

# “C8”类全氟碳化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)

## —何去何从?

吴克安

**摘要:**“C8”类全氟碳化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)具有疏水和疏油特性和良好的表面活性,同时也具有不易降解和良好的迁移性能。随着欧盟 PFOS 指令的实施,越来越多的研究证明 C8”类 PFCs 对生物体具有危害性和潜在的致癌性。本文详述了自然界中 C8”类 PFCs 的来源以及对人类的危害性,最后提出其替代品的开发思路。

**关键词:**全氟碳化合物 PFOS PFOA

**中图分类号:** TQ028 **文献标识码:** A

### 前言

全氟辛基磺酸盐化合物(Perfluorooctane sulphonate:PFOS)是公认的具有持久性、生物累积性和毒性(Persistent, Bioaccumulative and Toxic)的全氟碳化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)<sup>[1-4]</sup>, 欧盟《关于限制 PFOS 销售及使用的指令》已于 2008 年 6 月 27 日实施,指令对产品或半成品中 PFOS 的浓度要求非常严格。这一指令引发了人们对持久性有机污染物(Persistent organic pollutants, POPs)危害性的讨论,即人们常说的“C8”问题。指令内容第 5 条指出:全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid-PFOA)将来也可能被限制,因为它被怀疑有与 PFOS 大致上相似的危害性,现仍在对其危险分析试验、替代品的实效性、限制措施进行评估。

2003 年 5 月 16 日,美国环保署(EPA)发出了针对 PFOA 和全氟调聚物请求注解、可执行确定协议的发展听证会通知(Perfluorooctanoic Acid, Fluorinated Telomers; Request for Comment, Solicitation of Interested Parties for Enforceable Consent Agreement Development, and Notice of Public Meeting)。通知指出: EPA 已确认接触 PFOA 对人类健康具有潜在的危害性,虽然很多潜在的危害结果还需要进一步证明。EPA 要求研究人员进一步提交更多的相关证据并在有毒物质管制法(tsc a)第 4 条规定下研究 PFOA、全氟调聚物及通过新陈代谢或降解产生 PFOA 的物质<sup>[5]</sup>。会议提供的资料中明确指出,调聚全氟辛基乙醇(Fluorotelomer alcohol 8:2 FTOH)在体内新陈代谢过程中会转变成 PFOA<sup>[6-7]</sup>。

显而易见,“C8”不限于全氟辛基磺酸及其盐类化合物,也并不限于分子中是否含八个全氟碳结构的物质,而是指具有 PFOS 或 PFOA 结构的 PFCs 化合物(默认为直链结构)。众所周知, PFCs 具有优异的稳定性、低表面张力和防水防油性能,在过去的 50 年,它们作为表面活性剂或整理剂广泛地应用于含氟聚合物、涂料、清洗、电子、电镀、消防、化妆品、纺织、造纸等领域。随着人们对其研究的深入,逐步揭开了 PFCs 属于持久性有机污染物的神秘面纱,其中用量较大的是全氟辛基磺酸盐(PFOS;  $C_8F_{17}SO_3^-$ )、全氟辛酸及其盐(PFOA;  $C_7F_{15}COO^-$ )、N-乙基全氟辛基磺基乙醇胺(N-Ethylperfluorooctane sulfonamidoethanol, EtFOSE;  $C_8F_{17}SO_2NHCH_2CH_3$ )和调聚全氟辛基乙醇(Fluorotelomer alcohol 8:2 FTOH; 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecanol)它们的结构如下:



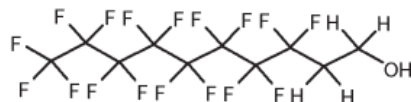
全氟辛基磺酸盐(PFOS;  $C_8F_{17}SO_3^-$ )



全氟辛酸及其盐(PFOA;  $C_7F_{15}COO^-$ )



N-乙基全氟辛基磺基乙醇胺  
(EtFOSE; C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)



调聚全氟辛基乙醇(Fluorotelomer alcohol 8:2  
FTOH; 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecanol)

上述结构的 PFCs 一直是环保和医学研究者关注的焦点。由于 PFCs 具有独特的疏水和疏油特性,使得它们不像亲脂性有机污染物(Lipophilic persistent organic pollutants; POPs 如敌敌涕、多氯联苯、二恶英)一样可在体内脂肪组织进行积累,而是在血液、肝脏和肾脏等器官内积累<sup>[8]</sup>。PFCs 的共同特点是不会被人体所降解,属于表面活性剂类物质,特别是可自发地分布在固-液界面以降低固体表面张力的特性。同样,在生物体内它们也充分“发挥”疏水和疏油界面活性剂这一特点,分布在细胞壁,细胞膜等界面,无疑会对细胞正常的膜内外物质交换<sup>[9-10]</sup>基因表达产生干扰影响<sup>[11,12]</sup>。

早在在研究 PFOS 的同时就已经开展了对 PFOA 毒性的研究,1985 年,GERALD L. 研究了不同剂量的 PFOA 对动物的皮肤、体重和肝脏的影响。研究表明接触 PFOA 能够引起皮肤刺激反应并可透过皮肤进入人体引起体重和肝脏的变化,在慢性中毒剂量 20、200、2000mg/kg 条件下对小鼠的体重可分别造成不影响,轻微影响和急剧影响。PFOA 会造成肝脏细胞变形或坏死<sup>[13]</sup>。瑞典的研究者发现,新生小鼠接触 PFOS 或 PFOA 后对其成年后的神经行为(习惯、学习、记忆和胆碱能神经系统)的影响和接触 POPs(如敌敌涕、多氯联苯、二恶英)一样造成神经行为缺陷<sup>[14]</sup>。

人们研究发现 PFCs 不但存在于人体中,而且广泛存在于整个生物圈中<sup>[15-20]</sup>甚至在北极熊的血液里检测到 PFCs 的存在,可见 PFCs 对生物圈的影响已经不能再被人类所忽视。

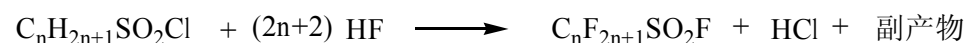
## 1 “C8”类 PFCs 的制备和环境中的来源

“C8”类 PFCs 主要指用量大的全氟碳化合物,如上所述的 PFOS,PFOA, EtFOSE 和 FTOH。环境中的“C8”类 PFCs 主要有两个来源:一是产品中含有或产品制造过程中需要“C8”类表面活性剂(如全氟辛基羧酸盐类表面活性剂);二是含有“C8”基团的产品在自然界中降解释放“C8”物质(织物、纸张、皮革防水防油整理剂)。

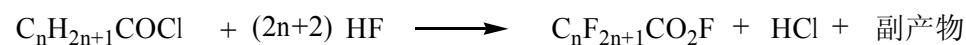
### 1.1 “C8”类 PFCs 的制备

工业上“C8”全氟碳链结构的化合物主要由两种生产方法:电解法和调聚法。国外一般采用调聚法,3M 公司曾经是电解法 PFOA 产量的公司,但在 2000-2002 年停止了该路线。国内基本上只有电解法生产 PFOS 和 PFOA,调聚法一直未见有工业化产品的报道。

电解氟化法在 1952 年由美国 3M 公司最先实现工业化生产,并一直保持着该产品的最大产量。电解氟化法是采用烷基磺酰氯或酰氯在低压下电解 HF(不足以电解出氟气)得到活泼的氟原子,然后置换碳上的氢原子,这种方法副产物多,产率低<sup>[21, 22]</sup>,反应如下:



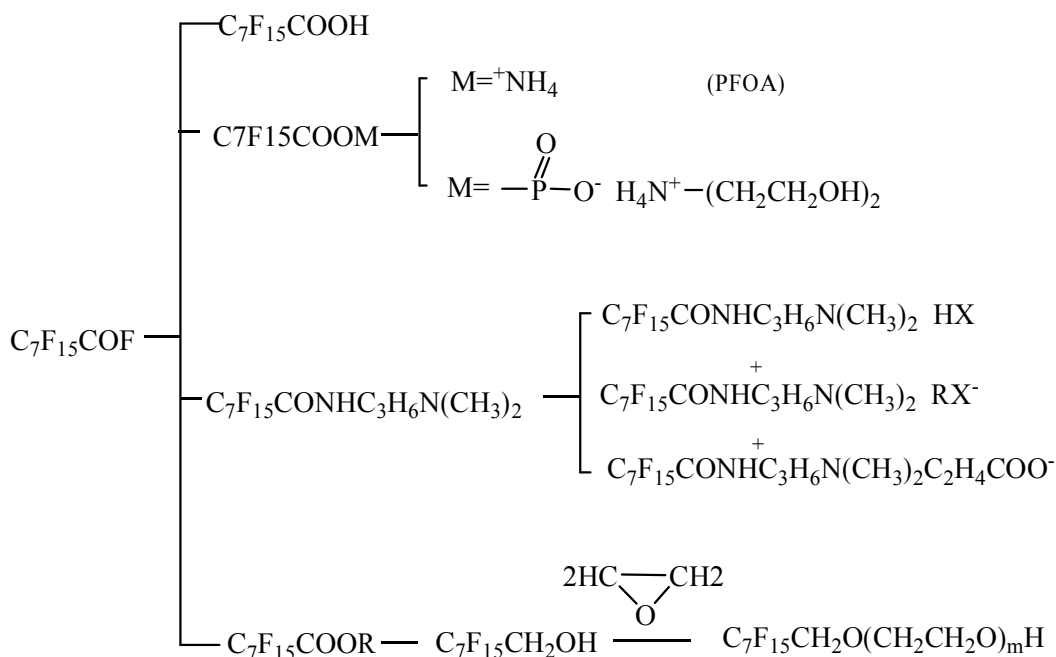
(当 n=2 时,全氟辛基磺酰氟产率为 79%, n=8 时,产率为 25%左右)



(当 n=2 时,全氟辛酰氟产率为 76%, n=8 时,产率只有 10%左右)

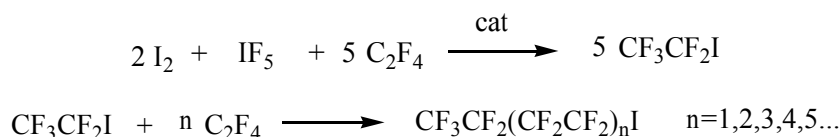
以这两种电解产物为起始物,可以经过一系列合成反应得到相应的阴离子、阳离子和非离子含

氟表面活性剂，如下图所示：



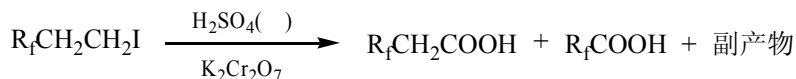
调聚法最早由剑桥大学的 R.N.Haszeldine 教授研究的，1951 年他发现三氟碘甲烷可与乙烯或四氟乙烯发生调节聚合反应，随后美国杜邦公司实现了以五氟碘乙烷与四氟乙烯的调聚工业路线<sup>[23·24·25]</sup>。调聚法是建立在低碳数的全氟烷基碘如三氟碘甲烷，五氟碘乙烷、七氟异丙基碘等做为端基物，与四氟乙烯，六氟丙烯，偏氟乙烯等含氟烯烃进行调节聚合反应，得到聚合度比较低的直链含氟烷烃。工业上常用五氟碘乙烷与四氟乙烯调聚制备 C6-10 的全氟烷基碘化物，然后以此为原料得到含氟表面活性剂或织物、纸张和皮革的防水防油整理剂。

调聚路线如下图所示：



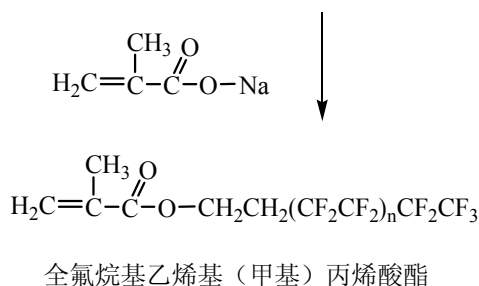
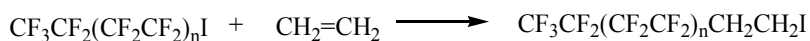
调聚全氟烷基碘的主要用途如下：

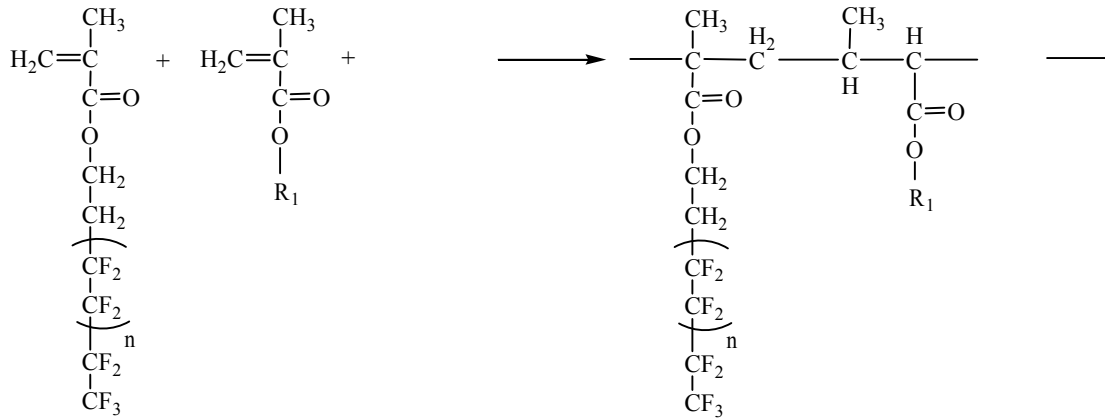
1) 当 n=8 时，可以用于制备 PFOA：



2) 由全氟烷基碘直接或经过转化合成一系列氟表面活性剂

3) 当 n=6-10 时，可用于制备织物，纸张，皮革防水防油剂：

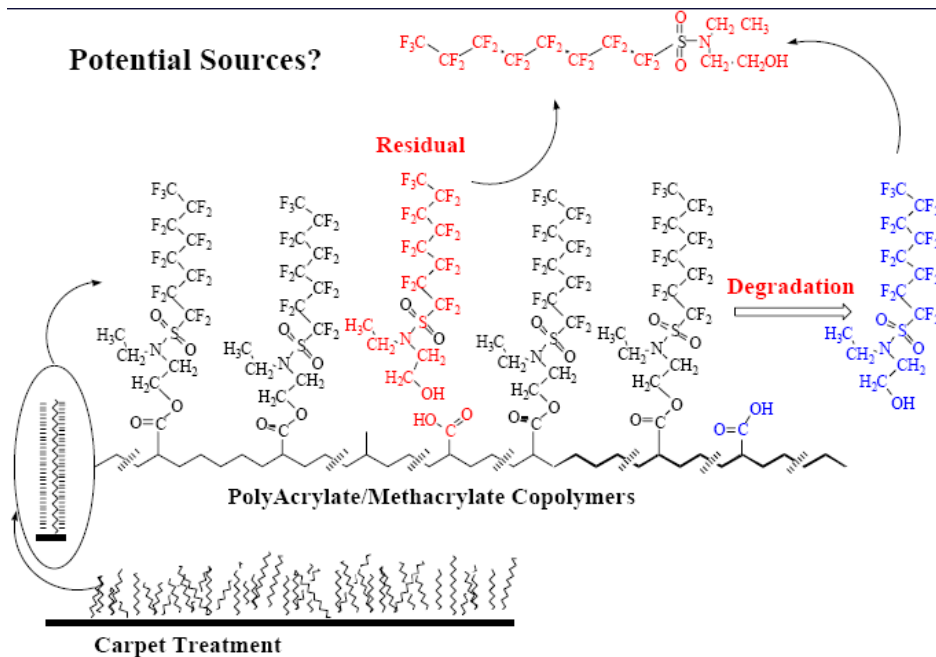




## 1.2 环境中的来源

- 1) 生产过程中的排放：在氟树脂的生产过程中使用大量的 PFOA;
- 2) 产品中含有“C8”类表面活性剂：氟树脂残留的 PFOA、氟涂料、全氟烷基磷酸酯类纸张防水防油剂;
- 3) 含有“C8”基团物质在自然中降解：织物、纸张、皮革防水防油剂

下面以全氟辛基磺酸类织物防水防油整理剂为例子，图解向自然释放“C8”物质的过程：由于酯基易水解，游离的含氟单体或聚合物主链上的全氟辛基磺酸基团经过降解产生 PFOS。同理，调聚全氟辛基乙醇 (Fluorotelomer alcohol 8:2 FTOH; 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecanol)，经过水解、降解过程，FTOH 游离于自然界中并进入食物链。



Zoology Dept. & National Food Safety and Toxicology Center Michigan State University S. Maybery et al, 2001

## 2 “C8” 对人类的危害性研究

欧盟已经明令禁止PFOS的销售和使用，下一步将是PFOA，目前，越来越多的研究和证据表明PFOA对人类的危害性不亚于PFOS。

研究人员发现欧洲人血液中PFOS浓度从1 to 116 mg/l，PFOA 0.5 to 40 mg/l，而美国

人体内PFOS浓度高达 656 mg/l (PFOS) and 88 mg/l(PFOA)<sup>[26]</sup>。在德国展开的研究表明：学龄儿童和成年女性PFOA平均含量为15 mg/l，成年男性为25 mg/l<sup>[27]</sup>，另一项研究表明，德国初生婴儿（体重平均5 kg）重每天通过母乳平均吸收0.10 mg PFOS（最高值为0.27 PFOS mg/day），这个数据表明了通过母乳进入婴儿体内的PFCs量是惊人的，研究者称将继续关注确认育龄妇女怀孕期间和成长期婴儿血液中PFOS、PFOA的浓度变化趋势<sup>[28]</sup>。

2004年，S.K. Dahl研究了PFOA浓度对人类精子活性的影响，以目前已经检测到人类血浆中的PFOA浓度（0.5-250 μM）和对睾丸间质细胞产生毒害性的浓度（250-1000 μM）为基准，分别在0、0.5、5、50、250、500和1000 μM PFOA浓度下的对精子细胞的活性影响进行了对比。结果表明：在没有PFOA的情况下，经过7小时后，精子活性由50%降到40%，而在250 μM浓度下，精子活性降到18%左右，500 μM浓度下降到10%左右，在1000 μM浓度下精子几乎失活<sup>[29]</sup>。Benjamin J. Apelberg等人抽样检测了生育年龄女性的血样，100%的样品含有PFOA，>99%的样品含有PFOS。其中PFOA的平均浓度为1.6 ng/mL（0.3~7.1 ng/mL）。采用联立分析(cross-sectional epidemiologic)流行病学手法研究表明PFOS和PFOA都可造成新生儿的体重下降和体形变小(PFOS的影响：平均减少69 g, 95%置信区间(confidence interval)：-149 to 10；PFOA的影响：平均减少-104 g, 95%置信区间：-213 to 5)<sup>[30]</sup>。

PFOA对人类的基因也产生影响，Yao X的研究结果表明PFOA对HepG2细胞产生遗传毒性效应，其原因可能是PFOA导致胞内自由基的形成而造成DNA氧化损伤<sup>[31]</sup>。Fasano研究了调聚全氟辛基乙醇(Fluorotelomer alcohol 8:2 FTOH)在体内的吸收、分布、代谢和降解过程发现FTOH可以在体内转化成PFOA<sup>[32]</sup>。这一研究结果使我们对以全氟调聚物的原料的织物、纸张、皮革防水防油剂的广泛应用产生疑问，它们下一步会走向何处？

### 3 总结

PFOA（所谓“C8”）是多种广泛应用的PFCs（包括氟表面活性剂和防水防油剂）在生物体内或环境中分解代谢终产物之一<sup>[33]</sup>，由于PFCs物质的持久性、生物累积性，必然会源源不断地沿着食物链向最终端——人类这一群体集中，在人体血液、母乳、肝脏、肾脏以及新生儿体内不断积累，由此而引发的不可预见性地危害已经引全球范围内的研究者的担心。

2006年3月，EPA提议修订聚合物免除规则，规定从《有毒物质控制法案》(TSCA)的预生产通知(PMN)要求中免除。所提议去除的聚合物包括碳原子或硫原子作为聚合物分子主要部分的氟调聚物或全氟烷基成分。若提案最终确定，打算制造（或进口）任何一种尚未在《有毒物质控制法案》(TSCA)详细目录上的聚合物的企业或个人，在开始生产或进口此类聚合物之前，将必须完成《有毒物质控制法案》(TSCA)预生产审议程序。当年6月，加拿大环境卫生部将氟调聚物增补入《加拿大环境保护法案》目录1中，并禁止制造、使用、提供销售及进口新法规中的目录1和2中的有毒物质。增补进目录一物质包括五氟乙烷化物与四氟乙烯调聚物<sup>[34]</sup>。

国外已经开展了PFOA替代品研究并取得了实质进展。EPA表示PFOA自愿分阶段停用活动进展顺利，包括3M、杜邦、旭硝子、汽巴精化、科莱恩、大金、阿科玛和苏威在内的国际氟化工生产商业在2000年的水平上削减95%，到2015年彻底消除PFOA的排放。迄今为止，这些公司已经向EPA上报了50余种化学替代品以待评估。旭硝子公司提出在纺织品和纸生产中采用不含PFOA的调聚物化学品的新方法；杜邦公司宣布该公司计划到2015年无需再生产、购买或使用PFOA，3M公司则表示计划2006年引入一种PFOA替代品<sup>[35]</sup>。杜邦常熟工厂通过Echelon技术已经能够使产品中PFOA含量减少了至少97%。

国内对“C8”类PFCs危害性问题也越来越重视，许多研究者开始回收减排或寻找

新的替代物。东岳集团高分子公司的 PTFE 车间采用真空浓缩方法回收真空烘箱、热风循环烘箱、分散聚合母液中的 PFOA，然后循环利用达到了降低生产成本，减少了 PFOA 污染的目的<sup>[36]</sup>。巨化集团技术中心自 2004 年来研究非调聚路线的织物防水防油整理剂，测试结果表明，氧杂含氟单体类聚合物织物防水防油剂乳液稳定、防水可达 80 级（AATCC 法），防油可达 3 级，该乳液环保符合防水防油剂乳液的发展方向<sup>[37]</sup>。晨光已经实现了 PTFE 浓缩液和氟橡胶的非 PFOA 工艺，并开始批量生产<sup>[35]</sup>。

综上所述，笔者认为解决“C8”类 PFCs 应着重于两方面：一是聚合工艺的改进，如采用超临界聚合方法可实现无 PFOA 的氟聚合工艺，这方面的研究国内已经开展<sup>[38-39]</sup>。二是合成分子主链中含氧原子的氟表面活性剂，如用六氟环氧丙烷齐聚物替代调聚氟碳链段结构，这种结构由于氧的存在易降解成小碳数的 PFCs。

1 华罗庚, 王元. 论一致分布与近似分析: 数论方法 (I) 中国科学, 1973, (4): 339~357

参考文献:

1 Risk Reduction Strategy and Analysis of Advantages and Drawback for Perfluorooctane Sulphonate(PFOS) Department for environment, food and rural affairs & the environment Agency for England and wales. Final Report-August 2004

2 Inoue K, Okada F, Ito R et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related perfluorinated compounds in human maternal and cord blood samples: Assessment of PFOS exposure in a susceptible population during pregnancy. Environmental Health Perspectives 2004(112):1204-1207.

3 Kubwabo C, Vais N, Benoit F. A pilot study on the determination of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated compounds in blood of Canadians. Journal of Environmental Monitoring 2004(6):540-545.

4 Kannan K, Corsolini S, Falandysz J et al. 2004. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. Environmental Science and Technology 2004(38):4489-4495.

5 美国环保署 (EPA) 网站公告:

<http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-TOX/2003/April/Day-16/t9418.htm> April 16, 2003

6 Characterization of Fluorinated Metabolites by a Gas Chromatographic-Helium Microwave Plasma Detector; The Biotransformation of 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorodecanol to Perfluorooctanoate. Hagen, Donald F.; Belisle, John; Johnson, James D.; and Venkateswarlu, P. Analytical Biochemistry. 1981(118):336-343

7 Revision, Biodegradation Screen Study for Telomer-Type Alcohols. Lange, Cleston C. Pace Analytical Services, Minneapolis, MN. 2002. November 6,

8 Allan Astrup Jensen, Henrik Leffers. Journal compilation Blackwell Publishing Ltd • International Journal of Andrology .2008(31):161-169

9 Wen yue Hu, Paul D. Jones, Wim DeCoen, et al. Alterations in cell membrane properties caused by perfluorinated compounds Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 2003(135):77-88

[10] Kouji Harada, Feng Xu, Kyoichi Ono, et al. Effects of PFOS and PFOA on L-type Ca<sup>2+</sup> currents in guinea-pig ventricular myocytes Biochemical and Biophysical Research Communications, 2005(329): 487-494

[11] Wenyue Hu, Paul D. Jones, Trine Celius et al. Identification of genes responsive to PFOS using gene expression profiling Environmental Toxicology and Pharmacology, 2005 (19):57-70

- 12 Leo W.Y. Yeung, Keerthi S. Guruge, Noriko Yamanaka et al. Differential expression of chicken hepatic genes responsive to PFOA and PFOS *Toxicology*, 2007( 237):111-125, Shigeru Miyazaki, Paul K.S. Lam
- 13 Gerald L. Kennedy Jr. Dermal toxicity of ammonium perfluorooctanoate *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1985(81): 348-355
- 14 N. Johansson, A. Fredriksson, P. Eriksson Neonatal exposure to perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) causes neurobehavioural defects in adult mice *NeuroToxicology*, 2008(29):160-169
- 15 Perfluorinated compounds – Exposure assessment for the general population in western countries *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, In Press, Corrected Proof, Available online 18 June 2008
- [15]Hermann Fromme, Sheryl A. Tittlemier, Wolfgang Völkel, Michael Wilhelm, Dorothee Twardella
- 16 David J. Ehresman, John W. Froehlich, Geary W. et al. Comparison of human whole blood, plasma, and serum matrices for the determination of perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and other fluorochemicals *Environmental Research*, 2007(103):176-184
- 17 Giesy, J. P. & Kannan, K. Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environmental Science and Technology* 2002(36)147A–152A.
- 18 Bossi, R., Riget, F. F., Dietz, R., Sonne, C., et al. Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine animals from Greenland and the Faroe Islands. *Environmental Pollution* 2005(136): 323–329.
- 19 Robert Loos , Giovanni Locoro, Tania Huber, Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy *Chemosphere* 2008 (71) :306–313
- 20 Smithwick, M., Muir, D. C. G., Mabury, S. A., et al. Perfluoroalkyl contaminants in liver tissue from East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*). *Environmental Toxicology Chemistry* 2005(24):981–986.
- 21 Simons J.H., *J. Electrochem. Soc.*, 1949(95):47-67.
- 22 Simons J.H., *Fluorine Chemistry*; Academic Press, New York, 1950(I):414-422.
- 23 Parsons R E. Improvement in the preparation of perfluoroalkyl iodides from tetrafluoroethylene: US,3132185[P].1964-05-05
- 24 Wesley A B, Judson C R. Process for preparing perfluoroalkyl iodides: US 3226449[P].1965-12-28.
- 25 Process for the preparation of perfluorocarbon iodides. Document Type and Number: . United States Patent 3234294
- 26 Karrman, A., Mueller, J.F., van Bavel, B., et al . Levels of 12 perfluorinated chemicals in pooled Australian serum, collected 2002 – 2003, in relation to age, gender, and region. *Environ. Sci. Technol.* (2006).40:3742 – 3748.
- 27 Michael Wilhelma, Jurgen Angerer, et al. Environ. Contribution to the evaluation of reference values for PFOA and PFOS in plasma of children and adults from Germany *Health J* (2007) 1–5
- 28 W. Volkel et al. Perfluorooctane sulphonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA)

- in human breast milk: Results of a pilot study *Int. J. Hyg. Environ.-Health* 2008 (211) :440 - 446
- 29 S.K. Dahl, J.C. Robins, R.S. Soman et al. The effect of an environmental toxin, perfluorooctanoic acid, on cryopreserved-thawed, human sperm Fertility and Sterility, 2004(82):182-183
- 30 Benjamin J. Apelberg, Frank R. Witter, Julie B. et al. Concentrations of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Relation to Weight and Size at Birth *Environmental Health Perspectives ScienceDaily* (Aug. 18, 2007)
- 31 Yao X; Zhong L Author's Genotoxic risk and oxidative DNA damage in HepG2 cells exposed to perfluorooctanoic acid. *Author(s): Mutation Research* 2005(587):38-44.
- 32 Fasano, W. J., Carpenter, S. C., Gannon, S. A., Absorption, distribution, metabolism, and elimination of 8-2 fluorotelomer alcohol in the rat. *Toxicological Sciences*, 2006 (91):341-355.
- 33 陈江, 黄幸纾, 傅剑云全氟辛酸铵毒性研究进展. *职业与健康[J]*.2006(22):1244-1248
- 34 Allan Astrup Jensen\* and Henrik Leffers Emerging endocrine disruptors: perfluoroalkylated substances *International Journal of Andrology* 2008(31): 161-169
- 35 氟硅网 <http://www.dowpont.com>
- 36 宋学章,全氟辛酸回收技术的研究[J].*有机氟工业*,2007(3): 8-9
- 37 周晓红,氧杂含氟单体类聚合物织物防水防油剂的合成[J].*化工生产与技术与应用* 2007(14):
- 38 粟小理,石振东,王新,超临界合成的聚偏氟乙烯结晶影响因素的研究 [J].*有机氟工业* 2006,1:3-7
- 39 李虹,徐安厚,张永明.超临界二氧化碳中含氟聚合物的合成[J].*化学进展*,2007(19):1562-1567