

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社



2020

Vol.41 No.7
第41卷 第7期

目次

中国钢铁行业大气环境影响	汤铃, 薛晓达, 伯鑫, 贾敏, 郭静, 田军, 黄满堂, 崔维庚, 王彤, 李时蓓, 敬红, 甄瑞卿, 孙露, 成国庆 (2981)
华北地区大气细颗粒物(PM _{2.5})年际变化及其对土地利用/覆被变化的响应	杨伟, 姜晓丽 (2995)
郑州市民运会期间大气PM _{2.5} 改善效果评估	王申博, 姜亚敏, 徐艺斐, 袁明浩, 苏方成, 张瑞芹 (3004)
成都夏冬季PM _{2.5} 中水溶性无机离子污染特征	冯炎鹏, 张军科, 黄小娟, 刘琴, 张巍, 张建强 (3012)
川南自贡市大气颗粒物污染特征及传输路径与潜在源分析	雷雨, 张小玲, 康平, 王浩霖, 青泉, 欧奕含, 卢宁生, 邓中慈 (3021)
四川省典型行业挥发性有机物源成分谱	徐晨曦, 陈军辉, 韩丽, 王继钦, 王波 (3031)
成都市工业挥发性有机物排源成分谱	周子航, 邓也, 周小玲, 吴柯颖, 谭钦文, 尹代娟, 宋丹林, 陈秋宇, 曾文斌 (3042)
郑州市典型工业企业VOCs排放特征及风险评估	齐一谨, 倪经纬, 赵东旭, 杨艺, 韩丽岩, 李博伟 (3056)
阳泉市区夏季挥发性有机物污染特征、来源解析及其环境影响	牛月圆, 刘倬诚, 李如梅, 高千卓, 邓萌杰, 闫雨龙, 胡冬梅, 吴婧, 彭林 (3066)
典型光化学污染期间杭州大气挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 叶旭红, 高雅琴, 彭亚荣, 李英杰, 王倩, 沈建东, 王红丽 (3076)
华北地区典型重工业城市夏季近地面O ₃ 污染特征及敏感性	欧盛菊, 魏巍, 王晓琦, 姚森, 周志博, 关攀博, 段文娇, 姚诗音 (3085)
稳定同位素模型解析大气氨来源的参数敏感性	顾梦娜, 潘月鹏, 何月欣, 田世丽, 王彦君, 吕雪梅, 倪雪, 孙杰, 吴电明, 方运霞 (3095)
苏州市大气中汞的形态分布特征及来源分析	卢仁杰, 吴也正, 张晓婕, 沈莹, 吴福全, 薛媛媛, 邹强, 麻春艳 (3102)
轻型汽油车稳态工况下的尾气排放特征	谢岩, 廖松地, 朱曼妮, 王怡然, 王日超, 张立航, 余飞, 钟庄敏, 白莉, 黄江荣, 刘俊文, 郑君瑜 (3112)
非超低与超低排放煤电机组启动过程NO _x 排放特征对比分析	李辉, 朱法华, 孙雪丽, 王宗爽, 王圣, 裴杰, 谭玉菲, 薛峰, 郭敏, 郑桂博 (3121)
邢台市区道路可悬浮灰尘重金属污染特征及来源识别	宋怡, 卢新卫, 周潇, 葛子赫 (3130)
叶片微观结构变化对其颗粒物滞纳能力的影响	魏文俊, 王兵, 牛香 (3136)
关中平原降水氢氧稳定同位素特征及其水汽来源	赵明华, 陆彦玮, Rachana Heng, 司炳成 (3148)
岩溶流域不同水体硝酸盐的来源解析	田永著, 韩志伟, 赵然, 李耕, 曾祥颖, 黄家琰 (3157)
木沥河流域氮素污染及其污染源解析	齐冉, 徐菲菲, 杨帆, 颜昌宙 (3165)
辽河口沉积物环境要素时空动态及影响因素分析	齐玥, 孙永光, 马恭博, 吴楠, 付元宾 (3175)
鄱阳湖多尺度流域磷源输送特征及其生态效应	王朔月, 高扬, 陆瑶, 贾琰杰, 李兆喜, 马明真, 温学发 (3186)
象山港流域入湾河流水体中重金属风险评价及其来源解析	王磊, 汪文东, 刘懂, 李刚, 于红梅, 黄沙, 徐耀阳 (3194)
乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献	张慧, 王世亮, 余杨 (3204)
连云港海州湾海域表层水体和沉积物中微塑料的分布特征	李征, 高春梅, 杨金龙, 吴立珍, 张硕, 刘艳华, 靳迪迪 (3212)
茅洲河流域民用井中耐药基因的分布特征与健康风险	吴黛灵, 邹海燕, 何璐茜, 高方舟, 应光国, 何良英 (3222)
金盆水库沉积物铁锰释放规律	路林超, 黄廷林, 李楠, 齐允之, 张晗, 王晨旭, 司凡 (3231)
城市湖泊沉积物微塑料污染特征	王璇, 牛司平, 宋小龙, 饶竹, 战楠 (3240)
西藏尼洋河沉积物中微生物群落结构特征分析	刘晓丹, 黄毅, 王永花, 汪贝贝, 吴兵, 陆光华 (3249)
海水中的红毒素与营养盐对微藻的复合影响	王娜, 赵卫红, 苗辉 (3257)
梯级电站作用下牡丹江底栖动物沿程变化规律	温佳琦, 王皓冉, 陈永灿, 刘昭伟 (3266)
宁波市典型城市下垫面雨水径流污染特征解析	徐宇婕, 龚玥敏, 毕军鹏, 王洋, 程军蕊, 王侃 (3275)
分层型水库藻类垂直演替的水质与细菌种群调控	闫苗苗, 陈胜男, 黄廷林, 贾克宇, 刘凯文, 苗雨甜, 宗容容 (3285)
长距离供水系统中消毒副产物分布特征及二次加氯的影响	毕薇薇, 叶胜, 于建全, 杨玉龙, 陈晨, 李青松, 马晓雁 (3297)
供水管网终端消毒副产物分布特征及预测模型	刘俊萍, 陈镜吉, 宋亚丽, 杨玉龙, 李青松, 马晓雁 (3307)
碱和磁复合改性小麦秸秆生物炭对水体中镉的吸附特性及机制	崔志文, 任艳芳, 王伟, 张黎明, 张陆云, 王曦玥, 何俊瑜 (3315)
弱磁场强化氧化石墨烯负载纳米零价铁(GO-nFe ⁰ /WMF)对水中Cr(VI)的去除特性及机制	计盟, 鲍建国, 朱晓伟, 杜江坤, 郑汉 (3326)
一硫代肟在针铁矿上的吸附及影响因素	廖丹雪, 单慧娟, 张进贤, 彭三曦, 黄健, 陈辉, 赵超然, 曾春芽 (3337)
生物滤池快速启动ANAMMOX运行策略及菌群特征	王晓瞳, 杨宏, 苏杨, 刘旭妍 (3345)
低碳源条件下供氧模式对活性污泥系统脱氮性能的影响	张欣瑞, 池玉蕾, 王倩, 金鑫, 石炬, 金鹏康 (3356)
羟胺对厌氧氨氧化污泥群落的影响	邢崇阳, 范禹辰, 陈璇, 郭劲松, 申渝, 晏楠, 方芳, 陈猷鹏 (3365)
低温下丝状菌膨胀污泥的微生物多样性	高春娣, 张娜, 韩微, 任浩, 李悦, 侯春艳, 王传德, 彭永臻 (3373)
我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化	董滨, 高君, 陈思思, 杨殿海, 戴晓虎 (3384)
城镇河流CO ₂ 及CH ₄ 排放与市政排水管网污水输入的关联影响	李磊, 陈浩, 朱奔, 王宇晖, 聂云汉, 赵昕, 贾其隆, 叶建峰 (3392)
控释尿素对黄河故道沙性潮土N ₂ O排放的影响	姜右锦, 袁俊吉, 丁维新, 刘阳, 张松林 (3402)
我国典型露地蔬菜生产中的温室气体排放	张芬, 程泰鸿, 陈新平, 王孝忠 (3410)
不同母质发育土壤Cd环境行为对水分管理模式的响应差异	黄敬, 李欣阳, 文沙, 蒋凯, 龙坚, 彭佩钦, 侯红波 (3418)
锰基改性生物炭对弱碱性Cd污染土壤团聚体结构以及Cd含量特征的影响	孙彤, 付宇童, 李可, 徐应明, 孙约兵 (3426)
钝化与叶面阻控对不同基因型红菜苔镉累积的影响	曹坤坤, 李成成, 胡学玉, 郭晓, 黄洋 (3434)
叶面喷施2,3-二巯基丁二酸对水稻幼苗镉吸收转运及抗氧化系统的影响	杨晓荣, 黄永春, 刘仲齐, 黄益宗, 程六龙, 张长波 (3441)
《环境科学》征订启事 (3011)	《环境科学》征稿简则 (3084)
信息 (3174, 3185, 3391)	

乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献

张慧¹, 王世亮^{1*}, 余杨²

(1. 曲阜师范大学地理与旅游学院, 日照 276826; 2. 中国水利水电科学研究院, 北京 100038)

摘要: 全氟化合物(perfluoroalkyl substances, PFASs)前体物的转化及其对污染的贡献成为PFASs污染研究的热点问题. 基于羟基自由基氧化、固相萃取和高效液相色谱-质谱串联(UPLC-MS/MS)相结合的方法对乐安河河流水体及其附近污水厂出水中15种PFASs及其3种前体物的浓度与前体物的转化进行了研究. 结果表明, 乐安河河流水体与污水厂出水18种被测物质的总浓度分别为14.89~40.84 ng·L⁻¹和58.63~114.87 ng·L⁻¹, 均值分别为28.76 ng·L⁻¹和86.75 ng·L⁻¹; 两种水体中含量最高的污染物均为全氟辛烷磺酸(perfluorooctanesulfonic acid, PFOS); 乐安河上下游水体中PFASs的含量具有明显的空间差异. 经过羟基自由基氧化处理后, 两种水体中PFASs的浓度均出现明显的升高; 碳原子数为4~8的短链全氟羧酸类物质浓度增幅($\sum \Delta[\text{PFCA}_{\text{C4-C8}}]_{\text{氧化转化}}$)明显高于碳原子数为9~12的长链物质; 而且, 氧化处理导致污水厂出水样品PFASs浓度升高更明显; 但污水厂出水中前体物的转化率($\Delta\text{PFCA}_{\text{氧化转化}}/\text{PFCA}_{\text{氧化前}}$)却低于乐安河水体, 此结果说明前体物在污水处理过程中可能产生降解.

关键词: 全氟化合物(PFASs); 前体物; 浓度; 污染贡献; 乐安河

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)07-3204-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.201911121

Concentrations of Typical Perfluoroalkyl Acids and Contributions of Their Precursors in the Water of the Le'an River in China

ZHANG Hui¹, WANG Shi-liang^{1*}, YU Yang²

(1. School of Geography and Tourism, Qufu Normal University, Rizhao 276826, China; 2. China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Abstract: Transformation of perfluoroalkyl substance (PFASs) precursors and their contribution to PFASs pollution have become a subject of great research interest. The concentration of PFASs and their precursors and the transformation of precursors in the water samples collected from Le'an River and the effluents of sewage treatment plants (STPs) were investigated based on methods including hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) oxidation, extraction by solid phase, and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). The results of the study revealed that the PFAS concentrations were in the range of 14.89-40.84 ng·L⁻¹ and 58.63-114.87 ng·L⁻¹, and averaged 28.76 ng·L⁻¹ and 86.75 ng·L⁻¹ in the water of the Le'an River and the STP effluents, respectively. The compound with the highest concentration for the two kinds of waterbodies was perfluorooctanesulfonic acid (PFOS). The PFAS concentrations showed obvious spatial differences in the water of the Le'an River. After the oxidation treatment, the PFAS concentrations clearly increased in the two kinds of waterbodies. The increased concentrations of short-chain perfluorocarboxylic acids with carbon atom numbers of 4-8 ($\sum \Delta[\text{PFCA}_{\text{C4-C8}}]_{\text{oxidation conversion}}$) were higher than those of compounds with long carbon chains.

However, the increased concentrations of PFCAs for the STP effluents were higher than those for the river water. The transformation ratio obtained from the increased concentration of PFCAs led by the oxidation treatment against the PFCA concentration before oxidation ($\Delta\text{PFCA}_{\text{oxidation conversion}}/\text{PFCA}_{\text{before oxidation}}$) was lower for the STP effluents than those for the water of Le'an River, which might be induced by the precursors' degradation during the sewage treatment process.

Key words: perfluoroalkyl substances (PFASs); precursors; concentration; pollution contribution; Le'an River

自20世纪50年代以来, 由于全氟化合物(perfluoroalkyl substances, PFASs)的大量使用而导致的环境问题成为学术界关注的热点. PFASs含有键能极高的C—F键, 从而具有很高的化学稳定性与热稳定性、表面活性及难降解性等独特的理化性质, 而且在环境中具有很长的持久性, 所以在工业生产和日常生活中得到了广泛的应用. 然而在生产和使用过程中, 大量PFASs被释放到河流^[1]、海洋^[2]和湖泊^[3]等地表水体及沉积物中^[4]. 除了在不同环

境介质中被检出, 在生物体内也发现了PFASs的存在, 而且PFASs在生物体内能够发生明显富集, 并经食物链产生放大效应^[5]. 众多研究已证实PFASs

收稿日期: 2019-11-14; 修订日期: 2020-01-15

基金项目: 江西省水利科技计划项目(KT201510); 山东省社会科学规划研究项目(19CHYJ06); 国家自然科学基金项目(41301532); 中国博士后科学基金一等项目(2013M540103)

作者简介: 张慧(1995~), 女, 硕士, 主要研究方向为水土环境化学, E-mail: hjxyjz@126.com

* 通信作者, E-mail: wangshiliang@tsinghua.org.cn

具有显著的生物毒性效应^[6], PFASs 对生物的免疫系统、消化系统和生殖系统都会产生毒害影响, 并能致使生物产生癌变^[7,8]. 此外, PFASs 还能进行远距离传输, 已被确定为典型全球性污染物. 基于此, 典型 PFASs 同系物全氟辛基磺酰氟 (perfluorooctane sulfonyl fluoride, POSF) 与全氟辛烷磺酸 (perfluorooctane sulfonate, PFOS) 及其盐类被《斯德哥尔摩公约》列为优先控制的污染物名单. 在各环境介质中, 水体环境是污染物重要的汇. PFASs 已成为影响我国水环境安全的重要污染物^[6,9]. 因此, 有关 PFASs 在水体环境中的排放、环境行为与过程已引起了高度关注.

近年来, 随着 PFASs 的禁用, 作为替代品其前体物和中间产物得到了广泛使用. 相关研究表明: 作为 PFASs 前体物或中间产物的氟调聚醇 (fluorotelomer alcohols, FTOHs)、全氟辛烷磺酰胺 (perfluorooctanesulfonamide, FOSA) 与全氟辛基磺胺乙醇磷酸酯 (diperfluorooctanesulfonamido ethanol-based phosphate, di-SAmPAP) 都已在水体环境和人体血清中检出^[9~11]. 而且已有研究证实, PFASs 前体物在环境中最终转化成 PFASs, 是环境中重要的潜在来源之一^[9]; 如作为全氟烷基酸类前体物的 *N*-烷基全氟磺酰胺 (*N*-alkyl perfluoroalkane sulfonamides)、MeFASAs 与 FTOHs 在环境中最终转化成 PFOS 和 PFOA^[12,13]; 挥发性的 PFASs 前体物能在大气中转化成全氟烷基羧酸类物质 (perfluorinated carboxylic acids, PFCAs)^[14]. 已有众多研究针对我国水环境中 PFASs 的污染状况展开调查. 然而, 目前针对 PFASs

前体物排放及其环境行为与过程的研究还非常缺乏, 主要还处于方法的探索阶段, 如运用羟基自由基对水体样品进行氧化处理, 对比氧化前后溶液中污染物浓度, 从而确定前体物的含量^[15,16], 这些研究也进一步证实水环境中 PFASs 前体物的存在及其对污染的贡献是不可忽视.

鄱阳湖是我国最大的淡水湖, 是长江流域一个非常重要的季节性湖泊. 乐安河全长 279 km, 流域面积约 8 521 km², 全年雨量充沛. 该河流沿东北-西南流向, 与昌江汇合后注入饶河, 最终注入鄱阳湖. 乐安河沿途支流众多, 其中包括流经德兴铜矿的大陂河, 由于每年德兴铜矿排放大量酸碱性废水经大陂河排入乐安河内, 导致乐安河出现较为严重的水质污染^[17,18]; 但到目前为止, 有关乐安河水体环境中 PFASs 及其前体物污染状况的研究还鲜见报道.

因此, 本文对乐安河水体及附近污水厂出水中 PFASs 与其前体物的含量水平、空间分布及前体物的转化进行了研究, 以期了解乐安河水体污染状况及进行相应污染防控提供重要的基础数据和资料.

1 材料与分析

1.1 样品采集

根据乐安河所处地区的气候特征, 每年 3~5 月为平水期, 所以本研究选择在 2018 年 4 月采集水样, 具有较好的代表性. 考虑到乐安河支流和接纳污水的情况, 在其上中下游共设置 10 个采样点; 其次, 考虑到对乐安河水质的影响程度, 选择两个污水厂采集其出水样品, 具体位置见图 1.

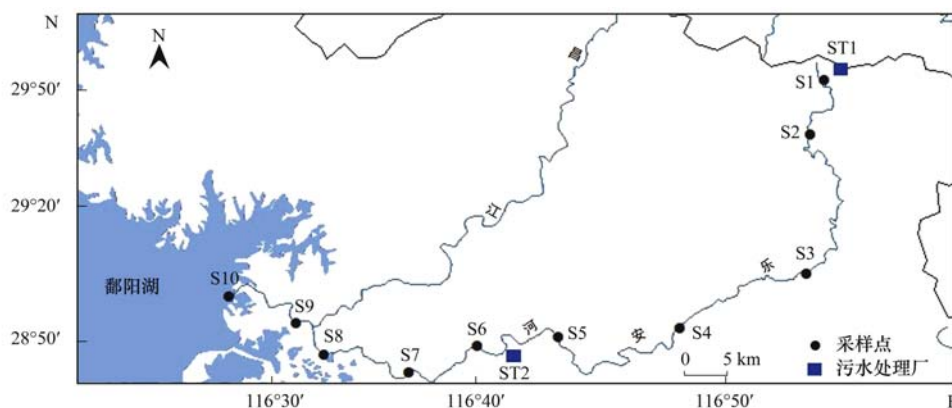


图 1 采样点位置示意

Fig. 1 Schematic graph of the sampling sites

河流水体样品采集是用 5 L 的有机玻璃采样器进行, 主要采集 0~20 cm 的表层水; 污水厂样品是在其出水口采集. 为了去除其中的悬浮颗粒物, 采集的所有样品都先经玻璃纤维滤膜 (1.2 μm) 过滤, 然后保存在经甲醇与去离子水反复润洗过的高密度聚乙烯 (HDPE) 瓶中, 用超纯水作为空白样品, 在实验

过程中跟水样进行同样处理. 在采样过程及样品预处理等各个实验环节中所用到的所有器具都禁止与含氟的实验材料和容器接触.

1.2 试剂与材料

1.2.1 实验试剂

本研究用到的所有物质 (15 种 PFASs 和 3 种前

体物)的标准样品及其内标物纯度均大于 98%,都从加拿大 Wellington 公司购买;其它实验用品如甲醇(色谱纯)购自美国 Tedia 公司;氨水(25%,优级纯)购自比利时 Acros 公司。

1.2.2 实验仪器及测试条件

本研究所用的实验仪器及信息如下: Waters BEH-C18 的色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm), 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(WAX 柱, Qasis® WAX, 6 cc, 150 mg, 30 μm), Amberlite XAD-2 树脂(Supleco, 美国), Agilent 聚丙烯液相小瓶(1 mL), 玻璃纤维滤膜(1.2 μm , Whatman 公司), 氮吹仪(Organomation Associates 公司, 加拿大), Milli-QA10 去离子水发生器(Millipore 公司, 美国)。

1.2.3 实验测试条件

UPLC 测试条件: 分别用 2 mmol 乙酸铵的水和甲醇混合液(98:2)与 2 mmol 乙酸铵的甲醇溶液用作流动相, 进样量为 5 μL , 流速为 0.30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 色谱柱温度为 40℃。

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

1.3 样品前处理

水样的预处理程序如下: 依次用 0.1% 氨水的甲醇溶液、甲醇、水对样品进行活化, 上述 3 种液体都是 4 mL; 然后向过滤后的 1 L 样品中加入 10 ng 内标物; 混合均匀后以 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度过 WAX 小柱; 过滤后用 pH 为 4 的醋酸盐缓冲液(4 mL, 25 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)对小柱进行清洗, 然后对小柱进行离心以去除残留的液体; 最后用甲醇(4 mL)与含 0.1% 氨水的甲醇溶液洗脱目标物质, 洗脱液过氮吹, 用初始流动相定容至 1 mL 上机分析监测。

1.4 样品氧化处理

本研究基于羟基自由基氧化法^[16]对样品中前体物的含量进行研究, 在碱性条件下利用过硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)在碱性条件下热解产生羟基自由基, 该羟基自由基能够氧化水体样品中的前体物生成 PFCA_s; 在此氧化处理的基础上, 对处理前后溶液中 PFAS_s 的浓度差异进行分析, 从而确定前体物的含量。具体操作步骤: 将 2 mL 过硫酸盐(60 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)与 1.9 mL 氢氧化钠(150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)溶液添加到盛有 125 mL 未过滤水样的 HDPE 瓶中, 所有样品都做 3 个平行, 最后将所有 HDPE 瓶在油浴中加热 6 h(85℃), 加热完成后冷却至室温。

1.5 质量保证与控制

本研究以超纯水作为空白对照样品, 所有处理过程与样品相同, 对空白样品进行回收率分析监测。结果表明: 样品中待测物的加标回收率在 80.35%~113.65% 之间, 相对标准偏差为 5.67%~8.65%; 样品中待测物质的检出限为 0.01~0.33 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 空白样品中没有待测物检出。

1.6 数据统计

本研究运用 SPASS 16.0 和 Excel 2013 对实验数据进行处理分析。

2 结果与讨论

2.1 河流和污水厂出水中 PFAS_s 的浓度

目标污染物的浓度监测结果表明(表 1 和图 2), 在乐安河表层水体和污水厂出水样品中 15 种 PFAS_s 都被检出, 在 3 种前体物中, 只有 FOSA 被检出, 其它两种物质都未被检出, 但其浓度明显低于典型 PFCA_s 和 PFSA_s 物质的值。18 种目标监测物质(包括 15 种 PFAS_s 与 3 种前体物)的总浓度范围为 14.89~114.87 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 38.43 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 在 18 种监测物中, 未被检测出来或浓度较低的物质为 PFDoDA、PFTeDA、PFTeDA 和 PFDS; 浓度较高的为 PFOS、PFOA、PFHxS 和 PFHxA, 其均值分别为 9.21、6.04、5.31 和 4.80 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

此外, 在所有被测物质中, 短链 PFAS_s 的浓度普遍高于长链; 已有的研究表明, 随着碳链的变长, PFAS_s 在水中的溶解度降低, 短链物质较长链物质更易溶于水, 在水中更易被检测到^[19]; 此外, 近年来, 在工业生产中, 由于具有更低的毒性和生物富集能力, 短链 PFAS_s 物质逐渐替代长链物质, 这也是导致环境中短链 PFAS_s 浓度偏高的一个重要原因^[20]。

从分析结果可以看出, 乐安河河流水体中 18 种被测物质的浓度均值为 28.76 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 其中, PFOS 和 PFOA 是浓度最高的两种物质, 浓度均值分别为 6.49 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 5.01 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (表 1)。从空间分布上来看, 乐安河下游水体中 18 种被测物质的总浓度明显高于上游(图 2), 位于城市和工业区附近采样点水体中被测物质的浓度高于其它地区, 此结果说明城市化和工业化程度及工业废水和生活污水的排放对水体 PFAS_s 含量水平有重要影响^[21,22]。在所有河流采样点中, S6 点的浓度最高, 该点位于工业园区附近, 而且又有污水厂的排入, 这可能是导致该采样点 PFAS_s 浓度较高的主要原因。此外, S1 点水体样品也含有较高的 PFAS_s 浓度, 这可能与 S1 点位于婺源城区下游、污水厂 ST1 污水排入影响有关; 而

表 1 乐安河河流水体与污水处理厂出水样品中 PFASs 及其前体物的浓度¹⁾/ng·L⁻¹

Table 1 Concentrations of PFASs and their precursors in the water of the Le'an River and the effluents of sewage treatment plants/ng·L ⁻¹										
全氟化合物		乐安河			污水厂出水			总计 ²⁾		
		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
PFASs	PFBA	0.39	—	1.23	3.10	1.70	4.50	0.84	—	4.50
	PFPeA	2.12	1.24	3.32	5.43	3.59	7.26	2.67	1.24	7.26
	PFHxA	3.61	1.34	5.49	10.74	6.85	14.62	4.80	1.34	14.62
	PFHpA	2.07	1.26	3.24	4.22	3.82	4.61	2.43	1.26	4.61
	PFOA	5.01	3.45	6.47	11.24	9.42	13.05	6.04	3.45	13.05
	PFNA	3.55	1.34	4.92	8.39	8.15	8.62	4.36	1.34	8.62
	PFDA	0.12	—	0.24	0.99	0.65	1.32	0.26	—	1.32
	PFUnDA	0.44	0.08	0.71	1.52	1.42	1.62	0.62	0.08	1.62
	PFDODA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PFTTrDA	0.01	—	0.05	0.10	0.09	0.11	0.03	—	0.11
	PFTeDA	0.06	—	0.13	—	—	—	0.05	—	0.13
	PFBS	1.29	0.88	1.67	2.94	2.06	3.82	1.56	0.88	3.82
	PFHxS	3.34	1.15	6.21	15.19	6.92	23.45	5.31	1.15	23.45
	PFOS	6.49	3.42	8.51	22.81	13.21	32.41	9.21	3.42	32.41
	PFDS	0.02	—	0.06	—	—	—	0.02	—	0.06
	∑ PFASs	28.5	14.71	40.42	86.64	58.55	114.72	38.19	14.71	114.72
PFASs前体物	8:2 FTCA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	FOSA	0.26	0.11	0.57	0.12	0.08	0.15	0.23	0.08	0.57
	di-SAmPAP	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	∑ PFASs前体物	0.27	0.13	0.62	0.12	0.08	0.15	0.24	0.08	0.62
合计		28.76	14.89	40.84	86.75	58.63	114.87	38.43	14.89	114.87

1) “—”表示目标化合物浓度为 0 或小于检出限; 2) 河流与污水厂出水的全部样品

S2~S4 采样点附近主要是山区和农田,没有任何工业废水和生活污水的排入,所以其 PFASs 的浓度较低; S10 位于乐安河注入鄱阳湖的入湖口,该点 PFASs 的浓度高于上游但低于 S6 点,自 S6 采样点往下游,PFASs 的浓度呈递减趋势,这与河流的稀释等有关(图 2)。所以,乐安河河流水体中 PFASs 的含量呈明显的空间差异,工业发展、城市化及人口密度对水环境中 PFASs 的含量有重要影响^[16,23]。

污水厂出水样品 18 种检测物质中浓度最高的是 PFOS 和 PFHxS, 浓度分别为 13.21~32.41 ng·L⁻¹和 6.92~23.45 ng·L⁻¹(表 1); 从其结果来看,污水厂出水中 PFASs 及其前体物的浓度明显高

于河流水体,这与已有很多研究的结果相一致^[2,24~27]; 所以污水厂的排放可能是附近河流水体 PFASs 的一个重要来源。3 种前体物中,FOSA 在河流水体和污水厂出水中的浓度分别为 0.11~0.57 ng·L⁻¹和 0.08~0.15 ng·L⁻¹, 因此河流水体中 FOSA 的浓度明显高于污水厂出水。

2.2 氧化处理后 PFASs 及其前体物的浓度变化
本研究运用羟基自由基氧化法对乐安河河流水体和污水厂出水样品进行氧化处理,处理后观察 PFASs 各同系物浓度的变化情况,以期决定水体样品中前体物的含量。结果显示,两种水体中 PFCA_s 的浓度都有明显的增加(表 2),而 PFSA_s 的浓度并

表 2 氧化处理后 PFCA_{C4~C12} 浓度增加值(Δ[PFCA_s])/ng·L⁻¹

Table 2 Increased concentrations of PFCA _{C4~C12} after oxidation treatment (Δ[PFCA _s])/ng·L ⁻¹									
PFCA _{C4~C12} 浓度增量	乐安河			污水厂出水			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
Δ[PFBA]	1.32	0.54	3.00	3.05	0.95	5.15	1.61	0.54	5.15
Δ[PFPeA]	1.46	0.54	2.23	2.63	0.89	4.36	1.66	0.54	4.36
Δ[PFHxA]	2.07	0.56	3.80	6.96	5.52	8.39	2.88	0.56	8.39
Δ[PFHpA]	1.65	1.02	2.67	2.96	1.60	4.32	1.87	1.02	4.32
Δ[PFOA]	1.87	0.48	2.80	4.80	3.03	6.57	2.36	0.48	6.57
Δ[PFNA]	1.05	0.54	2.59	0.28	-0.97	1.53	0.92	-0.97	2.59
Δ[PFDA]	0.49	0.37	0.68	0.62	0.50	0.73	0.51	0.37	0.73
Δ[PFUnDA]	0.20	-0.09	0.43	0.48	0.39	0.56	0.25	-0.09	0.56
Δ[PFDODA]	0.19	0.11	0.28	0.30	0.25	0.34	0.21	0.11	0.34
∑ Δ[PFCA _{C4~C12}]	10.31	7.09	13.77	22.06	21.31	22.80	12.27	7.09	22.80
∑ [PFAS _s] _{氧化前}	28.50	14.71	40.42	86.64	58.55	114.72	38.19	14.71	114.72
∑ Δ[PFCA _{C4~C12}]/∑ [PFAS _s] _{氧化前}	0.41	0.20	0.85	0.28	0.20	0.36	0.39	0.20	0.85

1) 河流与污水厂出水的全部样品

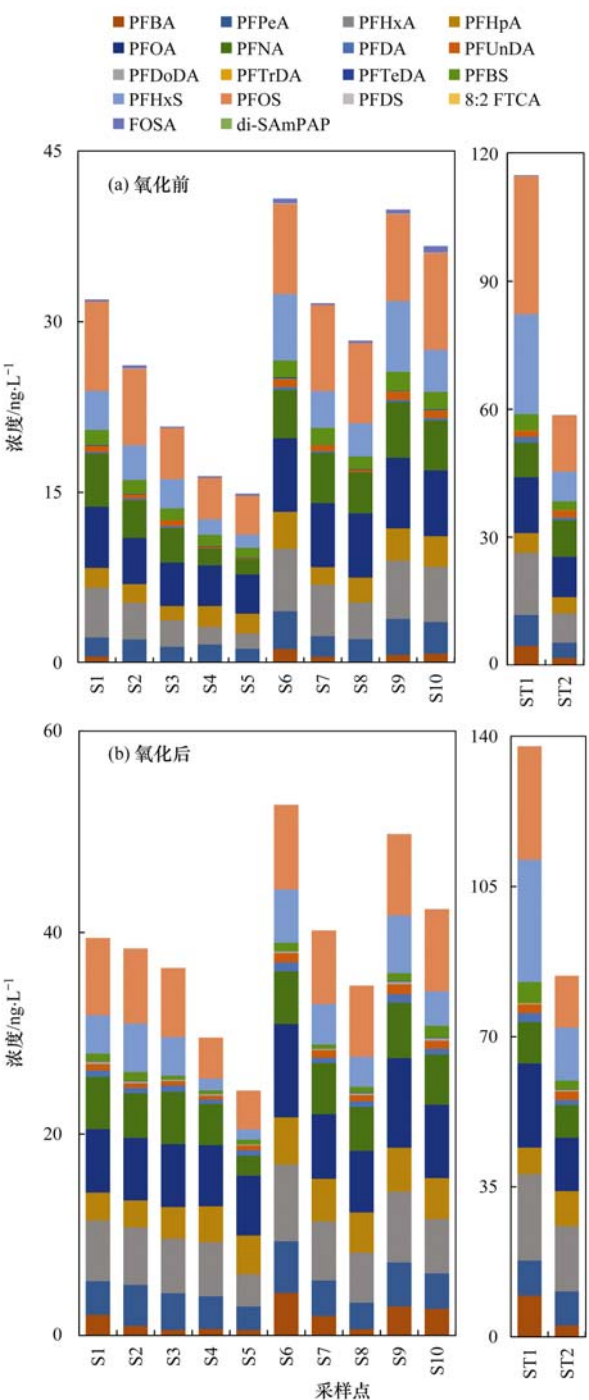


图 2 氧化前和氧化后 PFASs 的质量浓度
Fig. 2 PFASs concentrations before and after oxidation treatment

没有显著变化; 此结果验证了水体中前体物的存在, 而且经氧化处理后, 前体物主要转化为碳原子数 4 ~ 12 的 PFCAs, 碳原子数为 13 和 14 的 PFTTrDA 和 PFTeDA 浓度没有变化. 所以, 前体物是水体环境中不可忽视的潜在污染源.

对氧化处理后乐安河水体和污水厂出水样品的浓度值进行分析, 结果显示, 碳原子数为 4 ~ 12 的 PFCAs 浓度 ($\sum \Delta[\text{PFCA}_{\text{C4} \sim \text{C12}}]$) 分别增加了 $7.09 \sim 13.77 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $21.31 \sim 22.80 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (表

2); 乐安河水体中浓度增加量最大的 3 种物质为 PFHxA、PFOA 和 PFHpA (图 3), 其浓度分别增加了 $0.56 \sim 3.80$ 、 $0.48 \sim 2.80$ 和 $1.02 \sim 2.67 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 污水厂出水中浓度增加量最大的 3 种物质为 PFHxA、PFOA 和 PFBA (图 3), 其浓度分别增加了 $5.52 \sim 8.39$ 、 $3.03 \sim 6.57$ 和 $0.95 \sim 5.15 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; PFHxA 和 PFOA 是两种水体中浓度增加量最多的物质; 而羟基自由基氧化处理并没有导致 PFASs 同系物浓度产生明显变化; 此结果说明羟基自由基氧化处理导致 PFASs 前体物主要转化为 PFCAs, 而并没有转化为 PFASs 类物质. 此外, 乐安河水体和污水厂出水全部样品中, 碳原子数为 4 ~ 8 的 PFCAs 浓度增加值远高于碳原子数为 9 ~ 12 的

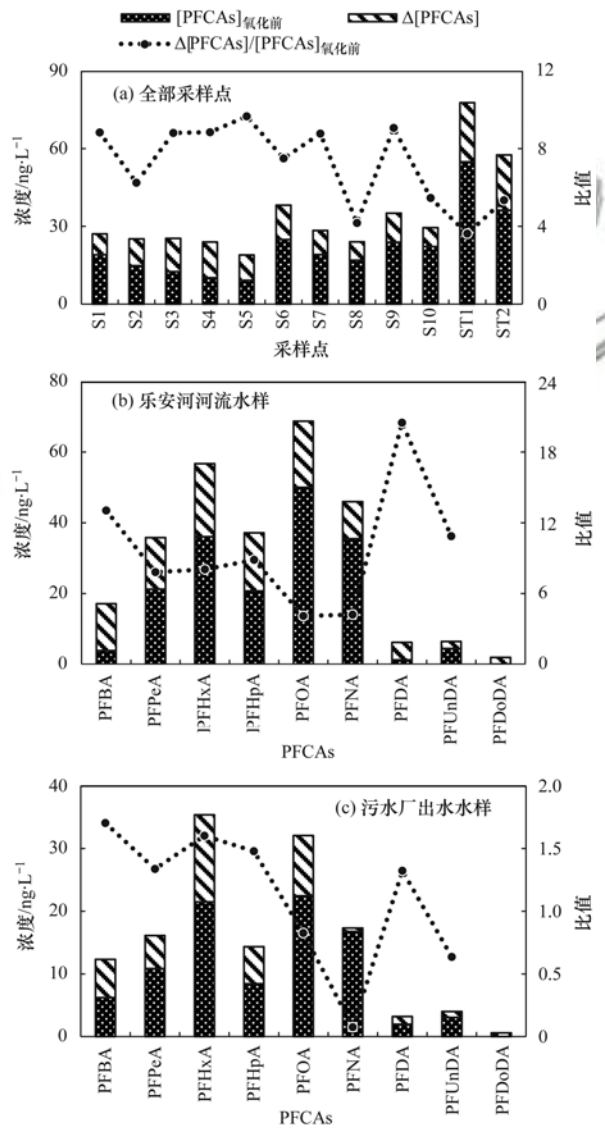


图 3 氧化前 PFCAs 质量浓度 ($[\text{PFCAs}]_{\text{氧化前}}$), 氧化后 PFCAs 质量浓度增加值 ($\Delta[\text{PFCAs}]$) 及 $\Delta[\text{PFCAs}]$ 与 $[\text{PFCAs}]_{\text{氧化前}}$ 的比值

Fig. 3 Individual PFCAs before oxidation treatment ($[\text{PFCAs}]_{\text{before oxidation}}$), increased concentrations of PFCAs ($\Delta[\text{PFCAs}]$) after the oxidation treatment, and the ratios of $\Delta[\text{PFCAs}]$ to $[\text{PFCAs}]_{\text{before oxidation}}$

PFCA_s,说明氧化处理后 PFAS_s 前体物质大多转化为碳链较短的 PFCAs;而大多数水体中碳原子数为 13 和 14 的 PFT_rDA 和 PFT_eDA 的浓度还出现了略微降低的现象,此结果与 Wallington 等^[28]的研究结果一致.

而对于乐安河水体,氧化处理后,10 个采样点 $\sum \Delta[\text{PFCA}_{\text{C4} \sim \text{C12}}]$ 的值存在明显的空间差异性(图 3),最高值出现 S4 点(13.77 ng·L⁻¹),其次是 S6 点(13.21 ng·L⁻¹),最低值在 S8 点(7.09 ng·L⁻¹);所以,氧化处理后 $\sum \Delta[\text{PFCA}_{\text{C4} \sim \text{C12}}]$ 的高值和低值分布分别出现在河流的上游和下游,反映出 PFAS_s 前体物含量在乐安河上下游河流水体中的明显差异性.而氧化处理后,污水厂出水样品 $\sum \Delta[\text{PFCA}_{\text{C4} \sim \text{C12}}]$ 值明显高于乐安河河流水体样

品的值,此结果进一步验证了污水厂出水是河流水体不可忽视的 PFAS_s 污染源.

本研究在分析氧化处理后 PFCAs 增量的基础上,对水体样品 PFCAs 的转化率 $\{\Delta[\text{PFCAs}]/[\text{PFCAs}]_{\text{氧化前}}[\text{PFCAs 浓度增加量 } \Delta[\text{PFCAs}] \text{ 与氧化前 PFCAs 浓度 } ([\text{PFCAs}]_{\text{氧化前}}) \text{ 的比值}]\}$ 进行了进一步分析(图 3 和表 3).结果表明:在乐安河水体中,PFDA、PFBA 和 PFUnDA 具有较高的转化率,其均值分别为 2.05、1.30 和 1.09;在污水厂出水样品中,PFBA、PFHxA 和 PFHpA 的转化率较高,比值分别为 0.56~1.14、0.38~1.22 和 0.35~1.13;所以污水厂出水中 PFCAs 的转化率明显低于河流水体.氧化后污水厂出水中 PFCAs 的转化率较低,而 PFCAs 的增量较高,说明污水处理过程中可能存在前体物的降解^[16].

表 3 氧化后 PFCAs 的浓度增加量(Δ[PFCAs])与氧化前 PFCAs([PFCAs]_{氧化前})的浓度比值¹⁾

Table 3 Ratio of the increased concentration of perfluorinated carboxylic acids upon oxidation of PFCAs precursors in samples after oxidation treatment (Δ[PFCAs]) against the concentration of individual PFCAs

采样点	数值	before oxidation treatment ([PFCAs] _{before oxidation})							
		比率(Δ[PFCAs]/[PFCAs] _{氧化前})							
		PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA
乐安河	平均值	1.30	0.78	0.80	0.89	0.41	0.42	2.05	1.09
	最小值	—	0.26	0.12	0.44	0.09	0.11	—	-0.17
	最大值	3.10	1.57	2.44	1.73	0.72	1.75	3.78	5.00
污水厂出水	平均值	0.85	0.67	0.80	0.74	0.41	0.04	0.66	0.32
	最小值	0.56	0.12	0.38	0.35	0.32	-0.41	0.55	0.24
	最大值	1.14	1.21	1.22	1.13	0.50	0.19	0.77	0.39
总计 ²⁾	平均值	1.23	0.76	0.80	0.86	0.41	0.36	1.82	0.96
	最小值	—	0.12	0.12	0.35	0.09	-0.11	—	-0.17
	最大值	3.10	1.57	2.44	1.73	0.72	1.75	3.78	5.00

1) “—”表示目标化合物浓度为 0 或小于检出限; 2) 河流与污水厂出水的全部样品

2.3 PFASs 来源探索分析

目前有关 PFAS_s 污染源的研究还处于方法探讨阶段,其中重要的方法之一是利用 PFAS_s 同系物的浓度比值进行 PFAS_s 潜在污染来源的分析^[29],如当 PFOS/PFOA 值高于 1.0 时,可能存在 PFAS_s 的点源污染排放^[30,31];当 PFOA/PFNA 值低于 1.5 时,可能受到大气沉降 PFAS_s 的影响^[32];当 PFOA/PFNA 值为 1.7~56.8 时,可能有 PFAS_s 的二次污染源^[31];当 PFOA/PFNA 值为 7~15 时,可能有直接排放的工业污染源^[33];本文研究的乐安河河流水体中 PFOS/PFOA 和 PFOA/PFNA 比值范围分别为 0.99~1.66 和 1.15~2.57,说明周围可能有 PFAS_s 点源污染影响乐安河水体环境,同时大气沉降及 PFAS_s 的二次污染也对乐安河水体环境 PFAS_s 污染有贡献.

3 结论

(1) 乐安河河流水体和附近污水厂出水中 15

种 PFAS_s 及其 3 种典型前体物的浓度分别为 14.89~40.84 ng·L⁻¹ 和 58.63~114.87 ng·L⁻¹;在此两种水体中含量较高的物质包括 PFOS、PFOA、PFHxS、PFHxA 和 PFNA;污水厂出水中各物质的浓度明显高于河流水体.

(2) 乐安河水体环境中 18 种被测 PFAS_s 物质的总浓度具有明显的空间差异性;工业废水和污水厂排水及城市化程度是河流水体 PFAS_s 含量出现差异的重要影响因素..

(3) 采用羟基自由基氧化处理后,河流水体和污水厂出水中碳原子数为 4~12 的 PFCAs 浓度明显升高,而长碳链的 PFT_rDA 和 PFT_eDA 及 PFSA_s 的浓度却变化不大;氧化处理后水体中 PFAS_s 浓度增长证实了水体环境中前体物的存在,氧化处理后前体物主要转化为碳原子为 4~8 的短链 PFCAs.

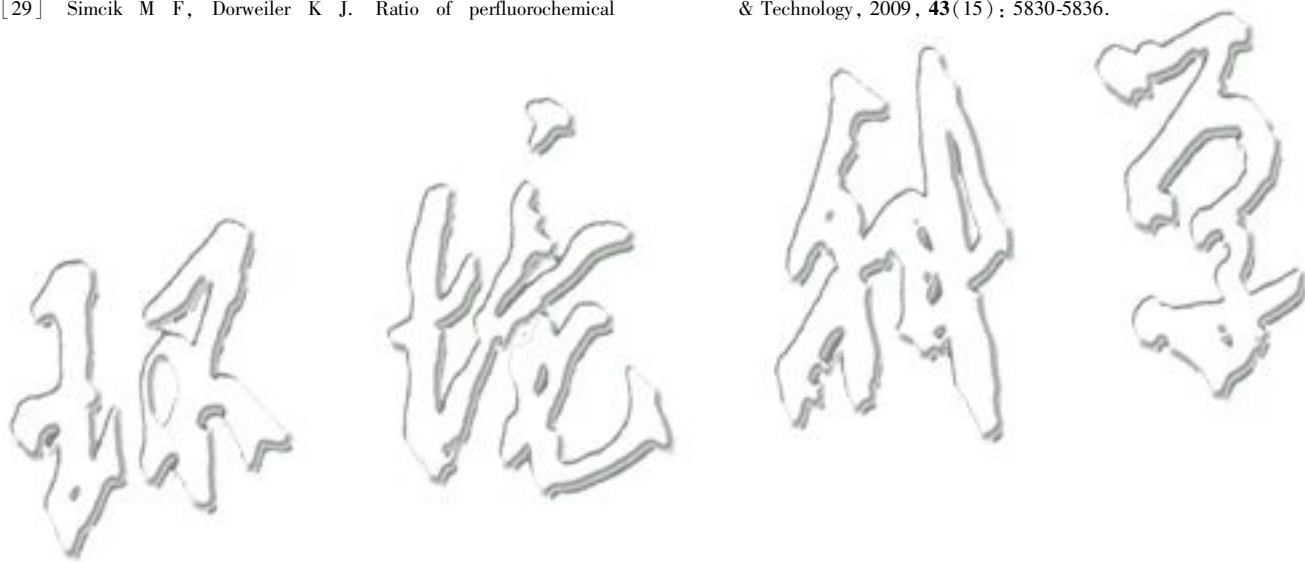
(4) 氧化处理后,污水厂出水中 $\sum \Delta[\text{PFCA}_{\text{C4} \sim \text{C12}}]$ 的值远高于河流水体,污水厂出

水中前体物的转化率却低于河流水体,说明前体物在污水处理过程中可能发生降解.

参考文献:

- [1] Wang S L, Wang H, Deng W J. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) distribution and effect factors in the water and sediment of the Yellow River Estuary, China [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2013, **185**(10): 8517-8524.
- [2] Wang S L, Cao X Z, Zhang H, et al. Oxidative conversion of potential perfluoroalkyl acid precursors in Jiaozhou Bay and nearby rivers and sewage treatment plant effluent in China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, **136**: 481-490.
- [3] 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.
- [4] 巩秀贤, 李斌, 柳玉英, 等. 浑河-大辽河水系水体与沉积物中典型全氟化合物的污染水平及生态风险评估[J]. 环境科学学报, 2015, **35**(7): 2177-2184.
- Gong X X, Li B, Liu Y Y, et al. Pollution levels and ecological risk assessment of typical perfluorinated compounds in riverine water and sediments of Hun River and Daliao River Watershed [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015, **35**(7): 2177-2184.
- [5] Fang S H, Zhang Y F, Zhao S Y, et al. Bioaccumulation of perfluoroalkyl acids including the isomers of perfluorooctane sulfonate in carp (*Cyprinus carpio*) in a sediment/water microcosm[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2016, **35**(12): 3005-3013.
- [6] Hekster F M, Laane R W P M, De Voegt P. Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances[A]. In: Reviews of Environmental Contamination and Toxicology[M]. New York: Springer, 2003. 99-121.
- [7] Newsted J L, Jones P D, Coady K, et al. Avian toxicity reference values for perfluorooctane sulfonate[J]. Environmental Science & Technology, 2005, **39**(23): 9357-9362.
- [8] Yu W G, Liu W, Jin Y H, et al. Prenatal and postnatal impact of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on rat development: A cross-foster study on chemical burden and thyroid hormone system [J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(21): 8416-8422.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Liu J X, Wang N, Szostek B, et al. 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture[J]. Chemosphere, 2010, **78**(4): 437-444.
- [13] 杨琳, 李敬光. 全氟化合物前体物质生物转化与毒性研究进展[J]. 环境化学, 2015, **34**(4): 649-655.
- Yang L, Li J G. Perfluorinated compound precursors: biotransformation and toxicity [J]. Environmental Chemistry, 2015, **34**(4): 649-655.
- [14] 姚义鸣, 赵洋洋, 孙红文. 天津市大气中全氟化合物挥发性前体物的分布和季节变化[J]. 环境化学, 2016, **35**(7): 1329-1336.
- Yao Y M, Zhao Y Y, Sun H W. The atmospheric distribution and seasonal variation of volatile perfluoroalkyl substance precursors in Tianjin [J]. Environmental Chemistry, 2016, **35**(7): 1329-1336.
- [15] 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.
- [16] Ye F, Tokumura M, Islam 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.
- [17] 江玉梅, 张晨, 黄小兰, 等. 重金属污染对鄱阳湖底泥微生物群落结构的影响[J]. 中国环境科学, 2016, **36**(11): 3475-3486.
- Jiang Y M, Zhang C, Huang X L, et al. Effect of heavy metals in the sediment of Poyang Lake estuary on microbial communities structure base on Mi-seq sequencing [J]. China Environmental Science, 2016, **36**(11): 3475-3486.
- [18] 陆健刚, 钟燮, 吴海真, 等. 不同流速下湖泊水体重金属含量垂向分布特征[J]. 农业机械学报, 2016, **47**(2): 179-184, 97.
- Lu J G, Zhong X, Wu H Z, et al. Vertical distribution characteristics of heavy metals in lake under different hydrodynamic conditions [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, **47**(2): 179-184, 97.
- [19] Zhang Y, Meng W, Guo C S, et al. Determination and partitioning behavior of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluorooctanesulfonate in water and sediment from Dianchi Lake, China[J]. Chemosphere, 2012, **88**(11): 1292-1299.
- [20] Kleszczyński K, Gardzielewski P, Mulkiwicz E, et al. Analysis of structure-cytotoxicity *in vitro* relationship (SAR) for perfluorinated carboxylic acids [J]. Toxicology in Vitro, 2007, **21**(6): 1206-1211.
- [21] 舒旺, 王鹏, 肖汉玉, 等. 鄱阳湖流域乐安河水化学特征及影响因素[J]. 长江流域资源与环境, 2019, **28**(3): 681-690.
- Shu W, Wang P, Xiao H Y, et al. Hydrochemical characteristics and influencing factors in the Le'an River, Poyang Lake Basin [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2019, **28**(3): 681-690.
- [22] 王之芬, 梁新秀, 占笔成, 等. 快速城市化流域全氟化合物的污染特征及生态风险[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2019, **55**(3): 543-552.
- Wang Z F, Liang X X, Zhan B C, et al. Pollution characteristics and ecological risk of perfluorinated compounds in a rapidly urbanizing catchment [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2019, **55**(3): 543-552.
- [23] Giesy J P, Kannan K. Peer reviewed: perfluorochemical surfactants in the environment [J]. Environmental Science & Technology, 2002, **36**(1): 146A-152A.
- [24] 范庆, 邓述波, 周琴, 等. 城市污水处理厂中全氟化合物的存在及去除效果研究[J]. 环境污染与防治, 2011, **33**(1): 30-35.
- Fan Q, Deng S B, Zhou Q, et al. Occurrence and removal of perfluorinated compounds in municipal wastewater treatment plants [J]. Environmental Pollution and Control, 2011, **33**(1): 30-35.
- [25] Sun H W, Li F S, Zhang T, et al. Perfluorinated compounds in

- surface waters and WWTPs in Shenyang, China: Mass flows and source analysis [J]. *Water Research*, 2011, **45** (15): 4483-4490.
- [26] 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.
- [27] 王世亮, 孙建树, 杨月伟, 等. 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 [J]. *环境科学*, 2018, **39** (12): 5494-5502.
Wang S L, Sun J S, Yang Y W, *et al.* 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 [J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (12): 5494-5502.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] 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.



CONTENTS

Contribution of Emissions from the Iron and Steel Industry to Air Quality in China	TANG Ling, XUE Xiao-da, BO Xin, <i>et al.</i> (2981)
Interannual Characteristics of Fine Particulate Matter in North China and Its Relationship with Land Use and Land Cover Change	YANG Wei, JIANG Xiao-li (2995)
Evaluation of the Reduction in PM _{2.5} Concentration During the National Traditional Games of Ethnic Minorities in Zhengzhou	WANG Shen-bo, LOU Ya-min, XU Yi-fei, <i>et al.</i> (3004)
Pollution Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Chengdu in Summer and Winter	FENG Yan-peng, ZHANG Jun-ke, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (3012)
Analysis of Transport Pathways and Potential Sources of Atmospheric Particulate Matter in Zigong, in South of Sichuan Province	LEI Yu, ZHANG Xiao-ling, KANG Ping, <i>et al.</i> (3021)
Source Composition Spectrum of Volatile Organic Compounds in Typical Industries in Sichuan	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, HAN Li, <i>et al.</i> (3031)
Source Profiles of Industrial Emission-Based VOCs in Chengdu	ZHOU Zi-hang, DENG Ye, ZHOU Xiao-ling, <i>et al.</i> (3042)
Emission Characteristics and Risk Assessment of Volatile Organic Compounds from Typical Factories in Zhengzhou	QI Yi-jin, NI Jing-wei, ZHAO Dong-xu, <i>et al.</i> (3056)
Characteristics, Source Apportionment, and Environmental Impact of Volatile Organic Compounds in Summer in Yangquan	NIU Yue-yuan, LIU Zhuo-cheng, LI Ru-mei, <i>et al.</i> (3066)
Characteristics and Reactivity of VOCs in Hangzhou During a Typical Photochemical Pollution Episode	JING Sheng-ao, YE Xu-hong, GAO Ya-qin, <i>et al.</i> (3076)
Pollution Characteristics and Sensitivity of Surface Ozone in a Typical Heavy-Industry City of the North China Plain in Summer	OU Sheng-ju, WEI Wei, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (3085)
Source Apportionment of Atmospheric Ammonia; Sensitivity Test Based on Stable Isotope Analysis in R Language	GU Meng-na, PAN Yue-peng, HE Yue-xin, <i>et al.</i> (3095)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric Mercury Speciation in Suzhou	LU Ren-jie, WU Ye-zheng, ZHANG Xiao-jie, <i>et al.</i> (3102)
Emission Characteristics of Light-Duty Gasoline Vehicle Exhaust Based on Acceleration Simulation Mode	XIE Yan, LIAO Song-di, ZHU Man-ni, <i>et al.</i> (3112)
Comparative Analysis of NO _x Emission Characteristics of Non-Ultra-Low- and Ultra-Low-Emission Coal-Fired Power Units During the Start-Up Process	LI Hui, ZHU Fa-hua, SUN Xue-li, <i>et al.</i> (3121)
Source Identification and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Suspended Particles of Urban Road Dust from Xingtai City	SONG Yi, LU Xin-wei, ZHOU Xiao, <i>et al.</i> (3130)
Impacts of Leaf Surface Micromorphology Variation on the Ability to Capture Particulate Matter	WEI Wen-jun, WANG Bing, NIU Xiang (3136)
Analysis of Hydrogen and Oxygen Stable Isotope Characteristics and Vapor Sources of Precipitation in the Guanzhong Plain	ZHAO Ming-hua, LU Yan-wei, Rachana Heng, <i>et al.</i> (3148)
Analysis of Nitrate Sources in Different Waters of a Karst Basin	TIAN Yong-zhu, HAN Zhi-wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (3157)
Analysis of Nitrogen Pollution and Its Pollution Sources in the Muli River Basin	QI Ran, XU Fei-fei, YANG Fan, <i>et al.</i> (3165)
Temporal and Spatial Variation Patterns of the Environmental Elements in the Sediments of the Liaohu Estuary and the Related Influencing Factors	QI Yue, SUN Yong-guang, MA Gong-bo, <i>et al.</i> (3175)
Transport Characteristics of Phosphorus Sources at the Multi-scale Watershed and the Associated Ecological Effects on Poyang Lake	WANG Shuo-yue, GAO Yang, LU Yao, <i>et al.</i> (3186)
Risk Assessment and Source Analysis of Heavy Metals in the River of a Typical Bay Watershed	WANG Lei, WANG Wen-dong, LIU Dong, <i>et al.</i> (3194)
Concentrations of Typical Perfluoroalkyl Acids and Contributions of Their Precursors in the Water of the Le'an River in China	ZHANG Hui, WANG Shi-liang, YU Yang (3204)
Distribution Characteristics of Microplastics in Surface Water and Sediments of Haizhou Bay, Lianyungang	LI Zheng, GAO Chun-mei, YANG Jin-long, <i>et al.</i> (3212)
Profiles and Risk of Antibiotic Resistance Genes in Domestic Wells in the Maozhou River Basin	WU Dai-ling, ZOU Hai-yan, HE Lu-xi, <i>et al.</i> (3222)
Release Mechanisms of Iron and Manganese from Sediments in Jinpen Reservoir	LU Lin-chao, HUANG Ting-lin, LI Nan, <i>et al.</i> (3231)
Characterization of Microplastic Pollution of Sediments from Urban Lakes	WANG Xuan, NIU Si-ping, SONG Xiao-long, <i>et al.</i> (3240)
Structural Characteristics of Microbial Communities in the Sediments of the Niyang River in Tibet	LIU Xiao-dan, HUANG Yi, WANG Yong-hua, <i>et al.</i> (3249)
Combined Effects of Erythromycin and Nutrients on Microalgae in Seawater	WANG Na, ZHAO Wei-hong, MIAO Hui (3257)
Longitudinal Distribution of Benthic Macroinvertebrates Affected by a Hydropower Plant Cascade in the Mudan River	WEN Jia-qi, WANG Hao-ran, CHEN Yong-can, <i>et al.</i> (3266)
Analysis of Rainwater Runoff Pollution Characteristics of Various Typical Underlying Surfaces in Ningbo	XU Yu-jie, GONG Yue-min, BI Jun-peng, <i>et al.</i> (3275)
Water Quality and Bacterial Population Driving Mechanism of Algae Vertical Succession in Stratified Reservoir	YAN Miao-miao, CHEN Sheng-nan, HUANG Ting-lin, <i>et al.</i> (3285)
Distribution Characteristics of Disinfection By-Products and the Effects of Booster Chlorination in Long-Distance Water Supply Systems	BI Wei-wei, YE Sheng, YU Jian-quan, <i>et al.</i> (3297)
Occurrence and Prediction Model of Disinfection By-Products in Tap Water	LIU Jun-ping, CHEN Jing-ji, SONG Ya-li, <i>et al.</i> (3307)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cadmium in Water by Alkali and Magnetic Composite Modified Wheat Straw Biochar	CUI Zhi-wen, REN Yan-fang, WANG Wei, <i>et al.</i> (3315)
Enhanced Chromate (VI) Removal Characteristics and Mechanism Using Graphene Oxide Immobilized Nanoscale Zero-Valent Iron Coupled with a Weak Magnetic Field (GO-nFe ⁰ /WMF)	JI Meng, BAO Jian-guo, ZHU Xiao-wei, <i>et al.</i> (3326)
Characteristics and Influencing Factors of Monothioarsenate Adsorption on Goethite	LIAO Dan-xue, SHAN Hui-mei, ZHANG Jin-xian, <i>et al.</i> (3337)
Fast Start-Up ANAMMOX Operation Strategy and Flora Characteristics of a Biofilter	WANG Xiao-tong, YANG Hong, SU Yang, <i>et al.</i> (3345)
Effects of Aeration Strategy on Denitrifying Performance of Activated Sludge Processes in Treating Low-Carbon-Source Municipal Wastewater	ZHANG Xin-ni, CHI Yu-lei, WANG Qian, <i>et al.</i> (3356)
Effect of Hydroxylamine on Community of ANAMMOX Sludge	XING Chong-yang, FAN Yu-chen, CHEN Xuan, <i>et al.</i> (3365)
Microbial Diversity of Filamentous Sludge Bulking at Low Temperature	GAO Chun-di, ZHANG Na, HAN Hui, <i>et al.</i> (3373)
Main Influencing Factors and Strengthening of Anaerobic Transformation of Excess Sludge in China	DONG Bin, GAO Jun, CHEN Si-si, <i>et al.</i> (3384)
Relationship Between CO ₂ and CH ₄ Emissions in Urban Rivers and Sewage Discharging from a Municipal Drainage Network	LI Lei, CHEN Hao, ZHU Yi, <i>et al.</i> (3392)
Effects of Controlled-Release Urea Application on N ₂ O Emission in Maize-Cultivated Sandy Loam Soil	JIANG You-jin, YUAN Jun-ji, DING Wei-xin, <i>et al.</i> (3402)
Greenhouse Gas Emissions for Typical Open-Field Vegetable Production in China	ZHANG Fen, CHENG Tai-hong, CHEN Xin-ping, <i>et al.</i> (3410)
Effects of Water Management on Soil Properties and Cd Behavior of Typical Paddy Soils	HUANG Jing, LI Xin-yang, WEN Sha, <i>et al.</i> (3418)
Effect of Mn-Modified Biochar on the Characteristics of Aggregate Structure and the Content of Cd in Weakly Alkaline Cd-Contaminated Soil	SUN Tong, FU Yu-tong, LI Ke, <i>et al.</i> (3426)
Effects of the Immobilization of Cadmium in Soil Alone or Combined with Foliar Application of Selenium on Cadmium Accumulation in the Plants of Different Genotypes of Tsai-tai	CAO Kun-kun, LI Cheng-cheng, HU Xue-yu, <i>et al.</i> (3434)
Effects of Foliar Spraying of 2,3-dimercaptosuccinic Acid on Cadmium Uptake, Transport, and Antioxidant System in Rice Seedlings	YANG Xiao-rong, HUANG Yong-chun, LIU Zhong-qi, <i>et al.</i> (3441)