生成PFNA, PFOA和PFHxA等多种产物,给仪器定量分析带来了一定的难度。同时,氧化转化法针对的是全氟烷基化合物的前驱体,对于不能发生氧化转化的未知全氟取代化合物则不起作用。

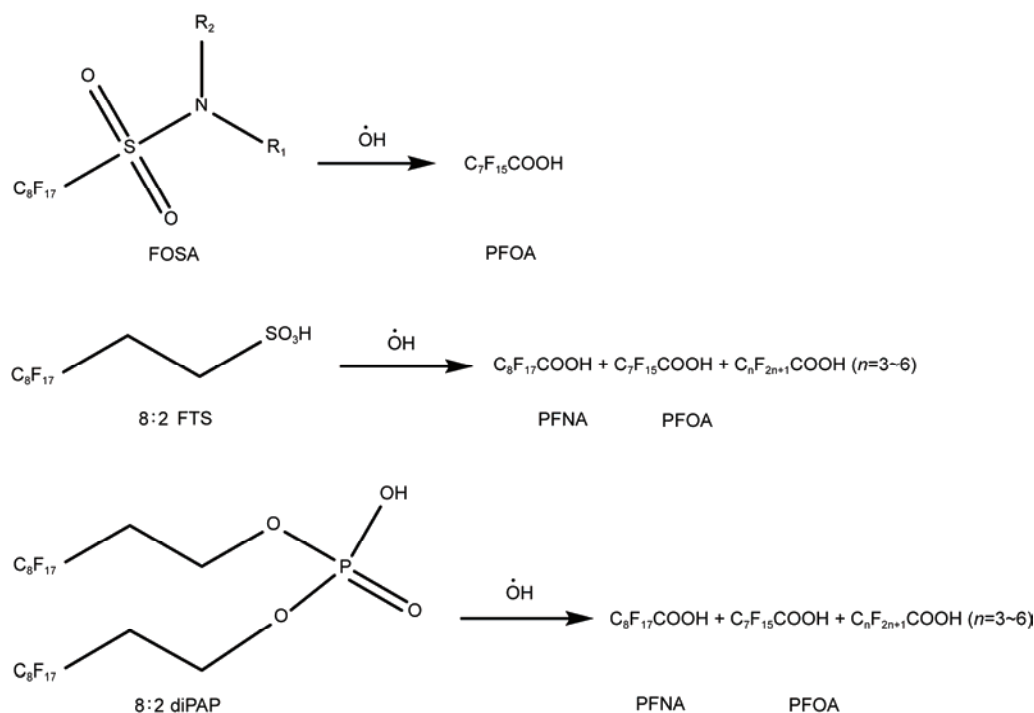


图1 全氟辛基磺胺、8:2多氟调聚磺酸和8:2多氟调聚磷酸二酯通过羟基自由基氧化反应生产全氟羧酸类同系物^[56]

Figure 1 Hydroxyl oxidation reactions of FOSA, 8:2 FTS and 8:2 diPAP to form PFCA analogues^[56]

3 结论和展望

质量平衡法和氧化转化法等新分析方法的建立为分析环境样品中的未知全氟和多氟化合物提供了有效工具. 新型全氟和多氟烷基化合物(包括短链全氟化合物、环状全氟烷酸、全氟聚醚、氯代和氢代多氟化合物)在环境中的检出表明这类物质已经作为传统全氟化合物(如PFOA和PFOS)的重要替代物. 新型全氟和多氟烷基化合物在部分地区样本中的环境赋存浓度水平已与PFOS和PFOA等传统全氟化合物相当, 成为重要的氟代有机污染物. 目前, 对于新型全氟和多氟烷基化合物的研究大多处于环境发现、赋存浓度研究等方面, 对于其在环境中的持久性、生物累积性、生物毒性和长距离迁移能力的行为学研究依然匮乏.

同时, 新型全氟和多氟烷基化合物的不断涌现

也对传统全氟化合物的分析方法带来挑战^[23]: (1) 不同分子结构的新型全氟和多氟烷基化合物在样品前处理技术和色谱分离手段存在差别. 例如, 亲水作用色谱(hydrophilic interaction chromatography, HILIC)等极性色谱固定相更适用于短链全氟羧酸和多氟调聚磷酸单酯的色谱分离, 基于正交色谱法的弱阳离子-弱阴离子组合固相萃取法有利于环境和生物样本中两性离子型、阳离子型和阴离子型有机氟化物的同步保留和富集^[59,60]. (2) 未知有机氟化物组分的分子结构鉴定迫切需要高分辨色谱-质谱等定性技术手段. 而去卷积、峰识别、峰校正和特征筛选等数据处理工具的运用对高分辨质谱数据的回溯分析至关重要. (3) 全氟化合物前驱体的环境转化过程尚未明确. 需借助代谢组学等先进方法策略研究脱氟反应和关键多氟取代转化产物生成的机理.

参考文献

- Kissa E. Fluorinated Surfactants and Repellents. 2nd eds. New York: Marcel Dekker, 2001
- Wang T, Khim J S, Chen C, et al. Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: Comparison to level of industrialization. *Environ Int*, 2012, 42: 37–46
- Li F, Zhang C, Qu Y, et al. Quantitative characterization of short- and long-chain perfluorinated acids in solid matrices in Shanghai, China. *Sci Total Environ*, 2010, 408: 617–623
- Zhao X, Xia X, Zhang S, et al. Spatial and vertical variations of perfluoroalkyl substances in sediments of the Haihe river, China. *J Environ Sci*, 2014, 26: 1557–1566
- Zhou Z, Shi Y, Vestergren R, et al. Highly elevated serum concentrations of perfluoroalkyl substances in fishery employees from Tangxun lake, China. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 3864–3874
- Gao Y, Fu J, Cao H, et al. Differential accumulation and elimination behavior of perfluoroalkyl acid isomers in occupational workers in a manufactory in China. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 6953–6962
- 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. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 8075–8080
- Young C J, Furdui V I, Franklin J, et al. Perfluorinated acids in arctic snow: New evidence for atmospheric formation. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 3455–3461
- Zhao S, Zhu L, Liu L, et al. Bioaccumulation of perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and perfluoroalkane sulfonates (PFASs) by earthworms (*Eisenia fetida*) in soil. *Environ Pollut*, 2013, 179: 45–52
- Pan C G, Zhao J L, Liu Y S, et al. Bioaccumulation and risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in wild freshwater fish from rivers in the Pearl River Delta region, South China. *Ecotox Environ Safe*, 2014, 107: 192–199
- Lau C, Anitole K, Hodes C, et al. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol Sci*, 2007, 99: 366–394
- Ritter S K. Fluorochemicals go short. *Chem Eng News*, 2010, 88: 12–17
- Renner R. The long and the short of perfluorinated replacements. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 12–13
- Wang S, Huang J, Yang Y, et al. First report of a Chinese PFOS alternative overlooked for 30 years: Its toxicity, persistence, and presence in the environment. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 10163–10170
- Fang S, Chen X, Zhao S, et al. Trophic magnification and isomer fractionation of perfluoroalkyl substances in the food web of Taihu lake, China. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 2173–2182
- Moller A, Ahrens L, Surm R, et al. Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed. *Environ Pollut*, 2010, 158: 3243–3250

- 17 Eriksson U, Karrman A, Rotander A, et al. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in food and water from Faroe Islands. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2013, 20: 7940–7948
- 18 Meng J, Wang T, Wang P, et al. Spatial distribution and composition of perfluorinated compounds in soils around the Huaihe River (in Chinese). *Environ Sci*, 2013, 34: 3187–3194 [孟晶, 王铁宇, 王佩, 等. 淮河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征. *环境科学*, 2013, 34: 3187–3194]
- 19 Mak Y L, Taniyasu S, Yeung L W Y, et al. Perfluorinated compounds in tap water from China and several other countries. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 4824–4829
- 20 Parsons J R, Sáez M, Dolfing J, et al. Biodegradation of perfluorinated compounds. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2008, 196: 1–19
- 21 Young C J, Mabury S A. Atmospheric perfluorinated acid precursors: Chemistry, occurrence, and impacts. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2010, 208: 1–109
- 22 Ruan T, Lin Y, Wang T, et al. Methodology for studying biotransformation of polyfluoroalkyl precursors in the environment. *TrAC Trends Anal Chem*, 2015, 67: 167–178
- 23 Martin J W, Mabury S A, Solomon K R, et al. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Toxicol Chem*, 2003, 22: 196–204
- 24 Borg D, Håkansson H. Environmental and Health Risk Assessment of Perfluoroalkylated and Polyfluoroalkylated Substances (PFASs) in Sweden. Sweden: The Swedish Environmental Protection Agency, 2012
- 25 Asahi Glass Co., Ltd. Non-ECA PFOA Information Forum (EPA-HQ-OPPT-2003-0012-1094.4). PFOA Information Forum, 2006
- 26 Venkatesan A K, Halden R U. Loss and *in situ* production of perfluoroalkyl chemicals in outdoor biosolids-soil mesocosms. *Environ Res*, 2014, 132: 321–327
- 27 Vierke L, Möller A, Klitzke S. Transport of perfluoroalkyl acids in a water-saturated sediment column investigated under near-natural conditions. *Environ Pollut*, 2014, 186: 7–13
- 28 Barzen-Hanson K A, Field J A. Discovery and implications of C₂ and C₃ perfluoroalkyl sulfonates in aqueous film-forming foams and groundwater. *Environ Sci Technol Lett*, 2015, 2: 95–99
- 29 Howard P H, Muir D C G. Identifying new persistent and bioaccumulative organics among chemicals in commerce. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 2277–2285
- 30 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. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 8060–8066
- 31 Wang Y, Vestergren R, Shi Y, et al. Identification, tissue distribution, and bioaccumulation potential of cyclic perfluorinated sulfonic acids isomers in an airport impacted ecosystem. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 10923–10932
- 32 Houde M, Douville M, Giraudo M, et al. Endocrine-disruption potential of perfluoroethylcyclohexane sulfonate (PFECBS) in chronically exposed *Daphnia magna*. *Environ Pollut*, 2016, 218: 950–956
- 33 Gordon S C. Toxicological evaluation of ammonium 4,8-dioxo-3H-perfluorononanoate, a new emulsifier to replace ammonium perfluorooctanoate in fluoropolymer manufacturing. *Regul Toxicol Pharm*, 2011, 59: 64–80
- 34 EFSA panel on food contact materials, enzymes, flavourings and processing aids (CEF). Scientific opinion on the safety evaluation of the substance, perfluoro[(2-ethoxy-ethoxy)acetic acid], ammonium salt, CAS No. 908020-52-0 for use in food contact materials. *EFSA J*, 2011, 9: 2183
- 35 Heydebreck F, Tang J, Xie Z, et al. Alternative and legacy perfluoroalkyl substances: Differences between European and Chinese river/estuary systems. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 8386–8395
- 36 Strynar M, Dagnino S, McMahon R, et al. Identification of novel perfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs) and sulfonic acids (PFESAs) in natural waters using accurate mass time-of-flight mass spectrometry (TOFMS). *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 11622–11630
- 37 Ruan T, Lin Y, Wang T, et al. Identification of novel polyfluorinated ether sulfonates as PFOS alternatives in municipal sewage sludge in China. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 6519–6527
- 38 Shi Y, 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. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 14156–14165
- 39 Liu Y, Pereira A D, Martin J W. Discovery of C₅–C₁₇ poly- and perfluoroalkyl substances in water by in-line SPE-HPLC-orbitrap with in-source fragmentation flagging. *Anal Chem*, 2015, 87: 4260–4268
- 40 Crimmins B S, Xia X, Hopke P K, et al. A targeted/non-targeted screening method for perfluoroalkyl carboxylic acids and sulfonates in whole fish using quadrupole time-of-flight mass spectrometry and MSⁿ. *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406: 1471–1480
- 41 Baygi S F, Crimmins B S, Hopke P K, et al. Comprehensive emerging chemical discovery: Novel polyfluorinated compounds in Lake Michigan trout. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 9460–9468

- 42 Miyake Y, Yamashita N, Rostkowski P, et al. Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water. *J Chromatogr A*, 2007, 1143: 98–104
- 43 Loi E I H, Yeung L W Y, Taniyasu S, et al. Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5506–5513
- 44 Yeung L W Y, Miyake Y, Wang Y, et al. Total fluorine, extractable organic fluorine, perfluorooctane sulfonate and other related fluorochemicals in liver of Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) and finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from South China. *Environ Pollut*, 2009, 157: 17–23
- 45 Wang P, Wang T, Giesy J P, et al. Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China. *Chemosphere*, 2013, 91: 751–757
- 46 Yeung L W Y, Mabury S A. Are humans exposed to increasing amounts of unidentified organofluorine? *Environ Chem*, 2016, 13: 102–110
- 47 Tan B, Wang T, Wang P, et al. Perfluoroalkyl substances in soils around the Nepali Koshi River: Levels, distribution, and mass balance. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21: 9201–9211
- 48 Weiner B, Yeung L W Y, Marchington E B, et al. Organic fluorine content in aqueous film forming foams (AFFFs) and biodegradation of the foam component 6 : 2 fluorotelomermercaptoalkylamido sulfonate (6:2 FTSAS). *Environ Chem*, 2013, 10: 486–493
- 49 Yeung L W Y, Miyake Y, Taniyasu S, et al. Perfluorinated compounds and total and extractable organic fluorine in human blood samples from China. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 8140–8145
- 50 Miyake Y, Yamashita N, So M K, et al. Trace analysis of total fluorine in human blood using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach for the determination of known and unknown organofluorine compounds. *J Chromatogr A*, 2007, 1154: 214–221
- 51 Yeung L W Y, De Silva A O, Loi E I H, et al. Perfluoroalkyl substances and extractable organic fluorine in surface sediments and cores from Lake Ontario. *Environ Int*, 2013, 59: 389–397
- 52 Taniyasu S, Senthilkumar K, Yamazaki E, et al. Perfluoroalkyl substances in the blood of wild rats and mice from 47 prefectures in Japan: Use of samples from nationwide specimen bank. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2013, 65: 149–170
- 53 Wang N, Szostek B, Buck R C, et al. 8:2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields. *Chemosphere*, 2009, 75: 1089–1096
- 54 Gauthier S A, Mabury S A. Aqueous photolysis of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environ Toxicol Chem*, 2005, 24: 1837–1846
- 55 Wallington T J, Hurley M D, Xia J, et al. Formation of C₇F₁₅COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 924–930
- 56 Houtz E F, Sedlak D L. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 9342–9349
- 57 Houtz E F, Higgins C P, Field J A, et al. Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 8187–8195
- 58 Harding-Marjanovic K C, Houtz E F, Yi S, et al. Aerobic biotransformation of fluorotelomer thioether amido sulfonate (Lodyne) in AFFF-amended microcosms. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 7666–7674
- 59 Trier X, Granby K, Christensen J H. Tools to discover anionic and nonionic polyfluorinated alkyl surfactants by liquid chromatography electrospray ionisation mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 7094–7104
- 60 D’Agostino L A, Mabury S A. Identification of novel fluorinated surfactants in aqueous film forming foams and commercial surfactant concentrates. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 121–129

补充材料

表 S1 部分新型全氟和多氟烷基化合物的缩写、英文全称和分子结构

图 S1 水样中氟组分的前处理和仪器检测方法

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

Summary for “新型全氟和多氟烷基化合物的分析、行为与效应研究进展”

Progress on analytical methods and environmental behavior of emerging per- and polyfluoroalkyl substances

LIN YongFeng, RUAN Ting* & JIANG GuiBin

State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

* Corresponding author, E-mail: tingruan@rcees.ac.cn

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are a group of anthropogenic chemicals widely used in manufacture and daily necessities, which are contaminants ubiquitous existed in various environmental matrices and biota. Due to the persistent, bioaccumulative, long-range transport and potential toxic behaviors, production of perfluorooctane sulfonic acid was voluntarily phased out. Perfluorooctanoic acid, its salt and related compounds were also proposed to be included the Stockholm Convention. Restrictions on production and usage of PFAS chemicals have resulted in emergence of novel PFAS compounds through direct manufacturing emissions and indirect transformation pathways, and increasing attention has been focused on these alternatives. In this review, we summarized recent investigations on major groups of emerging PFASs with various molecular structures, and current analytical strategies on the identification of unknown organic fluoride components were overviewed. Four classes of emerging PFASs are covered, including short-chain perfluoroalkyl substances, cyclic perfluoroalkyl acids, perfluoropolyethers and chlorine or hydrogen-substituted polyfluoroalkyl substances. Current knowledge on molecular structures, production and application, environmental behaviors and potential biological effects are summarized, if available. Known PFASs were noticed as a small part of organic fluorinated compounds in the environment. Consequently, new analytical strategies, such as the mass balance analysis and the oxidative conversion methods, were developed for the analysis of unknown fluorinated components. Mass balance analysis of extractable organic fluorine were used to predict the content of unknown organic fluorine in various environmental matrices including sea water, soil, and human blood. Extractable organic fluorine could be exactly quantified after conversion into inorganic fluoride by high-temperature combustion, and known fluorinated components could also be measured by liquid chromatography tandem mass spectrometry. The difference in contents between extractable organic fluorine and known fluorinated components was thus considered as components of unknown organic fluorine. The oxidative conversion method was especially superior for the analysis of fluorinated precursors such as fluorotelomer sulfonates, perfluoroalkane sulfonamides and fluorotelomer phosphate diesters, in which these polyfluoroalkyl substances could be transformed into known perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) by reaction with hydroxyl radicals at basic conditions. The content of polyfluoroalkyl precursors could be determined by comparing the change of PFCAs contents before and after the oxidation assay. Compared with the mass balance analysis method, this oxidative conversion method require quantification of more PFAS terminal products, and it was not applicable for stable perfluorinated compounds. Meanwhile, occurrence of a variety of novel PFAS analogues have brought challenges on PFAS analysis. For instance, varied molecular structures of emerging PFASs result in distinct physical-chemical properties, which further complicate the analytical process including sample pretreatment and chromatographic isolation. Development of additional methods, such as hydrophilic interaction chromatography (HILIC) for the analysis of short chain PFASs and orthogonal liquid chromatography for the analysis of zwitterionic, cationic, and anionic fluorinated chemicals, are urgently needed. Statistical tools including mass spectrum deconvolution, peak picking, alignment and feature filtering would be promising for confirmation of novel PFAS molecular structures. Also, environmental transformation of PFAS precursors are still ambiguous. Application of strategies in metabolomics analysis might facilitate studies on degradation mechanism of PFAS chemicals.

short-chain perfluoroalkyl substances, cyclic perfluoroalkyl acids, perfluoropolyethers, chlorine- and hydrogen-substituted polyfluoroalkyl substances, environmental occurrence

doi: 10.1360/N972017-00223