

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.11.014

太湖区域全氟辛酸和全氟辛烷磺酸污染特征分析

虞霖, 代倩子, 徐枫

(太湖流域水文水资源监测中心<太湖流域水环境监测中心>, 江苏 无锡
214024)

摘要: 采用在线固相萃取-超高效液相色谱串联质谱法对太湖及其主要入湖河道中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)的来源及分布特征进行研究,结果表明,PFOA和PFOS在太湖及其入湖河道中均有检出,浓度分别为4.3~53.5、6.9~125.0 ng/L;受22条入湖河道影响,太湖中全氟化合物(PFCs)污染总体呈由南北向中部递减的趋势;江苏省4个地市中入湖河道的PFCs污染相对严重,主要由于其均为重工业城市,氟化工及含氟产品的使用更加密集;与国内外湖泊、河流相比,太湖及其入湖河道中PFOA和PFOS污染整体处于较高水平。

关键词: 全氟辛酸(PFOA); 全氟辛烷磺酸(PFOS); 全氟化合物(PFCs); 太湖; 在线固相萃取; 超高效液相色谱串联质谱

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)11-0099-05

Pollution Characteristics of Perfluorooctanoic Acid and Perfluorooctane Sulfonate in Taihu Lake Area

YU Lin, DAI Qian-zi, XU Feng

(Taihu Basin Hydrology & Water Resources Monitoring Center <Taihu Basin Environment Monitoring Center>, Wuxi 214024, China)

Abstract: This paper investigated the sources and distribution characteristics of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Taihu Lake and its main inlet channels by on-line solid phase extraction, ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. PFOA and PFOS were detected in Taihu Lake and its inlet channels, with concentrations ranging from 4.3 ng/L to 53.5 ng/L and 6.9 ng/L to 125.0 ng/L, respectively. The pollution of perfluorinated compounds (PFCs) in Taihu Lake showed a decreasing trend from the north and south to the middle due to the influence of 22 river channels into Taihu Lake. The pollution of PFCs in river channels leading to the lake was relatively serious in four cities of Jiangsu Province, mainly because they were all heavy industrial cities and the use of fluorine chemicals and fluorine-containing products was more intensive. Compared with lakes and rivers at home and abroad, the pollution of PFOA and PFOS in Taihu Lake and its inlet channels was at a relatively high level.

Key words: perfluorooctanoic acid (PFOA); perfluorooctane sulfonate (PFOS); perfluorinated

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(41601509); 水利部太湖流域管理局水资源监测预算资助项目(12620700900218002)

通信作者: 徐枫 E-mail: 1444161496@qq.com

compounds (PFCs); Taihu Lake; on-line solid phase extraction; ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry

全氟化合物(PFCs)是一种现代工业产物,近50年来广泛应用于涂料、塑料、表面活性剂、食品包装材料、灭火泡沫、皮革、室内装潢等领域^[1],是具有生殖毒性、诱变毒性、发育毒性、神经毒性、免疫毒性等多种毒性的环境污染物,加之持久性、生物累积性和水溶性等特点,导致其在环境中广泛存在。目前,世界各国不断在人体血液中检出PFCs^[2-3],甚至在北极熊体内也有检出。美国环保总署于2001年已对PFCs进行限制,并将其列为持久性有机物。我国也逐步开始重视,深圳市于2020年将全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)纳入《生活饮用水水质标准》(DB 4403/T 60—2020),限值分别为130和40 ng/L;在国家发布的新版《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中,对PFOA和PFOS的要求更为严格,限值分别为80和40 ng/L。

作为我国第三大淡水湖泊,太湖具有防洪排涝、供水、航运旅游等多种功能,其中,太湖贡湖、东太湖、东部南部沿岸区等湖区已成为无锡、苏州、湖州等城市的重要供水水源地;同时,太湖还承担通过太浦河向嘉善、平湖地区以及上海西南片区供水的任务,随着流域经济快速发展,太湖作为流域重要水源地的地位越显突出。此外,主要入湖河道望虞河和太浦河是流域重要引调水通道,同时承担着保障下游区域水资源安全供给的调度配置任务。太湖位于长江三角洲地区,沿线经济发达、人口密集、工业企业众多,目前关于太湖及其入湖河道中PFCs的研究较少^[4-5],张大文等^[5]在2012年发现太湖梅梁湖中PFCs以十一氟己烷磺酸(PFHxA)、PFOA和PFOS为主,浓度范围在50.06~87.53 ng/L,污染情况不容乐观。笔者采用在线固相萃取-高效液相色谱串联四极杆质谱法,对太湖及其主要入湖河道中以PFOA和PFOS为代表的PFCs进行研究,并对其来源进行分析。

1 材料与试剂

1.1 研究地点

太湖位于长江三角洲,横跨江、浙两省,面积约为2 338 km²,共有9大湖区,是目前太湖流域重要饮用水水源地之一。太湖共有入湖河道400余条,而

《太湖流域管理条例》中写明的主要入湖河道仅22条,这22条入湖河道为太湖贡献了90%以上的水量。本研究参考水利部太湖流域管理局水资源监测方案,在太湖布设33个站点,入湖河道的22个站点尽可能布设于入湖口,具体位置见图1。



图1 太湖和22条主要入湖河道监测站点位置

Fig.1 Monitoring site locations of Taihu Lake and its 22 main inlet channels

1.2 主要试剂与仪器

试剂:甲醇(质谱纯);乙腈(质谱纯);蒸馏水;PFOA和PFOS标准溶液(均为100 mg/L)。

仪器:超高效液相色谱-三重四极杆复合线性离子阱质谱仪(EionLC AD-Qtrap 5500);在线固相萃取系统(LHX-xt);Oasis HLB在线固相萃取柱(2.1 mm×30 mm, 20 μm);Gemini C18色谱柱(50 mm×2.0 mm, 3.0 μm);Luna C18捕集柱(30 mm×2.0 mm, 5.0 μm);偏聚四氟乙烯滤膜(0.45 μm)。

1.3 样品采集与前处理

2021年6月,对太湖及其主要入湖河道共55个站点进行采样,采样时间段均为晴天。使用不锈钢采样器于水下0.5 m处采集水样至250 mL棕色玻璃瓶中,4℃冷藏保存,取10 mL样品经0.45 μm偏聚四氟乙烯滤膜过滤后上机检测。

1.4 在线固相萃取-液相色谱-质谱条件

液相流量入口处安装 Luna C18 捕集柱,用于防止管路中的 PFCs 污染,上样体积为 1.0 mL。其他在线固相萃取参数和洗脱条件参考文献[6],质谱参数参考《水质 17 种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法》(DB 32/T 4004—2021)进行设置。

1.5 质量控制

每次样品分析前进行空白样品分析,空白样品未检出 PFOA 和 PFOS。每批样品分别选取 10% 的平行样和基质加标样进行测定,平行样测定结果的相对偏差为 2.1%~6.9%,加标回收率范围在 81.3%~107.4% 之间。

2 结果与讨论

2.1 太湖及主要入湖河道 PFCs 污染情况

太湖及 22 条入湖河道中 2 种 PFCs 的浓度见图 2。太湖 33 个站点中 PFOA (3.0~35.7 ng/L) 和 PFOS (1.3~17.8 ng/L) 均有检出,总浓度范围为 4.3~53.5 ng/L,2 种目标化合物均未超过 GB 5749—2022 要求。其中 J12# 竺山湖中 PFCs 的浓度最高 (53.5 ng/L),J17# 乌龟山 (湖心区) 和 J26# 西山 (西部沿岸区) 的浓度最低,均为 4.3 ng/L,其余各站点的浓度介于 4.8~43.0 ng/L。从化合物组成来看,太湖主要污染物为 PFOA,占比在 61.9%~73.9%;虽然 PFOS 浓度较低且占比较小,但由于其毒性更大,饮用水中限值也相对更低,因此更需要重视。

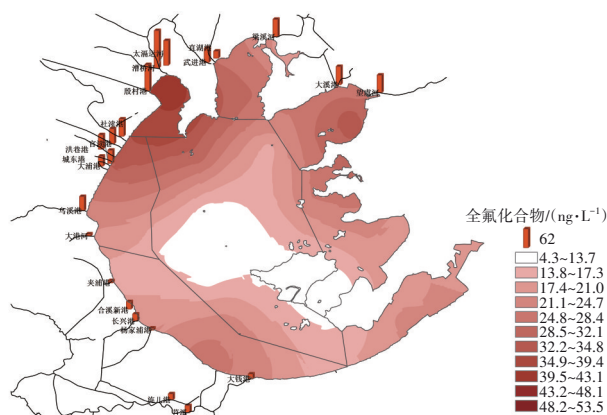


图2 太湖及22条主要入湖河道的PFOA和PFOS浓度及分布
Fig.2 Concentration and distribution of PFOA and PFOS in Taihu Lake and its 22 main inlet channels

22 条入湖河道中 PFOA (4.7~42.5 ng/L) 和 PFOS (1.7~85.0 ng/L) 均有检出,总浓度范围为 6.9~125.0 ng/L。其中漕桥河分水老桥断面浓度最

高 (125.0 ng/L),杨家浦港杨家浦桥 (6.9 ng/L)、大港河淤东大港桥 (7.0 ng/L) 和夹浦港夹浦桥 (7.3 ng/L) 浓度均较低,其余断面浓度介于 16.6~88.4 ng/L。参照 GB 5749—2022, PFOA 均未超过标准限值,但有 3 个入湖河道监测断面的 PFOS 高于标准限值,分别为太滬运河分水大桥 (44.8 ng/L)、漕桥河分水老桥 (85.0 ng/L)、殷村港浔溪桥 (49.0 ng/L)。

2.2 太湖及主要入湖河道 PFCs 空间分布情况

从空间上来看,太湖 PFCs 污染总体呈由南北向中部递减趋势。2 种 PFCs 污染较为严重的湖区为竺山湖 (均值为 44.4 ng/L),污染较轻的为五里湖 (14.7 ng/L)、湖心区 (14.6 ng/L)、西部沿岸区 (14.0 ng/L),其他 5 个湖区的污染物浓度介于 19.3~29.5 ng/L。与张大文等^[5]2012 年研究的太湖梅梁湖 PFOA (5.55 ng/L) 和 PFOS (10.90 ng/L) 相比,本研究中梅梁湖的 PFOA (8.9 ng/L) 和 PFOS (15.5 ng/L) 浓度均略有上升。武婷等^[4]指出全氟已烷磺酸 (PFHxS)、PFOA 和全氟丁酸 (PFBA) 是当前太湖占比最高的 PFCs,与 2010 年的 PFCs 主要组成 (PFOA、PFHxA 和 PFOS) 相比发生了明显变化,可能是 PFOA 和 PFOS 的使用受到限制,利用短链 PFCs 进行替代所致。

22 条主要入湖河道分布于江苏省苏州市 (1 条)、无锡市区 (3 条)、常州市 (1 条)、宜兴市 (10 条) 以及浙江省长兴县 (4 条)、湖州市区 (3 条)。从监测结果来看,PFCs 污染主要集中在江苏省境内 (均值为 47.4~58.4 ng/L),浙江省污染相对较轻 (均值为 15.7~20.0 ng/L)。其中江苏省苏州市 (58.4 ng/L) 污染较为严重;无锡市区 (23.4~60.4 ng/L) 和常州市 (47.4 ng/L) 污染相对较轻,但无锡市区北部大溪港 (60.4 ng/L) 和梁溪河 (58.4 ng/L) 的污染情况不容乐观;宜兴市 (7.0~125.0 ng/L) 污染情况最严重,3 个高于饮用水标准限值的监测断面均在宜兴市。

2.3 PFCs 来源分析

根据相关研究^[4-5]发现,PFCs 主要来自含有 PFCs 的生活污水和工业废水、垃圾填埋和泡沫灭火剂。《太湖流域管理条例》显示太湖水量来源以 22 条入湖河道为主,因此太湖 PFCs 污染主要受 22 条入湖河道影响。太湖湖区以宜兴市北部竺山湖污染最为严重,这也是入湖河道污染情况最严重的 3 个断面所在区域,2021 年宜兴市对入湖水量的贡献率在 60% 以上,且宜兴市、常州市武进区是入湖污染负

荷的重点排放区域,排放总量约占入湖污染总负荷的50%,是竺山湖甚至是太湖PFCs污染的主要来源;梅梁湖和贡湖污染次之,梅梁湖因太湖湖底隧道施工未与外太湖进行水量交换,污染主要还是来自无锡市区的两条入湖河道,贡湖区域所在的两条入湖河道流向常年以滞流和出湖为主,PFCs污染主要来自竺山湖的水动力扩散;五里湖和湖心区污染相对较轻,原因为五里湖与外太湖水量交换较少,PFCs污染主要为周边排污口所致,湖心区的污染物浓度较低可能是由于水动力扩散和生物迁移。夏季太湖整体流向呈逆时针环流,各个湖区水动力差异较大,水动力扩散不均,导致各个湖区的PFOA和PFOS浓度差异也较大。

武婷等^[4]研究发现,太湖PFCs的主要来源为涂料制造业(2019年的贡献率为67.7%)、氟化物加工制造业(22.0%)、纺织与电镀业(10.3%),其中PFOA主要来自含氟树脂、涂料(64.9%)和氟化物加工(31.9%),PFOS主要来自纺织和电镀行业(>95%)。从入湖河道的PFCs空间分布来看,相较于浙江省,江苏省的污染更为严重,这是由于江苏省入湖河道所在的4个地市均是重工业城市,人口众多,含氟产品的生产和使用更加密集。目前太湖流域有16家化工园区,规模以上化工生产企业918家、电镀企业534家、造纸企业114家。其中,无锡市区有国内规模最大的涂料树脂生产企业,化工、纺织、塑料等含PFCs的生产企业众多;苏州市则有氟化工产业园及发达的纺织业;常州市和宜兴市也是含氟产品的重要生产基地,因此江苏省入湖河道PFCs浓度相对较高。浙江省的产业结构与江苏省有所区别,以新能源、生物医药、高端装备制造、化纤和纺织产业、新材料等为主,污染相对较轻;入湖河道的PFCs污染来源主要是附近城市的氟化工废水排放、含氟产品使用时的浸出、垃圾填埋渗漏等,这也是湖心区PFCs浓度最低的原因。另外,根据相关研究^[7]发现,污水处理厂对PFCs的去除效果有限,其甚至可以吸附在活性污泥上,因此污水处理厂的尾水排放也可能是PFCs主要来源之一。

2.4 国内外相关研究对比

为了解本研究中太湖PFCs的污染水平,笔者对比了近年来已有的相关研究^[1,5,8-10]发现,与我国第一、第二大湖泊相比,太湖的PFCs污染整体处于较高水平,虽然PFOS污染水平基本相近,但PFOA污

染相对严重;与其他河流相比,太湖主要入湖河道的PFCs污染整体也处于较高水平,仅低于黄河、新加坡滨海湾流域和德国莱茵河,这可能是由于太湖所处长江三角洲地区的工业更为发达;但由PFOA和PFOS浓度组成可知,本研究区域与鄱阳湖、日本、新加坡等地区的产业结构具有明显差异。不同研究区域的PFOA和PFOS浓度见表1。

表1 不同研究区域的PFOA和PFOS浓度

Tab.1 Concentrations of PFOA and PFOS in different study areas $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	研究区域	研究时间/发表日期	PFOA	PFOS
湖泊	太湖(本研究)	2021年	3.0~35.7	1.3~17.8
	鄱阳湖 ^[8]	2018年8月	3.52~14.09	0.97~19.04
	洞庭湖 ^[8]	2018年8月	3.68~8.53	0.63~1.90
	骆马湖 ^[9]	2020年9月	7.68~1.34	—
河流	入湖河道(本研究)	2021年	4.7~42.5	1.7~85.0
	黄河 ^[11]	2018年	—	75.48~457
	钱塘江 ^[10]	2018年	59.92~147.89	1.83~3.38
	甬江 ^[10]	2018年	6.63~34.44	5.00~62.52
	长江中段 ^[8]	2018年8月	1.70~13.30	0.75~12.87
	加拿大Highland Creek ^[5]	2011年	2.2~7.9	2.1~6.5
	法国Orge河 ^[5]	2011年	8.6~10.0	15.2~19.6
	日本Tama和Yodo河 ^[5]	2007年	7.9~110	ND~10
	德国莱茵河 ^[11]	2007年	1~10	8~100
	新加坡滨海湾流域 ^[11]	2011年	5~31	1~156

注:“ND”表示低于检出限;“—”表示文献中没有相关的数据。

3 结论

① 太湖及其入湖河道均存在不同程度的PFOA和PFOS污染。其中,太湖中PFOA和PFOS浓度均满足GB 5749—2022要求,但有3个入湖河道监测断面的PFOS浓度超过标准限值,建议加强对水源地PFCs的相关研究,保障流域供水安全。

② 太湖主要受入湖河道污染,湖区PFOA和PFOS浓度分布不同,主要受太湖水动力扩散以及生物迁移影响,入湖河道中PFOA和PFOS污染可能来自附近城市的氟化工废水排放、含氟产品的浸出、垃圾填埋渗漏以及污水处理厂尾水排放,建议加强

对这些排污企业的控制,降低入湖污染负荷。

参考文献:

- [1] 宋彦敏,周连宁,郝文龙,等.全氟化合物的污染现状及国内外研究进展[J].环境工程,2017,35(10):82-86.
SONG Yanmin, ZHOU Lianning, HAO Wenlong, *et al.* Pollution status and related research progress of perfluorinated compounds[J]. Environmental Engineering, 2017, 35(10): 82-86 (in Chinese).
- [2] 陈致远.珠江三角洲地区男性全氟化合物暴露与生殖健康效应的研究[D].广州:华南理工大学,2013.
CHEN Zhiyuan. Investigation of Polyfluorinated Chemicals Level in Blood and Semen and Semen Quality for Residents in Pearl Delta Region [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013 (in Chinese).
- [3] 牛金波,方广虹,梁红,等.浙江省嘉善地区孕妇全氟化合物暴露水平及影响因素[J].环境与职业医学,2021,38(4):368-378.
NIU Jinbo, FANG Guanghong, LIANG Hong, *et al.* Concentrations and influencing factors of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in plasma of pregnant women from Jiashan, Zhejiang Province [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2021, 38(4): 368-378 (in Chinese).
- [4] 武婷,孙善伟,樊境朴,等.不同年份太湖水域全氟化合物健康风险源解析对比[J].环境科学,2022,43(9):4513-4521.
WU Ting, SUN Shanwei, FAN Jingpu, *et al.* Comparison of health risk from sources of perfluoroalkyl substances in Taihu Lake for different years [J]. Environmental Science, 2022, 43(9): 4513-4521 (in Chinese).
- [5] 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 Dawen, WANG Donggen, ZHANG Li, *et al.* A study on the perfluorinated compounds pollution in Meiliang Bay, Taihu Lake [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(12): 2978-2985 (in Chinese).
- [6] 虞霖,徐枫,代倩子,等.在线SPE-UPLC-QTRAP

MS测定水中13种磺酰脲类除草剂[J].现代化工,2022,42(4):250-254.

- YU Lin, XU Feng, DAI Qianzi, *et al.* Determination of 13 sulfonylurea herbicides in water by on-line solid phase extraction-ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole linear ion trap mass spectrometry [J]. Modern Chemical Industry, 2022, 42(4): 250-254 (in Chinese).
- [7] 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. Occurrence and Distribution of Perfluorinated Compounds in Typical Pollution Sources and Groundwater in the Pearl River Delta [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2014 (in Chinese).
- [8] 李珍.长江中游地区湖泊全氟化合物的污染特征及生态风险评估[D].武汉:中国科学院武汉植物园,2019.
LI Zhen. Distribution and Risk Assessment of Perfluoroalkyl Substances in Lakes from the Middle Reach of Yangtze River, China [D]. Wuhan: Wuhan Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, 2019 (in Chinese).
- [9] 黄家浩,吴玮,黄天寅,等.骆马湖表层水和沉积物中全氟化合物赋存特征、来源及健康风险评估[J].环境科学,2022,43(7):2978-2985.
HUANG Jiahao, WU Wei, HUANG Tianyin, *et al.* Characteristics, sources, and risk assessment of polyfluoroalkyl substances in surface water and sediment of Luoma Lake [J]. Environmental Science, 2022, 43(7): 2978-2985 (in Chinese).
- [10] 秦文友,周云桥,张梦,等.中国东南主要河流表层水中全氟烷基酸的赋存特征及风险评价[J].环境化学,2021,40(6):1749-1762.
QING Wenyou, ZHOU Yunqiao, ZHANG Meng, *et al.* Occurrence and risk assessment of perfluoroalkyl acids in surface water of the major rivers in Southeast China [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(6): 1749-1762 (in Chinese).

作者简介:虞霖(1993-),男,江苏丹阳人,本科,工程师,主要研究方向为水资源监测。

E-mail:384768448@qq.com

收稿日期:2025-01-15

修回日期:2025-03-18

(编辑:沈靖怡)