

水环境中 PFOA 和 PFOS 的质量浓度分布及其生态毒性

曹金玲¹, 席北斗^{1,2*}, 许其功^{1,2}, 王泽斌³, 姜甜甜⁴, 姜磊¹, 毛敬英⁵

(1. 中国环境科学研究院水环境系统工程研究室, 北京 100012; 2. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 3. 黑龙江省环境保护科学研究院, 哈尔滨 150056; 4. 武汉大学信息学部资源与环境科学学院环境科学与工程系, 武汉 430079; 5. 西南交通大学环境科学与工程学院, 成都 610031)

摘要:全氟辛酸类物质(PFOA)以及全氟辛烷磺酸类物质(PFOS)是不易降解、具有持久性的污染物,环境中存在的这些痕量物质对水生生物和人体造成潜在威胁.根据目前国内外已有的研究结果,系统论述了水环境中 PFOA 和 PFOS 的来源、毒性及其在部分国家和地区的污水处理厂、湖泊、河流、海岸带以及自来水中的污染现状.根据德国对污水处理厂出水中 PFOA + PFOS 的限定浓度,评价部分国家和地区的污水处理厂出水中 PFOA + PFOS 的排放浓度.结果显示,仅新加坡污水处理厂中 PFOA + PFOS 的浓度超过限定浓度 300 $\mu\text{g/L}$.中日美等国家和地区的研究结果显示,河流及海岸带中 PFOA 和 PFOS 的浓度达到 ng/L ,在所搜集的 10 条河流及海岸带数据中,美国田纳西河中的浓度最高,达到 100 ng/L 以上.利用我国部分城市自来水中 PFOA 和 PFOS 的检出结果,根据风险商对其进行风险评价,结果显示,在所评价的 19 个城市中 PFOA 和 PFOS 的风险商均未达到危险水平.

关键词:全氟辛酸类物质;全氟辛烷磺酸类物质;污水处理厂;河流;自来水

中图分类号:X311.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)10-2817-10

Occurrence of PFOA and PFOS in the Aquatic Environments and Their Ecological Toxicities in the Aquatic Environments

CAO Jin-ling¹, XI Bei-dou^{1,2}, XU Qi-gong^{1,2}, WANG Ze-bin³, JIANG Tian-tian⁴, JIANG Lei¹, MAO Jing-ying⁵

(1. Laboratory of Water Environmental System Engineering, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 3. Heilongjiang Provincial Research Institute of Environmental Sciences, Harbin 150056, China; 4. School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430079, China; 5. School of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract:Based on current researches, described the sources, toxicities, analytical methods and occurrence of PFOA and PFOS in wastewater treatment plants, lakes, rivers, coastal areas and tap waters in different countries in the world. According to the limited concentrations of PFOA + PFOS in effluents of wastewater treatment plants(WTPs) put forward by Germany, the concentrations of PFOA + PFOS in WTP effluents in Singapore, Germany, Korea and England were assessed. The results showed that the concentrations of PFOA + PFOS in WTP effluents in Singapore were higher than the limited concentration of 300 $\mu\text{g/L}$. Researches done by China, Japan, USA, and other countries showed that the concentrations of PFOA and PFOS in rivers and coastal areas reached to ng/L , and the concentrations in Tennessee River, USA were the highest, reached to 100 ng/L . The risk assessments of PFOA and PFOS in tap water in some cities in China were assessed according to the risk quotients(RQ). The assessment results showed that tap waters from 19 cities in China were all below the risk level.

Key words: perfluorooctanoic acid (PFOA); perfluorooctane sulfonate (PFOS); wastewater treatment plants (WTPs); rivers; tap waters

全氟辛酸类物质(perfluorooctanoic acid, PFOA)以及全氟辛烷磺酸类物质(perfluorooctane sulfonate, PFOS)是人工合成的全氟化合物(perfluorocompound, PFCs),其分子结构如图 1 所示^[1],由于结构中含有高能量的 C—F 化学键,使其具有较强的热、化学稳定性以及既疏水又疏脂等特性.因此,自 20 世纪 50 年代以来,被广泛应用于制造包括纺织品、衣物、地毯、纸张涂层、化妆品、不粘锅、防水材料以及泡沫灭火剂在内的各种产品^[2].

PFOA 和 PFOS 在环境中不易被降解、具有持久性,一旦进入人体,在肝脏内进行富集,很难排出体外^[3~5].Olsen 等^[6]报道 PFOA 和 PFOS 在人体内的半衰期分别为 3.5 a 和 4.8 a. OECD 的一份关于

收稿日期:2010-11-16;修订日期:2011-02-15

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)项目(2008CB418006);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07106-001);环保社会公益项目(200909079)

作者简介:曹金玲(1981~),女,博士,助理研究员,主要研究方向为环境化学和水污染治理,E-mail: jilcao2010@126.com

* 通讯联系人

PFOS 的风险评估报告将 PFOS 归为 PBT (persistent, bioaccumulative toxic) 物质^[7]. 2009 年, 斯德哥尔摩公约将 PFOS 列入持久性有机污染物 (POPs)^[8]. 尽管早在 20 世纪 60 年代, PFOA 和 PFOS 就被看作是潜在污染物, 但直到 21 世纪, 在人体血液和生物体内检出了 PFOA 和 PFOS^[9,10], 其在环境中的浓度分布以及潜在生态风险才引起学术界的关注, 并逐渐展开相关方面的研究. 目前, 欧美、日本等发达国家已经开展 PFOA 和 PFOS 在自然水体、自来水以及污水处理厂中的浓度分布、迁移转化、降解特性等方面的研究, 并采取一系列措施降低 PFOA 和 PFOS 对环境造成的负面影响. 美国 3M 公司于 2000 年开始不再继续生产 PFOS^[11], 瑞典将 PFOS 列入 POPs

名单^[12], 美国环境保护署实行管理工作项目 (Stewardship Program) 以减少 PFOA 的生产量^[13]. 而在我国关于 PFOA 和 PFOS 的研究结果鲜见报道, 对于河流、自来水中这类物质的污染普查仅见零星报道^[14-20], 而对于湖泊水环境和沉积物中的普查以及污水处理厂中的去除特性尚鲜见报道. 在我国, 有些地表水作为饮用水源水, 因此, 为了降低 PFOA 和 PFOS 的环境风险, 保障人们的生活健康, 有必要在我国进行水环境中 PFOA 和 PFOS 的调查研究. 本研究主要目标是了解国内外关于 PFOA 和 PFOS 的生态毒性、水环境中的污染现状、风险评价等方面的研究进展, 以期为我国开展 PFOA 和 PFOS 的相关研究奠定基础、提供参考.

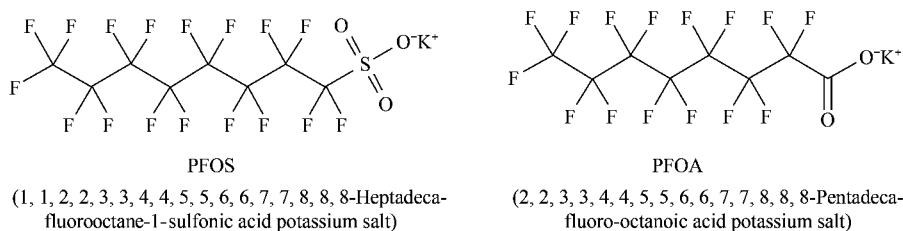


图 1 PFOA 和 PFOS 的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of PFOA and PFOS

1 PFOA 和 PFOS 的来源

Schultz 等^[21]对污水处理厂中 PFOA 和 PFOS 的质量平衡进行研究的结果显示, 经过二级处理后, PFOA 和 PFOS 的总量有所增加或者保持不变, 这说明, 传统的污水处理工艺不能有效去除这 2 种物质. Sinclair 等^[22]的研究结果表明, 接纳工业废水的污水处理厂中, 经过二级处理后, 2 种物质的浓度增加, 接纳生活污水的污水处理厂中, 经过二级处理后, 2 种物质的浓度未见升高. 同样, Yu 等^[23]的研究结果表明, 以接纳工业废水为主的污水处理厂出水中 PFOA 和 PFOS 的检出浓度较接纳生活污水为主的污水处理出水中的高. 以上的研究结果表明, 现有的污水处理工艺不能有效去除这 2 种物质, 并且环境中存在的 PFOA 和 PFOS 主要来源于生产氟化物的工厂排放的废水^[24,25], 而市政生活污水以及一般工业废水仅贡献少量^[24,26,27]. 另有研究报道, 挥发到空气中的酒精调聚物 (alcohol fluorotelomers) 作为间接污染源, 可能是环境中全氟化合物的另一主要来源^[28]. 环境中 PFOS 和 PFOA 的来源以及迁移转化途径如图 2 所示.

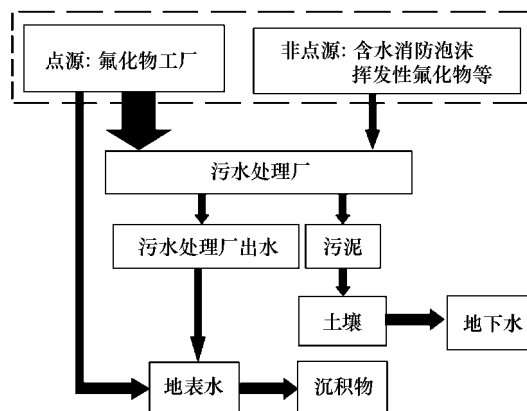


图 2 PFOS 和 PFOA 在环境中的迁移转化途径

Fig. 2 Transportation of PFOA and PFOS in environments

2 毒性

自 2000 年以来, 研究人员相继报道, PFOA/S 在动物的血清中富集, 因此, 存在于野生动物及人体内^[29-34]. Jin 等^[33]分别在 1987 年、1990 年、1999 年和 2002 年, 分析来自中国沈阳的志愿者血清中的 PFOA/S, 结果发现, 对于所有血清样品 (包括男性和女性), PFOA 的浓度由 1987 年的 0.08 $\mu\text{g/L}$ 上升至

2002 年的 $4.3 \mu\text{g/L}$, PFOS 的浓度则由 $0.03 \mu\text{g/L}$ 上升至 $22.4 \mu\text{g/L}$, 其中女性血清中 PFOA/S 的浓度分别为 $4.9 \mu\text{g/L}$ 和 $22.4 \mu\text{g/L}$, 男性血清中 PFOA/S 的浓度分别为 $1.6 \mu\text{g/L}$ 和 $8.3 \mu\text{g/L}$. 人类和动物主要是通过饮食特别是海产品暴露于 PFOA/S. 研究表明, 鱼和贝壳类的摄入量与血清中 PFCs (perfluorinated compounds) 的浓度有较强的相关性^[35,36].

Kim 等^[37]的研究结果表明, 当鲤鱼 (*Cyprinus carpio*) 暴露于 PFOA 时, 卵黄蛋白原 (vitellogenin, VTG) 及过氧化氢酶 (catalase, CAT) 都有所增加. Seacat 等^[38,39]发现, 暴露于 PFOS 的小鼠和猕猴会出现体重下降、肝脏肥大、血清胆固醇和甘油三酸酯下降等病变. 研究表明, PFOA 和 PFOS 对生物体不仅产生一般毒性, 还会造成生殖^[40]、发育^[41]、神经^[42]以及免疫系统^[43]等毒性. 例如, 产前暴露于 PFOS 的小鼠, 生产幼鼠的死亡率与暴露浓度之间表现出明显的剂量效应关系^[44~47]. Huang 等^[48]对暴露于 $0 \sim 8 \text{ mg/L}$ PFOS 的斑马鱼胚胎进行分析, 结果发现, PFOS 对斑马鱼产生发育毒性, 如脊柱弯曲、鱼鳔缩扁、心率下降以及自发运动受阻等. 叶露等^[49]的研究结果同样表明, PFOA/PFOS 抑制斑马鱼胚胎发育, 可导致胚胎发育畸形, 甚至死亡. 2002 年, OECD 的统计分析结果表明, PFOS 的暴露量与鱼鳔癌的发病率之间有比较显著的相关性^[50]. 目前, PFOA 和 PFOS 对人体的急慢性毒性尚未明确, 但 Olsen 等^[51]已在氟化物生产工人的血液中检测出 mg/L 级的 PFOS, 并且在普通人群以及各种生物体内检出 $\mu\text{g/L}$ 的 PFOS 和 PFOA^[10,52~57]. Zhang 等^[58]报道每天通过食用肉类、肉制品以及鸡蛋所摄取的 PFOA 和 PFOS 分别为 $6.00 \sim 9.64 \text{ ng/d}$ 和 $254 \sim 576 \text{ ng/d}$; 通过空气中的灰尘吸入的 PFOS 和 PFOA 分别为 $0.23 \sim 0.31 \text{ ng/d}$ 和 $9.68 \sim 13.4 \text{ ng/d}$. 人体每天通过食物、灰尘、饮用水摄入 PFOA 和 PFOS, 在肝脏内进行富集, 很难排出体外, 对人体的危害不容忽视. 可见, 环境中存在的痕量 PFOA 和 PFOS 应引起环境工作者的重视.

3 水环境中痕量 PFOA 和 PFOS 的浓度分布

目前, 欧美、日本、中国等国家已开展了污水处理厂、河流以及饮用水中 PFOA 和 PFOS 的调查工作^[23,59~62], 在了解污染现状的基础上, 为降低环境风险提供基础数据. 我国幅员辽阔, 江河湖泊众多, 并且部分自然水体作为饮用水源水, 水质安全受到

社会的关注, 但这些水体不同程度地受到人类活动的干扰, 对水质安全造成一定的威胁, 因此, 有必要对重要水体中痕量污染物进行调查、评价, 以保障饮用水安全. 而我国关于 PFCs 的研究起步较晚, 虽然对部分城市的饮用水及河流 (珠江和扬子江流域) 中 PFCs 进行了污染现状调查, 但全国范围的污染调查、污染差异性分析、毒理、污水处理厂有效去除以及环境修复等方面的研究尚缺乏系统性.

3.1 污水处理厂

Yu 等^[23]对新加坡 2 个传统活性污泥污水处理厂中 PFOA 和 PFOS 的去除行为进行研究的结果显示, 污水处理厂出水中 2 种物质的浓度较原水中的浓度高, 这说明目前的处理工艺对 PFOA 和 PFOS 并不能有效去除. 日常生活所用到的表面活性剂、不粘锅表面涂层、防水材料等通过污水收集系统进入污水处理厂, 在污水处理厂中得不到有效去除, 通过污水处理厂出水以及污泥施肥等途径进入环境中. 目前, PFOA 和 PFOS 在污水处理厂进水、出水以及剩余污泥中均有不同程度的检出, Lien 等^[60]发现污水处理厂出水是日本淀川河流域中 PFOA 和 PFOS 的主要污染源. 可见, 污水处理厂是环境中 PFOA 和 PFOS 的主要点源. 因此, 有必要探讨 PFOA 和 PFOS 在不同处理工艺的污水处理厂中的去除行为, 为提高去除效率, 降低环境风险提供基础数据及技术参考. 根据 2001 年以来关于污水处理厂中 PFOA 和 PFOS 的研究结果, 将文献中报道的污水处理厂出水中 PFOA 和 PFOS 的检出浓度列于表 1 中.

目前, 关于污水处理厂出水中 PFOA 和 PFOS 排放标准方面的资料鲜有报道. 自从德国绍尔兰地区的阿恩斯贝格饮用水中检出高达 $0.64 \mu\text{g/L}$ 的 PFOA 后, 德国政府就开始对污水处理厂出水及饮用水中 PFOA 和 PFOS 的浓度进行了限定, 将污水处理厂出水中 PFOA + PFOS 的浓度限制到 $0.3 \mu\text{g/L}$ ^[65]. 而其他关于污水处理厂出水中 PFOA 和 PFOS 的建议标准尚未见报道. 根据德国的建议标准, 对新加坡、德国、韩国和美国污水处理厂出水中 PFOA 和 PFOS 的浓度进行评价, 结果如图 3 所示. 由评价结果可知, 只有新加坡 CAS-2 (接纳 60% 的工业废水和 40% 的生活污水) 污水处理厂出水中 PFOA 和 PFOS 的浓度超过德国的建议标准 $0.3 \mu\text{g/L}$.

3.2 湖泊

关于湖泊水环境中 PFOA 和 PFOS 的研究报道较少, 根据已有的研究结果, 仅在美国的五大湖有关

表 1 各国污水处理厂出水中 PFOA 和 PFOS 的检出浓度
Table 1 Concentrations of PFOA and PFOS in different wastewater treatment plants in the world

国家或地区	污水处理工艺 ¹⁾	质量浓度/ng·L ⁻¹		文献
		PFOA	PFOS	
德国(9家)	NA	(12.3 ± 1.7) ~ (77.6 ± 0.3)	< MDL(0.06) ~ (82.2 ± 6.5)	[62]
新加坡	CAS-1: 传统活性污泥(95%生活污水, 5%工业和商业污水)	(15.8 ± 2.8) ~ (138.7 ± 17.4)	(7.3 ± 2.2) ~ (16.7 ± 3.7)	[23]
	CAS-2: 传统活性污泥(60%的工业污水, 40%的生活污水)	(77.4 ± 13.7) ~ (1057.1 ± 205.8)	(95.6 ± 11.4) ~ (461.7 ± 82.0)	
台湾	NA	170	21	[55]
	NA	36	79	
韩国	传统活性污泥(生活污水)	23.7	3.1	[63]
	A ₂ O(生活污水)	12.3	1.8	
	四阶段生物脱氮(生活污水)	8.3	3.50	
	脱氮除磷(生活污水)	15.2	2.3	
	CNR(生活污水)	6.7	1.1	
	CSBR(生活污水)	6.3	1.2	
	DNR(生活污水和工业废水)	49.2	8.9	
	MLE(生活污水和工业废水)	7.4	4.8	
	氧化塘(畜禽养殖废水)	n. d.	n. d.	
	传统活性污泥(工业废水, 药厂、制纸、电池厂)	591	n. d.	
	NA(制药厂)	8.4	5.7	
	NA(制药厂)	6.4	n. d.	
美国	传统活性污泥	122 ~ 183	8 ~ 28	[64]
	传统活性污泥	6.7 ~ 102	1.8 ~ 13	

1) CAS(conventional activated sludge), 传统活性污泥; CNR(cilium nutrient removal process), 纤毛营养素去除工艺; CSBR(constant sequencing batch reactor), 恒定程序化批反应器; DNR(Daewoo nutrient removal process), 大宇营养素去除工艺; MLE(modified Ludzack-Ettinger process), 改良的 Ludzack-Ettinger 脱氮除磷工艺; NA: not available, 未获得

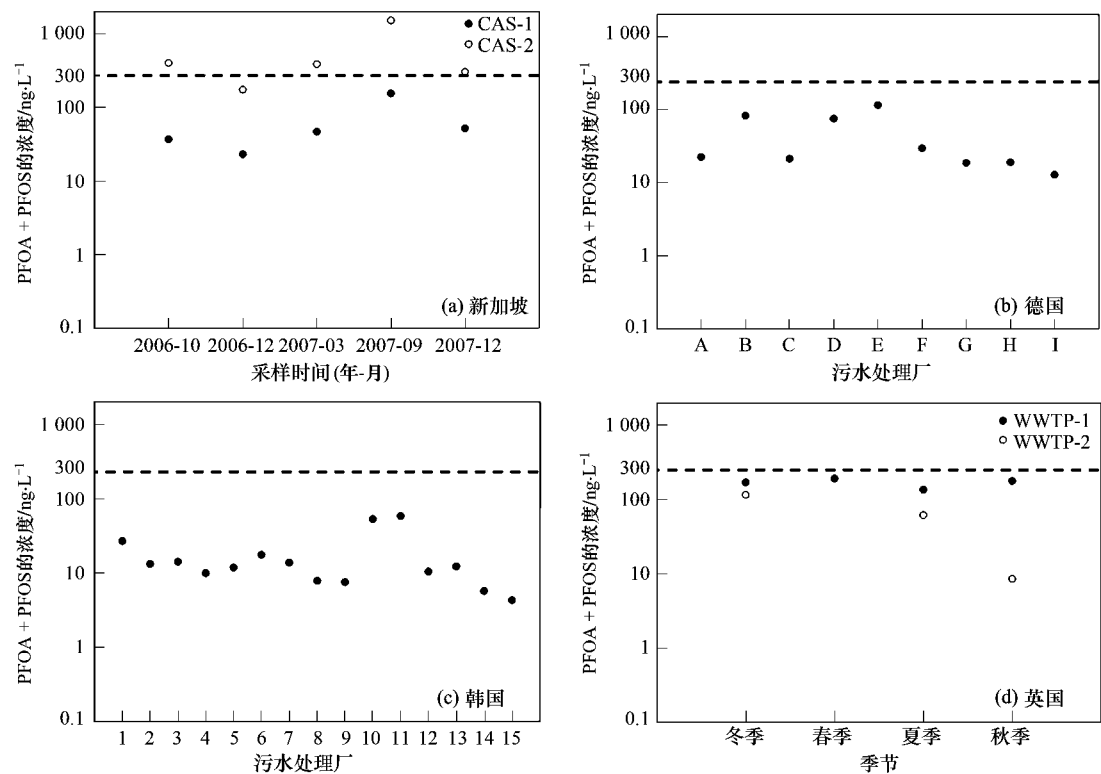


图 3 部分国家污水处理厂出水中 PFOA + PFOS 浓度^[23,62-64]

Fig.3 Concentrations of PFOA + PFOS in the effluent of wastewater treatment plants in several countries

于 PFOA 和 PFOS 污染现状的调查. Boulanger 等^[66]报道伊利和安大略 2 个湖泊中 PFOA 和 PFOS 的浓度分别为 27 ~ 50 ng/L 和 21 ~ 70 ng/L. 而在我国,湖泊众多,面积 > 1 km² 的湖泊有 2 300 多个,水库 86 852 座,湖泊水资源总量达到 6 380 亿 m³, 占我国城镇饮用水源的 50% 以上,是我国城乡最主要的水源地,同时,有些湖泊还担负着为周边居民提供水产品的任务,如此众多的湖泊中却未见关于 PFOA 和 PFOS 污染现状调查的数据. 在饮用水和水产品频频出现令人担忧的食品安全问题之后,饮用水及水产品中残留的痕量有机污染物逐渐受到人们的关注,这就对环境工作者提出了新的任务和挑战,在关注湖泊富营养化及生态恢复的同时,对于其中关系人类健康和生存发展的痕量有机污染物同样不容忽视. 因此,为了保障饮用水和食品安全以及为今后的水环境质量标准及沉积物质量基准的制定提供基础数据保障,关于湖泊水环境中痕量 PFOA 和 PFOS 污染现状调查及在水相和沉积相之间的迁移转化行

为等方面的研究迫在眉睫.

3.3 河流、海岸带

随着世界人口的增长和社会的发展与进步,人类活动对包括河流和海岸带在内的自然水体的干扰程度越来越严重,污染物种类也越来越多. 进入 21 世纪以来,世界各国的研究者在河流和海岸带中检测出 ng/L 的 PFOA 和 PFOS (如图 4). 以欧(德国、意大利)美、日本、韩国等发达国家的研究工作最为突出,我国在河流及海岸带水体中 PFOA 和 PFOS 污染现状调查方面所做的研究工作也比较多,包括大连海域^[18]、香港海域^[17]、扬子江流域^[14]、珠江流域^[14]在内的主要河流和海岸带均有相关报道. 但对于自然水体中 PFOA 和 PFOS 的来源、污染现状及迁移转化等方面缺乏系统的研究.

3.4 自来水

3.4.1 自来水中 PFOA 和 PFOS 的污染调查

Takagi 等^[73]对日本大阪的 14 家自来水厂进水和出水中 PFOA 和 PFOS 的浓度进行检测,并计算

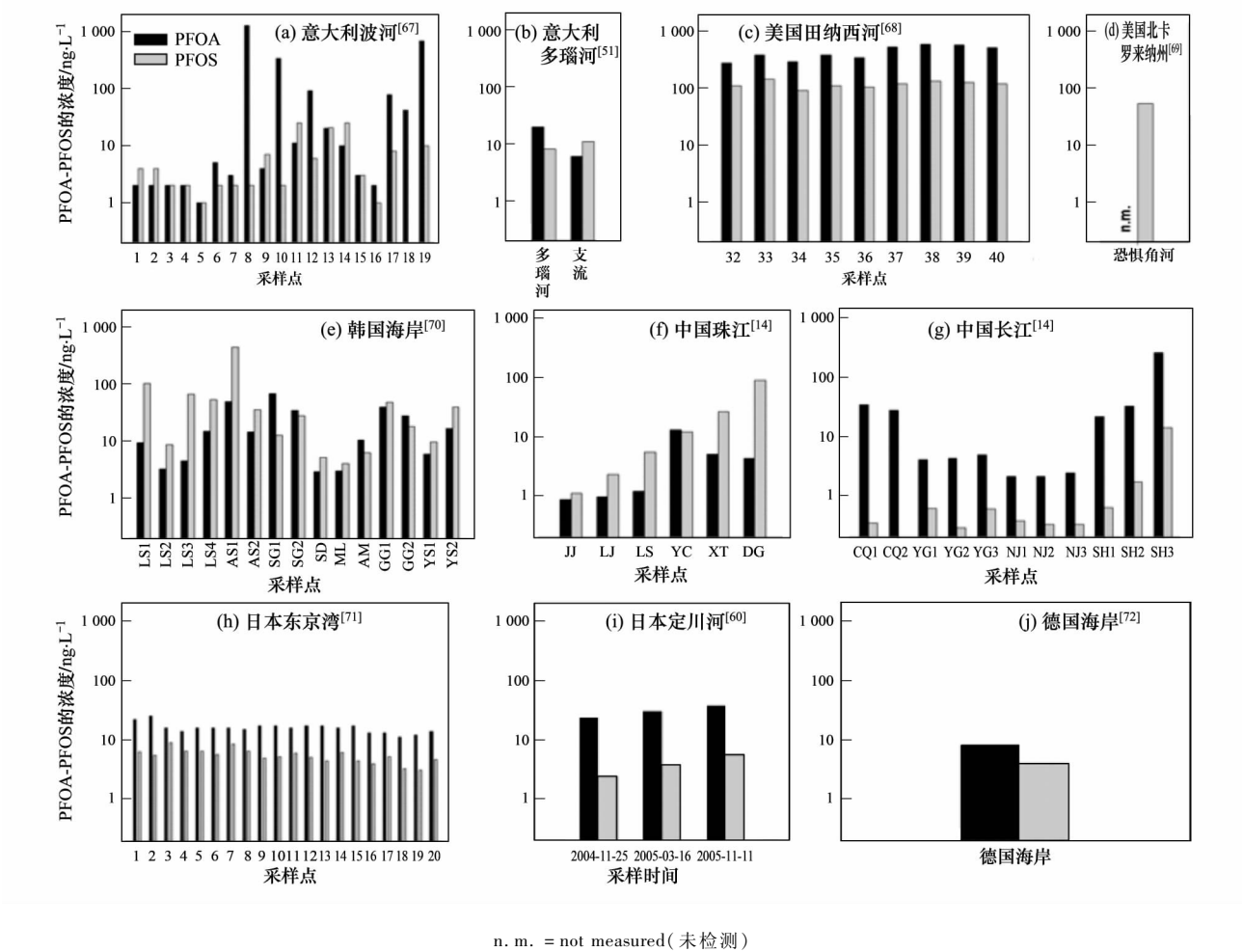


图 4 世界一些国家河流和海岸带 PFOA 和 PFOS 的检出

Fig. 4 Concentrations of PFOA and PFOS in rivers and coastal areas in several countries in the world

其去除率,结果发现,PFOA 在夏季和冬季的去除率分别为 -36% ~90% 和 -31% ~96% ,PFOS 在夏季和冬季的去除率分别为 -222% ~97% 和 -15% ~100% .这些研究结果表明,目前的自来水工艺对 PFOA 和 PFOS 的去除效果并不理想,导致自来水厂出水中 PFOA 和 PFOS 的浓度较进水中的高.在德国^[65]、中国^[15,16]等国家的饮用水中同样检出 ng/L 的 PFOA 和 PFOS(如图 5),由这些污染现状调查的结果可知,自来水中 PFOA 的浓度较 PFOS 的浓度高,这可能与这 2 种物质的生产和使用量有关,中国上海自来水中 PFOA 和 PFOS 的平均值较日本和德国的高.Jin 等^[16]对中国 21 个大中城市饮用水中的

PFOA 和 PFOS 进行污染现状调查(如图 6),结果发现,在这些城市的饮用水中均有 ng/L 的 PFOA 和 PFOS 检出,其中浓度最高的为广州和深圳(未在图 6 中标出),分别达到 11.5 ng/L、10.3 ng/L和 45.9 ng/L、14.8 ng/L.目前,美国等发达国家对饮用水中 PFOA 和 PFOS 的阈值标准作出了规定,以保障生活用水安全,例如,美国环境保护署(USEPA)和杜邦公司(E. I. Dupont de Nemours)一致将饮用水中 PFOA 的标准定为 0.5 μg/L^[74];美国明尼苏达州卫生部门将饮用水中 PFOA 和 PFOS 的阈值分别界定为 0.5 μg/L 和 0.3 μg/L^[75].而在我国关于 PFOA 和 PFOS 的饮用水卫生标准尚未见报道.

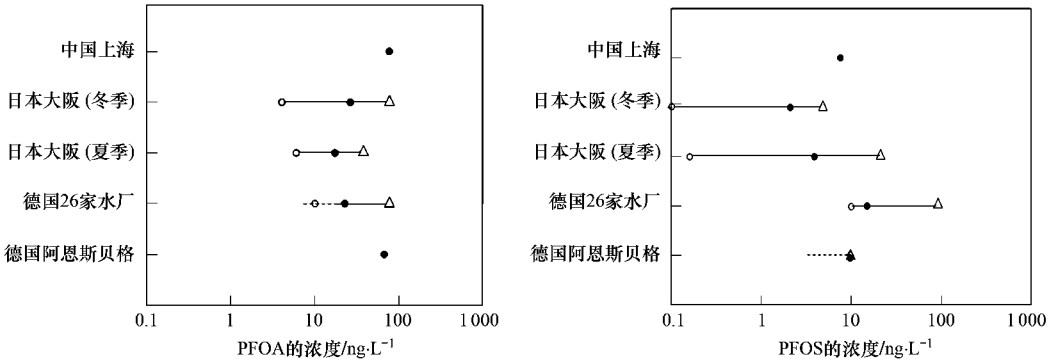


图 5 自来水中 PFOA 和 PFOS 的污染调查^[15,65,73]
Fig. 5 Concentrations of PFOA and PFOS in drinking waters

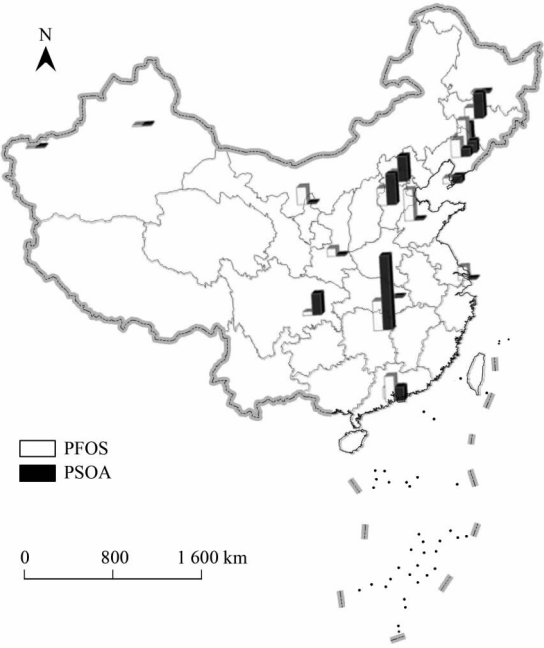


图 6 中国部分城市自来水中 PFOA 和 PFOS 的浓度^[16]
Fig. 6 Concentrations of PFOA and PFOS in drinking waters in several countries in China

3.4.2 自来水中 PFOA 和 PFOS 的风险评价

用风险商(risk quotients,RQs)来评价自来水对人体的风险^[15],式(1)中临时健康咨询值(provisional health advisory)是由美国环境保护署制定,PFOA 为 400 ng/L,PFOS 为 200 ng/L.图 7 是根据 Mak 等^[15]和 Jin 等^[16]的研究结果所做的中国部分城市饮用水中 PFOA 和 PFOS 的风险评价,lg RQ <0,说明 RQ <1,即饮用水中 PFOA 和 PFOS 的检出浓度小于临时健康咨询值,说明城市饮用水中 PFOA 和 PFOS 的浓度水平尚未达到危险水平.

$$RQ = \frac{\text{自来水中 PFOA 或 PFOS 的浓度}}{\text{临时健康咨询值}} \quad (1)$$

由图 7 的评价结果可知,中国城市饮用水中 PFOA 和 PFOS 的浓度水平低于美国环境保护署制定的临时健康咨询值.

4 展望

PFOA 和 PFOS 是 21 世纪初以来受到环境研究者关注的新型污染物,其在环境中的来源、污染现

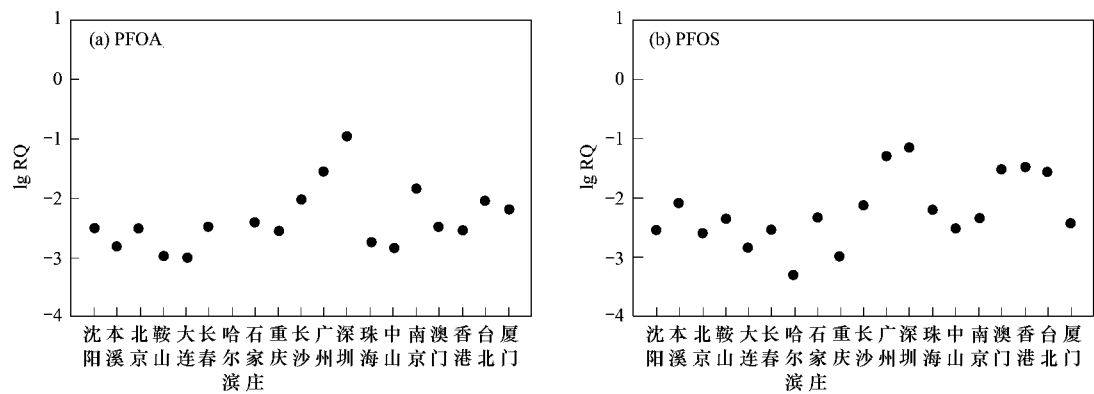


图 7 中国部分城市饮用水中 PFOA 和 PFOS 的风险评价^[15,16]
Fig.7 Risk assessment of drinking waters in several cities in China

状调查、迁移转化、有效减量化、生态修复等方面的研究不及优先控制污染物成熟,因此,在这些方面需要长时间的探索和研究,以达到减量化、无害化的目的.在我国,关于 PFOA 和 PFOS 的研究起步较晚,目前,只针对部分城市的自来水和主要河流、海岸带进行了污染现状调查,但对于全国范围的污染调查缺乏系统性和完整性.由于缺乏相关的毒理研究,目前尚未建立污水处理厂的排放标准以及饮用水中的含量阈值,为了保障生活用水及水产品的安全性,水环境中 PFOA 和 PFOS 的标准制定迫在眉睫.在了解污染现状的基础上,探索减量化的有效措施以及生态修复方案,以降低环境风险是环境研究者面临的又一挑战,也将是今后研究的热点.

参考文献:

[1] Xie W, Kania-Korwel I, Bummer P M, *et al.* Effect of potassium perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate and octanesulfonate on the phase transition of dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) bilayers[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2007, **1768**(5): 1299-1308.

[2] Kissa E. *Fluorinated Surfactants and Repellents* [M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994.

[3] Martin J W, Mabury S A, Solomon K R, *et al.* Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003, **22**(1):189-195.

[4] Olsen G W, Hansen K J, Stevenson L A, *et al.* Human donor liver and serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other perfluorochemicals [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37**(5):888-891.

[5] Harada K, Inoue K, Morikawa A, *et al.* Renal clearance of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in humans and their species-specific excretion [J]. *Environmental Research*, 2005, **99**(2):253-261.

[6] Olsen G W, Burris J M, Ehresmann D J, *et al.* Half-life of

serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluoro-hexanesulfonate, and perfluorooctanesulfonate in retired fluorochemical production workers [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2008, **115**(9):1298-1305.

[7] Hazard assessment of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and its salts[R]. OECD report ENV/JM/RD(2002)17/FINAL, 2002.

[8] Adoption of amendments to annexes A, B and C of Stockholm convention on persistent organic pollutants[R]. Stockholm, 22 May 2001, XXVII. 15; 26 August 2009; United Nations; New York, 2009.

[9] Hansen K J, Clemen L A, Ellefson M E, *et al.* Compound-specific quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(4):766-770.

[10] Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(7):1339-1342.

[11] USEPA (US Environmental Protection Agency). Perfluoroalkyl sulfonates; significant new use rule[J]. *Federal Register*, 2002, **67**(236):72854-72867.

[12] Proposal for Listing Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Annex A of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants [R]. Swedish Chemicals Inspectorate, 2005.

[13] USEPA. 2010/15 PFOA Stewardship Program [EB/OL]. <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoastewardship.htm>.

[14] 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**(11):2085-2095.

[15] Mak Y L, Taniyasu S, Yeung L W Y, *et al.* Perfluorinated Compounds in Tap Water from China and Several Other Countries [J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, **43**(13): 4824-4829.

[16] Jin Y H, Liu W, Sato I, *et al.* PFOS and PFOA in environmental and tap water in China[J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(5):605-611.

[17] So M K, Taniyasu S, Yamashita N, *et al.* Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and

- Korea [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38** (15):4056-4063.
- [18] Ju X D, Jin Y, Sasaki K, *et al.* Perfluorinated surfactants in surface, subsurface water and microlayer from Dalian Coastal waters in China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, **42**(10):3538-3542.
- [19] 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 的污染 [J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(2):166-169.
- [20] 刘冰, 金一和, 于麒麟, 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.
- [21] Schultz M M, Higgins C P, Huset C A, *et al.* Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40** (23):7350-7357.
- [22] Sinclair E, Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(5):1408-1414.
- [23] Yu J, Hu J, Tanaka S, *et al.* Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants [J]. *Water Research*, 2009, **43**(9):2399-2408.
- [24] Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, *et al.* Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40**(1):32-44.
- [25] Davis K L, Aucoin M D, Larsen B S, *et al.* Transport of ammonium perfluorooctanoate in environmental media near a fluoropolymer manufacturing facility [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**(10):2011-2019.
- [26] Boulanger B, Vargo J D, Schnoor J L, *et al.* Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(15):5524-5530.
- [27] Boulanger B, Peck A M, Schnoor J L, *et al.* Mass budget of perfluorooctane surfactants in Lake Ontario [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**(1):74-79.
- [28] Ellis D A, Martin J W, De Silva A O, *et al.* Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38**(12):3316-3321.
- [29] Kannan K, Choi J W, Iseki N, *et al.* Concentrations of perfluorinated acids in livers of birds from Japan and Korea [J]. *Chemosphere*, 2002, **49**(3):225-231.
- [30] 金一和, 刘晓, 李彤, 等. 沈阳地区成人血清和脐带血中全氟有机物污染现状 [J]. *卫生研究*, 2004, **33**(4):481-483.
- [31] Nakayama S, Harada K, Inoue K, *et al.* Distributions of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Japan and their toxicities [J]. *Environmental Science*, 2005, **12**(6):293-313.
- [32] Dai J, Li M, Jin Y, *et al.* Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in red panda and giant panda from China [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, **40** (18):5647-5652.
- [33] Jin Y H, Saito N, Harada K H, *et al.* Historical trends in human serum levels of perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate in Shenyang, China [J]. *The Tohoku Journal of Experimental Medicine*, 2007, **212**(1):63-70.
- [34] Fernández-Sanjuan M, Meyer J, Damásio J, *et al.* Screening of perfluorinated chemicals (PFCs) in various aquatic organisms [J]. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2010, **398**(3):1447-1456.
- [35] Haug L S, Thomsen C, Brantster A L, *et al.* Diet and particularly seafood are major sources of perfluorinated compounds in humans [J]. *Environment International*, 2010, **36**(7):772-778.
- [36] Rylander C, Sandanger T, Fryland L, *et al.* Dietary patterns and plasma concentrations of perfluorinated compounds in 315 Norwegian women: The NOWAC postgenome study [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44**(13):5225-5232.
- [37] Kim W K, Lee S K, Jung J. Integrated assessment of biomarker responses in common carp (*Crprinus carpio*) exposed to perfluorinated organic compounds [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **180**(1-3):395-400.
- [38] Seacat A M, Thomford P J, Hansen K J, *et al.* Subchronic toxicity studies on perfluorooctanesulfonate potassium salt in cynomolgus monkeys [J]. *Toxicology Science*, 2002, **68**(1):249-264.
- [39] Seacat A M, Thomford P J, Hansen K J, *et al.* Sub-chronic dietary toxicity of potassium perfluorooctanesulfonate in rats [J]. *Toxicology*, 2003, **183**(1-3):117-131.
- [40] Fuentes S, Colomina M T, Vicens P, *et al.* Concurrent exposure to perfluorooctane sulfonate and restraint stress during pregnancy in mice: effects on postnatal development and behavior of the offspring [J]. *Toxicology Science*, 2007, **98**(2):589-598.
- [41] Ankley G T, Kuehl D W, Kahl M D, *et al.* Reproductive and developmental toxicity and bioconcentration of perfluorooctanesulfonate in a partial life-cycle test with the fathead minnow (*Pimephales promelas*) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, **24**(9):2316-2324.
- [42] Johansson N, Eriksson P, Viberg H. Neonatal exposure to PFOS and PFOA in mice results in changes in proteins which are important for neuronal growth and synaptogenesis in the developing brain [J]. *Toxicology Science*, 2009, **108**(2):412-418.
- [43] Keil D E, Mehlmann T, Butterworth L, *et al.* Gestational exposure to perfluorooctane sulfonate suppresses immune function in B6C3F1 mice [J]. *Toxicology Science*, 2008, **103**(1):77-85.
- [44] Grasty R C, Bjork J A, Wallace K B, *et al.* Effects of prenatal perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure on lung maturation in the perinatal rat [J]. *Birth Defects Research Part B: Developmental and Reproductive Toxicology*, 2005, **74**(5):405-416.
- [45] Luebker D J, York R G, Hansen K J, *et al.* Neonatal mortality

- from in utero exposure to perfluorooctanesulfonate (PFOS) in Sprague-Dawley rats: dose-response, and biochemical and pharmacokinetic parameters [J]. *Toxicology*, 2005, **215** (2): 149-169.
- [46] Lau C, Thibodeaux J R, Hanson R G, *et al.* Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. II: postnatal evaluation [J]. *Toxicology Science*, 2003, **74**(2):382-392.
- [47] Thibodeaux J R, Hanson R G, Rogers J M, *et al.* Exposure to perfluorooctane sulfonate during pregnancy in rat and mouse. I: maternal and prenatal evaluations [J]. *Toxicology Science*, 2003, **74**(2):369-381.
- [48] Huang H, Huang C, Wang L, *et al.* Toxicity, uptake kinetics and behavior assessment in zebrafish embryos following exposure to perfluorooctanesulphonic acid (PFOS) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2010, **98**(2):139-147.
- [49] 叶露, 吴玲玲, 蒋雨希, 等. PFOS/PFOA 对斑马鱼 (*Danio rerio*) 胚胎致毒效应研究 [J]. *环境科学*, 2009, **30**(6):1727-1732.
- [50] Joint meeting of the chemicals committee and the working party on chemicals, pesticides and biotechnology. Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts [R]. OECD, ENV/JM/RD(2002)17/FINAL, 2002.
- [51] Olsen G W, Burris J M, Mandel J H, *et al.* Serum perfluorooctane sulfonate and hepatic and lipid clinical chemistry tests in fluorochemical production employees [J]. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 1999, **41**(9):799-806.
- [52] Kannan K, Franson J C, Bowerman W W, *et al.* Perfluorooctane sulfonate in fish-eating water birds including bald eagles and albatrosses [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(15):3065-3070.
- [53] Kannan K, Koistinen J, Beckmen K, *et al.* Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals [J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**(8):1593-1598.
- [54] Kannan K, Corsolini S, Falandysz J, *et al.* Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(15):3210-3216.
- [55] Olsen G W, Church T R, Miller J P, *et al.* Perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in the serum of American red cross adult blood donors [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2003, **111**(16):1892-1901.
- [56] Olsen G W, Church T R, Larson E B, *et al.* Serum concentrations of perfluorooctanesulfonate and other fluorochemicals in an elderly population from Seattle, Washington [J]. *Chemosphere*, 2004, **54**(11):1599-1611.
- [57] Taniyasu S, Kannan K, Horii Y, *et al.* A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan [J]. *Environmental Science and Technology*, 2003, **37** (12): 2634-2639.
- [58] Zhang T, Sun H W, Wu Q, *et al.* Perfluorochemicals in meat, eggs and indoor dust in China: assessment of sources and pathways of human exposure to perfluorochemicals [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, **44** (9): 3572-3579.
- [59] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al.* A global survey of perfluorinated acids in oceans [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, **51**(8-12):658-668.
- [60] Lien N P H, Fujii S, Tanaka S, *et al.* Contamination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in surface water of the Yodo River basin (Japan) [J]. *Desalination*, 2008, **266**(1-3):338-347.
- [61] Shivakoti B R, Tanaka S, Fujii S, *et al.* Occurrences and behavior of perfluorinated compounds (PFCs) in several wastewater treatment plants (WWTPs) in Japan and Thailand [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, **12**(6):1255-1264.
- [62] Ahrens L, Felizeter S, Sturm R, *et al.* Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, **58**(9):1326-1333.
- [63] Guo R, Sim W J, Lee E S, *et al.* Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2010, **44**(11):3476-3486.
- [64] Loganathan B G, Sajwan K S, Sinclair E, *et al.* Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia [J]. *Water Research*, 2007, **41**(20):4611-4620.
- [65] Wilhelm M, Bergmann S, Dieter H H. Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2010, **213**(3):224-232.
- [66] Boulanger B, Vargo J, Schnoor J L, *et al.* Detection of perfluorooctane surfactants in great lakes water [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, **38** (15): 4064-4070.
- [67] Loos R, Locoro G, Huber T, *et al.* Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy [J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(2):306-313.
- [68] Hansen K J, Johnson H O, Eldridge J S, *et al.* Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River [J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, **36**(8):1681-1685.
- [69] Nakayama S, Strynar M J, Helfant L, *et al.* Perfluorinated compounds in the Cape Fear drainage basin in North Carolina [J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, **41** (15): 5271-5276.
- [70] Naile J E, Khim J S, Wang T, *et al.* Perfluorinated compounds

- in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea [J]. Environmental Pollution, 2010, **158** (5) : 1237-1244.
- [71] Sakurai T, Serizawa S, Isobe T, *et al.* Spatial, phase, and temporal distributions of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in Tokyo Bay, Japan [J]. Environmental Science and Technology, 2010, **44** (11) : 4110-4115.
- [72] Ahrens L, Felizeter S, Ebinghaus R. Spatial distribution of polyfluoroalkyl compounds in seawater of the German Bight [J]. Chemosphere, 2009, **76** (2) : 179-184.
- [73] Takagi S, Adachi F, Miyano K, *et al.* Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan [J]. Chemosphere, 2008, **72** (10) : 1409-1412.
- [74] http://www.epa.gov/region03/enforcement/dupont_factsheet.html.
- [75] Hazardous Substances in Minnesota, Perfluorochemicals in Minnesota [R]. Minnesota Department of Health, 2007.