

Research
Emerging Contaminants Control: Science and Technology—Article

厄瓜多尔产品、物品及环境中全氟和多氟烷基物质存在情况调查速览

Heidelore Fiedler^{a,*}, Luis Vega-Bustillos^b, Jenny Arias-Pastrano^b, Lander Vinicio Pérez-Aldás^c, Jose Castro-Díaz^d

^a MTM Research Centre, School of Science and Technology, Örebro University, Örebro 70182, Sweden

^b Undersecretariat of Environmental Quality, Ministry of Environment, Water and Ecological Transition of Ecuador, Quito 170525, Ecuador

^c Department of Environmental Chemistry, The Technical University of Ambato, Huachi Campus, Ambato 180207, Ecuador

^d Alternativavision Ambiental Cia. Ltda., Mexico 03100, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 April 2023

Revised 30 October 2023

Accepted 4 January 2024

Available online 22 February 2024

关键词

新兴的或新列入的持久性有机污染物 (POPs)

《斯德哥尔摩公约》

产品与物品

全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 分析

发展中国家

摘要

《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》对 186 个缔约方具有法律约束力(截至 2023 年 4 月)。根据该公约,除其他责任外,各国义务报告该公约附件 A、B 或 C 中所列持久性有机污染物(POPs)的生产、进口或出口情况;向登记处提供相关信息;维护 POPs 清单;监测环境中 POPs 存在情况。在国际化学品和废物管理、生产者责任、统一报告以及遵守国家和国际法规等更广泛的背景下,厄瓜多尔在其国家实施计划中处理了新列入的全氟和多氟烷基物质(PFAS)组,并从其国内市场选取部分产品进行了 PFAS 分析。所分析的产品来自于最初列出的特定豁免类型清单,并且符合人们可接受的使用目的,包括消防泡沫、影像辅助材料、润滑油/去油剂、各类纸张/包装、纺织品、皮革、涂料、清洁剂、金属电镀和杀虫剂等。研究表明,目前已列入《斯德哥尔摩公约》的三种 PFAS 仅能在少数样品中测定出;其他尚未列入《斯德哥尔摩公约》的 PFAS 的检出频率也很低。尽管样品数量有限,但样品涵盖了广泛的基质类型,因此我们可以得出结论,一旦上述产品成为废物并受到《巴塞尔公约》的管制,则不构成处置问题。然而,核查市场上产品中是否含有 PFAS 预计会给发达国家和发展中国家均带来分析方面的挑战。

© 2024 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. 引言

厄瓜多尔政府正通过环境、水资源和生态转型部,与联合国开发计划署(UNDP)合作,实施一个名为“国家化学品无害环境管理和生命周期管理计划”的项目,该项目得到了全球环境基金(GEF)[†]的资助。2016年进行的一项基线评估表明,在其他污染物中,新列出的持久性有机污染物(POPs)、全氟辛烷磺酸(PFOS)也许会成为

国家环境管理的重点,因为许多产品中可能含有此类物质。PFOS 及其盐类和全氟辛烷磺酰氟(PFOF)于 2009 年被列入《斯德哥尔摩公约》附件 B [1],并于 2019 年进行了修订[2]。将某种化学品列入《斯德哥尔摩公约》附件 B,意味着该化学品有着可为人们接受的用途,因目前尚无合适的替代品[3–5]。PFOS 的结构式为 F-(CF₂)₈-SO₃H, CAS 编号为 1763-23-1,属于一种全氟磺酸(PFSA)。根据化学合成过程的不同,它以线性 PFOS

* Corresponding author.

E-mail address: Heidelore.fiedler@oru.se (H. Fiedler).

[†] <https://www.thegef.org/project/national-program-environmental-sound-management-and-live-cycle-management-chemical>.

(L-PFOS) 或支链化合物 PFOS (br-PFOS) 的形式存在。L-PFOS 和 br-PFOS 具有相同的分子式 $C_8HF_{17}SO_3$ ，并可以阴离子形式进行分析测定[6]。PFOS 分子中的高能 C—F 共价键使其具有较高的电负性。这种性质，结合氟原子，使得 PFOS 和其他全氟烷基酸 (PFAA) [即 PFSA 和全氟羧酸 (PFCA)] 具备独特的物理、化学性质，如惰性和卓越的表面张力降低能力。这些物质因其独特的性质逐渐在各种工业中应用[7–8]。在 2019 年和 2022 年，《斯德哥尔摩公约》附件 A 又列出了两种 PFAA：全氟辛酸 (PFOA) 及其盐类和相关化合物[9]以及全氟己烷磺酸 (PFHxS) 及其盐类和相关化合物[10]。PFOS、PFOA 和 PFHxS 通常被称为 PFAS，然而，“PFAS”这一术语的定义以及“PFAS”所涵盖的物质（如非聚合分子和聚合分子），因研究者或标准制定机构/组织而异[8,11–16]。

PFOS 具有持久性、生物积累性和生物放大性。与其他 POPs 不同，它不遵循典型模式，在脂肪组织中富集；相反，它会与血液和肝脏中的蛋白质结合。它能进行远距离迁移，并已被证明具有生态毒性并对哺乳动物也展现出毒性[17–19]。国际癌症研究机构 (IARC) 尚未将 PFOS 或 PFHxS 对人类的致癌性进行分类（截至 2023 年 3 月）[20]，尽管 PFOA 已被归类为可能对人类致癌，并被列为 2B 类致癌物[21]。

根据厄瓜多尔对 PFOS 进行首次评估的结果，厄瓜多尔政府根据国家化学品无害环境管理和生命周期管理计划开展了相关活动，旨在识别进口产品并分析其 PFOS 含量。瑞典厄勒布鲁大学 (Örebro University) 人类、科技与环境 (MTM) 研究中心受委托对《斯德哥尔摩公约》列明的三种 PFAS 进行分析，随后该分析范围扩展至更多的 PFAS 化合物。MTM 研究中心此前已作为 PFAS 分析专家实验室，在联合国环境规划署 (UNEP) /GEF 项目框架下，支持拉丁美洲和加勒比地区国家参与《斯德哥尔摩公约》全球监测计划 (GMP) [22]，并成功检测到多种 PFAS 化合物在环境基质中的存在，包括空气[23]、地表水[24]、土壤、沉积物、食品[25]以及人类乳汁[26,27]等。

《斯德哥尔摩公约》的主要目标是保护人类健康和环境免受 POPs 的危害。因此，该公约缔约国必须制定两个核心要素：①该公约所列各种物质的 POPs 国家清单；②持续执行国家实施计划下的行动。POPs 国家清单是对 POPs 的历史生产和当前生产、进出口流动以及这些物质的使用情况的综合汇编。由于许多 POPs 可用于制造具有长使用寿命和最终处置的产品或物品，因此，一个全面的 POPs 国家清单还应估算该国制造或进口的产品及物品在其整个生命周期中的 POPs 的含量[28]。

遗憾的是，POPs 物质或含有这些物质的产品的原始信息的相关数据并非总是可用，或者其可靠性不足。因此，在修订和获取清单数据的过程中，为了完善基于现有国家信息的清单，选择并获取部分产品样品进行 POPs 含量分析是十分必要的。鉴于涉及化学品的多边环境协议与废物管理多边环境协议之间具有密切关联，《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》附录中列明的所有 POPs 物质，一旦转变为废物，也需按照《控制危险废物越境转移及其处置巴塞尔公约》的相关规定进行管制[29]。任何含有或被 POPs（包括 PFOS、PFOA 和 PFHxS）污染的废物一旦含量超过规定的低 POPs 阈值时，必须销毁或进行不可逆转的转化。这两项公约共同覆盖了所列 PFAS 化合物的整个生命周期。

本研究对来自厄瓜多尔的 70 多个样品进行了分析，研究的开展源于加拿大环境合作委员会 (CEC) 发布的一份报告，该报告分析了北美三国收集的 137 件服饰和功能运动服中的 31 种 PFAS [30]。除了分析服装产品之外，本研究收集并分析样品旨在量化《斯德哥尔摩公约》所列的三种 PFAS：PFOS [1–2]及其在杀虫剂中的前体化合物；PFOA [9]；以及于 2022 年被列入公约的 PFHxS [10]，尽管在本报告发布时，PFHxS 仅被推荐列入公约[31]。考虑到持久性有机污染物审查委员会正在审议其他 PFAS（即长链 PFCA）[32]，我们还纳入了更多的 PFAS 化合物，以便在当前 PFAS 的评估中获得更全面的概述。

2. 材料和方法

2.1. 样品

采样计划由负责 POPs 清单的团队于 2021 年年初开展，依据《关于编制持久性有机污染物清单的一般指南》[28]进行，并参考了 2019 年对 PFOS 进行的前期清单编制工作。样品选择基于国家进口与生产分析统计数据，其为编制 PFOA 和 PFHxS 的清单奠定了基础。选取样品的标准如下：

- (1) 根据 UNEP 指导原则中提供的技术资料、产品或品牌中所含 PFAS 的浓度值。
- (2) 在相关文献中的出现情况。例如，Kotthoff 等 [33]、Bečanová 等 [34]、Favreau 等 [35] 和 Herzke 等 [36] 的研究。
- (3) 高进口量。
- (4) 生产年份（即 2012 年以后生产或进口的产品）。
- (5) 原产国（特别是缺乏 PFAS 法规的国家）。

样品采集完成后，被送至 MTM 研究中心，并于 2021 年 3 月 30 日送达化学分析实验室。所有样品囊括 39 个液

体样品、5个半固体样品和30个固体样品（表1），其中包括一个无法溶解的固体样品（样品标记为COP_069）。固体样品为消费品；液体样品包括水、水成膜泡沫（AFFF）（即消防泡沫）和航空液压油；添加剂（即添加剂和助剂）。其中，杀虫剂样品中有一个为固体，另一个为半固体。包括样品物理状态的详尽清单，见附录A中的表S1。

2.2. 化学品分析、分析标准和试剂

一组PFAS本底标准物质的混合物，其中包括技术级PFOS的钾盐[含78.8%全氟辛烷-1-磺酸盐（L-PFOS）和21.2%分支异构体混合物（br-PFOS）]、作为内标物质（IS）使用的质量标记提取标准品，以及作为回收标准物质（RS）使用的质量标记注射标准品，均购自Wellington Laboratories（加拿大）。这些标准品的详细信息见参考文献[37]。冰乙酸和乙酸铵（NH₄Ac；>99.0%）由Sigma Aldrich（德国）提供；氢氧化铵（25%）、乙腈[高效液相色谱（HPLC）级，>99.99%]、异丙醇（>99%）和甲醇[HPLC级，>99.99%；液相色谱-质谱联用（LCMS）级，>99.9%]购自Fisher Scientific（英国）。分析中使用的水为Milli-Q超纯水（电阻18.6 MΩ）。6 mL SPE-WAX固相萃取柱（150 mg, 30 μm）由Waters（美国）提供。

样品分析涵盖了29种PFAS，这一范围明显超过了最初计划的PFAS化合物种类。纳入目标分析的化学品是《斯德哥尔摩公约》中所列的三种物质：PFOS、PFOA和PFHxS [1–2,9–10]。在PFOS的测定中，实验分别对L-PFOS和br-PFOS进行分析，并将两者的浓度总和报告为ΣPFOS。

以下几组物质亦进行了分析，并在大多数结果表格中以一行灰色单元格隔开：五种PFOS前体化合物、六种全氟磺酸[范围从四氟（全氟丁烷磺酸，PFBS）至十二烷（全氟十二烷磺酸，PFDoDS）]（需注意，PFOS和PFHxS被归类为《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》首组物质，统称为“SC POPs”）、十二种全氟羧酸[范围从四氟（全氟丁酸，PFBA）至十八烷酸（全氟十八烷酸，PFOcDA）]（需注意，PFOA属于公约首组物质）以及最多三种氟调聚磺酸盐（FTSAs）。PFAS的名称及其缩写的完整列表见附录A中的表S2。需要指出的是，PFAS完整列表并不适用于所有样品类型；表S2中未被分析的样品类型标记为“NA”，即未分析。

2.3. 样品制备和提取方法

样品由厄瓜多尔的清单团队收集、包装，并通过快递

表1 分析样品的概况和数量,包括样品类型、分类和样品名称

Type (number (N))	Class	Sample name	N
Aviation (10)	AFFF	Ansulite1, Ansulite2, Buckeye, Chemguard, Chemguard AR, Chemguard FP, Mezcla	7
	Aviation hydraulic fluid (HF)	Aviation_HF1, Aviation_HF2, Aviation_HF3	3
MetalPlat (3)	Metal plating	Metal plating, Metal plating Cr, Degreaser MP	3
Pesticide (2)	Pesticide	Antkiller1, Antkiller2	2
Aid (28)	Leather aid	Leather treatment, Leather cleaner	2
	Cleaner	Dishwash, Cleaner_Klinkar, Cleaner interior, Car shampoo	4
	Coolant	Cooland	1
	Degreaser	Degreaser_basic, Degreaser_M, Degreaser prof_H7, Degreaser hands, Degreaser kitchen, Degreaser_Gunk	6
	Greaser add(itive)	Chem oil drilling, Brake fluid, Anticorrosive oil, Motorcycle, Leather greaser1, Leather greaser2, Greaser_EP2	7
		Chevron	
		Paint	Paint anticorr(osive)
	Photo aid	Photofix, Photo developer, Photographic developer_Fotoquim	3
	Polisher	Shoe polish, Wax car1, Wax car2, Wax floor	4
Paper (8)	Paper	Popcorn bag, Carton waxcd, Paper waxcd1, Paper axcd2, Paper baking, Pizza carton, Hamburger box, Carbonless paper	8
Plastic (7)	Plastic	HDPE, polyvinyl chloride (PVC) tube, Plastic fiber, PVC waste, Silicone seat	5
	Wire	E-wire1, E-wire2	2
Textile (11)	Carpet leather	Carpet1, Carpet2, Carpet3, Carpet4, Carpet5, Leather, Leather upholstery	7
	Fabric	Fabric antifluid, Fabric waterproof, Fabric sporting, Fabric umbrella	4
Water (5)	Water	Drinking water, River Teaone, River Guayas, River Guayllamba, River Machángara	5
Grand total			74

公司进行运输。液体及半液体样品放置在高密度聚乙烯(HDPE)塑料瓶中(250 mL)。固体样品则使用铝箔进行包裹。样品到达后存储于暗室中以备分析。根据样品类型,对化学分析方法做出了相应调整及优化。

2.3.1. 水样

该分析方法[24]经过优化,采用固相萃取(SPE)技术,从样品中提取三种PFAS(即PFOS、PFOA和PFHxS)。在进行SPE萃取之前,所有样品均在其原始HDPE瓶中进行10 min超声处理。接着,在所有样品中加入5 μL 的质量标记IS(实际质量为1.24 ng)。在加入500 mL样品之前,SPE-WAX固相萃取柱依次通入4 mL的0.1%氨水甲醇溶液、4 mL甲醇和4 mL Milli-Q超纯水进行预处理。

加入样品后,先使用4 mL的Milli-Q超纯水对色谱柱进行洗涤,随后使用4 mL的乙酸铵缓冲溶液(pH值为4)洗涤,再在真空下干燥30 min。第一组分为中性组分,其中包含全氟辛烷磺酰胺(FOSA),通过4 mL甲醇进行洗脱。第二组分为阴离子组分,包含PFCA和PFSA,则通过4 mL的0.1%氨水甲醇溶液进行洗脱。提取液通过RapidVap蒸发设备蒸发至完全干燥。向第一组分中加入100 μL 甲醇,向第二组分中加入40 μL 甲醇及60 μL 的300 μL 水相流动相溶液(含2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵水溶液)。两组分均加入5 μL 的RS(实际质量为1.24 ng),经过涡旋混合后,于3000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度下离心10 min。最终提取液被转移至液相色谱(LC)样品瓶中,用于仪器分析。

2.3.2. 纸质样品

分析工作流程步骤如下:

(1) 用甲醇冲洗过的剪刀切割样品,并称量至(0.10 \pm 0.01) g。选取样品区域时,确保标签或其他显著特征被包括在内。由于密度差异,需测量该区域的面积(浓度单位: $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)。

(2) 将样品切割成小块(6~9块),放入一个15 mL的聚丙烯(PP)管中。

(3) 加入约5000 pg的IS。

(4) 加入5 mL的甲醇。

(5) 摇动15 min,然后超声处理15 min。

(6) 以3000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心5 min,然后将溶剂转移至第二个管中,重复一次步骤4~6。

(7) 缓慢蒸发至0.5 mL。

(8) 加入约2000 pg的RS。

(9) 冷藏过夜或直至分析。

(10) 超声处理并将样品分成两部分(A部分和B部分),然后进行注射。

(11) 提取100 μL 的A部分样品,并加入150 μL 的Milli-Q超纯水和2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸铵水溶液。

(12) 提取100 μL 的B部分样品,并加入50 μL 的Milli-Q超纯水、2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸铵水溶液和100 μL 甲醇。

(13) 若溶液出现浑浊,应在注射前进行离心处理。

(14) 将步骤(11)和(12)中的样品分别注入液相色谱-串联质谱中(LC-MS/MS)。

2.3.3. 产品样品

子样品以单独的HDPE瓶分装,且未进行任何预处理。在实验室内,将子样品轻轻混合,静置10 min后进行移液和稀释。对于消防泡沫和杀虫剂样品,将超纯水作为稀释液;对于润滑油、蜡、摩托车油或防腐油、清洁剂、涂料、影像固定液、金属电镀液等样品,使用丙酮/异丙醇作为稀释液,稀释倍数均为100。将稀释后的样品超声处理30 min,静置12 h。之后,再次用甲醇将稀释后的样品进一步稀释10倍。取200 μL 已稀释1000倍的样品,将其转移至LC样品瓶中,加入2 ng的质量标记IS和300 μL 的水相流动相,随后进行PFAS仪器分析。

四个半固体或固体样品——COP_077(附录中的表S19)、COP_069(附录中的表S7)、COP_097(附录中的表S9)和COP_089(附录中的表S10)——未经过提取步骤,而是仅通过溶解和稀释后直接注入LC样品瓶中分析。对于这些样品,定量限(LOQ)与其他同类型样品有所不同。样品COP_069(固体显影液)不能完全溶解于水、甲醇、异丙醇、丙酮或甲苯中。因此,该材料中PFAS的含量可能被低估。四个样品中均未显示出与分析过的PFAS相关的信号峰。

2.3.4. 空白对照

为测试包装材料是否对低污染样品有影响,用两个HDPE塑料瓶作为空白对照。每个瓶中各加入5 mL甲醇并进行振荡混匀,然后将瓶子静置1 h。接着,取出甲醇,将溶液蒸发浓缩至1 mL,并将其注入LC-MS/MS中进行分析。所有样品均未在60 pg的检测限下检出PFOS、PFOA或PFHxS。

2.4. 仪器分析和定量

PFAS分析采用了超高效液相色谱(UPLC)系统,联用串联质谱仪(Acquity XEVO TQ-S或XEVO TQ-S micro, Waters)进行检测。分离过程在C18色谱柱

(1.7 μm , 2.1 mm \times 100 mm; Acquity BEH, Waters) 上进行, 进样量为 10 μL 。所使用的流动相为甲醇:水 70:30 (V/V) (相 A) 和甲醇 (相 B), 两种流动相中均含有 2 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸铵。流速设定为 0.3 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 。LC 梯度从 100% 相 A 开始, 保持 0.5 min, 然后在 13 min 内逐渐增加到 100% 相 B, 保持至 14 min, 接着在 14.2 min 时降至 0% 相 B, 并在 17 min 前进行平衡。质谱仪的操作条件为: 电喷雾电离 (ESI) 负离子模式, 源温度设定为 150 $^{\circ}\text{C}$, 去溶剂温度为 400 $^{\circ}\text{C}$, 去溶剂气体流量为 800 L $\cdot\text{h}^{-1}$, 锥气流量为 150 L $\cdot\text{h}^{-1}$ 。色谱柱温度控制在 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

每种分析物和 PFOS 的分支异构体均采用 10 点校准曲线进行定量, 该曲线浓度范围为 6~5000 pg $\cdot\text{mL}^{-1}$ 。PFOS 的分支异构体以两组异构体 (6-、2-、和 3-、4-、5-PFOS) 的总和进行定量报告。 Σ PFOS 为 L-PFOS 和 br-PFOS 的总和。IS 在样品提取之前加入, 以便获得回收率校正后的浓度。

2.5. 质量控制和质量保证

SPE 操作平台及所有用于溶剂配制的设备均使用甲醇清洗两次。用于加标的 Hamilton 注射器分别指定用于 IS、PFAS 本底物质或 RS, 以避免交叉污染。质量控制方面, 两个程序空白样品 (Milli-Q 超纯水) 和一个加标的 Milli-Q 超纯水样品 [质量控制 (QC) 样品] 与七个样品平行提取, 并使用质量标记标准品进行定量, 采用 10 点校准曲线。程序空白样品用于检查分析过程中是否存在污染; 加标的 QC 样品用于评估提取效率和方法的重复性。精密度和准确度通过向 Milli-Q 超纯水中加标 2 ng 的 PFAS 本底物质进行评估 (样品数 $N=7$) [24,38]。所有加标样品中三种 PFAS 本底物质的回收率在 98%~102% 之间 [相对标准偏差 (RSD) <10%]。提取样品中 PFOS、PFOA 和 PFHxS 的平均回收率在 73%~110% 之间。

在样品分析过程中, 为进行 LC-MS/MS 仪器质量控制, 每分析完十个样品后注入甲醇进行清洗, 以确保仪器不受污染 [38]。该实验室成功参与了 UNEP 协调的第四轮跨实验室评估, 评估内容包括水样测试和 14 种 PFAS 目标物质, 包括 L-PFOS、br-PFOS、 Σ PFOS、PFOA 和 PFHxS (取得了满意的 z 分数; 即 $-2 < z < 2$) [25,39-41]。

通过分析现场空白样品, 调查了样品采集或运输过程中的污染情况, 结果表明, 三种 PFAS 在现场空白样品中均未达到可定量水平。检出限 (LOD) 为程序空白样品的平均浓度加上三倍标准差。在程序空白样品中未检测到分析物时, 采用校准曲线的最低点作为 LOD。LOQ 为三次程序空白样品的平均浓度加上十倍标准差。在程序空白

样品中未检测到分析物时, 采用校准曲线的最低点作为 LOQ [24,38], LOQ 值已列入结果表格中。为了统计分析, 低于 LOQ 的值设为零, 因为这些分析物的存在无法分析确认。

本文中使用了标准国际 (SI) 单位; 然而, 由于定量结果跨越多个数量级, 非 SI 单位也被用于样品分组 (表 S1), 并与样品的物理状态 (固体、半液体或液体) 相关联。非 SI 单位定义如下 [42]: ppm (百万分率级)、ppb (十亿分率级)、ppt (万亿分率级)。因此, 固体样品以 ppb ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) 表示, 液体样品以 ppb ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 表示; 对于地表水 (河流) 样品则以 ppt ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 表示。

3. 理论和计算

本研究旨在对厄瓜多尔市场中的环境样品和消费品进行化学分析, 量化其化学成分 (在此情况下是 PFAS 含量), 并确定不同种类样品中 PFAS 的种类及其浓度水平。此外, 研究还试图识别样品类型之间的共性模式或对其进行区分。

所有数据均保存在 Microsoft Excel for Microsoft 365, 版本为 2305 (美国微软公司) 中。数据的可视化与统计分析通过 R 语言 (版本 4.2.2) 在 RStudio (版本 2022.12.0+353, 美国 Posit 公司) 环境下进行。用柱状图展示数据, 高度表示各变量的数值, 这些柱状图可揭示样品类别或组别间的差异。单个柱状图展示单一数值, 而堆叠柱状图则呈现各部分值的累积总和。

用箱线图图形化所测量值的分布范围。箱体的下边界表示第一四分位数 (25%), 箱体内的线表示中位数, 箱体的上边界表示第三四分位数 (75%)。须状线表示不包含异常值的最小值和最大值。须状线外的离散点为异常值, 定义为超出四分位距 1.5 倍范围之外的所有值。柱状图和箱线图均采用 ggplot2 包进行绘制。

用热图进行模式分析, 这样可以通过不同颜色展示多个变量之间的变化。在热图中, 最多 18 种 PFAS 的贡献值被合并计算并呈现。

4. 结果

研究共分析了 76 个样品, 其中包括两个瓶空白样品 (表 1 和表 S1)。由于化学分析实验室中的干扰, 样品 COP_069 未能进行分析。每个表格提供了样品的物理状

态（即液态、固态、半固态）、样品类型及应用领域（如消防泡沫、金属电镀或水样）、样品编号以及分析物的信息。

分析物按照《斯德哥尔摩公约》中的顺序列出，首先是PFOS，依次包括L-PFOS和br-PFOS，接着是 Σ PFOS。其次为PFOA和PFHxS，最后是PFSA。PFOS前体物质未进行分析（在大多数样品中标记为“NA”），但它能作为靶标化合物在杀虫剂样品中用于检测硫氟胺的存在。对部分调聚PFAS进行了分析，相关结果已包含在分析的表中。对于部分样品，某些特定分析物无法定量，标记为“NR”（未报告）。

4.1. PFAS 的检测情况

在所有样品中，以下11种PFAS未能在可定量水平上

检测到：FOSA、*N*-甲基全氟-1-辛烷磺酰胺（NMeFO-SA）、*N*-甲基全氟辛烷磺酰乙醇（NMeFOSE）、*N*-乙基全氟辛烷磺酰乙醇（NEtFOSE）、全氟戊烷磺酸（PFPeS）、全氟庚烷磺酸（PFHpS）、全氟壬烷磺酸（PFNS）、全氟癸烷磺酸（PFDS）、全氟十二烷磺酸（PFDoDS）、4:2氟调聚磺酸（4:2 FTSA）以及8:2 FTSA。因此，这些物质未在图表中记录，也未在附录A中的结果表格中详细列出。

图1提供了18种定量PFAS检出频率的图形表示，样品类型沿x轴排列。6:2 FTSA的检出频率最高，在15个样品中得到了定量检测；其次是PFOS，在14个样品中被定量检测；再次是PFOA，在11个样品中被定量检测；最后，PFHxS仅在6个样品中检测到。

当按“样品类型”进行分组时，在金属电镀组（ $N=$

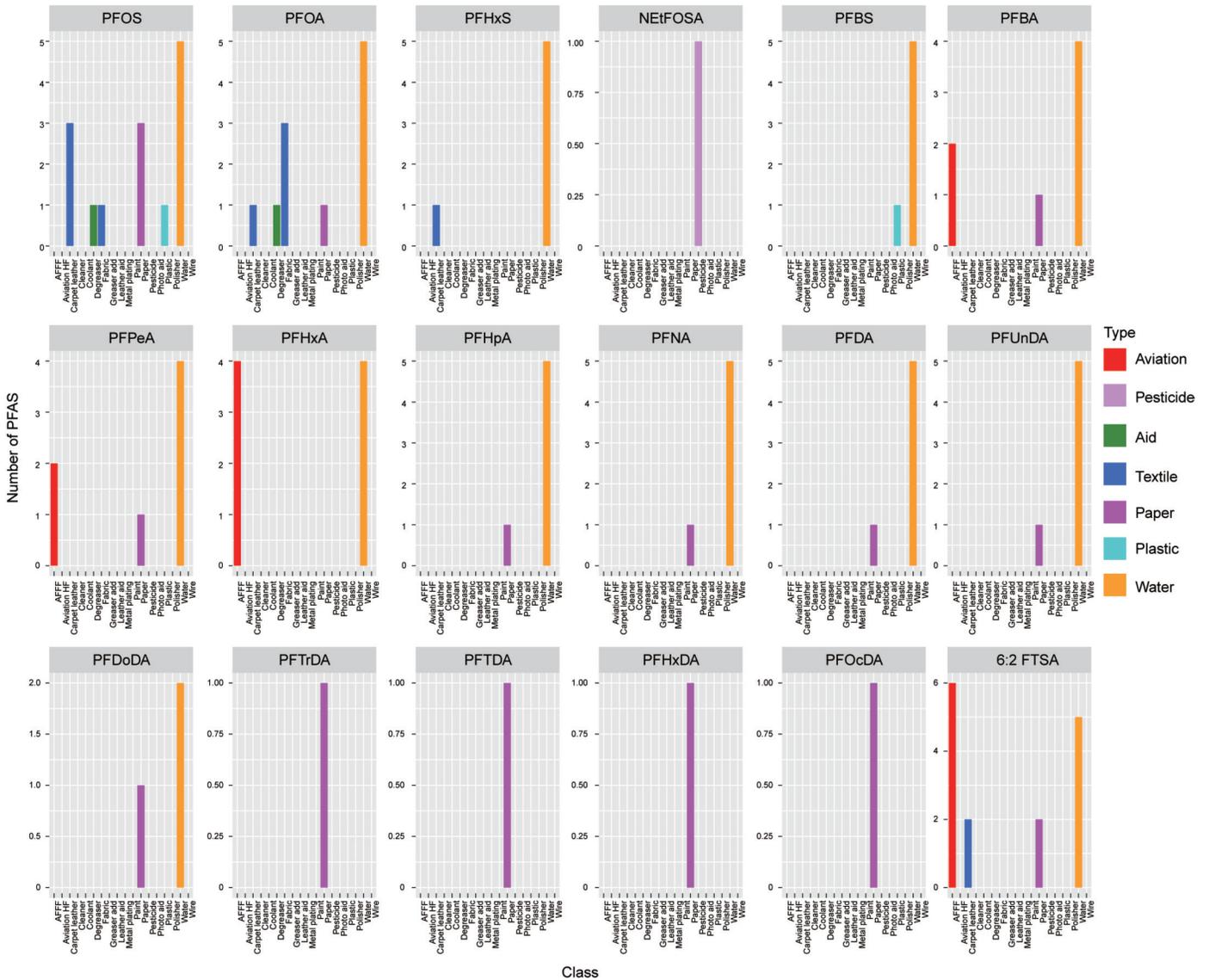


图1. 不同类别样品中定量PFAS的检出频率的堆叠柱状图。颜色代表样品类型。

3) 中未能定量检测到任何 PFAS 化合物。进一步细化的分组结果显示, 九种类别的样品中均未检测到任何定量 PFAS。这些类别包括航空液压油 ($N=3$)、清洁剂 ($N=4$)、冷却液 ($N=1$)、润滑油添加剂 ($N=7$)、金属电镀 ($N=3$)、涂料 ($N=1$)、影像辅助材料 ($N=2$)、抛光剂 ($N=4$) 和电线 ($N=2$), 共计 27 个样品。这些发现总结如图 2 所示。

图 2 还显示, AFFF 中并未检测到《斯德哥尔摩公约》列出的 PFAS (SC PFAS)。杀虫剂成分中的一种 PFAS 中

检测到了 PFOS 前体化合物硫氟胺 (NEtFOSA), 但未检测到 PFOS 本身。

4.2. PFAS 浓度分布

三种 SC PFAS 在所有样品 ($N=73$) 中均进行了分析, 描述性统计数据见表 2。所有 PFAS 及每种样品类型的均值标准差均较大, 表明数据存在显著的离散性。此外, 数据还表明大部分样品的浓度中位数值为零。水样是唯一例外, 其分析结果显示浓度极低 ($LOQ=6.2 \text{ pg}\cdot\text{L}^{-1}$,

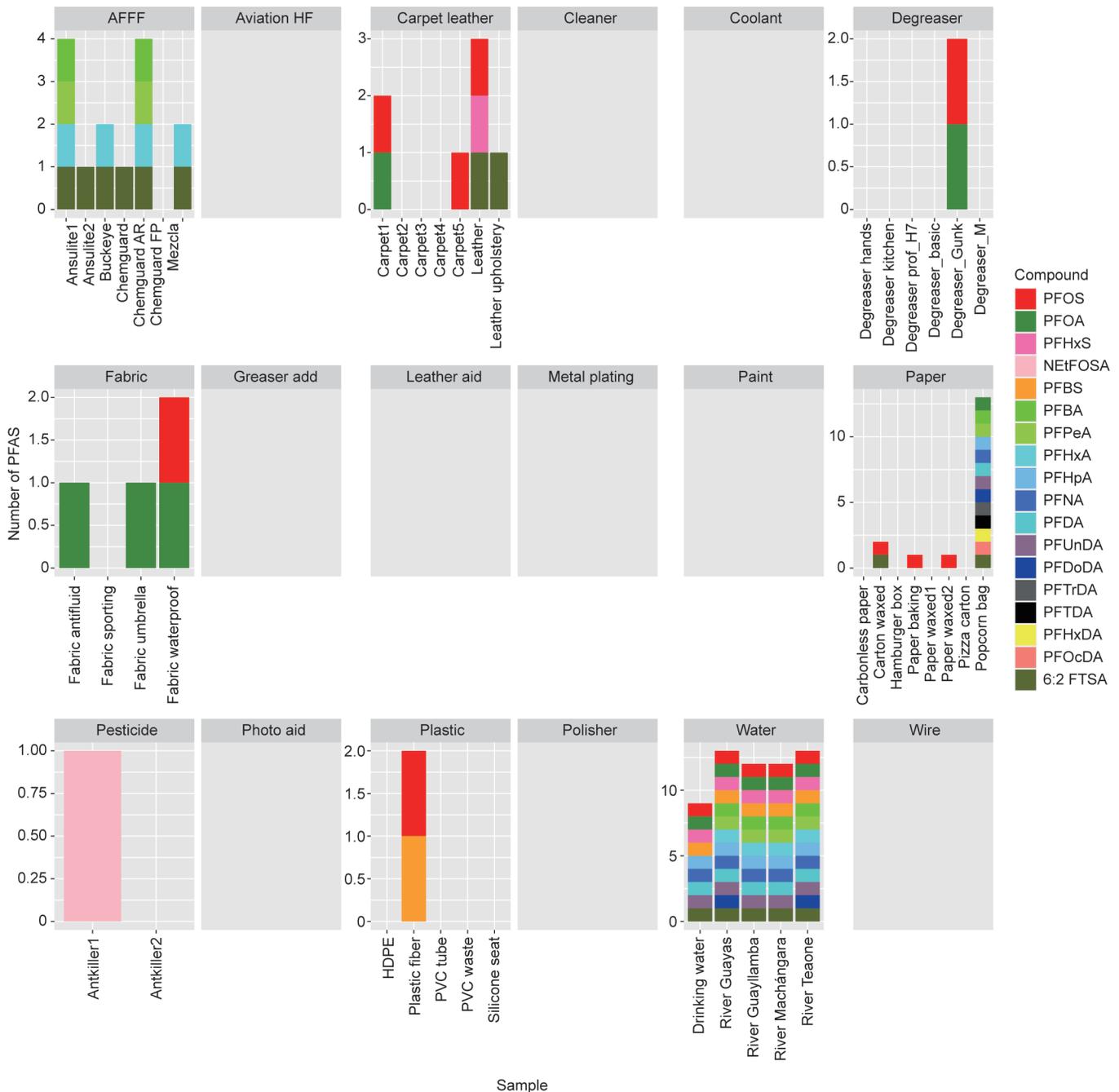


图 2. 不同类别样品中 PFAS 的检出频率的堆叠柱状图。空框表示这些样品已被分析, 但没有任何 PFAS 的浓度超过 LOQ。

表2 三种SC PFAS和硫氟胺结果的描述性统计

Item	Carpet leather (ng·g ⁻¹) (N=7)	Degreaser (ng·g ⁻¹ or μg·L ⁻¹) (N=6)	Fabric (ng·g ⁻¹) (N=4)	Paper (ng·g ⁻¹) (N=8)	Pesticide (μg·L ⁻¹) (N=2)	Plastic (ng·g ⁻¹) (N=5)	Water (ng·L ⁻¹) (N=5)	Quantified in classes of samples and num- ber of sample
PFOS								
Mean (SD)	0.640 (0.816)	0.188 (0.462)	0.466 (0.932)	0.195 (0.445)	< LOQ	0.404 (0.904)	0.275 (0.213)	6/14
Median (min, max)	0 (0, 1.79)	0 (0, 1.13)	0 (0, 1.86)	0 (0, 1.29)	< LOQ	0 (0, 2.02)	0.252 (0.0203, 0.608)	
PFOA								
Mean (SD)	0.194 (0.514)	0.279 (0.683)	2.40 (2.55)	5.22 (12.6)	< LOQ	< LOQ	2.37 (2.00)	5/11
Median (min, max)	0 (0, 1.36)	0 (0, 1.67)	1.80 (0, 6.01)	0 (0, 36.1)	< LOQ	< LOQ	1.56 (0.0677, 4.95)	
PFHxS								
Mean (SD)	0.0997 (0.264)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.116 (0.0690)	2/6
Median (min, max)	0 (0, 0.698)	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	0.106 (0.0228, 0.192)	
NEtFOSA								
Mean (SD)	NA	< LOQ	NA	NA	75 000 (106 000)	NA	NA	1/1
Median (min, max)	NA	< LOQ	NA	NA	75 000 (0, 150 000)	NA	NA	
L-PFOS								
Mean (SD)	0.375 (0.507)	0.132 (0.324)	0.274 (0.549)	0.171 (0.380)	< LOQ	0.281 (0.627)	0.191 (0.150)	
Median (min, max)	0 (0, 1.26)	0 (0, 0.793)	0 (0, 1.10)	0 (0, 1.10)	< LOQ	0 (0, 1.40)	0.163 (0.0103, 0.425)	
br-PFOS								
Mean (SD)	0.265 (0.406)	0.0563 (0.138)	0.192 (0.383)	0.0235 (0.0664)	< LOQ	0.124 (0.277)	0.0844 (0.0635)	
Median (min, max)	0 (0, 1.04)	0 (0, 0.338)	0 (0, 0.766)	0 (0, 0.188)	< LOQ	0 (0, 0.619)	0.0849 (0.0100, 0.183)	

The quantitative results of the chemical analyses for each sample are provided in Tables S2–S19 in Appendix A. The different units should be noted; these were adjusted to the physical state of the sample and the reference. In general, the units are as follows: ng/L for water, μg/L for other liquid samples, and ng/g for solid samples. For samples that did not undergo an instrumental extraction procedure (i.e., COP_077, COP_089, COP_097, and COP_069), the analysis was done in the lg/L range. Since none of the PFAS analytes could be quantified, the values are represented as zero in the following graphics. SD: standard deviation.

对应 ppt 级别), 但在五个水样中均检测到了这三种 SC PFAS 的可测量含量。对于 PFOS, 除水样外, 其余样品的浓度中位数值均为零; 对于 PFOA, 织物样品的浓度中位数值为 1.80 μg·kg⁻¹。PFHxS 仅在一份皮革样品中被定量, 浓度为 0.70 μg·kg⁻¹。在杀虫剂样品 Antkiller1 中, NEtFO-SA 的浓度异常高, 达到了 150 mg·kg⁻¹。第二个杀虫剂样品 Antkiller2 中未检测到任何 PFAS 成分, 且无法定量分析硫氟胺 (图 3)。

PFOS 在 73 个样品中被定量检测, 其中有 14 个样品的浓度高于 LOQ: 四种纺织品 (地毯样品 1、地毯样品 5、皮革和防水织物)、一种助剂 (Gunk 牌去油剂)、一种塑料 (塑料纤维)、三种纸张 (打蜡纸板、打蜡纸、烘焙纸), 以及所有五个水样。PFOA 在 11 个样品中被定量检

测, 其中包括四种样品类型——塑料样品除外, 因为在塑料样品中 PFOS 的浓度高于 LOQ。PFOS 的最高均值出现在“地毯、皮革”一组, 该组包含了五个地毯样品和两个皮革样品 (见附录 A 表 S18), 而最低均值出现在纸箱组, 该组包含八个样品, 其中三个样品的浓度超过了 LOQ (见附录 A 表 S16)。

图 3 中的图示显示了每个样品中的定量 PFAS 总和, 以堆叠柱状图的形式呈现, 并根据八种不同基质类型对样品进行了分组。从图中可以看到, 某些类型的样品 (例如, 某些纺织类样品定量了 2~6 种 PFAS; 水类样品定量了 9~12 种 PFAS; 纸张类样品定量了 13 种 PFAS) 具有较为复杂的 PFAS 组成, 而 AFFF 样品则仅含 1~4 种 PFAS, 助剂类样品仅含 2 种 PFAS。塑料类样品中仅检测到 PFOS

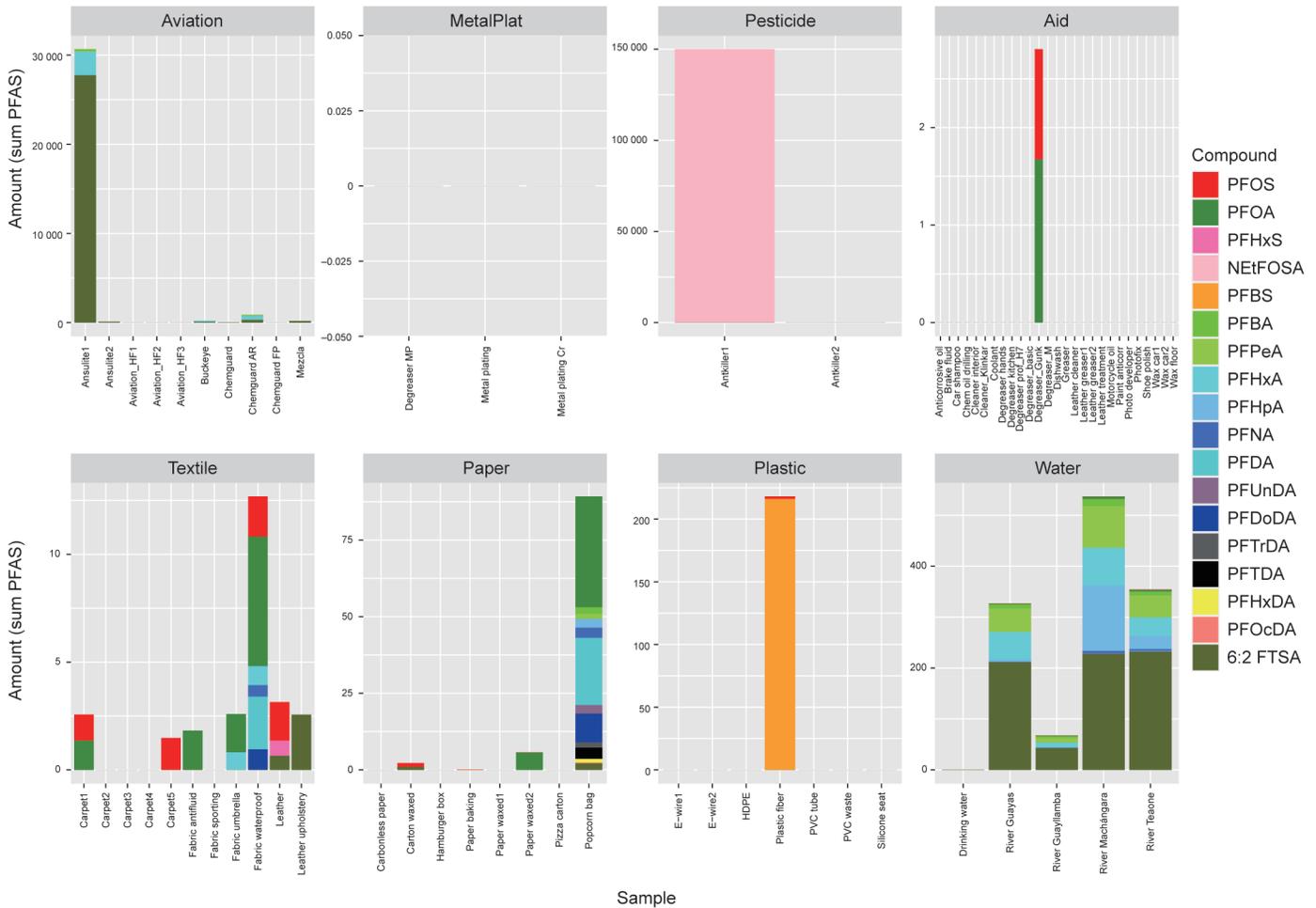


图3. 按类型分组的所有分析样品的堆叠柱形图。单位为ppb级 ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 或 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)，水样[单位为ppt级 ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)]除外。

和PFBS两种PFAS。

图4以箱线图的形式展示了在不同类别样品中定量的少数几种PFAS。图中的数据特征主要受到个别样品中异常值的影响，例如，AFFF中的6:2 FTSA、某些纸张样品中的PFOA、杀虫剂样品中的NtFOSA，以及在织物和纸张样品中发现的多种PFAS。

在所有类别样品中，水样 ($N=13$) 中定量的PFAS种类最多，然而，这些化合物的浓度极低，因为分析的目标是针对环境中极低浓度的PFAS污染物进行检测，而其他样品类型则包括消费品或专业产品。

本研究未能在厄瓜多尔的样品中识别出共性模式。图5中提供了一个模式热图，说明每种PFAS对18种PFAS总量的贡献。总共有25个样品被定量分析到了至少一种PFAS。在树状图中，可以清晰地看到含硫氟胺的杀虫剂 (Antkiller1) 位于热图的最底部，其NtFOSA含量为100% (红色)。类似地，AFFF和皮革软垫样品中也显示出接近100%的6:2 FTSA (蓝色)。PFOS在两个样品中出现了100%的含量：地毯样品5和烘焙纸样品。防液体

织物样品中则显示出100%的PFOA含量。在其他各种样品类别中，热图中的黄色到橙色的区域代表这些PFAS表现出中等贡献。其余的PFAS对我们分析PFAS总量贡献不大 (除一个塑料纤维样品外，其PFBS贡献为100%)。

5. 讨论

在对来自厄瓜多尔的74个样品进行分析并测定多达29种PFAS后，发现该类污染物的检出频率相对较低。如预期所示，标明含硫氟胺的杀虫剂样品中定量测得大量的NtFOSA ($150\,000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $150\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。相比之下，标明不含硫氟胺的杀虫剂样品在 $50\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的LOQ下未能检测到任何可量化的PFAS，包括NtFOSA。如预期所示，消防泡沫浓缩液中含有某些短链羧酸和调聚物，但未检测到磺酸盐 (PFSA) 或较长链物质 (PFCA)。

本研究分析的五个水样来自厄瓜多尔的四条河流和一个饮用水样品。在GMP项目中，研究人员在两年内从瓜亚基尔的巴巴霍约河 (Babahoyo River) 采集了八个样

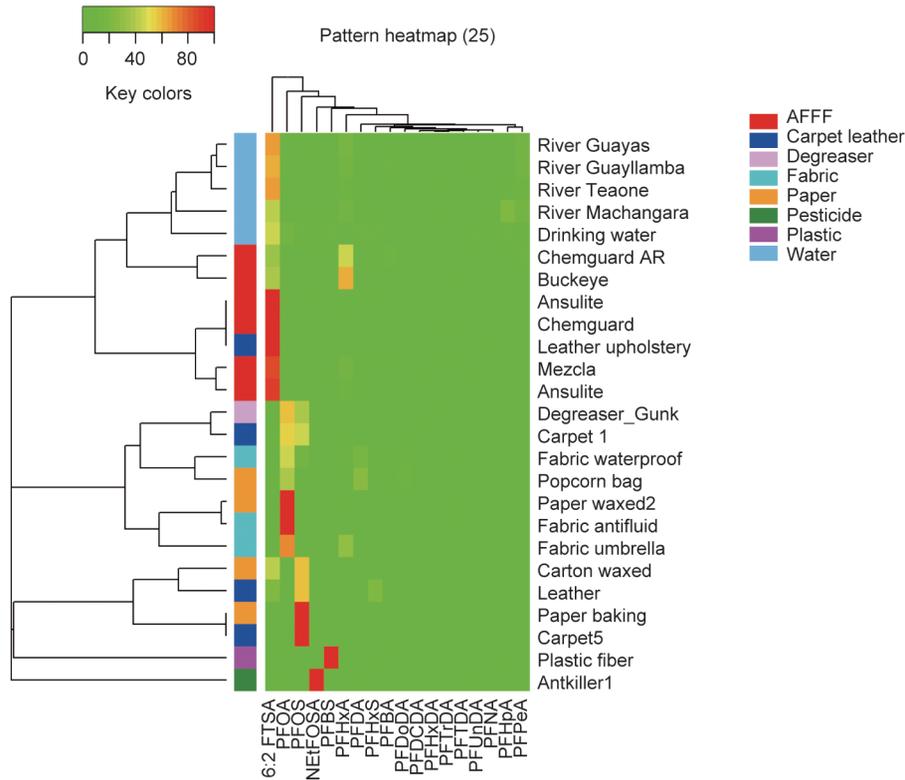


图5. PFAS 模式热图及树状图 ($N=25$)。

AFFF (包括泡沫)。在他们的研究中,对24种用于液体火灾的泡沫进行了氟质量平衡分析,结果显示,市场上标称不含氟的泡沫中在ppm级别下没有可测量的17种有机氟物质。 \sum_{17} PFAS浓度在 $0.4\sim 41.2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。PFOS在这24个样品中均未能定量($\text{LOQ} < 0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,相当于 $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。PFOA在十个样品中被定量,浓度范围为 $0.003\sim 0.340\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;PFHxS在三个样品中被定量,浓度范围为 $0.01\sim 0.20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。检测到最丰富的PFAS为6:2 FTSA、PFBA、PFPeA、PFHxA、全氟癸酸(PFDA)和全氟十二烷酸(PFDoDA),其最高浓度分别为25.4、1.5、1.1、10.4、0.08和 $0.03\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2020年发布了一份PFAS推测存在情况的详尽清单[44]。该清单中详细列出了各类PFAS[包括羧酸和磺酸的铵盐、钠盐、锂盐、钾盐、银盐(以及四甲基铵、四乙基铵、三乙基铵、二乙醇铵、四丁基磷铵等)]的特定功能。这些PFAS可用于制造具有防水、防油脂、耐热、抗油和抗污功能的涂层和制品。PFAS还广泛应用于其他领域,如硬铬镀膜中的防雾剂、摄影材料、玻璃蚀刻与抛光、防静电橡胶、AFFF成分以及阻燃剂等。需要特别强调的是,因为在提取步骤中,阳离子与阴离子会发生解离,分析技术无法重构PFAS盐。在使用HPLC或UPLC质谱联用进行所有的化学分析时,检测的仅为阴离子。因

此,通过分析产品或环境样品无法确定使用或存在的PFAS盐种类。

对于SC PFAS,我们通过串联质谱(MS/MS)分析确定了母离子的质荷比(m/z)如下:PFOS阴离子($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$)的 m/z 为499,PFHxS阴离子($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$)的 m/z 为299。某些可能被误认为是PFOS、PFOA或PFHxS相关化合物的PFAS,则不含上述特征性基团。需要注意的是,名称中数字相同的PFCA和PFSA结构式并不相同,例如,全氟己酸(PFHxA)的结构单元为 $(\text{C}_5\text{F}_{11})\text{C}$,而全氟己烷磺酸(PFHxS)的结构单元为 C_6F_{13} 。对于这些化学物质而言,PFCA分子中全氟化碳链比PFSA少一个 CF_2 单元。表3列出了不包括在定义范围内且未分析的PFAS化学物质。

表4提供了本研究参考文献[44]中三种SC PFAS(即PFOS、PFOA和PFHxS)的比较。PFAS的功能按参考文献[44]列出。“清洁剂”“冷却液”“去油剂”“塑料”“电线”和“水样”在本研究中未被检测,我们仅量化了去油剂和水中的PFAS。

Glüge等[44]还列出了PFOS、PFOA或PFHxS的作用及其在某些过程或应用中的存在情况,这些内容在本研究中未涉及。

PFOS:用于压电陶瓷滤波器的蚀刻工艺;玻璃蚀刻

表3 不包含SC PFAS特征性基团的PFAS示例

Chemical name (acid or salt)	Perceived PFAS	Structural formula	Rationale
Perfluorooctane sulfinic acid	PFOS	$C_8F_{17}SO_2H$	1 O missing
Perfluorooctyl phosphonic acid	PFOS	$C_8F_{17}P(=O)(OH)_2$	1 S and 1 O missing
Perfluorohexane sulfinic acid	PFHxS	$C_6F_{13}SO_2H$	1 O missing
Perfluorohexyl phosphonic acid	PFHxS	$C_6F_{13}P(=O)(OH)_2$	1 S and 1 O missing
Potassium perfluorohexanoic acid	PFHxS	$C_5F_{11}COOH$	2 F missing; C in the functional group, not in backbone

表4 根据不同样品类别,本研究中分析的PFAS与参考文献[44]中的推测用途及存在情况的结果比较

Application	Ref. [44]	This study
AFFF	PFOS, PFOA, PFHxS PFOA in fluoroprotein	PFOS, PFOA, and PFHxS not detected In addition, 4 PFAS quantified: PFBA, PFPeA, PFHxS, and 6:2 FTSA
Additive in aviation fuel, brake and hydraulic fluids	PFOS	PFOS, PFOA, and PFHxS not detected No other PFAS quantified
Leather, carpets, and their manufacture	PFOS, PFOA, PFHxS	PFOS, PFOA, and PFHxS quantified in addition, 6:2 FTSA quantified
Cleaners	PFOS in cleaning articles after electrolytic or chemical surface treatment	PFOS, PFOA, and PFHxS not detected No other PFAS quantified
Fabric	PFOS, PFOA, PFHxS in membranes for apparel, treated apparel, and esp. sportswear (PFOS), waterproof textiles, or firemen's/pilots'/medical staff textiles (PFOA)	PFOS and PFOA quantified No other PFAS quantified
Metal plating	PFOS and PFOA	PFOS, PFOA, and PFHxS not detected No other PFAS quantified
Paints, prints	PFOS, PFHxS (photoprints and laser prints) PFOA in paints and prints	PFOS, PFOA, and PFHxS not detected No other PFAS quantified
Paper	PFOS in popcorn, cast-coated paper PFOA in sandwich paper, food-packaging materials	PFOS and PFOA detected In addition, 12 PFAS quantified: PFBA, PFPeA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFTDA, PFHxDA, PFOcDA, and 6:2 FTSA
Pesticide	Li ⁺ PFOS salt and PFOS precursor PFOA in pesticide solutions	PFOS, PFOA, and PFHxS not detected NEtFOSA quantified in sulfluramid pesticide
Photo aid	PFOS, PFOA, PFHxS antistatic, protective for layers	PFOS, PFOA, and PFHxS not detected No other PFAS quantified
Polisher	PFOA in floor polisher PFOS in floor polish	PFOS, PFOA, and PFHxS not detected No other PFAS quantified

与抛光; 塑料材料和树脂制造中石油生产的特定加工助剂; 抗静电配方; 防油防水的麂皮; 含铅焊锡管道的助熔剂; 脱模剂; 矿石浮选; 重质原油井聚合物堵塞去除剂。可在电路板、彩色复印机和打印机的中间转印带、木板、涂层以及广播、电视和通信设备的制造中检测到。

PFOA: 可在浸渍喷雾中检测到。可使油气储层表面具疏油性; 乳化氯碳化合物; 玻璃蚀刻; 半导体器件的蚀刻剂组成; 液晶显示器 (LCD) 行业中的光学薄膜加工模具; 矿石浮选。

PFHxS: 光刻胶; 防油涂层; 玻璃涂层; 抗静电橡胶; 矿业 (矿石浮选)。

在一项为北美CEC开展的研究中, Munoz等[30]在至少

一个样品中定量了31种目标PFAS分析物中的30种, 发现每种PFAS的检出频率差异显著 (范围: 0~45%)。长链和短链PFCAs在目标PFAS总量 ($\sum_{31}PFAS$) 中占有不同比例, 范围从方法LOD以下至最大值 $780 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 尽管 $\sum_{31}PFAS$ 的中位数值为 $0.50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。PFOS在样品中被检测到的概率为16%, 其浓度通常较低 ($< 1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 或 $< 1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$), 符合欧盟纺织品限用物质清单中对PFAS残留的限值。此外, PFOS在大多数受污染物品中的成分仅占一小部分, 而短链PFCAs和PFBS则更为常见。研究发现, 无论购买国还是生产国, PFAS浓度较高的物品通常都是具有特定涂层或膜的材料。2017年一项针对加拿大、墨西哥和美国购买的样品中开展的北美研究显示, 与本研究相比该研

究样本中的PFAS含量更高。结果的差异可能是源于样本来源（如生产来源）和采样时间不同，也可能由于加拿大研究的灵敏度更高，因为他们报道的LOQs比我方开展的研究低十倍。

6. 结论

化学品和产品中的PFOS、PFOA和PFHxS含量（我们在检测到的浓度为 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 级别，对于纸张/包装对应为 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，液体浓度对应为 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ）可以与2023年5月《巴塞尔公约》缔约方大会第十六次会议通过的低POP含量定义进行比较，该定义已被载入《巴塞尔公约》下关于POPs的一般技术准则[45]、“PFOS、PFOA、PFHxS技术准则”[46]以及“杀虫剂技术准则”（针对硫氟胺）[47]，如参考文献[45]中的表2所示。需要注意的是，《巴塞尔公约》缔约方大会未能就所有物质的低POP含量值达成一致，方括号中的数字代表正在讨论中的替代方案。只有PFHxS、其盐类及PFHxS相关化合物的标准达成共识，没有替代值。对于PFOS、其盐类和PFOSF，之前采纳的 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 标准值将来会进行进一步讨论。以下是三种列出的PFAS的临时低POP含量定义[45,46]。

(1) PFOS、其盐类和PFOSF: $[5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{或}50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}]$ 。

(2) PFOA、其盐类和PFOA相关化合物: $[50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}]$ 。
对于PFOA及其盐类: $[1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}][0.025\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}]$ ；对于PFOA相关化合物: $[40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}][10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}]$ 。

(3) PFHxS及其盐类: $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，PFHxS相关化合物: $40\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

根据上述定义，废物管理的相关要求如下：含有PFOS、其盐类或PFOSF的废物；含有PFOA、其盐类或PFOA相关化合物的废物；或含有PFHxS、其盐类或PFHxS相关化合物的废物，当其含量达到或超过上述列出的数值时，必须按照技术准则中描述的方法，以销毁或不可逆转化的方式对POP进行处置（[45]，第四节G.2部分）。如果废物中这三种PFAS的含量低于上述数值，则应根据《巴塞尔公约》中技术准则提到的方法进行处置（[45]，第四节G.3部分）。

2021年采自厄瓜多尔的样品本应视为初步的指导性数据，然而，我们认为它们足以支撑初步结论的形成。我们所测得的数值以及文献中对这些类型样品的多数报道值，均远低于在这些基质成为废物并最终处置时的低POP含量。在这一方面，许多被认为受到PFAS污染的废物流，其污染浓度不会超过低POP含量，因此不需要采用任何建议的销毁技术。目前在《巴塞尔公约》下讨论的低

POP含量值要比我们所设定的LOQ高出100~1000倍，因此，通常来说，这些值可以通过合格的实验室使用验证过的方法进行控制。我们建议提供推荐的分析方法或统一取样特征，并明确规定化学分析中使用的仪器要求以及结果报告要求。

需要指出的是，被分析的产品大多是新产品，只有少数样品来自某些工业废物和五个水样。因此，这些样品不能满足《巴塞尔公约》关于POPs废物的最新技术准则中定义的低POPs含量标准（该准则规定PFOS、PFOA及其盐类和相关化合物的阈值为 $50\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）。然而，研究结果表明，进入并在厄瓜多尔市场销售的产品，如微波袋和食品包装纸，可能含有一定量的PFAS，并可能导致人类接触这些物质。

本研究 Herzke 等[36]的研究结果均表明，近期生产的产品中《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》附件中所列的全氟烷基物质（POP PFAS）含量有所减少，体现了《斯德哥尔摩公约》在减少和消除POPs方面取得的成效。《斯德哥尔摩公约》条款的实施以及未来几年将被纳入监管的新物质要求国际社会加强协调合作，尤其是工业化发达国家应加大力度，公开其产品中所含的化学成分。在厄瓜多尔获取的样品及其结果表明，由于每年都有大量制成品进入该国，追踪含有POPs产品的工作面临巨大挑战。因此，基本的氟化合物的化学成分和含量信息可能会有助于改善废物管理方法，以及后续环境监测行动地开展（如监测靠近卫生填埋场的河流水质中的POPs）。

Acknowledgements

This work was supported by the Government of Ecuador through the Ministry of Environment, Water and Ecological Transition (MAATE) within the National Program for the Environmental Sound Management and Life Cycle Management of Chemical Substances (PNGQ) with contract of Alternativa Visionambiental Cia. Ltda., Quito, to Örebro University and prepared within the Project “Diagnóstico sobre el uso, presencia en productos, posible sustitución de COP industriales y elaboración del inventario y plan de acción de nuevas sustancias COP, con énfasis en el sector industrial ecuatoriano” funded by the United Nations Development Programme (UNDP) with funds from the Global Environment Facility (PNUD-ECU-SdP-ADQ-20-103165). Special thanks to Ana Tello at MAATE and Angela Quishpe at PNGQ for their enthusiastic support to this project.

Compliance with ethics guidelines

Heidelore Fiedler, Luis Vega-Bustillos, Jenny Arias-Pastrano, Lander Vinicio Pérez-Aldás, and Jose Castro-Díaz declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2024.01.013>.

References

- [1] United Nations Environment Programme (UNEP). Listing of perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride. Report. Geneva: UNEP; 2009. Report No.: UNEP-POPS-COP.4-SC-4-17.
- [2] United Nations Environment Programme (UNEP). Perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride. Geneva: UNEP; 2019. Report No.: UNEP-POPS-POPRC.4-15-Add.6.
- [3] Fiedler H, Kallenborn R, Boer J, Sydnés LK. The Stockholm Convention: a tool for the global regulation of persistent organic pollutants. *Chem Int* 2019; 41(2): 4–11.
- [4] Fiedler H, Kallenborn R, JdBoer, Sydnés LK. The Stockholm Convention: a living instrument for the global regulation of persistent organic pollutants (POPs). *KJEMI digital* 2020;80(4):10–8.
- [5] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants [Internet]. Nairobi: United Nations Environment Programme; [cited 2023 Nov 1]. Available from: <https://www.pops.int/default.aspx>.
- [6] Fiedler H, Kennedy T, Henry BJ. A critical review of a recommended analytical and classification approach for organic fluorinated compounds with an emphasis on per- and polyfluoroalkyl substances. *Integr Environ Assess Manag* 2021;17(2):331–51.
- [7] Banks RE, Smart BE, Tatlow J, editors. *Organofluorine chemistry: principles and commercial applications*. New York City: Springer Science and Business Media; 2013.
- [8] Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, de Voogt P, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag* 2011;7(4): 513–41.
- [9] United Nations Environment Programme (UNEP). Listing of perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds. Report. Geneva: UNEP; 2019.
- [10] United Nations Environment Programme (UNEP). Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds. Report. Geneva: UNEP; 2022. NoReport.: UNEP/POPS/POPRC.15/INF/9.
- [11] Buck RC, Korzeniowski SH, Laganis E, Adamsky F. Identification and classification of commercially relevant per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Integr Environ Assess Manag* 2021;17(5):1045–55.
- [12] European Food Safety Authority Panel on Contaminants in the Food Chain (EFSA CONTAM Panel). Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food. *EFSA J* 2020;18(9):e06223.
- [13] Henry BJ, Carlin JP, Hammerschmidt JA, Buck RC, Buxton LW, Fiedler H, et al. A critical review of the application of polymer of low concern and regulatory criteria to fluoropolymers. *Integr Environ Assess Manag* 2018;14(3): 316–34.
- [14] The Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD). Toward a new comprehensive global database of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): summary report on updating the OECD 2007 list of perand polyfluoroalkyl substances (PFAS). Report. Paris: OECD; 2018. Report No.: ENV/JM/MONO(2018)7.
- [15] The Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD). Reconciling terminology of the universe of per- and polyfluoroalkyl substances: recommendations and practical guidance. Report. Paris: OECD; 2021.
- [16] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Technical fact sheet—perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). Report. Washington, DC: US EPA; 2017 Nov.
- [17] Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ Sci Technol* 2006;40(1):32–44.
- [18] Giesy JP, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ Sci Technol* 2001;35(7):1339–42.
- [19] Gewurtz SB, De Silva AO, Backus SM, McGoldrick DJ, Keir MJ, Small J, et al. Perfluoroalkyl contaminants in Lake Ontario Lake Trout: detailed examination of current status and long-term trends. *Environ Sci Technol* 2012; 46(11): 5842–50.
- [20] International Agency for Research on Cancer (IARC). Agents classified by the IARC monographs, volumes 1–135 [Internet]. 2023 Dec 1 [cited 2023 Nov 1]. Available from: <https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-theiarc/>.
- [21] International Agency for Research on Cancer (IARC). Carcinogenicity of perfluorooctanoic acid. In: *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Lyon: IARC; 2023.
- [22] thegef.org [Internet]. Washington, DC: Global Environment Facility; c2023 [cited 2023 Nov 1]. Available from: <https://www.thegef.org/>.
- [23] Camoiras González P, Sadia M, Baabish A, Sobhane S, Fiedler H. Air monitoring with passive samplers for perfluoroalkane substances in developing countries (2017–2019). *Chemosphere* 2021;282:131069.
- [24] Baabish A, Sobhane S, Fiedler H. Priority perfluoroalkyl substances in surface waters—a snapshot survey from 22 developing countries. *Chemosphere* 2021; 273:129612.
- [25] Fiedler H, Sadia M, Baabish A, Sobhane S. Perfluoroalkane substances in national samples from global monitoring plan projects (2017 – 2019). *Chemosphere* 2022;307:136038.
- [26] Fiedler H, Sadia M. Regional occurrence of perfluoroalkane substances in human milk for the global monitoring plan under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants during 2016–2019. *Chemosphere* 2021; 277 130287.
- [27] Fiedler H, Sadia M, Krauss T, Baabish A, Yeung LWY. Perfluoroalkane acids in human milk under the global monitoring plan of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2008–2019). *Front Env Sci Eng* 2022;16(10): 132.
- [28] United Nations Environment Programme (UNEP). General guidance on POPs inventory development. In: *Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. Report. Geneva: UNEP; 2020 July. Report No.: UNEP/BRS/SC/2020/1.
- [29] United Nations Treaty Collection (UNTC). Basel convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal. Conference of Plenipotentiaries; 1989 Mar 20 – 22; Basel, Switzerland. New York City: UNTC; 1992.
- [30] Munoz G, Liu F, Guitron A, Jarjour J, Auger-Casavant S, Chaudhuri J, editors. Furthering the understanding of the migration of chemicals from consumer products: a study of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in clothing, apparel, and children’s items. Montreal: Commission for Environmental Cooperation (CEC); 2017.
- [31] United Nations Environment Programme (UNEP). Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds. Persistent Organic Pollutants Review Committee Fourteenth meeting; 2018 Sep 17 – 21; Rome, Italy. Geneva: UNEP; 2019.
- [32] United Nations Environment Programme (UNEP). Chemicals proposed for listing under the Convention [Internet]. Geneva: UNEP; 2019 [cited 2023 Nov 1]. Available from: <https://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/ChemicalsProposedforListing/tabid/2510/Default.aspx>.
- [33] Kotthoff M, Müller J, Jüriling H, Schlummer M, Fiedler D. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in consumer products. *Environ Sci Pollut Res Int* 2015;22(19):14546–59.
- [34] Bečanová J, Melymuk L, Vojta Š, Komprdová K, Klánová J. Screening for perfluoroalkyl acids in consumer products, building materials and wastes. *Chemosphere* 2016;164:322–9.
- [35] Favreau P, Poncioni-Rothlisberger C, Place BJ, Bouchex-Bellomie H, Weber A, Tremp J, et al. Multianalyte profiling of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in liquid commercial products. *Chemosphere* 2017;171:491–501.
- [36] Herzke D, Olsson E, Posner S. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway—a pilot study. *Chemosphere* 2012; 88(8):980–7.
- [37] Sadia M, Yeung LWY, Fiedler H. Trace level analyses of selected perfluoroalkyl acids in food: method development and data generation. *Environ*

- Pollut 2020;263(Pt A):113721.
- [38] Baabish A. Global priority perfluoroalkyl substances in surface waters: establishing baseline levels on regional basis [dissertation]. Örebro: Örebro University; 2019.
- [39] Fiedler H, van der Veen I, de Boer J. Global interlaboratory assessments of perfluoroalkyl substances under the Stockholm Convention on persistent organic pollutants. *TrAC-Trend Anal Chem* 2020;124:115459.
- [40] Fiedler H, van der Veen I, de Boer J. Bi-ennial global interlaboratory assessment on persistent organic pollutants—fourth round 2018/2019. Report. Geneva: United Nations Environment Programme (UNEP); 2021 Jan.
- [41] Van der Veen I, Fiedler H, de Boer J. Assessment of the per- and polyfluoroalkyl substances analysis under the Stockholm Convention – 2018/2019. *Chemosphere* 2023;313:137549.
- [42] Mills I. The units ppm, ppb, and ppt. *Chem Int* 2014;36(2):23–4.
- [43] Dubocq F, Wang T, Yeung LWY, Sjoberg V, Karrman A. Characterization of the chemical contents of fluorinated and fluorine-free firefighting foams using a novel workflow combining nontarget screening and total fluorine analysis. *Environ Sci Technol* 2020;54(1):245–54.
- [44] Glüge J, Scheringer M, Cousins IT, DeWitt JC, Goldenman G, Herzke D, et al. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environ Sci Process Impacts* 2020;22(12):2345–73.
- [45] United Nations Environment Programme (UNEP). General technical guidelines on the environmentally sound management of wastes of wastes consisting of, containing or contaminated persistent organic pollutants [Internet]. Geneva: UNEP; 2023 Jan 3 [cited 2023 Jan 3]. Available from: <https://www.brsmeas.org/2023COPs/Meetingsdocuments/tabid/9373/language/en-US/Default.aspx>.
- [46] United Nations Environment Programme (UNEP). Technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOSF) and perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds [Internet]. Geneva: UNEP; 2023 Jan 3 [cited 2023 Jan 3]. Available from: <https://www.brsmeas.org/2023COPs/Meetingsdocuments/tabid/9373/language/en-US/Default.aspx>.
- [47] United Nations Environment Programme (UNEP). Conference of the parties to the Basel Convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal fifteenth meeting. Parties to the Basel, Rotterdam and Stockholm Conventions; 6 – 17 June 2022; Geneva, Switzerland. Geneva: UNEP; 2022.