

百方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.4
第40卷 第4期

目次

南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态 于兴娜, 时政, 马佳, 李梅, 龚克坚(1521)

西安市PM_{2.5}中碳质气溶胶污染特征 牟臻, 陈庆彩, 王羽琴, 沈振兴, 华晓羽, 张梓萌, 孙浩堯, 王玛敏, 张立欣(1529)

太原市冬季PM_{2.5}化学组分特征与来源解析 刘素, 马彤, 杨艳, 高健, 彭林, 曹力媛, 逢妮妮, 张浩杰(1537)

郑州市大气细颗粒物中水溶性离子季节性变化特征及其源解析 闫广轩, 张靖雯, 雷豪杰, 黄海燕, 唐明双, 曹治国, 李云蓓, 樊静, 王跃思, 李怀刚(1545)

珠海市郊区大气PM_{2.5}中元素特征及重金属健康风险评价 杨毅红, 贾燕, 卞国建, 于晓巍, 钟昌琴, 全鼎余(1553)

一次沙尘事件对沿海及海洋大气气溶胶中金属粒径分布的影响 金同俊, 祁建华, 郝梓延, 林学辉(1562)

基于SOA转化机制的沧州市重点企业秋冬季大气污染模拟 高爽, 伯鑫, 马岩, 雷团团, 王刚, 李时蓓, 陆朝阳, 毛娜, 郝明亮, 黄向峰(1575)

京津冀大气污染变化规律及其与植被指数相关性分析 孙爽, 李令军, 赵文吉, 齐梦溪, 田欣, 李珊珊(1585)

2015~2017年北京及近周边平房燃煤散烧及其污染排放遥感测算 赵文慧, 李令军, 鹿海峰, 姜磊, 张立坤, 王新辉, 邱昀(1594)

基于地基遥感的杭州地区气溶胶光学特性 齐冰, 车慧正, 徐婷婷, 杜荣光, 胡德云, 梁卓然, 马千里, 姚杰(1604)

四川省人为源挥发性有机物组分清单及其臭氧生成潜势 周子航, 邓也, 谭钦文, 吴柯颖, 宋丹林, 黄凤霞, 周小玲(1613)

餐饮源挥发性有机物组成及排放特征 高雅琴, 王红丽, 许睿哲, 景盛翱, 刘跃辉, 彭亚荣(1627)

广州番禺大气成分站一次典型光化学污染过程PAN和O₃分析 邹宇, 邓雪娇, 李菲, 殷长泰(1634)

北京市典型道路扬尘化学组分特征及年际变化 胡月琪, 李萌, 颜旭, 张超(1645)

南昌市扬尘PM_{2.5}中多环芳烃的来源解析及健康风险评价 于瑞莲, 郑权, 刘贤荣, 王珊珊, 赵莉斯, 胡恭任(1656)

道路扬尘排放因子建立方法与应用 樊守彬, 杨涛, 王凯, 李雪峰(1664)

现实工况下挖掘机电尾气排放特征分析 马帅, 张凯山, 王帆, 庞凯莉, 朱怡静, 李臻, 毛红梅, 胡宝梅, 杨锦锦, 王斌(1670)

雾-霾天人体平均呼吸高度处不同粒径气溶胶的微生物特性 杨唐, 韩云平, 李琳, 刘俊新(1680)

霾天能见度参数化方案改进及预报效果评估 赵秀娟, 李梓铭, 徐敬(1688)

支持向量机回归在臭氧预报中的应用 苏筱倩, 安俊琳, 张玉欣, 梁静舒, 刘静达, 王鑫(1697)

基于中国电网结构及一线典型城市车辆出行特征的PHEV二氧化碳排放分析 郝旭, 王贺武, 李伟峰, 欧阳明高(1705)

岩溶槽谷区地下河硝酸盐来源及其环境效应:以重庆龙凤槽谷地下河系统为例 段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 曾泽, 王正雄, 吴韦, 彭学义, 刘九缠(1715)

胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险 刘成, 孙翠竹, 张智, 唐燎, 邹亚丹, 徐擎擎, 李锋民(1726)

湛江湾沉积物中六六六(HCHs)、滴滴涕(DDTs)有机氯农药的分布特征与风险评估 彭诗云, 彭平安, 孔德明, 陈法锦, 于赤灵, 李嘉诚, 梁宇钊, 宋建中(1734)

生态净化系统中DOM光学特性及影响因素分析:以盐龙湖春季为例 马睿, 李璇, 王莲, 王家新, 马卫星, 丁成, 吴向阳(1742)

溶解性有机物(DOM)与区域土地利用的关系:基于三维荧光-平行因子分析(EEM-PARAFAC) 李昀, 魏鸿杰, 王侃, 张招招, 于旭彪(1751)

汉丰湖流域农业面源污染氮磷排放特征分析 谢经朝, 赵秀兰, 何丙辉, 李章安(1760)

基于RZWQM模型模拟太行山低山丘陵区农田土壤硝态氮迁移及淋溶规律 郑文波, 王仕琴, 刘丙霞, 雷玉平, 曹建生(1770)

澜沧江流域梯级水库建设下水体营养盐和叶绿素a的空间分布特征 程豹, 望雪, 马金川, 杨正健, 刘德富, 马骏(1779)

福州地区海湾和河口潮汐沼泽湿地秋季上覆水营养盐分布特征 何露露, 杨平, 谭立山, 仝川, 黄佳芳(1788)

尾水受纳河流中PhACs在传统水相中的分布及环境风险 王硕, 刘建超, 郑超亚, 张吉琛, 许嘉诚, 徐莹莹, 陆光华(1797)

绿色屋顶雨洪调控能力与效益评价 李俊生, 尹海伟, 孔繁花, 陈佳宇, 邓金玲(1803)

超声活化过硫酸盐降解水中典型臭味 孙昕, 孙杰, 李鹏飞, 汤加刚, 杨晴, 唐晓(1811)

金属有机框架MIL-53(Fe)可见光催化还原水中U(VI) 闫增元, 刁海玲, 袁立永(1819)

覆盖材料对洱海不同湖区沉积物溶解态有机磷和无机磷释放影响及差异 龚佳健, 倪兆奎, 肖尚斌, 赵海超, 席银, 王圣瑞(1826)

气氧化铜改性介孔稻壳生物炭除磷性能 许润, 石程好, 唐倩, 石稳民, 康建雄, 任拥政(1834)

改性污泥基生物炭的性质与重金属吸附效果 陈坦, 周泽宇, 孟瑞红, 刘彦廷, 王洪涛, 陆文静, 金军, 刘颖(1842)

纳米磁性磷酸二氢钙对Cd的吸附、回收与再生 李玉娇, 杨志敏, 陈玉成, 黄磊, 唐海燕(1849)

赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制 黄绍福, 叶捷, 周顺桂(1857)

微藻膜反应器处理海水养殖废水性能及膜污染特性 马航, 李之鹏, 柳峰, 徐仲, 尤宏, 王芳, 陈其伟(1865)

生活污水预沉淀-SNAD颗粒污泥工艺小试 李冬, 崔雅倩, 赵世勋, 刘志诚, 张杰(1871)

生活污水与人工配水对好氧颗粒污泥系统的影响 李冬, 王樱桥, 李帅, 张杰, 王玉刚(1878)

硫磺/硫酸铁自养反硝化系统脱氮性能 周娅, 买文宁, 梁家伟, 代吉华, 牛颖, 李伟利, 唐启(1885)

异养硝化细菌Pseudomonas putida YH的脱氮特性及降解动力学 汪旭晖, 杨垒, 任勇翔, 陈宁, 肖倩, 崔坤, 郇丹(1892)

污泥龄及pH值对反硝化除磷工艺效能的影响 韦佳敏, 黄慧敏, 程诚, 蒋志云, 刘文如, 沈耀良(1900)

盐度条件下ANAMMOX-EGSB反应器颗粒污泥微生物群落 王晗, 李瀚翔, 陈猷鹏, 郭劲松, 晏鹏, 方芳(1906)

内源磷PHA的贮存对混合菌群耐低温特性的影响 杨建鹏, 张健, 田晴, 朱艳彬, 李方, Wolfgang Sand(1914)

中国市政污泥中磷的含量与形态分布 王超, 刘清伟, 职音, 程柳, 王宁, 李彩丹, 毛宇翔(1922)

广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价 王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪(1931)

长江上游典型农业源溪流溶存氧化亚氮(N₂O)浓度特征及影响因素 田琳琳, 王正, 胡磊, 任光前, 朱波(1939)

内蒙古河套灌区不同盐碱程度土壤CH₄吸收规律 杨文柱, 焦燕, 杨铭德, 温慧洋(1950)

水稻光合碳在植株-土壤系统中分配与稳定对施磷的响应 王莹莹, 肖谋良, 张昀, 袁红朝, 祝贞科, 葛体达, 吴金水, 张广才, 高晓丹(1957)

土壤水分和温度对西南喀斯特棕色石灰土无机碳释放的影响 徐学池, 黄媛, 何寻阳, 王桂红, 苏以荣(1965)

黄土丘陵区侵蚀坡面土壤微生物量碳时空动态及影响因素 覃乾, 朱世硕, 夏彬, 赵允格, 许明祥(1973)

农用地土壤抗生素组成特征与积累规律 孔晨晨, 张世文, 聂超甲, 胡青青(1981)

生物发酵制药VOCs与臭味治理技术研究与发展 王东升, 朱新梦, 杨晓芳, 焦茹媛, 赵珊, 宋荣娜, 吕明晗, 杨敏(1990)

《环境科学》征订启事(1612) 《环境科学》征稿简则(1787) 信息(1663, 1796, 1833)

广州市售水产品中全氟烷基化合物的污染特征和安全风险评价

王旭峰, 王强, 黎智广, 黄珂, 李刘冬, 赵东豪*

(中国水产科学研究院南海水产研究所, 农业农村部水产品加工重点实验室, 广东省渔业生态环境重点开放实验室, 广州 510300)

摘要: 为调查广州市售水产品中全氟烷基化合物(perfluorinated alkylated substances, PFASs)的污染特征, 采集鱼类、甲壳类和头足类等6类254个样品, 采用超高效液相色谱串联质谱法测定23种PFASs的含量。不同种类样品的PFASs总检出率为93.5%~100%, 鱼类和甲壳类的含量较高。鱼类中检出了13种PFASs组分, 但鲍鱼仅检出6种, 种类差异明显。全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛烷羧酸(PFOA)的检出率最高, 分别为76.8%和75.6%, 为PFASs的特征污染组分。PFOS的含量为0.19~192.27 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, 明显高于其它组分, 污染贡献率达35.15%。与鱼类、甲壳类、头足类和加工制品中PFOS的污染贡献率最高不同, 海珍品中污染贡献率最高的是全氟丁酸(PFBA), 样品组分污染特征表现出明显的种类差异性。风险评估结果表明, 广州市售水产品中PFOA和PFOS对人的潜在健康风险低。

关键词: 全氟烷基化合物(PFASs); 污染特征; 种类差异; 安全风险评价; 水产品

中图分类号: X171.5 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1931-08 DOI: 10.13227/j.hjkk.201809113

Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou

WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, HUANG Ke, LI Liu-dong, ZHAO Dong-hao*

(Key Laboratory of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture, Guangdong Provincial Key Laboratory of Fishery Ecology Environment, South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China)

Abstract: To investigate the contamination characteristics of PFASs in aquatic products, 254 samples belonging to 6 species, including fishes, crustaceans, cephalopods, etc., were collected from Guangzhou, and 23 PFASs were determined by UPLC-MS/MS. The total detection rates of the various sample species ranged from 93.5% to 100%, and the concentrations of PFASs were relatively higher in the fishes and crustaceans. 13 PFAS components were detected in the fish samples, but only 6 PFAS components were detected in haliotis samples, and obvious differences were observed among the different species sampled. PFOA and PFOS were the predominant pollutants, with detection rates of 75.6% and 76.8%. The concentrations of PFOS were in the range of 0.19-192.27 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, which were obviously higher than those of the other PFAS components, and their total contamination contribution factor reached the highest percentage of 35.15%. PFOS was a major contributing factor to the PFAS contamination of fishes, crustaceans, siphonopods, and processed products; however, the predominant pollutant in Haliotis samples was PFBA. The results of the risk assessment indicated that the concentrations of PFOA and PFOS would not give rise to timely harm to the consumers.

Key words: perfluorinated alkylated substances (PFASs); contamination characteristics; species variation; risk assessment; aquatic products

全氟烷基化合物(perfluorinated alkylated substances, PFASs)是一类人工合成的直链或支链有机氟化物, 因其独特的化学稳定性、热稳定性、高表面活性和疏水疏油性质, 被广泛用于食品包储材料、造纸、纺织品、洗涤剂、皮革、食品接触材料等生活消费的产品^[1~3]。工业生产中大量使用和持续排放到环境中的PFASs, 会通过食物链的传递放大效应在生物体内富集^[4]。PFASs以其环境持久性、高生物蓄积性和多种毒性效应, 呈现出全球性生态系统污染的趋势, 已成为一类新型有机污染物^[5], 对人体健康具有潜在危害而引起国际社会的高度关注^[6]。2009年9月5日联合国环境规划署日内瓦会议上, 将全氟辛烷磺酸(盐)和全氟辛基磺酰

氟列入《斯德哥尔摩公约》管控物质名单, 限制其在全球范围内的使用^[7]。2010年3月17日欧盟委员会颁布2010/161/EU号议案, 提议对动物源食品中的PFASs进行监控^[8]。

国内关于PFASs的污染状况研究, 多围绕环境水体、表层沉积物和土壤等中的时空分布和污染特征方面展开^[9~14], 而鸡蛋^[15]、动物肝脏^[16]和水产品^[17,18]中以PFASs检测方法的研究报道为主。目前,

收稿日期: 2018-09-13; 修订日期: 2018-10-02

基金项目: 科技基础性工作专项(2014FY230100)

作者简介: 王旭峰(1985~), 男, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为水产品质量安全检测与风险分析, E-mail: spring834050625@sina.com

* 通信作者, E-mail: donghaozhao@126.com

国外许多学者研究了天然湖泊和海域中野生鱼类和上市水产品中 PFASs 的残留特征和污染水平. 瑞典维纳恩湖、波罗海域鱼类^[19]、西班牙加泰罗尼亚地区的水产品^[20]、地中海区域^[21]以及德国野生鱼类^[22], 含量水平最高的 PFASs 组分都是 PFOS, 而 PFOA 的含量相对较低. 国内有研究人员调查了珠三角部分城市的海捕鱼类、贝类等水产品^[23-25]以及西沙群岛和黄岩岛周围珊瑚礁区域鱼类^[26]中 PFASs 的污染特征. PFOS 在海捕鱼和贻贝中检出率和含量相对较高, 为南海区域特征性的 PFASs 组分.

本文旨在对广州市售的水产品(鱼类、贝类、甲壳类、头足类、海珍品和加工制品)中 23 种 PFASs 的污染分布特征和样品种类污染差异性作初步研究, 并评估了水产品中 PFOA 和 PFOS 的食用安全风险.

1 材料与amp;方法

1.1 样品采集与制备

2017 年 8 ~ 10 月, 从广州市的批发市场、农贸市场和超市, 采集了鱼类、贝类、甲壳类、头足类、海珍品和加工制品等 6 类 254 个样品. 鱼类样品沿背脊两侧取肌肉部分, 刮鳞片、去皮; 虾去除头、尾、壳及肠腺, 取肌肉部分; 蟹只取可食部分; 贝类开壳, 取软体组织(含内脏). 将样品切块, 用绞肉机制成肉泥状, -20°C 保存. 加工制品剪碎, 研磨成粉末状, 4°C 保存.

1.2 仪器与试剂

Acquity I-Class/Xevo TQS 超高效液相色谱串联三重四级杆质谱仪(美国 Waters 公司); 高速冷冻离心机 Micro 21(美国 Thermo 公司); MS3 旋涡混合器(德国 IKA 公司); 超纯水制备仪(美国 Millipore 公司); N-EVAP 氮吹仪(美国 Organomation 公司).

全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一烷酸(PFUdA)、全氟十二烷酸(PFDoA)、全氟十三烷酸(PFTrDA)、全氟十四烷酸(PFTeDA)、全氟十八烷酸(PFODA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟庚酸磺酸(PFHpS)、全氟辛酸磺酸(PFOS)、全氟辛烷磺酰胺(PFOSA)、*N*-甲基全氟辛烷磺酰胺(*N*-MeFOSA)、*N*-乙基全氟辛烷磺酰胺(*N*-EtFOSA)、*N*-甲基全氟辛烷磺酰胺乙醇(*N*-MeFOSE)、*N*-乙基全氟辛烷磺酰胺乙醇(*N*-EtFOSE)和内标物 $^{13}\text{C}_4$ -全氟辛酸(MPFOA)、 $^{13}\text{C}_4$ -全氟辛酸磺酸(MPFOS)和 $^{13}\text{C}_8$ -全氟

辛烷磺酰胺(M8FOSA)均由 Wellington Laboratories 公司生产($50\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$); 甲酸、乙腈及乙酸铵(色谱纯)购自美国 Thermo Fisher 公司; C_{18} 吸附剂($50\ \mu\text{m}$)购自天津博纳艾杰尔科技有限公司; 石墨化炭黑($120\sim 140$ 目)购自德国 CNW 科技有限公司; 氯化钠、无水硫酸镁(分析纯)购自广州化学试剂厂; 实验用水为 Milli-Q 超纯水.

1.3 样品前处理

1.3.1 提取

准确称取(5.00 ± 0.05)g 样品, 于 50 mL 聚丙烯离心管中, 加入内标物各 10 ng, 再加入 5 mL 超纯水, 漩涡混合. 加入 10 mL 2% 甲酸乙腈溶液, 高速均质 1 min, 再加入 5 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠, 立刻漩涡混合(避免硫酸镁结块), $8000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 冷冻离心 5 min. 转移上清液至 15 mL 聚丙烯离心管中, 待净化.

1.3.2 净化

准确称取 1.5 g 无水硫酸镁、200 mg C_{18} 填料和 100 mg 石墨化炭黑, 于装有待净化提取液的 15 mL 离心管中, 漩涡混合 1 min, 室温静置 5 min, $8000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min. 净化后的提取液, 40°C 水浴, 氮气吹干, 1 mL 甲醇: $5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵水溶液(1:1, 体积比)溶解, $12000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 高速冷冻离心 15 min, 过 $0.22\ \mu\text{m}$ 滤膜, UPLC-MS/MS 测定.

1.4 测定条件

1.4.1 色谱条件

色谱柱: Phenomenex Kinetex C_{18} ($100\ \text{mm}\times 2.1\ \text{mm}$, $1.7\ \mu\text{m}$); 柱温: 40°C ; 进样量: $10\ \mu\text{L}$; 流速: $0.4\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 流动相: 含 0.1% 甲酸的 $5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液(A)和乙腈(B). 梯度洗脱程序: $0\sim 0.8\ \text{min}$, 5% A; $0.8\sim 2.5\ \text{min}$, 5% ~ 90% A; $2.5\sim 3.5\ \text{min}$, 90% A; $3.5\sim 3.6\ \text{min}$, 90% ~ 5% A; $3.6\sim 5\ \text{min}$, 5% A.

1.4.2 质谱条件

离子源:电喷雾电离(ESI); 扫描方式:负离子扫描; 离子源温度: 120°C ; 毛细管电压: $3.0\ \text{kV}$; 脱溶剂气温度: 350°C ; 脱溶剂气流量: $750\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$; 碰撞气流速: $0.15\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 锥孔反吹气流量: $150\ \text{L}\cdot\text{h}^{-1}$; 监测方式:多反应监测(multiple-period MRM), 详细参数见表 1.

1.5 质量控制

为防止实验过程引入过高的背景值, 避免使用聚四氟乙烯材质的色谱管路和器皿, 更换色谱管路为 PEAK 管或不锈钢材质管路^[18,27]. 液相系统混合器和进样器之间串联一根与色谱分离相同填料的短柱, 来捕集延迟液相系统背景干扰. 控制样品前处

理过程可能带入的外源性污染, 考察试剂空白中各待测物的含量, 发现低于检出限, 对样品定量结果无干扰. 以 20 个样品为 1 批次, 每批次样品测定时, 做空白样品加标实验, 采用至少 5 个质量浓度

点标准曲线校正, 同位素内标法定量. 23 种 PFASs 的加标回收率为 62.5% ~ 117%, 相对标准偏差为 5.3% ~ 14.0%, 标准曲线线性相关系数大于 0.99, 满足样品分析要求.

表 1 目标分析物 MRM 质谱采集参数¹⁾

Table 1 MRM parameters of the targeted analytes

PFASs	内标物	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	锥孔电压/V	碰撞能量/eV
PFBA	MPFOA	213.0	169.0*	14	8
PFPeA	MPFOA	263.0	69.0, 219.0*	14	25, 8
PFHxA	MPFOA	313.0	119.0, 269.0*	14	14, 16
PFHpA	MPFOA	363.0	169.0, 319.0*	10	12, 18
PFOA	MPFOA	412.8	169.0, 369.0*	14	18, 18
PFNA	MPFOA	463.0	219.0, 419.0*	11	12, 18
PFDA	MPFOA	513.0	219.0, 469.0*	14	13, 20
PFUdA	MPFOA	563.0	269.0, 519.0*	22	14, 20
PFDoA	MPFOA	613.0	169.0, 569.0*	25	20, 22
PFTTrDA	MPFOA	663.0	169.0, 619.0*	18	18, 22
PFTeDA	MPFOA	713.0	169.0, 669.0*	28	18, 22
PFHxDA	MPFOA	813.0	169.0, 769.0*	32	19, 20
PFODA	MPFOA	913.0	169.0, 869.0*	15	25, 12
PFBS	MPFOS	299.0	80.1*, 90.0	49	30, 19
PFHxS	MPFOS	399.0	80.1*, 99.0	32	26, 22
PFHpS	MPFOS	449.0	80.1*, 99.0	32	48, 35
PFOS	MPFOS	498.9	80.1*, 99.0	58	48, 40
PFDS	MPFOS	599.0	80.1*, 99.0	62	55, 45
PFOSA	M8FOSA	498.0	78.0*, 169.0	30	36, 28
N-MeFOSA	M8FOSA	512.0	169.0*, 219.0	59	25, 24
N-EtFOSA	M8FOSA	526.0	169.0*, 219.0	59	25, 24
N-MeFOSE	M8FOSA	616.0	59.1*	20	32
N-EtFOSE	M8FOSA	630.0	59.1*	20	31
MPFOA	—	417.0	372.0	18	20
MPFOS	—	503.0	80.0	66	40
M8FOSA	—	506.0	78.0	42	35

1) * 表示定量离子(quantitative ion)

1.6 安全风险评价

人体暴露于 PFASs 的健康风险通过危害指数 (hazard ratios, HR) 评价, HR 是人体对食品的平均日摄入量 (average daily intake, ADI) 与 PFASs 参考剂量值 (reference dose, RfD) 的比值^[28]. 目前, 除了 PFOS 和 PFOA, 其它的 PFASs 组分还没有标准参考剂量值. 本研究按照美国环境保护署 (US EPA) 规定的致癌因子及 RfD 来评估广州市售水产品中 PFOS 和 PFOA 的潜在健康风险.

具体评价公式为:

$$\text{ADI} = \text{水产品摄入量} [\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}, \text{湿重}] \times \text{PFASs 的含量} (\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}, \text{湿重})$$

$$\text{HR} = \text{ADI/RfD}$$

式中, HR > 1, 表明人体暴露污染物具有潜在健康

风险; HR < 1 则表明健康风险较低.

2 结果与讨论

2.1 PFASs 的污染特征

2.1.1 总体检出情况

调查的 254 份样品中检出了 13 种 PFASs 组分 (检出限均为 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), 包括 10 种全氟烷基羧酸 (PFBA、PFHpA、PFHxA、PFOA、PHNA、PFDA、PFUdA、PFDoA、PFTTrDA、PFTeDA)、2 种全氟烷基磺酸 (PFBS 和 PFOS) 和 1 种全氟烷基磺酰胺 (PFOSA), 见表 2. 其余 10 种 PFASs 组分未检出.

PFOA 和 PFOS 的检出率明显高于其它 PFASs 组分, 分别为 75.6% 和 76.8%, 样品中最高含量分别为 2.03 和 $15.80 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. 检出率较高的组分有

PFBA(40.2%)、PFDA(52.0%)、PFNA(66.5%)、PFTTrDA(48.0%)、PFOSA(56.7%)和PFUdA(63.4%);其它PFASs组分的检出率为11.0%~23.6%.

检出的13种PFASs中,PFOS除检出率最高外,其含量介于0.01~15.80 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均为0.99 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,检出总量(\sum PFOS)达192.27

$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,明显高于其它组分,为主要污染物. PFOA的检出率虽较高,但含量较低,为0.01~2.03 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,平均含量仅为0.08 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, \sum PFOA为16.17 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.其余11种组分的平均含量为0.07~0.38 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, \sum PFAS_{单组分}为3.07~63.47 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$,且含量最高的多为加工制品,提示加工过程中可能引入PFASs污染.

表2 PFASs的总体检出结果

Table 2 Total detection results of the PFASs

PFASs	检出总数	检出率/%	最高含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	平均含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	\sum PFAS/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
PFBA	102	40.2	3.18	0.23	23.16
PFHxA	28	11.0	2.03	0.27	63.47
PFHpA	45	17.7	0.22	0.07	3.07
PFOA	192	75.6	2.03	0.08	16.17
PFNA	169	66.5	11.48	0.28	46.71
PFDA	132	52.0	11.22	0.30	39.48
PFUdA	161	63.4	8.06	0.35	56.07
PFDaA	60	23.6	0.57	0.11	6.66
PFTTrDA	122	48.0	6.95	0.37	45.31
PFTeDA	47	18.5	0.77	0.12	5.61
PFBS	57	22.4	6.86	0.38	21.53
PFOS	195	76.8	15.80	0.99	192.27
PFOSA	144	56.7	2.30	0.18	26.07

2.1.2 污染物组分特征

13种PFASs占检出总量的质量分数见图1,从高到低顺序为:PFOS(35.15%)>PFHxA(11.60%)>PFUdA(10.25%)>PFNA(8.54%)>PFTTrDA(8.28%)>PFDA(7.22%)>PFOSA(4.77%)>PFBA(4.23%)>PFBS(3.94%)>PFOA(2.96%)>PFDaA(1.22%)>PFTeDA(1.03%)>PFHpA(0.81%).PFOS的污染贡献率最高,达35.15%,远高于其它组分,为PFASs的特征污染因子.

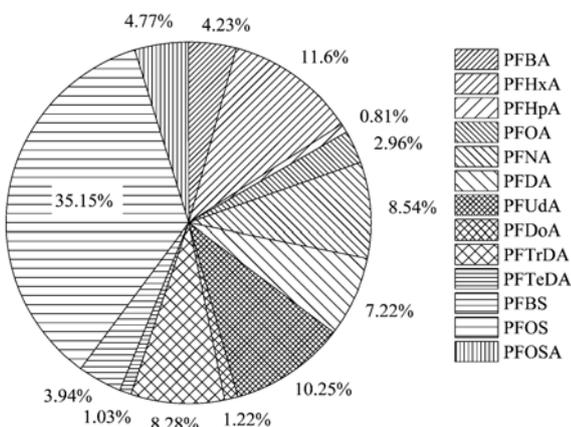


图1 污染物组分所占质量分数

Fig. 1 Percentages of the contamination components

2.1.3 污染物组分含量之间的相关性

用SPSS 19.0软件对样品中检出组分的含量相关性进行统计分析,使用Spearman相关系数

来分析主要污染物组分PFOA、PFOS和PFOSA与其它12种PFASs组分含量的相关性(见表3).样品含量以湿重计,PFOA与10种组分(PFBA和PFHpA除外)呈现明显的相关性,PFOS与11种组分(PFHpA除外)存在明显的相关性,而PFOSA则与除PFBA外的11种组分存在明显的相关性.PFOS与PFOA、PFOSA呈现极显著的正相关性,说明这些样品可能遭受该区域相同来源PFASs的暴露污染^[24,25].

2.2 样品种类污染特征差异性

2.2.1 样品总体检出差异性

23种PFASs在6类水产品中检出的种类、含量最高的组分和总检出率存在差异(见表4).检出PFASs组分种类的顺序为:鱼类、甲壳类(13种)>头足类(12种)>加工制品(11种)>贝类(10种)>海珍品(鲍鱼)(6种).除加工品外,其它种类样品的总检出率均为100%.鱼类、甲壳类和头足类中含量最高的组分均为PFOS,贝类、海珍品和加工品中则分别为PFHxA、PFBA和PFDA.

6类样品单个组分的含量,包括检出总量(\sum PFAS)与平均含量,除海珍品中含量最高的是 \sum PFBA(3.00 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)、贝类中最高的是 \sum PFHxA(6.46 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)外,其它4类样品含量

最高的均为 \sum PFOS (见表 5)。鱼类和甲壳类中 PFHxA、PFNA、PFDA、PFUdA 和 PFTTrDA 等 5 种组

分的检出总量高于其它类别样品, PFBS 则在贝类中的含量明显高于其它 5 类样品(见图 2)。

表 3 PFASs 组分单体间的相关性¹⁾

Table 3 Spearman correlation analysis for the PFASs components

	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFNA	PFOA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA	PFTeDA	PFBS	PFOS	PFOSA
PFBA	1	-0.183**	0.081	-0.395**	-0.038	-0.270	-0.271**	-0.317**	0.158**	-0.233**	-0.033	-0.123**	-0.093
PFHxA		1	-0.015	0.267**	0.158**	0.234**	0.217**	0.394**	0.083	0.195**	-0.095	0.213**	0.187**
PFHpA			1	-0.242**	-0.106	-0.261**	-0.304**	-0.126*	-0.138*	-0.167**	0.034	-0.087	-0.244**
PFNA				1	0.441**	0.732**	0.704**	0.473**	0.177**	0.528**	-0.010	0.547**	0.377**
PFOA					1	0.415**	0.469**	0.253**	0.127*	0.364**	-0.219**	0.368**	0.198**
PFDA						1	0.846**	0.626**	0.408**	0.640**	-0.057	0.779**	0.621**
PFUdA							1	0.556**	0.427**	0.630**	-0.042	0.659**	0.560**
PFDoA								1	0.443**	0.634**	-0.180**	0.605**	0.625**
PFTTrDA									1	0.644**	-0.205**	0.488**	0.663**
PFTeDA										1	-0.203**	0.633**	0.618**
PFBS											1	-0.153*	-0.149*
PFOS												1	0.699**
PFOSA													1

1) ** 表示 $P < 0.01$, 差异性极显著; * 表示 $0.01 < P < 0.05$, 差异性显著

表 4 各类样品 PFASs 的检出结果

Table 4 Detection results of PFASs in the various species sampled

样品类别	PFASs 种类	PFASs 组分	含量最高的组分 (数值)/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	总检出率 /%
鱼类	13	PFBA、PFUdA、PFOA、PFDA、PFNA、PFTTrDA、PFDoA、PFHxA、PFTeA、PFHpA、PFBS、PFOS、PFOSA	PFOS(15.80)	100
贝类	10	PFUdA、PFOA、PFDA、PFNA、PFTTrDA、PFDoA、PFHxA、PFBS、PFOS、PFOSA	PFHxA(5.77)	100
甲壳类	13	PFBA、PFUdA、PFOA、PFDA、PFNA、PFTTrDA、PFDoA、PFHxA、PFTeA、PFHpA、PFBS、PFOS、PFOSA	PFOS(9.03)	100
头足类	12	PFBA、PFUdA、PFOA、PFDA、PFNA、PFTTrDA、PFDoA、PFHxA、PFHpA、PFBS、PFOS、PFOSA	PFOS(4.17)	100
海珍品	6	PFBA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFOS、PFOSA	PFBA(1.14)	100
加工品	11	PFBA、PFUdA、PFOA、PFDA、PFNA、PFTTrDA、PFDoA、PFHpA、PFBS、PFOS、PFOSA	PFDA(11.22)	93.5

表 5 各类样品 PFASs 组分的平均含量和检出总量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Table 5 Average concentrations and \sum PFAS of the PFASs components in the various species sampled/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

PFASs	鱼类		贝类		甲壳类		头足类		海珍品		加工品	
	平均含量	\sum PFAS										
PFBA	0.05	3.80	—	—	0.08	5.11	0.22	7.83	0.15	3.00	0.07	3.02
PFHxA	0.43	35.18	1.29	6.46	0.05	3.06	—	—	—	—	0.40	18.17
PFHpA	—	—	—	—	—	—	0.02	0.6	0.09	1.77	0.01	0.05
PFOA	0.07	5.83	0.03	0.16	0.09	6.00	0.06	2.11	0.02	0.42	0.04	1.65
PFNA	0.30	24.89	0.02	0.11	0.28	18.16	0.04	1.29	0.01	0.13	0.05	2.13
PFDA	0.32	25.68	0.01	0.04	0.15	9.51	0.03	1.23	—	—	0.06	2.84
PFUdA	0.38	31.58	0.02	0.10	0.23	14.84	0.14	4.90	—	—	0.10	4.65
PFDoA	0.03	2.61	0.02	0.11	0.04	3.43	0.01	0.32	—	—	0.03	1.28
PFTTrDA	0.25	20.41	0.01	0.06	0.19	12.33	0.17	5.95	—	—	0.14	6.59
PFTeDA	0.03	2.85	—	—	0.03	1.80	—	—	—	—	0.02	0.92
PFBS	0.09	7.35	0.26	1.29	0.15	10.00	0.01	0.46	—	—	0.05	2.43
PFOS	1.16	95.59	0.07	0.35	0.93	60.50	0.40	14.32	0.07	1.45	0.44	20.06
PFOSA	0.13	11.26	0.15	0.76	0.14	9.21	0.03	1.11	0.01	0.16	0.08	3.72

2.2.2 各类样品污染物组分特征

如图 3 所示:鱼类、甲壳类、头足类和加工制品

污染物总量贡献率最高的是 PFOS, 分别为 35.64%、39.27%、35.08% 和 29.59%; 其次是

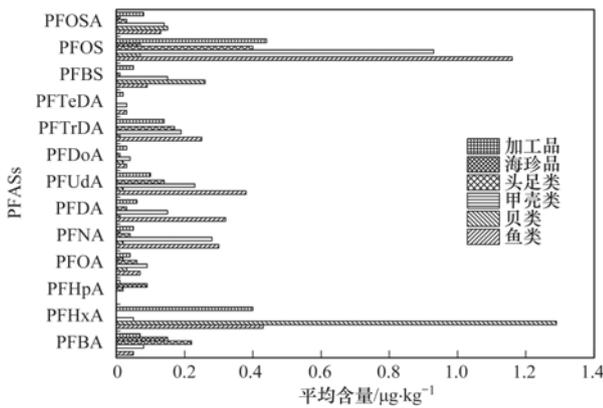


图2 各类样品中的污染物组分平均含量

Fig. 2 Average pollution levels of contaminants in the various species sampled

PFUdA, 其在4类样品的污染贡献率也分别达到11.77%、9.63%、12.00%和6.86%; PFTTrDA的污染贡献率也较高,分别为7.61%、8.00%、14.58%和9.72%。

贝类中, PFHxA的污染贡献率最高,达69.31%,其次为PFBS的13.84%和PFOSA的8.15%。相比之下,在其它样品中污染贡献率最高的PFOS,其在贝类中只有3.76%。

海珍品中, PFBA的污染贡献率最高,为44.25%,其次是PFHpA的26.11%和PFOS的21.39%,3种组分的污染贡献率达91.75%。

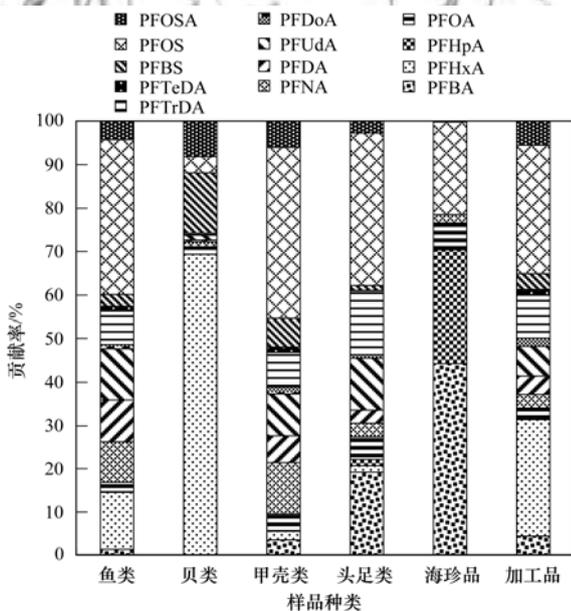


图3 各类样品中的污染物组分贡献率

Fig. 3 Percentage of contaminants in various species sampled

2.3 与国内外研究情况的比较

Bergera等^[19]发现维纳恩湖和波罗地海的鱼类都检出了PFASs,含量最高的是PFOS,并且维纳恩湖鱼类的污染浓度高于波罗地海。Domingo等^[20]对西班牙加泰罗尼亚地区水产品中PFASs进行研究,

检测出7种PFASs,污染浓度最高的也是PFOS。Schuetze等^[21]和Nania等^[22]分别检测了德国和地中海野生鱼类中PFASs的污染水平,发现PFOA的含量都比较低。

国内方面, Gulkowska等^[23]检测了广州和舟山海捕水产品中PFASs的含量,所有样品均检出了PFOS,含量为0.30~13.9 μg·kg⁻¹,表明PFOS为主要PFASs污染组分。Wu等^[24]比较了沿黄渤海、东海和南海海域6省份脂质鱼和贝类中13种PFASs的污染情况,广东的带鱼中PFOS的含量最高,为1.04 μg·kg⁻¹。Zhao等^[25]研究了珠三角流域部分城市贻贝和牡蛎中9种PFASs的分布特征,检出了6种组分,均包括PFOS和PFBA, PFOA的检出率虽比较低,但含量高于PFOS和PFBA。

上述PFASs污染特征研究多集中于鱼类和贝类,本研究的调查对象扩展至6类水产品,检出的PFASs种类和数量也明显更多,可能与本研究监测的PFASs数量(23种)有关。PFOS为含量较高的组分,PFOA检出率高、含量低,与之前的研究相同。本研究中PFOS最高含量为15.80 μg·kg⁻¹,与Gulkowska等^[23]对广州海捕产品检出的13.9 μg·kg⁻¹接近,而与Wu等^[24]和Zhao等^[25]对珠三角其它城市样品中检出的1.04和1.47 μg·kg⁻¹差异较大,体现了珠三角不同城市PFASs污染的区域性差异。

2.4 安全风险评价

US EPA规定PFOS和PFOA的RfD^[28]分别为0.025 μg·(kg·d)⁻¹和0.333 μg·(kg·d)⁻¹,2015年中国每年人均水产品消费量为11.2 kg^[29],亚洲人的平均体重是60 kg,将测得的PFOS和PFOA平均含量代入1.6节的公式,计算得到PFOS和PFOA的HR为9.21 × 10⁻⁵ ~ 2.37 × 10⁻²,均远小于1,说明此次调查的样品中,PFOA和PFOS对人的潜在健康风险低。

3 结论

(1)广州市售水产品中共检出PFOS和PFOA等13种PFASs组分。各个组分的总检出率为11.0%~76.8%,含量最高为15.80 μg·kg⁻¹。PFOS的总检出率最高(76.8%),平均含量为0.99 μg·kg⁻¹,检出总量的污染贡献率达35.15%。

(2)6类样品中PFASs总检出率为93.5%~100%,检出的PFASs种类、单组分含量及特征污染组分等存在明显的样品差异性。鱼类、甲壳类、头足类和加工制品的特征污染组分是PFOS,而贝类和海珍品则分别是PFHxA和PFBA。

(3) 人体健康安全风险评估结果表明: 因食用此次调查的水产品而摄入 PFOA 和 PFOS, 潜在健康风险低。

参考文献:

- [1] 何建丽, 彭涛, 谢洁, 等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法测定食品包装材料中 16 种全氟烷基类化合物[J]. 色谱, 2016, **34**(7): 708-714.
Heng J L, Peng T, Xie J, *et al.* Determination of 16 perfluorinated alkyl substances in food packaging materials by solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chromatography, 2016, **34**(7): 708-714.
- [2] 郑建国, 刘葳, 张子豪, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定纺织品中 16 种全氟烷酸类化合物[J]. 分析测试学报, 2016, **35**(2): 213-218.
Zheng J G, Liu W, Zhang Z H, *et al.* Determination of 16 perfluoroalkyl acids in textiles by HPLC-MS/MS[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, **35**(2): 213-218.
- [3] 陈笑梅, 刘慧婷, 谢维斌, 等. 食品接触材料中全氟烷基磺酸类化合物的 HPLC-MS/MS 测定[J]. 食品科学, 2010, **31**(8): 174-176.
Chen X M, Liu H T, Xie W B, *et al.* HPLC-MS/MS determination of perfluoroalkane sulfonates in food contact materials[J]. Food Science, 2010, **31**(8): 174-176.
- [4] Wei Y H, Dai J Y, Liu M, *et al.* Estrogen-like properties of perfluorooctanoic acid as revealed by expressing hepatic estrogen-responsive genes in rare minnows (*Gobiocypris rarus*) [J]. Environmental Toxicology Chemistry, 2007, **26**(11): 2440-2447.
- [5] Johansson N, Fredriksson A, Eriksson P. Neonatal exposure to perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) causes neurobehavioural defects in adult mice[J]. NeuroToxicology, 2008, **29**(1): 160-169.
- [6] Zheng L, Dong G H, Jin Y H, *et al.* Immunotoxic changes associated with a 7-day oral exposure to perfluorooctanesulfonate (PFOS) in adult male C57BL/6 mice [J]. Archives of Toxicology, 2009, **83**(7): 679-689.
- [7] 崔晓宇, 张鸿, 罗骥, 等. 深圳地区全氟辛烷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.
- [8] European Food Safety Authority. Results of the monitoring of perfluoroalkylated substances in food in the period 2000-2009 [J]. EFSA Journal, 2011, **9**(2): 2016.
- [9] 杨永亮, 路国慧, 杨伟贤, 等. 沈阳地区水环境和生物样品中全氟化合物的污染分布特征[J]. 环境科学学报, 2010, **30**(10): 2097-2107.
Yang Y L, Luo G H, Yang W X, *et al.* Levels and distribution of perfluorinated compounds in water and biological samples from the Shenyang area[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, **30**(10): 2097-2107.
- [10] 王超, 吕怡兵, 陈海君, 等. 固相萃取-液相色谱-串联质谱法同时测定水中 14 种短链和长链全氟化合物[J]. 色谱, 2014, **32**(9): 919-925.
Wang C, Lv Y B, Chen H J, *et al.* Simultaneous analysis of 14 short-and long-chain perfluorinated compounds in water by liquid chromatography-tandem mass spectrometry using solid phase extraction[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2014, **32**(9): 919-925.
- [11] 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.
- [12] 刘庆, 贺德春, 许振成, 等. 液相色谱-串联质谱法测定水体、沉积物及土壤中全氟化合物[J]. 中国环境监测, 2014, **30**(4): 134-139.
Liu Q, Tang D C, Xu Z C, *et al.* Analysis of Polyfluoroalkyl chemicals in water, sediments and soil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Environmental Monitoring in China, 2010, **30**(4): 134-139.
- [13] 王懿, 孔德洋, 单正军, 等. 加速溶剂萃取-固相萃取净化-超高效液相色谱串联质谱法测定土壤中 11 种全氟化合物[J]. 环境化学, 2012, **31**(1): 113-119.
Wang Y, Kong D X, Shan Z J, *et al.* Analysis of perfluorinated compounds in soil by accelerated solvent extraction combined with ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2012, **31**(1): 113-119.
- [14] 孟晶, 王铁宇, 王佩, 等. 淮河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征[J]. 环境科学, 2013, **34**(8): 3188-3194.
Meng J, Wang T Y, Yang P, *et al.* Spatial distribution and composition of perfluorinated compounds in soils around the Huaihe River[J]. Environmental Science, 2013, **34**(8): 3188-3194.
- [15] 李静, 张鸿, 柴之芳, 等. 分散固相萃取结合 HPLC-MS/MS 检测鸡蛋中 16 种全氟化合物[J]. 分析测试学报, 2014, **33**(10): 1109-1115.
Li J, Zhang H, Chai Z F, *et al.* Determination of sixteen perfluorinated compounds in egg by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry combined with dispersive solid phase extraction [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2014, **33**(10): 1109-1115.
- [16] 何建丽, 彭涛, 谢洁, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定动物肝脏中 20 种全氟烷基类化合物[J]. 分析化学, 2015, **43**(1): 40-48.
He J L, Peng T, Xie J, *et al.* Development of a Qu ECh ERs method for determination of 20 perfluorinated compounds in animal liver by HPLC-MS/MS [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, **43**(1): 40-48.
- [17] 郭萌萌, 吴海燕, 李兆新, 等. 超快速液相色谱-串联质谱法检测水产品中 23 种全氟烷基化合物[J]. 分析化学, 2013, **41**(9): 1322-1327.
Guo M M, Wu H Y, Li Z X, *et al.* Determination of 23 perfluorinated alkyl substances in Fishery products by ultra fast liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, **41**(9): 1322-1327.
- [18] 郭萌萌, 吴海燕, 卢立娜, 等. 杂质延迟-液相色谱-四极杆/离子阱复合质谱测定水产加工食品中 23 种全氟烷基化合物[J]. 分析化学, 2015, **43**(8): 1105-1112.
Guo M M, Wu H Y, Lu L N, *et al.* Simultaneous identification and detection of 23 perfluorinated alkyl substances in processed aquatic products by impurity delay using liquid chromatography coupled with quadrupole/linear ion trap mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, **43**(8): 1105-1112.
- [19] Berger U, Glynn A, Holmstrom K E, *et al.* Fish consumption as

- a source of human exposure to perfluorinated alkyl substances in Sweden-Analysis of edible fish from Lake Vättern and the Baltic Sea[J]. *Chemosphere*, 2009, **76**(6): 799-804.
- [20] Domingo J L, Ericson-Jogeten I, Perelló G, *et al.* Human exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain; contribution of drinking water and fish and shellfish[J]. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2012, **60**(17): 4408-4415.
- [21] Schuetze A, Heberer T, Effkemann S, *et al.* Occurrence and assessment of perfluorinated chemicals in wild fish from Northern Germany[J]. *Chemosphere*, 2010, **78**(6): 647-652.
- [22] Nania V, Pellegrini G E, Fabrizi L, *et al.* Monitoring of perfluorinated compounds in edible fish from the Mediterranean Sea[J]. *Food Chemistry*, 2009, **115**(3): 951-957.
- [23] Gulkowska A, Jiang Q T, So M K, *et al.* Persistent perfluorinated acids in seafood collected from two cities of China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(12): 3736-3741.
- [24] Wu Y N, Wang L X, Li J G, *et al.* Perfluorinated compounds in seafood from coastal areas in China [J]. *Environment International*, 2012, **42**: 67-71.
- [25] Zhao Y G, Wan H T, Wong M H, *et al.* Partitioning behavior of perfluorinated compounds between sediment and biota in the Pearl River Delta of South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, **83**(1): 148-154.
- [26] Pan C G, Yu K F, Wang Y H, *et al.* Species-specific profiles and risk assessment of perfluoroalkyl substances in coral reef fishes from the South China Sea[J]. *Chemosphere*, 2018, **191**: 450-457.
- [27] 张明, 唐访良, 俞雅雲, 等. 杭州地区城区降雪中全氟化化合物的污染特征[J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3185-3191.
Zhang M, Tang F L, Yu Y Y, *et al.* Perfluorinated compounds in snow from downtown Hangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2018, **38**(8): 3185-3191.
- [28] 齐彦杰, 周珍, 史亚利, 等. 北京市市售鸡蛋和鸭蛋中全氟化合物的污染水平研究[J]. *环境科学*, 2013, **34**(1): 244-250.
Qi Y J, Zhou Z, Shi Y L, *et al.* Pollution levels of perfluorochemicals in chicken eggs and duck eggs from the markets in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(1): 244-250.
- [29] 岳冬冬, 王鲁民, 方海, 等. 中国城乡居民水产品消费量与收入差距关系研究[J]. *渔业信息与战略*, 2018, **33**(1): 1-8.
Yue D D, Wang L M, Fang H, *et al.* On the relationship between aquatic products consumption and income gap of urban and rural households in China [J]. *Fishery Information & Strategy*, 2018, **33**(1): 1-8.



CONTENTS

Source Apportionment and Mixing State of Single Particles in the Nanjing Jiangbei New Area	YU Xing-na, SHI Zheng, MA Jia, <i>et al.</i> (1521)
Characteristics of Carbonaceous Aerosol Pollution in PM _{2.5} in Xi'an	MU Zhen, CHEN Qing-cai, WANG Yu-qin, <i>et al.</i> (1529)
Chemical Composition Characteristics and Source Apportionment of PM _{2.5} During Winter in Taiyuan	LIU Su, MA Tong, YANG Yan, <i>et al.</i> (1537)
Seasonal Variation and Source Analysis of Water-soluble Inorganic Ions in Fine Particulate Matter in Zhengzhou	YAN Guang-xuan, ZHANG Jing-wen, LEI Hao-jie, <i>et al.</i> (1545)
Elemental Characteristics and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric PM _{2.5} in a Suburb of Zhuhai City	YANG Yi-hong, JIA Yan, BIAN Guo-jian, <i>et al.</i> (1553)
Impact of a Dust Event on the Size Distribution of Metal Elements in Atmospheric Aerosols at a Coastal Region and over the Ocean	JIN Tong-jun, QI Jian-hua, XI Zi-yan, <i>et al.</i> (1562)
CALPUFF Modeling of the Influence of Typical Industrial Emissions on PM _{2.5} in an Urban Area Considering the SOA Transformation Mechanism	GAO Shuang, BO Xin, MA Yan, <i>et al.</i> (1575)
Variation in Pollutant Concentrations and Correlation Analysis with the Vegetation Index in Beijing-Tianjin-Hebei	SUN Shuang, LI Ling-jun, ZHAO Wen-ji, <i>et al.</i> (1585)
Estimation of Coal Consumption and the Emission of Related Contaminants in the Plain Area Around Beijing During 2015-2017	ZHAO Wen-hui, LI Ling-jun, LU Hai-feng, <i>et al.</i> (1594)
Column-integrated Aerosol Optical Properties Determined Using Ground-based Sun Photometry Measurements in the Hangzhou Region	QI Bing, CHE Hui-zheng, XU Ting-ting, <i>et al.</i> (1604)
Speciated VOCs Emission Inventory and Ozone Formation Potential in Sichuan Province	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, TAN Qin-wen, <i>et al.</i> (1613)
Characterization of Volatile Organic Compounds from Cooking Emissions	GAO Ya-qin, WANG Hong-li, XU Rui-zhe, <i>et al.</i> (1627)
Analysis of Peroxyacetyl Nitrate and Ozone During a Typical Photochemical Pollution Process at the Panyu Atmospheric Composition Station	ZOU Yu, DENG Xue-jiao, LI Fei, <i>et al.</i> (1634)
Characteristics and Interannual Variation of Chemical Components in Typical Road Dust in Beijing	HU Yue-qi, LI Meng, YAN Xu, <i>et al.</i> (1645)
Sources Analysis and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the PM _{2.5} Fraction of Fugitive Dust in Nanchang City	YU Rui-lian, ZHENG Quan, LIU Xian-rong, <i>et al.</i> (1656)
Methods and Application of Road Fugitive Dust Emission Factor Localization	FAN Shou-bin, YANG Tao, WANG Kai, <i>et al.</i> (1664)
Characterization of Tailpipe Emissions from in-use Excavators	MA Shuai, ZHANG Kai-shan, WANG Fan, <i>et al.</i> (1670)
Microbial Properties of Different Size Aerosols at Human Average Respiratory Height During Fog-haze Days	YANG Tang, HAN Yun-ping, LI Lin, <i>et al.</i> (1680)
Modification and Performance Tests of Visibility Parameterizations for Haze Days	ZHAO Xiu-juan, LI Zi-ming, XU Jing (1688)
Application of Support Vector Machine Regression in Ozone Forecasting	SU Xiao-qian, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (1697)
Analysis of PHEV CO ₂ Emission Based on China's Grid Structure and Travelling Patterns in Mega Cities	HAO Xu, WANG He-wu, LI Wei-feng, <i>et al.</i> (1705)
Sources of Nitrate in Groundwater and Its Environmental Effects in Karst Trough Valleys: A Case Study of an Underground River System in the Longfeng Trough Valley, Chongqing	DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yun-zhu, <i>et al.</i> (1715)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Phthalate Esters (PAEs) in the Surface Water of Jiaozhou Bay	LIU Cheng, SUN Cui-zhu, ZHANG Ge, <i>et al.</i> (1726)
Distribution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Sediments of Zhanjiang Bay	PENG Shi-yun, PENG Ping-an, KONG De-ming, <i>et al.</i> (1734)
Analysis of the Optical Properties and Factors Influencing DOM in an Ecological Purification System: A Case Study of Yanlong Lake in Spring	MA Rui, LI Xuan, WANG Lian, <i>et al.</i> (1742)
Analysis of the Relationship Between Dissolved Organic Matter (DOM) and Watershed Land-use Based on Three-dimensional Fluorescence-Parallel Factor (EEM-PARAFAC) Analysis	LI Yun, WEI Hong-jie, WANG Kan, <i>et al.</i> (1751)
Analysis of the Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Emissions from Agricultural Non-point Sources on Hanfeng Lake Basin	XIE Jing-chao, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (1760)
Simulation of the Migration and Leaching of Nitrate Nitrogen in the Farmland Soil Profile in a Hilly Area of Taihang Mountain with the RZWQM Model	ZHENG Wen-bo, WANG Shi-qin, LIU Bing-xia, <i>et al.</i> (1770)
Spatial Distribution Characteristics of Nutrients and Chlorophyll A in the Lancang River Basin Under Cascade Reservoirs	CHENG Bao, WANG Xue, MA Jin-chuan, <i>et al.</i> (1779)
Nutrient Distribution of Overlying Water in Tidal Marshes in Five Estuaries and Bays of the Fuzhou Region in Autumn	HE Lu-lu, YANG Ping, TAN Li-shan, <i>et al.</i> (1788)
Distribution and Environmental Risk of Pharmaceutically Active Compounds in the Traditionally Aqueous Phase of Effluent-receiving Rivers	WANG Shuo, LIU Jian-chao, ZHENG Chao-ya, <i>et al.</i> (1797)
Effects of a Green Roof on Stormwater Regulation and Cost-benefit Analysis	LI Jun-sheng, YIN Hai-wei, KONG Fan-hua, <i>et al.</i> (1803)
Ultrasonically Activated Persulfate Degrades Typical Odors in Water	SUN Xin, SUN Jie, LI Peng-fei, <i>et al.</i> (1811)
Metal Organic Framework MIL-53(Fe) as a Photocatalyst for Visible-light Catalytic Reduction of U(VI) in Aqueous Solution	YAN Zeng-yuan, XI Hai-ling, YUAN Li-yong (1819)
Effects and Differences of the Release of Dissolved Organic and Inorganic Phosphorus in Different Sediments Covered by Different Materials of Erhai Lake	GONG Jia-jian, NI Zhao-kui, XIAO Shang-bin, <i>et al.</i> (1826)
Phosphate Removal Using Rice Husk Biochars Modified with Lanthanum Hydroxide	XU Run, SHI Cheng-hao, TANG Qian, <i>et al.</i> (1834)
Characteristics and Heavy Metal Adsorption Performance of Sewage Sludge-derived Biochar from Co-pyrolysis with Transition Metals	CHEN Tan, ZHOU Ze-yu, MENG Rui-hong, <i>et al.</i> (1842)
Adsorption, Reclaim, and Regeneration of Cd by Magnetic Calcium Dihydrogen Phosphate Nanoparticles	LI Yu-jiao, YANG Zhi-min, CHEN Yu-cheng, <i>et al.</i> (1849)
Effect of Hematite on the Inhibition of Hydrogen Sulfide Formation and Its Mechanism During Anaerobic Digestion and Methanogenesis of Sulfate Wastewater	HUANG Shao-fu, YE Jie, ZHOU Shun-gui (1857)
Pollutant Removal Performance and Membrane Fouling Characteristics in Marine Aquaculture Wastewater Treatment by a Microalgae Membrane Reactor	MA Hang, LI Zhi-peng, LIU Feng, <i>et al.</i> (1865)
Pre-precipitation of Sewage-SNAD Granular Sludge Process Test	LI Dong, CUI Ya-qian, ZHAO Shi-xun, <i>et al.</i> (1871)
Impact of Actual Domestic Sewage and Simulated Wastewater on an Aerobic Granular Sludge System	LI Dong, WANG Ying-qiao, LI Shuai, <i>et al.</i> (1878)
Nitrogen Removal Performance of a Sulfur/Pyrite Autotrophic Denitrification System	ZHOU Ya, MAI Wen-ning, LIANG Jia-wei, <i>et al.</i> (1885)
Nitrogen Removal by Heterotrophic Nitrifying Bacterium <i>Pseudomonas putida</i> YH and Its Kinetic Characteristics	WANG Xu-hui, YANG Lei, REN Yong-xiang, <i>et al.</i> (1892)
Effect of Sludge Retention Time and pH on the Denitrifying Phosphorus Removal Process	WEI Jia-min, HUANG Hui-min, CHENG Cheng, <i>et al.</i> (1900)
Microbial Community of Granular Sludge in an ANAMMOX-EGSB Reactor Under Saline Conditions	WANG Han, LI Han-xiang, CHEN You-peng, <i>et al.</i> (1906)
Effect of Intracellular Carbon Source (PHA) Storage on the Mixed Growth Microbial Community Resistance to Low Temperature	YANG Jian-peng, ZHANG Jian, TIAN Qing, <i>et al.</i> (1914)
Contents and Forms of Phosphorus in the Municipal Sewage Sludge of China	WANG Chao, LIU Qing-wei, ZHI Yin, <i>et al.</i> (1922)
Contamination Characteristics and Safety Risk Assessment of Perfluorinated Alkylated Substances in Aquatic Products from Guangzhou	WANG Xu-feng, WANG Qiang, LI Zhi-guang, <i>et al.</i> (1931)
Characteristics of the Dissolved Nitrous Oxide (N ₂ O) Concentrations and Influencing Factors in a Representative Agricultural Headwater Stream in the Upper Reach of the Yangtze River	TIAN Lin-lin, WANG Zheng, HU Lei, <i>et al.</i> (1939)
CH ₄ Uptake in Different Saline-alkaline Soils in Hetao Irrigation District, Inner Mongolia	YANG Wen-zhu, JIAO Yan, YANG Ming-de, <i>et al.</i> (1950)
Allocation and Stabilization Responses of Rice Photosynthetic Carbon in the Plant-Soil System to Phosphorus Application	WANG Ying-ying, XIAO Mou-liang, ZHANG Yun, <i>et al.</i> (1957)
Effect of Soil Moisture and Temperature on the Soil Inorganic Carbon Release of Brown Limestone Soil in the Karst Region of Southwestern China	XU Xue-chi, HUANG Yuan, HE Xun-yang, <i>et al.</i> (1965)
Temporal and Spatial Dynamics of Soil Microbial Biomass Carbon and Its Influencing Factors on an Eroded Slope in the Hilly Loess Plateau Region	QIN Qian, ZHU Shi-shuo, XIA Bin, <i>et al.</i> (1973)
Composition, Characteristics, and Accumulation of Antibiotics in the Soil in Agricultural Land	KONG Chen-chen, ZHANG Shi-wen, NIE Chao-jia, <i>et al.</i> (1981)
VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry	WANG Dong-sheng, ZHU Xin-meng, YANG Xiao-fang, <i>et al.</i> (1990)