

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.04.015

丁达, 宋昕, 刘朝阳, 等. 某化工园区周边土壤中传统和新兴全氟化合物的赋存特征及潜在来源. 土壤, 2021, 53(4): 779–787.

某化工园区周边土壤中传统和新兴全氟化合物的赋存特征及潜在来源^①

丁达^{1,2,3}, 宋昕^{1*}, 刘朝阳¹, 许昶^{1,2}

(1 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049; 3 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042)

摘要: 在某化工园区周边采集了 15 个土壤样品, 分析了 12 种全氟化合物(PFASs)的赋存水平和空间分布, 再用主成分分析法和相关性分析法计算 PFASs 之间的相互关系, 探寻具有相似来源的 PFASs, 最后用荷兰 CSOIL 模型评估了土壤 PFASs 的健康风险。结果表明, 短链 C4 ~ C7 全氟烷基羧酸(PFCAs)是本研究区土壤中主要的 PFASs, 特别是全氟丁酸和全氟戊酸, 含量处于数十到数百 ng/g 水平。部分土壤点位中 PFASs 含量较高, 可能与其离化工园区较近以及处于园区下风向有关。根据来源分析结果, 工业活动可能是短链 PFCAs(C4 ~ C7)的主要来源, 园区周边农业和生活源对土壤 PFASs 的贡献不显著。通过食入和吸入土壤颗粒及皮肤接触土壤产生的 PFASs 每日预计摄入量远低于国际管理机构发布的健康建议值, 表明当地土壤中 PFASs 的人体健康风险相对较低。

关键词: 化工园区; 土壤; 全氟化合物; 新兴短链全氟烷基羧酸; 来源分析; 健康风险

中图分类号: X53 文献标志码: A

Occurrence and Possible Source of Legacy and Emerging Perfluoroalkyl Substances in Soil near a Chemical Industrial Park

DING Da^{1,2,3}, SONG Xin^{1*}, LIU Zhaoyang¹, XU Chang^{1,2}

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, Nanjing 210042, China)

Abstract: In this study, 15 soil samples were collected near a chemical industrial park. The occurrence and spatial distribution of 12 PFASs were analyzed. Principle component analysis and correlation analysis were used to calculate the relationships between individual PFAS. In addition, the potential risks to human health resulted from PFASs in the soil were evaluated by the CSOIL model. The results showed that C4–C7 short chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) were dominant compounds, especially perfluorobutanoic acid and perfluoropentanoic acid, which were at levels of tens to hundreds ng/g levels. The PFASs concentrations were relatively high in the soils near the CIP and those located at the downwind direction of the CIP, which was due to the close distance to the CIP and the contribution of atmospheric precipitation. It was concluded that short-chain PFCAs may result from the industrial activities, while the local agricultural and domestic activities did not have significant contributions to the PFAS in the soil. The estimated daily intake of PFASs in soil via ingestion, inhalation, and dermal uptake were much lower than the health-based guidelines issued by several international regulatory agencies, implying a relatively lower human health risk from the PFASs in the soil.

Key words: Chemical industrial park; Soil; Perfluoroalkyl substances; Emerging short chain perfluoroalkyl carboxylic acids; Source apportionment; Health risk

全氟化合物(PFASs)是有机物分子中碳原子上的氢原子全部或部分被氟原子取代的一类化合物, 属于人工合成的一种有机表面活性剂^[1]。PFASs 具有化学

和热稳定性、疏水疏油性及优异的表面活性, 被广泛应用于多个工业和生活领域^[2]。最常见的一类 PFASs 是全氟烷基羧酸, 其直链形式一般由疏水的碳氟链尾部

①基金项目: 国家自然科学基金项目(32061133001, 41771354)资助。

* 通讯作者(xsong@issas.ac.cn)

作者简介: 丁达(1992—), 男, 江苏泰兴人, 博士, 助理研究员, 主要从事污染物的环境污染特征和修复技术研究。E-mail: dingda@nies.org

和亲水的官能团头部组成。根据官能团的差异,全氟烷基酸主要包括全氟烷基羧酸(PFCAs)和全氟烷基磺酸(PFSAs),而按碳氟链的长度,PFASs 又可分为长链($> C7$)和短链($\leq C7$)^[1, 3]。PFASs 的广泛生产和应用致使其在全球范围多种环境介质中被检出^[4]。研究发现长链 PFASs 具有较强的持久性、生物累积性和毒性^[5],因此管理机构对长链 PFASs 实施了数项管控措施,尤其是对两种代表性的传统长链 PFASs 全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)出台了多条管控政策^[6]。美国环保署和相关企业于 2000 年起对 PFOS 和 PFOA 实施了削减和淘汰措施,并于 2016 年发布饮用水健康建议值为 PFOS 和 PFOA 含量之和小于 70 ng/L^[1, 7]。我国近些年也对 PFOS 和 PFOA 实施了管控。2014 年生态环境部等 12 部委联合发布了对 PFOS 的限制条文^[8],2015 年生态环境部对外合作与交流中心与世界银行共同开发的“全球环境基金中国 PFOS 优先行业削减与淘汰项目”获批^[9],2017 年生态环境部将 PFOS 和 PFOA 列入了环境保护综合名录(2017 年版)中的“高污染、高环境风险”产品目录^[10]。

对传统长链 PFASs 的管控促进了其替代物的生产和使用,一类具有代表性的新兴替代物为短链 PFASs。短链 PFASs 较短的碳氟链赋予它们与长链 PFASs 不同的性质,短链 PFASs 在应用中的技术性能通常不如长链 PFASs,一般可通过增加使用量以达到和长链 PFASs 相同的效能。此外,短链 PFASs 的环境行为和危害性体现在其生物累积性和毒性比长链 PFASs 弱,具有更强的持久性和迁移性^[3]。然而目前对短链 PFASs 的关注、研究和管控相对不足^[11],了解短链 PFASs 的环境赋存特征有助于为未来短链 PFASs 管控措施的制定提供科学依据。

目前关于 PFASs 环境赋存的研究一般在较大地理范围或点源周边局部区域开展。较大地理范围的研究可在宏观尺度掌握 PFASs 在某个地域的平均赋存水平^[12-14],而 PFASs 在其点源周边环境介质中的含量通常比其他地区更高^[15-17],相应区域内的生态环境和人体健康风险也更高,因此研究 PFASs 包括其短链替代物在点源周边的赋存特征更具有紧迫性。目前与 PFASs 点源相关的研究大多以直接生产 PFASs 的氟化工厂为研究对象^[15],目前关于化工园区周边 PFASs 赋存特征的研究尚不多见。化工园区是集中多类别化工厂的工业生产区域,PFASs 在化工园区内的工业应用能够使得化工园区成为更为常见的 PFASs 点源,因此研究 PFASs 在化工园区周边环境介质中的赋存特征具有重要意义。

土壤是陆地生态系统的重要组成部分和人类重要的生存基础,但也是污染物重要的源和汇^[18]。工业废水、废气和固废等含有的污染物可以通过直接排放或者大气干湿沉降等途径进入土壤中,并能够通过径流、下渗和挥发等途径进入地表水、地下水和大气^[19]。此外,作物能够吸收并累积土壤中的污染物,从而对人体健康造成潜在危害^[20]。明确区域土壤中 PFASs 的含量水平有助于了解在土壤中 PFASs 的赋存特征并评估其对当地居民的健康风险。本研究采集了南京某化工园区周边 15 个土壤样品,分析了土壤中 12 种 PFASs(包括 6 种短链 PFASs)的赋存水平、空间分布和潜在来源,并评估了其当地居民的健康风险,以期传统 PFASs 及其新兴替代物的污染状况和管控提供数据支持。

1 材料与方法

1.1 化学试剂

本研究分析了土壤样品中 12 种 PFASs,包括 9 种 PFCAs 和 3 种 PFSAs:全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、PFOA、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一酸(PFUDA)、全氟十二酸(PFDoA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟己烷磺酸(PFHxS)和 PFOS。PFASs 自然标和同位素内标从加拿大惠灵顿实验室购得。甲醇和乙腈为 HPLC 纯级,从美国默克公司购得。其他常见化学试剂为分析纯级,从其他试剂公司购得。超纯水通过美国 Milli-Q 系统净化获取。

1.2 样品采集

目标化工园区地理位置如图 1,该化工园区内建有多种类别化工厂,如石油化工、包装、新材料、化学试剂、贵金属、农药等,是潜在的工业排放点源,已有研究发现其周边环境存在重金属和多环芳烃污染^[21-22]。此外,该化工园区周边也存在一定的农业生活活动。本研究的土壤样品于该化工园区周边的农田区域采集,以化工园区为中心,在东南西北 4 个地理方位每隔约 3~4 km 采集 1 份土壤样品,并沿河流每隔一段距离采集若干土壤样品,最终共采集 15 份土壤样品。采样点位如图 1,采样时间 2018 年 5 月。

土壤样品用不锈钢铲采集,采样前先用甲醇润洗不锈钢铲,然后采集适量表层土壤样品(0~20 cm),并用甲醇润洗后的镊子除去大块石头和树枝等杂物。采集后的土样保存在聚丙烯袋中,放入冰盒,寄回实验室。回实验室后,将土壤样品保存至聚丙烯盒中,待其自然风干,以陶瓷研钵研磨,通过 2 mm 筛网,室温保存,待 PFASs 提取分析。

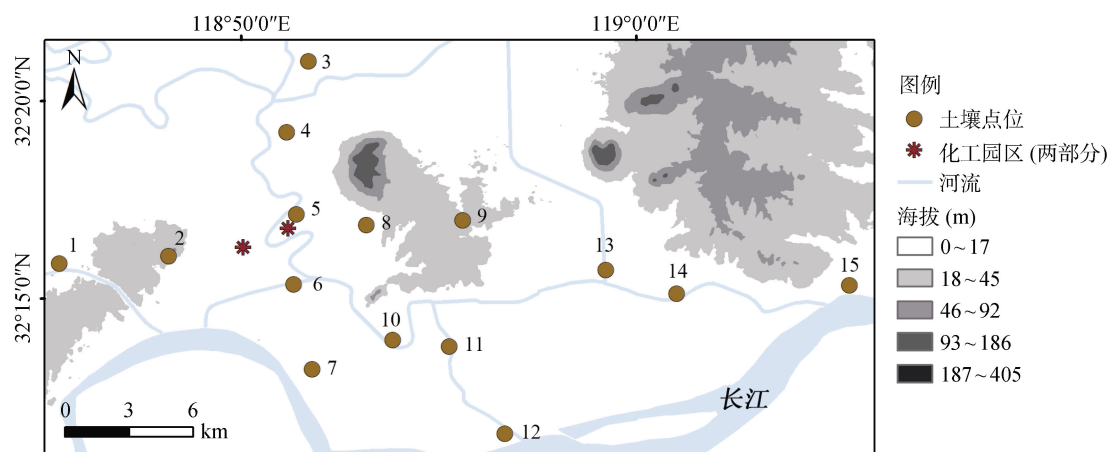


图 1 化工园区周边土壤样品点位

Fig. 1 Soil sample locations near the chemical industrial park

1.3 土壤 PFASs 提取

土壤中的 PFASs 采用固相萃取法提取。称取 2 g 土壤样品至 50 ml 聚丙烯离心管中,加入 5 ng 同位素内标,再加入 2 ml 100 mmol/L 的氢氧化钠乙腈水溶液(乙腈:水=8:2),超声 30 min。向上述溶液加入 20 ml 乙腈,涡旋,超声 15 min, 250 r/min 震荡 30 min,再加入 0.1 ml 2 mol/L 的盐酸,离心 15 min,上清液转移至新离心管中。重复以上步骤 3 次,其中加入的乙腈体积变更为 5 ml。将上清液合并至上述新离心管中,以高纯氮气将提取液浓缩至 5 ml。

浓缩后的提取液用 Supelco ENVI-Carb 小柱净化以除去色素。先用 6 ml 甲醇活化小柱,将 5 ml 浓缩液加入小柱,同时用 3 ml 甲醇润洗离心管也一并加入小柱,最后加入 3 ml 甲醇润洗小柱,净化过程流速始终保持 1 秒/滴,收集上述洗脱液和润洗液,用高纯氮气将收集的提取液浓缩至 5 ml。

将 5 ml 浓缩后的提取液用超纯水稀释至 200 ml,并进一步用 Oasis WAX 小柱提取。先依次加入 5 ml 0.1% 的氨水甲醇、5 ml 甲醇和 5 ml 超纯水活化小柱,将 200 ml 稀释后的提取液加入小柱,最后加入 5 ml 25 mmol/L 乙酸铵(pH = 4)冲洗小柱。提取后将小柱自然风干,依次用 5 ml 甲醇和 5 ml 0.1% 的氨水甲醇洗脱风干后的小柱并收集洗脱液,提取和洗脱过程流速始终保持 1 秒/滴。用高纯氮气将收集的洗脱液浓缩至 1 ml,通过尼龙滤膜至 1.5 ml 棕色进样瓶中,-20 °C 保存待上机分析。

1.4 PFASs 分析

用超高效液相(ExionLCTM, AB-Sciex)串联三重四级杆质谱仪(API 5500, AB-Sciex)分析 PFASs。色谱柱选用 Waters ACQUITY UPLC OST C18(2.1×100 mm,

粒径 1.7 μm),流动相由 2 mmol/L 乙酸铵(A)和乙腈(B)组成,采用梯度条件进样,进样体积 5 μl,流动相总流速 0.3 ml/min,初始条件 80% A 和 20% B,维持 1 min 后 A、B 比例开始改变,在 12 min 变为 10% A,并一直保持至 15 min,随后开始恢复初始条件,16 min 回到初始条件,最后维持恒定至 20 min。柱温恒定为 40 °C。质谱选用电喷雾负离子源,多重反应监测模式,气帘气 35 psi,碰撞气 9 psi,离子喷雾电压 -4 500 V,温度 550 °C^[15]。

1.5 质量保证与控制

样品采集、提取和上机分析的质量保证措施参考现有文献所报道的方法进行^[15, 23]。在样品采集、提取和上机分析过程中避免使用聚四氟乙烯或其他含氟聚合物材料以尽量减少背景污染。用超纯水配制场地空白、运输空白和提取空白,用于监测潜在的外部污染或交叉污染。提取时每 12 个样品增设一个平行样,相对标准偏差小于 15%。在 3 个低含量土壤样品和 2 个空白样品中添加 20 ng PFASs 自然标用于计算基质/空白加标回收率。PFASs 含量由内标法定量,含量梯度为 0.01、0.05、0.1、0.5、1、5、10、50 和 100 ng/ml,每个含量添加 5 ng 内标。上机分析时每 12 个样品增设溶剂空白(甲醇)和质控样品(10 ng/ml PFASs 标样)用于监测仪器稳定性。12 种 PFASs 定量标准曲线系数 R^2 均超过 0.99。仪器检测限(LOD)和定量限(LOQ)分别由信噪比 3:1 和 10:1 计算得出。12 种 PFASs 的 LOD、LOQ 和基质/空白加标回收率见表 1。

1.6 CSOIL 模型

CSOIL 模型是由荷兰国家公共卫生及环境研究院(RIVM)开发的土壤污染人体风险评估暴露模型^[24-25],该模型曾被用于评估居民区土壤 PFAS 的人体健康风

表 1 仪器检测限(LOD)、定量限(LOQ)和基质/空白加标回收率($n=5$)

Table 1 Instrument limits of quantification (LOQ), limits of method detection (LOD) and matrix/blank spike recoveries

PFASs	LOD	LOQ	回收率(%)
PFBA	0.07	0.17	127.57 ± 4.82
PFPeA	0.03	0.11	97.81 ± 4.30
PFHxA	0.03	0.10	97.13 ± 4.97
PFHpA	0.02	0.08	83.72 ± 3.53
PFOA	0.02	0.07	96.84 ± 3.34
PFNA	0.04	0.07	90.39 ± 4.89
PFDA	0.03	0.08	83.08 ± 3.90
PFUdA	0.04	0.09	86.26 ± 4.98
PFDoA	0.02	0.07	81.71 ± 3.33
PFBS	0.03	0.09	103.75 ± 7.13
PFHxS	0.03	0.11	85.59 ± 4.74
PFOS	0.02	0.07	86.17 ± 2.99

险^[26]。根据本文所研究 PFASs 的性质(非挥发性)并参考建设用地土壤污染风险评估技术导则(HJ25.3—2019)^[27], 考虑了食入土壤颗粒、吸入土壤颗粒和皮肤接触土壤 3 种人体 PFASs 暴露途径, 并用 CSOIL 模型定量计算 PFASs 的每日预计摄入量(estimated daily intake, EDI)(单位: ng/(kg·d)), 具体公式如下:

$$EDI_{\text{食入土壤颗粒}} = \frac{AID \times C_s \times F_a}{BW} \quad (1)$$

$$EDI_{\text{吸入土壤颗粒}} = \frac{ISTP \times C_s \times F_r \times F_a}{BW} \quad (2)$$

$$EDI_{\text{皮肤接触}} = \frac{AEXP \times C_s \times F_m \times DAE \times DAR \times TB \times F_a}{BW} \quad (3)$$

$$EDI_{\text{总}} = EDI_{\text{食入土壤颗粒}} + EDI_{\text{吸入土壤颗粒}} + EDI_{\text{皮肤接触}} \quad (4)$$

公式中的暴露评估参数参考了荷兰 RIVM 的推荐值, 参数意义、数值和单位列于表 2。根据世界卫生组织建议, C_s 选用土壤点位中 PFAS 的最高含量以代表最不利情境^[28-29]。

表 2 CSOIL 模型的暴露评估参数
Table 2 Parameters of CSOIL exposure models

参数	参数意义	数值	单位
AEXP	皮肤暴露面积	0.17	m ²
AID	土壤颗粒食入率	0.05	g/d
BW	人体体重	70	kg
C_s	土壤 PFAS 含量	-	ng/g
DAE	皮肤土壤接触量	37.5	g/m ²
DAR	皮肤吸收速率	0.005	h ⁻¹
F_a	吸收因子	1	-
F_m	皮肤接触因子	0.15	-
F_r	肺部保持因子	0.75	-
ISTP	土壤颗粒吸入率	0.000 833	g/d
TB	皮肤接触暴露频率	1.14	h/d

1.7 数据分析

低于 LOQ 的 PFAS 含量值用 LOQ/2 代替以便于统计学分析^[15]。用 SPSS 22.0 进行回归分析、主成分分析(principle component analysis, PCA)和 Spearman 相关性分析。由于 C9 ~ C12 PFCA_s、PFBS 和 PFHxS 检出率和含量很低, 将不纳入回归分析、PCA 和相关性分析。

2 结果

2.1 土壤中 PFASs 的赋存水平

图 2 为化工园区周边土壤中 12 种 PFASs 的含量(ng/g)。在采集的 15 个土壤样品中, 9 种 PFCAs 检出率 100%, 短链 PFCAs(C4 ~ C7)含量较高, 特别是 PFBA 和 PFPeA, 其含量范围分别为 15.9 ~ 117.1 ng/g 和 8.9 ~ 86.6 ng/g, 传统长链 PFOA 含量较低, 范围 0.6 ~ 1.4 ng/g, 超长链 C9 ~ C12 PFCAs 含量均很低, 含量范围为 0.05 ~ 0.3 ng/g。对于 3 种 PFASs, 传统长链 PFOS 检出率为 100%, 含量范围 0.08 ~ 1 ng/g, 而短链 PFBS 和 PFHxS 检出率分别为 93% 和 7%, 最高含量仅 0.1 ng/g。

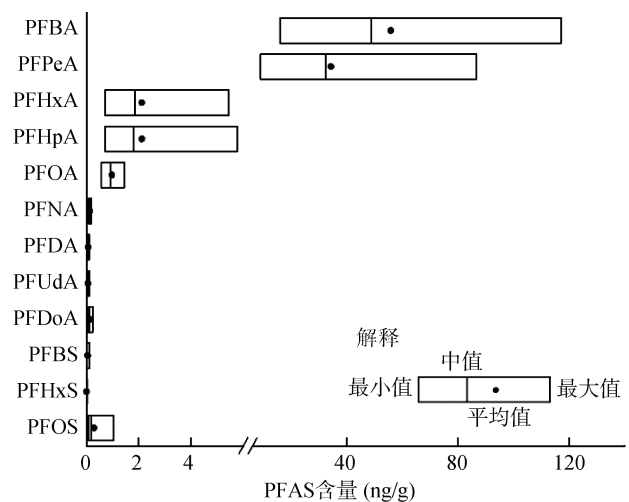


图 2 化工园区周边土壤中 12 种 PFASs 的含量(ng/g)
Fig. 2 12 PFASs concentrations in soil samples near the chemical industrial park

由上可知, 短链 PFCAs 为主要的 PFASs, 特别是 PFBA 和 PFPeA 含量之和占 12 种 PFASs 总含量的 89.1% ~ 95.3%。PFOA 和 PFOS 两种传统长链 PFASs 含量较低, 而超长链 PFCAs(C9 ~ C12)和短链 PFBS 和 PFHxS 的含量和检出率很低。

2.2 土壤中 PFASs 的空间分布

图 3 为化工园区周边土壤中 PFASs 总含量的空间分布及南京全年风向玫瑰图。可直观看出, 1、2、5、6 和 7 号点位土壤中 PFASs 总含量相对较高, 而其他土壤点位则相对较低。

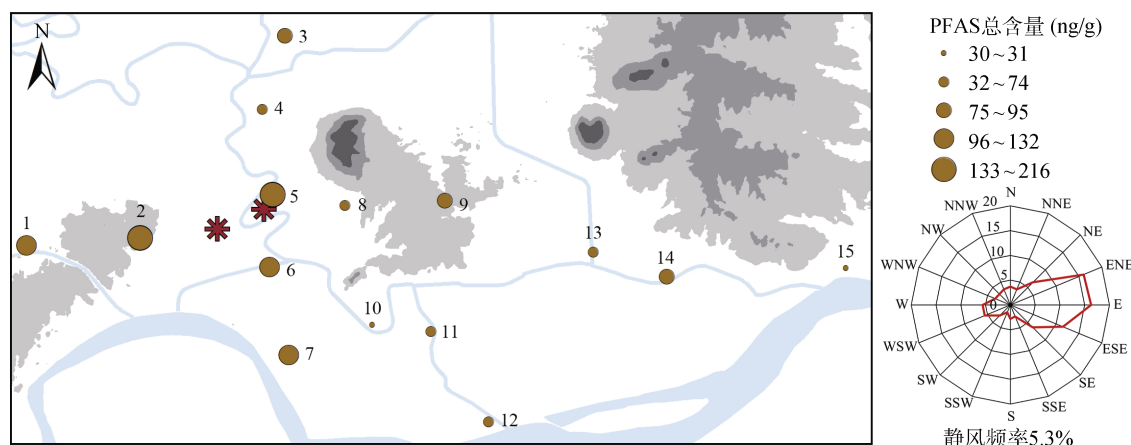


图 3 化工园区周边土壤中 PFAS 总含量的空间分布及南京全年风向玫瑰图(过去 5 年风频数据)

Fig. 3 Spatial distribution of PFASs concentrations in the soil samples near the chemical industrial park and wind rose diagram in Nanjing based on the local wind frequency data in the recent 5 years

2.3 土壤中 PFASs 之间的相关性

数学统计分析法是目前 PFASs 源解析的常见方法之一,相关性较高或聚为一类的 PFASs 可视为具有相似来源^[30]。本研究对土壤中 C4~C8 PFCAs 和 PFOS 含量进行相关性和 PCA 分析,计算这些 PFASs 之间的相互关系,以探寻具有相似来源的 PFASs。相关性分析结果表明短链 PFCAs(C4~C7)两两之间显著正相关($P < 0.01$, 表 3),PCA 结果表明短链 PFCAs 也聚为一类(图 4)。该结果表明短链 PFCAs 具有相似来源,而传统长链 PFOA 和 PFOS 各具有其他来源。

表 3 土壤中 PFASs 的 Spearman 相关性分析结果

Table 3 Spearman correlation analysis results of individual PFASs in soil

	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFOS
PFBA	1	0.86**	0.89**	0.92**	-0.33	-0.27
PFPeA		1	0.98**	0.98**	-0.21	-0.44
PFHxA			1	0.98**	-0.33	-0.41
PFHpA				1	-0.28	-0.41
PFOA					1	-0.11
PFOS						1

注: **表示相关性达 $P < 0.01$ 显著水平(双尾)

2.4 土壤 PFASs 的健康风险

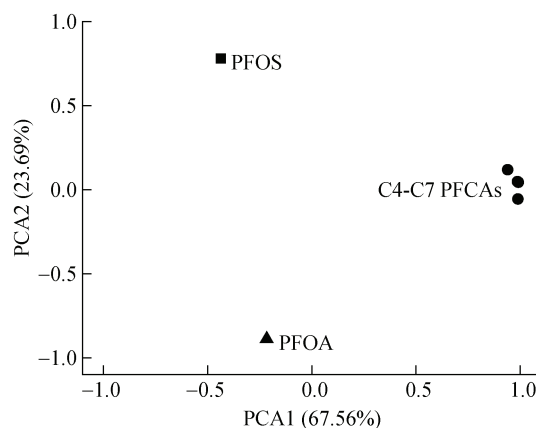
用荷兰 CSOIL 模型定量计算了通过食入土壤颗粒、吸入土壤颗粒和皮肤接触 3 种暴露途径的 EDI_{PFAS} , 并求和得出 EDI_{PFBA} 、 EDI_{PFOA} 和 EDI_{PFOS} 分别为 0.094、0.001 2 和 0.000 83 $ng/(kg \cdot d)$ 。

3 讨论

3.1 本研究土壤 PFASs 含量与其他研究对比

考虑短链 PFBA 和 PFPeA 是本研究区域土壤中

检出的含量最高的 PFASs(数十到数百 ng/g 水平),且 PFOA 和 PFOS 是已有文献所报道和讨论的最典型的两种传统 PFASs,因此将本研究土壤中 PFBA、PFPeA、PFOA 和 PFOS 含量与近些年其他文献所报道的含量进行了对比(表 4)。Cao 等^[31]调查了 2017 年天津于桥水库(饮用水源地)周边土壤中的 PFASs 含量, Li 等^[32]调查了 2018 年全国 31 个省级区域居民区土壤中 PFASs 含量,而在武汉、常熟、阜新和桓台等地有大型氟化工厂^[15, 26, 33-34]。经对比可看出,本研究土壤中传统长链 PFOA 和 PFOS 含量与我国居民区土壤中 PFASs 含量接近,表明该地区没有受到明显的 PFOS 和 PFOA 污染,此工业园区作为点源对 PFOA 和 PFOS 的贡献不明显。



(主成分分析图中 PFHxA 和 PFHpA 因距离接近而几乎重合为一点)

图 4 土壤中 PFASs 的 PCA 结果

Fig. 4 PCA results of individual PFAS in soil

本研究区域土壤中 PFBA 和 PFPeA 含量高于文献报道的我国居民区土壤中 PFASs 含量,并且还高于常熟和桓台氟化工厂周边土壤中的含量,与阜新氟

化工厂周边含量类似,但低于武汉氟化工厂周边含量(表 4),表明本研究区域可能存在使用短链 PFBA 和 PFPeA 的点源。尽管我国生态环境部等部委已对 PFOS 和 PFOA 实施了部分管控,但短链 PFCAs 的研

究与管控尚未受到足够重视。已有研究表明短链 PFASs 的生物累积性和毒性比长链 PFASs 弱,但具有更强的持久性和迁移性^[3],因此有必要加强对短链 PFCAs 这类新兴替代物的研究与关注。

表 4 我国土壤中 PFBA、PFPeA、PFOA 和 PFOS 的含量比较(ng/g)
Table 4 Comparison of PFBA, PFPeA, PFOA and PFOS concentrations in the soil in China

地区	采样年份	PFBA	PFPeA	PFOA	PFOS	文献
天津于桥水库	2017	0.03 ~ 2.8	0.01 ~ 0.2	0.07 ~ 2.7	0.01 ~ 0.3	[31]
全国居民土地	2018	0.004 ~ 3.2	0.003 ~ 0.3	nd ~ 2.2	nd ~ 4.3	[32]
常熟氟化工厂	2012	0.01 ~ 2.1	0.22 ~ 3.69	0.33 ~ 11.1	0.03 ~ 0.45	[33]
桓台氟化工厂	2014	0.01 ~ 4.8	<0.03 ~ 4.9	1.3 ~ 623	<0.01 ~ 35.5	[15]
武汉氟化工厂	2015	0.3 ~ 313	<0.05 ~ 61.2	0.32 ~ 21.9	0.06 ~ 45.8	[26]
阜新氟化工厂	2016	0.23 ~ 130	0.02 ~ 2.4	0.05 ~ 120	0.2 ~ 3.5	[34]
南京化工园区	2018	15.9 ~ 117.1	8.9 ~ 86.6	0.6 ~ 1.4	0.08 ~ 1	本研究

3.2 土壤 PFASs 含量的空间分布

根据化工园区周边土壤中 PFASs 总含量的空间分布(图 3), 1、2、5、6 和 7 号点位含量较高,可能与离化工园区距离较近以及处于当地主导风向有关,化工园区内的工业活动排放 PFASs 进入周边大气和土壤中^[15]。1、2、5、6 和 7 号土壤中 PFASs 含量较高,主要由于其临近化工园区,并且 1、2、6、7 号位于年主导风向(东风和东北风)下风向,更易受 PFASs 大气沉降的影响,而其他点位处于化工园区东

边和北边,受大气沉降影响相对较小。

其他离化工园区较远的土壤点位中 PFASs 总含量较低。随着远离化工园区且无额外显著点源的情况下,PFASs 在土壤迁移过程中其含量会降低,如通过径流进入地表水或下渗进入地下水^[3]。本研究将土壤点位与化工园区的距离对单个 PFASs 含量进行了回归分析,发现短链 PFCAs(C4 ~ C7)含量随距离增加呈现对数下降趋势($P < 0.05$)(图 5),而 PFOA 和 PFOS 含量和距离未发现相关规律。Gao 等^[26]也报道了短链

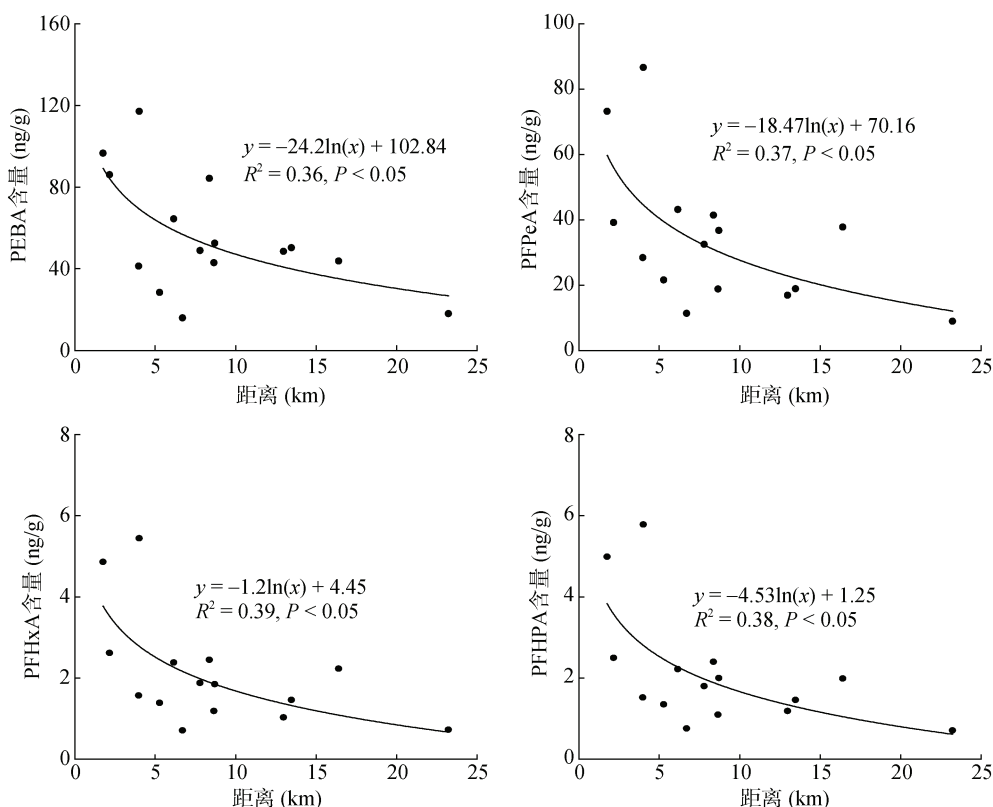


图 5 土壤中 PFASs 含量与化工园区距离的回归分析

Fig. 5 Regression analysis of the PFASs concentrations in soil versus the distance from the chemical industrial park

PFCAs在土壤中也具有类似的衰减规律。短链PFCAs的碳氟链相对较短,和土壤的结合力较弱^[26],其含量在迁移过程中相对更易降低,且短链PFCAs是本区域土壤中的主要PFASs,从而离化工园区较远的土壤点位中PFASs总含量较低。

3.3 土壤中PFASs的潜在来源

相关性分析和PCA结果表明短链PFCAs(C4~C7)具有相似来源,而PFOS或PFOA具有其他来源。根据对研究区概况以及PFASs典型使用/排放源的调研,研究区域内PFASs的潜在来源包括化工园区内的工业活动以及农田的农业和生活活动。化工园区周边及其下风向土壤点位中的短链PFCAs含量高于其他土壤点位以及其他文献所报道的含量,表明化工园区是本区域短链PFCAs的潜在来源。农药喷洒、织物清洗剂和个人护理品等农业生活活动可能会使用/排放PFOA、PFOS或短链PFCAs^[35-36]。但本研究区PFOA和PFOS含量与我国居民区土壤中相应含量接近,且远离化工园区的土壤点位中短链PFCAs含量

未见明显增加,因此可认为本区域农田的农业生活活动对PFASs无显著贡献。PFASs前驱物的微生物降解或光解等途径也是PFASs的潜在来源之一,但其在自然环境中的转化速率较低,贡献可认为相对较小^[37]。

3.4 土壤中PFASs的健康风险评估

根据建设用地土壤污染风险评估技术导则(HJ25.3—2019)^[27]和本文所研究的PFASs性质(非挥发性),室外土壤中PFASs的人体暴露途径主要包括食入土壤颗粒、吸入土壤颗粒和皮肤接触土壤。美国环保署提议了居民区土壤PFOA和PFOS筛选值分别为16000和6000ng/g^[38]。本研究区土壤中PFOA和PFOS最高含量远低于筛选值(1.4和1ng/g),表明其对人体健康风险相对较低。用CSOIL模型定量计算了通过食入土壤颗粒、吸入土壤颗粒和皮肤接触的EDI_{PFBA}、EDI_{PFOA}和EDI_{PFOS},其值远低于国际管理机构发布的健康指导值(表5),表明通过食入和吸入土壤颗粒以及皮肤接触土壤所产生的风险相对较小。

表5 PFBA、PFOA和PFOS的每日预计摄入量以及国际管理机构提议的健康指导值(ng/(kg·d))

Table 5 Comparison of PFBA, PFPeA, PFOA and PFOS concentrations in the soil in China

指标	机构	年份	PFBA	PFOA	PFOS	文献
每日预计摄入量	-	2018	0.094	0.001 2	0.000 83	本研究
每日容许摄入量	丹麦环保局	2015	-	100	30	[39]
最低风险剂量	美国毒物和疾病登记署	2017	-	30	20	[40]
口服非致癌参考剂量	美国环保署	2017	-	20	20	[41]
每日容许摄入量	澳大利亚新西兰食品标准局	2017	-	160	20	[42]
每日容许摄入量	欧洲食品安全局	2008	-	1 500	150	[43]
每日容许摄入量	欧洲食品安全局	2018	-	0.8	1.8	[44]
口服非致癌参考剂量	明尼苏达卫生署	2018, 2019	2 900	18	3.1	[45-47]

4 结论

本研究调查了南京某化工园区周边土壤中的PFASs赋存特征、空间分布、潜在来源和健康风险。短链PFCAs(C4~C7)是主要的PFASs,其中PFBA和PFPeA含量处于数十到数百ng/g水平,高于我国其他大部分地区土壤中的含量,而传统PFOA和PFOS与我国居民区土壤中相应含量接近。部分土壤点位含量较高,可能与其离化工园区较近以及处于园区下风向有关。根据来源分析结果,工业活动可能是短链PFCAs的主要来源,其他农业和生活源对土壤PFASs的贡献不显著。通过食入和吸入土壤颗粒及皮肤接触土壤产生的PFASs每日预计摄入量远低于国际管理机构发布的健康建议值,表明当地土壤中PFASs的人体健康风险相对较低。

参考文献:

- [1] Buck R C, Franklin J, Berger U, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins[J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2011, 7(4): 513-541.
- [2] Kissa E. Fluorinated surfactants and repellents[M]. 2nd ed. New York: CRC Press, 2001.
- [3] Ateia M, Maroli A, Tharayil N, et al. The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review[J]. Chemosphere, 2019, 220: 866-882.
- [4] Wang T Y, Wang P, Meng J, et al. A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China[J]. Chemosphere, 2015, 129: 87-99.
- [5] OECD/UNEP Global PFC group. Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs)[N]. Paris, France:

- Environment, Health and Safety Division, OECD Environment Directorate, 2013.
- [6] 汤婕, 张银龙. 土壤/沉积物中全氟辛酸(PFOA)、全氟辛酸磺酸(PFOS)吸附-解吸行为研究进展[J]. 土壤, 2014, 46(4): 599-606.
- [7] USEPA. Fact sheet: PFOA & PFOS drinking water health advisories [OL]. 2016-11 (2020-06-22). https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/drinkingwater_rhealthadvisories_pfoa_pfos_updated_5.31.16.pdf.
- [8] 生态环境部. 关于《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》新增列九种持久性有机污染物的《关于附件 A、附件 B 和附件 C 修正案》和新增列硫丹的《关于附件 A 修正案》生效的公告[OL]. 2014-03-26 (2020-06-22). http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201404/t20140401_270007.htm.
- [9] 生态环境部对外合作与交流中心. 全球环境基金中国全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟优先行业削减与淘汰项目获批[OL]. 2015-06-04 (2020-06-22). http://www.fecomee.org.cn/dtxx/xwdt/201506/t20150604_565375.html.
- [10] 生态环境部. 环境保护部发布《环境保护综合名录(2017年版)》[OL]. 2018-02-06 (2020-06-22). http://www.mee.gov.cn/gkml/sthjbgw/qt/201802/t20180206_430933.htm.
- [11] Brendel S, Fetter É, Staude C, et al. Short-chain perfluoroalkyl acids: Environmental concerns and a regulatory strategy under REACH[J]. Environmental Sciences Europe, 2018, 30(1): 9.
- [12] 陈舒, 焦杏春, 盖楠, 等. 中国东部农村地区土壤及水环境中全氟化合物的组成特征和来源初探[J]. 岩矿测试, 2015, 34(5): 579-585.
- [13] 崔晓宇, 张鸿, 罗骥, 等. 深圳地区全氟辛烷磺酸的环境多介质迁移和归趋行为研究[J]. 环境科学, 2016, 37(8): 3001-3006.
- [14] 李法松, 倪卉, 黄涵宇, 等. 安徽省部分城市土壤中全氟化合物空间分布及来源解析[J]. 环境科学, 2017, 38(1): 327-332.
- [15] Liu Z Y, Lu Y L, Shi Y J, et al. Crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids through multi-media transport from a mega fluorochemical industrial park, China[J]. Environment International, 2017, 106: 37-47.
- [16] 许静, 翦敏林, 蔡印莹, 等. 生产企业及周边环境中全氟化合物的污染特征[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3): 496-505.
- [17] 薛建芳. 氟化工园区周边农田中全氟化合物的动态变化[D]. 太原: 山西大学, 2018.
- [18] 骆永明, 滕应. 中国土壤污染与修复科技研究进展和展望[J]. 土壤学报, 2020, 57(5): 1137-1142.
- [19] 孙虹蕾, 张维, 崔俊芳, 等. 基于文献计量分析的三峡库区消落带土壤重金属污染特征研究[J]. 土壤, 2018, 50(5): 965-974.
- [20] 赵方凯, 杨磊, 乔敏, 等. 土壤中抗生素的环境行为及分布特征研究进展[J]. 土壤, 2017, 49(3): 428-436.
- [21] Cheng J, Shen M N, Wu J F, et al. Distribution and assessment of heavy metals in surface water and sediments from Nanjing Chemical Industrial Park[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2012, 21(9 A): 2702-2710.
- [22] Zhen X L, Liu G, Li J H, et al. PAHs in road dust of Nanjing Chemical Industry Park, China: Chemical composition, sources, and risk assessment[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2020, 55(1): 33-43.
- [23] Xu C, Liu Z Y, Song X, et al. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in multi-media around a landfill in China: Implications for the usage of PFASs alternatives[J]. Science of the Total Environment, 2021, 751: 141767.
- [24] Brand E, Otte P F, Lijzen J P A. CSOIL 2000: An exposure model for human risk assessment of soil contamination. A model description[N]. BA Bilthoven, The Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment, 2007.
- [25] 吴以中, 唐小亮, 葛滢, 等. RBCA 和 Csoil 模型在挥发性有机物污染场地健康风险评估中的应用比较[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(12): 2458-2466.
- [26] Gao Y, Liang Y, Gao K, et al. Levels, spatial distribution and isomer profiles of perfluoroalkyl acids in soil, groundwater and tap water around a manufactory in China[J]. Chemosphere, 2019, 227: 305-314.
- [27] 生态环境部. 建设用地土壤污染风险评估技术导则[OL]. 2019-12-05 (2020-11-06). http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201404/t20140401_270007.htm.
- [28] GEMS/Food-EURO. Addendum 2013-Second Workshop on Reliable Evaluation of Low-Level Contamination of Food[N]. Kulmbach, Germany: World Health Organization, 2013.
- [29] Rivière G, Jean J, Gorecki S, et al. Dietary exposure to perfluoroalkyl acids, brominated flame retardants and health risk assessment in the French infant total diet study[J]. Food and Chemical Toxicology, 2019, 131: 110561.
- [30] Wei C L, Wang Q, Song X, et al. Distribution, source identification and health risk assessment of PFASs and two PFOS alternatives in groundwater from non-industrial areas[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 152: 141-150.
- [31] Cao X H, Wang C C, Lu Y L, et al. Occurrence, sources and health risk of polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil, water and sediment from a drinking water source area[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 174: 208-217.
- [32] Li J F, He J H, Niu Z G, et al. Legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and alternatives (short-chain analogues, F-53B, GenX and FC-98) in residential soils of China: Present implications of replacing legacy PFASs[J]. Environment International, 2020, 135: 105419.

- [33] Jin H B, Zhang Y F, Zhu L Y, et al. Isomer profiles of perfluoroalkyl substances in water and soil surrounding a Chinese fluorochemical manufacturing park[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(8): 4946–4954.
- [34] Chen H, Yao Y M, Zhao Z, et al. Multimedia distribution and transfer of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) surrounding two fluorochemical manufacturing facilities in Fuxin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8263–8271.
- [35] Li L, Zhai Z H, Liu J G, et al. Estimating industrial and domestic environmental releases of perfluorooctanoic acid and its salts in China from 2004 to 2012[J]. *Chemosphere*, 2015, 129: 100–109.
- [36] Liu Z Y, Lu Y L, Wang P, et al. Pollution pathways and release estimation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in central and Eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 1247–1256.
- [37] Li Y, Feng X M, Zhou J, et al. Occurrence and source apportionment of novel and legacy poly/perfluoroalkyl substances in Hai River basin in China using receptor models and isomeric fingerprints[J]. *Water Research*, 2020, 168: 115145.
- [38] USEPA. Emerging contaminants—perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA)[OL]. 2016–03 (2020–11–06). https://www.wqa.org/Portals/0/Government%20Relations/factsheet_contaminant_pfos_pfoa_march2014.pdf.
- [39] Danish Environmental Protection Agency. Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. evaluation of health hazards and proposal of a health-based quality criterion for drinking water, soil and ground water[N]. Copenhagen, Denmark: Danish Environmental Protection Agency, 2015.
- [40] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for perfluoroalkyls, draft for public comment[N]. Atlanta, GA, USA: United States Department of Health and Human Service, Public Health Service, 2018.
- [41] USEPA. Technical fact sheet – perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). Washington, D C, USA: United States Environmental Protection Agency, 2017.
- [42] Food Standards Australia and New Zealand. Hazard assessment report - perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorohexane sulfonate (PFHxS)[N]. Food Standards Australia and New Zealand, 2017
- [43] European Food Safety Authority (EFSA). Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain[J]. *EFSA Journal*, 2008, DOI:10.2903/j.efsa.2008.653.
- [44] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (contam), Knutsen H K, Alexander J, et al. Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food[J]. *EFSA Journal*, 2018, DOI:10.2903/j.efsa.2018.5194.
- [45] Minnesota Department of Health. Toxicological summary for: Perfluorooctanoate[N]. Minnesota, USA: Minnesota Department of Health, 2018. <https://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk/docs/guidance/gw/pfoa.pdf>
- [46] Minnesota Department of Health. Toxicological summary for: Perfluorobutanoate[N]. Minnesota, USA: Minnesota Department of Health, 2018. <https://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk/docs/guidance/gw/pfba2summ.pdf>
- [47] Minnesota Department of Health. Toxicological summary for: Perfluorooctane sulfonate[N]. Minnesota, USA: Minnesota Department of Health, 2019. <https://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk/docs/guidance/gw/pfos.pdf>