万方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.5
第40卷 第5期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第5期
2019年5月15日

目 次

Eco-Environmental Knowledge Web

环 境 科 学
Environmental Science

第 40 卷 第 5 期 2019 年 5 月
Vol. 40, No. 5 May, 2019

大连海域入海污染源中 PFASs 的赋存、输入通量和季节特征

陈虹, 韩建波*, 张灿*, 程嘉熠
(国家海洋环境监测中心, 国家海洋局近岸海域生态环境重点实验室, 大连 116023)

摘要: 本文对大连海域入海河流和入海排污口中 19 种 PFASs 和 2 种 PFOS 新型替代品 Cl-PFESAs 进行了分析, 估算其入海通量, 并分析了季节变化特征. 结果表明, 研究区域入海河流中总 PFASs 的含量范围为 9.85 ~ 757 $ng \cdot L^{-1}$(浓度中位数为 74.7 $ng \cdot L^{-1}$), 与国内外其他河流相比, 大连海域入海河流中总 PFASs 的含量处于中等或较低水平; 入海排污口中总 PFASs 的含量范围为 9.19 ~ 801 $ng \cdot L^{-1}$(浓度中位数为 29.5 $ng \cdot L^{-1}$). 入海河流和入海排污口中 PFASs 的主要贡献要素为 PFOS 和 PFOA, 其中入海河流、市政污水和污水处理厂出水中总 PFASs 含量未发现明显的季节差异特征, 但工业废水中冬季含量显著高于夏季. 计算结果显示, 大连海域总 PFASs 入海通量约 123 $g \cdot d^{-1}$ (44.7 $kg \cdot a^{-1}$), 入海河流和入海排污口的贡献相当. 全氟/多氟醚类磺酸化合物(Cl-PFESAs)检出率较低, 其中 8:2Cl-PFESA 均为检出.

关键词: 多氟/全氟化合物(PFASs); 输入通量; 来源; 组成; 季节特征
中图分类号: X55 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)05-2115-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201810132

Occurrence, Input, and Seasonal Variations of Poly-and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Rivers and Drain Outlets from the Dalian Coastal Area, China

CHEN Hong, HAN Jian-bo*, ZHANG Can*, CHENG Jia-yi
(Key Laboratory of Coastal Ecology and Environment of State Oceanic Administration, National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Abstract: Concentrations of 19 PFASs (poly-and perfluoroalkyl substances) in riverwater, coastal wastewater, and effluents from wastewater treatment plants (WWTPs) directly discharged into the Dalian coastal area were measured and their inputs were calculated accordingly. For riverwater samples, the total PFAS concentration ranged from 9.85 to 757 $ng \cdot L^{-1}$, with a median of 74.7 $ng \cdot L^{-1}$. For drain outlets, the total PFAS concentration in wastewater ranged from 9.19 to 801 $ng \cdot L^{-1}$, with a median of 29.5 $ng \cdot L^{-1}$. PFOS and PFOA were the dominant contributors for the PFASs in both riverwater and wastewater samples in this study. The total PFASs concentration in the industrial wastewater samples collected during the winter were found to be significantly higher than those collected in the summer. However, no seasonal variation was found for other samples. The total PFAS input into the Dalian coastal area was calculated to be 44.7 $kg \cdot a^{-1}$. The detection frequencies of Cl-PFESAs were low, and no 8:2Cl-PFESA was detected in all collected samples.

Key words: poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs); input; source; composition; season variation

多氟/全氟化合物(poly-and perfluoroalkyl substances, PFASs)是近年来国际上较为关注的一类新型污染物, 此类物质具有良好的疏水疏油特性、表面活性和热/化学稳定性, 从而被广泛用于工业生产和生活消费的各个领域[1,2], 如生产纺织品、皮革制品、纸张、地毯等表面防污处理剂, 泡沫灭火剂、纸质食品包装材料和不粘锅等, 是20 世纪最重要的化工产品之一. PFASs 种类繁多, 其中全氟羧酸类(perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)和全氟磺酸类(perfluoroalkane sulfonic acids, PFSAs)是环境中研究较为集中的两类物质, 分别以全氟辛烷羧酸(PFOS)和全氟辛烷磺酸(PFOA)为代表物质. 目前, 由于此类物质, 特别是长碳链的 PFASs, 在包括南北极和其他边远地区的各类环境介质、生物体和非职业暴露人体中均有所检出[3~8], 同时研究发现其具有较高的生物累积性和多种毒性[9,10], PFOS 及其相关物质(PFOSF)于 2009 年被新增进入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》名单[11], 在国际公约的框架下开展全球 PFOS 及其相关物质的管控. 对于 PFOA 的管控也进入了发达国家的进程, 如 2006 年美国环保署与 PFASs 八大生产商达成协议[12], 于 2015 年前淘汰含有 PFOA 的相关产品的生产和使用; 2014 年,

收稿日期: 2018-10-19; **修订日期**: 2018-11-16
基金项目: 国家自然科学基金项目(41876128); 国家重点研发计划项目(2017YFA0604902)
作者简介: 陈虹(1982 ~), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为污染物调查和环境行为, E-mail: hchen@nmemc.org.cn
* 通信作者, E-mail: jbhan@nmemc.org.cn; zhangcan@nmemc.org.cn

欧洲化学品管理局将 PFOA 及碳链长度为 11 ~ 14 的全氟烷基羧酸类物质增列进入高关注度污染物候选名单，随后欧盟颁布实施了一个从 2014 年 10 月起禁止生产和使用 PFOA 相关产品的决议[13,14]等. 近年来我国政府也开始重视 PFASs 的污染问题，2016 年已将 PFOS 的削减淘汰纳入我国《"十三五"生态环境保护规划》[15]范围内，计划于 2020 年基本淘汰 PFOS 及其相关物质，同时要求强化对拟禁止污染物替代品的研究.

由于 PFASs 管控日益严格，而该类物质由于在实际使用中因性能突出而难以或缺，因此包括中国在内的各个国家均加强该类物质替代品的开发和生产. 其中作为 PFOS 新型替代品的全氟/多氟醚类磺酸化合物(per-and polyfluoroalkyl ether sulfonates, PFAESs)通过在碳链中加入一个或多个醚基而被认为更易于生物降解[16]，从而取代传统全氟磺酸类和羧酸类物质的应用，该类物质于 2013 年被首次报道. PFAESs 在中国具有一定的特殊性，中国作为世界上唯一有记录的 PFAESs 生产使用国(前年产量为 20 ~ 30 $t\cdot a^{-1}$[17])，其在我国污水处理厂污水污泥[17,18]、地表水[19]和鱼类[20]中均有所检出，同时该类物质已在北极生物体中有所检出[21].

海洋作为污染物最终的汇，承载着陆海双重的污染压力，其中入海河流和入海排污口的污染物排放是海洋环境中重要的污染来源. 为了解我国海洋环境中此类污染物的污染来源和季节特征，本研究以大连海域为研究范围，以传统 PFASs 和 PFOS 新型替代品 Cl-PFESAs 为目标化合物，对进入大连海域的入海河流河水和入海排污口污水中此类污染物的污染特征进行研究，并估算了入海通量，分析了该区域重要的输入路径，以期为评价 PFASs 在我国海洋环境中的生态风险、以及该类污染物治理措施的制定等提供基础数据和理论依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究选择大连周边海域为研究范围. 采集了进入大连海域各类污染源的水样，具体包括 6 条河流河水样品、6 个入海排污口污水样品和 4 个污水处理厂污水直排口的出水样品，各类污染源的位置见图 1. 为了解 PFASs 污染的季节变化特征，分别于 2015 年 11 月(枯水期)和 2016 年 7 月(丰水期)采集各类样品，采样容器为不锈钢材质. 各站位采集 1.25L 的水样，且采样日当天确保连续两天未有降雨活动. 对于入海河流样品的采集，采集时间避开潮流的影响.

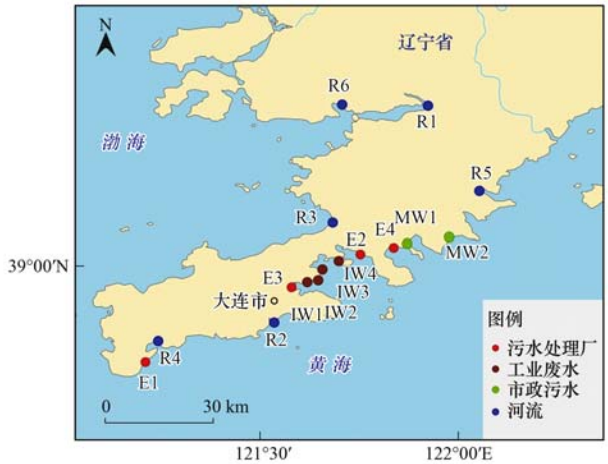

图 1 大连入海污染源位置分布示意

Fig. 1 Sampling sites (rivers and drain outlets) in this study

1.2 样品前处理与分析

1.2.1 主要仪器与试剂

主要试剂:21 种 PFASs 标准物质及相关的内标化合物采购于 Wellington 实验室(Guelph, ON, Canada)，具体各化合物的信息见表 1. HPLC 纯度的甲醇和乙腈来自于 Sigma 公司. 固相萃取柱采购自 Waters 公司(200 mg, Milford, MA).

主要仪器:液相色谱-质谱/质谱联用仪(HPLC-MS/MS, Agilent 1200, Agilent 6410 Triple Quadrupole mass spectrometer)；固相萃取仪(Waters Corp., Milford, MA).

1.2.2 样品前处理

样品前处理和分析方法与本课题组已发表文章的相关方法基本一致[22,23]. 1 000 mL水样过玻璃纤维滤膜(1.6 μm; Whatman, Florham Park, NJ)后加入 2 ng 内标. 样品采用固相萃取的方法进行前处理，萃取柱为 Oasis HLB SPE cartridges (200 mg, Milford, MA). 萃取柱先采用 10 mL 甲醇和 10 mL 干净的 Milli-Q 水预处理，洗脱液为 4 mL 甲醇和 4 mL 含有 0.1% 的氢氧化铵甲醇溶液. 萃取液采用氮吹法吹干并复溶至 1 mL 进行测定.

1.2.3 样品分析

萃取液中 PFASs 采用 HPLC-MS/MS 进行分析，流动相为 10 $mmol\cdot L^{-1}$ 醋酸铵溶液和甲醇溶液，流速为 250 $\mu L\cdot min^{-1}$. 流动相起始于 40% 甲醇，保留 3 min，17 min 内线性提高至 90% 甲醇，再在 10 min 内提高至 100% 甲醇溶液，保留 6 min. 进样量为 10 μL. 采用的液相小柱为 Agilent Eclipse Plus C18 column (2.1 × 100 mm, 3.5 μm, Agilent, Palo Alto, CA)，并采用(ESI)-MS/MS 模式. 其他仪器信息见表 2.

表 1　PFASs 目标化合物的名称及缩写

Table 1　Names and abbreviations of the studied PFASs

类别	缩略名	化合物
PFCAs(perfluoroalkyl carboxylates)	PFBA	perfluorobutanoate
	PFPeA	perfluoropentanoate
	PFHxA	perfluorohexanoate
	PFHpA	perfluoroheptanoate
	PFOA	perfluorooctanoate
	PFNA	perfluorononanoate
	PFDA	perfluorodecanoate
	PFUnDA	perfluoroundecanoate
	PFDoDA	perfluorododecanoate
	PFTrDA	perfluorotridecanoate
	PFTeDA	perfluorotetradecanoate
	PFHxDA	perfluorohexadecanoate
	PFOcDA	perfluorooctadecanoate
PFSAs(perfluoroalkyl sulfonates)	PFBS	perfluorobutane sulfonate
	PFHxS	perfluorohexane sulfonate
	PFOS	perfluorooctane sulfonate
	PFDS	perfluorodecane sulfonate
Precursors	FOSA	perfluorooctane sulfoneamide
	FOSAA	perfluorooctane sulfonamidoacetate
Cl-PFESAs	6∶2Cl-PFESA	6∶2clorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid
	8∶2Cl-PFESA	8∶2clorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid

表 2　PFASs 仪器分析测试参数及其方法检出限(MLQ) 和回收率结果

Table 2　Parameters for instrumental analysis, method limit of quantification (MLQ) , and extraction process recovery for each measured compound

目标物	内标	母离子	子离子	碎裂电压 /V	碰撞能量 /V	MLQ /$ng \cdot L^{-1}$	回收率 /%
PFBA	[$^{13}C_4$]PFBA	212.7	168.7	65	5	0.22	56.9 ±9.2
PFPeA	[$^{13}C_2$]PFHxA	262.7	218.7	70	5	0.16	72.8 ±4.5
PFHxA		312.7	268.7	65	5	0.15	83.5 ±3.9
PFHpA	[$^{13}C_4$]PFOA	362.7	318.7	75	5	0.05	88.7 ±3.4
PFOA		412.7	368.7	75	5	0.05	92.5 ±4.5
PFNA	[$^{13}C_5$]PFNA	462.7	418.7	80	5	0.05	70.9 ±3.8
PFDA	[$^{13}C_2$]PFDA	512.7	468.7	75	5	0.05	60.4 ±12.3
PFUnDA	[$^{13}C_2$]PFUdA	562.7	518.7	85	5	0.05	73.8 ±9.5
PFDoDA	[$^{13}C_2$]PFDoA	612.7	568.7	95	5	0.05	90.8 ±5.9
PFTrDA		662.7	618.7	100	5	0.08	85.2 ±5.8
PFTeDA		712.7	668.7	105	5	0.08	73.8 ±4.5
PFHxDA		812.7	768.7	120	9	0.08	66.8 ±8.2
PFOcDA		912.7	868.7	100	9	0.08	50.9 ±9.8
PFBS	[$^{18}O_2$]PFHxS	298.7	98.7	130	29	0.12	118 ±8.6
PFHxS		398.7	98.7	170	37	0.04	93.8 ±3.0
PFOS	[$^{13}C_4$]PFOS	498.7	98.7	200	40	0.04	93.4 ±4.8
PFDS		598.7	98.7	205	40	0.04	89.3 ±7.9
FOSA	[$^{13}C_4$]PFOS	497.7	77.7	155	40	0.05	81.0 ±1.6
FOSAA		557.7	499.7	135	17	0.08	89.5 ±9.2
6∶2Cl-PFESA	[$^{13}C_4$]PFOS	530.9	350.9	70	24	0.21	95.2 ±5.9
8∶2Cl-PFESA		630.9	450.9	70	24	0.22	90.6 ±9.8

1.2.4　质量保证与质量控制(QA/QC)

样品浓度的测定采用内标法，各物质标准曲线的 r^2 均超过 0.99. 回收率实验是通过在 1 000 mL干净水中加入 2 ng 标准物质，回收率结果见表 2，各类污染物的回收率在 50.3% ~ 110% 范围内.

2　结果与讨论

2.1　入海河流中 PFASs 总体污染水平与组成

大连周边海域的入海河流中总 PFASs 的含量

及其组成见图 2 和表 3. 各类 PFASs 单体的检出率为 50% ~100%，其中碳链长度为 7 ~10 的 PFCAs 和碳链长度为 6 ~8 的 PFSAs 在各个河流中均全部检出，而碳链长度为 16 和 18 的 PFHxDA 和 PFOcDA 检出率最小(50%). 本研究采样河流河水中总 PFASs 的含量在 9.85 ~757 $ng\cdot L^{-1}$范围内，其浓度中位数为 74.7 $ng\cdot L^{-1}$. 总 PFASs 含量最高值比最低值高出约 2 个数量级左右，说明河水中 PFASs 含量存在明显的区域分布特征. 在丰水期和枯水期采集的河水样品中，含量最高和最低的河流均分别为 R5(龙口河)和 R4(旅顺龙河). 与韩国入海河口、日本东京湾流域和我国环渤海入海河流等国内外其他河流中总 PFASs 含量相比[22,24~26]，大连周边海域入海河流中此类污染物的含量处于中等或较低水平.

本研究所开展的河水中各类 PFAS 单体含量如表 3 所示，根据各类单体在总 PFASs 含量中所占比例计算结果显示，河水中的 PFASs 主要由 PFOS(平均占比为 18.0%)、PFOA(平均占比为 17.2%)和 PFHxS(平均占比为 16.2%)所组成. 此结果与以前报道的结果类似[22]，PFOA 和 PFOS 是河流中 PFASs 的主要组成单体.

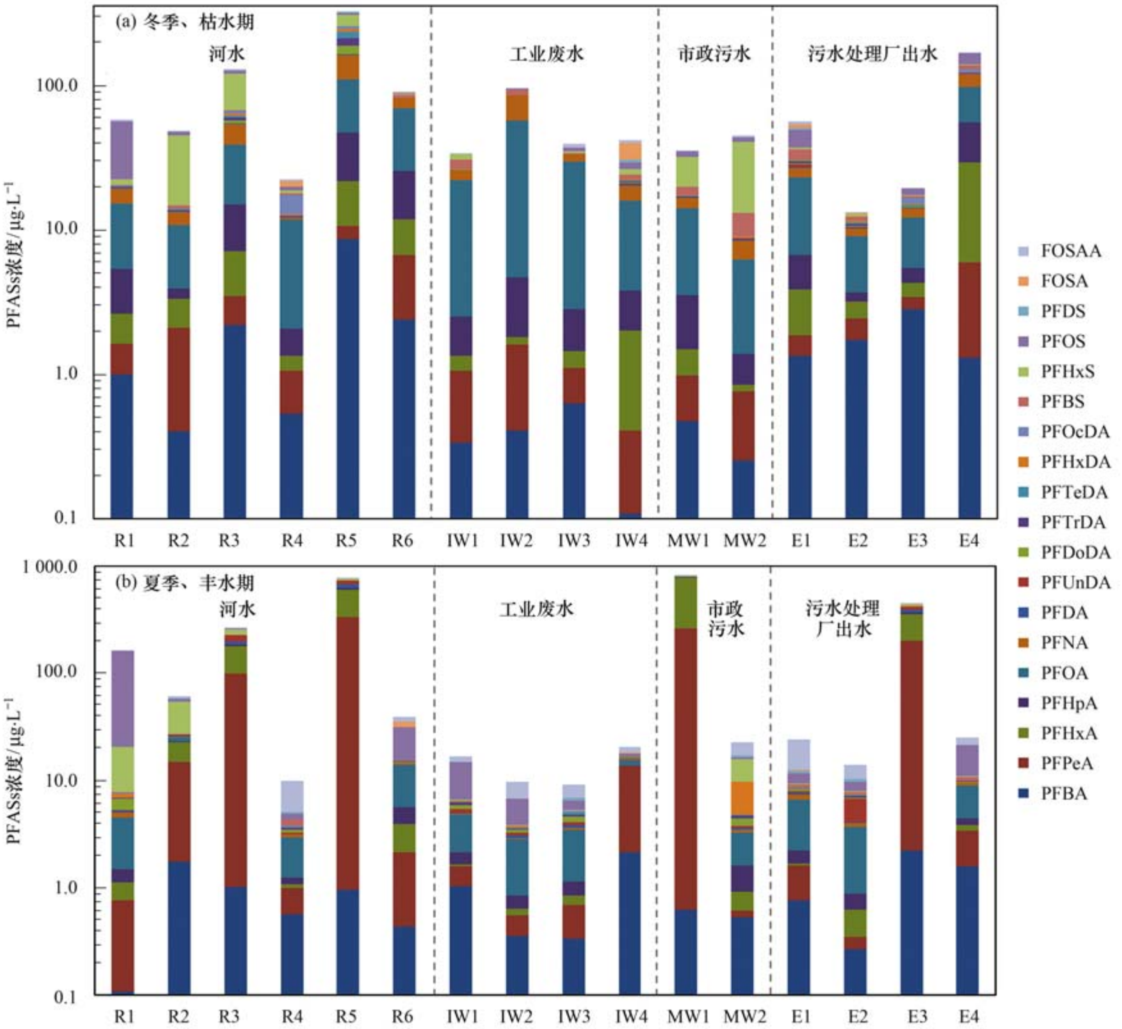

图 2 不同季节各类入海污染源中总 PFASs 含量及其组成

Fig. 2 Concentrations and composition profiles of the analyzed PFASs in rivers and drain outlets around the Dalian coastal area

2.2 入海排污口中 PFASs 总体污染水平与组成

大连周边海域的入海排污口污水分为市政污水、工业废水和污水处理厂出水 3 种类型，各类污水中总 PFASs 的含量及其组成见图 2 和表 3. 污水中部分 PFASs 单体检出率较河水中小(检出率范围为 35.0% ~100%)，检出率最小的物质为碳链长度较长的 PFOcDA. 在各污水中全部检出的物质也相对河水较少，主要为碳链长度为 8 和 9 的 PFCAs 类物质(PFOA 和 PFDA). 从表 3 可以看出，本研究采样污水中总 PFASs 的含量在 9.19 ~801 $ng\cdot L^{-1}$范围内，其浓度中位数为 29.5 $ng\cdot L^{-1}$. 与我国环渤海区域相比[22]，大连周边海域入海排污口中 PFASs 含量相对较低(环渤海入海排污口中总 PFASs 含量范围为13.1 ~7 522 $ng\cdot L^{-1}$)，但其中污水处理厂出

表 3　入海河流和排污口中各类 PFASs 的浓度范围、中位数和检出率

Table 3　Concentration range, median and detection frequency of the PFASs in riverwaters and wastewater from drain outlets

化合物	入海河流（$n=12$）			入海排污口（$n=20$）		
	范围/ng·L^{-1}	中位数/ng·L^{-1}	检出率/%	范围/ng·L^{-1}	中位数/ng·L^{-1}	检出率/%
PFBA	< MLQ ~ 8.61	0.99	91.7	< MLQ-2.83	0.63	95.0
PFPeA	0.43 ~ 330	1.71	100.0	< MLQ ~ 257	0.58	90.0
PFHxA	< MLQ ~ 265	2.75	91.7	< MLQ ~ 505	0.32	75.0
PFHpA	0.17 ~ 25.7	2.27	100.0	< MLQ ~ 26.1	0.91	95.0
PFOA	1.13 ~ 62.7	7.56	100.0	1.29 ~ 52.3	4.67	100.0
PFNA	0.16 ~ 51.9	0.63	100.0	0.05 ~ 28.3	1.01	100.0
PFDA	< MLQ ~ 45.5	0.32	91.7	< MLQ ~ 19.2	0.18	90.0
PFUnDA	< MLQ ~ 53.5	0.10	75.0	< MLQ ~ 28.3	0.18	65.0
PFDoDA	< MLQ ~ 22.9	0.19	83.3	< MLQ ~ 0.64	0.19	85.0
PFTrDA	< MLQ ~ 23.9	0.12	75.0	< MLQ ~ 0.69	0.14	70.0
PFTeDA	< MLQ ~ 21.4	0.11	58.3	< MLQ ~ 0.68	0.15	75.0
PFHxDA	< MLQ ~ 10.4	0.31	50.0	< MLQ ~ 4.78	0.10	60.0
PFOcDA	< MLQ ~ 11.0	0.06	50.0	< MLQ ~ 7.40	0.04	35.0
PFBS	< MLQ ~ 3.65	0.51	91.7	< MLQ ~ 8.25	0.62	70.0
PFHxS	0.07 ~ 52.9	19.36	100.0	< MLQ ~ 27.3	0.77	90.0
PFOS	0.50 ~ 138	3.69	100.0	< MLQ ~ 28.1	2.45	90.0
PFDS	< MLQ ~ 5.31	0.14	83.3	< MLQ ~ 1.28	0.12	60.0
FOSA	< MLQ ~ 3.84	0.12	83.3	< MLQ ~ 9.67	0.08	60.0
FOSAA	< MLQ ~ 4.70	1.59	91.7	< MLQ ~ 11.1	2.30	75.0
总 PFASs	9.85 ~ 757	74.7	100	9.19 ~ 801	29.5	100

水中总 PFASs 含量高于部分其他旅游城市（日照市污水处理厂出水中总 PFASs 含量范围为 50.04 ~ 105.64 ng·L^{-1}）[27]．在大连入海排污口样品中，夏季采样的 1 个市政污水和 1 个污水处理厂出水样品含量较高，分别为 801 ng·L^{-1}和 444 ng·L^{-1}这可能是由于夏季雨水冲刷导致大量 PFASs 进入市政污水和污水处理厂进水系统并引起 PFASs 含量的显著提高．

污水中各类 PFAS 单体含量结果（表 3）显示，与入海河流中 PFASs 主要组成单体类似，入海污水中 PFASs 也主要由 PFOA（平均占比为 25.8%）和 PFOS（平均占比为 12.0%）所组成．此结果与本课题组已经报道的环渤海入海排污口的结果不同[22]，对于环渤海入海排污口来说，PFOA 和 PFBS 是主要的单体．造成不同的原因主要是环渤海区域存在明显的氟化工园区导致 PFBS 的大量排放，而大连所在区域并不存在直接的工业污染源．

2.3　大连海域污染源中 PFASs 季节变化特征和入海通量

为了解入海河流和排污口中 PFASs 含量的季节变化特征，对丰水期和枯水期总 PFASs 含量进行了对比，结果见图 3，同时对不同类型不同季节总 PFASs 含量进行了显著性检验（Mann-Whitney *U* test）．结果表明，河流、市政污水和污水处理厂出水中总 PFASs 含量均没有显著差异（$P>0.05$），但对于工业废水来说，冬季含量显著高于夏季．对于工业废水的季节特征，可能与其产业生产周期等有关，仍需进一步研究．

大连海域 PFASs 入海通量见表 4，该区域总 PFASs 入海通量约 123 g·d^{-1}（44.7 kg·a^{-1}），约占环渤海入海通量的 0.05%．其中入海河流和入海排污口的贡献相当；在各类单体中，PFPeA、PFHxA、PFOA 和 PFOS 是主要的贡献物质．

2.4　PFOS 新型替代品（Cl-PFESAs）的赋存

本研究选择两类典型的 PFOS 新型替代品多氟烷基醚类物质，分别是 6∶2Cl-PFESA 和 8∶2Cl-PFESA，定量研究了其在入海河流和入海排污口中的含量，具体结果见图 4．结果显示，在两

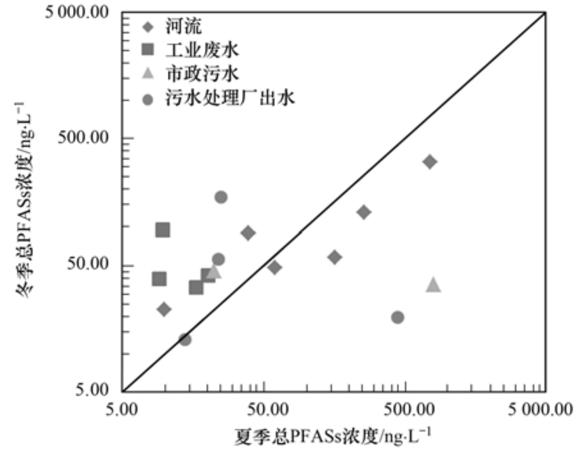

图 3　各类污染源中总 PFASs 含量的季节变化

Fig. 3　Comparison of the total PFAS concentrations in rivers and drain outlets around the Dalian coastal area between low and high water periods

个季节入海河流和入海排污口共计32个样品中，仅2个样品的6:2Cl-PFESA含量高于MLQ(分别为0.71 ng·L^{-1}和0.22 ng·L^{-1})，其余30个样品均低于MLQ；所有样品中的8:2Cl-PFESA含量均低于MLQ. 与其他区域相比[23]，大连海域入海污染源中Cl-PFESAs含量处于较低水平.

表4 大连海域各类PFASs的入海通量估算结果/g·d^{-1}

Table 4 Summary of PFASs inputs for the Dalian coastal area/g·d^{-1}

化合物	输入通量		总和
	入海河流	入海排污口	
PFBA	0.79	0.71	1.51
PFPeA	11.6	16.6	28.2
PFHxA	9.79	13.6	23.4
PFHpA	3.86	2.28	6.14
PFOA	10.4	5.99	16.4
PFNA	3.75	2.29	6.04
PFDA	1.26	1.64	2.91
PFUnDA	2.52	2.39	4.91
PFDoDA	0.62	0.11	0.74
PFTrDA	0.60	0.10	0.70
PFTeDA	0.52	0.13	0.66
PFHxDA	0.37	0.23	0.60
PFOcDA	0.37	0.37	0.75
PFBS	0.76	1.07	1.83
PFHxS	6.75	2.44	9.19
PFOS	12.1	2.73	14.8
PFDS	0.22	0.14	0.36
FOSA	0.72	0.29	1.01
FOSAA	1.04	1.44	2.48
总PFASs	68.0	54.6	123

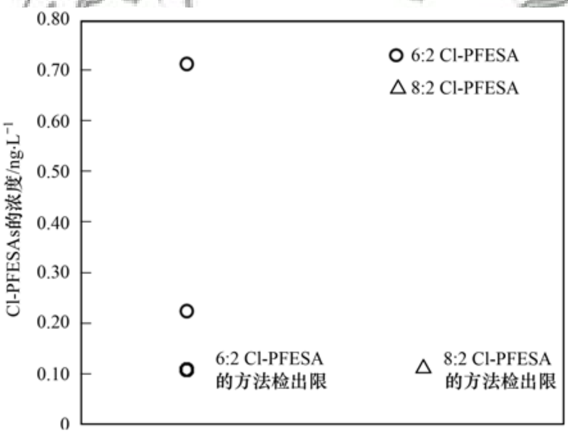

图4 PFOS替代品Cl-PFESAs在大连海域入海污染源中的含量

Fig. 4 Concentrations of Cl-PFESAs as PFOS novel alternatives in rivers and drain outlets around the Dalian coastal area

3 结论

(1)大连海域入海河流中总PFASs的含量范围为9.85 ~ 757 ng·L^{-1}，其浓度中位数为74.7 ng·L^{-1}；与国内外其他河流中总PFASs含量相比，本研究区域PFASs的含量处于中等或较低水平；大连海域入海排污口中总PFASs的含量在9.19 ~ 801 ng·L^{-1}范围内，其浓度中位数为29.5 ng·L^{-1}.

(2)本研究区域入海河流和排污口中PFOA和PFOS是PFASs的主要组成单体.

(3)本研究区域入海河流、市政污水和污水处理厂出水中总PFASs含量未发现明显的季节差异特征，但对于工业废水来说，冬季含量显著高于夏季.

(4)大连海域总PFASs入海通量约123 g·d^{-1}(44.7 kg·a^{-1})，约占环渤海入海通量的0.05%，其中入海河流和入海排污口的贡献相当.

(5)本研究区域PFOS新型替代品Cl-PFESAs含量较低，其中8:2Cl-PFESA均未检出.

参考文献：

[1] Buck R C, Franklin J, Berger U, *et al*. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins [J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2011, **7**(4): 513-541.

[2] Bowman J S. Fluorotechnology is critical to modern life: the fluoroCouncil counterpoint to the madrid statement [J]. Environmental Health Perspective, 2015, **123**(5): A112-A113.

[3] Benskin J P, Phillips V, St. Louis V L, *et al*. Source elucidation of perfluorinated carboxylic acids in remote Alpine Lake sediment cores[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(17): 7188-7194.

[4] Butt C M, Berger U, Bossi R, *et al*. Levels and trends of poly-and perfluorinated compounds in the Arctic environment[J]. Science of the Total Environment, 2010, **408**(15): 2936-2965.

[5] Campo J, Lorenzo M, Pérez F, *et al*. Analysis of the presence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and biota of the Jucar River (E Spain). Sources, partitioning and relationships with water physical characteristics[J]. Environmental Research, 2016, **147**: 503-512.

[6] Castiglioni S, Valsecchi S, Polesello S, *et al*. Sources and fate of perfluorinated compounds in the aqueous environment and in drinking water of a highly urbanized and industrialized area in Italy[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **282**: 51-60.

[7] Kärrman A, Ericson I, van Bavel B, *et al*. Exposure of perfluorinated chemicals through lactation: levels of matched human milk and serum and a temporal trend, 1996-2004, in Sweden[J]. Environmental Health Perspective, 2006, **115**(2): 226-230.

[8] Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife[J]. Environmental Science & Technology, 2001, **35**(7): 1339-1342.

[9] Lau C, Anitole K, Hodes C, *et al*. Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings[J]. Toxicological Sciences, 2007, **99**(2): 366-394.

[10] 孟娣, 王潇, 王赛赛, 等. 水体中典型重金属和全氟化合物对水生生物的联合毒性[J]. 生态毒理学报, 2018, **13**(2): 13-22.
Meng D, Wang X, Wang S S, *et al*. Review on combined toxicity of typical heavy metals and perfluorinated compounds in water environment on aquatic organisms[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2018, **13**(2): 13-22.

[11] UNEP. SC-4/17: Listing of perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride, COP-4; Stockholm

convention on persistent organic pollutants[R]. United Nations Environment Programme, 2009.

[12] U. S. EPA. Global PFOA Stewardship[EB/OL]. http://www.epa.gov/oppt/pfoa, 2006.

[13] ECHA. ANNEX XV PROPOSAL FOR A RESTRICTION-Perfluorooctanoic acid (PFOA), PFOA salts and PFOA-related substances, Version 1.0 [R]. Helsinki, Finland: ECHA European Chemicals Agency. http://echa.europa.eu/documents/10162/e9cddee6-3164-473d-b590-8fcf9caa50e7, 2014-10-17/2015-06-02.

[14] Heydebreck F, Tang J H, Xie Z Y, *et al*. Alternative and legacy perfluoroalkyl substances: differences between European and Chinese river/estuary systems [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(14): 8386-8395.

[15] 国务院. 国务院关于印发“十三五”生态环境保护规划的通知[R]. http://www.gov.cn/zhengce/content/2016-12/05/content_5143290.htm, 2016-11-24.

[16] Strynar M, Dagnino S, McMahen R, *et al*. Identification of Novel Perfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs) and sulfonic acids (PFESAs) in natural waters using accurate mass time-of-flight mass spectrometry (TOFMS)[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(19): 11622-11630.

[17] Wang S W, Huang J, Yang Y, *et al*. First report of a Chinese PFOS alternative overlooked for 30 years: its toxicity, persistence, and presence in the environment[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(18): 10163-10170.

[18] Ruan T, Lin Y F, Wang T, *et al*. Identification of novel polyfluorinated ether sulfonates as PFOS alternatives in municipal sewage sludge in China [J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(11): 6519-6527.

[19] Wang T, Vestergren R, Herzke D, *et al*. Levels, isomer profiles, and estimated riverine mass discharges of perfluoroalkyl acids and fluorinated alternatives at the mouths of Chinese rivers [J]. Environmental Science & Technology, 2016, **50**(21): 11584-11592.

[20] Shi Y L, Vestergren R, Zhou Z, *et al*. Tissue distribution and whole body burden of the chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid F-53B in Crucian Carp (*Carassius carassius*): evidence for a highly bioaccumulative contaminant of emerging concern[J]. Environmental Science & Technology, 2015, **49**(24): 14156-14165.

[21] Gebbink W A, Bossi R, Rigét F F, *et al*. Observation of emerging per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Greenland marine mammals [J]. Chemosphere, 2016, **144**: 2384-2391.

[22] Chen H, Wang X M, Zhang C, *et al*. Occurrence and inputs of perfluoroalkyl substances (PFASs) from rivers and drain outlets to the Bohai Sea, China[J]. Environmental Pollution, 2017, **221**: 234-243.

[23] Chen H, Han J B, Zhang C, *et al*. Occurrence and seasonal variations of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) including fluorinated alternatives in rivers, drain outlets and the receiving Bohai Sea of China [J]. Environmental Pollution, 2017, **231**: 1223-1231.

[24] Naile J E, Khim J S, Wang T Y, *et al*. Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea[J]. Environmental Pollution, 2010, **158**(5): 1237-1244.

[25] Zushi Y, Ye F, Motegi M, *et al*. Spatially detailed survey on pollution by multiple perfluorinated compounds in the Tokyo bay basin of Japan[J]. Environmental Science & Technology, 2011, **45**(7): 2887-2893.

[26] 王世亮, 张丽萍, 张鑫, 等. 泗河水体及污水厂出水中全氟烷基酸类化合物及其前体物空间分布特征[J]. 环境科学学报, 2018, **38**(4): 1459-1557.
Wang S L, Zhang L P, Zhang X, *et al*. Characteristics of spatial distribution of perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors in the water samples from the Sihe River and the effluents of wastewater treatment plants[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, **38**(4): 1549-1557.

[27] 王世亮, 孙建树, 杨月伟, 等. 典型旅游城市河流水体及污水厂出水中全氟烷基酸类化合物的空间分布及其前体物的转化[J]. 环境科学, 2018, **39**(12): 5494-5502.
Wang S L, Sun J S, Yang Y W, *et al*. Spatial distribution of perfluoroalkyl acids and transformation of their precursors in river water samples and effluents of wastewater treatment plans in a typical tourism city[J]. Environmental Science, 2018, **39**(12): 5494-5502.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 5
Environmental Science (monthly) May 15, 2019

CONTENTS