

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



2020

Vol.41 No.4
第41卷 第4期

目次

基于深度学习的华东地区 PM _{2.5} 浓度遥感反演	刘林钰, 张永军, 李彦胜, 刘欣怡, 万一 (1513)
秋冬季区域性大气污染过程对长三角北部典型城市的影响	李瑞, 李清, 徐健, 李亮, 葛朝军, 黄凌, 孙登红, 刘子义, 张坤, 周国柱, 王杨君, 胡子梅, 宋燕西, 陈勇航, 李莉 (1520)
基于 GAM 模型的西安市 O ₃ 浓度影响因素解析	黄小刚, 邵天杰, 赵景波, 曹军骥, 吕晓虎 (1535)
北京及周边 6 个城市大气 PM _{2.5} 中左旋葡聚糖及其异构体的时空分布特征	朱红霞, 陶雪梅, 王超, 张霖琳, 郑晓燕 (1544)
典型沿海城市采暖期细颗粒物组分特征及来源解析	李明燕, 杨文, 魏敏, 朱红晓, 刘厚凤 (1550)
成都地区黑碳气溶胶变化特征及其来源解析	王璐, 袁亮, 张小玲, 贾月涛 (1561)
天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响	姚青, 韩素芹, 张裕芬, 毕晓辉, 王晓佳, 蔡子颖 (1573)
涂料制造行业挥发性有机物排放成分谱及影响	吴健, 高松, 陈曦, 杨勇, 伏晴艳, 车祥, 焦正 (1582)
典型超低排放燃煤电厂可凝结颗粒物特征和成因	邓建国, 王刚, 张莹, 李妍菁, 段雷, 蒋靖坤 (1589)
中国地表水硝酸盐分布及其来源分析	张鑫, 张妍, 毕直磊, 山泽萱, 任丽江, 李琦 (1594)
中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险	杨洪法, 史斌, 周云桥, 杨璐, 孟晶, 陈礼强, 王铁宇 (1607)
小清河入海口近十年水质变化及驱动因素分析	范新风, 韩美, 王磊, 李秀萍, 周璟 (1619)
浙江省 H 市水处理及供水系统 4 种人工甜味剂的分布特征	马晓雁, 胡慧, 陆思嘉, 李青松, 薛乐飞, 李雪纯, 邓靖 (1629)
三峡库区支流梅溪河附石藻类群落变化及其与环境因子的关系	米文梅, 施军琼, 杨燕君, 杨宋琪, 何书哈, 吴忠兴 (1636)
骆马湖浮游植物演替规律及驱动因子	张庆吉, 王业宇, 王金东, 王日昕, 邓建明, 蔡永久, 彭凯, 陈业, 龚志军 (1648)
拉鲁湿地水生植物群落多样性与水环境因子的关系	王佳俊, 田瀚鑫, 周磊, 徐德福, 张建伟, 彭措次仁 (1657)
基于网络分析解析水源水库春季水体反硝化群落演变特征及驱动因素	周石磊, 孙悦, 张艺冉, 黄廷林, 张春华, 方凯开, 曾明正, 李再兴, 崔建升 (1666)
岱海水体氮、磷时空分布特征及其差异性分析	赵丽, 陈俊伊, 姜霞, 郑朔方, 王书航 (1676)
巢湖滨岸水塘洼地沉积物反硝化速率及对外源碳氮的响应	李如忠, 王莉, 刘超 (1684)
镁改性芦苇生物炭控磷效果及其对水体修复	丁玉琴, 李大鹏, 张帅, 陈丽媛, 徐楚天, 陈姝彤, 朱企, 黄勇 (1692)
氢氧化镁对水体内源磷释放的控制作用	杨春懿, 詹艳慧, 林建伟, 邱波, 徐文隆, 俞阳, 黄良君 (1700)
北京市道路雨水径流溶解性有机物化学组分特性	陈梦瑶, 杜晓丽, 于振亚, 朱英杰, 梁卉, 吴凡 (1709)
新型三维多孔光热材料制备及其高盐废水处理应用	黄乐, 徐颖峰, 谢茜青, 赵炯, 冯华军 (1716)
Ni 掺杂 Sb-SnO ₂ 瓷环粒子电极电催化氧化磺胺嘧啶	石秋俊, 刘安迪, 唐柏彬, 魏世强, 张进忠 (1725)
磁性 Fe ₃ O ₄ -CuO 非均相活化过碳酸钠降解 AO7	徐劫, 王琳, 陈家斌, 许芬, 王柯晴, 侯梓峰, 黄天寅 (1734)
赤泥活化过一硫酸盐降解环丙沙星: 性能和机制	史京转, 魏红, 周孝德, 李克斌, 史颖娟 (1743)
工业废水水质对微气泡臭氧氧化深度处理影响	张静, 张守敬, 刘春, 施佳泽, 陈晓轩, 张磊, 张瑞娜 (1752)
污泥水热炭对亚甲基蓝的吸附特性	陈丽媛, 李大鹏, 朱文娟, 徐楚天, 丁玉琴, 黄勇 (1761)
改性西瓜皮生物炭的制备及其对 Pb(II) 的吸附特性	毕景望, 单锐, 韩静, 袁浩然, 史月月, 张兴庆 (1770)
A ² /O 短程硝化耦合厌氧氨氧化系统构建与脱氮特性	刘小钗, 荣懿, 汶丽杰, 李党勇, 金鹏康 (1779)
基于甲烷氧化菌的城镇污水厂尾水极限脱氮系统构建及机制	杨娅男, 李彦澄, 李江, 吴攀, 杨钊, 向福亮 (1787)
HRT 对 CSTR 亚硝化颗粒污泥性能影响	王建芳, 齐泽坤, 钱飞跃, 刘文如, 张俊, 王伟, 沈聪 (1794)
低基质颗粒污泥反应器中亚硝化的实现过程及其污泥变化特征	朱琳, 程诚, 宋家俊, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (1801)
不同 HRT 下污水中有机物在 ABR 中的转化过程及污泥形态特征	程诚, 朱琳, 郭凯成, 汪倩, 宋家俊, 刘文如, 沈耀良 (1808)
投加颗粒活性炭和二氧化锰对剩余污泥厌氧消化的影响	杨波, 贾丽娟, 徐辉, 李方, 刘艳彪 (1816)
中国 193 个城市规划区土壤微量元素污染与健康风险	李括, 彭敏, 杨峥, 杨柯, 刘飞, 赵传冬, 成晓梦, 马宏宏, 郭飞, 唐世琪, 刘应汉, 成杭新 (1825)
基于随机森林评价的兰州市主城区校园地表灰尘重金属污染	胡梦瑶, 王佳, 张亚云, 李春艳, 李娜娜 (1838)
扬州市不同功能区表层土壤中多环芳烃的含量、来源及其生态风险	姚成, 倪进治, 刘瑞, 杨柳明, 陈卫锋, 魏然 (1847)
桂西南土壤镉地质异常区水稻种植安全性评估	陈同斌, 庞瑞, 王佛鹏, 周浪, 宋波 (1855)
重庆市主要农耕地土壤 Cd 生物有效性及影响因素	王锐, 胡小兰, 张永文, 余飞, 朱海山, 李瑜 (1864)
棉秆炭对碱性水稻土壤-水稻中镉迁移转化的阻控作用	刘师豆, 朱新萍, 韩耀光, 赵一, 金航, 贾宏涛 (1871)
连续 4 a 施有机肥降低紫泥田镉活性与稻米镉含量	薛毅, 尹泽润, 盛浩, 马颖榴, 周清, 宋达清, 张杨珠 (1880)
纳米氢氧化镁对不同类型土壤镉形态的影响	邓继宝, 张春来, 徐卫红 (1888)
矿业废弃地复垦土壤-作物硒吸收特征及其对重金属拮抗效应	尹炳, 汪建飞, 师胜, 卜中原, 霍天满, 张世文 (1904)
不同生物炭对酸性农田土壤性质和作物产量的动态影响	杨彩迪, 宗玉统, 卢升高 (1914)
化肥减量有机替代对紫色土旱坡地土壤氮磷养分及作物产量的影响	朱浩宇, 高明, 龙翼, 徐国鑫, 王富华, 王子芳 (1921)
紫色土旱坡地氮流失通量对减肥施肥秸秆的响应	熊子怡, 王子芳, 龙翼, 严冬春, 徐国鑫, 高明 (1930)
浒苔生物炭对滨海盐碱土壤改良的效果及途径	吴丹, 孙萍, 路鹏展, 陈友媛, 郭嘉梦, 刘明, 王磊, 张彩杰 (1941)
极端干旱区咸水灌溉人工防护林土壤可溶性碳的垂直分布及其影响因素	孟天歌, 吴路遥, 张少磊, 徐燕莹, 李雄, 张建国 (1950)
红松人工林土壤酶活性与化学性质对氮添加的响应	吕来新, 宋蕾, 刘志理, 张金波, 金光泽 (1960)
稻田土壤 N ₂ O 消纳能力及 nosZ-I 型功能种群应答机制	郭俊丽, 田美洁, 葛体达, 魏文学, 王光军, 孙志龙, 刘毅 (1968)
京津冀电子废弃物回收利用潜力预测及环境效益评估	陈盼, 施晓清 (1976)
中国城市工业化发展与 PM _{2.5} 的关系: 兼论 EKC 曲线形成的内在机制	李雅男, 丁振民, 邓元杰, 侯孟阳, 姚顺波 (1987)
《环境科学》征订启事 (1618) 《环境科学》征稿简则 (1635) 信息 (1724, 1769, 1800)	

中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险

杨洪法^{1,2}, 史斌^{2*}, 周云桥^{2,3}, 杨璐^{2,3}, 孟晶², 陈礼强^{4*}, 王铁宇²

(1. 云南大学生态学与环境学院, 昆明 650091; 2. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 云南大学国际河流与生态安全研究院, 昆明 650091)

摘要: 本研究以全氟化合物(perfluoroalkyl substances, PFASs)为研究对象, 选择人类活动强度大的中、韩滨海城市化地区为研究区域, 采集了126份水体及125份沉积物样品, 通过固相萃取和高效液相色谱-串联质谱(HPLC/MS-MS)的方法, 分析了水体及沉积物中的15种PFASs。结果表明, PFASs在水体和沉积物中全部检出, 水体中PFASs总质量浓度范围为6.75~20982 ng·L⁻¹, 沉积物中PFASs含量(以干重计)范围为0.229~53.8 ng·g⁻¹。区域对比发现, 中国滨海城市化地区水体和沉积物中PFASs含量相对较高以长链PFOA为主, 而韩国水体中则以短链PFBA和PFPeA为主, 沉积物中以PFOS、PFBA和PFOA为主。PFASs在水体和沉积物中的分配系数与沉积物中有机碳的含量、PFASs碳链长度有密切关联, 15种化合物中有9种化合物的分配系数与有机碳含量存在显著相关性($r > 0.21$, $P < 0.05$), 随着碳链长度的增加分配系数也平稳增加。生态风险分析结果表明, 中、韩滨海城市化地区水体和沉积物中PFASs含量整体较低, 尚处于较低风险水平, 但存在严重局部污染问题, 应当重视其对人体造成的潜在健康风险。

关键词: 滨海带; 城市化区域; 全氟化合物(PFASs); 空间特征; 风险评估

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)04-1607-12 DOI: 10.13227/j.hjkk.201910153

Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea

YANG Hong-fa^{1,2}, SHI Bin^{2*}, ZHOU Yun-qiao^{2,3}, YANG Lu^{2,3}, MENG Jing², CHEN Li-qiang^{4*}, WANG Tie-yu²

(1. School of Ecology and Environmental Science, Yunnan University, Kunming 650091, China; 2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Institute of International Rivers and Eco-security, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract: This study concentrated on the 15 perfluoroalkyl substances (PFASs) in the coastal areas of China and South Korea, an urbanized area with intensive human activities. In total, 126 water samples and 125 sediment samples were collected and determined by HPLC-MS/MS. Fifteen PFASs were detected at least once in all the sites. The total concentrations of PFASs in water and sediment samples ranged from 6.75 ng·L⁻¹ to 20982 ng·L⁻¹ and from 0.229 ng·g⁻¹ to 53.8 ng·g⁻¹ (dw), respectively. The concentrations of PFASs in waters and sediments were relatively high in China, and PFOA was the predominant PFAS. In contrast, short chain compounds such as PFBA and PFPeA played a major role in water, and PFOS, PFBA, and PFOA dominated the sediment samples in South Korea. The partition coefficients of PFASs were closely related to the fraction of organic carbon in the sediment and the carbon chain length of PFASs. Among the 15 compounds, the partition coefficients of 9 were significantly correlated with the fraction of organic carbon ($r > 0.21$, $P < 0.05$), and the partition coefficient steadily increased with the increase of the carbon chain length. The results of ecological risk assessment suggested that the coastal urbanized areas of China and South Korea are still at a low risk. However, some specific areas also showed PFAS pollution. More attention should be paid to the potential health risks.

Key words: coastal region; rapid urbanization; perfluoroalkyl substances (PFASs); spatial distribution; risk assessment

全氟化合物(perfluoroalkyl substances, PFASs)是一类持久性有机污染物,具有疏水疏油、高表面活性、耐热性、耐酸性等特性,被广泛应用于工业及商业领域^[1,2]。同时,PFASs具有远距离传输、环境持久性、生物蓄积性等特性,对环境及生物都存在潜在风险^[3,4]。随着发达国家开始逐步加强PFASs的管控^[5],氟化工产业开始由欧美等发达国家向包括我国在内的发展中国家转移^[6]。氟化工产业的大规模发展导致了一些严重的局地污染问

题,如辽宁阜新^[7]、山东淄博^[8]和湖北武汉氟化工厂旁^[9]均检测到高质量浓度PFASs。同时,近年的研究也发现环境介质中短链PFASs的增加,如

收稿日期: 2019-10-22; 修订日期: 2019-11-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877509, 41807493, 4181101011)

作者简介: 杨洪法(1994~),男,硕士研究生,主要研究方向为流域污染物的环境效应与生态风险, E-mail: fl108108@126.com

* 通信作者, E-mail: binshi@rcees.ac.cn; chenlq@ynu.edu.cn

C4 的 PFBA 和 PFBS 呈现上升态势^[10~12],与短链 PFASs 替代长链 PFASs 生产和使用的趋势一致^[13,14].

中、韩滨海城市化区域包括了中国的北京、天津、青岛、大连以及韩国的首尔、仁川和牙山等众多高速发展的现代化城市,这些城市人口密集,工业生产活动强烈,是高度城市化及工业化区域.区域内河流众多,如中国的辽河、海河和黄河以及韩国的汉江(Han River)、锦江(Geum River)和荣山江(Yeongsan River)等.虽然大量生活污水和工业废水会经处理后排入河流,但是目前污水处理工艺并不能有效去除 PFASs^[15],使得 PFASs 进入河流并随之传输进入海洋,威胁滨海地区人类健康和生态安全^[16,17].因此,滨海城市化地区受到许多学者的关注,如 Wang 等^[8]对莱州湾沿岸河流水体中的 PFASs 进行研究,发现小清河受 PFASs 污染最重,其上游的氟化工废水排放是最主要的来源;Wang 等^[18]对辽东湾北岸大凌河水体和沉积物中的 PFASs 进行研究,发现水体和沉积物受到不同程度污染,呈现距氟化工园区越近污染程度越高的态势;Naile 等^[16]聚焦韩国西海岸河口地区,研究了不同介质中 12 种 PFASs 的赋存特征,发现韩国河口地区也受到 PFASs 污染,质量浓度高于日本等发达国家;紧接着,Zhou 等^[19]研究了黄渤海海域全氟化合物的空间分布特征,发现黄渤海海域也普遍检出 PFASs,证实河流输入是 PFASs 进入海洋环境的主要途径之一.整体上,中、韩滨海城市化区域发现了全氟化合物污染问题,但大多数研究聚焦于局部区域,研究区分散且年际差异较大.

本研究聚焦中、韩滨海城市化区域的水体和沉积物,系统采集并分析了区域内主要入海河流水体和沉积物样品中 PFASs 的污染水平与空间分布特征,评价了中、韩滨海城市化区域全氟化合物的潜在的生态风险,以期为区域内全氟化合物的控制与削减提供决策依据和科学支撑.

1 材料与方法

1.1 样品采集

本研究于 2018 年 7~8 月对滨海城市化区域内主要入海河流、河口及海滩地区,采集了 126 个采样点位上的 126 份水体及 125 份沉积物样品,具体采样点位置如图 1 所示.水体样品用不锈钢桶在水面下 20 cm 处采集,装入经该处水体润洗后的 1 L 聚丙烯瓶内.沉积物样品用彼得逊抓斗式采泥器或铁锹采集后,装入干净的聚丙烯小罐.所有样

品采集后尽快运送至实验室,并在 -20°C 冰箱中保存.

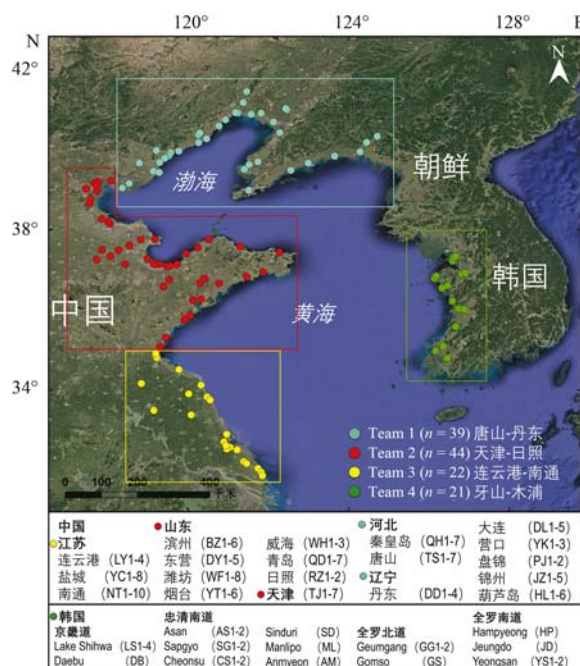


图 1 研究区域及采样点示意
Fig. 1 Study area and sampling sites

1.2 试剂与仪器

本研究中所提及的 PFASs 由 11 种全氟羧酸类化合物(perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)和 4 种全氟磺酸类化合物(perfluoroalkane sulfonic acids, PFSA)组成.全氟羧酸类化合物包括:全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一酸(perfluoroundecanoic acid, PFUnDA)、全氟十二酸(perfluorododecanoic acid, PFDoDA)、全氟十三酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四酸(perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA).全氟磺酸类化合物:全氟丁烷磺酸(perfluorobutane sulfonate, PFBS)、全氟己烷磺酸(perfluorohexane sulfonate, PFHxS)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)和全氟癸烷磺酸(perfluorodecane sulfonate, PFDS).另外,9 种同位素内标物包括: $^{13}\text{C}_4\text{PFBA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{PFHxA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{PFOA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{PFNA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{PFDA}$ 、 $^{13}\text{C}_4\text{PFUnDA}$ 、 $^{13}\text{C}_2\text{PFDoDA}$ 、 $^{18}\text{O}_2\text{PFHxS}$ 和 $^{13}\text{C}_4\text{PFOS}$.标准品与内标物纯度均 $> 98\%$ (Wellington 实验室,加拿大).其他实验所用试剂包

括:色谱级甲醇、乙腈(J. T. Baker 公司,美国)、醋酸铵、氨水溶液(sigma 公司,美国)、氢氧化钠(国药集团化学试剂有限公司)和 Milli-Q 超纯水。

主要仪器有:24 位固相萃取仪(Supelco 公司,德国)、多位试管振荡器(Heidolph 公司,德国)、超声萃取仪(科导超声仪器有限公司,中国)、高速离心机(Beckman Coulter 公司,美国)、高效液相色谱-串联质谱仪(Agilent 公司,美国)和同位素比例质谱联用仪(Elementar 公司,德国)。

1.3 样品前处理

水体样品:准确量取 500 mL 水体样品,经过 GF/F 玻璃纤维滤膜(Whatman 公司,英国)过滤后,加入 10 ng 内标,以 $1 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度通过活化后的 Oasis-WAX 固相萃取柱(150 mg, 6 mL, Waters 公司,美国)。活化步骤如下:依次加入 4 mL 0.1% 氨水/甲醇溶液、4 mL 甲醇及 4 mL 超纯水。水样全部通过后,用 4 mL $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸铵缓冲液($\text{pH} = 4$)平衡小柱,并抽干。依次加入 4 mL 甲醇和 4 mL 0.1% 氨水/甲醇溶液洗脱小柱中的目标分析物至 15 mL 聚丙烯离心管(Corning 公司,美国)。用高纯氮气将洗脱液吹至 1 mL 后,用 $0.2 \mu\text{m}$ GHP 滤膜(Pall 公司,美国)过滤后转移到 1.5 mL 棕色进样瓶(上海安谱实验科技股份有限公司,中国),保存于 -20°C 冰箱中,等待上机检测。

沉积物样品:沉积物样品经冷冻干燥处理后,研磨过 2 mm 筛网。准确称取 2.0 g 经处理后的沉积物,转移至 50 mL 聚丙烯离心管(Corning 公司,美国),加入 10 ng 内标。然后加入 2 mL $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠的乙腈(ACN)水溶液(8:2/ACN:超纯水)进行碱消解,超声萃取 30 min。然后,在离心管中加入 20 mL 乙腈,在 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下涡旋振荡 30 min,之后加入 $0.1 \text{ mL } 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸,在 $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速下离心 15 min,将上清液转移到一个新的 50 mL 聚丙烯离心管中。在原离心管中加入 10 mL 乙腈,重复上述步骤。将两次收集到的约 30 mL 上清液用高纯氮气浓缩至 1 mL。将这 1 mL 浓缩液通过 ENVI-carb 小柱净化。首先分别加 3 次 1 mL 甲醇活化 ENVI-carb 小柱,此步甲醇弃置。然后,将 1 mL 浓缩液加入 ENVI-carb 小柱,并用 1 mL 甲醇淋洗 ENVI-carb 小柱 3 次,将流出液收集至 15 mL 聚丙烯塑料离心管中。整个过程控制流速约为 $1 \text{ 滴} \cdot \text{s}^{-1}$ 。最后将收集到的约 4 mL 溶液溶于 100 mL 超纯水中,再按照与水体样品相同的预处理步骤,过 Oasis-WAX 小柱净化、富集和保存,等待上机检测。

1.4 液相色谱/质谱条件

采用高效液相色谱-串联质谱(安捷伦 1290-6460),C18 色谱柱(Agilent Zorbax Eclipse Plus C18, $100 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm}$, $1.8 \mu\text{m}$)对目标化合物进行定性及定量分析(ESI 源,负离子模式),柱温维持在 40°C 。样品进样量为 $5 \mu\text{L}$,在二元泵(A 相: $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸铵;B 相:乙腈)的作用下进行分离,流速为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,流动相梯度为:0 ~ 0.5 min, B 相比例为 20%;0.5 ~ 14 min, B 相比例由 20% 升至 90%;14 ~ 16 min, B 相比例保持为 90%。16 min 后增加 4 min posttime 使 B 相恢复至初始流动相。质谱条件的设置如下:毛细管出口电压 3 500 V;干燥器温度 350°C ;辅助气(N_2)流量 $9 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$;雾化气压力 40 psi(276 kPa)。

1.5 质量控制及保证

采集到的水体、沉积物样品均采用聚丙烯材料的采样瓶与采样盒保存,并在实验和分析过程中避免与含氟材料的接触。为保证数据的可靠性,采样过程设置场地空白以及运输空白,实验过程中设置程序空白,所有空白样品均未超过定量限。仪器波动的标准偏差均在允许范围内($\pm 20\%$)。标准曲线梯度浓度为 0.01、0.05、0.1、0.5、1、5、10、50 和 $100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,线性相关系数(r^2)均大于 0.99。方法检出限(limit of the detection, LOD)设定为 3 倍信噪比浓度,方法定量限设定为 10 倍信噪比浓度。水体样品中目标化合物回收率范围是 60% ~ 120%,沉积物样品中回收率 85% ~ 140%。具体方法检出限、定量限及回收率见表 1。

1.6 数据分析

数据分析采用 SPSS 25、Origin 2018 和 Excel 2016 等软件,空间制图采用 ArcGIS 10.6 软件。若 PFASs 浓度低于 LOD,用 $\text{LOD}/\sqrt{2}$ 代替,若浓度值仅低于 LOQ 则用 $1/2 \text{ LOQ}$ 进行代替^[20]。

PFASs 水-沉积物分配系数通常用来反映其在液相和固相介质间的传输行为,具体公式^[21]如下:

$$K_d = \frac{c_s}{c_w} \quad (1)$$

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{f_{oc}} \quad (2)$$

式中, K_d 为 PFASs 水-沉积物分配系数,单位为 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_s 为沉积物中 PFASs 的含量,以干重计,单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; c_w 为水体中 PFASs 的质量浓度,单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 K_{oc} 为经有机碳校正处理后的 PFASs 水-沉积物分配系数,单位为 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$; f_{oc} 为沉积物中总有机碳所占的质量分数。

表 1 环境介质中全氟化合物的方法检出限 (LOD)、定量限 (LOQ) 与回收率¹⁾

化合物	水			沉积物		
	LOD/ng·L ⁻¹	LOQ/ng·L ⁻¹	回收率 (均值 ± SD) (n = 8) / %	LOD/ng·g ⁻¹	LOQ/ng·g ⁻¹	回收率 (均值 ± SD) (n = 6) / %
PFBA	0.20	1.0	94.4 ± 9.36	0.050	0.25	89.3 ± 6.92
PFPeA	0.10	0.30	115 ± 23.3	0.030	0.080	85.7 ± 5.49
PFHxA	0.040	0.14	95.6 ± 5.10	0.010	0.040	89.8 ± 4.34
PFHpA	0.060	0.20	101 ± 10.9	0.020	0.050	85.6 ± 4.07
PFOA	0.020	0.10	95.5 ± 10.1	0.010	0.030	91.9 ± 4.17
PFNA	0.020	0.10	95.6 ± 4.81	0.010	0.030	87.6 ± 5.10
PFDA	0.040	0.14	90.8 ± 7.29	0.010	0.040	93.6 ± 8.21
PFUnDA	0.080	0.20	93.0 ± 8.23	0.020	0.050	93.7 ± 3.40
PFDoDA	0.040	0.12	87.9 ± 3.57	0.010	0.030	93.1 ± 5.45
PFTriDA	0.060	0.18	70.8 ± 10.2	0.020	0.050	108 ± 15.6
PFTeDA	0.060	0.16	83.9 ± 21.3	0.020	0.040	105 ± 25.9
PFBS	0.040	0.10	103 ± 13.2	0.010	0.030	120 ± 13.1
PFHxS	0.040	0.080	94.1 ± 11.9	0.010	0.020	100 ± 10.2
PFOS	0.040	0.10	87.5 ± 19.4	0.010	0.030	91.1 ± 4.40
PFDS	0.10	0.24	60.4 ± 10.2	0.030	0.060	141 ± 18.6

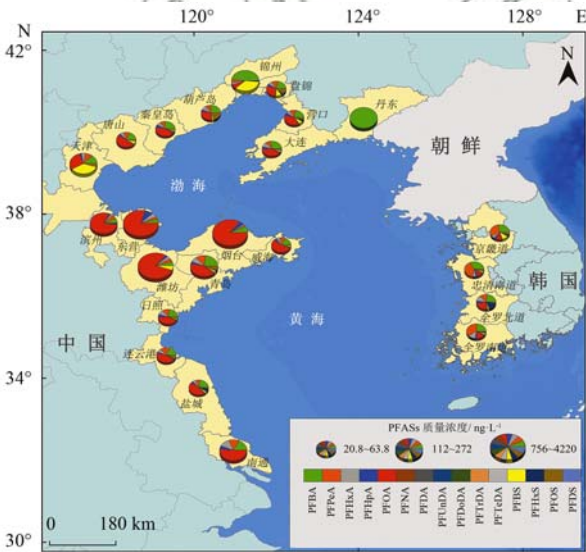
1) SD 表示标准差, n 表示样本数量

2 结果与讨论

2.1 水体中 PFASs 含量

所有水体样品中 15 种目标化合物均有不同程度的检出,检出率在 6%~100% 之间,说明了 PFASs 在该区域水体中的普遍存在. 其中, C₄~C₉ 的 6 种 PFCA_s (包括 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA 和 PFNA) 检出率为 100%, 而碳链长度大于 8 的 PFAS_s 检出率普遍低于 50%. PFAS_s 的总浓度范围为 6.83~20 982 ng·L⁻¹, 平均浓度为 413 ng·L⁻¹, 空间差异性较大. 如图 2 所示, 中国滨海城市化地区水体中 PFAS_s 含量相对较高, 且以长链 PFOA 为主, 而韩国水体中则以短链 PFBA 和 PFPeA 为主.

对区域内 27 个城市 (韩国区域以省作为研究单位) 水体中的 PFAS_s 分析发现, 质量浓度最高的 3 个城市分别为东营 (4 221 ng·L⁻¹)、潍坊 (2 026 ng·L⁻¹) 和烟台 (756 ng·L⁻¹), 均位于中国山东省. 其中, 东营与潍坊主要是由于小清河浓度较高导致, 小清河穿越山东省多个城市, 受纳工业废水及生活污水, 上游及河口处 PFAS_s 质量浓度分别高达 20 982 ng·L⁻¹ 和 12 039 ng·L⁻¹, 大幅度地提高了两个城市的污染水平. 已有研究指出, 小清河上游的氟化工工厂是导致下游水体中 PFAS_s 严重污染的重要原因^[19]. 小清河水体中 PFAS_s 以 PFOA 为主, 其质量浓度最高达 16 726 ng·L⁻¹, 与美国阿拉巴马州的一条河流中的 PFOA 质量浓度 (11 000 ng·L⁻¹) 接近^[22]. 潍坊与烟台河口水体中 PFAS_s 质量浓度也较高, 分别为 887 ng·L⁻¹ 和 3 933 ng·L⁻¹, 河口水体中盐度高达 37.0‰ 为海水, 其浓度较高可能由莱州湾



饼状图颜色和大小分别代表该城市水体中 PFASs 组分和质量浓度区间

图 2 中、韩滨海城市化区域水体中 PFASs 的分布特征

Fig. 2 Distribution characteristics of PFASs in coastal urbanized areas of China and South Korea

高浓度的 PFAS_s 海水倒灌所致^[8]. 此外, 潍坊市其他河流水体中 PFAS_s 质量浓度也处于较高水平, 其范围为 375~887 ng·L⁻¹, 以 PFOA、PFBA 为主, 与潍坊市内纺织、造纸及电镀企业有关^[23]. 烟台市水体中 PFAS_s 平均浓度为 756 ng·L⁻¹, 其中沙河河水中首次检测到浓度高达 3 933 ng·L⁻¹ 的 PFAS_s, 与以往的研究^[8,24] 相比有大幅升高, 其 PFOA 占比高达 87.4%. 由此看出, 中国滨海城市化区域的渤海南岸城市普遍受到 PFAS_s 的污染, 与欧洲、北美等发达国家污染相比处于高污染水平^[25~27].

锦州、丹东、天津、滨州、青岛和南通均是典型的工业城市,这 6 个城市水体 PFASs 质量浓度在 $112 \sim 272 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,浓度相对较高,与区域内存在明显的点源污染有关。如大凌河支流细河沿岸分布有两座氟化工园区,企业排放的污水汇入大凌河,并于锦州市流入渤海,直接导致了锦州地区 PFASs 浓度较高。南通市有一点位 PFASs 质量浓度为 $2212 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,排放源为一处化工园区,并存在氟化工企业。可见,工业企业尤其是氟化工企业,对区域 PFASs 的输入有重要贡献。

盘锦、葫芦岛、大连、营口、秦皇岛、唐山、威海、日照、连云港和盐城等 10 个城市及韩国西海岸包括京畿道、忠清南道、全罗北道和全罗南道在内的 4 个省水体中 PFASs 的质量浓度范围为 $20.8 \sim 63.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,处于较低的水平,说明中国沿海的这 10 个城市,远离氟化工企业,受 PFASs 污染的影响较小。韩国西海岸检测到的 PFASs 最高值位于牙山市,其浓度为 $283 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,这个结果与 2010 年的报道相近^[16]。韩国西海岸 4 省 PFASs 平均质量浓度范围为 $30.1 \sim 63.9 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,为较低水平,以 PFBA 与 PFPeA 两种短链化合物为主,两者贡献率共计 63.8%,可以看出韩国对 PFASs 尤其是 PFOS、PFOA 等长链化合物的生产使用及排放有着更严格的控制。

2.2 沉积物中 PFASs 含量

沉积物样品中 15 种目标化合物均有不同程度

检出,检出率为 $4.80\% \sim 96.8\%$,其中 PFBA、PFHxA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnDA、PFBS 和 PFOS 的检出率均在 70.4% 以上。如图 3 所示,不同城市沉积物中的 PFASs 含量整体较低,平均含量(以干重计,下同)范围为 $0.325 \sim 11.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,平均值为 $1.45 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中 PFOA 与 PFBA 为主要组成部分,其贡献率分别为 53% 和 9%。10 年前的研究中 PFOA 与 PFOS 是各类环境介质中含量最高、占比最大的两类化合物^[28],而本研究发现沉积物中 PFOS 对 PFASs 的贡献率明显变低,说明了《斯德哥尔摩公约》确实对、韩滨海城市化地区 PFOS 的生产、使用和排放起到了控制作用。

东营、潍坊和烟台 3 个城市沉积物中 PFASs 污染相对较重,含量平均值分别达到 11.1 、 3.40 和 $2.33 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其中 PFOA 为主要化合物,贡献率均在 69% 以上。这个结果与这 3 个城市水体中高浓度 PFASs 直接相关,一方面说明水体中 PFASs 浓度会直接影响沉积物中的含量,另一方面也表明该地区 PFASs 的污染历史较长^[29]。莱州湾作为渤海湾内部三大海湾之一,其海水自净能力差,也使得 PFASs 容易在海岸带蓄积^[8]。与莱州湾沿岸相比,位于渤海东北部的辽东湾沿岸城市沉积物中的 PFASs 含量较低,平均值在 $0.602 \sim 1.10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,与其上游河流污染来源少有关。与莱州湾南岸城市沉积物以 PFOA 为主不同,其主要化合物为 PFBA、PFBS 和 PFOS,这可能与不同

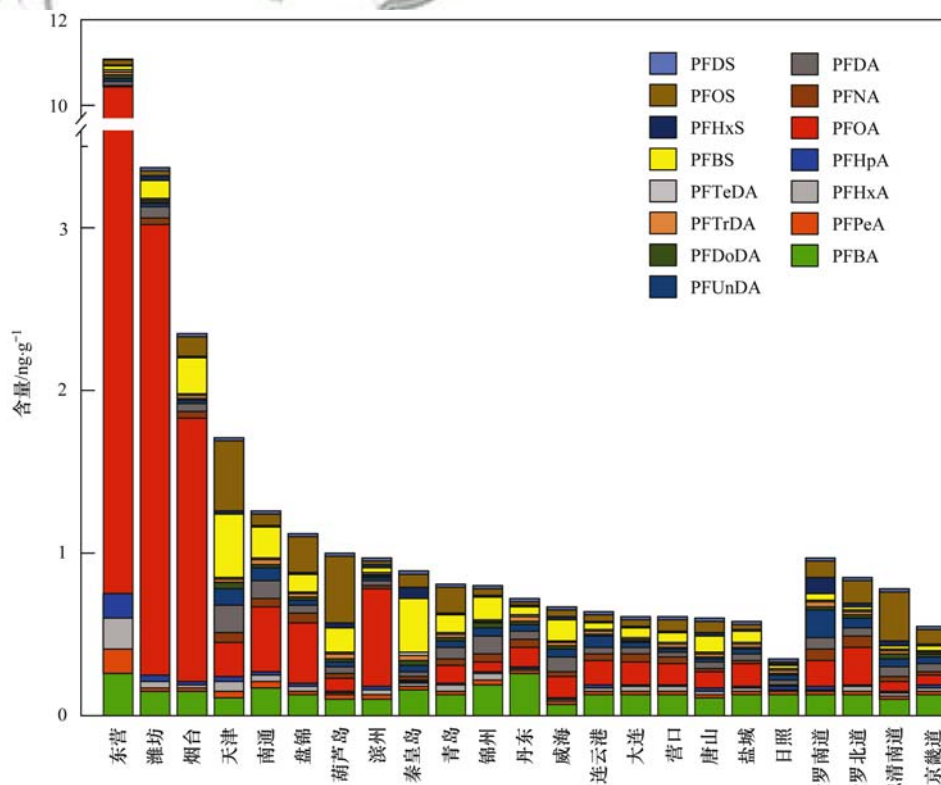


图3 中、韩滨海城市化区域不同城市沉积物中 PFASs 的含量

Fig. 3 PFASs in sediment samples around the coastal urbanized areas of China and South Korea

地区的产业结构类型差异有关。

总体来看,韩国沿海地区沉积物中的 PFASs 含量低于中国沿海城市,其平均含量在 $0.536 \sim 0.953 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间。在化合物组成上也以 PFOS (20%)、PFBA (17%)、PFOA (15%) 为主,与中国区域河流沉积物中以 PFOA (56%)、PFBA (9%) 和 PFBS (9%) 为主显著不同。韩国沉积物中长链化合物 PFOS 与 PFOA 的贡献较高,但总体含量水平较低,可以看出历史上韩国曾较多地使用 PFOS 和 PFOA 等长链化合物。

2.3 PFASs 在沉积物与水体之间的分配关系

PFASs 在沉积物与水体之间分配关系的研究对于理解污染物在环境中的迁移及归趋具有重要意义。通过图 4 可以看出,在相同区域水体与沉积物中 PFASs 的组成存在一定的差异。东营、潍坊、烟台与滨州的水体与沉积物中 PFASs 的组成相似,以

PFOA 为主,贡献率在 62% 以上;黄海西岸与渤海北岸的多数城市的环境介质中 PFASs 组成具有一定规律性,水体中以 PFOA、PFBA 和 PFPeA 为主,而沉积物中传统长链化合物 PFOA 和 PFOS 与新型短链化合物 PFBA 和 PFBS 为主要化合物且贡献率相近;锦州与天津水体和沉积物中 PFBS 贡献较高,超过了 PFOA,且天津沉积物中 PFOS 的贡献率为 25%;PFOS 贡献率较高的城市还有葫芦岛,沉积物中 PFOS 贡献率达 41%,同时其水体中的 PFOS 贡献率达 19%,与 PFOA 和 PFBA 接近;韩国西海岸城市水体与沉积物中 PFASs 的组成差异较大,水体中 PFPeA 贡献率最高,PFBA 次之,而沉积物中 PFOS 是最主要的化合物。总体来看,PFOA 与 PFBA 在中、韩区域水体与沉积物中都为主要化合物,其次水体中 PFPeA 的贡献率较高,而沉积物中 PFOS 的贡献率较高。

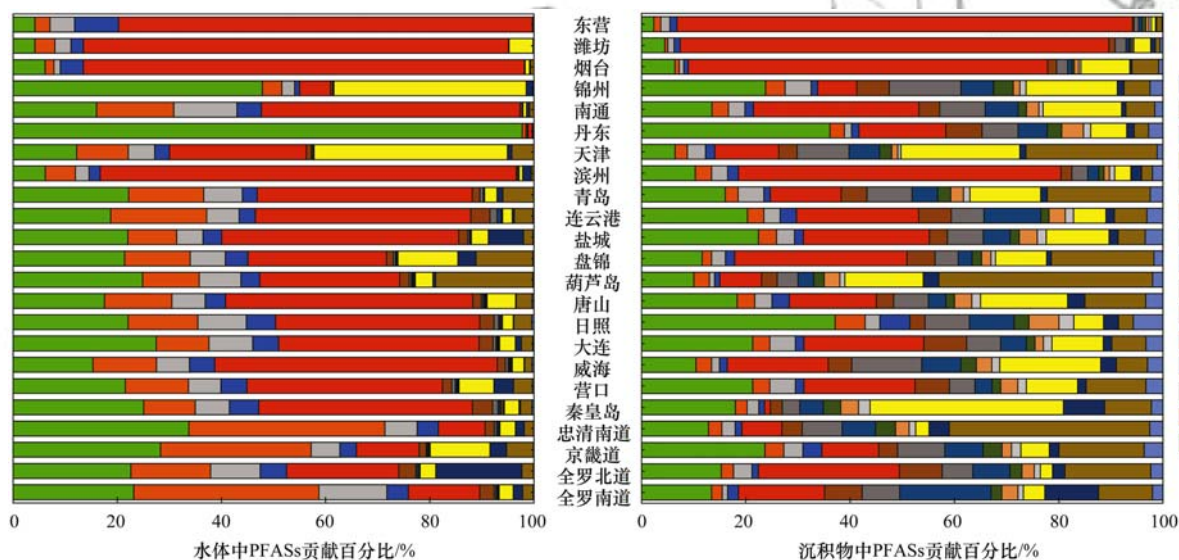


图 4 中、韩滨海城市化区域城市水体与沉积物中 PFASs 的组成

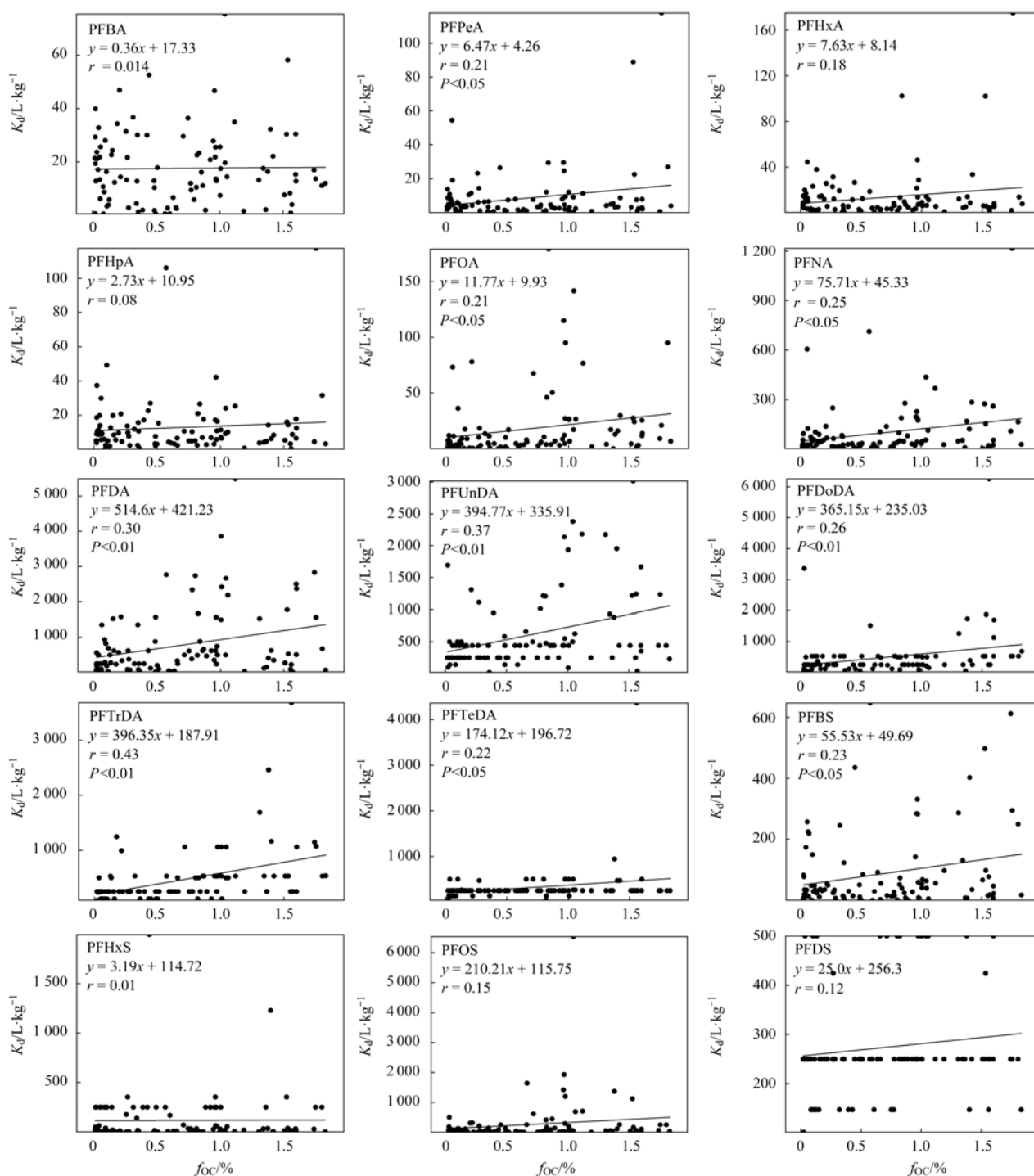
Fig. 4 Composition of PFASs in water and sediment samples around the coastal urbanized areas of China and South Korea

影响 PFASs 在水体和沉积物间分配的因素很多,如沉积物中有机碳的含量^[30]、钙离子浓度、水体中 pH 的大小以及化合物碳链长度等^[31]。为了探究沉积物中有机碳含量(f_{oc})对分配系数(K_d)的影响,选取了 pH 在 6.8 ~ 8.6 之间的 96 个点位样品。对 15 种化合物的分配系数(K_d)与有机碳含量(f_{oc})进行了相关分析(图 5)。结果表明,有 9 种化合物(PFPeA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnDA、PFDoDA、PFTTrDA、PFTeDA 和 PFBS)的分配系数(K_d)与有机碳含量(f_{oc})呈显著正相关,且长链全氟羧酸化合物(PFDA、PFUnDA、PFDoDA 和 PFTTrDA)相关性更高($r > 0.26, P < 0.01, n = 96$)。

不同碳链长度的 PFCA 和 PFSA 化合物在沉积物与水体间分配系数 $\lg K_d$ 与 $\lg K_{oc}$ 如图 6 所示。

从中可以看出,对于 PFCA 化合物, $\lg K_d$ 值呈现先平稳后增加并再次平稳的缓慢增大趋势。PFBA、PFPeA、PFHxA 和 PFHpA 中 $\lg K_d$ 值较低(0.59 ~ 1.04)且差异较小,但从 C8 的 PFOA 到 C11 的 PFUnDA,随碳链长度增加 $\lg K_d$ 值呈明显增加趋势,从 0.68 ± 0.52 增加到 2.63 ± 0.15 ,这个结果与 Wang 等^[7]在大凌河的研究一致。C11 ~ C14 的 4 种 PFCA 化合物 $\lg K_d$ 值差异较小(2.43 ~ 2.63),可能与长链化合物较低的检出率(小于 50%)有关,使得不同化合物之间 $\lg K_d$ 值的变化不明显。4 种 PFSA 化合物 $\lg K_d$ 值呈缓慢增大趋势,其变化范围在 $1.15 \pm 0.71 \sim 2.42 \pm 0.02$ 之间,且变化趋势与碳链的长度成正比。

引入总有机碳含量(f_{oc})校正后,得到不同化

图5 15种PFASs的分配系数(K_d)与总有机碳含量(f_{OC})的关系Fig. 5 Relationship between K_d and f_{OC} for the 15 PFASs studied

化合物的 $\lg K_{OC}$ 值如图 6(b) 所示. 15 种 PFASs 的 $\lg K_{OC}$ 值变化趋势不变且始终比 $\lg K_d$ 高 2.31 个对数单位, 表明了总有机碳含量是影响沉积物中 PFASs 吸附的重要因素^[21]. 对于相同碳链长度的 PFASs 与 PFCA 化合物, PFBS 比 PFBA 的 $\lg K_{OC}$ 值高 0.51 个对数单位, PFHxS 比 PFHxA 的 $\lg K_{OC}$ 值高 0.71 个对数单位, PFOS 比 PFOA 的 $\lg K_{OC}$ 值高 1.09 个对数单位, 表明了 PFASs 较 PFCA 更易在沉积物中吸附. 对 $\lg K_d$ 与 $\lg K_{OC}$ 的分析后发

现, 对于同一类的 PFASs, 碳链长度是影响 PFASs 在沉积物中吸附的最主要因素^[31], PFASs 的疏水作用随着链长的增加而加强, 使得长链化合物更易吸附在沉积物中.

2.4 PFASs 生态风险评价

表 2 统计了不同国家和地区水体与沉积物中 PFOA 与 PFOS 的赋存状况, 可以看出, 各地区水体中普遍受到 PFASs 的污染. 2006 年的调查显示, 美国的开普菲尔河与安大略湖水体中的 PFOA 与

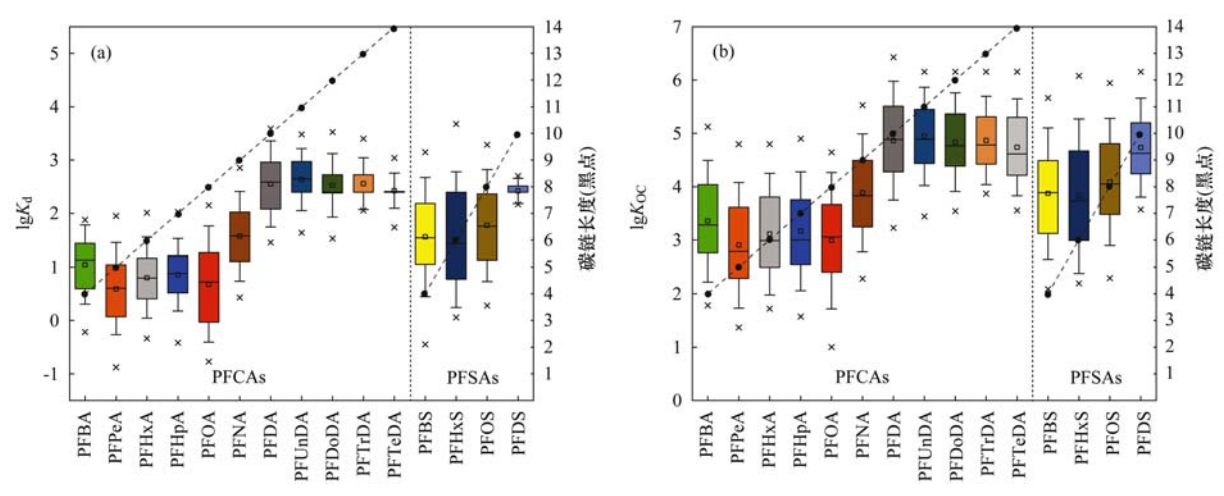


图6 15种PFASs的分配系数lgK_d和lgK_{oc}

Fig. 6 The lg K_d and lg K_{oc} values for 15 PFASs

PFOS 质量浓度分别为 43.4 ng·L⁻¹和 31.2 ng·L⁻¹与 14 ng·L⁻¹和 22 ng·L⁻¹,同时,日本东京湾水体中 PFOA 达到 16 ng·L⁻¹; 2009 年,我国太湖水体中 PFOA 与 PFOS 达到 21.7 ng·L⁻¹和 26.5 ng·L⁻¹,这些地区水体中 PFASs 的赋存量在下列地区中相对较高.各地区沉积物中 PFOA 与 PFOS 的含量与水体中相比普遍较低.近年来欧洲、美洲等地的一些河流中 PFOA 与 PFOS 的质量浓度处于较低水平,普遍在 10 ng·L⁻¹及以下水平.我国的河流湖泊中汤逊

湖水体与沉积物中 PFASs 赋存相对较高,水体中 PFOA 与 PFOS 质量浓度分别为 372 ng·L⁻¹与 357 ng·L⁻¹,同时沉积物中的 PFOS 含量更是达到了 74.7 ng·g⁻¹,氟化工工厂的直接排放,使得汤逊湖 PFASs 污染处于较高水平,存在潜在的生态风险^[11]. 本研究中,中、韩滨海城市化区域水体中 PFOA 的平均质量浓度达到 296 ng·L⁻¹,其中小清河水体中 PFOA 质量浓度更是高达16 726 ng·L⁻¹,存在的生态风险不容忽视.

表2 不同地区水体与沉积物中PFASs的赋存

Table 2 PFASs in water and sediments of different regions

国家/地区	研究区域	采样年份	水体 PFASs 质量浓度/ng·L ⁻¹		沉积物 PFASs 含量/ng·g ⁻¹		文献
			PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	
英国	泰晤士河	2016	8.51	13.8	— ¹⁾	—	[27]
瑞士	莱茵河	2016	2.63	4.40	—	—	[27]
西班牙	胡卡尔河	2010	4.36	11.29	1.32	1.71	[32]
德国	波罗的海	2017	—	—	0.13	0.17	[33]
美国	开普菲尔河	2006	43.4	31.2	—	—	[34]
	密歇根湖	2010	—	—	0.21	0.45	[35]
	安大略湖	2006/2013	14	22	0.43	1.81	[25,36]
澳大利亚	悉尼港	2010	5.7	14	0.03	2.1	[37]
韩国	锦江	2016	7.2	4.3	—	—	[38]
	荣山江	2012	3.97	11.06	0.02	0.07	[39]
日本	东京湾	2006	16	5.54	0.218	0.543	[40]
	长江	2016	13.5	1.83	—	—	[27]
	珠江	2016	7.45	11.09	—	—	[27]
	巢湖	2012	8.62	0.08	—	—	[41]
中国	太湖	2009	21.7	26.5	0.16	0.15	[42]
	辽河	2009	10.9	0.33	0.08	0.15	[42]
	汤逊湖	2011	372	357	2.35	74.4	[11]
	中、韩滨海城市	2018	296	2.31	0.787	0.115	本研究

1) “—”表示文章中没有相关数据

根据美国关于 PFASs 的水生生物保护基准^[43], Yang 等^[44] 计算出了我国淡水中 PFOA 和 PFOS 的水生生物保护基准值(表3). 本研究中所测得 PFOA

及 PFOS 的质量浓度最大值分别为16 726 ng·L⁻¹与 41.4 ng·L⁻¹,均未达到中美两国关于水生生物保护的急性基准浓度(CMC)与慢性基准浓度(CCC)的

水质基准. 环黄渤海地区范围广、面积大, 包含辽河、海河、黄河、淮河与长江等 5 大流域以及韩国西海岸在内的众多河流, 在这其中有大量河流被用作饮用水源及灌溉水源等, 而迄今为止我国并未颁布关于 PFASs 在饮用水中的标准.

经过调查发现, 在欧洲、北美少数国家已经制定了 PFASs 在饮用水及地下水中的标准(表 3). 北美和欧洲等发达国家对于 PFASs 的生产使用历史较长, 对于环境介质中 PFASs 的相关标准的制定较为完善. 美国地域辽阔, 各州对于 PFASs 的水质标准也不尽相同, 如新泽西州、明尼苏达州、缅因州、佛蒙特州等当地环境保护局与卫生局等机构以及美国国家环保署 (USEPA) 都设定了关于 PFASs 的水质标准. 加拿大卫生部 (Health Canada) 曾在 2010 年颁布了 PFASs 饮用水筛选值, 并在 2018 年降低了筛选值, 表明随着对 PFASs 的关注的增加, 人们对于其存在于环境中的风险的认知也逐渐清晰. 德国、英国与荷兰等欧洲国家同样设定了关于饮用水及淡水中 PFOA、PFOS 以及 PFBA、PFBS 等 PFASs 替代品的相关标准值(表 3).

环黄渤海地区滨海河流水体中, 莱州湾入海河流包括小清河、沙河、弥河、白浪河、虞河、潍河与胶莱河等河流河口水体中 PFOA 质量浓度较高, 为 $208 \sim 16\,726\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 其中潍河、白浪河上游都有如

峡山水库、白浪河水库作为饮用水源, 而其 PFOA 质量浓度分别达到了 $276\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $673\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 超过了德国、加拿大以及美国 USEPA 及某些州所设定的 PFOA 饮用水标准值. 本研究样品采集点位虽位于水库下游, 但河流中存在浓度过高的 PFOA, 给人类带来一定的健康风险. PFASs 作为新型持久性有机污染物, 具有持久性、生物富集性和潜在毒性等特性, 政府应关注当地污染状况, 制定相关控制 PFASs 法律法规, 从根本上解决问题.

沉积物与土壤中的 PFASs 在环黄渤海地区同样分布广泛, 但我国并未设定土壤及沉积物中 PFASs 的标准值. 曹莹等^[45]基于欧盟化学物质风险评价技术指导文件 (TGD) 中的方法, 得到了我国多种环境介质中的无效应浓度值 (PNEC), PFOA 在沉积物和土壤中 PNEC 分别为 $2.06\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.190\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, PFOS 的 PNEC 分别为 $67\,000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $39\,000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. 此次环黄渤海地区沉积物中 PFOA 与 PFOS 最大值分别为 $48.3\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.39\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 远低于我国沉积物中无效应浓度, 表明 PFOA 和 PFOS 在沉积物中的暴露存在较低的风险. 但是水体中 PFOA 与 PFOS 的浓度远高于沉积物, 随着污染蓄积作用的持续进行沉积物中 PFOA 与 PFOS 的含量会持续升高, 应当采取措施防止其暴露风险加剧.

表 3 PFASs 水体、沉积物及土壤标准¹⁾
Table 3 Guideline values for PFASs in water, sediment, and soil

环境介质	国家/地区	标准值名称	PFOA	PFOS	PFBA	PFBS	年份	文献
地表水	美国	CMC/CCC	$2.50 \times 10^7/2.90 \times 10^6$	$2.10 \times 10^4/5\,100$			2010	[43]
	中国	CMC/CCC	$4.55 \times 10^7/3.52 \times 10^6$	$3.78 \times 10^6/2.50 \times 10^5$			2014	[44]
	荷兰	Based on the consumption of fish		0.65			2010	[46]
	新泽西州	Preliminary health-based guidance value	40				2007	[47]
饮用水	USEPA	Provisional health advisory	70 ²⁾	70 ²⁾			2016	[48]
	明尼苏达州	Chronic health risk limit, Health Risk Limits	35	300	7 000	7 000	2015	[49]
	缅因州	Maximum exposure guideline	70 ²⁾	70 ²⁾			2014	[50]
	佛蒙特州	Interim groundwater enforcement standard	20 ³⁾	20 ³⁾			2016	[51]
	加拿大	Drinking Water Screening Values	700	300			2010	[52]
		Drinking Water Screening Values	200	600	30 000	15 000	2018	[52]
	德国	Health-related indication values	300	300			2006	[53]
		Health-related indication values			7 000	3 000	2010	[53]
	英国	Further provision	300	300			2009	[54]
		Potential danger to human health	5 000	1 000			2009	[54]
沉积物	中国	基于欧盟化学物质风险评价技术指导文件 (TGD)	2 060	67 000			2013	[45]
土壤	中国	基于欧盟化学物质风险评价技术指导文件 (TGD)	190	39 000			2013	[45]

1) PFASs 对应单位, 水体中: $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 沉积物及土壤中: $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$; 2) 根据 USEPA 对 PFOS 和 PFOA 的规定, 当饮用水中同时存在 PFOS 和 PFOA 时, 两者的综合浓度不得超过 $70\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 3) 根据佛蒙特州地下水保护规定, 当地下水中同时存在 PFOS 和 PFOA 时, 两者的综合浓度不得超过 $20\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$

3 结论

(1) 中、韩滨海城市化区域 27 个城市入海河流

水体中 PFASs 普遍检出, 总质量浓度范围为 $6.75 \sim 20\,982\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 含量空间差异性大, 山东 ($1\,181\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) > 天津 ($159\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) > 江苏 ($145\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

> 辽宁($107 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) > 韩国西海岸($46.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) > 河北($25.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$). 其浓度差异与化工企业尤其是氟化工企业的分布密切相关.

(2) 河流沉积物中 PFASs 含量普遍较低, 各区域 PFASs 含量范围为 $0.325 \sim 11.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 中、韩 PFASs 含量差异小. 化合物组成上中、韩存在显著差异, 中国区域以 PFOA 为主, 且占总量 50% 以上, 而韩国西海岸主要化合物为 PFOS、PFBA 和 PFOA, 占总量的 42%.

(3) PFASs 在水体和沉积物中的分配系数与沉积物中有机碳的含量、PFASs 碳链长度等因素有密切关联. 相关性分析表明, 15 种化合物中有 9 种化合物的分配系数与有机碳含量存在显著相关性($r > 0.21, P < 0.05$). 随着 PFASs 碳链长度的增加, 化合物分配系数 $\lg K_d$ 与 $\lg K_{oc}$ 的值呈增加趋势, 且相同碳链长度的 PFASs 与 PFCAs 化合物相比分配系数更大.

(4) 生态风险评价结果表明, 研究区域内沉积物中 PFASs 暴露浓度较低, 尚处于较低风险水平. 水体中 PFASs 并未达到水生生物保护基准值, 但莱州湾南岸部分水体中的 PFOA 超出欧美国家所设定的饮用水标准值, 对人体造成的潜在健康风险不容忽视.

参考文献:

- [1] Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(7): 1339-1342.
- [2] Wang T Y, Wang P, Meng J, *et al.* A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China[J]. *Chemosphere*, 2015, **129**: 87-99.
- [3] Paul A G, Jones K C, Sweetman A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(2): 386-392.
- [4] Song X F, Tang S Y, Zhu H M, *et al.* Biomonitoring PFAAs in blood and semen samples; Investigation of a potential link between PFAAs exposure and semen mobility in China[J]. *Environment International*, 2018, **113**: 50-54.
- [5] Wang T, Wang Y W, Liao C Y, *et al.* Perspectives on the inclusion of perfluorooctane sulfonate into the stockholm convention on persistent organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(14): 5171-5175.
- [6] Zhao Y G, Wong C K C, Wong M H. Environmental contamination, human exposure and body loadings of perfluorooctane sulfonate (PFOS), focusing on Asian countries[J]. *Chemosphere*, 2012, **89**(4): 355-368.
- [7] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Transport of short-chain perfluoroalkyl acids from concentrated fluoropolymer facilities to the Daling River estuary, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(13): 9626-9636.
- [8] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Occurrence and transport of 17 perfluoroalkyl acids in 12 coastal rivers in south Bohai coastal region of China with concentrated fluoropolymer facilities[J]. *Environmental Pollution*, 2014, **190**: 115-122.
- [9] Wang Y W, Fu J J, Wang T, *et al.* Distribution of perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals in the ambient environment around a manufacturing facility in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(21): 8062-8067.
- [10] 周珍, 胡宇宁, 史亚利, 等. 武汉地区水环境中全氟化合物污染水平及其分布特征[J]. *生态毒理学报*, 2017, **12**(3): 425-433.
- [11] Zhou Z, Hu Y N, Shi Y L, *et al.* Occurrence and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances in waste water and surface water samples in Wuhan[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, **12**(3): 425-433.
- [12] Zhou Z, Liang Y, Shi Y L, *et al.* Occurrence and transport of perfluoroalkyl acids (PFAAs), including short-chain PFAAs in Tangxun Lake, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(16): 9249-9257.
- [13] 刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 等. 深圳近岸海域全氟化合物的污染特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2028-2037.
- [14] Liu B L, Zhang H, Xie L W, *et al.* Pollution characteristics of perfluorinated compounds in offshore marine area of Shenzhen[J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2028-2037.
- [15] Zhang Y Y, Lai S C, Zhao Z, *et al.* Spatial distribution of perfluoroalkyl acids in the Pearl River of southern China[J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(8): 1519-1525.
- [16] 李琦路, 程相会, 赵祯, 等. 黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 228-238.
- [17] Li Q L, Cheng X H, Zhao Z, *et al.* Distribution and fluxes of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the middle reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou section)[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 228-238.
- [18] Zhou Y Q, Meng J, Zhang M, *et al.* Which type of pollutants need to be controlled with priority in wastewater treatment plants: Traditional or emerging pollutants? [J]. *Environment International*, 2019, **131**: 104982.
- [19] 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.
- [20] Naile J E, Khim J S, Wang T Y, *et al.* Sources and distribution of polychlorinated-dibenzo-*p*-dioxins and -dibenzofurans in soil and sediment from the Yellow Sea region of China and Korea[J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(4): 907-917.
- [21] Wang T Y, Lu Y L, Chen C L, *et al.* Perfluorinated compounds in estuarine and coastal areas of north Bohai Sea, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **62**(8): 1905-1914.
- [22] Zhou Y Q, Wang T Y, Li Q F, *et al.* Spatial and vertical variations of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Bohai and Yellow Seas: Bridging the gap between riverine sources and marine sinks[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **238**: 111-120.
- [23] Bao J, Liu W, Liu L, *et al.* Perfluorinated compounds in the environment and the blood of residents living near fluorochlorochemical plants in Fuxin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(19): 8075-8080.
- [24] Ahrens L, Taniyasu S, Yeung L W Y, *et al.* Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan[J]. *Chemosphere*, 2010, **79**(3): 266-272.
- [25] Lindstrom A B, Strynar M J, Delinsky A D, *et al.* Application of

- WWTP biosolids and resulting perfluorinated compound contamination of surface and well water in Decatur, Alabama, USA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(19): 8015-8021.
- [23] Zhao L J, Zhou M, Zhang T, *et al.* Polyfluorinated and perfluorinated chemicals in precipitation and runoff from cities across eastern and central China[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, **64**(2): 198-207.
- [24] 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.
- [25] Codling G, Sturchio N C, Rockne K J, *et al.* Spatial and temporal trends in poly- and per-fluorinated compounds in the Laurentian Great Lakes Erie, Ontario and St. Clair [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **237**: 396-405.
- [26] Nguyen M A, Wiberg K, Ribeli E, *et al.* Spatial distribution and source tracing of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water in Northern Europe[J]. *Environmental Pollution*, 2017, **220**: 1438-1446.
- [27] Pan Y T, Zhang H X, Cui Q Q, *et al.* Worldwide distribution of novel perfluoroether carboxylic and sulfonic acids in surface water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(14): 7621-7629.
- [28] Kannan K. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances: current and future perspectives[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, **8**(4): 333-338.
- [29] Zhu Z Y, Wang T Y, Wang P, *et al.* Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in sediments from South Bohai coastal watersheds, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, **85**(2): 619-627.
- [30] Ahrens L, Yeung L W Y, Taniyasu S, *et al.* Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment[J]. *Chemosphere*, 2011, **85**(5): 731-737.
- [31] Higgins C P, Luthy R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(23): 7251-7256.
- [32] Campo J, Lorenzo M, Pérez F, *et al.* Analysis of the presence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and biota of the Júcar River (E Spain). Sources, partitioning and relationships with water physical characteristics[J]. *Environmental Research*, 2016, **147**: 503-512.
- [33] Joerss H, Apel C, Ebinghaus R. Emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water and sediment of the North and Baltic Seas[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **686**: 360-369.
- [34] Nakayama S, Strynar M J, Helfant L, *et al.* Perfluorinated compounds in the Cape Fear Drainage Basin in North Carolina [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(15): 5271-5276.
- [35] Codling G, Vogt A, Jones P D, *et al.* Historical trends of inorganic and organic fluorine in sediments of Lake Michigan[J]. *Chemosphere*, 2014, **114**: 203-209.
- [36] Myers A L, Crozier P W, Helm P A, *et al.* Fate, distribution, and contrasting temporal trends of perfluoroalkyl substances (PFASs) in Lake Ontario, Canada [J]. *Environment International*, 2012, **44**: 92-99.
- [37] Thompson J, Roach A, Eaglesham G, *et al.* Perfluorinated alkyl acids in water, sediment and wildlife from Sydney Harbour and surroundings[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **62**(12): 2869-2875.
- [38] Hong S, Khim J S, Wang T Y, *et al.* Bioaccumulation characteristics of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in coastal organisms from the west coast of South Korea[J]. *Chemosphere*, 2015, **129**: 157-163.
- [39] Lam N H, Cho C R, Lee J S, *et al.* Perfluorinated alkyl substances in water, sediment, plankton and fish from Korean rivers and lakes: a nationwide survey[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **491-492**: 154-162.
- [40] Sakurai T, Serizawa S, Isobe T, *et al.* Spatial, phase, and temporal distributions of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in Tokyo Bay, Japan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(11): 4110-4115.
- [41] Liu W X, He W, Qin N, *et al.* Temporal-spatial distributions and ecological risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the surface water from the fifth-largest freshwater lake in China (Lake Chaohu)[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **200**: 24-34.
- [42] Yang L P, Zhu L Y, Liu Z T. Occurrence and partition of perfluorinated compounds in water and sediment from Liao River and Taihu Lake, China[J]. *Chemosphere*, 2011, **83**(6): 806-814.
- [43] Giesy J P, Naile J E, Khim J S, *et al.* Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals [A]. In: Whitacre D M (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* [M]. New York: Springer, 2010. 1-52.
- [44] Yang S W, Xu F F, Wu F C, *et al.* Development of PFOS and PFOA criteria for the protection of freshwater aquatic life in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **470-471**: 677-683.
- [45] 曹莹, 周腾耀, 刘秀华, 等. 我国环境中全氟辛酸(PFOA)的预测无效应浓度推导[J]. *环境化学*, 2013, **32**(7): 1180-1187.
- Cao Y, Zhou T Y, Liu X H, *et al.* Predicted non-effect concentrations of perfluorooctanoic acid (PFOA) in the environment of China[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **32**(7): 1180-1187.
- [46] RIVM. Environmental risk limits for PFOS: a proposal for water quality standards in accordance with the Water Framework Directive[EB/OL]. <https://rivm.openrepository.com/handle/10029/259184>, 2019-10-20.
- [47] State of New Jersey. Guidance for PFOA in drinking water at pennsgrove water supply company [EB/OL]. <https://rucore.libraries.rutgers.edu/rutgers-lib/46540/>, 2019-10-22.
- [48] USEPA. Drinking water health advisories for PFOA and PFOS [EB/OL]. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos>, 2019-10-22.
- [49] MDH. Human Health-Based Water Guidance Table [EB/OL]. <https://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk/guidance/gw/table.html>, 2019-10-22.
- [50] MECDC. Maximum Exposure Guidelines (MEGs) for Drinking Water [EB/OL]. <https://www.maine.gov/dhhs/mecdc/environmental-health/eohp/wells/documents/megtable2016.pdf>, 2019-10-22.
- [51] DEC. GROUNDWATER PROTECTION RULE AND STRATEGY [EB/OL]. https://dec.vermont.gov/sites/dec/files/documents/gwprsAdoptedDec12_2016.pdf, 2019-10-22.
- [52] Health Canada, Drinking Water Screening Values: Perfluoroalkylated Substances [EB/OL]. http://publications.gc.ca/collections/collection_2018/sc-hc/H144-47-2017-eng.

- pdf, 2019-10-22.
- [53] Wilhelm M, Bergmann S, Dieter H H. Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2010, **213**(3): 224-232.
- [54] DWI. Guidance on the Water Supply (Water Quality) Regulations 2000 specific to PFOS (perfluorooctane sulphonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) concentrations in drinking water [EB/OL]. <http://www.doc88.com/p-1836943578300.html>, 2019-10-22.

欢迎订阅 2020 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如工程索引 Ei Compendex;医学索引 MEDLINE;Scopus;化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA);Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA);Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS);Life Sciences Abstracts等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

国内统一连续出版物号:CN 11-1895/X

国际标准连续出版物号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 205

国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjcx@rcees.ac.cn;网址:www.hjcx.ac.cn

CONTENTS

PM _{2.5} Inversion Using Remote Sensing Data in Eastern China Based on Deep Learning	LIU Lin-yu, ZHANG Yong-jun, LI Yan-sheng, <i>et al.</i> (1513)
Regional Air Pollution Process in Winter over the Yangtze River Delta and Its Influence on Typical Northern Cities	LI Rui, LI Qing, XU Jian, <i>et al.</i> (1520)
Influencing Factors of Ozone Concentration in Xi'an Based on Generalized Additive Models	HUANG Xiao-gang, SHAO Tian-jie, ZHAO Jing-bo, <i>et al.</i> (1535)
Spatial and Temporal Distribution Characteristics of Levoglucosan and Its Isomers in PM _{2.5} in Beijing and Six Surrounding Cities	ZHU Hong-xia, TAO Xue-mei, WANG Chao, <i>et al.</i> (1544)
Characteristics and Sources Apportionment of Fine Particulate Matter in a Typical Coastal City During the Heating Period	LI Ming-yan, YANG Wen, WEI Min, <i>et al.</i> (1550)
Characteristics and Source Apportionment of Black Carbon in Chengdu	WANG Lu, YUAN Liang, ZHANG Xiao-ling, <i>et al.</i> (1561)
Effects of VOCs on Ozone Formation in the Tianjin Suburbs in Summer	YAO Qing, HAN Su-qin, ZHANG Yu-fen, <i>et al.</i> (1573)
Source Profiles and Impact of Volatile Organic Compounds in the Coating Manufacturing Industry	WU Jian, GAO Song, CHEN Xi, <i>et al.</i> (1582)
Characteristics of Condensable Particulate Matter in Ultra-low Emission Coal-Fired Power Plants	DENG Jian-guo, WANG Gang, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (1589)
Distribution and Source Analysis of Nitrate in Surface Waters of China	ZHANG Xin, ZHANG Yan, BI Zhi-lei, <i>et al.</i> (1594)
Spatial Characteristics and Ecological Risks of Perfluoroalkyl Substances in Coastal Urbanized Areas of China and South Korea	YANG Hong-fa, SHI Bin, ZHOU Yun-qiao, <i>et al.</i> (1607)
Analysis of Water Quality Change and Its Driving Factors of the Xiaoqing River Estuary in Recent Ten Years	FAN Xin-feng, HAN Mei, WANG Lei, <i>et al.</i> (1619)
Distribution of Four Artificial Sweeteners in Water Treatment and Water Supply System in City H of Zhejiang Province	MA Xiao-yan, HU Hui, LU Si-jia, <i>et al.</i> (1629)
Changes in Epilithic Algae Community and Its Relationship with Environmental Factors in the Meixi River, a Tributary of the Three Gorges Reservoir	MI Wen-mei, SHI Jun-qiong, YANG Yan-jun, <i>et al.</i> (1636)
Succession Pattern of Phytoplankton and Its Drivers in Lake Luoma, Jiangsu Province	ZHANG Qing-ji, WANG Ye-yu, WANG Jin-dong, <i>et al.</i> (1648)
Relationship Between Diversity of Aquatic Plant Communities and Water Environmental Factors in Lhalu Wetland	WANG Jia-jun, TIAN Han-xin, ZHOU Lei, <i>et al.</i> (1657)
Evolution Characteristics and Driving Factors of Denitrification Community Based on Network Analysis in the Process of Spring Thermal Layer Formation in Zhoucun Reservoir	ZHOU Shi-lei, SUN Yue, ZHANG Yi-ran, <i>et al.</i> (1666)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics and Difference Analysis of Nitrogen and Phosphorus in Daihai Lake	ZHAO Li, CHEN Jun-yi, JIANG Xia, <i>et al.</i> (1676)
Sediment Denitrification Rate and Its Response to Exogenous Carbon and Nitrogen in the Ponds and Bottomland of the Chaohu Lakeshore Zone	LI Ru-zhong, WANG Li, LIU Chao (1684)
Phosphate Control Effect and Water Body Remediation of Magnesium Modified Reed Biochar	DING Yu-qin, LI Da-peng, ZHANG Shuai, <i>et al.</i> (1692)
Efficiency of Magnesium Hydroxide Capping and Amendment to Control Phosphorus Release from Sediments	YANG Chun-yi, ZHAN Yan-hui, LIN Jian-wei, <i>et al.</i> (1700)
Characteristics of Chemical Fractions of Dissolved Organic Matter in Road Runoff in Beijing	CHEN Meng-yao, DU Xiao-li, YU Zhen-ya, <i>et al.</i> (1709)
3D Porous Photothermal Materials for High Salt Wastewater Treatment	HUANG Le, XU Ying-feng, XIE Qian-qing, <i>et al.</i> (1716)
Electrocatalytic Oxidation of Sulfadiazine with Ni-Doped Sb-SnO ₂ Ceramic Ring Particle Electrode	SHI Qiu-jun, LIU An-di, TANG Bo-bin, <i>et al.</i> (1725)
Degradation of A07 with Magnetic Fe ₃ O ₄ -CuO Heterogeneous Catalyzed Sodium Percarbonate System	XU Jie, WANG Lin, CHEN Jia-bin, <i>et al.</i> (1734)
Red Mud-activated Peroxymonosulfate for Ciprofloxacin Degradation: Efficiency and Mechanism	SHI Jing-zhuan, WEI Hong, ZHOU Xiao-de, <i>et al.</i> (1743)
Influence of Industrial Wastewater Quality on Advanced Treatment of Microbubble Ozonation	ZHANG Jing, ZHANG Shou-jing, LIU Chun, <i>et al.</i> (1752)
Adsorption Properties of Sludge-hydrochar for Methylene Blue	CHEN Li-yuan, LI Da-peng, ZHU Wen-juan, <i>et al.</i> (1761)
Preparation of Modified Watermelon Biochar and Its Adsorption Properties for Pb(II)	BI Jing-wang, SHAN Rui, HAN Jing, <i>et al.</i> (1770)
Construction and Denitrification Performance of A ² /O Based on Partial Nitrification Coupled with an ANAMMOX System	LIU Xiao-chai, RONG Yi, WEN Li-jie, <i>et al.</i> (1779)
Construction and Mechanism of Methanotroph-based Ultimate Denitrification System for Tailwater of Urban Sewage Plants	YANG Ya-nan, LI Yan-cheng, LI Jiang, <i>et al.</i> (1787)
Impact of Hydraulic Retention Time on Performance of Partial Nitrification Granular Sludge in Continuous Stirred-Tank Reactor	WANG Jian-fang, QI Ze-kun, QIAN Fei-yue, <i>et al.</i> (1794)
Realization Process of Nitrification and Changes in Sludge Characteristics in Granular Sludge Reactor for Low Strength Sewage Treatment	ZHU Lin, CHENG Cheng, SONG Jia-jun, <i>et al.</i> (1801)
Characteristics of Organics Transformation and Sludge Morphology in an ABR for Sewage Treatment with Different HRTs	CHENG Cheng, ZHU Lin, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (1808)
Effect of Adding Granular Activated Carbon (GAC)/Manganese Dioxide (MnO ₂) for the Anaerobic Digestion of Waste Activated Sludge	YANG Bo, JIA Li-juan, XU Hui, <i>et al.</i> (1816)
Trace Metals Pollution and Health Risks for Planning Area Soils of 193 Chinese Cities	LI Kuo, PENG Min, YANG Zheng, <i>et al.</i> (1825)
Assessment of Heavy Metal Pollution in Surface Dust of Lanzhou Schools Based on Random Forests	HU Meng-jun, WANG Jia, ZHANG Ya-yun, <i>et al.</i> (1838)
Contents, Sources, and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Soils of Various Functional Zones in Yangzhou City, China	YAO Cheng, NI Jin-zhi, LIU Rui, <i>et al.</i> (1847)
Safety Assessment of Rice Planting in Soil Cadmium Geological Anomaly Areas in Southwest Guangxi	CHEN Tong-bin, PANG Rui, WANG Fo-peng, <i>et al.</i> (1855)
Bioavailability and Influencing Factors of Soil Cd in the Major Farming Areas of Chongqing	WANG Rui, HU Xiao-lan, ZHANG Yong-wen, <i>et al.</i> (1864)
Control of Cadmium Migration and Transformation in Alkaline Paddy Soil-Rice Using Cotton Stalk Biochar	LIU Shi-dou, ZHU Xin-ping, HAN Yao-guang, <i>et al.</i> (1871)
Reduction of Soil Cadmium Activity and Rice Cadmium Content by 4-year-consecutive Application of Organic Fertilizer	XUE Yi, YIN Ze-run, SHENG Hao, <i>et al.</i> (1880)
Effects of Nano-magnesium Hydroxide on the Forms of Cadmium in Different Types of Soil	DENG Ji-bao, ZHANG Chun-lai, XU Wei-hong (1888)
Selenium Uptake Characteristics of Reclaimed Soil-Crop from Mining Wasteland and Its Antagonistic Effects on Heavy Metals	YIN Bing, WANG Jian-fei, SHI Sheng, <i>et al.</i> (1904)
Dynamic Effects of Different Biochars on Soil Properties and Crop Yield of Acid Farmland	YANG Cai-di, ZONG Yu-tong, LU Sheng-gao (1914)
Effects of Fertilizer Reduction and Application of Organic Fertilizer on Soil Nitrogen and Phosphorus Nutrients and Crop Yield in a Purple Soil Sloping Field	ZHU Hao-yu, GAO Ming, LONG Yi, <i>et al.</i> (1921)
Response of Nitrogen Loss Flux in Purple Soil Sloping Field to Reduced Fertilizer and Combining Straw	XIONG Zi-yi, WANG Zi-fang, LONG Yi, <i>et al.</i> (1930)
Effect and Approach of <i>Enteromorpha prolifera</i> Biochar to Improve Coastal Saline Soil	WU Dan, SUN Ping, LU Peng-zhan, <i>et al.</i> (1941)
Vertical Distribution of Soil Dissolved Carbon and Its Influencing Factors in the Artificial Shelterbelt Irrigated with Saline Water in an Extreme Drought Desert	MENG Tian-ge, WU Lu-yao, ZHANG Shao-lei, <i>et al.</i> (1950)
Response of Soil Enzyme Activity and Chemical Properties to Nitrogen Addition in a Korean Pine Plantation	LÜ Lai-xin, SONG Lei, LIU Zhi-li, <i>et al.</i> (1960)
Consumption Capacity of N ₂ O in Paddy Soil and the Response Mechanism of <i>nosZ-I</i> -containing Communities	GUO Jun-li, TIAN Mei-jie, GE Ti-da, <i>et al.</i> (1968)
Predicting the Recycling Potential and Evaluating the Environmental Benefits of Waste Electrical and Electronic Equipment in Beijing-Tianjin-Hebei	CHEN Pan, SHI Xiao-qing (1976)
Relationship Between Urban Industrialization and PM _{2.5} Concentration in China and the Internal Mechanism of EKC	LI Ya-nan, DING Zhen-min, DENG Yuan-jie, <i>et al.</i> (1987)