

谭冬飞, 张艳伟, 王璐, 等. 海南省部分区域农田地下水中全氟烷基酸类浓度水平和潜在污染源分析[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(2): 350–357.
TAN Dong-fei, ZHANG Yan-wei, WANG Lu, et al. Distribution and potential PFAA pollution sources in farmland groundwater from Hainan Province[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(2): 350–357.

海南省部分区域农田地下水中全氟烷基酸类 浓度水平和潜在污染源分析

谭冬飞^{1,2}, 张艳伟², 王璐², 徐亚平², 王济世², 刘潇威^{2*}

(1. 沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110161; 2. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘要: 采用固相萃取(SPE)前处理与高效液相色谱串联质谱联用(HPLC-MS/MS)的方法分析海南省农田地下水中包含全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)等16种主要全氟烷基酸(Perfluoroalkyl Acids, PFAAs)的含量及分布状况, 结合SPSS统计学方法, 分析农田地下水中PFAAs的潜在污染源。结果表明, 在海南部分区域农田地下水环境中存在PFAAs污染, 污染物以全氟丙酸(PFPrA)、全氟丁酸(PFBA)、全氟庚酸(PFHpA)和PFOA为主, PFAAs总量为0.85~49.62 ng·L⁻¹。污染最严重的地区出现在陵水市和三亚市, 两市均位于以发展热带农业为主的琼南丘陵台地地区。研究发现海南农田地下水中PFAAs污染源中大气沉降比重较大, 并且在农田地下水中首次检测出超短链PFPrA, 并且是海南农田地下水主要污染物之一。

关键词: 全氟烷基酸; 农田地下水; 源解析

中图分类号: X523 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)02-0350-08 doi:10.11654/jaes.2017-1212

Distribution and potential PFAA pollution sources in farmland groundwater from Hainan Province

TAN Dong-fei^{1,2}, ZHANG Yan-wei², WANG Lu², XU Ya-ping², WANG Ji-shi², LIU Xiao-wei^{2*}

(1. College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110161, China; 2. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

Abstract: Perfluoroalkyl acids (PFAAs) are a type of persistent organic pollutants (POPs), and are of interest to many scientists. In this paper, 21 kinds of PFAAs including perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonates (PFOS) were detected using solid phase extraction (SPE) and high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). Their concentrations and distributions were analyzed, and the potential pollution sources for PFAAs were investigated using SPSS. The results showed that PFAA pollution occurred in farmland groundwater from Hainan Province. The main pollutants were PFPrA, PFBA and PFOA, and the total concentration of PFAAs ranged from 0.85 ng·L⁻¹ to 49.62 ng·L⁻¹. The city of Lingnan and Sanya had the highest level, which were located in southern area of Hainan Province where there are hills and tablelands. These areas were mainly dominated by tropical agriculture. Atmosphere deposition was an important source pollution mechanism. Furthermore, it was the first time that the ultra short chain PFPrA was detected in Hainan farmland groundwater where it was one of the main pollutants in the groundwater. This result is important and needs further research.

Keywords: perfluorinated acids (PFAAs); farmland groundwater; source analysis

收稿日期: 2017-09-05 录用日期: 2017-12-21

作者简介: 谭冬飞(1991—), 男, 山东威海人, 硕士研究生, 研究方向为农业环境监测与评价。E-mail: tdf1107921009@163.com

* 通信作者: 刘潇威 E-mail: xwliu2006@163.com

基金项目: 农业财政专项(农用水中风险隐患对果蔬等农产品质量安全影响摸底排查与关键控制点评估 GJFP201701204); 农业重点研发项目(设施蔬菜农药使用基线与环境效应关系研究 2016YFD020120301)

Project supported: Agricultural Finance Special (Risk of Agricultural Water Hazards on the Quality and Safety of Fruits and Vegetables and Other Agricultural Products Quality and Safety Investigation and Critical Control Point Evaluation GJFP201701204); Key Agricultural R&D Projects (Facilities Vegetable Pesticide Use Baseline and Environmental Effects Research 2016YFD020120301)

全氟烷基酸(Perfluoroalkyl acids, PFAs)作为环境中优先检出的全氟化合物,是一种典型的离子型持久性有机污染物(POPs)。由于氟具有最大的电负性(-4.0),使得碳氟键具有强极性(键能大约 $460 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[1],其性质极其稳定,因此在环境中很难被水解、光解以及微生物降解^[2]。作为重要的全氟化表面活性剂,PFAs 具有疏水、疏油、热稳定、化学稳定等特性,被广泛用于工业、农业生产、消费生活等方面,已经具有 60 多年的使用历史^[2-3]。然而直到 2001 年,才有相关文献进行污染水平的报道,其中全氟烷基羧酸类(Perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)和全氟烷基磺酸类(Perfluoroalkyl sulfonic acids, PFSA)两类代表性物质在人体血液、野生生物样品甚至极地偏远地区等环境中被检出^[4-5]。研究发现 PFAs 具有肝脏毒性、生殖毒性、免疫毒性、潜在致癌性等^[6]。2009 年,全氟辛烷磺酸(PFOS)及其盐和全氟辛烷磺酰氟被正式列入持久性有机污染物(POPs)名单^[7]。从 21 世纪开始,全氟磺酰氟化物(POSF)的材料开始逐步被淘汰,短链 PFAs(C4~C6)被引入,近年该替代物也引起了越来越多的关注^[8]。

目前已经有大量文献报道 PFAs 已经进入到水环境当中,工业和城市产生的 PFAs 可以通过蒸发作用和扩散作用运移到大气中,通过降雨迁移到地表水和地下水中,除此之外,畜牧业废水和农村生活污水通常不经处理直接排到水环境当中,进而通过食物链放大和积累最终进入人体^[2]。目前,国内的几大水系和湖泊中均有 PFAs 检出。长江流域的汉江是污染最严重的地区,PFAs 最高浓度达到 $568 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[9]。环渤海地区,Wang 等^[10]研究发现 PFAs 在海河天津范围内的平均浓度为 $13 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,最终流入渤海的浓度为 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。辽河是北方水体中污染最为严重的河流,Yang 等^[11]发现辽河中 PFAs 的最高及最低浓度分别为 $131 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,平均浓度 $43.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,与 2012 年 Wang 等^[10]研究结果类似。在珠江流域,2007 年 Jin 等^[12]的调查结果显示,珠江流域 PFAs 浓度跟北方地区相差不大,两者均低于长江流域。内陆湖泊作为我国重要的淡水资源,污染比较严重的主要有太湖、滇池、巢湖。太湖是污染最严重地区,其 PFAs 浓度范围为 $17.8 \sim 448 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,平均浓度为 $51.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[13]。其中全氟辛酸(PFOA)浓度略高于滇池,但是低于日本、韩国等,与美国五大湖水平相当。太湖流域 PFAs 可能与无锡和常州等地的重工业化生产有关^[11]。研究发现,PFAs 的污染水平和空间分

布与污染源靠近的程度及城市化程度相关^[14]。地下水中 PFAs 的浓度远低于地表水。Moody 等^[15]调查美国空军基地发现,由于长期使用水成膜泡沫灭火剂导致全氟羧酸类浓度高达 7090 和 $298 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Murakami 等^[16]研究发现日本地下水中 PFAs 来源于污水和地表径流的比例高达 54%~86%和 16%~46%。而国内环境中,崔瑞娜等^[17]研究发现江苏常熟地区由于氟工业园的影响,全氟烷基酸的浓度为 $269.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。刘庆^[18]调查发现珠江三角洲地区地下水中全氟烷基酸的浓度与日本及欧洲 20 国地区浓度相差不大,平均浓度为 $6.7 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

近年来,多数关于全氟烷基酸研究的文章都关注全氟烷基酸在城市地区及主要河流、湖泊中的地表水分布及污染源周边,如化工厂和污水处理厂等^[19],但关于全氟烷基酸在世界各地(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,尤其是地下水方面的研究^[20]。本文以海南省农田地下水为研究对象,旨在了解全氟烷基酸在农业用水环境污染的情况,从源头入手,为农产品安全评价提供一定研究基础。

1 材料方法

1.1 样品采集

水样于 2015—2016 年采自海南省 5 个地级市(10 个县级市)地下水样,共计 66 个:海口市($n=6$)、琼海市($n=15$)、陵水市($n=6$)、三亚市($n=17$)、乐东($n=21$),采样点深度为 5 m,采样点分布情况如图 1(10 个县级市位置)所示。

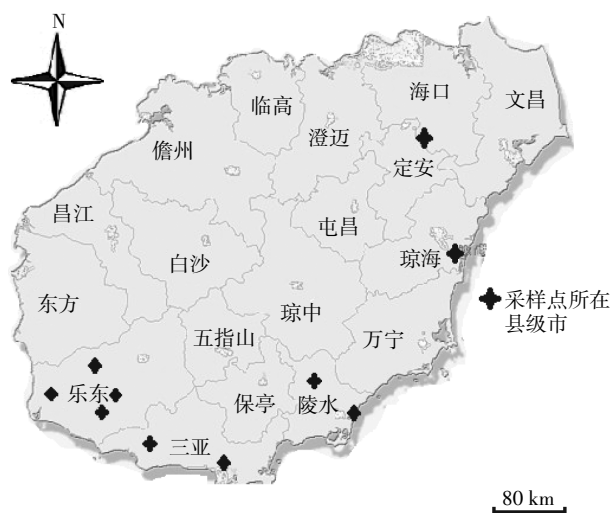


图 1 海南省采样点分布图

Figure 1 Distribution of sampling sites in Hainan Province

1.2 试剂和方法

1.2.1 实验试剂

氨水(97%, ACROS Organics 公司), 醋酸铵(ACROS Organics 公司), 色谱级甲醇(Fisher Scientific 公司, 美国), 冰乙酸(99.9%)。

16 种 PFAAs 标准品: 13 种羧酸类全氟烷基酸为全氟丙酸(PFPrA)、全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、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(PFTrDA)、全氟十四酸(PFTeDA)、全氟十六酸(PFHxDA); 3 种磺酸类全氟烷基酸为全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟辛烷磺酸(PFOS)。

9 种 PFAAs 内标物质(Wellinton Labs, 加拿大): (mPFBA、mPFHxA、mPFOA、mPFNA、mPFDA、mPFUnDA、mPFDoDA、mPFOHxS、mPFOS)。

1.2.2 实验仪器

HPLC-MS/MS 液相色谱串联质谱联用仪(岛津 8050 高效液相色谱三重串联四极杆质谱), ACQUITY BEHMS C18 色谱柱(2.1×50 mm, 1.7 μm , Waters 公司, 美国), Oasis[®] WAX 固相萃取柱(6 cm, 150 mg, Waters 公司, 美国), 0.2 μm 玻璃纤维滤膜(PALL, 美国), 0.22 μm 聚丙烯微孔滤膜(PALL, 美国), 低速离心机 Neofuge 23R(力康发展有限公司, 香港), Agilent 聚丙烯液相小瓶(2 mL Agilent, 美国), Milli-Q 制水机(Millipore 公司, 美国), N-EVAP 氮吹仪(Organo-mation Associates 公司, 美国)。

1.2.3 实验方法

实验方法参考文献[21], 并进行了一定的调整。简述如下: 首先, 将采集到的水样进行初步过滤, 利用玻璃纤维滤膜进行过滤, 收集 200 mL 滤液到玻璃器皿中, 然后向 200 mL 水相样品中加入 5 ng 的内标; 其次, 进行柱子活化, 依次用 5 mL 0.1% 氨水甲醇溶液、4 mL 甲醇和 5 mL 去离子水将 Oasis[®] WAX(Waters) 固相萃取柱活化; 再次, 样品富集, 将水相样品以 1 滴 $\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度进行富集, 待富集完成后, 使用 4 mL 25 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的碳酸钠缓冲溶液(pH=4.0)进行净化, 再用 5 mL 0.1% 氨水甲醇溶液进行洗脱; 最后将洗脱液用高纯氮气吹至近干, 定容至 0.5 mL, 高速离心 13 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$, 取上清液置于进样瓶中, 保存在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下待测。

1.2.4 高效液相色谱及质谱分析条件

为了去除仪器中 PFAAs 的污染, 在泵与进样口

之间加了一根 Waters 公司生产的捕集柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm), 进样体积为 10 μL , 进样温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 柱温箱温度设定为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 总流速为 $0.4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。流动相分为 A、B 两相, 其中流动相 A 为 $2.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸铵水溶液, 流动相 B 为甲醇。流动相初始比例为 A90%、B10%。具体梯度程序为: 流动相 A 在 0~0.8 min 线性增加至 60%, 0.8~6.4 min 线性增至 100%, 维持至 8.4 min 后变为初始流动相比比例, 直至 14 min。离子源温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 雾化气流速为 $3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 干燥气流速为 $10\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 采用多反应模式进行监测。

1.3 质量控制

为了扣除仪器背景带来的污染, 将液质的聚四氟管路全部换成了不锈钢管路, 并且在泵与进样口之间加装捕集柱进一步扣除背景污染, 最终使所有化合物浓度都低于仪器检出限。为了监控样品检测过程中的交叉污染, 本实验每 10 个样品中插入一个溶剂空白和一个质控标准工作样品。通过内标法进行定量, 配制标准曲线浓度范围为 $0.1\sim 200\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。所有 PFAAs 目标化合物的线性系数均高于 0.99($r^2>0.99$), 每种目标化合物 10 倍信噪比作为定量限 LOQ (Limit of Quantification), 3 倍信噪比被定义为检出限 LOD (Limit of Detection), 当目标化合物浓度高于检出限低于定量限时, 浓度记为定量限的一半; 当浓度低于检出限时, 浓度标记为未检出(ND)^[21]。目标化合物内标空白加标回收率均在 75%~113%之间, 相对标准偏差均小于 11%, 说明该方法具有良好的重现性。所有 PFAAs 化合物的定量限均低于或等于 $0.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。全部目标化合物的检出限和定量限均小于 $0.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 实验中发现只有 PFTeDA 的检出限较高为 $0.2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 定量限为 $0.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 高于其他目标化合物, 其次, PFBA 的定量限为 $0.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 均高于其他目标化合物。内标物回收率见表 1。

2 结果与讨论

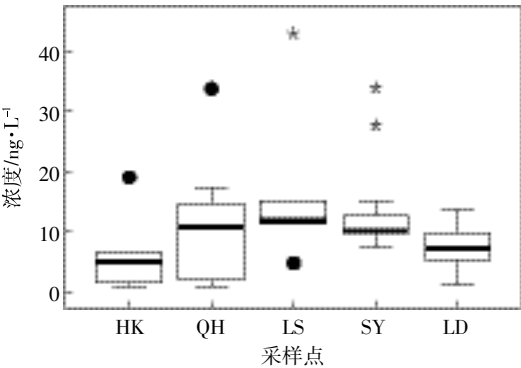
2.1 海南省部分区域农田地下水中 PFAAs 污染特征分析

图 2 为海南省 5 个地级市海口(HK)、琼海(QH)、陵水(LS)、三亚(SY)、乐东(LD)农田地下水样品 PFAAs 浓度的总量箱线图, 从图中可以看出, 海南省沿海地区农田地下水环境中普遍检测出 PFAAs, 地下水中 PFAAs 总量范围为 $0.85\sim 49.62\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $10.31\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其浓度水平远低于氟化物产业园的

表 1 9 种 PFAAs 回收率、定量限(LOQ)、检测线(LOD)及相对标准偏差(RSD)

Table 1 The recoveries, limit of quantity(LOQ), limits of detection(LOD) and relative standard deviation(RSD) of 9 kinds of PFAAs in samples

项目	mPFBA	mPFHxA	mPFHxA	mPFOA	mPFNA	mPFOS	mPFDA	mPFUnDA	mPFDoDA
回收率/%	110	101	109	106	110	104	101	88	89
	105	99	109	106	108	104	100	91	86
	106	106	104	105	106	105	107	100	96
	105	101	106	103	102	108	106	103	102
	103	100	103	101	96	105	109	102	108
	107	93	99	102	100	103	107	104	104
	113	94	94	95	94	109	103	104	109
	102	75	80	83	75	94	95	99	98
LOQ/ng·L ⁻¹	10	10	10	10	10	10	10	10	10
LOD/ng·L ⁻¹	10	10	10	10	10	10	10	10	10
RSD/%	3	10	10	8	11	4	4	6	8



“□”表示 25%~75%，“*”表示异常值，“●”表示离散值，
“└┘”表示最小值到最大值
“□”represents 25%~75%，“*”represents the outliers，
“●”represents discrete value，“└┘”represents Min-Max

图 2 海南省部分区域农田地下水中 PFAAs 总量分布图

Figure 2 Distribution of total PFAAs in groundwater in some areas of Hainan Province

常熟地区地下水(平均浓度为 269.1 ng·L⁻¹),但是与长江流域的扬州地区地下水浓度相当(平均浓度 8.5 ng·L⁻¹),高于辽河流域的沈阳农田地下水(平均浓度 5.23 ng·L⁻¹)^[22]。各地浓度趋势为陵水>三亚>琼海>乐东>海口,海口农田地下水 PFAAs 平均浓度为 6.42 ng·L⁻¹,是 5 个地级市中浓度最低的地区,其最高浓度为 19.05 ng·L⁻¹,最低浓度为 0.85 ng·L⁻¹,中值为 5.77 ng·L⁻¹。而陵水市地下水 PFAAs 平均浓度为 16.31 ng·L⁻¹,是 5 个地级市中浓度最高地区,其最高浓度为 42.95 ng·L⁻¹,中值为 15.11 ng·L⁻¹。

由图 3 可知,PFAAs 在全部的采样点中均有检出,检出浓度较高的 PFAAs 的 6 种 PFCAs 分别是 PFPrA、PFBA、PFHxA、PFHpA、PFOA。16 种待测化合物中,长链 PFCAs(C10~C18)检出率都很低甚至未检出,这与陈舒^[22]关于中国东部农田地区典型污染特征

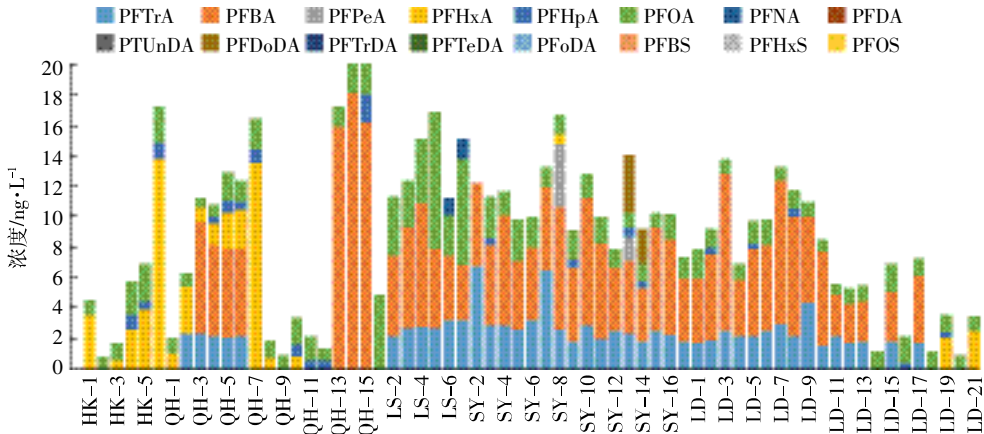


图 3 海南省部分区域农田地下水中 PFAAs 的浓度水平

Figure 3 Distribution of PFAAs in groundwater in some areas of Hainan Province

结果是一致的。PFCAs 主要以 PFOA 为主,在每个采样点中均有检出,浓度范围为 $0.55\sim 9.02\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 $1.79\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。整体上看,海口市、陵水市 PFOA 浓度高于乐东市和三亚市,最高点出现在陵水地区 (LS-5) 为 $9.02\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,占总浓度的 53%。

本次研究中 74.2% 的采样点检出了超短链全氟化物 PFPrA,其中高浓度出现在 QH-14、QH-15,浓度分别为 $28.16\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $46.25\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,采样点均位于琼海市博鳌地区,平均浓度为 $30.14\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,而全部采样点的平均浓度为 $7.23\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,只占博鳌地区浓度的 1/4,说明博鳌地区受 PFPrA 污染比较严重,然而研究发现陵水、乐东等南部地区 PFPrA 检出率高于琼海市 (81%>40%),海口市的采样点未检出 PFPrA。说明博鳌地区可能存在点源污染源。从图 3 中明显可以看出,陵水市和三亚市的 PFPrA 污染比较严重,分别占总浓度的 12%~54% 和 24%~66%,这个比例与 Kwok 等^[23]关于香港地区 PFPrA 等的研究一致,说明海南省农田地下水跟香港可能有类似的来源,而香港地区没有任何 PFAAs 相关行业,其污染的来源可能是由于相邻工业化区域如中国广东省工业的释放^[24],海南省农田地下水 PFPrA 在一定程度上也会受到相邻工业区域的影响。

目前,关于环境中,尤其是农田环境中超短链 PFAAs 分布的研究还相对较少,但已有报道 PFPrA 在日本地表径流及美国、加拿大的农田大气沉降物的检出率为 66%~100%,浓度范围为 $0.1\sim 57\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[25-26],该数据与本文中 PFPrA 检出浓度大体相当。长江三角洲污水处理厂中污泥及常熟氟工业园区水环境中 PFPrA 的浓度为 $4.41\sim 395\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $35.7\sim 3\,292.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[17,27],其浓度远高于农田环境,说明工业生产产生大量的 PFPrA,而海南农田地下水与污水处理厂及氟化物产业园可能存在不同的污染源。

由于 PFBA 可能反映人畜排泄的来源,在本次研究采样点中检出率高达 65.2%,浓度范围为 $1.59\sim 6.76\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 $2.62\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,其中三亚市和陵水市 PFBA 浓度较高,最高浓度出现在三亚市海棠区 (SY-2)。三亚市浓度范围为 $1.81\sim 6.75\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均浓度为 $3.02\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从图 3 中可以看出海口地区和琼海地区同样受到 PFHxA 污染,尤其海口定安琼山区 (HK-5)、琼海博鳌 (QH-7) 地区其浓度为 $13.93\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $13.63\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 2 显示海南省农田地下水主要污染物及浓度对比国内外地区地下水浓度水平,从表中可以看出国内地下水污染物种类基本一致。浓度方面,海南、山东泰安、珠江三角洲地区主要污染物浓度相差不大,均远低于江苏常熟地区,如 PFHpA、PFOA。考虑到常熟位于氟工业产业园区,由于工业污染导致 PFAAs 污染比较严重,但从整体污染水平比较,国内与国外相比污染水平较低,南北方农田地下水差异不大。

2.2 海南省部分区域农田地下水中 PFAAs 污染的来源解析

目前,国内外多数关于 PFAAs 的研究都集中在城市地区及主要河流、湖泊中的分布及污染源周边如化工厂和污水处理厂等^[9,17,28],农田环境不同于城市环境,农村缺乏系统的集中处理生活及各类污水的系统,农村大部分污水都没有经过处理就直接进入环境中,然后经过地表径流或者灌溉进入地表水及地下水环境^[18]。

利用特征化合物比值法来分析农村地区 PFAAs 主要的污染来源,为污染来源提供一些信息和指标。PFOA 作为 PFAAs 中典型的目标化合物之一,在不同地区及污染源下所占 PFAAs 的比例不同,如氟化物工厂 (>99%)、污水处理厂 (50%~80%)。大气沉降相对于地表水有较高的 PFHpA^[27],因此,可用 PFHpA/

表 2 国内外地下水中主要检出物浓度水平比较 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 2 Comparison of the concentration of major compounds in Hainan and foreign groundwater ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

地区	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFOS	参考文献
美国 Wurtsmith 消防训练场		<20		ND~105	4~110	[15]
日本东京		ND	0.1~94	0.47~60	0.28~113	[16]
欧洲各国			<38	<39	<135	[28]
辽宁沈阳				0.1~3.47	0.1~2.38	[29]
江苏常熟	0.08~16.1	0.16~50.1	ND~43.94	ND~176	ND~36.98	[17]
山东泰安	<1.88	<0.59	<0.64	2.29~5.29	ND	[22]
珠江三角洲		0.004~1.07	0.008~1.49	0.016~7.76	ND~41.40	[18]
海南农田	<0.75	<3.96	<1.83	0.54~9.02	ND	本研究

PFOA 比值作为大气沉降污染源的示踪指标,而 PF-BA 通常被用来作为人畜排泄物的主要指标,因此本文利用 PFBA/PFOA、PFHpA/PFOA 来识别农田地下水 PFAAs 潜在的污染来源^[30]。图 4 为 PFBA/PFOA、PFHpA/PFOA 比值示意图,从图可以看出采样的各个点位的 PFHpA/PFOA 比值为 0.17~1.04,而大部分氟化物工厂和污水处理厂的比值均小于 0.01^[22],该比值比氟化物工厂及污水处理厂周围水中的比值高,说明海南地下水中 PFAAs 污染中大气沉降比重较大,尤其是陵水和三亚地区。同时图 4 还显示 PFBA/PFOA 比值与 PFHpA/PFOA 比值存在着显著的相关性($R^2=0.91, P<0.05$),4 个地区基本都在一条直线上。PFBA 是 PFAAs 代谢产物,所以这种相关性可以理解为是生活废水和大气沉降相互稀释的结果。表 3 为利用 SPSS Statistics 数据分析软件对在各个采样点检出率较高的 6 种全氟羧酸类化合物进行统计学分析,从表中可以看出 PFBA 与 PFHpA、PFHxA 呈显著相关性,说明 PFBA 是 PFAAs 的降解物,PFAAs 之间的显著相关性可能意味着 PFAAs 污染来源的类似性。而作为化工厂及污水处理厂主要污染物之一的 PFOA 与其他污染物并未有显著相关性,说明农田地下水 PFAAs 污染有不同于化工工业生产及污水处理厂的污染源。

研究发现 PFAAs 浓度较高地区主要集中在海南琼南丘陵台地地区,该地区以砖红壤及黄壤为主,降水丰富,自然肥力较高,是海南省热带高效农业生产的重要产区。琼南丘陵台地以热带高效农业生产为主,受工业生产影响相对较少,其中橡胶产业是海南省农业生产的支柱产业之一,位于陵水县的海垦南平、海垦岭门两大海南省橡胶主产地,而三亚作为天然橡胶加工地区,对 PFAAs 污染也会产生一定的影响,尤其是氟橡胶的生产和加工^[31]。

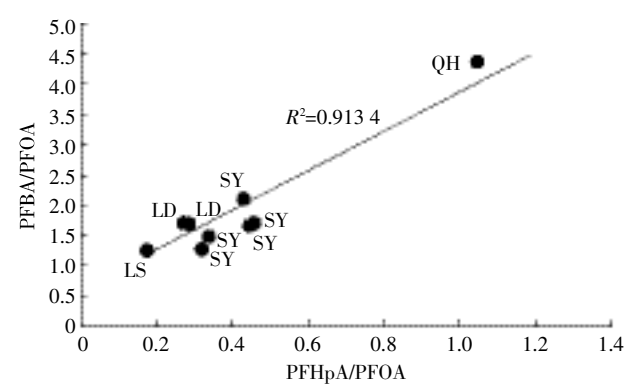


图 4 PFBA/PFOA、PFHpA/PFOA 判别污染源示意图
Figure 4 PFBA/PFOA, PFHpA/PFOA to identify pollution sources

表 3 主要组成成分相关性分析						
Table 3 Analysis of the main components of the correlation						
	PFBA	PFPrA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA
PFBA	1	0.104	0.092	-0.340**	-0.317**	0.023
		0.412	0.464	0.006	0.010	0.855
PFPrA		1	0.052	-0.263*	0.308*	0.240
			0.679	0.034	0.013	0.054
PFPeA			1	-0.017	-0.015	-0.059
				0.894	0.904	0.641
PFHxA				1	0.356**	-0.091
					0.004	0.470
PFHpA					1	0.021
						0.867
PFOA						1

注:*. 相关性在 0.01 水平上显著(双尾);**. 相关性在 0.05 水平上显著(双尾)。

海南省农田地下水主要以短碳链的 PFCA 为主要污染物,主要原因:第一,由于地表污染源中长碳链含量低且在土壤中迁移的过程中被土壤吸附;第二,前提物全氟酰胺类化合物在地下水中检出率较低。其中如 PFBA(C4),相对于长链化合物来说具有更高的水溶性,不易被土壤颗粒吸附,所以检出率比较高^[30]。从 21 世纪初起,全球倡导利用短链低毒氟化物来代替毒性较强的长链化合物,如用 PFBA(C4)代替 PFOS(C8)^[32],这也是导致短链化合物检出率较高的一个原因。人类和畜禽排泄废物中均有 PFBA 的检出,Perez 等研究报道西班牙巴塞罗那 30 人的尿液中 PFBA 含量已达到 $483.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[24],人类及农场养殖废弃物的直接排放也成为农田环境中 PFBA 的主要来源之一。作为农田环境主要污染来源的大气沉降,PFPrA 在亚洲、欧洲多国均有检出,已有报道在美国的城市雨水样品中检出率在 88% 以上,日本地表径流的 PFPrA 的检出率达到 66%,平均浓度为 $2.45 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[33]。

3 结论

(1)海南省农田地下水普遍检测出 PFAAs,浓度范围为 $0.85 \sim 49.62 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,以短链全氟羧酸类化合物为主要污染物,其中 PFPrA、PFBA、PFOA、PFHpA 为海南省地下水主要污染物。PFOA 检出率为 100%,长链 PFAAs 检出率较低甚至未检出。在海南省农田地下水中首次检测出超短链化合物 PFPrA,最高点位于博鳌地区,平均浓度为 $7.23 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2)利用比值法初步判定海南省农田地下水污染源可以大致分为生活废水和大气沉降两类,PFHpA/

PFOA 比值较高说明大气沉降的贡献较大。本次未检出全氟磺酸类化合物, PFAAs 在种类及含量上相较于其他国家及工业城市地区污染较轻。

(3) 海南省农田地下水主要污染地区位于以发展热带农业为主的琼南丘陵台地地区。

参考文献:

- [1] Pierre L, Chevreuil M. Biogeochemical dynamics of perfluorinated alkylacids and sulfonates in the River Seine (Paris, France) under contrasting hydrological conditions[J]. *Environmental Protection*, 2011, 159(12): 3634–3639.
- [2] 周启星, 胡献刚. PFOS/PFOA 环境污染行为与毒性效应及机理研究进展[J]. *环境科学*, 2007, 28(10): 2153–2162.
ZHOU qi-xing, HU xian-gang. PFOS/PFOA environmental pollution behavior and toxicological effects and mechanism of progress[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(10): 2153–2162.
- [3] Blaine A, Rich C, Hundal L, et al. Uptake of perfluoroalkyl acids into edible crops via land applied biosolids: Field and greenhouse studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(24): 14062–14069.
- [4] Giesy P J, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(7): 1339–1342.
- [5] Butt C M, Berger U, Bossi R, et al. Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(15): 2936–2965.
- [6] Kim H S, Jun K S, Sik K S, et al. Induction of apoptosis and CYP4A1 expression in Sprague–Dawley rats exposed to low doses of perfluorooctane sulfonate[J]. *Toxicological Sciences*, 2011, 36(2): 201–202.
- [7] Wang T, Wang Y W, Liao C Y, et al. Perspectives on the inclusion of perfluorooctane sulfonate into the Stockholm convention on persistent organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(14): 5171–5175.
- [8] Eschauzier C, Raat K J, Stuyfzand P J, et al. Perfluorinated alkylated acids in groundwater and drinking water: Identification, origin and mobility[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 458–460: 477–485.
- [9] Chen J, Wang L L, Zhu H D, et al. Spatial distribution of perfluorooctanoic acids and perfluorinated sulphonates in surface water of East Lake[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(8): 2586–2591.
- [10] 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(1): 37–46.
- [11] 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(6): 806–814.
- [12] Jin Y H, Liu W, Sato I, et al. PFOS and PFOA in environmental and tap water in China[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(5): 605–611.
- [13] 杨兰琴, 冯雷雨, 陈银广. 中国水环境中全氟化合物的污染水平及控制策略[J]. *化工进展*, 2012, 31(10): 2304–2312.
YANG Lan-qin, FENG Lei-yu, CHEN Yin-guang. Pollution status and control strategies of perfluorinated compounds in water environments over China: A review[J]. *Progress in Chemical Industry*, 2012, 31(10): 2304–2312.
- [14] Wang T Y, Wang P, Meng J, et al. A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China[J]. *Chemosphere*, 2015, 129(1): 87–99.
- [15] Moody C A, Hebert G N, Strauss S H, et al. Occurrence and persistence of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 5(2): 341–345.
- [16] Murakami M, Kuroda K, Sato N, et al. Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(10): 3840–3846.
- [17] 崔瑞娜, 张亚婷, 王建设, 等. 常熟氟化学工业园水环境和生物样品中全氟化合物的分布[J]. *环境化学*, 2013, 32(7): 1318–1327.
CUI Rui-na, ZHANG Ya-ting, WANG Jian-she, et al. Distribution of perfluorinated compounds in aquatic environment and biological samples of Changshu Fluorine Chemical Industrial Park[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(7): 1318–1327.
- [18] 刘庆. 珠三角地区典型污染源及地下水中全氟化合物的分布特征研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2014.
LIU Qing. Distribution characteristics of typical pollution sources and groundwater perfluorinated compounds in the Pearl River delta region [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014.
- [19] Xiao F, Halbach T R, Simcik M F, et al. Input characterization of perfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants: Source discrimination by exploratory data analysis[J]. *Water Research*, 2012, 46(9): 3101–3109.
- [20] 斯东林, 刘呈波, 王君丽. 全氟辛烷磺酰基化合物污染对农业安全的影响概述[J]. *农业环境与发展*, 2010, 27(4): 69–70.
SI Dong-lin, LIU Cheng-bo, WANG Jun-li. Overview of the impact of perfluorooctane sulfonyl compound pollution on agricultural safety[J]. *Agricultural Environment*, 2010, 27(4): 69–70.
- [21] Zhang Y W, Tan D F, Geng Y, et al. Perfluorinated compounds in greenhouse and open agricultural producing areas of three provinces of China: Levels, sources and risk assessment[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2016, 13: 12–24.
- [22] 陈舒. 中国东部地区典型全氟烷基酸污染地理分布特征及来源辨析[D]. 北京: 中国地质科学院, 2016.
CHEN Shu. Geographical distribution characteristics and sources of typical perfluoroalkyl acid contaminations in Eastern China[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2016.
- [23] Kwok K Y, Taniyasu S, Yeung L W, et al. Flux of perfluorinated chemicals through wet deposition in Japan, the United States, and several other countries[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44(18): 7043–7049.
- [24] Perez F, Llorca M, Farre M, et al. Automated analysis of perfluorinated compounds in human hair and urine samples by turbulent flow chromatography coupled to tandem mass spectrometry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(7): 2369–2378.

- [25] Lai F Y. Analysis of perfluorinated compounds in Japanese surface waters and wild rodent blood samples collected as part of a nation wide survey[D]. Hong Kong:City University of Hong Kong, 2009:20-88.
- [26] Scott B F, Spencer C, Mabury S A, et al. Poly and perfluorinated carboxylates in North American precipitation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23):7167-7174.
- [27] 曾庆玲, 张超杰, 周 琪. 长江三角洲地区污水厂污泥中全氟有机酸污染特征[J]. 中国科学:化学, 2012, 42(6):831-843.
ZENG Qing-ling, ZHANG Chao-jie, ZHOU Qi. Characteristics of perfluoroorganic acids in sewage sludge in the Yangtze River delta region [J]. *China Science:Chemistry*, 2012, 42(6):831-843.
- [28] Loos R, Locoro G, Comero S, et al. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water[J]. *Water Research*, 2010, 44(14):4115-4126.
- [29] 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.
- [30] Yao Y M, Zhu H K, Li B, et al. Distribution and primary source analysis of per- and polyfluoroalkyl substances with different chain lengths in surface and groundwater in two cities, North China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 108:318-328.
- [31] 钟利文. 海南的农业资源特点和热带农业发展道路选择[J]. 农业现代化研究, 2009, 30(3):306-309.
ZHONG Li-wen. Characteristics of Hainan's agricultural resources and the development of tropical agriculture road choice[J]. *Agricultural Modernization Research*, 2009, 30(3):306-309.
- [32] 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.
- [33] Ahrens L, Felizter S, Sturm R, et al. Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe[J]. *Germany, Mar Pollut Bull*, 2009, 58:1326-1333.