

河流及污水处理厂全氟化合物排放估算

陈春丽^{1,2}, 王铁宇¹, 吕永龙^{1*}, 罗维¹, 耿静^{1,2,3}

(1. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 3. 太原理工大学经济管理学院, 太原 030024)

摘要: 为了解全氟化合物(PFCs)的环境排放强度, 利用通量计算的方法, 综合国内现有 PFCs 监测数据, 对我国部分主要流域的河流水体和部分主要城市的污水处理厂 PFCs 排放通量进行了估算研究. 环渤海北部沿海区域主要河流水体中全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)排放总通量分别为 122 kg/a 和 216 kg/a, 其中大辽河和大凌河分别为该区域 PFOS 和 PFOA 排放的主要河流. 珠江和长江是中国 PFOS 排放的主要河流, PFOS 排放通量分别为 4.47×10^3 kg/a 和 807 kg/a. 长江和黄浦江为中国 PFOA 排放的主要河流, PFOA 排放通量分别为 3.92×10^4 kg/a 和 1.60×10^4 kg/a. 天津市和北京市污水处理厂人均 PFOS 排放量分别为 $291 \mu\text{g} \cdot (\text{a} \cdot \text{人})^{-1}$ 和 $221 \mu\text{g} \cdot (\text{a} \cdot \text{人})^{-1}$, 远低于瑞士和美国污水处理厂的人均 PFOS 排放量. 城市污泥 PFCs 排放量较高区域多集中在 PFCs 相关生产厂家集中省份的工业较发达城市. 研究结果可为进一步进行污染源识别以及控制和减少 PFCs 污染和排放提供科学依据.

关键词: 全氟辛烷磺酸; 全氟辛酸; 污水处理厂; 活性污泥; 河流排放通量

中图分类号: X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)04-1073-08

Estimation of Perfluorinated Compounds Emissions from Major Rivers and Wastewater Treatment Plants in China

CHEN Chun-li^{1,2}, WANG Tie-yu¹, LÜ Yong-long¹, LUO Wei¹, GENG Jing^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Business Administration College, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: In order to estimate the environmental emissions of perfluorinated compounds (PFCs), mass calculation method and monitoring data available were used to estimate the mass discharges of PFCs from some major rivers and several wastewater treatment plants (WWTP) in several cities in China. Total river mass discharges of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in main rivers from coastal regions of the North Bohai Sea (NBS) were 122 kg/a and 216 kg/a, respectively, and the Daliao River and Dalin River contributed mostly to the total discharge of PFOS and PFOA in this area. Highest level of PFOS discharges were found in the Pearl River Delta and Yangze River, which were 4.47×10^3 kg/a and 807 kg/a respectively. The highest level of PFOA discharges were found in Yangze River and Huangpu River, which were 3.92×10^4 kg/a and 1.60×10^4 kg/a respectively. The per capita discharge of PFOS from WWTP in Beijing and Tianjin were $291 \mu\text{g}/(\text{a} \cdot \text{person})$ and $221 \mu\text{g}/(\text{a} \cdot \text{person})$, respectively, much less than the average per capita discharge of PFOS from WWTP in Switzerland and the USA. Relatively greater sewage sludge PFCs emissions were concentrated in industrialized cities where PFCs related industries were located. The results can be used for the identification of sources and emission control of PFCs in the future.

Key words: perfluorooctane sulfonate (PFOS); perfluorooctanoic acid (PFOA); wastewater treatment plant (WWTP); sewage sludge; river mass discharge

鉴于全氟辛烷磺酸(PFOS)类物质具有较强的生物累积性、持久性、长距离传输性及广泛分布的特点, 基于风险控制的理念, PFOS 及其盐类于 2009 年 5 月被列入《斯德哥尔摩公约》新增持久性有机污染物(POPs) 优控名单^[1]. PFOS 是一种人工合成的含氟助剂, 属于全氟化合物(PFCs)的一种, 因具有疏水疏油等特性, 通常被作为表面活性剂广泛应用于纺织、皮革、半导体、金属电镀、消防、包装、照相以及印刷等行业, 应用范围极为广泛, 涉及到人类生活的方方面面. 相对于其他 POPs 而言, PFOS 是迄今为

止世界上最难降解的 POPs 之一^[2,3], 且在整个环境中无处不在^[4-6]. 全氟辛酸(PFOA)与 PFOS 有诸多相似性, 它与 PFOS 密切相关, 主要用于泡沫灭火剂、纺织品和纸张的拒水拒污处理.

环境中 PFOS 和 PFOA 主要来源于 PFOS 和

收稿日期: 2010-04-27; 修订日期: 2010-09-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41071355); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407307); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07209-010); 城市与区域生态国家重点实验室项目(SKLURE2008-1-4)

作者简介: 陈春丽(1982~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为污染生态学, E-mail: hncchen@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yllu@rcees.ac.cn

PFOA 相关物质的生产、应用以及使用过程中所造成的“直接”排放和生产过程中形成的化学杂质或是在环境中可降解或转化为 PFOS 或 PFOA 物质的释放而造成的“间接”排放^[7-9]. 污水的排放是受纳水体环境受污染的一个重要原因^[10,11], 污水处理厂的污水是水生生态系统中 PFOS 和 PFOA 等 PFCs 的主要来源^[12-15], 相关研究表明河流水体中 PFOS 的含量与附近污水处理厂的污水排放量密切相关^[16,17]. 据估计, 约 450 ~ 2 700t 的 PFOS 主要通过防污处理过的地毯、防水衣、轻水灭火器等物品的废弃物方式释放至废水中^[18], 其中约 85% 的 PFOS 排放是由于相关消费品的使用以及处置后的废弃而造成的.

PFCs 用途广泛, 排放源复杂, 目前国际上有关其排放估算的研究相对较少^[7,18,19], 中国鲜见相关报道, 有关 PFCs 排放强度及污染范围等情况我国尚不掌握. 为更好地了解中国 PFCs 的环境水平与环境排放之间的关系, 本研究利用通量估算方法, 对环渤海主要入海河流以及中国其他部分主要河流的年均 PFCs 排放通量进行估算, 同时针对城市污水处理厂所排放的废水及活性污泥可能引起的 PFCs 排放进行估算和对比分析, 以期有针对性地深入开展 PFCs 监测和风险分析以及采取合理的风险控制措施提供科学依据.

1 中国河流 PFCs 排放通量估算

1.1 河流 PFCs 排放通量估算方法

相对于其他 POPs 而言, PFOS 和 PFOA 具有一

定的水溶性. 因此基于水溶性和持久性等特点, PFOS 和 PFOA 的环境归宿相对来说较容易回推, 虽然它们前体的形成可能会使得回推过程较为复杂. 当 PFOS 和 PFOA 释放到水体中后, 它们通常不会发生降解, 也不会挥发^[7]. PFOA 对固相物质的吸附力很弱, 而 PFOS 似乎对固相物质的吸附力也很有限^[20]. 基于这些特点, 它们被建议作为全球水循环的示踪物或指示剂^[21]. PFCs 排放估算主要基于 3 个假设前提^[7,19]: ①PFOS 和 PFOA 均为完全保守的化学物质, 是完全守恒的; ②它们不会经过明显的化学转化, 保持溶解状态; ③它们不会被沉积物或者鱼类等生物吸附或富集. 因此, 在这 3 个假设前提下, 所有从排放源到河流监测点位过程中可能引起的 PFCs 损失均可忽略不计, 而且可认为它们的排放量不随时间改变.

基于以上假设, 可根据河流某点位水体中实际所监测的 PFOS 或 PFOA 浓度来估算出某一化学物质 i (i 为 PFOS 或 PFOA 等 PFCs) 在该河流此点位 (x, y) 的排放通量 E (kg/a). 估算方法见公式 (1)^[7,19].

$$E(x,y) = Q(x,y)c_i(x,y) \tag{1}$$

式中, $E(x,y)$ 表示河流排放通量, $Q(x,y)$ 表示河流流量 (m^3), $c_i(x,y)$ 表示污染物的实际浓度 (ng/L).

1.2 环渤海北部沿海主要河流 PFCs 排放通量估算

由公式 (1) 可知, PFCs 排放估算主要依赖于河流径流量及河流水体中污染物的浓度. 环渤海北部沿海主要河流 PFCs 平均浓度^[22] 以及河流流量^[23] 见表 1.

表 1 环渤海北部沿海河流年径流量以及河流水体中 PFCs 平均浓度							
Table 1 River run-off and PFCs concentrations in surface water of rivers in the coastal areas of NBS							
河流	PFOS /ng·L ⁻¹	PFOA /ng·L ⁻¹	PFHpA /ng·L ⁻¹	PFNA /ng·L ⁻¹	PFDA /ng·L ⁻¹	PFPeA /ng·L ⁻¹	年径流量 × 10 ⁸ /m ³
大洋河	9.20	6.61	0.90	8.02	10.4	<2.0	31.0
鸭绿江	4.10	0.71	0.54	<2.0	1.33	<2.0	29.2
复洲河	<0.2	<1.0	1.80	<2.0	<0.2	<2.0	2.37
碧流河	<0.2	<1.0	2.24	<2.0	<0.2	2.28	6.14
陡河	<0.2	5.52	1.62	<2.0	<0.2	<2.0	13.1
青龙河	<0.2	2.42	1.26	<2.0	<0.2	<2.0	0.07
双龙河	<0.2	2.88	1.12	<2.0	<0.2	<2.0	0.08
滦河	0.96	2.39	1.65	<2.0	<0.2	<2.0	29.0
六股河	<0.2	<1.0	<1.0	<2.0	<0.2	<2.0	6.02
五里河	3.70	9.05	<1.0	<2.0	<0.2	<2.0	0.20
大凌河	1.51	74.0	12.9	<2.0	0.16	<2.0	19.6
大辽河	16.2	7.15	6.15	<2.0	2.85	1.70	46.6

由表 1 可知,环渤海北部沿海一些河流水体中 PFCs 的浓度低于检测限,因此,若某一 PFC 的浓度低于检测限,则认为此 PFC 在该河流无排放. 根据公式(1)的计算方法估算出环渤海北部沿海主要入海河流 PFCs 排放通量(见表 2). 由表 2 可知,环渤海北部沿海主要入海河流 PFOS 总排放通量为 121.8 kg/a, PFOA 总排放通量为 215.5 kg/a, PFHpA 总排放通量为 67.08 kg/a, PFNA 总排放通量为 24.86 kg/a, PFDA 总排放通量为 49.72 kg/a, PFPeA 总排放通量为 9.32 kg/a.

为了对比区域主要入海河流 PFC 排放量分布情况及其对总 PFCs 排放量的贡献率,分析了不同河流 PFC 物质排放量的谱图特征(图 1).

由图 1 可见,环渤海北部沿海主要入海河流中不同 PFC 的谱图特征具有很多相似性. 在 PFOS、

表 2 环渤海北部沿海主要河流 PFCs 排放通量¹⁾/kg·a⁻¹

Table 2 PFCs mass discharge from rivers in the coastal areas of NBS/kg·a⁻¹

河流	PFOS	PFOA	PFHpA	PFNA	PFDA	PFPeA
大洋河	28.5	20.5	2.78	24.9	32.2	—
鸭绿江	12.0	2.07	1.58	—	3.88	—
复洲河	—	—	0.43	—	—	—
碧流河	—	—	1.38	—	—	1.40
陡河	—	7.23	2.12	—	—	—
青龙河	—	0.02	0.01	—	—	—
双龙河	—	0.02	0.01	—	—	—
滦河	2.79	6.94	4.79	—	—	—
六股河	—	—	—	—	—	—
五里河	0.07	0.18	—	—	—	—
大凌河	2.96	145	25.3	—	0.31	—
大辽河	75.5	33.3	28.7	—	13.3	7.92
排放总量	122	216	67.1	24.9	49.7	9.32

1) —表示无排放,下同

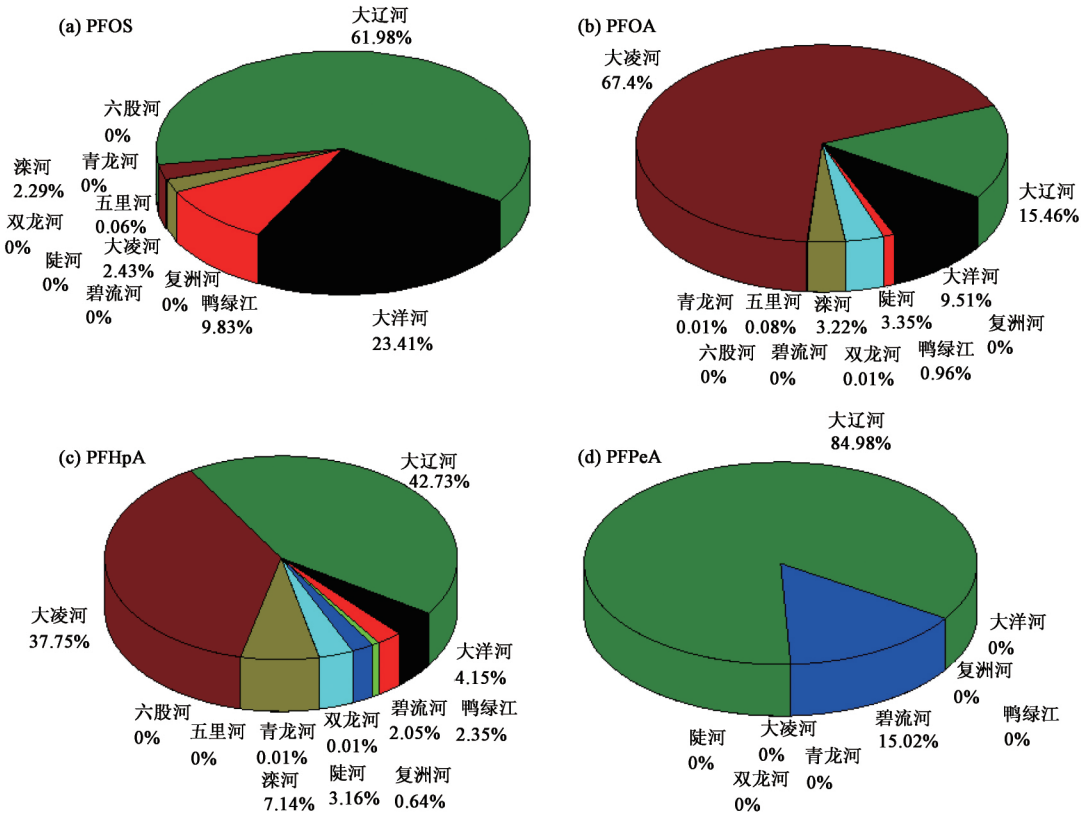


图 1 环渤海北部沿海区域不同河流全氟化合物排放量对比

Fig. 1 Comparison of PFCs mass discharge from different rivers in the coastal areas of NBS

PFOA、PFHpA 以及 PFPeA 谱图中,大辽河的排放量在该区域总排放量中均占有较大比重;另外,大洋河、大凌河以及碧流河也在大多数 PFC 的河流排放量中占有一定比重. 就 PFOS 而言,所估算的大辽河排放量为 75.5 kg/a,约占该区域河流 PFOS

总排放量的 62%,比重最大;其次为大洋河,PFOS 排放量为 28.5 kg/a,约占该区域河流 PFOS 总排放量的 23%,鸭绿江 PFOS 排放量约占该区域河流 PFOS 总排放量的 10%,而其余各河流所占比例非常小,基本可忽略不计. 就 PFOA 而言,所估算的大

凌河排放量为 145 kg/a, 约占整个区域沿海河流 PFOA 总排放量的 67%, 排放量所占比重最大; 其次为大辽河和大洋河, 分别占 15% 和 9%. 就 PFHpA 而言, 大辽河和大凌河均占有较高比重, 分别占该区域河流 PFHpA 总排放量的 43% 和 38%, 另外, 滦河、陡河、大洋河、鸭绿江和碧流河也占有较小比重. PFNA 仅在大洋河有较少的排放量, 排放量估算值为 24.9 kg/a, 其余河流基本无排放. 大洋河 PFDA 的排放量为 32.2 kg/a, 是该区域 PFDA 排放的主要河流, 其次为大辽河, PFDA 排放量为

13.3 kg/a. PFPeA 仅在大辽河和碧流河有较少排放, 其余各河流水体因 PFPeA 浓度低于检测限, 均认为是零排放.

1.3 中国主要河流 PFOS 和 PFOA 排放通量估算

依据 1.1 节中公式 (1) 所示的排放量计算方法, 结合中国河流地表水中 PFOS 和 PFOA 浓度水平现状^[24], 对中国部分主要河流的 PFOS 和 PFOA 排放通量进行了初步估算. 各河流水体中 PFOS 和 PFOA 含量、多年平均径流量以及排放通量计算结果见表 3.

表 3 中国河流年径流量、PFOS 和 PFOA 浓度及河流排放通量¹⁾

Table 3 River run-off, concentrations of PFOS and PFOA in river water and mass discharge of PFOS and PFOA in main rivers in China					
点位	PFOS /ng·L ⁻¹	PFOA /ng·L ⁻¹	年径流量 × 10 ⁸ /m ³	PFOS 通量 /kg·a ⁻¹	PFOA 通量 /kg·a ⁻¹
长江	0.84	40.8	9.61 × 10 ³	807	3.92 × 10 ⁴
珠江流域	13.3	5.11	3.36 × 10 ³	4.47 × 10 ³	1.72 × 10 ³
松花江	2.37	0.32	7.98 × 10 ²	189	25.5
黄浦江	20.5	1.59 × 10 ³	1.01 × 10 ² [25]	206	1.60 × 10 ⁴
浑河(抚顺和沈阳段)	9.40	n. a	31.4 [26]	29.5	—
黄河(济南段)	1.68	n. a	5.60 × 10 ²	94.0	—

1) n. a 表示未检测, 下同

由表 3 可知, 相对而言, 珠江流域水体中因具有较高含量的 PFOS 残留, 长江因具有较大的年径流量成为中国 PFOS 排放的主要河流, PFOS 排放通量分别为 4.47 × 10³ kg/a 和 807 kg/a. 另外, 长江因具有较大的年径流量, 黄浦江因水体中具有较高含量的 PFOA 残留, 成为中国 PFOA 排放的主要河流, PFOA 排放通量分别为 3.92 × 10⁴ kg/a 和 1.60 × 10⁴ kg/a.

2 城市污水处理厂 PFOS 和 PFOA 排放估算

2.1 城市污水处理厂污水 PFCs 排放

据报道, 目前中国大多数水处理设施均不能去除污水中的有毒有机物以及其他的一些化学成分^[27]. 有关国内污水处理厂污水中 PFCs 的研究目前较少, 张宪忠等^[27]曾对天津某污水处理厂出水中 PFCs 的浓度进行了测定, 结果显示天津污水厂出水中存在较高的 PFCs 残留; Zhao 等^[28]对高碑店污水处理厂出水中 PFCs 的测定结果也显示一定量的 PFCs 存于污水处理厂废水中. 基于目前国内城市污水处理厂 PFCs 研究数据的有限性, 文中仅对北京和天津两城市污水处理厂污水排放量及人均排放量进行估算. 以张宪忠等^[27]和 Zhao 等^[28]的研究结果分别代表天津市和北京市污水处理厂出水的平均浓度, 并结合 2 个城市的污水实际处理统计情况, 估算

城市污水处理厂的 PFCs 年排放量及人均排放量. 其中污水处理厂 PFCs 年排放量的估算方法参考 Becker 等^[10]所使用的计算公式, 并经过单位转换后所得, 见式 (2):

Mla = (c_a × F) × 10⁻⁵ (2)

式中, Mla 表示污水处理厂 PFCs 年排放量 (kg/a); c_a 表示污水处理厂出水中 PFCs 的实测平均浓度 (ng/L); F 表示污水处理厂的年污水处理量 (万 t).

天津和北京两市人口^[29,30]、污水年处理量^[30]以及污水处理厂出水中各 PFC 平均浓度^[27,28]见表 4, 城市污水处理厂 PFCs 排放量及人均排放量计算结果见表 5.

从表 5 可知, 天津污水处理厂污水中各 PFC 的排放量均高于北京市污水处理厂的排放量. 根据相关环境年鉴统计数据^[31], 天津市城市污水处理厂的污水再生利用率为 1.7%, 而北京的城市污水再生利用率为 12.5%, 高于天津. 因此, 污水处理厂 PFC 的排放量可能与污水再生利用率有关. 另外, 由于工业废水中 PFOS 和 PFOA 的含量要明显高于生活和商业废水^[10,11], 因此, 工业类型以及污水处理厂所处理废水中工业废水和生活污水所占比例也是影响污水处理厂污水中 PFCs 排放量的一个可能原因. 对比分析不同 PFC 排放量可知, 天津市和北京市污水处理厂 PFOA 的排放均在城市污水处理厂 PFCs

年总排放量中占较大比重,天津市和北京市污水处理厂污水中 PFOA 的年排放量分别为 80.3 kg 和 0.66 kg,其中天津市污水处理厂污水中 PFOA 的排放量约为北京市污水处理厂排放量的 122 倍.就 PFOS 的排放而言,北京市污水处理厂污水中 PFOS 的年排放量为 0.49 kg,而天津市污水处理厂污水中 PFOS 的年排放量为 3.58 kg,约为北京市污水处理厂 PFOS 年排放量的 7 倍.

表 4 城市污水处理厂出水中全氟化合物浓度/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 4 Concentrations of PFCs in effluent from wastewater treatment plants/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$		
项目	天津	北京
人口 $\times 10^4$	1.23×10^3	1.76×10^3
污水处理量/万 t	3.93×10^4	9.49×10^4
PFOS	9.10	4.09
PFOA	204	5.51
PFNA	1.25	0.88
PFPeA	21.0	n. a
PFBA	29.7	n. a
PFBS	154	n. a
PFHxA	11.1	n. a
PFHpA	11.4	n. a
PFDA	1.25	n. a
PFDoA	1.01	n. a

表 5 城市污水处理厂污水中 PFCs 排放¹⁾

Table 5 PFCs discharge in effluent from wastewater treatment plant				
项目	城市 PFCs 排放量/ $\text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$		人均排放量/ $\mu\text{g}\cdot(\text{a}\cdot\text{人})^{-1}$	
	天津	北京	天津	北京
PFOS	3.58	0.49	291	221
PFOA	80.3	0.66	6.54×10^3	298
PFNA	0.49	0.10	40.0	47.4
PFPeA	8.24	0.20	671	89.7
PFBA	11.7	—	952	
PFBS	60.8	—	4.95×10^3	
PFHxA	4.38	—	357	
PFHpA	4.49	—	365	
PFDA	0.49	—	40.0	
PFDoA	0.40	—	32.3	

1) —表示未估算

据估算(表 5),天津市污水处理厂 PFOS 人均排放量为 $291 \mu\text{g}\cdot(\text{a}\cdot\text{人})^{-1}$, 约为 $0.80 \mu\text{g}\cdot(\text{d}\cdot\text{人})^{-1}$;北京市污水处理厂 PFOS 人均排放量为 $221 \mu\text{g}\cdot(\text{a}\cdot\text{人})^{-1}$, 约为 $0.61 \mu\text{g}\cdot(\text{d}\cdot\text{人})^{-1}$. 同其

他国家污水处理厂污水的人均 PFOS 排放量相比较,天津市和北京市污水处理厂污水的人均 PFOS 排放量均远低于瑞士 7 个污水处理厂^[14]的人均 PFOS 排放量 $[57 \mu\text{g}\cdot(\text{d}\cdot\text{人})^{-1}]$,也低于美国 10 个污水处理厂^[32]的 PFOS 人均排放量 $[42 \mu\text{g}\cdot(\text{d}\cdot\text{人})^{-1}]$.

2. 2 城市污水处理厂活性污泥中的 PFCs 排放

据报道,我国大多数污水处理厂活性污泥中均含有一定量的 PFCs,且 PFOS 和 PFOA 是活性污泥中主要存在的 2 种 PFC^[33],这与污水处理厂出水中 PFCs 的残留格局相一致.中国污水处理厂活性污泥中 PFCs 的浓度范围为 1~700 ng/g ,高于美国,且处理工业污水的污水处理厂活性污泥中 PFCs 的含量要高于生活污水处理厂活性污泥中 PFCs 的含量^[33].

根据中国部分城市污水处理厂活性污泥中 PFCs 残留现状^[33],并结合中国各重点城市污水处理实际情况^[31],估算重点城市污水处理厂活性污泥中 PFCs 的排放量.计算过程中假设各城市污水处理厂所产生的污泥均直接排放,且未经回收或循环再利用.污泥 PFCs 排放量计算公式如式(3)^[10]:

$$E(S) = c_s \times M_s$$

(3)

式中, $E(S)$ 为污水厂污泥 PFC 排放量; c_s 为活性污泥中 PFC 的实测浓度; M_s 为污水厂污泥年产生量.城市污水处理厂活性污泥产生量及其中 PFCs 含量见表 6^[31,33].各城市污泥中 PFCs 排放量的空间分布见图 2 和图 3.

从各城市污泥中 PFCs 排放量的空间分布来看,厦门、上海、广州、沈阳和杭州等工业较发达城市污水处理厂活性污泥中 PFOS 和 PFOA 的排放量相对较高(图 2),表明城市污泥 PFCs 排放量跟工业发达程度可能具有一定的关联性.另外,这 5 个城市均处于含氟化合物相关企业和生产厂家集中的省份,这也可能是城市污水处理厂活性污泥中 PFOS 和 PFOA 排放量相对较高的一个原因.厦门、上海、广州、沈阳和杭州这 5 个城市污水处理厂活性污泥中全氟化合物总量($\sum \text{PFCs}$)的排放量也相对较高(图 3),这与 PFOS 和 PFOA 是污泥中最主要的 PFCs 有关.同中国其他环境介质中 PFCs 残留^[24]相类似,城市污水处理厂活性污泥中 PFCs 排放量较高城市也多分布于中国的南部和东部沿海区域,同中国 PFCs 相关物质生产厂家的空间分布非常相似,由此推断中国 PFCs 相关物质的生产可能是环境中 PFCs 排放的主要来源.

表 6 城市污水处理厂活性污泥产生量及全氟化合物含量

Table 6 Discharge of sewage sludge and concentrations of PFCs in sewage sludge from wastewater treatment plant

城市	污泥产生量 /t·a ⁻¹	PFOS / ng·g ⁻¹	PFOA / ng·g ⁻¹	PFHxS / ng·g ⁻¹	PFHpA / ng·g ⁻¹	PFNA / ng·g ⁻¹	PFDA / ng·g ⁻¹	PFUnDA / ng·g ⁻¹	PFDoDA / ng·g ⁻¹	PFTA / ng·g ⁻¹
厦门	107 629	358	33. 6	0. 08	1. 48	43. 6	51. 9	102	7. 28	0. 28
广州	278 310	66. 5	36. 3	2. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00
重庆	159 096	0. 00	31. 9	0. 13	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00
大同	9 805	34. 6	0. 22	0. 78	0. 00	0. 00	0. 96	0. 00	0. 00	0. 00
沈阳	157 654	37. 5	28. 7	0. 06	0. 00	0. 22	0. 30	0. 00	0. 00	0. 00
西安	202 105	27. 9	1. 16	0. 20	0. 00	0. 00	1. 29	0. 85	0. 73	0. 00
天津	213 081	16. 2	0. 4	0. 00	0. 00	0. 48	1. 01	0. 99	1. 28	0. 00
临沂	15 900	26. 2	1. 01	0. 30	0. 00	0. 91	15. 6	2. 99	4. 27	0. 00
杭州	495 008	25. 4	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 84	0. 00	0. 00
合肥	105 320	17. 8	3. 34	0. 00	0. 00	0. 13	2. 05	1. 30	0. 00	0. 00
保定	15 504	20. 4	0. 00	0. 32	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00
哈尔滨	108 256	21. 4	4. 26	0. 04	0. 00	0. 00	1. 37	1. 36	0. 64	0. 00
平顶山	36 982	22. 9	0. 79	0. 18	0. 00	0. 88	1. 76	2. 88	0. 00	0. 00
青岛	158 700	12. 8	0. 00	0. 05	0. 00	0. 03	0. 01	0. 00	0. 00	0. 00
柳州	16 386	15. 2	2. 00	0. 30	0. 00	0. 00	0. 00	1. 43	0. 00	0. 00
乌鲁木齐	62 478	10. 3	81. 8	0. 06	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00
长沙	29 211	11. 8	0. 14	0. 79	0. 00	0. 00	0. 96	1. 21	0. 00	0. 00
枣庄	38 624	7. 61	0. 17	0. 03	0. 00	0. 32	4. 81	5. 70	2. 18	0. 00
上海	1 278 415	15. 3	5. 63	0. 25	0. 00	0. 00	0. 53	3. 62	0. 00	0. 00
郑州	149 374	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00
海口	13 627	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00
银川	5 687	47. 9	132	0. 00	0. 11	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00	0. 00

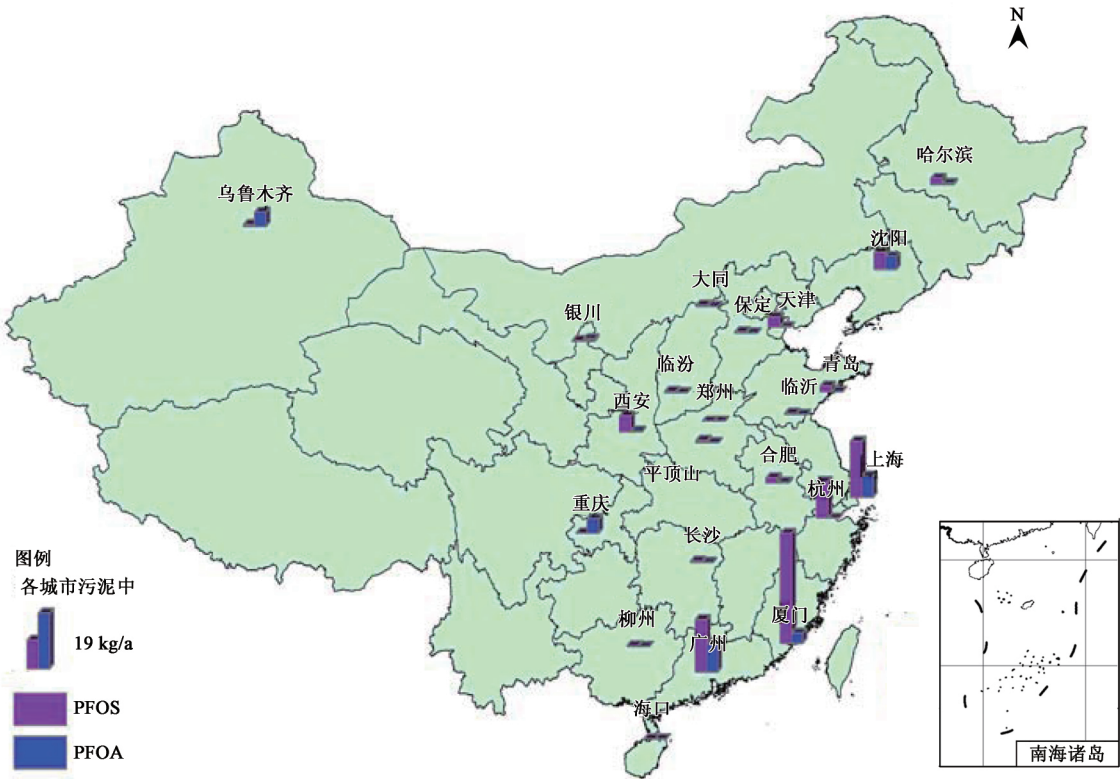


图 2 中国部分城市污水处理厂污泥中 PFOS 和 PFOA 排放量

Fig. 2 PFOS and PFOA discharge of sewage sludge from wastewater treatment plant in China

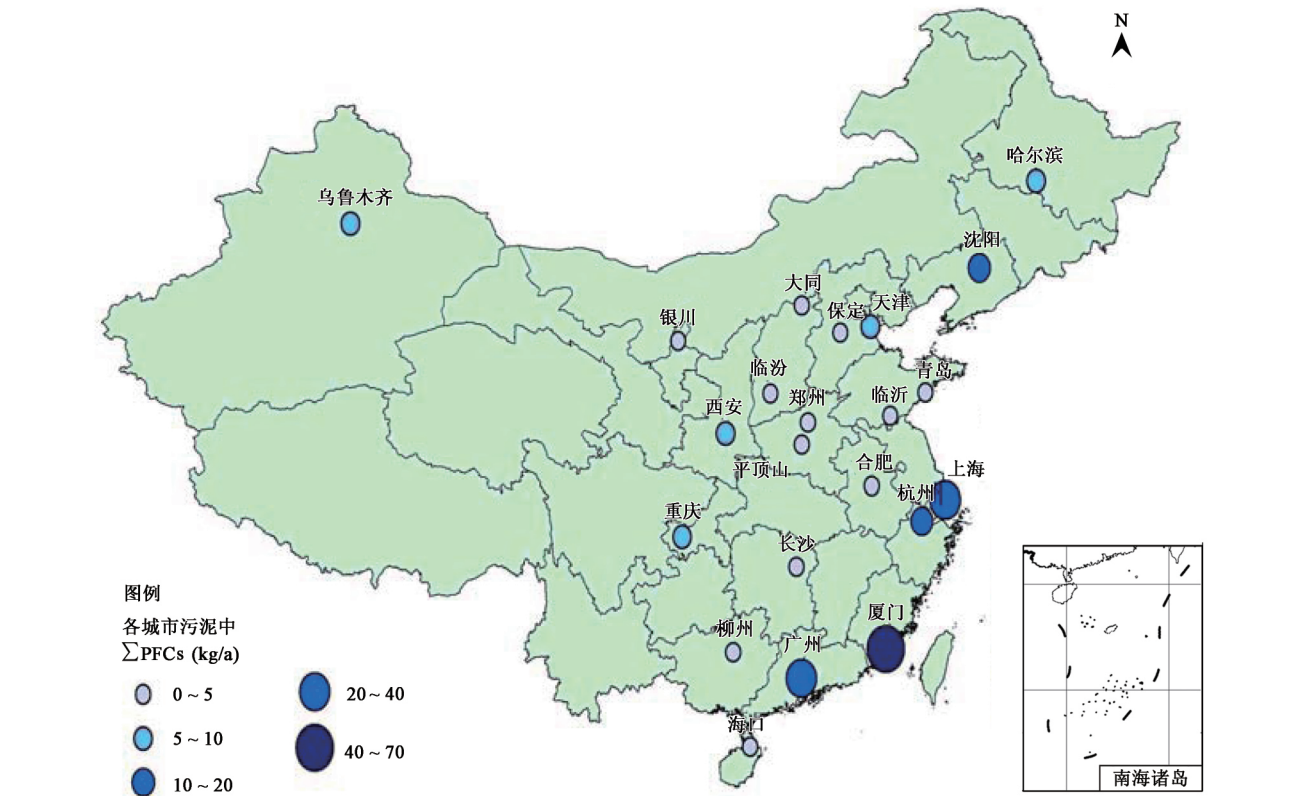


图 3 中国部分城市污水处理厂污泥中 $\sum$ PFCs 排放量

Fig. 3 $\sum$ PFCs discharge of sewage sludge from wastewater treatment plant in China

3 不确定性分析

本研究所进行的 PFCs 排放估算主要存在以下 3 方面的不确定性.

(1) 基于目前有关中国 PFCs 的研究尚处于初步阶段,PFCs 基础数据缺乏,排放估算所需数据难以获得,因此本研究在估算过程中以河流个别点位的 PFCs 浓度数据来代表整条河流或流域中 PFCs 的平均浓度,并采用来源于零散文献的数据来估算城市污水处理厂污水和活性污泥中的 PFCs 排放量,所估算的河流、城市污水以及活性污泥中 PFCs 的排放量与实际排放量之间存在一定偏差.

(2) 目前国际上没有 PFCs 测定方法标准,由于测试方法不统一,不同来源数据的可比性仍需探讨,因此采用不同来源数据进行排放估算,存在不确定性.

(3) 由于排放估算方法的局限性,现用估算方法是基于诸多假设前提而建立的,这些假设与实际情况不完全一致,因此存在一定的不确定性.

若在增加河流及污水厂监测样点的情况下,选

择采样时刻或采样季节河流的实际流量以及污水处理厂的实际污水排放量和污泥产生量来进行估算,同时选择更为合适的估算方法,将能更准确地估算河流及污水处理厂的 实际 PFCs 排放量. 本研究目的在于提供一种估算思路,为后续 PFCs 排放因子以及排放清单的计算提供方法参考,同时也为 PFCs 的来源识别提供依据.

4 结论

(1) 大辽河和大凌河分别为环渤海北部沿海区域 PFOS 和 PFOA 排放的主要入海河流. 估算结果表明珠江和长江是中国 PFOS 排放的主要河流,长江和黄浦江为中国 PFOA 排放的主要河流.

(2) 天津市和北京市污水处理厂污水中 PFOS 人均排放量均较低,远低于瑞士和美国污水处理厂污水中 PFOS 人均排放量. 污水处理厂的污水再生利用率、城市工业类型以及污水处理厂所处理废水中工业废水和生活污水所占比例是影响污水处理厂排放量的可能原因.

(3) 城市污泥 PFCs 排放量较高区域多集中在

PFCs 相关生产厂家集中省份的工业较发达城市,中国 PFCs 相关物质的生产可能是环境中 PFCs 排放的主要来源。

参考文献:

- [1] UENP. UNEP/POPS/COP.4/SC-4/17. Listing of perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride[A]. In: Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants[C]. 2009/5;COP.4, Geneva.
- [2] Moriwaki H, Takagi Y, Tanaka M, *et al.* Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(9): 3388-3392.
- [3] Parsons J R, Saez M, Doling J, *et al.* Biodegradation of perfluorinated compounds [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, **196**:53-71.
- [4] 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]. Tohoku Journal of Experimental Medicine, 2007, **212**(1):63-70.
- [5] Dietz R, Bossi R, Riget F F, *et al.* Increasing perfluoroalkyl contaminants in east Greenland polar bears (*Ursus maritimus*): A new toxic threat to the Arctic bears[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(7):2701-2707.
- [6] Shi Y L, Pan Y Y, Yang R Q, *et al.* Occurrence of perfluorinated compounds in fish from Qinghai-Tibetan Plateau [J]. Environment International, 2010,**36**(1):46-50.
- [7] Pistocchi A, Loos R. A map of european emissions and concentrations of PFOS and PFOA[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(24):9237-9244.
- [8] Armitage J M, Schenker U, Scheringer M, *et al.* Modeling the global fate and transport of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and precursor compounds in relation to temporal trends in wildlife exposure [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(24): 9274-9280.
- [9] Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, *et al.* Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(1): 32-44.
- [10] Becker A M, Gerstmann S, Frank H. Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution [J]. Chemosphere, 2008, **72**(2): 115-121.
- [11] Wang N, Szostek B, Folsom P W, *et al.* Aerobic biotransformation of C-14-labeled 8-2 telomer B alcohol by activated sludge from a domestic sewage treatment plant [J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(2): 531-538.
- [12] Schultz M M, Barofsky D F, Field J A. Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume injection liquid chromatography tandem mass spectrometryss Characterization of municipal wastewaters [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(1):289-295.
- [13] Sinclair E, Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(5):1408-1414.
- [14] 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.
- [15] Huset C A, Chiaia A C, Barofsky D F, *et al.* Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland[J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(17):6369-6377.
- [16] Saito N, Harada K, Inoue K, *et al.* Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan [J]. Journal of Occupational Health, 2004, **46**(1): 49-59.
- [17] Murakami M, Shinohara H, Takada H. Evaluation of wastewater and street runoff as sources of per fluorinated surfactants (PFSS) [J]. Chemosphere, 2009, **74**(4): 487-493.
- [18] Paul A G, Jones K C, Sweetman A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(2): 386-392.
- [19] McLachlan M, Holmstrom K E, Reth M, *et al.* Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European Continent[J]. Environmental Science & Technology, 2007, **41**(21): 7260-7265.
- [20] Becker A M, Gerstmann S, Frank H. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main River, Bayreuth, Germany[J]. Environmental Pollution, 2008, **156**(3):818-820.
- [21] Yamashita N, Taniyasu S, Petrick G, *et al.* Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters [J]. Chemosphere, 2008, **70**(7): 1247-1255.
- [22] Chen C L, Wang T Y, Khim J S, *et al.* Perfluorinated compounds in water and sediment of coastal regions of northern Bohai Sea, China[J]. Chemistry and Ecology, **27**(2). doi:10.1080/02757540.2010.547485.
- [23] 崔正国. 环渤海 13 城市主要化学污染物排海总量控制方案研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2008.
- [24] Chen C L, Lu Y L, Zhang X, *et al.* A review of spatial and temporal assessment of PFOS and PFOA contamination in China [J]. Chemistry and Ecology, 2009, **25**(3):163-177.
- [25] 宁夏水利网[EB/OL]. http://www.nxsl.gov.cn/old/web_news.asp?id=67,2004-11-3.
- [26] 张远等,郑丙辉,王西琴,等. 辽河流域浑河、太子河生态需水量研究[J]. 环境科学学报, 2007, **27**(6): 937-943.
- [27] 张宪忠,孙红文,汪磊,等. 固相萃取-高效液相色谱串联质谱技术测定污水中的 PFCs[J]. 环境化学, 2009,**28**(6):944-945.
- [28] Zhao X, Li J, Shi Y, *et al.* Determination of perfluorinated compounds in wastewater and river water samples by mixed hemimicelle-based solid-phase extraction before liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry detection [J]. Journal of Chromatography A, 2007, **1154**(1-2): 52-59.
- [29] 北京市统计局,国家统计局天津调查总队. 北京统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2009.
- [30] 天津市统计局,国家统计局北京调查总队. 天津统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2009.
- [31] 中国环境年鉴[M]. 北京:中国环境年鉴社. 2008. 729, 732-733.
- [32] Schultz M M, Higgins C P, Huset C A, *et al.* Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility [J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(23): 7350-7357.
- [33] 郭睿. 全氟辛基磺酸类化合物的 Q-TOF-MS 分析方法及其与细胞色素 C 的相互作用[D]. 北京:中国科学院生态环境研究中心,2008.