

文章编号: 0254 - 5357(2015)05 - 0579 - 07

DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2015. 05. 014

我国东部农村地区土壤及水环境中全氟化合物的组成特征和来源初探

陈 舒¹, 焦杏春¹, 盖 楠¹, 殷效彩², 朴海涛¹, 路国慧¹, 李小洁¹, 饶 竹¹, 杨永亮^{1*}
(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 青岛大学化学化工和环境学院, 山东 青岛 266071)

摘要: 关于全氟化合物(PFCs)在我国农村环境中的分布还未见相关的报道。本文利用固相萃取分离富集结合高效液相色谱-电喷雾负电离源串联质谱法分析我国东部 8 个农村地区土壤、地表水、地下水样品中 17 种 PFCs 的污染水平和组成特征,并利用比值法初步判定了水环境中 PFCs 的污染来源。结果显示,土壤中全氟羧酸类以 PFOA 为主(0.34 ~ 14.5 ng/g),全氟烷基磺酸类以 PFOS 为主(0.02 ~ 0.08 ng/g);地表水中 PFCs 以 PFOA、PFHxA、PFOS 和 PFBA 为主(4.8 ~ 29.6、0.73 ~ 31.8、nd ~ 7.1 和 nd ~ 6.1 ng/L);地下水中 PFCs 主要为 PFOA、PFHxA、PFBA(nd ~ 176、nd ~ 50.1 和 0.08 ~ 16.1 ng/L)。土壤及水环境中 PFCs 总体上呈现从南到北递减的趋势;地表水中 PFCs 污染源大致分为生活污水和大气沉降两大类,其中大气沉降的贡献较大。

关键词: 全氟化合物; 土壤; 地下水和地表水; 组成特征; 来源解析; 东部地区

中图分类号: S151.93; P641; O613.41 **文献标识码:** A

全氟化合物(PFCs)是指一系列人工合成的,与碳原子连接的功能团全都被氟取代的化合物,代表性物质有全氟烷基酸类(PFCAs)和全氟羧酸(PFASs)。PFCs 因其优良的热稳定性、化学稳定性、高表面活性而被广泛应用于工农业生产和生活的各个领域。由于全氟辛烷磺酸(PFOS)在人体内的累积率很高,是有机氯农药和二噁英等传统有机污染物的数百至数千倍,被 2009 年联合国斯德哥尔摩公约第四次缔约方大会列入持久性有机污染物名单附 B 中加以限制。我国氟化化合物的生产商主要集中在东部和中部地区,这些地区的河水中全氟辛酸(PFOA)和 PFOS 的浓度高于我国的其他地区中氟化物的浓度^[1-2]。以往的研究大多集中在城市地区、主要河流和湖泊^[3-5]以及污染源周边如氟化工厂和污水处理厂(WWTP)^[6-7]。虽然有对人口稀少的偏远地区的报道,关于 PFCs 在世界各地(特别是在发展中国家)农村环境中的分布还未有专门的研究,资料较为缺乏。我国东部地区河流众多,同时也是工业化、城镇化发达地区,因此对这一地区城市周边农村地区的 PFCs 的研究显得更加重要。

城市或工业地区 PFCs 的来源复杂,较难区分生活污水和工业废水的贡献。而农村地区 PFCs 的来源则应主要是生活污水和大气沉降,可看作是工业地区和城市 PFCs 的背景值地区。本文主要应用固相萃取分离富集与高效液相色谱-电喷雾负电离源串联质谱法,分析我国东部农村地区 and 典型工业城市周边农村地区的 PFCs 浓度,获得化合物的组成特征,并通过对比氟化学工业污染源周边农村地区和其他农村地区进行比较,尝试利用指纹法和比值法初步剖析不同地区 PFCs 的生活污水来源、大气来源以及工业污染源,以期为我国农村地区水环境中 PFCs 污染的防控提供基础数据资料。

1 实验部分

1.1 标准样品和主要试剂

PFCs 标准样品:全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、

收稿日期: 2015 - 03 - 31; 修回时期: 2015 - 07 - 16; 接受时期: 2015 - 09 - 05
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41003044); 中国地质调查局工作项目(1212011220058, 1212011301520)
作者简介: 陈舒,博士研究生,环境地球化学专业。E-mail: chen1987shu@126.com。
通讯作者: 杨永亮,研究员,主要从事环境地球化学研究工作。E-mail: ylyang2003@163.com。

全氟辛酸 (PFOA)、全氟壬酸 (PFNA)、全氟癸酸 (PFDA)、全氟十一酸 (PFUnDA)、全氟十二酸 (PFDoDA)、全氟十三酸 (PFTTrDA)、全氟十四酸 (PFTeDA)、全氟十六酸 (PFHxDA)、全氟十八酸 (PFOcDA)、全氟丁烷磺酸钾 (PFBS)、全氟己烷磺酸钠 (PFHxS) 以及 PFOS 和全氟癸烷磺酰钠 (PFDS) 的混合标准,¹³C₄ PFBA、¹³C₂PFHxA、¹³C₄PFOA、¹³C₅PFNA、¹³C₂PFDA、¹³C₂PFUnDA、¹³C₂PFDoDA、⁸O₂PFHxS 和¹³C₄PFOS 的混合标准均购自加拿大 Wellington Laboratories 公司。

醋酸铵(纯度 97%)、25% (V/V) 的氨水和醋酸(纯度 99.9%)均购自 Fluka 公司。甲醇(HPLC 纯)购自百灵威公司。

1.2 样品采集

采集杭州、常熟、扬州、盐城、淮安、泰安、聊城、天津所辖的农村地区土壤($n=31$)、地表水($n=15$)和地下水($n=50$)样品。地表水除少量池塘水外,主要是河水。一个地区匹配 2~3 个空白样品,根据该地区采集样品个数来确定,以保证测样结果的准确性。所有采集到的水样品于 4℃ 储存直至分析。

1.3 样品的提取与净化

土壤样品风干后研磨过 60 目筛,取 1 g 土壤于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 5 mL 甲醇混合均匀,35℃ 超声 30 min 后以 2000 r/min 离心 8 min,上清液转移至新的离心管中。上述过程重复 3 次,合并 15 mL 上清液,用高纯氮气吹至 0.5 mL 左右,过 0.22 μm 有机相尼龙针式滤器(安谱公司),待上机分析。

水样使用 WAX 固相萃取柱(6 cc, 150 mg, 30 μm, 美国 Waters)进行固相萃取,整个实验使用 Milli-Q 水。先后用 4 mL 0.1% 的氨水-甲醇溶液、甲醇、Milli-Q 水对固相萃取柱进行活化,取 500 mL 水样以 2~3 滴/秒的速度进行萃取,以 4 mL 25 mmol/L 醋酸盐缓冲液(pH=4)淋洗小柱,以去除杂质,然后离心除水,用 4 mL 甲醇和 4 mL 0.1% 氨水-甲醇溶液洗脱待测物。洗脱液用高纯氮气吹至 1 mL 后上机测定。

1.4 仪器及分析条件

采用高效液相色谱(Agilent Technologies 1200)-电喷雾负离子源串联质谱(API 4000, 美国 Applied Biosystems 公司)联用法进行测定。使用 RSpak JJ-50 2D 离子交换柱(2.0 mm×150 mm, 5 μm);进样量为 10 μL,在 50 mmol/L 醋酸铵-甲醇混合溶液(体积比 2:8)流动相下等度洗脱 20 min,流速

300 μL/min,柱温 40℃。电喷雾电压 4000 kV,离子源采用负离子模式,离子源温度 350℃;气帘气压力 1.0 MPa,雾化气压力 5.0 MPa,去溶剂气压力 5.0 MPa,锥孔气流速 20 L/h。采用多反应监测模式(MRM),碰撞气压力 1.0 MPa。

1.5 质量保证和质量控制

在样品采集和前处理过程中避免接触和使用玻璃及聚四氟器皿,选择经过严格检测过空白值的聚丙烯管,进行 3 个不同浓度的加标回收率实验。以 3 倍信噪比来计算仪器检出限,由仪器检出限和样品用量计算出方法检出限,结果见表 1。

每 12 个样品做 1 个方法空白样品,空白样品中目标化合物均在仪器检出限以下;上机测定时每 5 个样品间有 1 个试剂空白(纯甲醇),用来检测方法的稳定性以及避免高浓度样品对低浓度样品造成污染。标准曲线由 10 个系列浓度的标准溶液确定(0.1、0.2、0.5、1、10、50、100、500、5000、50000 pg/mL),各化合物的浓度与其色谱峰面积之间具有显著的正相关关系(r^2 均大于 0.998)。在样品中加入所有待测物标准溶液,按照 1.3 节的前处理步骤和 1.4 节的仪器分析条件进行回收率检测(表 1)。

表 1 东部地区土壤和水样中 PFCs 的检出限、回收率和检出率

Table 1 The detection limits, recoveries and the detection rates of PFCs in soil and water samples from the rural areas in the eastern China

化合物	检出限		回收率(%)		检出率(%)			
	土壤 (ng/g)	水样 (ng/L)	土壤	水样	土壤	地表水	地下水	
PFCAs	PFBA	0.05	0.2	57.8	92.0	97(30)	87(13)	60(30)
	PFPeA	0.1	0.4	60.1	91.5	94(29)	67(10)	28(14)
	PFHxA	0.1	0.4	59.5	89.2	87(27)	100(15)	32(16)
	PFHpA	0.25	1.0	62.6	90.6	77(24)	87(13)	34(17)
	PFOA	0.05	0.2	73.8	85.9	100(31)	100(15)	58(29)
	PFNA	0.05	0.2	71.2	96.1	90(28)	100(15)	36(18)
	PFDA	0.25	1.0	66.5	85.3	97(30)	60(9)	22(11)
	PFUnDA	0.1	0.4	69.7	82.1	100(31)	20(3)	10(5)
	PFDODA	0.25	1.0	62.2	67.3	81(25)	0(0)	0(0)
	PFTTrDA	0.25	1.0	51.5	41.5	87(27)	7(1)	2(1)
PFASAs	PFTeDA	0.1	0.4	59.6	28.3	65(20)	7(1)	6(3)
	PFHxDA	0.1	0.4	84.7	86.6	90(28)	0(0)	0(0)
	PFOcDA	0.1	0.4	88.8	58.0	81(25)	0(0)	0(0)
	PFBS	0.25	1.0	65.8	93.5	42(13)	40(6)	24(12)
	PFHxS	0.25	1.0	69.5	95.8	45(14)	47(7)	10(5)
	PFOS	0.25	1.0	72.0	96.1	71(22)	67(10)	16(8)
	PFDS	0.25	1.0	61.7	75.7	90(28)	7(1)	2(1)

注:括号内数字为检出样品数。

2 土壤和水环境中全氟化合物的浓度水平与组成特征

2.1 土壤中全氟化合物的浓度水平与组成特征

我国东部 8 个不同地区农村土壤样品中 17 种 PFCs 都被检出(表 1 和图 1a),部分化合物的检出率高于 80%。土壤中主要存在的 PFCAs 为 PFOA、PFDA 和 PFBA,浓度为 0.34~14.5、0.03~1.18 和 0.15~0.52 ng/g,均值 2.51、0.32、0.25 ng/g。PFASs 以 PFOS 为主,浓度为 0.02~0.08 ng/g,均值 0.1 ng/g。污染最严重的是常熟地区,PFCs 浓度为 19.9 ng/g,是其余地区浓度的 3.7~24.7 倍,最主要的污染物是 PFOA(14.5 ng/g),对总 PFCs 浓度的贡献为 73%。常熟地区受氟化工工业的影响,PFOA 浓度较高可能因为在 PFCs 生产直接排放中 PFOA 本来就是主导化合物。然而本研究中的其他地区也观察到土壤中 PFOA 浓度比 PFOS 高的现象,这与珠江三角洲地区土壤中报道情况相反(PFOA 为 0.15 ng/g,PFOS 为 0.49 ng/g)^[8]。PFOS 在土壤中的固-液分配系数(K_d)比 PFOA 高,故 PFOS 更容易吸附在颗粒物上^[9]。然而由于土壤往往受到降水的影响,而降水中 PFOA 浓度一般比 PFOS 高,如华东地区降雨中主要 PFCs 为 PFOA^[10],所以会产生土壤中 PFOA 浓度有时比 PFOS 高的现象。

除常熟和天津地区外,土壤中 PFCs 浓度从南到北逐渐降低。与国内其他地区土壤中 PFCs 数据相比,常熟土壤中 PFOA 浓度超过上海^[11]、天津^[12]和北京官厅水库区^[13]。淮安土壤中 PFCs 浓度(均值 0.89 ng/g)略低于文献报道的淮河流域地区土壤(均值 1.22 ng/g)^[14]。

2.2 地表水中全氟化合物的浓度水平与组成特征

我国东部 6 个地区农村地表水中 PFCAs 和 PFASs 的浓度如图 1b 所示。浓度较高的 PFCAs 化合物为 PFOA、PFHxA 和 PFBA,分别为 4.8~29.6、0.73~31.8、nd~6.1 ng/L,均值 17.8、7.6、3.0 ng/L。PFASs 主要以 PFOS 为主,在每个地区中均有检出,浓度为 nd~7.1 ng/L,均值 2.9 ng/L。17 种待测化合物中,PFDS 及长链 PFCAs(C10~C18)在研究点样品中检出率都很低甚至未检出,PFTeDA、PFTeDA 只在山东泰安地区检出。3 个地区地表水中检测出 PFBS,分别是常熟、泰安及聊城。除了常熟地区农村,南方农村地表水中 PFCs 总浓度为 1.6~42.1 ng/L,均值 16.4 ng/L,低于长江上海段(170 ng/L)^[15]和太湖水(66.6 ng/L)^[16]。8 个地区农村地表水中 PFCs 的浓度呈现出南方总体高于北方的趋势。

2.3 地下水中全氟化合物的浓度水平与组成特征

除常熟地区外,其他 5 个地区地下水中 PFCs 在所有样品中的检出率并不是很高(图 1c)。由于地下水属于相对比较封闭的系统,PFCs 需要通过一些途径才能进入,且地区不同,水文地质条件也不同,因而 PFCs 吸附及降解的情况也会不同。长链 PFASs(C11~C18)几乎未检出。浓度较高的 PFCAs 化合物为 PFOA、PFHxA、PFBA,分别为 nd~176、nd~50.1、0.08~16.1 ng/L,均值为 30.7、8.6、3.2

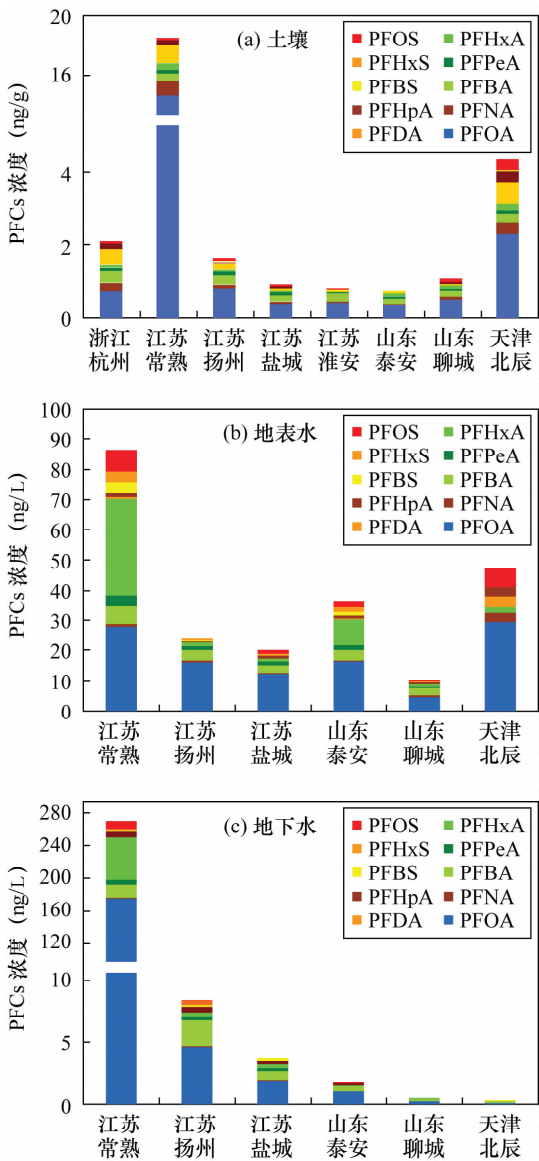


图 1 我国东部地区农村土壤、地表水(b)、地下水(c)中主要PFCs 浓度组成分布

Fig. 1 Geographic distributions of total concentration of major detected PFC compounds in (a) surface soils, (b) surface waters, and (c) groundwater in the rural areas of East China

ng/L。PFASs 主要化合物是 PFBS,浓度为 nd ~ 2.2 ng/L,均值为 0.43 ng/L。从图 1c 可以看出 6 个地区地下水中 PFCs 的浓度呈南高北低的趋势。浓度最高的地区位于常熟(269 ng/L),其次为扬州、盐城、泰安、聊城、天津。常熟农村地下水中 PFCs 浓度最高,应受常熟地区的氟化学工业园排放影响所致。

2.4 全氟化合物在土壤、地表水、地下水三种介质中的分布特征比较

在土壤、地表水、地下水三种环境介质中,PFCs 的组成有很大不同。以常熟地区为例,文献报道氟化学工厂排水中 PFCs 以 PFOA (99%) 和 PFHxA、PFPeA 为主^[7]。而常熟地区农村地表水中,其他化合物的比例则显著上升,表明受生活污水和降雨的影响。土壤中 PFCs 虽然以 C8 化合物 PFOA 为主,但常熟地区农村土壤中 C9 化合物 PFNA 的比例显著上升。已有学者提出 C9 化合物浓度的升高反映了 PFCs 的前体物质挥发性较高且已进行大气远程迁移的 8 : 2、10 : 2、12 : 2 FTOHs (氟调聚醇) 降解^[17],即来源于污染源的大气沉降。

除了常熟地区地下水中的 PFCAs 浓度比地表水高出了 3 倍多外,其他地区地下水中 PFCs 浓度都显著低于地表水中的浓度,各地区地下水和地表水中的浓度分布有较大的差别。由于常熟地区水网密布,地下水位较高,因此河水中的 PFCs 较易渗透到地下水中。在渗透过程中 PFOS、PFHxA 的比例降低是否由于传质过程中被吸附还是被微生物降解有待于进一步研究。

3 水环境中全氟化合物的来源初探

将各地区地表水中 PFCs 的组成与常熟氟化工园排水^[7]和国内一些污水处理厂的入水、出水^[18-19]进行比较(图 2a、b),可以看出本研究农村地区地表水的 PFCs 组成与污水来源和氟化工污染来源的组成有很大差异。氟化工污染来源以其具有支配性的 PFOA (99%) 为特征,而污水处理厂入水和出水的 PFOA 则相对较少(50% ~ 80%)^[18-19]。图 2b 可以看出,我国东部农村地区地表水中的 PFCs 组成大体为 PFOA 占 35% ~ 60%,其他的主要为 PFBA、PFHpA 和 PFNA。短链化合物 PFBA 是其他 PFCs 化合物的降解产物,不易降解且迁移能力强,易进入地下水中。与 PFOA 和 PFOS 不同,PFBA 不易在人体中积聚而会很快排出^[20]。

本文尝试用几种来源指示性的化合物比值来探

— 582 —

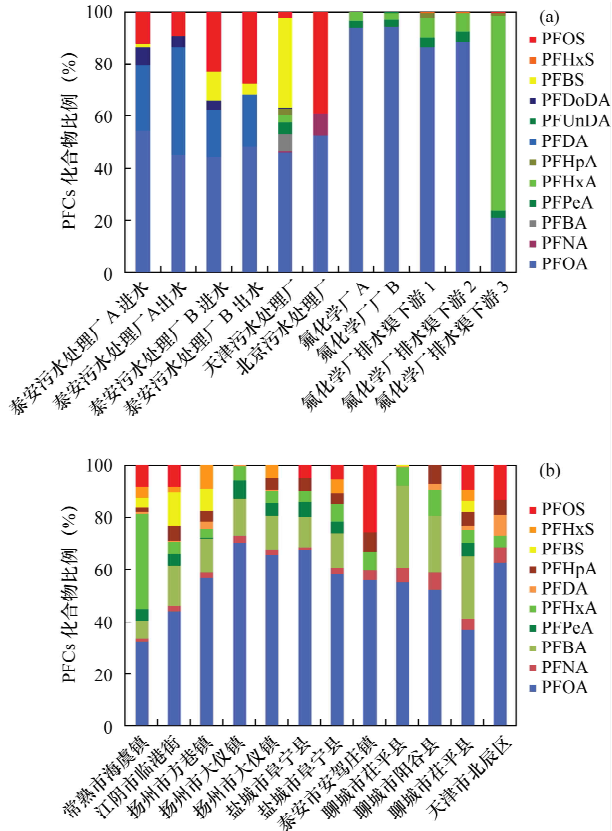


图 2 不同地区水环境中 PFCs 组成特征

Fig. 2 PFCs compositions in waters from different areas

(a) — 氟化学工业及污水处理厂 (数据来源文献^[18-19]);

(b) — 我国东部农村地区地表水。

讨我国东部农村地区地表水中 PFCs 的来源。PFOA/PFOS 比值可以用来探讨 PFCs 的来源^[21-22]。大气降水相对于地表水有较高的 PFHpA 浓度,因此 PFHpA/PFOA 比值也可用于示踪大气沉降来源^[23]。由于 PFBA 可能反映人畜排泄的来源,而 PFHpA 和 PFNA 分别反映雨水来源和大气中氟调聚醇降解,基于此思路尝试利用 PFOA/PFOS - PFHpA/PFOA、PFHpA/PFOA - PFBA/PFOA 和 PFHpA/PFOA - PFNA/PFOA 比值作图,结果见图 3a、b、c。东部农村地区地表水的 PFHpA/PFOA 比值较高(图 3a),表明大气沉降的贡献较大,尤其是江淮和山东地区,据称该流域地区没有全氟化工产品的生产和工业利用。虽然常熟氟化学工业园地表水的 PFOA/PFOS 比值很高(1000 左右),但 PFHpA/PFOA 值却明显低于其他中国东部农村地区的地表水。

图 3b 显示我国东部农村地表水中 PFHpA/PFOA 比值与 PFBA/PFOA 比值呈线性相关 ($R^2 = 0.857, p < 0.05$),除天津北辰区外,五个地区均落在一条直线上。由于 PFBA 是一些 PFCs 的降解产物,

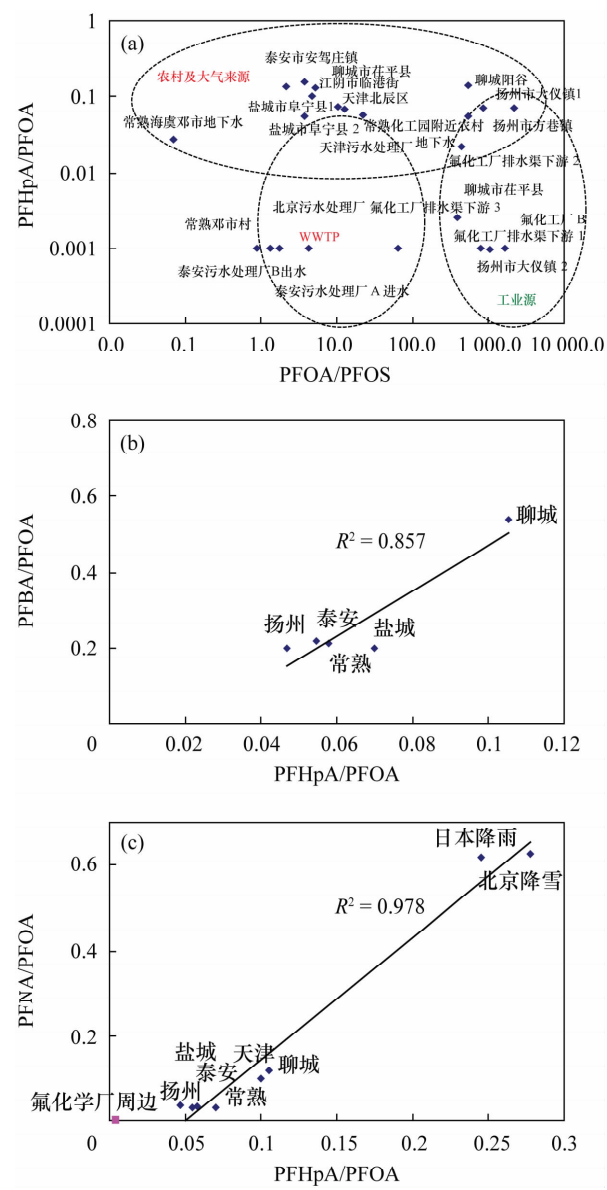


图 3 各比值判别污染源示意图(降水数据来自文献[24])
Fig.3 Different ratios of the surface water samples for source identification (Precipitations data from Reference[24])
(a)—PFHpA/PFOA 和 PFOA/PFOS 比值;(b)—PFBA/PFOA 和 PFHpA/PFOA 比值;(c)—PFNA/PFOA 和 PFHpA/PFOA 比值。

这种线性相关性可理解为农村生活污水与大气降水的相互稀释。图 3c 显示我国东部农村地表水中 PFHpA/PFOA 与 PFNA/PFOA 比值呈线性相关 ($R^2=0.978, p<0.05$), 可作为 PFNA 来自于大气中氟调聚醇降解的一个间接证据。

4 结论

我国东部农村土壤样品中 PFCs 浓度较低, 主要污染物为 PFOA、PFDA、PFBA。常熟地区土壤的浓度远超过其他地区, 应受常熟氟化学工业园点源

污染影响并叠加了污水和大气沉降的贡献。地表水中的长链 PFCs 检出率很低, C4 ~ C10 的 PFCs 检出率均高于 60%, PFHxA、PFOA、PFNA 的检出率达到 100%, PFCs 的污染以 PFOA、PFHxA、PFOS 和 PFBA 为主。地下水中 PFCs 的检出率普遍不高, 主要污染物为 PFOA、PFHxA、PFBA。从空间分布上来看, 土壤及水环境中 PFCs 总体上呈现从南到北递减的趋势。利用比值法初步判定了中国东部农村地区地表水的污染源大致可分为生活污水来源和大气沉降两大类, 地表水的较高 PFHpA/PFOA 比值表明大气沉降的贡献较大。

5 参考文献

[1] Wang P, Wang T, Giesy J P, et al. Perfluorinated Compounds in Soils from Liaodong Bay with Concentrated Fluorine Industry Parks in China [J]. Chemosphere, 2013, 91: 751 – 757.

[2] 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.

Jin Y H, Ding M, Zhai C, et al. An Investigation of the PFOS and PFOA Pollution in Three Gorges Reservoir Areas of the Yangtze River and Surface Water of Wuhan Areas [J]. Ecology and Environment, 2006, 15 (3): 486 – 489.

[3] Yang L P, Zhu L Y, Liu Z T. Occurrence and Partition of Perfluorinated Compounds in Water and Sediment from Liao River and Taihu Lake, China [J]. Chemosphere, 2011, 83: 806 – 814.

[4] Wang T Y, Khim J S, Chen C L, et al. Perfluorinated Compounds in Surface Waters from Northern China: Comparison to Level of Industrialization [J]. Environment International, 2012, 42: 37 – 46.

[5] Wang T, Lu Y, Chen C, et al. Perfluorinated Compounds in Estuarine and Coastal Areas of North Bohai Sea, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2011, 62 (8): 1905 – 1914.

[6] Sun H W, Li F S, Zhang T, et al. Perfluorinated Compounds in Surface Waters and WWTPs in Shenyang, China: Mass Flows and Source Analysis [J]. Water Research, 2011, 45 (15): 4483 – 4490.

[7] 魏明翠, 钟文珏, 赵丽霞, 等. 南方某氟化学工业园周围环境中全氟化合物的分布研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33 (7): 1989 – 1995.

Wei M C, Zhong W J, Zhao L X, et al. Distribution and Profile of Perfluorinated Compounds in the Environment around a Fluorine Chemistry Industrial Park in South China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33 (7):

- 1989 – 1995.
- [8] 胡国成,郑海,张丽娟,等. 珠江三角洲土壤中全氟化合物污染特征研究[J]. 中国环境科学,2013,33(增刊):37 – 42.
- Hu G C, Zheng H, Zhang L J, et al. Contamination Characteristics of Perfluorinated Compounds in Soil from Pearl River Delta, South China[J]. China Environmental Science,2013,33(Supplement):37 – 42.
- [9] Milinovic J, Lacorte S, Vidal M, et al. Sorption Behaviour of Perfluoroalkyl Substances in Soils[J]. Science of the Total Environment,2015,511:63 – 71.
- [10] Zhao L J, Zhou M, Zhang T, et al. Polyfluorinated and Perfluorinated Chemicals in Precipitation and Runoff from Cities Across Eastern and Central China[J]. Archives of Environment Contamination and Toxicology, 2013,64(2):198 – 207.
- [11] Li F, Zhang C, Qu Y, et al. Quantitative Characterization of Short- and Long-chain Perfluorinated Acids in Solid Matrices in Shanghai, China[J]. Science of the Total Environment,2010,408(3):617 – 623.
- [12] Wang T Y, Lu Y L, Chen C L, et al. Perfluorinated Compounds in a Coastal Industrial Area of Tianjin, China[J]. Environmental Geochemistry and Health, 2012,34(3):301 – 311.
- [13] Wang T Y, Chen C L, Naile J E, et al. Perfluorinated Compounds in Water, Sediment and Soil from Guanting Reservoir, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2011,87(1):74 – 79.
- [14] 孟晶,王铁宇,王佩,等. 淮河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征[J]. 环境科学,2013,34(8):3188 – 3194.
- Meng J, Wang T Y, Wang P, et al. Spatial Distribution and Composition of Perfluorinated Compounds in Soils around the Huaihe River [J]. Environmental Science, 2013,34(8):3188 – 3194.
- [15] Lu G H, Yang Y L, Taniyasu S, et al. Potential Exposure of Perfluorinated Compounds to Chinese in Shenyang and Yangtze River Delta Areas[J]. Environmental Chemistry, 2011,8(4):407 – 418.
- [16] 张大文,王冬根,张莉,等. 太湖梅梁湾全氟化合物污染现状研究[J]. 环境科学学报,2012,32(12):2978 – 2985.
- Zhang D W, Wang D G, Zhang L, et al. A Study on the Perfluorinated Compounds Pollution in Meiliang Bay, Taihu Lake[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2012,32(12):2978 – 2985.
- [17] Armitage J M, Macleod M, Cousins I T. Comparative Assessment of the Global Fate and Transport Pathways of Long-chain Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) and Perfluorocarboxylates (PFCs) Emitted from Direct Sources [J]. Environmental Science and Technology, 2009,43(5):5830 – 5836.
- [18] 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.
- [19] Pan Y Y, Shi Y L, Wang J M, et al. Evaluation of Perfluorinated Compounds in Seven Wastewater Treatment Plants in Beijing Urban Areas[J]. Science of China (Chemistry),2011,54(3):552 – 558.
- [20] Minnesota Department of Health. PFBA in Groundwater in the South East Metro Area[R]. Environmental Health Information,2008.
- [21] Kwok K Y, Taniyasu S, Yeung L W Y, et al. Flux of Perfluorinated Chemicals through Wet Deposition in Japan, the United States, and Several Other Countries [J]. Environmental Science & Technology,2010,44(18):7043 – 7049.
- [22] 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.
- [23] Simcik M F, Dorweiler K J. Ratio of Perfluorochemical Concentrations as a Tracer of Atmospheric Deposition to Surface Waters [J]. Environmental Science and Technology,2005,39(22):8678 – 8683.
- [24] Salam M A, Hossain M S, Haq M A, et al. Deposition Flux of Perfluorinated Compounds in Wet Deposition Samples in Yokohama, Japan[J]. Journal of Biosciences, 2009,17:7 – 12.

Composition and Source of Perfluorinated Compounds in Soil and Waters from the Rural Areas in Eastern China

CHEN Shu¹, JIAO Xing-chun¹, GAI Nan¹, YIN Xiao-cai², PIAO Hai-tao¹, LU Guo-hui¹,
LI Xiao-jie¹, RAO Zhu¹, YANG Yong-liang^{1*}

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;
2. College of Environmental Sciences, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: At present, little research on perfluorinated compounds (PFCs) has been carried out in rural areas. To better determine the pollution level and the geographical distribution of PFC in rural areas, soils, surface waters, and groundwaters were collected from 8 rural areas in eastern China. Seventeen PFC compounds were analyzed using Solid Phase Extraction (SPE) and LC-MS-MS. The sources of PFCs are determined by compound ratios. Results show that PFOA (0.34 – 14.5 ng/g) is the dominant perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) and PFOS (0.02 – 0.08 ng/g) is the dominant perfluoroalkane sulfonates (PFSA) in the soils. PFCs in surface water are mainly PFOA (4.8 – 29.6 ng/L), PFHxA (0.73 – 31.8 ng/L), PFOS (nd – 7.1 ng/L), and PFBA (nd – 6.1 ng/L). PFOA (nd – 176 ng/L), PFHxA (nd – 50.1 ng/L), and PFBA (0.08 – 16.1 ng/L) are the dominant PFCs in groundwater. PFCs in soil and groundwater decrease from south to north. Two main sources of PFCs are domestic sewer and atmospheric precipitations, of which atmospheric precipitations have a greater contribution.

Key words: Perfluorinated Compounds (PFCs); soil; surface water and groundwater; composition characteristics; source identification; eastern China region