

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)	

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¹, 汪艺梅², 孙静¹, 方淑红^{1*}

(1. 成都信息工程大学资源环境学院, 成都 610225; 2. 重庆市生态环境监测中心, 重庆 401102)

摘要: 为研究沱江流域表层水中全氟/多氟化合物 (PFASs) 的污染特征和来源, 采用超高效液相色谱-串联质谱 (UPLC-MS/MS) 分析了沱江 48 个表层水样中的 PFASs。结果表明, 沱江流域水体中 $\rho\left(\sum \text{PFASs}\right)$ 为 $12.5 \sim 3789 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 其中全氟辛酸羧酸 (PFOA) 为最主要污染组分, $\rho(\text{PFOA})$ 为 $9.97 \sim 3764 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 占比高达 73.6%~99.8%, 说明传统 PFASs 仍是沱江流域主要的 PFASs。所涉新兴 PFASs 检出率最高的为 F-53B, 检出率达 100%, F-53B 已在沱江流域被广泛使用。沱江流域浓度最高的新兴 PFASs 为 6:2 氟调聚磺酸 (6:2 FTS) [$\text{nd} \sim 27.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均值为 $(9.12 \pm 7.70) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$], 与国内外其它河流相比, 处于较高污染水平。工业园区附近采样点的 PFASs 污染水平较高, 其次为沱江下游的泸州河段, 说明氟工业园区排放和人类日常生产活动是造成沱江流域 PFASs 污染的主要影响因素。最后, 通过估算得出, 沱江流域水相向长江排放的 PFASs 通量为 $353 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$, 其中排放通量最高组分为 PFOA ($348 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$), 可为沱江流域 PFASs 管控提供基础数据。

关键词: 全氟/多氟化合物 (PFASs); 沱江; 污染特征; 来源解析; 排放通量

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)09-4522-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.202112227

Pollution Characteristics and Source Apportionment of Typical and Emerging Per- and Polyfluoroalkylated Substances in Tuojiang River Basin

SONG Jiao-jiao¹, WANG Yi-mei², SUN Jing¹, FANG Shu-hong^{1*}

(1. College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China; 2. Chongqing Ecological Environment Monitoring Center, Chongqing 401102, China)

Abstract: Forty-eight surface water samples were analyzed using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) in order to study the pollution characteristics and source apportionment of per- and polyfluoroalkylated substances (PFASs) in the Tuojiang River. The results showed that $\sum \text{PFASs}$ in the Tuojiang River ranged from $12.5 \sim 3789 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, and perfluorooctanoic acid (PFOA) was the predominant PFAS, with a concentration of $9.97 \sim 3764 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ (73.6%~99.8%), suggesting that legacy PFASs were still the dominant PFASs in the Tuojiang River. The most frequently detected emerging PFASs was 9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate (F-53B), with a detection frequency of 100%, suggesting the wide use of F-53B in the Tuojiang River. Sodium 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctane sulfonate (6:2 FTS) displayed the highest concentration among all emerging PFASs [$\text{nd} \sim 27.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, mean: $(9.12 \pm 7.70) \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$], and the concentrations were at the higher levels compared to those in other rivers around the world. In addition, $\sum \text{PFASs}$ showed the highest concentrations of $\sum \text{PFASs}$ at the fluorocarbon manufacturing park (FMP), followed by those in the Luzhou section (in the lower reaches of the Tuojiang River), indicating that the emission of FMP and human daily production activities were the main influencing factors of PFASs pollution in the Tuojiang River. The estimated flux of PFASs from the Tuojiang River to the Yangtze River was $353 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$, and PFOA displayed the greatest mass loading ($348 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$), which could provide the basic data for controlling PFASs in the Tuojiang River.

Key words: per- and polyfluoroalkylated substances (PFASs); Tuojiang River; pollution characteristics; source apportionment; estimated flux

全氟/多氟化合物 (per- and polyfluoroalkylated substances, PFASs) 是人工合成的、由氟原子全部或部分取代有机碳链上的氢原子得到的一类具有广泛用途的有机化合物^[1]。由于 PFASs 物理化学特性优良, 被广泛应用于工业生产与日常生活, 进而释放到环境中^[2,3], 目前已经在大气^[4,5]、水体^[6]、沉积物^[7]、土壤^[8]和室内灰尘^[9]甚至生物体^[10,11]中检测到 PFASs 的存在。PFASs 已经成为一种全球持久性有机污染物, 严重威胁着生态和人体健康^[12~14]。

有研究发现, PFASs 尤其是长链 PFASs ($C \geq 7$) 在环境中难以降解或消除, 能够进行远距离迁移和传输^[15,16], 并且在生物体内积累, 具有一定的毒性^[12]。

因此, 2009 年 PFOS 及其盐以及全氟辛酸磺酰氟被列入斯德哥尔摩 POPs 公约附件 B^[17]。美国国家环保署宣布, 到 2015 年逐步消除 PFOA 及长碳链 PFASs^[18]。然而, 由于 PFOS 等较长碳链 PFASs 在某些领域的独特性能使其起到不可或缺的作用, 因此, 替代品的研发和使用应运而生^[19,20]。目前国内外常见 PFASs 替代品为一些新兴 PFASs [如全氟烷基醚羧酸 (perfluoroalkyl ether carboxylic acids, PFECAs)、全氟

收稿日期: 2021-12-22; 修订日期: 2022-01-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21607018); 四川省科技计划项目 (2021YJ0384)

作者简介: 宋娇娇 (1997~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为环境监测与评价, E-mail: 1205728716@qq.com

* 通信作者, E-mail: fsh@cuit.edu.cn

烷基醚磺酸 (polyfluoroalkyl ether sulfonic acid, PFESAs)、氟调聚磺酸 (fluorotelomer sulfonic acid, FTS) 和全氟烷基磷酸酯 (polyfluoroalkyl phosphates esters, PAPS) 等]^[21]。然而,有研究显示,新兴 PFASs 同样存在一定的生物毒性作用,有些毒性甚至强于被替代品^[22~24],其环境行为及风险需引起足够重视。

PFASs 在环境介质中的主要迁移方式之一是水体传输^[13,25],研究水体中 PFASs 的污染水平与分布对于研究 PFASs 的迁移转化和污染特征具有重要意义。目前,一些氟化工工业正从东部地区转移到西南欠发达地区^[26,27],然而我国对西南水体中 PFASs 污染特征的研究仍处于起步阶段。因此,本文以沱江流域为研究对象,主要针对新兴 PFASs 同时兼顾典型 PFASs (PFOA 和 PFOS) 展开相应研究,主要研究内容有:①分析沱江流域水体中 9 种 PFASs (2 种典型 PFASs 和 7 种新兴 PFASs) 的污染水平;②通过 PFASs 的空间分布特征,结合主成分分析揭示其潜在来源,同时通过计算新兴 PFASs 与 PFOS 的比值来阐明沱江流域 PFOS 的替代特征;③估算沱江流域对长江 PFASs 的年排放通量。通过探求该流域内新兴 PFASs 和典型 PFASs 的污染特征和分布规律,以期科学管控 PFASs 提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

沱江发源于四川盆地西北边缘,流经富顺县,最

后在泸州注入长江。沱江全长 655 km,是长江上游主要支流之一,沿江工矿企业分布密集,水体污染较为严重^[28,29]。因此,本文以沱江为研究对象,采样活动分两次进行:①2019 年 1 月 9 日(采样点 R1 ~ R13);②2019 年 4 月 21 日(采样点 R14 ~ R16),具体采样点位置如图 1 所示。采样前所有工具和聚丙烯 (PP) 瓶均用甲醇和超纯水清洗并干燥,采集样品时润洗 PP 瓶两次。水样均为表层水 (0.5 ~ 1 m),每个点位采集 1.5 L 水样,从沱江、釜溪、镇溪和长江共选择 16 个点位,每个采样点采集 3 个平行样品,共 48 个河流水样。所选流域沿岸有一氟化工产业园区,所产工业废水可能对流域内相关污染物的浓度水平、分布特征及迁移规律产生重大影响。因此,本研究在此工业园区上游布设采样点作为背景对照 (R1 ~ R3),着重在工业园区周边干流和支流 (釜溪及镇溪) 位置布设采样点 (R4 ~ R13),增加了沱江下游、进入泸州且位于沱江与长江交汇口附近样品的采集 (R14 ~ R16),以求能更加详尽地反映沱江流域 PFASs 的污染特征及每年向长江排放的 PFASs 通量。

1.2 标准样品与试剂

本研究中的标准样品为高纯度混合标准品 PFAC-MXB (Wellington 公司),含有:全氟辛烷羧酸 (PFOA)、全氟辛烷磺酸 (PFOS)、6:2 多氟调聚磷酸二酯 (6:2 diPAP)、8:2 多氟调聚磷酸二酯 (8:2 diPAP)、4:2 多氟调聚磺酸 (4:2 FTS)、6:2 多氟调

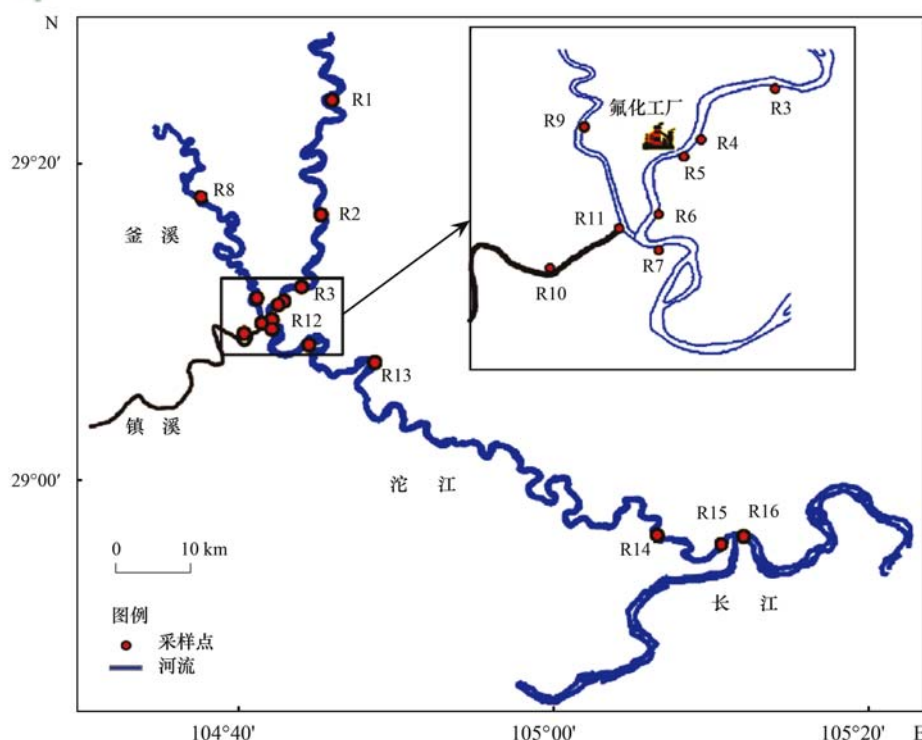


图 1 沱江流域表层水采样点位置分布示意

Fig. 1 Sampling sites of surface water in the Tuojiang River basin

聚磺酸(6:2 FTS)、8:2多氟调聚磺酸(8:2 FTS)、3H-全氟-3-(3-甲氧基丙氧基)丙酸(ADONA)和9Cl-PF3ONS(9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate,F-53B).混合内标PFAC-MXA为高纯度混合碳同位素标记品,包括¹³C₄-PFOS(PFOS和F-53B对应内标物)、¹³C₄-PFOA(PFOA内标物)、¹³C₄-PFHpA(ADONA内标物)、¹³C-6:2 diPAP(6:2 diPAP内标物)、¹³C-8:2 diPAP(8:2 diPAP内标物)和(M2)6:2 FTS(4:2 FTS、6:2 FTS和8:2 FTS对应内标物).

本研究主要涉及的实验试剂包括:甲醇(色谱纯:99.8%,成都市科隆化工试剂厂)、氨水(25%,成都市科隆化工试剂厂)和Milli-Q超纯水.

1.3 样品前处理

水样经0.45 μm滤膜过滤,以去除悬浮颗粒物.取250 mL过滤后水样,加入2 ng混合内标,平衡2 h后采用Cleanert PEP固相萃取柱(500 mg/6 mL,天津博纳艾杰尔科技有限公司)进行富集纯化.先后用10 mL甲醇和10 mL超纯水对固相萃取柱进行活化,水样(250 mL水样,加入2 ng混合内标)以2 mL·min⁻¹的速度通过固相萃取柱,最后用10 mL甲醇将目标物洗脱至离心管中,洗脱液在柔和的氮气流下被吹至近干,在150 μL 0.4 mmol·L⁻¹醋酸铵水溶液和150 μL甲醇中复溶,经0.22 μm尼龙针头过滤器过滤,转移到自动进样瓶中,-4℃下保存等待上机分析.

1.4 仪器分析方法

采用超高效液相色谱-串联质谱仪(UPLC-MS/MS),Ascentis Express F5色谱柱(100×2.1 mm,2.7 μm,Sigma-Aldrich)进行定性和定量分析.样品进样量为10 μL,流动相(A相:2 mmol·L⁻¹甲酸/2 mmol·L⁻¹醋酸铵水溶液;B相:甲醇)流速为250 μL·min⁻¹,流动相梯度如下:0.00~1.00 min,B相比比例为10%;1.00~3.00 min,B相比比例由10%升为60%;3.00~11.00 min,B相比比例由60%升为88%;11.00~11.5 min,B相比比例由88%升为100%,并保持16.5 min,然后在0.05 min内降至90%,保持6.45 min.质谱仪采用电喷雾离子源,负离子模式(ESI),多反应离子监测(MRM)模式分析,质谱参数为:毛细管电压1 000 V;雾化器压力7 bars;去溶剂气流600 L·h⁻¹;锥孔气流速为150 L·h⁻¹;去溶剂温度350℃.

1.5 质量保证与质量控制

为了避免样品在采集和前处理过程中受到污染,实验所用器皿均为聚丙烯材质.设置过程空白,即采样时打开装有Milli-Q超纯水的聚丙烯瓶3

min,按照和样品同样的方法进行运输保存及分析.设定2个不同浓度的加标(5 ng·L⁻¹和50 ng·L⁻¹)回收率实验,每个浓度水平做3个平行实验.9种PFASs加标回收率为64.0%~117.0%(见表1),替代内标的回收率范围为59.0%~122.0%,满足实验要求.本研究采用内标标准曲线法进行定量分析,标准曲线范围为0.008~150 ng·L⁻¹,线性范围良好(R²>0.99).样品浓度超出标准曲线范围的,稀释后再次测定.空白实验中只有PFOA、PFOS和6:2 FTS被检出,浓度分别为(1.50±0.30)、(0.09±0.02)和1.07 ng·L⁻¹,最终结果为扣除空白后的结果.本研究的方法检出限(MQL)定义如下:①对于没有在空白样品中检出的PFASs,其MQL值为3倍信噪比时的浓度;②对于在空白样品中检测到的PFASs,其MQL值为空白样品中浓度的均值加上3倍标准偏差.本研究MQL为0.01~2.00 ng·L⁻¹.

表1 表层水中PFASs的回收率及方法检出限
Table 1 Method detection limits and recoveries of PFASs in surface water

PFASs	加标 5 ng·L ⁻¹		加标 50 ng·L ⁻¹		MQL /ng·L ⁻¹
	回收率/%	RSD/%	回收率/%	RSD/%	
PFOA	81.7	5.4	100.0	6.0	2.00
PFOS	80.0	6.9	74.0	2.6	0.15
6:2 diPAP	97.7	12.0	95.4	16.8	0.08
8:2 diPAP	64.0	13.0	86.7	4.6	0.53
4:2 FTS	94.0	6.2	104.0	3.1	0.01
6:2 FTS	68.0	9.0	89.9	5.0	1.37
8:2 FTS	66.4	7.8	81.7	2.0	0.25
ADONA	101.0	3.8	117.0	11.9	0.01
F-53B	89.9	9.2	102.0	20.8	0.02

2 结果与讨论

2.1 表层水中PFASs污染水平及分布

本研究共选取9种PFASs,其中典型PFASs 2种(PFOA和PFOS),新兴PFASs 7种(6:2 diPAP、8:2 diPAP、4:2 FTS、6:2 FTS、8:2 FTS、ADONA和F-53B).除ADONA和8:2 FTS外,其它PFASs在沱江流域均有不同程度检出,其中PFOA、PFOS和F-53B检出率为100%,4:2 FTS和6:2 FTS检出率为93.8%,8:2 diPAP检出率为81.3%,6:2 diPAP检出率为31.3%,表明PFASs在沱江流域广泛存在.如表2所示,沱江水体中 $\rho(\sum \text{PFASs})$ 范围为12.5~3 789 ng·L⁻¹,平均值为1 000 ng·L⁻¹.PFASs在沱江上游呈现出较低的浓度水平(12.5~48.0 ng·L⁻¹),在中游位置由于受工业园区的影响,呈现出较高的污染水平,最高浓度出现在某氟科技有限公司附近采样点R5(3 789

ng·L⁻¹),随后 PFASs 浓度随着离氟工业园区距离增大而降低,说明氟工业园区是地表水中 PFASs 的重要来源. 另外,PFASs 特别是新兴 PFASs 在进入泸州后,污染水平又呈现出升高趋势,泸州有化工和医药电子等产业,而这些产业中均会不同程

度涉及到全氟化合物,导致沱江泸州段 PFASs 浓度升高. 除此之外,纺织、汽车轮胎和油墨等也是 PFASs 的重要来源. 因此,人口密度较大的城市生活污染源是导致沱江流域泸州段 PFASs 升高的另一个重要原因.

表 2 各采样点表层水中 PFASs 的浓度¹⁾/ng·L⁻¹
Table 2 Concentration of PFASs in surface water of each sampling site/ng·L⁻¹

采样点	PFOA	PFOS	6:2 diPAP	8:2 diPAP	4:2 FTS	6:2 FTS
R1	9.97 ± 6.38	2.47 ± 0.242	n. d.	< MQL	0.031 4 ± 0.018	< MQL
R2	27.9 ± 5.31	2.51 ± 0.561	n. d.	< MQL	0.264 ± 0.023	< MQL
R3	35.3 ± 8.62	4.42 ± 0.842	n. d.	< MQL	0.023 2 ± 0.014	7.97 ± 5.29
R4	1 326 ± 210	1.99 ± 0.714	< MQL	7.14 ± 5.97	0.065 2 ± 0.022	20.8 ± 1.24
R5	3 764 ± 144	2.49 ± 0.100	< MQL	< MQL	2.41 ± 0.108	19.7 ± 0.263
R6	2 094 ± 62.0	2.54 ± 0.244	< MQL	< MQL	3.67 ± 0.278	27.3 ± 3.53
R7	1 736 ± 42.0	3.04 ± 0.127	n. d.	6.87 ± 7.05	2.77 ± 0.094	23.9 ± 2.30
R8	140 ± 5.30	1.90 ± 0.191	0.084 ± 0.036	7.40 ± 2.00	0.012 6 ± 0.010	< MQL
R9	232 ± 6.87	1.80 ± 0.203	n. d.	15.9 ± 13.3	0.221 ± 0.303	8.56 ± 6.22
R10	497 ± 6.34	1.68 ± 0.213	0.059 ± 0.044	17.6 ± 11.0	< MQL	< MQL
R11	551 ± 10.8	1.11 ± 0.147	n. d.	< MQL	0.047 5 ± 0.026	< MQL
R12	1 255 ± 20.3	2.93 ± 0.308	n. d.	< MQL	0.096 5 ± 0.011	< MQL
R13	1 464 ± 25.6	3.11 ± 0.421	n. d.	< MQL	0.046 4 ± 0.034	7.63 ± 1.56
R14	1 012 ± 8.71	4.54 ± 0.528	n. d.	n. d.	3.61 ± 0.117	10.4 ± 5.32
R15	1 324 ± 51.3	4.06 ± 0.283	n. d.	n. d.	n. d.	10.4 ± 3.25
R16	274 ± 31.4	2.21 ± 0.164	n. d.	n. d.	0.839 ± 0.267	n. d.

采样点	8:2 FTS	ADONA	F-53B	∑ _{新兴} PFASs	∑ PFASs
R1	n. d.	n. d.	0.068 5 ± 0.022	0.099 9	12.5
R2	n. d.	n. d.	0.107 ± 0.048	0.371	30.7
R3	n. d.	n. d.	0.270 ± 0.061	8.26	48.0
R4	n. d.	n. d.	0.091 2 ± 0.039	28.1	1 356
R5	n. d.	n. d.	0.112 ± 0.016	22.2	3 789
R6	n. d.	n. d.	0.096 6 ± 0.023	31.1	2 128
R7	n. d.	n. d.	0.143 ± 0.024	33.7	1 772
R8	n. d.	n. d.	0.073 9 ± 0.011	7.58	149
R9	n. d.	n. d.	0.156 ± 0.045	24.9	259
R10	n. d.	n. d.	0.127 ± 0.052	17.8	517
R11	n. d.	n. d.	0.051 0 ± 0.014	0.098 5	552
R12	n. d.	n. d.	0.152 ± 0.032	0.249	1 258
R13	n. d.	n. d.	0.225 ± 0.165	7.90	1 475
R14	n. d.	n. d.	2.48 ± 0.453	16.5	1 033
R15	n. d.	n. d.	1.22 ± 0.307	11.6	1 340
R16	n. d.	n. d.	0.79 ± 0.277	1.63	278

1) n. d. 表示未检出, < MQL 表示低于方法检出限

由表 2 可知, $\rho\left(\sum_{\text{新兴}} \text{PFASs}\right)$ 范围为 0.099 9 ~ 33.7 ng·L⁻¹, 平均值为 13.3 ng·L⁻¹; 其中 6:2 FTS (浓度为 nd ~ 27.3 ng·L⁻¹, 平均值为 9.12 ng·L⁻¹, 占比高达 96.6%) 和 8:2 diPAP (浓度为 nd ~ 17.6 ng·L⁻¹, 平均值为 4.23 ng·L⁻¹) 是沱江流域最主要的新兴 PFASs. 结合采样点位置进一步分析, 工业园区附近采样点 $\sum_{\text{新兴}} \text{PFASs}$ 污染水平较高, 其次为沱江下游的泸州河段, 表明氟工业园区排放和人类日常活动排放是新兴 PFASs 的主要来源.

如图 2 所示, 沱江流域最主要的 4 种 PFASs 依

次是: PFOA (浓度为 9.97 ~ 3 764 ng·L⁻¹, 平均值为 984 ng·L⁻¹, 占 $\sum \text{PFASs}$ 比例高达 73.6% ~ 99.8%), 6:2 FTS (浓度为 nd ~ 27.3 ng·L⁻¹, 平均值为 9.12 ng·L⁻¹), 8:2 diPAP (浓度为 nd ~ 17.6 ng·L⁻¹, 平均值为 4.23 ng·L⁻¹) 和 PFOS (浓度为 1.11 ~ 4.54 ng·L⁻¹, 平均值为 2.67 ng·L⁻¹), 其中污染水平最高的 PFOA 比其它单体高 2 ~ 5 个数量级, 表明沱江流域生产使用的全氟/多氟化合物仍以传统 PFASs 为主, 特别是以 PFOA 为主. 同样受到沿岸氟化工厂影响的小清河也检测出较高浓度的 PFOA (18 250 ~ 69 500 ng·L⁻¹)^[15]. 这可能是由于

现有污水处理工艺对于 PFOA 缺乏有效的去除效果^[30,31],导致 PFOA 随着污水处理厂的出水进入地表水,从而引起氟化工园区附近及下游河段呈现出较高的 PFOA 污染水平.

值得注意的是,PFOS 作为常见污染物,在沱江流域检出率为 100%,但 ρ (PFOS) 仅为 1.11 ~ 4.54 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 2.67 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,占 $\sum$ PFASs 的

0.1%~19.7%,低于德国特拉华河(3.98 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、珠江流域(32.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[32]、太湖流域(26.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[33]和海河(35.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[34],但是仍高于韩国汉江(2.50 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、岷江流域(0.15 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[35]和拉萨河流域(0.046 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[36].这可能是由于近年来 PFOS 被列为管控物质,其生产和使用量降低,从而在环境中的污染水平及占比逐渐降低.

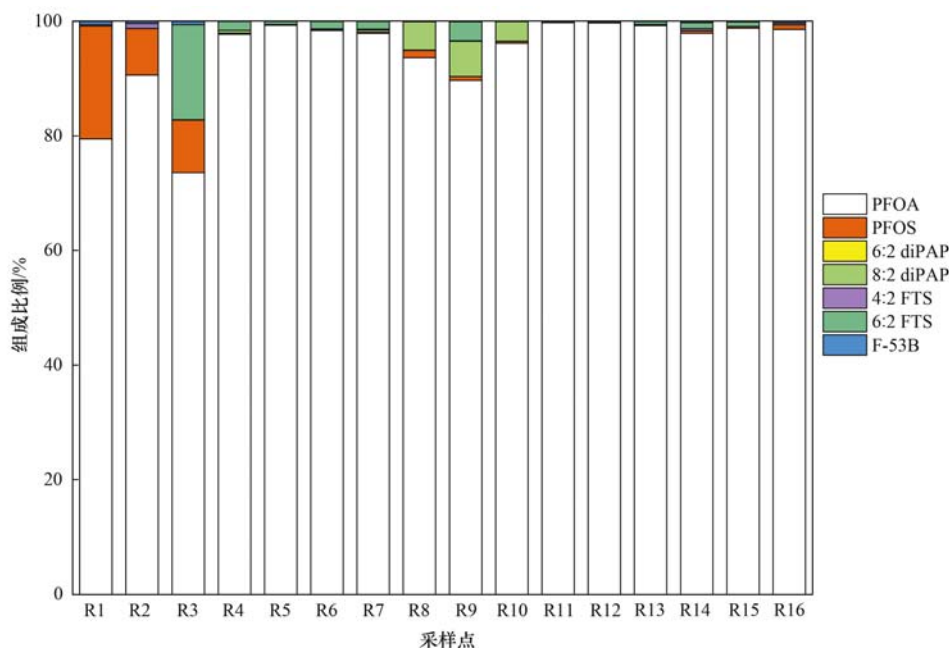


图2 沱江流域表层水中 PFASs 的比例特征

Fig. 2 Proportion characteristics of PFASs in surface water of Tuojiang River basin

ADONA 与 PFOA 极性相似但分子量小于 PFOA,因此被作为 PFOA 的主要替代品用于氟调聚过程中的乳化剂. 本研究中,沱江流域水样中未检测到 ADONA,这与前人的结果相类似,Pan 等^[13]从 7 个国家(中国、美国、英国、瑞典、德国、荷兰和韩国)的主要河流中收集了 160 个地表水样本,除了在莱茵河水样中检测到 ADONA (平均值为 0.09 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)外,没有在其他任何水样中检出. 周健^[3]检测到渭河流域中 ρ (ADONA) 平均值为 0.92 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$.虽然在沱江流域没有检出 ADONA 且其它河流就算检出也大多为痕量水平,但不可否认,ADONA 已经被使用并排放到环境中.

F-53B 作为 PFOS 的替代品被广泛用作电镀行业铬雾抑制剂,中国是目前唯一已知的 F-53B 生产和使用历史超 30 a 的国家^[13]. 本研究结果表明,F-53B 在沱江流域的 ρ (F-53B) 为 0.051 0 ~ 2.48 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为 0.392 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,高于广东省 4 个电镀工业园区周边河水样品(<0.979 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[17]和黄河流域中(<0.56 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) F-53B 污染水平.但是低于长江(<0.56 ~ 6.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和黄浦江(2.6 ~ 7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)等^[34]水体. Pan 等^[13]对全球大多数主要河

流中 F-53B 的测定结果表明,中国是 F-53B 的主要排放源,而在其它国家地表水中仅检测到痕量水平(中值为 0.031 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,浓度范围为 0.01 ~ 0.38 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$).有研究发现 F-53B 生物积累性很强,具有比 PFOS 更长的总消除半衰期和肾清除半衰期^[37],因此,应该引起足够重视.

6:2 diPAP 和 8:2 diPAP 是环境基质中检测到的 PAPs 主要同源物^[38,39]. 本研究中,虽然 6:2 diPAP 和 8:2 diPAP 有一定检出率,但多数采样点的浓度低于方法检出限,且位于支流位置的采样点有较高的污染水平,这意味着沱江流域 PAPs 污染主要来自支流贡献. 与 6:2 diPAP (平均值为 0.028 6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)相比,8:2 diPAP (平均值为 4.23 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)是沱江流域主要的 PAPs,其浓度与中国香港和澳门海水中 diPAPs (0.26 ~ 5.27 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)相当且高于波罗的海水中 $\sum$ diPAP (0.26 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[40]. 沱江流域 $\sum$ diPAP 污染水平甚至高于 PFOS,表明该地区正在逐渐转向新兴氟化合物的生产使用.

FTS 与 PFOS 具有相似的结构和理化特性,因此被作为 PFOS 替代品广泛使用. 3 种 FTS 中,6:2

FTS 是主要污染物(平均值为 $9.12 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),占到了 $\sum$ FTS 的 90.7%,其次是 4:2 FTS(平均值为 $0.943 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),而 8:2 FTS 则未检出.沱江流域 $\sum$ FTS 占到 $\sum_{\text{新兴}}$ PFASs 的 75.9%,表明 FTS 是该地区生产使用的一类重要新兴氟化合物.与国内外其它主要河流 $\sum$ FTS 数据相比,泰晤士河($6.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、莱茵河($2.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、长江($0.43 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、珠江($0.52 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和黄河($0.06 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[13],均低于沱江($10.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).其中,6:2 FTS 高于北京永定河($0.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和广州珠江($0.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)等^[41]河流.另外,Wang 等^[34]测定了中国境内 18 条河流中 6:2 FTS,结果显示涉及水体中 6:2 FTS 的浓度范围为 $<0.10 \sim 3.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,仍低于沱江流域污染水平,说

明沱江流域 6:2 FTS 污染水平在国内外处于较高水平.结合采样点位置进一步分析,较高的浓度出现在工业园区附近及沱江下游(泸州段)水体,表明沱江流域出现高浓度的 FTS 可能是由于工业废水和生活污染源的排放.

2.2 沱江流域 PFASs 来源

采用斯皮尔曼相关系数对沱江流域 PFASs 组分浓度间相关性进行分析,结果如表 3 所示.在 $P < 0.01$ 显著性水平下 PFOA 和 6:2 FTS、PFOS 和 F-53B、6:2 diPAP 和 8:2 diPAP 之间的相关系数分别为 0.712、0.644、0.640,存在显著正相关关系,而其他组分之间相关性程度较低,以上结果表明,具有相关性的几种 PFASs 可能具有相同的来源.

表 3 沱江流域中 PFASs 浓度斯皮尔曼相关系数¹⁾

	PFOA	PFOS	6:2 diPAP	8:2 diPAP	4:2 FTS	6:2 FTS	F-53B
PFOA	1.000						
PFOS	0.253	1.000					
6:2 diPAP	-0.253	-0.445	1.000				
8:2 diPAP	-0.089	-0.551 *	0.640 **	1.000			
4:2 FTS	0.415	0.194	-0.488	-0.236	1.000		
6:2 FTS	0.712 **	0.408	-0.384	0.037	0.497 *	1.000	
F-53B	0.112	0.644 **	-0.258	-0.197	0.082	0.190	1.000

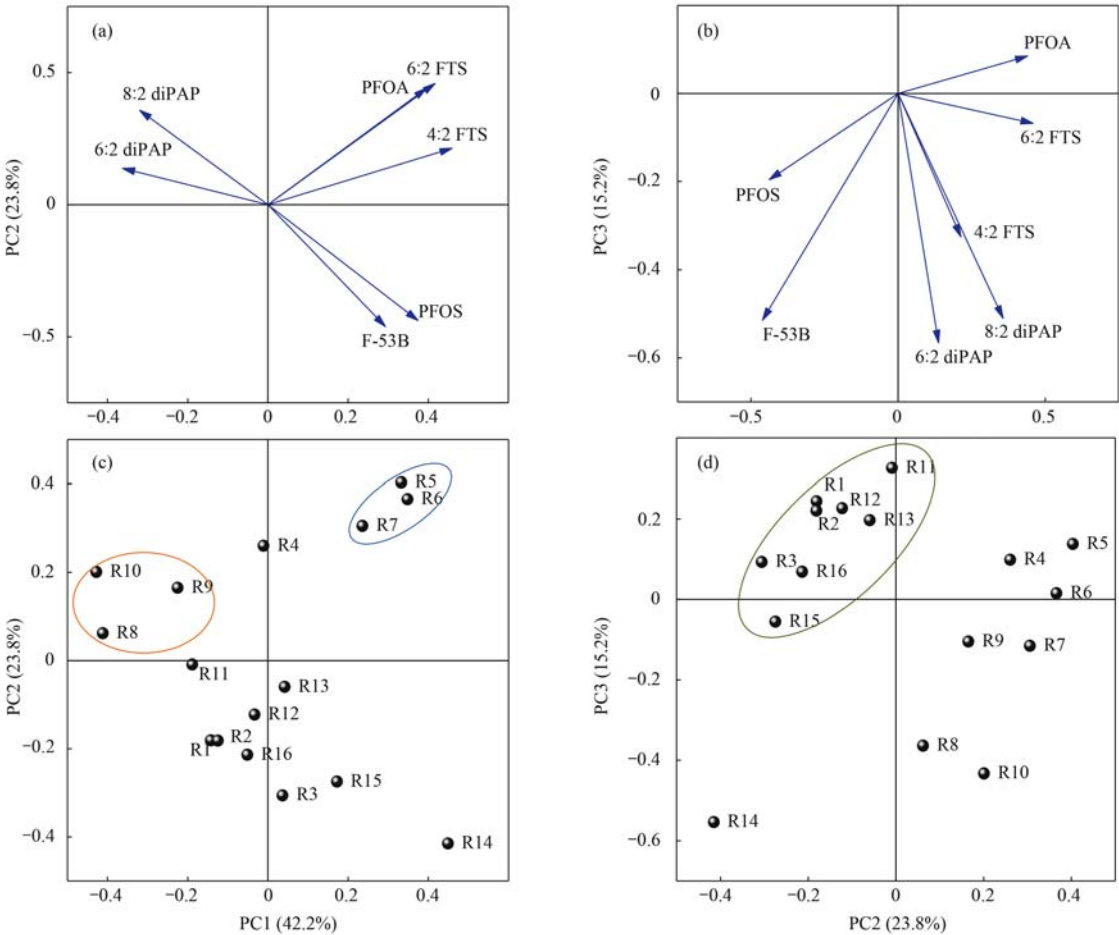
1) ** 表示极显著水平($P < 0.01$), * 表示显著水平($P < 0.05$)

主成分分析(principal component analysis,PCA)由于能够更清楚地解释环境介质中污染物的可能来源,被广泛用于环境中污染物来源分析.本研究将 16×7 矩阵数列引入 PCA 模型来鉴定沱江流域 PFASs 的潜在来源.图 3 是沱江流域 PFASs 主成分载荷和得分.PCA 分析结果显示,第一、第二和第三主成分的特征值分别为 2.95、1.66 和 1.06,均 > 1 ,方差贡献率分别为 42.17%、23.78% 和 15.16%,累计方差贡献率 $> 80\%$,因此可以认为这 3 个主成分反映了原始数据的基本信息.由图 3 可知,第一主成分 PC1 在变量 PFOA 和 6:2 FTS 上有较高正载荷,进一步结合采样点位置分析,布设于沱江干流的 R5 ~ R7 采样点位于工业园区右侧,周边分布多家氟化工相关企业,生产活动丰富,此处 PFOA 与 6:2 FTS 浓度为整个研究区域最高水平,说明该工业园区可能是 PFOA 与 6:2 FTS 的共同来源,同时也表明区域内氟化工相关企业对沱江 PFASs 污染产生较大贡献;第二主成分 PC2 在变量 6:2 diPAP 和 8:2 diPAP 上正载荷较高,从已有研究中得知,PAP 作为 SAmPAPs 的替代品被广泛用作食品接触氟表面活性剂,也应用于其他商业产品,包括个人护理产品^[42],6:2 diPAP 和 8:2 diPAP 是环境基质中检测

到的主要同源物^[43],说明 6:2 diPAP 和 8:2 diPAP 主要来自于人居日常生活活动排放,故 PC2 可表征为日常生活活动排放.布设于沱江支流位置(釜溪和镇溪)的采样点 R8 ~ R10 位于工业园区左侧,沿岸商铺众多、交通发达,人口分布密集,涉及企业多与科技与食品相关,此处 6:2 diPAP 和 8:2 diPAP 污染水平高于其它采样点.第三主成分 PC3 在变量 F-53B 有较高载荷,F-53B 是 PFOS 的主要替代品,在我国用于电镀工业的铬雾抑制剂,采样点 R1 ~ R13 处 F-53B 浓度波动不大,为 $0.0510 \sim 0.270 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.到泸州段,即 R14 处的 F-53B 浓度迅速升高($2.48 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).这可能是由于该区域人口密集程度显著高于其他采样点所在区域,沿岸工农业生产排放废水、居民日常生活产生的生活污水导致较高的 F-53B 污染.沱江流域下游(泸州段)采样点 R14 ~ R16 的 F-53B 污染水平高于其他采样点,说明 F-53B 作为 PFOS 的替代品在该地区的生产使用量大于其他区域.但是结合整个沱江流域 PFASs 污染水平,可以得到沱江流域 PFASs 生产使用仍主要依赖于传统 PFASs,新兴 PFASs 仍处于起步阶段.

2.3 沱江流域新兴 PFASs 对 PFOS 的替代特征

F-53B、6:2 FTS 和 4:2 FTS 都是 PFOS 的主要



(a) 和 (b) 为载荷, (c) 和 (d) 为得分, 不同颜色椭圆内采样点具有不同污染特征

图 3 沱江流域 PFASs 主成分的载荷和得分

Fig. 3 Loading plots and score plots of principle component analysis (PCA) in the water samples of Tuojiang River basin

替代品,其中 F-53B 在我国用于电镀工业铬雾抑制剂,而 6:2 FTS 和 4:2 FTS 由于与 PFOS 具有相似的结构和理化特性,也常被作为 PFOS 的替代品而被广泛使用,该类物质是基于氟调聚物灭火泡沫中的主要降解产物,其环境污染水平在部分区域已与 PFOS 相当,甚至超过 PFOS^[13]. 为进一步探究沱江水体中新兴 PFASs 的替代特征,分别计算了替代品 F-53B、6:2FTS 和 4:2FTS 与 PFOS 的比值 (F-53B/PFOS、6:2FTS/PFOS 和 4:2FTS/PFOS). 结果显示,6:2 FTS/PFOS > 4:2 FTS/PFOS > F-53B/PFOS,其中 6:2 FTS/PFOS 和 4:2 FTS/PFOS 均表现出:氟工厂段 (R4 ~ R7) > 泸州段 (R14 ~ R16) > 其他采样点,表明人口分布密集、日常生产活动丰富区域的替代趋势要高于其它区域,进一步说明沱江流域的相关行业可能为了相应 PFOS 的限制而转向其替代品 (FTS) 的生产使用. 对于 F-53B/PFOS,以进入泸州段为分界线,泸州段之前的采样点 (R1 ~ R13) 比值较低,进入泸州后 (R14 ~ R16),F-53B/PFOS 比值升高,泸州区域 F-53B 对 PFOS 的替代高于沱江流域其它地区. 总的来说,对于整个沱江流域,F-53B、

6:2FTS 和 4:2FTS 可能是限制 PFOS 生产使用后引入的重要氟化替代品.

2.4 沱江流域向长江的年排放通量

结合 2019 年沱江的年径流量数据^[44] 和河口附近采样点 (R16) 的 PFASs 浓度对沱江向长江 PFASs 的年贡献量进行估算.

本研究采用 Pan 等^[32] 估算长江 PFASs 排放通量的计算公式,具体如下:

$$F = c \times Q$$

式中, F 为 PFASs 的排放通量, $\text{kg} \cdot \text{a}^{-1}$; c 为污染物在水相中的浓度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; Q 为沱江流域的年径流量, $\text{m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$.

估算结果如表 4 所示,沱江流域水相中 PFASs 排放通量为 $353 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$,新兴 PFASs 排放通量为 $2.08 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$,其中排放通量最高组分为 PFOA ($348 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$),占总排放通量的 98.6%. 对比国内外部分主要河流 PFOA 排放通量^[13],长江 ($15\,300 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$)、珠江 ($2\,000 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$) 和黄浦江 ($16\,000 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$),沱江流域 PFOA 排放通量处于较低水平,但是高于泰晤士河 ($20 \text{ kg} \cdot \text{a}^{-1}$)、韩国汉江 (72

kg·a⁻¹)、黄河(61 kg·a⁻¹)和松花江(26 kg·a⁻¹)^[45]。对于 PFOS^[13],相比于泰晤士河(24 kg·a⁻¹)、莱茵河(420 kg·a⁻¹)、长江流域(3 000 kg·a⁻¹)和黄河(38 kg·a⁻¹),沱江流域 PFOS 处于较低污染水平。FTS(1.07 kg·a⁻¹)和 F-53B(1.01 kg·a⁻¹)是沱江流域向长江排放的主要新兴 PFASs,与长江(FTS:880 kg·a⁻¹,F-53B:2 900 kg·a⁻¹)和莱茵河(FTS:220 kg·a⁻¹,F-53B:7.4 kg·a⁻¹)相比处于较低排放水平,但 FTS 的排放通量高于黄河(FTS:0.54 kg·a⁻¹)^[13]。尽管本研究对多种 PFASs 组分排放量进行了估算,但由于入长江通量影响因素较多,如河流 PFASs 的年排放通量主要来自水相与沉积物两部分,然而本研究未涉及沉积物中 PFASs 的测定;只测定了表层水样浓度,未涉及污染物在水柱上的垂向分布;仅在沱江流域枯水期进行采样,未涉及其他时间点流域内污染物可能存在的浓度变化。因此,以水相中的 PFASs 来估算沱江流域 PFASs 的年排放通量存在一定局限性。尽管如此,也能在一定程度上反映出沱江向长江输出的 PFASs 通量,为沱江流域 PFASs 的管控提供基础数据。

表4 沱江流域向长江年输出 PFASs 通量的估算/kg·a⁻¹

Table 4 Estimation of annual output of PFASs fluxes from the Tuojiang River to the Yangtze River basin/kg·a⁻¹

目标物	排放通量/kg·a ⁻¹
PFOA	348
PFOS	2.81
6:2 diPAP	—
8:2 diPAP	—
4:2 FTS	1.07
6:2 FTS	—
F-53B	1.01
∑ _{新兴} PFASs	2.08
∑ PFASs	353

3 结论

(1)PFASs 在沱江流域已普遍存在,流域内主要污染物为 PFOA,浓度为 9.97~3 764 ng·L⁻¹。新兴 PFASs 已经显现出一定的替代趋势,6:2 FTS 为主要的新型 PFASs,浓度为 nd~27.3 ng·L⁻¹。F-53B 为检出率最高的新兴 PFASs,检出率为 100%。

(2)工业园区附近采样点的 PFASs 污染水平较高,最高浓度达3 789 ng·L⁻¹,其次为沱江下游的泸州河段(1 340 ng·L⁻¹)。结合主成分分析,氟工业园区排放和人类日常生活排放是沱江流域 PFASs 的主要来源。6:2 FTS/PFOS>4:2 FTS/PFOS>F-53B/PFOS,表明沱江流域 PFOS 主要替代品为 FTS。

(3)沱江流域水相中 PFASs 排放通量为 353

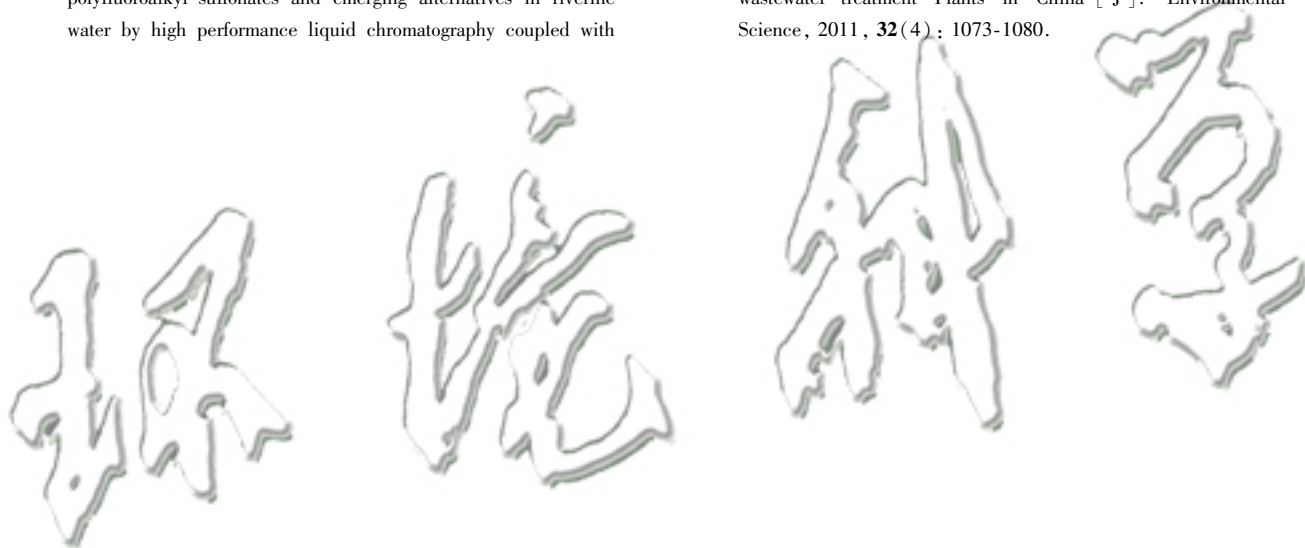
kg·a⁻¹,排放通量最高组分为 PFOA(348 kg·a⁻¹),新兴 PFASs 的排放通量为 2.08 kg·a⁻¹。

参考文献:

- [1] Ryu H, Li B K, de Guise S, *et al.* Recent progress in the detection of emerging contaminants PFASs [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **408**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124437.
- [2] Ghisi R, Vamerali T, Manzetti S. Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: a review[J]. *Environmental Research*, 2019, **169**: 326-341.
- [3] 周健. 新型全氟化合物在黄土高原水环境中的污染特征及在植物中富集转化机制研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2020.
- [4] Wang Q, Ruan Y F, Lin H J, *et al.* Review on perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the Chinese atmospheric environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **737**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139804.
- [5] 李冰洁, 陈金媛, 刘铮铮, 等. 浙江省大气颗粒物 PM_{2.5} 中全氟化合物污染特征分析及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2022, **43**(2): 639-648.
Li B J, Chen J Y, Liu Z Z, *et al.* Pollution characteristics and health risk assessment of perfluorinated compounds in PM_{2.5} in Zhejiang Province[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(2): 639-648.
- [6] Li B B, Hu L X, Yang Y Y, *et al.* Contamination profiles and health risks of PFASs in groundwater of the Maozhou River basin [J]. *Environmental Pollution*, 2020, **260**, doi: 10.1016/j.envpol.2020.113996.
- [7] 黄家浩, 吴玮, 黄天寅, 等. 骆马湖表层水和沉积物中全氟化合物赋存特征、来源及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2022, **43**(7): 3562-3574.
Huang J H, Wu W, Huang T Y, *et al.* Characteristics, sources, and risk assessment of polyfluoroalkyl substances in surface water and sediment of Luoma Lake[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(7): 3562-3574.
- [8] 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、来源及风险评价[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.
- [9] 夏慧, 敖俊杰, 袁涛. 室内灰尘中全氟化合物的污染状况与人体暴露水平评估[J]. *生态毒理学报*, 2016, **11**(2): 223-230.
Xia H, Ao J J, Yuan T. Occurrences, characteristics and human exposure assessment of perfluorinated compounds in indoor dust [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2016, **11**(2): 223-230.
- [10] Lin X P, Wang S Q, Li Q, *et al.* Occurrence, partitioning behavior and risk assessments of per- and polyfluoroalkyl substances in water, sediment and biota from the Dongshan Bay, China [J]. *Chemosphere*, 2022, **291**, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132812.
- [11] 肖少可. 传统和替代全氟化合物在北部湾的空间分布、生物富集及营养级迁移[D]. 南宁: 广西大学, 2021.
- [12] Teymourian T, Teymourian T, Kowsari E, *et al.* A review of emerging PFAS contaminants: sources, fate, health risks, and a comprehensive assortment of recent sorbents for PFAS treatment by evaluating their mechanism [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2021, **47**(12): 4879-4914.

- [13] Pan Y T, Zhang H X, Cui Q Q, *et al.* Worldwide distribution of novel perfluoroether carboxylic and sulfonic acids in surface water [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (14): 7621-7629.
- [14] Yao Y M, Sun H W, Gan Z W, *et al.* Nationwide distribution of per- and polyfluoroalkyl substances in outdoor dust in mainland China from eastern to western areas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (7): 3676-3685.
- [15] Colomer-Vidal P, Jiang L F, Mei W P, *et al.* Plant uptake of perfluoroalkyl substances in freshwater environments (Dongzhulong and Xiaoqing Rivers, China) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, **421**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126768.
- [16] Woodcroft M W, Ellis D A, Rafferty S P, *et al.* Experimental characterization of the mechanism of perfluorocarboxylic acids' liver protein bioaccumulation: the key role of the neutral species [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2010, **29** (8): 1669-1677.
- [17] 李闯修. F-53B 和 OBS 等多/全氟化合物在典型区域的污染特征研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2016.
- [18] USEPA. 2010/15 PFOA stewardship program- guidance on reporting emissions and product content [EB/OL]. <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/201015-pfoa-stewardship-program-guidance-reporting>, 2021- 06-17.
- [19] Buck R C, Franklin J, Berger U, *et al.* Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011, **7** (4): 513-541.
- [20] Gebbink W A, van Asseldonk L, van Leeuwen S P J. Presence of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in river and drinking water near a fluorochemical production plant in the Netherlands [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51** (19): 11057-11065.
- [21] 周秀鹏, 盛南, 王建设, 等. 全氟和多氟化合物替代品的研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2017, **12** (3): 3-12.
- Zhou X J, Sheng N, Wang J S, *et al.* The current research status of several kinds of fluorinated alternatives [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, **12** (3): 3-12.
- [22] Zhang Q, Liu W, Niu Q, *et al.* Effects of perfluorooctane sulfonate and its alternatives on long-term potentiation in the hippocampus CA1 region of adult rats *in vivo* [J]. *Toxicology Research*, 2016, **5** (2): 539-546.
- [23] Sanchez D, Houde M, Douville M, *et al.* Transcriptional and cellular responses of the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* to perfluoroalkyl phosphonic acids [J]. *Aquatic Toxicology*, 2015, **160**: 31-38.
- [24] Pan Y T, Zhu Y S, Zheng T Z, *et al.* Novel chlorinated polyfluorinated ether sulfonates and legacy per-/polyfluoroalkyl substances: placental transfer and relationship with serum albumin and glomerular filtration rate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51** (1): 634-644.
- [25] Song X W, Vestergren R, Shi Y L, *et al.* Emissions, transport, and fate of emerging per- and polyfluoroalkyl substances from one of the major fluoropolymer manufacturing facilities in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, **52** (17): 9694-9703.
- [26] Li Y N, Li J F, Zhang L F, *et al.* Perfluoroalkyl acids in drinking water of China in 2017: distribution characteristics, influencing factors and potential risks [J]. *Environment International*, 2019, **123**: 87-95.
- [27] Fang S H, Sha B, Yin H L, *et al.* Environment occurrence of perfluoroalkyl acids and associated human health risks near a major fluorochemical manufacturing park in southwest of China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **396**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122617.
- [28] 周浩, 段丹丹, 黄友达, 等. 沱江沉积物中有机氯农药分布特征及其与藻类有机质的关系和生态风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2020, **40** (11): 4001-4009.
- Zhou H, Duan D D, Huang Y D, *et al.* Distribution characteristics of organochlorine pesticides in sediments of the Tuojiang River and its relationship with algae-derived organic matter and ecological risk assessment [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, **40** (11): 4001-4009.
- [29] 许静, 王永桂, 陈岩, 等. 长江上游沱江流域地表水环境质量时空变化特征 [J]. *地球科学*, 2020, **45** (6): 1937-1947.
- Xu J, Wang Y G, Chen Y, *et al.* Characteristics on spatiotemporal variations of surface water environmental quality in Tuojiang River in upper reaches of Yangtze River basin [J]. *Earth Science*, 2020, **45** (6): 1937-1947.
- [30] Jin H B, Zhang Y F, Zhu L Y, *et al.* Isomer profiles of perfluoroalkyl substances in water and soil surrounding a Chinese fluorochemical manufacturing park [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (8): 4946-4954.
- [31] Wang P, Zhang M, Lu Y L, *et al.* Removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) through fluorochemical industrial and domestic wastewater treatment plants and bioaccumulation in aquatic plants in river and artificial wetland [J]. *Environment International*, 2019, **129**: 76-85.
- [32] 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.
- [33] Yang L P, Zhu L Y, Liu Z T. Occurrence and partition of perfluorinated compounds in water and sediment from Liao River and Taihu Lake, China [J]. *Chemosphere*, 2011, **83** (6): 806-814.
- [34] Wang T, Vestergren R, Herzke D, *et al.* Levels, isomer profiles, and estimated riverine mass discharges of perfluoroalkyl acids and fluorinated alternatives at the mouths of Chinese rivers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (21): 11584-11592.
- [35] 方淑红, 李成, 卞玉霞, 等. 岷江流域全氟化合物的污染特征及排放通量 [J]. *中国环境科学*, 2019, **39** (7): 2983-2989.
- Fang S H, Li C, Bian Y X, *et al.* Pollution characteristics and flux of perfluoroalkyl substances in Minjiang River [J]. *China Environmental Science*, 2019, **39** (7): 2983-2989.
- [36] 孙殿超, 龚平, 王小萍, 等. 拉萨河全氟化合物的时空分布特征研究 [J]. *中国环境科学*, 2018, **38** (11): 4298-4306.
- Sun D C, Gong P, Wang X P, *et al.* Special distribution and seasonal variation of perfluoroalkyls substances in Lhasa River Basin, China [J]. *China Environmental Science*, 2018, **38** (11): 4298-4306.
- [37] Shi Y L, Vestergren R, Zhou Z, *et al.* Tissue distribution and whole body burden of the chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid F-53B in Crucian Carp (*Carassius carassius*): evidence for a highly bioaccumulative contaminant of emerging concern [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49** (24): 14156-14165.
- [38] Guo R, Reiner E J, Bhavsar S P, *et al.* Determination of

- polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters, perfluoroalkyl phosphonic acids, perfluoroalkyl phosphinic acids, perfluoroalkyl carboxylic acids, and perfluoroalkane sulfonic acids in lake trout from the Great Lakes region [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, **404**(9): 2699-2709.
- [39] Kwok K Y, Wang X H, Ya M L, *et al.* Occurrence and distribution of conventional and new classes of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the South China Sea [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, **285**: 389-397.
- [40] Gebbink W A, Bignert A, Berger U. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) and selected precursors in the Baltic Sea environment: do precursors play a role in food web accumulation of PFAAs? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(12): 6354-6362.
- [41] 林泳峰, 丁磊, 阮挺, 等. 高效液相色谱串联质谱法测定环境水体中的全氟磺酸替代物 [J]. *环境化学*, 2015, **34**(5): 863-868.
Lin Y F, Ding L, Ruan T, *et al.* Determination of polyfluoroalkyl sulfonates and emerging alternatives in riverine water by high performance liquid chromatography coupled with mass spectrometry [J]. *Environmental Chemistry*, 2015, **34**(5): 863-868.
- [42] Fujii Y, Harada K H, Koizumi A. Occurrence of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) in personal care products and compounding agents [J]. *Chemosphere*, 2013, **93**(3): 538-544.
- [43] D'eon J C, Mabury S A. Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate surfactants (PAPS): exploring routes of human contamination [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(13): 4799-4805.
- [44] 自贡市水务局. 2019 年自贡市水资源公报 [EB/OL]. <http://www.zg.gov.cn/zh/web/sswj/-58/-/articles/12730536.shtml>, 2021-08-12.
- [45] 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.



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)