

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.12.2015052602

陈红瑞, 张昱, 杨敏. 全氟化合物前体物氟调醇的检测方法、环境分布及转化研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(12): 2170-2178

CHEN Hongrui, ZHANG Yu, YANG Min. Research progress on the detection methods, environmental distribution and transformation of perfluorinated compounds' precursors fluorotelomer alcohols[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(12): 2170-2178

全氟化合物前体物氟调醇的检测方法、 环境分布及转化研究进展*

陈红瑞 张昱** 杨敏

(中国科学院生态环境研究中心, 中国科学院饮用水科学与技术重点实验室, 北京, 100085)

摘 要 全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid, PFOA)等全氟羧酸类物质(Perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)潜在的持久性、生物累积性、毒性和在环境中的广泛分布,已经引起环境研究者的广泛关注.前期研究表明除了PFCAs的直接排放,其前体物转化也是环境中PFCAs污染的主要来源.氟调醇(Fluorotelomer alcohols, FTOHs)是PFCAs重要的前体物之一.本文对FTOHs的检测方法以及不同环境介质中的环境分布进行了综述,同时重点介绍了FTOHs转化为PFCAs的机制,指出了污水处理系统中FTOHs研究的重要性,并对未来污水处理系统中FTOHs的研究进行展望.

关键词 FTOHs, PFCAs, 前体物, 转化.

Research progress on the detection methods, environmental distribution and transformation of perfluorinated compounds' precursors fluorotelomer alcohols

CHEN Hongrui ZHANG Yu** YANG Min

(Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract: Perfluorooctanoic acid (PFOA) and other perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) have recently attracted a great deal of attentions because of their potential persistence, bioaccumulation, toxicity and global existence in the environment. In addition to direct emission, transformations of their precursors is also considered as a major source of PFCAs in the environment. Fluorotelomer alcohols (FTOHs) are one major class of PFCAs precursors. This article reviews recent research progress on the detection methods of FTOHs and their environmental distribution. Transformation mechanisms of FTOHs are discussed in more details. Furthermore, this article also highlights the importance and prospects of the research on FTOHs in sewage treatment system.

Keywords: fluorotelomer alcohols, perfluoroalkyl carboxylic acids, precursor, transformation.

全氟羧酸类物质(PFCAs)等全氟化合物具有很好的表面张力以及抗水、抗油和抗污等特性,被用于表面活性剂、乳化剂和分散剂等工业产品^[1-2].然而PFCAs潜在的持久性、生物累积性和毒性引起了国际社会广泛关注^[3-6].2005年全氟辛酸(PFOA)被美国环保局(EPA)建议列为“可疑致癌物质”^[7],2006年1月,美国环保局提出了PFOA自主削减计划,全球著名的生产商承诺到2010年将PFOA的排放和使用减少95%,2015年完全停止排放和使用.

PFCAs广泛存在于空气、血液、土壤、饮用水和污水处理系统中^[8-13].研究表明,环境中的PFCAs来

2015年5月26日收稿.

* 水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07313-001-07)资助.

** 通讯联系人, Tel: 86-10-62928390; E-mail: zhangyu@rcees.ac.cn

自于生产和使用过程中的直接排放,以及前体物的转化^[8].污水排放是 PFCAs 进入环境的主要途径之一^[8],然而国内外污水处理系统的大量调查发现污水生物处理不能去除 PFCAs,甚至污水厂出水中 PFCAs 浓度常高于进水^[8, 13-20],有研究推测出水中 PFCAs 浓度升高是由于前体物在污水处理过程中转化^[13-20].目前已知的 PFCAs 的前体物有氟调醇 (FTOHs)、多氟烷基磷酸酯类 (Polyfluoroalkyl phosphate esters, PAPs)、多氟碘烷类 (Polyfluorinated iodine alkanes, PFIs)、全氟磷酸盐类 (Perfluorophosphates, PFPAs) 和全氟亚磷酸酯类 (Perfluorophosphinates, PFPiAs) 等^[21].其中 FTOHs 在室内外空气、土壤、植物、雨水和河水中都有检出^[12, 22-24],实验室模拟实验也表明 FTOHs 能够生物转化为 PFCAs^[25-29],是环境中 PFCAs 重要的前体物之一.通过对受纳河流的调查发现,污水处理厂是 FTOHs 排入环境的重要途径^[22].然而,至今为止 FTOHs 系列物质在污水处理系统的分布特征和环境行为还鲜有报道.本文结合国内外文献对 FTOHs 的检测方法、在不同环境介质中的环境分布和生物转化为 PFCAs 的机制等进行综述,并提出 FTOHs 在污水处理系统中的研究趋势.

1 FTOHs 简介

FTOHs [$F(CF_2)_{2n}CH_2CH_2OH$, $n=2-8$] 是一类由偶数个被氟化的碳连接 1 个乙羟基形成的多氟化合物.FTOHs 用作表面活性剂应用于油漆、黏合剂、石蜡等商品中,也常用于合成其它聚合物.2000—2002 年间,全球年生产量高达 5000 吨,40%是在北美^[30].FTOHs 以氟化碳($2n$ 个)和氟化氢(2 个)的比值来命名,历史上曾经生产过 4:2 到 16:2 的 FTOHs,目前主要的是 4:2 FTOH、6:2 FTOH、8:2 FTOH 和 10:2 FTOH(分子结构见表 1),其中生产最多的是 8:2 FTOH^[26].

由于含全氟烷基链(C_nF_{2n+1})的长链 FTOHs($n \geq 8$)可能转化产生 PFOA 等 PFCAs^[8, 14, 28, 30, 31].目前随着对 PFOA 风险认识的加深及一些使用限制条例的颁布,全球主要的 FTOHs 生产厂家已经决定逐步将短链 FTOHs($n < 8$)取代长链 FTOHs.6:2 FTOH 作为 8:2 FTOH 的取代物得到越来越多的关注^[1].

表 1 主要 FTOHs 的分子结构

Table 1 Structures of the common fluorotelomer alcohols

序号	中文名称	英文名称	缩写	分子式	CAS
1	4:2 氟调醇	4:2 Fluorotelomer alcohol	4:2 FTOH	$CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2OH$	2043-47-2
2	6:2 氟调醇	6:2 Fluorotelomer alcohol	6:2 FTOH	$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2OH$	647-42-7
3	8:2 氟调醇	8:2 Fluorotelomer alcohol	8:2 FTOH	$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2OH$	678-39-7
4	10:2 氟调醇	10:2 Fluorotelomer alcohol	10:2 FTOH	$CF_3(CF_2)_9CH_2CH_2OH$	865-86-1

2 FTOHs 的检测方法

2.1 GC-MS(Gas Chromatography-Mass Spectrometry)

Martin 等首先利用 GC-MS 建立了用于分析室内外空气中 4:2 FTOH、6:2 FTOH、8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 的检测方法,负离子化学源(NCI)下仪器检出限 $0.9-20 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$,正离子化学源(PCI)灵敏度高于负离子化学源,仪器检出限为 $0.8-5 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[32].Mahmound 等利用 GC-MS 建立了用于分析河水中 6:2 FTOH、8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 的检测方法,方法检出限 $0.2-0.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,平均回收率 60%—89.6%,利用该方法首次检测了雨水和受纳河流中 FTOHs 的浓度^[22].但由于仪器灵敏度较低,单级质谱对背景噪音敏感,GC-MS 很难用于分析其它更为复杂且浓度更低的介质^[8].

Ellington 等优化了提取方法和色谱方法,利用 GC-MS 建立了用于分析土壤中 6:2 FTOH 至 14:2 FTOH 的系列 FTOHs 的检测方法^[33],之后 Yoo 和 Washington 等利用该方法检测了使用堆肥的土壤以及土壤的生长植物中系列 FTOHs 的浓度,土壤中 FTOHs 的定量检出限为 $0.5-5.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 干重,植物中定量检出限为 $0.30-0.60 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 干重,回收率 95%—103%^[23-24].

2.2 UPLC-MS/MS(Ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry)

Liu 等建立了 LC-MS/MS 检测方法检测土壤中 4:2 FTOH 至 12:2 FTOH 的浓度,由于羟基基团的离子化效率很低,仪器检出限较高($1-30 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$),同时在使用 ESI 离子源时很容易受到基质抑制导致回收率偏低^[34-35].Peng 等建立了 UPLC-MS/MS 分析方法,用于检测辽东湾沉积物中 4:2 FTOH 至 10:2 FTOH 的浓度.通过开发衍生化方法和适用于环境样品的基于硅胶柱净化的低基质效应的环境样品前处理方

法,方法检出限低至0.017—0.060 ng·g⁻¹干重,灵敏度比衍生化前提高了7.5—241倍,所有FTOHs的基质效应低于15%,在辽东湾沉积物中成功检出了FTOHs^[36].

2.3 LC-ARC(Liquid chromatography-accurate radioisotope counting)

Wang等首先建立了LC-ARC检测方法分析¹⁴C-8:2 FTOH及¹⁴C标记的代谢产物^[26],之后用该方法分析了¹⁴C-8:2 FTOH和¹⁴C-6:2 FTOH在土壤中好氧生物代谢的途径和产物^[25,37].

综上所述,GC-MS分析方法可以用于室内外空气、灰尘、雨水和河水中FTOHs的分析,方法回收率好且检出限低,但由于仪器灵敏度较低,单级质谱对背景噪音敏感,很难用于分析其它更为复杂且浓度更低的介质;通过优化提取方法和色谱方法,GC-MS可以用于土壤和植物中FTOHs的分析.LC-MS/MS分析方法检测土壤中FTOHs时基质抑制导致回收率偏低,同时仪器检出限较高;通过衍生化和硅胶柱净化的前处理方法与UPLC-MS/MS分析方法结合可以用于沉积物中FTOHs的分析,该方法能够降低基质效应,灵敏度比衍生化前提高了7.5—241倍,方法检出限比GC-MS低一个数量级.

3 FTOHs在环境介质中的污染分布

FTOHs具有高蒸汽压和低水溶性特点,在空气中广泛分布^[31,38].8:2 FTOH属于半挥发性物质^[38-39],它服从大气化学转化过程,能够转移到偏远地区^[31].8:2 FTOH在水中溶解度约为140 μg·L⁻¹^[40].在纯水中,8:2 FTOH可以很快地转移到水和空气的交界面,然后定量地分配到空气中^[26].

目前关于FTOHs的环境调查主要集中在空气介质中,美国、欧洲和亚洲的多个国家都有FTOHs的浓度报道,采样点包括家庭、办公室、家具店、地毯商店、打蜡车间、污水厂和垃圾填埋场等可能的生产、使用和污染场所.研究发现FTOHs在空气中广泛存在,室外空气中8:2 FTOH的浓度最高,报道的最高浓度为24.138 ng·m⁻³(韩国工业城市)^[9-12,41-44].室内空气中FTOHs的浓度水平普遍高于室外空气,报道的最高浓度在欧洲打蜡车间,其中8:2 FTOH浓度最高,6:2 FTOH、8:2 FTOH和10:2 FTOH的最高浓度分别为2400 ng·m⁻³、250000 ng·m⁻³和2000 ng·m⁻³^[12,44-50].织物、地毯、家具和户外衣物等户外装备可能是室内环境中FTOHs的来源^[51].室内灰尘中氟调醇组成差别较大,办公室内FTOHs浓度比家庭高,报道的4:2 FTOH、6:2 FTOH、8:2 FTOH和10:2 FTOH最高浓度分别为34.0 ng·g⁻¹(挪威)、4830 ng·g⁻¹(加拿大)、11109 ng·g⁻¹(挪威)和5901 ng·g⁻¹(挪威)^[12,49,52-54].

Li等调查了中国大陆16个城市室外空气中FTOHs浓度,采样点中4:2 FTOH、6:2 FTOH、8:2 FTOH、10:2 FTOH和12:2 FTOH的浓度分别是ND—0.0782、ND—0.292、0.0144—0.498、0.00645—0.285、0.00332—0.0987 ng·m⁻³,FTOHs总浓度为0.0514—0.936 ng·m⁻³,城市空气中FTOHs的浓度和种类与当地含氟聚合物的生产和使用有关^[11].中国FTOHs浓度水平与日本、韩国和印度等亚洲国家^[11,43-44]以及美国、德国、加拿大等欧美国家相当^[10,12,41-42].

尽管在空气中已经广泛检出FTOHs,但在其它环境介质中的FTOHs污染分布和浓度水平的报道较少.Peng等在辽东湾的沉积物中检测出了4:2 FTOH、6:2 FTOH、8:2 FTOH和10:2 FTOH,浓度分别为ND—0.02、0.05—0.10、0.05—0.18、0.08—0.26 ng·g⁻¹干重^[36].Yoo等在使用过堆肥的土壤以及土壤的生长植物中检出了6:2 FTOH、8:2 FTOH、10:2 FTOH、12:2 FTOH和14:2 FTOH,土壤中浓度分别为<0.2(方法检出限)—1.28、5—73、<5.6—166、2—133 ng·g⁻¹和3—52 ng·g⁻¹干重^[24],植物中浓度分别为<0.40—2.59、ND—1.50、ND—1.87、ND—1.22 ng·g⁻¹和ND—0.40 ng·g⁻¹干重^[23].Mahmoud等报道了日本雨水中8:2 FTOH和10:2 FTOH浓度,分别为1.01—3.18 ng·L⁻¹和<0.2—1.28 ng·L⁻¹,日本河水中8:2 FTOH和10:2 FTOH浓度分别为<0.2—3.38 ng·L⁻¹和<0.2—0.39 ng·L⁻¹,日本的受纳河流中浓度分别为<0.2—3.24 ng·L⁻¹和<0.2—4.06 ng·L⁻¹^[22].Mahmoud还指出在日本京阪地区FTOHs挥发到空气和经污水处理厂排到受纳水体是环境中FTOHs的两种主要来源^[22].同时,污水处理厂还可能是FTOHs发生转化的重要场所^[8],目前FTOHs系列物质在污水处理系统的分布特征和环境行为还鲜有报道.

4 FTOHs转化为PFCAs的途径和机制

研究表明FTOHs可以在不同的环境过程中转化为PFCAs.Ellis等研究了4:2FTOH、6:2FTOH、8:2FTOH在光化学烟雾箱中的降解反应,结果检测出PFOA、PFNA及其它代谢产物,说明FTOHs能够

在空气中长距离输送然后转化为 PFCAs^[31]; Dinglasan 等研究了 8:2 FTOH 在好氧条件下的微生物降解过程,结果在降解产物中检测出 PFOA 等 PFCAs,说明 FTOHs 也可以被微生物降解生成 PFCAs^[30]; Fasano 等对 8:2 FTOH 暴露大鼠后,在尿液、粪便和血浆中均检测出了 PFCAs^[28]. Fraser 等同时调查了波士顿地区的室内空气中 FTOHs 浓度以及不同 FTOHs 暴露浓度下的人体血清中的 PFCAs 的浓度,结果发现血清中 PFCAs 的浓度跟空气的 FTOHs 浓度有显著的正相关关系,说明 FTOHs 很有可能是该调查人群中 PFOA 等 PFCAs 的重要间接来源^[45].

4.1 大气中 8:2 FTOH 的转化途径和机制

目前关于大气中 FTOHs 转化为 PFCAs 的机制研究主要是针对 8:2 FTOH. 如图 1 所示,在大气中 8:2 氟调醇首先经 $\cdot\text{OH}$ 氧化生成 8:2 氟调醛 ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CHO}$, 8:2 FTAL), 然后在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 NO 和 O_2 作用下生成全氟壬醛 ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CHO}$, PFNAL), 全氟壬醛在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ 、 NO 和 O_2 作用下最终生成 PFOA 和其它 PFCAs. NO 、 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ 是 PFCAs 生成的制约因素^[55].

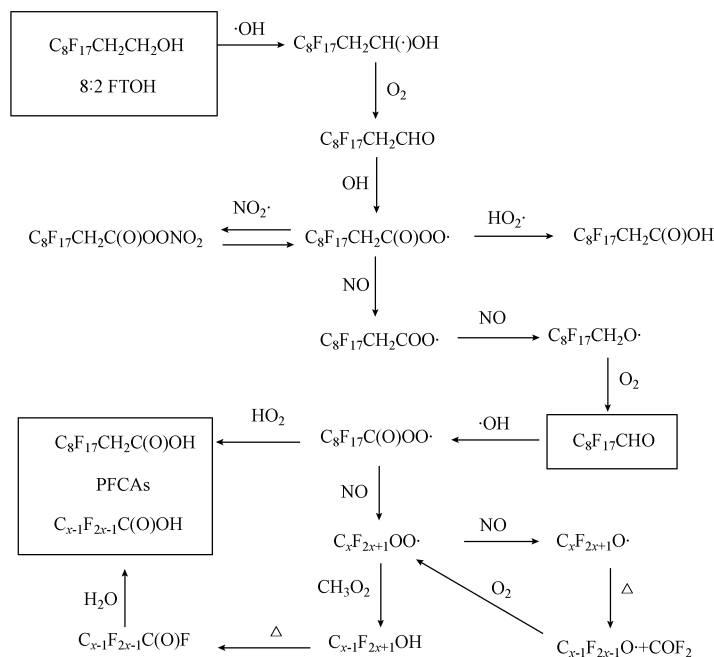


图 1 大气中 8:2 FTOH 可能的转化机制^[55]

Fig.1 Mechanism for the atmospheric transformation of 8:2 FTOH^[55]

4.2 8:2 FTOH 和 6:2 FTOH 的生物转化为 PFCAs 的途径和机制

含氟化合物的生物转化取决于它们的分子结构,由于 C—F 键能特别强,因此一般认为全氟化合物是不能够生物转化的,含氟化合物的生物转化局限于未被氟化的部分,FTOHs 中 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 增加了生物转化的可能性^[26]. 目前关于 FTOHs 生物转化为 PFCAs 的研究主要以 8:2 FTOH 和替代物 6:2 FTOH 较多. 针对其他 FTOHs 的研究较少, Kim 等研究了假单胞菌对 4:2 FTOH 的生物转化途径,但由于缺乏代谢产物的标准品,无法确定具体的代谢产物和转化途径^[56]. 本文重点介绍 8:2 FTOH 和 6:2 FTOH 好氧条件下生物转化为 PFCAs 的途径和机制.

8:2 FTOH 在好氧土壤、好氧活性污泥、混合细菌培养和哺乳动物体内的代谢途径基本一致^[25-29]. 如图 2 所示,¹⁴C 标记的 8:2 FTOH 经过多个步骤转化为 8:2 不饱和氟调酸 (8:2 Fluorotelomer unsaturated acid, 8:2 FTUA)^[25]. 8:2 FTUA 经过多个步骤可以转化为 7:2 仲氟调醇 (7:2 Secondary fluorotelomer alcohol, 7:2 s FTOH)^[26, 57-58], 7:2 s FTOH 经过单加氧酶的催化反应可以产生 PFOA, 7:2 s FTOH 还可以经过酶促反应生成 2H 全氟辛酸 (2H Perfluorooctanoic acid, 2H-PFOA). 混合细菌培养实验表明, 8:2 FTUA 可以经过脱氟作用和矿化作用产生全氟己酸 (Perfluorohexanoic acid, PFHxA), 目前还不清楚具体的酶催化机理^[25], 可能是一系列的脂肪酸异构酶反应能够使 8:2 FTUA 和 7:3 不饱和氟调酸 (7:3 Fluorotelomer unsaturated acid, 7:3 Uacid) 的 $\alpha(\text{C}_2)$ 和 $\beta(\text{C}_3)$ 之间的双键分别变成 C_3-C_4 和 C_4-C_5 的位

置,产生多种中间代谢产物,最终产生全氟己酸^[26].

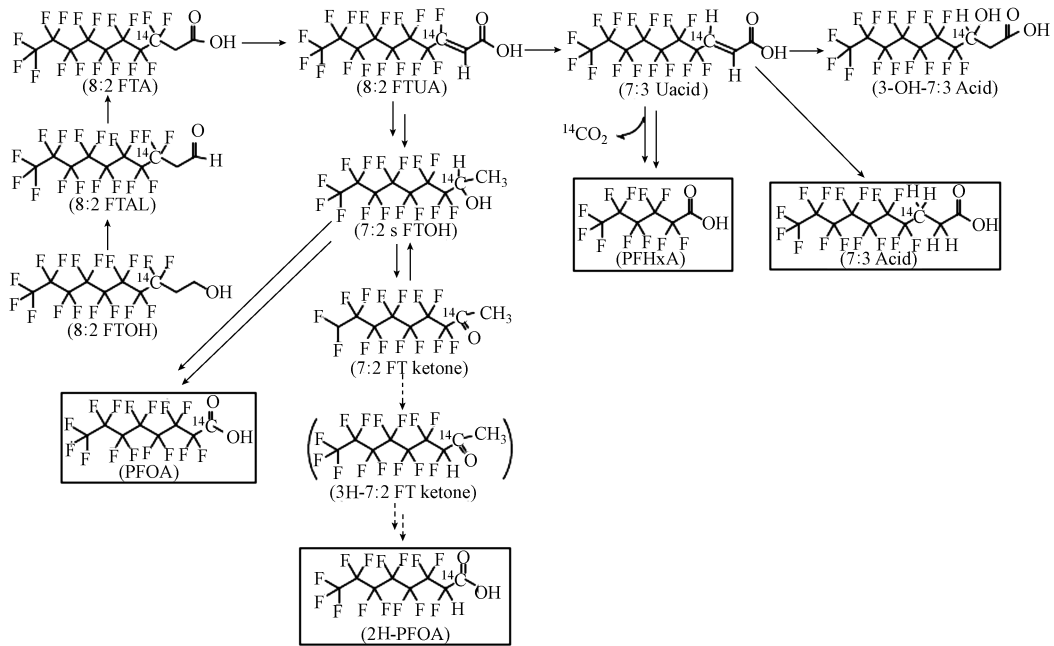


图 2 8:2 FTOH 可能的好氧生物转化途径^[25]

(注:实线箭头表示转化会发生,虚线箭头表示转化可能会发生,双箭头表示转化需要经过多个步骤,反向双箭头表示反应可逆,矩形框里的物质表示稳定的代谢产物,括号内的物质表示结构还不确定的可能的中间代谢产物.)

Fig.2 Proposed aerobic biotransformation pathways of 8:2 FTOH^[25]

6:2 FTOH 的生物转化途径与 8:2 FTOH 类似,如图 3 所示.

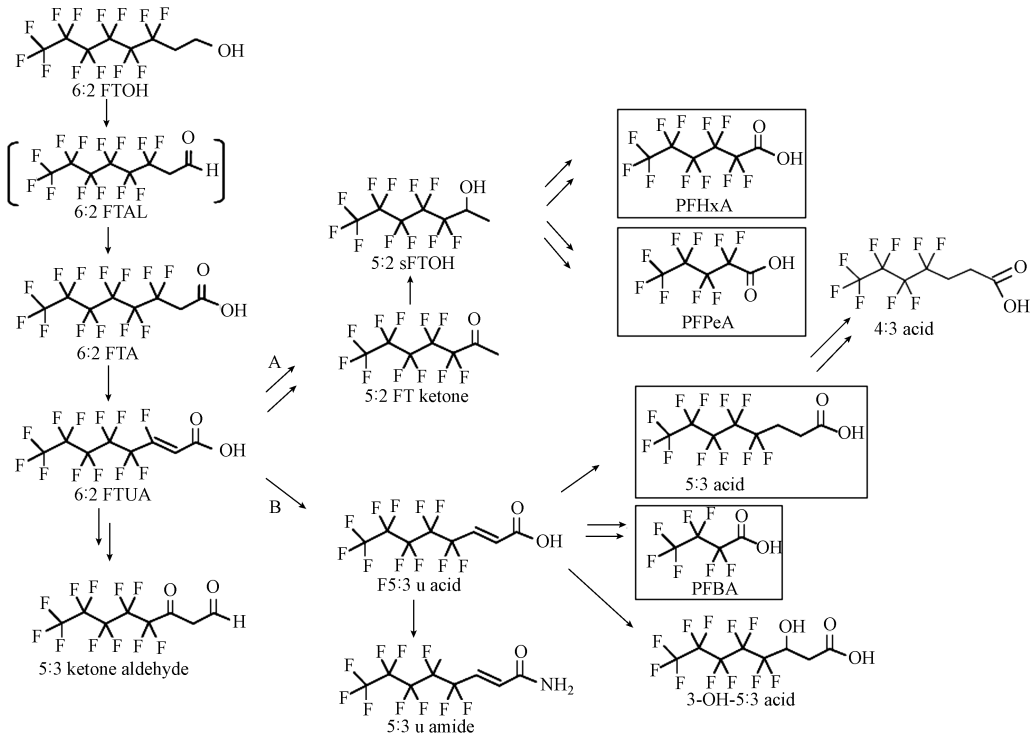


图 3 6:2 FTOH 可能的好氧生物转化途径^[59]

(注:实线箭头表示转化会发生,双箭头表示转化需要经过多个步骤,矩形框里的物质表示稳定的代谢产物,方括号内的物质表示结构还不确定的可能的中间代谢产物.)

Fig.3 Proposed aerobic biotransformation pathways of 6:2 FTOH^[59]

6:2 FTOH 首先经过多个步骤转化成 6:2 不饱和氟调酸(6:2 fluorotelomer unsaturated acid, 6:2 FTUA).6:2 FTUA 经过多个步骤转化成 5:2 仲氟调醇(5:2 secondary fluorotelomer alcohol, 5:2 s FTOH), 然后分别失去一个碳和两个碳转化为全氟己酸(Perfluorohexanoic acid, PFHxA)和全氟戊酸(Perfluoropentanoic acid, PFPeA)^[59].7:2 s FTOH 只失去一个碳生成 PFOA, 却不能失去两个碳生成 PFHpA^[25], 这中间具体的机理还不清楚^[37].6:2 FTUA 还可以经多个步骤产生 5:3 不饱和氟调酸(5:3 fluorotelomer unsaturated acid, 5:3 Uacid), 然后失去 4 个碳产生少量的全氟丁酸(Perfluorobutanoic acid, PFBA)^[25,27].

4.3 8:2 FTOH 和 6:2 FTOH 对 PFCAs 的贡献

如表 2 所示,不同的接种微生物和培养条件下 8:2 FTOH 可以生物转化产生 PFOA,产率 0.3%—40%,有时也会产生 PFHxA,产率最高为 4%.8:2 FTOH 更容易在好氧条件下转化.

表 2 8:2 FTOH 生物转化产生 PFCAs 的转化率
Table 2 Yield of 8:2 FTOH biotransformation to PFCAs

接种微生物	培养条件	培养时间/d	PFHxA 转化率/%	PFOA 转化率/%	参考文献
稀释的生活污水处理厂的活性污泥	25—28 ℃, 密闭容器, 振荡, [3- ¹⁴ C]8:2 FTOH	28	—	2.1	[27]
混合细菌培养	密闭容器, 振荡, [3- ¹⁴ C]8:2 FTOH	90	0.9	6	[26]
细菌富集培养	密闭容器, 振荡	81	—	3	[30]
好氧土壤	20—25 ℃, 密闭容器, 静止, [3- ¹⁴ C]8:2 FTOH	210	1—4	10—40	[25]
好氧土壤	20—25 ℃, 流动系统, [3- ¹⁴ C]8:2 FTOH	28	—	20	[25]
假单胞菌	23 ℃, 密闭容器, 振荡	67	0.3	1	[60]
稀释的产甲烷条件下厌氧消化污泥	29 ℃, 厌氧培养室, 瓶盖松开	90 和 176	—	0.3	[61]

注:—表示未检出.

如表 3 所示,不同的接种微生物和培养条件下 6:2 FTOH 都可以生物转化产生 PFHxA,产率 ≤0.4%—11%,有时也会产生 PFBA 和 PFPeA,最高产率分别为 1.8%和 30%.6:2 FTOH 也更容易在好氧条件下转化.

表 3 6:2 FTOH 生物转化产生 PFCAs 的转化率
Table 3 Yield of 6:2 FTOH biotransformation to PFCAs

接种微生物	培养条件	培养时间/d	PFBA 转化率/%	PFPeA 转化率/%	PFHxA 转化率/%	参考文献
混合细菌培养	20—25 ℃, 密闭容器, 振荡	90	<0.5	<0.5	5.1	[59]
好氧土壤	20—25 ℃, 密闭容器, 静止	180	1.8	30	8.1	[59]
好氧土壤	流动系统, [1,2- ¹⁴ C ₂]6:2 FTOH	84	0.8	4.2	4.5	[37]
好氧河流沉积物	半密闭容器, 振荡	100	1.5	10.4	8.4	[62]
生活污水处理厂活性污泥	室温, 曝气, 搅拌	60	<0.5	4.4	11	[63]
天津城市污水处理厂好氧段污泥	室温, 曝气	28	—	—	1.3	[64]
稀释的产甲烷条件下厌氧消化污泥	29 ℃, 厌氧培养室, 瓶盖松开	90 和 176	—	—	≤0.4	[61]

注:—表示未检出.

实验室利用不同的接种微生物模拟多种环境介质和条件下 FTOHs 的生物转化,结果表明好氧条件下 8:2 FTOH 和 6:2 FTOH 生物转化都可以产生 PFCAs, PFOA 转化率最高为 40%.由于污水处理系统基质复杂,目前还没有实际污水处理厂中 FTOHs 对 PFCAs 的转化率数据,还不清楚 FTOHs 对出水中

PFCAs 升高的贡献率。

综上所述,大气中 FTOHs 可以在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ 、 NO 和 O_2 作用下生成 PFOA 等 PFCAs;好氧土壤、好氧活性污泥、混合细菌培养和哺乳动物体内 FTOHs 可以经过脱氟作用、矿化作用、水解反应、 β -氧化以及其它酶促反应生成 PFOA 等 PFCAs。但目前还不清楚 8:2 FTUA 产生 PFHxA 的酶催化机理,也不清楚为什么 5:2 s FTOH 可以分别失去一个碳和两个碳转化为 PFHxA 和 PFPeA,而 7:2 s FTOH 只失去一个碳生成 PFOA,却不能失去两个碳生成 PFHpA。

5 结论和研究展望

FTOHs 是目前环境中广泛存在的持久性有机污染物 PFOA 等 PFCAs 重要的前体物之一,同时也是一种广泛应用的工业品,对其环境行为的研究具有重要的意义。本文综述了 FTOHs 的检测方法、环境分布和转化机制,发现污水处理厂活性污泥中微生物可以在好氧条件下将 FTOHs 生物转化为 PFCAs 等物质。指出污水处理系统作为“汇”接纳各种来源的污染排放,也作为“源”向地表水等受纳水体排放污染,是 FTOHs 发生转化和控制污染物环境排放的重要环节。

本文对污水处理厂中 FTOHs 的研究提出如下展望:

(1) 进行 FTOHs 的时空分布特征和环境行为的调查研究;(2) 针对目前 FTOHs 转化为 PFCAs 过程中不清楚的转化机制,通过模拟实验进一步研究可能起作用的微生物和酶等,以及它们作用下 FTOHs 的转化途径、产物和机制;(3) 将实验室的模拟实验和环境调查数据相结合,通过估算 FTOHs 对 PFCAs 的贡献,为污水处理厂中 PFCAs 的环境行为研究和管理政策制定提供依据;(4) 研究开发 PFCAs 及其前体物的污染控制技术。

参 考 文 献

- [1] Serex T, Anand S, Munley S, et al. Toxicological evaluation of 6:2 fluorotelomer alcohol [J]. *Toxicology*, 2014, 319:1-9
- [2] Buck R C, Franklin J, Berger U, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011, 7(4): 513-541
- [3] Maisonet M, Terrell M L, Megehin M A, et al. Maternal concentrations of polyfluoroalkyl compounds during pregnancy and fetal and postnatal growth in british girls [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2012, 120(10): 1432-1437
- [4] Lopez-Espinosa M-J, Mondal D, Armstrong B, et al. Thyroid function and perfluoroalkyl acids in children living near a chemical plant [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2012, 120(7): 1036-1041
- [5] Nelson J W, Hatch E E, Webster T F. Exposure to polyfluoroalkyl chemicals and cholesterol, body weight, and insulin resistance in the general US population [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(2): 197-202
- [6] Liu J, Avendano S M. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review [J]. *Environment International*, 2013, 61:98-114
- [7] Hogue C. Environment - PFOA called likely human carcinogen [J]. *Chemical & Engineering News*, 2005, 83(27): 5
- [8] 彭辉. 全氟辛酸和全氟辛磺酸饮用水基准制定及来源解析 [D]. 北京: 北京大学博士学位论文, 2013
- [9] Ahrens L, Shoeib M, Harner T, et al. Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8098-8105
- [10] Barber J L, Berger U, Chaemfa C, et al. Analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in air samples from Northwest Europe [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, 9(6): 530-541
- [11] Li J, Del Vento S, Schuster J, et al. Perfluorinated compounds in the Asian atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17): 7241-7248
- [12] Shoeib M, Harner T, Webster G M, et al. Indoor sources of poly- and perfluorinated compounds (PFCS) in Vancouver, Canada: Implications for human exposure [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7999-8005
- [13] Sun H, Li F, 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
- [14] Schultz M M, Barofsky D F, Field J A. Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry - Characterization of municipal wastewaters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 289-295
- [15] Guo R, Sim W J, Lee E S, et al. Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2010, 44(11): 3476-3486
- [16] Kunacheva C, Tanaka S, Fujii S, et al. Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of industrial

- zones in Thailand [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(6): 737-744
- [17] Shivakoti B R, Tanaka S, Fujii S, et al. Occurrences and behavior of perfluorinated compounds (PFCs) in several wastewater treatment plants (WWTPs) in Japan and Thailand [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, 12(6): 1255-1264
- [18] Bossi R, Strand J, Sortkjaer O, et al. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments [J]. *Environment International*, 2008, 34(4): 443-450
- [19] Sun H, Zhang X, Wang L, et al. Perfluoroalkyl compounds in municipal WWTPs in Tianjin, China-concentrations, distribution and mass flow [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(5): 1405-1415
- [20] 李飞, 曾庆玲, 沈春花, 等. 上海市市政污水中全氟有机酸污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2012, 32(9): 1602-1612
- [21] 杨琳, 李敬光. 全氟化合物前体物质生物转化与毒性研究进展 [J]. *环境化学*, 2015, 34(4): 649-655
- [22] Mahmoud M A M, Karman A, Oono S, et al. Polyfluorinated telomers in precipitation and surface water in an urban area of Japan [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(3): 467-472
- [23] Yoo H, Washington J W, Jenkins T M, et al. Quantitative determination of perfluorochemicals and fluorotelomer alcohols in plants from biosolid-amended fields using LC/MS/MS and GC/MS [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7985-7990
- [24] Yoo H, Washington J W, Ellington J J, et al. Concentrations, distribution, and persistence of fluorotelomer alcohols in sludge-applied soils near Decatur, Alabama, USA [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(22): 8397-8402
- [25] Wang N, Szostek B, Buck R C, et al. 8-2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(8): 1089-1096
- [26] Wang N, Szostek B, Buck R C, et al. Fluorotelomer alcohol biodegradation - Direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7516-7528
- [27] 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
- [28] Fasano W J, Sweeney L M, Mawn M P, et al. Kinetics of 8:2 fluorotelomer alcohol and its metabolites, and liver glutathione status following daily oral dosing for 45 days in male and female rats [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2009, 180(2): 281-295
- [29] Nabb D L, Szostek B, Himmelstein M W, et al. In vitro metabolism of 8-2 fluorotelomer alcohol: Interspecies comparisons and metabolic pathway refinement [J]. *Toxicological Sciences*, 2007, 100(2): 333-344
- [30] Dinglasan M J A, Ye Y, Edwards E A, et al. Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(10): 2857-2864
- [31] 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
- [32] Martin J W, Muir D C G, Moody C A, et al. Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(3): 584-590
- [33] Ellington J J, Washington J W, Evans J J, et al. Analysis of fluorotelomer alcohols in soils: Optimization of extraction and chromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216(28): 5347-5354
- [34] Liu J, Lee L S. Effect of fluorotelomer alcohol chain length on aqueous solubility and sorption by soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(15): 5357-5362
- [35] Liu J X, Lee L S. Solubility and sorption by soils of 8:2 fluorotelomer alcohol in water and cosolvent systems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7535-7540
- [36] Peng H, Hu K, Zhao F, et al. Derivatization method for sensitive determination of fluorotelomer alcohols in sediment by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2013, 1288:48-53
- [37] Liu J, Wang N, Buck R C, et al. Aerobic biodegradation of C-14 6:2 fluorotelomer alcohol in a flow-through soil incubation system [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 716-723
- [38] Lei Y D, Wania F, Mathers D, et al. Determination of vapor pressures, octanol-air, and water-air partition coefficients for polyfluorinated sulfonamide, sulfonamidoethanols, and telomer alcohols [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004, 49(4): 1013-1022
- [39] Krusic P J, Marchione A A, Davidson F, et al. Vapor pressure and intramolecular hydrogen bonding in fluorotelomer alcohols [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(28): 6232-6241
- [40] Kaiser M A, Cobranchi D P, Kao C P C, et al. Physicochemical properties of 8-2 fluorinated Telomer B alcohol [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004, 49(4): 912-916
- [41] Shoeb M, Vlahos P, Hamer T, et al. Survey of polyfluorinated chemicals (PFCs) in the atmosphere over the northeast Atlantic Ocean [J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(24): 2887-2893
- [42] Jahnke A, Ahrens L, Ebinghaus R, et al. Urban versus remote air concentrations of fluorotelomer alcohols and other polyfluorinated alkyl substances in Germany [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(3): 745-752
- [43] Oono S, Harada K H, Mahmoud M A M, et al. Current levels of airborne polyfluorinated telomers in Japan [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(6): 932-937
- [44] Kim S K, Shoeb M, Kim K S, et al. Indoor and outdoor poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in Korea determined by passive air

- sampler [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 162:144-150
- [45] Fraser A J, Webster T F, Watkins D J, et al. Polyfluorinated compounds in serum linked to indoor air in office environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 1209-1215
- [46] Langer V, Dreyer A, Ebinghaus R. Polyfluorinated compounds in residential and nonresidential indoor air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21): 8075-8081
- [47] Haug L S, Huber S, Schabach M, et al. Investigation on per- and polyfluorinated compounds in paired samples of house dust and indoor air from Norwegian homes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7991-7998
- [48] Liu W, Takahashi S, Sakuramachi Y, et al. Polyfluorinated telomers in indoor air of Japanese houses [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(5): 1672-1677
- [49] Jogsten I E, Nadal M, Van Bavel B, et al. Per- and polyfluorinated compounds (PFCs) in house dust and indoor air in Catalonia, Spain: Implications for human exposure [J]. *Environment International*, 2012, 39(1): 172-180
- [50] Nilsson H, Karman A, Rotander A, et al. Inhalation exposure to fluorotelomer alcohols yield perfluorocarboxylates in human blood? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(19): 7717-7722
- [51] 赵洋洋, 姚义鸣, 常帅, 等. 室内空气和灰尘中全(多)氟烷基化合物的研究进展 [J]. *环境化学*, 2015, 34(4): 656-663
- [52] Huber S, Haug L S, Schlabach M. Per- and polyfluorinated compounds in house dust and indoor air from northern Norway - A pilot study [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(11): 1686-1693
- [53] Xu Z, Fiedler S, Pfister G, et al. Human exposure to fluorotelomer alcohols, perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate via house dust in Bavaria, Germany [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 443:485-490
- [54] Fraser A J, Webster T F, Watkins D J, et al. Polyfluorinated compounds in dust from homes, offices, and vehicles as predictors of concentrations in office workers' serum [J]. *Environment International*, 2013, 60:128-136
- [55] Wallington T J, Hurley M D, Xia J, et al. Formation of C₇F₁₅COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 924-930
- [56] Kim M H, Wang N, McDonald T, et al. Biodefluorination and biotransformation of fluorotelomer alcohols by two alkane-degrading *Pseudomonas* strains [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2012, 109(12): 3041-3048
- [57] Dimitrov S, Kamenska V, Walker J D, et al. Predicting the biodegradation products of perfluorinated chemicals using CATABOL [J]. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 2004, 15(1): 69-82
- [58] Jaworska J, Dimitrov S, Nikolova N, et al. Probabilistic assessment of biodegradability based on metabolic pathways: Catabol system [J]. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 2002, 13(2): 307-323
- [59] Liu J, Wang N, Szostek B, et al. 6:2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture [J]. *Chemosphere*, 2010, 78(4): 437-444
- [60] Liu J, Lee L S, Nies L F, et al. Biotransformation of 8:2 fluorotelomer alcohol in soil and by soil bacteria isolates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(23): 8024-8030
- [61] Zhang S, Szostek B, Mccausland P K, et al. 6:2 and 8:2 Fluorotelomer alcohol anaerobic biotransformation in digester sludge from a WWTP under methanogenic conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4227-4235
- [62] Zhao L, Folsom P W, Wolstenholme B W, et al. 6:2 Fluorotelomer alcohol biotransformation in an aerobic river sediment system [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 203-209
- [63] Zhao L, Mccausland P K, Folsom P W, et al. 6:2 Fluorotelomer alcohol aerobic biotransformation in activated sludge from two domestic wastewater treatment plants [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(4): 464-470
- [64] 何娜, 周萌, 汪磊, 等. 6_2 氟调醇在活性污泥中的降解 [J]. *环境科学学报*, 2013, 33(2): 383-388