

Sources and Effects of Perfluorinated Compounds (PFCs)

Xiaoyu Jin

MCC Jingcheng Engineering Technology Co., Ltd., Beijing, 100043, China

Abstract

With the current industrial development, a large number of new pollutants have been discharged into the natural environment through various ways around the world, and most of the new pollutants cannot be completely removed. Therefore, these pollutants are necessarily discharged into natural water bodies, such as rivers or oceans, more seriously, human health will also be endangered. This paper selects perfluorinated compounds (PFCs), one of the main new pollutants, to discuss. Among them, the most representative perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) are the main subjects of the paper, these two perfluorinated compounds were classified as new persistent organic compounds (POPs) as early as 2009. The paper discusses perfluorinated compounds (PFCs) from two aspects: in the first part, through investigations in different regions, it is confirmed that the main source of perfluorinated compounds is industrial sewage treatment plants (WWTP); adverse effects of fluorine compounds on the natural environment and human health.

Keywords

perfluorinated compound; perfluoroic acid; perfluorooctanoic acid

有关全氟化合物 (PFCs) 的来源及影响

靳晓雨

中冶京诚工程技术有限公司, 中国·北京 100043

摘要

随着当前工业发展, 全球范围内有大量的新型污染物通过各种途径排放到了自然环境中, 而大部分的新型污染物并没有办法被完全移除。因此, 这些污染物必然被排放到自然水体中, 如河流或海洋。更为严重的是, 人类的健康同样会受到危害。论文选取当前主要新型污染物之一的全氟化合物 (PFCs) 进行论述。其中, 最具代表意义的全氟辛酸 (PFOA) 及全氟辛烷酸 (PFOS) 是论文的主要论述对象, 此两种全氟化合物早于2009年被划归为新型持久性有机化合物 (POPs)。论文从两个方面对全氟化合物 (PFCs) 进行论述: 第一部分, 通过对不同地区的调研, 全氟化合物被证实其主要来源即为工业污水处理厂 (WWTP); 第二部分列举了部分全氟化合物对自然环境及人类健康的不利影响。

关键词

全氟化合物; 全氟辛酸; 全氟辛烷酸

1 引言

全氟化合物 (PFCs) 是指一类完全氟化的有机化合物, 即所有碳氢化合物的氢原子及其衍生物都被氟原子代替。这种物质在许多国家的工业生产中都普遍存在, 如钢铁冶炼、磷矿石加工及煤炭燃烧等过程。全氟化合物因其短链 C-F 键而具有极强的稳定性及持久性。与此同时, 因其极高的物理及化学稳定性, 全氟化合物广泛存在于污水及污泥中。全氟化合物被用于很多消耗品中, 并且在市政污水及污水处理厂的污泥中普遍存在。因此, 污水处理厂已被定性为全氟化合物的最主要来源之一。

目前, 全氟化合物已被广泛用于工业流程中超过 60 年, 工业污水厂也因此在全球范围内被定性为新兴污染物最主

要的来源之一。此外, 全氟化合物作为一种积累性毒素, 对人体的健康及遗传有着不可忽视的影响。

2 全氟化合物的来源

含有全氟化合物的污水被看作是污染物的主要来源。在欧洲河流域 (97% 的样本中均有发现) 及排放污水中发现的主要全氟化合物 PFCs 即为全氟辛酸 (PFOA) 及全氟辛烷酸 (PFOS)。同时, 污水中检测出全氟化合物的浓度由高到低排序依次为 PFOS > PFDS > PFNA > PFDA。而这其中最常见的全氟化合物即为全氟辛酸 (PFOA) 及全氟辛烷酸 (PFOS), 论文将就这两种化合物着重讨论, 其结构形式如图 1 所示。

为了研究污水中全氟化合物的浓度变化, 表 1 列举了三座市政污水厂及一座工业污水厂的水质监测记录, 该结果同时选取 2 个时间段 (t_0 及 t_{21}) 的水质监测记录, 从而对比出全氟化合物浓度随时间推移产生的变化。不难看出, 从

【作者简介】靳晓雨 (1991-), 女, 中国吉林榆树人, 硕士, 工程师, 从事水资源工程研究。

t_0 到 t_{21} , PFCs 的浓度虽然没有明显变化,但是多数 t_{21} 时刻的 PFCs 浓度高于 t_0 时刻的浓度。该结果同样说明全氟化合物需要经过污水处理厂的物理化学作用及生物降解。换句话说,随着全氟化合物在污水处理厂中不断积累,全氟化合物含量不断增加,越来越多的全氟化合物被排放至自然水体中^[1]。

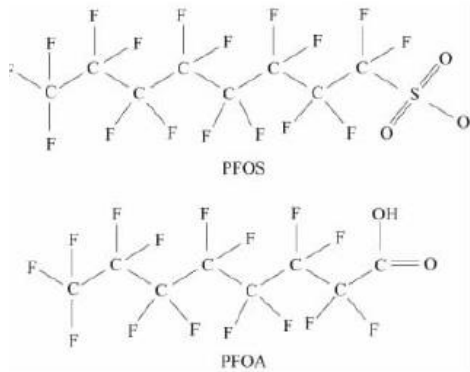


图 1 全氟辛酸 (PFOA) 及全氟辛磺酸 (PFOS) 的结构形式

在 2011 年,泰国某两个工业区 (IZ1 和 IZ2) 的中心污水处理厂均被检测出其排放污水及污泥中均含有全氟化合物,其取样结果详见表 2。两个工业区的中心污水处理厂

采用不同的处理工艺。其中,IZ1 污水处理厂采用传统活性污泥法+精处理塘工艺;IZ2 污水处理厂采用 SBR+深度处理(砂滤+V 滤+反渗透)工艺。不难看出,随着时间推移,PFOA 不仅没有被去除,还在一直不断的累积着。IZ1 污水处理厂中,PFOS 初始进水检测浓度为 465ng/L,经精处理塘处理后出水检测浓度为 190ng/L,去除比例约 60%。而对比 IZ1 全阶段全氟化合物浓度后发现,最大值(1535ng/g)体现在污泥中,这一现象说明全氟化合物也会在污泥中持续累积。而在污水中,全氟化合物浓度有一定程度的减小。IZ1 污水处理厂进水总 PFCs 浓度检测为 847ng/L,精处理塘出水总 PFCs 浓度检测仅为 662ng/L。除此之外,对比 IZ1 精处理塘出水及 IZ2 深度处理出水中各种全氟化合物的检测浓度,PFOS 均为各自污水处理厂中检测结果的最大值(190ng/L 及 553ng/L),但是两个污水处理厂中的次最大值并不相同。IZ1 污水处理厂中排名第二的全氟化合物为 PFOA(150ng/L),而 IZ2 污水处理厂中该值体现在 PFNA(353ng/L)。该结果证实了不同的工业过程会导致污水中全氟化合物的组成成分千差万别。然而,在本次取样结果地区,同样有一些其他工业围绕在这两个工业区周围,这同样也是引起两个工业区污水中全氟化合物各种类浓度差别的原因之一^[2]。

表 1 污水中全氟化合物浓度

取样地		PFOS(ng/L)		PFHxS(ng/L)		PFBus(ng/L)		PFOA(ng/L)		PFNA(ng/L)		Σ PFCs		
		t0	t21	t0	t21	t0	t21	t0	t21	t0	t21	t0	t21	
监测点位	4	0.3	0.4	0.03	0.04	0.22	0.13	0.16	0.18	0.06	0.08	0.77	0.83	
	5	0.61	6.57	0.01	BDL	0.18	1.25	0.07	0.11	BDL	0.07	0.87	8	
	6	0.06	0.46	0.09	BDL	BDL	BDL	0.31	0.2	0.1	0.2	0.56	0.86	
	7	0.02	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL	0.06	0.05	0.04	0.07	0.11	0.11	
	8	0.51	0.01	0.19	BDL	BDL	BDL	0.06	0.05	0.04	0.07	0.8	0.12	
污水处理厂	9	0.09	0.26	0.05	0.08	1.17	1.51	0.43	0.99	0.06	0.1	1.81	2.94	
	出水	10	0.71	1.8	0.06	0.08	0.89	BDL	0.17	0.47	0.04	0.04	1.88	2.39
	11a	1.45	2.19	0.12	0.14	BDL	0.85	0.67	0.72	0.27	0.22	2.51	4.11	
	11b	2.16	1.42	0.26	BDL	1.19	5.08	3.38	3.53	1.4	0.85	8.39	10.89	
	12	0.59	5.11	0.06	0.31	0.18	0.86	0.16	0.71	0.11	0.44	1.1	7.43	

表 2 IZ1 及 IZ2 污水处理厂全氟化合物检测浓度

样本 (平均值)	n	PFCs 浓度 (ng/L)										
		PFPA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFHxS	PFOS	Σ PFCs
IZ1												
进水	10	14.4	70	32.2	142.1	15.3	63.1	3.1	10	31.7	465.4	847.1
活性污泥	10	29.4	79.4	43.3	142	12.1	81.3	11.9	48.4	26.8	348.7	823.3
二次澄清池出水	10	26.2	84.9	43.5	149.8	21.4	81.4	3.8	7.6	28.8	296.2	743.5
精处理塘出水	10	32.4	77.4	46.8	149.8	24	118.8	5.8	7.9	8.7	190.1	661.8
出泥 (ng/g)	4	2.9	99.9	52.6	136	5.1	327.7	45.2	310.6	157.7	396.9	1534.5
IZ2												
进水	10	0.5	0.1	0.8	6.6	174.5	1.2	81.9	0.5	25.8	381.3	673.3
初沉池出水	10	1.1	0.4	1	7.9	207.9	1.2	136.7	0.9	24.4	460.8	842.5
活性污泥 (SBR)	10	7.6	0.5	1.7	13.7	308.4	4.8	338.2	7.6	27.5	672.9	1382.8
深度处理出水	10	7.9	1	1.8	16.9	353.2	1.8	157.6	ND	50.4	552.8	1143.4
出泥 (ng/g)	4	3.3	0.3	1.6	11.3	512.8	3.8	78.2	ND	36.6	552.6	1200.4

该研究同样对比了地表水中的全氟化合物浓度。污水处理厂各阶段全氟化合物的含量远高于地表水中全氟化合物的浓度。此外,不论是IZ1地区还是IZ2地区,其污水处理厂中深度处理出水中的全氟化合物浓度都处于很高的水平。不难看出,工业过程即为全氟化合物在水环境中的主要来源之一。IZ1污水处理厂有数据显示,进水PFOA及PFOS浓度分别为142.1ng/L及465.4ng/L,精处理塘出水PFOA及PFOS浓度为149.8ng/L及190.1ng/L,出泥PFOA及PFOS浓度为136ng/g及396.9ng/g;而IZ2污水处理厂有数据显示,进水PFOA及PFOS浓度分别为6.6ng/L及381.3ng/L,深度处理出水PFOA及PFOS浓度为16.9ng/L及552.8ng/L,出泥PFOA及PFOS浓度为11.3ng/g及552.6ng/g。所有这些取样结果均表明,不论是IZ1污水处理厂还是IZ2污水处理厂的工艺,均没有移除PFOA及PFOS的能力。而在出水中可以检测出更多的水相全氟化合物可能是来源于其生化过程中全氟化合物的前体降解。而研究表明有大量的前体可以被分解成为PFCs,例如氟调聚乙醇(FTOH)、氟辛烷磺胺醇(FOSE)及全氟辛烷磺酸(FOSA)^[2]。

在哈尔滨某污水处理厂(采用A/O+BAF工艺)同样检测出不同种类的全氟化合物。该污水处理厂取样结果表明,经过A/O及BAF工艺处理后的污水中,PFOA的去除率分别为29.4%及33.7%,PFOS的去除率均为11.8%。上述几组数据均表明,不论是PFOA还是PFOS,其去除率均处于极低的水平。值得注意的是,不论是A/O法或是BAF法,过程中均会引入新的全氟化合物污染源^[3]。

综上所述,常用的污水处理办法并不能去除全氟化合物,一些处理工艺甚至会引入出水中全氟化合物浓度升高。因此,有大量的全氟化合物被排放至自然水体中。例如,论文中表1所示,PFOA浓度区间为0.05ng/L至0.31ng/L,PFOS浓度区间为0.01ng/L至6.57ng/L。全氟化合物的排放同样对海洋环境有很大影响。有研究测定了世界范围内主要港口海水中PFOA及PFOS的浓度,其中,PFOA最大值出现在苦小牧湾高达62.4ng/L,PFOS最大值出现在南韩高达2880ng/L。除了海水环境,全氟化合物的排放同样对河水产生了严重的影响。不光是污水处理厂的外排污水中含有可溶解的全氟化合物,不溶于水的沉淀物也是河水污染的重要源头之一,而全氟化合物的这种持久性以及可以在沉淀物及生物区中不断积累的现象是由于其两性特点及长链氟化羟基的存在。然而有些时候人们并不能在河水沉淀物中检测到高浓度的全氟化合物,这是由于全氟化合物同时拥有高色散度,这种特点制约其在沉淀物中的积累。

3 全氟化合物的影响

随着各个工业污水处理厂的含氟废水及污泥排放至自然水体中,考虑到下渗、蒸发、降雨、地下水流动及物质变迁等水文地质过程,全氟化合物会在各个维度影响人类的正

常生活及身体健康。此外,由于全氟化合物是一种积累性的有毒物质,当其在水体中不断扩散的过程中,其污染范围内的植物及牧草都会吸收不等量的氟,直接导致了以该地域的植物为食的牲畜体内氟含量超标。

由于人体对于氟元素的可接受安全范围较窄,虽然氟是哺乳动物维持正常生活的基本微量元素之一,但是过量的氟摄入会引发人类多种疾病,更有甚者会导致氟中毒。人体对于氟元素的需要量为1.0~1.5mg/天,其中约有65%的氟元素来自饮水,而35%的氟元素来自食物。同时有研究显示,当水中氟元素含量大于1mg/L时,即可引发氟中毒,可表现为龋齿或诱发氟骨症;而当孕育婴儿的子宫长期处于含有氟化物的环境中时,氟化物的摄入量与婴儿的智力成反比,婴儿的大脑发育会受到明显影响^[4,5]。

4 结语

随着全氟化合物在水系统中的不断扩散,全氟化合物对于人类的潜在健康影响是不容忽视的。而正是由于全氟化合物广泛地存在于各种工业流程中,居住在工业区附近的居民的血清中也可以被检测到全氟化合物含量超标。就全氟化合物而言,全氟辛酸(PFOA)及全氟辛烷磺酸(PFOS)为其主要化合物。通过对不同污水厂出水及出泥的监测发现,PFOA及PFOS的物理及化学稳定性都很强,导致其具有较强的积累性,其含量会随时间发展而呈增长趋势。因此,如何能完全去除污水及污泥中的全氟化合物是一个不容忽视的问题。

当自然环境中全氟化合物超标时,对哺乳动物也会产生不容忽视的影响。氟化物不光能影响人类的空间学习和记忆能力,同样会产生很多代谢疾病。以PFOA及PFOS为例,现阶段研究发现PFOA及PFOS会引发人类很多疾病,包括免疫毒性、低精子数、低出生体重、甲状腺疾病及高胆固醇血症(仅限PFOA)。而在动物实验中,全氟化合物甚至会引发内分泌紊乱及癌症(美国环境环保署)。因此,必须将控制水系统及污水系统中的全氟化合物放在至关重要的地位。

参考文献

- [1] Cristian G, Joana V, Beatriz E.E, et al. Occurrence of perfluorinated compounds in water, sediment and mussels from the Cantabrian Sea (North Spain)[J]. Marine Pollution Bulletin, 2011(62):948-955.
- [2] Chinagam K, Shuhei T, Shigeo F, et al. Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of industrial zones in Thailand[J]. Chemosphere, 2011(83):737-744.
- [3] 黄俊.全氟化合物的检测方法开发及在污水处理中的残留特征[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.
- [4] 贾军芳,毛兵,郝震,等.氟化物的去除技术研究[C]//中国环境科学学会2021年科学技术年会论文集,2021.
- [5] 石雨奇,陈培清,孙安阳.氟化物过量摄入对阿尔茨海默病发病的影响及其细胞分子机制[J].生命的化学,2021,41(10):2204-2214.