

海洋环境中全氟有机污染物研究的若干进展

Progress in research on marine environmental pollution of perfluorinated chemicals

鞠晓东

(辽东学院, 辽宁 丹东 118000)

中图分类号: X55

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2010)07-0093-07

环境中的全氟辛磺酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)等全氟化合物(PFCs)是一类新的持久性有机污染物,具有肝脏、胚胎发育、生殖和神经等多种毒性。PFOS和PFOA是此类污染物的典型代表,也是其前驱体和衍生物类产品在环境中最稳定的转化产物。由于具有较高的溶解度、解离度和超强的表面活性,环境中的PFOS和PFOA绝大部分蓄积在海洋之中,易于在海气界面上富集、不易挥发,并表现出与含氯持久性有机污染物显著不同的环境行为特征。海洋是此类污染物的主要环境污染受体,是研究其水气循环、迁移机制、全球分布、生态暴露和环境影响的关键研究领域。作者在对国内外有关全氟化合物海洋环境问题的研究进行较系统综述的基础上,指出了存在的问题和今后研究的方向。

1 海洋全氟有机污染物的来源

全氟化合物的生产和使用始于20世纪50年代,主要产品为全氟辛磺酸(Perfluorooctane sulfonate, PFOS)和全氟辛酸(Perfluorooctanoate, PFOA)等化合物及其前驱体和衍生物^[1,2]。环境中的PFOS、PFOA等全氟化合物(PFCs)是一类新的持久性有机污染物(POPs),具有肝脏、胚胎发育、生殖和神经等多种毒性^[3-5]。PFOS和PFOA是此类污染物中的典型代表化合物,也是其前驱体和衍生物类产品在环境中最稳定的转化产物^[1,2]。PFOS和PFOA具有较高的水溶解度和解离度,还具有极低的水溶解后蒸气压和表观Henry常数,易于在水体中蓄积、且不易从水中挥发^[1,2]。自然界中原本没有PFCs^[2],海洋中的PFCs主要来自人类向环境中直接和间接排放的此类污染物,这些污染物可随地球水循环过程最终汇集于海

洋之中。因此,海洋水体成为PFOS和PFOA类污染物的主要环境污染受体和环境归宿单元。

1.1 污染物的直接排放

直接排放是指生产和使用此类产品过程中的排放行为^[1]。PFOS类化合物是以电化学氟化法生产的全氟辛基磺酰氟(POSF)作为中间体生产的。环境中绝大部分的PFOS被普遍认为由POSF及其衍生物降解转化而来的^[6]。依据Paul等^[6]统计的情况,1970~2002年POSF全球生产总量达到122 500 t,生产过程中的排放量估计为650~2 600 t。全氟羧酸铵(APFO)是生产PFOA等化合物的中间体。主要采用电化学氟化法生产,但有少量全氟羧酸盐类产品采用调节聚合反应工艺生产。依据Prevedouros等^[1]统计,生产过程中的排放量占总产量的5%~10%。粗略地估计5%排入大气,95%排入水体。全氟羧酸盐主要被用作氟聚合物的生产助剂,如生产聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟二乙烯(PVDF)。调查数据表明,氟聚合物生产过程中配制的APFO有61%直接排放了、14%回收了、7%损毁了,还有16%存留在氟聚合物产品中^[1]。排放的部分有23%排入空气、65%排入水体和12%排入土壤。氟聚合物生产过程中的使用排放是全球最大的历史排放源^[1]。另外,全氟羧酸盐还被用作“分散处理剂”用于将全氟聚合物溶解、分散涂敷于金属和织物表面,例如不粘锅的处理工艺。液体泡沫灭火剂(AFFF)的使用是另外一个重要的排放

收稿日期: 2010-05-10; 修回日期: 2010-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(40871019); 辽宁省教育厅项目(L2010137)

作者简介: 鞠晓东(1963-),男,山东寿光人,博士,副教授,从事环境科学研究, E-mail: xiaodong_ju@hotmail.com

源。从 1965 到 1975 年,全氟羧酸盐表面活性剂类 AFFF 被广泛使用;1970 年以后主要采用 POSF 类的 AFFF。AFFF 的使用导致了直接向城乡以及遥远地域的土壤和水体排放,船只和钻井平台常规灭火演习导致了直接向海洋排放^[1]。由于 PFCs 的特殊性能,PFOS 类产品及其 PFOA 类代用品在生产生活中得以广泛应用^[1,2,6],诸如纸张防水保护剂、表面处理剂、防水防油涂层、润滑油、油漆、除草剂、杀虫剂,也应用于家具、纺织品的尘污阻止剂、清洁剂、洗发香波、面膜纸、食品包装用品等。这些使用排放过程涉及人类生产和生活的方方面面。

1.2 污染物的间接排放

人类活动间接排放的 PFOS 和 PFOA 类污染物系指经其前驱体在环境中转化而来的化合物^[1]。虽然 PFOS 和 PFOA 在环境中难以分解和降解,但是对于部分氟化的碳氢化合物却可以部分降解^[2]。例如,存在于氟调聚物类产品当中的氟调聚乙醇(FTOHs)等杂质。这些物质能够挥发,可以通过与大气中的羟基自由基、臭氧反应或者经生物代谢而转化为稳定的全氟化合物^[7-10]。Dinglasan 等^[10]的实验表明在好氧条件下 8:2 FTOH 转化为 PFOA 的半衰期为~0.2 d/mg。这类部分氟化的碳氢化合物形成了环境中 PFCs 的前驱体。另一个潜在的间接排放源是氟调节聚合物类产品的分解。有研究显示有机氟聚合物对水解具有相当的稳定性,聚丙烯酸酯类氟化物半生命期为 1~5 年、氟化聚氨酯橡胶长达 500 年^[1]。从酯的化学性质看水解是可能的,将会导致 FTOH 的产生^[2]。仅 2002 年全球氟调聚物中间体的产量就高达 5 000~6 000 t,如果氟调节聚合物会分解产生聚合物单体的话,将会产生重大的环境影响。

1.3 径流与湿沉降输入

由于 PFOS 和 PFOA 类物质具有较强的水溶性,无论是直接排放或者间接排放进入环境中的污染物都易于随地球水循环过程汇入海洋。已有许多文献报道了地球水圈中的 PFCs 监测结果,包括地表水、地下水、降雨和降雪。日本的地表水调查进行得最彻底,主要的河流和湖泊都采了样。调查结果显示所有的地表水都被污染^[11,12]。偏远地区表层水中全氟辛酸盐(PFO)含量低至 0.1 ng/L,城区附近水域在 2~10 ng/L 范围。某些靠近点源的地方 PFO 水平更高,污染最重的东京湾和 Tama 河中监测到的最高浓度达到数百 ng/L。美国 Great Lakes 的 PFO 污染水平与

日本地表水的浓度范围基本一致^[13,14],Tennessee 河上游 PFOS 为 17~54 ng/L,下游高达 75~144 ng/L^[15]。在一次泡沫灭火剂污染事故发生后,多伦多 Etobicoke 河中的 PFOS 监测结果高达 2.2×10^6 ng/L^[16]。我国长江发源地 PFOS、PFOA 监测浓度皆小于 0.1 ng/L,而长江三角洲及入海口浓度高达 40~50 ng/L^[17]。地下水受到 PFCs 污染的事件也有报道。Schultz 等^[18]曾在美国的两个军事基地的地下水中定量检出有机氟化合物,污染是防火训练使用的 AFFF 渗入地下水造成的。Scott 等^[19]采集的美国的 3 个不同点位的降雨 PFO 含量普遍在 10 ng/L 以下,个别数值高达 50 ng/L。Stock 报道^[20]的北极降雪中的 PFOS 浓度为 0.0026~0.086 ng/L, PFOA 浓度为 0.012~0.147 ng/L, PFNA 浓度为 0.005~0.246 ng/L, PFDA 浓度<0.022 ng/L。这些数据比低纬度地区的测定值低 2~3 个数量级,有可能是其前驱体的大气传播和转化导致的。来自加拿大的空气样本的 GC-MS 分析数据表明 PFOS 和 PFOA 的前驱体 N-MeFOSE、N-EtFOSE 和 FTOH 的总含量在 183~881 pg/m³ 和 177~203 pg/m³ 范围内^[21-22]。中国沈阳市区周围 2006 年冬采集的 36 个降雪样品中全部检出 PFOS 和 PFOA^[23]。其浓度几何平均值分别为 2.0 ng/L (0.4~46.2 ng/L)和 3.6 ng/L (1.6~22.4 ng/L)。PFCs 在降雪和降雨中存在说明了其在大气中存在,同时也说明大气湿沉降是地面水污染的来源之一。由此可见,环境中的 PFCs 是人类活动排放的污染物,这些物质可经地球水循环过程而汇入海洋。

2 海域污染现状和污染分布

2.1 不同海域表层水中的 PFCs 污染

文献报道的 PFCs 海洋环境调查范围涵盖了沿岸、近海、大洋以及远离人类活动的极地海域。这些调查以表层水为主,也有对表层水和深层水的比较和对海洋微表层富集作用的观察。环境调查表明全球海域普遍受到了 PFCs 污染。南极海域、太平洋、大西洋、北大西洋、亚洲的日本、中国香港和韩国的沿岸海域以及欧洲近岸海域都有受到 PFCs 污染的报道^[24-30]。文献报道的东南亚和北海等工业化区域沿岸水样中的 PFO 在 0.2~20 ng/L,其中东南亚的个别样品竟然高达 450 ng/L^[26]。PFOS 也在全球海域内被广泛测定和检出^[25,27]。Wei 等^[28]调查的南极沿岸的 5 个点位检出了 0.005~0.0226 ng/L 的 PFOS,但未

能检出 PFOA。中心至东部太平洋的 PFOS 浓度较低为 0.001 1~0.020 ng/L, 污染较重的日本东京湾的浓度高达 12.7 ng/L。So 等^[17]检测了香港、珠江三角洲、韩国沿海等多个采样点的 PFOS, 其浓度远高于开阔大洋。中国大连市沿岸表层水中 PFOS、PFOA 浓度的几何平均值分别为 0.15 ng/L 和 0.69 ng/L, 其中大连湾内的某点位 PFOA 高达 37.55 ng/L^[30]。与邻国沿岸相比, 表层水中的此类污染物浓度略低于韩国西海岸, 远低于日本东京湾水域。该调查发现大连湾污染最重, 市区沿岸工业化和城市化程度高的黄海水域明显高于以农村和渔村为主的渤海沿岸水域的污染程度。这与国外其他研究者普遍观察到的规律相一致。表 1 中总结了 PFOS 和 PFOA 在不同海域的浓度。对比不同海域可见, PFCs 在某些沿岸海域和海湾表层水中的浓度较高, 离岸海域和陆架海域次之, 大洋和极地水域浓度最低。

表 1 全球不同海域表层水中 PFOS 和 PFOA 浓度

海 域	质量浓度(ng/L)	
	PFOS	PFOA
南极沿岸	0.005~0.0226	<0.005
太平洋中东部	0.001 1~0.02	0.015~0.062
西太平洋	0.054~0.078	0.136~0.142
大西洋	0.037~0.073	0.100~0.439
北大西洋	0.086~0.036	0.160~0.338
苏禄海	<0.017~0.109	0.088~0.51
大连沿岸	0.100~2.25	0.170~37.55
韩国沿岸	0.039~2.53	0.239~11.35
香港沿岸	0.07~2.6	0.673~5.45
珠江三角洲	0.02~12	0.24~16
日本东京湾	0.338~57.7	1.8~192

注: 数据引自参考文献[17,25,28,30]

2.2 表层水与深层水污染

Yamashita 等^[25]监测到的苏禄海深海(1 000~3 000 m) PFOS 和 PFOA 质量浓度分别为<0.017~0.024 ng/L、0.076~0.117ng/L, 而其表层水为<0.017~0.109 ng/L、0.088~0.51 ng/L。太平洋深层水(4000~4400 m)中 PFOS 和 PFOA 质量浓度分别为 0.0032~0.0034 ng/L、0.045~0.056 ng/L; 相应表层水分别为 0.0011~0.02 ng/L、0.015~0.062 ng/L。由此可见, 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趋势。由于 PFCs 仅有 50 余年的生产历史, 而海洋表层水和深层水的交换十分缓慢, 深

海水的逗留时间长达几百年^[31]。因此, 这些深海浓度数据需要进一步研究解释。

2.3 海洋微表层和气溶胶的富集

海洋微表层是海洋和大气之间的边界层, 能够富集疏水性有机物和表面活性剂类物质, 表现为一系列污染物质的源和汇^[32,34]。PFOS 和 PFOA 类全氟化合物具有超强的表面活性和表面吸附能力, 易于在水气界面上富集。因此, 海洋微表层有可能是其在环境中的一个潜在的再生污染来源。一方面, 微表层中富集的 PFCs 可随海洋气溶胶颗粒弹射进入空气之中迁移传播^[35,36]。尤其是, PFOS 和 PFOA 类物质的水溶解度较高、且不易挥发, 海洋气溶胶迁移有可能是此类污染物水气循环的主要途径, 对研究其迁移机制、全球分布等基本环境行为具有特殊意义。另一方面, 微表层又是鱼卵的孵化场所和其幼体的栖息地^[32], PFOS 类物质具有很强的生物富集和食物链放大特性, 对海洋生态系统的再生产过程有可能产生深远的影响。基于以上原因, PFCs 海洋微表层研究备受关注。在 PFCs 海洋微表层研究方面, 本文作者等^[30]开展的大连沿岸海域的环境调查工作证实了 PFCs 在微表层中存在富集现象。采用玻璃板法观察到的 PFOA 的微表层富集系数为 1.2~1.8; 而 PFOS 在 3 个近岸点位的富集系数高达 24~109, 体现出其在海面微表层中分布不均匀的特征。随后, 本文作者又对黄海北部开阔海域微表层中的 PFOA 和全氟辛酸盐(PFNA)的富集现象进行了调查研究^[37]。利用钢丝网法采集的微表层中(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, 几何均值分别为 4.27 ng/L 和 1.38 ng/L; 微表层富集系数的几何均值分别为 2.5(1.0~17)和 8.2(2.1~42)。实验和理论分析发现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^[37]。针对海水气溶胶对全氟表面活性剂的迁移问题, 加拿大研究者 McMurdo 等^[35]进行了实验室模拟研究。他们在实验海水中添加了 PFO, 并利用超声波发生装置产生气溶胶。实验表明气溶胶中 PFO 的富集倍数相对于实验海水接近 80 倍。在其后续发表的论文中^[38,39], 他们又对 PFOA/PFO 在大气中的分配行为进行了讨论和辩论, 推断气溶胶中的 PFO 有可能以气态 PFOA 分子形式由气溶胶颗粒转入大气传播。与含氟持久

性有机污染物不同, PFOA 和 PFOS 不具有挥发性, 却在包括两极的遥远地域的生态系统中广泛存在, 表现出极强的环境迁移能力。解开其在环境中的迁移机制的谜题, 是理解其全球环境分布的前提和基础。

3 海洋生物对全氟有机污染物的蓄积

研究者对几种主要 PFCs 在海洋生物体内蓄积和食物链放大潜能进行了调查。调查结果表明 PFOS 普遍地存在于水生动物组织之中, 全氟辛基磺酰胺(FOSA)、PFOA 和全氟己烷磺酸(PFHS)也存在于多种生物组织之中^[25,40,41]。从北极水域采集的浮游藻类、海星、虾、鱼和两种龟的组织样本中普遍检出了 PFOS, 但两种金枪鱼肝中的浓度低于其低营养级动物^[42]。加拿大和挪威北极圈的环颈海豹和灰海豹全血中的 PFOS 的浓度高达 3~50 $\mu\text{g/L}$, 而污染较重的波罗地海海豹血液中的浓度(14~230 $\mu\text{g/L}$)比之要高 2~10 倍^[40]。与海豹相似, 北太平洋中途岛海域的信天翁血清中的 PFOS 为 3~34 $\mu\text{g/L}$; 而污染较重的北美安大略湖的鸬鹚和海鸥血清中的浓度高于中途岛信天翁 10 倍以上^[43]。这些数据说明 PFOS 在包括两极地区的全球海洋动物体内发现, 遥远地区和开阔海域生物体中的污染水平低于受到人类活动影响程度高的工业化和城市化区域的海域。

全氟化合物具有疏水、疏油的特性, 这种物理化学性质显著不同于含氯 POPs。这种特性决定其不易在油脂中富集, 而易与蛋白质结合、特别易于在动物肝脏中积累。比利时北部安特卫普的鱼肝中检出的 PFOS 最高达 1 286 ng/g 和 7 760 ng/g(湿质量)^[42]。地中海金枪鱼肝脏中含有 87 ng/g PFOS, 阿拉斯加北极熊肝脏中含有高达 180680 ng/g PFOS(湿质量)。南极威德尔海海豹体内也检出了 PFOS。类似地, 采自加拿大、意大利、日本和韩国的鸟类肝脏中的 PFOS 在 10~1 000 ng/g 范围内^[43]。

污染物的生物蓄积行为常用两个典型指标描述。一是生物浓缩(富集)倍数(BCF), 其定义为单位质量生物样本中污染物含量/单位质量环境介质

中污染物含量。BCF 用以描述环境介质中污染物对生物体的负载能力。二是生物放大系数(BAF 或者 BMF), 定义为捕食者平均湿重浓度/被捕食者平均湿重浓度, 用以描述污染物经食物链传递过程中的生物蓄积能力。一项研究表明, 彩虹鲑鱼血中的含氟有机物浓度>肾>肝>胆汁>胆囊和性腺>动物脂肪>肌肉组织。同时在鱼鳃中发现了这些化合物, 说明这里是其吸收和清除的场所^[44]。对鱼来说通过鱼鳃从水中吸收含氟有机物可能比食物吸收更为重要^[45]。Moody 等^[46]计算了在一次 AFFF 泄漏之后河流中的 PFOS 点源暴露的 BCF, 鱼肝中的浓度与表面水的比值高达 6 300~12 500。文献报道的最高的 BCF 为 41 600, 是在日本琵琶湖中的浅蓝色食用大太阳鱼体内观察到的^[47]。东京湾 PFOS 平均 BCF 为 5 500(1 400~21 000)与实验室测定的彩虹鲑鱼肝中 PFOS 暴露相近^[47]。野外观察到的 PFOS 的 BCFs 高于氯芬和多环芳烃(PAHs), 但小于氯化程度较高的多氯联苯(PCBs)和滴滴涕(DDT)。鲸鱼以鳕鱼为食, PFOS 和 PFOA 在白鲸和北极鳕鱼之间的 BMF 分别为 9.4 和 5.4^[48]。独角鲸和鳕鱼之间分别是 8.5 和 3.1。捕食者体内的污染物远高于被捕食生物体内的含量证实了其经食物链产生的放大效应^[40,49]。

4 分析及展望

PFOA、PFOS 等全氟化合物是一类新的持久性有机污染物, 人类目前对其环境行为的了解尚存在诸多不明之处。已有研究主要涉及污染来源、迁移机制、环境分布、前驱体及其衍生物在环境中的转化、生物体内蓄积和食物链积累放大特性及其对实验动物的毒理学影响等方面。由于海洋是此类污染物在环境中的主要污染受体, 海洋 PFCs 污染的研究成为了解此类污染物的全球环境行为和环境影响的关键研究领域。目前, PFCs 海洋污染问题的研究主要是以海域污染水平调查、海洋动物的蓄积和食物链积累状况调查研究为主。这些研究有待于全面深化和进一步加强, 尤其是在海洋微表层环境行为方面:

其一、PFOS 和 PFOA 等 PFCs 具有超强的表面活性, 易于在海洋表面富集, 并有可能通过海

洋气溶胶颗粒进入大气。海洋微表层-气溶胶过程对研究其基本环境行为具有特殊作用。在已有文献中涉及海洋微表层-气溶胶过程的研究较少,且在海洋气溶胶迁移通量贡献大小方面存在争议,今后应加强研究。

其二、聚集于微表层中的 PFCs 有可能对海洋生物幼体、鱼卵等发育造成潜在的或者直接的影响和损害,对海洋生态系统的再生产过程造成深远的影响。已有研究皆偏重于海水中海洋生物对此类化合物的富集与食物链积累作用,而对于微表层中的污染暴露问题却没有触及。沿岸及其河口区域微表层往往是众多海洋生物的幼体和鱼卵的栖息地,恰恰也是此类化合物的重污染区域。开展海洋微表层 PFCs 生态暴露与生态影响研究具有重要的生态保护意义。

其三、全氟化合物性能优越、功能独特、具有广泛的应用领域,已成为人类生产和生活中不可或缺的化学产品。但是由于此类化合物的环境持久性,人类生产、使用和排放的这些化合物在环境中具有明显的积累效应。海洋对此类污染物的积累和由此引发的环境和生态问题也将随人类生产、使用和排放的积累而放大。因此,海洋 PFCs 环境问题的研究将成为一个十分重要的研究领域。

参考文献:

- [1] Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, *et al.* Sources, fate, and transport of perfluorocarboxylates[J]. **Environ Sci Technol**, 2006, 40: 32-44.
- [2] Kumar K S. Fluorinated organic chemicals: a review[J]. **Res J Chem Environ**, 2005, 9: 50-79.
- [3] Hu W, Jones P D, Upham B L, *et al.* Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated compounds in rat liver and dolphin kidney epithelial cell lines in vitro and Sprague-Dawley rats in vivo[J]. **Toxico Sci**, 2002, 68(2): 429-436.
- [4] Luebker D J, Case M T, York R G, *et al.* Two-generation reproduction and cross-foster studies of perfluorooctanesulfonate(PFOS) in rats[J]. **Toxico**, 2005, 215(1-2): 126-148.
- [5] Alexander B H, Olsen G W, Burris J M, *et al.* Mortality of employees of a perfluorooctanesulphonyl fluoride manufacturing facility[J]. **J Occup Environ Med**, 2003, 60(10): 722-729.
- [6] Paul A G, Jones K C, Sweetman A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate[J]. **Environ Sci Technol**, 2009, 43 (2): 386-392.
- [7] Ellis D A, Martin J W, De Silva A O, *et al.* Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids[J]. **Environ Sci Technol**, 2004, 38: 3 316-3 321.
- [8] D'eon J C, Hurley M D, Wallington T J, *et al.* Atmospheric chemistry of n-methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol, C₄F₉SO₂N(CH₃)CH₂CH₂OH: Kinetics and mechanism of reaction with OH-[J]. **Environ Sci Technol**, 2006, 40(6): 1 862-1 868.
- [9] Rhoads K R, Janssen E M L, Luthy R G, *et al.* Aerobic biotransformation and fate of n-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge[J]. **Environ Sci Technol**, 2008, 42(8): 2 873-2 878.
- [10] Dinglasan M J A, Ye Y, Edwards E A, *et al.* Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids[J]. **Environ Sci Technol**, 2004, 38(10): 2 857-2 864.
- [11] Saito N, Harada K, Inoue K E A. Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan[J]. **J Occup Health**, 2004, 46: 49-59.
- [12] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al.* Environmental contamination by perfluorinated carboxylates and sulfonates following the use of fire-fighting foam in Tomakomai, Japan[J]. **Organohalogen Compd**, 2004, 66: 4 063-4 068.
- [13] Boulanger B, Vargo J, Schnoor J R, *et al.* Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes water[J]. **Environ Sci Technol**, 2004, 38: 4 064-4 070.
- [14] Furdui V I. Direct measurement of perfluoroalkylated surfactants in the Great Lakes water samples[J]. **Organohalogen Compd**, 2005. 67: 211-214.
- [15] Hansen K J, Johnson H O, Eldridge J S, *et al.* Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River[J]. **Environ Sci Technol**, 2002, 36(8): 1 681-1 685.
- [16] Moody C A, Martin J W, Kwan W C, *et al.* Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke Creek[J]. **Environ Sci Technol**, 2002, 36(4): 545-551.
- [17] So M K, Taniyasu S, Yamashita N, *et al.* Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea[J]. **Environ Sci Technol**, 2004, 38:

- 4 056-4 063.
- [18] Barofsky D F, Field J A. Quantitative determination of fluorotelomer sulfonates in groundwater by LC MS/MS[J]. **Environ Sci Technol**, 2004, **38**(6): 1 828-1 835.
- [19] Scott B F, Spencer C, Mabury S A, *et al.* Poly and perfluorinated carboxylates in North American precipitation[J]. **Environ Sci Technol**, 2006, **40**(23): 7 167-7 174.
- [20] Stock N L, Furdui V I, Muir D C G, *et al.* Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: Evidence of atmospheric transport and local contamination[J]. **Environ Sci Technol**, 2007, **41**(10): 3 529-3 536.
- [21] Martin J W, Muir D C G, Moody C A, *et al.* Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry[J]. **Anal Chem**, 2002, **74**(3): 584-590.
- [22] Schenker U, Scheringer M, MacLeod M, *et al.* Contribution of volatile precursor substances to the flux of perfluorooctanoate to the Arctic[J]. **Environ Sci Technol**, 2008, **42**(10): 3 710-3 716.
- [23] 刘薇, 金一和, 全燮, 等. 沈阳市降雪中 PFOS 和 PFOA 污染现状调查[J]. **环境科学**, 2007, **28**(9): 2 068-2 073.
- [24] Caliebe C, Gerwinski W, Hühnerfuss H, *et al.* Occurrence of perfluorinated organic acids in the water of the North Sea[J]. **Organohalogen Compd**, 2004, **66**: 4 074-4 078.
- [25] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al.* A global survey of perfluorinated acids in oceans[J]. **Mar Pollut Bull**, 2005, **51**: 658-668.
- [26] Yamashita N, Tanjyasu S, Horii Y, *et al.* Perfluorooctane sulfonate and related compounds in the South China Sea, Sulu Sea and Japanese environmental samples[J]. **Organohalogen Compd**, 2003, **62**: 339-342.
- [27] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al.* Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatograph tandem mass spectrometry[J]. **Environ Sci Technol**, 2004, **38**: 5 522-5 528.
- [28] Wei S, Chen L Q, Taniyasu S, *et al.* Distribution of perfluorinated compounds in surface seawaters between Asia and Antarctica[J]. **Mar Pollut Bull**, 2008, **54**: 1 813-1 838.
- [29] Ahrens L, Xie Z, Ebinghaus R. Distribution of perfluoroalkyl compounds in seawater from Northern Europe, Atlantic Ocean, and Southern Ocean[J]. **Chemosp**, 2010, **78**: 1 011-1 016.
- [30] Ju X, Jin Y, Sasaki K, *et al.* Perfluorinated surfactants in surface, subsurface water and microlayer from Dalian coastal waters in China[J]. **Environ Sci Technol**, 2008, **42** (10): 3 538-3 542.
- [31] Thurman H V. *Essentials of Oceanography*[M]. Columbus: Prentice Hall, 2000. 253-255.
- [32] Wurl O, Obbard J P. A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): a unique habitat for marine organisms[J]. **Mar pollut bull**, 2004, **48**: 1 016-1 030.
- [33] Zhang Z, Liu L, Wu Z, *et al.* Physicochemical studies of the sea surface microlayer I. Thickness of the sea surface microlayer and its experimental determination[J]. **Colloid Interface Sci**, 1998. 204: 294-299.
- [34] Yang G P, Watanabe S, Tsunogai S. Distribution and cycling of dimethylsulfide in surface microlayer and subsurface seawater[J]. **Mar Chem**, 2001, **76**: 137-153.
- [35] McMurdo C J, Ellis D A, Webster E, *et al.* Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water-air transport of gaseous PFOA[J]. **Environ Sci Technol**, 2008, **42**: 3 969-3 974.
- [36] Zhang Z, Gong H, Liu L, *et al.* The SML pump of carbon cycles in oceans[J]. **Sci China Ser B-Chem**, 2006, **49**: 126-132.
- [37] 鞠晓东, 金一和, 刘利, 等. 全氟羧酸盐海洋微表层富集与影响因素分析[J]. **中国科学 B 辑:化学**, 2009, **39**(12): 1 665-1 673.
- [38] Mader B T. Comment on “Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water-air transport of gaseous PFOA” [J]. **Environ Sci Technol**, 2009, **43** (4): 1 232-1 233.
- [39] Ellis D A, Webster E. Response to comment on “Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water-air transport of gaseous PFOA” [J]. **Environ Sci Technol**, 2009, **43**(4): 1 234-1 235.
- [40] Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife[J]. **Environ Sci Technol**, 2001, **35**: 1 339-1 342.
- [41] Kannan K, Koistinen J, Beckmen K, *et al.* Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals[J]. **Environ Sci Technol**, 2001, **35**(8): 1 593-1 598.
- [42] Hoff P T, Vijver V D, Van D W, *et al.* Perfluorooctane sulfonic acid in bib (*Trosopterus luscus*) and plaice (*Pleuronectes platessa*) from the western Schultz and the Belgian North Sea: Distribution and biochemical effects[J]. **Environ Sci Technol**, 2003, **22**: 608-614.

- [43] Kannan K, Franson J C, Bowerman W W, *et al* . Perfluorooctane sulfonate in fish-eating water birds including bald eagles and albatrosses[J]. **Environ Sci Technol**, 2001, **35**(15): 3 065-3 070.
- [44] Streit B. Bioaccumulation processes in ecosystems[J]. **Experientia**, 1992, 48: 955-970.
- [45] Bruggeman W A, Martron L B J M, Kooiman D, *et al* . Accumulation and elimination of di-, tri-, and tetrachlorobiphenyls by goldfish after dietary and aqueous exposure[J]. **Chemosp**, 1981, 10: 811-832.
- [46] Moody C A, Martin J W, Kwan W C, *et al* . Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke Creek[J]. **Environ Sci Technol**, 2002, **36**(4): 545-551.
- [47] Martin J W, Mabury S A, Solomon K R E A. Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. **Environ Sci Technol**, 2003, 22: 189-195.
- [48] Tomy G T, Budakowski W, Halldorson T, *et al* . Fluorinated organic compounds in an eastern arctic marine food web[J]. **Environ Sci Technol**, 2004, 38: 6 475-6 481.
- [49] Giesy J P, Kannan K, Jones P D, *et al* . Global monitoring of perfluorinated organics[J]. **Scientific World-Journal**, 2001, 1: 627-629.

(本文编辑: 张培新)

(上接第 85 页)

Polysaccharides from *Enteromorpha linza*: Purification and moisture-preserving activity

SHI Xue-lian^{1,2}, ZHANG Jing-jing^{1,2}, SONG Hou-fang^{1,2}, WANG Jing^{1,2}, ZHANG Zhong-shan^{1,2}, ZHANG Quan-bin¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Received: Jun., 23, 2009

Key words: *Enteromorpha linza*; polysaccharides; moisture-preserving

Abstract: To study the properties of moisture absorption and retention by polysaccharides from *Enteromorpha linza*. The polysaccharides were purified by anion-exchange chromatography (a DEAE-Sepharose FF column). The monosaccharide residues were analyzed by HPLC (SHIMADZU-20A). The properties of moisture absorption and retention of polysaccharides from *Enteromorpha linza* were investigated by controlling the relative humidity, and compared with glycerol and hyaluronic acid. The main composition of the polysaccharides was glucurono-xylomannorhamnan. The polysaccharides had two sub-fractions; the ratio of xylose/rhamnose for one fraction was 1.1:11, and 1:3.28. for the other. The polysaccharides and hyaluronic acid had similar properties of moisture absorption and retention. The Polysaccharides from *Enteromorpha linza* had distinct moisture-preserving activity, and can be further studied as a type of natural moisturizer.

(本文编辑: 康亦兼)