

方知库  
Eco-Environmental  
Knowledge Web

# 环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV  
HUANJING KEXUE

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素

李芸邑, 刘利萍, 刘元元



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2021年8月

第42卷 第8期

Vol.42 No.8

目次

上海市夏季臭氧污染特征及削峰方案 ..... 严茹莎, 王红丽, 黄成, 王倩, 安静宇 (3577)

天津市夏季不同臭氧浓度级别 VOCs 特征及来源 ..... 王文美, 高璟赞, 肖致美, 李源, 毕温凯, 李立伟, 杨宁, 徐虹, 孔君 (3585)

重庆市主城区 O<sub>3</sub> 污染时期大气 VOCs 污染特征及来源解析 ..... 李陵, 李振亮, 张丹, 方维凯, 徐芹, 段林丰, 卢培利, 王锋文, 张卫东, 翟崇治 (3595)

汽车维修行业挥发性有机物排放特征及大气化学反应活性 ..... 陈鹏, 张月, 张梁, 熊凯, 邢敏, 李珊珊 (3604)

2016 冬季京津冀一次持续重度霾天气过程分析 ..... 毛曳, 张恒德, 朱彬 (3615)

北京与成都大气污染特征及空气质量改善效果评估 ..... 党莹, 张小玲, 饶晓琴, 康平, 何建军, 卢宁生, 华明, 向卫国 (3622)

郑州市 PM<sub>2.5</sub> 组分、来源及其演变特征 ..... 赵孝因, 王申博, 杨洁茹, 马秋红, 刘洋, 张瑞芹 (3633)

上海市 PM<sub>2.5</sub> 中重金属元素对 COVID-19 控制的高频响应 ..... 程凯, 常运华, 旷雅琼, 邹忠 (3644)

粤港澳大湾区吸收性气溶胶的解析 ..... 段家乐, 巨天珍, 黄蕊蕊, 梁卓红, 范佳晨 (3652)

河南省 2016~2019 年机动车大气污染物排放清单及特征 ..... 高丹丹, 尹沙沙, 谷幸珂, 卢轩, 张欢, 张瑞芹, 王玲玲, 齐艳杰 (3663)

广州地区室内灰尘中典型邻苯增塑剂的污染特征与暴露风险 ..... 刘晓途, 彭长风, 陈达, 石玉盟, 汤书琴, 谭弘李, 黄维 (3676)

天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价 ..... 武倩倩, 吴强, 宋帅, 任加国, 杨胜杰, 吴颜岐 (3682)

河网水源生态湿地水氢氧同位素分异特征 ..... 杨婷, 王阳, 徐静怡, 吴萍, 王为东 (3695)

重要饮用水源地天目湖水库有色可溶性有机物来源与组成特征 ..... 周蕾, 周永强, 张运林, 朱广伟 (3709)

城市不同类型水体有色可溶性有机物来源组成特征 ..... 俞晓琴, 崔扬, 陈慧敏, 朱俊羽, 李宇阳, 郭燕妮, 周永强, 韩龙飞 (3719)

白洋淀典型淀区沉积物间隙水溶解性有机物的光谱时空演变特征 ..... 周石磊, 陈召莹, 张甜娜, 张紫薇, 孙悦, 姚波, 崔建升, 李再兴, 罗晓 (3730)

夏季巢湖入湖河流溶解性有机质来源及其空间变化 ..... 宁成武, 包妍, 黄涛, 王杰 (3743)

洪泽湖浮游动物时空分布特征及其驱动因素 ..... 陈业, 彭凯, 张庆吉, 蔡永久, 张永志, 龚志军, 项贤领 (3753)

农业耕作对三峡水库支流库湾消落带土壤氮、磷含量及流失的影响 ..... 罗芳, 鲁伦慧, 李哲, 韦方强 (3763)

沱江流域总氮面源污染负荷时空演变 ..... 肖宇婷, 姚婧, 湛书, 樊敏 (3773)

微塑料对海水抗生素抗性基因的影响 ..... 周曙屹, 朱永官, 黄福义 (3785)

磺胺甲噁唑对海水养殖废水处理过程中抗性细菌及抗性基因的富集作用 ..... 王金鹏, 赵阳国, 胡钰博 (3791)

潮汐-复合流人工湿地系统优化及对抗生素抗性基因的去除效果 ..... 程羽霄, 吴丹, 陈铨乐, 高方舟, 杨永强, 刘有胜, 应光国 (3799)

三峡库区香溪河库湾土壤多环芳烃时空分布特征及风险评价 ..... 黄应平, 金蕾, 朱灿, 李锬, 谢平, David Johnson, 刘慧刚, 席颖 (3808)

长江经济带工业污染排放空间分布格局及其影响因素 ..... 李芸邑, 刘利萍, 刘元元 (3820)

淡水系统中 4 种塑料颗粒的老化过程及 DOC 产物分析 ..... 李婉逸, 刘智临, 苗令占, 侯俊 (3829)

DOM 对沉积物悬浮颗粒吸附铜的促进作用及机制 ..... 丁翔, 李忠武, 徐卫华, 黄梅, 文佳骏, 金昌盛, 周咪, 陈佳 (3837)

市政污水二级出水中溶解性有机质在紫外/氯处理过程中的转化特性 ..... 王雪凝, 张炳亮, 潘丙才 (3847)

亚硝酸盐不同生成方式对短程硝化反硝化除磷颗粒系统的影响 ..... 王文琪, 李冬, 高鑫, 张杰 (3858)

A<sup>2</sup>/O 与倒置 A<sup>2</sup>/O 工艺低温条件下的氨氮去除能力解析 ..... 李金成, 郭雅妮, 齐蝶, 杨敏 (3866)

厌氧氨氧化启动过程细菌群落多样性及 PICRUS2 功能预测分析 ..... 闫冰, 付嘉琦, 夏嵩, 易其臻, 桂双林, 吴九九, 熊继海, 魏源送 (3875)

活性污泥微生物群落结构及与环境因素响应关系分析 ..... 马切切, 袁林江, 牛泽栋, 赵杰, 黄崇 (3886)

汾河沿岸农田土壤微塑料分布特征及成因解析 ..... 朱宇恩, 文瀚萱, 李唐慧烟, 李华, 吴超, 张桂香, 阎敬 (3894)

基于 GIS 及 APCS-MLR 模型的兰州市主城区土壤 PAHs 来源解析 ..... 管贤贤, 周小平, 雷春妮, 彭熾雯, 张松林 (3904)

典型碳酸盐岩区耕地土壤剖面重金属形态迁移转化特征及生态风险评价 ..... 唐世琪, 刘秀金, 杨柯, 郭飞, 杨峰, 马宏宏, 刘飞, 彭敏, 李括 (3913)

大气 CO<sub>2</sub> 摩尔分数升高对高、低应答水稻稻田 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 于海洋, 黄琼, 王天宇, 张广斌, 马静, 朱春梧, 徐华 (3924)

椰糠生物炭对热区双季稻田 N<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 排放的影响 ..... 王紫君, 王鸿浩, 李金秋, 伍延正, 符佩娇, 孟磊, 汤水荣 (3931)

不同水分管理条件下添加生物炭对琼北地区水稻土 N<sub>2</sub>O 排放的影响 ..... 王鸿浩, 谭梦怡, 王紫君, 符佩娇, 李金秋, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (3943)

物种多样性对铅锌尾矿废弃地植被及土壤的生态效应 ..... 杨胜香, 曹建兵, 李凤梅, 彭禧柱 (3953)

米利山锡尾矿区优势植物调查与生态修复潜力分析 ..... 秦芙蓉, 张仕颖, 夏运生, 张乃明, 吴程龙, 何忠俊, 岳献荣, 田森林 (3963)

黄河源区高寒沼泽湿地土壤微生物群落结构对不同退化的响应 ..... 林春英, 李希来, 张玉欣, 孙华方, 李成一, 金立群, 杨鑫光, 刘凯 (3971)

秸秆还田配施化肥对稻-油轮作土壤酶活性及微生物群落结构的影响 ..... 靳玉婷, 李先藩, 蔡影, 胡宏祥, 刘运峰, 付思伟, 张博睿 (3985)

镉胁迫对芒草根际细菌群落结构、共发生网络和功能的影响 ..... 陈兆进, 林立安, 李英军, 陈彦, 张浩, 韩辉, 吴乃成, Nicola Fohrer, 李玉英, 任学敏 (3997)

岩溶区稻田土壤真菌群落结构及功能类群特征 ..... 周军波, 靳振江, 肖筱怡, 冷蒙, 王晓彤, 潘复静 (4005)

锌冶炼地块剖面土壤对镉、铅的吸附特征及机制 ..... 刘凌青, 肖细元, 郭朝晖, 彭驰, 姜智超, 阳安迪 (4015)

不同土壤调理剂对土壤镉和邻-苯二甲酸酯迁移转化影响 ..... 王璨, 张煜行, 何明靖, 刘文新, 卢俊峰, 魏世强 (4024)

4 种钝化剂对污染水稻土中 Cu 和 Cd 的固持机制 ..... 丁园, 教师营, 陈怡红, 肖亮亮 (4037)

叶施 L-半胱氨酸对水稻镉和矿质元素含量的影响 ..... 张雅荟, 王常荣, 刘月敏, 刘雅萍, 刘仲齐, 张长波, 黄永春 (4045)

镉对不同生长期籽粒菟植物螯合肽的影响 ..... 刘佳欣, 陈文清, 杨力, 李娜, 王宇豪, 康愉晨 (4053)

中国造纸业物质代谢演化特征 ..... 刘欣, 杨涛, 武慧君, 袁增伟 (4061)

《环境科学》征订启事 (3651)      《环境科学》征稿简则 (3718)      信息 (3836, 3885, 3893)

# 天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评价

武倩倩<sup>1</sup>, 吴强<sup>1,2</sup>, 宋帅<sup>2\*</sup>, 任加国<sup>1</sup>, 杨胜杰<sup>2</sup>, 吴颜岐<sup>2</sup>

(1. 山东科技大学地球科学与工程学院, 青岛 266590; 2. 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)

**摘要:** 以全氟化合物 (polyfluoroalkyl substances, PFASs) 为研究对象, 选择渤海湾区域城市化水平较高的典型传统工业城市天津为研究区域, 系统采集了水体和土壤样品, 并通过固相萃取和高效液相色谱-串联质谱 (HPLC/MS-MS) 方法, 分析了水体和土壤中的 PFASs 暴露水平。结果表明, 12 种 PFASs 在水体和土壤中全部检出, 水体中  $\sum$  PFASs 浓度范围为 3.93 ~ 357.85 ng·L<sup>-1</sup>, 土壤中  $\sum$  PFASs 含量范围为 4.60 ~ 63.85 ng·g<sup>-1</sup>; PFBA 是水体和土壤的主要组分, 贡献率分别为 37% 和 67%。天津市土壤和河流水体中 PFASs 存在空间差异性, 河流上游至下游 PFASs 浓度呈递增趋势, 且土壤和水中  $\sum$  PFASs 含量都表现为东部滨海区域 (均值分别为 11.45 ng·g<sup>-1</sup> 和 71.36 ng·L<sup>-1</sup>) 比西部 (均值 6.94 ng·g<sup>-1</sup> 和 36.08 ng·L<sup>-1</sup>) 高, 滨海新区  $\sum$  PFASs 远高于其他行政区, 研究结果也表明了该区域全氟化合物的使用正在转向短链产品。来源分析结果表明, 橡胶品的乳化、食品包装过程和纸类表面处理和灭火剂使用, 以及工业生产中电化学氟化过程是研究区土壤中 PFASs 主要来源; 水体中 PFASs 主要来源是前驱体发生降解, 少数区域的 PFASs 源于生产的直接排放, 然而受大气沉降影响较小。生态风险评价结果表明, 研究区内水体和土壤中 PFASs 暴露浓度较低, 尚处于较低的生态风险水平, 但由于其具有远距离传输能力和生物食物链 (网) 累积性, 其长期的生态效应仍不容忽视。

**关键词:** 全氟化合物 (PFASs); 单体特征; 空间特征; 来源解析; 风险评价

中图分类号: X52; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2021)08-3682-13 DOI: 10.13227/j.hjxx.202012044

## Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polyfluoroalkyl Substances in Main Rivers and Soils of Tianjin

WU Qian-qian<sup>1</sup>, WU Qiang<sup>1,2</sup>, SONG Shuai<sup>2\*</sup>, REN Jia-guo<sup>1</sup>, YANG Sheng-jie<sup>2</sup>, WU Yan-qi<sup>2</sup>

(1. School of Earth Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China; 2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

**Abstract:** Rapid urbanization and industrialization may potentially impact the spatial distribution and transmission of polyfluoroalkyl substances (PFASs). Tianjin, a typical industrialized city with a high urbanization level around Bohai Bay, was selected to evaluate the spatial distribution and ecological risks of PFASs. Water and soil samples were systematically collected and analyzed by using solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC/MS-MS) methods. The results showed that all 12 PFASs were detected in water and soils, and the detection rates of the other congeners were low. The concentrations of  $\sum$  PFASs in water ranged from 3.93 to 357.85 ng·L<sup>-1</sup>, and the levels of  $\sum$  PFASs in soils ranged from 4.60 to 63.85 ng·g<sup>-1</sup>. PFBA was the major component in water and soils, and the contribution of PFBA was 37% and 67% in water and soils, respectively. The spatial difference in  $\sum$  PFASs in the water bodies was significant.  $\sum$  PFAS concentrations in the surface water were higher in the north (mean value of 63.83 ng·L<sup>-1</sup>) than in the south (mean value of 51.71 ng·L<sup>-1</sup>) and higher in the eastern coastal area (mean value of 71.36 ng·L<sup>-1</sup>) than in the western area (mean value of 36.08 ng·L<sup>-1</sup>).  $\sum$  PFAS concentrations from upstream to downstream of the rivers showed an increasing trend. The highest PFAS concentration was found in the Chaobai River, and the lowest was detected in the South Canal. The spatial distribution of PFASs in soils was higher in the south (mean value of 13.33 ng·g<sup>-1</sup>) than in the north (mean value of 6.38 ng·g<sup>-1</sup>) and higher in the eastern coastal region (mean value of 11.45 ng·g<sup>-1</sup>) than in the western region (mean value of 6.94 ng·g<sup>-1</sup>). The soil concentrations of  $\sum$  PFASs in the Haihe River Basin were the highest. The source analysis results showed that the emulsification of rubber products, food packaging process, paper surface treatment, fire extinguishing agent use, and electrochemical fluorination process in industrial production were the main sources of PFASs in the soils in the study

收稿日期: 2020-12-05; 修订日期: 2021-03-02

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC1407803, 2017YFC0505706); 国家自然科学基金项目 (41761144053, 41202165, 41102149); 中国科学院国际大科学计划项目 (121311KYSB20190029)

作者简介: 武倩倩 (1980 ~), 女, 博士, 实验师, 主要研究方向为环境地质, E-mail: wqq912@126.com

\* 通信作者, E-mail: shuaisong@rcees.ac.cn

area. PFOS/PFOA, PFOA/PFNA, and PFHpA/PFOA analyses showed that the main source of PFASs in water bodies was the degradation of precursors.  $\sum$  PFASs in a few areas originated from the direct emissions from production, but the atmospheric deposition was small. The results of the ecological risk evaluation indicated that the exposure concentrations of PFASs in water and soils in the study area were at a low ecological risk level. However, the long-term ecological effects of PFASs cannot be ignored because of their long-distance transport capability and high food chain (web) accumulation capability.

**Key words:** polyfluoroalkyl substances (PFASs); congener character; spatial distribution; source appointment; risk assessment

全氟化合物 (polyfluoroalkyl substances, PFASs) 是一类合成的新型化合物, 由于其具有表面活性、化学稳定性和热稳定性等特性被广泛用于各种工业 (金属电镀、半导体材料、航空航天和打蜡等) 和生活用品 (地毯、纺织、皮革、消防泡沫和化妆品等)<sup>[1]</sup>. PFASs 具有环境持久性、生物累积性和远距离传输性等特点<sup>[2]</sup>, 使其在全球范围的水体<sup>[3]</sup>、大气<sup>[4]</sup>、土壤<sup>[5]</sup>、沉积物<sup>[6]</sup>和生物<sup>[7]</sup>等环境介质中被频繁检出. 因 PFASs 具有明显的生态毒理效应, 对生物和环境都存在潜在风险, 分别于 2009 年和 2019 年, 全氟辛烷磺酸 (perfluorooctane sulfonate, PFOS) 及其盐类、全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA) 在内的 PFASs 被列入斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物 (persistent organic pollutants, POPs) 优控名单<sup>[8]</sup>, 引起了社会各界对 PFASs 的高度关注.

水环境既是 PFASs 的汇也是重要的传输污染源<sup>[9]</sup>, 水体还是污染物的传输运移介质. 大量研究报道了水体环境中 PFASs 的赋存情况与累积水平, 我国的海河流域<sup>[10]</sup>、莱州湾<sup>[11]</sup>、辽东湾<sup>[12]</sup>、长江三角洲<sup>[13]</sup>和珠江三角洲<sup>[14]</sup>等地区都检出 PFASs, 甚至在偏远的青藏高原地区也有检出<sup>[15]</sup>. 在国外, 美国的 Cape Fear 河<sup>[16]</sup>、法国的 Orge 河<sup>[17]</sup>、日本的 Tama 河和 Yodo 河<sup>[18]</sup>、西班牙的 Ebro 河和 Guadalquivir 河<sup>[19]</sup>、意大利的 Po 河<sup>[20]</sup>和越南的 red 河<sup>[21]</sup>等都有关于水体介质 PFASs 的报道, 甚至北冰洋<sup>[22]</sup>和北极地区<sup>[23]</sup>的水体中也有 PFASs 检出. 土壤介质是 PFASs 在环境中重要归趋场所之一, 污染物可以通过地表径流、大气干湿沉降、点源污染等方式进入土壤<sup>[24,25]</sup>. 同时, 土壤中 PFASs 也可能通过淋溶、蒸发和雨水冲刷等形式进入地表水、大气介质中<sup>[26]</sup>. 此外, 土壤中的 PFASs 能够通过食物链 (如: 土壤-植物-动物/人类) 途径进入人类生活和生态系统, 进而影响人类健康和生态环境<sup>[27]</sup>. 目前针对天津市大气<sup>[28]</sup>、水环境<sup>[29]</sup>、污水处理厂<sup>[30]</sup>和饮用水源地沉积物<sup>[31]</sup>等有单一介质的 PFASs 报道, 但关于天津市主要河流及土壤的多介质的系统研究报道鲜见. 从全国范围来看, 关于水体和土壤的报道主要集中在环渤海<sup>[32]</sup>、珠江三角洲<sup>[33,34]</sup>、深圳<sup>[35,36]</sup>、安徽省<sup>[37,38]</sup>、官厅水库<sup>[39]</sup>和上海<sup>[40,41]</sup>等区域, 且多为地表水或土

壤单一介质报道, 其它工业化城市中水体和土壤两种环境介质的 PFASs 分布特征、来源解析和风险评价的综合研究报道也鲜见.

天津市作为京津冀协同发展规划区域和环渤海地区的经济中心, 随着城市化和工业化的快速发展, 具有环境持久性和累积性的 PFASs 给天津的生态环境和人类健康带来潜在的威胁. 因此, 对天津水体和土壤两种环境介质 PFASs 的空间分布、来源解析和风险评价研究具有现实意义. 本研究聚焦天津境内河流水体和沿岸土壤介质中 PFASs 的暴露水平, 分析了其空间分布规律, 辨析了主要来源, 并评估了 PFASs 的生态风险, 以期为区域 PFASs 的研究与管控, 提供基础数据、决策依据和科学支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区域概况与样品采集

天津市 (38° 34' ~ 40° 15' N, 116° 43' ~ 118° 04' E, 海拔 3.5 ~ 1 052 m) 位于华北平原北部, 东临渤海, 北靠燕山, 南北长约 189 km, 东西长约 117 km, 多条河流和运河贯穿, 有“河海要冲”之称. 为探究天津市区域内污染物的分布特征和潜在来源, 本研究于 2019 年 11 月在天津境内主要河流共布置 29 个样点 (图 1), 点位布设综合考虑了: ①入海口、排污口、过境断面和交汇点; ②空间均匀性; ③土地利用状况等, 分别采集河流表层水和沿岸 0 ~ 20 cm 深的表层土, 针对 12 种典型 PFASs 的暴露水平、空间分布规律、来源解析和风险评价进行系统分析.

### 1.2 试剂及仪器

主要实验试剂和材料: 色谱级甲醇和乙腈 (J. T. Baker 公司, 美国), 醋酸铵 (98%, Sigma 公司, 美国), 氨水溶液 (28% ~ 30% NH<sub>3</sub>, Sigma 公司, 美国), Oasis® WAX SPE 柱 (6 cc, 150 mg, Waters 公司, 美国), ENVI-carb (Supelco 公司), 0.22 μm 微孔混合纤维滤膜 (上海市新亚净化器厂), 0.22 μm 尼龙滤膜.

主要实验仪器: 高效液相色谱 (Agilent 1200 型, 美国)/质谱 (SCIEX 3000 型, 美国) 联用仪 (HPLC/MS-MS).

研究所涉及的 12 种 PFASs 分别是: 全氟丁酸 (perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟戊酸

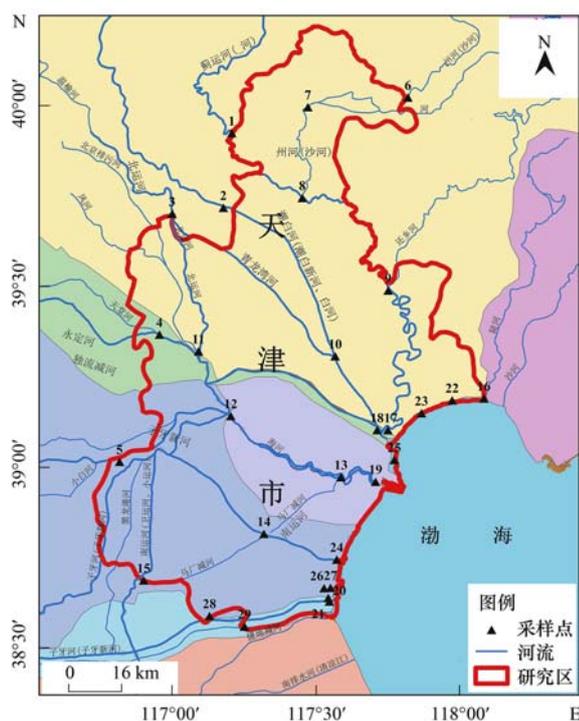


图 1 天津市采样点位置

Fig. 1 Location of sampling sites in Tianjin

(perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟十一酸(perfluoroundecanoic acid, PFUDA)、全氟十二酸(perfluorododecanoic acid, PFDoA)、全氟丁基磺酸(perfluorobutane sulfonate, PFBS)、全氟己基磺酸(perfluorohexane sulfonate, PFHxS)和全氟辛基磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS). 此外,还有 9 种 PFASs 同位素标记物为  $^{13}\text{C}_4$ PFBA、 $^{13}\text{C}_4$ PFHxA、 $^{13}\text{C}_4$ PFOA、 $^{13}\text{C}_4$ PFNA、 $^{13}\text{C}_4$ PFDA、 $^{13}\text{C}_4$ PFUDA、 $^{13}\text{C}_2$ PFDoA、 $^{18}\text{O}_2$ PFHxS 和  $^{13}\text{C}_4$ PFOS. 标准品及内标(Wellington 实验室, Guelph, ON, 加拿大)纯度均 > 98%, 标准品及内标用甲醇溶液稀释为  $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  后, 置于  $-20^\circ\text{C}$  冰箱内保存.

### 1.3 样品前处理

水样前处理: 准确量取水样上清液 400 mL, 加入 5 ng 内标液, 振荡摇匀. 水样以约  $1 \text{滴}\cdot\text{s}^{-1}$  的速度匀速通过由 4 mL 0.1% 的氨水-甲醇溶液、4 mL 甲醇溶液和 4 mL 超纯水进行活化后的 Oasis-WAX 小柱, 用 4 mL  $25 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  醋酸铵缓冲液 ( $\text{pH} = 4$ ) 淋洗小柱后, 放入冷冻干燥机. 干燥后, 使用 4 mL 甲醇和 4 mL 0.1% 氨水-甲醇溶液洗脱 Oasis-WAX 小柱, 收集洗脱液放置氮吹仪吹至 1 mL, 通过  $0.22 \mu\text{m}$  微

孔混合纤维滤膜后, 收集待进行 HPLC/MS-MS 上机检测.

土样前处理: 称取 2 g 经冷干过筛后的土样置于离心管中, 加 5 ng 内标液, 用 2 mL  $100 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  氢氧化钠的乙腈 (ACN) 水溶液进行碱消解, 超声 30 min. 加入 20 mL ACN, 涡旋振荡后加入 0.1 mL  $2 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸, 以  $3000 \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心 15 min, 收集上清液至新的离心管中. 在剩下的样品中加入 10 mL ACN, 重复上述步骤一次. 两次收集到的上清液用高纯氮气吹至 1 mL. 然后, 将该 1 mL 浓缩液通过用 3 次 1 mL 甲醇溶液活化后的 ENVI-carb 小柱, 甲醇清洗离心管 3 次, 并通过小柱用 1 mL 甲醇溶液淋洗 ENVI-carb 小柱 3 次, 收集上步骤的溶液于离心管. 最后, 将收集的溶液溶于 100 mL 超纯水中, 再重复与水样前处理相同步骤, 过 Oasis-WAX 小柱净化、富集和保存, 待 HPLC/MS-MS 上机检测.

### 1.4 液相色谱/质谱条件

水样和土样的定性定量采用高效液相色谱 (Agilent 1200 型, 美国)/质谱 (SCIEX 3000 型, 美国) 联用仪 (HPLC/MS-MS). 色谱条件, 流动相 A:  $2 \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  醋酸铵溶液; 流动相 B: 乙腈; 色谱柱: Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 ( $100 \text{mm} \times 2.1 \text{mm}$ ,  $1.8 \mu\text{m}$ ); 柱温:  $30^\circ\text{C}$ ; 运行时间:  $16 \text{min} + 4 \text{min}$  posttime; 流速:  $0.3 \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 进样量:  $5 \mu\text{L}$ . 洗脱程序中时间、流动相 B 比例分别为: ( $0 \text{min}$ , 20%)、( $0.5 \text{min}$ , 20%)、( $14 \text{min}$ , 90%) 和 ( $16 \text{min}$ , 90%). 质谱条件: 采用电喷雾离子化源, 负离子电离模式 (ESI-), 多反应检测方式 (MRM), 毛细管电压  $3500 \text{V}$ , 雾化温度  $450^\circ\text{C}$ , 辅助气 ( $\text{N}_2$ ) 流量  $5 \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 喷雾气压为  $276 \text{kPa}$  ( $40 \text{psi}$ ).

### 1.5 质量控制及保证

水样和土样的样品采集过程中分别使用的是聚丙烯材料的采样瓶和自封袋, 实验过程和分析过程中严格控制避免使用可能会影响实验结果的材料和试剂. 所有实验装置和容器在使用前均用甲醇和超纯水进行处理. 为保证数据的可靠性, 分析过程中设置运输空白、场地空白、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 ( $\pm 20\%$ ). 使用内标法定量, 测定全氟化合物标准曲线浓度范围为  $0.01 \sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 目标化合物的标准曲线的 ( $r^2$ ) 均在 0.99 以上, 所有目标化合物的回收率都能达到  $60\% \sim 130\%$  的范围, 符合质量控制的要求. 仪器检测限和定量限根据仪器的信噪比 3:1 和 10:1 确定, 并根据样品用量转化为方法检出限和定量限 (如表 1). 由于其余 PFASs 的检出率较低, 本文选取 12 种具有代表性 PFASs 进行研究.

表 1 水样和土样中 12 种目标 PFASs 的检出限、定量限、回收率(均值  $\pm$  SD) 和检出率

Table 1 Detection limit, quantitation limit, recovery rate, and detection rate of 12 target PFASs in water and soils

分析物	水体(样品数:29)				土壤(样品数:29)			
	检出限 /ng·L <sup>-1</sup>	定量限 /ng·L <sup>-1</sup>	回收率 (n=4)/%	检出率 /%	检出限 /ng·L <sup>-1</sup>	定量限 /ng·L <sup>-1</sup>	回收率 (n=6)/%	检出率 /%
全氟丁酸(C4, PFBA)	0.1	0.5	110.6 $\pm$ 6.3	100	0.05	0.25	90.2 $\pm$ 6.9	100
全氟戊酸(C5, PFPeA)	0.05	0.15	103.9 $\pm$ 9.4	100	0.01	0.05	87.1 $\pm$ 5.4	100
全氟己酸(C6, PFHxA)	0.02	0.07	110.9 $\pm$ 6.7	100	0.01	0.04	90.6 $\pm$ 4.3	100
全氟庚酸(C7, PFHpA)	0.03	0.1	118.3 $\pm$ 8.6	100	0.02	0.05	95.1 $\pm$ 4.1	100
全氟辛酸(C8, PFOA)	0.01	0.05	105.7 $\pm$ 1.9	100	0.01	0.03	92.1 $\pm$ 4.2	100
全氟壬酸(C9, PFNA)	0.01	0.05	112.9 $\pm$ 3.0	100	0.01	0.03	92.4 $\pm$ 5.1	100
全氟癸酸(C10, PFDA)	0.02	0.07	111.7 $\pm$ 10.7	100	0.01	0.04	90.6 $\pm$ 8.2	100
全氟十一酸(C11, PFUdA)	0.04	0.1	104.6 $\pm$ 6.0	75.9	0.02	0.05	88.8 $\pm$ 3.4	86.3
全氟十二酸(C12, PFDoA)	0.02	0.06	106.3 $\pm$ 9.2	86.3	0.01	0.03	93.2 $\pm$ 5.4	100
全氟丁基磺酸(C4, PFBS)	0.02	0.05	109.1 $\pm$ 6.2	100	0.01	0.03	97.7 $\pm$ 13.1	79.4
全氟己基磺酸(C6, PFHxS)	0.02	0.04	104.9 $\pm$ 6.2	93.2	0.01	0.02	98.7 $\pm$ 10.2	72.5
全氟辛基磺酸(C8, PFOS)	0.02	0.05	105.2 $\pm$ 12.5	100	0.01	0.03	98.3 $\pm$ 4.4	89.7

## 1.6 数据分析

使用 SPSS 25、Excel 2016 和 Origin 2018 软件进行数据分析,利用 ArcGIS 10.5 软件进行空间制图。

目前表征污染物生态风险的最常用方法是风险商(risk quotient, RQ)法.通过参考欧盟化学物质风险评价技术指导文件(TGD),运用污染物的实测环境浓度(measures environmental concentration, MEC)和预测无效应浓度(predicted no effect concentration, PNEC)计算 RQ 值<sup>[42]</sup>,如公式(1)。

$$RQ = MEC/PNEC \quad (1)$$

式中,RQ 为风险商,无量纲;MEC 为实测环境浓度,ng·L<sup>-1</sup>;PNEC 为预测无效应浓度,ng·L<sup>-1</sup>.当 RQ > 1 时,说明存在风险;当 0.1  $\leq$  RQ  $\leq$  1 时,说明存在潜在风险;当 RQ < 0.1 时,说明无风险。

针对水源地区域,运用健康风险模型计算源地水体中 PFASs 的健康风险值<sup>[43, 44]</sup>.健康风险值(hazard ratio, HR)由每日平均摄入量(average daily intake, ADI)公式(2)与参考剂量(reference dose, RfD)的比值得到公式(3).在进行健康风险评价中对于 PFOS 和 PFOA 的 RfD 值分别取值 80 ng·(kg·d)<sup>-1</sup>和 200 ng·(kg·d)<sup>-1</sup>,且通过文献[42]取平均体重为 60.6 kg,日均饮水摄入量为 1.85 L·d<sup>-1</sup>.

$$ADI = \frac{c \times V}{W} \quad (2)$$

$$HR = \frac{ADI}{RfD} \quad (3)$$

式中,c 为 PFASs 的浓度,ng·L<sup>-1</sup>;V 为日均摄入量,L·d<sup>-1</sup>;W 为人体质量,kg;ADI 为日均摄入量,ng·kg<sup>-1</sup>;RfD 为日均摄入量的参考值 ng·(kg·d)<sup>-1</sup>.当 HR > 1 时,说明存在风险;当 0.1

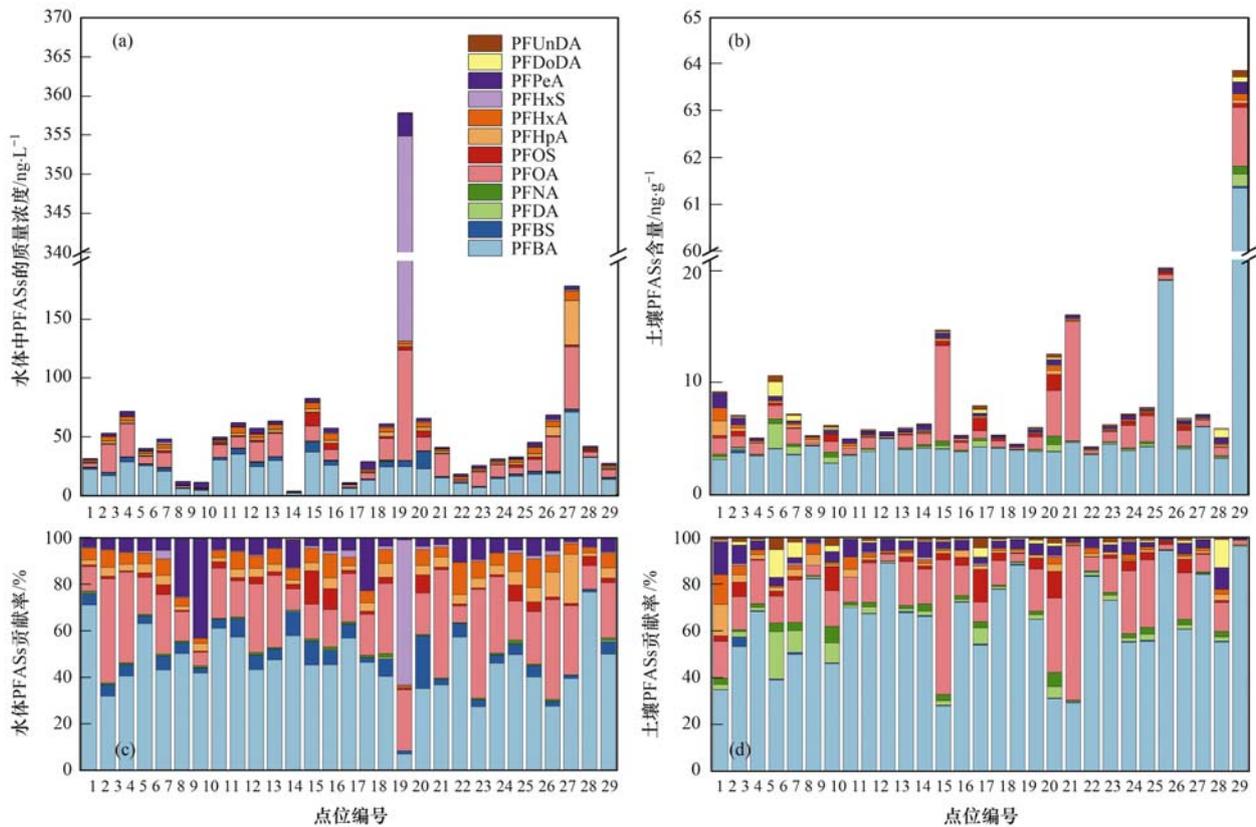
$\leq$  HR  $\leq$  1 时,说明存在潜在风险;当 HR < 0.1 时,说明无风险。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水体和土壤中 PFASs 的组分特征

水样 PFASs 检测的 12 种组分中,羰基碳链小于或等于 10 的全氟羧酸、PFBS 和 PFOS 的检出率都达到 100% (图 2).  $\sum$  PFASs 浓度范围为 3.93 ~ 357.85 ng·L<sup>-1</sup>,平均值 57.98 ng·L<sup>-1</sup>,其中 PFBA 的平均值最高(21.46 ng·L<sup>-1</sup>),在  $\sum$  PFASs 中贡献率达到 37%,平均值第二高的为 PFOA (均值 15.10 ng·L<sup>-1</sup>,贡献率 26%).值得注意的是位于滨海新区北塘街道且是潮白河、永定河等多条河流入海口的 18 号点位,PFASs 浓度最高(357.85 ng·L<sup>-1</sup>),该点位以 PFHxS 单体为主(223.52 ng·L<sup>-1</sup>),其次是 PFOA(93.53 ng·L<sup>-1</sup>),贡献率分别为 62% 和 26%,该单体组成比例是其他点位的同种污染物的百倍以上,可能受到上游的氟化工厂废水和工厂大量使用表面活性剂及润湿剂影响,如周围的滨海新区山江电镀园、滨港高新铸造产业园和大邱庄工业区等电镀工业园区.位于天津市河北区天津之眼上游约 1 km 的 12 号点位  $\sum$  PFASs 浓度最小(3.93 ng·L<sup>-1</sup>),因该采样点位于天津市中心且河道最新硬化,河道周边无排污口、工厂和建筑活动,并且永定河、北运河和南运河等多河流交汇导致的稀释作用可能影响该点的浓度。

沿岸土壤所检测 12 中组分中,羰基碳链小于或等于 10 的全氟羧酸和 PFDoA 是检出率最高的组分(100% 检出).  $\sum$  PFASs 含量范围为 4.60 ~ 63.85 ng·g<sup>-1</sup>,平均值 9.73 ng·g<sup>-1</sup>,其中 PFBA 平均值最高



(a) 水体 PFASs 浓度, (b) 土壤 PFASs 含量, (c) 水体 PFASs 贡献率, (d) 土壤 PFASs 贡献率

图 2 水体和土壤中 PFASs 的含量及贡献率百分比

Fig. 2 Concentrations and percentage contribution rates of PFASs in water and soils

( $6.54 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 在  $\sum$  PFASs 中贡献率达到 67%, 约是第二高 PFOA (均值  $1.61 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 贡献率的 4 倍, 其余组分贡献率均小于 3%。其中, 位于天津滨海新区太平镇北排水河周边土壤的 29 号点位 PFASs 的含量 ( $61.34 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 最高, 其中 PFBA 占比高达 96%, 说明该地区可能受典型的 PFBA 点源污染影响, 如滨港电镀产业基地、亚东化工染料厂和天津市兴源化工有限公司等。

从全国来看, 检出率最高的两种单体是 PFOS 和 PFOA, 本研究与我国其他研究区域 PFASs 含量的对比发现 (表 2), 天津市河流水体中 PFOS 和 PFOA 整体上处于中等水平, 都高于巢湖和辽东湾区域, 但远低于受到氟化工企业严重影响的小清河流域。土壤中的  $\sum$  PFASs 含量 (均值  $9.73 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 同样处于中等水平, 低于上海农用田的含量 (均值  $48.24 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 远高于安徽省部分县城、珠江三角洲城市、官厅水库、东江流域和淮河流域土壤含量。与国外比较来看, 天津市区域水体 PFOS 的浓度都是低于法国 Orge 河、日本 Tama 及 Yodo 河, PFOA 的浓度低于日本 Tama 及 Yodo 河和意大利 Po 河, 然而高于法国 Orge 河。PFBA 作为 PFOA 典型的替代物, 在水样和土样检出率、含量及其占比都相对较

高, 而水样中 PFBA 浓度远低于小清河和大凌河区域, 但高于其他研究区域, 这是由于小清河和大凌河区域受到当地氟化工园区直接排放的影响<sup>[45]</sup>, 而研究区可能与滨海新区大量使用活化剂、酸化剂和酯的催化剂等化学试剂有关。已有研究也同样发现在海河流域城市和工业废水中 PFBA 比例在不断上升<sup>[46]</sup>, 短链化合物 PFBA 是天津污水处理厂的主导异构体, 可能是全氟化合物生产转向短链产品的一个指示<sup>[47]</sup>。

## 2.2 水体和土壤中 PFASs 空间分布特征

天津市地表水中 PFASs 浓度及单体组成都呈现出显著的空间差异性 (图 3), 其中潮白河和永定河  $\sum$  PFASs 浓度最高 (均值分别为  $156.09 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $153.84 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 南运河最低 (均值  $7.54 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 其余河流的浓度相当 (图 4)。沙河、蓟运河、潮白河和永定河从上游至下游  $\sum$  PFASs 浓度呈递增趋势, 说明研究区存在点源污染排放, 如滨海新区工厂林立, 接纳工业废水和生活污水, 大幅度地提高了研究区的污染水平。南、北运河  $\sum$  PFASs 浓度差异明显, 北运河平均浓度 ( $46.18 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 约是南运河的 6 倍。海河、大清河、马厂减河和子牙河  $\sum$  PFASs 的浓度, 自上游至下游也是呈增加趋势,

但在入海口处  $\sum$  PFASs 浓度有所减少,这可能受到海水倒灌的影响. 整体来看,研究区 PFASs 的空间分布以永定河为界,北部的 PFASs 浓度(均值  $63.83 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )比南部(均值  $51.71 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )高,东部

滨海区域(均值  $71.36 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )比西部(均值  $36.08 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )高. 滨海新区(含汉沽区、塘沽区和大港区)  $\sum$  PFASs 均值  $72.85 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  远高于其他行政区,这与滨海新区城市功能定位密不可分.

表 2 不同研究区域流域水体和土壤中 PFASs 比较<sup>1)</sup>

Table 2 Comparison of PFASs in surface water and soils of different regions

介质	研究区/流域	样品数	PFBA/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$		PFOA/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$		PFOS/ $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$		文献
			范围	均值	范围	均值	范围	均值	
水体	天津市	29	2.27 ~ 37.36	21.45	0.35 ~ 93.53	15.10	0.05 ~ 11.85	1.61	本研究
	上海市	39	2.32 ~ 9.08	5.46	21.89 ~ 104.66	56.27	2.89 ~ 13.07	7.19	[40]
	渤海湾	35	1.4 ~ 79.61	8.21	0.96 ~ 4 534.41	277.02	0.40 ~ 12.78	3.09	[48]
	辽东湾	35	1.08 ~ 2.84	1.72	3.29 ~ 5.95	4.9	0.29 ~ 2.69	1.04	[12]
	小清河	30	1.77 ~ 34 306	1 295.16	15.3 ~ 967 611	36 639.49	0.68 ~ 39.2	9.67	[45]
	大凌河	20	1.42 ~ 2 580	830	2.17 ~ 772	239	0.47 ~ 6.95	2.60	[49]
	乐安河	10	nd ~ 1.23	0.39	3.45 ~ 6.47	5.01	3.42 ~ 8.51	6.49	[50]
	黄浦江	11	nd ~ 13.7	1.3	1.0 ~ 402.7	139.6	nd ~ 286.0	46.5	[41]
	太湖	30	0.6 ~ 4.06	0.86	2.15 ~ 73.9	28.2	0.5 ~ 10.5	3.54	[51]
	巢湖	20	0.31 ~ 6.67	2.04	1.32 ~ 23.51	8.62	nd ~ 0.82	0.05	[52]
	日本 Tama 及 Yodo 河	5	—	—	1.9 ~ 110	58.6	<5.2 ~ 10	6.54	[18]
	法国 Orge 河	—	—	—	8.6 ~ 10.0	9.4	15.2 ~ 19.6	17.4	[17]
	意大利 Po 河	19	—	—	1 ~ 1 270	—	1 ~ 25	—	[20]
土壤	研究区/流域	样品数	PFOS/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		PFOA/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		$\sum$ PFASs/ $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$		文献
			范围	均值	范围	均值	范围	均值	
	天津市	29	0.23 ~ 10.61	1.61	nd ~ 1.43	0.24	4.6 ~ 63.85	9.73	本研究
	安徽省	11	nd ~ 3.56	0.96	nd ~ 2.89	0.64	1.15 ~ 5.89	2.69	[37]
	深圳市	74	0.10 ~ 91	3.37	nd ~ 9.8	2.51	0.1 ~ 98	8.83	[35]
	珠江三角洲	45	0.05 ~ 2.4	0.49	0.02 ~ 1.2	0.15	0.09 ~ 2.6	0.63	[34]
	淮河流域	18	nd ~ 0.21	—	nd ~ 0.2	—	nd ~ 1.22	—	[38]
	东江流域	19	0.7 ~ 1.3	0.86	0.2 ~ 0.7	0.4	2.15 ~ 5.49	3.62	[53]
官厅水库	7	nd ~ 0.86	0.86	nd ~ 2.8	2.8	0.1 ~ 8.5	0.69	[39]	
上海农田	8	8.58 ~ 10.4	9.54	3.28 ~ 47.5	35.24	13.9 ~ 63.2	48.24	[25]	

1) nd 表示低于检出限; “—”表示文献中没有相关数据

从天津土壤 PFASs 含量的空间分布来看(图 5),南部(均值  $13.33 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )比北部(均值  $6.38 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )高,东部沿海区域(均值  $11.45 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )高于西部区域(均值  $6.94 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ),这可能与天津土地利用有着密切关系,天津北部多山区和林地,主要以林业用地和农业用地为主,而南部和东部多工厂,建设活动和工业活动频繁. 同时,沿海点位土壤 PFASs 含量相对较高,其中 13、19 和 20 这 3 个沿海点位,分别位于天津市普济化工设备厂、天津渤海石化有限公司和渤化化工发展有限公司周围,都是以 PFOA 为主要组分,可能与这些工厂中纺织品阻燃、橡胶品的乳化、食品包装过程和纸类表面处理,以及灭火剂使用等有关.

### 2.3 水体和土壤中 PFASs 来源

PFOS/PFOA 和 PFOA/PFNA 常被用于探究 PFASs 的潜在来源<sup>[54]</sup>,当 PFOS/PFOA 值大于 1.0,说明 PFOS 存在点源污染,小于 1.0 则表示是降雨输入;当 PFOA/PFNA 值在 7 ~ 15 之间,表明是工业

生产的直接排放,而其值大于 15 则表明前驱体发生降解. PFHpA/PFOA 的比值可以作为大气沉降的有效示踪剂<sup>[55]</sup>. 当 PFHpA/PFOA 值大于 1.0 时,表示存在大气沉降,小于 1.0 则说明大气沉降不是主要污染源<sup>[56]</sup>. 其中,挥发性前驱体在经过氧化处理后可以发生降解,这是不可忽视的潜在污染源<sup>[50, 57]</sup>. 本研究中,PFOS/PFOA 的范围在 0.013 ~ 0.969(图 6),说明研究区内 PFOS 输入主要来源于降雨输入,PFOS 的点源污染较少. PFOA/PFNA 值的范围在 7.167 ~ 395.324, 1、7、14、24 这 4 个点位的 PFOA/PFNA 值在 7 ~ 15 之间,说明污染物主要源于工业生产的直接排放,其余点位的 PFOA/PFNA 值均大于 15,表示研究区污染物大部分来源于前驱体发生的降解. 本研究中 PFHpA/PFOA 值均小于 1.0,说明整个研究区 PFASs 分布受大气沉降的影响较小,同样表明天津河流水体中 PFASs 的主要来源是污水排放.

主成分分析被广泛应用于土壤 PFASs 污染来

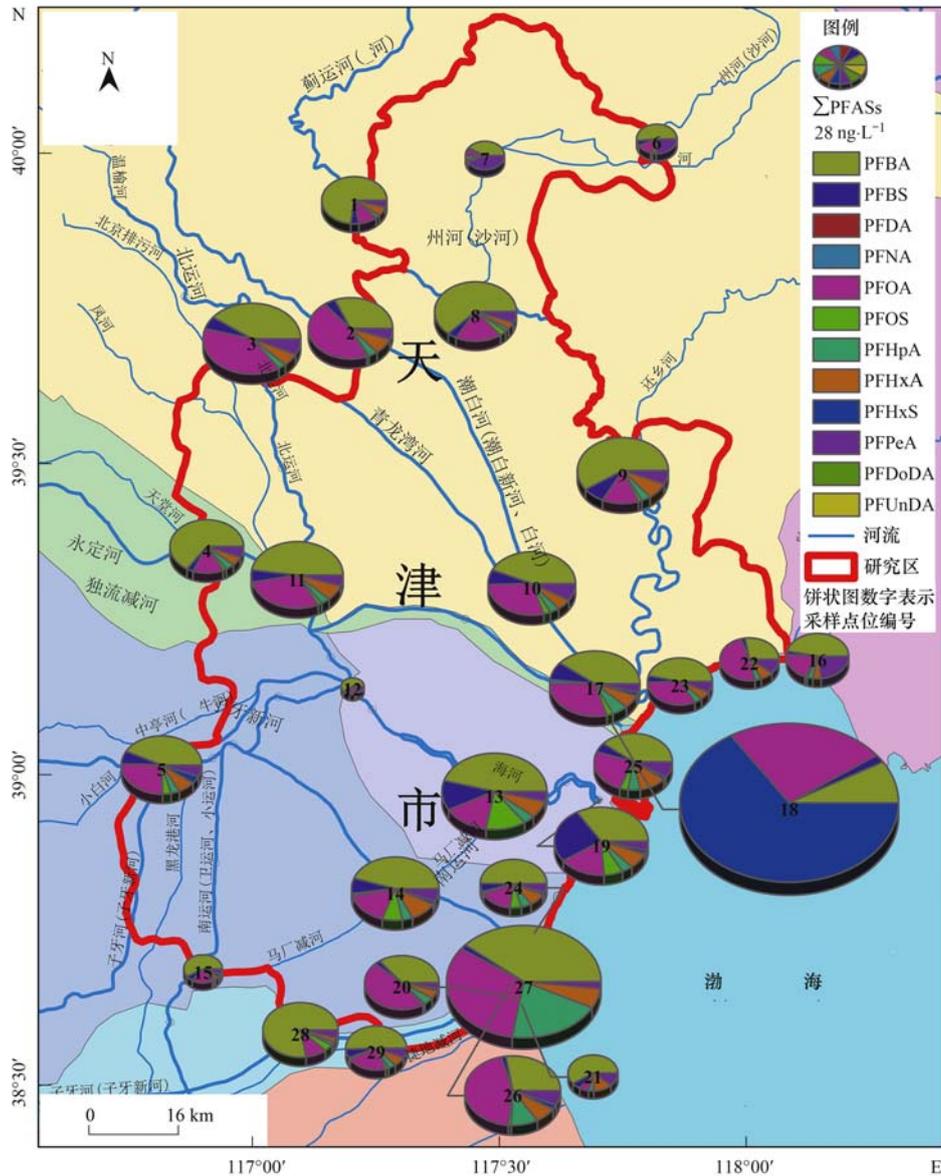


图3 天津河流水体中 PFASs 分布特征

Fig. 3 Spatial distribution of PFASs in the surface water of Tianjin

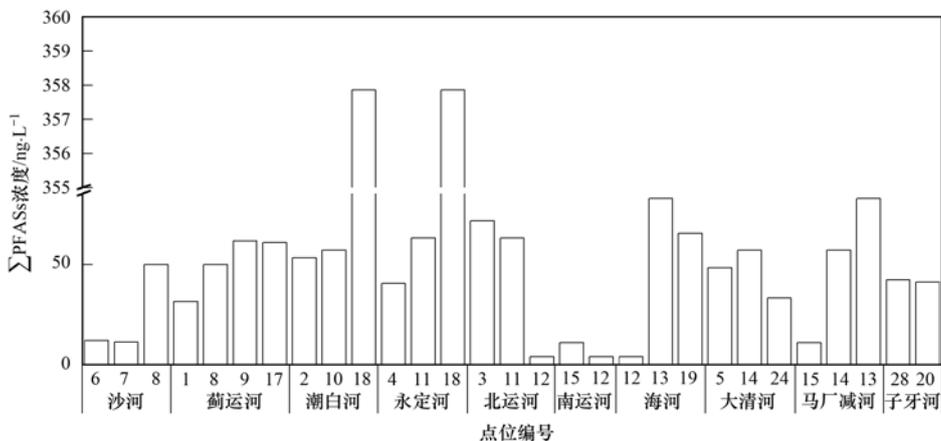


图4 天津市主要河流的 ΣPFASs 浓度

Fig. 4 Concentrations of ΣPFASs in the main rivers of Tianjin

源的分析<sup>[35, 37]</sup>,本研究采用该方法对 12 种 PFASs 进行源解析.结果显示天津地区土壤中 95% 的

PFASs 可以有 5 个主成分(PC)进行解释(图 7),累计方差贡献率达 85.7%,PC1、PC2、PC3、PC4 和

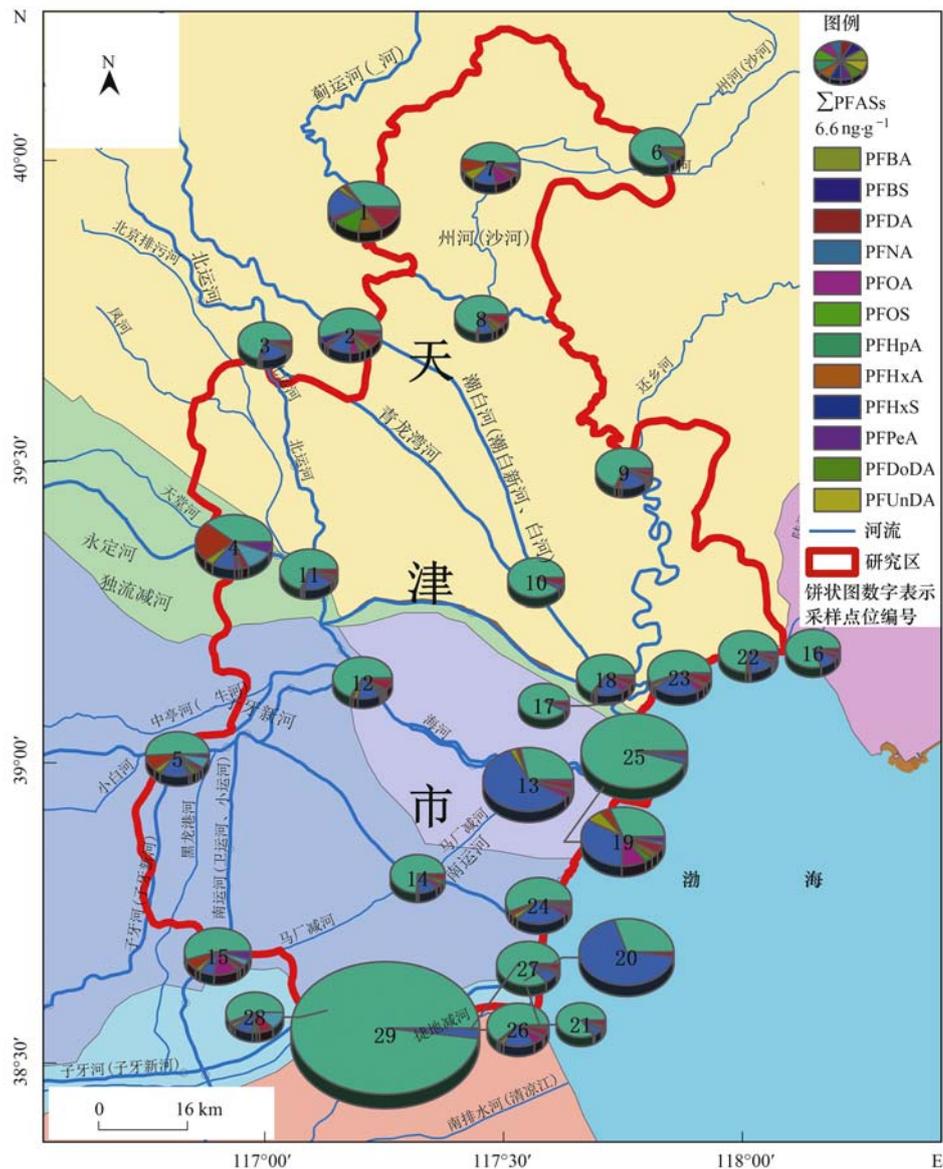


图5 天津土壤中 PFASs 分布特征

Fig. 5 Distribution characteristics of PFASs in the soils of Tianjin

PC5 的方差贡献率分别为 33.8%、22.1%、12.7%、8.8% 和 8.3%。PC1 中, PFUnDA、PFNA 和 PFDA 具有较高载荷, 其中 PFUnDA 的载荷值最高 (0.865), 可解释该地区 5.2% 的 PFASs 来源; PC2 中 PFHxA、PFHpA 和 PFPeA 的载荷较高, 可解释 6.3% 来源; PC3 和 PC4 分别为 PFHxS (0.577) 和 PFOA (0.495) 载荷值较高, 可解释 0.1% 和 16.5% 来源; PC5 最高载荷是 PFBA (0.877), 可解释该地区 67.2% 的 PFASs 来源。

由于 PFASs 中有不同来源的典型标志物, 可以归纳出主成分和实际 PFASs 排放来源具有一定的关联性<sup>[58]</sup>。PFOA 主要来源于纺织品阻燃、橡胶品的乳化、食品包装过程和纸类表面处理, 以及灭火剂使用等<sup>[35]</sup>; PFNA 和 PFDA 主要源自于全氟羧酸生产过程的排放<sup>[53]</sup>; PFHxS 主要源自于大气中 PFAS

的降解<sup>[59]</sup>; PFPeA 和 PFHxA 主要来自纺织、造纸和皮革等行业<sup>[60]</sup>; PFUnDA 用于材料中间体的制备<sup>[61]</sup>; PFHpA 主要用于表面活性剂。PFBS 和 PFBA 可能来源于工业生产中电化学氟化过程<sup>[52]</sup>。因此 PC1 可解释来自材料中间体制备和全氟羧酸生产过程; PC2 可解释来自纺织、造纸和皮革等行业和表面活性剂; PC3 可解释来自大气沉降; PC4 来自纺织品阻燃、橡胶品的乳化、食品包装过程和纸类表面处理, 以及灭火剂使用等。PC5 可解释来自工业生产中的电化学氟化过程。从空间分布上看, PC5 中 PFBA 高值区域位于研究区南部沿海区域, 周围电镀化工较多。PC4 中 PFOA 高值区域位于滨海新区入海口区域, 附近化工产业聚集。其他未在因子分析中归类的 PFASs, 如 PFOS 主要应用于石化行业、五金电镀防雾剂和电子产品清洗等行业<sup>[40]</sup>。

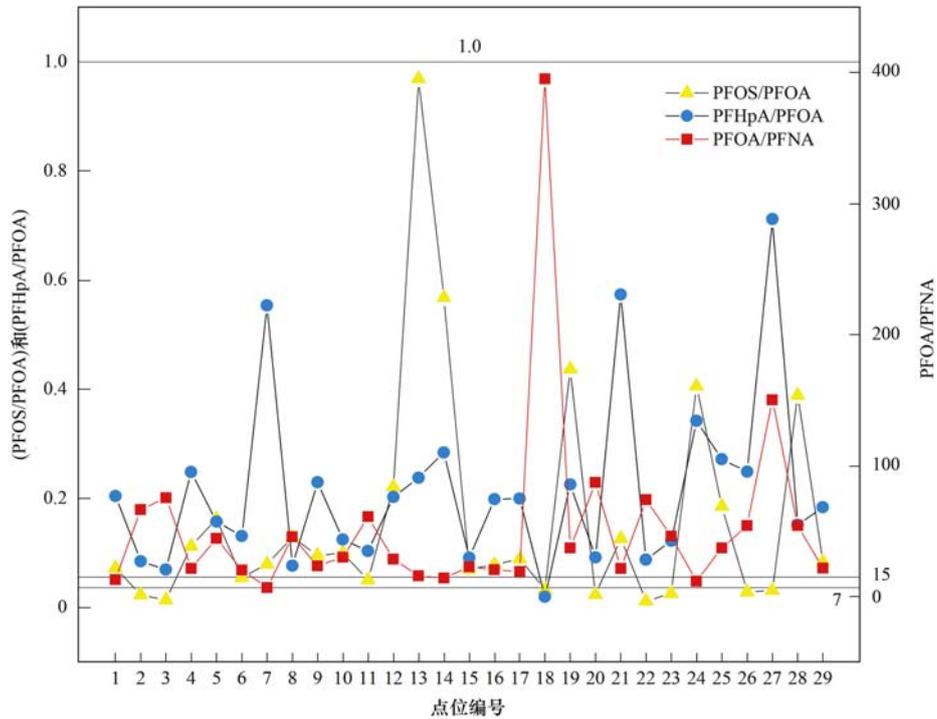


图 6 样品中 PFOS/PFOA、PFOA/PFNA 和 PFHpA/PFOA 的比值  
Fig. 6 Ratios of PFOS/PFOA, PFOA/PFNA, and PFHpA/PFOA of samples

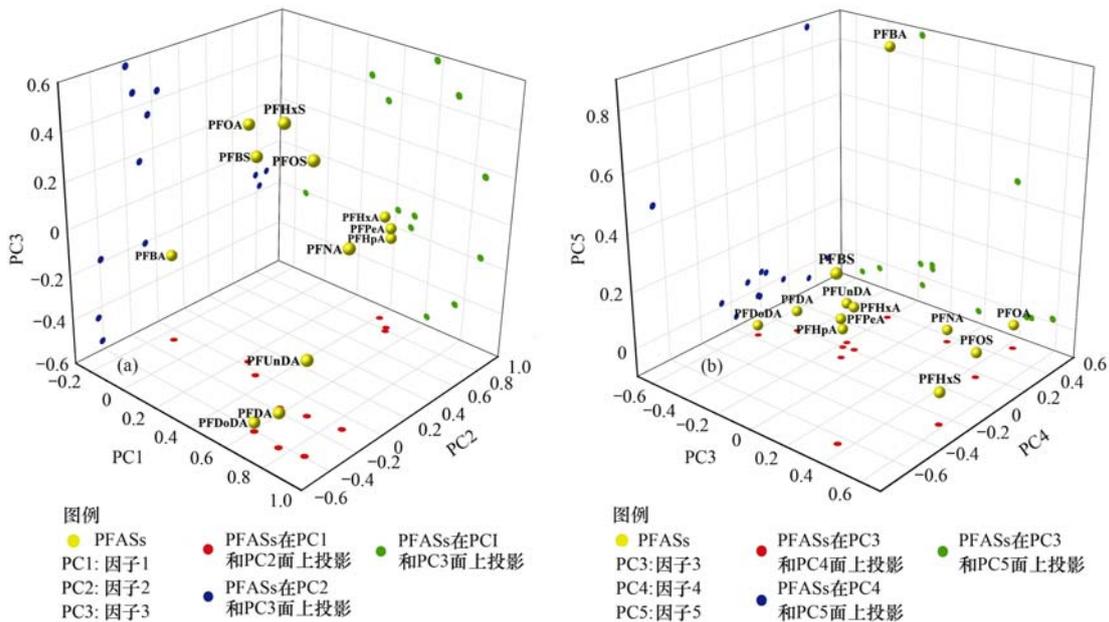


图 7 主成分分析的因子得分和荷载图

Fig. 7 Factor score and loading plot of PCA analysis

### 3 风险评价

目前针对 PFASs 的 RQ 研究参数较为缺乏,而且在全国范围来看,针对 PFOS、PFOA 和 PFBA 的关注度较高且应用领域广泛,本研究根据文献[42, 62]采用较为严苛的 PNEC 值对 PFOS、PFOA 和 PFBA 进行生态风险评价,PFOS、PFOA 和 PFBA 的 PNEC 值分别取1 000、100 000和7 000  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

生态风险评价结果显示天津市 PFOS、PFOA 和 PFBA 的 RQ 值均小于 0.1(图 8),表明研究区域水体 PFOS、PFOA 和 PFBA 的生态环境风险较小.于桥水库(7 号点位)、尔王庄水库进水(10 号点位)、北塘水库(17 号点位)和备用水源地北大港水库(14 号点位)是天津的 4 个饮用水水源库区,其健康风险的评价结果均小于 0.1(表 3),说明天津水源健康风险较低.此结果与 2019 年在天津市水源库

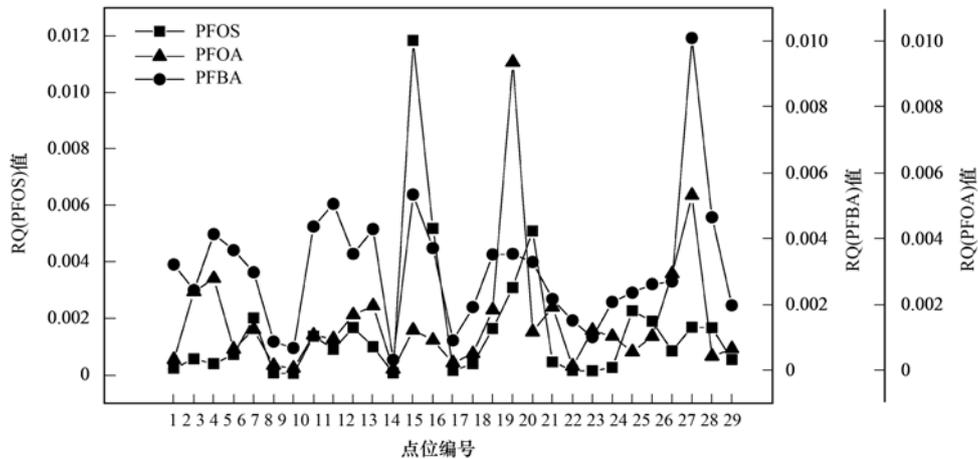


图8 水体中 PFASs 的生态风险值(RQ 值)

Fig. 8 RQ values of PFASs in the water

区的健康风险评价结果相同,天津市饮用水水源地库区尚不会对人类健康产生影响<sup>[37]</sup>.从 RQ 值和水源地 HR 值来看,生态健康风险不大,但 PFASs 长期暴露的直接摄入和生物积累风险不可忽视<sup>[63]</sup>.由于参考资料的缺乏,以及该风险评价方法较为简单,且仅对水体中 PFOS、PFOA 和 PFBA 进行了评价,其余单体并未评价,也没有考虑复杂环境风险情况.

表3 天津市水源地库区 PFASs 的 HR 值

Table 3 HR value of PFASs in the water source reservoir area of Tianjin

PFASs	HR 值 $\times 10^{-3}$			
	点位 7	点位 10	点位 14	点位 17
PFOS	0.02	0.64	1.98	6.29
PFOA	0.10	2.57	1.39	2.80

基于水体和土壤环境介质,与多个国家和地区各相关标准进行比较<sup>[64]</sup>,结合表 2 和表 4,天津市河流水体中 PFASs 的 PFBA、PFOA 和 PFOS 的最高值分别是 37.36、93.53 和 11.85  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,土壤中为 61.34、10.61 和 1.43  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .可以看出,天津市水体和土壤中 PFOS 和 PFBA 的最高值都低于国家级相关标准,符合地表水、饮用水和土壤的标准.然而,随着人类对 PFASs 毒性认知的发展,近几年全球制定 PFASs 相关标准越来越严格.本研究河流水体中 PFOA 的最高值明显高于 USEPA、明尼苏达州和佛蒙特州相关地区地表水标准(表 4),表明需加强全氟化合物的风险管控和减排措施.

表4 PFASs 水体及土壤标准<sup>1)</sup>

Table 4 Guideline values for PFASs in water and soils

环境介质	国家/地区	标准值名称	PFOA	PFOS	PFBA	年份	文献
地表水	中国	CMC/CCC	$2.50 \times 10^7 / 2.90 \times 10^6$	$2.10 \times 10^4 / 500$		2014	[65]
	美国	CMC/CCC	$4.55 \times 10^7 / 3.52 \times 10^6$	$3.78 \times 10^6 / 2.50 \times 10^5$		2010	[66]
	USEPA	Provisional health advisory	70 <sup>2)</sup>	70 <sup>2)</sup>		2016	[67]
	明尼苏达州	Chronic health risk limit	35	300	7 000	2015	[68]
	佛蒙特州	Interim groundwater enforcement standard	20 <sup>3)</sup>	20 <sup>3)</sup>		2016	[69]
饮用水	加拿大	Drinking water screening values	200	600	30 000	2018	[70]
	德国	Health-related indication values	300	300	7 000	2010	[71]
		Further provision	300	300		2009	[72]
	英国	Potential danger to human health	5 000	1 000		2009	[72]
沉积物	中国	基于欧盟化学物质风险评价技术指导文件(TGD)	2 060	67 000		2013	[73]
土壤	中国	基于欧盟化学物质风险评价技术指导文件(TGD)	190	39 000		2013	[73]

1) PFASs 对应单位,水体: $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,沉积物及土壤: $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 2) 根据 USEPA 对 PFOA 和 PFOS 的规定,当饮用水中同时存在 PFOS 和 PFOA 时,两者的综合浓度不得超过  $70 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 3) 根据佛蒙特州对地下水保护规定,当地下水中同时存在 PFOS 和 PFOA 时,两者的综合浓度不得超过  $20 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$

## 4 结论

(1) 天津市河流水体和土壤样品中  $\sum$  PFASs 含量范围分别是  $3.93 \sim 357.85 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $4.60 \sim$

$63.85 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ,都以 PFBA 为主要组分(贡献率分别为 37% 和 67%); 结果表明 PFBA 作为长链全氟化物典型的替代物之一,其在天津工业发展中使用比例在不断提高,是全氟化合物生产和使用转向短链

产品的一个重要的指示。

(2)天津市河流水体和土壤中 PFASs 存在空间差异性,都表现为东部滨海区域比西部高,其中滨海新区 PFASs 含量最高,受到滨海新区众多的全氟化合物应用行业(如电镀工业等)的影响。

(3)来源分析结果显示水体中的 PFASs 主要来源是前驱体降解,少数区域的 PFASs 源于生产的直接排放,然而大气沉降影响较小。主成分分析表明橡胶品的乳化、食品包装过程和纸类表面处理和灭火剂使用,以及工业生产中电化学氟化过程是研究区土壤中 PFASs 的主要来源。

(4)研究区内水体和土壤中 PFASs 暴露浓度较低,尚处于较低的生态健康风险水平。综合各国各地区的相应标准,研究区河流中 PFOA 仍需要加强风险管控。

致谢:感谢张梦、周云桥、王聪、张毅和李华富等在采样和实验方面提供帮助。

#### 参考文献:

- [1] Zhang M, Wang P, Lu Y L, *et al.* Bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in vegetables from the largest vegetable production base of China [J]. *Environment International*, 2020, **135**, doi: 10.1016/j.envint.2019.105347.
- [2] Lindstrom A B, Strynar M J, Libelo E L, *et al.* Polyfluorinated compounds: past, present, and future [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(19): 7954-7961.
- [3] Ahrens L. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, **13**(1): 20-31.
- [4] Dreyer A, Weinberg I, Temme C, *et al.* Polyfluorinated compounds in the atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: Evidence for a global distribution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(17): 6507-6514.
- [5] 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.
- [6] Bao J, Liu W, Liu L, *et al.* Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China [J]. *Chemosphere*, 2010, **80**(2): 123-130.
- [7] 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.
- [8] Wang T, Wang Y W, Liao C Y, *et al.* Perspectives on the inclusion of perfluorooctane sulfonate into the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(14): 5171-5175.
- [9] Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, *et al.* Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(1): 32-44.
- [10] Pan Y Y, Shi Y L, Wang J M, *et al.* Pilot investigation of perfluorinated compounds in river water, sediment, soil and fish in Tianjin, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, **87**(2): 152-157.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 郑宇, 路国慧, 邵鹏威, 等. 青藏高原东部过渡区水环境中全氟化合物的分布特征 [J]. *环境化学*, 2020, **39**(5): 1192-1201.  
Zheng Y, Lu G H, Shao P W, *et al.* Level and distribution of perfluorinated compounds in snow and water samples from the transition zone in eastern Qinghai-Tibet [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, **39**(5): 1192-1201.
- [16] Saleeby B, Shimizu M S, Garcia R I S, *et al.* Isomers of emerging per- and polyfluoroalkyl substances in water and sediment from the Cape Fear River, North Carolina, USA [J]. *Chemosphere*, 2021, **262**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128359.
- [17] Labadie P, Chevreuril 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.
- [18] Senthilkumar K, Ohi E, Sajwan K, *et al.* Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, **79**(4): 427-431.
- [19] Lorenzo M, Campo J, Farré M, *et al.* Perfluoroalkyl substances in the Ebro and Guadalquivir river basins (Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **540**: 191-199.
- [20] Loos R, Locoro G, Huber T, *et al.* Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy [J]. *Chemosphere*, 2008, **71**(2): 306-313.
- [21] Duong H T, Kadokami K, Shirasaka H, *et al.* Occurrence of perfluoroalkyl acids in environmental waters in Vietnam [J]. *Chemosphere*, 2015, **122**: 115-124.
- [22] Li L, Zheng H Y, Wang T Y, *et al.* Perfluoroalkyl acids in surface seawater from the North Pacific to the Arctic Ocean: contamination, distribution and transportation [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **238**: 168-176.
- [23] MacInnis J J, Lehnerr I, Muir D C G, *et al.* Characterization of perfluoroalkyl substances in sediment cores from High and Low Arctic lakes in Canada [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **666**: 414-422.
- [24] Milinovic J, Lacorte L, Vidal M, *et al.* Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **511**: 63-71.
- [25] Li F, Zhang C J, Qu Y, *et al.* Quantitative characterization of short- and long-chain perfluorinated acids in solid matrices in Shanghai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, **408**(3): 617-623.
- [26] Jones K C, de Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science [J]. *Environmental Pollution*, 1999, **100**(1-

- 3); 209-221.
- [27] Rich C D, Blaine A C, Hundal L, *et al.* Bioaccumulation of perfluoroalkyl acids by earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to contaminated soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(2): 881-888.
- [28] Yao Y M, Chang S, Zhao Y Y, *et al.* Per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) in the urban, industrial, and background atmosphere of Northeastern China coast around the Bohai Sea: occurrence, partitioning, and seasonal variation [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **167**: 150-158.
- [29] 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.
- [30] 陈春丽, 王铁宇, 吕永龙, 等. 河流及污水处理厂全氟化合物排放估算 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(4): 1073-1080.
- Chen C L, Wang T Y, Lü Y L, *et al.* Estimation of perfluorinated compounds emissions from major rivers and wastewater treatment plants in China [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(4): 1073-1080.
- [31] 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.
- [32] Meng J, Wang T Y, Song S, *et al.* Tracing perfluoroalkyl substances (PFASs) in soils along the urbanizing coastal area of Bohai and Yellow Seas, China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **238**: 404-412.
- [33] 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.
- [34] 胡国成, 郑海, 张丽娟, 等. 珠江三角洲土壤中全氟化合物污染特征研究 [J]. *中国环境科学*, 2013, **33**(S1): 37-42.
- Hu G C, Zheng H, Zhang L J, *et al.* Contamination characteristics of perfluorinated compounds in soil from Pearl River Delta, South China [J]. *China Environmental Science*, 2013, **33**(S1): 37-42.
- [35] 张鸿, 赵亮, 何龙, 等. 不同功能区表层土中全氟化合物污染指纹及其来源解析 [J]. *环境科学*, 2014, **35**(7): 2698-2704.
- Zhang H, Zhao L, He L, *et al.* Pollution fingerprints and sources of perfluorinated compounds in surface soil of different functional areas [J]. *Environmental Science*, 2014, **35**(7): 2698-2704.
- [36] 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.
- 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.
- [37] 李法松, 倪卉, 黄涵宇, 等. 安徽省部分城市土壤中全氟化合物空间分布及来源解析 [J]. *环境科学*, 2017, **38**(1): 327-332.
- Li F S, Ni H, Huang H Y, *et al.* Spatial distribution and source of perfluorinated compounds in urban soil from part of cities in Anhui province, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(1): 327-332.
- [38] 孟晶, 王铁宇, 王佩, 等. 淮河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征 [J]. *环境科学*, 2013, **34**(8): 3188-3194.
- Meng J, Wang T Y, Wang P, *et al.* Spatial distribution and composition of perfluorinated compounds in soils around the Huaihe River [J]. *Environmental Science*, 2013, **34**(8): 3188-3194.
- [39] 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): 74-79.
- [40] Sun R, Wu M H, Tang L, *et al.* Perfluorinated compounds in surface waters of Shanghai, China: source analysis and risk assessment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, **149**: 88-95.
- [41] Sun Z Y, Zhang C J, Yan H, *et al.* Spatiotemporal distribution and potential sources of perfluoroalkyl acids in Huangpu River, Shanghai, China [J]. *Chemosphere*, 2017, **174**: 127-135.
- [42] 杜国勇, 蒋小萍, 卓丽, 等. 长江流域重庆段水体中全氟化合物的污染特征及风险评价 [J]. *生态环境学报*, 2019, **28**(11): 2266-2272.
- Du G Y, Jiang X P, Zhuo L, *et al.* Distribution characteristics and risk assessment of perfluorinated compounds in surface water from Chongqing section of the Yangtze River [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, **28**(11): 2266-2272.
- [43] Domingo J L. Health risks of dietary exposure to perfluorinated compounds [J]. *Environment International*, 2012, **40**: 187-195.
- [44] 乔肖翠, 赵兴茹, 郭睿, 等. 典型岩溶区水环境中全氟化合物分布特征及风险评价 [J]. *环境科学研究*, 2019, **32**(12): 2148-2156.
- Qiao X C, Zhao X R, Guo R, *et al.* Distribution characteristics and risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in water environment in typical karst region [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2019, **32**(12): 2148-2156.
- [45] 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.
- [46] 朴海涛, 陈舒, 焦杏春, 等. 大运河丰水期水体中全氟化合物的分布 [J]. *中国环境科学*, 2016, **36**(10): 3040-3047.
- Piao H T, Chen S, Jiao X C, *et al.* Geographical distribution of perfluorinated compounds in waters along the Grand Canal during wet season [J]. *China Environmental Science*, 2016, **36**(10): 3040-3047.
- [47] 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.
- [48] 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.
- [49] 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.
- [50] 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. Concentrations 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 等. 东江流域表层土中全氟化合物的空间分布及来源解析[J]. *地球与环境*, 2015, **43**(3): 302-307.
- Liu B L, Zhang H, Xie L W, *et al.* Spatial distribution and source of perfluorinated compounds in surface soils around the Dongjiang River[J]. *Earth and Environment*, 2015, **43**(3): 302-307.
- [54] 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.
- [55] 史瑞, 毛若愚, 张梦, 等. 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[J]. *环境科学*, 2021, **42**(2): 663-672.
- Shi R, Mao R Y, Zhang M, *et al.* Distribution, sources and ecological risks of polyfluoroalkyl substances in the surface water of the Wuliangshui watershed [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 663-672.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] 黄楚珊, 马鹏程, 王小娇, 等. 云南省会泽县农田土壤中全氟化合物污染特征研究[J]. *生态毒理学报*, 2017, **12**(6): 233-241.
- Huang C S, Ma P C, Wang X J, *et al.* Contamination characteristics of perfluorinated compounds in farmland soil from Huize County of Yunnan Province, China[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, **12**(6): 233-241.
- [59] Li J, Del Vento S, Schuster J, *et al.* Perfluorinated compounds in the Asian atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(17): 7241-7248.
- [60] 何宗健, 甘甜, 彭希珑, 等. 环鄱阳湖城市污水处理厂污泥中全氟化合物的污染特征[J]. *南昌大学学报(工科版)*, 2020, **42**(2): 103-108.
- He Z J, Gan T, Peng X L, *et al.* Pollution characteristics of perfluorinated compounds in sludge from urban wastewater treatment plants around Poyang Lake[J]. *Journal of Nanchang University (Engineering & Technology)*, 2020, **42**(2): 103-108.
- [61] Xiao F, Halbach T R, Simcik M F, *et al.* Input characterization of perfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants: source discrimination by exploratory data analysis[J]. *Water Research*, 2012, **46**(9): 3101-3109.
- [62] 夏小雨, 吴明红, 徐刚, 等. 上海特征性点源周边环境水体中全氟化合物的环境行为特性[J]. *上海大学学报*, 2019, **25**(2): 266-274.
- Xia X Y, Wu M H, Xu G, *et al.* Distribution and profiles of perfluorinated compounds in surrounding surface water around a specific point-source in Shanghai [J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 2019, **25**(2): 266-274.
- [63] Blaine A C, Rich C D, Sedlako E M, *et al.* Perfluoroalkyl acid uptake in lettuce (*Lactuca sativa*) and strawberry (*Fragaria ananassa*) irrigated with reclaimed water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(24): 14361-14368.
- [64] 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.
- 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.
- [65] Yang S W, Xu F F, Wu F C, *et al.* Development of PFOS and PFOA criteria for the protection of freshwater aquatic life in China [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, **470-471**: 677-683.
- [66] Giesy J P, Naile J E, Khim J S, *et al.* Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals [A]. In: Whitacre D M (Ed.). *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* [M]. New York: Springer, 2010.
- [67] USEPA. Drinking water health advisories for PFOA and PFOS [EB/OL]. <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/drinking-water-health-advisories-pfoa-and-pfos>, 2019-10-22.
- [68] MECDC. Maximum Exposure Guidelines (MEGs) for drinking water [EB/OL]. <https://www.maine.gov/dhhs/mecdc/environmental-health/eohp/wells/documents/megtable2016.pdf>, 2019-10-22.
- [69] DEC. Groundwater protection rule and strategy [EB/OL]. [https://dec.vermont.gov/sites/dec/files/documents/gwprsAdoptedDec12\\_2016.pdf](https://dec.vermont.gov/sites/dec/files/documents/gwprsAdoptedDec12_2016.pdf), 2019-10-22.
- [70] Health Canada. Drinking water screening values: perfluoroalkylated substances [EB/OL]. <http://publications.gc.ca/site/fra/listeAcquisitionHebdomadaire/liste/2018/18-05/20180129-20180202.html/H144-47-2017-eng.pdf>, 2019-10-22.
- [71] Wilhelm M, Bergmann S, Dieter H H. Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2010, **213**(3): 224-232.
- [72] DWI. Guidance on the water supply (water quality) regulations 2000 specific to PFOS (perfluorooctane sulphonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) concentrations in drinking water [EB/OL]. [https://cdn.ports.je/web/10\\_2009annex.pdf](https://cdn.ports.je/web/10_2009annex.pdf), 2019-10-22.
- [73] 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

Characteristics and Control Strategies on Summertime Peak Ozone Concentration in Shanghai .....	YAN Ru-sha, WANG Hong-li, HUANG Cheng, <i>et al.</i>	(3577)
Characteristics and Sources of VOCs at Different Ozone Concentration Levels in Tianjin .....	WANG Wen-mei, GAO Jing-yun, XIAO Zhi-mei, <i>et al.</i>	(3585)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Atmospheric VOCs During Ozone Pollution Period in the Main Urban Area of Chongqing .....	LI Ling, LI Zhen-liang, ZHANG Dan, <i>et al.</i>	(3595)
Emission Characteristics and Atmospheric Chemical Reactivity of Volatile Organic Compounds(VOCs) in Automobile Repair Industry .....	CHEN Peng, ZHANG Yue, ZHANG Liang, <i>et al.</i>	(3604)
Analysis of the Continuous Heavy Pollution Process in the Winter of 2016 in Beijing, Tianjin, and Hebei .....	MAO Ye, ZHANG Heng-de, ZHU Bin	(3615)
Evaluation of Air Pollution Characteristics and Air Quality Improvement Effect in Beijing and Chengdu .....	DANG Ying, ZHANG Xiao-ling, RAO Xiao-qin, <i>et al.</i>	(3622)
Chemical Components and Sources of PM <sub>2.5</sub> and Their Evolutive Characteristics in Zhengzhou .....	ZHAO Xiao-nan, WANG Shen-bo, YANG Jie-ru, <i>et al.</i>	(3633)
High-frequency Responses to the COVID-19 Shutdown of Heavy Metal Elements in PM <sub>2.5</sub> in Shanghai .....	CHENG Kai, CHANG Yun-hua, KUANG Ya-qiong, <i>et al.</i>	(3644)
Analysis of Ultraviolet Aerosol Index in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area .....	DUAN Jia-le, JU Tian-zhen, HUANG Rui-nui, <i>et al.</i>	(3652)
Vehicle Air Pollutant Emission Inventory and Characterization in Henan Province from 2016 to 2019 .....	GAO Dan-dan, YIN Sha-sha, GU Xing-ke, <i>et al.</i>	(3663)
Characterization and Exposure Risk Assessment of Non-phthalate Plasticizers in House Dust from Guangzhou .....	LIU Xiao-tu, PENG Chang-feng, CHEN Da, <i>et al.</i>	(3676)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Polyfluoroalkyl Substances in Main Rivers and Soils of Tianjin .....	WU Qian-qian, WU Qiang, SONG Shuai, <i>et al.</i>	(3682)
Differentiation of Hydrogen and Oxygen Isotopes in the Water Source Treatment Wetlands of Stream Networks .....	YANG Ting, WANG Yang, XU Jing-yi, <i>et al.</i>	(3695)
Characterizing Sources and Composition of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Key Drinking Water Reservoir Lake Tianmu .....	ZHOU Lei, ZHOU Yong-qiang, ZHANG Yun-lin, <i>et al.</i>	(3709)
Sources and Optical Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Different Types of Urban Water Bodies .....	YU Xiao-qin, CUI Yang, CHEN Hui-min, <i>et al.</i>	(3719)
Temporal and Spatial Evolution Characteristics of DOM Spectra in Sediment Interstitial Water in Typical Zones of Baiyangdian Lake .....	ZHOU Shi-lei, CHEN Zhao-ying, ZHANG Tian-na, <i>et al.</i>	(3730)
Sources and Spatial Variation of Dissolved Organic Matter in Summer Water of Inflow Rivers Along Chaohu Lake Watershed .....	NING Cheng-wu, BAO Yan, HUANG Tao, <i>et al.</i>	(3743)
Spatio-temporal Distribution Characteristics and Driving Factors of Zooplankton in Hongze Lake .....	CHEN Ye, PENG Kai, ZHANG Qing-ji, <i>et al.</i>	(3753)
Effects of Farming Practices on Soil Nitrogen and Phosphorus Concentrations and Its Loss in the Drawdown Area of the Tributary Embayment of the Three Gorges Reservoir .....	LUO Fang, LU Lun-hui, LI Zhe, <i>et al.</i>	(3763)
Temporal and Spatial Evolution of Non-point Source Pollution Load of Total Nitrogen in Tuojiang River Basin .....	XIAO Yu-ting, YAO Jing, CHEN Shu, <i>et al.</i>	(3773)
Microplastic-Induced Alterations to Antibiotic Resistance Genes in Seawater .....	ZHOU Shu-yi-dan, ZHU Yong-guan, HUANG Fu-yi	(3785)
Enrichment of Antibiotic Resistant Bacteria and Antibiotic Resistance Genes by Sulfamethoxazole in the Biological Treatment System of Mariculture Wastewater .....	WANG Jin-peng, ZHAO Yang-guo, HU Yu-bo	(3791)
Optimization of Tidal-Combined Flow Constructed Wetland System and Its Removal Effect on Antibiotic Resistance Genes .....	CHENG Yu-xiao, WU Dan, CHEN Quan-le, <i>et al.</i>	(3799)
Temporal-spatial Distribution and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil of Xiangxi Bay in Three Gorges Reservoir Area .....	HUANG Ying-ping, JIN Lei, ZHU Can, <i>et al.</i>	(3808)
Spatial Distribution Pattern and Influencing Factors of Industrial Pollution Emissions in Yangtze River Economic Belt .....	LI Yun-yi, LIU Li-ping, LIU Yuan-yuan	(3820)
Aging Process and DOC Analysis of Four Different Types of Plastic Particles in Freshwater Systems .....	LI Wan-yi, LIU Zhi-lin, MIAO Ling-zhan, <i>et al.</i>	(3829)
Promotion and Mechanisms of DOM on Copper Adsorption by Suspended Sediment Particles .....	DING Xiang, LI Zhong-wu, XU Wei-hua, <i>et al.</i>	(3837)
Transformation Characteristics of Dissolved Organic Matter During UV/Chlorine Treatment of Municipal Secondary Effluent .....	WANG Xue-ning, ZHANG Bing-liang, PAN Bing-cai	(3847)
Effects of Different Nitrite Generation on the Short-cut Nitrification Denitrifying Phosphorus Removal Granules System .....	WANG Wen-qi, LI Dong, GAO Xin, <i>et al.</i>	(3858)
Ammonia Nitrogen Removal Performance with Parallel Operation of Conventional and Inverted A <sup>2</sup> /O Sewage Treatment Processes in Winter .....	LI Jin-cheng, GUO Ya-ni, QI Rong, <i>et al.</i>	(3866)
Diversity and PICRUSt2-based Predicted Functional Analysis of Bacterial Communities During the Start-up of ANAMMOX .....	YAN Bing, FU Jia-qi, XIA Song, <i>et al.</i>	(3875)
Microbial Community Structure of Activated Sludge and Its Response to Environmental Factors .....	MA Qie-qie, YUAN Ling-jiang, NIU Ze-dong, <i>et al.</i>	(3886)
Distribution and Sources of Microplastics in Farmland Soil Along the Fenhe River .....	ZHU Yu-en, WEN Han-xuan, LI Tang-hui-xian, <i>et al.</i>	(3894)
Source Apportionment of Soil PAHs in Lanzhou Based on GIS and APCS-MLR Model .....	GUAN Xian-xian, ZHOU Xiao-ping, LEI Chun-ni, <i>et al.</i>	(3904)
Migration, Transformation Characteristics, and Ecological Risk Evaluation of Heavy Metal Fractions in Cultivated Soil Profiles in a Typical Carbonate-Covered Area .....	TANG Shi-qi, LIU Xiu-jin, YANG Ke, <i>et al.</i>	(3913)
Effect of Elevated CO <sub>2</sub> on N <sub>2</sub> O Emissions from Different Rice Cultivars in Rice Fields .....	YU Hai-yang, HUANG Qiong, WANG Tian-yu, <i>et al.</i>	(3924)
Effects of Coconut Chaff Biochar Amendment on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Paddy Fields in Hot Areas .....	WANG Zi-jun, WANG Hong-hao, LI Jin-qiu, <i>et al.</i>	(3931)
Effects of Biochar Addition Under Different Water Management Conditions on N <sub>2</sub> O Emission From Paddy Soils in Northern Hainan .....	WANG Hong-hao, TAN Meng-yi, WANG Zi-jun, <i>et al.</i>	(3943)
Ecological Effects of Species Diversity on Plant Growth and Physico-Chemical Properties in a Pb-Zn Mine Tailings .....	YANG Sheng-xiang, CAO Jian-bing, LI Feng-mei, <i>et al.</i>	(3953)
Investigation of Dominant Plants and Analysis of Ecological Restoration Potential in Lailishan Tin Tailings .....	QIN Fu-rong, ZHANG Shi-ying, XIA Yun-sheng, <i>et al.</i>	(3963)
Responses of Different Degradation Stages of Alpine Wetland on Soil Microbial Community in the Yellow River Source Zone .....	LIN Chun-ying, LI Xi-lai, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i>	(3971)
Effects of Straw Returning with Chemical Fertilizer on Soil Enzyme Activities and Microbial Community Structure in Rice-Rape Rotation .....	JIN Yu-ting, LI Xian-fan, CAI Ying, <i>et al.</i>	(3985)
Shifts in Rhizosphere Bacterial Community Structure, Co-occurrence Network, and Function of <i>Miscanthus</i> Following Cadmium Exposure .....	CHEN Zhao-jin, LIN Li-an, LI Ying-jun, <i>et al.</i>	(3997)
Investigation of Soil Fungal Communities and Functionalities within Karst Paddy Fields .....	ZHOU Jun-bo, JIN Zhen-jiang, XIAO Xiao-yi, <i>et al.</i>	(4005)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Cd and Pb in Tiered Soil Profiles from a Zinc Smelting Site .....	LIU Ling-qing, XIAO Xi-yuan, GUO Zhao-hui, <i>et al.</i>	(4015)
Influence of Different Soil Conditioner on the Transfer and Transformation of Cadmium and Phthalate Esters in Soil .....	WANG Can, ZHANG Yu-hang, HE Ming-jing, <i>et al.</i>	(4024)
Immobilization Mechanism of Four Types of Amendments on Cu and Cd in Polluted Paddy Soil .....	DING Yuan, AO Shi-ying, CHEN Yi-hong, <i>et al.</i>	(4037)
Foliar Application of L-Cysteine: Effects on the Concentration of Cd and Mineral Elements in Rice .....	ZHANG Ya-hui, WANG Chang-rong, LIU Yue-min, <i>et al.</i>	(4045)
Effect of Cadmium Stress on Phytochelatins in <i>Amaranthus hypochondriacus</i> L. During Different Growth Periods .....	LIU Jia-xin, CHEN Wen-qing, YANG Li, <i>et al.</i>	(4053)
Evolution of Material Metabolism in China's Pulp and Paper Industry .....	LIU Xin, YANG Tao, WU Hui-jun, <i>et al.</i>	(4061)