

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性

张丽娟, 徐杉, 赵峥, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年2月

第42卷 第2期
Vol.42 No.2

目次

2013~2017年中国PM _{2.5} 污染防治的健康效益评估	张梦娇, 苏方成, 徐起翔, 张瑞芹, 魏煜, 谢刘震 (513)
区域气象条件和减排对空气质量改善的贡献评估	武文琪, 张凯山 (523)
2016年1月京津冀地区大气污染特征与多尺度传输量化评估	姚森, 张哈宇, 王晓琦, 杨书申 (534)
广州市2020年春节期间烟花爆竹燃放对空气质量的影响	裴成磊, 王宇骏, 毕燕茹, 廉秀峰, 周倩妮, 王在华, 马理, 李梅 (546)
长三角地区一次区域污染过程中细颗粒物的来源解析及其光学特性	夏丽, 朱彬, 王红磊, 康汉青 (556)
南京市不同天气过程下颗粒物中水溶性离子分布特征及其来源解析	张杨, 王红磊, 刘安康, 陈魁, 张艺馨, 刘思晗 (564)
天津市冬季气溶胶吸湿因子的粒径分布特征	丁净, 张裕芬, 郑乃源, 张会涛, 余卓君, 李立伟, 元洁, 唐森, 冯银厂 (574)
输送、滞留叠加海上回流的长时间沙尘天气影响判断及贡献分析	张哲, 乔利平, 周敏, 黄丹丹, 安静宇, 郭会琴, 王红丽, 黄成, 董赵鑫, 王书肖 (584)
洛阳市秋冬季PM _{2.5} 中多环芳烃的污染特征、来源解析及健康风险评价	齐静文, 张瑞芹, 姜楠, 李利萍, 苗青青 (595)
郑州市臭氧污染变化特征、气象影响及输送源分析	王旭东, 尹沙沙, 杨健, 袁明浩, 张瑞芹, 李亚松, 卢轩 (604)
基于正交试验的臭氧及其前体物的非线性响应及控制方案	李光耀, 陈强, 郭文凯, 张瑞欣, 夏佳琦 (616)
汽车工业区大气挥发性有机物(VOCs)变化特征及来源解析	叶露, 邵菁菁, 俞华明 (624)
兰州市高分辨率人为源排放清单建立及在WRF-Chem中应用评估	郭文凯, 李光耀, 陈冰, 夏佳琦, 张瑞欣, 刘晓, 朱玉凡, 陈强 (634)
2010~2017年四川省机动车污染物排放趋势分析	李媛, 石嘉诚, 陈军辉, 潘玉瑾, 周虹辉, 范武波, 叶宏, 钱骏, 刘政 (643)
珠江三角洲海陆交互沉积物中镉生物有效性及生态风险评价	王芳婷, 包科, 陈植华, 黄长生, 张彩香, 赵信文, 刘学浩 (653)
乌梁素海流域地表水中全氟化合物分布、来源及其生态风险	史锐, 毛若愚, 张梦, 吕永龙, 宋帅, 赵纪新 (663)
乌梁素海冰盖中微塑料的分布特征及其与盐度、叶绿素a的响应关系	王志超, 杨建林, 杨帆, 杨文焕, 李卫平, 李兴 (673)
张家口清水河拦沙坝对磷输移、滞留的影响	王维, 李叙勇 (681)
三峡水库典型支流磷素赋存形态特征及其成因	杨凡, 王丽婧, 纪道斌, 李虹, 李莹杰, 李鑫, 许杨, 田盼, 吴雅婷 (688)
巢湖沉积物氮磷分布及污染评价	王艳平, 徐伟伟, 韩超, 胡维平 (699)
巢湖南淝河河口底泥污染特征及疏浚决策	杨盼, 杨春晖, 马鑫雨, 尹洪斌 (712)
氧化强化对氢氧化钙原位固磷效果的影响	徐楚天, 李大鹏, 岳薇, 吴宇涵, 孙培荣, 汤尧禹, 黄勇 (723)
降雨径流事件对三峡水库香溪河库湾甲烷释放的影响	陈敏, 许浩震, 王雪竹, 肖尚斌 (732)
典型喀斯特河流-水-气界面二氧化碳交换特性及其营养调控因素	刘睿, 张静, 陈祖胜, 倪茂飞, 刘文胜 (740)
江苏省代表性水源地抗生素及抗性基因赋存现状	王龙飞, 程逸群, 胡晓东, 朱金鑫, 李轶 (749)
尾矿库水体环境抗生素抗性基因的分布特征	黄福义, 朱永官, 苏建强 (761)
涡河流域中部地区地下水化学特征及其成因分析	郑涛, 焦团理, 胡波, 龚建师, 侯香梦, 王赫生 (766)
天津七里海湿地水化学组成及主要离子来源分析	何明霞, 张兵, 夏文雪, 崔旭, 王中良 (776)
秸秆覆盖与氮减施对土壤氮分布及地下水氮污染影响	张万锋, 杨树青, 孙多强, 靳亚红, 姜帅, 刘鹏 (786)
环境DNA宏条形码监测湖泊真核浮游植物的精准性	张丽娟, 徐杉, 赵峰, 周小华, 冯庆, 杨江华, 李飞龙, 王志浩, 张效伟 (796)
浮游植物群落及粒径结构对光吸收特性的影响	黄新, 施坤, 张运林, 朱广伟, 周永强 (808)
松花江干流2014~2019年夏季着生藻类群落结构特征及其对环境因子的响应	于宗灵, 陈威, 赵然, 李中宇, 董英莉, 张蕊, 王业耀, 金小伟 (819)
汛期前后老鹳河干流人类干扰下浮游细菌多样性及功能预测	韩雪梅, 龚子乐, 杨晓明, 李玉英, 陈兆进, 朱会会, 王凡梅 (831)
两种典型PPCPs在潜流人工湿地中的季节性去除效果及降解产物	李超予, 杨怡潇, 张宁, 谢慧君, 胡振, 张建 (842)
人工生态系统对城市河流中抗生素和ARGs的去除	周海东, 黄丽萍, 陈晓萌, 李丹妍, 李昕, 崔锦裕 (850)
紫外氯胺组消毒供水系统中病毒微生物的分布特征	韩雪, 孙坚伟, 张力, 王哲明, 白晓慧 (860)
高炉水渣负载硫化纳米零价铁对水中土霉素的去除	孙秋楠, 张荣斌, 邓曼君, 李远, 王学江 (867)
胺硫改性生物炭对水溶液中不同重金属离子的吸附特性及吸附稳定性	汪存石, 何敏霞, 周峰, 陈靛, 祝建中 (874)
电凝聚氧化耦合工艺的有机物处理特性及去除机制解析	谢新月, 许建军, 张少华, 刘雨果, 金鑫, 金鹏康 (883)
微米零价铁对剩余活性污泥和餐厨垃圾厌氧联合消化的加强效果及机制	陈圣杰, 姚福兵, 皮洲洁, 侯坤杰, 何丽, 李小明, 王东波, 杨麒 (891)
河南省典型工业区周边农田土壤重金属分布特征及风险评价	孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 杨军, 郑国砥, 乔鹏炜, 卞建林, 陈同斌 (900)
南京市绿地土壤重金属分布特征及其污染评价	陈佳林, 李仁英, 谢晓金, 王红, 徐静, 邵京, 简静, 阿克居里·乌尔曼, 沈嘉, 央宗 (909)
复合改良剂FZB对砷污染土壤的修复效果	丁萍, 贺玉龙, 何欢, 余江 (917)
石灰配施有机物料修复酸性Cd污染稻田	李光辉, 成晴, 陈宏 (925)
叶面喷施纳米MnO ₂ 对水稻富集镉的影响机制	周一敏, 黄雅媛, 刘晓月, 李冰玉, 刘羽翼, 李卓晴, 王薪琪, 雷鸣 (932)
典型喀斯特地区土壤-作物系统镉的富集特征与污染评价	王锐, 邓海, 贾中民, 严明书, 周蛟, 董金秀, 王佳彬, 余飞 (941)
辣椒果实高中低镉累积型对镉的富集、转运特性及在亚细胞分布特点比较	邵晓庆, 贺章味, 徐卫红 (952)
4种草本植物对镉的富集特征	陈迪, 李伯群, 杨永平, 和兆荣, 李雄 (960)
不同施肥条件下紫色土旱坡地可溶性有机碳流失特征	熊子怡, 郑杰炳, 王丹, 王富华, 王鑫燕, 王子芳, 高明 (967)
降雨变化对荒漠草原植物群落多样性与土壤C:N:P生态化学计量特征的影响	高江平, 赵锐锋, 张丽华, 王军锋, 谢忠奎 (977)
水分管理对水稻生长与根际激发效应的影响特征	林森, 肖谋良, 江家彬, 魏亮, 李科林, 刘守龙, 祝贞科, 葛体达, 吴金水 (988)
铜胁迫对小麦根系微域微生物群落的影响	葛艺, 徐民氏, 徐绍辉, 徐艳 (996)
臭氧污染、氮沉降和干旱胁迫交互作用对杨树叶和细根非结构性碳水化合物的影响	李品, 周慧敏, 冯兆忠 (1004)
颗粒物有机源示踪物的筛选与应用综述	李源速, 吴爱华, 童梦雪, 栾胜基, 李鸷 (1013)
《环境科学》征订启事 (522) 《环境科学》征稿简则 (722) 信息 (748, 899, 924)	

乌梁素海流域地表水中全氟化合物分布、来源及其生态风险

史锐^{1,2}, 毛若愚^{1,3}, 张梦^{1,3}, 吕永龙^{1,3*}, 宋帅^{1,3}, 赵纪新⁴

(1. 中国科学院生态环境研究中心城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 2. 巴彦淖尔市环境信息监控中心, 巴彦淖尔 015000; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 巴彦淖尔市环境科学研究所, 巴彦淖尔 015000)

摘要: 全氟化合物 (polyfluoroalkyl substances, PFASs) 在长期生产和使用过程中会通过多介质扩散和远距离迁移等方式进入环境中。本研究分析了乌梁素海流域丰水期及枯水期采集的地表水样品中 17 种 PFASs, 探讨了该地区 PFASs 的时空分布特征、潜在来源及生态风险。结果表明, PFASs 在所有地表水样品中均有检出, 浓度范围为 4.00 ~ 263.45 ng·L⁻¹; 研究区地表水中 PFASs 空间分布格局受当地人类活动影响明显, 在空间上表现为两个主要特征: 一是 PFASs 浓度较低的黄河水和干渠水, 以全氟丁酸 (PFBA) 为主要组分; 二是接纳了河套灌区的工业、农业和生活等废水的总排干水和湖区水, PFASs 浓度较高并以全氟辛酸 (PFOA) 为主要组分。受到短链 PFASs 产量增加与引黄河水量变化影响, 枯水期水样中 PFASs 含量较高于丰水期的样品。PFOS/PFOA、PFOA/PFNA 和 PFHpA/PFOA 结果表明, 研究区 PFASs 为大气沉降与点源污染混合来源。风险评价结果显示, 研究区目前 PFOA 与全氟辛基磺酸 (PFOS) 的风险值均较低, 但由于全氟化合物的累积特性和长距离传输能力, 其长期的累积效应依然不容忽视。

关键词: 全氟化合物 (PFASs); 乌梁素海; 时空分布特征; 污染源解析; 风险排序

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)02-0663-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202005216

Distribution, Sources, and Ecological Risks of Polyfluoroalkyl Substances in the Surface Water of the Wuliangsu Hai Watershed

SHI Rui^{1,2}, MAO Ruoyu^{1,3}, ZHANG Meng^{1,3}, LÜ Yonglong^{1,3*}, SONG Shuai^{1,3}, ZHAO Jixin⁴

(1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Bayannaoer Environmental Information Monitoring Center, Bayannaoer 015000, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Bayannaoer Institute of Environmental Science, Bayannaoer 015000, China)

Abstract: Polyfluoroalkyl substances (PFASs) enter the environment through multi-media diffusion and long-distance migration during the long-term manufacture and use of products containing PFASs. This study analyzed 17 PFASs in surface water samples collected from the Wuliangsu Hai watershed in the wet and dry seasons, and investigated the temporal and spatial distribution characteristics, potential sources, and ecological risks of PFASs in the study area. PFASs were detected in all surface water samples at concentrations ranging from 4.00 to 263.45 ng·L⁻¹. The spatial distribution of PFASs was affected by local human activities and showed two main types of characteristics. The first type was associated with Yellow River and canal water, which had relatively low concentrations of PFASs and was dominated by perfluorobutanoic acid (PFBA). The second type was associated with drain and lake water receiving industrial, agricultural, and domestic wastewater from the Hetao irrigation area, which had relatively high levels of PFASs and was dominated by perfluorooctanoic acid (PFOA). The PFAS concentrations in water samples collected during the dry season were higher than those collected in the wet season, being affected by the increased production of short-chain PFASs and seasonal changes in the amount of water from the Yellow River. The results of PFOS/PFOA, PFOA/PFNA, and PFHpA/PFOA indicated that the PFASs in the study area originate from atmospheric deposition and point source pollution. The risk assessment results showed that the current risk level from PFOA and PFOS in the study area is relatively low but their long-term cumulative effects cannot be ignored due to the cumulative characteristics and long-distance migration ability of PFASs.

Key words: polyfluoroalkyl substances (PFASs); Wuliangsu Hai; temporal and spatial distribution characteristics; pollution source analysis; risk ranking

全氟化合物由于其表面活性、耐热性和耐酸性等特点被广泛使用于大量产品中^[1], 包括纺织品、消防泡沫和清洗溶液等。然而, PFASs 具有难降解和远距离传输等特性, 也使其在土壤、沉积物、水、生物和其它环境介质中被频繁检出^[2~4], 由于其具有明显的生态毒理效应, 对生物和环境都存在潜在风险, 因此人们对 PFASs 的关注日益增加。2000 年以

来, 许多国家和国际组织对全氟类化学物质 (尤其

收稿日期: 2020-05-21; 修订日期: 2020-07-25

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFC0505706, 2017YFC0505704, 2019YFC1407803); 中国科学院国际大科学计划培育项目 (121311KYSB20190029); 国家自然科学基金项目 (41501539)

作者简介: 史锐 (1983 ~), 男, 硕士, 主要研究方向为污染物环境行为, E-mail: 84650100@qq.com

* 通信作者, E-mail: yllu@cees.ac.cn

是 PFOA 和 PFOS) 的生产和使用进行了限制, 而我国政策相对宽松, 巨大的市场需求使得 PFASs 发生了明显的产能转移^[5], 氟化工产业在我国得到了迅速扩散和发展, 辽宁、山东和江苏等地都相继建立起了氟化工产业园区, 且各环节均会带来 PFASs 的排放。内蒙古在产业结构调整过程中, 也积极推进了氟化工系列产品项目对经济发展的拉动效应。2006 年, 内蒙古首家氟化工园区在乌兰察布建起, 次年, 万豪氟化工项目落户乌兰察布丰镇市, 建设规模为年产偏氟乙烯 12 000 t、聚偏氟乙烯 7 000 t、氟橡胶 3 500 t 和 PFOA 60 t。加之含氟产品在日常使用过程中导致的含氟化合物排放, 内蒙古自然环境遭到了越来越大的 PFASs 排放威胁。

水体是各类污染源 PFASs 的重要接纳和传输转运介质, 近几年已有大量研究报道了水体中 PFASs 的赋存水平与累积特征, 例如我国的辽东湾^[6]、莱州湾^[7]、海河流域^[8]、珠江三角洲^[9]和长江三角洲地区^[10]都报道检出 PFASs, 甚至远离污染源的偏远地区也有发现。随着河流、湖泊及海洋中 PFASs 含量的增加, 鱼和虾等水生生物体内也检出了 PFASs^[11], 再经由食物链进入鸟类和海豚等体内, 目前已有研究发现人类血清中检出 PFASs^[12]。然而目前流域尺度上 PFASs 的研究主要集中在沿海工业活动较多的地区, 内陆以农业生产活动为主的地区还缺乏关注, 目前乌梁素海流域主要关注传统氮磷的研究, 而针对新兴污染物 PFASs 的研究尚属空白。内蒙古乌梁素海流域内水系复杂, 经由人工干渠引进黄河水, 一系列工农业活动后的排水又由人工排干排入乌梁素海, 它接纳了河套地区 90% 以上的农田排水^[13], 客观上起到改善黄河水质、控制河套地区盐碱化等关键作用, 对减少巴彦淖尔市排水对黄河水质的直接影响具有不可替代的作用。

然而随着当地工、农业活动的增加, 流域内水环境质量受到一定影响, 乌梁素海作为当地唯一的农业废水和生活污水的排水渠道, 污染水平呈增高趋势也将对下游生态环境造成影响, 其流域内水环境质量备受关注。

因此, 本研究对乌梁素海流域不同季节地表水中 17 种全氟化合物进行了调查, 系统分析了研究区地表水中全氟化合物的空间分布特征及时间变化, 揭示了研究区 PFASs 的来源, 并评价了乌梁素海流域 PFASs 的潜在生态风险, 以期对乌梁素海流域水环境保护及全氟化合物管控提供决策依据与理论支持。

1 材料与方法

1.1 研究区概况与样品采集

乌梁素海 (N 40°47' ~ 41°03', E 108°43' ~ 108°57', 海拔 1 018.79 m) 位于内蒙古自治区巴彦淖尔市乌拉特旗北部, 南北长约 35 ~ 40 km, 东西宽约 5 ~ 10 km。湖泊每年 11 月初开始结冰, 次年 3 月末开始消融, 冰封期约 5 个月。整个河套灌区 2017 ~ 2019 年以来工农业生产规模及水平没有明显变化, 但灌区工农业活动具有明显的季节性, 10 月为当地农业生产及秋季用水高峰期, 而 4 月为当地农业生产停工期与冰封期, 此外, 降雨量也有明显的季节性差异, 降雨多集中于夏秋季 7 ~ 10 月, 而 4 月降雨量少蒸发量大, 两个季度具有时间上的可比性, 因此本研究针对乌梁素海流域水体, 分别于 2017 年 10 月 (丰水期) 和 2019 年 4 月 (枯水期) 选取包括湖区、排干、黄河及干渠在内 30 个采样点进行了地表水样品采集 (图 1), 对所采集水样 17 种典型 PFASs 的暴露特征、空间分布及时间变化进行系统分析。

1.2 主要试剂及仪器

本研究所涉及的 17 种 PFASs 分别为: 全氟丁

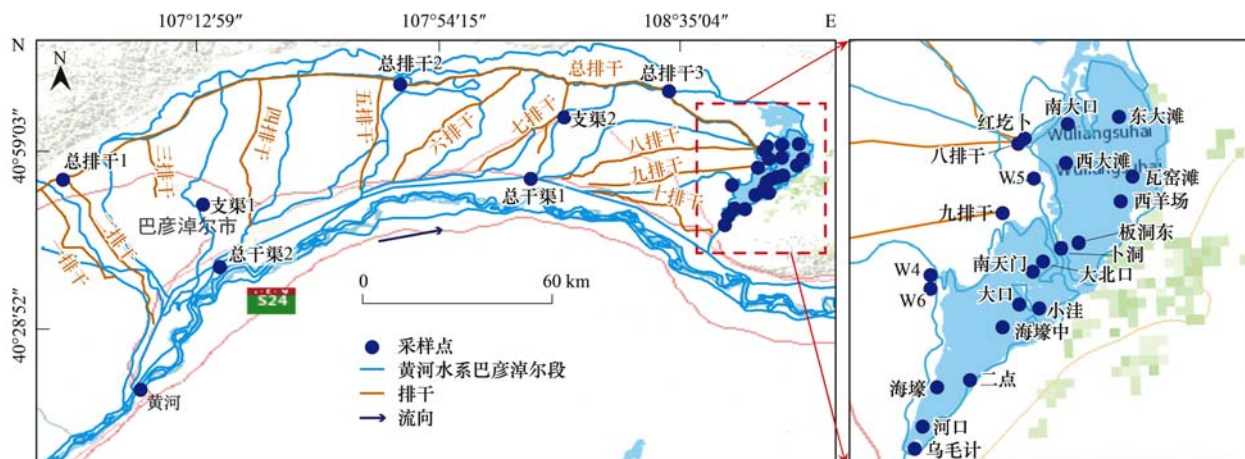


图 1 乌梁素海流域采样点位置示意

Fig. 1 Location of sampling sites in the Wuliangsu Lake watershed

酸、全氟戊酸、全氟己酸、全氟庚酸、全氟辛酸、全氟壬酸、全氟癸酸、全氟十一酸、全氟十二酸、全氟十三酸、全氟十四酸、全氟十六酸、全氟十八酸、全氟丁基磺酸、全氟己基磺酸、全氟辛基磺酸和全氟癸烷磺酸。另外, 5 种 PFASs 同位素标记物为: PFBA(1, 2, 3, 4 ^{13}C)、PFOA(1, 2, 3, 4 ^{13}C)、PFNA(1, 2, 3, 4, 5 ^{13}C)、PFDA(1, 2 ^{13}C)和 PFOS(1, 2, 3, 4 ^{13}C)。PFASs 及同位素标记物纯度 > 98% (Wellington 实验室, 加拿大)。色谱级甲醇、乙腈和醋酸铵(J. T. Baker 公司, 美国)。氨水溶液(28%~30% NH_3 , Sigma 公司, 美国)。

样品处理分析使用的主要仪器有: ENVI-carb (Supelco 公司), SPE 小柱 (Oasis WAX, Waters 公司, 美国)。高效液相色谱 (Agilent 1200 型, 美国)/质谱 (SCIEX 3000 型, 美国) 联用仪 (HPLC/MS-MS)。

1.3 样品前处理

水样采用 OasisTM WAX 固相萃取柱进行萃取: 取 400 mL 的水样, 加入 5 ng 内标, 通过由 4 mL 氨水甲醇溶液(0.10%), 4 mL 甲醇, 4 mL 蒸馏水依次清洗过的 OasisR WAX 柱, 保持样液以1 滴·s⁻¹的速度过柱。然后用 4 mL 的醋酸铵缓冲液(25

mmol·L⁻¹, pH = 4) 冲洗, 待柱内干燥后, 用 4 mL 甲醇、4 mL 的氨水甲醇溶液(0.10%)洗脱待测物质, 洗脱液收集后用高纯氮气吹至 1 mL。并用 0.2 μm 的尼龙滤膜过滤, 收集待上机。

1.4 液相色谱/质谱条件

水样目标化合物的定性定量采用 HPLC/MS-MS 联用仪。色谱条件: 流动相为 2 mmol·L⁻¹ 醋酸铵和乙腈, 柱温 30℃, 保留时间 40 ms, 流速 0.3 mL·min⁻¹, 进样量 10.0 μL。质谱条件: 电喷雾电离负源, 雾化温度 450℃, 辅助气(N_2)流量 5 L·min⁻¹, 毛细管电压3 500 V。

1.5 质量控制及保证

样品在采集过程中采用的是聚丙烯材料的塑料袋, 分析过程中严格控制并避免了含氟材料的使用。同时, 所有的实验容器和装置在使用前均用超纯水和甲醇进行了前处理。为保证数据的可靠性, 分析中包括了场地空白、运输空白和程序空白等操作, 所有处理空白均未超过检测限, 分析标准偏差均在允许范围内((20%)。内标法定量, 方法的最低检测限(信噪比 3:1)为 0.01~0.1 ng·L⁻¹, 定量限(信噪比为 5:1)为 0.04~0.15 ng·L⁻¹, 样品的加标回收率为 66.8%~102.3%(表 1)。

表 1 水中 17 种目标 PFASs 的检测限、定量限、回收率和检出率
Table 1 Detection limits, quantitation limits, recovery rates, and detection rates of 17 target PFASs in water

分析物	检测限/ng·L ⁻¹	定量限/ng·L ⁻¹	回收率/%	检出率/%
全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, C4, PFBA)	0.1	0.5	79.5	100
全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, C5, PFPeA)	0.05	0.15	80.7	100
全氟己酸(perfluorohexanoic acid, C6, PFHxA)	0.02	0.07	86.5	100
全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, C7, PFHpA)	0.03	0.1	88.3	100
全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, C8, PFOA)	0.01	0.05	95.3	100
全氟壬酸(perfluorononanoic acid, C9, PFNA)	0.01	0.05	102.3	100
全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, C10, PFDA)	0.02	0.07	93.6	98.0
全氟十一酸(perfluoroundecanoic acid, C11, PFUdA)	0.04	0.1	66.8	96.7
全氟十二酸(perfluorododecanoic acid, C12, PFDoA)	0.02	0.06	79.1	86.3
全氟十三酸(Perfluorotridecanoic acid, C13, PFTTrDA)	0.03	0.09	85.8	89.7
全氟十四酸(Perfluorotetradecanoic acid, C14, PFTeDA)	0.03	0.08	78.4	78.9
全氟十六酸(Perfluorohexadecanoic acid, C16, PFHxDA)	0.03	0.09	68.2	83.6
全氟十八酸(Perfluorooctadecanoic acid, C18, PFODA)	0.03	0.1	98.6	73.5
全氟丁基磺酸(perfluorobutane sulfonate, C4, PFBS)	0.02	0.05	71.6	100
全氟己基磺酸(perfluorohexane sulfonate, C6, PFHxS)	0.02	0.04	70.5	60.8
全氟辛基磺酸(perfluorooctane sulfonate, C8, PFOS)	0.02	0.05	76.8	99.3
全氟癸烷磺酸(Perfluorodecane sulfonic acid, C10, PFDS)	0.05	0.12	91.3	0

1.6 数据分析

数据分析使用 SPSS 25、Excel 2016 和 Origin 2018 等软件, 空间制图使用 ArcGIS 10.5 软件。本文通过毒性数据中值和环境数据中值的差异对比定量污染物的相对风险:

$$R_m = \frac{M_w}{M_e}$$
(1)

式中, R_m 为某污染物基于中值比较的相对风险值, M_w 为该污染物淡水环境浓度中值, M_e 为该污染物淡水毒性数据中各物种对应数据的中值:
$$M_e = \text{Median}(m_1, m_2, \cdots, m_{i-1}, m_{i+1}, \cdots, m_{n-1}, m_n)$$
(2)
式中, m_i 为物种 i 对应的毒性数据的中值, n 为某污染物对应的毒性数据的物种总数, 详细数据来源于

团队先前研究工作^[14]. R_m 值反映了环境数据和毒性数据整体的接近程度, R_m 值的大小排序即代表了各污染物相对风险的大小排序^[15,16]. 利用该方法建立每种物质的生态毒理学数据库和环境暴露数据库, 并根据环境数据中值和毒性数据中值的比或环境数据和毒性数据范围的重叠程度来对每种物质进行相对风险值的定量, 最后分别进行多种污染物的相对风险排序, 可以有效地筛选出水生生物带来最高风险的化学物质, 并能反映出针对不同研究区域和不同风险受体的风险分布格局.

2 结果与讨论

2.1 水体中 PFASs 的残留水平及组分特征

样品 PFASs 各个组分的质量浓度及贡献百分比(质量分数)分别如图 2 和图 3 所示. 丰水期所检测 17 种组分中, 羧基碳链小于或等于 9 的全氟羧酸和 PFBS 是检出率最高的组分, 检出率都在 90% 以上, 其中 PFBA、PFHxA、PFOA、PFNA 和 PFBS 的检出率达到了 100%. 各组分总浓度 $\sum$ PFASs 范围 4.00 ~ 232.05 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值 96.01 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中 PFOA 的平均值最高, 达到 56.87 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 在

$\sum$ PFASs 中的贡献率高达 85%, 远高于检出平均值第二的 PFBA(5.91 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 贡献率 9%).

枯水期的样品中羧基碳链小于或等于 8 的短链全氟化合物是检出率较高的组分, 检出率都在 90% 以上, 其中 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA 和 PFHxS 的检出率达到了 100%. 各组分总浓度 $\sum$ PFASs 范围 57.57 ~ 263.45 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值 145.39 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 是丰水期样品浓度平均值的 1.5 倍. 且此次检出平均值最高的是 PFPeA, 平均浓度为 31.28 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 组分贡献率为 24%, 其次为 PFBA(平均值 29.26 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 组分贡献率 23%)、PFHxA(平均值 26.78 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 组分贡献率 21%)、PFOA(平均值 26.54 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 组分贡献率 21%)、PFHpA(平均值 7.34 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 组分贡献率 6%)、PFBS(平均值 4.58 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 组分贡献率 4%) 和 PFHxS(平均值 2.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 组分贡献率 2%), 而其他物质的贡献率均小于 1% 或接近于 0%.

从全国来看, PFOS 和 PFOA 是检出率最高的两种单体, 本研究与我国其他区域地表水体中 PFASs 的含量相比较来看, 丰水期乌梁素海流域水体的 PFOS 含量整体上处于较低水平, 与辽东湾、巢湖和

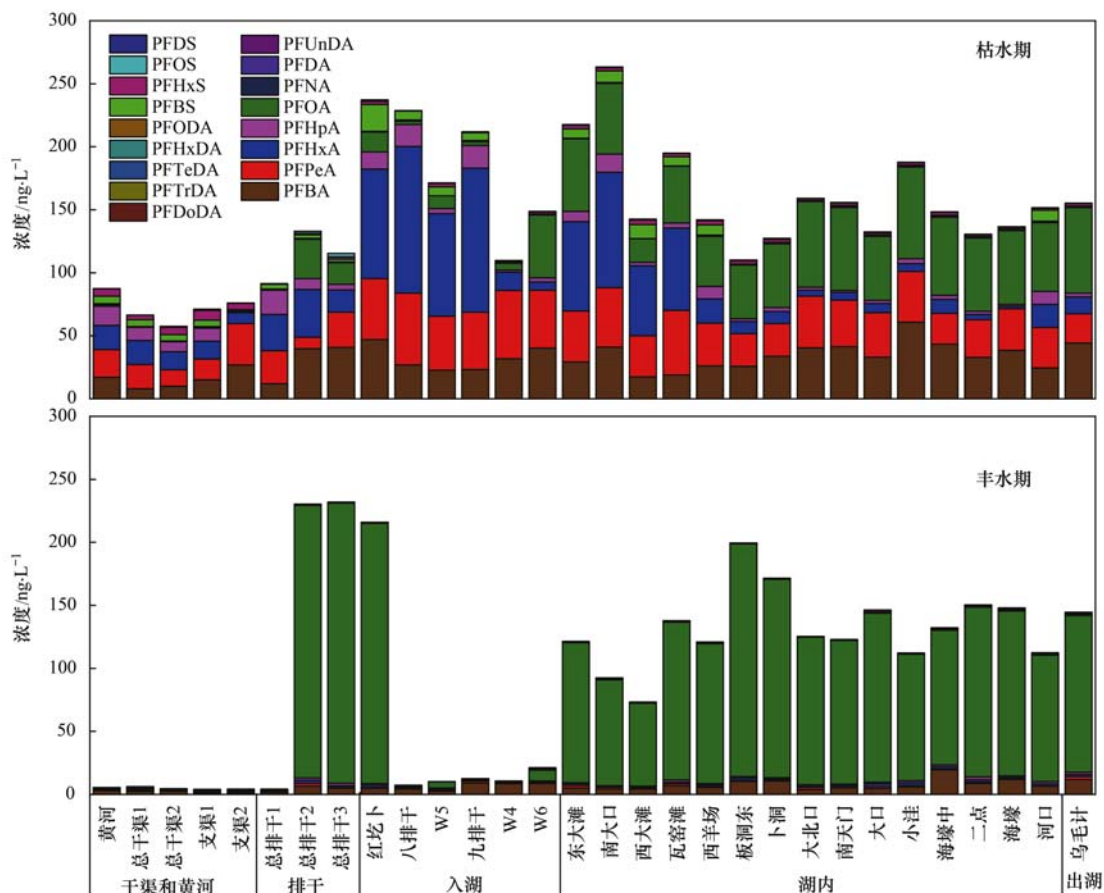


图 2 乌梁素海流域水体中 PFASs 的浓度

Fig. 2 Concentrations of PFASs in the water of the Wuliangsuhai watershed

官厅水库浓度相当; 枯水期乌梁素海流域水体的 PFOS 含量有所上升. 丰水期总排干下游和乌梁素海湖区水体中的 PFOA 属于高浓度水平(图 2), 高于巢湖和官厅水库等湖泊, 但仍低于受到氟化工企业严重影响的汤逊湖和小清河流域; 枯水期乌梁素海流域水体的 PFOA 含量则有所下降. 另外, 本研究中 PFBA 含量则远低于已有报道的武汉汤逊湖和大凌河流域(表 2).

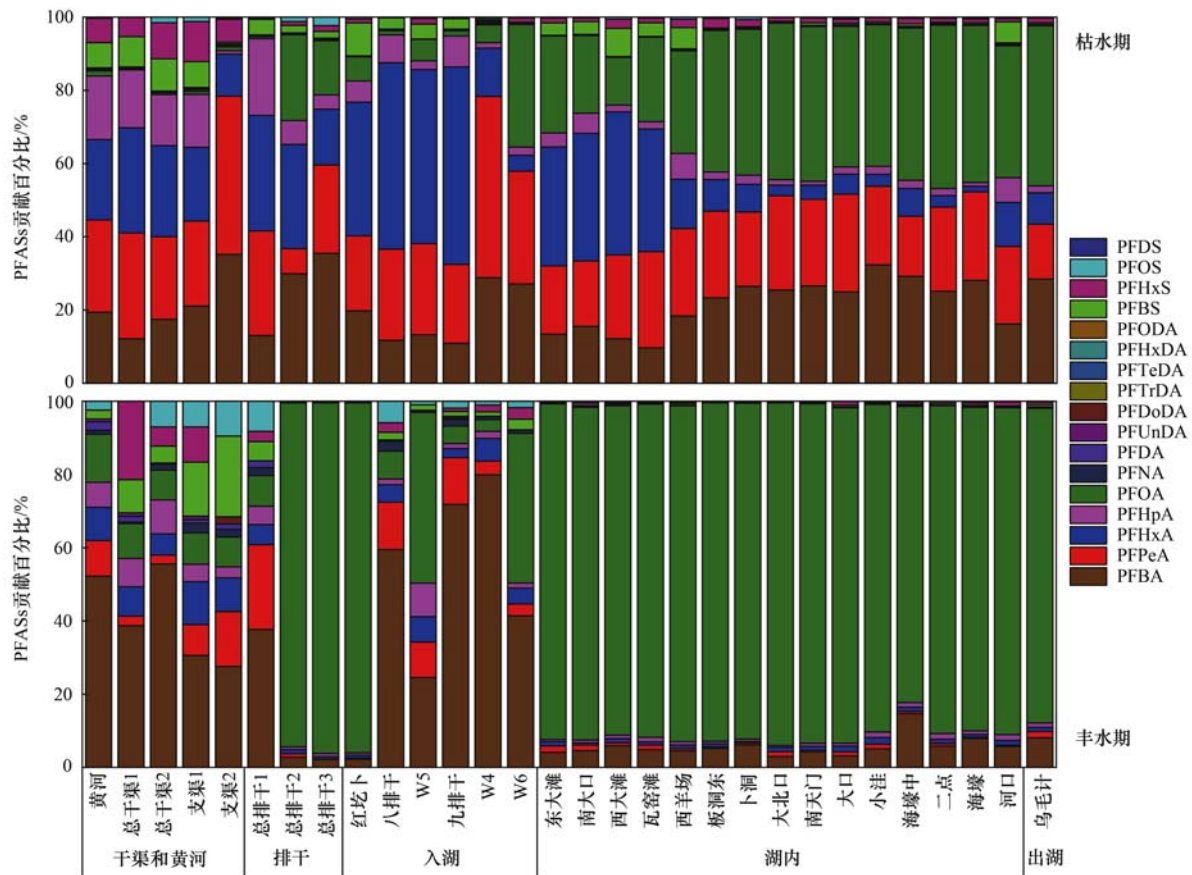


图3 乌梁素海流域水体中 PFASs 的组成

Fig. 3 Composition of PFASs in the water of the Wuliangsu Hai watershed

表 2 不同地区地表水中 PFASs 含量比较¹⁾

Table 2 Comparison of PFASs in the surface water of different regions

水体	样本量	PFBA		PFOA		PFOS		文献
		范围 /ng·L ⁻¹	平均值 /ng·L ⁻¹	范围 /ng·L ⁻¹	平均值 /ng·L ⁻¹	范围 /ng·L ⁻¹	平均值 /ng·L ⁻¹	
乌梁素海流域(丰水期)	30	1.16 ~ 19.40	6.17	0.32 ~ 222.14	85.49	nd ~ 0.63	0.23	本研究
乌梁素海流域(枯水期)	30	8.04 ~ 60.75	30.40	0.19 ~ 72.68	33.58	nd ~ 2.64	0.58	本研究
珠江流域	23	—	—	0.10 ~ 27.15	7.58	nd ~ 331.04	32.71	[17]
海河流域	24	—	—	13.5 ~ 64.9	15	1.19 ~ 72.5	3.7	[8]
渤海湾	35	1.4 ~ 79.61	8.21	0.96 ~ 4 534.41	277.02	0.40 ~ 12.78	3.09	[18]
辽东湾	14	1.08 ~ 2.84	1.72	3.29 ~ 5.95	4.90	0.29 ~ 2.69	1.04	[6]
太湖	30	0.6 ~ 4.06	0.86	2.15 ~ 73.9	28.2	0.5 ~ 10.5	3.54	[19]
巢湖	20	0.31 ~ 6.67	2.04	1.32 ~ 23.51	8.62	nd ~ 0.82	0.05	[20]
官厅水库	7	—	—	0.55 ~ 2.3	1.2	nd ~ 0.52	0.16	[21]
武汉汤逊湖	23	1 820 ~ 6 280	4 580	70.5 ~ 1 390	372	73.4 ~ 1 650	357	[22]
小清河流域	30	1.77 ~ 34 306	1 295.16	15.3 ~ 967 611	36 639.49	0.68 ~ 39.2	9.67	[23]
大凌河流域	20	1.42 ~ 2 580	830	2.17 ~ 772	239	0.47 ~ 6.95	2.60	[24]

1) nd 表示低于检出限, “—”表示文献中没有相关数据

2.2 水体中 PFASs 时空分布

乌梁素海流域地表水总体上呈现自西南向东北的流向, 主要在南部由黄河引水汇入各干渠对河套

地区进行灌溉, 而灌溉退水最终又汇集到北部的总排干, 再流入乌梁素海, 由于这种特殊的灌排方式, 整个研究区地表水中 PFASs 的含量及组成都呈现

出显著的空间差异性(图4)。

丰水期样品分析结果显示研究区内水体可以分为两类,一类是以 PFBA 为主要组分,整体浓度较低,位于黄河、干渠水体及入湖断面的干渠(包括八排干、九排干、W4、W5 和 W6,图3 和图4),其各组分总浓度 $\sum$ PFASs 范围 4.00 ~ 21.16 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值 8.22 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 另一类是以 PFOA 为主要组分,浓度较高的采样点位于总排干中下游水体、总排干入湖断面红圪卜、所有湖区水体和总出湖口乌毛计,其各组分总浓度 $\sum$ PFASs 范围 73.26 ~ 232.05 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值 146.84 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 两类水体 $\sum$ PFASs 平均值相差约 17 倍. 第一类水体中, PFBA 在 $\sum$ PFASs 中的平均组分贡献率达 51%, PFPeA 和 PFOA 的贡献率分别为 15% 和 11%, PFHxA、PFHpA、PFBS、PFHxS 和 PFOS 的贡献率分别为 6%、4%、4%、3% 和 3%, 而长链(碳链长 > 8)全氟烷酸和全氟羧酸的贡献率多等于或接近于

0%. 第二类水体中, PFOA 在 $\sum$ PFASs 中的平均组分贡献率达 91%, PFBA 的贡献率为 5%, 而其它全氟烷酸和全氟羧酸的贡献率多等于或接近于 0%. 各组分总浓度 $\sum$ PFASs 最高的水样位于总排干中下游两个点(总排干 2、总排干 3)及总排干入湖口红圪卜, 自采样点“总排干 2”之前汇入的水体明显含有较高的 PFOA, 导致总排干下游及湖区内的 PFOA 占比增加(图4). 两类水体空间差异的原因一是上游黄河和干渠受到面源农业活动的影响较小, 而下游排干和湖区水承接了主要的农田排水; 二是推断灌区中部存在含全氟化合物废水集中排放的工业活动, 并且直接导致了乌梁素海湖内和退黄河水的 PFOA 占比突增。

枯水期乌梁素海流域黄河引水中的全氟化合物有了较高的污染水平, 表现为: 黄河主干地表水、总干渠和其它干支渠中表层水体各组分总浓度 $\sum$ PFASs 范围为 57.57 ~ 87.50 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值已

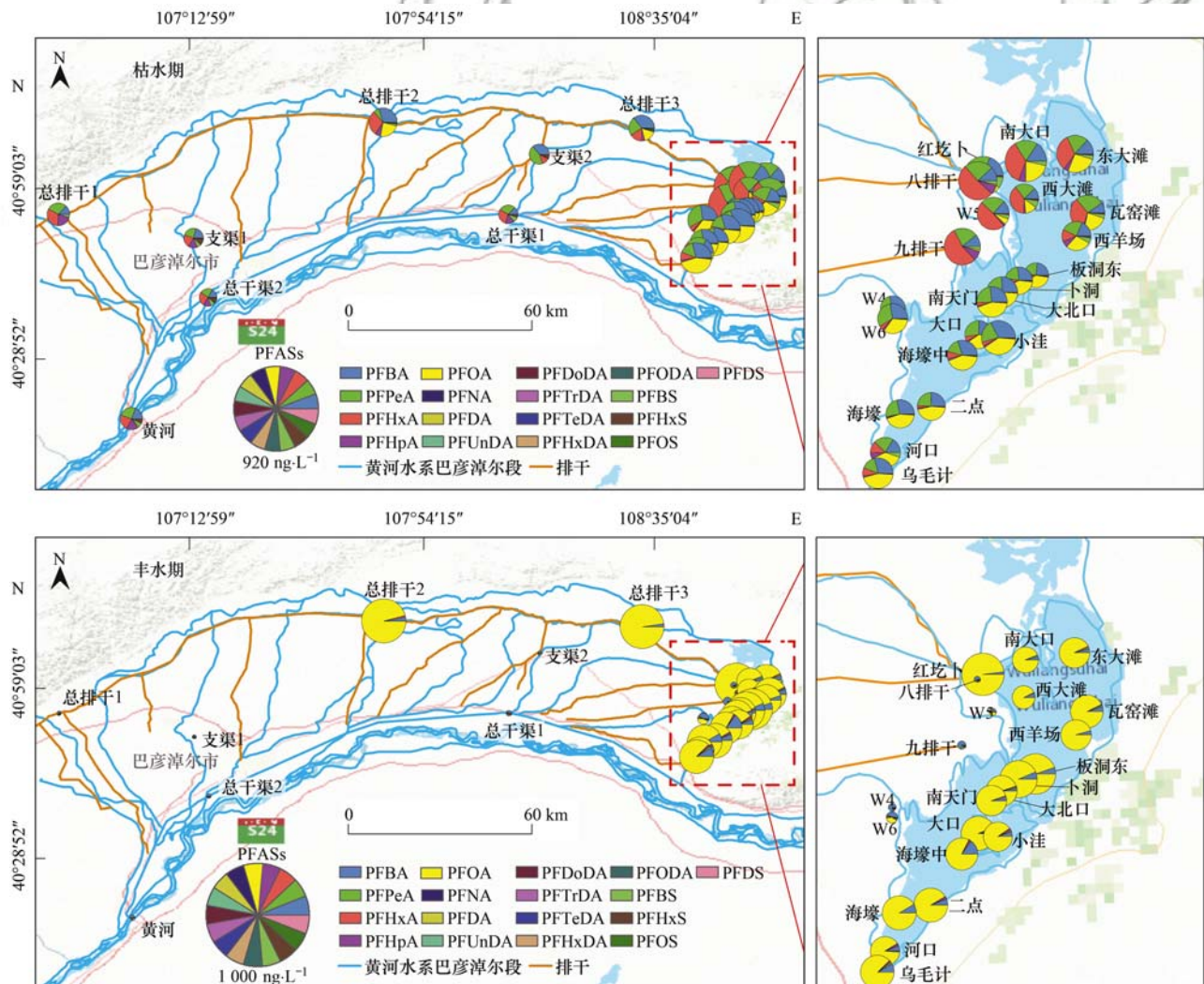


图4 乌梁素海流域水体中 PFASs 分布特征

Fig. 4 Distribution characteristics of PFASs in the water of the Wuliangsu Lake watershed

达 $71.70 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 远高于丰水期相应水体 (范围 $4.00 \sim 21.16 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值 $8.22 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 此类水体中 4 种短链全氟羧酸 PFBA、PFPeA、PFHxA 和 PFHpA 是主要组分, 这 4 种短链全氟羧酸占比在 78%~90% 之间, 造成两个时期差异的主要原因为枯水期黄河上游来水中 PFASs 有所增高, 其次枯水期水量明显减小导致稀释作用也相应减弱。随着各类排水进入总排干, 全氟化合物在总排干前段也出现了升高 (升高至 $91.42 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。各入湖水体中, 总排干入湖断面红圪卜、八排干入湖断面和九排干入湖断面均表现出明显的 PFHxA 污染, W5 作为长济干渠的入湖口, 空间上位于八排干和九排干之间, 也表现出了较高水平的 PFHxA 污染, 可能是受到点源污染的影响。受各入湖水体的综合影响, 湖区水体 $\sum$ PFASs 范围 $110.06 \sim 263.45 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值 $160.01 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 略高于丰水期相应水体 ($\sum$ PFASs 范围 $73.26 \sim 199.61 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值 $132.46 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)。湖区北部水体 (西羊场以北) 中主要 PFASs 组分的占比分别为 PFHxA (35%)、PFOA (22%)、PFPeA (21%) 和 PFBA (13%), 湖区中南部水体 (西羊场以南) 中主要 PFASs 组分的占比为 PFOA (41%)、PFBA (26%)、PFPeA (23%) 和

PFHxA (5%)。湖区水体出现南北差异的原因主要是采样时间正值湖水冰封期末期, 湖区南北水利联系减弱, 北部水体受到北部入湖口红圪卜、八排干、九排干和 W5 的影响较大, 与它们呈现出类似的高 PFHxA 特征, 而南部水体受到影响较小, 依旧保持丰水期高 PFOA 的特征。

导致丰水期与枯水期两个时期 PFASs 含量与组成差异的原因可能包括两点: 首先, PFHxA 等短链全氟羧酸作为 PFOA 替代物产量逐渐增加, 导致 2019 年枯水期黄河水与干渠水样中 PFHxA 等短链全氟羧酸含量及占比有明显增加, 湖区水体中短链 PFASs 含量也因干渠水和灌区排水的进入而升高; 其次, 河套灌区每年净引黄水量 $44 \times 10^8 \text{ m}^3$ 左右^[25], 经一系列农业活动后主要由总排干红圪卜排入乌梁素海, 引黄水量对 PFASs 浓度有一定的稀释作用, 而引黄入湖水量又具有明显的季节性, 根据 2013~2018 年巴彦淖尔市水资源公报及总排干红圪卜断面水量监测数据的多年平均值, 丰水期整个河套地区引黄水量较高, 多年平均值为 $7.63 \times 10^8 \text{ m}^3$; 而枯水期处于当地的冰封期末期, 引黄水量减少, 多年平均值为 $2.71 \times 10^8 \text{ m}^3$; 稀释作用导致丰水期样品中 PFASs 相对偏低 (图 5)。

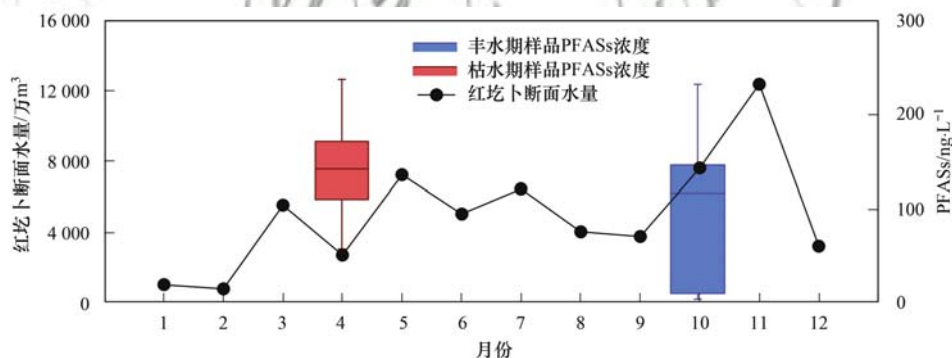


图 5 2013~2018 年红圪卜断面入湖水量月平均值及样品中 PFASs 浓度

Fig. 5 Monthly average of the amounts of water flowing into the lake from 2013 to 2018 at Honggebu and the content of PFASs in the samples

2.3 PFASs 来源解析

PFOS/PFOA 和 PFOA/PFNA 常被用于确定 PFASs 的潜在来源^[26,27]。在本研究中, PFOS/PFOA 的范围是 0~3.18 (图 6), 其中枯水期的“总干渠 2”和“支渠 1”以及丰水期“支渠 2”这 3 个样品 PFOS/PFOA 大于 1, 分别为 3.18、1.42 和 1.17。研究显示污水处理厂来源的 PFASs 中 PFOS/PFOA 大多高于 1, 例如韩国 Shihwa 工业区附近的水体, 其 PFOS/PFOA 大于 1.0^[17], 另外, 在我国广州和西班牙地中海等地的污水处理厂废水中发现 PFOS/PFOA 也均大于 1.0^[28]。表明采样点“总干渠 2”、“支渠 1”和“支渠 2”可能受到污水处理厂或氟化工产业点源影

响, 因为这 3 个采样点较靠近巴彦淖尔市区。其余样品 PFOS/PFOA 都小于 1, 这一比值与我国太湖^[19]、珠江三角洲地区的 5 条典型河流相似^[17], 这些样品 PFASs 一方面受到大气远距离传输来源的影响, 另一方面当地存在点源污染造成水体中较高浓度的 PFOA, 特别是在工农业活动高峰的丰水期, 总排干及湖区水体中 PFOS/PFOA 受到点源 PFOA 排放的影响而远小于 1。总体上, 乌梁素海流域内 PFASs 主要受到点源污染影响, 其次受到大气远距离传输影响。

乌梁素海流域地表水中 PFOA/PFNA 的值在 2.22~5282.67 之间。有研究表明偏远地区例如意

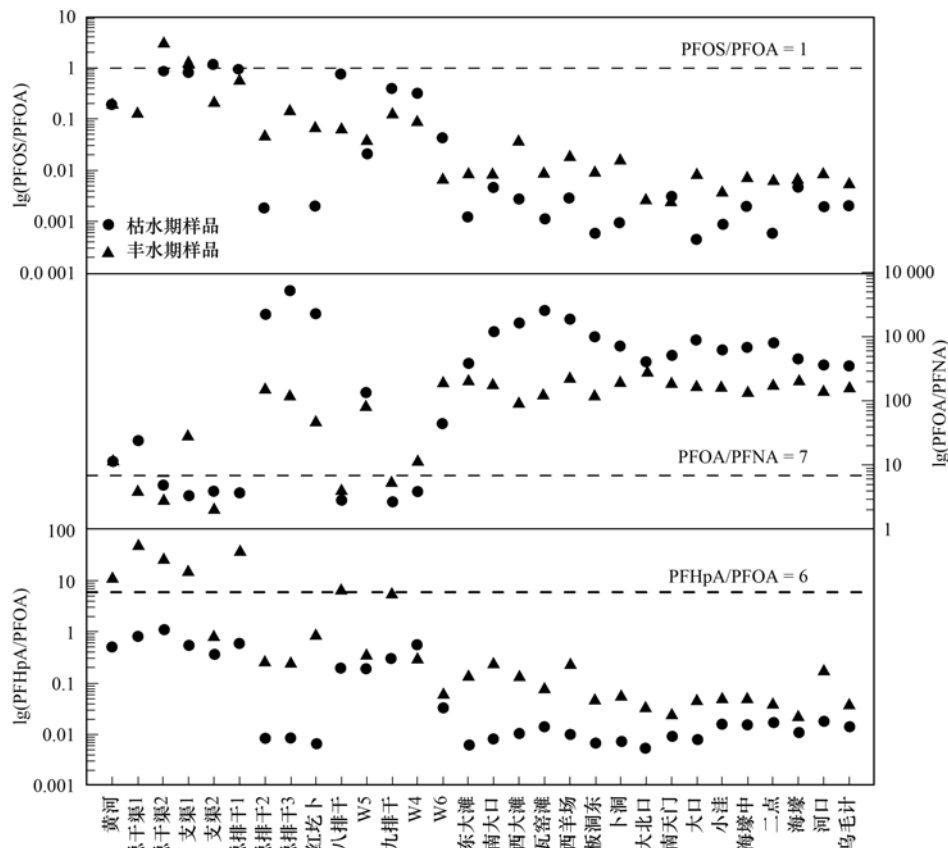


图6 样品中 PFOS/PFOA、PFOA/PFNA 及 PFHpA/PFOA 的比值

Fig. 6 Ratios of PFOS/PFOA, PFOA/PFNA and PFHpA/PFOA in the samples

大利阿尔卑斯山和南极洲,其依靠大气传输来源的 PFOA/PFNA 值分别为 1.5 ± 0.8 和 0.18 ± 0.09 ^[29,30],而 Armitage 等^[31]估计 1951~2010 年制造过程中直接排放的 PFOA/PFNA 的值为 7~15;综合表明了间接来源的 PFASs 其 PFOA/PFNA 较小^[30](<7). 在本研究区,采样点“总排干 2”上游的地表水样品中 PFOA/PFNA 值较小(2.22~44.99),而位于采样点“总排干 2”下游及湖区的地表水样品中 PFOA/PFNA 值突然增高,范围为 49.96~5282.67,远高于 Armitage 等^[29]估算的 7~15,表明研究区总排干中下游附近可能存在 PFOA 的工业输入点源污染造成 PFOA 的突增。

PFHpA/PFOA 的比例可以作为大气沉降的有效示踪剂^[32],通常城市地区 PFHpA/PFOA 值在 0.5~0.9 之间,而偏远地区该值在 6~16 之间. 本研究中乌梁素海流域地表水中 PFHpA/PFOA 的值在 0.01~54.85 之间. 枯水期样品中黄河水与干渠水的 PFHpA/PFOA >6 ,这与当地季节性的工农业活动有关,11 月至次年 3 月为期 5 个月的冰封期内工农业生产活动频率明显下降,因此枯水期乌梁素海流域上游的黄河水与干渠水受到排污影响较小;而其余点位(主要是排干水及湖区水)PFHpA/PFOA

大多小于或接近于 1,说明这一部分水体中 PFHpA 和 PFOA 的来源主要是城市或工业区的点源污染。

2.4 PFASs 对水生生物的潜在影响

乌梁素海存在多种污染物复合污染的情况,为了进行水环境污染的预防与控制,需要了解水环境污染状况,确定水环境污染物的风险程度,筛选优先污染物. 因此本文采用风险排序方法来量化 PFASs 对当地水生生物的威胁程度. 本研究选取了重金属、氨氮、PFOA 和 PFOS 等 10 种污染物进行了相对风险值计算,其中重金属与氨氮的环境数据值由 2019 年在研究区所采集的地表水体样品测得,毒性数据主要来自我国多种淡水物种毒性数据测定值^[14,33]. 基于毒性数据值和环境监测数据中值比较,计算得到了 10 种无机和有机化合物的相对风险值,最终给出风险排序结果(表 3),相对风险值的范围为 $1.72 \times 10^{-7} \sim 0.05$,环境风险指数水平由高到低依次为 $\text{NH}_3 > \text{Cu} > \text{As} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{PFOA} > \text{PFOS}$.

风险排序结果总体显示了氨氮、Cu 和 As 为乌梁素海流域风险较高的 3 种污染物,在其他研究中也表明乌梁素海流域水体有明显的氨氮超标与砷超标现象^[34,35]. 其余多数化学物质没有对淡水

野生生物带来不可接受的毒性影响,且 PFOA 与 PFOS 的风险值较低,在当地风险优先值低于重金属与氨氮,但从风险表征来看 2019 年枯水期 PFOA 和 PFOS 的生态风险较高于 2017 年丰水期的生态风险,因此有机物的长期积累效应依然不容忽视。

表 3 乌梁素海流域污染物风险排序

Table 3 Risk ranking of pollutants in the Wuliangsu hai watershed									
化合物 ¹⁾	毒性数据		环境数据				相对风险值 (R_m)	风险排序	采样年份
	物种数	毒性中值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	检测数	最小值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	最大值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	中值 / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$			
NH ₃	25	1 146.3	42	0	1 100	60	5.234 3E-02	1	2019
Cu	64	256	50	0.06	2.93	0.79	3.085 9E-03	2	2019
As	13	2 950	50	1.29	28.5	4.51	1.528 8E-03	3	2019
Zn	36	1 892	50	0.12	21.5	1.29	6.818 2E-04	4	2019
Ni	13	1 540	50	0.11	4.56	0.53	3.441 6E-04	5	2019
Cd	36	137	50	0.01	0.11	0.04	2.919 7E-04	6	2019
Cr	26	2 900	50	0.19	1.44	0.46	1.586 2E-04	7	2019
Pb	18	3 650	50	0.08	1.34	0.28	7.671 2E-05	8	2019
PFOA	10	11 137.5	30	0.000 19	0.072 68	0.041 20	3.699 2E-06	9	2019
PFOA *	10	11 137.5	30	0.000 34	0.222 14	0.103 66	9.306 8E-06	9	2017
PFOS	14	2 500	30	0.000 03	0.002 64	0.000 43	1.723 2E-07	10	2019
PFOS *	14	2 500	30	0.000 00	0.000 63	0.000 20	8.120 0E-08	10	2017

1) * 表示不同取样时间的结果

3 结论

(1) 乌梁素海流域内地表水样品 PFASs 浓度范围 4.00 ~ 263.45 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。样品中烷基碳链小于等于 8 的全氟化合物检出率较高,检出率都在 90% 以上,丰水期样品中 PFOA 的平均值最高,达到 56.87 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,贡献率高达 85%;枯水期样品中检出平均值最高的是 PFPeA,平均浓度为 31.28 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,组分贡献率为 24%。

(2) 乌梁素海流域内水体在空间上体现两种主要分布特征,第一种是以全氟丁酸为主要组分,总体全氟化合物浓度较低的黄河、干渠水体和入湖断面的干渠水体;第二种是以全氟辛酸为主要组分,接纳了河套灌区的工业、农业和生活等废水后,总体全氟化合物较高的总排干中下游水体、总排干入湖断面红圪卜、湖区水体和出湖口水体。受到短链 PFASs 产量增加与引黄水量变化的影响,枯水期水体中全氟化合物含量较丰水期样品高。人类活动是决定 PFASs 污染空间格局的关键因素。

(3) 乌梁素海流域环境介质中全氟化合物污染状况复杂化,污染水平受到黄河引水、大气沉降和本地污染源的多重影响。首先,研究区灌区内 PFHpA 和 PFOA 的来源主要是点源污染,研究区总排干中下游附近可能存在 PFOA 的工业输入点源污染;其次,靠近巴彦淖尔市区的水体,可能受到污水处理厂影响较大。

(4) 基于淡水水生生物的风险评估表明,当前 PFOA 与 PFOS 的风险值较低,在当地风险管控优先

级低于重金属与氨氮,但其长期的积累效应依然不容忽视。

参考文献:

[1] Giesy J P, Naile J E, Khim J S, J *et al.* Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, **202**: 1-52.

[2] Olsen G W, Mair D C, Lange C C, *et al.* Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in american red cross adult blood donors, 2000-2015 [J]. *Environmental Research*, 2017, **157**: 87-95.

[3] Wang P, Wang T Y, Giesy J P, *et al.* Perfluorinated compounds in soils from Liaodong bay with concentrated fluorine industry parks in China [J]. *Chemosphere*, 2013, **91**(6): 751-757.

[4] Fang S H, Chen X W, Zhao S Y, *et al.* Trophic magnification and isomer fractionation of perfluoroalkyl substances in the food web of Taihu lake, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(4): 2173-2182.

[5] Wang T Y, Khim J S, Chen C L, *et al.* Perfluorinated compounds in surface waters from northern China: comparison to level of industrialization [J]. *Environment International*, 2012, **42**: 37-46.

[6] Ding G H, Xue H H, Yao Z W, *et al.* Occurrence and distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in the water dissolved phase and suspended particulate matter of the dalian bay, China [J]. *Chemosphere*, 2018, **200**: 116-123.

[7] Zhao Z, Tang J H, Xie Z Y, *et al.* Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in riverine and coastal sediments of Laizhou bay, north China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **447**: 415-423.

[8] 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.

[9] Liu B, Zhang H, Xie L, *et al.* Spatial distribution and partition of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in rivers of the Pearl River Delta, southern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **524**: 1-7.

- [10] Jin Y H, Liu W, Sato I, *et al.* PFOS and PFOA in environmental and tap water in China[J]. *Chemosphere*, 2009, **77**(5): 605-611.
- [11] 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.
- [12] Gebbink W A, Van Leeuwen S P J. Environmental contamination and human exposure to PFASs near a fluorochemical production plant: review of historic and current PFOA and GenX contamination in the netherlands[J]. *Environment International*, 2020, **137**, doi: 10.1016/j.envint.2020.105583.
- [13] Sun S K, Liu J, Wu P, *et al.* Comprehensive evaluation of water use in agricultural production: a case study in Hetao irrigation district, China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, **112**: 4569-4575.
- [14] 张梦. 淡水生态系统中多种污染物相对风险排序方法及其应用[D]. 北京: 中国科学院环境生态研究中心, 2017.
- [15] Donnachie R L, Johnson A C, Moeckel C, *et al.* Using risk-ranking of metals to identify which poses the greatest threat to freshwater organisms in the UK[J]. *Environmental Pollution*, 2014, **194**: 17-23.
- [16] Donnachie R L, Johnson A C, Sumpter J P. A rational approach to selecting and ranking some pharmaceuticals of concern for the aquatic environment and their relative importance compared with other chemicals[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2016, **35**(4): 1021-1027.
- [17] Pan C G, Ying G G, Liu Y S, *et al.* Contamination profiles of perfluoroalkyl substances in five typical rivers of the Pearl river delta region, south China[J]. *Chemosphere*, 2014, **114**: 16-25.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Liu W X, He W, Qin N, *et al.* Temporal-spatial distributions and ecological risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the surface water from the fifth-largest freshwater lake in China (lake Chaohu)[J]. *Environmental Pollution*, 2015, **200**: 24-34.
- [21] Wang T Y, Chen C L, Naile J E, *et al.* Perfluorinated compounds in water, sediment and soil from Guanting reservoir, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, **87**(1), doi: 10.1007/s00128-011-0307-y.
- [22] 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.
- [23] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Shifts in production of perfluoroalkyl acids affect emissions and concentrations in the environment of the Xiaoqing river basin, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **307**: 55-63.
- [24] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Coupled production and emission of short chain perfluoroalkyl acids from a fast developing fluorochemical industry: evidence from yearly and seasonal monitoring in Daling river basin, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, **218**: 1234-1244.
- [25] 马雪鑫, 李畅游, 史小红, 等. 乌梁素海环境容量分析[J]. *灌溉排水学报*, 2019, **38**(6): 105-112.
- Ma X X, Li C Y, Shi X H, *et al.* Environment capacity of the Wuliangsu lake[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2019, **38**(6): 105-112.
- [26] Cao X H, Wang C C, Lu Y L, *et al.* Occurrence, sources and health risk of polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil, water and sediment from a drinking water source area[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, **174**: 208-217.
- [27] Yang Q Q, Wang S L, Liu W J, *et al.* Spatial distribution of perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors and conversion of precursors in seawater deeply affected by a city in China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020, **194**, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110404.
- [28] Campo J, Masiá A, Picó Y, *et al.* Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in mediterranean spanish sewage treatment plants[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **472**: 912-922.
- [29] 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.
- [30] Young C J, Furdul V I, Franklin J, *et al.* Perfluorinated acids in arctic snow: new evidence for atmospheric formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(10): 3455-3461.
- [31] Armitage J M, MacLeod M, Cousins I T. Comparative assessment of the global fate and transport pathways of long-chain perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and perfluorocarboxylates (PFCs) emitted from direct sources[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(15): 5830-5836.
- [32] 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**: 8678-8683.
- [33] 李奇锋, 吕永龙, 王佩, 等. 基于环境风险排序的流域优先污染物筛选[J]. *环境科学*, 2018, **39**(10): 4472-4478.
- Li Q F, Lü Y L, Wang P, *et al.* Selection of priority contaminants in a watershed using risk ranking methodology[J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(10): 4472-4478.
- [34] 于瑞宏, 刘廷玺, 许有鹏, 等. 人类活动对乌梁素海湿地环境演变的影响分析[J]. *湖泊科学*, 2007, **19**(4): 465-472.
- Yu R H, Liu T X, Xu Y P, *et al.* The impacts of human activities on the Wuliangsu wetland environment[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2007, **19**(4): 465-472.
- [35] Guo H M, Zhang Y, Xing L N, *et al.* Spatial variation in arsenic and fluoride concentrations of shallow groundwater from the town of Shaihai in the Hetao basin, Inner Mongolia[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, **27**(11): 2187-2196.

CONTENTS

Health Impact Attributable to the Control of PM _{2.5} Pollution in China During 2013-2017	ZHANG Meng-jiao, SU Fang-cheng, XU Qi-xiang, <i>et al.</i> (513)
Contributions of Emissions Reduction and Regional Meteorological Conditions to Air Quality Improvement	WU Wen-qi, ZHANG Kai-shan (523)
Air Pollution Characteristics and Quantitative Evaluation of Multi-scale Transport in the Beijing-Tianjin-Hebei Region in January, 2016	YAO Sen, ZHANG Han-yu, WANG Xiao-qi, <i>et al.</i> (534)
Influence of Burning Fireworks on the Atmosphere During the Spring Festival in Guangzhou in 2020	PEI Cheng-lei, WANG Yu-jun, BI Yan-ru, <i>et al.</i> (546)
Source Apportionment and Optical Properties of Fine Particles Associated with Regional Pollution in the Yangtze River Delta	XIA Li, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (556)
Distribution Characteristics and Source Analysis of Water-soluble Ions in Particulate Matter Under Different Weather Processes in Nanjing	ZHANG Yang, WANG Hong-lei, LIU An-kang, <i>et al.</i> (564)
Size Distribution of Aerosol Hygroscopic Growth Factors in Winter in Tianjin	DING Jing, ZHANG Yu-fen, ZHENG Nai-yuan, <i>et al.</i> (574)
Time-Determination and Contribution Analysis of Transport, Retention, and Offshore Backflow to Long-Term Sand-Dust Coupling	ZHANG Zhe, QIAO Li-ping, ZHOU Min, <i>et al.</i> (584)
Characterization, Sources, and Health Risks of PM _{2.5} -bound PAHs During Autumn and Winter in Luoyang City	QI Jing-wen, ZHANG Rui-qin, JIANG Nan, <i>et al.</i> (595)
Characteristics, Meteorological Influences, and Transport Source of Ozone Pollution in Zhengzhou City	WANG Xu-dong, YIN Sha-sha, YANG Jian, <i>et al.</i> (604)
Nonlinear Response Characteristics and Control Scheme for Ozone and Its Precursors Based on Orthogonal Experimental Methods	LI Guang-yao, CHEN Qiang, GUO Wen-kai, <i>et al.</i> (616)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Automobile Industrial Park of Shanghai	YE Lu, TAI Qing-qing, YU Hua-ming (624)
Establishment of a High-resolution Anthropogenic Emission Inventory and Its Evaluation Using the WRF-Chem Model for Lanzhou	GUO Wen-kai, LI Guang-yao, CHEN Bing, <i>et al.</i> (634)
Trends in Vehicle Emissions in Sichuan Province, 2010-2017	LI Yuan, SHI Jia-cheng, CHEN Jun-hui, <i>et al.</i> (643)
Bioavailability and Ecological Risk Assessment of Cadmium in the Sea-Land Interaction Sediments of the Pearl River Delta	WANG Fang-ting, BAO Ke, CHEN Zhi-hua, <i>et al.</i> (653)
Distribution, Sources, and Ecological Risks of Polyfluoroalkyl Substances in the Surface Water of the Wuliangsuhai Watershed	SHI Rui, MAO Ruo-yu, ZHANG Meng, <i>et al.</i> (663)
Distribution Characteristics of Microplastics in Ice Sheets and Its Response to Salinity and Chlorophyll a in the Lake Wuliangsuhai	WANG Zhi-chao, YANG Jian-lin, YANG Fan, <i>et al.</i> (673)
Effect of Check Dam on Phosphorus Transport and Retention in the Qingshui River, in Zhangjiakou City	WANG Wei, LI Xu-yong (681)
Characteristics of Phosphorus Speciation and Genesis in Typical Tributaries of the Three Gorges Reservoir	YANG Fan, WANG Li-jing, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (688)
Distribution of Nitrogen and Phosphorus in Lake Chaohu Sediments and Pollution Evaluation	WANG Yan-ping, XU Wei-wei, HAN Chao, <i>et al.</i> (699)
Sediment Pollution Characteristics and Dredging in the Nanfei River Estuary, Chaohu Lake	YANG Pan, YANG Chun-hui, MA Xin-yu, <i>et al.</i> (712)
Effect of Oxidation Strengthening on In-situ Phosphorus Immobilization of Calcium Hydroxide	XU Chu-tian, LI Da-peng, YUE Wei, <i>et al.</i> (723)
Impact of Rainfall-Runoff Events on Methane Emission from Xiangxi Bay of the Three Gorges Reservoir	CHEN Min, XU Hao-ting, WANG Xue-zhu, <i>et al.</i> (732)
Water-air Carbon Dioxide Exchange and Nutritional Controls in a Typical Karst River	LIU Rui, ZHANG Jin, CHEN Zu-sheng, <i>et al.</i> (740)
Occurrence of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes in Representative Drinking Water Resources in Jiangsu Province	WANG Long-fei, CHENG Yi-qun, HU Xiao-dong, <i>et al.</i> (749)
Diversity and Abundance of Antibiotic Resistance Genes in Tailings Ponds	HUANG Fu-yi, ZHU Yong-guan, SU Jian-qiang (761)
Hydrochemical Characteristics and Origin of Groundwater in the Central Guohe River Basin	ZHENG Tao, JIAO Tuan-li, HU Bo, <i>et al.</i> (766)
Hydrochemical Characteristics and Analysis of the Qilihai Wetland, Tianjin	HE Ming-xia, ZHANG Bing, XIA Wen-xue, <i>et al.</i> (776)
Effects of Straw Mulching and Nitrogen Reduction on the Distribution of Soil Nitrogen and Groundwater Nitrogen Pollution	ZHANG Wan-feng, YANG Shu-qing, SUN Duo-qiang, <i>et al.</i> (786)
Precision of eDNA Metabarcoding Technology for Biodiversity Monitoring of Eukaryotic Phytoplankton in Lakes	ZHANG Li-juan, XU Shan, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (796)
Effect of Phytoplankton Community Composition and Size Structure on Light Absorption Properties	HUANG Xin, SHI Kun, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i> (808)
Periphytic Algae Community Structure and Its Relation to Environment Factors in the Main Stream of the Songhua River from 2014 to 2019	YU Zong-ling, CHEN Wei, ZHAO Ran, <i>et al.</i> (819)
Diversity and Function Prediction of Bacterioplankton Under Human Disturbance in the Main Stream of the Laoguan River Before and After the Flood Season	HAN Xue-mei, GONG Zi-le, YANG Xiao-ming, <i>et al.</i> (831)
Seasonal Removal Efficiency and Degradation Products of Two Typical PPCPs in Subsurface Flow Constructed Wetlands	LI Chao-yu, YANG Yi-xiao, ZHANG Ning, <i>et al.</i> (842)
Removal of Antibiotics and Antibiotic Resistance Genes from Urban Rivers Using Artificial Ecosystems	ZHOU Hai-dong, HUANG Li-ping, CHEN Xiao-meng, <i>et al.</i> (850)
Distribution Characteristics of Viruses Microorganisms in a Water Supply System with Combined Ultraviolet Chloramine Disinfection	HAN Xue, SUN Jian-wei, ZHANG Li, <i>et al.</i> (860)
Removal of Oxytetracycline from Water Using Blast Furnace Slag Loaded Sulfide Nanoscale Zero-valent Iron	SUN Qiu-nan, ZHANG Rong-bin, DENG Man-jun, <i>et al.</i> (867)
Heavy Metal Ion Adsorption Properties and Stability of Amine-sulfur Modified Biochar in Aqueous Solution	WANG Cun-shi, HE Min-xia, ZHOU Feng, <i>et al.</i> (874)
Characteristics and Removal Mechanism of an Electro-Hybrid Ozonation-Coagulation System in the Treatment of Organic Matters	XIE Xin-yue, XU Jian-jun, ZHANG Shao-hua, <i>et al.</i> (883)
Enhancement Effects and Mechanisms of Microscale Zero Valent Iron on the Performance of Anaerobic Co-digestion of Waste Activated Sludge and Food Waste	CHEN Sheng-jie, YAO Fu-bing, PI Zhou-jie, <i>et al.</i> (891)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils Surrounding a Typical Industrial Area of Henan Province	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (900)
Distribution Characteristics and Pollution Evaluation of Heavy Metals in Greenbelt Soils of Nanjing City	CHEN Jia-lin, LI Ren-ying, XIE Xiao-jin, <i>et al.</i> (909)
Remediation Effect of Compound Modifier FZB on Arsenic and Cadmium Contaminated Soil	DING Ping, HE Yu-long, HE Huan, <i>et al.</i> (917)
Remediation of Cd Contaminated Acidic Rice Fields Using the Combined Application of Lime and Organic Matter	LI Guang-hui, CHENG Qing, CHEN Hong (925)
Effect and Mechanism of Foliar Application Nano-MnO ₂ on Cadmium Enrichment of Rice	ZHOU Yi-min, HUANG Ya-yuan, LIU Xiao-yue, <i>et al.</i> (932)
Characteristics of Cadmium Enrichment and Pollution Evaluation of a Soil-Crop System in a Typical Karst Area	WANG Rui, DENG Hai, JIA Zhong-min, <i>et al.</i> (941)
Comparison of Enrichment and Transport of Cadmium in the Fruit of High and Low Enrichment Pepper Varieties and Its Distribution in Subcells	SHAO Xiao-qing, HE Zhang-mi, XU Wei-hong (952)
Cadmium Accumulation Characteristics of Four Herbs	CHEN Di, LI Bo-qun, YANG Yong-ping, <i>et al.</i> (960)
Characteristics of Dissolved Organic Carbon Loss in Purple Soil Sloping Fields with Different Fertilization Treatments	XIONG Zi-yi, ZHENG Jie-bing, WANG Dan, <i>et al.</i> (967)
Effects of Precipitation Changes on Plant Community Diversity and Soil C:N:P Ecological Stoichiometric Characteristics in a Desert Steppe of China	GAO Jiang-ping, ZHAO Rui-feng, ZHANG Li-hua, <i>et al.</i> (977)
Effect of Water Management on Rice Growth and Rhizosphere Priming Effect in Paddy Soils	LIN Sen, XIAO Mou-liang, JIANG Jia-bin, <i>et al.</i> (988)
Effects of Copper Pollution on Microbial Communities in Wheat Root Systems	GE Yi, XU Min-min, XU Shao-hui, <i>et al.</i> (996)
Ozone Pollution, Nitrogen Addition, and Drought Stress Interact to Affect Non-structural Carbohydrates in the Leaves and Fine Roots of Poplar	LI Pin, ZHOU Hui-min, FENG Zhao-zhong (1004)
Review of Screening and Applications of Organic Tracers in Fine Particulate Matter	LI Yuan-ju, WU Ai-hua, TONG Meng-xue, <i>et al.</i> (1013)