全氟羧酸盐海洋微表层富集与影响因素分析

鞠晓东^{①②}, 金一和^{①*}, 刘利^③, 于麒麟^③, 佐佐木和明^④, 齐藤宪光^④

① 大连理工大学环境与生命学院, 大连 116023;

② 辽东学院, 丹东 118000;

③ 中国医科大学, 沈阳 110001;

④ 岩手县环境保健研究中心, 日本盛岡 0200852

* 通讯作者, E-mail: jinyihe@dlut.edu.cn

收稿日期: 2009-01-15; 接受日期: 2009-05-30

摘要 通过环境调查和表面张力测定实验, 观察了全氟辛酸盐(PFOA)和全氟壬酸盐(PFNA)在海洋微表层中的富集现象, 探讨了污染物浓度、温度、盐度等热力学因素对 PFOA 海水表面富集的影响趋势. 利用钢丝网法采集的黄海北部开阔海域微表层中(厚约 200 μm), PFOA 和 PFNA 的浓度分别为 1.92~17.66 ng/L 和 0.40~9.30 ng/L, 几何均值为 4.27 和 1.38 ng/L; 微表层富集系数的几何均值为 2.5(1.0~17)和 8.2(2.1~42). 微表层中 PFNA 与 PFOA 浓度比值几何均值为 0.33, 显著不同于次表层海水中的组成比例(0.10). 海洋表层水温度和盐度是影响全氟表面活性剂微表层富集状态的主要热力学因素. 温度增高时, 微表层富集系数随之降低; 盐度增加时, 富集系数随之增加.

关键词

PFOA
PFNA
海洋微表层
微表层富集系数
影响因素

1 引言

近年来全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)等全氟化合物(PFCs)环境污染问题引起了环境工作者的广泛关注^[1~3]. 在过去的五十多年里由于大量生产和使用, 这些物质已广泛存在于全球生态环境之中^[4~7]. 由于具有较高的水溶解度和解离度, 绝大部分此类污染物蓄积在环境水体之中^[1~3]. 因此, 海洋PFCs研究成为备受关注的重点领域. 环境调查表明全球海域普遍受到了PFCs污染. 太平洋中部到西部区域、亚洲国家(日本、中国香港和韩国)的沿岸海域以及北海(易北河河口、德国湾、北海南部和东部)等海域都有受到PFCs污染的报道^[4,5]. PFCs在某些沿岸海域和海湾表层水中的浓度较高, 一般在ng/L至几十个ng/L数量级; 离岸海域和陆架海域次之, 在

ng/L或亚ng/L数量级; 大洋水域浓度最低, 一般低于沿岸水域2~3个数量级^[5]. 海洋深层水也受到了污染, 并表现出表层水浓度高于深层水的分布规律^[5]. 由于自然界中原有大约 30 种已知的有机氟化合物, 大多数系经生物和微生物活动产生的、且每个分子中只含有一个氟原子^[1]. 因此环境中检出的PFCs全部都是人类活动产生的污染物. 生物监测表明, PFCs在全球水体生物圈内普遍存在、且具有明显的生物富集和食物链放大潜能^[8,9]. 我国现已开展的部分调查工作揭示了PFCs广泛存在于人体母乳、血液、大熊猫体内、河流和海洋水体以及海产品之中^[10~14].

海水中的疏水性有机污染物和表面活性物质会在水气界面上富集, 形成一个富含有机物质的薄层相—海洋微表层. 海洋微表层有可能是环境中一个

潜在的再生污染源。海面波浪破碎时将空气卷入水中而产生气泡, 气泡上升至水面时其气泡壁与微表层交叠, 随后破碎并将微表层中的物质随气溶胶颗粒弹射进入空气之中。通过微表层—气溶胶过程, 有机污染物可由水体进入大气迁移传播^[2,15-17]。微表层又是鱼卵的孵化场所和其幼体的栖息地, 对海洋生态系统的再生产过程具有深远的影响^[18]。因而, PFCs海洋微表层研究倍受关注^[2,14,15]。大连沿岸海域环境调查工作证实了PFCs在微表层中存在富集现象^[14], McMurdo等进行的模拟实验证明了PFCs能够在气溶胶中富集从而进入大气传播^[15]。PFOA和其同系物PFNA是存在于海洋水体中的两种主要全氟羧酸盐类表面活性剂, 其在微表层中的富集状态不仅受到浓度、温度、盐度等热力学因素的制约; 同时也会受到风、浪、潮流和湍流等各种海洋动力学因素的影响。搞清海洋微表层中PFCs同系物的分布特征和其影响因素可以为研究其迁移机制和水气循环过程提供线索和依据, 同时也是进一步开展PFCs海洋微表层污染暴露研究的基础。海洋动力学因素对微表层存在状态的影响已有报道^[19]。全球大洋表面温度场(0~29℃)、盐度场(30‰~37‰)以及PFCs在全球海洋表层水中的浓度分布差异明显。这些热力学因素与PFCs自身的物理化学性质密切相关, 其影响尚需进一步研究。

本文对黄海北部开阔海域微表层中 PFOA 和 PFNA 的富集状态进行了调查, 采用表面张力测量和表面吸附热力学理论对影响 PFOA 吸附的主要热力学因素进行了分析。目的是确定 PFOA 和其同系物 PFNA 在海洋微表层中的分布特征, 搞清主要热力学因素对 PFCs 微表层富集状态的影响趋势。

2 实验部分

2.1 标准和试剂

全氟辛酸 PFOA (纯度 98%, Aldrich); 全氟壬酸 PFNA(纯度 97%, Aldrich); 甲醇、乙腈(HPLC, Wako Pure Chemicals, Japan); 醋酸铵(GR, Wako Pure Chemicals, Japan); 固相萃取柱(Presep-C Agri short, Wako Pure Chemicals, Japan); 玻璃纤维滤膜(ADVANTEC GA 200, 55 mm ϕ , 0.8 μ m 孔径, ADVANTEC, Japan)。实验用超纯水均经固相萃取柱过

滤除去 PFOS 和 PFOA 等杂质才可使用, 称为脱 PFOS 水(或制备脱 PFOS 海水)。固相萃取柱经 10 mL 甲醇和 20 mL 脱 PFOS 水依次清洗后备用。

2.2 仪器

卫星定位仪(GPS12, 美国); 注射泵式浓缩仪器(Sep-Pak, Waters Corporation Tokyo, Japan); 液质联用仪(Agilent 1100, 美国); 表面张力仪(K100, 德国)。

2.3 样品采集

采样时间为 2008 年 6 月中下旬。采样区域表层水温为 20~21℃、表层水盐度在 30‰~31‰之间, 与近期文献报道相近^[20]。采样期间主导风向为东南风、选择风速小于 3 m/s的天气进行采样操作。选择远离海岸的采样点位以便提供开阔海域微表层的代表性, 采样点位采用GPS定位布设、点位经纬度和布设见图 1 和表 1。

海洋微表层样本采用 16 目的 40 cm×40 cm 的镶嵌在正方形框架内的不锈钢栅网采集。此法由 Garrett^[21]自 1965 年提出, 经过长期使用和改进已发展成为一种经典的微表层采样方法^[22-24]。采样过程中将筛网浸入水中之后, 水平地缓慢提起然后悬垂于水样搜集容器的上方, 让捕集在网孔中的水样能够渗流进入高密度聚乙烯样品搜集容器之中, 重复操作过程直到采集到所需的 1 L 水样为止。利用采样体积与采样面积计算的微表层采样厚度约为 200 μ m, 与文献值相接近^[18]。采集微表层样本时注意船头迎风、迎流, 在船头处采集, 避免船尾污染的干扰。采样栅网也应在使用前经现场水样涮洗数次。利用自

图 1 黄海北部海域海洋微表层环境调查采样点位布设

表 1 微表层和次表层中的PFOA和PFNA的浓度(ng/L)、富集系数和同系物浓度比值^{a)}

编号	采样点位		PFOA			PFNA			PFNA 与 PFOA 比值	
	北纬	东经	SSW	SML	EF	SSW	SML	EF	SSW	SML
1	38°59'56"	121°41'19"	2.94	4.54	1.5	0.30	2.54	8.5	0.10	0.56
2	38°58'48"	121°42'42"	1.54	2.65	1.7	0.12	1.60	13.3	0.08	0.60
3	38°57'25"	121°44'56"	0.39	5.99	15.4	0.10	1.45	14.5	0.26	0.24
4	38°56'102"	121°47'20"	1.54	5.99	3.9	0.22	1.45	6.6	0.14	0.24
5	38°54'20"	121°47'24"	0.38	6.32	16.6	0.07	1.65	23.6	0.18	0.26
6	38°51'35"	121°47'10"	2.78	3.56	1.3	0.25	1.73	6.9	0.09	0.49
7	39°16'47"	122°20'36"	1.66	2.54	1.5	0.14	0.60	4.3	0.08	0.24
8	39°15'7"	122°22'30"	1.66	2.46	1.5	0.14	0.92	6.6	0.08	0.37
9	39°13'27"	122°24'14"	1.44	8.48	5.9	0.14	0.98	7.0	0.10	0.12
10	39°11'39"	122°25'58"	1.30	2.66	2.0	0.14	0.70	5.0	0.11	0.26
11	39° 9'29"	122°28'43"	1.22	4.80	3.9	0.14	0.40	2.9	0.11	0.08
12	39° 1'41"	122°29'28"	4.30	17.6	4.1	0.30	0.62	2.1	0.07	0.04
13	39° 0'1"	122°32'40"	3.40	3.44	1.0	0.28	2.34	8.4	0.08	0.68
14	38°58'4"	122°36'25"	1.78	1.92	1.1	0.14	3.90	27.9	0.08	2.03
15	38°57'55"	122°40'52"	3.08	4.82	1.6	0.22	9.30	42.3	0.07	1.93
16	38°58'20"	122°45'19"	2.86	3.32	1.2	0.20	0.90	4.5	0.07	0.27
几何均值			1.68	4.27	2.5	0.17	1.38	8.2	0.10	0.33

a) PFOA=全氟辛酸盐, PFNA=全氟壬酸盐, SML=海水微表层, SSW=海水次表层, $EF = C_{SML} / C_{SSW}$ 微表层富集系数

制采样器在海面下 30 cm 处采集相同体积的次表层水样. 这种采样器能够完全避免采集到微表层和避免由气泡产生的表面活性剂气提现象发生. 微表层和次表层样本同时采集, 其中 4、8、11、12、15 号点位采集微表层和次表层双份样, 并在三组采样点位各设置一个野外空白样. 水样采集后储存于 2L 聚乙烯具塞采样瓶中, 放置在 4℃ 的冰箱之中冷藏以备提取.

2.4 样品处理与分析

分析目标物经固相萃取法(SPE)提取后利用液质联用技术进行分析定量(LC/MS-SIM)^[25,26]. 首先在预处理实验室中将水样采用 0.8 μm 孔径的玻璃纤维滤膜真空抽滤以除去颗粒物和微生物. 然后使用注射泵式浓缩仪器以 10 mL/min 的流速将 1 L 水样加载于经预处理后的 SPE 柱上, 并采用 10 mL 脱 PFOS 水冲洗 SPE 柱中残留的盐分. 然后在分析实验室中用 1.5 mL 甲醇逐滴地将分析目标物洗脱于 15 mL 聚丙烯管中, 经氮气吹干后定容于 1 mL 1:1 甲醇水溶液中, 转入聚丙烯质谱试样瓶以备测定.

色谱分离采用 Agilent 1100 色谱仪配备 C18 色谱

柱 (Zorbax XDB C-18 2.1×150 mm) 在柱温保持 40℃ 下进行. 从 1.0 mL 提取液之中取 10.0 μL 注入 HPLC, 流动相流速为 0.2 mL/min. 流动相 A 为 10 mmol/L CH₃COONH₄ 缓冲液. 流动相 B 为 CH₃CN, 起始浓度为 35%、以 2%/min 梯度在 5 min 内增加至 45% 并保持至 20 min. 采用 Agilent 1100 MSD SL 质谱仪进行定量. 测量模式选择 ESI-SIM 负离子模式, 碎片电压为 100 V, 离子化电压 4000 V, 载气压力 50 psig、N₂ 干燥气流速 10.0 L/min. PFOA 采用 SIM (m/z) 413 (C₇F₁₅CO₂⁻) 定量, SIM (m/z) 369 (C₇F₁₅⁻) 定性确认; PFNA 采用 SIM (m/z) 463 (C₈F₁₇CO₂⁻) 定量, SIM (m/z) 419 (C₈F₁₇⁻) 定性确认.

按浓度范围 0~5 ng/L 和 5~150 ng/L 分别绘制两条标准曲线, 每条曲线包含 6 个数据点, 且线性回归方程不强制通过零点. 分析方法的检出限(LOD)定义为分析目标物的峰面积具有信噪比为 3. 定量限(LOQ)定义为标准曲线上的最低点位, 超过 LOD 且测定的相对偏差小于 10%. 该分析方法对海水中的 PFOA 和 PFNA 的 LOD 可达 0.06 ng/L, LOQ 为 0.10 ng/L, 对于不同海域的海水样本中的分析目标物的加

入回收率范围为 92%~99%^[25,26]。

2.5 质量控制和保障

质量控制措施包括试剂空白、实验室过程空白和野外空白, 样本重复测定, 双份样测定和标准曲线校正。试剂空白是采用体积比为 1:1 的甲醇和脱 PFOS 水配制的、与校正曲线零点相同; 采用与样本同体积的脱 PFOS 水作为实验室过程空白; 野外空白是用脱 PFOS 海水制备的, 将其装在 2L 聚乙烯的具塞试样瓶中带到采样点, 并在采集未知样本之前将其转入聚乙烯采样瓶中。实验室过程空白、野外空白和双份样与其他样本处理分析过程平行操作。样品测定过程中, 每 5 个样本之前测定一次试剂空白用于检查和控制试剂污染和实验器具沾污。每隔 10 个样本进行一次重复测定和标准点校验, 以保证每一轮分析的精确度和准确度。为减小分析过程沾污的可能性所有的采样器具和实验用器具都经事先清洗、甲醇淋洗和脱 PFOS 水冲洗。避免在分析过程中使用特弗隆材质的试样瓶和具线塞等器具。本次监测中, 2 个实验室过程空白和 3 个野外空白样本均未检出分析目标物。样本重复测定和标准曲线校验的重现性均在相对偏差 5% 以内, 次表层双份样的相对偏差在 10% 以内, 微表层双份样测定结果的相对偏差在 15% 以内。

2.6 数据分析与处理

数据的统计分析采用了 SPSS (version 13.0, SPSS Inc.) 计算机程序。对于小于定量限的数据, 指定为 $LOQ/\sqrt{2}$ 进行数据分析。对于进行了双份样测定的点位和重复测定的样本采用平均值进行统计。对于环境调查中得到的非正态分布的数据组, 采用 Wilcoxon 配对检验进行比较以确定两组配对数据之间的统计差异。只有当 $p < 0.05$, 置信水平达到 95% 时, 才确定差异是显著的。

2.7 表面张力测定

采用具有控温功能的表面张力仪(K100, 德国)测定溶液的表面张力。实验中使用的不同盐度的海水系按 Rely 配方采用去离子水和分析纯试剂配制而成。表面张力测定时应注意保证铂片的最低端与液体表面成一直线。测定之前要充分清洗铂片表面, 以残留物改变其表面特性使样品的接触角发生改变。

表面张力仪参数设定为: 测定时间 60 s, 测定次数 10 次, 取其中 5 个数的算术平均数。对于实验测得的表面张力等温线数据, 采用分段三次多项式拟合得到分段函数表达式, 进而求得导数表达式和导数。

3 结果与讨论

PFOA 和 PFNA 在微表层和次表层中的浓度、微表层富集系数以及 PFNA 与 PFOA 浓度比值的调查结果见表 1。调查结果显示 PFOA 和 PFNA 在黄海北部开阔海域微表层中的浓度分别为 1.92~17.66 ng/L 和 0.40~9.30 ng/L, 几何均值为 4.27 和 1.38 ng/L; 在次表层中的浓度依次为 0.38~4.30 ng/L 和 0.07~0.30 ng/L, 几何均值为 1.68 和 0.17 ng/L。PFOA 的微表层富集系数为 1.0~17, 几何平均值为 2.5; PFNA 为 2.1~42, 几何均值 8.2。相比较而言, PFNA 的微表层富集系数高于 PFOA。统计对比证明了其差异具有显著性($n=16$, $p < 0.001$, 2-tailed)。

由于富集系数的差异, PFOA 和 PFNA 在微表层中的分布与次表层海水显著不同。次表层海水中 PFNA 与 PFOA 浓度的比值为 0.07~0.26, 几何平均值为 0.10。这一均值与文献报道的按这两种化合物的全球历史生产和排放量估计的均值相吻合, 也与其他研究者观察到的海水中的比值相一致^[2]。微表层中的 PFNA 与 PFOA 浓度的比值范围为 0.04~2.03, 具有较高的几何平均值 0.33。统计检验证明了微表层中 PFNA 与 PFOA 浓度比值与次表层海水中的比值具有显著性差异($n=16$, $p=0.002$, 2-tailed)。海洋微表层中全氟羧酸盐同系物的分布特征显著不同于次表层海水, 可以为研究与微表层相关的 PFCs 来源和迁移途径提供线索。

PFOA 和 PFNA 的微表层富集系数在各点位之间变动较大。这种现象与表面活性分子易于在海面上聚集而形成斑块或者条带状的薄膜—海面带斑有关。有研究者提出平均风速小于 6~7 m/s 是海面能够形成海面带斑的先决条件^[27]。这种现象导致了疏水性污染物在微表层中分布不均匀。通常情况下, 当微表层样品采集于海面带斑区域之中时, 可以观察到较高浓度的表面活性剂类物质; 相反就会得到较低浓度的结果^[28]。由于全氟表面活性剂的水、油双疏特性, 此类表面活性剂形成的海面带斑与其他烃基类表面

活性剂形成的海面带斑互不相容. 当采集到全氟表面活性剂类海面带斑时就会观察到高倍数的微表层富集系数; 而当采样点落在其他烃基类表面活性剂形成的海面带斑区域内时就会观察到较低微表层富集系数、甚至观察不到 PFCs 在微表层中的富集现象. 同时, 风浪作用能够扰乱、甚至摧毁微表层结构^[18]. 因此, 实际海洋微表层中污染物的富集倍数会因时因地随着污染物来源、水动力学状况和气象条件而变化. 采用玻璃板法在 2006 年初冬对大连沿岸海域 PFOA 和 PFOA 微表层富集系数的观察结果体现出近岸点位高于离岸点位的向海变化趋势和同一个点位的微表层富集系数会随时间变动的特征^[18]. 其中 PFOA 微表层富集系数为 1.2~1.8. 这些数据略低于本次采用钢丝法在夏季观测的 PFOA 微表层富集系数的几何均值(2.5). 由于观测的微表层富集倍数与采样方法有关, 这两次监测数据不易直接对比^[18].

4 影响因素分析

为了考察浓度、温度、盐度变化对全氟表面活性剂海水微表层富集的影响, 本文测定了 0~30℃, 盐度在 0~40‰ 范围内 PFOA 水和海水溶液的表面张力等温线. 通过 Gibbs 公式将表面张力等温线数据换算成表面超量, 进一步得到 $c/\Gamma \sim c$ 图线和其线性回归方程. 将之与 Longmuir 方程相对比得到 Longmuir 表面富集系数. 通过观察该富集系数与各种变量的关系, 确定相应因素对 PFOA 表面富集状态的影响趋势. 从热力学角度, 对影响全氟羧酸盐微表层富集状态的因素提供定性或者半定量分析. 根据 Gibbs 吸附理论, 若溶液中有过量无机盐存在时离子活度系数近于恒定, 稀溶液中活度以浓度代替后离子型表面活性剂的表面吸附公式为:

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c}, \quad (1)$$

式中: γ 为溶液表面张力, 单位 mN/m; Γ 为组分表面吸附超量, 单位 mol/cm²; c 为离子型表面活性组分的浓度, 单位 mol/L; 热力学常数 $R = 8.315 \times 10^7$; T 为绝对温标, 单位 K. 海水溶液中 n 取 1, 纯水溶液中 n 取 2.

图 2 是盐度为 30‰ 的 PFOA 海水溶液在 0℃、20℃ 和 30℃ 下的表面张力(a)和 $c/\Gamma \sim c$ (b)等温线.

图 2 盐度为 30‰ 的海水 PFOA 溶液在 0℃、20℃ 和 30℃ 下的表面张力(a)和 $c/\Gamma \sim c$ (b)等温线

将 $c/\Gamma \sim c$ 数据做线性回归得到三个不同温度下的回归方程:

$$\begin{aligned} &0^\circ\text{C 时,} \\ &y = 2.38 \times 10^9 x + 5.26 \times 10^4, \\ &r^2 = 0.9999; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &20^\circ\text{C 时,} \\ &y = 2.45 \times 10^9 x + 7.17 \times 10^4, \\ &r^2 = 0.9999; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &30^\circ\text{C 时,} \\ &y = 2.61 \times 10^9 x + 8.23 \times 10^4, \\ &r^2 = 0.9999. \end{aligned}$$

由线性回归结果可见, PFOA 海水溶液的 $c/\Gamma \sim c$ 图线具有良好的线性. 这与 Longmuir 型吸附等温方程 2 所表达的直线关系相一致.

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m \cdot k} + \frac{c}{\Gamma_m}, \quad (2)$$

式中: k 为吸附平衡常数; c 为溶液浓度, 单位 mol/L; Γ 为吸附量、 Γ_m 为饱和吸附量, 单位 mol/cm².

在 Longmuir 吸附模型中, Γ/c 表达的物理含义为表面吸附浓度与溶液体相浓度的比值, 体现了表面

相对体相中的污染物的富集状况,因而将之称为Longmuir表面富集系数($f = \Gamma/c$).相应地将 $f_l = \Gamma_m \cdot k$ 称为Longmuir超稀溶液表面富集系数.将之代入方程2,变形以后可得到 f 与溶液浓度的关系式3~4:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{\Gamma_m} \cdot c + \frac{1}{f_l}, \tag{3}$$

$$f = \frac{f_l}{1 + k \cdot c}. \tag{4}$$

在一定温度下对于某种特定的表面活性剂溶液, Γ_m 与 k 皆为常数,即 f_l 为常数.由公式(4)可见, f 会随着溶液浓度的增加而下降.当浓度达到 cmc 时,溶液中单分子离散态的表面活性剂的浓度达到最大值,此时 f 达到最小值.相反随着浓度降低 f 增加,当浓度足够小时(超稀溶液, $k \cdot c \ll 1$)趋近最大值,即Longmuir超稀溶液表面富集系数.表2为依据盐度为30‰的海水PFOA溶液在三个不同温度下的 $c/\Gamma \sim c$ 回归方程确定的 f_l 和 Γ_m 测定结果.30℃、盐度为30‰的海水溶液中,由 Γ_m 换算的PFOA的单元截面积为 $41.0 \text{ \AA}^2$.这与文献报道的全氟羧酸钠盐(NaPFN)的单元截面积值($43.1 \pm 3.4 \text{ \AA}^2$)相接近^[29].理论上, PFOA和PFNA应具有相近的单元截面积.但海水中的盐份导致其吸附层排列更加紧密,同时因PFOA较PFNA少一个 CF_2 基团而略有差异. Γ_m 的实验结果验证了表面张力测量实验结果的可信性.

表2 盐度30‰的海水中PFOA在不同温度下的Longmuir超稀溶液富集系数和饱和吸附量(mol/cm^2)

	0℃	20℃	30℃
Γ_m	4.2×10^{-10}	4.1×10^{-10}	3.8×10^{-10}
f_l	1.9×10^{-5}	1.4×10^{-5}	1.2×10^{-5}

在实际海洋水环境中, PFOA类污染物的浓度范围仅为 ng/L 数量级,通常沿岸和部分海湾最高浓度水平也不超过 $\sim 10^2 \text{ ng}/\text{L}$ 数量级.利用表2中的参数可以判断其满足 $k \cdot c \ll 1$ 的条件,因此PFOA的表面吸附状态可采用Longmuir超稀溶液表面富集系数表征.可见在实际海洋环境浓度范围内,浓度变化和分布差异不足以改变其微表层富集系数.

当温度变化时,公式 $f_l = \Gamma_m \cdot k$ 中的两个参数都会随之改变,其中 k 为吸附平衡常数:

$$k = \exp\left(-\frac{\Delta G_{ad}^0}{RT}\right). \tag{5}$$

由范特霍夫等压方程可知,温度与平衡常数的关系取决于其标准摩尔反应焓差.对于放热反应,温度升高时将导致其吸附平衡常数 k 减小;而吸热反应情况相反.饱和吸附量 Γ_m 由表面活性剂分子的单元截面积决定.当温度升高时由于分子间热运动加剧会导致表面活性剂分子的单元截面积增大,因而造成 Γ_m 随温度升高而降低.表2中实验结果表明对于PFOA在海水表面的吸附而言,两个因素共同作用的结果导致 f 随环境温度升高而减小.

盐度是影响表面吸附的另一个重要因素.一方面无机盐能够增加双电层中的反离子,从而减小了吸附层离子之间的排斥力,使排列更加紧密;另一方面可减小其 cmc 值,有利于吸附.通常情况下表面活性剂溶液中加入无机盐时会使其表面吸附量增加.图3(a)是经实验测定的温度为0℃时,盐度分别为0、30‰和40‰的水和海水PFOA溶液的表面张力等温线.

同样,通过Gibbs公式将表面张力等温线转换成 $c/\Gamma \sim c$ 图线图3(b),并做线性回归得到三个不同盐度下的回归方程:

图3 0℃盐度分别为0、30‰、40‰的PFOA水和海水溶液的表面张力(a)和 $c/\Gamma \sim c$ (b)等温线

盐度 0

$$y = 2.74 \times 10^9 x + 5.88 \times 10^5, \\ r^2 = 0.9994;$$

盐度 30‰

$$y = 2.38 \times 10^9 x + 5.26 \times 10^4, \\ r^2 = 0.9999;$$

盐度 40‰

$$y = 2.31 \times 10^9 x + 4.76 \times 10^4, \\ r^2 = 0.9999.$$

同样, 将回归方程与Longmuir吸附公式相对比, 即可得到不同盐度下的饱和吸附量 Γ_m 和Longmuir超稀溶液富集系数 f_l , 结果见表 3. 可见随着海水溶液盐度增加, PFOA 的 Γ_m 和 f_l 随之增加. 纯水溶液与盐度为 30‰~40‰的海水溶液的 f_l 相差高达一个数量级. 盐度变化对PFOA 海水表面吸附具有重要影响, 且在低盐度段影响显著, 高盐度段的影响不显著. 0℃时, 海洋表层水盐度由 30‰增加至 40‰, 由盐度变化引起的 f_l 的变化估算应在 10%以内.

表 3 温度为 0℃不同盐度海水中PFOA的饱和吸附量(mol/cm²)和Longmuir超稀溶液富集系数

盐度	0‰	30‰	40‰
Γ_m	3.6×10^{-10}	4.2×10^{-10}	4.3×10^{-10}
f_l	1.7×10^{-6}	1.9×10^{-5}	2.1×10^{-5}

另外, 由 f_l 可以估算一定厚度的环境微表层样本的理论富集倍数, 计算公式(6):

$$EF = f_l / D \times 10^7 + 1, \quad (6)$$

式中: EF 为微表层富集系数; f_l 为Longmuir超稀溶液富集系数; D 为微表层采样厚度, 单位为 μm .

当微表层采样厚度为 200 μm 时, 对于 20℃盐度为 30‰的PFOA海水溶液, 按公式 6 换算的微表层富集系数是 1.7. 这一数值与实际观测均值 2.5 相接近. 但应注意, 采用公式 6 计算的微表层富集系数仅可作为平衡假设前提下的半定量的估计值使用. 原因是 f_l 为实验数据外推结果, 其准确度受外推精度限制; 同时实际海洋微表层除了受到热力学因素制约, 还会受到各种环境因素的影响.

改变溶液pH值会影响PFOA的解离度, 进而影响其表面吸附. PFOA的酸性解离常数的 pK 值为 2.80, 说明其解离酸根和中性分子都会在水中存在, 但二者具有不同的物理化学性质和环境分配行为^[30]. 由于PFOA在水中存在解离平衡, 不同pH值时PFOA以分子形式存在的分布分数可由一元弱酸分布分数公式计算. 在pH=7 时, 每 100000 个分子中仅有 6 个以分子形式存在而其余为解离酸根; 由于海水中含有一定量的碱度从而使其pH稳定在 8.2 上下、多介于 7~9 之间, 可见PFOA在水环境中的分配行为主要取决于其解离酸根的行为. 海洋水体的pH变动引起的微表层富集的改变可以忽略不计.

5 结论

黄海北部开阔海域环境调查表明 PFOA 和 PFNA 在微表层中存在富集现象, 而且 PFNA 的富集能力高于 PFOA. 全氟羧酸盐同系物在微表层中的分布特征显著不同于次表层海水. 海洋表层水温度和盐度变化是影响 PFOA 表面富集状态的主要热力学因素. 表层水温度增加时将导致其微表层富集系数随之降低; 盐度增加导致其富集系数随之增加. 实际环境水平下的浓度和 pH 值变化所引起的微表层富集系数的改变很小.

致谢 本工作得到国家自然科学基金资助(批准号: 20837004), 特此致谢.

参考文献

- 1 Kumar K S. Fluorinated organic chemicals: A review. Res J Chem Environ, 2005, 9: 50—79
- 2 Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, Korzeniowski S H. Sources, fate, and transport of perfluorocarboxylates. Environ Sci Technol, 2006, 40: 32—44[DOI]
- 3 Paul A G, Jones K C, Sweetman A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate.

- Environ Sci Technol, 2009, 43 (2): 386—392^[DOI]
- 4 Caliebe C, Gerwinski W, Hühnerfuss H, Theobald N. Occurrence of perfluorinated organic acids in the water of the North Sea. *Organohalogen Compd*, 2004, 66: 4074—4078
- 5 Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, Horii Y, Petrick G, Gamo T. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Mar Pollut Bull*, 2005, 51: 658—668^[DOI]
- 6 Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 1339—1342^[DOI]
- 7 Shoeib M, Harner T, Ikonomou M, Kannan K. Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 1313—1320^[DOI]
- 8 Martin J W, Whittle D M, Muir D C G, Mabury S A. Perfluoroalkyl contaminants in a food web from lake Ontario. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 5379—5385^[DOI]
- 9 Kannan K, Koistinen J, Beckmen K, Evans T, Gorzelany J F, Hansen K J, Jones P D, Helle E, Nyman M, Giesy J P. Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(8): 1593—1598^[DOI]
- 10 Yeung L W Y, So M K, Jiang G, Taniyasu S, Yamashita N, Song M, Wu Y, Li J, Giesy J P, Guruge K S, Lam P K S. Perfluorooctane-sulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 715—720^[DOI]
- 11 Dai J, Li M, Jin Y, Saito N, Xu M, Wei F. Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in red panda and giant panda from China. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 5647—5652^[DOI]
- 12 So M K, Yamashita N, Taniyasu S, Jiang Q, Giesy J P, Chen K, Lam P K S. Health risks in infants associated with exposure to perfluorinated compounds in human breast milk from Zhoushan, China. *Environ Sci Technol*, 2006, 40 (9): 2924—2929
- 13 Gulkowska A, Jiang Q, So M K, Taniyasu S, Lam P K S, Yamashita N. Persistent perfluorinated acids in seafood collected from two cities of China. *Environ Sci Technol*, 2006, 40 (12): 3736—3741^[DOI]
- 14 Ju X, Jin Y, Sasaki K, Saito N. Perfluorinated surfactants in surface, subsurface water and microlayer from Dalian coastal waters in China. *Environ Sci Technol*, 2008, 42 (10): 3538—3542^[DOI]
- 15 McMurdo C J, Ellis D A, Webster E, Butler J, Christensen R D, Reid L K. Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water-air transport of gaseous PFOA. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 3969—3974^[DOI]
- 16 Zhang Z, Gong H, Liu L, Zhang C. The SML pump of carbon cycles in oceans. *Sci China Ser B-Chem*, 2006, 49: 126—132^[DOI]
- 17 Murphy D M, Thomson D S, Mahoney M J. *In situ* measurements of organics, meteoritic material, mercury, and other elements in aerosols at 5 to 19 kilometers. *Science*, 1998, 282: 1664—1669^[DOI]
- 18 Wurl O, Obbard J P. A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): A unique habitat for marine organisms. *Mar Pollut Bull*, 2004, 48: 1016—1030^[DOI]
- 19 Liu K, Dickhut R M. Effects of wind speed and particulate matter source on surface microlayer characteristics and enrichment of organic matter in the southern Chesapeake Bay. *J Geophys Res*, 1998, 103: 10571—10577^[DOI]
- 20 Yang G P, Zhang H H, Su L P, Zhou L M. Biogenic emission of dimethylsulfide (DMS) from the North Yellow Sea, China and its contribution to sulfate in aerosol during summer. *Atmos Environ*, 2009, 43: 2196—2203^[DOI]
- 21 Garrett W D. Collection of slick forming material from the sea surface. *Limnol Oceanogr*, 1965, 10: 602—605
- 22 Zuev B K, Chudinova V V, Kovalenko V V, Yagov V V. The conditions of formation of the chemical composition of the sea surface microlayer and techniques for studying organic matter in it. *Geochem Int*, 2001, 39: 702—710
- 23 Yang G P, Watanabe S, Tsunogai S. Distribution and cycling of dimethylsulfide in surface microlayer and subsurface seawater. *Mar Chem*, 2001, 76: 137—153^[DOI]
- 24 Knulst J C, Rosenberger D, Thompson B, Paatero J. Intensive sea surface microlayer investigations of open leads in the pack ice during arctic ocean 2001 expedition. *Langmuir*, 2003, 19: 10194—10199^[DOI]
- 25 Saito N, Harada K, Inoue K, Sasaki K, Yoshinaga T, Koizumi A. Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *J Occup Health*, 2004, 46: 49—59^[DOI]
- 26 Saito N, Sasaki K, Nakatome K, Harada K, Yoshinaga T, Koizumi A. Perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2003, 45: 149—158^[DOI]
- 27 Romano J C, Garabetian F. Photographic records of sea-surface microlayers as a survey of pollution daily rhythm in coastal waters. *Mar Environ Res*, 1996, 41: 265—279^[DOI]

- 28 Garabetian F, Romano J C, Paul R, Sigoillot J C. Organic matter composition and pollutant enrichment of sea surface microlayer inside and outside slicks. *Mar Environ Res*, 1993, 35: 323—339[DOI]
- 29 Downer A, Eastoe J, Pitt A R, Penfold J, Heenan R K. Adsorption and micellisation of partially- and fully-fluorinated surfactants. *Colloids Surf A*, 1999, 156: 33—48[DOI]
- 30 Goss K U. The pK_a values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(2): 456—458[DOI]

Enrichment phenomena and affect factors of Perfluorinated carboxylates in sea surface microlayer

JU XiaoDong^{1,2}, JIN YiHe^{1*}, LIU Li³, YU QiLin³, SASAKI Kazuaki⁴ & SAITO Norimitsu⁴

1 School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Liaoning 116023, China;

2 Eastern Liaoning University, Liaoning 118000, China;

3 China Medical University, Liaoning 110001, China

4 Research Institute for Environmental Sciences and Public Health of Iwate Prefecture, 0200852, Morioka Iwate, Japan

Abstract: Through environmental investigation in Chinese Northern Yellow Sea and laboratory surface tension measurements, the enrichment phenomena of perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorononanoate (PFNA) in the sea surface microlayer were observed and discussed. PFOA and PFNA concentrations in sea surface microlayer collected with a stainless steel screen (with a depth of 200 μm) ranged 1.92~17.66 ng/L (geomean 4.27 ng/L) and 0.40~9.30 ng/L (geomean 1.38 ng/L). The geomeans of enrichment factors were 2.5(1.0~17) and 8.2(2.1~42). PFNA to PFOA mean ratio was 0.33 that was significantly higher than that in subsurface water(0.10). Temperature and salinity are the two main thermodynamic factors that affect their adsorptions in sea surface microlayer. When temperature rises, surface adsorptions decrease; while salinity increases, adsorptions increase.

Keywords: PFOA, PFNA, sea surface microlayer, enrichment factor, affect factors