

目次

北京市 2014~2020 年 PM_{2.5} 和 O₃ 时空分布与健康效应评估 陈菁, 彭金龙, 徐彦森 (4071)

京津冀地区高分辨率 PM_{2.5} 浓度时空变化模拟与分析 杨晓辉, 宋春杰, 范丽行, 张凌云, 魏强, 李夫星, 王丽艳, 王卫 (4083)

京津冀典型城市冬季人为源减排与气象条件对 PM_{2.5} 污染影响 邵玄逸, 王晓琦, 钟焜盛, 王瑞鹏 (4095)

太行山两侧污染物传输对横谷城市气溶胶的影响分析 王雁, 郭伟, 闫世明, 裴坤宁, 李明明, 陈二萍 (4104)

嘉善冬季碳质气溶胶变化特征及其来源解析 张颖龙, 李莉, 吴伟超, 吕升, 秦阳, 祝新明, 高晋徽, 唐倩, 夏崢 (4116)

基于机器学习算法的新冠疫情管控对河南省空气质量影响的模拟分析 魏煜, 徐起翔, 赵金帅, 张瑞芹 (4126)

新乡市大气 PM_{2.5} 载带金属元素季节分布、来源特征与健康风险 刘桓嘉, 贾梦珂, 刘永丽, 赵艺洁, 郑爱华, 刘恒志, 徐肃阳, 肖晴晴, 苏晓燕, 任言 (4140)

黄渤海气溶胶中砷的分布特征和季节变化 袁帅, 王艳, 刘汝海, 种习习, 刘晓雨, 邵龙 (4151)

天津市 2020 年冬季重污染过程气溶胶消光特性及其来源 李立伟, 肖致美, 杨宁, 蔡子颖, 闫斌峰, 元洁, 白宇, 郑乃源, 唐逸 (4158)

中国暖季近地面臭氧浓度空间格局演变及主要气象驱动因素 何超, 慕航, 杨璐, 王丹璐, 邸彦峰, 叶志祥, 易嘉慧, 柯碧钦, 田雅, 洪松 (4168)

乌海市夏季臭氧污染特征及基于过程分析的成因探究 张瑞欣, 陈强, 夏佳琦, 刘晓, 郭文凯, 李光耀, 陈梅 (4180)

珠江三角洲海岸背景区大气 VOCs 污染特征与来源 云龙, 李成柳, 张明棣, 何龙, 郭键锋 (4191)

永定河上游地表水-地下水水化学特征及其成因分析 孔晓乐, 杨永辉, 曹博, 王艺璇, 裴宏伟, 沈彦军 (4202)

汉江中下游水质时空变异与驱动因素识别 程兵芬, 张远, 夏瑞, 张楠, 张新飞 (4211)

环境持久性药物在江苏省地表水中的污染水平、分布特征及生态风险评估 赵美美, 范德玲, 古文, 汪贞, 梁梦园, 刘济宁, 张志 (4222)

柳江流域河流溶解态重金属时空分布及污染评价 张婉军, 辛存林, 于爽, 刘齐, 曾鹏 (4234)

雷州半岛地下水重金属来源解析及健康风险评价 师环环, 潘羽杰, 曾敏, 黄长生, 侯清芹, 皮鹏程, 彭红霞 (4246)

龙子祠泉域地下水金属元素分布特征及健康风险评价 谢浩, 梁永平, 李军, 邹胜章, 申豪勇, 赵春红, 王志恒 (4257)

硫氧同位素解析典型岩溶地下河流域硫酸盐季节变化特征和来源 任坤, 潘晓东, 兰干江, 彭聪, 梁嘉鹏, 曾洁 (4267)

包头南海湿地磷形态及污染源定量识别 拜亚红, 钱晨歌, 袁思静, 谢子嫣, 来凌子, 张敏, 刘颖, 苗春林 (4275)

城市新城区公园沟塘沉积物磷释放风险及影响因素分析 李如忠, 宋敏, 杨继伟 (4287)

水力停留时间对潜流湿地净化效果影响及脱氮途径解析 齐冉, 张灵, 杨帆, 颜昌宙 (4296)

锰砂人工湿地对污染物的强化去除 马权, 王东麟, 林慧, 柏耀辉 (4304)

4 种典型沉水植物对去除磷污染底泥的应用效果 陶理, 王沛芳, 袁秋生, 王洵, 胡斌 (4311)

输水情景下白洋淀好氧反硝化菌群落对溶解性有机物的响应 周石磊, 张甜娜, 陈召莹, 张紫薇, 于明会, 姚波, 崔建升, 罗晓 (4319)

木屑生物炭在雨水径流中的氮磷淋出和吸附特性 孟依柯, 王媛, 汪传跃 (4332)

海州湾潮间带沙蚕对沉积物微塑料的指示作用 王嘉旋, 宋可心, 孙一鑫, 方涛, 李瑾祯, 张涛, 冯志华 (4341)

纳米二氧化钛与镉对斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*) 生长的拮抗效应及其作用机制 王璞, 赵丽红, 朱小山 (4350)

螺旋霉素废水处理过程中菌群结构、水质特征及抗性基因之间关系分析 武彩云, 李慧莉, 覃彩霞, 佟娟, 魏源送 (4358)

螯合铁对厌氧铁氨氧化脱氮效能及微生物群落的影响 廖宏燕, 宋诚, 万柳杨, 时绍鹏, 王兴祖 (4366)

溶解氧对低碳源城市污水处理系统脱氮性能与微生物群落的影响 池玉蕾, 石炬, 任童, 王晓昌, 金鹏康 (4374)

间歇梯度曝气下缩短 SRT 强化短程 SNEDPR 系统脱氮除磷 张玉君, 李冬, 王歆鑫, 张杰 (4383)

生物膜系统中部分反硝化实现特性 于莉芳, 张兴秀, 张琼, 王晓玉, 彭党聪, 张日霞 (4390)

厌氧推流进水对反硝化除磷好氧颗粒污泥系统的影响 李冬, 曹思雨, 王琪, 张杰 (4399)

不同好氧/缺氧时长联合分区排泥优化生活污水短程硝化反硝化除磷颗粒系统运行 王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (4406)

中国西南地区金属矿开采对矿区土壤重金属影响的 Meta 分析 张健琳, 瞿明凯, 陈剑, 杨兰芳, 赵永存, 黄标 (4414)

青藏高原典型流域土壤重金属分布特征及其生态风险评价 杜昊霖, 王莺, 王劲松, 姚玉璧, 周悦, 刘晓云, 芦亚玲 (4422)

电子垃圾拆解区土壤-农作物系统中铜元素的空间分布特征及其风险评价 张璐瑶, 赵科理, 傅伟军 (4432)

改性生物炭特性表征及对冶炼厂周边农田土壤铜形态的影响 王鑫宇, 孟海波, 沈玉君, 王佳锐, 张曦, 丁京涛, 周海宾, 李春燕, 程琼仪 (4441)

组配改良剂联合锌肥对土壤-水稻系统镉迁移转运的影响 周坤华, 周航, 王子钰, 刘雅, 刘佳伟, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (4452)

不同结构改良剂对铜镉污染土壤水稻生长和重金属吸收的影响 魏玮, 李平, 郎漫 (4462)

1 株草螺属植物内生菌 R-13 的分离鉴定及对龙葵吸收土壤镉的影响 鹿杰, 刘月敏, 黄永春, 王常荣, 刘斌, 刘仲齐, 黄益宗, 黄雁飞, 张长波 (4471)

不同地区土壤古菌群落对重金属污染响应 李雨桐, 杨杉, 张艺, 范例, 刘坤, 张晟 (4481)

高通量测序分析黄土高原退耕还林区土壤细菌群落特征 刘晓华, 魏天兴 (4489)

餐厨垃圾生物发酵液对黄土丘陵区土壤质量的影响试验 邵立明, 任俊达, 吕凡, 章骅, 何晶晶 (4500)

秦岭不同海拔土壤团聚体稳定性及其与土壤酶活性的耦合关系 马震菲, 胡汗, 李益, 郭鑫鑫, 任成杰, 赵发珠 (4510)

电活性微生物激活生物质炭/零价铁协同钝化 Cr(VI) 及机制 廖聪坚, 赵晓蕾, 刘凯, 钟松雄, 李芳柏, 方利平, 叶挺进, 石虎砚 (4520)

降水变化对荒漠草原土壤呼吸的影响 蒿廉伊, 张丽华, 谢忠奎, 赵锐锋, 王军锋, 郭亚飞, 高江平 (4527)

氮肥分施次数及硝化抑制剂对盆栽玉米 N₂O 排放的影响 符佩娇, 吉恒宽, 何秋香, 汤水荣, 王鸿浩, 伍延正, 孟磊 (4538)

负载 NH₄⁺-N 生物炭对土壤 N₂O-N 排放和 NH₃-N 挥发的影响 马晓刚, 何建桥, 陈玉蓝, 李德天, 刘川, 董建新, 郑学博 (4548)

微塑料添加对橘园土壤有机碳矿化的影响 张秀玲, 鄢紫薇, 王峰, 王玺, 徐晗, 胡荣桂, 严昶, 林杉 (4558)

1985~2019 年中国全氟辛酸磺酰基化合物的动态物质流分析 王佳钰, 陈景文, 唐伟豪, 崔蕴晗, 王中钰, 宋国宝, 陈伟强 (4566)

《环境科学》征订启事(4201) 《环境科学》征稿简则(4340) 信息(4382, 4537, 4565)

1985 ~ 2019 年中国全氟辛烷磺酰基化合物的动态物质流分析

王佳钰¹, 陈景文^{1*}, 唐伟豪¹, 崔蕴晗¹, 王中钰¹, 宋国宝¹, 陈伟强²

(1. 大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024; 2. 中国科学院城市环境研究所, 城市环境与健康重点实验室, 厦门 361021)

摘要: 全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)是一类具有持久性、生物累积性和毒性的化学品。揭示 PFOS 在较大时空范围内的流动、储存和释放规律, 可为 PFOS 管理提供科学依据。本研究构建了 1985 ~ 2019 年中国 PFOS 的动态物质流模型, 量化了流量、存量及环境释放量, 并对结果进行了灵敏度和不确定性分析。结果表明, 国内生产是中国 PFOS 主要的源, 生产的 PFOS 多以终端产品形态流向国内市场, 少数以原料形式出口; 土壤和水体是中国 PFOS 主要的汇, 释放到两者中的 PFOS 主要来自产品使用阶段, 2019 年达 103 t。2000 年前 PFOS 的总输入量和总输出量均相对较小, 后逐步增加; 2009 年, 相关公约的颁布使两者明显下降。2005 年起, 在用存量和环境释放量逐年增加, 土地填埋存量自 1985 年起始终保持增长状态。含 PFOS 的废弃物的末端处理目前仍以土地填埋和焚烧等传统方式为主, 但有向绿色处理方式转型的趋势。本研究结果可为健全我国 PFOS 管理提供基础数据和理论支持。

关键词: 全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS); 生命周期; 动态物质流分析; 流量; 存量; 释放量

中图分类号: X192 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)09-4566-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202101120

Dynamic Material Flow Analysis of Perfluorooctane Sulfonate in China: 1985-2019

WANG Jia-yu¹, CHEN Jing-wen^{1*}, TANG Wei-hao¹, CUI Yun-han¹, WANG Zhong-yu¹, SONG Guo-bao¹, CHEN Wei-qiang²

(1. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: Perfluorooctane sulfonates (PFOS) are regarded as a category of chemicals with persistence, bioaccumulation, and toxicity. Understanding dynamic flows, stocks, and emissions of PFOS on a macro spatial and temporal scale can help provide a scientific basis for their sound management. In this work, a dynamic material flow analysis (d-MFA) model was built to characterize and analyze the cycles of PFOS in mainland China over the period 1985-2019. Flows, stocks, and environmental emissions were calculated and the sensitivity and uncertainty of the results were then analyzed. Results show that domestic production was the primary source of PFOS in China, most of which was flowed to the domestic market in the form of final products, with the remainder exported to international markets; soil and water were the main sinks of PFOS in China, with emissions from the usage stage contributing the largest portion (103 tons in 2019). The number of inflows and outflows were relatively low before 2000, but gradually increased until 2009 when the relevant convention was issued. Since 2005, in-use stocks and emissions of PFOS have grown yearly. In addition, stocks in landfill have been climbing since 1985. End-of-life management was still dominated by traditional methods, such as landfill and incineration, while there was a trend towards green treatments. This study can provide basic data and theoretical support for the sound management of PFOS in China.

Key words: perfluorooctane sulfonate (PFOS); life cycle; dynamic material flow analysis; flow; stock; emission

化学品促进了人类社会的发展和生活质量的提升,但人类也承受着化学品导致的负面影响。具有持久性、生物累积性和毒性(PBT特性)的化学品进入环境后,会对人体和生态健康造成危害^[1,2]。据欧洲环境署发布的数据,2016年欧洲消费的3.45亿t化学品中,约62%会对人体健康构成危害^[3]。2019年3月,联合国环境署(UNEP)发布的报告^[4]指出:2000~2017年,全球化学品(不含药品)工业产能几乎翻了一番,从12亿t增加到23亿t,且“截止2020年,最大限度地减少化学品和废物不利影响的全球

目标无法兑现。为减少化学品对人体和生态健康造成的不利影响,健全化学品管理(sound management of chemicals)势在必行。掌握化学品在生产、制造、使用及废弃处置等生命周期过程中的流动、储存及释放规律可为健全化学品管理提供重要依据。

收稿日期: 2021-01-14; 修订日期: 2021-02-09

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项(DUT20LAB304)

作者简介: 王佳钰(1996~),女,硕士研究生,主要研究方向为环境系统工程, E-mail: wjy_jenifer@mail.dlut.edu.cn

* 通信作者, E-mail: jwchen@dlut.edu.cn

目前,全球市场中使用的化学品及混合物数量已超过 35 万种^[5]. 其中,全氟辛烷磺酰基化合物(perfluorooctane sulfonate, PFOS),即含全氟辛烷磺酰基 $[CF_3(CF_2)_7SO_3^-]$ 的盐、衍生物和聚合物等多种物质^[6,7],因具有良好的疏水性、疏油性、耐高温性及耐酸性,被作为性能优异的表面活性剂,大量生产并广泛应用于纺织、皮革、电镀、消防、农药及食品包装等行业^[8]. 这使其不可避免地释放到环境中^[9-12]. PFOS 具有 PBT 特性,进入环境后会对人体和生态健康造成危害^[13-15].

随着 PFOS 的危害性被逐渐认知,许多国家渐次停止了 PFOS 及其相关产品的生产. 例如,曾是世界上最大 PFOS 生产厂家的美国 3M 公司,于 2000 年正式宣布“在 2002 年之前逐步淘汰 PFOS 和类似化学品的生产”,这使全球 PFOS 产量急剧下降^[16,17]. 与全球产量的下行趋势不同,21 世纪伊始,我国 PFOS 产量逐步增加. 2009 年 5 月,POPs 公约第四次缔约方大会召开,会议将 PFOS 作为新增持久性有机污染物列入公约附件 B 中^[18]. 中国作为缔约方,开始逐步禁止 PFOS 除特定豁免和可接受用途外的生产、流通、使用和进出口^[19]. 虽然 PFOS 在我国的生产和使用逐渐受限,但目前我国仍是世界上为数不多的 PFOS 生产国之一^[8]. 至今,PFOS 生产和使用的环境影响依然持久且显著. 因此,有必要探明中国 PFOS 生命周期过程的流动、储存和释放规律,为健全我国 PFOS 管理提供科学依据.

物质流分析(material flow analysis, MFA)是基于质量守恒定律,在特定时空范围内,对特定系统中物质的流动和储存进行系统性分析和评价的方法^[20,21]. 动态物质流分析(dynamic material flow analysis, d-MFA)则可进一步揭示特定系统或区域内物质的流量和存量随时间变化的规律^[22]. 前人利用 d-MFA 方法对典型化学品展开了研究. 例如,Abbasi 等^[23]量化了 1970 ~ 2050 年全球多溴二苯醚同系物的存量和排放量; Xue 等^[24]模拟了 1976 ~ 2030 年日本电子产品中十溴二苯醚生命周期的流动、储存和释放; Jiang 等^[25]剖析了 2000 ~ 2014 年中国双酚 A 的流动、储存及环境释放问题. 然而,目前针对 PFOS 等全球市场中高风险、高通量化学品的 d-MFA 研究极其有限. Lang 等^[26]量化分析了 2013 年美国城市垃圾填埋场渗滤液中 PFOS 的释放; Shi 等^[27]研究了中国山东小清河中 PFOS 的直接排放. 但二者均局限于区域尺度、单一年份和单一过程,缺少对较大时空范围内和化学品全生命周期过程的整体性和系统性分析. Chen 等^[28]使用 d-

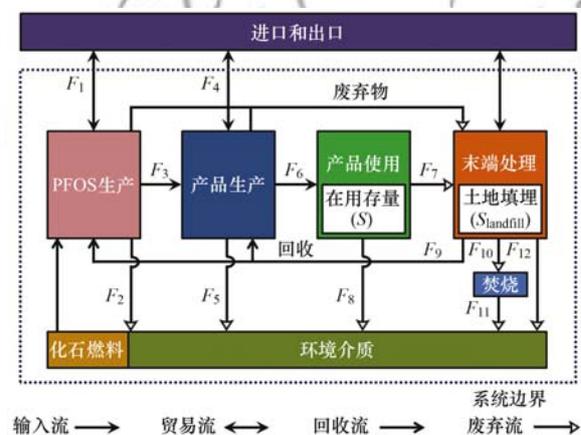
MFA 方法揭示了 2000 ~ 2030 年加利福尼亚地毯中 PFOS 的流动、储存和释放规律,但未能全面考察 PFOS 的所有相关产品.

本研究采用 d-MFA 方法,首次构建了我国 PFOS 的动态物质流模型,追踪了目前所知的所有下游产品类别中 PFOS 的生命周期过程,对 1985 ~ 2019 年中国 PFOS 的流动、储存和释放展开了整体、系统的动态评估,并对结果进行了灵敏度和不确定性分析.

1 材料与方法

1.1 系统范围界定

我国大规模生产并使用 PFOS 始于 20 世纪 80 年代中期,故时间范围设定为 1985 ~ 2019 年;考虑我国香港、澳门和台湾地区的基础数据较难获取,空间范围设定为大陆地区. 动态物质流分析框架如图 1 所示. 该框架包括 PFOS 生产、产品生产、产品使用和末端处理这 4 个生命周期阶段. 由于数据的局限性及物质流过程的复杂性,本研究仅量化各阶段的流量($F_1 \sim F_{12}$)、在用存量(S)及土地填埋存量($S_{landfill}$).



箭头方向表示 PFOS 在系统中的流向, 虚线框内为研究的系统范围

图 1 中国 PFOS 动态物质流分析框架

Fig. 1 Framework for dynamic material flow analysis of PFOS in China

1.2 数据搜集与计算

1.2.1 PFOS 生产阶段

本阶段的流量包括 PFOS 的净贸易量(F_1)、环境释放量(F_2)及流向产品生产阶段的 PFOS 量(F_3). 计算方法如下:

$$F_1 = F_t^{im} - F_t^{ex} \quad (1)$$

式中, F_t^{im} 和 F_t^{ex} 分别表示第 t 年 PFOS 的进口量(t)和出口量(t), 数据源自文献[29]; 1985 ~ 2000 年缺失的数据基于对现有数据趋势的分析拟合计算.

2000 年以前,中国 PFOS 主要依赖进口,出口较少.随着美国 3M 公司的停产和国内生产技术的进步^[16],2001~2008 年,进口量呈平稳下降趋势,出口量急剧增加.故对 2001~2008 年的进出口数据作指数拟合,估算 1985~2000 年的数据.

$$F_2 = \sum_m F_{t,i}^{\text{dom}} \times E_m \quad (2)$$

式中, $F_{t,i}^{\text{dom}}$ 示第 t 年 PFOS 的国内生产量(t),数据来自文献[6,8,30,31];1985~2000 年缺失的数据基于对现有数据趋势的分析拟合计算. E_m 表示 PFOS 生产阶段的排放因子(%),即向环境介质 m (空气、废水及土壤)中释放的 PFOS 量占其总量的百分比,数据源于文献[17].

我国自 20 世纪 50 年代开始生产 PFOS,但起初产量增速缓慢^[32].21 世纪初,国内产量迅速增长,并于 2008 年达到最大值.因此,对 2001~2008 年的国内产量数据作指数拟合,估算 1985~2000 年的数据.

$$F_3 = F_1 + F_{t,i}^{\text{dom}} - F_2 \quad (3)$$

1.2.2 产品生产阶段

本阶段的流量包括进出口产品中所含 PFOS 的净流量(F_4)、环境释放量(F_5)及流向产品使用阶段的 PFOS 量(F_6).根据 UNEP 对 PFOS 下游消费产品的分类标准^[33],将所有含 PFOS 的相关产品分为 12 类:纺织品和家具装饰品、人造地毯、皮革和服装、纸张和包装、工业和家用表面活性剂、涂料和油(清)漆、墨粉和印刷油墨、密封剂和黏合剂、医疗器械、消防泡沫液、航空液压油、杀虫剂.计算方法如下:

$$F_4 = \sum_i (F_{t,i}^{\text{im}} - F_{t,i}^{\text{ex}}) \times C_i \times \left(F_3 / \sum_i F_{t,i}^{\text{dom}} \times C_i \right) \quad (4)$$

式中, $F_{t,i}^{\text{im}}$ 、 $F_{t,i}^{\text{ex}}$ 和 $F_{t,i}^{\text{dom}}$ 分别代表第 t 年产品 i 的进口量(t)、出口量(t)和国内产量(t),数据来自文献[29],部分年份缺失的数据基于经济指标估算. C_i 表示产品 i 的 PFOS 含量因子(%),即单位质量产品中含有的 PFOS 质量,数据参考 UNEP 发布的 PFOS 及相关化学品清单指南^[33]和文献[34].

在经济全球化背景下,国内国际贸易需求量与生产力水平和经济发展状况呈正相关,如产量和贸易量往往与国内生产总值(GDP)和进出口贸易总额的增减趋势一致^[35].故在前人研究基础上^[36,37],假设缺失的产品产量和进出口量数据的增长速率分别与国家统计局^[38]中工业 GDP 和化学品及有关产品进出口总额的增长速率保持一致,以弥补缺失年份的数据.

$$F_5 = \sum_i \sum_m F_3 \times \frac{F_{t,i}^{\text{dom}} \times C_i}{\sum_i F_{t,i}^{\text{dom}} \times C_i} \times E_{i,m} \quad (5)$$

式中, $E_{i,m}$ 为生产产品 i 向环境介质 m 的排放因子(%),数据参考英国环境署环境风险评估报告^[39]及文献[8,40].

目前尚未有方法可以评估我国市场中 PFOS 产品的渗透率(penetration)^[30],即下游各产品类别中 PFOS 的含量,故并非 12 类下游产品中的每个产品都含有 PFOS,致使 $F_{t,i}^{\text{dom}}$ 参数偏高.因此,采用如下方法减小参数误差:首先,利用 $F_{t,i}^{\text{dom}}$ 和 C_i 计算每类产品中的 PFOS 含量;基于此,计算每类产品的 PFOS 含量占 12 类产品中 PFOS 总含量的比例;然后,将 F_3 按所求比例分配到各类产品中,进而求得国内生产的各类产品中 PFOS 的含量.同理,出口产品源于国内生产,故对 $F_{t,i}^{\text{ex}}$ 同比缩小;因 $F_{t,i}^{\text{ex}} \gg F_{t,i}^{\text{im}}$,故在未知国际市场中 PFOS 产品渗透率的情况下,假设 $F_{t,i}^{\text{im}}$ 与 $F_{t,i}^{\text{ex}}$ 同比缩小.

$$F_6 = F_3 + F_4 - F_5 \quad (6)$$

1.2.3 产品使用阶段

本阶段的流量包括达到使用寿命终点而进入末端处理(End-of-Life management)阶段的产品中所含的 PFOS 量(F_7)和环境释放量(F_8).此外,考虑在用存量(in-use stock, S),即在特定时间、特定系统边界内,正在被使用的物质质量^[41].计算方法如下:

利用 Jiang 等^[25]的方法,采用正态分布寿命模型,即假设产品的使用寿命服从正态分布,从生产年份开始逐年计算产品的淘汰概率:

$$P_j^{t,i} = \int_{t-1}^t \frac{1}{\sigma_i \cdot \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t-j-\mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right] dt \quad (7)$$

$$F_7 = \sum_i \sum_{j=1985}^{j=t} F_{6i,j} \times P_j^{t,i} \quad (8)$$

式中, $P_j^{t,i}$ 表示第 j 年生产的产品 i 在第 t 年达到使用寿命终点的概率. μ_i 和 σ_i^2 分别表示产品 i 使用寿命的平均值(年)和标准差(年),数据参考瑞士联邦环境署物质流分析报告^[42]、文献[43~47]及市场调研结果.

采用“自上而下”的方法计算 S ,即累加输入量与输出量的差值^[48]:

$$S_t = S_{t-1} + \Delta S_t \quad (9)$$

$$\Delta S_t = F_6 - F_7 \quad (10)$$

式中, S_t 和 S_{t-1} 分别代表第 t 年末和第 $t-1$ 年末的在用存量(t), ΔS_t 表示第 t 年在用存量的变化量(t).1985 年前,我国 PFOS 产品使用量极少,故假设 $S_{1984} = 0$.

$$F_8 = \sum_i \sum_m S_i \times E_{i,m} \quad (11)$$

式中, $E_{i,m}$ 表示产品 i 使用阶段向环境介质 m 中的排放因子(%),数据参考英国环境署环境风险评估

报告^[39]、瑞士联邦环境署物质流分析报告^[42]、欧盟风险评估技术指导文件^[49]及文献[8,40].

1.2.4 末端处理阶段

根据欧盟报告^[50]及行业报告^[31], PFOS 废弃产品主要通过回收、焚烧、土地填埋及其它处理方式进行处理. 本阶段的流量包括回收的废弃产品中所含的 PFOS 量(F_9)、焚烧的废弃产品中所含的 PFOS 量(F_{10})、焚烧过程的环境释放量(F_{11})及土地填埋的环境释放量(F_{12}). 此外, 考虑土地填埋存量(S_{landfill}). 计算方法如下:

$$F_9 = F_7 \times \alpha_t \quad (12)$$

$$F_{10} = F_7 \times \beta_t \quad (13)$$

$$S_{\text{landfill}}^{t,i} = S_{\text{landfill}}^{t-1,i} + \Delta S_{\text{landfill}}^{t,i} \quad (14)$$

$$\Delta S_{\text{landfill}}^{t,i} = F_7 \times \gamma_t \quad (15)$$

式中, α_t 、 β_t 和 γ_t 分别代表第 t 年回收、焚烧和土地填埋处理方式的占比(%), 数据源于文献[30]. $S_{\text{landfill}}^{t,i}$ 和 $S_{\text{landfill}}^{t-1,i}$ 分别表示第 t 年末和第 $t-1$ 年末的土地填埋存量(t). $\Delta S_{\text{landfill}}^{t,i}$ 表示第 t 年土地填埋存量的变化量(t).

$$F_{11} = \sum_m F_{10} \times E_m \quad (16)$$

$$F_{12} = \sum_i \sum_m S_{\text{landfill}}^{t,i} \times E_m \quad (17)$$

式中, E_m 表示末端处理过程向环境介质 m 中的排放因子(%), 数据参考瑞士联邦环境署物质流分析报告^[42].

1.3 灵敏度分析与不确定性分析

1.3.1 灵敏度分析

为比较输入参数对模型计算结果影响的相对大小, 进行灵敏度分析. 在每个输入参数大小依次增加或减少 10% 的情况下, 计算相对灵敏度:

$$S_a = (\Delta Y_a / Y_a) / (\Delta X_a / X_a) \quad (18)$$

式中, S_a 表示输入参数 a 的相对灵敏度. X_a 和 Y_a 分别代表 a 的原始输入值及输出值. ΔX_a 和 ΔY_a 分别表示 a 发生 $\pm 10\%$ 变化的情况下, 输入和输出数值的相对变化量.

1.3.2 不确定性分析

为进一步量化关键参数对模型计算结果可靠程度的影响, 进行不确定性分析. 选取灵敏度分析中 $|S_a| > 1$ 的输入参数, 参考前人研究^[25,28,51], 假设参数服从正态分布并进行蒙特卡洛模拟, 重复 10 000 次, 统计输出结果的变化范围. 采用 Laner 等^[52]提出的方法, 计算正态分布的标准差:

$$\sigma = \text{cv}_{\text{tot}} \times \mu \quad (19)$$

$$\text{cv}_{\text{tot}} = [\text{cv}_{\text{reliability}}^2 + \text{cv}_{\text{completeness}}^2 + \text{cv}_{\text{temp. corr.}}^2 + \text{cv}_{\text{geogr. corr.}}^2 + \text{cv}_{\text{other corr.}}^2]^{1/2} \quad (20)$$

式中, σ 为正态分布的标准差; μ 为正态分布的平均值, 即原始输入参数值. cv_{tot} 表示总变异系数; $\text{cv}_{\text{reliability}}$ 、 $\text{cv}_{\text{completeness}}$ 、 $\text{cv}_{\text{temp. corr.}}$ 、 $\text{cv}_{\text{geogr. corr.}}$ 和 $\text{cv}_{\text{other corr.}}$ 分别表示与输入参数可靠性、完整性、时间相关性、空间相关性和其它与相关性有关的变异系数, 其通过对输入数据的灵敏度级别和数据质量进行评估和打分而确定^[52].

2 结果与讨论

2.1 1985~2019 年中国 PFOS 的累积流量、存量和累积环境释放量

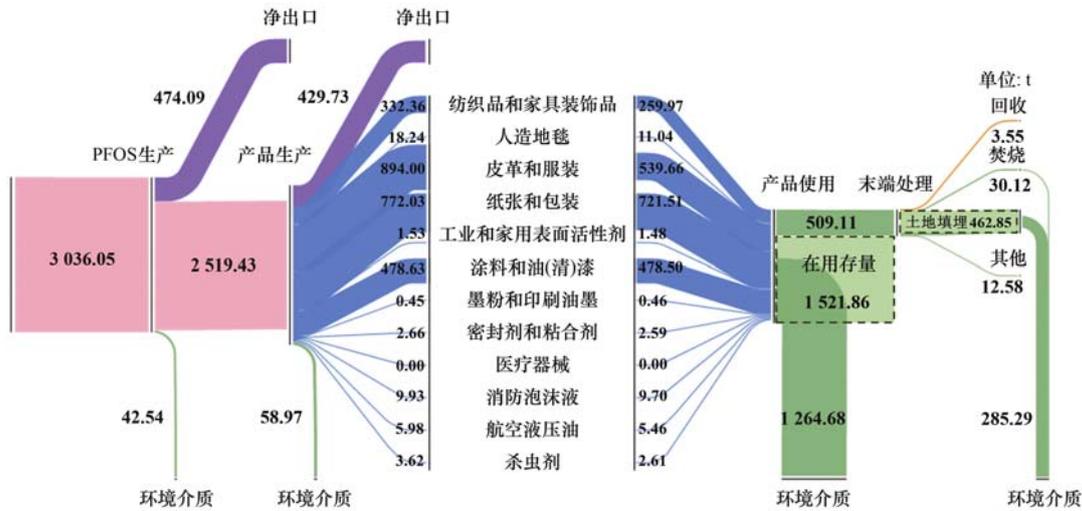
从我国 PFOS 的累积流量、存量及累积环境释放量计算结果可以看出(图 2), 国内生产是我国 PFOS 的主要来源, 占比达 90.3%, 仅 9.72% 来自贸易进口. 74.9% 的 PFOS 用于产品生产, 23.8% 以原料形式出口, 剩余释放到环境中. 85.4% 的产品在国内使用, 14.6% 出口国外. 其中, 纺织品和家具装饰品、皮革和服装、纸张和包装、涂料和油(清)漆是国内生产和出口的主要产品. 由此可见, 我国 PFOS 主要以各种终端产品的形态流入国内市场, 且不同行业的需求存在显著差异; 贸易往来中, 以原料和产品出口为主, 进口相对较少.

产品中 62.3% 的 PFOS 在使用阶段释放到环境中, 超过了末端处理阶段的 PFOS 总量, 说明产品使用是环境中 PFOS 人为释放的主要来源. 但目前计算环境释放量的排放因子参考欧洲数据^[8,39,40,42,49], 我国与欧洲在产品结构、自然条件等方面的不同, 可导致排放因子存在差异, 会导致计算结果的不确定性, 未来需测算基于我国现状的排放因子数据. 值得指出的是, PFOS 前体物的转化也是环境中 PFOS 的主要来源^[53], 故测算 PFOS 的环境浓度时须考虑此因素.

废弃产品中的 PFOS 有 99.3% 通过焚烧、土地填埋等传统方式进行处置, 0.697% 的 PFOS 进入下一生命周期循环中. 相比于回收, 焚烧和土地填埋处理方式向环境中释放了更多的 PFOS(如图 2), 会对人体和生态健康产生不利影响^[13~15]. 因此, 有必要通过管理手段, 鼓励相关产品的资源化再利用. 但考虑到产品特征存在差异, 对于不易回收(如消防泡沫液)或回收成本高的产品, 需进一步优化末端处理技术、提升末端处理能力.

2.2 PFOS 年均输入量和输出量

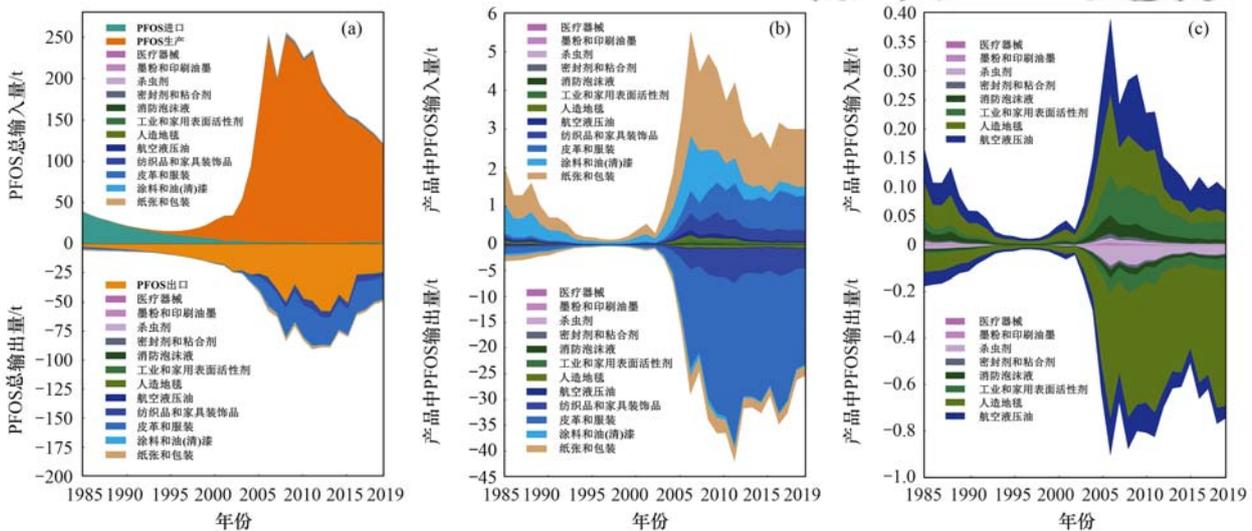
中国 PFOS 输入量和输出量的逐年变化情况如图 3 所示. 整体来看, 输入量远大于输出量. 2000 年之前, 输入量和输出量均较低且处于相对稳定状态, 随后两者数值激增, 达到顶峰后渐减. 我国 PFOS 的



彩线粗细表示流量大小,颜色与图1对应

图2 1985~2019年中国PFOS流量和存量图

Fig. 2 PFOS flows and stocks in China for the period 1985-2019



(a) PFOS 总输入-输出量, (b) 产品中 PFOS 的输入-输出量, (c) 产品中 PFOS 输入-输出量的局部放大; 输出量以负值表示

图3 中国PFOS年均输入-输出量

Fig. 3 Annual PFOS inflows and outflows in China

生产和贸易流通起步较晚, 21 世纪起, 国内外需求量的增加极大地提升了 PFOS 的产量和贸易量. 2009 年“POPs 公约”颁布后, 我国对不同用途的 PFOS 规定了不同的限制要求, 使得 PFOS 的产量和贸易量又逐渐下降.

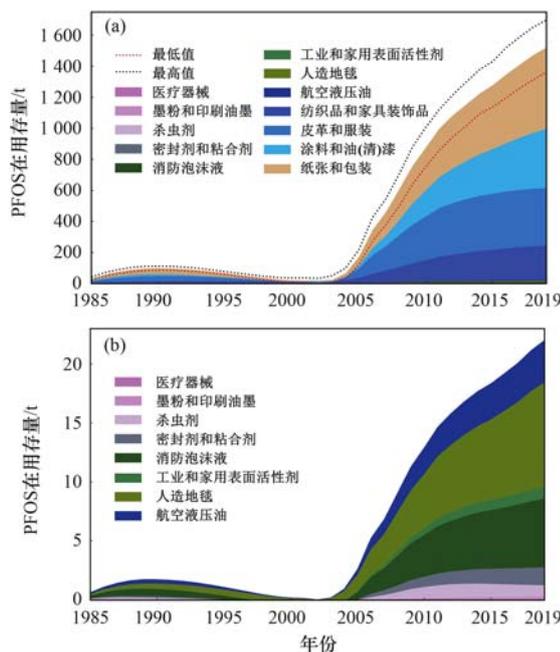
2008 年, 总输入量达到最大值(年均 256 t), 约为 1995 年(15.7 t) 的 16 倍. 随着国内生产量的增加, PFOS 直接进口量总体呈下降趋势, 1985 年和 2019 年分别为 37.7 t 和 2.08 t. 尽管如此, PFOS 生产和直接进口仍是总输入量的主要贡献者, 占比达 97.8%, 而 PFOS 产品进口的占比相对较小, 仅有 2.18%. 其中, 纸张和包装、涂料和油(清)漆、皮革和服装、纺织品和家具装饰品为主要进口的 PFOS 产品. 总输出量峰值出现在 2011 年, 达 90.6 t, 2019

年下降至 49.6 t. PFOS 和 PFOS 产品的出口量分别占总输出量的 70.1% 和 29.9%. 在出口产品中, 皮革和服装占比最大, 其余产品水平相当. 可见, 国内生产和直接进出口贸易在我国 PFOS 产业中占据主导地位, 皮革和服装是对 PFOS 依赖性较强的行业. PFOS 的国内生产和国际贸易在推动着我国社会经济发展的同时, 也会因环境释放造成环境压力. 因此, 未来有必要通过积极寻找低风险、高效能的替代品, 实现科技创新与经济社会发展全局的融合, 以推动产业结构向经济化和高端化方向发展.

2.3 PFOS 存量

图 4 呈现了中国 PFOS 的在用存量随时间的变化情况. 2004 年之前在用存量较小, 随后急速增长, 2019 年达 1 522 t, 是 2002 年(12.5 t) 的近 122 倍.

其中,纸张和包装、涂料和油(清)漆、皮革和服装、纺织品和家具装饰品占比最大,2019年分别占总在用存量的34.5%、25.1%、24.4%和14.6%。虽然我国已逐步实施PFOS禁令,但早期积累的存量已投入市场,致使近年来在用存量仍持续增高。在用存量是未来废弃流的潜在来源,故需要提前制定应对措施以减轻PFOS可能造成的环境负担,特别是对于在用存量较大产品(如纸张和包装),有必要研发专门的处理流程。



(b)为(a)的局部放大;虚线表示不确定性分析得出的最低和最高估计值

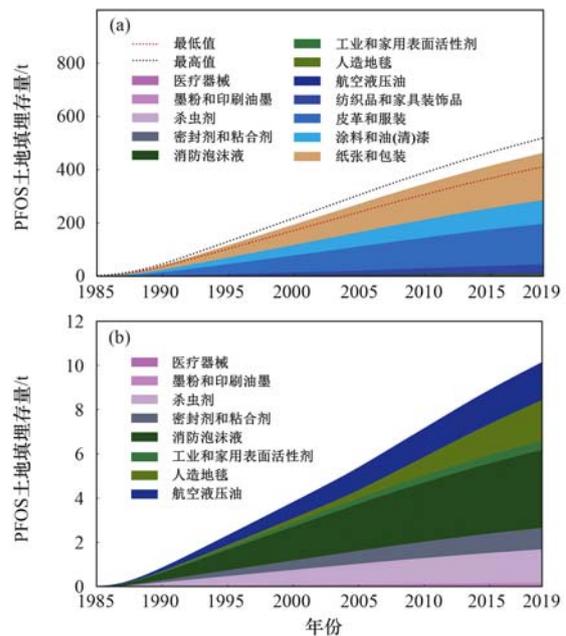
图4 中国PFOS在用存量

Fig. 4 In-use PFOS stocks in China

中国PFOS土地填埋存量的逐年变化情况如图5所示。1985~2019年,我国PFOS土地填埋存量呈直线上升趋势,由1.11 t增加至463 t。土地填埋存量是环境释放量的潜在来源,且填埋的PFOS会在土壤中发生迁移转化,进而污染土壤和地下水^[54],故有必要对土地填埋场及其周围区域进行持续性地风险评估。此外,需大力发展先进的土地填埋和污染场地修复技术,以减少PFOS环境释放量、减轻PFOS污染问题。

2.4 PFOS年均末端处理量

通过不同方式处理的PFOS废弃量的逐年变化趋势如图6所示。20世纪80年代中期我国开始广泛使用PFOS产品后,土地填埋方式处理废弃物的占比由1985年的99.7%减少至2019年的70.0%,但其仍是我国主流的末端处理手段。回收、焚烧和其它处理方式占比均略微增加,回收的增长百分比最大,为13.4%。可见,我国PFOS的末端处理方式已



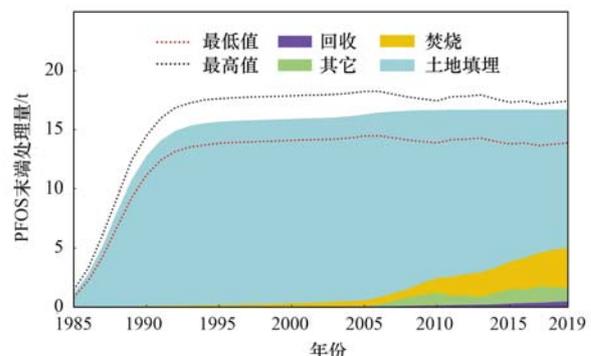
(b)为(a)的局部放大;虚线表示不确定性

分析得出的最低和最高估计值

图5 中国PFOS土地填埋存量

Fig. 5 Landfilled PFOS stocks in China

展现出由“土地填埋主导”向“回收驱动”转型的态势,但受产品类别和回收成本等因素的影响,目前转化效果尚不明显。因此,未来既要进一步研究PFOS相关产品的回收利用技术,实现更加高效的闭路循环体系,也需加快发展末端无害化处理的新技术。值得指出的是,在产品使用寿命数据量有限的情况下,本研究参考文献^[25,28],假设产品使用寿命服从正态分布。有研究表明正态分布对在用存量影响很小^[55],而对末端处理量影响较大,故未来有必要比较不同寿命分布函数对PFOS末端处理量模拟结果的影响。



虚线表示不确定性分析得出的最低和最高估计值

图6 中国PFOS年均末端处理量

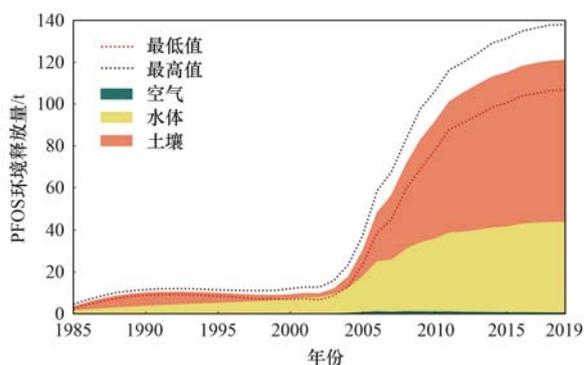
Fig. 6 Annual end-of-life PFOS flows in China

2.5 PFOS年均环境释放量

中国PFOS生命周期过程的环境释放量随时间的动态变化情况如图7所示。总体来看,2004年前

环境排放量较小,这与 PFOS 的消费量较小有关. 2005 年起,环境排放量呈线性增长,主要由于 PFOS 消费量增多致使环境排放量急剧增加. 随着 2009 年 PFOS 禁令的实施,产量和消费量的减少直接促成了环境排放量出现拐点. 此外,生产技术的革新也是减少 PFOS 环境释放量的重要因素. PFOS 是具有毒性的化学品,其大量释放将带来环境风险. 因此,需积极寻找替代品和替代技术,以便从源头减少 PFOS 的环境释放.

土壤和水体是我国 PFOS 主要的汇, 2019 年进入两者的 PFOS 量分别占总释放量的 63.7% 和 35.8% (如图 7). 土壤污染具有隐蔽性、滞后性和累积性^[56],进入土壤的污染物不易被察觉,其在环境中的浓度逐年累积,超过一定阈值后对环境的危害才逐渐显现,故这部分 PFOS 的释放尤其值得关注. 进入土壤中的 PFOS 还会发生迁移和转化,从而导致土壤和地下水的污染^[54],因此,需强化土壤污染治理和修复技术. 水体污染扩散速度大且影响范围广,故 PFOS 向水体的释放不容忽视. 未来有必要利用环境监测和水污染控制技术对水体中的 PFOS 进行精准测定和有效治理,同时需进一步加强对 PFOS 向水体中释放的管控力度. 此外,多介质环境模型能够根据化学品的环境释放量模拟和预测化学品在环境介质中的浓度分布^[57],未来可基于 PFOS 的环境释放量构建多介质环境模型,预测其环境浓度,进而为 PFOS 风险评价和管理等提供科学依据.



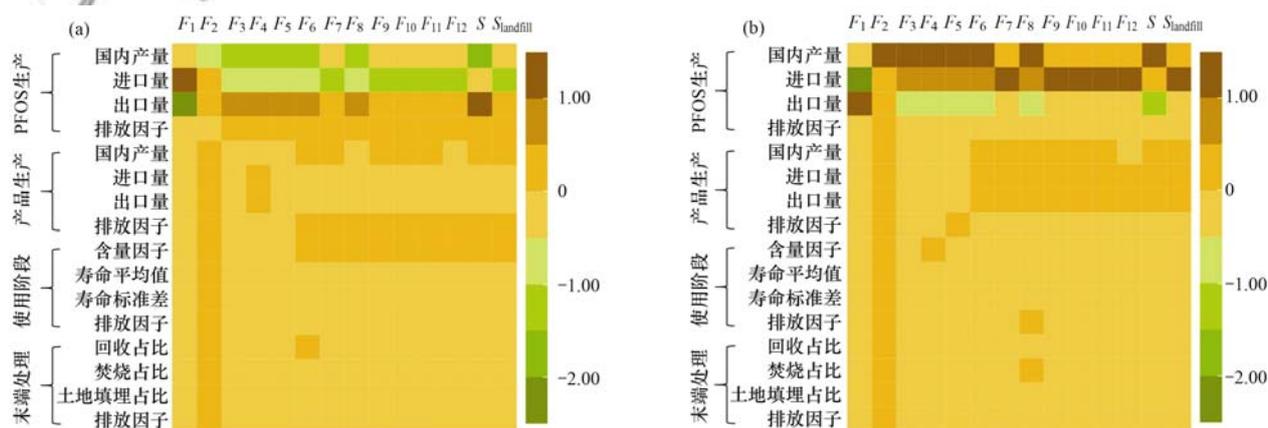
虚线表示不确定性分析得出的最低和最高估计值

图 7 中国 PFOS 年均环境释放量

Fig. 7 Annual PFOS environmental emissions in China

2.6 灵敏度分析和不确定性分析

灵敏度分析结果如图 8 所示. 多数输入参数的相对灵敏度满足 $|S_a| < 0.5$, 表明多数输入参数对计算结果的影响不大. 但当 PFOS 国内产量、进口量和出口量发生变化时, 50% 的相对灵敏度满足 $|S_a| < 0.5$, 表明三者是对计算结果影响较大的参数. 蒙特卡洛模拟结果见图 4 ~ 7. 2019 年, PFOS 在用存量、土地填埋存量、末端处理量、环境释放量的不确定性范围分别为 1 362 ~ 1 719、410 ~ 519、13.9 ~ 17.4 和 107 ~ 138 t. 可见,三者对在用存量的计算结果影响最大. 数据缺乏是物质流分析中不确定性大的主要原因^[58], 因此,进一步加强数据统计、提升数据质量是未来减小不确定性的的重要手段. 此外,未来也可基于 d-MFA 结果构建多介质环境模型, 预测



(a) 输入参数依次减少 10% 时的灵敏度分析结果, (b) 输入参数依次增加 10% 时的灵敏度分析结果; 纵轴为各生命周期阶段的输入参数, 横轴为对应的输出结果; 颜色深浅表示相对灵敏度的大小

图 8 动态物质流分析输入参数的灵敏度分析结果

Fig. 8 Sensitivity analysis results for input parameters of dynamic material flow analysis

PFOS 的环境浓度, 通过对比浓度预测值与实测值, 间接验证研究结果的不确定性.

3 结论

本研究构建了我国 PFOS 的动态物质流分析模

型, 系统研究了 1985 ~ 2019 年我国大陆地区 PFOS 的流量、存量及释放量, 并分析了结果的灵敏度和不确定性. 结果表明, 在“源-汇”维度, 国内生产是我国 PFOS 主要的源, 且多以终端产品的形态供应国内市场, 仅少量通过出口流向国际市场; 土壤和水体是

我国 PFOS 主要的汇,关注产品使用阶段是控制水体和土壤 PFOS 污染的关键环节.在时间维度,输入量、输出量、在用存量和环境释放量早年较小,输入量和输出量自 2000 年逐步增加,2009 年颁布的“POPs 公约”使两者明显下降;2005 年起,在用存量和环境释放量逐年增长,土地填埋存量自 1985 年起直线上升.此外,以土地填埋和焚烧等传统方式为主的末端处理方式有待优化转型.未来可通过使用低风险替代物降低 PFOS 的流量、存量和环境释放量.本研究结果为中国 PFOS 的风险管理提供了科学依据.

参考文献:

- [1] Rappaport S M, Smith M T. Environment and disease risks[J]. Science, 2010, **330**(6003): 460-461.
- [2] Kidd K A, Blanchfield P J, Mills K H, *et al.* Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, **104**(21): 8897-8901.
- [3] Statistical Office of the European Union. Production of toxic chemicals by toxicity class[EB/OL]. https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/production-of-toxic-chemicals-by-3-tab-chart_1, 2018-11-28.
- [4] United Nations Environment Programme. Global chemicals outlook II: from legacies to innovative solutions[R]. Nairobi: United Nations Environment Programme, 2019.
- [5] Wang Z Y, Walker G W, Muir D C G, *et al.* Toward a global understanding of chemical pollution: a first comprehensive analysis of national and regional chemical inventories[J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(5): 2575-2584.
- [6] Xie S W, Wang T Y, Liu S J, *et al.* Industrial source identification and emission estimation of perfluorooctane sulfonate in China[J]. Environment International, 2013, **52**: 1-8.
- [7] 郭睿, 蔡亚岐, 江桂斌, 等. 全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)的污染现状与研究趋势[J]. 化学进展, 2006, **18**(6): 808-813.
- Guo R, Cai Y Q, Jiang G B, *et al.* Current research of perfluorooctane sulfonate[J]. Progress in Chemistry, 2006, **18**(6): 808-813.
- [8] Zhang L, Liu J G, Hu J X, *et al.* The inventory of sources, environmental releases and risk assessment for perfluorooctane sulfonate in China[J]. Environmental Pollution, 2012, **165**: 193-198.
- [9] Yao Y M, Zhao Y Y, Sun H W, *et al.* Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in indoor air and dust from homes and various microenvironments in China: implications for human exposure[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(5): 3156-3166.
- [10] Boulanger B, Vargo J, Schnoor J L, *et al.* Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes water[J]. Environmental Science & Technology, 2004, **38**(15): 4064-4070.
- [11] Lechner M, Knapp H. Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plant and distribution to the different plant compartments studied in cultures of carrots (*Daucus carota* ssp. *Sativus*), potatoes (*Solanum tuberosum*), and cucumbers (*Cucumis Sativus*)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, **59**(20): 11011-11018.
- [12] Erickson B. US EPA proposal green-lights glyphosate[J]. C&EN Global Enterprise, 2019, **97**(18), doi: 10.1021/cen-09718-polcon2.
- [13] Sunderland E M, Hu X C, Dassuncao C, *et al.* A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects[J]. Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 2019, **29**(2): 131-147.
- [14] Lim X Z. Tainted water: the scientists tracing thousands of fluorinated chemicals in our environment[J]. Nature, 2019, **566**(7742): 26-29.
- [15] Hogue C. High levels of PFOS, PFOA trigger state of emergency[J]. C&EN Global Enterprise, 2018, **96**(32), doi: 10.1021/cen-09632-polcon1.
- [16] 3M. Phase-out plan for POSF-based products[EB/OL]. https://www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pfos_fr_final_docket.0009.pdf, 2000-07-07.
- [17] 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.
- [18] UNEP. Listing of perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride[EB/OL]. <https://www.informea.org/en/decision/listing-perfluorooctane-sulfonic-acid-its-salts-and-perfluorooctane-sulfonyl-fluoride>, 2009-10-01.
- [19] UNEP. Submissions by parties for consideration by the conference of the parties regarding the recommendations of the persistent organic pollutants review committee[EB/OL]. <https://www.informea.org/zh-hans/node/474536>, 2009-04-08.
- [20] 毕军, 黄和平, 袁增伟, 等. 物质流分析与管理[M]. 北京: 科学出版社, 2009. 6-7.
- Bi J, Huang H P, Yuan Z W, *et al.* Material flow analysis and management[M]. Beijing: Science Press, 2009. 6-7.
- [21] 董家华. 环境友好的物质流分析与管理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014. 1-10.
- [22] Graedel T E. Material flow analysis from origin to evolution[J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(21): 12188-12196.
- [23] Abbasi G, Li L, Breivik K. Global historical stocks and emissions of PBDEs[J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(11): 6330-6340.
- [24] Xue M Q, Zhou L, Kojima N, *et al.* Decabromodiphenyl ether (DecaBDE) in electrical and electronic equipment in Japan: stock, emission, and substitution evaluation[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(22): 13224-13230.
- [25] Jiang D Q, Chen W Q, Zeng X L, *et al.* Dynamic stocks and flows analysis of bisphenol A (BPA) in China: 2000-2014[J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(6): 3706-3715.
- [26] Lang J R, Allred B M, Field J A, *et al.* National estimate of per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) release to U. S. municipal landfill leachate[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(4): 2197-2205.
- [27] Shi Y L, Vestergren R, Xu L, *et al.* Characterizing direct emissions of perfluoroalkyl substances from ongoing fluoropolymer production sources: a spatial trend study of Xiaqing river, China[J]. Environmental Pollution, 2015, **206**: 104-112.
- [28] Chen J J, Tang L B, Chen W Q, *et al.* Flows, stock, and emissions of poly- and perfluoroalkyl substances in California

- carpet in 2000-2030 under different scenarios[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(11): 6908-6918.
- [29] 北京旗讯信息咨询有限公司. 2000-2019 年中国 PFOS 产品产量及进出口数据报告[EB/OL]. <http://www.qxcu.com/report>, 2020-08-17.
- [30] Lim T C, Wang B, Huang J, *et al.* Emission inventory for PFOS in China: review of past methodologies and suggestions[J]. *The Scientific World Journal*, 2011, **11**(11), doi: 10.1100/2011/868156.
- [31] 上海环盟投资咨询有限公司. 中国表面活性剂市场深度调研及投资策略分析报告[EB/OL]. <http://www.chinaiern.com/aboutus/service>, 2020-07-29.
- [32] 张昕, 李艳萍, 乔琦. 基于清洁生产的 PFOSE/PFOS 生产行业履约路径研究[J]. *环境工程技术学报*, 2018, **8**(6): 679-685.
Zhang X, Li Y P, Qiao Q. The convention implementation of PFOSE/PFOS production industry based on cleaner production [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2018, **8**(6): 679-685.
- [33] UNEP. Guidance for the inventory of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and related chemicals listed under the stockholm convention on Persistent Organic Pollutants [EB/OL]. <http://chm.pops.int/Implementation/NationalImplementationPlans/GuidanceArchive/GuidancefortheinventoryofPFOS/tabid/3169/Default.aspx>, 2017-01.
- [34] Korucu M K, Gedik K, Weber R, *et al.* Inventory development for perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in Turkey: challenges to control chemicals in articles and products[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(19): 14537-14545.
- [35] 刘昱, 肖春来. 不同经济发展水平的国家进出口贸易总额与 GDP 之间的关系[J]. *统计学与应用*, 2018, **7**(5): 557-568.
Liu Y, Xiao C L. The relationship between the total import and export trade and GDP of different economic development levels [J]. *Statistics and Application*, 2018, **7**(5): 557-568.
- [36] Hao M, Wang P, Song L L, *et al.* Spatial distribution of copper in-use stocks and flows in China: 1978-2016 [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **261**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121260.
- [37] Song L L, Wang P, Hao M, *et al.* Mapping provincial steel stocks and flows in China: 1978-2050 [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, **262**, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.121393.
- [38] 国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2020.
- [39] Brooke D, Footitt A, Nwaogu T A. Environmental risk evaluation report: perfluorooctane sulphonate (PFOS) [R]. Watford: Environment Agency, 2004.
- [40] Liu Z Y, Lu Y L, Wang P, *et al.* Pollution pathways and release estimation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in central and eastern China[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **580**: 1247-1256.
- [41] Chen W Q, Graedel T E. In-use product stocks link manufactured capital to natural capital [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, **112**(20): 6265-6270.
- [42] Buser A, Morf L. Substance flow analysis for Switzerland: perfluorinated surfactants perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) [R]. Bern: Federal Office for the Environment, 2009.
- [43] Petersen A K, Solberg B. Greenhouse gas emissions and costs over the life cycle of wood and alternative flooring materials[J]. *Climatic Change*, 2004, **64**(1-2): 143-167.
- [44] Potting J, Blok K. Life-cycle assessment of four types of floor covering[J]. *Journal of Cleaner Production*, 1995, **3**(4): 201-213.
- [45] Keoleian G A, Blanchard S, Reppe P. Life-cycle energy, costs, and strategies for improving a single-family house[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2000, **4**(2): 135-156.
- [46] Sotayo A, Green S, Turvey G. Carpet recycling: a review of recycled carpets for structural composites [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2015, **3**: 97-107.
- [47] Mithraratne N, Vale B. Life cycle analysis model for New Zealand houses[J]. *Building and Environment*, 2004, **39**(4): 483-492.
- [48] European Commission. Economy-wide material flow accounts and derived indicators: a methodological guide [R]. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2001.
- [49] European Commission. Technical guidance document on risk assessment [EB/OL]. <https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/eur-scientific-and-technical-research-reports/technical-guidance-document-risk-assessment-part-1-part-2>, 2003-04.
- [50] ESWI. Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs [R]. Munich: European Commission, 2011.
- [51] Liu Q C, Cao Z, Liu X J, *et al.* Product and metal stocks accumulation of China's megacities: patterns, drivers, and implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(8): 4128-4139.
- [52] Laner D, Feketeitsch J, Rechberger H, *et al.* A novel approach to characterize data uncertainty in material flow analysis and its application to plastics flows in Austria [J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2016, **20**(5): 1050-1063.
- [53] Chen M, Qiang L W, Pan X Y, *et al.* *In vivo* and *in vitro* isomer-specific biotransformation of perfluorooctane sulfonamide in common carp (*Cyprinus carpio*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(23): 13817-13824.
- [54] Mejia-Avendaño S, Zhi Y, Yan B, *et al.* Sorption of polyfluoroalkyl surfactants on surface soils: effect of molecular structures, soil properties, and solution chemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(3): 1513-1521.
- [55] Kleijn R, Huele R, van der Voet E. Dynamic substance flow analysis: the delaying mechanism of stocks, with the case of PVC in Sweden [J]. *Ecological Economics*, 2000, **32**(2): 241-254.
- [56] 中华人民共和国生态环境部. 与水体和大气污染相比, 土壤污染具有哪些特点? [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/home/ztbd/rdzl/trfz/xgjd/201606/t20160601_353120.shtml, 2016-06-01.
- [57] 贺莹莹, 李雪花, 陈景文. 多介质环境模型在化学品暴露评估中的应用与展望 [J]. *科学通报*, 2014, **59**(32): 3130-3143.
He Y Y, Li X H, Chen J W. Use of multimedia environmental models in chemical exposure assessments [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, **59**(32): 3130-3143.
- [58] Meylan G, Reck B K, Rechberger H, *et al.* Assessing the reliability of material flow analysis results: the cases of rhenium, gallium, and germanium in the United States economy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(20): 11839-11847.

CONTENTS

Spatiotemporal Distribution and Health Impacts of PM _{2.5} and O ₃ in Beijing, from 2014 to 2020	CHEN Jing, PENG Jin-long, XU Yan-sen (4071)
High-resolution Estimation of Spatio-temporal Variation in PM _{2.5} Concentrations in the Beijing-Tianjin-Hebei Region	YANG Xiao-hui, SONG Chun-jie, FAN Li-hang, <i>et al.</i> (4083)
Impacts of Anthropogenic Emission Reduction and Meteorological Conditions on PM _{2.5} Pollution in Typical Cities of Beijing-Tianjin-Hebei in Winter	SHAQ Xuan-yi, WANG Xiao-qi, ZHONG Yi-sheng, <i>et al.</i> (4095)
Influence of Pollutant Transport from Both Sides of the Taihang Mountains on Cross-Valley Urban Aerosols	WANG Yan, GUO Wei, YAN Shi-ming, <i>et al.</i> (4104)
Variation Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Aerosols in Winter in Jiashan	ZHANG Ying-long, LI Li, WU Wei-chao, <i>et al.</i> (4116)
Simulation Analysis of the Impact of COVID-19 Pandemic Control on Air Quality in Henan Province based on Machine Learning Algorithm	WEI Yu, XU Qi-xiang, ZHAO Jin-shuai, <i>et al.</i> (4126)
Seasonal Variation, Source Identification, and Health Risk of PM _{2.5} -bound Metals in Xinxiang	LIU Huan-jia, JIA Meng-ke, LIU Yong-li, <i>et al.</i> (4140)
Distribution Characteristics and Seasonal Variations of Arsenic in Atmospheric Aerosols over the Yellow Sea and Bohai Sea	YUAN Shuai, WANG Yan, LIU Ru-hai, <i>et al.</i> (4151)
Extinction Characteristics of Aerosols and the Contribution of Pollution Sources to Light Extinction During Three Heavy Pollution Episodes in the Winter of 2020 in Tianjin	LI Li-wei, XIAO Zhi-mei, YANG Ning, <i>et al.</i> (4158)
Spatial Variation of Surface Ozone Concentration During the Warm Season and Its Meteorological Driving Factors in China	HE Chao, MU Hang, YANG Lu, <i>et al.</i> (4168)
Exploring Characteristics and Causes of Summer Ozone Pollution Based on Process Analysis in Wuhai	ZHANG Rui-xin, CHEN Qiang, XIA Jia-qi, <i>et al.</i> (4180)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric VOCs in the Coastal Background of the Pearl River Delta	YUN Long, LI Cheng-liu, ZHANG Ming-di, <i>et al.</i> (4191)
Hydrochemical Characteristics and Factors of Surface Water and Groundwater in the Upper Yongding River Basin	KONG Xiao-le, YANG Yong-hui, CAO Bo, <i>et al.</i> (4202)
Temporal and Spatial Variations in Water Quality of Hanjiang River and Its Influencing Factors in Recent Years	CHENG Bing-fen, ZHANG Yuan, XIA Rui, <i>et al.</i> (4211)
Pollution Level, Distribution Characteristic, and Ecological Risk Assessment of Environmentally Persistent Pharmaceutical Pollutants in Surface Water of Jiangsu Province	ZHAO Mei-mei, FAN De-ling, GU Wen, <i>et al.</i> (4222)
Spatial and Temporal Distribution and Pollution Evaluation of Soluble Heavy Metals in Liujiang River Basin	ZHANG Wan-jun, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4234)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Groundwater of Leizhou Peninsula	SHI Huan-huan, PAN Yu-jie, ZENG Min, <i>et al.</i> (4246)
Distribution Characteristics and Health Risk Assessment of Metal Elements in Groundwater of Longzici Spring Area	XIE Hao, LIANG Yong-ping, LI Jun, <i>et al.</i> (4257)
Seasonal Variation and Sources Identification of Dissolved Sulfate in a Typical Karst Subterranean Stream Basin Using Sulfur and Oxygen Isotopes	REN Kun, PAN Xiao-dong, LAN Gan-jiang, <i>et al.</i> (4267)
Phosphorus Fractions and Quantitative Identification of Pollution Sources in Nanhai Wetland, Baotou	BAI Ya-hong, QIAN Chen-ge, YUAN Si-jing, <i>et al.</i> (4275)
Release Risk of Phosphorus by Sediments and Its Influencing Factors in Ponds and Ditches of a New Urban District Park	LI Ru-zhong, SONG Min, YANG Ji-wei (4287)
Effect of Hydraulic Residence Time on Removal Efficiency of Pollutants in Subsurface Flow Constructed Wetlands and Analysis of Denitrification Mechanism	QI Ran, ZHANG Ling, YANG Fan, <i>et al.</i> (4296)
Enhanced Removal of Pollutants in Constructed Wetlands with Manganese Sands	MA Quan, WANG Dong-lin, LIN Hui, <i>et al.</i> (4304)
Application Effect of Four Typical Submerged Macrophytes on Removing Cadmium from Polluted Sediment	TAO Li, WANG Pei-fang, YUAN Qiu-sheng, <i>et al.</i> (4311)
Structure of Aerobic Denitrification Bacterial Community in Response to Dissolved Organic Matter in Baiyangdian Lake During the Water Delivery Period	ZHOU Shi-lei, ZHANG Tian-na, CHEN Zhao-ying, <i>et al.</i> (4319)
Nitrogen and Phosphorus Leaching Characteristics and Adsorption Properties of Hardwood Biochar in Stormwater Runoff	MENG Yi-ke, WANG Yuan, WANG Chuan-yue (4332)
Indicator Function of Ragworm (Nereididae) on Sediment Microplastic in Haizhou Bay Intertidal Zone	WANG Jia-xuan, SONG Ke-xin, SUN Yi-xin, <i>et al.</i> (4341)
Antagonistic Effect and Mechanism of Nano Titanium Dioxide and Cadmium on the Growth of <i>Scenedesmus obliquus</i>	WANG Pu, ZHAO Li-hong, ZHU Xiao-shan (4350)
Mutual Influence Between Microbial Community, Wastewater Characteristics, and Antibiotic Resistance Genes During Spiramycin Production Wastewater Treatment	WU Cai-yun, LI Hui-li, QIN Cai-xia, <i>et al.</i> (4358)
Effect of Chelated Iron on Nitrogen Removal Efficiency and Microbial Community Structure in the Anaerobic Ferric Ammonium Oxidation	LIAO Hong-yan, SONG Cheng, WAN Liu-yang, <i>et al.</i> (4366)
Effects of Dissolved Oxygen on Nutrient Removal Performance and Microbial Community in Low Carbon/Nitrogen Municipal Wastewater Treatment Process	CHI Yu-lei, SHI Xuan, REN Tong, <i>et al.</i> (4374)
Shortening SRT of Intermittent Gradient Aeration to Realize Nitrogen and Phosphorus Removal in Short-range SNEDPR System	ZHANG Yu-jun, LI Dong, WANG Xin-xin, <i>et al.</i> (4383)
Characteristics of Partial Denitrification in Biofilm System	YU Li-fang, ZHANG Xing-xiu, ZHANG Qiong, <i>et al.</i> (4390)
Effect of Anaerobic Plug-flow on Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Aerobic Granular Sludge with Intermittent Aeration	LI Dong, CAO Si-yu, WANG Qi, <i>et al.</i> (4399)
Combining Different Aerobic/Anoxic Durations with Zoned Sludge Discharge to Optimize Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules in Domestic Sewage	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i> (4406)
Meta-analysis of the Effects of Metal Mining on Soil Heavy Metal Concentrations in Southwest China	ZHANG Jian-lin, QU Ming-kai, CHEN Jian, <i>et al.</i> (4414)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Typical Watersheds of the Qinghai-Tibet Plateau	DU Hao-lin, WANG Ying, WANG Jin-song, <i>et al.</i> (4422)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Cadmium Pollution in Soil-crops system of an E-waste Dismantling Area	ZHANG Lu-yao, ZHAO Ke-li, FU Wei-jun (4432)
Characteristics of Modified Biochars and Their Immobilization Effect on Cu and Cd in Polluted Farmland Soil Around Smelter	WANG Xin-yu, MENG Hai-bo, SHEN Yu-jun, <i>et al.</i> (4441)
Combined Effects of Soil Amendment and Zinc Fertilizer on Accumulation and Transportation of Cadmium in Soil-Rice System	ZHOU Kun-hua, ZHOU Hang, WANG Zi-yu, <i>et al.</i> (4452)
Effects of Different Soil Conditioners on Rice Growth and Heavy Metal Uptake in Soil Contaminated with Copper and Cadmium	WEI Wei, LI Ping, LANG Man (4462)
Isolation and Identification of the Plant Endophyte R-13 and Its Effect on Cadmium Accumulation in <i>Solanum nigrum</i> L.	PANG Jie, LIU Yue-min, HUANG Yong-chun, <i>et al.</i> (4471)
Response of Soil Archaeal Community to Heavy Metal Pollution in Different Typical Regions	LI Yu-tong, YANG Shan, ZHANG Yi, <i>et al.</i> (4481)
High-throughput Sequencing Analysis of Soil Bacterial Community in the Grain for Green Project Areas of the Loess Plateau	LIU Xiao-hua, WEI Tian-xing (4489)
Experimental Influence of Food Waste Fermentation Broth on the Soil Quality in a Loess Hilly Area	SHAO Li-ming, REN Jun-da, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4500)
Stability of Soil Aggregates at Different Altitudes in Qinling Mountains and Its Coupling Relationship with Soil Enzyme Activities	MA Huan-fei, HU Han, LI Yi, <i>et al.</i> (4510)
Reactivation of Passivated Biochar/Nanoscale Zero-Valent Iron by an Electroactive Microorganism for Cooperative Hexavalent Chromium Removal and Mechanisms	LIAO Cong-jian, ZHAO Xiao-lei, LIU Kai, <i>et al.</i> (4520)
Influence of Precipitation Change on Soil Respiration in Desert Grassland	HAO Lian-yi, ZHANG Li-hua, XIE Zhong-kui, <i>et al.</i> (4527)
Effects of Nitrogen Fertilizer Application Times and Nitrification Inhibitor on N ₂ O Emission from Potted Maize	FU Pei-jiao, JI Heng-kuan, HE Qiu-xiang, <i>et al.</i> (4538)
Gaseous Nitrogen Emission from Soil After Application of NH ₄ ⁺ -N Loaded Biochar	MA Xiao-gang, HE Jian-qiao, CHEN Yu-lan, <i>et al.</i> (4548)
Effects of Microplastics Addition on Soil Organic Carbon Mineralization in Citrus Orchard	ZHANG Xiu-ling, YAN Zi-wei, WANG Feng, <i>et al.</i> (4558)
Dynamic Material Flow Analysis of Perfluorooctane Sulfonate in China, 1985-2019	WANG Jia-yu, CHEN Jing-wen, TANG Wei-hao, <i>et al.</i> (4566)