

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征

陈其永, 郜允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年9月

第43卷 第9期
Vol.43 No.9

目次

2000~2018年我国大气重金属沉降通量时空变化特征	陈其永, 郇允兵, 倪润祥, 潘瑜春, 阎跃观, 杨晶, 刘孝阳, 顾晓鹤(4413)
面向二/三维城市形态指标的PM _{2.5} 浓度调控模拟	李莎, 邹滨, 刘宁, 冯徽徽, 陈军, 张鸿辉(4425)
减排背景下成都大气PM _{2.5} 碳质组分特征	陈璐瑶, 于阳春, 黄小娟, 董贵明, 张军科(4438)
青岛秋冬季PM ₁ 中金属元素污染特征及健康风险评估	刘子杨, 张宜升, 张厚勇, 马子轸, 陶文鑫, 王娇, 薛莲, 彭倩倩, 杜金花, 赵娇娇, 彭亮, 孙英杰(4448)
港口地区大气PM _{2.5} 中多环芳烃污染特征及来源分析	王鹏程, 杨凌霄, 别淑君, 黄琦, 齐安安, 虞雄, 王滢铭, 徐鹏, 张天琪, 王文兴(4458)
天津市冬季道路颗粒物粒径分布及来源解析	张国涛, 殷宝辉, 白雯宇, 郭丽瑶, 王智宇, 张楠, 郑镇森, 张利文, 杨文, 韩斌, 白志鹏(4467)
北京市生物源一次气溶胶浓度变化特征及影响因素	梁林林, 刘畅, 刘旭艳, 徐婉筠, 张根, 程红兵, 刘雨思(4475)
北京市城区夏季VOCs变化特征分析与来源解析	孟祥来, 孙扬, 廖婷婷, 张琛, 张成影(4484)
东莞工业集中区夏季臭氧污染与非污染期间VOCs组分特征及其来源	周振, 肖林海, 费蕾蕾, 余纬, 林满, 黄筠筠, 张智胜, 陶俊(4497)
生活垃圾填埋场恶臭污染的时空变化与膜阻隔效果	何品晶, 李健晨, 吕凡, 章骅, 邵立明(4506)
不同年份太湖水域全氟化合物健康风险源解析对比	武婷, 孙善伟, 樊境朴, 鲁富蕾, 郭昌胜, 徐建(4513)
沱江流域典型及新兴全氟/多氟化合物的污染特征及来源解析	宋娇娇, 汪艺梅, 孙静, 方淑红(4522)
白洋淀不同类型水体表层沉积物重金属的赋存形态及风险	许梦雅, 张超, 单保庆, 刘操(4532)
喹诺酮类抗生素在城市典型水环境中的分配系数及其主要环境影响因子	剧泽佳, 付雨, 赵鑫宇, 陈慧, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐(4543)
石家庄地下水中喹诺酮类抗生素生态风险及其与环境因子的相关性	陈慧, 剧泽佳, 赵鑫宇, 付雨, 崔建升, 张璐璐(4556)
不同淹水环境下湖泊沉积物DOM的特征与来源	陈佳, 李忠武, 金昌盛, 文佳骏, 聂小东, 王磊(4566)
晋城市沁河流域秋季浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系	高梦蝶, 李艳粉, 李艳利, 孙昂, 田爽, 张春晖, 耿亚平, 李林霞(4576)
不同配置绿色屋顶径流水质特征及综合评价	章孙逊, 张守红, 闫婧, 王任重远, 杨航(4587)
紫外光化过硫酸盐降解磷酸氯喹	李阳, 许玻琨, 邓琳, 罗伟(4597)
微气泡臭氧氧化预处理实际制药废水去除SS和有机性能	刘春, 陈蕊, 张静, 杨旭, 陈晓轩, 郭延凯, 武明泽, 庞勃(4608)
废水排放对近海环境中抗生素抗性基因和微生物群落的影响	陈嘉瑜, 苏志国, 姚鹏城, 黄备, 张永明, 温东辉(4616)
生物炭和秸秆还田对微咸水滴灌棉田土壤真菌群落结构多样性的影响	郭晓雯, 陈静, 鲁晓宇, 李远, 陶一凡, 闵伟(4625)
有机物料投入对喀斯特地区土壤磷素赋存形态与含 $phoD$ 基因细菌群落的影响	夏鑫, 乔航, 孙琪, 刘坤平, 陈香碧, 何寻阳, 胡亚军, 苏以荣(4636)
煤矿矿区复垦植被类型对土壤微生物功能基因和酶活的影响	宁岳伟, 刘勇, 张红, 李君剑(4647)
生物炭施用对黄壤土壤养分及酶活性的影响	袁访, 李开钰, 杨慧, 邓承佳, 梁红, 宋理洪(4655)
黄河源区斑块化退化高寒草甸土壤细菌群落多样性变化	孙华方, 李希来, 金立群, 赵玉蓉, 李成一, 张静, 宋梓涵, 苏晓雪, 刘凯(4662)
模拟氮沉降对三江平原小叶章湿地土壤微生物碳源利用能力的影响	翁晓虹, 隋心, 李梦莎, 刘赢男, 张荣涛, 杨立宾(4674)
石家庄市土壤中喹诺酮类抗生素空间分布特征及其与微生物群落相关性	赵鑫宇, 剧泽佳, 陈慧, 付雨, 宋圆梦, 赵波, 张纪媛, 卢梦洪, 崔建升, 张璐璐(4684)
典型氧化还原环境中微塑料表面的微生物群落组成特征与构建机制	龚志伟, 马杰, 苏趋, 林亚楠, 董鑫磊, 周立昌, 王宗平, 郭刚(4697)
作物秸秆材料处理养殖废水中氮的周年去除效果及其对氮循环微生物丰度的影响	刘铭羽, 夏梦华, 蒋磊, 彭健, 陈坤, 赵聪芳, 李希, 孟岑, 曾睿, 王栋, 李裕元, 吴金水(4706)
不同外碳源对尾水极限脱氮性能及微生物群落结构的影响	王伟, 赵中原, 张鑫, 由志鹏, 黄子晋, 彭永臻(4717)
总氮提标改造工程的微生物群落结构分析	李海松, 王柯丹, 陈晓蕾, 阎登科, 许子聪, 胡培基(4727)
IFAS工艺处理南方低碳源污水的泥膜微生物互作规律分析	赫俊国, 江伟勋, 何卓义, 刘新平, 吴世华, 储昭瑞, 冯杰(4736)
黄土高原土地利用方式对微塑料丰度和形态分布的影响	郝永丽, 胡亚鲜, 白晓雄, 郭胜利(4748)
南方丘陵区土壤重金属含量、来源及潜在生态风险评价	王玉, 辛存林, 于爽, 薛红蕾, 曾鹏, 孙平安, 刘凡(4756)
兰州市耕地“五毒”重金属的风险评价与归因分析	张利瑞, 彭鑫波, 马延龙, 康乐, 张妍娥, 王泉灵, 张松林(4767)
石家庄市栾城区农田土壤重金属分布特征及作物风险评价	孟晓飞, 郭俊梅, 杨俊兴, 郑国砥, 陈同斌, 刘杰(4779)
典型城市土壤中重金属锑(Sb)的含量分布特征及风险评价	沈城, 叶文娟, 钱诗颖, 吴健, 朱旭东, 王敏(4791)
有色金属矿业城市典型村镇土壤重金属污染评价及来源解析	汪峰, 黄言欢, 李如忠, 吴鸿飞(4800)
柠檬酸及刈割强化象草修复镉污染土壤的效应	唐棋, 伍港繁, 辜娇峰, 周航, 曾鹏, 廖柏寒(4810)
稻田干湿过程甲基化效率变化与关键影响因素分析	张玥, 李令仪, 文炯, 曾希柏, 苏世鸣(4820)
外源茉莉酸对水稻幼苗根系砷积累及抗逆应答效应	李颜, 黄益宗, 保琼莉, 黄永春, 张盛楠(4831)
秸秆还田配施化肥对土壤养分及冬小麦产量的影响	宋佳杰, 徐郁阳, 白金泽, 于琦, 程伯豪, 冯永忠, 任广鑫(4839)
冬季绿肥对黄土高原旱作春玉米农田土壤温室气体排放的影响	张少宏, 王俊, 方震文, 付鑫(4848)
庞泉沟自然保护区土壤呼吸空间分异性影响因素探测	李晓敏, 严俊霞, 杜自强, 王琰(4858)
小型养殖塘水体中CH ₄ 、CO ₂ 和N ₂ O浓度的时空变化特征及影响因素	石婕, 张弥, 邱吉丽, 万梓文, 赵若男, 谢燕红, 陈明健, 赵佳玉, 肖薇, 刘寿东(4867)
丁基黄药对选矿区土壤吸附铅镉的影响	胡志浩, 郭朝晖, 冉洪珍, 肖细元, 彭驰, 李钰滢(4878)
秸秆生物炭吸附对乙酰氨基酚的机制及其位能分布特征	商岑尧, 顾若婷, 张强, 谢慧芳, 王冰玉(4888)
黄土高原地区生态脆弱性时空变化及其驱动因子分析	张良侠, 樊江文, 张海燕, 周德成(4902)
植物促生菌在重金属生物修复中的作用机制及应用	马莹, 王玥, 石孝均, 陈新平, 李振轮(4911)
《环境科学》征订启事(4512)	《环境科学》征稿简则(4735)
信息	(4696, 4790, 4887)

不同年份太湖水域全氟化合物健康风险源解析对比

武婷¹, 孙善伟², 樊境朴², 鲁富蕾¹, 郭昌胜^{2*}, 徐建²

(1. 天津市生态环境科学研究院, 国家环境保护恶臭污染控制重点实验室, 天津 300191; 2. 中国环境科学研究院环境健康风险评估与研究中心, 北京 100012)

摘要: 基于2010年和2019年太湖水样中全氟化合物(PFASs)的数据, 对比了不同年份水体中PFASs的组分特征、来源和健康风险, 并使用PMF源解析模型分别对2010年和2019年太湖水样中的PFASs进行了源解析, 均识别出3种主要污染源, 分别为涂料制造业(2010年29.59%, 贡献率, 下同, 2019年67.69%)、纺织与电镀业(2010年25.68%, 2019年10.26%)和氟化物加工制造业(2010年44.72%, 2019年22.05%)。利用环境健康风险评估模型对水体中的PFASs(PFOA和PFOS)进行评价, 发现2019年水体中PFASs的致癌风险($2.69E-07$)明显小于2010年的风险值($4.56E-07$), 且鱼类摄入是重要暴露途径。采用PMF-健康风险混合模型解析了3种排放源的健康风险贡献率, 结果表明纺织与电镀业源对健康风险的贡献率最高(2010年64.86%, 2019年92.48%), 其次是涂料制造业源(2010年为31.30%, 2019年为5.04%)和氟化物加工制造业源(2010年3.84%, 2019年2.48%)。相比于2010年, 2019年水体中PFOA和PFOS等组分浓度大大降低, 而PFBS和PFHxS浓度则大幅度升高, 这与中国出台的PFOA和PFOS污染物的管控措施直接相关。建议加强对PFHxS等短链PFASs开展健康风险评估研究, 适时采取合理的污染防控措施。

关键词: 太湖; 全氟化合物(PFASs); PMF模型; 健康风险; 源解析

中图分类号: X524 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)09-4513-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202111235

Comparison of Health Risk from Sources of Perfluoroalkyl Substances in Taihu Lake for Different Years

WU Ting¹, SUN Shan-wei², FAN Jing-pu², LU Fu-lei¹, GUO Chang-sheng^{2*}, XU Jian²

(1. State Key Laboratory on Odor Pollution Control, Tianjin Academy of Eco-Environmental Sciences, Tianjin 300191, China; 2. Center for Environmental Health Risk Assessment and Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China)

Abstract: Pollution characteristics and spatial distributions of perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water samples were investigated in Taihu Lake in 2010 and 2019, respectively. A hybrid model based on the positive matrix factorization (PMF) and the health risk assessment model were employed for quantifying the contributions of sources to PFASs concentrations and the source risks. The method contained two stages: ① the sources of PFASs were apportioned using the PMF model, and ② the contribution of health risks from each source was quantitatively estimated. Three factors (source categories) were extracted using PMF, including: coating industry sources, textile and electroplating sources, and fluoride-processing industry sources. Their contributions to PFASs concentration were 29.59%, 25.68%, and 44.72% for 2010 and 67.69%, 10.26%, 22.05% for 2019, respectively. The health risk of PFASs in the water assessed by the health risk assessment (HRA) model was $4.56E-07$ for 2010 and $2.69E-07$ for 2019, which was lower than $1E-06$. The source contributions to health risks estimated by the PMF-HRA hybrid model were: 64.86% (2010) and 92.48% (2019) for textile and electroplating sources, 31.30% (2010) and 5.04% (2019) for coating industry sources, and 3.84% (2010) and 2.48% (2019) for fluoride-processing industry sources. For the two years, the concentrations of PFOA and PFOS were reduced significantly, indicating the effective control of their emissions during the past ten years in Taihu Lake. However, it was also shown that the concentrations of PFBS and PFHxS were increased. These findings suggest that the above short chain-PFCs species should be the focus for further control and management, and their health risks should be studied in future research.

Key words: Taihu Lake; perfluoroalkyl substances(PFASs); PMF model; health risk; source apportionment

全氟化合物(perfluoroalkyl substances, PFASs)作为一种新型持久性有机污染物受到了国际广泛的关注和研究。2009年5月的《斯德哥尔摩公约》将全氟辛酸、全氟辛酸盐和全氟辛基磺酰氟列入POPs禁用名单^[1]。由于PFASs具有防水和防油等特点, 且热稳定性较好, 因而被广泛用于泡沫灭火剂、涂料、金属电镀、皮革、合成洗涤剂和造纸等诸多领域^[2~4]。水体环境既是PFASs的汇, 也是重要污染源^[5,6]。PFASs主要通过废水排放进入环境, 目前在地表水^[7~9]、水源水^[10]和饮用水^[11~13]等不同类型水体中均有检出。同时, PFASs具有持久性、生物累积性和毒性(PBT), 可以通过食物链在高等生

物体甚至人体内蓄积, 也可进行远距离传输, 对生态环境和人类健康产生威胁^[14~17]。当前, 我国环境治理模式已从末端治理转向源头管控, 因此, 亟需了解环境中PFASs的来源, 控制相关工业产品生产和原材料使用, 以有效预防或改善环境PFASs污染。但目前针对环境中PFASs的关注点主要集中在污染水平和毒性评估方面^[18~21], 污染来源等相关研究较少。

收稿日期: 2021-11-22; 修订日期: 2022-01-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1803401)

作者简介: 武婷(1982~), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为污染物来源解析及健康风险评估, E-mail: nkwtuting@126.com

* 通信作者, E-mail: guocs@caes.org.cn

此外,针对 PFASs 的潜在的环境健康风险,国际上通常使用风险评估模型进行估算^[22~24].但是,不同 PFASs 组分的毒性效应存在差异^[25],且每个排放源排放 PFASs 的种类也不同^[26~29].部分排放源对 PFASs 总浓度贡献较大,但其健康风险可能较低;而某些排放源对浓度贡献虽低,但健康风险却可能较高.因此有必要考虑不同源排放的 PFASs 组分的特征,开展 PFAS 健康风险源解析,掌握不同排放源对水体中 PFASs 的贡献率水平,为制定行之有效的环境健康风险防范措施奠定基础.

近年来,我国对太湖水体污染进行了管控和治理^[30],水体中的 PFASs 组分、浓度和健康效应发生了较大变化;然而,关于太湖水体中不同年份 PFASs 的来源及健康风险来源对比研究却鲜见报道.基于此,本研究分别在 2010 和 2019 年在太湖进行了水体样品采集,分析前后 10 a 太湖水体中 PFASs 的组分特征和来源,评估太湖水体中全氟化合物的健康风险,解析环境健康风险源及贡献率,以期从环境健康风险角度为 PFASs 排放源的合理管控提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集和处理

本研究于 2010 年 9 月和 2019 年 6 月分别在太湖水域采集了水体样品^[7,31],2010 年针对太湖整个湖体水域共设置 30 个采样点,2019 年共设置了 29 个采样点.采样位置覆盖太湖的东南西北各个方位和太湖湖心区.各采样点采集表层水(水面下 0.5 m),置于聚丙烯瓶中.采集的水样 12 h 内带回实验室,用 0.45 μm 的玻璃纤维膜去除颗粒物,再取 1 L 样品分别加入 5 ng $^{13}\text{C}8\text{-PFOA}$ 和 $^{13}\text{C}4\text{-PFOS}$ 同位素标记物,过 Waters WAX 固相萃取柱(柱子分别用 5 mL 甲醇,5 mL 0.5% 氨水甲醇溶液,5 mL 去离子水预处理),富集完后利用 5 mL 高纯水淋洗,最后用 4 mL 甲醇、4 mL 0.5% 氨水甲醇溶液洗脱.淋洗液氮吹近干,1 mL 甲醇复溶,过 0.22 μm 滤膜后贮存于聚丙烯进样瓶中,待上机.

1.2 化学分析

PFASs 单体混合标准品和 2 种内标物的纯度均大于 98%,购自加拿大 Wellington 公司,具体信息见表 1,甲醇、二氯甲烷、乙酸铵、乙腈和乙酸乙酯均为色谱纯(大于 99%),硫酸为分析纯,购自默克公司.本实验用水为 Milli-Q 纯净水.目标化合物采用液相色谱质谱联用仪(Agilent 1200 液相系统和 Agilent 6410 三重四级杆质谱检测器)进行定量分析,色谱柱为 Eclipse Plus C18 色谱柱(2.1 mm $\times$ 100

mm, 5 μm),进样量为 10 μL .质谱条件为:采用电喷雾负离子源(ESI⁻),多反应监测模式(MRM),离子源温度为 350 $^{\circ}\text{C}$,雾化器(N_2)38 psi;干燥气(N_2)流速 7 mL $\cdot\text{min}^{-1}$,毛细管电压:4 000 eV.

为避免样品提取过程中出现外源性污染,本实验所用器材均选择聚乙烯材质,使用前用丙酮和二氯甲烷淋洗.分析过程中严格控制并避免使用含氟材料.所有的实验容器和装置在使用前均使用超纯水和甲醇进行了前处理.样品前处理过程的质量控制措施包括流程空白样、基质加标样和样品平行样,以保证分析方法的可靠性.流程空白中 4 个高纯水加标平行样标准偏差在 $\pm 15\%$ 以内.全氟化合物的检测使用内标法定量,检测限为信噪比 3:1,定量限为信噪比 10:1.实验方法的定量限为 0.10~0.60 ng $\cdot\text{L}^{-1}$,5 个实际样品中全氟化合物的加标回收率分别为 61%~118%,满足样品分析要求.

1.3 PMF 模型

1.3.1 基本运算

PMF 模型是国内当前应用广泛的源解析受体模型.其基本原理是利用正定矩阵因子分解法对环境样品中污染物各化学组分矩阵($\mathbf{X}$)进行分解,通过迭代计算最终收敛得到因子成分谱矩阵($\mathbf{F}$)和贡献矩阵($\mathbf{G}$),即污染物的主要排放源成分谱及其源贡献.如式(1)所示:

$$\mathbf{E} = \mathbf{X} - \mathbf{GF} \quad (1)$$

式中, $\mathbf{E}(n \times m)$ 为残差矩阵, $\mathbf{F}(p \times m)$ 为源成分谱矩阵; $\mathbf{G}(n \times p)$ 为源贡献矩阵; n 为样品的数目; m 为化学组分的数目; p 为源类的数目.PMF 模型基于加权最小二乘法进行限定和迭代计算,不断地分解受体样本矩阵 $\mathbf{X}$ 来得到最优的矩阵 $\mathbf{G}$ 和 $\mathbf{F}$,最优化目标是使目标函数 Q 最小化.目标函数 Q 定义见式(2):

$$Q(\mathbf{E}) = \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^n (e_{ki}/\sigma_{ki})^2 \quad (2)$$

式中, e_{ki} 为残差矩阵的第 k 行第 i 列, σ_{ki} 为第 k 个样品中第 i 个化学成分的标准偏差,或不确定性.PMF 运算收敛的条件是计算结果使 Q 值最小.本研究使用 EPA PMF5.0 模型的基本运算功能进行计算.

1.3.2 拉伸运算

PMF 模型的基本运算得到的因子谱往往难以对应到实际的源成分谱,这是由于其提取的因子谱中源特征组分不够突出.为了解决这一问题,本研究使用了 PMF 模型的拉伸运算,通过对因子谱中特征组分进行拉伸,突出因子谱中的特征组分来得到优化的因子谱.PMF 模型的拉伸运算模型见式

(3)^[32]：

$$Q_{\partial ux} = (f_{pi} - \partial_{pi})^2 / \sigma_{pi}^{\partial ux^2} \tag{3}$$

式中, $Q_{\partial ux}$ 为拉伸运算的目标函数; $\sigma_{pi}^{\partial ux^2}$ 为第 p 个源中第 i 个特征组分的不确定性; ∂_{pi} 为第 p 个源中第 i 个特征组分的拉伸量; f_{pi} 为第 p 个源中第 i 个特征组分拉伸后的值. 本研究使用 EPA PMF5.0 模型的拉伸运算功能进行计算.

1.4 健康风险评价模型 (health risk assessment, HRA)

评价水体中 PFASs 对人体的潜在健康风险主要考虑经口摄入方式下的总健康风险, 计算公式如下:

$$R_{jk}^n = (D_{jk} \times 10^{-6} / RfD_j) \quad (k = 1, 2) \tag{4}$$

式中, R_{jk}^n 为第 j 种非致癌物质以第 k 种摄入方式摄入的健康风险; D_{jk} 为单位体重对第 j 种非致癌物通过第 k 种摄入方式的日均摄入量; RfD_j 为第 j 种非致癌物的参考剂量. 有研究表明, 人体对全氟化合物暴露的主要途径是经口摄入^[33]. 因此, 本研究主要考虑暴露途径为摄入含有 PFASs 的饮用水及食用水产品 (主要为鱼类). 根据美国环保署 (USEPA) 推荐, PFOA (全氟辛酸) 参考剂量为 $0.08 \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$, PFOS (全氟辛烷磺酸) 参考剂量为 $0.20 \mu\text{g} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ ^[34].

在式(4)中, D_{jk} (摄入量) 可以用以下列模型计算:

$$D_{jk} = \frac{C_j \times IR_k \times EF \times ED}{BW \times AT} \tag{5}$$

式中, C_j 为水中或鱼体内第 j 种化合物的浓度 (以 PFOA 和 PFOS 两种化合物为主); 鱼体内的 PFASs 组分浓度可以用 $C_{\text{water}} \times \text{BAF}$ 计算. 根据文献[35], BAF_{PFOS} 的参考范围是 6 615 ~ 46 620, BAF_{PFOA} 的参考值可为 184, 本研究采用了文献[35]的参考值, 计算的时候分别针对 BAF_{PFOS} 的参考范围的高值和低值进行计算. IR_k 为用第 k 种摄入方式的摄入量, 根据文献[36], 我国居民鱼类消耗量为 $30.1 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$, 饮水量为 $2.3 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$. 暴露频率 (EF) 为 $365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1}$; 暴露持续时间 (ED), 取 30 a ^[37]; 体重 (BW), 取 60.6 kg ^[36]; AT 为平均暴露时间 ($365 \text{ d} \times \text{ED}$).

$$R^n = \sum_{j=1}^a \sum_{k=1}^b R_{jk}^n \quad (a = b = 2) \tag{6}$$

式中, R^n 为不同物质不同暴露途径的总风险 (无量纲); R_{jk}^n 含义同式(4).

2 结果与讨论

2.1 太湖水域不同年份 PFASs 组分特征分析

2010 年和 2019 年太湖水体样品中 PFASs 各组

分浓度见表 1. 从中可知, 2010 年水样中 $\rho(\text{PFASs})$ 范围为 $10.03 \sim 119.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $56.86 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 2019 年, 太湖水域 29 个采样点水样中 $\rho(\text{PFASs})$ 范围为 $1.62 \sim 112.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $60.77 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. PFASs 各组分浓度也存在显著差异: 2010 年 PFASs 组分中 $\rho(\text{PFOA})$ 的平均值最高 ($28.19 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 占 PFASs 总量的 $21.4\% \sim 63.0\%$ (平均值为 46.76%), 其次浓度较高的组分依次为 PFHxA (平均值为 $11.25 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 PFOS (平均值为 $3.53 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$). 2019 年 PFASs 组分中 $\rho(\text{PFHxS})$ 的平均值最高 ($26.58 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$), 占 PFASs 总量的 $1.99\% \sim 86.42\%$ (平均值为 43.74%); 其次浓度较高的组分依次为 PFOA (平均值为 $12.97 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 PFBA (平均值为 $6.13 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$). 总体来看, 2010 年太湖水体中 PFASs 主要组分为 PFOA、PFHxA 和 PFOS; 而 2019 年水体主要组分为 PFHxS、PFOA 和 PFBA.

表 1 太湖水样中 PFASs 浓度¹⁾/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$
Table 1 Concentrations of PFASs in the water samples from Taihu Lake/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

污染物	2010 年		2019 年	
	平均值	SD (标准偏差)	平均值	SD (标准偏差)
PFBA	0.86	1.09	6.13	2.12
PFPeA	2.75	1.48	2.78	1.42
PFHxA	11.25	6.44	4.20	2.06
PFHpA	3.17	0.65	2.19	0.70
PFBS	—	—	2.25	1.23
PFOA	28.19	16.06	12.97	5.30
PFNA	3.04	1.48	1.21	0.58
PFDA	1.8	0.79	0.32	0.35
PFUnDA	0.63	0.91	—	—
PFDoDA	0.22	0.32	—	—
PFHxS	1.41	1.71	26.58	18.36
PFOS	3.53	2.61	2.14	2.52
∑ PFCs	56.86	24.46	60.77	27.70

1) “—”表示低于检出限

2010 年与 2019 年所测太湖水样中相同组分的 PFASs 浓度对比见图 1. 结果表明, 2019 年与 2010 年太湖水样中的 PFASs 总量基本持平; 但各种污染物的占比发生了变化, 2010 年的 3 种主要污染物 PFOA、PFHxA 和 PFOS 浓度在 2019 年均显著下降, 但 2010 年浓度较低的 PFHxS 和 PFBA 在 2019 年出现了明显增长, 特别是 PFHxS 浓度已经超过了 PFOA 和 PFOS, 成为 2019 年太湖水样中 PFASs 浓度最高的组分, 这与近期 Ma 等^[38]和 Chen 等^[39]在太湖水域的研究结果一致. 太湖地区 PFHxS 的增加可能是由于对 PFOA 和 PFOS 的监管, 最近生产和使用 PFHxS 作为替代品的结果. PFHxS 用作表面活性剂, 主要用于制造氟聚合物以及地毯、纸张和纺

织品的防水和防污涂层^[40],该地区使用 C-6 纺织品防水剂的工业活动可能是太湖水体中 PFHxS 的潜在来源. 2010 年和 2019 年的太湖水样中 PFASs 的组分浓度存在显著性差异 (T -检验, $P < 0.05$),表明前后 10 a 太湖水域周边排放源特征发生了改变.

2.2 不同年份 PFASs 来源解析

本研究使用 EPA PMF5.0 模型对不同年份太湖水体中 PFASs 的来源进行解析. 将 2010 年(30 个点位)和 2019 年(29 个点位)的受体浓度组分数据分别纳入 EPA PMF5.0 模型进行解析,通过基本运算和拉伸运算均得到了 3 个因子. 因子谱信息见表 2.

由表 2 结果分析可知, 2010 年因子 1 中 PFOA 和 PFHxA 的浓度较高,由于 PFOA 常被用于有机氟树脂涂料的制造^[41],而 PFHxA 常被用作 PFOA 的替代品使用^[42],因此该因子可以识别为涂料制造业源;因子 2 中 PFOS 的浓度较高,经调查发现,采样

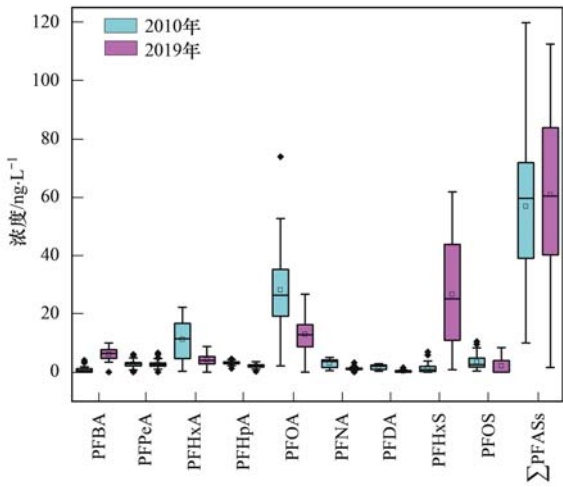


图 1 2010 年与 2019 年太湖水样中同样组分的 PFASs 浓度对比箱式图

Fig. 1 Boxplot of PFASs concentrations in water samples of Taihu Lake in 2010 and 2019

表 2 2010 年与 2019 年 PMF 模型提取的因子谱/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 2 Factor profiles extracted by PMF model in 2010 and 2019/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

污染物	2010 年解析结果			2019 年解析结果		
	因子 1	因子 2	因子 3	因子 1	因子 2	因子 3
PFBA	0	0.68	0	2.97	0.56	2.08
PFPeA	1.17	0.10	1.01	1.02	0.23	1.11
PFHxA	7.19	1.89	1.19	2.56	0.17	1.13
PFHpA	1.33	0.70	0.90	0.94	0.18	0.91
PFBS	—	—	—	1.40	0.59	0.00
PFOA	12.76	5.70	3.76	7.81	0.39	3.84
PFNA	0.52	0.81	1.40	0.32	0.10	0.65
PFDA	0.34	0.43	0.80	0.00	0.00	0.28
PFUnDA	0.02	0.02	0	—	—	—
PFDoDA	0.00	0.04	0.01	—	—	—
PFHxS	0	0.05	0.92	19.45	0.00	0.47
PFOS	0.53	1.42	0.04	0.00	1.99	0.00

区周边城市纺织业和金属电镀行业分布较广,数量较大,而 PFOS 常被用作纺织品添加剂或用于金属电镀过程^[43],因此被识别为纺织业和电镀业来源;因子 3 中,PFNA 浓度较高,其主要作为氟化物生产中基本的加工助剂^[44],因子 3 可被识别为氟化物加工制造业源. 综上所述,涂料制造业、纺织业、电镀和氟化物加工制造业可能是 2010 年采样时期太湖水体流域的主要污染源,这也与已有研究的结果较为一致^[45]. 同时,通过 PMF 模型计算了 2010 年各源类对 PFASs 总浓度的贡献率,计算结果如图 2 所示,因子 1(涂料制造业源)对 PFASs 总量贡献率最高,为 44.72%,其次为因子 3(氟化物加工制造业源),贡献率为 29.56%,因子 2(纺织与电镀业源)贡献率最小,为 25.68%.

2019 年源解析结果和 2010 年相似,也得到了 3 个因子,其中因子 1(涂料制造业源)中 PFHxS、

PFHxA 和 PFOA 浓度较高;因子 2(纺织与电镀业源)中 PFOS 浓度较高;因子 3(氟化物加工制造业

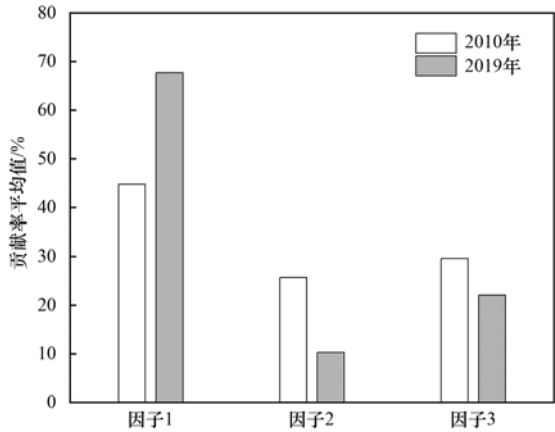


图 2 2010 年与 2019 年太湖 PFASs 不同来源的贡献率平均值

Fig. 2 PFASs source percentage contributions obtained by PMF in 2010 and 2019

源)中 PFNA 的浓度较高.通过图 2 的对比可知,与 2010 年相比,2019 年因子 1(涂料制造业源)的总量贡献呈上升趋势,而因子 2(纺织与电镀业源)和因子 3(氟化物加工制造业源)对 PFAS 的贡献呈下降趋势,造成上述差异的主要原因是由于 PFOA 和 PFOS 等长链 PFASs 具有毒性、高持久性和潜在生物累积性,逐渐被管控和禁用^[46],使得 PFHxA、PFHxS 和 PFBA 等短链 PFASs 作为 PFOA 的替代品被广泛应用于涂料制造业^[47],致使 2019 年水体中 PFBA 和 PFHxS 浓度较 2010 年显著增大,由此造成了因子 1(涂料制造业源)的贡献率显著增高.

3 健康风险评价和来源解析

3.1 健康风险评价

利用风险评估(HRA)模型,估算太湖水体样品中 PFASs 的健康风险,为排放源健康风险解析提供基础信息.目前国内外的研究,主要针对毒性较大风险较高的 PFOA 和 PFOS 等组分进行了健康风险评估^[48, 49].本研究在充分考虑目前的管控需求和毒性数据的完整性基础上,结合 2010 年和 2019 年各点位水样全氟化合物的浓度,使用公式(4)对采样时期太湖水域中的 PFOA 和 PFOS 进行健康风险评

价,在计算健康风险时考虑了饮用水和食用鱼类摄入两种暴露途径.由于不同地区鱼的种类不同,计算模型中参数 BAF_{PFOS}(生物积累因子)并非固定值,参考范围为6 615~46 620^[34],本研究分别计算了各点位在两个极值(44 620和6 615)情况下的健康风险,结果见表 3.从中可知,2010 年和 2019 年健康风险中最大值为 1.26E-06,高于 1E-06,低于 1E-04,说明太湖水域中 PFOA 和 PFOS 的健康风险整体处于可接受水平.同时,2019 年太湖水体中 PFOA 和 PFOS 两种污染物的健康风险水平明显低于 2010 年,由此可以说明,我国对 PFOA 和 PFOS 的污染治理和管控工作取得了一定成效,对降低水污染引起的健康危害起到了积极作用.

此外,对于两种暴露途径的风险研究发现,2010 年经饮用水摄入 PFOA 和 PFOS 的总风险范围为 1.13E-09~3.58E-08,而食用鱼类摄入 PFOA 和 PFOS 的总风险范围为 5.90E-08~1.24E-06;2019 年,经饮用水摄入 PFOA 和 PFOS 的总风险范围为 0~1.27E-08,而食用鱼类摄入 PFOA 和 PFOS 的总风险范围为 0~9.88E-07.对比发现,鱼类摄入风险整体高于饮用水摄入的风险,表明水产品是人群暴露环境中 PFOA 和 PFOS 的重要介质之一.

表 3 2010 年与 2019 年太湖水域 PFOA 和 PFOS 健康风险评价¹⁾
Table 3 Health risk assessment of PFOA and PFOS of Taihu Lake in 2010 and 2019

项目	2010 年		2019 年	
	R (BAF _{PFOS} = 46 620)	R (BAF _{PFOS} = 6 615)	R (BAF _{PFOS} = 46 620)	R (BAF _{PFOS} = 6 615)
最大值	1.26E-06	2.41E-07	1.02E-06	1.83E-07
最小值	6.44E-08	1.31E-08	0	0
平均值	4.56E-07	1.04E-07	2.69E-07	5.65E-08

1) R 表示健康风险,BAF 表示生物积累因子,下同

3.2 健康风险来源解析

3.2.1 模型原理

健康风险评估模型是对环境样品的人群暴露风险进行评估,不能评估不同源类的健康风险.因此,为了进一步评估 PFASs 各类源的健康风险,本研究利用前期研究构建的 PMF-HRA 耦合模型,即通过耦合 PMF 受体模型和 HRA 模型对水体中 PFASs 的来源进行健康风险解析.PMF-HRA 耦合模型的具体计算过程分为以下两步^[23].

第一步,利用受体模型计算不同排放源对 PFOA 和 PFOS 的贡献,得到 Con_{pi}^{PFOA}和 Con_{pi}^{PFOS}:

Con_{pi}^{PFOA} = g_{pi} × f_p^{PFOA} (7)

Con_{pi}^{PFOS} = g_{pi} × f_p^{PFOS} (8)

式中,Con_{pi}^{PFOA}为 PMF 模型计算得到的第 p 个源对第 i 个样品中 PFOA 的贡献浓度(ng·L⁻¹),g_{pi}为 PMF

模型计算得到的第 p 个源对第 i 个样品中 PFAS 所有化合物的总贡献浓度(ng·L⁻¹),f_p^{PFOA}为 PMF 模型计算得到的在第 p 个源中 PFOA 在 PFAS 所有化合物中的占比(ng·ng⁻¹).Con_{pi}^{PFOS}的计算与 Con_{pi}^{PFOA}相同.

第二步,计算每个来源对健康风险的贡献:

SR_{ip} = ∑_{j=1}^a ∑_{k=1}^b (Con_{pi}^j × IR_k × EF × ED) × 10⁻⁶ / (BW × AT × RFD_j) (9)

SR_p = m⁻¹ · ∑_{i=1}^m SR_{ip} (10)

式中,a=2(表示两种物质,PFOA 和 PFOS),b=2(表示两种摄入方式);Con_{pi}¹=Con_{pi}^{PFOA},由式(7)计算;Con_{pi}²=Con_{pi}^{PFOS},由式(8)计算.SR_{ip}为计算得到健康风险来源解析结果,表示来自第 i 个样本的第 p 个来源的健康风险贡献;SR_p为整个研究区域第 p

个来源的平均健康风险贡献。

3.2.2 解析结果

基于 PMF-HRA 模型,解析了 2010 年和 2019 年不同排放源的健康风险,结果见表 4。根据计算所得,2010 年,因子 1(涂料制造业源)对太湖水体各点位的 PFASs 健康风险的贡献范围为 $0 \sim 2.33 \text{E} - 07$,平均值为 $4.37 \text{E} - 08 \sim 8.41 \text{E} - 08$,贡献率平均值为 $31.30\% \sim 36.5\%$;因子 2(纺织与电镀业源)对太湖水体中 PFASs 健康风险的贡献范围为 $0 \sim 6.86 \text{E} - 07$,平均值为 $6.84 \text{E} - 08 \sim 1.74 \text{E} - 07$,贡献率平均值为 $57.09\% \sim 64.86\%$;因子 3(氟化物加工业源)对太湖水体中 PFASs 健康风险的贡献范围为 $0 \sim 3.48 \text{E} - 08$,平均值为 $7.67 \text{E} - 09 \sim 1.03 \text{E} - 08$,贡献率平均值为 $3.84\% \sim 6.41\%$ 。2019 年,因子 1(涂料工业源)对太湖水体各点位的 PFASs 健康风险的贡献范围为 $0 \sim 3.02 \text{E} - 08$,平均值为 $1.26 \text{E} - 08$,贡献率平均值为 $5.40\% \sim 12.35\%$;因子 2(纺织与电镀业源)对太湖水体中 PFASs 健康风险的贡献范围为 $5.46 \text{E} - 13 \sim 9.71 \text{E} - 07$,平均值为 $8.35 \text{E} - 08 \sim 2.32 \text{E} - 07$,贡献率平均值为 $81.58\% \sim 92.48\%$;因子 3(氟化物加工制造业源)对太湖水体中 PFASs 健康风险的贡献范围为 $3.70 \text{E} - 15 \sim 1.97 \text{E} - 08$,平均值为 $6.21 \text{E} - 09$,贡献率平均值为 $2.48\% \sim 5.07\%$ 。

通过上述分析可知,2010 年和 2019 年的健康风险源解析结果中因子 2(纺织与电镀业源)对太湖

PFASs 健康风险的总贡献率均最高,因子 1(涂料制造业源)次之,因子 3(氟化物加工制造业源)最低。值得注意的是,健康风险解析结果(表 4)与 PFASs 总浓度解析结果(图 2)的源类贡献率次序不同,说明同一种源对健康风险的贡献和对浓度的贡献并非正相关,如部分来源对浓度贡献较大,但对健康风险贡献反而较小,而有些来源对浓度贡献较小,但对健康风险的影响较大。这主要是因为健康风险不仅受环境浓度影响,与人群行为模式、介质摄入量以及污染物毒性大小等因素也息息相关。所以在环境健康风险管理工作中,不仅要重点关注不同污染源对环境污染物的贡献,也要综合考虑污染物毒性和水体功能及用途等影响因子,科学合理地制定改善或管控措施。

综上,健康风险源解析和污染物源排放的解析结果不同。从 PFASs 浓度的贡献角度来看,因子 1(涂料制造业源)贡献最高,因此为降低该区域的 PFASs 总浓度,需考虑该源的管控;而从健康风险角度来看,主要来源为因子 2(纺织与电镀业源),因此为降低该区域的健康风险,需重点关注纺织工业和电镀工业的 PFASs 排放。本研究使用的健康风险评估主要基于 PFOA 和 PFOS 两种组分。近十年来太湖水样中 PFASs 的各组分浓度发生了变化,PFOA 和 PFOS 的浓度呈下降趋势,而一些短链的 PFASs,如 PFHxA 和 PFBA 等污染物的浓度呈显著上升,在今后的工作中需重点关注。

表 4 太湖水样中 PFASs 健康风险来源解析

Table 4 Quantifying the health risk of different PFASs sources for surface water samples in Taihu Lake

项目	2010 年		2019 年	
	R	R	R	R
	(BAF _{PFOS} = 46 620)	(BAF _{PFOS} = 6 615)	(BAF _{PFOS} = 46 620)	(BAF _{PFOS} = 6 615)
因子 1	最大值	$2.33 \text{E} - 07$	$3.02 \text{E} - 08$	$3.02 \text{E} - 08$
	最小值	0	0	0
	平均值	$8.41 \text{E} - 08$	$1.26 \text{E} - 08$	$1.26 \text{E} - 08$
	贡献率平均值/%	31.30	5.04	12.35
因子 2	最大值	$6.86 \text{E} - 07$	$9.71 \text{E} - 07$	$3.50 \text{E} - 07$
	最小值	0	$1.52 \text{E} - 12$	$5.46 \text{E} - 13$
	平均值	$1.74 \text{E} - 07$	$2.32 \text{E} - 07$	$8.35 \text{E} - 08$
	贡献率平均值/%	64.86	92.48	81.58
因子 3	最大值	$3.48 \text{E} - 08$	$1.97 \text{E} - 08$	$1.97 \text{E} - 08$
	最小值	0	$3.70 \text{E} - 15$	$3.70 \text{E} - 15$
	平均值	$1.03 \text{E} - 08$	$6.21 \text{E} - 09$	$6.21 \text{E} - 09$
	贡献率平均值/%	3.84	2.48	5.07

4 结论

(1)2010 太湖水样中 ρ (PFASs)的范围为 $10.03 \sim 119.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,平均值为 $56.86 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$;其中,PFOA、PFHxA 和 PFOS 这 3 种物质浓度较高;2019 年水体中 ρ (PFASs)的范围为 $1.62 \sim 112.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,

平均值为 $60.77 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,PFHxS、PFOA 和 PFBA 是含量较高的 3 种物质,其中 PFHxS 和 PFBA 浓度明显升高,且 PFHxS 成为了首要污染物。

(2)使用 PMF 模型对 2010 和 2019 年太湖水样中的 PFASs 来源进行了解析,均识别出 3 种主要的污染来源,分别为涂料制造工业、纺织与电镀业和

氟化物加工制造业. 2010 年, 3 种污染源对太湖 PFASs 浓度的贡献率平均值分别为 29.59%、25.68% 和 44.72%; 2019 年, 3 种污染源对太湖 PFASs 浓度的贡献率平均值分别为 67.69%、10.26% 和 22.05%.

(3) 健康风险结果表明, 2019 年太湖水体中 PFOA 和 PFOS 两种污染物的健康风险水平低于 2010 年, 且其健康风险均处于可接受水平, 鱼类摄入是最主要的暴露途径.

(4) 利用 PMF-HRA 模型解析了 3 种排放源的健康风险贡献率, 纺织与电镀业源对健康风险的贡献率平均值最高 (2010 年 64.86%, 2019 年 92.48%), 其次是涂料制造业源 (2010 年 31.30%, 2019 年 5.40%) 和氟化物加工制造业源 (2010 年 3.84%, 2019 年 2.48%). PFASs 健康风险解析结果和 PFASs 浓度解析结果的源贡献率排序不同, 说明有些排放源对浓度贡献较大, 但对健康风险贡献反而较小; 反之亦然. 建议在对 PFASs 等持久性有机物的防控管理中, 不仅仅从浓度贡献的来源进行考虑, 还应综合考虑污染物排放浓度、毒性、水体功能以及人群特征等因素.

(5) 本研究仅评估了 PFOA 和 PFOS 的健康风险, 但研究表明 PFHxA 和 PFBA 等短链污染物的浓度显著增高, 因此亟需加强对 PFAS 短链组分进行毒性及健康风险研究, 及时发现存在的环境健康问题, 制定解决或预防措施.

参考文献:

- [1] UNEP, Decision SC-4/17. Listing of perfluorooctane sulfonic acid, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride. UNEP-POPSCOP. 4-SC-4-17, Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants; Geneva, Switzerland, 2009 [EB/OL]. <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Chemicals/tabid/243/Default.aspx>, 2022-03-29.
- [2] Hongkachok C, Boontanon S K, Boontanon N, *et al.* Levels of perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater around improper municipal and industrial waste disposal sites in Thailand and health risk assessment [J]. *Water Science & Technology*, 2018, **2017**(2): 457-466.
- [3] 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.
- [4] 武倩倩, 吴强, 宋帅, 等. 天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评估 [J]. *环境科学*, 2021, **42**(8): 3682-3694.
Wu Q Q, Wu Q, Song S, *et al.* Distribution, sources, and risk assessment of polyfluoroalkyl substances in main rivers and soils of Tianjin [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(8): 3682-3694.
- [5] 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.
- [6] 张明, 唐访良, 俞雅雯, 等. 钱塘江(杭州段)表层水中全氟化合物的残留水平及分布特征 [J]. *环境科学*, 2015, **36**(12): 4471-4478.
Zhang M, Tang F L, Yu Y Y, *et al.* Residue concentration and distribution characteristics of perfluorinated compounds in surface water from Qiantang River in Hangzhou Section [J]. *Environmental Science*, 2015, **36**(12): 4471-4478.
- [7] 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.
- [8] Theobald N, Caliebe C, Gerwinski W, *et al.* Occurrence of perfluorinated organic acids in the North and Baltic Seas. Part 2: distribution in sediments [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, **19**(2): 313-324.
- [9] Lu Z B, Song L N, Zhao Z, *et al.* Occurrence and trends in concentrations of perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface waters of eastern China [J]. *Chemosphere*, 2015, **119**: 820-827.
- [10] 柳思帆. 北京市水源地全氟化合物的暴露特征及风险评估 [D]. 西安: 西北大学, 2017.
Liu S F. Occurrence and risk assessment of PFASs in the drinking water sources of Beijing [D]. Xi'an: Northwest University, 2017.
- [11] Liu L Q, Qu Y X, Huang J, *et al.* Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Chinese drinking water: risk assessment and geographical distribution [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2021, **33**(1), doi: 10.1186/s12302-020-00425-3.
- [12] 方淑红, 岳月, 李成, 等. 四川省不同地区自来水中全氟化合物的污染特征及健康风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2019, **39**(4): 1234-1240.
Fang S H, Yue Y, Li C, *et al.* Health risk assessment and pollution characteristics of perfluoroalkyl substances in tap water of Sichuan Province [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, **39**(4): 1234-1240.
- [13] Schwanz T G, Llorca M, Farré M, *et al.* Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **539**: 143-152.
- [14] 史锐, 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 Wuliangsuhai Watershed [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(2): 663-672.
- [15] 王世亮, 曹雪稚. 山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险 [J]. *环境科学*, 2020, **41**(12): 5428-5437.
Wang S L, Cao X Z. Contamination characteristics and potential ecological risks of typical perfluoroalkyl substances in the water and sediment of coastal tourism resorts in Shandong Province [J]. *Environmental Science*, 2020, **41**(12): 5428-5437.
- [16] Barmentlo S H, Stel J M, van Doorn M, *et al.* Acute and chronic toxicity of short chained perfluoroalkyl substances to *Daphnia magna* [J]. *Environmental Pollution*, 2015, **198**: 47-53.
- [17] Saikat S, Kreis I, Davies B, *et al.* The impact of PFOS on health in the general population: a review [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, **15**(2): 329-335.
- [18] 张明, 唐访良, 俞雅雯, 等. 杭州地区城区降雪中全氟化合

- 物的污染特征[J]. 环境科学, 2017, **38**(8): 3185-3191.
- Zhang M, Tang F L, Yu Y Y, *et al.* Perfluorinated compounds in snow from downtown Hangzhou, China [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3185-3191.
- [19] 温祥洁, 陈朝辉, 徐维新, 等. 青藏高原东北部地区表层土壤中全氟化合物的分布特征及来源解析[J]. 环境科学, 2022, **43**(6): 3253-3261.
- Wen X J, Chen Z H, Xu W X, *et al.* Distribution characteristics and source apportionment of perfluoroalkyl substances in surface soils of the Northeast Tibetan Plateau [J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(6): 3253-3261.
- [20] Jian J M, Guo Y, Zeng L X, *et al.* Global distribution of perfluorochemicals (PFCs) in potential human exposure source-A review[J]. *Environment International*, 2017, **108**: 51-62.
- [21] Liu Z Y, Xu C, Johnson A C, *et al.* Source apportionment and crop bioaccumulation of perfluoroalkyl acids and novel alternatives in an industrial-intensive region with fluorochemical production, China; health implications for human exposure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **423**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127019.
- [22] Zhong H F, Zheng M G, Liang Y, *et al.* Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in sediments from the East China Sea and the Yellow Sea: occurrence, source apportionment and environmental risk assessment [J]. *Chemosphere*, 2021, **282**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131042.
- [23] Xu J, Shi G L, Guo C S, *et al.* A new method to quantify the health risks from sources of perfluoroalkyl substances, combined with positive matrix factorization and risk assessment models[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2018, **37**(1): 107-115.
- [24] 王鑫璇, 张鸿, 王艳萍, 等. 中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险[J]. 环境科学, 2018, **39**(2): 703-710.
- Wang X X, Zhang H, Wang Y P, *et al.* Contamination levels and exposure risk via drinking water from perfluoroalkyl acids in seven major drainage basins of China [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(2): 703-710.
- [25] 张美, 楼巧婷, 邵倩文, 等. 全氟化合物污染现状 & 风险评估的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2019, **14**(3): 30-53.
- Zhang M, Lou Q T, Shao Q W, *et al.* Research progress of perfluorinated compounds pollution status and risk assessment [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, **14**(3): 30-53.
- [26] Christensen E R, Zhang R J, Codling G, *et al.* Poly- and perfluoroalkyl compounds in sediments of the Laurentian Great Lakes: loadings, temporal trends, and sources determined by positive matrix factorization[J]. *Environmental Pollution*, 2019, **255**, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113166.
- [27] Lin Y, Capozzi S L, Lin L, *et al.* Source apportionment of perfluoroalkyl substances in Great Lakes fish[J]. *Environmental Pollution*, 2021, **290**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118047.
- [28] Meng L Y, Song B Y, Zhong H F, *et al.* Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Bohai Sea and its inflow rivers [J]. *Environment International*, 2021, **156**, doi: 10.1016/j.envint.2021.106735.
- [29] Shi B, Wang T Y, Yang H F, *et al.* Perfluoroalkyl acids in rapidly developing coastal areas of China and South Korea: spatiotemporal variation and source apportionment[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **761**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143297.
- [30] 卢昕妍, 王菲, 张丽敏, 等. 太湖西岸地表水中极性有机污染物非靶向筛查与生态风险评估[J]. 环境科学, 2021, **42**(11): 5284-5293.
- Lu X Y, Wang F, Zhang L M, *et al.* Nontarget screening and ecological risk assessment of polar organic pollutants in surface water on the west bank of Taihu Lake [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(11): 5284-5293.
- [31] 张文萍, 张振飞, 郭昌胜, 等. 环太湖河流及湖体中有机磷酸酯的污染特征和风险评估[J]. 环境科学, 2021, **42**(4): 1801-1810.
- Zhang W P, Zhang Z F, Guo C S, *et al.* Pollution characteristics and risk assessment of organophosphate esters in rivers and water body around Taihu Lake [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(4): 1801-1810.
- [32] Gao J, Dong S H, Yu H F, *et al.* Source apportionment for online dataset at a megacity in China using a new PTT-PMF model [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, **229**, doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117457.
- [33] Chimeddulam D, Wu K Y. River water contaminated with perfluorinated compounds potentially posing the greatest risk to young children [J]. *Chemosphere*, 2013, **90**(5): 1617-1624.
- [34] US Environmental Protection Agency. The Toxicity of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) [EB/OL]. <https://archive.epa.gov/region4/water/documents/web/pdf/final-pfoa-pfos-memo-oswer.pdf>, 2017-05-20.
- [35] Fujii S, Polprasert C, Tanaka S, *et al.* New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds—A review paper [J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 2007, **56**(5): 313-326.
- [36] 赵秀阁, 段小丽. 中国人群暴露参数手册(成人卷)概要 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2014.
- Zhao X G, Duan X L. Highlights of the Chinese exposure factors handbook (adults) [M]. Beijing: China Environmental Press, 2014.
- [37] U.S. Environmental Protection Agency. Exposure factors handbook 2011 edition (Final Report) [EB/OL]. <http://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=236252>, 2017-05-20.
- [38] Ma X X, Shan G Q, Chen M, *et al.* Riverine inputs and source tracing of perfluoroalkyl substances (PFASs) in Taihu Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **612**: 18-25.
- [39] Chen M, Wang Q, Shan G Q, *et al.* Occurrence, partitioning and bioaccumulation of emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, **634**: 251-259.
- [40] Wang F, Shih K M, Ma R W, *et al.* Influence of cations on the partition behavior of perfluoroheptanoate (PFHpA) and perfluorohexanesulfonate (PFHxS) on wastewater sludge [J]. *Chemosphere*, 2015, **131**: 178-183.
- [41] 梅胜放. 我国 PFOS/PFOA 的生产、应用以及国内外标准现状 [J]. 有机氟工业, 2008, (1): 21-25.
- [42] Feng X M, Ye M Q, Li Y, *et al.* Potential sources and sediment-pore water partitioning behaviors of emerging per/polyfluoroalkyl substances in the South Yellow Sea [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **389**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122124.
- [43] Xie S W, Wang T Y, Liu S J, *et al.* Industrial source identification and emission estimation of perfluorooctane sulfonate in China [J]. *Environment International*, 2013, **52**: 1-8.
- [44] 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.
- [45] Qi Y J, He Z S, Huo S L, *et al.* Source apportionment of perfluoroalkyl substances in surface sediments from lakes in Jiangsu Province, China; comparison of three receptor models [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, **57**: 321-328.
- [46] Zhou J, Li Z, Guo X T, *et al.* Evidences for replacing legacy per- and polyfluoroalkyl substances with emerging ones in Fen and Wei River basins in central and western China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **377**: 78-87.
- [47] Wang Z Y, Cousins I T, Scheringer M, *et al.* Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAAs) and their potential precursors [J]. *Environment International*, 2013, **60**: 242-248.
- [48] Zhang Y Z, Zeng X W, Qian Z M, *et al.* Perfluoroalkyl substances with isomer analysis in umbilical cord serum in China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24** (15): 13626-13637.
- [49] Wu M H, Sun R, Wang M N, *et al.* Analysis of perfluorinated compounds in human serum from the general population in Shanghai by liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) [J]. *Chemosphere*, 2017, **168**: 100-105.

环境科学

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation Characteristics of Heavy Metal in Atmospheric Deposition in China from 2000 to 2018	CHEN Qi-yong, GAO Yun-bing, NI Run-xiang, <i>et al.</i> (4413)
Simulation of PM _{2.5} Concentration Based on Optimized Indexes of 2D/3D Urban Form	LI Sha, ZOU Bin, LIU Ning, <i>et al.</i> (4425)
Characteristics of Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Chengdu Under the Background of Emission Reduction	CHEN Lu-yao, YU Yang-chun, HUANG Xiao-juan, <i>et al.</i> (4438)
Characteristics and Health Risk Assessment of Trace Elements in Atmospheric PM ₁ During Autumn and Winter in Qingdao	LIU Zi-yang, ZHANG Yi-sheng, ZHANG Hou-yong, <i>et al.</i> (4448)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Atmospheric PM _{2.5} -bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Port Area	WANG Peng-cheng, YANG Ling-xiao, BIE Shu-jun, <i>et al.</i> (4458)
Size Distribution and Source Apportionment of Road Particles During Winter in Tianjin	ZHANG Guo-tao, YIN Bao-hui, BAI Wen-yu, <i>et al.</i> (4467)
Characteristics and Impact Factors of Number Concentration of Primary Biological Aerosol Particles in Beijing	LIANG Lin-lin, LIU Chang, LIU Xu-yan, <i>et al.</i> (4475)
Characteristic Analysis and Source Apportionment of VOCs in Urban Areas of Beijing in Summer	MENG Xiang-lai, SUN Yang, LIAO Ting-ting, <i>et al.</i> (4484)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in a Typical Industrial Area in Dongguan During Periods of Ozone and Non-ozone Pollution in Summer	ZHOU Zhen, XIAO Lin-hai, FEI Lei-lei, <i>et al.</i> (4497)
Temporal and Spatial Variation in Odor Pollution and Membrane Barrier Effect in Municipal Solid Waste Landfill	HE Pin-jing, LI Jian-chen, LÜ Fan, <i>et al.</i> (4506)
Comparison of Health Risk from Sources of Perfluoroalkyl Substances in Taihu Lake for Different Years	WU Ting, SUN Shan-wei, FAN Jing-pu, <i>et al.</i> (4513)
Pollution Characteristics and Source Apportionment of Typical and Emerging Per- and Polyfluoroalkylated Substances in Tuojiang River Basin	SONG Jiao-jiao, WANG Yi-mei, SUN Jing, <i>et al.</i> (4522)
Speciation and Risk of Heavy Metals in Surface Sediments of Different Types of Water Bodies in Baiyangdian Lake	XU Meng-ya, ZHANG Chao, SHAN Bao-qing, <i>et al.</i> (4532)
Distribution Coefficient of QNs in Urban Typical Water and Its Main Environmental Influencing Factors	JU Ze-jia, FU Yu, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4543)
Ecological Risk Assessment of Quinolones Antibiotics and the Correlation Analysis Between QNs and Physical-Chemical Parameters in Groundwater, Shijiazhuang City	CHEN Hui, JU Ze-jia, ZHAO Xin-yu, <i>et al.</i> (4556)
Characteristics and Sources of DOM in Lake Sediments Under Different Inundation Environments	CHEN Jia, LI Zhong-wu, JIN Chang-sheng, <i>et al.</i> (4566)
Characteristics of Phytoplankton Community Structure and Their Relationships with Environmental Factors in Autumn in Qinhe River Basin of Jincheng Region	GAO Meng-die, LI Yan-fen, LI Yan-li, <i>et al.</i> (4576)
Integrated Assessment of Runoff Quality from Green Roofs with Different Configurations	ZHANG Sun-xun, ZHANG Shou-hong, YAN Jing, <i>et al.</i> (4587)
Degradation of Chloroquine Phosphate by UV-activated Persulfate	LI Yang, XU Bo-hui, DENG Lin, <i>et al.</i> (4597)
Removal Performance of Suspended Solid (SS) and Organic Compounds in the Pre-treatment of Actual Pharmaceutical Wastewater by Microbubble Ozonation	LIU Chun, CHEN Rui, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (4608)
Effects of Wastewater Discharge on Antibiotic Resistance Genes and Microbial Community in a Coastal Area	CHEN Jia-yu, SU Zhi-guo, YAO Peng-cheng, <i>et al.</i> (4616)
Effects of Biochar and Straw Returning on Soil Fungal Community Structure Diversity in Cotton Field with Long-term Brackish Water Irrigation	GUO Xiao-wen, CHEN Jing, LU Xiao-yu, <i>et al.</i> (4625)
Effects of Organic Materials on Phosphorus Fractions and <i>phoD</i> -harboring Bacterial Community in Karst Soil	XIA Xin, QIAO Hang, SUN Qi, <i>et al.</i> (4636)
Effects of Different Vegetation Types on Soil Microbial Functional Genes and Enzyme Activities in Reclaimed Coal Mine	NING Yue-wei, LIU Yong, ZHANG Hong, <i>et al.</i> (4647)
Effects of Biochar Application on Yellow Soil Nutrients and Enzyme Activities	YUAN Fang, LI Kai-yu, YANG Hui, <i>et al.</i> (4655)
Changes in Soil Bacterial Community Diversity in Degraded Patches of Alpine Meadow in the Source Area of the Yellow River	SUN Hua-fang, LI Xi-lai, JIN Li-qun, <i>et al.</i> (4662)
Effects of Simulated Nitrogen Deposition on Soil Microbial Carbon Metabolism in <i>Calamagrostis angustifolia</i> Wetland in Sanjiang Plain	WENG Xiao-hong, SUI Xin, LI Meng-sha, <i>et al.</i> (4674)
Spatial Distribution of Quinolone Antibiotics and Its Correlation Relationship with Microbial Community in Soil of Shijiazhuang City	ZHAO Xin-yu, JU Ze-jia, CHEN Hui, <i>et al.</i> (4684)
Composition Characteristics and Construction Mechanism of Microbial Community on Microplastic Surface in Typical Redox Environments	GONG Zhi-wei, MA Jie, SU Qu, <i>et al.</i> (4697)
Annual Nitrogen Removal Efficiency and Change in Abundance of Nitrogen Cycling Microorganisms in Swine Wastewater Treated by Crop Straw Materials	LIU Ming-yu, XIA Meng-hua, JIANG Lei, <i>et al.</i> (4706)
Effects of External Carbon Sources on Ultimate Nitrogen Removal Performance and Microbial Community in Secondary Effluent Treating Process	WANG Wei, ZHAO Zhong-yuan, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (4717)
Microbial Community Structure of Activated Sludge for Total Nitrogen Upgrading Project	LI Hai-song, WANG Ke-dan, CHEN Xiao-lei, <i>et al.</i> (4727)
Analysis of Microbial Interaction Law of Mud Membrane in IFAS Process for Treating Low Carbon Source Sewage in South China	HE Jun-guo, JIANG Wei-xun, HE Zhuo-yi, <i>et al.</i> (4736)
Abundances and Morphology Patterns of Microplastics Under Different Land Use Types on the Loess Plateau	HAO Yong-li, HU Ya-xian, BAI Xiao-xiong, <i>et al.</i> (4748)
Evaluation of Heavy Metal Content, Sources, and Potential Ecological Risk in Soils of Southern Hilly Areas	WANG Yu, XIN Cun-lin, YU Shi, <i>et al.</i> (4756)
Risk Assessment and Attribution Analysis of "Five Toxic" Heavy Metals in Cultivated Land in Lanzhou	ZHANG Li-rui, PENG Xin-bo, MA Yan-long, <i>et al.</i> (4767)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soils and Crops in Luancheng, Shijiazhuang City	MENG Xiao-fei, GUO Jun-mei, YANG Jun-xing, <i>et al.</i> (4779)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Antimony in Typical Urban Soil	SHEN Cheng, YE Wen-juan, QIAN Shi-ying, <i>et al.</i> (4791)
Contamination Assessment and Source Apportionment of Soil Heavy Metals in Typical Villages and Towns in a Nonferrous Metal Mining City	WANG Feng, HUANG Yan-huan, LI Ru-zhong, <i>et al.</i> (4800)
Effect of Citric Acid and Mowing on Enhancing the Remediation of Cadmium Contaminated Soil by Napier Grass (<i>Pennisetum purpureum</i> Schum)	TANG Qi, WU Gang-fan, GU Jiao-feng, <i>et al.</i> (4810)
Arsenic Methylation Efficiency Changes During Paddy Soil Drying and Its Key Influencing Factors Analysis	ZHANG Yue, LI Ling-yi, WEN Jiong, <i>et al.</i> (4820)
Effects of Exogenous Jasmonic Acid on Arsenic Accumulation and Response to Stress in Roots of Rice Seedlings	LI Yan, HUANG Yi-zong, BAO Qiong-li, <i>et al.</i> (4831)
Effects of Straw Returning and Fertilizer Application on Soil Nutrients and Winter Wheat Yield	SONG Jia-jie, XU Xi-yang, BAI Jin-ze, <i>et al.</i> (4839)
Effect of Winter Cover Cropping on Soil Greenhouse Gas Emissions in a Dryland Spring Maize Field on the Loess Plateau of China	ZHANG Shao-hong, WANG Jun, FANG Zhen-wen, <i>et al.</i> (4848)
Detection of Influencing Factors of Spatial Variability of Soil Respiration in Pangqiangou Nature Reserve	LI Xiao-min, YAN Jun-xia, DU Zi-qiang, <i>et al.</i> (4858)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide Concentrations and the Influencing Factors in Small Aquaculture Pond	SHI Jie, ZHANG Mi, QIU Ji-li, <i>et al.</i> (4867)
Effect of Butyl Xanthate on Pb ²⁺ and Cd ²⁺ Adsorption by Soil Around a Dressing Plant	HU Zhi-hao, GUO Zhao-hui, RAN Hong-zhen, <i>et al.</i> (4878)
Sorption Mechanism and Site Energy Distribution of Acetaminophen on Straw-derived Biochar	SHANG Cen-yao, GU Ruo-ting, ZHANG Qiang, <i>et al.</i> (4888)
Spatial-temporal Variations and Their Driving Forces of the Ecological Vulnerability in the Loess Plateau	ZHANG Liang-xia, FAN Jiang-wen, ZHANG Hai-yan, <i>et al.</i> (4902)
Mechanism and Application of Plant Growth-Promoting Bacteria in Heavy Metal Bioremediation	MA Ying, WANG Yue, SHI Xiao-jun, <i>et al.</i> (4911)