



Toxics-Free
China

无毒先锋

第05期

DETOXIFICATION FILE

解毒档案

全氟和多氟化合物 (PFAS)

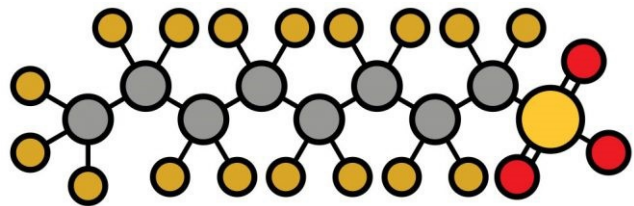
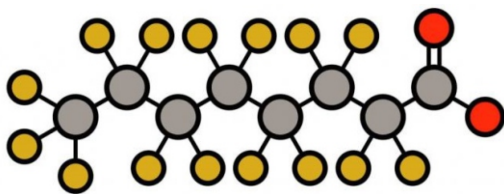
—— 需要被消除的持久性有机污染物

PFAS是什么？



PFAS（全氟和多氟化合物）是一大类含氟有机化合物，全氟化合物的每个碳原子都与氟原子形成C-F共价键，多氟化合物中则除了含有C-F键外，还有C-H键。

目前产品或环境中存在的全氟和多氟化合物主要有全氟烷基羧酸类（PFCA）、全氟烷基磺酸类（PFSA）、全氟烷基磺酰胺类（FOSA）、氟化调聚醇（FTOH）和全氟磷酸及其酯等。其中全氟辛烷磺酸（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）是环境中存在的最典型的两种全氟化合物，也是多种PFAS在环境中转化的最终产物。



由于其具有一系列卓越的物理化学性能，比如可以抵抗高温和不沾水、油以及污渍，PFAS多被用作涂料的表面活性剂，可用于覆盖与酸或碱接触的表面。

PFOS和PFOA是两种最为人熟悉的PFAS。PFOS用途广泛，出现在各种产品和工艺中，包括泡沫灭火剂、地毯、皮革制品、室内装潢、包装、工业和家用清洁剂、杀虫剂、照相、半导体制造、液压液、导管和金属电镀等。PFOA则多被用于制造不粘锅，也存在于纺织品、泡沫灭火剂和医疗设备中。



Shampoo 洗发水

Non-stick Cookware 不粘锅具

Stain Resistance Product 不锈产品

Photography 摄影

Firefighting Foams 灭火剂

Fast Food Packaging 快餐盒

Pesticides 杀虫剂

Paints 油漆

PFAS对健康的危害

具有极高的化学键能的C-F共价键使得PFAS普遍具有难以光解、水解和被生物降解的特性，因此许多PFAS具有环境持久性，并可沿食物链累积放大。

众多研究表明，PFAS是无处不在的全球性污染物^[1-6]，并且人类的血液、尿液和母乳中都已检测到PFAS。鉴于其潜在的毒性和持久性，PFAS可能对人类的健康造成不利的影响[7-12]。其中，PFOS具有极强的持久性，对哺乳动物有毒，已在远离人为来源的北极动物体内发现，并且在人体血液和母乳中也经常检测到。PFOA则与人类的某些严重疾病之间存在联系，包括高胆固醇、溃疡性结肠炎、甲状腺疾病、睾丸癌、肾癌和妊娠高血压等。



PFAS影响精子 图片来源: theintercept.com

PFAS在人体内的时间：

长链PFAS在人体内估计的半衰期为2-9年，具体如下：

PFOA: 2-4年；

PFOS: 5-6年；

PFHxS: 8-9年。

PFAS的健康影响的研究：

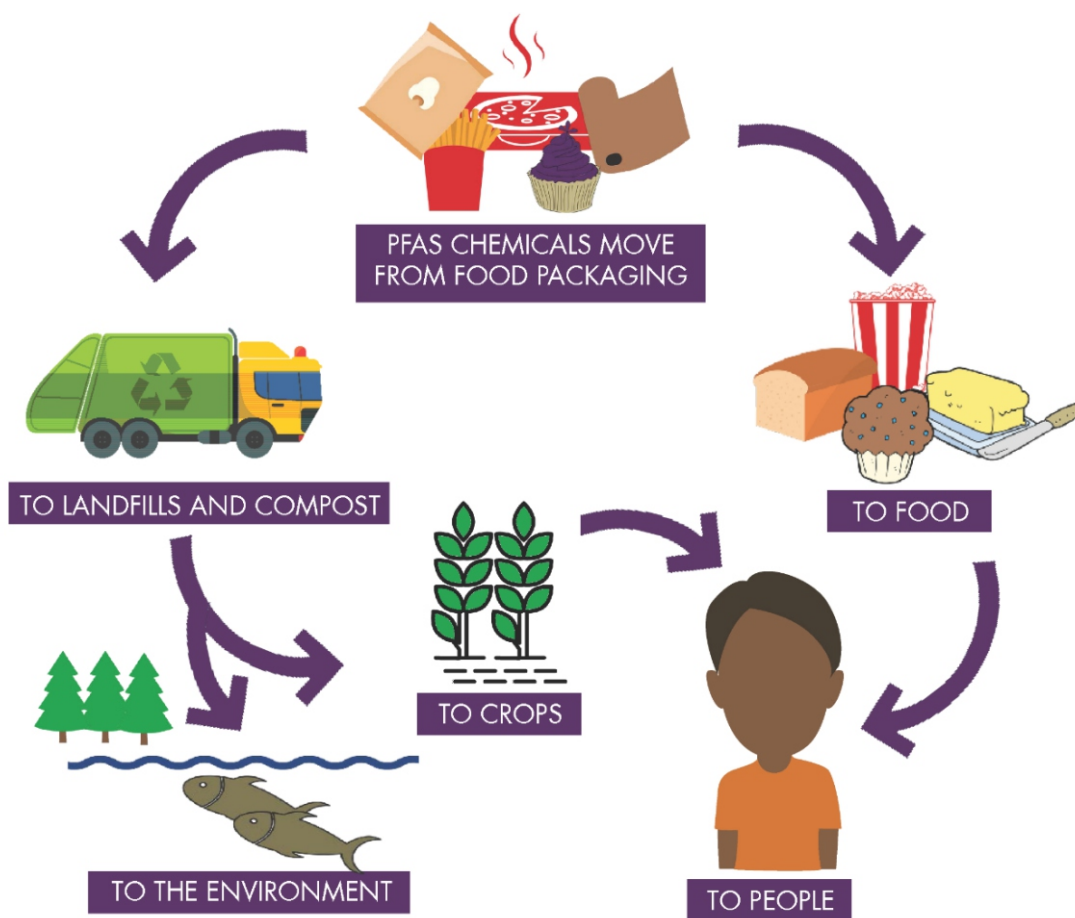
- 人体内的PFOA和PFOS含量与人体血清中的肝细胞损伤标志物谷氨酸转氨酶浓度成正相关。^[7]
- 儿童血清中浓度最高的全氟化合物是PFOS和PFOA，数据表明其与5岁和7岁儿童常规免疫接种的免疫反应降低有关。^[8]
- 人体血液内的PFOS和PFOA等全氟化合物含量与慢性肾病（CKD）正相关，这种关联与年龄、性别、种族/民族、体重指数以及糖尿病、高血压和血清胆固醇水平等无关。^[9]
- 对受PFOA水污染影响的青少年研究表明，其血液内的PFOA和PFOS含量与其青春期的推迟有关。^[10]
- 儿童体内的PFOS等全氟化合物的水平与其反应抑制受损有关。^[11]
- 人体血液和精液内的全氟化合物的水平增加会导致精液质量、睾丸体积、阴茎长度等指标降低，其可以影响雄性激素，可能会导致男性不育。^[12]

人体暴露于PFAS的途径

对于一般人群，PFAS暴露的主要方式是食物摄入，包括：

- 饮用受污染的水；
- 摄取受PFAS污染的食物，如某些类型的鱼类和贝类；
- 食用含有PFAS的材料包装的食品；
- 通过接触经PFAS表面处理的日用品后摄入（主要是婴幼儿）。

参与生产或使用含PFAS产品的工人的PFAS暴露水平比一般人群更高。



PFAS进入人体的途径 图片来源：mitechnews.com

PFAS chemicals move from food packaging: 食品包装中的 PFAS

To landfills and compost: 进入填埋场和堆肥

To crops: 进入农作物

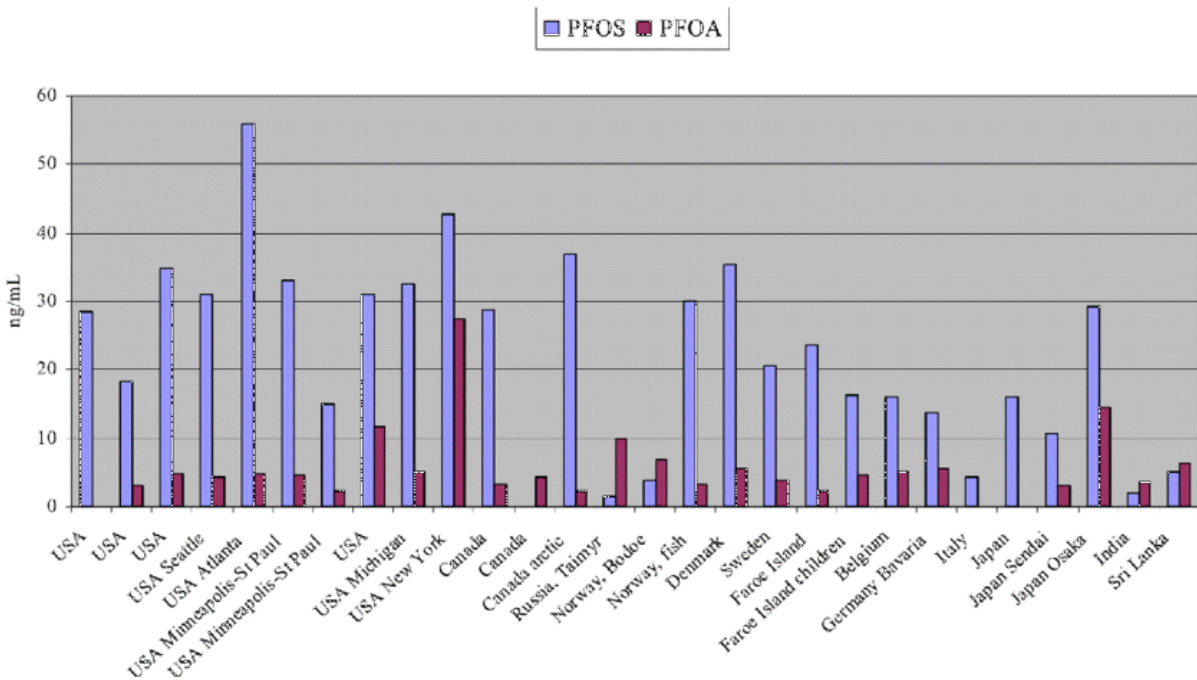
To the environment: 进入环境

To food: 进入食物

To people: 进入人体

PFAS已在全球各地的生物和人类体内检出

- 在加拿大北极地区的北极熊、环斑海豹、北极狐、水貂、潜鸟、鲑鱼、海鸠和鱼类中，大部分样品中都检测到PFOS，其中北极熊的肝脏中浓度最高。在水貂中，全氟壬酸（PFNA）的浓度超过PFOS。^[1]
- 在南极的企鹅和海豹的体内发现了PFOS等全氟化合物的存在，其中对企鹅卵和海豹幼崽的研究表明，PFOS在卵生动物和胎生动物体内均可以传递给后代。^[2]
- 在青藏高原湖泊的鱼类体内发现了全氟化合物，在59个样本中，96%含有PFOS。^[3]
- PFAS已成为渤海地区贝类产品安全的威胁，PFOA在贝类样品中检出率最高（98.3%），检测水平占PFAS总浓度的87.2%。最高水平的PFA存在于蛤中，其次是贻贝、扇贝、海螺和牡蛎。^[4]
- 在中国12个城市的233份人体全血样本中100%检测到全氟化合物，主要是PFOS。^[5]
- 在格陵兰岛上的因纽特人的血清中发现了高出一般人群水平的PFOS和PFOA含量浓度，海产品摄入量、年龄和生活区域是决定体内PFOS浓度的重要因素。^[6]



PFOS及PFOA血液含量 图片来源: researchgate.net

典型污染事件

美国^[13]

1998年，律师布洛特在调查农场奶牛死亡与杜邦公司的垃圾填埋场的联系时开始了解PFOA这种化学品，在杜邦公司提供的关于该化学品的大量资料中，他发现了杜邦公司多年来一直想要隐瞒该化学品有毒有害的事实。

杜邦公司一开始就意识到PFOA对人类健康的影响。1981年，在杜邦公司特氟龙（PFAS的一种，被用作不粘锅涂层）生产线工作的8名女性中，有两个生出了先天缺陷的孩子。1993年，一份杜邦办公室备忘录显示，研究人员找到了一种毒性更低、在人体内停留时间更短的化学品，但替代的计划由于PFOA带来的巨大利润被叫停。

在很长时间里，杜邦公司通过排污管将PFOA排入俄亥俄河，还把7100吨含有这一成分的淤泥丢弃在露天深坑里，使PFOA渗入城市的饮用水系统。

调查显示，几乎所有美国人的血液中都有PFOA，而其对儿童的影响尤其明显，因为在一些孩子身上发现了最高的PFOA含量。

2005年因PFOA造成的环境污染，杜邦公司被处以1650万美元的罚款，并为工厂周围的70,000多名居民提供高达2.35亿美元的医疗监护。

2006年，美国环保署发布禁令，2015年年内必须在国内彻底停止使用特氟龙。2013年，杜邦公司停产PFOA，全球其他五家生产PFOA的公司也陆续停产。

至2017年，共有3,550多起针对杜邦公司PFOA污染的个人诉讼，杜邦公司累计赔偿达6.71亿美元。2018年，3M、杜邦和Chemours等PFAS制造商再次遭到集体诉讼，此次诉讼针对的是整类PFAS化学品，包括GenX等新的替代产品。



被PFAS污染的美国 图片来源: theintercept.com

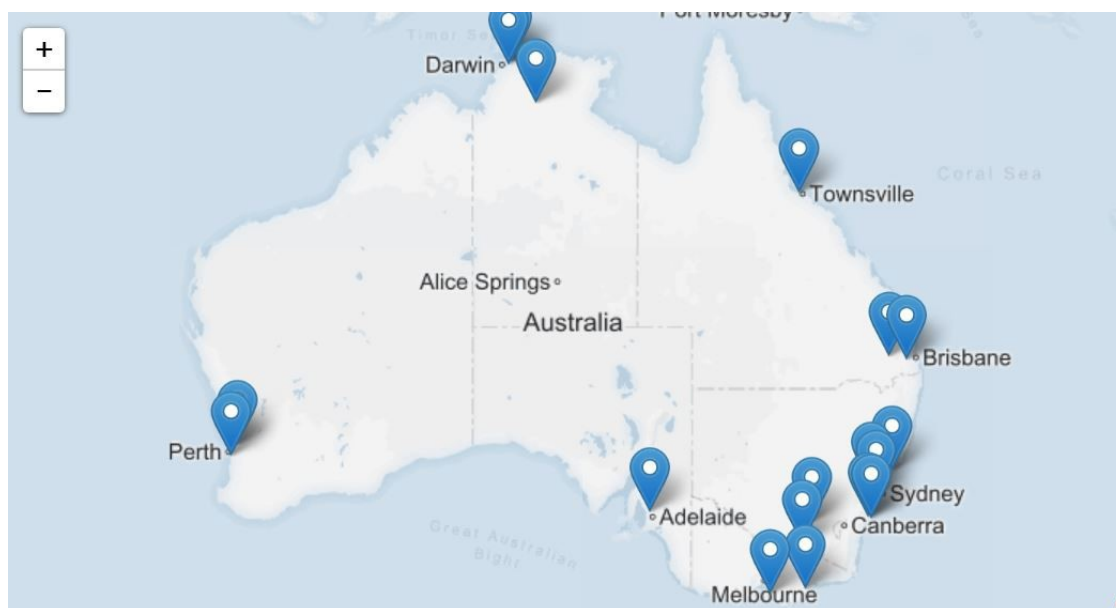
澳大利亚

2018年，澳大利亚发现泡沫灭火剂可能在整个澳大利亚的消防站、国防部以及警察设施处都造成了PFAS污染，健康专家称其为“新的石棉”。此前，人们在堪培拉机场的土壤和地下水中发现了有潜在危害的

化学品PFAS类物质。PFAS存在于消防人员使用的水成膜泡沫灭火剂中，该灭火剂在澳大利亚的各个机场使用，垃圾填埋场和污水处理设施也可能是污染的源头。

这很快成为了澳大利亚全国性的化学品污染事件，澳大利亚国防部对该国受化学品污染的28个地点展开调查，国防部还向新南威尔士州空军基地附近的居民发出食品污染警告，建议其不要食用本地出产的鱼类、鸡蛋和肉类，联邦议会建议对受PFAS污染影响的居民提供经济补偿。

澳大利亚外交、国防和贸易联合常务委员会在调查联邦政府过去七个月对污染场地的处理后，向议会提交报告，建议任命一名协调员专门处理PFAS问题，并实施更长期的居民血液检测计划以追踪其健康影响。而早在2013年，就有检测发现航空消防员的血液中有毒化学物质的含量是正常水平的20倍。^[14]



澳大利亚污染地图 图片来源: abc.net.au

韩国^[15]

2018年，根据韩国环境保护部的水调查，大邱的自来水中发现了两种全氟化合物——全氟己环磺酸(PFHxS)和全氟辛酸(PFOA)，这导致大邱居民抢购超市里的瓶装水。

在5月17日至6月8日在龟尾水处理厂中发现的PFHxS的浓度5.8微克/升，远高于其他国家水质指南中推荐的最高值，是加拿大(0.6微克/升)的10倍，澳大利亚(0.07微克/升)的80倍。虽然之后政府已采取措施降低水中的全氟化合物含量，但公众仍然感到恐慌。

各国监管情况

美国

美国联邦政府的《有毒物质控制法案》、《安全饮用水法案》等都涉及对PFAS的监测，美国环保署给出了水中PFOA和PFOS浓度的健康建议值。而多个州都通过针对PFAS暴露的标准和相应法规措施。

欧洲

2010年3月17日，欧盟委员会通过了关于监测食品中PFAS的建议（2010/161/EC）。欧洲食品安全局目前正在收集遵循此建议的监测数据。

2017年6月14日，欧盟官方公报发布法规EU 2017/1000，对欧盟REACH法规（“化学品注册、评估、许可和限制”法规，欧盟以此进入其市场的所有化学品进行预防性管理）进行修订，新增一项限制物质——全氟辛酸（PFOA）及其盐类和相关物质。根据该法规，2020年7月4日起，PFOA及其盐类含量 ≥ 25 ppb，或PFOA相关物质单项或者总含量 ≥ 1000 ppb的物品或混合物，不得用于生产或投放市场。保署给出了水中PFOA和PFOS浓度的健康建议值。而多个州都通过针对PFAS暴露的标准和相应法规措施。

中国

2008年，国家环保总局发布第一批“高污染、高环境风险”产品名录。名录中包括了“高温热熔融成膜的不粘锅氟树脂涂料”、“高温热熔融成膜的厨具用防粘氟树脂涂料”和“高温热熔融成膜的食品机械防粘氟树脂涂料”等使用PFOA做表面活性剂的产品。

2011年，国家发改委发布《产业结构调整指导目录（2011年本）》，其中鼓励类产业包括“全氟辛基磺酰化合物（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）及其盐类替代品和替代技术的开发和应用”，限制类产业包括“全氟辛基磺酰化合物（PFOS）和全氟辛酸（PFOA）”。

2014年环境保护部等十二部委发布联合公告称，“自2014年3月26日起，禁止全氟辛基磺酸及其盐类（PFOS）和全氟辛基磺酰氟（PFOSF）除特定豁免和可接受用途外的生产、流通、使用和进出口。对于特定豁免用途的，应抓紧研发替代品，确保豁免到期前全部淘汰；对于可接受用途的，应加强管理及风险防范，并努力逐步淘汰其生产和使用。

2017年，环保部发布《环境保护综合名录（2017年版）》，再次将“全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟（PFOS/PFOSF）”、“以PFOA为助剂的不粘锅氟树脂涂料”和“以PFOA为助剂的厨具用防粘氟树脂涂料”列入“高污染、高环境风险”产品目录。

目前中国暂无PFAS相关监管方面的法规，而由于美国和欧盟的PFOS和PFOA的产量减少，其在中国的产量增加了两倍。

据调查新闻网站theintercept.com最近发布的一篇名为《The Teflon Toxin Goes to China》的文章估算，中国每年生产64-292吨PFOA，每年的排放量高达168吨。据估计，中国每年生产110-220吨PFOS，为全世界最高^[16]。

通过对PFOA进行全生命周期分析^[17]，可以发现，其在生产和使用、废物管理和环境储存的过程中均会向环境中释放。根据2012年的数据估算，使用过程中的排放量高达33.3吨，生产过程中的排放量为3.9吨，而在废物管理过程中，通过污水处理厂释放入环境的高达28.2吨。因此，减少PFOA的控制措施，应侧重于使用可靠的替代品，并使用有效的处理技术从污水处理厂减少排放。

国际公约对PFAS的限制要求

《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》（以下简称《公约》）是国际社会为了加强化学品的管理、减少化学品尤其是有毒有害化学品引起的危害而达成的多边环境协议，于2001年5月22日在瑞典斯德哥尔摩召开的一次全权代表会议上通过。《公约》于2004年5月17日，即第五十份与《公约》有关的批准、接受、核准或加入文书提交九十日后，开始生效。目前有124个缔约国，其中包括中国。

持久性有机污染物（POPs）是指高毒性的、持久的、易于生物积累并在环境中长距离转移的化学品，是一类高度危险的化学污染物，被认为会严重威胁全球人类健康和生态系统。

2009年，在第四届《斯德哥尔摩公约》缔约方大会上，PFOS被列入限制使用清单，但豁免其可在某些用途使用，具体内容如下：

1 所有缔约方均应停止生产和使用全氟辛基磺酸（PFOS）及其盐类和全氟辛基磺酰氟（PFOSF），但本

附件第一部分规定的那些通知秘书处打算生产和（或）使用它们并用于可接受用途的缔约方除外。因此，设立了可接受用途登记簿，向公众开放。秘书处应保留可接受用途登记簿。如果尚未列入可接受用途登记簿的缔约方决定请求在列于本附件第一部分的接受用途范围内使用全氟辛基磺酸（PFOS）及其盐类和全氟辛基磺酰氟（PFOSF）该缔约方应当尽快通知秘书处，以将其增列至该登记簿。

2 生产和（或）使用这些化学品的缔约方应酌情考虑诸如公约附件C第五部分所载的有关最佳可行技术和最佳环境实践的一般性指导的相关部分等提供的指导。

3 使用和（或）生产这些化学品的各缔约方应每四年一次就消除全氟辛基磺酸（PFOS）及其盐类和全氟辛基磺酰氟（PFOSF）方面的进展情况进行汇报，并依照公约第15条并在依照该条进行的汇报过程中将其有关上述进展情况提交缔约方大会。

其可接受使用和豁免使用领域包括：

1. 可接受用途：

根据本附件第三部分用于下列可接受用途，或在生产下列可接受用途的化学品的过程中用作中间体

- 照片成像
- 半导体器件的光阻剂和防反射涂层
- 化合物半导体和陶瓷滤芯的刻蚀剂
- 航空液压油
- 只用于闭环系统的金属电镀（硬金属电镀）
- 某些医疗设备（比如乙烯四氟乙烯共聚物（ETFE）层和无线电屏蔽ETFE的生产，体外诊断医疗设备和CCD滤色仪）
- 灭火泡沫
- 用于控制切叶蚁（美叶切蚁属和刺切蚁属）的昆虫毒饵

2. 特定豁免：

用于下列特定用途，或在生产下列可接受用途的化学品的过程中用作中间体：

- 半导体和液晶显示器（LCD）行业所用的光掩膜
- 金属电镀（硬金属电镀）
- 金属电镀（装饰电镀）
- 某些彩色打印机和彩色复印机的电子和电器元件
- 用于控制红火蚁和白蚁的杀虫剂
- 化学采油
- 地毯
- 皮革和服装
- 纺织品和室内装饰
- 纸和包装
- 涂料和涂料添加剂
- 橡胶和塑料

2018年，持久性有机污染物审查委员会第14次会议在罗马召开，会议最终审议通过了全氟己基磺酸（PFHxS）、其盐类及其相关化合物风险简介草案，强化了PFOA及其盐类和PFOA相关化合物增列提案，通过了建议调整PFOS及其盐类和全氟辛基磺酰氟（PFOSF）豁免用途的提案。会议最终建议将PFOA类物质列入《公约》附件A，建议保留PFOSF类物质用于控制切叶蚁的昆虫毒饵一项可接受用途，消防和封闭体系硬金属电镀从可接受用途调整为特定豁免用途。委员会还建议严格限制在泡沫灭火剂中使用PFOS和PFOA，提议在消防领域使用其无氟替代品。



斯德哥尔摩公约LOGO 图片来源: wikipedia.org



POPs 图片来源: kalicikirteticiler.com

参考文献

- [1] Martin J W, Smithwick M M, Braune B M, et al. Identification of long - chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic [J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(2): 373 - 380
- [2] Schiavone A, Corsolini S, Kannan K, et al. Perfluorinated contaminants in fur seal pups and penguin eggs from South Shetland, Antarctica [J]. Science of the Total Environment, 2009, 407(12): 3899 - 3904
- [3] Shi Y, Pan Y, Yang R, et al. Occurrence of perfluorinated compounds in fish from Qinghai-Tibetan Plateau [J]. Environment International, 2010, 36(1): 46 - 50
- [4] Guo, M., Zheng, G., Peng, J., Meng, D., Wu, H., Tan, Z., Li, F. and Zhai, Y. Distribution of perfluorinated alkyl substances in marine shellfish along the Chinese Bohai Sea coast[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2019,10(1): pp.1-10.
- [5] Pan Y, Shi Y, Wang J, et al. Concentrations of perfluorinated compounds in human blood from twelve cities in China [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2010, 29(12): 2695 - 2701
- [6] Lindh C H, Rylander L, Toft G, et al. Blood serum concentrations of perfluorinated compounds in men from Greenlandic Inuit and European populations [J].Chemosphere, 2012, 88(11): 1269 - 1275
- [7] Gallo V, Leonardi G, Genser B, et al. Serum perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) concentrations and liver function biomarkers in a population with elevated PFOA exposure [J]. Environmental Health Perspectives, 2012, 120 (5): 655 - 660
- [8] Grandjean P, Andersen E W, Budtz-Jorgensen E., et al. Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds [J]. Jama-Journal of the American Medical Association, 2012, 307 (4): 391 - 397
- [9] Shankar A, Xiao J, Ducatman A. Perfluoroalkyl chemicals and chronic kidney disease in US adults [J]. American Journal of Epidemiology, 2011, 174(8): 893 - 900
- [10] Lopez - Espinosa M J, Fletcher T, Armstrong B, et al. Association of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) with age of puberty among children living near a chemical plant [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45 (19): 8160 - 8166
- [11] Gump B B, Wu Q, Dumas A K, et al. Perfluorochemical (PFC) exposure in children: Associations with impaired response inhibition [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 45(19): 8151 - 8159
- [12] Di Nisio, A., Sabovic, I., Valente, U., Tescari, S., Rocca, M.S., Guidolin, D., Dall'Acqua, S., Acquasaliente, L., Pozzi, N., Plebani, M. and Garolla, A., 2018. Endocrine disruption of androgenic activity by perfluoroalkyl substances: clinical and experimental evidence. The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism.
- [13] <https://www.nytimes.com/2016/01/10/magazine/the-lawyer-who-became-duponts-worst-nightmare.html>
- [14] <https://www.abc.net.au/news/2018-07-31/pfas-levels-high-in-aviation-firefighters-documents-reveal/10052660>
- [15] <https://pfasproject.com/2018/06/29/panic-after-chemicals-found-in-daegu-south-korea-drinking-water/>
- [16] <https://theintercept.com/2016/09/15/the-teflon-toxin-goes-to-china/>
- [17] Meng, J., Lu, Y., Wang, T., Wang, P., Giesy, J.P., Sweetman, A.J. and Li, Q., 2017. Life cycle analysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) and its salts in China. Environmental Science and Pollution Research, 24(12), pp.11254-11264.



无毒先锋

- 本刊是“深圳市零废弃环保公益事业发展中心”实施的“化学品管理民间网络与能力建设”项目的一部分，该项目是由联合国开发计划署负责管理的全球环境基金小额赠款计划支持的。
- 同时感谢北京市企业家环保基金会（阿拉善SEE）提供部分资金支持。本文内容及意见仅代表主办单位的观点，与阿拉善SEE的立场或政策无关。



SGP The GEF Small Grants Programme



阿拉善SEE SOCIETY OF ENVIRONMENTALISTS IN CHINA

创绿家 前行者 总有支持

文字/校对：车亮，无毒先锋

版式设计：莫存柱 图片拍摄：部分专业图片来源于网络

版权所有：©深圳市零废弃环保公益事业发展中心，2019，保留所有权利

解毒档案

档案时间：2019.5

无毒先锋

第05期