

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第12期

Vol.39 No.12

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

中国燃煤电厂大气污染物排放的健康影响特征	秦雨, 张强, 李鑫, 赵红艳, 同丹, 郑逸璇, 耿冠楠, 贺克斌	(5289)
基于 LUR 模型的中国 PM _{2.5} 时空变化分析	刘炳杰, 彭晓敏, 李继红	(5296)
长三角淳安地区二次颗粒物污染形成机制	黄丹丹, 周敏, 余传冠, 朱书慧, 王裕成, 乔利平, 楼晟荣, 陶士康, 杨强, 李莉	(5308)
春季沙尘过程北京市不同粒径大气气溶胶污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 陈曦, 刘水桥, 刘雨思, 徐静, 王莉莉, 陶明辉, 王格慧	(5315)
成都双流夏秋季环境空气中 VOCs 污染特征	邓媛元, 李晶, 李亚琦, 吴蓉蓉, 谢绍东	(5323)
佛山市典型铝型材行业表面涂装 VOCs 排放组成	李霞, 苏伟健, 黎碧霞, 龙森, 黎丽莉, 张洲, 于跃刚, 王云鹏, 王新明	(5334)
四川省人为源大气污染物排放清单及特征	周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 杨欣悦, 周小玲	(5344)
炼焦工序颗粒物排放特征	王彦辉, 赵亮, 孙文强, 叶竹, 蔡九菊	(5359)
小流域大气氮干湿沉降特征	王焕晓, 庞树江, 王晓燕, 樊彦波	(5365)
流域氮素主要输出途径及变化特征	李文超, 雷秋良, 翟丽梅, 刘宏斌, 胡万里, 刘申, 任天志	(5375)
生物炭配施缓控释肥对稻田田面水氮素动态变化及径流流失的影响	斯林林, 周静杰, 吴良欢, 胡兆平	(5383)
长江上游农业源溪流雨季中 N ₂ O 间接排放特征	田琳琳, 王正, 朱波	(5391)
不同氮污染特征河流 N ₂ O 浓度、释放通量与排放系数	王森, 李亚峰, 雷坤, 杨丽标	(5400)
多种同位素手段的硝酸盐污染源解析: 以会仙湿地为例	彭聪, 潘晓东, 焦友军, 任坤, 曾洁	(5410)
典型岩溶槽谷区土壤水 δD 和 δ ¹⁸ O 时空分布特征: 以重庆市中梁山岩溶槽谷为例	吴韦, 蒋勇军, 贾亚男, 彭学义, 段世辉, 刘九缠, 王正雄	(5418)
沁河冲洪积扇地下水水化学特征及成因分析	刘江涛, 蔡五田, 曹月婷, 蔡月梅, 边超, 吕永高, 陈远铭	(5428)
2017 年最大降水对再生水受水河道径流组成的影响	廖安然, 宋献方, 张应华, 杨丽虎, 卜红梅, 马英, 韩冬梅, 秦文婧, 杨胜天	(5440)
周村水库主库区水体热分层形成过程中沉积物间隙水 DOM 的光谱演变特征	周石磊, 张艺冉, 黄廷林, 李再兴, 罗晓	(5451)
三峡库区沉积物中镍污染特征评价	张伟杰, 殷淑华, 徐东昱, 高丽, 高博	(5464)
四面山大洪湖底泥/水界面汞的迁移转化规律	郭攀, 孙涛, 杨光, 马明	(5473)
大兴安岭南麓河湿地类型对土壤中甲基汞分布的影响	周心功, 刘玉荣, 李晶, 周志峰	(5480)
模拟三峡库区消落带土壤有机磷酸酯类水释放特征	杨婷, 何明靖, 杨志豪, 魏世强	(5487)
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	王世亮, 孙建树, 杨月伟, 张敏	(5494)
4 种不同工况生物滤池净化效能与微生物特性分析	江肖良, 李孟, 张少辉, 张世羊	(5503)
微量元素锰对威氏海链藻生长及叶绿素荧光的影响	王木兰, 姜玥璐	(5514)
广东省水库拟柱胞藻 (<i>Cylindropermopsis raciborskii</i>) 的分布特征及影响因子分析	雷敏婷, 彭亮, 韩博平, 雷腊梅	(5523)
磁性壳聚糖接枝聚丙烯酰胺去除水体中腐殖酸	尤雯, 刘海成, 曹家玮, 沈耀良, 陈卫	(5532)
臭氧-生物活性炭对微污染原水中典型持久性有机物的去除效果	兰亚琼, 刘锐, 马正杰, 陈吕军	(5541)
水解酸化/AO 组合工艺处理印染废水色度去除与脱氮性能	顾梦琪, 尹启东, 刘爱科, 吴光学	(5550)
“异养-硫自养”组合工艺去除高浓度高氯酸盐特性	刘颖男, 陶华强, 宋圆圆, 张春青, 逯彩彩, 韩懿, 李海波, 郭建博	(5558)
静压快速启动亚硝酸盐依赖型甲烷厌氧氧化反应	王一因, 胡振, 茹东云, 姜丽萍, 刘华清	(5565)
多级 AO 耦合流离生化工艺流量分配比优化及脱氮机制	王帆, 李军, 边德军, 聂泽兵, 张莉, 孙艺齐	(5572)
主流条件下两级式 PN-ANAMMOX 工艺的高效能脱氮过程	刘文如, 杨殿海, 沈耀良, 王建芳, 吴鹏, 钱飞跃, 陈重军	(5580)
不同基质浓度对 ANAMMOX 菌短期储存的影响	高雪健, 张杰, 李冬, 曹正美, 郭跃洲, 李帅	(5587)
主流厌氧氨氧化工艺的优化及其微生物的群落变迁	付昆明, 李慧, 姜姗, 仇付国, 曹秀芹	(5596)
厌氧氨氧化污泥恢复过程中的颗粒特性	陈方敏, 顾澄伟, 胡羽婷, 黄勇, 李祥, 陆明羽, 方文辉, 金润	(5605)
低温反硝化菌——施氏假单胞菌 N3 的筛选及脱氮性能	路俊玲, 陈慧萍, 肖琳	(5612)
复垦工业场地土壤和周边河道沉积物重金属污染及潜在生态风险	吴健, 王敏, 张辉鹏, 黄宇驰, 徐志豪, 李青青, 陈昊, 黄沈发	(5620)
不同土地利用类型土壤重金属生态风险与人体健康风险	李春芳, 曹见飞, 吕建树, 姚磊, 吴泉源	(5628)
某大型神渣场土壤 As 污染特征及生态风险评价	刘庚, 石瑛, 田海金, 李豪, 张蕾, 牛俊杰, 郭观林, 张朝	(5639)
亚热带典型岩溶水库细菌丰度和细菌生产力及其与环境因子的关系	辛胜林, 梁月明, 彭文杰, 宋昂, 靳振江, 朱美娜, 李强	(5647)
岩溶区典型灌丛植物根系丛枝菌根真菌群落结构解析	梁月明, 苏以荣, 何寻阳, 陈香碧	(5657)
模拟氮沉降对干旱半干旱温带草原土壤细菌群落结构的影响	李宗明, 沈菊培, 张丽梅, 刘国平, 白文明, 贺纪正	(5665)
添加磷素对低磷稻田根际土壤固碳自养微生物数量的影响	柏菁, 李奕霏, 刘守龙, 祝贞科, 李科林, 彭佩钦, 吴小红, 葛体达, 吴金水	(5672)
长期不同施肥对稻田土壤有机碳矿化及激发效应的影响	马欣, 魏亮, 唐美玲, 徐福利, 祝贞科, 葛体达, 吴金水	(5680)
黄土丘陵区撂荒恢复过程中植物群落组成与土壤养分及酶活性变化的关系	乔文静, 戴银月, 张伟, 付淑月, 杨改河, 韩新辉, 陈正兴, 高德新, 冯永忠	(5687)
生活垃圾不同填埋阶段的富里酸对五氯苯酚的降解	刘思佳, 何小松, 张慧, 祖国峰, 席北斗, 李丹, 党秋玲	(5699)
CO ₂ 倍增条件下不同生育期水稻碳氮磷含量及其计量比特征	唐美玲, 肖谋良, 袁红朝, 王光军, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水	(5708)
基于层次分析法的医疗废物处置技术评价	许晓芳, 谭全银, 刘丽丽, 李金惠	(5717)
中国农田畜禽粪尿氮负荷量及其还田潜力	刘晓永, 王秀斌, 李书田	(5723)
《环境科学》第 39 卷(2018 年)总目录		(5740)
《环境科学》征订启事(5343)		
《环境科学》征稿简则(5439)		
信息(5595, 5619, 5638)		

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

王世亮¹, 孙建树¹, 杨月伟^{2*}, 张敏³

(1. 曲阜师范大学地理与旅游学院, 日照 276826; 2. 曲阜师范大学生命科学学院, 曲阜 273165; 3. 中国水利水电科学研究院流域水循环模拟与调控国家重点实验室, 北京 100038)

摘要: 全氟烷基酸类化合物(perfluoroalkyl Acids, PFAAs)在各环境介质中被普遍检出,对生态环境和人体健康具有潜在风险.为探明旅游型城市不同水体 PFAAs 污染特征及其前体物对污染的贡献,以典型旅游型城市——日照市为例,基于超高效液相色谱-串联质谱,结合 WAX 固相萃取及羟基自由基氧化等方法,系统分析了日照市主要河流水体和污水厂出水中 15 种 PFAAs 及其 3 种前体物的含量水平和空间分布特征,探讨 PFAAs 前体物的转化潜力及其对污染的贡献.结果表明,在上述水体中 15 种 PFAAs 普遍被检出,前体物中只有全氟辛基磺酰胺(perfluorooctane sulfoneamide, FOSA)被检出;在河流水体和污水厂出水中总质量浓度($\sum$ PFAAs)分别为 3.79~45.58 ng·L⁻¹和 54.04~105.64 ng·L⁻¹,其中质量浓度较高的污染物是全氟辛烷磺酸(perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)、全氟己烷磺酸(perfluorohexanesulfonic acid, PFHxS)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA).河流水体 $\sum$ PFAAs 明显低于污水厂出水,河流下游水体高于上游.运用羟基自由基氧化法对样品进行氧化处理后,所有样品 PFAAs 的质量浓度都明显升高;相对于河流水体,污水厂出水中碳原子数为 4~12 的全氟羧酸类化合物(perfluorinated carboxylic acids, PFCAs)浓度增加值($\sum \Delta\text{PFCA}_{\text{C4-C12}}$)更高,这可能是由于 PFAAs 前体物在污水处理过程中降解所致.研究成果可为旅游城市新型污染物环境污染防治提供数据支撑和技术借鉴.

关键词: 全氟烷基酸; 前体物; 分布; 转化; 日照

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2018)12-5494-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201805161

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

WANG Shi-liang¹, SUN Jian-shu¹, YANG Yue-wei^{2*}, ZHANG Min³

(1. School of Geography and Tourism, Qufu Normal University, Rizhao 276826, China; 2. School of Life Science, Qufu Normal University, Qufu 273165, China; 3. State Key Laboratory of Simulation and Regulation of Water Cycle in River Basin, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: Perfluoroalkyl acids (PFAAs) are commonly detected in various environmental media and can cause potential risks to the ecological environment and human health. The levels and spatial distribution of 15 types of PFAAs and 3 types of PFAA precursors in the main river water and effluents of three sewage treatment plants (STPs) of Rizhao City were systematically investigated based on methods such as ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS), solid phase extraction and enrichment, and hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) oxidation to explore the pollution characteristics of PFAAs and the contribution of their precursors to environmental pollution in different water bodies of typical tourist cities. The results of this study reveal that 15 types of PFAAs and only perfluorooctane sulfoneamide (FOSA) among the precursors are detectable in most of the water samples. The total concentration of PFAAs ($\sum$ PFAAs) in the river water and sewage effluents is 3.79-45.58 ng·L⁻¹ and 54.04-105.64 ng·L⁻¹, respectively. The predominant PFAAs are perfluorooctanesulfonic acid (PFOS), perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS), perfluorooctanoic acid (PFOA), and perfluorononanoic acid (PFNA). The $\sum$ PFAAs value of the river samples is notably lower than that of sewage treatment plant (STP) effluents. An increasing tendency was observed from the upstream to the downstream of the rivers. After hydroxyl radical oxidation treatment, the PFAA concentrations of rivers and STPs increase notably. The increased

收稿日期: 2018-05-19; 修订日期: 2018-06-07

基金项目: 中国水利水电科学研究院流域水循环模拟与调控国家重点实验室开放研究基金项目(IWHR-SKL-201613); 国家自然科学基金项目(31672314); 山东省自然科学基金项目(ZR2018DM007)

作者简介: 王世亮(1979~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水土环境化学, E-mail: wangshiliang@tsinghua.org.cn

* 通信作者, E-mail: yyangqnu@163.com

concentrations of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) with 4-12 perfluoroalkyl carbon chains ($\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4-C12}}$) in the STP effluents are much higher than those in the river, which might be induced by the degradation of precursors during the sewage treatment processes. The results of this research provide basic data and technical support for environmental pollution prevention of new emerging pollutants in tourist cities.

Key words: perfluoroalkyl acids; precursors; distribution; transformation; Rizhao

近半个多世纪以来,全氟烷基酸类化合物(perfluoroalkyl acids, PFAAs)的广泛应用及其导致的环境污染,引起了国内外学者的广泛关注. PFAAs 被广泛用于金属电镀、农药、泡沫灭火剂、半导体、皮革、纺织、地毯、家具、纸制品、航空航天及食品容器等生产过程和产品中,它的广泛使用导致其被直接或间接排放到环境中^[1-3]. 目前在大气、水体、土壤、生物有机体组织及人体血液中都有 PFAAs 的检出^[1,4,5]. PFAAs 在环境中具有高度稳定性,它们可以进行生物富集,并且存在着强大的碳-氟键使其具有潜在的生物毒性^[6-8]. 因此,在 2009 年 5 月召开的《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》第四次缔约方大会上,其家族成员全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)及其盐和全氟辛基磺酰氟(perfluorooctane sulfonyl fluoride, POSF)被列入《斯德哥尔摩公约》,将在全球范围内限制使用^[9]. 所以,有关全氟化合物的来源、分布、迁移转化等问题成为目前学术界研究的热点,同时也引起了环境管理部门的高度重视.

此外,众多研究已经证实, PFAAs 的前体物与其中间产物在环境中也广泛存在^[10-14], 如全氟辛烷磺酰胺(perfluorooctane sulfoneamide, FOSA)、8:2 氟调聚醇(8:2 fluorotelomer alcohols, FTOHs)就是环境介质中常被检出的前体物,这些前体物最终转化成 PFAAs, 如 FOSAs 在好氧条件下可以转化生成 PFOS^[15], FTOHs 的降解可以生成全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)^[16], FTOHs 在大气环境中也可以转化为全氟羧酸(perfluorinated carboxylic acids, PFCAs)^[17,18], 所以,前体物和中间产物也是 PFAAs 在环境中的重要潜在来源. 然而,由于相应分析测试技术和仪器条件的缺乏,到目前为止针对环境介质中全氟化合物前体物产生和转化的系统研究仍然很少,仅有少数前体物或中间产物被测得;绝大多数化合物还不能被直接检测和分析^[19],还处于方法的探索阶段;如运用羟基自由基氧化法,通过对比氧化前后溶液中一定碳链长度化合物的浓度差异,对前体物和中间产物的含量水平进行计算的方法证实了前体物和中间产物是水环境中 PFAAs 的重要潜在来源^[19,20]. 然而,目前我

国在该方面开展的研究还很缺乏,特别是针对城市不同水体中 PFAAs 前体物转化潜力及对环境污染贡献的研究几乎还是空白.

日照市是山东省东南部的重要沿海开放城市,也是典型旅游型城市. 近些年来,旅游业成为该市的主导产业,同时钢铁、纸浆和造纸、纺织等工业也发展迅速. 环境监测表明日照市整体环境质量良好;但随着该市工农业的快速发展,日益严峻的环境污染形势不容乐观. 如何在大力发展旅游业,保持良好生态环境质量的同时保持社会经济的快速健康发展,是日照市近年来积极探索的发展道路. 然而到目前为止,有关日照市环境污染状况的研究相对较少,对于该市各类水体中新型污染物研究的报道更是空白.

因此,本文以日照市主要河流水体与污水厂出水为研究对象,对这些水体中 PFAAs 的含量与空间分布及其前体物转化对 PFAAs 污染的贡献进行系统探讨,以期对日照市地表水体及其附近海域环境保护提供基础数据,也为我国旅游型城市新型污染物环境污染的有效防治提供数据支撑和借鉴.

1 材料与方法

1.1 水样的采集

2017 年 5 月,在日照市付疃河、潮河与市区重要排水沟渠(R1~R18)及市内 3 座污水厂(S1~S3)出水口采集水体样品,采样点位置如图 1 所示. 用 5 L 的有机玻璃采水器采集河水 0~20 cm 的表层水,在出水口采集污水厂出水样品. 用 Whatman 玻璃纤维滤膜(1.2 μm)对采集的所有水样进行过滤,目的是去除水体中的悬浮颗粒物,过滤的水样装入事先用去离子水和甲醇润洗过的高密度聚乙烯(HDPE)瓶中. 采样过程中用超纯水做样品空白,与所采集的水样做同步预处理. 为了防止 PFAAs 污染,在采样、预处理及实验全过程中严禁接触和使用含聚氟的任何材料和实验器皿.

1.2 试剂与材料

试剂和仪器:本文所使用的仪器包括超高效液相色谱质谱联用仪(UPLC-MS/MS, Waters Acquity UPLC-Quattro Premier XE 型),弱阴离子交换柱

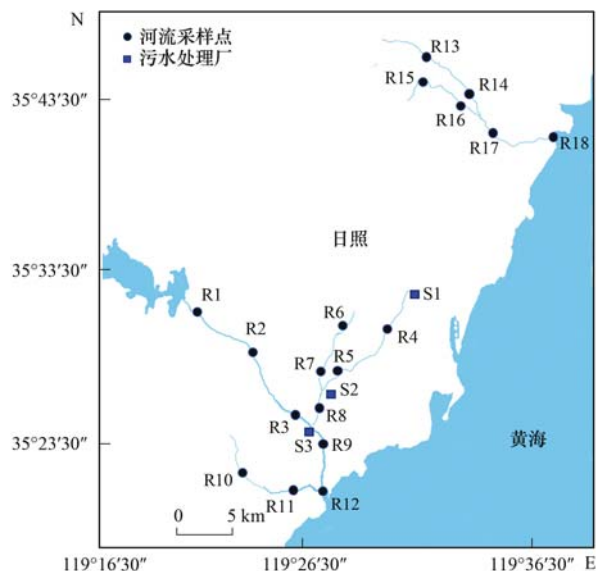


图1 采样点位置示意

Fig. 1 Schematic graph of the sampling sites

(WAX 柱, Qasis® WAX, 6 cc, 150 mg, 30 μm), Waters BEH-C18 的色谱柱 (2.1 mm $\times$ 50 mm, 1.7 μm), Agilent 聚丙烯液相小瓶 (1 mL), 氮吹仪 (Organomation Associates 公司, 加拿大), 玻璃纤维滤膜 (1.2 μm , Whatman 公司), Amberlite XAD-2 树脂 (Supelco, 美国), Milli-QA10 去离子水发生器 (美国 Millipore 公司).

本文所使用的试剂包括: 全氟丁酸 (perfluorobutyric acid, PFBA)、全氟戊酸 (perfluoropentanoic acid, PFPA)、全氟庚酸 (perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟己酸 (perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟癸酸 (perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸 (perfluorononanoic acid, PFNA)、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)、全氟癸烷磺酸 (perfluorodecanesulfonic acid, PFDS)、全氟丁烷磺酸 (perfluorobutanesulphonic acid, PFBS)、全氟辛烷磺酸 (perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)、全氟己烷磺酸 (perfluorohexanesulfonic acid, PFHxS)、全氟辛基磺酰胺 (perfluorooctane sulfoneamide, FOSA)、8:2 调聚全氟辛基羧酸酯 (2-perfluorooctylethanoate, 8:2 FTCA)、全氟辛基磺胺乙醇磷酸酯 (perfluorooctane sulfonamidoethanol-based

phosphate diester, di-SAmPAP), 内标物 [$^{13}\text{C}_4$] PFBA、[$^{13}\text{C}_4$] PFOS、[$^{13}\text{C}_4$] PFOA、[$^{13}\text{C}_5$] PFNA、[$^{13}\text{C}_2$] PFHxA、[$^{13}\text{C}_2$] PFDA、[$^{13}\text{C}_2$] PFUnDA、[$^{13}\text{C}_2$] PFDoDA、[$^{18}\text{O}_2$] PFHxS, 上述试剂全部购自加拿大 Wellington 公司, 纯度均大于 98%; 甲醇 (美国 Tedia 公司, 为色谱纯级); 氨水 (25%, 比利时 Acros 公司) 为优级纯.

超高效液相色谱的测试条件: Waters BEH-C18 的色谱柱 (2.1 mm $\times$ 50 mm, 1.7 μm); 流动相 A 为含 2 mmol 乙酸铵的水和甲醇混合液 (98:2); 流动相 B 为含 2 mmol 乙酸铵的甲醇溶液; 色谱柱的温度为 40 $^{\circ}\text{C}$, 流速为 0.30 mL $\cdot\text{min}^{-1}$; 进样量为 5 μL .

质谱条件: 电喷雾离子源, 负离子扫描 (ESI $^{-}$), 多反应监测 (MRM) 模式, 碰撞气 (Ar) 流速 0.18 mL $\cdot\text{min}^{-1}$, 辅助气 (N_2) 流速 10 mL $\cdot\text{min}^{-1}$, 雾化温度 380 $^{\circ}\text{C}$, 离子源温度 120 $^{\circ}\text{C}$.

1.3 PFAA 前体物氧化处理

本文采用羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 氧化法分析水样中 PFAAs 前体物的含量及转化潜力^[20]. 方法简述如下: 在碱性条件下利用过硫酸盐 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 热解产生羟基自由基, 利用该羟基自由基的强氧化能力将 PFAAs 前体物进行氧化转化; 对样品进行氧化处理后, 对氧化前后溶液中 PFAAs 的浓度进行比较, 确定前体物的含量水平. 具体步骤为: 将过硫酸盐 (2 mL, 60 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$) 和氢氧化钠 (1.9 mL, 150 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$) 加入到装有未过滤水样的 HDPE 瓶 (125 mL) 中, 每个样品做 3 个重复, 将 HDPE 瓶置于油浴锅中 85 $^{\circ}\text{C}$ 加热 6 h, 冷却至室温.

1.4 水样前处理

本文所运用的提取程序如下: 依次用 4 mL 氨水 (0.1%) 的甲醇溶液、4 mL 甲醇、4 mL 水进行活化, 然后向 1.0 L 已经过滤的水样中加入 10 ng 相应内标并摇匀, 将上述加内标的水样以 1.0 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度流过 WAX 小柱, 使待测污染物吸附在 WAX 小柱上. 过滤完毕后, 用 4 mL 浓度为 25 mmol $\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸盐缓冲液 (pH = 4) 冲洗 WAX 小柱, 然后将该小柱离心除去残留的水, 用 4 mL 甲醇和含 4 mL 0.1% 氨水的甲醇溶液对目标化合物进行洗脱, 洗脱液经氮吹后, 用初始流动相定容至 1.0 mL, 最后, 采用 UPLC-MS/MS 测定 15 种全氟酸类化合物和 3 种前体物质的质量浓度.

1.5 质量保证与控制

实验以超纯水进行全过程空白对照, 实验所用器皿均为聚丙烯材质, 所有实验器具使用前均用甲

醇和超纯水进行洗涤. 在 1 L 空白水样中加入所有待测物的标准溶液(含 10 ng)混标和内标物质(10 ng), 按照与样品相同的实验条件进行回收率分析测试. 分析结果显示:水样中各待测物的加标回收率为 79.95% ~ 110.36%, 相对标准偏差范围为 3.37% ~ 7.12%. 水样中的 PFASs 的检测限为 0.06 ~ 0.18 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 空白对照样品中未检出 PFASs.

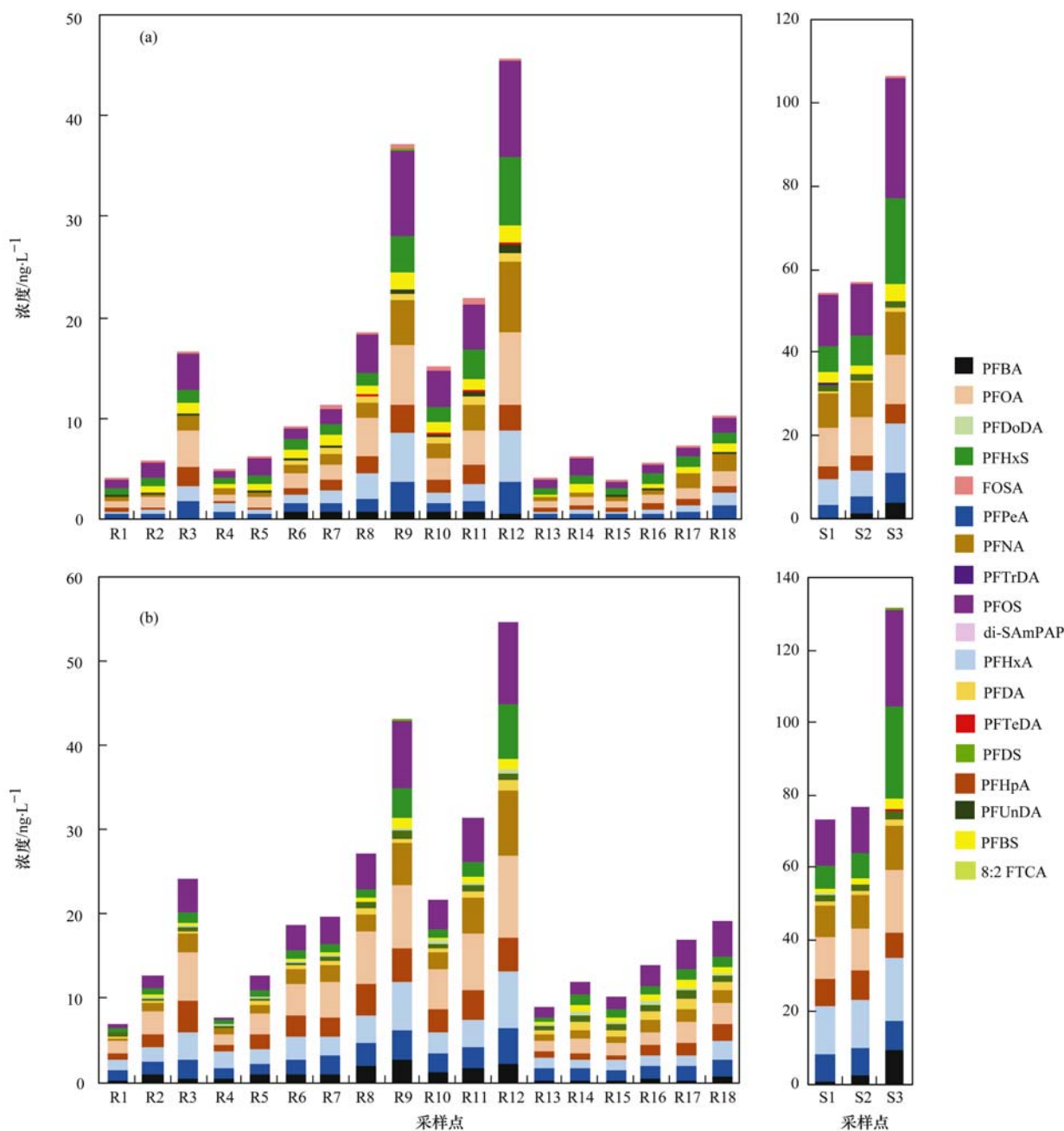
1.6 数据统计

本文应用 SPASS 13.0、EXCEL 2016 等软件对实验数据进行分析.

2 结果与讨论

2.1 氧化处理前河流水体和污水厂出水中 PFAAs 及其前体物的含量和空间分布

对日照市河流水体与污水厂出水中 15 种 PFAAs(包括碳原子数 4 ~ 14 的全氟烷基羧酸类化合物($\text{PFCA}_{\text{C}_4\sim\text{C}_{14}}$)和碳原子数为 4、6、8、10 的全氟烷基磺酸类化合物($\text{PFSA}_{\text{C}_4, 6, 8, 10}$)及 3 种 PFAAs 前体物(8:2 FTCA, FOSA, di-SAmPAP)的质量浓度进行分析, 结果如图 2 所示. 结果表明:15 种



(a) 氧化前河流与污水厂出水中 PFAAs 的质量浓度, (b) 氧化后河流与污水厂出水中 PFAAs 的质量浓度

图 2 氧化前后不同水体中 PFAAs 的质量浓度

Fig. 2 PFAAs concentrations of different water bodies before and after oxidation treatment

PFAAs 在绝大多数水样中均被检出,所以 PFAAs 在日照市河流和污水厂出水中广泛分布. 在所有样品中, 15 种 PFAAs 及其 3 种前体物的总质量浓度范围为 3.93 ~ 106.18 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1), 其中 PFOS、PFOA、PFHxS 和 PFNA 是质量浓度较高的 4 种物质, 质量浓度范围分别为 0.66 ~ 28.76、0.68 ~ 11.68、0.57 ~ 20.54 和 0.35 ~ 10.34 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 其均值分别为 4.77、3.26、2.94 和 2.55 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 所以 PFOS 和 PFOA 是质量浓度最高的两种污染物; 在绝大多数样品中 PFBA、PFDoDA、PFTTrDA 和 PFDS 的质量浓度较低或不能被检出; 而在所有样品中, 3 种前体物的质量浓度均低于 PFCA 和 PFSA, 只有 FOSA 检出率较高(表 1).

河流水样中, 氧化前 15 种 PFAAs 及其 3 种前体物的总质量浓度范围为 3.93 ~ 45.70 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 13.02 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 其中质量浓度较高的为 PFOS、PFOA、PFHxS 和 PFNA, 其值分别为 0.66 ~ 9.65、0.68 ~ 7.31、0.57 ~ 6.79 和 0.35 ~ 6.94 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 其均值分别为 2.59、2.13、1.56 和 1.49 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1). 河流 18 个采样点的总浓度具有明显的空间差异, 每一条河流下游浓度明显高于上游(图 2), 其原

因可能是河流上游的采样点主要位于农村地区, 周围没有工业污染物的排放和影响, 所以 PFAAs 的浓度较低; 如 R1 点为城市饮用水源地, 没有任何污染物排放, 所以其浓度很低; 河流下游采样点位于城区和工业区附近, 受周围工业废水和生活污水排放的影响, 所以 PFAAs 的浓度较高. 另外, 本文选取的三座污水处理厂, 其出水全部排入到附近河道中, 对河流污染物的含量可能有重要影响; 如 R12 点就是各项来水的汇集点, 该点 $\sum$ PFAAs 值最高. 所以, 河流上下游接纳污染物数量的不同可能是导致河流不同采样点 PFAAs 浓度空间差异的重要原因. 此外, 人口密度、区域工业发展程度及居民生活水平也可能影响附近水环境中全氟化合物的浓度^[6,20].

在污水厂出水中, 15 种 PFAAs 及其 3 种前体物的总质量浓度为 54.26 ~ 106.18 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 72.25 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1), 其中质量浓度最高的几种 PFAAs 为 PFOS (12.28 ~ 28.76 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 17.82 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、PFHxS (6.42 ~ 20.54 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 11.26 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、PFOA (9.18 ~ 11.68 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 10.06 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、PFNA (8.12 ~ 10.34 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 8.93 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 见表 1. 因此, 污水厂出水中

表 1 氧化处理前河流与污水处理厂废水水样中 PFAAs 及其前体物的质量浓度/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$
Table 1 Concentrations of PFAAs and their precursors in water samples of the rivers and sewage treatment plants effluents before oxidation treatment/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$

全氟烷基酸类化合物		河流			污水厂			总计 ¹⁾		
		平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值
PFAAs	PFBA	0.27	<0.31	0.82	1.83	<0.31	4.00	0.50	<0.31	4.00
	PFPeA	1.05	0.45	3.05	4.92	3.62	7.24	1.60	0.45	7.24
	PFHxA	1.37	0.32	5.11	8.01	6.03	11.82	2.32	0.32	11.82
	PFHpA	1.00	0.29	2.73	3.78	3.19	4.63	1.40	0.29	4.63
	PFOA	2.13	0.68	7.31	10.06	9.18	11.68	3.26	0.68	11.68
	PFNA	1.49	0.35	6.94	8.93	8.12	10.34	2.55	0.35	10.34
	PFDA	0.25	<0.01	0.88	0.82	0.68	1.03	0.33	<0.01	1.03
	PFUnDA	0.19	0.06	0.79	1.63	1.58	1.68	0.39	0.06	1.68
	PFDoDA	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09	<0.09
	PFTTrDA	0.01	<0.01	0.04	0.07	0.05	0.09	0.02	<0.01	0.09
	PFTeDA	0.03	<0.03	0.09	<0.03	<0.03	<0.03	0.07	<0.03	0.09
	PFBS	0.78	0.14	1.72	2.82	2.02	3.83	1.07	0.14	3.83
	PFHxS	1.56	0.57	6.79	11.26	6.42	20.54	2.94	0.57	20.54
	PFOS	2.59	0.66	9.65	17.82	12.28	28.76	4.77	0.66	28.76
	PFDS	0.02	<0.02	0.06	<0.02	<0.02	<0.02	0.04	<0.02	0.05
	$\sum$ PFAAs		12.74	3.79	45.58	71.96	54.04	105.64	21.20	3.79
PFAA _{前体物}	8:2 FTCA	<0.32	<0.32	<0.32	<0.32	<0.32	<0.32	<0.32	<0.32	<0.32
	FOSA	0.26	0.12	0.62	0.27	0.11	0.54	0.26	0.12	0.62
	di-SAmPAP	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$\sum$ PFAA _{前体物}	0.28	0.12	0.65	0.30	0.13	0.54	0.28	0.12	0.65
总计		13.02	3.93	45.76	72.25	54.26	106.18	21.48	3.93	106.18

1) 河流与污水厂出水的全部样品

PFAAs 的质量浓度明显高于河流水体. 以前的研究表明: 沈阳、南京、大连和广州的污水厂出水 $\sum$ PFAAs 及其前体物的质量浓度水平与本文结果相似^[21]. 在本文中所调查的 3 座污水厂出水都注入附近河流并最终汇入黄海, 因此, 污水厂排放是河流水体不可忽视的污染源.

对河流和污水厂出水中 8:2 FTCA、FOSA、di-SAmPAP 这 3 种物质进行分析的结果表明: 3 种前体物的质量浓度都远低于 PFCA 和 PFSA. 3 种前体物中, 只有 FOSA 被检出, 而 8:2 FTCA 和 di-SAmPAP 在所有采样点中都未被检出; 其中, 河流水体中 FOSA 的质量浓度范围为 $0.12 \sim 0.62 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $0.26 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 污水厂出水中 FOSA 的质量浓度范围为 $0.11 \sim 0.54 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $0.27 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 所以, 污水厂出水中 FOSA 的质量浓度值与河流水体相当.

2.2 氧化处理后河流水体和污水厂出水中 PFAAs 及其前体物的含量及其变化

对河流水体和污水厂出水所有样品进行羟基自由基氧化处理后发现, PFCA 的质量浓度有了显著升高, 而 PFSA 的质量浓度没有明显变化(图 3). 此结果表明, 羟基自由基氧化处理的方法可以将 PFAAs 的前体物氧化转化成 PFCA, 同时也证明前体物是水环境中 PFAAs 的潜在源. 氧化处理后水体中 PFCA 的总含量也就包括氧化前已存在的 ($\text{PFCA}_{\text{氧化前}}$) 和前体物氧化转化生成的 (ΔPFCA) 两个部分之和.

河流水体中, 碳原子数为 4 ~ 12 的 PFCA 氧化后质量浓度增加值 ($\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4} \sim \text{C12}}$) 的范围为 $3.82 \sim 11.08 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均为 $7.22 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 污水厂出水中 $\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4} \sim \text{C12}}$ 的值 $20.13 \sim 23.21 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $21.22 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 2); 其中, 在河流水体中浓度变化较大的 PFCA 分别是 PFOA ($0.55 \sim 3.20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $1.61 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、PFHxA ($0.63 \sim 1.86 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $1.12 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、PFHpA ($0.25 \sim 2.07 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 均值为 $1.10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$). 在污水厂出水中质量浓度增加较大的 PFCA 分别是 PFHxA ($6.07 \sim 7.05 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均为 $6.65 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、PFHpA ($2.35 \sim 4.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均 $3.82 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)、PFOA ($2.38 \sim 5.63 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均为 $3.49 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$). 因此, 在氧化前后 PFAAs 及其某些同系物的质量浓度变化明显,

从而说明 PFAAs 前体物在水环境中的存在.

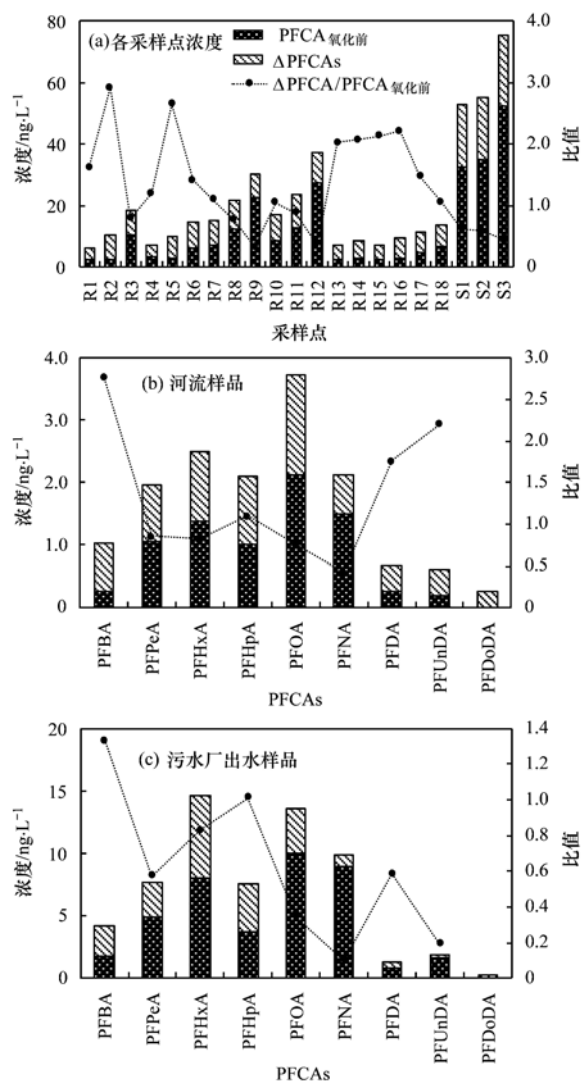


图 3 氧化处理前 PFCA 质量浓度 ($\text{PFCA}_{\text{氧化前}}$), 氧化处理后 PFCA 的浓度增加值 (ΔPFCA) 及 ΔPFCA 与 $\text{PFCA}_{\text{氧化前}}$ 的比值

Fig. 3 Average concentration of individual PFCA before oxidation treatment ($\text{PFCA}_{\text{before oxidation}}$), the increased content of PFCA (ΔPFCA) after the oxidation treatment and the ratios of ΔPFCA to $\text{PFCA}_{\text{before oxidation}}$

从以上结果也可发现, 在河流和污水厂出水所有样品中, 浓度升高最多的是碳原子数为 4 ~ 8 的 PFCA 化合物 ($\text{PFCA}_{\text{C4} \sim \text{C8}}$), 这些化合物浓度的增加值远大于碳原子数在 9 ~ 12 的 PFCA 化合物 ($\text{PFCA}_{\text{C9} \sim \text{C12}}$), 这可能由于在氧化过程中, 相比于长链化合物, 更多的前体物被转化成短链 PFCA. 然而, PFSA 的质量浓度在氧化前后并没有明显差异; 因此, 氧化后 PFAAs 前体物不能转化成 PFSA 化合物. 因此, PFAAs 前体物对水环境的影响不可忽视.

表 2 氧化处理后 PFCAs 质量浓度增加值 (ΔPFCAs)

Table 2 Increased concentrations of perfluorinated carboxylic acids upon oxidation of PFAA precursors in the samples

采样点	数值	氧化处理后 PFCA _{C4-C12} 的质量浓度增加值/μg·L ⁻¹										比率
		ΔPFBA	ΔPFPeA	ΔPFHxA	ΔPFHpA	ΔPFOA	ΔPFNA	ΔPFDA	ΔPFUnDA	ΔPFDODA	Σ ΔPFCA _{C4-C12}	$\frac{\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4-C12}}}{\sum \text{PFAAs}_{\text{氧化前}}}$
河流	平均值	0.75	0.90	1.12	1.10	1.61	0.63	0.44	0.42	0.25	7.22	12.74
	最小值	0.26	0.57	0.63	0.25	0.55	0.05	0.02	0.14	0.11	3.82	3.79
	最大值	1.90	1.38	1.86	2.07	3.20	1.80	1.22	0.88	0.38	11.08	45.52
污水厂	平均值	2.44	2.81	6.65	3.82	3.49	0.91	0.48	0.31	0.30	21.22	71.96
	最小值	0.93	0.59	6.07	2.35	2.38	0.60	0.32	0.18	0.28	20.13	54.04
	最大值	5.42	3.93	7.05	4.60	5.63	1.53	0.79	0.55	0.34	23.21	105.64
总计	平均值	0.99	1.17	1.91	1.49	1.88	0.67	0.44	0.40	0.26	9.22	21.20
	最小值	0.26	0.57	0.63	0.25	0.55	0.05	0.02	0.14	0.11	3.82	3.79
	最大值	5.42	3.93	7.05	4.60	5.63	1.80	1.22	0.88	0.38	23.21	105.64

此外,在绝大多数样品中,碳原子数多于 12 的 PFCAs 化合物 (PFTrDA 和 PFTeDA) 的质量浓度在氧化后略有下降,这与以前的研究结果一致^[18]. 有研究已证实,在基于羟基自由基氧化过程中, PFAAs 前体物的转化与全氟烷基碳链长度有关^[19,22,23]. 在碱性环境下,含 n 个碳原子的含磺酰胺的前体物可转化为碳原子数相同的 PFCAs,含 n 个碳原子的氟调聚物的前体物可转化为含 $4 \sim (n + 1)$ 个碳原子的 PFCAs^[22,23]. 本文的研究结果还可以看出,在河流的不同位置,氧化后 PFCA_{C4-C12} 的质量浓度增加量 ($\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4-C12}}$) 有明显不同,表现出明显的空间差异性(图 3);同时,同一条河流下游的 $\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4-C12}}$ 明显高于上游;例如本文涉及的付疃河位于日照市的中部,是日照市最大的河流,3 个污水处理厂出水最终全部汇入该河流,其慢速流动的性质可能有利于前体物的迁移转化与降解;因此,所有这些因素可能是导致该河流中氧化后 $\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4-C12}}$ 较高的重要原因. $\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4-C12}}$ 的最大值和最小值分布在河流的下

游和上游,此结果反映了 PFAA 前体物含量沿河流自上游向下游逐渐增加的趋势. 相比于河流水体,氧化后污水厂出水 $\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4-C12}}$ 的值更高(图 3),此结果表明污水厂排水对河流水环境 PFAAs 污染可能会有所贡献.

本文通过对 PFCAs 质量浓度的增加量 (ΔPFCAs) 与氧化前 PFCAs 化合物 (PFCA_{氧化前}) 的质量浓度之比 (ΔPFCAs/PFCA_{氧化前}) 进行了分析,揭示了 PFAAs 前体物的转化特征(图 3 和表 3). 在河流水体样品中,比值较高化合物为 PFUnDA (0.00 ~ 8.50, 平均为 2.78)、PFHxA (0.13 ~ 3.36, 平均为 1.51)、PFHpA (0.51 ~ 4.09, 平均为 1.49);在污水厂出水中,比值较高的化合物为 PFHpA (0.51 ~ 1.44, 平均为 1.08)、PFHpA (0.51 ~ 1.14, 平均为 0.93)、PFPeA (0.08 ~ 1.08, 平均为 0.72);所以,此比值在不同水体中存在明显差异. 此外,污水厂出水的 ΔPFCAs 要远高于在河流水体,而污水厂出水 ΔPFCAs/PFCA_{氧化前} 值却明显低于河流水样的值. 污水厂出水中 ΔPFCAs 较高,而比值较低,这可能由于污水处理过程中

表 3 氧化后 PFCA 的质量浓度增加量 (ΔPFCAs) 与氧化前 PFCA (PFCA_{氧化前}) 的质量浓度比值

Table 3 Ratio of the increased concentration of perfluorinated carboxylic acids upon oxidation of PFAA precursors in samples after oxidation treatment and the concentration of individual PFCAs before oxidation treatment

采样点	数值	比率 (ΔPFCAs/PFCA _{氧化前})								
		PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDODA
河流	平均值	0.58	1.15	1.51	1.49	1.00	0.83	0.09	2.78	— ¹⁾
	最小值	0.00	0.26	0.13	0.51	0.26	0.09	0.00	0.00	—
	最大值	2.65	1.93	3.36	4.09	1.98	2.14	0.44	8.50	—
污水厂	平均值	0.66	0.72	0.93	1.08	0.34	0.10	0.56	0.19	—
	最小值	0.00	0.08	0.51	0.51	0.26	0.07	0.43	0.11	—
	最大值	1.36	1.08	1.14	1.44	0.48	0.15	0.77	0.33	—
总计	平均值	0.59	1.09	1.43	1.43	0.90	0.72	0.16	2.41	—
	最小值	0.00	0.08	0.13	0.51	0.26	0.07	0.00	0.00	—
	最大值	2.65	1.93	3.36	4.09	1.98	2.14	0.77	8.50	—

1) “—”表示目标化合物浓度为 0 或小于检出限

前体物的降解所致^[20]。

总之, 在氧化处理前后, PFAAs 含量的变化揭示了水体中 PFAAs 前体物的存在; 氧化后 PFCA 浓度的增加主要是由 PFAAs 前体物的转化所致。本文只选取了 3 种典型的前体物进行探索, 在实际水环境中肯定还存在其它 PFAAs 前体物, 其转化机制还有待于进一步研究。

2.3 PFAAs 的来源分析

根据已有的研究结果, 基于全氟化合物同系物浓度的比值, 可以考察 PFAAs 的可能潜在来源, 如 PFOS/PFOA、PFHpA/PFOA、PFOA/PFNA 等之间的比值可以作为参考^[24,25]; 如 PFOS/PFOA 大于 1.0 时, 则可能存在 PFAAs 的点源污染^[25~27]。本文涉及的日照城市水体中 PFOS/PFOA 的范围为 0.99 ~ 1.75, 高于朝鲜沿海水域^[25]、太湖^[27]、长江^[28]、南四湖^[29]、密西西比河下游河段^[30]的相应值, 这说明了日照市河流附近区域可能存在点源污染。

本文中 PFOA/PFNA 的值在 1.32 ~ 2.75 之间, 根据已有的研究结果, 当 PFOA/PFNA 的值在 7 ~ 15 之间时, 水环境可能受氟化制造业直接排放的影响^[31]; 当 PFOA/PFNA 的值在 1.7 ~ 56.8 之间时, 水体可能受到 PFAAs 二次来源的影响, 如挥发性前体物降解^[32]; 而当 PFOA/PFNA 的值小于 1.5 时, 可能是仅接收挥发性前体物大气沉降的偏远地区^[33]。根据以上结论, 说明日照市水体环境可能存在 PFAAs 的二次污染源, 如挥发性前体物降解, 影响了日照市水体中全氟化合物的含量。所以, PFAAs 前体物的降解转化是日照市河流水体 PFAAs 的一个重要来源。有关具体的源解析, 需要在以后的研究中进一步探索。

3 结论

(1) 日照市河流水体和污水厂出水 15 种 PFAAs 及其 3 种前体物的总质量浓度范围为 3.93 ~ 45.70 ng·L⁻¹ 和 54.26 ~ 106.18 ng·L⁻¹; 河流水体和污水厂出水中含量占绝对优势的污染物为 PFOS、PFOA、PFHxS 和 PFNA; 污水厂出水中 PFAAs 的平均质量浓度明显高于河流水体, 污水厂出水对河流水体 PFAAs 污染可能有所贡献。

(2) 空间分布上, 不同河流和污水厂出水中 PFAAs 质量浓度差异明显; 河流上游 PFAAs 质量浓度明显低于下游; 城市生活污水和工业废水排放及污水厂出水等的汇入对河流水体 PFAAs 的污染有重要影响。

(3) 运用羟基自由基氧化处理后, 日照市河流水体和污水厂出水中 PFCA 的质量浓度显著提高, 其中以 PFCA_{C4~C12} 升高尤为明显, 而 PFSA 的质量浓度没有明显变化; 其中河流水体和污水厂出水中 $\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4~C12}}$ 的范围为 3.82 ~ 11.08 ng·L⁻¹ 和 20.13 ~ 23.21 ng·L⁻¹; 河流水体 $\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4~C12}}$ 的平均值明显低于污水厂出水; 河流水体中 $\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4~C12}}$ 下游明显高于上游, 不同河流 $\sum \Delta \text{PFCA}_{\text{C4~C12}}$ 也存在明显差异; 所以, 氧化处理前后 PFAAs 浓度的明显差异, 验证了水体环境中 PFAAs 前体物的存在; 污水厂出水可能是河流水体中 PFAAs 前体物的重要来源。

(4) 氧化处理后 PFCA_{C4~C8} 的质量浓度增加量远大于 PFCA_{C9~C12}, 氧化处理导致更多的前体物转化成短链 PFCA; 污水厂出水中前体物的转化率低于河流水体, 所以污水处理过程中可能存在前体物的降解。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, *et al.* Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(1): 32-44.
- [3] 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.
- [4] 王鑫璇, 张鸿, 王艳萍, 等. 中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(2): 703-710.
Wang X X, Zhang H, Wang Y P, *et al.* Contamination levels and exposure risk via drinking water from perfluoroalkyl acids in seven major drainage Basins of China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 703-710.
- [5] 张明, 唐访良, 俞雅云, 等. 杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3185-3191.
Zhang M, Tang F L, Yu Y Y, *et al.*, Zhou S, Zhang W. Perfluorinated compounds in snow from downtown Hangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3185-3191.
- [6] Giesy J P, Kannan K. Peer reviewed: perfluorochemical surfactants in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(7): 146A-152A.
- [7] Gewurtz S B, Martin P A, Letcher R J, *et al.* Perfluoroalkyl acids in European starling eggs indicate landfill and urban influences in Canadian terrestrial environments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52**(10): 5571-5580.
- [8] Thompson J, Lorber M, Toms L M L, *et al.* Use of simple pharmacokinetic modeling to characterize exposure of Australians

- to perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonic acid[J]. *Environment International*, 2010, **36**(4): 390-397.
- [9] 崔晓宇, 张鸿, 罗骥, 等. 深圳地区全氟辛酸磺酸的环境多介质迁移和归趋行为研究[J]. *环境科学*, 2016, **37**(8): 3001-3006.
- Cui X Y, Zhang H, Luo J, *et al.* Simulation of multimedia transfer and fate of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Shenzhen Region[J]. *Environmental Science*, 2016, **37**(8): 3001-3006.
- [10] 李法松, 倪卉, 黄涵宇, 等. 安徽省部分城市土壤中全氟化合物空间分布及来源解析[J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 327-332.
- Li F S, Ni H, Huang H Y, *et al.* Spatial distribution and source of perfluorinated compounds in urban soil from part of cities in Anhui province, China[J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 327-332.
- [11] Lee H, Mabury S A. A pilot survey of legacy and current commercial fluorinated chemicals in human sera from United States donors in 2009[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(19): 8067-8074.
- [12] Sun J X, Peng H, Hu J Y. Temporal trends of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers, and perfluorinated compounds in Chinese sturgeon (*Acipenser sinensis*) eggs (1984? 2008) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(3): 1621-1630.
- [13] Ye F, Zushi Y, Masunaga S. Survey of perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors present in Japanese consumer products[J]. *Chemosphere*, 2015, **127**: 262-268.
- [14] 刘鑫彤, 尹华, 彭辉, 等. 胞外聚合物对活性污泥吸附去除全氟辛酸磺酸(PFOS)的影响[J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3435-3441.
- Liu X T, Yin H, Peng H, *et al.* Effect of extracellular polymeric substance (EPS) on the adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto activated sludge [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3435-3441.
- [15] Rhoads K R, Janssen E M L, Luthy R G, *et al.* Aerobic biotransformation and fate of *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (*N*-EtFOSE) in activated sludge [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(8): 2873-2878.
- [16] Butt C M, Muir D C G, Mabury S A. Biotransformation pathways of fluorotelomer-based polyfluoroalkyl substances; a review[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, **33**(2): 243-267.
- [17] Ellis D A, Martin J W, De Silva A O, *et al.* Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(12): 3316-3321.
- [18] Wallington T J, Hurley M D, Xia J, *et al.* Formation of C₇F₁₅COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(3): 924-930.
- [19] Houtz E F, Sedlak D L. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(17): 9342-9349.
- [20] Ye F, Tokumura M, Islam M S, *et al.* Spatial distribution and importance of potential perfluoroalkyl acid precursors in urban rivers and sewage treatment plant effluent – case study of Tama River, Japan[J]. *Water research*, 2014, **67**: 77-85.
- [21] 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.
- [22] Pisarenko A N, Marti E J, Gerrity D, *et al.* Effects of molecular ozone and hydroxyl radical on formation of *N*-nitrosamines and perfluoroalkyl acids during ozonation of treated wastewaters[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2015, **1**(5): 668-678.
- [23] Anumol T, Dagnino S, Vandervort D R, *et al.* Transformation of polyfluorinated compounds in natural waters by advanced oxidation processes [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 1780-1787.
- [24] Simcik M F, Dorweiler K J. Ratio of perfluorochemical concentrations as a tracer of atmospheric deposition to surface waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, **39**(22): 8678-8683.
- [25] So M K, Taniyasu S, Yamashita N, *et al.* Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38**(15): 4056-4063.
- [26] Wang T Y, Khim J S, Chen C L, *et al.* Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: comparison to level of industrialization [J]. *Environment International*, 2012, **42**: 37-46.
- [27] Chen M, Wang Q, Shan G Q, *et al.* Occurrence, partitioning and bioaccumulation of emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **634**: 251-259.
- [28] Pan C G, Ying G G, Zhao J L, *et al.* Spatiotemporal distribution and mass loadings of perfluoroalkyl substances in the Yangtze River of China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **493**: 580-587.
- [29] Cao Y X, Cao X Z, Wang H, *et al.* Assessment on the distribution and partitioning of perfluorinated compounds in the water and sediment of Nansi Lake, China[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, **187**(10): 611.
- [30] Hansen K J, Johnson H O, Eldridge J S, *et al.* Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, **36**(8): 1681-1685.
- [31] Armitage J M, MacLeod M, Cousins I T. Comparative assessment of the global fate and transport pathways of long-chain perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and perfluorocarboxylates (PFCs) emitted from direct sources[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(15): 5830-5836.
- [32] Guo C S, Zhang Y, Zhao X, *et al.* Distribution, source characterization and inventory of perfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China[J]. *Chemosphere*, 2015, **127**: 201-207.
- [33] Cai M H, Yang H Z, Xie Z Y, *et al.* Per- and polyfluoroalkyl substances in snow, lake, surface runoff water and coastal seawater in Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **209-210**: 335-342.

CONTENTS

Patterns of Mortality from Air Pollutant Emissions in China's Coal-fired Power Plants	QIN Yu, ZHANG Qiang, LI Xin, <i>et al.</i> (5289)
Analysis of the Temporal and Spatial Variation of PM _{2.5} in China Based on the LUR Model	LIU Bing-jie, PENG Xiao-min, LI Ji-hong (5296)
Physicochemical Properties of the Aerosol Particles and Their Impacts on Secondary Aerosol Formation at the Background Site of the Yangtze River Delta	 HUANG Dan-dan, ZHOU Min, YU Chuan-guan, <i>et al.</i> (5308)
Analysis of Different Particle Sizes, Pollution Characteristics, and Sources of Atmospheric Aerosols During the Spring Dust Period in Beijing	YANG Yang, LI Xing-ru, CHEN Xi, <i>et al.</i> (5315)
Characteristics of Ambient VOCs at the Shuangliu Site in Chengdu, China, During Summer and Autumn	DENG Yuan-yuan, LI Jing, LI Ya-qi, <i>et al.</i> (5323)
Source Profiles and Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds from Surface Coating of Aluminum Products in Foshan, China	LI Xia, SU Wei-jian, LI Bi-xia, <i>et al.</i> (5334)
Emission Inventory and Characteristics of Anthropogenic Air Pollutant Sources in the Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (5344)
Characteristics of Particulate Matter Emissions from the Coking Process	WANG Yan-hui, ZHAO Liang, SUN Wen-qiang, <i>et al.</i> (5359)
Dry and Wet Deposition of Atmospheric Nitrogen in Small Catchments	WANG Huan-xiao, PANG Shu-jiang, WANG Xiao-yan, <i>et al.</i> (5365)
Seasonal Changes of the Pathways of Nitrogen Export from an Agricultural Watershed in China	LI Wen-chao, LEI Qiu-liang, ZHAI Li-mei, <i>et al.</i> (5375)
Dynamics and Runoff Losses of Nitrogen in Paddy Field Surface Water Under Combined Application of Biochar and Slow/Controlled-Release Fertilizer	 SI Lin-lin, ZHOU Jing-jie, WU Liang-huan, <i>et al.</i> (5383)
Indirect Nitrous Oxide Emissions from an Agricultural Headwater Stream During the Rainy Season in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, ZHU Bo (5391)
Concentration, Flux, and Emission Factor of N ₂ O in Rivers with Different Nitrogen Pollution Features	WANG Miao, LI Ya-feng, LEI Kun, <i>et al.</i> (5400)
Identification of Nitrate Pollution Sources Through Various Isotopic Methods: A Case Study of the Huixian Wetland	PENG Cong, PAN Xiao-dong, JIAO You-jun, <i>et al.</i> (5410)
Temporal and Spatial Distribution of the Soil Water δD and $\delta^{18}O$ in a Typical Karst Valley: A Case Study of the Zhongliang Mountains, Chongqing City	 WU Wei, JIANG Yong-jun, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5418)
Hydrochemical Characteristics of Groundwater and the Origin in Alluvial-proluvial Fan of Qinhe River	LIU Jiang-tao, CAI Wu-tian, CAO Yue-ting, <i>et al.</i> (5428)
Impact of Maximum Precipitation in 2017 on the Runoff Component of Reclaimed Water-Intaking River	LIAO An-ran, SONG Xian-fang, ZHANG Ying-hua, <i>et al.</i> (5440)
Spectral Evolution Characteristics of DOM in Sediment Interstitial Water During the Formation Stage of Thermal Stratification in the Main Reservoir Area of the Zhoucun Reservoir	 ZHOU Shi-lei, ZHANG Yi-ran, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (5451)
Pollution Characteristic of Ni in Sediments in the Three Gorges Reservoir	ZHANG Wei-jie, YIN Shu-hua, XU Dong-yu, <i>et al.</i> (5464)
Migration and Transformation of Mercury at Sediment-Water Interface of the Dahong Lake Reservoir in the Simian Mountains	GUO Pan, SUN Tao, YANG Guang, <i>et al.</i> (5473)
Effects of Wetland Types on Distribution of Soil Methylmercury Based on the Region of Nanweng River in the Greater Xing'an Mountains	ZHOU Xin-quan, LIU Yu-rong, LI Jing, <i>et al.</i> (5480)
Simulation of the Migration and Release Characteristics of Organophosphate Esters in Fluctuation Zone Soil of the Three Gorges Reservoir During Flooding	 YANG Ting, HE Ming-jing, YANG Zhi-hao, <i>et al.</i> (5487)
Spatial Distribution of Perfluoroalkyl Acids and Transformation of Their Precursors in River Water Samples and Effluents of Wastewater Treatment Plants in a Typical Tourism City	 WANG Shi-liang, SUN Jian-shu, YANG Yue-wei, <i>et al.</i> (5494)
Purification Efficiency and Microbial Characteristics of Four Biofilters Operated Under Different Conditions	JIANG Xiao-liang, LI Meng, ZHANG Shao-hui, <i>et al.</i> (5503)
Effects of Manganese on the Growth and Fluorescence Induction Kinetics of <i>Conticribra weisflogii</i>	WANG Mu-lan, JIANG Yue-lu (5514)
Distribution and Factors Affecting <i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> in Guangdong Reservoirs	LEI Min-ting, PENG Liang, HAN Bo-ping, <i>et al.</i> (5523)
Removal of Humic Acid from Water by Magnetic Chitosan-Grafted Polyacrylamide	YOU Wen, LIU Hai-cheng, CAO Jia-wei, <i>et al.</i> (5532)
Ozone-Biological Activated Carbon for Advanced Removal of Typical Persistent Organic Pollutants from Micro-Polluted Source Water in the Yangtze Delta Region	 LAN Ya-qiong, LIU Rui, MA Zheng-jie, <i>et al.</i> (5541)
Color and Nitrogen Removal from Synthetic Dye Wastewater in an Integrated Hydrolysis/Acidification and Anoxic/Aerobic Process	GU Meng-qi, YIN Qi-dong, LIU Ai-ke, <i>et al.</i> (5550)
Removal Characteristics of High Concentrations of Perchlorate Using a "Heterotrophic Sulfur Autotrophic" Combination Process	LIU Ying-nan, TAO Hua-qiang, SONG Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5558)
Rapid Start-up of a Nitrite-Dependent Methane Anaerobic Oxidation Reaction Under Static Pressure Conditions	WANG Yi-nan, HU Zhen, RU Dong-yun, <i>et al.</i> (5565)
Optimization of the Flow Distribution Ratio and Mechanism of Nitrogen Removal in a Multi-level AO Coupled Flow Biochemical Process	WANG Fan, LI Jun, BIAN De-jun, <i>et al.</i> (5572)
High-rate Nitrogen Removal in a Two-stage Partial Nitrification-ANAMMOX Process Under Mainstream Conditions	LIU Wen-ru, YANG Dian-hai, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (5580)
Effects of Different Substrate Concentrations on the Short-term Storage of ANAMMOX Bacteria	GAO Xue-jian, ZHANG Jie, LI Dong, <i>et al.</i> (5587)
Optimization of the Mainstream Anaerobic Ammonia Oxidation Process and Its Changes of the Microbial Community	FU Kun-ming, FU Chao, LI Hui, <i>et al.</i> (5596)
Granular Characteristics of Anaerobic Ammonia Oxidation Sludge During the Recovery Process	CHEN Fang-min, GU Cheng-wei, HU Yu-ting, <i>et al.</i> (5605)
Characterization of a Newly Isolated Strain <i>Pseudomonas</i> sp. N3 for Denitrification at Low Temperature	LU Jun-ling, CHEN Hui-ping, XIAO Lin (5612)
Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk of Soil from Reclaimed Industrial Sites and Surrounding River Sediments	WU Jian, WANG Min, ZHANG Hui-peng, <i>et al.</i> (5620)
Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals for Different Types of Land Use and Evaluation of Human Health	LI Chun-fang, CAO Jian-fei, LÜ Jian-shu, <i>et al.</i> (5628)
Soil Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of As at a Large-scale Arsenic Slag-contaminated Site	LIU Geng, SHI Ying, TIAN Hai-jin, <i>et al.</i> (5639)
Relationship Between the Bacterial Abundance and Production with Environmental Factors in a Subtropical Karst Reservoir	XIN Sheng-lin, LIANG Yue-ming, PENG Wen-jie, <i>et al.</i> (5647)
Structure Analysis of Arbuscular Mycorrhizal in Roots from Different Shrubs in Karst Regions	LIANG Yue-ming, SU Yi-rong, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (5657)
Effects of Stimulated Nitrogen Deposition on the Bacterial Community Structure of Semiarid Temperate Grassland	LI Zong-ming, SHEN Ju-pei, ZHANG Li-mei, <i>et al.</i> (5665)
Effect of Phosphorus Addition on the Abundance of Autotrophic CO ₂ -Fixation Microorganisms in Rhizospheric Soil from a Phosphorus-Limited Paddy Field	 BAI Jing, LI Yi-fei, LIU Shou-long, <i>et al.</i> (5672)
Effects of Varying Long-term Fertilization on Organic Carbon Mineralization and Priming Effect of Paddy Soil	MA Xin, WEI Liang, TANG Mei-liang, <i>et al.</i> (5680)
Relationship Between the Vegetation Community and Soil Nutrient and Enzyme Activity During the Restoration of Abandoned Land in the Loess Hilly Region	 QIAO Wen-jing, DAI Yin-yue, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (5687)
Degradation of Pentachlorophenol by Fulvic Acid in a Municipal Solid Waste Landfill	LIU Si-jia, HE Xiao-song, ZHANG Hui, <i>et al.</i> (5699)
Effect of CO ₂ Doubling and Different Plant Growth Stages on Rice Carbon, Nitrogen, and Phosphorus and Their Stoichiometric Ratios	 TANG Mei-ling, XIAO Mou-liang, YUAN Hong-zhao, <i>et al.</i> (5708)
Assessment of Medical Waste Disposal Technologies Based on the AHP	XU Xiao-fang, TAN Quan-yin, LIU Li-li, <i>et al.</i> (5717)
Livestock and Poultry Faeces Nitrogen Loading Rate and Its Potential Return to Farmland in China	LIU Xiao-yong, WANG Xiu-bin, LI Shu-tian (5723)