

沈阳市降雪中 PFOS 和 PFOA 污染现状调查

刘薇¹, 金一和^{1,2*}, 全燮¹, 董光辉², 刘冰², 王静², 王柯², 于棋麟², 齐藤宪光³

(1. 大连理工大学环境与生命学院工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024; 2. 中国医科大学公共卫生学院, 沈阳 110001; 3. 岩手县环境保健研究中心, 盛冈 020-0852, 日本)

摘要:通过调查降雪中 PFOS 和 PFOA 的浓度, 阐明了沈阳市大气中 PFOS 和 PFOA 的污染状况和污染规律. 2006-02-06 采集沈阳市区和郊区共计 36 个采样点的降雪样品, 2006-02-25 在其中 5 个采样点再次采集降雪样品. 固相萃取融雪水中的 PFOS 和 PFOA, 利用 LC-MS-SIM 法测定样品中 PFOS 和 PFOA 浓度. 全部样品中均检出 PFOS 和 PFOA. 2006-02-06 降雪中 PFOS 和 PFOA 的浓度几何平均值分别为 $2.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (范围: $0.4 \sim 46.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 $3.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (范围: $1.6 \sim 22.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 95% 置信区间分别为 $1.5 \sim 2.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $3.1 \sim 4.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. PFOS 和 PFOA 的最高浓度同时出现在郊区采样点朱尔屯, 市中心区 2 种物质的浓度呈显著正相关. 2006-02-25 的 5 个采样点降雪中 PFOS 和 PFOA 的浓度几何平均值均为 $2.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 2 次降雪中 PFOS 浓度差异不显著, 2006-02-25 降雪中 PFOA 浓度高于 2006-02-06. 结果表明, 沈阳市区和郊区降雪中广泛存在 PFOS 和 PFOA 污染, 局部区域可能存在共同的 PFOS 和 PFOA 污染来源; 沈阳地区有较稳定的 PFOS 来源持续向大气中输送该类物质; PFOS 和 PFOA 的环境行为可能不同.

关键词:全氟辛烷磺酸(PFOS); 全氟辛酸(PFOA); 降雪; 降水清除作用; 沈阳市

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-2068-06

Investigation of PFOS and PFOA Pollution in Snow in Shenyang, China

LIU Wei¹, JIN Yi-he^{1,2}, QUAN Xie¹, DONG Guang-hui², LIU Bing², WANG Jing², WANG Ke², YU Qi-lin², Saito Norimitsu³

(1. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. School of Public Health, China Medical University, Shenyang 110001, China; 3. Research Institute for Environmental Sciences and Public Health of Iwate Prefecture, Morioka Iwate 020-0852, Japan)

Abstract: The purpose of this study was to investigate the atmospheric perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) pollution in Shenyang by analyzing the concentration of the two compounds in snow. Snow samples were collected from both urban and suburban areas on Feb. 6 ($n = 36$) and Feb. 25 ($n = 5$) in 2006 in Shenyang, China. PFOS and PFOA were extracted from the snowmelt by solid phase extraction and then were analyzed by LC-MS-SIM. PFOS and PFOA were discernable in all the samples. In the snow samples collected on Feb. 6, 2006, the geometric average concentrations of PFOS and PFOA were $2.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (range: $0.4 \sim 46.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) and $3.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (range: $1.6 \sim 22.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), respectively. The 95% confidence intervals of PFOS and PFOA were $1.5 \sim 2.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ and $3.1 \sim 4.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The concentration of PFOS and PFOA showed significant correlation at the center of Shenyang City ($n = 9$), while the highest concentrations of PFOS and PFOA were detected at the same site located in the rural area. Geometric average concentrations of PFOS and PFOA were both $2.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ in the Feb. 25 snow samples. Concentrations of PFOS in two snow events did not show significant difference. Whereas PFOA concentration in Feb. 25 snow was higher than that in Feb. 6 snow. Results suggested the widespread PFOS and PFOA pollution in snow in Shenyang. There may be similar resources for the two compounds in regional area. Moreover, there may be continual import of PFOS to the atmosphere in Shenyang from specific resources, while PFOS and PFOA may exhibit different environmental behavior.

Key words: perfluorooctane sulfonate (PFOS); perfluorooctanoic acid (PFOA); snow; precipitation scavenging; Shenyang City

全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)和全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)是全氟烃类化合物的代表性物质, 具有较强的化学稳定性及热稳定性, 即使在硝酸或硫酸中煮沸, C—F 键也不会断裂^[1], 热解温度高达 $1\ 200^\circ\text{C}$ ^[2]. 因而被广泛应用于润滑剂、油漆、农药、泡沫灭火剂、医药品和日用品等的生产过程. PFOS 和 PFOA 单体不仅用途广泛, 而且是很多全氟有机化合物在自然界中和生物体内

的最终降解产物. 现已在全球范围内的天然水体、大气、土壤等环境介质中、野生动物及非职业性暴露人群体内检出 PFOS 和 PFOA^[3~6], 甚至在远离人类生

收稿日期: 2006-10-31; 修订日期: 2006-12-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(30471435); 辽宁省教育厅高等学校科学技术研究项目(2004C027)

作者简介: 刘薇(1980~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学和环境毒理学, E-mail: ninlw@163.com

* 通讯联系人, E-mail: jinyihe@dlut.edu.cn

活区域的两极地区的动物体内也存在高浓度的 PFOS 和 PFOA^[7,8]。

近年研究发现,PFOS 和 PFOA 均具有难降解性、生物累积性和多种毒性^[4,9],具备持久性有机污染物(POPs)的共同特性,被认为是 21 世纪重点研究的新型持久性环境污染物^[10,11]。虽然目前对 PFOS 和 PFOA 的毒性研究仍不完全,但毒理学研究表明 PFOS 和 PFOA 对啮齿类动物具有致癌性、生殖毒性、神经毒性、肝毒性等多种毒性^[4,12,13]。到目前为止,关于 PFOS 和 PFOA 在环境中的分布、环境行为及人群暴露水平的研究仍然非常有限。

大气环境中的污染物质通过干湿沉降过程,最终输入至土壤、水域及人工设施,影响陆地生态环境。因此,降雪中污染物的研究能够对污染物的环境分布及环境行为研究提供重要材料和依据^[14~16]。已

有很多关于降雪中多氯联苯、多环芳烃、农药等 POPs 的研究^[17~19],但是关于降雪中 PFOS 和 PFOA 的研究鲜见报道。国外研究者发现 PFOS 和 PFOA 是广泛存在的大气污染物^[20~22],但国内鲜见 PFOS 和 PFOA 的大气污染研究。

本研究目的是通过考察沈阳市降雪中 PFOS 和 PFOA 的浓度,揭示沈阳市大气中该类物质的污染状况和规律,以期阐明 PFOS 和 PFOA 在环境中的来源、分布、迁移行为及人群暴露评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 降雪日气象条件

降雪日气象资料由辽宁省气象局提供。2006-02-06 和 2006-02-25 的主要气象条件见表 1。

1.2 仪器与试剂

表 1 降雪日气象条件

时间	气温/℃		降水量 /mm	日平均相对 湿度/%	日平均风速 /m·s ⁻¹	主导风向
	最高	最低				
2006-02-06	-2.4	-8.6	3.3	89	3.4	东南转东北
2006-02-25	-3.2	-9.4	18.3	87	3.5	东北

全氟辛烷磺酸钾和全氟辛酸均为 Fluka 公司(瑞士)产品,用于配制 PFOS 和 PFOA 标准溶液。ADVANTEC GA 100 玻璃纤维滤膜(孔径 1.0 μm)为 ADVANTEC 公司产品(东京,日本),JAWPO4700 渗透膜(孔径 1.0 μm)为 Millipore 公司产品(东京,日本)。Presep-C Agri 吸附柱为和光纯药公司产品(大阪,日本),临用前用 10 mL 甲醇冲洗 2 次。Sep-Pak Plus 型水样浓缩器为 Waters 公司产品(美国)。高压液相色谱(Agilent 1100 型)/质谱(Agilent MSD SL 型)联用仪为 Agilent 公司产品(美国)。

1.3 采样点分布与雪样采集方法

采样区域包括沈阳市区及郊区(图 1),1~16 号采样点位于郊区,17~36 号采样点位于市区。2006-02-06 于各采样点采集 36 个样品。2006-02-25 在前次采样点 4、6、7、22、25 号采集 5 个样品。采集雪样时,剥除表面可能受到污染的雪,取表面以下地面以上部分雪,装入聚乙烯袋中密封。采样容器和前处理用器皿均事先清洗后,用甲醇洗涤、干燥后使用。样品均于降雪后 24 h 内采集。

1.4 样品前处理

样品在实验室融化,融雪水先经 ADVANTEC GA 100 玻璃纤维滤膜粗滤后,再经 JAWPO4700 渗透膜细滤,去除水中的悬浮物。过滤、净化的融雪水以

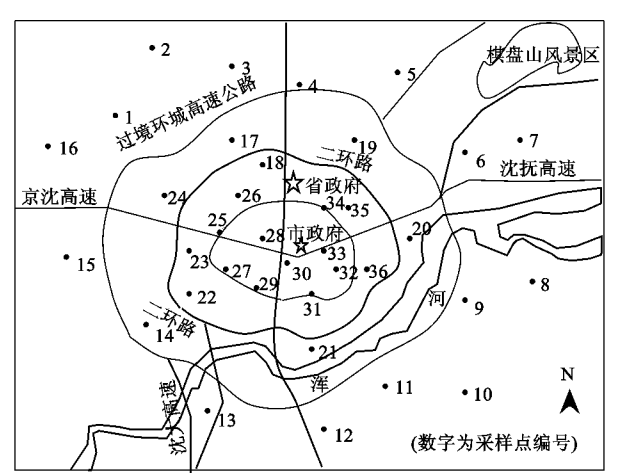


图 1 沈阳市降雪采样点分布示意

Fig.1 Sampling sites of snow in Shenyang

10.0 mL·min⁻¹流速通过连接于 Sep-Pak Plus 型浓缩器的 Presep-C Agri 固相萃取柱,富集、萃取水中的 PFOS 和 PFOA。被吸附的 PFOS 和 PFOA 用 2.0 mL 甲醇洗脱、高纯氮气挥发溶剂定容至 1.0 mL 后,进行 HPLC/MS 定量分析。去离子水用相同的固相萃取柱去除其中的 PFOS 和 PFOA,作为实验用水,用于冲洗容器、配置标准溶液和作流程空白等。

1.5 分析方法

液相色谱:色谱柱为 Zorbax XDB C-18(Agilent

Nrrow-Bore 2.1 × 150 mm, 5 μm). 流动相为 CH₃CN 和 CH₃COONH₄ (10 mmol•L⁻¹) 的混合液, 其比例为 45:55, 流速 0.2 mL•min⁻¹, 柱温 40℃. 进样量为 10.0 μL.

质谱: 电离源为电喷雾电离源负源(ESI⁻), 喷雾器压力为 345 kPa(N₂), 辅助气(N₂)流量为 10.0 L•min⁻¹, 雾化温度 350℃. 毛细管电压: 4 000 V. 离子源电压: 180 V. 选择性 PFOS 和 PFOA 监测离子质荷比(*m/z*)分别为 499 和 413 的带负电准分子离子.

1.6 质量控制/质量保证

以去 PFOS 和 PFOA 的实验用水作为流程空白对照, 以排除样品采集和处理过程可能造成的污染. PFOS 和 PFOA 的水样品加标平均回收率分别为 105.86% 和 99.67%, 变异系数分别为 7.0% 和 5.9%. 水样品中 PFOS 和 PFOA 的检测限均为 0.1 ng•L⁻¹.

1.7 统计方法

采用 SPSS 10.0 软件进行数据的统计分析. 本

研究数据经分析为对数正态分布, 因而结果用几何平均值和 95% 置信区间表示. 不同区域和不同时间降雪中 PFOS 和 PFOA 浓度的差异显著性检验采用秩和检验法.

2 结果与分析

2.1 PFOS 和 PFOA 的分布状况

沈阳市区和郊区 2006-02-06 和 2006-02-25 降雪的全部样品中均检出 PFOS 和 PFOA(表 2). 2006-02-06 的 36 个降雪样品融雪水中 PFOS 和 PFOA 浓度的几何平均值分别为 2.0 ng•L⁻¹ (范围: 0.4 ~ 46.2 ng•L⁻¹) 和 3.6 ng•L⁻¹ (范围: 1.6 ~ 22.4 ng•L⁻¹). PFOS 和 PFOA 浓度的 95% 置信区间分别为 1.5 ~ 2.8 ng•L⁻¹ 和 3.1 ~ 4.2 ng•L⁻¹. PFOS 和 PFOA 的最高浓度值和最低浓度值分别相差 77 倍和 14 倍. PFOS 浓度在小于 3.0 ng•L⁻¹ 范围内的样品占全部样品的 69%, PFOA 浓度在 2.0 ~ 4.9 ng•L⁻¹ 范围内的样品占全部样品的 86%(图 2).

表 2 沈阳市降雪中 PFOS 和 PFOA 的浓度 ¹⁾ /ng•L ⁻¹								
Table 2 Concentration of PFOS and PFOA in snow in Shenyang/ng•L ⁻¹								
采样点	PFOS	PFOA	采样点	PFOS	PFOA	采样点	PFOS	PFOA
1	1.4	2.6	13	3.0	3.8	25	4.2(5.2)	3.6(2.2)
2	2.4	3.2	14	2.0	2.4	26	1.4	2.6
3	2.6	3.8	15	0.4	2.2	27	2.0	4.4
4	5.0(2.0)	2.8(1.4)	16	4.2	3.6	28	0.6	3.0
5	46.2	22.4	17	2.4	4.2	29	0.6	3.8
6	0.8(1.2)	3.8(3.4)	18	3.0	4.6	30	0.8	2.8
7	1.6(2.4)	4.6(2.0)	19	1.2	5.0	31	9.4	7.0
8	6.2	4.4	20	1.2	2.6	32	4.6	4.0
9	0.8	4.8	21	1.0	1.6	33	1.2	3.6
10	0.8	4.0	22	0.6(1.9)	6.0(2.6)	34	1.0	3.8
11	5.0	1.6	23	0.8	4.8	35	2.2	3.2
12	10.4	3.4	24	2.6	2.4	36	2.6	2.6

1)括号内数字为 2006-02-25 降雪中 PFOS 和 PFOA 的浓度

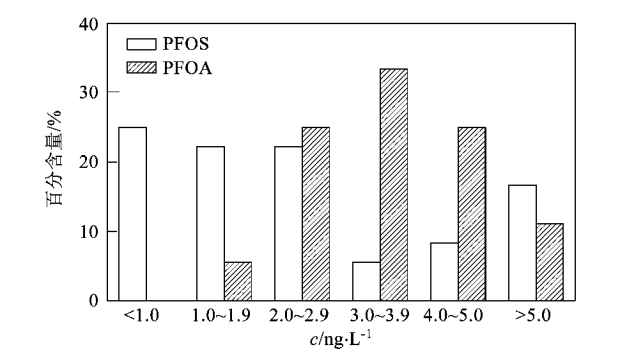


图 2 PFOS 和 PFOA 浓度数值在不同范围内的分布
Fig.2 Concentration distribution of PFOS and PFOA in different ranges

2.2 PFOS 和 PFOA 的空间和时间分布

2006-02-06 沈阳郊区(1 ~ 16 号)降雪中 PFOS 和 PFOA 浓度的几何平均值分别为 2.6 ng•L⁻¹ 和 3.7 ng•L⁻¹, 95% 置信区间分别为 1.5 ~ 4.6 ng•L⁻¹ 和 2.8 ~ 4.9 ng•L⁻¹. 2006-02-06 沈阳市区(17 ~ 36 号)降雪中 PFOS 和 PFOA 浓度的几何平均值分别为 1.6 ng•L⁻¹ 和 3.6 ng•L⁻¹, 95% 置信区间分别为 1.2 ~ 2.2 ng•L⁻¹ 和 3.1 ~ 4.2 ng•L⁻¹.

沈阳市冬季主导风向为北风, 为考察季节主导风向对于 PFOS 和 PFOA 浓度的影响, 同时为避免人口及产业密集程度差异的影响, 比较北部郊区(1 ~ 5

号)和南部郊区(11~16号)降雪中 PFOS 和 PFOA 的浓度.1~5号采样点中 PFOS 和 PFOA 的平均浓度均为 $4.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,11~16号采样点降雪中 PFOS 和 PFOA 的平均浓度均为 $2.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,北部高于南部.2006-02-06 当日的主导风向为东南转东北,为考察风向对于大气中 PFOS 和 PFOA 浓度的即时影响,比较东部郊区(6~10号)和西部郊区(1,13~16号)降雪中 PFOS 和 PFOA 的浓度.东部郊区降雪中 PFOS 和 PFOA 的平均浓度分别为 $1.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4.3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,西部郊区降雪中 PFOS 和 PFOA 的平均浓度分别为 $1.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.8\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.东部和西部郊区降雪中 PFOS 浓度差异不显著,东部降雪中 PFOA 浓度高于西部.

2006-02-25 的 5 个降雪样品中,PFOS 和 PFOA

的浓度几何平均值分别为 $2.2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (范围: $1.2\sim 5.2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和 $2.2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (范围: $1.4\sim 3.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).2006-02-06 相应 5 个采样点降雪中,PFOS 和 PFOA 的浓度几何平均值分别为 $1.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.2 次降雪中 PFOS 浓度差异不显著,2006-02-25 降雪中 PFOA 浓度高于 2006-02-06.

2.3 降雪中 PFOS 和 PFOA 浓度的相关性

2006-02-06 沈阳市全部降雪样品(1~36号)以及郊区降雪样品(1~16号)中 PFOS 和 PFOA 浓度呈显著正相关关系($p < 0.01$),如图 3(a)、3(b).但去除 PFOS 和 PFOA 的最高浓度点后,两者间无相关性($p > 0.05$).市区降雪样品(17~36号)中 PFOS 和 PFOA 浓度呈正相关关系($p < 0.05$),如图 3(c).市中心区(21,27~33,36号)降雪中 PFOS 和 PFOA 呈

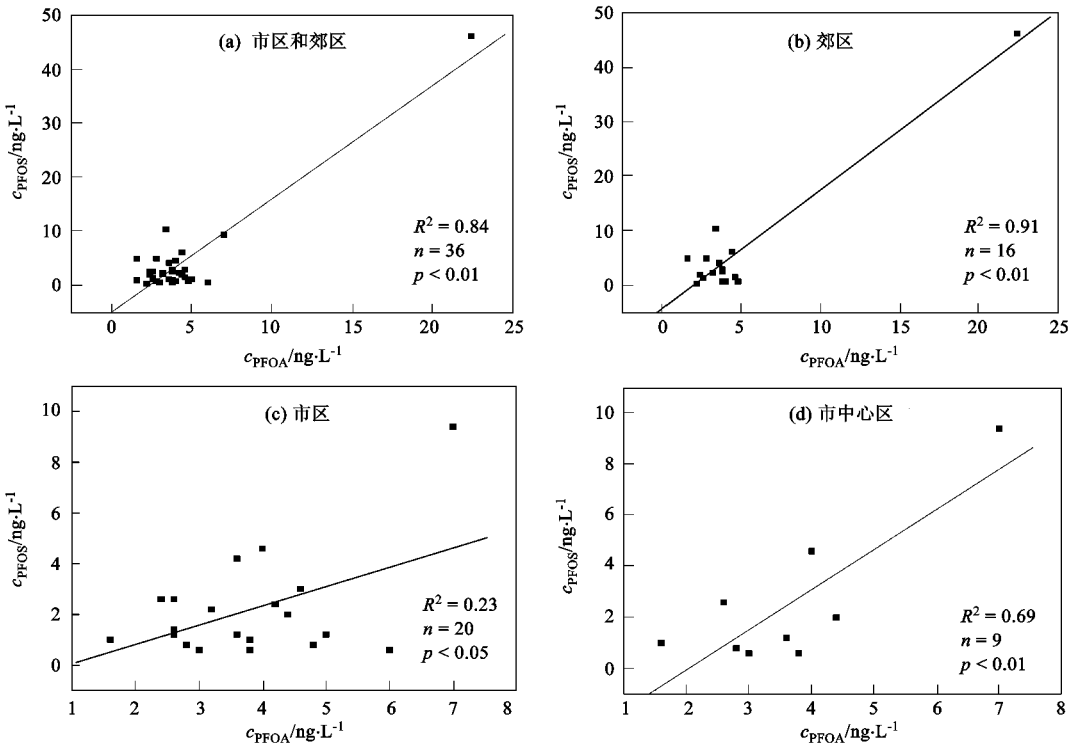


图 3 沈阳市各区域降雪中 PFOS 和 PFOA 浓度的相关性

Fig.3 Correlation of PFOS and PFOA concentration in the snow collected from different areas in Shenyang

显著正相关关系($p < 0.01$),如图 3(d).

3 讨论

3.1 沈阳市降雪中 PFOS 和 PFOA 的污染状况及其环境行为分析

本调查发现,降雪样品中 PFOS 和 PFOA 的阳性检出率为 100%,表明沈阳市区及郊区的大气中普遍存在 PFOS 和 PFOA 污染.沈阳市降雪中 PFOS 的

几何平均浓度为 $2.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,主要分布在小于 $3.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$;PFOA 的几何平均浓度为 $3.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,主要分布在 $2.0\sim 4.9\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.PFOS 和 PFOA 是广泛存在的大气污染物,但是由于目前没有大气环境中本底值资料,还无法评价沈阳地区 PFOS 和 PFOA 的污染程度.而且无国内其它地区大气中 PFOS 和 PFOA 的监测结果,也无法比较地区间的污染水平和污染规律.因此 PFOS 和 PFOA 的环境本底值调查对于这类

物质的环境污染调查具有重要意义,亟需开展相关研究工作。

大气中的 PFOS 和 PFOA 污染将会对地面环境造成影响。一方面,降雪中的污染物会直接污染土壤,同时融雪水可能引起地下水及江河湖泊 PFOS 和 PFOA 的污染,最终很有可能造成饮用水的污染。同时降雪在融化过程中 PFOS 和 PFOA 可能有部分挥发进入大气,因此有必要进一步研究 PFOS 和 PFOA 的环境迁移行为。

目前人群对 PFOS 和 PFOA 的暴露途径还不确定^[23],本研究结果表明吸入大气中含 PFOS 和 PFOA 的气溶胶可能是人体对该类物质的暴露途径之一。此外,此前已在沈阳的浑河和饮用水中检出了 PFOS 和 PFOA^[24],虽然目前还不清楚经食物暴露水平,但食物或水也可能是 PFOS 和 PFOA 进入人体的方式。以上几种暴露途径可以解释沈阳地区一般人群血清中均有检出 PFOS 和 PFOA。沈阳地区无职业性 PFOS 系列产品接触史人群血清中的 PFOS 和 PFOA 的浓度水平研究发现,男女血清中 PFOS 浓度几何均数分别为 $40.73 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $45.46 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,而且高于美国人和日本人水平^[6]。

3.2 沈阳市降雪中 PFOS 和 PFOA 分布的空间及时间规律

PFOS 和 PFOA 的浓度分布与沈阳地区人口分布和产业分布未见明显关系。PFOS 和 PFOA 是人工合成的化合物,无天然来源。但是本研究中 PFOS 和 PFOA 的最高浓度点并未出现在人口和产业密集的市区,而是出现在郊区朱尔屯(PFOS: $46.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; PFOA: $22.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),郊区降雪中 2 种物质的几何平均浓度也高于市区。与本研究结果不同,Sasaki 等的研究结果表明,日本城市大气中的 PFOS 浓度高于郊区^[20]。而以往很多降水中有有机污染物的调查结果也是城市降水中污染物浓度高于乡村地区^[25-27]。PFOS 和 PFOA 的最高浓度出现在郊区同 1 个采样点,提示附近可能存在污染源或与当地采暖方式有关,该推测还需要进一步研究。此外,PFOS 和 PFOA 的用途非常广泛,PFOS 和 PFOA 还可能由其它含氟化合物转化而来,因此使得 PFOS 和 PFOA 的分布情况十分复杂。

沈阳北部郊区降雪中 PFOS 和 PFOA 的平均浓度高于南部郊区。但是由于北部郊区第 5 号采样点浓度异常高,去除该采样点后,北部郊区与南部郊区无显著差异,所以还无法确定冬季主导风向对沈阳市大气中 PFOS 和 PFOA 浓度长期影响的规律。虽然

季节风向因素在较大尺度上对大气中污染物的分布有显著的影响,但在相对较小尺度的区域上可能无显著影响。东部郊区降雪中 PFOS 浓度与西部郊区接近,而 PFOA 浓度高于西部郊区。2 种化合物的分布规律不同,可能与两者的污染源、环境迁移行为有关。此外,降雪当日的风力较小,即时风向对于 PFOS 和 PFOA 在大气中分布的影响可能较微弱。

PFOS 在 2006-02-06 和 2006-02-25 的 2 次降雪中 5 个采样点的浓度差异不显著。由表 1 中 2 d 的气象条件可见,2 d 的温度、相对湿度和风速相近,因而降雪的状态即对 PFOS 和 PFOA 的捕捉能力相近,而且风对大气中污染物的稀释作用相近。在气象因素相近的情况下,2 次降雪中 PFOS 浓度相近,说明沈阳市有较稳定的 PFOS 来源持续向大气中输送该类物质。但 2006-02-25 降雪中 PFOA 浓度高于 2006-02-06,原因可能为 PFOA 与 PFOS 的污染源或环境行为不同,因而 PFOA 与 PFOS 在 2 次降雪中的污染规律不同。

3.3 PFOS 和 PFOA 浓度的相关性

沈阳市全部降雪样品中 PFOS 和 PFOA 浓度呈正相关,但去除 PFOS 和 PFOA 的最高浓度点后,降雪中 PFOS 和 PFOA 浓度无显著相关性。郊区采样点的结果类似。沈阳市区($n = 20$)降雪中 PFOS 和 PFOA 浓度呈正相关关系,市中心区 9 个样品中 PFOS 和 PFOA 浓度呈显著正相关,说明该区域内的 PFOS 和 PFOA 可能具有相同或相近的来源。与本研究在环境中发现 PFOS 和 PFOA 的浓度具有相关性外,在野生动物体内也发现类似的现象,如 Dai 等的研究结果表明熊猫血清中的 PFOS 和 PFOA 浓度呈显著正相关关系^[28]。

4 结论

(1)沈阳市大气中广泛存在 PFOS 和 PFOA 污染。降雪中 PFOS 和 PFOA 的浓度分别主要分布在小于 $3.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2.0 \sim 4.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。郊区高于市区。

(2)PFOS 在 2 次降雪中浓度差异不显著,2006-02-25 降雪中 PFOA 浓度高于 2006-02-06 降雪。两者的局部区域污染源或环境行为可能不同。

(3)降雪中的污染物会进入土壤,地下水及江河湖泊。该过程可能是 PFOS 和 PFOA 的重要的环境迁移行为。吸入大气中含 PFOS 和 PFOA 的气溶胶可能是人体对该类物质的暴露途径之一。

(4)沈阳市市中心区域内的 PFOS 和 PFOA 污染可能具有共同的来源。

参考文献:

[1] Giesy J P, Kannan K. Perfluorochemical surfactants in the environment [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(7): 146A ~ 152A.

[2] Schultz M M, Barofsky D F, Field J A. Fluorinated alkyl surfactants [J]. Environ Eng Sci, 2003, 20(5): 487 ~ 501.

[3] 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.

[4] Nakayama S, Harada K, Inoue K, et al. Distributions of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Japan and their toxicities [J]. Environmental Sciences, 2005, 12(6): 293 ~ 313.

[5] Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(7): 1339 ~ 1342.

[6] 金一和,刘晓,张迅,等.人血清中全氟辛烷磺酰基化合物污染现状[J].中国公共卫生, 2003, 19(10): 1200 ~ 1201.

[7] Martin J W, Smithwick M M, Braune B M, et al. Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(2): 373 ~ 380.

[8] Smithwick M, Muir D C, Mabury S A, et al. Perfluoroalkyl contaminants in liver tissue from East Greenland polar bears (Ursus maritimus) [J]. Environ Toxicol Chem, 2005, 24(4): 981 ~ 986.

[9] Martin J W, Whittle D M, Muir D C, et al. Perfluoroalkyl contaminants in a food web from Lake Ontario [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(20): 5379 ~ 5385.

[10] 金一和,汤先伟,曹秀娟,等.全球性全氟辛烷磺酰基化合物污染及其生物效应[J].自然杂志, 2002, 24(6): 344 ~ 348.

[11] 郭睿,蔡亚岐,江桂斌,等.全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的污染现状与研究趋势[J].化学进展, 2006, 18(6): 808 ~ 812.

[12] 李莹,金一和.全氟辛磺酸对大鼠中枢神经系统谷氨酸含量的影响[J].毒理学杂志, 2004, 18(4): 232 ~ 233.

[13] 范轶欧,金一和,麻懿馨,等.全氟辛磺酸染毒小鼠骨髓细胞微核率和精子质量的变化[J].毒理学杂志, 2004, 18(4): 245 ~ 247.

[14] Dasch J M, Wolff T J. Trace inorganic species in precipitation and their potential use in source apportionment studies [J]. Water Air Soil Pollut, 1989, 43(3-4): 401 ~ 412.

[15] 刘俊华,王文华,彭安.降水中汞及其它元素来源的识别分析[J].环境科学, 2000, 21(2): 77 ~ 80.

[16] 张东启,秦大河,任贾文,等.珠穆朗玛峰地区新降雪的化学特征[J].环境科学, 2001, 22(2): 123 ~ 125.

[17] Franz T P, Eisenreich S J. Snow scavenging of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in Minnesota [J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(12): 1771 ~ 1778.

[18] 王静,朱利中.交通干线空气中多环芳烃的干、湿沉降[J].中国环境科学, 2005, 25(4): 471 ~ 474.

[19] Hageman K J, Simonich S L, Campbell D H, et al. Atmospheric deposition of current-use and historic-use pesticides in snow at national parks in the western united states [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(10): 3174 ~ 3180.

[20] Sasaki K, Harada K, Saito N, et al. Impact of airborne perfluorooctane sulfonate on the human body burden and the ecological system [J]. Bull Environ Contam Toxicol, 2003, 71(2): 408 ~ 413.

[21] Moriwaki H, Takatah Y, Arakawa R. Concentration of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes [J]. J Environ Monit, 2003, 5(5): 753 ~ 757.

[22] Boulanger B, Peck A M, Schnoor J L, et al. Mass budget of perfluorooctane surfactants in lake Ontario [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(1): 74 ~ 79.

[23] Kärman A, Van Bavel B, Järnberg U, et al. Perfluorinated chemicals in relation to other persistent organic pollutants in human blood [J]. Chemosphere, 2006, 64(9): 1582 ~ 1591.

[24] 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.

[25] Schrimpf E, Thomas W, Herrman R. Regional patterns of contaminants (PAH, pesticides and trace metals) in snow of northeast Bavaria and their relationship to human influence and orographic effects [J]. Water Air Soil Pollut, 1979, 11(4): 481 ~ 497.

[26] Sharma M, McBean E A. PAH deposition to snow surface: chemical analysis and interpretation of results [J]. Int J Environ Sci Pollut Res, 2001, 8(1): 11 ~ 18.

[27] Friesa E, Püttmann W. Occurrence of 4-Nonylphenol in rain and snow [J]. Atmos Environ, 2004, 38(13): 2013 ~ 2016.

[28] Dai J Y, Li M, Jin Y H, et al. Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in red panda and giant panda from China [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(18): 5647 ~ 5652.