

中国部分城市水环境中 TFA 的初步研究

王巧云^{1,2}, 王新明^{1*}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640; 2. 广州市计量检测技术研究院, 广州 510000)

摘要:三氟乙酸 (trifluoroacetic acid, TFA) 是稳定且有潜在毒害性的有机污染物, 可在水环境中不断累积导致浓度持续升高, 而引起生态健康风险. 本研究通过在全国 16 个城市采集自来水、河水、湖水等环境水样 43 个, 用衍生化法-气相色谱-质谱联用技术检测水环境中 TFA 的浓度水平. 结果表明, 所有采样点的水样中均可检出 TFA, 浓度范围为 $13.7 \sim 7\,850 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同城市水环境中 TFA 的浓度差异显著. 上海环境水中 TFA 浓度最高, 自来水和河水中 TFA 的浓度分别为 $3\,054 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $7\,850 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. TFA 的地域分布显示位于华东地区的上海、安徽、山东烟台等地水环境中 TFA 水平明显高于其它城市. 华东地区是中国氟化工业比较集中的区域, 氟化工业生产过程直接或间接地排放氟化物对环境 TFA 的源贡献, 很可能是这一地区城市水环境中 TFA 偏高的主要原因.

关键词:城市; 水环境; 三氟乙酸; 来源; 氟化工业

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)11-3223-06

Preliminary Study of TFA in Surface Water of Some Cities over China

WANG Qiao-yun^{1,2}, WANG Xin-ming¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Guangzhou Institute of Measuring and Testing Technology, Guangzhou 510000, China)

Abstract: Trifluoroacetic acid (TFA) is a stable organic pollutant with potential toxicity. The accumulation of TFA in water environment results in elevated concentration and also leads to ecological health risk. In this study, a total of 43 water samples, including tap water and surface water, were collected in 16 cities all over China. TFA in these water samples was pretreated through derivatization and analyzed by Gas Chromatography equipped with Mass Spectroscopy Detector. The results showed TFA was detectable in all water samples ranged from $13.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ to $7\,850 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, and the values notably varied from city to city. Shanghai had the highest TFA concentration, with $3\,054 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ in tap water and $7\,850 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ in river water respectively. Spatial distribution analysis displayed that several areas in eastern China, like Shanghai, Anhui province, and Yantai in Shandong province, had relatively higher TFA concentrations as compared to other cities. The fluorochemical industrial area centralizes in eastern China, from which the direct or indirect emission of fluorochemicals as a source of TFA likely resulted in higher TFA concentrations in water environment in relevant areas.

Key words: cities; water environment; trifluoroacetic acid (TFA); source; fluorochemical industry

1987 年签署的《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》开始对致使臭氧层严重破坏的 CFCs (chlorofluorocarbons) 类化合物实行逐步淘汰. 过渡替代产品 HCFCs (hydrochlorofluorocarbons) 和 HFCs (hydrofluorocarbons) (HCFCs/HFCs) 逐渐取代 CFCs (chlorofluorocarbons) 在生产生活的各个领域广泛应用^[1]. 1988 年, WMO 报道 3 种新型 HCFCs/HFCs (HCFC-123、HCFC-124 和 HFC-134a) 化合物在对流层中易受到 $\cdot\text{OH}$ 、 NO_x 、 O_2 等的作用发生氧化降解反应生成稳定的产物三氟乙酸 (trifluoroacetic acid, TFA)^[2]. 随后, 欧洲、日本和美国的化工集团迅速联合合并成立 AFEAS 组织 (Alternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study) 用以专门研究和评价 HCFCs/HFCs 的环境可接受能力及其环境影响评价. 虽然 TFA 仅在化工合成方面有少量工业应用^[1],

但大量研究结果表明, TFA 在环境中广泛存在^[3-9], 且有动植物毒性^[10-14]. TFA 理化性质稳定, 在环境中可长期累积导致浓度持续升高, 这是引起生态和健康风险担忧的关键因素^[1, 13-16].

来源研究表明, TFA 是 HCFCs/HFCs 的氧化降解产物, 同时也是有机氟化物 (organofluorine), 如 Halothane 和 Isoflurane anaesthetics 的降解产物^[15]. 但这些前体物的氧化降解并非 TFA 的主要来源^[1, 4]. Ellis 等^[17]对加拿大多伦多市的研究发现, 含氟聚合物 (氟聚物) 热降解是大气 TFA 的重要输入源, 模型估算结果表明由氟聚物热解产生的 TFA 与当时环境

收稿日期: 2011-01-12; 修订日期: 2011-06-03

基金项目: NSFC-RGC 联合基金项目 (40931160436); 广东省自然科学基金项目 (10451064004004999)

作者简介: 王巧云 (1981 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学, E-mail: qiaoyun9702@163.com

* 通讯联系人, E-mail: wangxm@gig.ac.cn

中的 TFA 监测水平较为接近^[4, 5]. 除此之外, 一些研究者推测自然来源如“海底烟囱”(thermal vent)可能在一定程度上对环境贡献 TFA^[4, 6], 但这一推测至今仍缺乏有力证据加以证实.

HCFCs/HFCs 氧化降解和氟聚物热降解是重要的 TFA 人为源, 而中国是这些 TFA 前体物的生产和消费大国, 近十年来发展尤其迅速^[16]. 目前国内含氟聚合物(氟聚物)的消费需求仅次于美国、欧洲和日本, 居世界前列; 氟化物生产方面的增速也较快, 如 HFCs 中生产量大、应用最广泛的一种化合物为 HFC-134a, 2000 年时全国的产能尚不足 5 000 t, 经过几年的产能扩张, 到 2007 年已增至 11.7 万 t^[18]. 据中国化工信息网对氟聚物相关数据的统计, 2002 年占我国氟塑料消耗量 90% 的聚四氟乙烯^[19] (PTFE) 生产能力为 1.6 万 t, 2009 年达到 5 万多 t, 短短几年增加了 3 倍多. 《2008 ~ 2010 年中国氟化工行业发展分析报告》结果显示, 2008 年中国氟聚物产品氟树脂和氟橡胶的产能分别占到了全球总产能的 25.6% 和 37.0%, 分别为 5.5 万 t·a⁻¹ 和 1.0 万 t·a⁻¹. 这些氟化物的生产和消耗迅速增加, 对环境 TFA 的潜在贡献非常巨大, 是值得关注的环

题. 本研究对中国不同地区的水环境进行了初步观测与分析, 旨在了解我国水环境中 TFA 的浓度和分布特征, 探究环境中 TFA 浓度与氟化工业发展的关系及其未来变化趋势.

1 材料与方法

1.1 样品采集

2008 年 2 ~ 4 月, 在新疆、黑龙江、合肥、巢湖、淮北、新乡、濮阳、唐山、武汉、长沙、怀化、全州、上海、天津、广州、深圳共 16 个城市(见表 1)采集了 43 个水样(包括平行样 6 个), 其中 15 个自来水样以及江河水、湖水、地下水、城市生活排水、水库水、雪水、池塘水以及水处理池的水样 22 个, 表面水样均为 0 ~ 0.5 m 的表层水. 聚丙烯瓶(polypropylene, PP)不吸附水中的 TFA, 因此, 水样品用 PP 瓶采集^[6]. PP 瓶在使用前用二次重蒸水洗 3 次, 再用水样品涮洗 3 次. 所有水样采集后立即测定 pH 值和电导率, 并于 4℃ 冷室中保存至实验室前处理. 水样的 pH 值和电导率分别用 pHS-25 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)和 DDS-307 电导率仪(上海兰科仪器公司)进行测定.

表 1 环境水的采样情况
Table 1 Information of environmental water samples

采样点	样品	采样点	样品
黑龙江友谊县	融雪	上海	川杨河水, 自来水
黑龙江友谊县	池塘水	安徽巢湖	巢湖水, 自来水
黑龙江佳木斯	松花江水, 自来水	安徽淮北	肖滩新河水
新疆库车	渭千河水	安徽淮北	老滩河水, 自来水
河北唐山	青龙河水, 自来水	安徽合肥	银河景区环城河水
河北唐山	人工湖水	安徽合肥	湖泊潭景区环城河水
河南濮阳	地下水, 自来水	安徽合肥	南淝河下游河水
河南濮阳	马颊河水	安徽合肥	南淝河上游河水
湖北襄樊	汉江水	安徽合肥	董铺水库水, 自来水
湖南长沙	浏阳河水, 自来水	安徽合肥	大房郢水库水
湖南怀化	洪江水, 自来水	广东广州	水处理厂二沉池水, 自来水(2 个)
山东烟台	自来水	广东深圳	自来水(2 个)
广西全州	自来水		

1.2 样品预处理

将样品从冷室中取出, 平衡至室温. 水样按取样来源进行简单的分类, 同一类型的样品统一处理. 取水样 500 mL, 加入 8 μL 内标物五氟丙尿酸(PFPA, 156.1 μg·mL⁻¹), 在 50℃ 下用旋转蒸发仪(IKAR V05, 德国)浓缩样品至约 50 mL. 浓缩样品时为避免 TFA 的挥发, 在水样中添加少许 NaHCO₃, 将样品 pH 值调节至 9, 使 TFA 在水溶液中充分离子化. 样品浓缩后, 滴加 20% 的稀 HCl, 将 pH 调至 1, 依次加

入乙酸乙酯, 衍生化试剂 2,4-二氟苯胺以及催化剂溶液 *N,N'*-二环己基二酰亚胺(DCC), 室温下振荡 1 h 进行衍生化. 衍生产物分别用 20% 的稀 HCl、饱和 NaHCO₃ 和饱和 NaCl 溶液洗涤净化, 静置分层并分离掉下层水相. 详细过程参阅已有方法^[20], 乙酸乙酯溶液经无水硫酸钠过滤, 旋转蒸发至干. 加入 10 mL 甲苯, 仔细润洗瓶壁上的附着物. 在高纯氮气流下, 浓缩样品至 1 mL. 取 2 μL 溶液进行 GC-MS 分析. NaHCO₃、NaCl 和 Na₂SO₄ 均用二次重蒸甲醇

和乙酸乙酯淋洗净化,再放至马弗炉 450℃ 干燥 5 h 待用。

1.3 样品分析

水样中 TFA 用 Agilent 6890N GC / 5973 MSD 完成定性和定量分析,色谱柱为 FFAP 极性毛细管柱 (50 m × 0.32 mm × 0.5 μm)。升温程序:初始温度 100℃,保持时间 2 min,以 7℃·min⁻¹ 的速率升温至 215℃,保持 10 min。选择离子模式 (SIM) 定量,定量离子:TFA 为 m/z 225,PFPA 为 m/z 275。

1.4 质量保证与质量控制

样品分析结果表明,在给定的仪器条件下,TFA 和 PFPA 的苯胺产物均能很好地分离,没有杂质干扰。样品分析过程设计实验室空白、加标空白及平行样实验。将二次重蒸水按样品衍生化步骤处理,作为实验空白样品。3 个 500 mL 的空白样品分析结果表明,无 TFA 衍生物检出,表明实验过程中没有 TFA 的引入。加标空白实验结果显示 TFA 的回收率为 (87.2 ± 5.1)% ($n=4$)。自来水及河水平行样的相对偏差均低于 10%。因此,本研究中的数据未进行空白校正和回收率校正。用空白水稀释 100.0 μg·mL⁻¹ 的 TFA 标准储备液,配制成 7 个浓度在 0.02 ~ 20.0 μg·L⁻¹ 间的标准溶液,取一定量的 PFPA 做内标,经衍生化操作后,制作标准曲线,结果显示 TFA 在该浓度区间内呈现很好的线性相关关系 ($R^2 > 0.997$)。对于 400 mL 的水样品量,该方法的最低检出限为 2.5 ng·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 自来水中 TFA 的浓度和分布特征

由图 1 可知,在所有的自来水采样点 TFA 均可检出,且各地可能由于水源和水质不同、所处的工业环境不同,自来水中 TFA 的浓度存在数量级的差异。上海自来水中 TFA 浓度最高,达 3 054 ng·L⁻¹。其他 14 个自来水样 TFA 的浓度范围为 43.3 ~ 682 ng·L⁻¹。从地域分布看,上海、巢湖、合肥、烟台等中国东部城市的自来水中 TFA 浓度显著高于其他区域,上海浓度最高,安徽合肥 (351 ng·L⁻¹)、巢湖 (506 ng·L⁻¹) 和山东的烟台 (682 ng·L⁻¹) 的 TFA 浓度也相对较高,而黑龙江佳木斯的浓度为 103.3 ng·L⁻¹,深圳的浓度低至 43.3 ng·L⁻¹。从统计分析来看,自来水中 TFA 的浓度与水的电导率无明显相关关系。

2.2 表层环境中 TFA 的浓度和分布特征

从图 2 可以看出,不同地区表层环境中 TFA

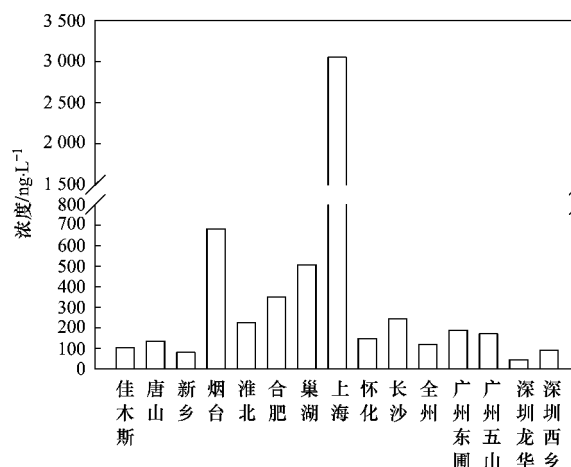


图 1 自来水中 TFA 的浓度水平

Fig. 1 TFA concentration in tap water

的浓度存在显著差异。所有样品中,最高 (7 850 ng·L⁻¹) 和最低 (13.7 ng·L⁻¹) TFA 浓度之间存在两个数量级的差别,但是,90% 以上的数据集中在 56 ~ 573 ng·L⁻¹ 的浓度范围内。TFA 浓度最高的环境水样采自上海川杨河,该河段水质差,颜色发黄有强烈的酸腐味;其次是淮北的老濉河,浓度为 1 185 ng·L⁻¹;浓度最低的是松花江水 (13.7 ng·L⁻¹)。较为偏远的新疆库车渭干河支流测得的浓度为 150 ng·L⁻¹;黑龙江融雪浓度也不低,为 56 ng·L⁻¹;河南省濮阳市南乐县地下水中 TFA 的浓度高达 94.0 ng·L⁻¹。本研究中采样点的分布不均匀,且缺乏系统性,但这些监测数据表明了中国水环境中 TFA 的存在比较普遍,并且存在较大的区域浓度差异。从地域分布看,上海、淮北、合肥、烟台等华东地区城市表层环境中 TFA 的浓度显著高于其他城市。

相对于其他城市,安徽的采样点比较多,对巢湖、淮北濉河的两个河段 (见图 2),及合肥的南淝河、董铺和大房郢两大水库 (见图 3) 9 个采样点都进行了样品采集。分析结果显示巢湖和淮北的水环境中 TFA 的浓度偏高,浓度最高出现在淮北老濉河河段,为 1 185 ng·L⁻¹,濉河河段的浓度分别为 430 ng·L⁻¹ 和 573 ng·L⁻¹;而合肥的 6 个采样点环境中 TFA 浓度差异不明显,平均浓度为 (422 ± 66.9) ng·L⁻¹。

2.3 对比及来源分析

本研究结果显示,中国各种水环境中均可检测到 TFA 的存在,浓度范围波动较大,并存在地域性的浓度差异。从与其他相关研究的结果对比来看 (见表 2),虽然美国、瑞士和德国的研究早在十余

的主要原因.值得注意的是,国内较大的氟化企业如上海三爱富公司、上海汇甸精细化工有限公司、安徽泰创制冷剂科技有限公司、江苏康泰氟化工有限公司、山东东岳集团、浙江巨化股份有限公司等,都位于华东地区,大量的氟化工业都集中在这一地区,工业生产过程直接或间接的 TFA 排放、含氟废弃物的焚烧等,都可能引起环境水中 TFA 的浓度偏高,华东地区 TFA 浓度高很可能源自当地氟化工业的排放.但是本研究仍处于初级阶段,要了解全国范围内水环境中 TFA 的分布情况,样品量还太少,需要更详细系统的观测研究.因此,华东地区水环境中 TFA 浓度是否高于国内其他地区尚需更充分的数据支持,当地氟化工业的排放贡献是否是水环境中 TFA 浓度较高的主要原因尚需进一步调查研究.

表 2 环境水中 TFA 的浓度水平对比

Table 2 Comparison of TFA concentration in surface water		
采样点	浓度/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	文献
美国内华达州 Manzanita 湖	3 100 ~ 3 600	[8]
美国 Pyramid 湖	40 000 ~ 40 900	[8]
美国 Detroit 河	51 ~ 97	[7]
德国 Roter Main 河	140 (60 ~ 280)	[4]
瑞士冰川湖	141 (46 ~ 360)	
瑞士内陆湖	119 (37 ~ 204)	[3]
瑞士地下水	71 (16 ~ 123)	
瑞士社区生活用水	230 (90 ~ 600)	
中国北京十三陵水库	96 ~ 138	
中国湖泊	6.8 ~ 98	[9]
中国河流	10.2 ~ 221	
自来水	43.3 ~ 3 054	本研究
表层环境水	13.7 ~ 7 850	

3 结论

(1)水环境中均可检测到 TFA 的存在,区域浓度差异大,存在数量级的差别,浓度范围为 13.7 ~ 7 850 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 上海的水样中 TFA 含量高,其中自来水浓度为 3 054 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,河水样品浓度为 7 850 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,是目前中国水环境中监测到的较高浓度.

(2)从地域分布情况看,华东地区的上海、安徽、山东烟台等地水环境中 TFA 的浓度显著高于被调查的其他地区.华东地区是中国的氟化工业较为集中的区域,这一地区环境水中的 TFA 可能存在当地的氟化工业源输入.

(3)法国学者 Berends 提出,0.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为水环境中 TFA 的安全浓度上限,中国的环境观测值尚未超过这个限值.但 TFA 性质稳定易累积,一些水环

境中的 TFA 水平已经相当高,如果浓度继续增加,将会给生态环境带来影响.

参考文献:

[1] Boutonnet J C, Bingham P, Calamari D, *et al.* Environmental risk assessment of trifluoroacetic acid [J]. Human and Ecological Risk Assessment, 1999, 5(1): 59-124.

[2] WMO. Scientific Assessment of Stratospheric Ozone: 1989 Global Ozone research and Monitoring Project-Report No. 20 [M]. Geneva, Switzerland: World Meteorological Organization.

[3] Berg M, Muller S R, Muhlemann J, *et al.* Concentrations and mass fluxes of chloroacetic acids and trifluoroacetic acid in rain and natural waters in Switzerland [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(13): 2675-2683.

[4] Jordan A, Frank H. Trifluoroacetate in the environment. Evidence for sources other than HFC/HCFCs [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(4): 522-527.

[5] Wujcik C E, Cahill T M, Seiber J N. Determination of trifluoroacetic acid in 1996-1997 precipitation and surface waters in California and Nevada [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(10): 1747-1751.

[6] Scott B F, Macdonald R W, Kannan K, *et al.* Trifluoroacetate profiles in the Arctic, Atlantic, and Pacific oceans [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(17): 6555-6560.

[7] Scott B F, Spencer C, Marvin C H, *et al.* Distribution of haloacetic acids in the water columns of the Laurentian Great Lakes and lake Malawi [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(9): 1893-1898.

[8] Zehavi D, Seiber J N. An analytical method for trifluoroacetic acid in water and air samples using headspace gas chromatographic determination of the methyl ester [J]. Analytical Chemistry, 1996, 68(19): 3450-3459.

[9] Zhang J, Zhang Y, Li J, *et al.* Monitoring of trifluoroacetic acid concentration in environmental waters in China [J]. Water Research, 2005, 39(7): 1331-1339.

[10] Hanson M L, Sibley P K, Mabury S A, *et al.* Trichloroacetic acid (TCA) and trifluoroacetic acid (TFA) mixture toxicity to the macrophytes *Myriophyllum spicatum* and *Myriophyllum sibiricum* in aquatic microcosms [J]. Science of the Total Environment, 2002, 285(1-3): 247-259.

[11] Smit M F, Van Heerden P D, Pienaar J J, *et al.* Effect of trifluoroacetate, a persistent degradation product of fluorinated hydrocarbons, on *Phaseolus vulgaris* and *Zea mays* [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2009, 47(7): 623-634.

[12] 万小春, 胡建信, 张剑波. 氟里昂替代品降解产物 TFA 对生态环境的影响评价[J]. 环境科学研究, 2001, 14(2): 26-29.

[13] 杨墨, 张超杰, 曲燕, 等. 三氟乙酸的环境影响来源及其降解[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(6): 5-10.

[14] 张剑波, 左澎, 冯金敏. 氟里昂替代品降解产物三氟乙酸的环境影响[J]. 环境科学进展, 1999, 7(5): 132-136.

- [15] Tang X, Madronich S, Wallington T, *et al.* Changes in tropospheric composition and air quality [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 1998, **46** (1-3): 83-95.
- [16] 李立志. 我国氟化工现状及发展方向[J]. *有机氟工业*, 2009, **1**: 28-54.
- [17] Ellis D A, Mabury S A, Martin J W, *et al.* Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment [J]. *Nature*, 2001, **412**(6844): 321-324.
- [18] 韩敏. 环保型制冷剂:量增价减[J]. *电器*, 2008, **3**: 6-7.
- [19] 颜晋均. 国内外含氟聚合物的应用及市场状况[J]. *精细与专用化学品*, 2006, **14**(17): 29-32.
- [20] 王巧云, 丁翔, 李德军, 等. 环境水样中三氟乙酸的分析[J]. *分析试验室*, 2009, **28**(5): 68-71.
- [21] Berends A G, Boutonnet J C, De Rooij C G, *et al.* Toxicity of trifluoroacetate to aquatic organisms [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1999, **18**(5): 1053-1059.
- [22] Wallington T J, Schneider W F, Worsnop D R, *et al.* The environmental impact of CFC replacements - HFCs and HCFCs [J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, **28** (7): A320-A326.
- [23] Key B D, Howell R D, Calamari S C. Fluorinated organics in the biosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, **31** (9): 2445-2454.
- [24] 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 & Technology*, 2004, **38**(12): 3316-3321.