

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.12
第41卷 第12期

目次(卷终)

我国地级及以上城市臭氧污染来源及控制区划分	闫慧, 张维, 侯墨, 李银松, 高平, 夏青, 孟晓艳, 范丽雅, 叶代启 (5215)
2015~2018年我国PM _{2.5} 健康损害价值的动态评估	李惠娟, 周德群, 魏永杰 (5225)
2011~2017年中国PM _{2.5} 多尺度时空分异特征分析	杨文涛, 谯鹏, 刘贤赵, 雷雨亮 (5236)
关中地区PM _{2.5} 时空演化及人口暴露风险	黄晓军, 祁明月, 李艳雨, 王森, 黄馨 (5245)
中原城市冬季两次重污染形成机制及来源	贾佳, 丛怡, 高清敏, 王玲玲, 杨静静, 张国辉 (5256)
西北工业城市冬季PM _{2.5} 污染特征及理化性质	杨燕萍, 陈强, 王莉娜, 杨丽丽 (5267)
基于PMF模型的PM _{2.5} 中金属元素污染及来源的区域特征分析	邓林俐, 张凯山, 殷子渊, 李欣悦, 武文琪, 向梓鹏 (5276)
重庆主城区降尘中重金属污染特征及评价	张夏, 刘斌, 肖柏林, 王佳, 万达 (5288)
鄂尔多斯市夏秋季气溶胶新粒子生成过程影响因素分析	孔祥晨, 王红磊, 张连霞, 呼群, 李瑞峰, 许彩琴 (5295)
杭州市城区挥发性有机物污染特征及反应活性	景盛翱, 高雅琴, 沈建东, 王倩, 彭亚荣, 李英杰, 王红丽 (5306)
成都市区夏季大气挥发性有机物污染特征及来源解析	徐晨曦, 陈军辉, 姜涛, 韩丽, 王波, 李英杰, 王成辉, 刘政, 钱骏 (5316)
石家庄市挥发性有机物和臭氧的污染特征及源解析	王帅, 崔建升, 冯亚平, 刘大喜, 陈静, 田亮, 冯超, 王梦璇, 王学臣, 王婷婷 (5325)
厦门市工业源VOCs排放清单及控制对策分析	吴冬阳, 庄马展, 吴艳聪, 金磊, 吴义诚, 高攀峰, 刘建福, 金月正, 潘亚雷, 傅海燕 (5336)
建筑胶黏剂使用VOCs排放系数与排放清单	梁小明, 孙西勃, 苏燕花, 黄礼海, 陈锋, 任璐, 卢清, 赖君怡, 陈朋龙, 陈来国 (5345)
我国西北工业城市大气多氯联苯来源及健康风险	毛潇萱, 李子璇, 宋世杰, 章晓冬, 高宏, 李春新, 黄韬, 马建民 (5352)
基于广州塔观测的城市近地面甲醛垂直分布特征	黄山, 裴成磊, 张莹, 宋奇聪, 齐吉朋, 赵一鸣, 王鸣, 邵敏 (5362)
新水沙条件下长江中下游干流水体总磷时空变化分析	卓海华, 姜保峰, 吴云丽, 王瑞琳, 陈杰, 兰静 (5371)
三峡库区汉丰湖水体氮磷及化学计量比季节变化特征	钱田, 黄祺, 何丙辉, 李天阳, 刘淑婧, 付适, 曾荣昌, 向可翠 (5381)
衡水湖沉积物营养盐形态分布特征及污染评价	张嘉雯, 魏健, 刘利, 王俭, 朱元荣, 段亮 (5389)
宜兴市横山水库底泥内源污染及释放特征	崔会芳, 陈淑云, 杨春晖, 唐婉莹, 殷鹏, 尹洪斌 (5400)
梅江流域清凉山水库沉积物重金属污染、生态风险评价及来源解析	江涛, 林伟稳, 曹英杰, 黎坤, 翟映雪, 李睿, 陈建耀 (5410)
汉江流域金水河与淇河潜在硝化速率及硝化功能基因的影响因子	赵彬洁, 王旭, 张健, 谭香, 何睿, 周全, 史航, 张全发 (5419)
山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险	王世亮, 曹雪雅 (5428)
太湖重点区域多介质水体中有机磷酸酯的分布特征及来源解析	吕佳佩, 张振飞, 刘杨, 张恒, 王春英, 罗莹, 郭昌胜, 徐建 (5438)
岩溶地下水水体中有机氯农药和多氯联苯的残留特征及健康风险评价	叶凯, 孙玉川, 贾亚男, 朱琳跃, 徐昕 (5448)
澜沧江硅藻的地理分布模式与关键驱动因素	孙胜浩, 陈娟, 王沛芳, 王超, 王洵, 苗令占, 刘胜, 袁秋生 (5458)
白洋淀优势鱼类中喹诺酮类抗生素的生物累积特征及其与环境因子相关性	申立娜, 付雨, 张璐璐, 秦珊, 剧泽佳, 姚波, 崔建升 (5470)
生物炭粒径对负载MgO生物炭吸附水体中磷的影响	王鹏飞, 甄蒙蒙, 储昭升, 崔冠楠 (5480)
Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ 异质结光催化降解四环素-铜复合物	黄文鑫, 魏虎, 蒋彩云, 王玉萍 (5488)
超滤膜负载UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66强化PPCPs去除和膜污染控制	尹越, 吴道文, 孙梦瑶, 吕路, 张炜铭 (5500)
低温季节水平潜流和垂直潜流人工湿地尾水深度处理中试	廖雪珂, 严晗璐, 王智源, 陈诚, 何东, 吴月龙, 陈求稳 (5509)
盐度渐增对水解微生物群落结构与功能的影响	高京, 张少华, 王锐, 金鹏康 (5518)
限NH ₄ ⁺ 和限NO ₂ ⁻ 厌氧氨氧化系统的运行特性及微生物种群特征	宋家俊, 朱明奕, 郭凯成, 汪倩, 刘文如, 沈耀良 (5527)
厌氧氨氧化菌富集培养过程微生物群落结构及多样性	闫冰, 夏嵩, 桂双林, 付嘉琦, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (5535)
二价铁活化过氧化钙提高剩余活性污泥的脱水性能	毕薇薇, 阮书瑜, 陈昊傲啸, 梁方艺, 陈智文, 谢松儒, 唐晶, 邓靖 (5544)
中国北方某城市绿地土壤重金属空间分布特征、污染评价及来源解析	赵靓, 梁云平, 陈倩, 徐谦, 荆红卫 (5552)
我国南方水稻产地镉环境质量类别划分技术	窦韦强, 安毅, 秦莉, 林大松, 董明明 (5562)
晒在土壤-农作物系统中的分布特征及富硒土壤阈值	王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周皎, 何忠庠, 梁绍标, 董金秀, 苏黎明 (5571)
广东鼻咽癌高发区土壤-作物系统重金属迁移特征及健康风险评价	叶脉, 张景茹, 张路路, 李朝晖, 李兴远, 周永章 (5579)
胺鲜酯与螯合剂GLDA联合强化柳枝稷吸收积累镉效果	王正, 孙兆军, SAMEH Mohamed, 王珍, 何俊, 韩磊 (5589)
毛竹遗态Fe/C复合材料对As(V)污染土壤的钝化修复性能	赵宁宁, 何豪, 冯国杰, 朱宗强, 方雅莉, 李超, 朱义年, 张立浩 (5600)
大麦虫幼虫肠道菌群对聚苯乙烯泡沫塑料降解	杨莉, 刘颖, 高婕, 彭霞薇, 白志辉, 庄绪亮 (5609)
1株耐油甲醛降解菌的分离鉴定及降解特性	韩茜, 王蓉蓉, 史纯珍 (5617)
铜尾矿白羊草叶际和根际细菌群落特征	贾彤, 姚玉珊, 王瑞宏 (5628)
生物炭施用对再生水灌溉空心菜根际微生物群落结构及多样性的影响	崔丙健, 崔二革, 胡超, 樊向阳, 高峰 (5636)
废弃物基水热炭改良对水稻产量及氮素吸收的影响	侯朋福, 薛利红, 冯彦房, 余嫒, 杨林章 (5648)
基于GIS和PMF模型的石嘴山市土壤多环芳烃空间分布及来源解析	夏子书, 王玉玉, 钟艳霞, 白一茹, 王幼奇, 杨帆, 李鸣骥 (5656)
氮肥和秸秆还田方式对麦玉轮作土壤N ₂ O排放的影响	许宏伟, 李娜, 冯永忠, 任广鑫, 谢呈辉, 吕宏菲, 马星霞, 郝嘉琪 (5668)
《环境科学》第41卷(2020年)总目录	(5677)
《环境科学》征订启事(5344)	
《环境科学》征稿简则(5361)	
信息(5287, 5499, 5508)	

山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险

王世亮¹, 曹雪稚²

(1. 曲阜师范大学生命科学学院, 曲阜 273165; 2. 曲阜师范大学历史文化学院, 曲阜 273165)

摘要:近年来,滨海旅游度假区蓬勃发展,其水体环境质量对人体健康有直接影响;全氟化合物(perfluoroalkyl substances, PFASs)在各环境介质中普遍被检出,因其潜在的毒性而引起广泛关注。以山东省20个滨海旅游度假区水和沉积物为对象,对其中12种典型PFASs的污染特征及其潜在生态风险进行了系统研究。结果表明,在20个度假区所有水体和绝大多数沉积物样品中12种PFASs都被检出;水和沉积物中PFASs的平均含量分别为 $67.91 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.89 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)都是含量占绝对优势的物质;不同度假区水和沉积物中PFASs总含量($\sum \text{PFASs}$)及各同系物的含量具有明显差异;在不同度假区水/沉积物体系12种PFASs的分配系数差异明显,长链PFASs(碳原子数 ≥ 7)具有更大的分配系数;城市工业废水和生活污水的排放是度假区水和沉积物PFASs的主要来源,水体盐度和沉积物有机质含量不是PFASs在水/沉积物之间分配的的决定性影响因素;所有滨海旅游度假区水体环境中,PFOS和PFOA可能存在较大潜在生态风险。

关键词:全氟化合物(PFASs); 空间分布; 分配; 滨海旅游度假区; 山东

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2020)12-5428-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202003286

Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province

WANG Shi-liang¹, CAO Xue-zhi²

(1. School of Life Sciences, Qufu Normal University, Qufu 273165, China; 2. School of History and Culture, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract: Coastal tourism resorts have been developing rapidly in recent years, and the quality of their waterbodies directly affects human health. Perfluoroalkyl substances (PFASs) are found in every environmental medium and have garnered widespread social concern because of their potential ecological harm. This study investigated the contamination characteristics and potential ecological risks of 12 PFASs in the water and sediment of 20 coastal tourism resorts in Shandong Peninsula. The results revealed that all targeted pollutants were observed in the water and most sediment samples collected from the coastal tourism resorts. The sum of the 12 PFASs ($\sum \text{PFASs}$) averaged $67.91 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and $5.89 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ in the water and sediment, respectively. The predominant compounds were perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in both water and sediment. The $\sum \text{PFASs}$ and its homologues concentration indicated the spatial variations in the water and sediment of different tourism resorts, and the values were higher in the tourism resorts near the city center and the industrial areas than in other areas. The partition coefficient (K_d) of all the target compounds in the water/sediment system of different tourism resorts showed obvious differences. In addition, the K_d of the compounds with longer carbon chains ($C \geq 7$) generally had higher K_d values, which suggests that long-chain PFASs are prone to adsorption by sediment. Therefore, the discharge of municipal industrial wastewater and domestic sewage is the main source of contamination. The salinity of water and the total carbon contents of sediment did not show any effect on the partition of PFASs in the water/sediment system. PFOS and PFOA might have great potential ecological risks in the water environment of all tourism resorts.

Key words: perfluoroalkyl substances (PFASs); spatial distribution; partition; coastal tourism resort; Shandong Province

全氟化合物(perfluoroalkyl substances, PFASs)具有高热稳定性、化学稳定性、表面活性、疏水疏油性和难降解性等独特的理化性质,被广泛应用到日常生活及电子、化工、食品、农药、家具和医疗等众多领域^[1~3];但在生产和使用过程中,PFASs被通过多种途径排放到环境中。有研究表明,PFASs在全球环境中无处不在,如在大气^[4,5]、水体^[6~9]、沉积物^[7,8]、生物体内^[10]及人体血液中^[11]都有检出;而

且,PFASs还具有长距离传输的特点,如在南极和北极的环境介质中都有PFASs的检出^[12]。由于PFASs具有高碳—氟键能致使其在环境中持久存在,而

收稿日期: 2020-03-28; 修订日期: 2020-06-12

基金项目: 山东省社会科学规划研究项目(19CHYJ06); 山东省自然科学基金项目(ZR2018MD007); 国家自然科学基金项目(41301532)

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

且 PFASs 会产生潜在毒性和诱发癌变效应；所以，近年来对环境中 PFASs 污染及其潜在生态风险的研究成为学术界和环境管理领域关注的热点问题。2009 年 5 月，全氟辛烷磺酸 (PFOS) 及其盐类与全氟磺酰氟 (PFOSF) 被《斯德哥尔摩公约》列为持久性有机污染物。

众多学者对湖泊^[13,14]、河流^[15,16]和海洋^[17,18]等水体中 PFASs 的浓度和空间分布进行的研究表明：PFASs 在这些水体中广泛存在。有机污染物在固/液之间的分配是其重要的环境过程，对其迁移转化有着重要的影响。沉积物是 PFASs 在水体环境迁移过程的“源”和“汇”；但是，由于不同水体和沉积物理化性质的差异，导致不同水体环境中 PFASs 的分配特征明显不同；因此，研究不同区域 PFASs 在水和沉积物中的分配行为也具有重要的环境学意义。

滨海旅游度假区是依托于海滨地区的自然景观资源特别是优良的海水资源形成的旅游度假区。在各种旅游发展模式，滨海度假旅游是国际休闲度假旅游的主要形式，也成为世界上一些国家与地区的主要经济收入来源^[19]。近年来，滨海旅游度假区已成为我国沿海各省市旅游开发的主题和热点。日益增长的休闲度假需求同时也极大促进了滨海旅游度假区购物、餐饮、住宿、游乐等相关产业的急剧发展^[20]。很多学者从地理学、经济学、管理学的角度对滨海旅游度假区发展^[21]、规划^[22]及管理^[23]等进行了系统研究，但目前从环境保护的角度对滨海旅游度假区环境品质的研究还很缺乏。优良的海水水质是滨海旅游度假区品质保证和成功开发的前提，也是游客在滨海休闲旅游过程中的重要需求之一。然而，有关滨海旅游度假区水体环境质量的研究还非常缺乏，特别是针对度假区水环境中有机污染状况的研究更是空白。基于 PFASs 的环境持久性、高表面活性、生物富集性和神经、肝脏、免疫及生殖毒性，对滨海旅游度假区水体环境中 PFASs 污染特征及潜在生态风险展开研究是非常有必要的。

山东半岛是我国最大的半岛，也是我国最重要的经济区之一。山东半岛海岸线蜿蜒曲折，港湾岬角交错，光照资源充足，灾害天气稀少，再加上适宜的暖温带季风气候，非常适合海滨旅游开发。近年来，位于山东半岛的青岛、潍坊、烟台、威海和日照等城市的工农业高速发展，形成了独具特色的山东半岛城市群；社会经济快速发展的同时，其滨海旅游业也得到了空前的发展和繁荣。截止到目前，山东半岛有国家级及省级滨海旅游度假区 20 个（表 1），数量是全国最多的省份。然而，滨海旅游业的快速

发展也出现了一些问题，如高强度开发建设造成其赖以生存和发展的生态环境与特色景观被破坏，缺乏对滨海地区生态环境的有效保护。环境质量的优劣是保证滨海旅游度假区品质和可持续性的关键问题；保证滨海旅游度假区的环境质量，是其保证旅游品质最重要的基石。

表 1 山东省滨海旅游度假区名单

Table 1 List of the coastal tourist resorts in Shandong Province		
采样点名称	度假区名称	所在城市
S1	潍坊欢乐海省级旅游度假区	潍坊
S2	烟台莱州滨海生态省级旅游度假区	烟台
S3	烟台龙口南山省级旅游度假区	
S4	蓬莱国家级旅游度假区	
S5	烟台金沙湾省级旅游度假区	
S6	烟台莱山省级旅游度假区	
S7	牟平养马岛省级旅游度假区	
S8	威海环翠北海省级旅游度假区	威海
S9	那香海省级旅游度假区	
S10	荣成好运角省级旅游度假区	
S11	荣成石岛湾省级旅游度假区	
S12	乳山银滩省级旅游度假区	烟台
S13	海阳国家级旅游度假区	
S14	烟台莱阳丁字湾滨海省级旅游度假区	
S15	田横岛省级旅游度假区	
S16	青岛石老人国家级旅游度假区	青岛
S17	青岛凤凰岛国家级旅游度假区	
S18	灵山湾省级旅游度假区	
S19	青岛琅琊台省级旅游度假区	
S20	日照山海天省级旅游度假区	日照

所以，本文以山东省 20 个滨海旅游区为研究对象，对其水体和沉积物中 PFASs 的污染特征进行监测分析，对水体环境中 PFASs 的潜在生态风险进行评价，以期对滨海旅游度假区的可持续发展提供重要的数据支撑和借鉴。

1 材料与分析

1.1 样品采集

2019 年 8 月，从山东省 20 个滨海旅游度假区内 (S1 ~ S20) 海岸带采集海水和沉积物样品，采样点位置如图 1。使用有机玻璃采水器 (5 L) 采集表层水 (0 ~ 20 cm)，采集的水样用预处理过的玻璃纤维滤膜 (1.2 μm) 过滤，然后将样品装入高密度聚乙烯 (HDPE) 瓶中，所用 HDPE 瓶事先都经甲醇、超纯水和水样依次润洗过的。用超纯水作为各个采样地点的空白样品，跟样品同时采集和保存。在各水样采集点使用底质采样器 (Van Veen grabs, Eijkelpamp) 同时采集表层沉积物样品 (0 ~ 15 cm)，采集的样品放入聚乙烯自封袋中，然后保存在冰袋中并立即运回实验室，预处理前进行冷冻干燥处理。为了使样

品更具代表性,在每个度假区,分别从 5 个不同点采集水和沉积物样品,最后分别混合成为一个样品。

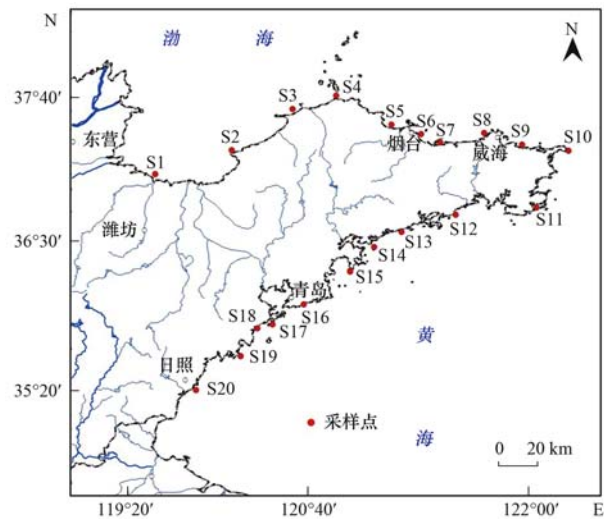


图 1 采样点示意
Fig. 1 Map of the sampling sites

1.2 试剂与材料

本研究用到的所有待测物质[12 种 PFASs,包括碳原子数为 4~12 的全氟烷基羧酸类化合物(PFCA_{C4~C12})和碳原子数为 4、6 和 8 的全氟烷基磺酸类化合物(PFSA_{C4,6,8})]的标准样品及其内标物均购自加拿大 Wellington 公司,其纯度均大于 98%;实验所用甲醇(色谱纯)购自美国 Tedia 公司;氨水(25%,优级纯)购自比利时 Acros 公司;所用的超纯水为实验室制备。

1.3 样品前处理

参考 Taniyasu 等^[24]提供的方法对水样进行预处理,具体步骤简述如下:采用 Waters 的 WAX 固相萃取柱进行 PFASs 物质的富集;将所采集的水样用 4 mL 含 0.1% 氨水的甲醇溶液、4 mL 甲醇溶液和 4 mL 水依次进行活化,后加入 10 ng 相应内标物质到已过滤的样品(1.0 L)中摇匀,将该水样以 1.0 mL·min⁻¹的速度流过 WAX 柱,在此过程中 PFASs

会吸附在小柱上。样品过滤结束后,用浓度为 25 mol·L⁻¹的醋酸盐溶液(4 mL)冲洗小柱,然后离心,之后分别用 4 mL 甲醇和含氨水的甲醇溶液对目标物质进行洗脱,然后氮吹,最后用流动相溶液定容至 1 mL,最后进行样品测定。

沉积物参考 Chen 等^[25]所提供的方法进行预处理,具体步骤如下:取 1 g 经冷冻干燥的沉积物样品,加入 7.5 mL 乙酸(1%)提取,在 60℃ 温度条件下超声处理 15 min,然后在 3 000 r·min⁻¹下离心 10 min,将上清液收集在清洗过的 50 mL 聚丙烯瓶中,而残留物随后作进一步处理。将 1.7 mL 甲醇和 1% 乙酸按 9:1(体积比)混合的混合物添加到管中,在 60℃ 下超声处理 15 min,然后以 3 000 r·min⁻¹离心 10 min。收集上清液并加入到上述聚丙烯瓶。重复 3 次以上操作。所有提取的溶液最终都被转移到含有聚合物的 100 mL 聚丙烯瓶中,最后取 2 mL 样品进行测定。

所有样品都由超高液相色谱串联质谱仪(UPLC-MS/MS, Waters Acquity UPLC-Quattro Premier XE 型)进行测定;用 2:98 的甲醇和水(含 2 mmol 乙酸铵)的混合液作为流动相 A,用甲醇(含 2 mmol 乙酸铵)溶液为流动相 B,流速为 0.3 mL·min⁻¹,进样体积为 5 μL。

1.4 质量保证与控制

在整个实验过程中,以超纯水作为空白对照,所有实验器皿均未含氟,并用甲醇和超纯水进行洗涤。在前处理过程中,每处理 5 个样品就设置 1 个方法空白样品和 1 个溶剂空白样品;所有空白样品与样品一起进行测试,进行回收率实验。本实验过程方法检出限(MDLs)具体定义为:①未在空白样中检测出的 PFASs,3 倍信噪比时的含量为 MDLs 值;②对于空白样品中被检测出的 PFASs,空白样中含量均值与 3 倍标准偏差为其 MDLs 值。结果如表 2 所示,水体样品的检出限为 0.55~95.13 pg·L⁻¹,沉积物

表 2 水和沉积物样品中 PFASs 的方法检出限及回收率

目标污染物	MDLs		回收率(Avg±SD)%	
	水体/pg·L ⁻¹	沉积物/ng·g ⁻¹	水	沉积物
PFBA	38.74	0.015	75.23±10.29	120.41±14.98
PFPeA	95.13	0.022	87.65±9.94	119.84±13.75
PFHxA	5.39	0.017	92.31±10.04	105.49±10.93
PFHpA	7.92	0.024	79.09±10.25	88.32±9.95
PFOA	9.24	0.007	93.65±8.87	97.82±8.19
PFNA	13.42	0.018	96.74±5.26	103.54±10.38
PFDA	13.46	0.035	104.65±7.92	115.98±15.73
PFUnDA	17.34	0.041	110.65±9.42	118.49±13.92
PFDODA	9.54	0.245	103.94±10.04	110.47±12.04
PFBS	0.55	0.031	111.43±9.85	96.54±6.51
PFHxS	2.43	0.074	114.41±10.36	89.94±9.38
PFOS	4.65	0.062	98.78±8.76	105.42±14.97

样品的检出限为 0.007 ~ 0.245 ng·g⁻¹,水和沉积物样品的加标回收率分别为 75.23% ~ 114.41% 和 88.32% ~ 120.41%,相对标准偏差分别为 5.26% ~ 10.36% 和 6.51% ~ 15.73%;空白样品中未检出待测物。所以,本研究所有实验程序和标准品符合实验精度的要求。

2 结果与讨论

2.1 旅游度假区水体中 PFASs 浓度及空间分布

本研究结果表明:山东省 20 个滨海旅游度假区所有水体样品中 12 种 PFASs 都被检出,表

明 PFASs 在旅游度假区水体中普遍存在。12 种被测物质的总浓度(∑PFASs)范围在 27.36 ~ 120.88 ng·L⁻¹ 之间(表 3),平均值为 67.91 ng·L⁻¹,明显高于大凌河口(10.33 ng·L⁻¹)^[26]、漳卫新河口(42.4 ng·L⁻¹)^[27]、马甲河口(25.01 ng·L⁻¹)^[27]、徒骇河口(25.01 ng·L⁻¹)^[27]和九龙河口(46.82 ng·L⁻¹)^[28]等水体的 ∑PFASs 值,但低于双台子河口(153.75 ng·L⁻¹)^[29];所以,山东省 20 个滨海旅游度假区水体 PFASs 浓度处于较高水平。

表 3 山东省滨海旅游度假区水和沉积物中 PFASs 的含量特征值

Table 3 Concentration of PFASs in the water and sediment of the coastal tourism resorts in Shandong Province														
项目	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS	∑PFASs	
水体	最小值	0.45	0.58	1.25	0.59	11.30	0.48	0.65	0.56	0.41	0.51	0.68	5.35	27.36
	最大值	3.02	6.12	21.54	4.45	53.60	4.85	3.02	3.15	1.22	2.11	6.87	19.76	120.88
	中值	1.49	2.05	7.44	2.34	33.35	2.51	1.33	0.97	0.55	1.10	2.94	10.97	70.14
	平均值	1.55	2.56	8.35	2.37	31.39	2.46	1.64	1.21	0.62	1.13	2.93	11.69	67.91
沉积物	最小值	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.12	0.11	0.52	0.12	0.00	0.00	0.25	2.46
	最大值	0.09	0.08	0.13	0.84	2.75	0.44	0.34	1.86	0.31	0.31	0.29	5.12	11.97
	中值	0.00	0.05	0.07	0.26	1.24	0.21	0.23	1.24	0.19	0.15	0.15	1.82	5.55
	平均值	0.03	0.04	0.07	0.33	1.28	0.22	0.22	1.14	0.20	0.13	0.16	2.07	5.89

结果分析表明:山东省 20 个滨海旅游度假区水体 ∑PFASs 空间差异明显(图 2),如 S1、S6、S14、S16 和 S17 这 5 个度假区水体中 ∑PFASs 超过 100 ng·L⁻¹,位于潍坊欢乐海滨海旅游度假区的 S1 点水体 ∑PFASs 值高达 120.88 ng·L⁻¹,该旅游度假区靠近小清河入海口和潍河入海口,小清河贯穿山东多个地区,为流经地区生活污水与工业废水的主要受纳水体,该河上游与入海口水体中 ∑PFASs 值分别高达 20 982 ng·L⁻¹和 12 309 ng·L⁻¹,该河上游的氟化工厂所排放大量含氟污染物是导致小清河水体中 PFASs 浓度较高的主要原因^[30];潍河是流经潍坊市及郊区的主要河流,接纳了潍坊市及潍坊经济技术开发区排放的主要工业废水和生活污水;已有研究表明,潍坊市河流 PFASs 的浓度为 375 ~ 887 ng·L⁻¹,也处于较高污染水平,与潍坊市上游电镀、造纸与纺织业排放的废水有关系^[31];因此,小清河和潍河的影响致使 S1 点水体 PFASs 具有较高的浓度水平。位于烟台莱山滨海旅游度假区的 S6 点 ∑PFASs 值高达 102.66 ng·L⁻¹,烟台市也是山东半岛重要的工业城市,而该度假区濒临烟台市区,烟台市水体中 PFASs 的平均浓度高达 756 ng·L⁻¹^[32],所以,S6 点水体深受烟台城市生活和工业排放废污水的严重影响。位于青岛石老人和凤凰

岛滨海旅游度假区的 S16 和 S17 点 ∑PFASs 也高达 114.56 ng·L⁻¹和 107.43 ng·L⁻¹,该度假区位于胶州湾入海口两侧,胶州湾为青岛市及其辖区污染物的纳污水体,青岛是山东省高度城市化和工业化的城市之一,冶金、造船、电路板制造、印刷、汽车、电镀、电池制造和机械制造等工业发达,胶州湾水体通过此入海口进入黄海;因此,青岛市及其辖区高度发达的工业是导致 S16 和 S17 点水体 ∑PFASs 值较高的主要原因^[33]。而位于威海、荣成、海阳和日照的 S9、S10、S13 和 S20 度假区水体 ∑PFASs 的值较低,此 4 个度假区处在远离城市中心且少工业影响的地区,主要为生态环境状况较好的自然保护区或公园,很少受工业污染的直接影响。综合以上分析结果,不同旅游度假区 PFASs 浓度的空间差异较大,受上游或附近城市工业影响较大的度假区水体中 PFASs 的浓度较高,而远离城市和工业区的度假区水体中 PFASs 的浓度较低。因此,上游或附近城市工业和生活污染物排放是影响旅游度假区水体 PFASs 浓度水平的主要因素。

从其组成上分析,20 个度假区所有被监测的 PFASs 中,长链的 PFOA 浓度最高,占 ∑PFASs 的质量分数为 41.23% ~ 52.40%,平均占比为 45.87%;PFOS 和 PFHxA 的浓度也较高,分别占 ∑PFASs 的 17.80% 和 11.25%,其它 PFASs 同系

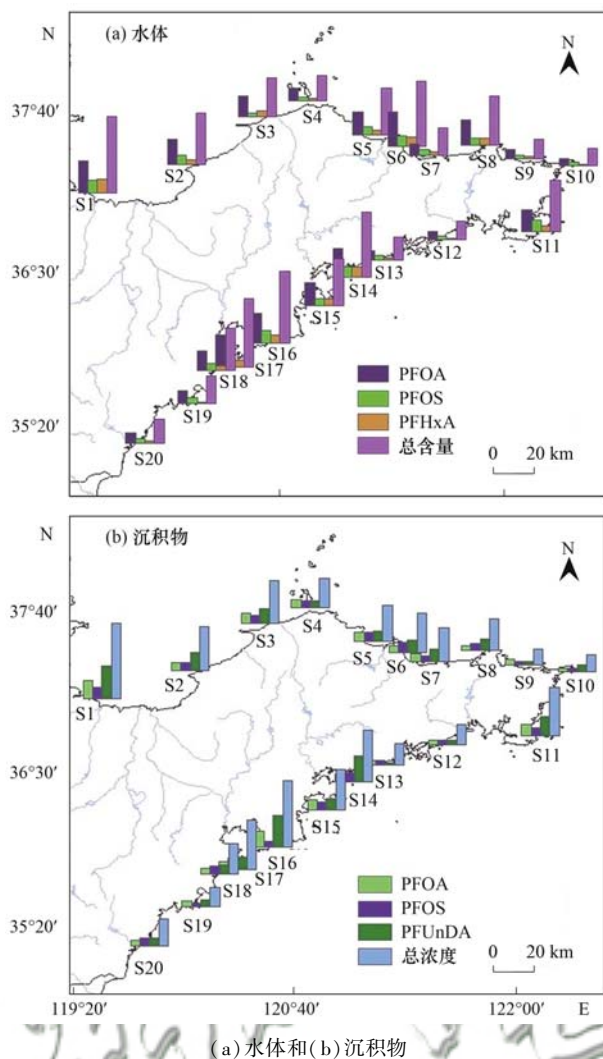


图2 各采样点水体和沉积物中PFASs总含量及含量占优势的同系物含量的空间差异

Fig. 2 Spatial difference of the total concentration of PFASs and the concentration of the predominant homologue in the water and sediment of each sampling site

物占 $\sum$ PFASs的比例均低于5%。纵观20个度假区的监测结果,在各个采样点水体中PFOA都是浓度最高的物质,其次是PFOS和PFHxA。在我国部分河流及海洋PFASs监测中,PFOA和PFOS都是占优势的PFASs^[34,35];但近年来研究表明,PFBS成为入海口河流水体主要的化合物^[36],这与本研究结果有所不同,这可能与上游PFASs的污染排放有很大关系。

2.2 旅游度假区沉积物中PFASs含量及空间分布

山东省20个滨海旅游度假区沉积物中12种被测物质的检出频数为40%~100%,其中PFBA的检出率为40%,为检出率最低的化合物;PFPA和PFBS的检出率都为75%,PFHxA和PFHxS的检出率都为90%,所以,沉积物中PFASs的检出率低于水体。12种被测物质的 $\sum$ PFASs值范围在2.46~

11.97 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 之间,均值为5.89 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,中值为5.55 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (表3);被测物质含量均值和中值高于1 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的物质有PFOA、PFUnDA和PFOS,这3种物质占 $\sum$ PFASs的质量分数的范围分别为14.87%~29.65%、9.39%~27.38%和7.64%~49.76%,其平均百分比分别为22.13%、20.47%和32.48%,PFOA和PFOS是含量占绝对优势的两种污染物(表3);其余9种物质占 $\sum$ PFASs的质量分数都低于5%;而韩国沿海沉积物 $\sum$ PFASs值(范围为0.54~0.95 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)明显低于本研究的监测结果,而且在其组成上占优势的为PFOS(20%)、PFBA(17%)和PFOA(15%)^[37];这与本研究涉及的区域有所不同,可能与PFASs的污染来源不同有很大关系。

不同度假区沉积物PFASs含量差异明显(图2),在所有度假区中只有S1和S16点沉积物 $\sum$ PFASs的值超过10 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,S11、S14和S17点沉积物 $\sum$ PFASs值也都超过7 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;此结果可能与上述5个度假区水体中高PFASs含量有关,表明水体中PFASs含量对沉积物的含量有直接影响,同时也说明这些地区PFASs的污染时间相对较长^[38]。莱州湾是渤海湾内部的重要海湾,其水体具有较差的自净能力,导致PFASs也易于在海岸带沉积物中蓄积,所以S1点沉积物中具有较高 $\sum$ PFASs值。其中,PFOS是上述5个旅游度假区沉积物中含量占绝对优势的化合物,其中在S14点PFOS占 $\sum$ PFASs的质量分数超过49%,在S1和S16点PFOS占 $\sum$ PFASs的质量分数也超过40%;其次PFOA占 $\sum$ PFASs的质量分数也较高,在S1、S11和S16点其质量分数均超过20%。

沉积物中 $\sum$ PFASs值最低的度假区有S9和S10,均低于3.0 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;此外,S12、S13和S19点 $\sum$ PFASs值也都低于3.5 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,此结果可能与这些旅游度假区水体含有较低含量PFASs有关系。在S9和S12点沉积物中PFOA含量高于PFOS,而S10、S19点沉积物中PFOS的含量高于PFOA,跟其余旅游度假区沉积物中类似,含量最高的化合物都是PFOS。从以上结果可以看出,沉积物中 $\sum$ PFASs与各同系物含量的空间分布与水体有类似的趋势(图2);但沉积物中各同系物占 $\sum$ PFASs的比例与水中所占比例差异明显,如水体

中 PFOA 和 PFOS 占 $\sum$ PFASs 的平均质量分数分别为 45.87% 和 17.80%, 而沉积物中 PFOA 和 PFOS 占 $\sum$ PFASs 的平均质量分数为 22.13% 和 32.48%, PFUnDA 在水体和沉积物中占 $\sum$ PFASs 的平均质量分数分别为 1.85% 和 20.47%; 水体环境中 PFUnDA 和 PFDoDA 占 $\sum$ PFASs 的质量分数明显低于其它化合物, 而在沉积物中 PFBA、PFPeA 和 PFHxA 等短链(碳原子 < 7)化合物占 $\sum$ PFASs 的质量分数明显低于其它物质. 因此, 从此结果可以推断, 拥有较长碳链的 PFASs 更容易被泥沙吸附^[39].

2.3 旅游度假区水/沉积物体系 PFASs 的分配特征及其影响因素

有机物在固/液相间的分配系数(K_d)是研究其在环境中迁移转化的重要参数. K_d 的计算方法如

下式:

$$K_d = C_s / C_w \tag{1}$$

式中, C_s 和 C_w 分别表示有机物在沉积物($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)和水体($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)中的含量.

本文所涉及的山东省 20 个旅游度假区 12 种 PFASs 分配系数($\lg K_d$)的均值在 0.96 ~ 3.06 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 其中 $\lg K_d$ 均值最高的污染物为 PFUnDA 和 PFDoDA, 分别为 3.06 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 2.52 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 4); 此外, PFHpA、PFDA、PFDoDA、PFBS 和 PFOS 的 $\lg K_d$ 值也都高于 2.0 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 说明沉积物对上述几种化合物的吸附能力较强. 上述趋势说明, 短链 PFCAs (碳原子 < 7) $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\lg K_d$ 值较小, 而碳原子数为 8 ~ 11 的长链 PFASs 的 $\lg K_d$ 值较大, 长链 PFASs 的分配系数高于短链 PFASs, 更易于被沉积物吸附, 因此, CF_2 基团的增加可能是导致 PFASs 分配系数升高的重要原因^[40,41].

表 4 PFASs 在水/沉积物体系的分配系数($\lg K_d$)/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$

Table 4 The $\lg K_d$ of PFASs in the water and sediment system/ $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$

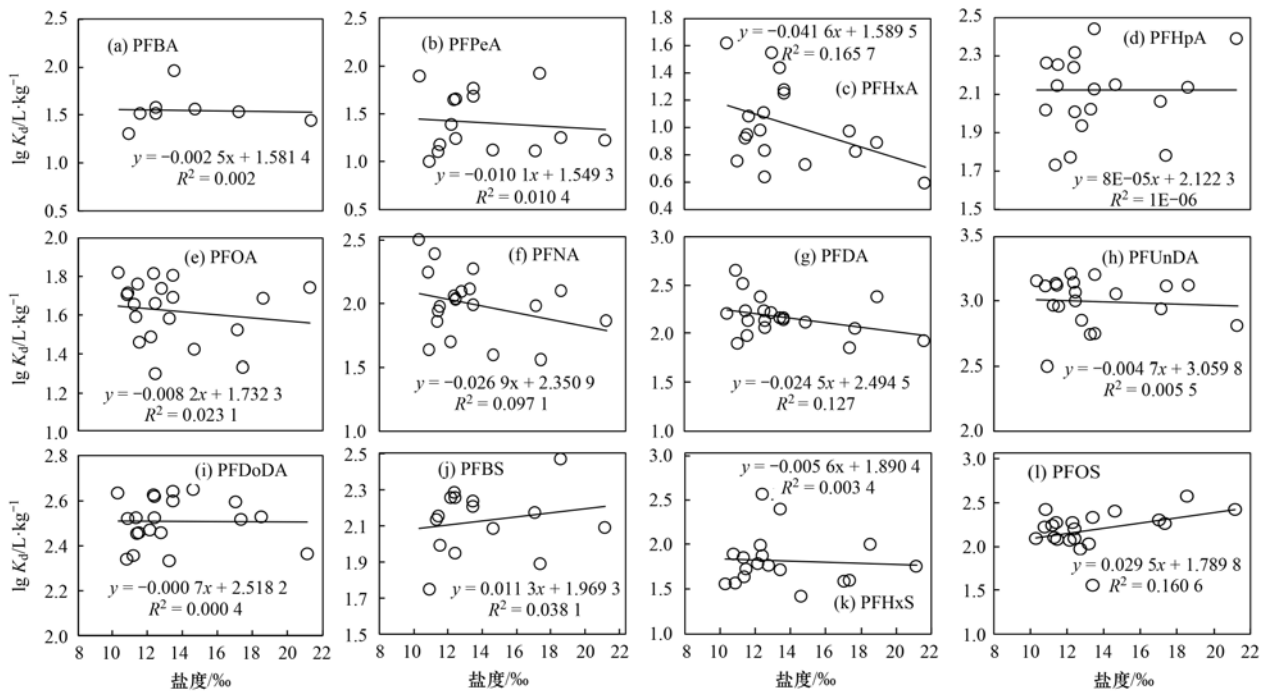
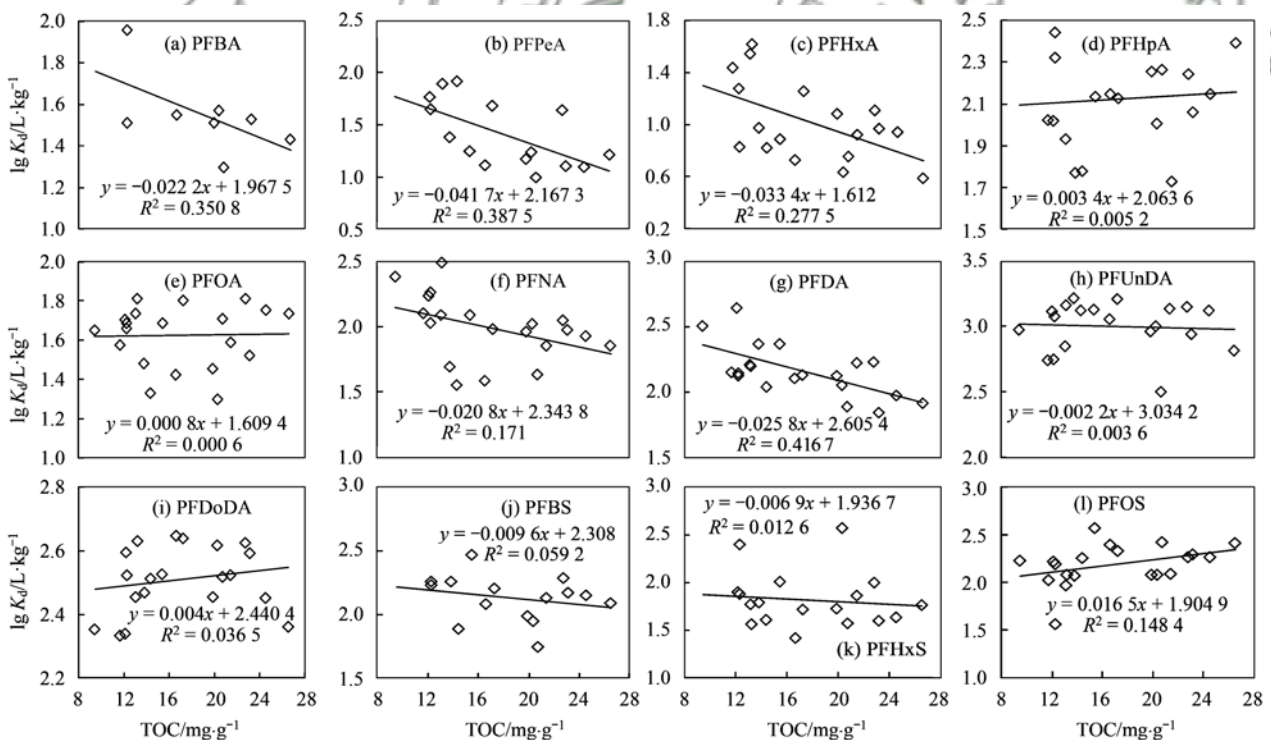
特征值	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFBS	PFHxS	PFOS
最小值	1.30	1.00	0.59	1.73	1.30	1.55	1.85	2.50	2.33	1.75	1.41	1.55
最大值	1.96	1.92	1.62	2.57	1.81	2.49	2.65	3.21	2.65	2.47	2.57	2.56
平均值	1.52	1.25	0.96	2.13	1.67	2.00	2.14	3.06	2.52	2.15	1.76	2.22
中值	1.55	1.41	1.02	2.12	1.62	1.99	2.17	3.00	2.51	2.13	1.81	2.19

PFOA 和 PFOS 在山东省 20 个滨海旅游度假区水和沉积物中都被检出. PFOA 和 PFOS 的 $\lg K_d$ 值分别为 1.30 ~ 1.81 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (平均为 1.67 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$) 和 1.55 ~ 2.56 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$ (平均为 2.22 $\text{L} \cdot \text{kg}^{-1}$), PFOS 的分配系数明显高于 PFOA, 这说明 PFOS 更易于被沉积物吸附. 山东省旅游度假区水体环境中 PFOS 的 $\lg K_d$ 值与太湖 ($\lg K_d = 2.24 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[40]、东京湾 ($\lg K_d = 2.1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[41] 和 Orge 河 ($\lg K_d = 2.4 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[42] 等水体 PFOS 的 $\lg K_d$ 值相当, 但高于 Dianchi 湖 ($1.80 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[43] 和海河 ($3.1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[44]. 而山东省滨海旅游度假区水体中 PFOA 的 $\lg K_d$ 值高于太湖 ($0.65 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[40]、东京湾 ($0.04 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[41] 和 Dianchi 湖 ($1.3 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[43], 但低于海河 ($3.1 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[44]; 所以, 在不同的研究区域, PFASs 的 $\lg K_d$ 出现明显的空间差异性; PFASs 本身的理化性质可能是导致差异的一个重要原因, PFASs 为阴离子型表面活性剂, 其静电引力和疏水性对其在水环境中的吸附行为有重要影响^[44]; 碳链长度对 PFASs 在沉积物上的吸附行为也有影响^[38]; 水环境条件如 pH、盐度及沉积物中 TOC 等都对 PFASs 在水环境中的吸附行为也有重要影

响^[38,45,46].

基于以上分析, 众多原因都能影响 PFASs 在水/沉积物体系的分配行为, 导致 PFASs 在不同水/沉积物体系中分配系数出现差异. 为了探索海水盐度对 PFASs 分配的影响, 对 12 种化合物的分配系数($\lg K_d$)与海水盐度之间的相关性进行了分析(图 3), 结果表明: 12 种化合物的分配系数与水体盐度均未呈显著相关关系 ($P < 0.01$), PFASs 各同系物的分配系数并未随盐度的变化而变化; 此结论与已有某些研究的结论不一致, 如 You 等^[46]的研究发现随着盐度的升高, PFOS 更易被沉积物吸附; Higgins 等^[39]的研究证实盐度升高能有效促进沉积物对 PFOS 的吸附能力.

本研究还对 12 种 PFASs 的 $\lg K_d$ 值与沉积物 TOC 进行相关分析(图 4), 结果表明 PFASs 的 $\lg K_d$ 值与沉积物 TOC 之间也未有显著相关关系 ($P < 0.01$), 而 Pan 等^[15]与 Wang 等^[47]的研究发现 PFASs 的分配系数与沉积物 TOC 之间呈显著相关关系 ($P < 0.01$); 这些结论说明不同区域, 其水体和沉积物理化性质的差异可能对 PFASs 的分配产生不同的影响, 山东省 20 个滨海旅游度假区沉积物中其 TOC 不是影响 PFASs 分配的决定性因素; 有

图3 PFASs 分配系数($\lg K_d$)与盐度的相关性Fig. 3 Correlations between the $\lg K_d$ of PFASs and the water salinity图4 PFASs 分配系数($\lg K_d$)与沉积物 TOC 的相关性Fig. 4 Correlations between the $\lg K_d$ of PFASs and the sediment TOC

关沉积物中有机质对 PFASs 分配行为影响机制的研究还需要进一步深化。

2.4 潜在生态风险评价

尽管目前国际上没有针对水环境中 PFASs 生态风险的评价标准,但有众多学者对其生态风险进行了探索,考虑到山东省滨海旅游度假区所在的区

域主要为沿海地区,所以本研究主要参考已有的涉及海洋或海水水生生物的评价标准,如 Valsecchi 等^[48]提出的旨在保护海水水生生物的浓度限值(AA-EQS),其中 PFBA 为 $1.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,PFPA 为 $0.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,PFHxA 为 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,PFOA 为 $20.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,PFBS 为 $0.6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;欧盟提出的旨在保护

海洋生物的浓度限值^[49], 其中 PFOS 为 $0.21 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 评价结果表明: 基于 Valsecchi 等^[48] 提出的浓度限值, 山东省 20 个滨海旅游度假区水体中有 16 个采样点 PFOA 的值高于 $20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 其它化合物的浓度均低于其相应浓度限值; 而基于欧盟提出的浓度限值, 20 个旅游度假区水体中 PFOS 的浓度均高于 $0.21 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 此结果表明本研究所涉及的旅游度假区水体中 PFOS 和 PFOA 具有一定的潜在生态风险. 由于 PFASs 在环境中具有持久性、生物富集性及潜在生态毒性, 所以 PFASs 对人体健康具有显著的负面影响, 政府应当对旅游度假区的污染状况加以关注, 尽快制定针对 PFASs 污染控制的法律法规, 从根本上解决 PFASs 的污染问题.

从本研究的监测结果可以看出, PFASs 在山东省滨海旅游度假区沉积物中分布也非常广泛, 但目前没有针对沉积物 PFASs 生态风险的评价标准. 曹莹等^[50] 研究得到了沉积物中 PFOA 的无效应含量值(PNEC)为 $2.06 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, PFOS 的 PNEC 为 $67\,000 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; 本研究涉及的 20 个山东省旅游度假区沉积物中除 S1 和 S16 点 PFOA 的含量高于 $2.06 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 外, 其它点 PFOA 的含量均低于 PNEC 值; 所有旅游度假区沉积物 PFOS 的含量值均低于 PNEC 值; 此结果表明, 在 S1 和 S16 旅游度假区沉积物中 PFOA 具有一定的暴露风险, 其它度假区沉积物中目前无暴露风险, 但随着水体中 PFASs 含量的增高, 污染物在沉积物中蓄积作用的持续进行, 应该采取适当措施防止其暴露风险进一步加剧.

3 结论

(1) 山东省滨海旅游度假区水体和沉积物中 PFASs 普遍被检出, 12 种 PFASs 在水和沉积物中的总含量分别为 $27.36 \sim 120.88 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2.46 \sim 11.97 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 均值分别为 $67.91 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $5.89 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; 不同度假区水和沉积物中 $\sum$ PFASs 及各同系物含量空间差异明显; PFOA 和 PFOS 是山东省滨海旅游度假区水和沉积物中含量最高的 PFASs.

(2) 上游受城市和工业影响或靠近城区的旅游度假区水体和沉积物中 PFASs 含量也相对较高, 如潍坊、烟台和青岛等城市附近的度假区其 PFASs 的含量明显高于其它度假区; 城市及其附近工业区工业废水和生活污水排放是旅游度假区 PFASs 的主要污染源.

(3) PFASs 各同系物在不同旅游度假区水/沉积物体系的分配系数差异明显, 12 种 PFASs 的

$\lg K_d$ 均值在 $0.96 \sim 3.06 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间, 其中 PFUnDA 和 PFDoDA 分配系数较高, 而 PFBA、PFPA、PFHxA 和 PFOA 的分配系数较低; 长链(碳原子 ≥ 7)的 PFASs 更易被沉积物吸附; 水体盐度与沉积物 TOC 对 PFASs 各同系物在水-沉积物体系的分配行为影响不显著.

(4) 滨海旅游度假区沉积物中 PFASs 处于较低风险水平, 而水体环境中, PFOS 和 PFOA 可能具有一定的潜在生态风险, 应引起足够重视.

参考文献:

- [1] Buck R C, Franklin J, Berger U, *et al.* Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011, 7(4): 513-541.
- [2] Paul A G, Jones K C, Sweetman A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 43(2): 386-392.
- [3] 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.
- [4] Han D M, Ma Y G, Huang C, *et al.* Occurrence and source Apportionment of Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) in the atmosphere in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(22): 14107-14117.
- [5] 何鹏飞, 张鸿, 李静, 等. 深圳市大气中全氟化合物的残留特征 [J]. *环境科学*, 2016, 37(4): 1240-1247.
He P F, Zhang H, Li J, *et al.* Residue characteristics of perfluorinated compounds in the atmosphere of Shenzhen [J]. *Environmental Science*, 2016, 37(4): 1240-1247.
- [6] 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): 2018-2037.
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): 2018-2037.
- [7] 张明, 唐访良, 俞雅云, 等. 钱塘江(杭州段)表层水中全氟化合物的残留水平及分布特征 [J]. *环境科学*, 2015, 36(12): 4471-4478.
Zhang M, Tang F L, Yu Y Y, *et al.* Residue Concentration and distribution characteristics of perfluorinated compounds in surface water from Qiantang River in Hangzhou Section [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(12): 4471-4478.
- [8] 崔文杰, 彭吉星, 谭志军, 等. 全氟烷基物质在胶州湾海水、沉积物及生物中污染特征 [J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 3990-3999.
Cui W J, Peng J X, Tan Z J, *et al.* Pollution characteristics of perfluorinated alkyl substances (PFASs) in seawater, sediments, and biological samples from Jiaozhou Bay, China [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(9): 3990-3999.
- [9] 张慧, 王世亮, 余杨. 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 [J]. *环境科学*, 2020, 41(7): 3204-3211.
Zhang H, Wang S L, Yu Y, *et al.* Concentration of typical perfluoroalkyl acids and contributions of their precursors in the water of the Le'an River in China [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(7): 3204-3211.

- [10] Jouanneau W, Bårdsen B J, Herzke D, *et al.* Spatiotemporal analysis of perfluoroalkyl substances in white-tailed eagle (*Haliaeetus albicilla*) nestlings from northern Norway—a ten-year study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(8): 5011-5020.
- [11] Trowbridge J, Geron R R, Lin T, *et al.* Exposure to perfluoroalkyl substances in a cohort of women firefighters and office workers in San Francisco[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(6): 3363-3374.
- [12] 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.
- [13] MacInnis J J, Lehnher I, Muir D C G, *et al.* Fate and transport of perfluoroalkyl substances from snowpacks into a lake in the high arctic of Canada[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(18): 10753-10762.
- [14] Zhou Z, Liang Y, Shi Y L, *et al.* Occurrence and transport of perfluoroalkyl acids (PFAAs), including short-chain PFAAs in Tangxun Lake, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(16): 9249-9257.
- [15] Pan G, You C. Sediment-water distribution of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Yangtze River Estuary[J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158**(5): 1363-1367.
- [16] So M K, Miyake Y, Yeung W Y, *et al.* Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China[J]. *Chemosphere*, 2007, **68**(11): 2085-2095.
- [17] Gao Y, Fu J J, Zeng L X, *et al.* Occurrence and fate of perfluoroalkyl substances in marine sediments from the Chinese Bohai Sea, Yellow Sea, and East China Sea[J]. *Environmental Pollution*, 2014, **194**: 60-68.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Birdir S, Ünal Ö, Birdir K, *et al.* Willingness to pay as an economic instrument for coastal tourism management: cases from Mersin, Turkey[J]. *Tourism Management*, 2013, **36**: 279-283.
- [21] Andriotis K. Hosts, guests and politics: coastal resorts morphological change[J]. *Annals of Tourism Research*, 2006, **33**(4): 1079-1098.
- [22] 刘爱利, 刘家明, 刘敏, 等. 国内外旅游度假岛效应研究进展[J]. *地理科学进展*, 2007, **26**(6): 109-118.
- [23] Liu A L, Liu J M, Liu M, *et al.* Progress in the study of tourism impact on resorts both at home and abroad [J]. *Progress in Geography*, 2007, **26**(6): 109-118.
- [24] 张树民, 邹东藩. 中国旅游度假区发展现状与趋势探讨[J]. *中国人口·资源与环境*, 2013, **23**(1): 170-176.
- [25] Zhang S M, Wu D F. Study on the development and tendency of Chinese tourism resorts [J]. *China Population Resources and Environment*, 2013, **23**(1): 170-176.
- [26] 保继刚, 刘俊. 三亚海滨海度假岛形态研究——以亚龙湾、大东海、海坡为例[J]. *城市规划学刊*, 2007, (1): 15-18.
- [27] Bao J G, Liu J. Coastal resorts morphology: Yalong Bay, Dadong Hai, Haipo, Sanya, Hainan Province as case studies[J]. *Urban Planning Forum*, 2007, (1): 15-18.
- [28] Taniyasu S, Kannan K, So M K, *et al.* Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota [J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, **1093**(1-2): 89-97.
- [29] Chen X W, Zhu L Y, Pan X Y, *et al.* Isomeric specific partitioning behaviors of perfluoroalkyl substances in water dissolved phase, suspended particulate matters and sediments in Liao River Basin and Taihu Lake, China[J]. *Water Research*, 2015, **80**: 235-244.
- [30] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Transport of short-chain perfluoroalkyl acids from concentrated fluoropolymer facilities to the Daling River estuary, China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, **22**(13): 9626-9636.
- [31] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Occurrence and transport of 17 perfluoroalkyl acids in 12 coastal rivers in south Bohai coastal region of China with concentrated fluoropolymer facilities [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **190**: 115-122.
- [32] Cai Y Z, Wang X H, Wu Y L, *et al.* Temporal trends and transport of perfluoroalkyl substances (PFASs) in a subtropical estuary: Jiulong River Estuary, Fujian, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **639**: 263-279.
- [33] Shao M H, Ding G H, Zhang J, *et al.* Occurrence and distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water and bottom water of the Shuangtaizi Estuary, China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **216**: 675-681.
- [34] Zhou Y Q, Wang T Y, Li Q F, *et al.* Spatial and vertical variations of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Bohai and Yellow Seas: bridging the gap between riverine sources and marine sinks [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **238**: 111-120.
- [35] Zhao L J, Zhou M, Zhang T, *et al.* Polyfluorinated and perfluorinated chemicals in precipitation and runoff from cities across eastern and central China[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, **64**(2): 198-207.
- [36] Chen H, Wang X M, Zhang C, *et al.* Occurrence and inputs of perfluoroalkyl substances (PFASs) from rivers and drain outlets to the Bohai Sea, China [J]. *Environmental Pollution*, 2017, **221**: 234-243.
- [37] 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.
- [38] 陈清武, 张鸿, 柴之芳, 等. 深圳市沿岸表层海水中全氟化合物的残留特征及其分布规律[J]. *环境科学*, 2012, **33**(6): 1795-1800.
- [39] Chen Q W, Zhang H, Chai Z F, *et al.* Residue characteristics and distributions of perfluorinated compounds in surface seawater along Shenzhen coastline [J]. *Environmental Science*, 2012, **33**(6): 1795-1800.
- [40] 王鑫璇, 张鸿, 何龙, 等. 深圳水库群表层水中全氟化合物的分布特征[J]. *环境科学*, 2014, **35**(6): 2085-2090.
- [41] Wang X X, Zhang H, He L, *et al.* Distribution of perfluorinated compounds in surface water of Shenzhen reservoir groups [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(6): 2085-2090.
- [42] Cai M H, Zhao Z, Yang H Z, *et al.* Spatial distribution of per- and polyfluoroalkyl compounds in coastal waters from the East to South China Sea [J]. *Environmental Pollution*, 2012, **161**: 162-169.
- [43] 杨洪法, 史斌, 周云桥, 等. 中、韩滨海城市化区域水体全氟化合物的空间特征及生态风险[J]. *环境科学*, 2020, **41**(4): 1607-1618.
- [44] Yang H F, Shi B, Zhou Y Q, *et al.* Spatial characteristics and ecological risks of perfluoroalkyl substances in coastal urbanized areas of China and South Korea [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(4): 1607-1618.
- [45] 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.
- [39] Higgins C P, Luthy R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40** (23): 7251-7256.
- [40] 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.
- [41] Ahrens L, Taniyasu S, Yeung L W Y, *et al.* Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan [J]. *Chemosphere*, 2010, **79** (3): 266-272.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] Ahrens L, Yamashita N, Yeung L W Y, *et al.* Partitioning behavior of per- and polyfluoroalkyl compounds between pore water and sediment in two sediment cores from Tokyo Bay, Japan [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (18): 6969-6975.
- [46] You C, Jia C X, Pan G. Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface [J]. *Environmental Pollution*, 2010, **158** (5): 1343-1347.
- [47] 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.
- [48] Valsecchi S, Conti D, Crebelli R, *et al.* Deriving environmental quality standards for perfluorooctanoic acid (PFOA) and related short chain perfluorinated alkyl acids [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **323**: 84-98.
- [49] Directive 2013/39/EU of the European parliament and of the council [EB/OL]. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:226:0001:0017;EN:PDF>, 2020-03-20.
- [50] 曹莹, 周腾耀, 刘秀华, 等. 我国环境中全氟辛酸 (PFOA) 的预测无效应浓度推导 [J]. *环境化学*, 2013, **32** (7): 1180-1187.
- Cao Y, Zhou T Y, Liu X H, *et al.* Predicted non-effect concentrations of perfluorooctanoic acid (PFOA) in the environment of China [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, **32** (7): 1180-1187.

CONTENTS

Sources and Control Area Division of Ozone Pollution in Cities at Prefecture Level and Above in China	YAN Hui, ZHANG Wei, HOU Mo, <i>et al.</i> (5215)
Dynamic Assessment of PM _{2.5} Health Damage Value in China from 2015 to 2018	LI Hui-juan, ZHOU De-qun, WEI Yong-jie (5225)
Analysis of Multi-scale Spatio-temporal Differentiation Characteristics of PM _{2.5} in China from 2011 to 2017	YANG Wen-tao, QIAO Peng, LIU Xian-zhao, <i>et al.</i> (5236)
Spatio-temporal Evolution and Population Exposure Risk to PM _{2.5} in the Guanzhong Area	HUANG Xiao-jun, QI Ming-yue, LI Yan-yu, <i>et al.</i> (5245)
Formation Mechanism and Source Analysis of Two Heavy Pollution Periods in Winter in a Central Plains City	JIA Jia, CONG Yi, GAO Qing-min, <i>et al.</i> (5256)
Winter Pollution Characteristics and Physicochemical Properties of PM _{2.5} in a Northwest Industrial City	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, WANG Li-na, <i>et al.</i> (5267)
Characterization of Metal Pollution of Regional Atmospheric PM _{2.5} and Its Sources Based on the PMF Model	DENG Lin-li, ZHANG Kai-shan, YIN Zi-yuan, <i>et al.</i> (5276)
Pollution Characteristics and Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Deposition in Core Urban Areas, Chongqing	ZHANG Xia, LIU Bin, XIAO Bo-lin, <i>et al.</i> (5288)
Factors Influencing New Atmospheric Particle Formation in Ordos During Summer and Autumn 2019	KONG Xiang-chen, WANG Hong-lei, ZHANG Lian-xia, <i>et al.</i> (5295)
Characteristics and Reactivity of Ambient VOCs in Urban Hangzhou, China	JING Sheng-ao, GAO Ya-qin, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (5306)
Characteristics and Sources of Atmospheric Volatile Organic Compounds Pollution in Summer in Chengdu	XU Chen-xi, CHEN Jun-hui, JIANG Tao, <i>et al.</i> (5316)
Characteristics and Source Apportionment of VOCs and O ₃ in Shijiazhuang	WANG Shuai, CUI Jian-sheng, FENG Ya-ping, <i>et al.</i> (5325)
Analysis of Industrial VOCs Emission Inventory and Countermeasures in Xiamen	WU Dong-yang, ZHUANG Ma-zhan, WU Yan-cong, <i>et al.</i> (5336)
Emission Inventory and Emission Factors of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Architectural Adhesives	LIANG Xiao-ming, SUN Xi-bo, SU Yan-hua, <i>et al.</i> (5345)
Sources and Health Risks of Atmospheric Polychlorinated Biphenyls in an Urban/Industrial Areas, Northwest China	MAO Xiao-xuan, LI Zi-xuan, SONG Shi-jie, <i>et al.</i> (5352)
Vertical Distribution of Surface Formaldehyde in the Pearl River Delta Urban Area Based on Observations at the Canton Tower	HUANG Shan, PEI Cheng-lei, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (5362)
Temporal and Spatial Characteristics of Total Phosphorus in the Middle and Lower Yangtze River Mainstem Under New Water and Sediment Conditions	ZHUO Hai-hua, LOU Bao-feng, WU Yun-li, <i>et al.</i> (5371)
Seasonal Variations in Nitrogen and Phosphorus Concentration and Stoichiometry of Hanfeng Lake in the Three Gorges Reservoir Area	QIAN Tian, HUANG Qi, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5381)
Distribution Characteristics and Pollution Assessment of Nutrients in Hengshui Lake Sediments	ZHANG Jia-wen, WEI Jian, LIU Li, <i>et al.</i> (5389)
Endogenous Pollution and Release Characteristics of Bottom Sediments of Hengshan Reservoir in Yixing City	CUI Hui-fang, CHEN Shu-yun, YANG Chun-hui, <i>et al.</i> (5400)
Pollution and Ecological Risk Assessment and Source Apportionment of Heavy Metals in Sediments of Qingliangshan Reservoir in the Meijiang Basin	JIANG Tao, LIN Wei-wen, CAO Ying-jie, <i>et al.</i> (5410)
Influence Factors of Potential Nitrification Rates and Functional Genes Abundance in the Jinshui River and the Qihe River of the Hanjiang River Basin	ZHAO Bin-jie, WANG Xu, ZHANG Jian, <i>et al.</i> (5419)
Contamination Characteristics and Potential Ecological Risks of Typical Perfluoroalkyl Substances in the Water and Sediment of Coastal Tourism Resorts in Shandong Province	WANG Shi-liang, CAO Xue-zhi (5428)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organophosphate Esters in Key Waters Areas of Taihu Lake	LÜ Jia-pei, ZHANG Zhen-fei, LIU Yang, <i>et al.</i> (5438)
Residual Characteristics and Health Assessment Analysis of OCPs and PCBs in Karst Groundwater	YE Kai, SUN Yu-chuan, JIA Ya-nan, <i>et al.</i> (5448)
Biogeographic Distribution Patterns of Diatoms in Lancang River and Their Key Drivers	SUN Sheng-hao, CHEN Juan, WANG Pei-fang, <i>et al.</i> (5458)
Bioaccumulation Characteristics of Quinolones (QNs) in Dominant Fish Species and Their Correlation with Environmental Factors in Baiyangdian Lake	SHEN Li-na, FU Yu, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5470)
Effect of Biomass Particle Size on the Adsorption of Phosphorus from Aqueous Solution by MgO-loaded Biochar	WANG Peng-fei, ZHI Meng-meng, CHU Zhao-sheng, <i>et al.</i> (5480)
Photocatalytic Degradation of Tetracycline and Copper Complex by Bi ₂ MoO ₆ /Bi ₂ S ₃ Heterojunction	HUANG Wen-xin, WEI Hu, JIANG Cai-yun, <i>et al.</i> (5488)
Enhancing PPCPs Removal and Membrane Fouling Control of Ultrafiltration Membrane by UiO-66@Fe ₃ O ₄ @UiO-66	YIN Yue, WU Dao-wen, SUN Meng-yao, <i>et al.</i> (5500)
Advanced Treatment of Tail Water Using Pilot-scale Horizontal and Vertical Subsurface Flow Constructed Wetlands in Low-temperature Seasons	LIAO Xue-ke, YAN Han-lu, WANG Zhi-yuan, <i>et al.</i> (5509)
Metagenomic Insights into Salinity Build-up in Microbial Communities and Metabolism of Hydrolytic Bioreactor Treating High-color PDWW	GAO Jing, ZHANG Shao-hua, WANG Rui, <i>et al.</i> (5518)
Performance and Microbial Characteristics of Ammonium-limited and Nitrite-limited ANAMMOX Systems	SONG Jia-jun, ZHU Ming-yi, GUO Kai-cheng, <i>et al.</i> (5527)
Microbial Community Structure and Diversity During the Enrichment of Anaerobic Ammonium Oxidation Bacteria	YAN Bing, XIA Song, GUI Shuang-lin, <i>et al.</i> (5535)
Enhanced Dewaterability of Waste-Activated Sludge in Presence of Fe(II)-Activated Calcium Peroxide	BI Wei-wei, RUAN Shu-yu, CHEN Wu-ao-xiao, <i>et al.</i> (5544)
Spatial Distribution, Contamination Assessment, and Sources of Heavy Metals in the Urban Green Space Soils of a City in North China	ZHAO Liang, LIANG Yun-ping, CHEN Qian, <i>et al.</i> (5552)
Technological Classification of Cadmium Quality in the Rice Producing Areas of South China	DOU Wei-qiang, AN Yi, QIN Li, <i>et al.</i> (5562)
Distribution Characteristics of Selenium in a Soil-Crop System and the Threshold of Selenium-Rich Soils	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (5571)
Transfer Factor and Health Risk Assessment of Heavy Metals in a Soil-Crop System in a High Incidence Area of Nasopharyngeal Carcinoma, Guangdong	YE Mai, ZHANG Jing-ru, ZHANG Lu-lu, <i>et al.</i> (5579)
DA-6 and GLDA Enhanced <i>Panicum virgatum</i> L. to Phytoextract Cd from Contaminated Soils	WANG Zheng, SUN Zhao-jun, Sameh Mohamed, <i>et al.</i> (5589)
Remediation Performance via the Passivation of a Porous Biomorph Genetic Composite of α -Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ /C Using a Bamboo Template on As(V) Contaminated Soils	ZHAO Ning-ning, HE Hao, FENG Guo-jie, <i>et al.</i> (5600)
Biodegradation of Expanded Polystyrene Foams in <i>Zophobas morio</i> : Effects of Gut Microbiota	YANG Li, LIU Ying, GAO Jie, <i>et al.</i> (5609)
Isolation, Identification, and Degrading Characteristics of an Oil Resistant Formaldehyde-Degrading Bacterium	HAN Xi, WANG Rong-rong, SHI Chun-zhen (5617)
Characteristics of Phyllosphere and Rhizosphere Bacterial Communities in <i>Bothriochloa ischaemum</i> in Copper Tailings	JIA Tong, YAO Yu-shan, WANG Rui-hong (5628)
Effects of Selected Biochars Application on the Microbial Community Structures and Diversities in the Rhizosphere of Water Spinach (<i>Ipomoea aquatica</i> Forssk.) Irrigated with Reclaimed Water	CUI Bing-jian, CUI Er-ping, HU Chao, <i>et al.</i> (5636)
Effects of Modified Biowaste-based Hydrochar on Rice Yield and Nitrogen Uptake	HOU Peng-fu, XUE Li-hong, FENG Yan-fang, <i>et al.</i> (5648)
Spatial Distribution Characteristics and Source Apportionment of Soil PAHs in Shizuishan City Based on GIS and PMF Model	XIA Zi-shu, WANG Yu-yu, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5656)
Effects of Nitrogen Fertilizer and Straw Returning Methods on N ₂ O Emissions in Wheat-Maize Rotational Soils	XU Hong-wei, LI Na, FENG Yong-zhong, <i>et al.</i> (5668)