

# 饮用水中全氟化合物 (PFCs) 的控制研究进展

田富箱, 徐斌, 夏圣骥, 高乃云, 李大鹏, 梁闯  
(同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘要:** 全氟化合物 (perfluorochemicals, PFCs) 是目前饮用水领域关注的一类新的有机污染物, 鉴于其具有极为特殊的持久稳定性、生物累积性和毒性, 目前已成为研究的热点。对 PFCs 的种类和理化性质、在地表水和自来水中的分布及控制技术等进行介绍, 调查结果表明, PFCs 广泛存在于水环境中, 地表水和自来水中 PFCs 含量一般在几个到几十个 ng/L 的范围内, 且传统的常规处理工艺难于有效去除 PFCs, 而某些高级氧化技术 (如亚临界水氧化)、膜过滤及活性炭和离子交换树脂吸附对其控制具有一定效果。

**关键词:** 全氟化合物; 饮用水处理; 持久性有机污染物

**中图分类号:** TU 991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2010)12-0028-05

## Research Progress in Control of Perfluorochemicals in Drinking Water

TIAN Fu-xiang XU Bin, XIA Sheng-ji GAO Nai-yun, LI Da-peng LIANG Chuang

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract** Perfluorochemicals (PFCs) are a class of emerging and persistent organic pollutants in drinking water field. Due to very special persistent stability, strong bioaccumulation and high toxicity, PFCs are receiving more and more attention and considerable interest has been focused on these pollutants. The classification, physical and chemical properties of PFCs as well as the distribution and control technologies of PFCs in surface water and drinking water are presented. The investigations results show PFCs are widely distributed in aquatic environment and the concentrations of PFCs in surface water and drinking water are in the range of several to several tens ng/L. The conventional treatment processes are ineffective to remove PFCs indeed. Some advanced oxidation technologies such as sub-critical water oxidation, membrane separation, activated carbon adsorption, ion-exchange resin adsorption can be employed to remove PFCs.

**Key words** perfluorochemicals, drinking water treatment, persistent organic pollutant

随着国内外水质科学与痕量分析技术领域的不断突破, 饮用水中微(痕)量有毒有害物质不断被检出, 这些物质虽然浓度很低, 但对人体健康危害巨大, 由此产生的一系列污染和健康问题给现有的饮

用水处理研究和技术发展提出了严峻挑战。全氟化合物 (perfluorochemicals, PFCs) 是碳氢化合物 (及其衍生物) 中的氢原子全部被氟原子取代后所形成的一类化合物, 具有持久稳定性、生物累积性等特点。

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2008AA06Z302); 国家自然科学基金资助项目 (50708066); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07421-002)

自 1951 年由 3M 公司研制成功以来, 该化合物就以其优良的热稳定性、化学稳定性及疏水疏油性能, 被广泛用于诸多工业生产和生活消费领域。近年来研究人员发现, PFCs 可直接造成试验动物及人类的多种累积毒性并具有一定的致癌特性, 其安全性已受到了国内外科研工作者的广泛关注<sup>[1~4]</sup>。2009 年 5 月 9 日联合国环境规划署声明, 将全氟辛酸、全氟辛酸盐和全氟辛基磺酰氟列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 160 多个国家和地区同意限制使用并最终停产、停用。

目前 PFCs 在地表水、地下水、空气、土壤、海洋、所有动植物及人体血清中被检出, 鉴于其分布广、在生态系统中毒性累积性强、难于在环境中降解等独特性, 因此已成为国际上水处理领域继内分泌干扰物、持久性有机污染物后又一研究热点<sup>[5~9]</sup>。目前在美国、日本、欧洲及我国几乎所有的自来水水样检测中都发现了 PFCs 的存在, 其浓度大致在几个到几十个 ng/L 左右<sup>[5, 6, 8-13]</sup>。因而, 如何控制和去除饮用水中的 PFCs 是目前水处理领域研究的热点, 同时也是确保饮用水安全而亟待解决的问题之一。

## 1 水中主要 PFCs 的种类及性质

### 1.1 水中 PFCs 的种类与用途

总体来看, 大部分全氟化合物产品含 4~10 个碳原子, 其中又以 8 个碳原子的全氟化合物最为稳定和普遍, 相应的研究资料和数据也最多。所有 PFCs 都是在全氟化或者部分氟化碳链上连接其他不同的官能团, 在这些 PFCs 的基础上还可以衍生出其他多种 PFCs。全氟化合物的氟化烃基部分同时具有疏水性和疏油性, 当被带电的基团如磺酸根或羧酸根活化后的氟化物均会具有表面活性剂的性质, 如全氟辛酸磺酸 (PFOS) 具有防尘、防污、防水性能, 常被用作纸张、地毯、纺织物和皮革等的防护等。由于氟是电负性最强的非金属元素, 因此 C—F 共价键的极性最强。这种异常稳定的键使得 PFCs 能抵抗各种化学或生化作用, 甚至在某些强氧化剂和强酸碱等极端条件下仍保持稳定。有研究表明, PFOS 即使在浓硝酸溶液中煮沸 1 h 也不分解, 只有在高温焚烧时才发生裂解。全氟化合物对水解作用、光解作用、酸碱作用、氧化剂和还原剂的作用及生物降解作用都是稳定的。因此, 常规使用的物理、化学、生物作用并不能对其有效降解。

## 1.2 主要 PFCs 的物理化学性质

由于 PFCs 的研究尚处于起步阶段, 这些化合物中的绝大多数尚未见其物理和化学性质的报道。因此, 对全氟化合物的理化性质仍需进一步研究。在全氟化合物的大家族中, 全氟辛酸磺酸和全氟辛酸 (PFOA) 类产品不仅是数量上最为重要的两类, 且这两种化合物还是多种全氟化合物前体物 (包括氟化醇类调聚物和某些含氟聚合物) 的最终降解产物<sup>[7, 14]</sup>。因此, 在环境基质中最常检出且含量最多的也是这两类化合物。需要指出的是, 由于全氟辛酸磺酸和全氟辛酸都属于有机酸中的强酸, 在环境基质中它们均以阴离子而非脂肪酸形式存在。因此 PFOS 指的是全氟辛酸磺酸及其盐, 同样 PFOA 也指的是全氟辛酸及其相应的盐类。

研究表明, 这两种物质均具有较大的分子质量, 较易溶于水且具有一定的挥发性。PFOA 的 pKa 仅为 2.5 在自然界水体的 pH 条件下这些酸是完全电离的并以其阴离子的形式存在。目前对 PFOS 和 PFOA 的研究较多, 但此类化合物的物理化学性质的数据资料还很少, 有些数据很难甚至根本测不到<sup>[1, 2]</sup>。

## 2 PFCs 在水中的分布

### 2.1 地表水和地下水中 PFCs 的浓度分布

目前, 在废水和污泥、地表水、地下水、海水、海底沉积物和饮用水 (自来水) 中都检测到了不同浓度的全氟化合物。废水中的全氟化合物浓度极高, 例如美国半导体工业的废水中 PFOS 的浓度达到 1 650 mg/L, 远远高于其在水中的溶解度<sup>[5]</sup>。

根据目前所报道的资料可知, 大部分地表水和地下水中 PFCs (PFOS 和 PFOA) 的含量在几个到几十个甚至上百个 ng/L 范围内, 且大部分水体中 PFOS 的含量比 PFOA 的高。从地表水和地下水中 PFCs 的来源分析看, 除个别全氟化合物制造厂的点源污染外, 生活污水和工业废水可能是地表水中 PFCs 的一个主要的污染来源。例如 N. Saito 等人对不同采样地点水样中 PFOS 含量的比较发现, 污水排放口附近的水样中 PFOS 含量明显升高。因此 N. Saito 等认为, 工业废水和生活污水可能是地表水中 PFOS 的污染来源之一<sup>[8]</sup>。但是也有研究发现未受污水影响的地表水, 也可检测出一定浓度的 PFCs, 其原因尚无法得知。由于对 PFCs 的环境行为、物理化学性质及在自然界中的迁移和转化规律等目

前都还不确定,地表水中 PFCs 的来源仍无法确认,对此还需要进一步的研究。

## 2.2 饮用水中 PFCs 浓度分布

美国和日本已发表较多关于饮用水中 PFOS 和 PFOA 污染情况的文献。欧洲和其他国家类似的文献还较少。由日本、北美、北欧及亚洲部分国家的自来水中 PFOS 和 PFOA 的污染情况可知,自来水中全氟化合物的污染也几乎是世界性的,这与全氟化合物的世界性范围的污染有关。从已有的资料来看,自来水中 PFCs (PFOS 和 PFOA) 的含量较低(在几个到几十个 ng/L 水平),有些地区自来水中的 PFOS 含量比 PFOA 高,而有些地区则相反,这可能与当地所生产和使用的主要全氟化合物产品有关<sup>[5,9]</sup>。

国内关于自来水中 PFOS 和 PFOA 浓度的资料较少,金一和等调查过我国部分城市的自来水中 PFOS 污染情况。结果表明,被调查的城市自来水中均检出 PFOS,其浓度为 0.40~1.62 ng/L,平均为 0.88 ng/L,这与世界其他国家和地区的检测结果大体相当<sup>[11]</sup>。

## 3 饮用水中 PFCs 的控制方法

### 3.1 饮用水中的安全浓度控制

考虑到 PFCs 持久稳定性及沿食物链的生物累积性,尽管饮用水中的 PFCs 目前仅以痕量水平检测到,其对人体和生物体的潜在健康威胁也不容忽视。尽管目前世界各国对全氟化合物的污染情况已经达成共识,但在饮用水中还没有全氟化合物相关浓度的控制标准,其主要原因是全氟化合物的环境行为和毒理学研究方面的资料还远远不足。只有美国部分州对 PFOS 和 PFOA 有推荐使用的安全浓度。美国明尼苏达州卫生部门推荐的饮用水中 PFOS 和 PFOA 的安全浓度分别为 1 μg/L 和 7 μg/L<sup>[5]</sup>。美国环保署和 E. I. DuPont de Nemours 对 PFOA 的作用水平共同议定为 0.5 μg/L<sup>[9]</sup>。虽然一般检测到的自来水中 PFOA 浓度值都低于这一水平,但是超过作用水平 1/10 的浓度 (0.05 μg/L) 却在一些国家和地区的自来水中检测到,如日本大阪。对于 PFCs 进一步的成熟控制标准仍需要对其环境行为和毒理学等进一步研究才能确定。

### 3.2 活性炭及离子交换树脂对 PFCs 的吸附控制

Sokichi Takagi 等人对采取不同处理工艺的 14 座自来水厂的原水和自来水中 PFOS 和 PFOA 含量

进行了比较,并计算了 PFOS 和 PFOA 的去除率。发现有活性炭处理工艺且活性炭更新 1~2 次/a 的自来水厂,对 PFCs 的去除率 > 99%; 而无活性炭处理单元的其他自来水厂,对 PFCs 的去除效果很不理想,甚至某些自来水厂在某个季节还会出现自来水中 PFCs 浓度比原水上升的现象。这可能是由于在水处理过程中,PFOS 和 PFOA 的某些前体化合物的分解所致。研究结果表明,活性炭处理工艺及经常更换活性炭可有效去除 PFOS 和 PFOA<sup>[9]</sup>。

Qiang Yu 等人研究了粉末活性炭 (PAC)、颗粒活性炭 (GAC) 和阴离子交换树脂 (A400) 对 PFOS 和 PFOA 的去除情况。吸附动力学研究表明,吸附剂颗粒的大小对吸附速率的影响很大,GAC 和 A400 达到吸附平衡的时间 > 168 h,比 PAC 达到吸附平衡所需的时间 (4 h) 长得多。吸附等温线研究显示,在三种吸附剂中 GAC 对 PFOS 和 PFOA 的吸附容量最低。基于对吸附剂和被吸附物的吸附行为和吸附特性考虑,吸附作用可能涉及离子交换、静电作用以及水化作用,在离子内微孔上可能形成了一些胶囊或半胶囊<sup>[14]</sup>。

David J. Lampert 等人研究了离子交换树脂法、颗粒活性炭 (GAC)、氟化钙沉淀物、蒸发及液液萃取等五种方法对污水中 PFOS 和 PFOA 的去除情况。结果表明,GAC 对其有中等程度的吸附,而离子交换吸附却是经济适用的技术<sup>[15]</sup>。

### 3.3 高级氧化工艺控制 PFCs

PFCs 的高级氧化降解技术包括直接光解作用、光催化氧化作用、光化学氧化作用、光化学还原作用、热致还原作用和超声波化学作用等。Chad 等人从动力学、机理、能量消耗及适用性等方面介绍了这些高级氧化降解技术,认为最佳的 PFOS 和 PFOA 处理技术取决于全氟化合物的浓度、背景有机物及金属离子的浓度和适宜的降解时间<sup>[16]</sup>。

Schuler 和 Meesters 所做的前期研究工作发现,一些氧化剂 (如 O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>/UV、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和芬顿试剂) 对处于 mg/L 水平的 PFOA 和 PFOA 无降解效果,但是它们可以破坏一些 PFOS 的前体物和部分氟化的分子。Qiu 等在用这些氧化剂处理含有 μg/L 水平的 PFOS 和 PFOA 水样时也获得了类似的结果。已发现强氧化剂 (如亚临界水) 以零价金属 (如铁) 催化能彻底降解 PFOS。Moriwaki 等发现,在放射作用形成的空化气泡表面上进行超声波照射 (20 °C、3

$W / \text{m}^2$ ) 能使 PFOS 和 PFOA 产生热解。由于超声辐射作用, PFOS 释放出的磺酸基团被转化成 PFOA, PFOA 随后被降解成其他的具有较短碳链和对鼠类较小毒性的 PFCs<sup>[5]</sup>。Gauthier 等进行了在过氧化氢水溶液中光解 8:2 FTOH 的研究, 发现羟基自由基是 8:2 FTOH 的降解作用剂, 且硝酸盐的存在能加快降解, 而溶解性有机碳则会减缓其降解<sup>[17]</sup>。

### 3.4 纳滤和反渗透工艺控制 PFCs

美国斯坦福大学 Eva Steinle Darling 研究了不同类型的纳滤膜 (NF27Q DK、DL 和 NF 200) 对多种全氟化合物的去除情况。结果发现, 纳滤膜对 PFCs 的去除率几乎都能达到 95% 以上。用 NF270 研究进水条件 (pH 及离子强度) 对具有不同分子质量的 PFCs 的去除影响发现, 不同 pH 对该种膜去除不同分子质量的 PFCs 有很大影响, pH > 5 时去除率达 90% 的 PFCs 的分子质量 < 300 u 而在 pH = 3 时, 达到相同去除率时 PFCs 的分子质量却为 500~ 550 u<sup>[18]</sup>。

Tang 等人发现, 市售的反渗透膜在进水浓度为 0.5~ 1.600 mg/L 的宽泛范围内, 99% 或者以上的 PFOS 都能被去除, 且随着 PFOS 浓度的增加而膜通量逐渐降低<sup>[5]</sup>。

## 4 结语

① PFCs 理化性质特殊, 既有表面活性剂的优良特性又有持久稳定性、生物累积性和毒性等独特之处, 因此其污染与健康影响已经引起了各国研究人员的普遍关注。目前对全氟化合物的毒性和毒理学研究还仅限于动物试验, 对其引发的毒作用机制、敏感指标等仍需要进一步的深入研究。

② 目前在水环境中可大量检出 PFCs, 地表水和饮用水中检测到的 PFCs 大约为几个到几十个 ng/L 的水平, 虽然远低于一些推荐的安全浓度, 但是由于其在人体中会产生累积, 其潜在危害仍不可忽视。而传统的饮用水处理工艺对其基本没有控制效果, 随着饮用水质量的提高, 需要寻求经济而有效的控制新技术。

③ 高级氧化技术、活性炭和离子交换树脂吸附及纳滤和反渗透等膜处理技术对 PFCs 具有一定效果。从水厂净水工艺来看, 活性炭吸附似乎是较为可行的控制方法, 随着对饮用水质量要求的提高, 对这种新污染物的研究和关注已经逐渐展开, 相应

的对 PFCs 的控制技术也将成为该领域研究的热点。从饮用水中的 PFCs 的低浓度特性看, 活性炭吸附与膜处理技术是今后饮用水中 PFCs 控制的主要研究方向。

## 参考文献:

- [1] Richardson S D. Water analysis emerging contaminants and current issues [J]. *Anal Chem*, 2009, 81(2): 4645-4677.
- [2] 金一和, 舒为群, 丁梅, 等. 两地区一般人群血清中 PFOS 和 PFOA 污染特征比较 [J]. *毒理学杂志*, 2005, 19(3): 318-319.
- [3] 金一和, 汤先伟, 曹秀娟, 等. 全球性全氟辛烷磺酰基化合物环境污染及其生物效应 [J]. *自然杂志*, 2002, 24(6): 344-347.
- [4] 胡存丽, 仲来福. 全氟辛烷磺酸和全氟辛酸毒理学研究进展 [J]. *中国工业医学杂志*, 2006, 19(6): 354-358.
- [5] Fujii Shigeo, Chongrak Polprasert, Tanaka Shuhei, *et al*. New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds - a review paper [J]. *J Water Supply*, 2007, 56(5): 313-326.
- [6] Plumlee M H, Larabee J Reinhard M. Perfluorochemicals in water reuse [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1541-1547.
- [7] Herzke Dorte, Schlabach Martin, Mariussen Espen, *et al*. A literature survey on selected chemical compounds [EB/OL]. <http://www.plif.no/publikasjoner/2338/ta2338.pdf> 2009-04-10.
- [8] Saito N, Sasaki K, Nakatome K, *et al*. Perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2003, 45(2): 149-158.
- [9] Sokichi Takagi, Fumie Adachi, Keiichi Miyano, *et al*. Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1409-1412.
- [10] 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): 10-13.
- [11] 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.
- [12] 刘冰, 金一和, 于棋麟, 等. 松花江水系江水中全氟辛烷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
- [13] 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
- [14] Yu Qiang, Zhang Ruiqi, Deng Shubq, *et al*. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetic and isotherm study [J]. Water Res, 2009, 43(4): 1150-1158
- [15] Lanpert D J, Frisch M A, Speitel G E Jr, *et al*. Removal of perfluorooctanic acid and perfluorooctane sulfonate from wastewater by ion exchange [J]. Practice Periodical of Hazardous Toxic and Radioactive Waste Management, 2007, 11(1): 60-68
- [16] Vecitis C D, Park Hyunwoong, Cheng Ji, *et al*. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) [J]. Front Environ Sci Eng in China, 2009, 3(2): 129-151
- [17] Gauthier S A, Scott A M. Aqueous octafluorotoluene alcohol [J]. Environ Toxicol Chem, 2005, 24(8): 1837-1846
- [18] Eva Steinle, Darling Reinhard, Martin. Nanofiltration for trace organic contaminant removal: structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorooctanoic acid [J]. Environ Sci Technol, 2008, 42(14): 5292-5297

E-mail: tjwenw@tongji.edu.cn

收稿日期: 2009-12-20

## · 技术交流 ·

### 珊溪水源地水质变化趋势分析及污染防治对策

珊溪水利枢纽工程位于浙江省温州市境内飞云江干流中游河段, 由珊溪水库和赵山渡引水工程两部分组成, 是一个以灌溉和城市供水为主, 兼有发电和防洪等综合效益的水利工程。

#### 1 珊溪水源水质类别及趋势分析

选择高锰酸盐指数、氨氮、总氮、总磷进行趋势分析。

珊溪水库高锰酸盐指数、氨氮、总氮等 3 个参数在汛期、非汛期、全年期均变小, 年均变化幅度在 3.69% ~ 12.5%, 总体趋势向好。总磷参数在汛期、非汛期、全年期均变大, 年均变化幅度在 1.56% ~ 3.13%。

赵山渡水库高锰酸盐指数在非汛期变小, 汛期略变大; 氨氮指标在汛期、非汛期、全年期均变小; 总氮指标在汛期、全年期均变小, 在非汛期略变大; 总磷指标在汛期、非汛期、全年期均变大。上述分析表明, 水体水质主要呈有机污染, 且总磷呈上升的趋势, 因此加大治理污染源已刻不容缓。

#### 2 水源地保护对策与措施

##### ① 加大投入, 加快水源保护基础设施建设

加快水源地城镇污水处理设施及配套管网的建设, 以库区一、二级水源保护区中离水库较近、污染源较多、对库区影响较大的区域或乡镇为整治重点, 然后逐步推进到整个水源保护区。

##### ② 倡导生态农业, 减少化肥、农药的入库负荷

提倡生态农业, 推广有机肥料, 并采用科学的灌溉方法, 减少灌溉用水量和肥料的流失量, 选用低毒、高效、低残留农药, 认真搞好生态修复, 减少水土流失, 减轻面源污染。

##### ③ 依法治理, 集中精力遏制库区畜禽养殖污染

近期内要尽快出台畜禽养殖全面治理方案, 划定禁养区、限养区。同时要加强对产业引导和产业结构调整, 采取堵疏结合、生态移民等强有力措施进行科学治理, 逐步搬迁、逐步减少畜禽养殖。同时要严格按照水源保护要求, 建立一套完善的治理设施运行维护长效管理机制, 确保所有治理设施正常运行, 发挥应有的效果。

(温州市珊溪水利枢纽管理局 林晓霖 供稿)