

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.9  
第40卷 第9期

目次

气溶胶中不同类型碳组分粒径分布特征 ..... 杜翔, 赵普生, 董群, 苏捷 (3849)

郑州市 2014~2017 年大气污染特征及气象条件影响分析 ..... 郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 段时光, 张瑞芹 (3856)

济南市背景区域大气 PM<sub>2.5</sub> 污染特征及其对能见度的影响 ..... 别淑君, 杨凌霄, 高颖, 姜盼, 李岩岩, 杨雨蒙, 赵彤, 王文兴 (3868)

聊城市冬季 PM<sub>2.5</sub> 中多环芳烃来源解析及健康风险评估 ..... 刘晓迪, 侯战方, 孟静静, 燕丽, 周贝贝, 刘子亭, 衣雅男, 李静, 魏本杰, 伏梦璇 (3875)

2001~2017 年全国气溶胶光学厚度时空分布及变化趋势 ..... 刘海知, 郭海燕, 马振峰, 徐辉, 包红军, 徐成鹏 (3886)

长三角地区吸收性气溶胶时空分布特征 ..... 赵楠, 曹梵诗, 田晴, 陈勇航, 刘琼, 黄艺伟, 王羽佳 (3898)

燃煤锅炉颗粒物化学组成排放特征 ..... 杨艳蓉, 周雪明, 秦娟娟, 谭吉华, 胡京南, 陈荣志, 段菁春, 李艳 (3908)

高速公路沿线 PM<sub>2.5</sub> 中重金属污染特征 ..... 李晓宝, 廖祖文, 赵红, 彭成辉, 谭腾飞, 黄萍 (3916)

北京市道路扬尘重金属污染特征及潜在生态风险 ..... 胡月琪, 郭建辉, 张超, 王铮, 颜旭, 杨懂艳, 刘兆莹 (3924)

风蚀扬尘抑尘剂效率测试方法与应用 ..... 秦建平, 李贝贝, 杨涛, 宋博, 黄玉虎, 张春荣 (3935)

京津冀地区典型印刷企业 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势分析 ..... 刘文文, 方莉, 郭秀锐, 聂磊, 王敏燕 (3942)

成都市典型工艺过程源挥发性有机物源成分谱 ..... 周子航, 邓也, 吴柯颖, 谭钦文, 周小玲, 宋丹林, 黄凤霞, 曾文斌 (3949)

工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估 ..... 孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 崔焕文, 王亘 (3962)

典型华北农村地区冬季 HONO 的浓度水平及来源分析 ..... 王玉征, 薛朝阳, 张成龙, 刘鹏飞, 张圆圆, 陈晖, 陈建民, 牟玉静, 刘俊峰 (3973)

不同方法制备 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 催化剂 CO-SCR 性能及机制 ..... 仲雪梅, 张涛, 李佳萌, 秦萱, 王亚洲, 曾洁, 张光明, 常化振 (3982)

全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征 ..... 崔文杰, 彭吉星, 谭志军, 翟毓秀, 郭萌萌, 李兆新, 牟海津 (3990)

江苏水源地型水库异味物质发生风险及影响因素 ..... 史鹏程, 朱广伟, 杨文斌, 许海, 朱梦圆, 邹伟, 胡林娜, 笄文怡, 季鹏飞 (4000)

城镇流域水体-沉积物中溶解性有机质的荧光特性及影响因素:以宁波市小浞江为例 ..... 高凤, 邵美玲, 唐剑锋, 曹昌丽, 易辉 (4009)

水华对沉积物中氮的转化和去除的影响 ..... 肖琳, 杨佳怡 (4018)

沉积物有效态磷对湖库富营养化的指示及适用性 ..... 刘辉, 胡林娜, 朱梦圆, 赵林林, 许海, 邹伟, 史鹏程, 韩慧洁, 季鹏飞, 朱广伟 (4023)

汾河下游雨季硝酸盐污染源解析 ..... 汪银龙, 冯民权, 董向前 (4033)

新疆喀什三角洲地下水化学特征及演化规律 ..... 魏兴, 周金龙, 乃尉华, 曾妍妍, 范薇, 李斌 (4042)

基于多个扩增子的 DNA metabarcoding 技术探究黄海微型真核浮游植物多样性 ..... 张莉, 张远, 林佳宁, 王书平 (4052)

FG、MFG 和 MBFG 浮游植物功能群的比较:以贵州三座水库为例 ..... 陈倩, 马欣洋, 熊梅君, 何应, 韩孟书 (4061)

天然含铁矿物对砷的吸附效果及机制 ..... 邵金秋, 温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 杨林生, 杨硕 (4072)

镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb<sup>2+</sup> 的去除 ..... 何豪, 朱宗强, 刘杰, 朱义年, 阎起明, 刘阳, 莫南, 玄惠灵, 魏婉莹 (4081)

2,6-二氨基蒽醌/石墨烯复合电极强化电吸附 Pb<sup>2+</sup> ..... 晋圣珧, 向阳, 张隽瑀, 张凯, 吉庆华 (4091)

钙掺杂四氧化三铁回收水中磷的实验 ..... 白润英, 刘建明, 郝俊峰, 徐慧, 胡文斌, 宋蕾, 刘宇红, 李会东, 周琦善 (4098)

大型城市污水处理厂处理工艺对微塑料的去除 ..... 贾其隆, 陈浩, 赵昕, 李磊, 聂云汉, 叶建锋 (4105)

A<sup>2</sup>/O 流量分配处理低 C/N 污水性能与微生物结构优化 ..... 荣懿, 刘小钗, 何音旋, 章武首, 金鹏康 (4113)

上向流厌氧滤池 (UAF) 处理城市生活污水的运行效能 ..... 杨忠启, 刘秀红, 李海鑫, 刘智斌, 刘润雨, 杨庆 (4121)

微氧条件下自养-异养联合反硝化工艺的电子平衡分析 ..... 张若晨, 陈川, 李威, 徐熙俊, 任南琪 (4128)

基于反硝化除磷的低温启动与稳定运行的中试试验 ..... 张帆, 于德爽, 刘杰, 王晓霞, 宋新新, 李传举, 赵峰辉 (4136)

聚己内酯与聚羟基丁酸戊酸酯的脱氮性能对比 ..... 易成豪, 秦伟, 陈湛, 文湘华 (4143)

厌氧氨氧化颗粒污泥快速培养及其抑制动力学 ..... 唐鹏, 于德爽, 陈光辉, 张培玉, 王晓霞, 吕廷廷, 黄硕, 刘诚诚 (4152)

Ca<sup>2+</sup> 对污泥硝化活性和絮体沉降性能的影响 ..... 张兰河, 赵倩男, 张海丰, 贾艳萍, 李正, 陈子成, 郭静波, 赵天鹏 (4160)

从剩余污泥厌氧发酵上清液中以鸟粪石形式回收磷 ..... 畅萧, 曾薇, 王保贵, 许欢欢 (4169)

信号分子联合脱氮硫杆菌对同步脱氮除硫的影响 ..... 徐金兰, 陈紫薇, 张少枫, 魏漪旋 (4177)

海水养殖尾水直排对河道沉积物细菌群落的影响 ..... 胡越航, 宣丽霞, 袁琼芬 (4185)

耦合短程硝化反硝化的垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理系统构建及微生物群落分析 ..... 赵晴, 刘梦莹, 吕慧, 梁俊宇, 刁兴兴, 张鑫, 孟了 (4195)

稻秸添加对两种水稻土产甲烷古菌及细菌的影响 ..... 保琼莉, 王凤花, 保万魁, 黄益宗 (4202)

地膜覆盖对稻-油轮作农田温室气体排放的影响 ..... 陈世杰, 江长胜, 倪雪, 李晓茜, 郝庆菊 (4213)

氮肥深施及间种白三叶草对茶园 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 吕天新, 伍延正, 沈健林, 陈丹, 姜文倩, 王娟, 李勇, 吴金水 (4221)

三峡库区及其下游溶解氧化亚氮 (N<sub>2</sub>O) 分布和释放 ..... 程芳, 丁帅, 刘素美, 宋国栋, 张桂玲 (4230)

沉降除藻协同沉积物覆盖对藻华水体甲烷释放的影响 ..... 朱琳, 于江华, 施文卿, 易齐涛, 曹华勇, 蒲寅羽 (4238)

新建铅蓄电集聚区对周边土壤环境的影响:基于重金属空间特征 ..... 丁亚丽, 廖敏, 方至萍, 陈树森, 张云, 郭佳雯, 梁雨琦 (4244)

不同碳氮磷源改良剂对铅锌尾矿废弃地植被与土壤性质的影响 ..... 杨胜香, 李凤梅, 彭禧柱, 曹建兵, 高智席 (4253)

基于农产品安全的土壤重金属有效态含量限值推定方法 ..... 张云慧, 杜平, 何赢, 仲小飞, 罗会龙, 秦晓鹏, 徐刚 (4262)

缙云山不同土地利用方式下土壤植硅体碳的含量特征 ..... 罗东海, 王子芳, 陆畅, 黄容, 王富华, 李娇, 高明 (4270)

西南喀斯特土地利用变化对植物凋落物-土壤 C、N、P 化学计量特征和土壤酶活性的影响 ..... 田静, 盛茂银, 汪攀, 温培才 (4278)

调理剂+淹水措施对 Cd 污染稻田控 Cd 效果分析 ..... 彭鸥, 刘玉玲, 铁柏清, 何钟响, 杨蕊嘉, 李丹阳, 刘寿涛, 罗海艳 (4287)

海螺沟植物和积雪中有机磷酸酯的分布及来源 ..... 陈阳, 印红玲, 吴迪, 罗怡, 邓旭, 徐维新, 柳锦宝 (4295)

《环境科学》征订启事 (3923) 《环境科学》征稿简则 (3941) 信息 (4041, 4051, 4229)

## 全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征

崔文杰<sup>1,2</sup>, 彭吉星<sup>2,3</sup>, 谭志军<sup>2,3</sup>, 翟毓秀<sup>2,3\*</sup>, 郭萌萌<sup>2,3\*</sup>, 李兆新<sup>2,3</sup>, 牟海津<sup>1</sup>

(1. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 青岛 266003; 2. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071; 3. 农业农村部水产品质量安全检测与评价重点实验室, 青岛 266071)

**摘要:** 为探明胶州湾全氟烷基物质(perfluorinated alkyl substances, PFASs)的污染水平及特征, 本研究于2018年4月在胶州湾近岸海域采集了海水、沉积物及菲律宾蛤仔样品, 采用高效液相色谱-串联质谱法测定35种PFASs的含量。结果表明, 海水中检出12种PFASs, PFASs总质量浓度( $\sum$  PFASs)范围为21.1~38.0 ng·L<sup>-1</sup>, 沉积物中检出10种PFASs,  $\sum$  PFASs含量(以干重计)范围为0.459~1.20 μg·kg<sup>-1</sup>, 菲律宾蛤仔中检出19种PFASs,  $\sum$  PFASs含量(以干重计)范围为15.5~27.5 μg·kg<sup>-1</sup>; 与国内外报道的其他地区相比, 胶州湾 $\sum$  PFASs污染处于中等或偏高水平。全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)是胶州湾PFASs的首要污染因子, 6:2全氟辛烷二磷酸酯(6:2 fluorotelomer phosphate diester, 6:2 diPAP)是海水及沉积物中检出的主要前驱物, 全氟辛烷磺酰胺(perfluorooctanesulfonamide, PFOSA)是菲律宾蛤仔中检出的主要前驱物。此外, PFASs的沉积物-海水分配系数( $K_d$ )、有机碳归一化分配系数( $K_{oc}$ )及生物累积因子(bioaccumulation factors, BAF)随碳链的增加而增加, 而生物-沉积物累积因子(bioaccumulation factors between organism and sediment, BSAF)随碳链(C<sub>8</sub>~C<sub>13</sub>)的增加呈现下降趋势。

**关键词:** 全氟烷基物质(PFASs); 海水; 沉积物; 菲律宾蛤仔; 胶州湾

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)09-3990-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.201901104

## Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China

CUI Wen-jie<sup>1,2</sup>, PENG Ji-xing<sup>2,3</sup>, TAN Zhi-jun<sup>2,3</sup>, ZHAI Yu-xiu<sup>2,3\*</sup>, GUO Meng-meng<sup>2,3\*</sup>, LI Zhao-xin<sup>2,3</sup>, MOU Hai-jin<sup>1</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Key Laboratory of Testing and Evaluation for Aquatic Product Safety and Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** In order to explore the pollution levels and characteristics of perfluorinated alkyl substances (PFASs), seawater, sediment, and *Ruditapes philippinarum* samples were collected near the Jiaozhou Bay coast in April 2018. All samples were analyzed by using the high performance liquid chromatography-mass spectrometry method to determine the content of 35 types of PFASs. The results showed that 12 different PFASs were tested in the seawater with  $\sum$  PFASs concentrations of 21.1-38.0 ng·L<sup>-1</sup>; 10 types of PFASs were detected in sediments, with  $\sum$  PFASs content (dry weight) ranging from 0.459 to 1.20 μg·kg<sup>-1</sup>; 19 types of PFASs were measured in *Ruditapes philippinarum*, with  $\sum$  PFASs content (dry weight) of 15.5-27.5 μg·kg<sup>-1</sup>. Compared with other areas reported in the literature, the total pollution of Jiaozhou Bay was at medium or high levels. In addition, perfluorooctanoic acid (PFOA) was the dominant PFAS in the seawater, sediments, and *Ruditapes philippinarum* with a detection rate of 100%. 6:2 fluorotelomer phosphate diester (6:2 diPAP) was observed for the first time in seawater and sediments from Jiaozhou Bay and had the highest detection frequency and concentration of the precursor. Perfluorooctanesulfonamide (PFOSA) was the main precursor in *Ruditapes philippinarum*, of which the detection rate was 93.8%. Moreover, the organic carbon normalized sediment-water distribution coefficient (lg  $K_{oc}$ ) values were 5.24-6.37 and increased with an increase in carbon chain length. The bioaccumulation factors (lg BAF) and field-based biota-sediment accumulation factors (lg BSAF) were 2.53-4.32 and 1.30-2.50, respectively. The lg BAF values positively correlated with the carbon chain length, whereas the lg BSAF values decreased with an increase in the carbon chain length (C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>).

**Key words:** perfluorinated alkyl substances (PFASs); seawater; sediments; *Ruditapes philippinarum*; Jiaozhou Bay

全氟烷基物质(perfluorinated alkyl substances, PFASs)是一类新兴的持久性有机污染物(persistent

organic pollutant, POPs), 因其具有极强的稳定性、良好的疏水疏油性和表面活性, 广泛应用于各种工

收稿日期: 2019-01-11; 修订日期: 2019-03-27

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFC1600705); 国家自然科学基金项目(NSFC-FCT41761134052)

作者简介: 崔文杰(1995~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机污染物安全检测与评价, E-mail: cuiwenjie0129@163.com

\* 通信作者, E-mail: zhaiyx@ysfri.ac.cn; guomm@ysfri.ac.cn

业生产和消费品中<sup>[1,2]</sup>。目前,已在大气<sup>[3]</sup>、水体<sup>[4]</sup>、沉积物<sup>[5]</sup>、土壤<sup>[6]</sup>及动植物体内<sup>[7]</sup>等多种环境介质中发现 PFASs 的存在。毒理学研究表明,PFASs 具有肝脏毒性、生殖毒性、发育毒性、免疫毒性、内分泌干扰作用和潜在的致癌性<sup>[8]</sup>。在 2009 年召开的“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,限制了全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)及其盐在全球范围内的使用<sup>[9]</sup>;2015 年缔约方大会又通过了全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)及相关物质的特性筛选审查并提交限制议案,建议其在全球范围内禁止使用<sup>[10]</sup>。此外,前驱物作为 PFASs 的重要来源之一,已有相关研究证实其同样具有生物毒性<sup>[11,12]</sup>,在环境中也普遍存在<sup>[13~15]</sup>。因此,PFASs 及其前驱物的安全风险已成为国际研究热点和管控重点。

胶州湾位于中国黄海中部、胶东半岛南部,为青岛市境内典型的半封闭海湾,湾口与黄海直接相连,并有多条河流汇入,是青岛市各种陆源排放物的汇集地。胶州湾为我国有名的贝类养殖基地,其盛产的菲律宾蛤仔肉质鲜嫩、营养丰富,深受消费者喜爱,是胶州湾浅海底播增殖贝类的代表<sup>[16]</sup>。近年来,人类活动的不断增加使胶州湾水域面积减少,净化能力下降,部分河口海域污染严重。目前,针对胶州湾 POPs 污染的相关研究涉及邻苯二甲酸酯<sup>[17]</sup>、多溴联苯醚<sup>[18]</sup>和多环芳烃<sup>[19]</sup>等,而 PFASs 作为一类新型 POPs,其污染情况的研究鲜有报道,仅有的相关研究<sup>[20]</sup>只分析了胶州湾表层海水及水生生物中的 14 种 PFASs,未涵盖前驱物的污染情况。

本文从海水、沉积物和菲律宾蛤仔多种环境介质入手,通过对胶州湾 PFASs 污染情况的调查,分析了 PFASs 的污染水平及分布特征,以期为胶州湾区域 PFASs 的污染控制及生态风险评价提供一定的数据基础和科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与试剂

仪器:Q-Exactive 四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱系统及 Dionex UltiMate 3000 超高效液相色谱系统(美国 Thermo fisher 公司),真空冷冻干燥机(丹麦 Scanlaf 公司),XW-80A 旋涡混合器(上海医大仪器厂),Himac CR 22G II 高速离心机(日本 Hitachi 公司),N-EVAP 112 氮吹仪(美国 Organomation 公司),57250-U 固相萃取装置(美国 Supelco 公司)。

试剂:PFASs 标准溶液纯度均 > 99% (加拿大 Wellington Laboratories 公司),35 种 PFASs 物质包

括全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一烷酸(perfluoroundecanoic acid, PFUDA)、全氟十二烷酸(perfluorododecanoic acid, PFDoA)、全氟十三烷酸(perfluorotridecanoic acid, PFTrDA)、全氟十四烷酸(perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA)、全氟十六烷酸(perfluorohexadecanoic acid, PFHxDA)、全氟十八烷酸(perfluorooctadecanoic acid, PFODA)、全氟丁烷磺酸(perfluorobutanesulfonic acid, PFBS)、全氟己烷磺酸(perfluorohexanesulfonic acid, PFHxS)、全氟庚烷磺酸(perfluoroheptanesulfonic acid, PFHpS)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)、全氟癸烷磺酸(perfluorodecanesulfonic acid, PFDS)、全氟辛烷磺酰胺(perfluorooctanesulfonamide, PFOSA)、6:2 氟调聚酸(2-Perfluorohexyl ethanoic acid, 6:2 FTCA)、10:2 氟调聚酸(2-Perfluorodecyl ethanoic acid, 10:2 FTCA)、3:3 氟调聚酸(3-Perfluoropropyl propanoic acid, 3:3 FTCA)、5:3 氟调聚酸(3-Perfluoropentyl propanoic acid, 5:3 FTCA)、7:3 氟调聚酸(3-perfluoroheptyl propanoic acid, 7:3 FTCA)、6:2 氟调聚不饱和酸(2H-Perfluoro-2-octenoic acid, 6:2 FTUCA)、8:2 氟调聚不饱和酸(2H-Perfluoro-2-decenoic acid, 8:2 FTUCA)、10:2 氟调聚不饱和酸(2H-Perfluoro-2-dodecenoic acid, 10:2 FTUCA)、6:2 全氟辛烷二磷酸酯[bis-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl) phosphate, 6:2 diPAP]、N-甲基全氟辛烷磺酰胺(N-methyl perfluorooctane sulfonamide, N-MeFOSA)、N-乙基全氟辛烷磺酰胺(N-ethyl perfluorooctane sulfonamide, N-EtFOSA)、N-甲基全氟辛烷磺酰胺乙醇(N-methyl perfluorooctane sulfonamidoethanol, N-MeFOSE)、N-乙基全氟辛烷磺酰胺乙醇(N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol, N-EtFOSE)、全氟辛烷磺酰胺乙酸(perfluorooctane sulfonamidoacetic acid, PFOSAA)、N-甲基全氟辛烷磺酰胺乙酸(N-methyl perfluorooctane sulfonamidoacetic acid, N-MeFOSAA)和 N-乙基全氟辛烷磺酰胺乙酸(N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoacetic acid, N-EtFOSAA),12 种内标物质包括<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-全氟辛酸(Perfluoro-n-[1,2,3,4 <sup>13</sup>C<sub>4</sub>] octanoic acid, MPFOA)、<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-全氟辛烷磺酸(Perfluoro-1-[1,2,3,4 <sup>13</sup>C<sub>4</sub>] octanesulfonate,

MPFOS)、 $^{13}\text{C}_8$ -全氟辛烷磺酰胺(Perfluoro-1-[ $^{13}\text{C}_8$ ] octanesulfonamide, M8FOSA)、[ $^{13}\text{C}_2$ ]6:2 氟调聚酸(2-Perfluorohexyl-[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ]-ethanoic acid, M6:2 FTCA)、[ $^{13}\text{C}_2$ ]8:2 氟调聚酸(2-Perfluorooctyl-[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ]-ethanoic acid, M8:2 FTCA)、[ $^{13}\text{C}_2$ ]10:2 氟调聚酸(2-Perfluorodecyl-[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ]-ethanoic acid, M10:2 FTCA)、[ $^{13}\text{C}_2$ ]6:2 氟调聚不饱和酸(2H-Perfluoro-[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ]-2-octenoic acid, M6:2 FTUCA)、[ $^{13}\text{C}_2$ ]8:2 氟调聚不饱和酸(2H-Perfluoro-[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ]-2-decenoic acid, M8:2 FTUCA)、[ $^{13}\text{C}_2$ ]6:2 全氟辛烷二磷酸酯[bis(1H,1H,2H,2H-[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ])perfluorooctyl]-phosphate, M4-6:2 diPAP]、*N*-甲基全氟辛烷磺酰胺- $\text{D}_3$  (*N*-methyl- $\text{d}_3$ -perfluorooctanesulfonamide,  $\text{D}_3$ -*N*-MeFOSA) 和 *N*-甲基全氟辛烷磺酰胺乙酸- $\text{D}_3$  (*N*-methyl- $\text{d}_3$ -perfluorooctanesulfonamidoacetic acid,  $\text{D}_3$ -*N*-MeFOSAA)。

甲醇、乙腈、水(质谱级,美国 Merck 公司)、乙酸铵(HPLC 级,美国 Sigma 公司)、氨水(ACS 级,美国 Sigma 公司);  $\text{C}_{18}$  填料(40  $\mu\text{m}$ , 美国 Agilent 公司)、石墨化碳黑(ENVI Carbon-GCB, 120-400 目, 美国 Sigma 公司); Waters Oasis WAX 固相萃取柱(6 cc, 150 mg, 美国 Waters 公司)、Waters Oasis PRiME HLB 固相萃取柱(6 cc, 200 mg, 美国 Waters 公司), 其他未作特殊说明的试剂均为分析纯。

## 1.2 样品采集

2018 年 4 月在胶州湾近岸海域采集样品, 采样点分布如图 1 所示. 使用 1 L 聚丙烯(PP)瓶采集海水样品( $n=19$ ), 低温保存运回实验室, 过滤后置于 4 $^{\circ}\text{C}$  储存, 在同一采样点采集沉积物( $n=18$ )和菲律宾蛤仔( $n=25$ ), 储存在 PP 样品袋中, 密封运

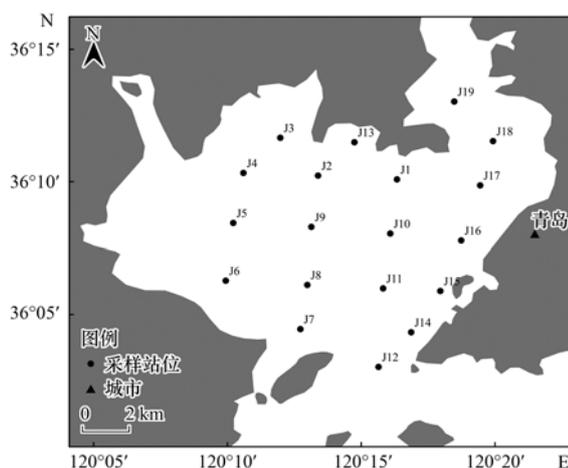


图 1 胶州湾采样点分布示意

Fig. 1 Distribution of sampling points in Jiaozhou Bay

回实验室, 冷冻干燥后置于 -20 $^{\circ}\text{C}$  储存. 为避免污染, 采样过程中严禁使用含氟材料的器皿。

## 1.3 样品预处理

海水中 PFASs 的提取参考文献[21]的方法, 水样经 0.45  $\mu\text{m}$  玻璃纤维滤膜去除颗粒物质, 取 100 mL 样品加入内标物(2 ng), 室温下静置 10 min, 过 Waters Oasis WAX 固相萃取柱(使用前依次用 5 mL 0.1% 氨水甲醇溶液、5 mL 甲醇和 5 mL 水活化), 然后用 5 mL 20% 甲醇淋洗, 4 mL 2.5% 氨水甲醇溶液重复洗脱两次. 洗脱液于 35 $^{\circ}\text{C}$  氮吹至略低于 0.5 mL, 用 50% 甲醇水溶液定容至 1 mL, 12 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  高速离心 10 min, 将上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 待测。

沉积物中 PFASs 的提取参考文献[22]的方法, 样品冷冻干燥后, 准确称取 1.0 g 于 15 mL PP 离心管中, 加入内标物(5 ng), 室温下静置 10 min, 加入 5 mL 90% 乙腈水溶液, 涡旋混匀 1 min, 超声提取 10 min, 8 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心 5 min, 再加入 4 mL 90% 乙腈水溶液重复提取 1 次, 合并上清液定容至 10 mL. 向提取液中加入 100 mg  $\text{C}_{18}$  填料和 50 mg 石墨化碳黑(GCB), 充分涡旋后, 8 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心 5 min, 取 5 mL 上清液于 35 $^{\circ}\text{C}$  氮吹至略低于 0.5 mL, 用 50% 甲醇水溶液定容至 0.5 mL, 12 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  高速离心 10 min, 将上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 待测。

菲律宾蛤仔中 PFASs 的提取参考文献[23]的方法, 准确称取 0.5 g 冻干样品于 15 mL PP 离心管中, 加入内标物(10 ng), 室温下静置 10 min, 加入 9 mL 90% 乙腈水溶液, 涡旋混匀 1 min, 超声提取 10 min, 8 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心 5 min, 移取上清液并用 90% 乙腈水溶液定容至 10 mL. 取约 1 mL 上述提取液润洗 Oasis PRiME HLB 固相萃取柱, 自然流速流干, 再准确移取 2 mL 提取液加载至 SPE 小柱上, 保持流速为每秒 1 滴, 收集流出液, 于 35 $^{\circ}\text{C}$  氮气吹至略低于 0.5 mL, 用 50% 甲醇水溶液定容至 1 mL, 12 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  高速离心 10 min, 将上清液过 0.22  $\mu\text{m}$  滤膜, 待测。

## 1.4 液相色谱/质谱条件

液相色谱条件: Phenomenex Kinetex XB- $\text{C}_{18}$  色谱柱(2.1  $\times$  100 mm, 2.6  $\mu\text{m}$ ), 柱温为 40 $^{\circ}\text{C}$ , 流动相 A 为 5% 甲醇水溶液(含 5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  乙酸铵缓冲液), B 为 95% 甲醇水溶液(含 5  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  乙酸铵缓冲液), 进样量为 10  $\mu\text{L}$ , 流速为 0.25  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 洗脱梯度: 初始流动相为 10% B, 0.5 ~ 3.0 min 升至 70% B, 3.0 ~ 5.0 min 升至 80% B, 5.0 ~ 8.0 min 保持 80% B, 8.0 ~ 10.0 min 升至 100% B,

10.0 ~ 13.0 min 保持 100% B, 13.1 ~ 15.0 min 恢复至初始流动相。

质谱条件: 加热电喷雾离子源 (HESI), 负离子模式, 扫描模式为 Full MS/dd-MS<sup>2</sup>; 喷雾电压: -3.0 kV; 毛细管和加热器温度分别为 320°C 和 50°C; 鞘气和辅助气为 40 arb 和 5 arb; 采集范围  $m/z$  为 150 ~ 1 000; 一级全扫描 (Full MS) 分辨率为 70000 FWHM, C-trap 最大容量 (AGC target):  $3 \times 10^6$ , C-trap 最大注入时间: 200 ms; 数据依赖二级离子扫描 (dd-MS<sup>2</sup>) 分辨率为 17500 FWHM, C-trap 最大容量 (AGC target):  $1 \times 10^5$ , C-trap 最大注入时间: 50 ms, 其他质谱参数参考文献 [23]。

### 1.5 质量控制与保证

为避免外源性污染, 全程避免使用聚四氟乙烯

材质的色谱管路和器皿, 实验器皿均采用聚丙烯材质, 使用前用甲醇充分清洗。样品检测的同时做试剂空白, 所有实验数据均扣除空白值。

在空白样品中加入待测物的标准溶液, 按 1.3 节和 1.4 节进行回收率分析。35 种 PFASs 线性范围为 0.100 ~ 20.0  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 相关系数 ( $R^2$ ) 在 0.992 ~ 0.999 之间, 海水加标回收率为 60.0% ~ 118%, 相对标准偏差为 2.06% ~ 14.6% (加标量分别为 0.5、2、10  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ); 沉积物加标回收率为 67.8% ~ 112%, 相对标准偏差为 1.01% ~ 14.6%, (加标量分别为 0.1、0.5、2  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ); 菲律宾蛤仔加标回收率为 60.9% ~ 119%, 相对标准偏差为 1.35% ~ 14.4% (加标量分别为 0.5、2 和 10  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。各化合物的回收率与检出限见表 1。

表 1 目标化合物的回收率与检出限

Table 1 Recoveries and detection limits of target compounds

PFASs	海水		沉积物		菲律宾蛤仔	
	回收率/%	检出限/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	回收率/%	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$
PFBA	60.2 ± 5.37	0.100	104 ± 11.3	0.020 0	105 ± 13.8	0.050 0
PFPeA	110 ± 8.62	0.100	99.8 ± 1.25	0.020 0	105 ± 14.3	0.050 0
PFHxA	105 ± 9.58	0.100	98.1 ± 2.78	0.0100	111 ± 4.98	0.020 0
PFHpA	104 ± 3.27	0.100	98.0 ± 2.85	0.0100	119 ± 7.81	0.020 0
PFOA	96.8 ± 3.38	0.100	99.7 ± 4.16	0.010 0	97.4 ± 10.9	0.020 0
PFNA	93.8 ± 2.77	0.100	92.4 ± 1.01	0.010 0	108 ± 14.1	0.020 0
PFDA	84.9 ± 13.0	0.100	94.9 ± 12.2	0.010 0	114 ± 3.60	0.020 0
PFUDa	79.5 ± 11.8	0.200	90.3 ± 11.8	0.020 0	102 ± 7.09	0.020 0
PFDoA	61.9 ± 7.61	0.200	99.8 ± 13.2	0.010 0	91.9 ± 7.61	0.020 0
PFTtDA	63.1 ± 14.5	0.200	79.0 ± 13.6	0.010 0	73.5 ± 2.23	0.050 0
PFTeDA	95.0 ± 7.90	0.200	74.5 ± 9.76	0.050 0	72.5 ± 13.9	0.050 0
PFHxDA	85.8 ± 8.15	0.500	91.5 ± 3.18	0.050 0	76.6 ± 1.35	0.050 0
PFODA	64.3 ± 6.27	0.500	78.7 ± 9.79	0.050 0	62.0 ± 1.82	0.050 0
PFBS	118 ± 3.95	0.200	112 ± 5.83	0.020 0	118 ± 7.99	0.060 0
PFHxS	125 ± 2.85	0.100	101 ± 3.88	0.020 0	114 ± 2.38	0.060 0
PFHpS	98.9 ± 8.52	0.100	99.8 ± 6.29	0.020 0	112 ± 7.51	0.060 0
PFOS	80.6 ± 11.4	0.100	85.9 ± 13.8	0.020 0	105 ± 2.63	0.060 0
PFDS	112 ± 5.21	0.100	102 ± 5.15	0.020 0	105 ± 13.4	0.060 0
6:2 FTCA	104 ± 6.30	0.500	99.9 ± 6.34	0.0200	119 ± 2.92	0.300
10:2 FTCA	70.2 ± 2.60	0.500	83.6 ± 11.6	0.0200	62.2 ± 6.99	0.300
3:3 FTCA	78.8 ± 3.17	0.500	97.7 ± 9.03	0.0200	85.2 ± 12.3	0.300
5:3 FTCA	118 ± 11.0	0.500	96.3 ± 3.59	0.100	102 ± 12.0	0.300
7:3 FTCA	111 ± 9.42	0.500	89.9 ± 14.3	0.100	78.0 ± 11.2	0.200
6:2 FTUCA	60.1 ± 4.47	0.500	102 ± 14.6	0.100	60.9 ± 13.5	0.300
8:2 FTUCA	111 ± 9.76	0.500	98.2 ± 6.54	0.100	66.4 ± 12.5	0.300
10:2 FTUCA	60.0 ± 4.86	0.500	91.1 ± 9.77	0.100	63.2 ± 11.3	0.300
6:2 diPAP	74.2 ± 1.06	0.500	91.0 ± 9.36	0.100	105 ± 10.0	0.100
PFOSA	102 ± 11.3	0.500	99.0 ± 13.4	0.020 0	112 ± 14.4	0.300
PFOSAA	96.2 ± 9.88	0.500	101 ± 7.29	0.020 0	114 ± 10.2	0.300
N-MeFOSA	107 ± 7.41	0.500	100 ± 5.71	0.050 0	105 ± 13.1	0.150
N-EtFOSA	110 ± 14.6	0.500	99.6 ± 10.8	0.050 0	101 ± 12.6	0.150
N-MeFOSE	114 ± 3.14	0.500	92.3 ± 9.84	0.050 0	94.6 ± 12.3	0.300
N-EtFOSE	82.9 ± 5.10	0.500	67.8 ± 6.19	0.050 0	70.6 ± 8.60	0.300
N-MeFOSAA	110 ± 4.18	0.500	70.9 ± 11.0	0.050 0	115 ± 4.85	0.150
N-EtFOSAA	118 ± 4.81	0.500	107 ± 9.22	0.050 0	117 ± 5.01	0.300

1.6 数据分析

本文采用软件 Origin 8.5、SPSS 13.0 及 Excel 2016 等对实验数据进行分析,若 PFASs 含量低于检出限或未检出时,在数据处理过程中其含量数值以 0 进行计算.

2 结果与讨论

2.1 胶州湾海水及沉积物中 PFASs 的含量水平与组成

海水样品共检出 12 种 PFASs,包括 C<sub>4</sub> ~ C<sub>10</sub> 全氟羧酸(perfluorocarboxylic acids, PFCAs)、C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub> 全氟磺酸(perfluorosulfonic acids, PFASs)、6:2 FTCA 和 6:2 diPAP(图 2). PFOA 在海水样品中均有检出,占 PFASs 总质量浓度(∑PFASs)的 40.1%,明显高于其他组分,为主要污染物,其次是 PFBA(29.2%)、PFHxA(5.25%)和 PFPeA(5.12%);前驱物 6:2 FTCA 仅在 J3 站点被检出,而 6:2 diPAP 是胶州湾海水首次检出的前驱物,检出率为 94.7%,平均质量浓度为 2.51 ng·L<sup>-1</sup>(表 2),低于香港维多利亚港<sup>[13]</sup>及波罗的海<sup>[14]</sup>的污染水平. ∑PFASs 范围为 21.1 ~ 38.0 ng·L<sup>-1</sup>,均值

为 26.6 ng·L<sup>-1</sup>,与国内黄河中游<sup>[24]</sup>污染成分组成基本相同,总污染水平低于太湖<sup>[25]</sup>、天津<sup>[26]</sup>地区,但高于深圳近岸<sup>[27]</sup>及渤海<sup>[28]</sup>地区,这可能与地域差异、人类活动及工业发展等因素有关;与国外地区相比,∑PFASs 污染水平高于西班牙<sup>[5]</sup>及日本<sup>[29]</sup>海域,低于韩国西海岸<sup>[30]</sup>及南非瓦尔河<sup>[31]</sup>.

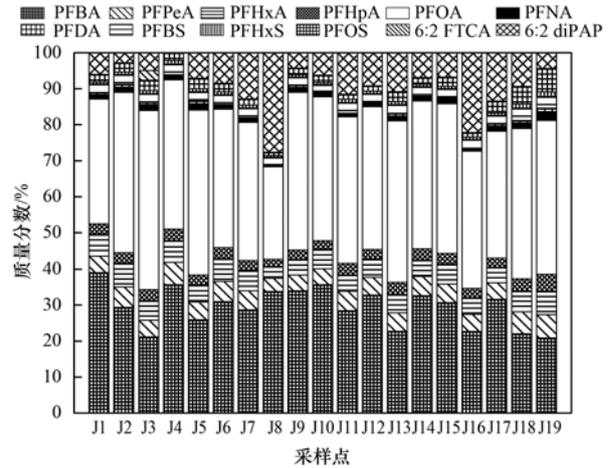


图 2 不同采样点海水中 PFASs 组成及质量分数  
Fig. 2 Compositions and mass fractions of PFASs in seawater at different sampling points

表 2 胶州湾海水和沉积物中 PFASs 的含量

Table 2 Contents of PFASs in seawater and sediments from Jiaozhou Bay

PFASs	海水/ng·L <sup>-1</sup>			沉积物(以干重计)/μg·kg <sup>-1</sup>		
	均值	中值	范围	均值	中值	范围
PFBA	7.79	6.89	5.90 ~ 12.1	0.121	0.096 1	<0.020 0 ~ 0.292
PFPeA	1.37	1.28	1.13 ~ 2.49	n. d. <sup>1)</sup>	n. d.	n. d.
PFHxA	1.41	1.29	0.969 ~ 2.47	n. d.	n. d.	n. d.
PFHpA	0.796	0.694	0.603 ~ 1.78	n. d.	n. d.	n. d.
PFOA	10.8	9.90	8.18 ~ 16.2	0.224	0.193	0.104 ~ 0.385
PFNA	0.383	0.335	0.214 ~ 0.932	0.020 3	0.021 9	<0.010 0 ~ 0.036 5
PFDA	0.108	<0.100	<0.100 ~ 0.356	0.030 3	0.034 0	0.012 6 ~ 0.041 2
PFUdA	n. d.	n. d.	n. d.	0.052 0	0.056 2	<0.020 0 ~ 0.072 4
PFDoA	n. d.	n. d.	n. d.	0.014 0	0.014 6	<0.010 0 ~ 0.033 1
PFTriDA	n. d.	n. d.	n. d.	0.016 7	0.017 7	<0.010 0 ~ 0.033 5
PFBS	0.682	0.625	0.555 ~ 1.24	n. d.	n. d.	n. d.
PFHxS	0.210	0.182	0.137 ~ 0.489	n. d.	n. d.	n. d.
PFOS	0.722	0.570	0.294 ~ 2.47	0.070 8	0.076 1	0.036 0 ~ 0.122
3:3 FTCA	n. d.	n. d.	n. d.	0.026 2	0.024 7	<0.020 0 ~ 0.036 9
6:2 FTCA	0.773	n. d.	n. d. ~ 0.773	n. d.	n. d.	n. d.
6:2 diPAP	2.51	2.06	<0.500 ~ 8.84	0.183	0.175	0.064 5 ~ 0.373
∑PFASs	26.6	26.0	21.1 ~ 38.0	0.745	0.716	0.459 ~ 1.20

1)n. d. 表示未检出

沉积物样品共检出 10 种 PFASs,包括 C<sub>4</sub>, C<sub>8</sub> ~ C<sub>13</sub> PFCAs、PFOS、3:3 FTCA 和 6:2 diPAP(图 3). PFOA 同样是沉积物中最主要的污染物,检出率为 100%,占 ∑PFASs 的 30.1%,其次是 PFBA

(15.4%)、PFOS(9.50%)和 PFUdA(6.98%);前驱物 3:3 FTCA 的检出率为 72.0%,占 ∑PFASs 的 2.54%,6:2 diPAP 在沉积物中均有检出,占 ∑PFASs 的 24.5%,平均含量(以干重计)为

0.183  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 低于黄河中游三门峡和小浪底镇<sup>[24]</sup>颗粒相中的含量, 但高于五大湖<sup>[15]</sup>沉积物的污染程度. diPAP 属于双酯类的多氟烷基磷酸酯 (polyfluoroalkyl phosphates, PAPs), 主要用于食品包装材料中, 海水及沉积物中普遍检出 6:2 diPAP, 而位于胶州湾北部的多家食品厂可能是污染源之一. 沉积物中  $\sum$  PFASs 含量范围为 0.459 ~ 1.20  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 均值为 0.745  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 总污染水平与国内黄浦江地区<sup>[32]</sup>相当, 但明显高于五大湖<sup>[15]</sup>、珠江<sup>[32]</sup>及西班牙<sup>[5]</sup>地区, 与天津<sup>[26]</sup>及韩国西海岸<sup>[30]</sup>相比, 总污染水平相对较低.

以上结果表明, 海水与沉积物中 PFASs 的污染组分有所差异, 短链 PFASs ( $C_5 \sim C_7$ ) 仅在海水中检出, 长链 PFASs ( $C_{11} \sim C_{13}$ ) 仅在沉积物中检出,  $C_8 \sim C_{10}$  PFASs 虽均有检出, 但在  $\sum$  PFASs 中的占比有所差异 (如 PFOA 占海水  $\sum$  PFASs 的 40.1%, 占

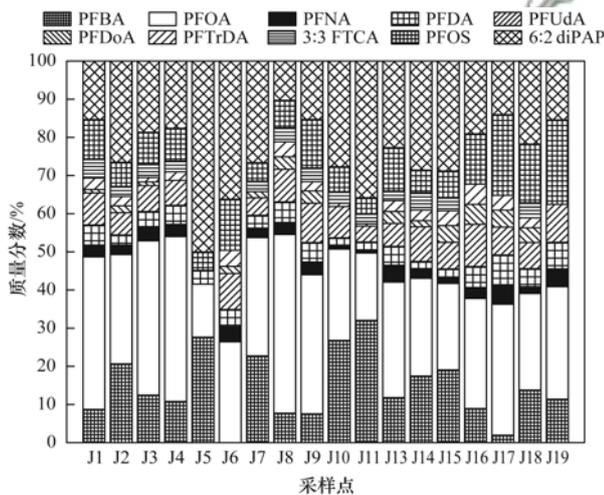


图3 不同采样点沉积物中 PFASs 组成及质量分数

Fig. 3 Compositions and mass fractions of PFASs in sediments at different sampling points

沉积物  $\sum$  PFASs 的 30.1%), 这说明碳链长度影响 PFASs 在沉积物与海水之间的分配行为.

## 2.2 PFASs 在沉积物与海水之间的分配

采用同一采样点的海水及沉积物中 PFASs 含量计算其分配系数 ( $K_d$ ), 有研究表明沉积物对 PFASs 的吸附作用与有机碳含量密切相关<sup>[33,34]</sup>, 因此有机碳归一化分配系数 ( $K_{oc}$ ) 可以更好地反映分配行为, 计算公式如下<sup>[33]</sup>:

$$K_d = \frac{c_s}{c_w}$$

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{f_{oc}}$$

式中,  $c_s$  是 PFASs 在沉积物中的含量 ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 以干重计);  $c_w$  是 PFASs 在海水中的质量浓度 ( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $f_{oc}$  是沉积物中有机碳的质量分数 (%), 采用 Elementar VARIO EL 元素分析仪测定了胶州湾沉积物中  $f_{oc}$  均值为 0.708%;  $K_d$  及  $K_{oc}$  的单位是  $\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

表3结果显示,  $\lg K_d$  及  $\lg K_{oc}$  值的变化范围分别为  $1.09 \pm 0.417$  (PFBA) ~  $2.22 \pm 0.0935$  (PFDA) 和  $5.24 \pm 0.404$  (PFBA) ~  $6.37 \pm 0.0836$  (PFDA), 其中 PFBA、PFOA、PFNA、PFDA 和 PFOS 的  $\lg K_{oc}$  值及 PFOA 的  $\lg K_d$  值高于其他地区<sup>[33~37]</sup>, 可能是由不同地区沉积物性质 (如粒径和有机碳含量等) 及水质 (如 pH 和  $\text{Ca}^{2+}$  浓度等) 差异造成的.  $\lg K_{oc}$  值呈现随碳链增加而增加的趋势, 且每增加一个碳链 (PFOA ~ PFDA),  $\lg K_{oc}$  值增加约 0.4 个单位, 与之前报道的研究结果<sup>[34,37]</sup> 相符. Labadie 等<sup>[33]</sup> 及 Higgins<sup>[36]</sup> 认为对于一类特定的 PFASs, 碳链长度是影响沉积物吸附作用的主要结构特征, 随着碳链的增长, PFASs 的疏水作用增强, 溶解度减小, 更易

表3 不同地区 PFASs 的  $\lg K_d$  与  $\lg K_{oc}$  值

Table 3 The  $\lg K_d$  and  $\lg K_{oc}$  values of PFASs in different regions

PFASs	碳链长度	本研究		太湖 <sup>[34]</sup>		渤海 <sup>[35]</sup>	
		$\lg K_d$	$\lg K_{oc}$	$\lg K_d$	$\lg K_{oc}$	$\lg K_d$	$\lg K_{oc}$
PFBA	4	$1.09 \pm 0.417$	$5.24 \pm 0.404$	$1.64 \pm 0.24$	$3.58 \pm 0.29$	$1.00 \pm 0.38$	$3.02 \pm 0.45$
PFPeA	5	— <sup>1)</sup>	—	$1.29 \pm 0.24$	$3.17 \pm 0.20$	$0.46 \pm 0.24$	$2.40 \pm 0.52$
PFHxA	6	—	—	$0.86 \pm 0.34$	$2.64 \pm 0.44$	$0.59 \pm 0.33$	$2.55 \pm 0.51$
PFHpA	7	—	—	$1.43 \pm 0.43$	$3.36 \pm 0.47$	$0.45 \pm 0.35$	$2.33 \pm 0.49$
PFOA	8	$1.30 \pm 0.189$	$5.45 \pm 0.184$	$0.65 \pm 0.30$	$2.53 \pm 0.41$	$0.63 \pm 0.51$	$2.68 \pm 0.51$
PFNA	9	$1.74 \pm 0.249$	$5.89 \pm 0.241$	$1.88 \pm 0.44$	$3.80 \pm 0.52$	$1.03 \pm 0.49$	$3.07 \pm 0.43$
PFDA	10	$2.22 \pm 0.0935$	$6.37 \pm 0.0836$	$2.16 \pm 0.31$	$4.07 \pm 0.40$	$1.60 \pm 0.51$	$3.59 \pm 0.55$
PFUdA	11	—	—	$2.47 \pm 0.41$	$4.37 \pm 0.56$	$2.25 \pm 0.66$	$4.19 \pm 0.52$
PFDoA	12	—	—	$2.49 \pm 0.13$	$4.48 \pm 0.18$	—	—
PFTTrDA	13	—	—	—	—	—	—
PFBS	4	—	—	—	—	$2.18 \pm 0.66$	$4.24 \pm 0.59$
PFHxS	6	—	—	$1.82 \pm 0.36$	$3.77 \pm 0.51$	$2.24 \pm 0.55$	$4.15 \pm 0.47$
PFOS	8	$2.07 \pm 0.712$	$6.18 \pm 0.189$	$2.24 \pm 0.61$	$4.15 \pm 0.69$	$1.70 \pm 0.39$	$3.75 \pm 0.44$
6:2 diPAP	16	$1.88 \pm 0.433$	$6.02 \pm 0.423$	—	—	—	—

1) “—”表示无数据

被固体吸附,这可以解释本研究海水及沉积物中 PFASs 组成差异明显的现象.此外,PFOS 的  $\lg K_d$  值较 PFOA 高 0.7 个单位,6:2 diPAP 碳链较长,但其  $K_d$  及  $K_{oc}$  值均小于 PFDA,与刘宝林<sup>[27]</sup>及 Chen 等<sup>[37]</sup>的研究结果一致,这说明除疏水作用外,沉积物对 PFASs 的吸附作用还可能与官能团、氢键或静电作用力有关.

### 2.3 胶州湾生物样品中 PFASs 的含量水平与组成

菲律宾蛤仔是胶州湾主要水产养殖品种之一,本研究以其作为胶州湾生物样品代表,PFASs 含量及组成如图 4 所示.菲律宾蛤仔共检出 19 种 PFASs,包括  $C_4 \sim C_6$ 、 $C_8 \sim C_{16}$  PFCAs、 $C_4$ 、 $C_6$ 、 $C_8$  PFSAAs、PFOSA、*N*-MeFOSAA、7:3 FTCA 及 6:2 diPAP.  $\sum$  PFASs 含量(以干重计)范围为  $15.5 \sim 27.5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,其中 PFOA 普遍检出,含量为  $5.32 \sim 17.4 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (均值  $11.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ),占  $\sum$  PFASs 的 56.9%,是菲律宾蛤仔中首要的 PFAS,其次是 PFOS(12.2%),这与渤海文蛤<sup>[38]</sup>污染情况类似,但韩国<sup>[39]</sup>、日本<sup>[40]</sup>及西班牙<sup>[5]</sup>海域中双壳贝类体内的首要 PFAS 为 PFOS,且 PFOA 含量低于本研究.菲律宾蛤仔中检出的 PFASs 前驱物有 PFOSA 及 *N*-MeFOSAA,PFOSA 的检出率为 93.8%,占  $\sum$  PFASs 含量的 8.88%,郭萌萌等<sup>[23]</sup>同样发现鱼肉的 PFOS 阳性样品存在其前驱物 PFOSA 的复合污染;*N*-MeFOSAA 的检出率为 25.0%,仅占  $\sum$  PFASs 的 0.160%. PFCAs 前驱物 7:3 FTCA 的检出率为 43.7%,占  $\sum$  PFASs 的 2.62%,6:2 diPAP 在菲律宾蛤仔样品中也有检出,检出率仅为 18.7%,低于海水及沉积物中的检出率,仅占  $\sum$  PFASs 的 0.190%,可能是 6:2 diPAP 在生物体内转化成 PFHxA 和 PFHpA 等其它

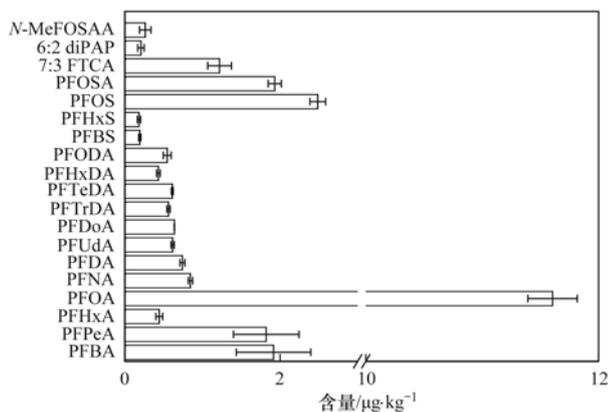


图 4 菲律宾蛤仔中 PFASs 含量水平及组成

Fig. 4 Contents and compositions of PFASs in *Ruditapes philippinarum*

PFASs<sup>[11]</sup>.

除  $C_7$ (PFHpA)外,  $C_4 \sim C_{16}$  PFASs 在菲律宾蛤仔体内均有检出,基本包含海水及沉积物中的 PFASs 组分,表明海水和沉积物是水产生物体内 PFASs 的重要来源,PFOA、PFNA 和 PFOS 在生物体内  $\sum$  PFASs 的占比高于海水及沉积物,说明 PFASs 在菲律宾蛤仔体内可能具有生物累积能力.

### 2.4 PFASs 的生物累积特征

用同一采样点的生物及海水中 PFASs 含量来计算生物累积因子(bioaccumulation factors, BAF),而沉积物作为某些水生生物 PFASs 的来源之一,生物-沉积物累积因子(bioaccumulation factors between organism and sediment, BSAF)是描述沉积物中 PFASs 生物累积的相关参数,计算公式如下<sup>[41]</sup>:

$$\text{BAF} = \frac{c_b}{c_w}$$

$$\text{BSAF} = \frac{c_b}{c_s}$$

式中,  $c_b$  是 PFASs 在菲律宾蛤仔中的含量( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,以湿重计);  $c_w$  是 PFASs 在海水中的质量浓度( $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $c_s$  是 PFASs 在沉积物中的含量( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,以干重计).如表 4 所示,PFASs 在菲律宾蛤仔体内的  $\lg$  BAF 及  $\lg$  BSAF 值变化范围分别为  $2.53 \pm 0.0614$ (PFBA)  $\sim 4.32 \pm 0.284$ (PFDA) 和  $1.30 \pm 0.487$ (PFBA)  $\sim 2.50 \pm 0.0779$ (PFOA),  $C_4 \sim C_{10}$  PFASs 的  $\lg$  BAF 值大于  $\lg$  BSAF 值,表明菲律宾蛤仔体内的短链 PFASs ( $C_4 \sim C_{10}$ ) 更易通过海水富集.

表 4 PFASs 在生物体内的  $\lg$  BAF 和  $\lg$  BSAF 值

Table 4 The  $\lg$  BAF and  $\lg$  BSAF values of PFASs in organisms

PFASs	碳链长度	$\lg$ BAF	$\lg$ BSAF
PFBA	4	$2.53 \pm 0.0614$	$1.30 \pm 0.487$
PFPeA	5	$3.10 \pm 0.0105$	— <sup>1)</sup>
PFHxA	6	$3.02 \pm 0.360$	—
PFOA	8	$3.83 \pm 0.0986$	$2.50 \pm 0.0779$
PFNA	9	$4.14 \pm 0.204$	$2.31 \pm 0.299$
PFDA	10	$4.32 \pm 0.284$	$1.98 \pm 0.306$
PFUdA	11	—	$1.77 \pm 0.357$
PFDoA	12	—	$2.03 \pm 0.0114$
PFTrDA	13	—	$2.00 \pm 0.317$
PFBS	4	$2.88 \pm 0.203$	—
PFHxS	6	$3.37 \pm 0.342$	—
PFOS	8	$4.30 \pm 0.0767$	$2.25 \pm 0.171$
6:2 diPAP	16	$2.24 \pm 0.185$	$0.245 \pm 0.380$

1) “—”表示无数据

PFCAs 和 PFSAAs 的  $\lg$  BAF 值呈现随碳链长度增加而增加的趋势,且具有显著的相关性[图 5(a)],这与长链 PFASs 表现出更高的蛋白质-水分

配系数( $K_{pw}$ )的事实相一致<sup>[42]</sup>. PFASs 的 lg BAF 值大于具有相同碳链长的 PFCAs (如 PFOS 比 PFOA 高 0.473 个单位), 符合 Labadie<sup>[33]</sup> 及 Chen 等<sup>[37]</sup> 的研究结果, 但 lg BAF 值有所差异, 可能由物种差异及生活习性不同造成的, 另一种原因可能是不同地区水体 PFASs 污染水平不同. 6:2 diPAP 的碳链较长, 但 lg BAF 值仅为 2.24, 推测可能的原因为 6:2 diPAP 在生物体内发生转化, 或者 6:2 diPAP 分子质量较大导致难以穿透细胞膜, 限制其生物累积能力<sup>[43]</sup>. PFASs 的 lg BSAF 值不同于 lg BAF 值随碳链的增加而增加, 而是随碳链的增加呈现下降趋势 [图 5 (b)], PFOA 的 lg BSAF 值最大. Labadie 等<sup>[33]</sup> 同样发现鱼肉和沉积物之间的 lg BSAF 值与碳链长度呈负相关( $C_{10} \sim C_{14}$ ), 且 PFDA 为最大值; Higgins 等<sup>[44]</sup> 报道了夹杂带丝蚓的 BSAF 值随着碳链长度( $C_8 \sim C_{14}$ )的增加趋于下降, 但这一过程的机制尚不清楚.

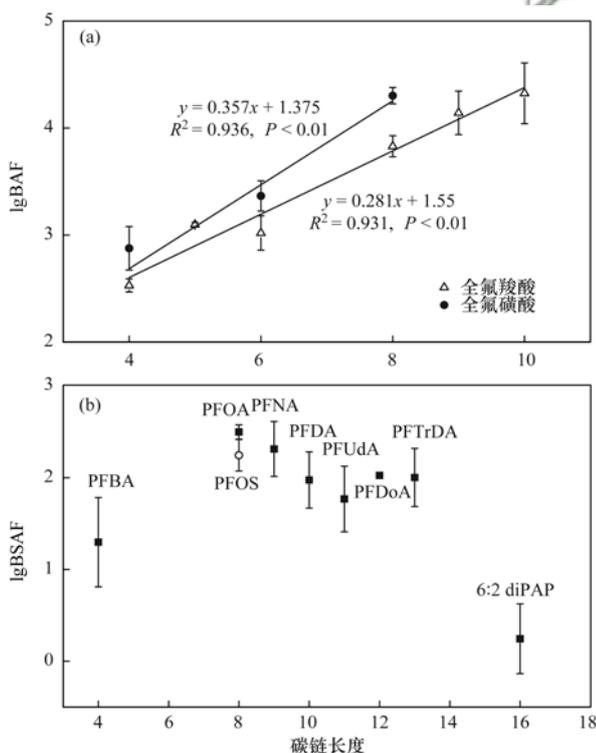


图 5 生物体中 PFASs 的 lg BAF 值和 lg BSAF 值与碳链长度的关系

Fig. 5 Correlation between lg BAF, lg BSAF values, and length of carbon chain of PFASs in organisms

### 3 结论

(1) 胶州湾海水、沉积物及生物体 (菲律宾蛤仔) 内普遍检出 PFASs. 海水中  $\sum$  PFASs 含量范围为  $21.1 \sim 38.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 沉积物中  $\sum$  PFASs 含量 (以干重计) 范围为  $0.459 \sim 1.20 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 菲律宾蛤仔中  $\sum$  PFASs 含量 (以干重计) 范围为  $15.5 \sim$

$27.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; 与国内外报道的其他地区相比, 胶州湾  $\sum$  PFASs 污染处于中等或偏高水平. 胶州湾首要污染物为 PFOA, 6:2 diPAP 是海水及沉积物中检出率及含量最高的前驱物, 而 PFOSA 则是菲律宾蛤仔体内检出率及含量最高的前驱物.

(2) 短链 PFASs 易存在于海水中, 长链 PFASs 易存在于沉积物中, lg  $K_d$  与 lg  $K_{OC}$  值呈现随碳链增加而增加的趋势.

(3) lg BAF 值与 PFASs 碳链长度呈显著线性正相关; lg BSAF 值随 PFASs 碳链的增加 ( $C_8 \sim C_{13}$ ) 呈现下降趋势, PFOA 的 lg BSAF 值最大.

### 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] Dreyer A, Weinberg I, Temme C, *et al.* Polyfluorinated compounds in the atmosphere of the atlantic and southern oceans: evidence for a global distribution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (17): 6507-6514.
- [4] Ahrens L. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13** (1): 20-31.
- [5] Gómez C, Vicente J, Echavarrri-Erasun B, *et al.* Occurrence of perfluorinated compounds in water, sediment and mussels from the Cantabrian Sea (North Spain) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **62** (5): 948-955.
- [6] Kim E J, Park Y M, Park J E, *et al.* Distributions of new Stockholm Convention POPs in soils across South Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **476-477**: 327-335.
- [7] Pignotti E, Casas G, Llorca M, *et al.* Seasonal variations in the occurrence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and fish samples from Ebro Delta (Catalonia, Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **607-608**: 933-943.
- [8] 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.
- [9] Zhao Z, Tang J H, Mi L J, *et al.* Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the lower atmosphere and surface waters of the Chinese Bohai Sea, Yellow Sea, and Yangtze River estuary [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, **599-600**: 114-123.
- [10] Wang Y, Sun Y Z. The causes of the scientific and regulatory gap in the listing of new persistent organic pollutants into the Stockholm Convention [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (12): 6117-6118.
- [11] Chen M, Guo T T, He K Y, *et al.* Biotransformation and bioconcentration of 6:2 and 8:2 polyfluoroalkyl phosphate diesters in common carp (*Cyprinus carpio*): Underestimated ecological risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **656**: 201-208.
- [12] Liu C S, Deng J, Yu L Q, *et al.* Endocrine disruption and reproductive impairment in zebrafish by exposure to 8:2 fluorotelomer alcohol [J]. *Aquatic Toxicology*, 2010, **96** (1):

- 70-76.
- [13] Loi E I H, Yeung L W Y, Mabury S A, *et al.* Detections of commercial fluorosurfactants in Hong Kong marine environment and human blood; a pilot study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(9): 4677-4685.
- [14] Gebbink W A, Bignert A, Berger U. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) and selected precursors in the Baltic Sea environment: do precursors play a role in food web accumulation of PFAAs? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(12): 6354-6362.
- [15] Guo R, Megson D, Myers A L, *et al.* Application of a comprehensive extraction technique for the determination of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in Great Lakes Region sediments[J]. *Chemosphere*, 2016, **164**: 535-546.
- [16] 刘增胜, 柳正. 中国渔业年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007. 51-52.
- [17] 刘成, 孙翠竹, 张弩, 等. 胶州湾表层水体中邻苯二甲酸酯的污染特征和生态风险[J]. *环境科学*, 2019, **40**(4): 1726-1733.
- Liu C, Sun C Z, Zhang G, *et al.* Pollution characteristics and ecological risk assessment of phthalate esters (PAEs) in the surface water of Jiaozhou Bay[J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(4): 1726-1733.
- [18] 鞠婷, 葛蔚, 柴超. 胶州湾沉积物中多溴联苯醚的污染特征及风险评价[J]. *环境化学*, 2017, **36**(4): 839-848.
- Ju T, Ge W, Chai C. Pollution and ecological risk assessment of polybrominated diphenyl ethers in the sediments of Jiaozhou Bay [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, **36**(4): 839-848.
- [19] 刘娜, 印萍, 朱志刚, 等. 胶州湾大沽河口表层沉积物中多环芳烃分布特征、来源及生态风险评价[J]. *海洋环境科学*, 2016, **35**(6): 831-837.
- Liu N, Yin P, Zhu Z G, *et al.* Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in surface sediments from the Dagu River estuary in Jiaozhou Bay, China [J]. *Marine Environmental Science*, 2016, **35**(6): 831-837.
- [20] 韩同竹. 胶州湾海水和生物体中全氟化合物的分布特征及来源解析[D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2018. 27-54.
- Han T Z. Distribution and potential sources of perfluoroalkyl substances (PFASs) in Jiaozhou bay [D]. Qingdao: The First Institute of Oceanography, SOA, 2018. 27-54.
- [21] 张明, 唐访良, 俞雅云, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定地表水中 16 种全氟有机化合物[J]. *色谱*, 2014, **32**(5): 472-476.
- Zhang M, Tang F L, Yu Y Y, *et al.* Simultaneous determination of sixteen perfluorinated organic compounds in surface water by solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2014, **32**(5): 472-476.
- [22] 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.
- [23] 郭萌萌, 国佼, 吴海燕, 等. 通过式固相萃取-液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱快速筛查鱼肉中全氟化合物及其前体物质[J]. *分析化学*, 2016, **44**(10): 1504-1513.
- Guo M M, Guo J, Wu H Y, *et al.* Rapid screening and confirmation of perfluorinated compounds and their precursors in fish muscle by solid phase extraction purification and liquid chromatography coupled with Quadrupole/Exactive Orbitrap mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, **44**(10): 1504-1513.
- [24] 李琦路, 程相会, 赵祯, 等. 黄河中游(渭南——郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量[J]. *环境科学*, 2019, **40**(1): 228-238.
- Li Q L, Cheng X H, Zhao Z, *et al.* Distribution and fluxes of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the middle reaches of the Yellow River (Weinan-Zhengzhou section) [J]. *Environmental Science*, 2019, **40**(1): 228-238.
- [25] Mak Y L, Taniyasu S, Yeung L W Y, *et al.* Perfluorinated compounds in tap water from China and several other countries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(13): 4824-4829.
- [26] Li F S, Sun H W, Hao Z N, *et al.* Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagu Drainage Canal in Tianjin, China [J]. *Chemosphere*, 2011, **84**(2): 265-271.
- [27] 刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 等. 深圳近岸海域全氟化合物的污染特征[J]. *环境科学*, 2015, **36**(6): 2028-2037.
- Liu B L, Zhang H, Xie L W, *et al.* Pollution characteristics of perfluorinated compounds in offshore marine area of Shenzhen [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(6): 2028-2037.
- [28] Wang T Y, Lu Y L, Chen C L, *et al.* Perfluorinated compounds in estuarine and coastal areas of north Bohai Sea, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, **62**(8): 1905-1914.
- [29] Taniyasu S, Kannan K, Horii Y, *et al.* A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(12): 2634-2639.
- [30] Naile J E, Khim J S, Hong S, *et al.* Distributions and bioconcentration characteristics of perfluorinated compounds in environmental samples collected from the west coast of Korea [J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(2): 387-394.
- [31] Groffen T, Wepener V, Malherbe W, *et al.* Distribution of perfluorinated compounds (PFASs) in the aquatic environment of the industrially polluted Vaal River, South Africa [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **627**: 1334-1344.
- [32] Bao J, Liu W, Liu L, *et al.* Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China [J]. *Chemosphere*, 2010, **80**(2): 123-130.
- [33] Labadie P, Chevreuil M. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France) [J]. *Environmental Pollution*, 2011, **159**(2): 391-397.
- [34] 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.
- [35] Zhu Z Y, Wang T Y, Wang P, *et al.* Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in sediments from South Bohai coastal watersheds, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, **85**(2): 619-627.
- [36] Higgins C P, Luthy R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(23): 7251-7256.
- [37] 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.

- [38] Pan Y Y, Shi Y L, Wang Y W, *et al.* Investigation of perfluorinated compounds (PFCs) in mollusks from coastal waters in the Bohai Sea of China[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, **12**(2): 508-513.
- [39] Naile J E, Khim J S, Wang T Y, *et al.* Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea[J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1237-1244.
- [40] Nakata H, Kannan K, Nasu T, *et al.* Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(16): 4916-4921.
- [41] Jacobson T, Holmström K, Yang G D, *et al.* Perfluorooctane sulfonate accumulation and parasite infestation in a field population of the amphipod *Monoporeia affinis* after microcosm exposure[J]. *Aquatic Toxicology*, 2010, **98**(1): 99-106.
- [42] Kelly B C, Ikonou M G, Blair J D, *et al.* Perfluoroalkyl contaminants in an arctic marine food web; trophic magnification and wildlife exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(11): 4037-4043.
- [43] Conder J M, Hoke R A, de Wolf W, *et al.* Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(4): 995-1003.
- [44] Higgins C P, McLeod P B, Macmanus-Spencer L A, *et al.* Bioaccumulation of perfluorochemicals in sediments by the aquatic oligochaete *Lumbriculus variegates* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(13): 4600-4606.



## CONTENTS

Size Distributions of Different Carbonaceous Components in Ambient Aerosols .....	DU Xiang, ZHAO Pu-sheng, DONG Qun, <i>et al.</i> (3849)
Analysis of Air Pollution Characteristics and Meteorological Conditions in Zhengzhou from 2014 to 2017 .....	GUO Meng-meng, JIANG Nan, WANG Shen-bo, <i>et al.</i> (3856)
Characteristics of Atmospheric PM <sub>2.5</sub> Pollution and Its Influence on Visibility in Background Areas of Ji'nan .....	BIE Shu-jun, YANG Ling-xiao, CAO Ying, <i>et al.</i> (3868)
Source Analysis and Health Risk Assessment of PAHs in PM <sub>2.5</sub> During Winter in Liaocheng City .....	LIU Xiao-di, HOU Zhan-fang, MENG Jing-jing, <i>et al.</i> (3875)
Temporal-Spatial Characteristics and Variability in Aerosol Optical Depth over China During 2001-2017 .....	LIU Hai-zhi, GUO Hai-yan, MA Zhen-feng, <i>et al.</i> (3886)
Spatial-Temporal Distribution of Absorptive Aerosols in the Yangtze River Delta .....	ZHAO Nan, CAO Fan-shi, TIAN Qing, <i>et al.</i> (3898)
Emission Characteristics of Chemical Composition of Particulate Matter from Coal-fired Boilers .....	YANG Yan-rong, ZHOU Xue-ming, QIN Juan-juan, <i>et al.</i> (3908)
Pollution Characteristics of Heavy Metals in PM <sub>2.5</sub> Near Highway .....	LI Xiao-bao, LIAO Zu-wen, ZHAO Hong, <i>et al.</i> (3916)
Pollution Characteristics and Potential Ecological Risks of Heavy Metals in Road Dust in Beijing .....	HU Yue-qi, GUO Jian-hui, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (3924)
Application of Test Method for Dust Suppression Efficiency of Wind Erosion Dust Suppressant .....	QIN Jian-ping, LI Bei-bei, YANG Tao, <i>et al.</i> (3935)
Emission Characteristics and Ozone Formation Potential of VOCs in Printing Enterprises in Beijing-Tianjin-Hebei .....	LIU Wen-wen, FANG Li, GUO Xiu-rui, <i>et al.</i> (3942)
Source Profiles of VOCs Associated with Typical Industrial Processes in Chengdu .....	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, WU Ke-ying, <i>et al.</i> (3949)
Characterization and Health Risk Assessment of Exposure to Odorous Pollutants Emitted from Industrial Odor Sources .....	MENG Jie, ZHAI Zeng-xiu, JING Bo-yu, <i>et al.</i> (3962)
Analysis of HONO Concentration and Source in Typical Rural Area of North China .....	WANG Yu-zheng, XUE Chao-yang, ZHANG Cheng-long, <i>et al.</i> (3973)
CO-SCR Performance and Mechanism over Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Catalysts .....	ZHONG Xue-mei, ZHANG Tao, LI Jia-yin, <i>et al.</i> (3982)
Pollution Characteristics of Perfluorinated Alkyl Substances (PFASs) in Seawater, Sediments, and Biological Samples from Jiaozhou Bay, China .....	..... CUI Wen-jie, PENG Ji-xing, TAN Zhi-jun, <i>et al.</i> (3990)
Occurrence and Influencing Factors of Odorous Compounds in Reservoirs Used as Drinking Water Resources in Jiangsu Province .....	..... SHI Peng-cheng, ZHU Guang-wei, YANG Wen-bin, <i>et al.</i> (4000)
Fluorescence Characteristics and Influencing Factors of Dissolved Organic Matter (DOM) in Water and Sediment of Urban Watershed: A Case Study of Xiaojia River in Ningbo City .....	..... GAO Feng, SHAO Mei-ling, TANG Jian-feng, <i>et al.</i> (4009)
Water Bloom Modified Sediment Nitrogen Transformation and Removal .....	..... XIAO Lin, YANG Jia-yi (4018)
Applicability of Bioavailable Phosphorus in Sediments to Indicating Trophic Levels of Lakes and Reservoirs .....	LIU Hui, HU Lin-na, ZHU Meng-yuan, <i>et al.</i> (4023)
Analysis of Nitrate Pollution Sources in the Rainy Season of the Lower Fenhe River .....	WANG Yin-long, FENG Min-quan, DONG Xiang-qian (4033)
Hydrochemical Characteristics and Evolution of Groundwater in the Kashgar Delta Area in Xinjiang .....	WEI Xing, ZHOU Jin-long, NAI Wei-hua, <i>et al.</i> (4042)
Community Diversity of Eukaryotic Nano-phytoplankton in Yellow Sea Using DNA Metabarcoding Technology Based on Multiple Amplicons .....	..... ZHANG Li, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, <i>et al.</i> (4052)
Comparison of Functional Groups of Phytoplankton in FG, MFG, and MBFG; Taking Three Reservoirs as an Example in Guizhou Plateau .....	CHEN Qian, LI Qiu-hua, MA Xin-yang, <i>et al.</i> (4061)
Adsorption and Mechanism of Arsenic by Natural Iron-containing Minerals .....	SHAO Jin-qiu, WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (4072)
Removal of Pb <sup>2+</sup> from Aqueous Solution by Magnesium-Calcium Hydroxyapatite Adsorbent .....	HE Hao, ZHU Zong-qiang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4081)
Intensified Electrosorption of Pb <sup>2+</sup> by 2,6-diaminoanthraquinone/Graphene Composite Electrode .....	JIN Sheng-yao, XIANG Yang, ZHANG Jun-yu, <i>et al.</i> (4091)
Experiment on Recovery of Phosphorus from Aqueous Solution by Calcium Doped Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	BAI Run-ying, LIU Jian-ming, HAO Jian-feng, <i>et al.</i> (4098)
Removal of Microplastics by Different Treatment Processes in Shanghai Large Municipal Wastewater Treatment Plants .....	JIA Qi-long, CHEN Hao, ZHAO Xin, <i>et al.</i> (4105)
Enhanced Nutrient Removal and Microbial Community Structure in a Step-feed A <sup>2</sup> /O Process Treating Low-C/N Municipal Wastewater .....	RONG Yi, LIU Xiao-chai, HE Yin-xuan, <i>et al.</i> (4113)
Performances Analysis of an Upflow Anaerobic Filter for Domestic Sewage Treatment .....	YANG Zhong-qi, LIU Xiu-hong, LI Hai-xin, <i>et al.</i> (4121)
Electron Equilibrium Analysis of Integrated Autotrophic and Heterotrophic Denitrification Process Under Micro-aerobic Conditions .....	ZHANG Ruo-chen, CHEN Chuan, SHAO Bo, <i>et al.</i> (4128)
Pilot Study on Start-up and Stable Operation at Low Temperature Based on Denitrifying Phosphorus Removal .....	ZHANG Fan, YU De-shuang, LIU Jie, <i>et al.</i> (4136)
Comparison of Polycaprolactone and Poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate for Nitrogen Removal .....	YI Cheng-hao, QIN Wei, CHEN Zhan, <i>et al.</i> (4143)
Rapid Cultivation of Anaerobic Ammonium Oxidation Granular Sludge and Inhibition Kinetics of Granular Sludge .....	TANG Peng, YU De-shuang, CHEN Guang-hui, <i>et al.</i> (4152)
Effect of Ca <sup>2+</sup> on the Nitrification Activity and the Flocculation and Sedimentation Performances of the Activated Sludge .....	ZHANG Lan-he, ZHAO Qian-nan, ZHANG Hai-feng, <i>et al.</i> (4160)
Recovery of Phosphorus in the Form of Struvite from the Anaerobic Fermentation Supernatant of Excess Sludge .....	CHANG Xiao, ZENG Wei, WANG Bao-gui, <i>et al.</i> (4169)
Effect of Signal Molecule Combined with <i>Thiobacillus denitrificans</i> on Simultaneous Removal of Nitrogen and Sulfur .....	XU Jin-lan, CHEN Zi-wei, ZHANG Shao-feng, <i>et al.</i> (4177)
Bacterial Community Composition in Channel Sediment in Response to Mariculture Wastewater Drainage .....	HU Yue-hang, XUAN Li-xia, QIU Qiong-fen (4185)
Setup and Microbial Community Analysis of ANAMMOX System for Landfill Leachate Treatment Coupling Partial Nitrification-Denitrification Process .....	..... ZHAO Qing, LIU Meng-ying, LÜ Hui, <i>et al.</i> (4195)
Effects of Rice Straw Addition on Methanogenic Archaea and Bacteria in Two Paddy Soils .....	BAO Qiong-li, WANG Feng-hua, BAO Wan-kui, <i>et al.</i> (4202)
Effect of Plastic Film Mulching on Greenhouse Gas Emissions from Rice-Rapeseed Rotation in Cropland .....	CHEN Shi-jie, JIANG Chang-sheng, NI Xue, <i>et al.</i> (4213)
N <sub>2</sub> O Emissions from a Tea Field with Deep Application of Nitrogen Fertilizer and Intercropping with White Clover .....	LÜ Tian-xin, WU Yan-zheng, SHEN Jian-lin, <i>et al.</i> (4221)
Distribution and Emission of Nitrous Oxide (N <sub>2</sub> O) in Three Gorges Reservoir and Downstream River .....	CHENG Fang, DING Shuai, LIU Su-mei, <i>et al.</i> (4230)
Synergy of Algal Sedimentation and Sediment Capping for Methane Emission Control in Bloom Waters .....	ZHU Lin, YU Jiang-hua, SHI Wen-qing, <i>et al.</i> (4238)
Impact of Newly Build Lead-Acid Battery Agglomeration Area on the Surrounding Soil Environment; A Study Based on the Spatial Characteristics of Heavy Metals .....	..... DING Ya-li, LIAO Min, FANG Zhi-ping, <i>et al.</i> (4244)
Effects of Amendments with Different C/N/P Ratios on Plant and Soil Properties of a Pb-Zn Mine Tailings .....	YANG Sheng-xiang, LI Feng-mei, PENG Xi-zhu, <i>et al.</i> (4253)
Derivation of the Thresholds of Available Concentrations of Heavy Metals in Soil Based on Agricultural Product Safety .....	ZHANG Yun-hui, DU Ping, HE Ying, <i>et al.</i> (4262)
Content of Soil Phytolith-Occluded Organic Carbon in Different Land Use Patterns in Jinyun Mountain .....	LUO Dong-hai, WANG Zi-fang, LU Chang, <i>et al.</i> (4270)
Influence of Land Use Change on Litter and Soil C, N, P Stoichiometric Characteristics and Soil Enzyme Activity in Karst Ecosystem, Southwest China .....	..... TIAN Jing, SHENG Mao-yin, WANG Pan, <i>et al.</i> (4278)
Effect of Conditioning Agent Combined with Flooding Measures on Absorption and Accumulation of Cadmium in Rice .....	PENG Ou, LIU Yu-ling, TIE Bai-qing, <i>et al.</i> (4287)
Distribution and Sources of OPEs in Plants and Snow in Hailuoguo .....	CHEN Yang, YIN Hong-ling, WU Di, <i>et al.</i> (4295)