

环境公约中部分PFAS的评估与管控现状

胡建信
北京大学环境科学与工程学院
2023年3月29日于武汉研讨会



北京大学



1

报告的内容

- 关于PFAS的定义和限制
- 含氟相关化学品的管控
- 公约如何决定管控
- 结论和建议



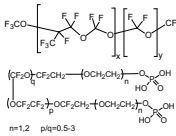
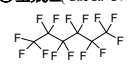
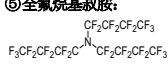
北京大学



2

限用提案关于PFAS的定义

- **提案PFAS的定义:** 任何含有至少一个-CF₃或-CF₂-碳原子的物质 (该碳原子上无H/Cl/Br/I原子)
- 仅包含**CF₃-X** 或 **X-CF₂-X'** 结构的物质**不在限制范围内**, 其中:
 - X=-OR或-NRR'
 - X'=甲基 (-CH₃)、亚甲基(-CH₂-)、芳香族基团、羰基 (-C(O)-)、-OR''、-SR''或-NR''R''';
 ✓ 其中R/R'/R''/R'''是氢 (-H)、甲基 (-CH₃)、亚甲基 (-CH₂-)、芳香族基团或羰基 (-C(O)-)

01 全氟烷基酸和全氟烷基醚酸 (PFAA)	02 多氟烷基酸和多氟烷基醚酸 Poly-FAAs	03 PFAA 前体	04 其他PFAS
① 全氟烷基羧酸 (C _n F _{2n+1} COOH): PFOA、CF ₃ COOH ② 全氟烷基磺酸 (C _n F _{2n+1} SO ₃ H): PFOS ③ 全氟烷基磷酸 (C _n F _{2n+1} PO ₃ H ₂) ④ 全氟烷基砷酸: HFPO-DA ...	① 多氟烷基羧酸: H-C _n F _{2n} -COOH ② 多氟烷基磺酸: CF ₃ C ₆ F ₆ OCHFCF ₂ COOH ③ 多氟烷基砷酸: ClC ₆ F ₁₂ OCF ₂ CF ₂ SO ₃ H ...	① HFCs (C _n F _{2n+1} C _m H _{2m+1}) ② HFOs (C _n F _{2n+1} CH=CH ₂) ③ HFEs (C _n F _{2n+1} OC _m H _{2m+1}) ④ n:1-氟调聚物醇: CF ₃ CH ₂ OH ⑤ 全氟烷基碘(C _n F _{2n+1} I, n>1) ⑥ 全/半氟化烷酮 ⑦ 全氟烯烃(C _n F _{2n} , n>2) ⑧ 全氟烷基醚侧链氟化聚合物 ...	① 氟聚合物(PFs): PVDF、PTFE PCTFE、FEP ② 全氟聚醚(PFPEs):  ③ 全氟醚: (C _n F _{2n+1} OC _m F _{2m+1}) ④ 全氟烷: (C _n F _{2n+2}):  ⑤ 全氟烷基叔胺:  ...

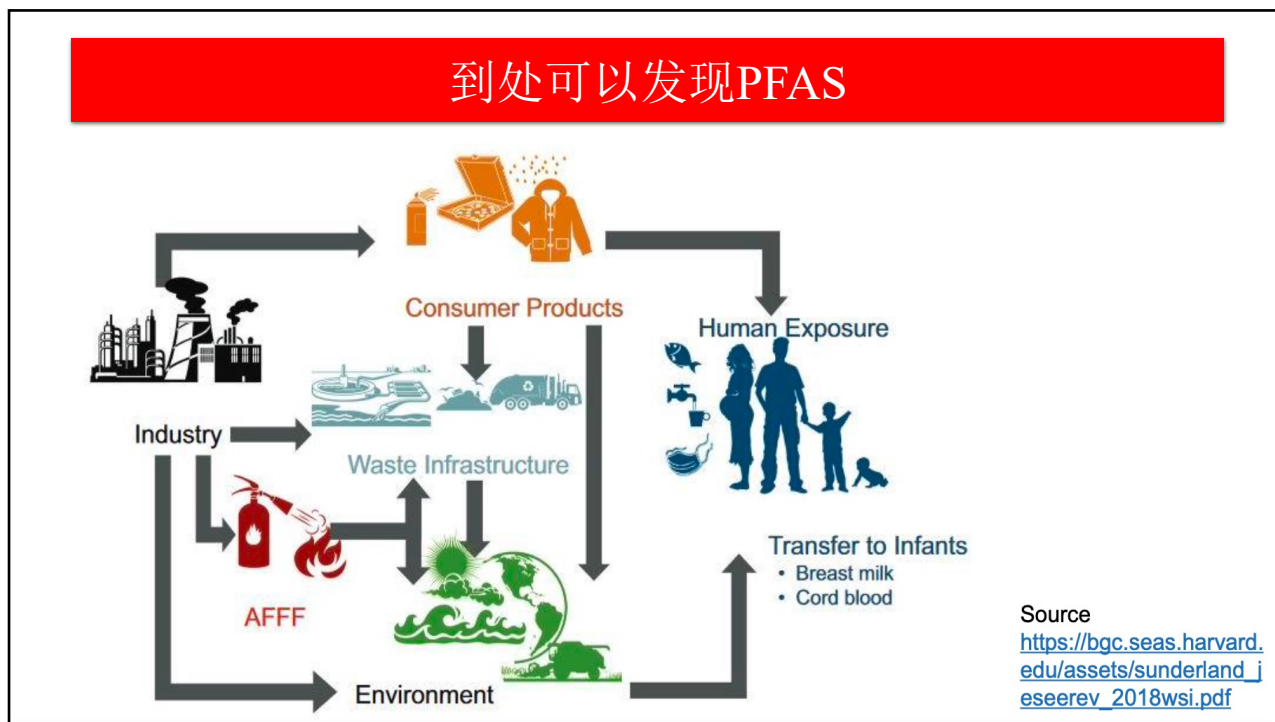
张建君等, 浙江化工研究院

3

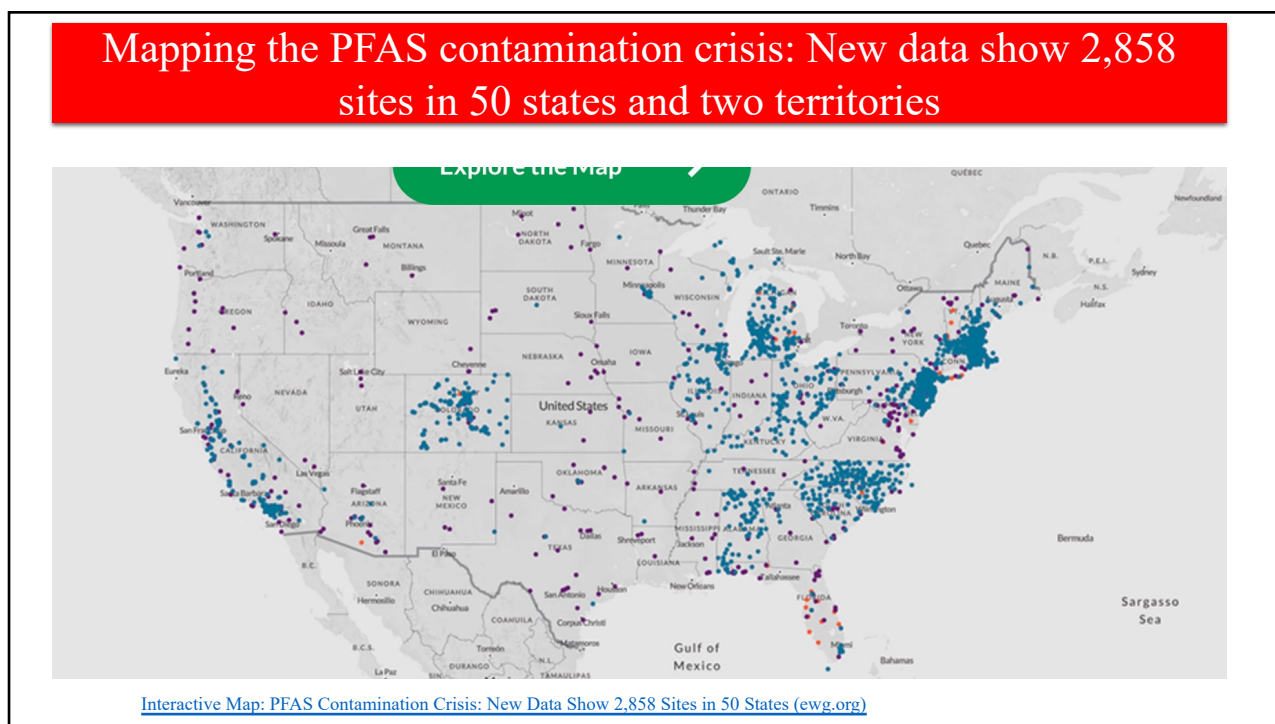
HFOs

HFO-1243zf	CF ₃ CH=CH ₂
(E)-HFO-1234ye	(E)-CHF=CFCHF ₂
(Z)-HFO-1234ye	(Z)-CHF=CFCHF ₂
(E)-HFO-1234ze	(E)-CF ₃ CH=CHF
(Z)-HFO-1234ze	(Z)-CF ₃ CH=CHF
HFO-1234yf	CF ₃ CF=CH ₂
3,3,4,4-tetrafluorocyclobutene	c-CH=CHCF ₂ CF ₂ -
2,3,3,4,4-pentafluorocyclobut-1-ene	c-CH=CFCF ₂ CF ₂ -
(E)-HFO-1225ye	(E)-CF ₃ CF=CHF
(Z)-HFO-1225ye	(Z)-CF ₃ CF=CHF
HFO-1345zfc	C ₂ F ₅ CH=CH ₂
(E)-HFO-1336mzz	(E)-CF ₃ CH=CHCF ₃
(Z)-HFO-1336mzz	(Z)-CF ₃ CH=CHCF ₃
3,3,3-trifluoro-2-(trifluoromethyl)-1-propene	(CF ₃) ₂ C=CH ₂
HFO-1447fz	CH ₂ =CHCF ₂ CF ₂ CF ₃
1,3,3,4,4,5,5-heptafluorocyclopentene	cyclo-CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF=CH-
(E)-HFO-1438mzz	(E)-CF ₃ CH=CHCF ₂ CF ₃
(E)-HFO-1438ezy	(E)-(CF ₃) ₂ CFCH=CHF
3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorohex-1-ene	C ₄ F ₉ CH=CH ₂
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooct-1-ene	C ₆ F ₁₃ CH=CH ₂
HFO-174-13fz	
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodec-1-ene	C ₈ F ₁₇ CH=CH ₂
HFO-194-17fz	

4



5



6

<p>特性:</p> <p>非常持久</p> <p>长距离迁移潜力</p> <p>水中移动性</p> <p>植物中累积</p> <p>生物蓄积</p> <p>生态影响</p> <p>内分泌影响</p> <p>人体健康影响</p>	<p>Properties</p> <p>Very high persistence</p> <p>Long-range transport potential</p> <p>Mobility</p> <p>Accumulation in plants</p> <p>Bioaccumulation potential</p> <p>Ecotoxicity</p> <p>Endocrine activity</p> <p>Effects on human health</p>	<p>Concerns related to combinations of properties</p> <p>High potential for ubiquitous, increasing and irreversible exposures of the environment and humans;</p> <p>Difficulty to decontaminate intake water for drinking water production, low effectiveness of end-of-pipe RMMs and difficulty to treat contaminated sites;</p> <p>High potential for human exposure via food and drinking water;</p> <p>Potential for intergenerational effects and delay of effects;</p> <p>Potential for causing serious effects although those would not be observed in standard tests;</p> <p>Estimation of future exposure levels and safe concentration limits is highly uncertain;</p> <p>Global warming potential.</p>
---	--	--

7

这些物质到底有什么特性?

1. Problem identification.....	13
1.1. Hazard, exposure/emissions and risk.....	14
1.1.1. Identity of the substance(s), and physical and chemical properties	14
1.1.2. Justification for grouping	21
1.1.3. Classification and labelling.....	21
1.1.4. Hazard assessment	22
1.1.4.1. Overview	22
1.1.4.2. Persistence	23
1.1.4.3. Long range transport potential (LRTP)	24
1.1.4.4. Mobility	25
1.1.4.5. Accumulation in plants	25
1.1.4.6. Bioaccumulation	26
1.1.4.7. Ecotoxicity.....	28
1.1.4.8. Endocrine Activity / Endocrine Disruption.....	28
1.1.4.9. Effects on human health.....	29
1.1.4.10. Concerns triggered by combinations of properties	33

8

限用PFAS提案立法进程

- 新PFAS法规计划面向2050年污染清零展开的相关法规活动；
- 为了全面限制PFAS，正在寻找PFAS风险评估的简易化和短时间化的途径。

□ 欧盟REACH下对于PFAS立法进程预计

- 征集公众意见
- 收集证据

- 1月，五国向ECHA提交提案
- 2月，ECHA公布提案报告
- 3月22日，开始为期6个月公众咨询
- 4月，举办在线会议

- 法规公布



□ PFAS 的使用淘汰计划

非必要类： 逐步淘汰或禁止

可替代类： 逐步淘汰或禁止

必要类： 限制



张建君，浙江化工研究院

9

PFAS豁免用途—制冷剂等用途的PFAA前体

- 由于含氟气体替代品的一些关键应用尚未商业化，为了确保这些商业相关产品的可用性，相关行业提出了具体领域的特别豁免用途，大部分为制冷剂涉及的领域。特殊领域应用的织物整理剂也在豁免范畴。

PFAA用途	使用领域	豁免时长
制冷剂	-50°C以下低温制冷	法规生效后6.5年
	冷藏运输（除海洋应用）	法规生效后6.5年
	使用机械压缩机的内燃机车辆的空调系统	法规生效后6.5年
	精密冷藏（血库冰箱、疫苗储藏室）、超低温冷冻器或低温储藏室、用于样品分离的冷冻离心机、用于精确温度控制的工艺冷却器和冷冻干燥设备	法规生效后13.5年
	冷冻离心机	法规生效后13.5年
	对法规生效18个月内已投入市场的HVACR设备进行维护和换装	法规生效后13.5年（期间无替代方案）
清洗剂	工业精密仪器的清洗	法规生效后13.5年
	富氧环境中的清洗	法规生效后13.5年
灭火剂	航空、数据中心和文化/历史文物	法规生效后6.5年
绝缘气	高压开关柜(高于145千伏)	法规生效后6.5年
织物整理剂	防范对健康有害的物质和混合物、有害生物制剂用PPE的织物；专业消防活动中用PPE的织物	法规生效后13.5年
	过滤与分离用织物（在恶劣操作条件下使用）	法规生效后6.5年

10

张建君，浙江化工研究院

10

MAC Directive (2006年) page 66

- 移动空调（MAC）指令禁止在2011年起推出的新型汽车和货车中使用全球升温潜能值超过150的HFCs，并禁止在2017年起生产的所有新型汽车和货车中使用。
- 传统上在汽车空调系统中使用的制冷剂HFC-134a（ CH_2FCF_3 ）的全球升温潜能值为1430，在欧盟新车的空调设备中已被逐步淘汰。该指令没有指定任何特定的制冷剂或系统，将技术选择权留给汽车制造商。



北京大学



11

PFAS法令 (page 101)

- 替代品可用于电动汽车和混合动力汽车，而不一定用于带有机机械压缩机的内燃机汽车。这些系统可能需要由每个制造商重新设计，以便能够使用替代制冷剂，例如，解决二氧化碳系统的高压和R152a的二次循环系统。
 - 电动和混合动力汽车在EiF的替代潜力高，带机械压缩机的内燃机汽车在EiF的替代潜力低。
- 已经确定了内燃机车辆的替代品，估计乘用车的成本效益在100至500欧元/千克PFAS之间，这取决于车辆使用寿命中的泄漏率、氟化气体在使用寿命结束时的命运以及所选择的替代品。然而，它们并不是现成的替代品，需要重新设计系统才能使用它们。
- 与移动空调有关的成本的影响取决于大多数制造商设计可与现有车辆设计相结合的替代移动空调系统所需的时间。这导致了通过研发成本、资本成本等来提供新的汽车空调系统的生产者剩余的一些损失。

12

PFAS法令 (page 131)

- 由于需要时间来（重新）设计MAC系统，所以禁令有18个月的过渡期和5年的豁免。
- 减损的目的是让制造商有足够长的时间进行必要的研发等工作，以便将替代品推向大众市场。5年的豁免被认为足够长，以避免生产者和消费者的重大损失。



北京大学



13

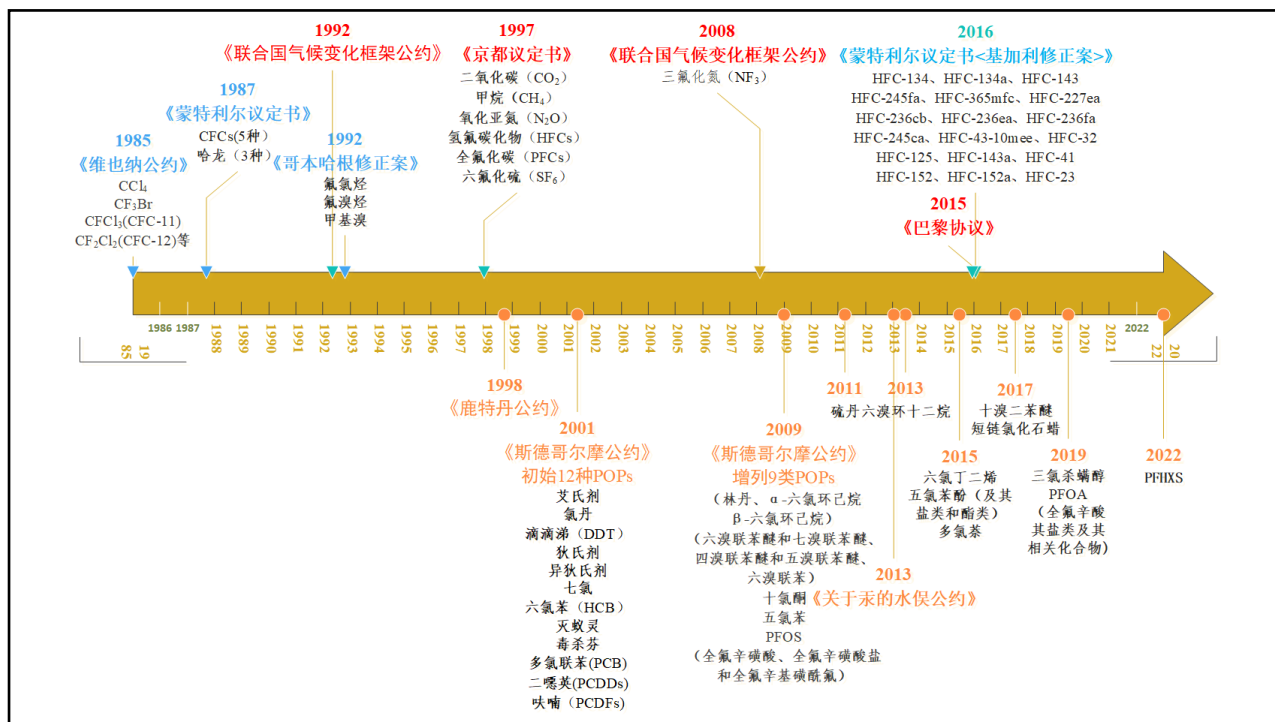
含氟相关化学品的管控



北京大学



14



15

主要F-gas寿命、年平均摩尔分数和GWP值 (AR4)

化学式	工业名称	寿命(年)	年平均摩尔分数(ppb)		GWP-100	GWP-20
			2015	2020		
CHF ₃	HFC-23	228	28.1	33.6	14800	11085
CH ₂ F ₂	HFC-32	5.4	10.7	25.7	675	2530
CHF ₂ CF ₃	HFC-125	30	18.4	33.1	3500	6280
CH ₂ FCF ₃	HFC-134a	14	83.3	114.2	1430	3810
CH ₃ CF ₃	HFC-143a	51	17.7	25.9	4470	7050
CH ₃ CHF ₂	HFC-152a	1.6	6.7	9.5	124	545
CF ₃ CHFCF ₃	HFC-227ea	36	1.1	1.8	3220	5250
CF ₃ CH ₂ CF ₃	HFC-236fa	213	0.1	0.2	9810	6785
CHF ₂ CH ₂ CF ₃	HFC-245fa	7.9	2.2	3.2	1030	2980

16

PFOS、PFOA和PFHxS的管控

1951年，美国3M公司成功开发出全氟有机化合物(FOCs)，其以优良的热稳定性、化学稳定性、高表面活性及疏水疏油性能，被广泛地应用于工业生产和生活消费领域，其代表性化合物全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)和全氟辛酸(perfluorooctane acid, PFOA)及其盐类化合物。

PFOS主要以各类盐的形式存在，其潜在前体物质达96种之多，且用途相当之广，涉及各类纺织品、皮革、纸张、包装、地毯、洗涤剂、表面活性剂、灭火剂、农药、液压油、润滑剂、印刷、电镀、照相及电子等等生产和生活用品。

PFOA也主要以各类盐的形式存在，其主要用于生产聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯(PVFE)。PTFE具有数百项工业和消费品用途，涉及纺织品和地毯等各类含防水、防油、防污功能的材料或用品，用于汽车、机械、航空、化工、电子、医药、建筑、家具、个人用品及不沾炊具。PVFE则主要用于电子/电气、建筑和化工过程。

早在1976年就有科学家预言FOCs会因人类广泛日常接触而污染人体组织。

到1990年代，越来越多的监测和研究发现，PFOS和PFOA具有显著的环境持久性，其污染遍布全球各地的环境介质以及各类野生动物和人体，引发了科学界、政府和公众的关注和广泛监测与研究。

17

PFOS

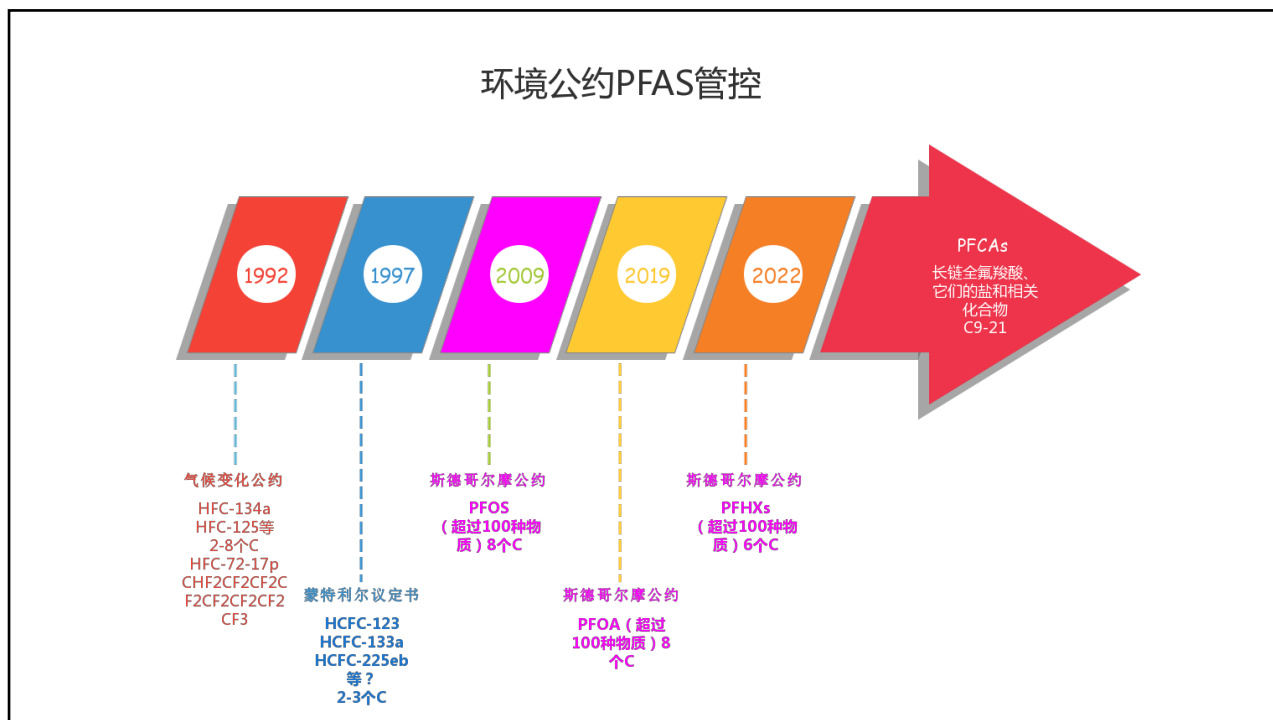
- 2000年5月16日，全世界最大的有机氟化合物生产厂家美国3M公司宣布，作为企业自律行为，年内将分阶段停止生产和销售PFOS，但称停止生产和销售的理由为“不在于它的有害性，而在于它在环境中的残留性，停止生产完全是基于对环境影响的考虑”。
- 鉴于PFOS健康风险的不确定，除瑞典、挪威、英国等少数国家对其提出了禁止部分限制措施外，美国和加拿大等多数国家政府都尚未对PFOS采取的强制性淘汰或限制措施，而是持续进行信息收集和风险评估。
- **2005年，在3M公司行动影响和瑞典及欧盟的推动下，PFOS被提议列入了斯德哥尔摩公约新增受控化学品审查程序，但关于其环境和健康危害性及风险的研究仍在进行。**



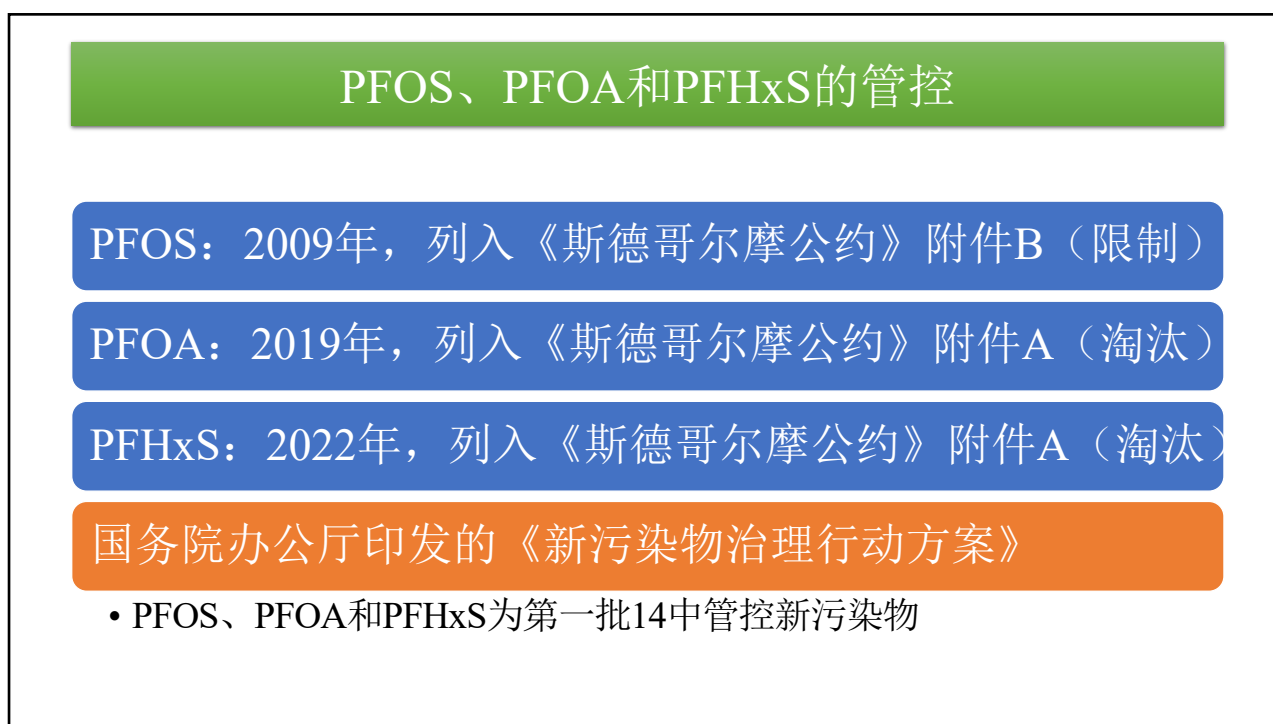
北京大学



18



19



20

**国务院办公厅关于印发
新污染物治理行动方案的通知**
国办发〔2022〕15号


各省、自治区、直辖市人民政府，国务院各部委、各直属机构：
《新污染物治理行动方案》已经国务院同意，现印发给你们，请认真贯彻执行。
国务院办公厅
2022年5月4日

(此件公开发布)

新污染物治理行动方案

有毒有害化学物质的生产和使用是新污染物的主要来源。目前，国内外广泛关注的
新污染物主要包括国际公约管控的持久性有机污染物、内分泌干扰物、抗生素等。为深入贯彻落实党中央、国务院决策部署，加强新污染物治理，切实保障生态环境安全和人民健康，制定本行动方案。

一、总体要求

 **生态环境部规章**

生态环境部网站 【字体：大 中 小】

重点管控新污染物清单（2023年版）
(2022年12月29日生态环境部、工业和信息化部、农业农村部、商务部、海关总署、国家市场监督管理总局令第28号公布，自2023年3月1日起施行)

第一条 根据《中华人民共和国环境保护法》《中共中央 国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》以及国务院办公厅印发的《新污染物治理行动方案》等相关法律法规和规范性文件，制定本清单。

第二条 新污染物主要来源于有毒有害化学物质的生产和使用。
本清单根据有毒有害化学物质的环境风险，结合监管实际，经过技术可行性和经济社会影响评估后确定。

第三条 对列入本清单的新污染物，应当按照国家有关规定采取禁止、限制、限排等环境风险管控措施。

第四条 各级生态环境、工业和信息化、农业农村、商务、市场监督管理等部门以及海关，应当按照职责分工依法加强对新污染物的管控、治理。

第五条 本清单根据实际情况实行动态调整。

第六条 本清单自2023年3月1日起施行。

[国务院办公厅关于印发新污染物治理行动方案的通知（国办发〔2022〕15号）](#) 政府信息公开专栏 (www.gov.cn)

21

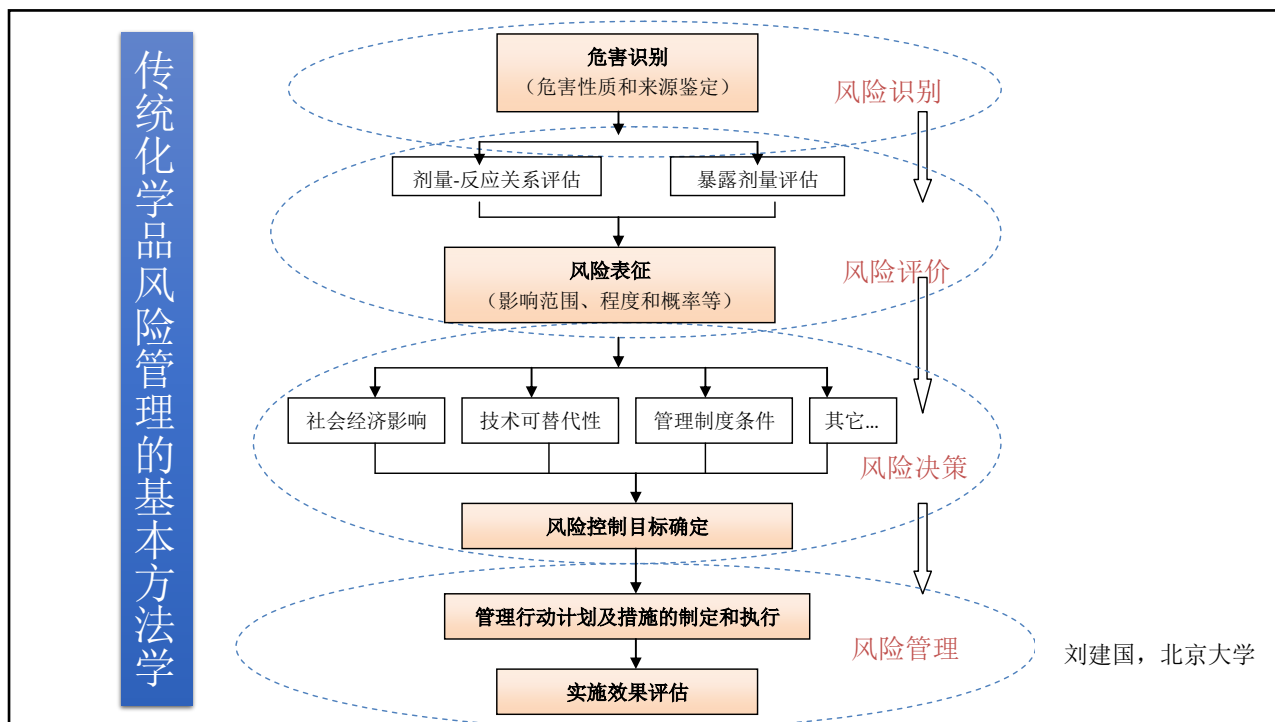
公约如何决定管控



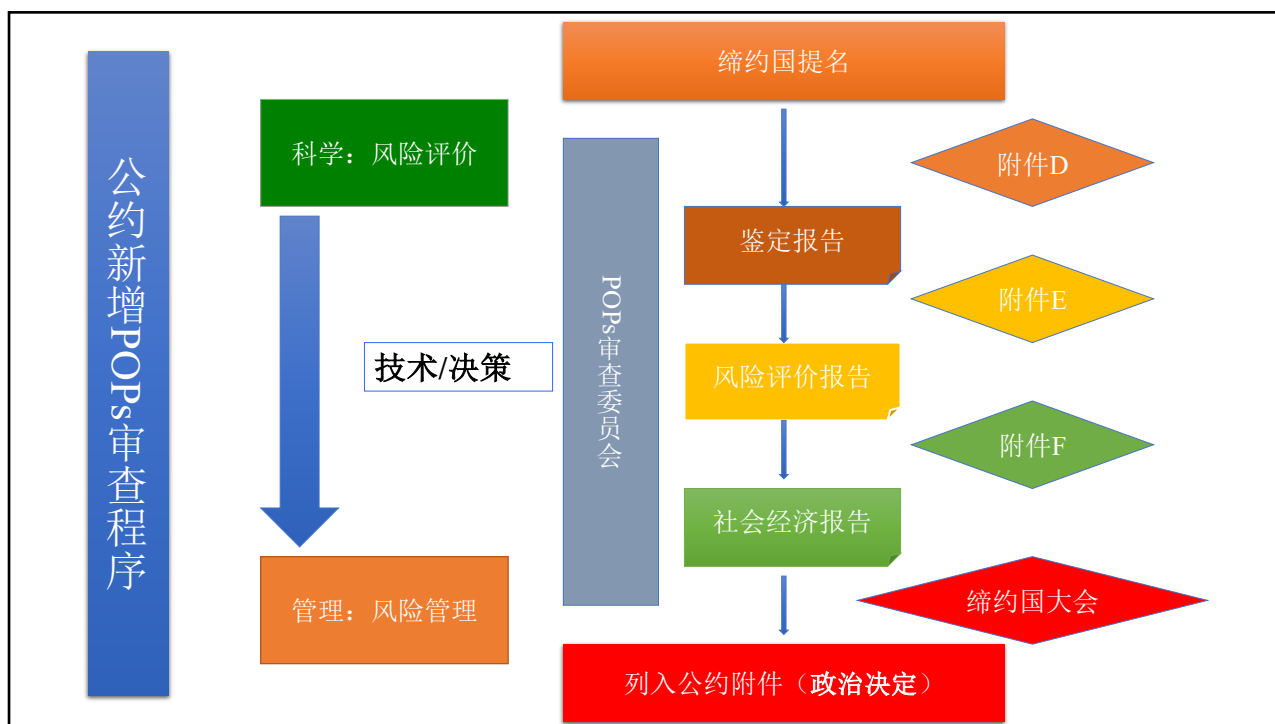
北京大学



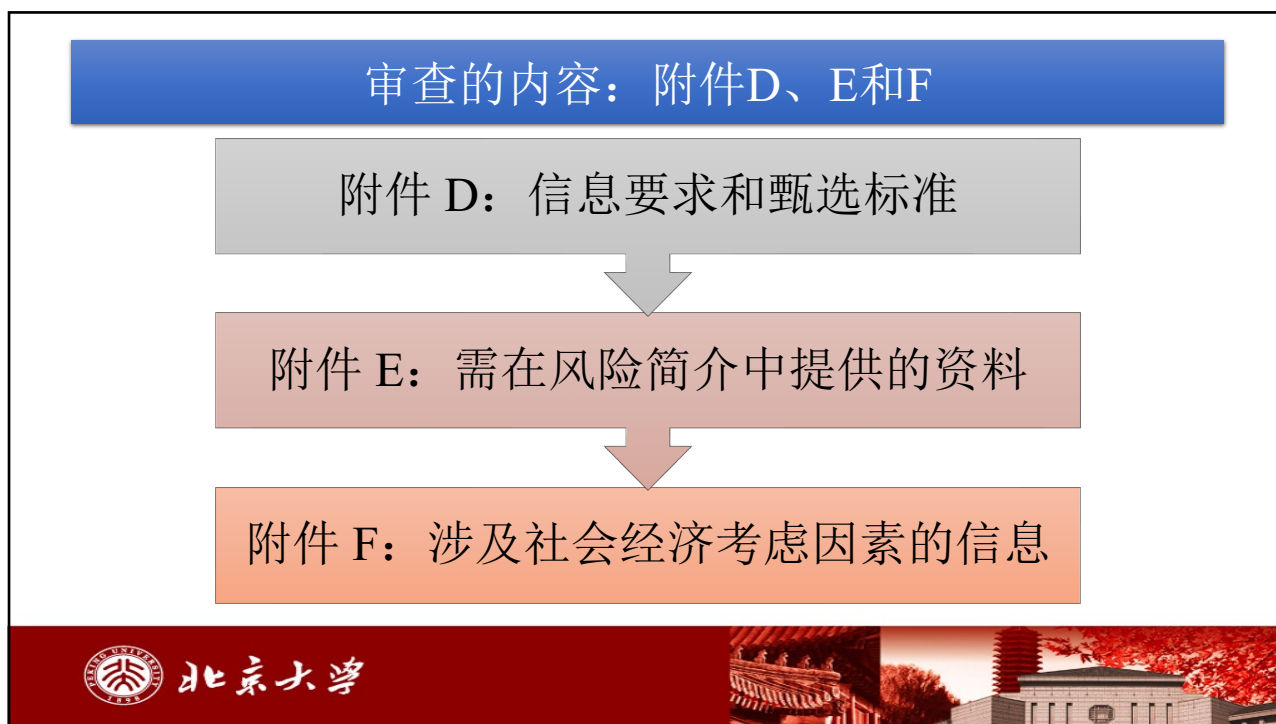
22



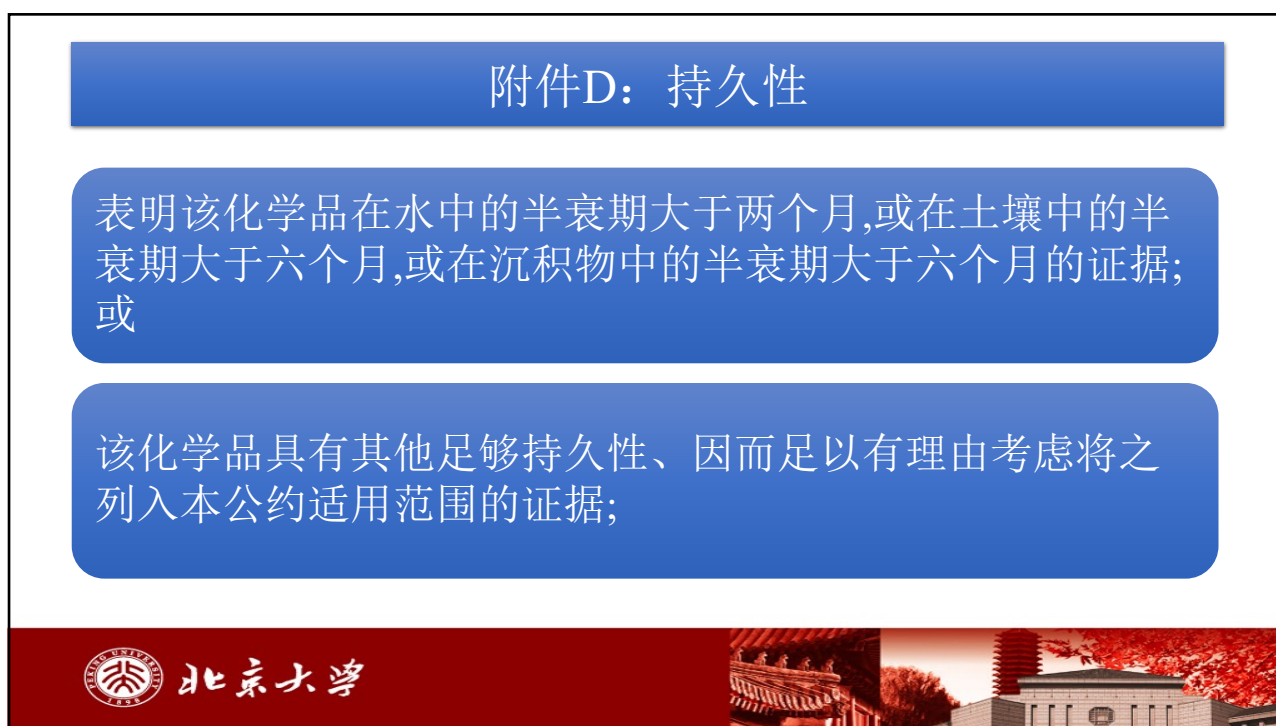
23



24



25



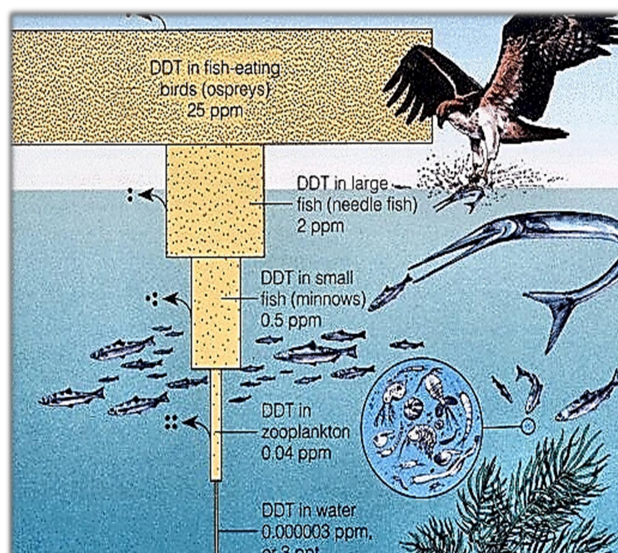
26

附件D：生物蓄积性

表明该化学品在水生物种中的生物浓缩系数或生物蓄积系数大于5,000,或如无生物浓缩系数和生物蓄积系数数据, logKow 值大于5 的证据;

表明该化学品有令人关注的其他原因的证据,例如在其他物种中的生物蓄积系数值较高,或具有高度的毒性或生态毒性; 或

生物区系的监测数据显示,该化学品所具有的生物蓄积潜力足以有理由考虑将其列入本公约的适用范围;



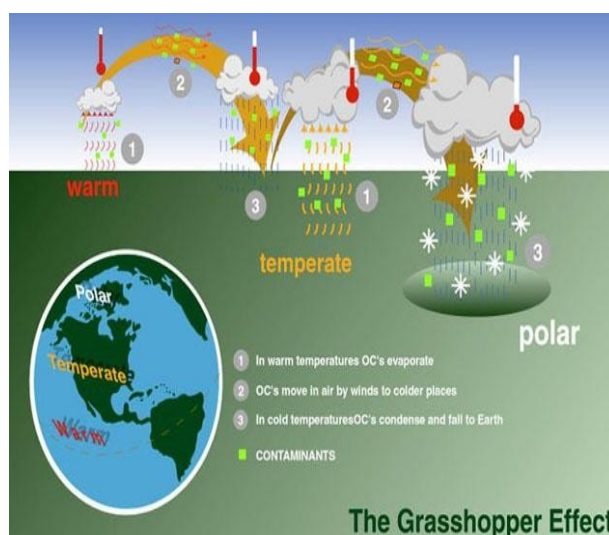
27

附件D：远距离环境迁移的潜力

在远离其排放源的地点测得的该化学品的浓度可能会引起关注;

监测数据显示,该化学品具有向一环境受体转移的潜力,且可能已通过空气、水或迁徙物种进行了远距离环境迁移;或

环境转归特性和/或模型结果显示,该化学品具有通过空气、水或迁徙物种进行远距离环境迁移的潜力,以及转移到远离物质排放源地点的某一环境受体的潜力。对于通过空气大量迁移的化学品,其在空气中的半衰期应大于2天。



28

附件D：不利影响

表明该化学品对人类健康或对环境产生不利影响, 因而有理由将之列入本公约适用范围的证据;或

表明该化学品可能会对人类健康或对环境造成损害的毒性或生态毒性数据。



北京大学



29

附件E：评价该化学品是否会因其远距离环境迁移而对人体健康和/或环境产生重大不利影响,因而应当采取全球性行动。

(a) 来源,酌情包括:(i) 生产数据,其中包括数量和地点;(ii) 使用情况;和(iii) 排放,例如排流、损耗和释放情况;

(b) 对引起关注的终点进行的危害评估,包括对多种化学品之间的毒性相互作用的考虑;

(c) 环境转归,包括关于该化学品及其物理特性和持久性、以及这些特性与该化学品环境迁移、环境区划内及区划间转移、降解和质变成其他化学品相互间关系的数据和资料。应当根据测得的数值测定生物浓缩系数或生物蓄积系数,但监测数据被认定符合这一要求时除外;

(d) 监测数据;

(e) 在当地的接触情况,特别是因远距离环境迁移而导致的接触,包括关于生物的可生成性方面的资料;

(f) 在可行情况下的国家和国际风险评价、评估或简介,以及标识信息和危害。

30

附件F-社会经济考虑因素的信息

拟采取的控制措施在实现减少风险目标方面的成效和效率

替代手段(产品和工艺)

实施拟采取的控制措施对社会产生的积极和/或消极影响

废物及其处置所涉及的问题

信息获得和公众教育

控制和监测能力的状况;以及

所采取的任何国家或区域控制行动,包括有关替代手段的信息和其他相关的风险管理信息

31

结论和建议

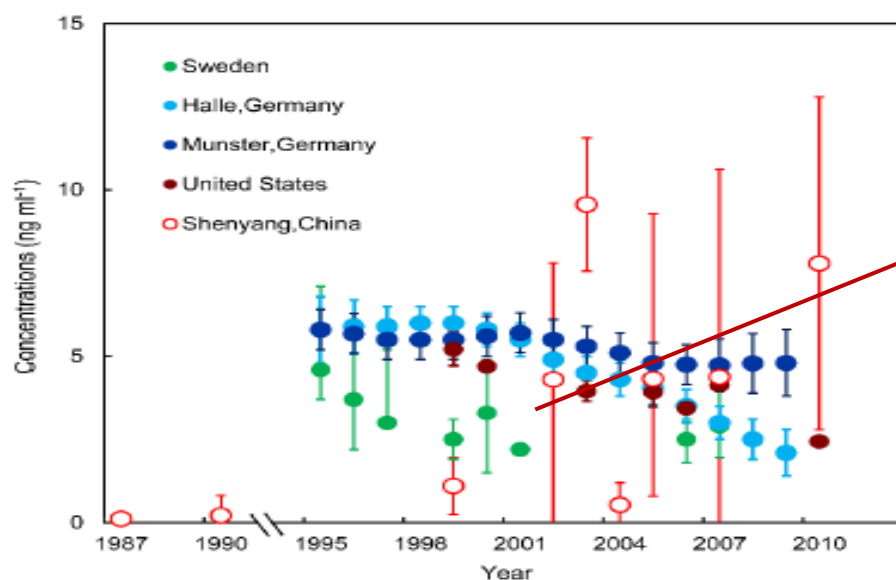


北京大学



32

有多少化学品在我们体内浓度正在不断增加？



文献报道PFOA在中国沈阳, 美国, 瑞典, 德国非职业人群血液中的浓度随时间变化趋势

33

预先防范原则（没有充分的决策信息）

- 预先防范原则是在二十世纪八、九十年代出现在国际环境法领域的一种新的处理缺少确切科学证据的环境风险的主张。
- 预先防范原则在国际环境法, 现在已有至少八个国际环境条约载入了与预先防范原则有关的内容, 但具体用词都不尽相同; 实践中与预先防范原则有关的案例也已经发生了数个。
- 预先防范原则还没有形成国际环境法领域的习惯法, 但很多国家愿意在处理缺少确切科学证据的环境风险时, 使用与其相关的方法或措施。
- 欧盟、美国、日本、中国和其他发展中国家。



34

根本问题-“风险”与“利益”之间的平衡

环境健康风险
(高? 低?)

社会经济价值
(高? 低?)

我们如何获得可持续发展?

企业积极回答: 有没有经济有效的替代技术?

35

结论和建议

1. 中国新污染物行动方案、国际环境公约已经纳入管控大量PFAS, 包括HFCs、PFOS、PFOA和PFHxS等。
2. 政府部门(生态环境部、工信部等)组织积极应对, 开展信息收集、评估等行动; 科技部门加大风险评估研究和替代技术研究开发。
3. 企业和工业协会按照自己产业相关问题收集生产和消费、排放以及替代情况; 企业自主加大研发; 行业和企业联合发布有关风险管理的行动。



36



感谢聆听关注！



北京大学

