论文

蚯蚓对土壤中 8:2 与 10:2 氟调醇的生物富集与转化

赵淑艳^{①②}, 马新新^①, 钟文珏^①, 方淑红^①, 祝凌燕^{①*}

① 教育部环境污染过程与基准重点实验室; 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室; 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071

② 大连理工大学食品与环境学院, 盘锦 124221

*通讯作者, E-mail: zhuly@nankai.edu.cn

收稿日期: 2013-11-11; 接受日期: 2013-12-28; 网络版发表日期: 2014-10-24

doi: 10.1360/N032013-00059

摘要 以蚯蚓(*Eisenia fetida*)为受试生物, 研究了 8:2 和 10:2 氟调醇(FTOH)在蚯蚓体内的生物富集特性、清除速率和生物转化等. 结果表明, 全氟辛酸(PFOA)是 8:2 FTOH 主要的末端降解产物, 全氟癸酸(PFDA)是 10:2 FTOH 主要的末端降解产物. 暴露 30 d 后, 蚯蚓体内的全氟化合物浓度达到最高, 分别为 PFDA (565 ng/g) > 8:2 FTOH (505 ng/g) > PFOA (179 ng/g) > 10:2 FTOH (148 ng/g). 清除阶段 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, PFOA 和 PFDA 半衰期($t_{1/2}$)分别为 23.1 d, 16.5 d, 5.8 d 和 11.4 d, 其对应的清除速率常数(k_c)分别为 0.03/d, 0.042/d, 0.12/d, 0.061/d, 说明长碳链的 PFCAs 更难从生物体内清除, 母体化合物 FTOHs 在蚯蚓体内的持久性更强.

关键词8:2 FTOH
10:2 FTOH
生物富集
生物转化
清除
蚯蚓

1 引言

相较于一些含氯和含溴的卤代有机化合物, 全氟化合物(perfluoroalkyl substances, PFASs)及其前体物质具有较好的化学稳定性, 被广泛应用于商业和工业产品中, 如表面活性剂、制冷剂、润滑剂、涂料、消防泡沫、化妆品以及食品包装等方面. 伴随着生产和使用过程中的排放, 这些物质大量进入到环境介质如水、土壤和沉积物中^[1, 2]. 而且, 由于 PFASs 与蛋白质具有较强的结合能力, 能够在生物体和人体内发生蓄积^[3-7]. 污泥中含有大量的 PFASs, 当其作为肥料添加到农田中, 使得土壤中 PFASs 含量升高, 甚至达到 986 ng/g 干重^[8]. 蚯蚓是土壤中生物量最大的无脊椎动物, 在陆地生态系统食物链物质传递中担负着重要的功能, 而且蚯蚓是最易受到环境有毒有害物质伤害的土壤生物之一, 是开展土壤污染生态风险评价的重要指示生物^[9]. 因此, 土壤中的 PFASs 可能会被蚯蚓吸收累积, 不仅对蚯蚓本身

存在风险, 对以蚯蚓为食的脊椎动物也存在一定的生态风险.

氟调醇(fluorotelomer alcohols, FTOHs)是全氟烷基羧酸(perfluoroalkyl carboxylates, PFCAs)的前体物质, 是一类由偶数个氟化碳原子连接一个乙羟基的含氟化学品, 化学结构式为 $F(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2OH$. 可作为纺织品、纸张和地毯等商品的活性添加剂, 也可直接用于石油、油漆、黏合剂、石蜡及抛光剂产品以及泡沫灭火剂中. 目前, 主要的氟调醇产品包括 4:2~16:2 的 FTOH, 其中生产量最大的是 8:2 FTOH. FTOHs 在雨水、地表水、污水处理厂污水以及土壤中都有检出^[10, 11]. 8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 以及更长碳链的 FTOHs 在土壤中具有较强的吸附能力, 使得土壤成为蓄积 FTOHs 的重要环境介质^[12]. FTOHs 等进入环境之后, 可以通过生物、化学等作用而最终降解成 PFCAs^[13], 其乙醇衍生基团有利于 FTOHs 的降解, 例如, 8:2 FTOH 被氧化脱除乙醇基而最终形成全氟辛酸(PFOA)^[12], 10:2 FTOH 最终形成全氟癸酸

(PFDA)^[14]. 因此, FTOHs 的降解主要受到非氟化官能团的限制. 研究显示, FTOHs 能够在小鼠、老鼠和鱼体等生物体内代谢降解成 PFCAs^[15-18]. 但是, FTOHs 在蚯蚓体内的富集与代谢仍然缺乏研究. 本研究以蚯蚓为受试生物, 研究了土壤中 FTOHs 在蚯蚓(*Eisenia foelidc*)体内的生物富集、清除规律及其在土壤-蚯蚓系统中的降解终产物, 并且通过动力学模型计算了 FTOHs 在蚯蚓体内的清除速率常数(k_e)、半衰期($t_{1/2}$)等动力学参数.

2 材料和方法

2.1 试剂与材料

标准品: 全氟辛酸(PFOA, 95%)购自 Adamas-Beta(上海, 中国); 全氟癸酸(PFDA, 96%)购自 Geel, Belgium(New Jersey, 美国); 2-全氟辛基乙醇(8:2 FTOH, 98%), 2-全氟癸基乙醇(10:2 FTOH, 98%)购自 Alfa Aesar(天津, 中国).

甲醇(HPLC 级)购自 Fisher 公司(美国); 乙酸铵(HPLC 级)购自上海安谱科技有限公司; 色谱纯甲醇、醋酸铵(97%)、氨水(25%)和冰乙酸(99.9%)购自天津康科德科技有限公司, Milli-Q 水用于整个实验过程.

弱阴离子交换混合(Cleanert PWAX-SPE, 250 mg/6 mL)固相萃取柱, 石墨化炭黑(Cleanert Pesticarb-SPE, 250 mg/6 mL)固相萃取柱购自天津博纳艾杰尔科技有限公司.

2.2 实验用土壤

供试土壤采自我国天津地区西南方 20 km 农田表层土(0~10 cm), 土样采集后风干 14 d, 过 2 mm 筛. 土壤性质: 有机质含量 4.88%, pH 值 7.67, 阳离子交换量(CEC)38.47 cmol/kg, 风干后土壤含水率为 1.03%, 粘粒、粉砂粒和砂粒含量分别为 24%、64%和 12%.

配制 0.1 mg/mL 浓度的 8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 甲醇储备溶液, 取 2 mL 溶液均匀加入到一小部分土壤中, 混合均匀并放入通风厨中至甲醇挥发, 再取一部分清洁土壤与其充分搅拌均匀, 该过程不断重复直到全部土壤混合均匀为止, 使土壤中 8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 理论染毒浓度达到 200 ng/g. 染毒土壤每天手动摇晃混匀 5 次, 持续 6 d, 然后在室温下平衡 4 d. 平衡后土壤中未检测到 PFOA 和 PFDA.

2.3 蚯蚓富集清除动力学研究

供试蚯蚓为赤子爱胜蚓(*Eisenia fetida*), 购于天津当地蚯蚓养殖厂. 实验采用成年蚯蚓, 于室温(22~27℃)下, 在培养箱中避光驯化培养 14 d. 称取上述染毒土样 100 g 于 250 mL 烧杯中, 加入纯净水保持土壤湿度在 30%.

富集动力学研究: 挑选具有活力的 10~13 条蚯蚓(约为 3 g)作为测试生物, 放入染毒土壤中, 于室温下分别培养 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 24 和 30 d. 每个处理设两个平行. 同时, 空白对照组(即未放置蚯蚓的染毒土壤)在同样的条件下放置 30 d, 用于与蚯蚓暴露组进行对照.

清除动力学研究: 将蚯蚓暴露在染毒土壤中 30 d, 然后取出蚯蚓, 清肠 24 h, 洗净后再将蚯蚓分别投放到装有 100 g 干净土壤的 250 mL 烧杯中继续培养, 并分别于第 0, 2, 4, 6, 8, 12, 16, 20, 24 和 28 d 取出蚯蚓, 每个处理组设两个平行.

从土壤中取出蚯蚓并用水清洗, 在装有潮湿滤纸的玻璃杯中放置 24 h 使其净化清肠, 之后再用自来水冲洗, 再用 Milli-Q 水冲洗后用滤纸吸去水分, 称量蚯蚓重量. 将蚯蚓置于冰箱中于-20℃冻 12 h, 然后用冻干机将蚯蚓冻干 48 h 后称重(蚯蚓干重), 用甲醇清洗过的研钵和研杵在液氮保护下进行研磨, 研磨后的均匀粉末样品放置于-20℃冰箱中留待分析.

2.4 样品前处理

2.4.1 蚯蚓样品前处理

提取和净化按照 Taniyasu 等^[19]的方法并稍作改进, 用 50 mL 聚丙烯离心管(PP-tube)取约 0.1 g 蚯蚓样品, 加入 5 mL 10 mmol/L NaOH 甲醇溶液, 旋涡混匀后在 250 r/min 下振荡 16 h, 然后在 3500 r/min 下离心 15 min, 收集上层萃取清液于新的 15 mL-PP-tube 中, 重复提取三次后, 合并提取液, 在氮气下吹至 2 mL. 将浓缩液转移至 100 mL 水中稀释, 用 2% 醋酸水溶液调 pH 至 4, 过 PWAX-SPE 柱进行净化. 将 5 mL 0.1% NH₄OH 甲醇, 5 mL 甲醇及 5 mL 水先后通过 SPE 柱对其进行活化. 将水稀释后的样品通过活化后的 SPE 柱, 流速为 1 滴/s, 然后分别用 5 mL 2% 的乙酸溶液, 5 mL 水冲洗 SPE 柱以去除杂质, 目标分析物分别用 5 mL 甲醇和 5 mL 0.1% NH₄OH 甲

醇进行洗脱, 合并两部分洗脱液并用氮气吹至 1 mL, 在 12000 r/min 下离心 30 min, 上层清液转移并定容至 1 mL, 待测.

2.4.2 土壤样品前处理

土壤样品提取纯化方法按照 Zhang 等^[20]的方法, 稍有变动. 称取约 0.5 g 土样于 15 mL PP-tube 中, 加入 5 mL 甲醇, 漩涡混匀后振荡 10 min, 然后超声 10 min, 在 3000 r/min 下离心 10 min, 上层清液转移入新的 15 mL-PP-tube 中, 再重复提取 2 次, 最终将 3 次提取液合并, 氮吹至约 5 mL. 土壤提取样品用 Clearnert Pesticarb-SPE 柱进一步纯化. SPE 柱依次用 5 mL 0.1% NH₄OH 甲醇溶液, 5 mL 水和 5 mL 甲醇以 1 滴/s 的流速进行活化. 将 5 mL 样品提取液以 1 滴/s 通过活化后的 SPE 柱, 收集流出甲醇液, 1 h 后用 5 mL 甲醇以 1 滴/s 的流速进行洗脱, 在同一 PP 管中收集洗脱液, 合并两次甲醇液约 10 mL, 氮吹至 1 mL, 待测.

2.5 仪器分析条件

2.5.1 液相色谱质谱联用(LC/MS)方法

全氟羧酸(PFCAs)用 Agilent 1200 液相色谱串联 6310 离子阱质谱联用仪(LC/MS), 电喷雾电离源、负离子模式进行样品定量分析. 色谱柱选用 Agilent Eclipse Plus C18 (3.5 μ m, 2.1 mm $\times$ 150 mm). 流动相为甲醇(A)和 2.5 mmol 乙酸铵水溶液(B), 梯度洗脱条件: 0~0.8 min, A 从 10%上升到 80%; 0.8~12.8 min, A 从 80%上升到 100%; 12.8~17.8 min, A 从 100%下降到 10%; 17.8~19.0 min, A 保持在 10%. 流速 0.25 mL/min, 柱温 40°C, 进样量为 10.0 μ L. 离子源参数: 毛细管电压 3500 V; 毛细管出口电压 200 V; 雾化气 20.0 psi; 干燥气流量 9.0 L/min; 离子源温度 350°C; 目标离子扫描范围为 78~628 m/z ; 化合物稳定性

100%; 阱深 100%. 使用全扫描模式采集色谱图, 分别用以下离子定量目标化合物: 369 $\rightarrow$ PFOA, 469 $\rightarrow$ PFDA.

2.5.2 气相色谱质谱联用(GC/MS)方法

氟调醇(FTOHs)含量用美国 Agilent 5975GC-7890MS, SIM-PCI 模式进行定量测定.

气相色谱条件: 气相色谱分离柱为 DA-IONWAX column (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m, Agela Technologies), 进样口温度为: 200°C; 升温程序: 初始温度 55°C 保持 1 min; 以 2°C/min 升至 75°C; 10°C/min 升至 135°C; 再以 20°C/min 升至 235°C, 保持 6 min. 载气为 He, 流速为 1.19 mL/min, 采用脉冲不分流进样, 进样量 1 μ L.

质谱条件: 反应气为 CH₄, 色谱-质谱接口温度: 230°C; 四级杆温度: 150°C; 离子源温度为 300°C. 数据采集方式: 选择离子监测模式(SIM), 柱前压为 40 psi, 1 min 后回到 10 psi. 选择扫描监测离子参数(m/z)为 465, 427, 493(8:2 FTOH); 565, 527, 593(10:2 FTOH).

2.6 质量保证与质量控制

为了降低实验误差, 实验过程中尽可能避免使用含有聚四氟乙烯材料及可能对全氟化合物产生吸附的玻璃材质的仪器和器皿. 回收率采用蚯蚓基质空白加标, 对回收结果不进行回收率校正. 暴露实验做方法空白, 在样品预处理的同时, 采用相同的步骤和方法制备方法空白样. 定量采用外标法, 为校正基质干扰, 采用空白基质配备标准曲线, 方法检出限(MDL)信噪比为 3:1. 本研究 PFASs 含量均以干重(dry weight, dw)计, 如果样品浓度低于方法检出限则计为 ND. 统计与显著性检测采用 SPSS (SPSS for Windows, version 20)软件, Paired-Samples T Test, 以 $p < 0.05$ 作为显著性差异水平. 空白实验中没有检测到 PFASs, 回收率及方法检测限如表 1 所示.

表 1 PFCAs 和 FTOHs 的回收率和方法检出限(MDL)

化合物	分子式	蚯蚓		土壤	
		回收率(%)	MDL(ng/g)	回收率(%)	MDL(ng/g)
PFOA	CF ₃ (CF ₂) ₆ CO ₂ H	75.0 $\pm$ 8.07	0.12	88.3 $\pm$ 4.66	0.09
PFDA	CF ₃ (CF ₂) ₈ CO ₂ H	93.7 $\pm$ 11.6	0.28	84.1 $\pm$ 6.82	0.09
8:2 FTOH	CF ₃ (CF ₂) ₉ CH ₂ CH ₂ OH	66.3 $\pm$ 2.03	0.38		
10:2 FTOH	CF ₃ (CF ₂) ₆ CO ₂ H	66.3 $\pm$ 2.01	0.42		

2.7 数据分析

蚯蚓体内的清除速率常数由一级衰减动力模型拟合计算^[21] (Origin V8.0, 美国), 即由蚯蚓体内浓度的自然对数值对清除时间的线性方程得到, 其公式如下:

$$C_e = C_{t=0} e^{-k_e t} \quad (1)$$

C_e 为时间 t (d) 时蚯蚓体内目标物浓度(ng/g); $C_{t=0}$ 为清除动力起始时蚯蚓体内目标物浓度(ng/g); k_e 为清除速率常数(1/d); 清除半衰期($t_{1/2}$ (d))由下式计算:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_e}, \quad (2)$$

吸收达到平衡的时间(time to steady-state, t_{ss})按达到平衡浓度 90% 时进行计算^[22]:

$$t_{ss} = -\frac{1}{k_e} \ln(1 - 90\%) \quad (3)$$

3 结果与讨论

3.1 蚯蚓死亡率和生长

在实验期间, 所有测试组蚯蚓均无死亡现象发生, 生理特征良好. 在实验期间, 为减少干扰因素, 不对蚯蚓进行喂食, 经过 30 d 的暴露实验, 蚯蚓平均体重有所下降, 但与空白对照组相比, 蚯蚓体重无明显差异($p > 0.05$). 蚯蚓染毒暴露期间, 未发现土壤中全氟化合物对蚯蚓有明显的毒性效应, 如致死效应、趋避效应等.

3.2 土壤中 FTOHs 在蚯蚓体内的富集动力学与降解

蚯蚓主要通过摄食土壤颗粒和孔隙水或通过表皮吸收从土壤中富集污染物^[23]. 生物积累过程包括: 污染物从土壤的释放过程; 自由态污染物向生物膜的迁移过程; 污染物跨越生物膜的过程. 由图 1 可见, 蚯蚓富集土壤中的 FTOHs 速度较快, 暴露 2 d 后, 在蚯蚓体内检测到了 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, 分别达到 4.9 ng/g 和 10.9 ng/g, 并且检测到了相应的降解终产物 PFOA(46.4 ng/g) 和 PFDA(51.0 ng/g). 之后, FTOHs 和 PFCAs 在蚯蚓体内的浓度逐渐上升. 暴露 24 d 时, 体内浓度略有下降, 30 d 时体内浓度达到最高, 分别为 505 ng/g(8:2 FTOH)、179 ng/g(PFOA)、148 ng/g(10:2 FTOH) 和 565 ng/g(PFDA). 说明蚯蚓积累 8:2 和 10:2 FTOH 的过程是一个动态过程, 是吸收过程、排泄过程和代谢转化过程的综合结果. 8:2 和 10:2 FTOH 能在蚯蚓体内富集, 并且会发生降解, 最终降解产物为 PFOA 和 PFDA, 说明 FTOHs 能够降解成更加稳定的 PFCAs.

这种在蚯蚓体内的生物转化, 在其他生物中也有发现. Brandsma 等^[24]报道虹鳉鱼能迅速将 8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 转化成饱和调聚酸(FTCA)和不饱和调聚酸(FTUCA), 并且在虹鳉鱼体内测出了 PFOA 和 PFDA. Nilsson 等^[25]研究 8:2 FTOH 在人体内向 PFCAs 转化时, 在全血中检测出较高水平的 PFOA, 达到 1.90~628 ng/mL, 推测是由于 8:2 FTOH

图 1 蚯蚓体内富集全氟动力学(进行 30 d 的暴露实验后, 在干净的土壤中清除 28 d)

发生生物转化而产生的. Kudo 等^[17]发现 8:2 FTOH 在老鼠体内最终代谢降解产物为 PFOA 和 PFNA, 可能与过氧化物酶体增殖有关. Martin 等^[16]发现 8:2 FTOH 在小鼠肝细胞中能够产生较多量的 PFOA 和少量的 PFNA. 在污水处理厂污泥中, 8:2 FTOH 能降解成 PFOA 与 PFNA, 而 10:2 FTOH 能生物降解成 PFDA 与 PFUnDA^[26]. Wang 等^[27]研究 8:2 FTOH 在土壤中进行有氧生物降解时发现, PFOA 占有降解产物的 25%, 并没有检出 PFNA. 而且, FTOHs 在消化污泥^[28]和土壤中^[27]的半衰期比在生物体^[15, 29]内的半衰期要长, 说明 FTOHs 在生物体内的降解速率比在非生物环境中要快. 在本实验中, 蚯蚓体内的 PFOA 和 PFDA 可能来源于两种途径, 即土壤微生物将 8:2 和 10:2 FTOH 降解为 PFOA 和 PFDA, 然后被蚯蚓富集吸收; 另一种是通过蚯蚓体内的乙醇脱氢酶、P450 降解酶或者醛脱氢酶等将摄入的 FTOHs 降解产生最终代谢物 PFCA. 但在实验初始染毒土壤中并没有测出 PFOA 和 PFDA, 蚯蚓暴露实验结束时测得其土壤中的 PFOA 和 PFDA 的浓度分别为 22.2 和 36.0 ng/g, 对照土壤中 PFOA 和 PFDA 的浓度分别为 46.6 和 20.1 ng/g. 因此, 蚯蚓体内的 PFOA 可能主要来自于对土壤中 8:2 FTOH 降解产物的富集, 而 PFDA 可能主要是蚯蚓体内 10:2 FTOH 转化后形成的降解产物. 土壤中 PFOA 主要来自于土壤微生物的降解, 而 PFDA 可能主要来自于蚯蚓体内排泄出来的降解产物.

由图 1 可以看出, 暴露 30 d 后, 蚯蚓体内的 8:2 FTOH(505 ng/g)浓度显著高于 10:2 FTOH(148 ng/g), 而 PFOA(179 ng/g)的浓度远低于 PFDA(565 ng/g). 以往研究文献中鲜有对 FTOHs 的生物富集的报道, 因此, 无法与其他生物进行对比. 造成 10:2 FTOH 的浓度远低于 8:2 FTOH 的原因可能是 10:2 FTOH 降解成 PFDA 的速率较大, 从而导致 10:2 FTOH 在蚯蚓体内的浓度较低. 同时, 由于生成 PFDA 的量大于 PFOA 的量, 导致蚯蚓体内 PFOA 的浓度要低于 PFDA.

3.3 蚯蚓清除动力学

蚯蚓在全氟化合物中暴露 30 d 后, 进入 28 d 的清除阶段. 从图 2 可以看出, FTOHs 及其降解产物 PFCA 能迅速从生物体内清除, 清除动力学常数能够用一级衰减动力学方程很好的拟合 ($r^2 = 0.778\sim 0.879$, $p < 0.05$). 从表 2 中可以看出, 对于降解产物来说, PFOA 的清除速率常数(k_e)为 0.12/d, 明显

高于 PFDA(0.061/d), 即短碳链的 PFCA 比长碳链的更容易从蚯蚓体内清除, 此结果与我们以往的研究结果相似, 即 PFOA 为 0.11/d, PFDA 为 0.08/d^[30]. 研究显示, PFASs 在虹鳟鱼体各组织中的清除速率常数皆随着全氟碳链长度的增加而降低^[22]. PFASs 在绿贻贝体内的清除速率常数分别为 0.10/d (PFOA), 0.05/d (PFDA)^[31], 与本实验中的结果相似. 对于 FTOHs 来说, 8:2 FTOH 的清除速率常数(k_e)为 0.03/d, 10:2 FTOH 的清除速率常数(k_e)为 0.042/d, 表明蚯蚓体内 8:2 FTOH 比 10:2 FTOH 清除速率要稍慢. 可能是由于 10:2 FTOH 比 8:2 FTOH 更容易发生转化, 导致其表观清除速率比较快. 综上所述, 无论是在富集阶段还是清除阶段, 10:2 FTOH 的转化速率可能都比 8:2 FTOH 要快.

另外, 表 2 列出了各种化合物的半衰期以及达到平衡状态所需要的时间. 由表 2 可见, PFOA 与 PFDA 达到平衡所需要的时间分别为 19.2 和 37.7 d, 而 8:2 FTOH 与 10:2 FTOH 达到平衡所需要的时间分别为 76.8 和 54.8 d, 表明 8:2 FTOH 达到平衡所需要的时间更长. 氟调醇清除半衰期分别为 23.1 d (8:2 FTOH) 与 16.5 d (10:2 FTOH), 其半衰期结果的不同, 也说明了 8:2 FTOH 比 10:2 FTOH 在生物体内发生降解或者清除所需要的时间更长. PFCA 清除半衰期分别为 5.8 d (PFOA) 与 11.4 d (PFDA), 其结果与我们以往对单独 PFCA 的生物清除动力学研究结果相似^[30], 在以往的研究中 PFCA 清除半衰期分别为 6.1 d (PFOA) 与 8.4 d (PFDA), 由此也可以看出, 长碳链的 PFCA 较难从蚯蚓体内代谢清除.

图 2 蚯蚓在清除阶段其体内 PFASs 的 $\ln C_e$ 与时间 t (d) 的线性关系, 斜率即表示清除速率常数(k_e)

表 2 一级动力学拟合后计算得到的清除速率常数(k_e), 半衰期($t_{1/2}$), 达到富集平衡的时间(t_{ss})

化合物	k_e (1/d)	r^2	$t_{1/2}$ (d)	t_{ss} (d)
8:2 FTOH	0.030 ± 0.004	0.879	23.1	76.8
PFOA	0.120 ± 0.043	0.856	5.8	19.2
10:2 FTOH	0.042 ± 0.008	0.788	16.5	54.8
PFDA	0.061 ± 0.002	0.778	11.4	37.7

4 结论

FTOHs 能够在蚯蚓体内发生明显富集, 并且能够在土壤-蚯蚓系统发生生物转化和降解. 8:2 FTOH 主要的最终降解产物为 PFOA, 10:2 FTOH 主要的最终降解产物为 PFDA. 对于 FTOH 而言, 蚯蚓体内 8:2

FTOH 的浓度比 10:2 FTOH 要高. FTOHs 的清除速率比其相应的最终降解产物 PFCAs 要低. 8:2 FTOH 比 10:2 FTOH 的半衰期要长, 其清除速率也相对较低, 而相应的降解产物 PFOA 比 PFDA 半衰期短, 清除速率却较高, 说明长碳链的 PFCAs 持久性更强, 更难从生物体内清除.

致谢 本工作得到国家自然科学基金项目(21277077, 21077060)、环境保护部公益项目(201009026)、国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07529-003)、教育部博士点基金优先发展领域(20130031130005)和新教师基金(20130031120018)的资助, 特此致谢.

参考文献

1 Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, de Voogt P, Jensen AA, Kannan K, Mabury SA, Leeuwen SP. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag*, 2011, 7: 513–541

2 Paul AG, Jones KC, Sweetman AJ. A first global production, emission and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 386–392

3 D’eon JC, Mabury SA. Is indirect exposure a significant contributor to the burden of perfluorinated acids observed in humans. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 7974–7984

4 Higgins CP, Mcleod PB, Macmanus-Spencer LA, Luthy RG. Bioaccumulation of perfluorochemicals in sediments by the aquatic oligochaete lumbriculus variegatus. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 4600–4606

5 Jeon J, Kannan K, Lim HK, Lim HK, Moon HB, Ra JS, Kim SD. Bioaccumulation of perfluorochemicals in pacific oyster under different salinity gradients. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 2695–2701

6 Loi EH, Leo WYY, Taniyasu S, Lam PKS, Kannan K, Yamashita N. Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 5506–5513

7 Yoo H, Washington JW, Jenkins TM, Ellington JJ. Quantitative determination of perfluorochemicals and fluorotelomer alcohols in plants from biosolid-amended fields using LC/MS/MS and GC/MS. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 7985–7990

8 Washington JW, Yoo H, Ellington JJ, Ellington JJ, Jenkins TM, Libelo EL. Concentrations, distribution, and persistence of perfluoroalkylates in sludge-applied soils near Decatur, Alabama, USA. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 8390–8396

9 Jager T, van der Wal L, Fleuren RHLJ, Barendregt A, Hermenset JLM. Bioaccumulation of organic chemicals in contaminated soils: evaluation of bioassays with earthworms. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 293–298

10 Lindstrom AB, Strynar MJ, Delinsky AD, Nakayama SF, McMillan L, Libelo EL, Neill M, Thomas L. Application of WWTP biosolids and resulting perfluorinated compound contamination of surface and well water in Decatur, Alabama, USA. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 8015–8021

11 Yoo H, Washington JW, Ellington JJ, Jenkins TM, Neill MP. Concentrations, distribution, and persistence of fluorotelomer alcohols in sludge-applied soils near Decatur, Alabama, USA. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 8397–8402

12 Liu J, Lee LS. Effect of fluorotelomer alcohol chain length on aqueous solubility and sorption by soils. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 5357–5362

13 Liu J, Lee LS, Nies LF, Nakatsu EH, Turco RF. Biotransformation of 8:2 fluorotelomer alcohol in soil and by soil bacteria isolates. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 8024–8030

- 14 Kamman K, Yun SH, Evans TJ. Chlorinated, brominated and perfluorinated contaminants in livers of polar bears from alaska. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 9057–9063
- 15 Nabb DL, Szostek B, Himmelstein MW, Mawn MP, Gargas ML, Sweeney LM, Stadler JC, Buck RC, Fasano WJ. *In vitro* metabolism of 8-2 fluorotelomer alcohol: interspecies comparisons and metabolic pathway refinement. *Toxicol Sci*, 2007, 100: 333–344
- 16 Martin JW, Mabury SA, O'Brien PJ. Metabolic products and pathways of fluorotelomer alcohols in isolated rat hepatocytes. *Chem-Biol Interact*, 2005, 155: 165–180
- 17 Kudo N, Iwase Y, Okayachi H, Yamakawa Y, Kawashima Y. Induction of hepatic peroxisome proliferation by 8-2 telomer alcohol feeding in mice: formation of perfluorooctanoic acid in the liver. *Toxicol Sci*, 2005, 86: 231–238
- 18 Butt CM, Muir DCG, Mabury SA. Biotransformation of the 8:2 fluorotelomer acrylate in rainbow trout. 1. *In vivo* dietary exposure. *Environ Toxicol Chem*, 2010, 29: 2726–2735
- 19 Taniyasu S, Kannan K, So MK, Gulkowska A, Sinclair E, Okazawa T, Yamashita N. Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota. *J Chromatogr A*, 2005, 1093: 89–97
- 20 Zhang T, Sun H, Gerecke AC, Kannan K, Müller CE, Alder AC. Comparison of two extraction methods for the analysis of per- and polyfluorinated chemicals in digested sewage sludge. *J Chromatogr A*, 2010, 1217: 5026–5034
- 21 Landrum PF, Lydy MJ, Ii HL. Toxicokinetics in aquatic systems: model comparisons and use in hazard assessment. *Environ Toxicol Chem*, 1992, 11: 1709–1725
- 22 Martin JW, Mabury SA, Solomon KR, Muir DCG. Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oorhynchus mkiss*). *Environ Toxicol Chem*, 2003, 22: 189–195
- 23 Sijm D, Kraaij R, Belfroid A. Bioavailability in soil or sediment-exposure of different organisms and approaches to study it. *Environ Pollut*, 2000, 108: 113–119
- 24 Brandsma SH, Smithwick M, Solomon K, Small J, Boer J, Muir DCG. Dietary exposure of rainbow trout to 8:2 and 10:2 fluorotelomer alcohols and perfluorooctanesulfonamide: uptake, transformation and elimination. *Chemosphere*, 2011, 82: 253–258
- 25 Nilsson H, Kärman A, Rotander A, Van BB, Lindström G, Westberg H. Biotransformation of fluorotelomer compound to perfluorocarboxylates in humans. *Environ Inter*, 2013, 51: 8–12
- 26 Sinclair E, Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 1408–1413
- 27 Wang N, Szostek B, Buck RC, Folsom PW, Sulecki LM, Gannon JT. 8-2 fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: pathways, metabolites, and metabolite yields. *Chemosphere*, 2009, 75: 1089–1096
- 28 Zhang S, Szostek B, Mccausland PK, Wolstenholme BW, Lu X, Wang N, Buck RC. 6:2 and 8:2 fluorotelomer alcohol anaerobic biotransformation in digester sludge from a WWTP under methanogenic conditions. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 4227–4235
- 29 Fasano WJ, Carpenter SC, Gannon SA, Snow TA, Stadler JC, Kennedy GL, Buck RC, Korzeniowski SH, Hinderliter PM, Kemper RA. Absorption, distribution, metabolism, and elimination of 8-2 fluorotelomer alcohol in the rat. *Toxicol Sci*, 2006, 91: 341–355
- 30 Zhao S, Zhu L, Liu L, Liu Z, Zhang Y. Bioaccumulation of perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) and perfluoroalkane sulfonates (PFSA) by earthworms (*Eisenia fetida*) in soil. *Environ Pollut*, 2013, 179: 45–52
- 31 Liu C, Gin KYH, Chang VWC, Goh BPL, Reinhard M. Novel perspectives on the bioaccumulation of PFCs - the concentration dependency. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 9758–9764

Bioaccumulation and biotransformation of 8:2 and 10:2 fluorotelomer alcohol by earthworms (*Eisenia fetida*) in soil

ZHAO ShuYan^{1,2}, MA XinXin¹, ZHONG WenJue¹, FANG ShuHong¹ & ZHU LingYan^{1*}

1 Key Laboratory of Pollution Processes and Environmental Criteria, Ministry of Education; Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control; College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China

2 School of Food and Environmental Science & Technology, Dalian University of Technology, Panjin 124221, China

*Corresponding author (email: zhuly@nankai.edu.cn)

Abstract: The bioaccumulation of two fluorotelomer alcohols (8:2 FTOH, 10:2 FTOH) by earthworms (*Eisenia fetida*) from soil, including bioaccumulation and elimination kinetics as well as biotransformation, was investigated. Perfluorooctanoic acid (PFOA) was the major final metabolite of 8:2 FTOH and Perfluorodecanoic acid (PFDA) was the dominant final metabolite of 10:2 FTOH. After exposure for 30 d, the bioaccumulative ability of the parent compounds and biotransformation product was PFDA (565.0 ng/g) > 8:2 FTOH (504.8 ng/g) > PFOA (178.5 ng/g) > 10:2 FTOH (147.6 ng/g). The half-lives ($t_{1/2}$) of 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, PFOA, and PFDA were 23.1 d, 16.5 d, 5.8 d and 11.4 d, respectively, and the elimination rates coefficients (k_e) 0.03/d, 0.042/d, 0.12/d, 0.061/d. These results indicated that the perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs) with longer perfluorinated carbon chain length are more difficult to release from organisms than the shorter ones and the metabolites formed by FTOHs may be less persistent than the parent compounds in biota.

Keywords: 8:2 FTOH, 10:2 FTOH, bioaccumulation, biotransformation, elimination, earthworm