

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024013003

CSTR:32061.14.hjhx.2024013003

乔昊安, 白平, 高磊, 等. 黄河流域北洛河与清涧河水环境中全氟/多氟化合物的污染特征[J]. 环境化学, 2025, 44(5): 1666-1676.

QIAO Haoan, BAI Ping, GAO Lei, et al. Pollution characteristics of per/polyfluoroalkyl substances in waters of Beiluo River and Qingjian River, Yellow River Basins[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (5): 1666-1676.

黄河流域北洛河与清涧河水环境中全氟/ 多氟化合物的污染特征*

乔昊安^{1,2,4} 白平^{3**} 高磊³ 邵瑞华⁵ 史亚利^{1,2,4**}
 杨瑞强^{1,2,4} 魏东斌^{1,2,4} 蔡亚岐^{1,2,4}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085; 2. 国科大杭州高等研究院,
 环境学院, 杭州, 310024; 3. 延安市环境科学研究所, 延安, 716000; 4. 中国科学院大学, 北京, 100049;
 5. 延安市生态环境局, 延安, 716000)

摘 要 全氟/多氟化合物 (PFAS) 是目前受到广泛关注的新污染物, 其典型代表全氟辛基磺酸 (PFOS)、全氟辛酸 (PFOA) 和全氟己基磺酸 (PFHxS) 及其相关物质已经被纳入斯德哥尔摩国际公约持久性有机污染物管控名单和我国重点管控新污染物清单. 目前长江、珠江和海河等流域中 PFAS 污染水平研究相对较多, 而黄河流域相关研究较少. 本研究以黄河中游支流的北洛河与清涧河流域为研究区域, 采集地表水和地下水样品, 开展其中 24 种 PFAS 污染水平和特征研究. 结果发现该区域普遍存在 PFAS 的污染, 其中地表水中 PFAS 总量 (Σ PFAS) 为 4.28—372 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 中位值为 27.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 最高浓度出现在北洛河流域的金汤村断面-沟门村断面流域内最下游点位, 其他点位 Σ PFAS 浓度低于 100 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 与文献报道的黄河中下游地表水和水库表层水中 Σ PFAS 浓度相似. 地下水中 PFAS 浓度总体低于地表水, 其 Σ PFAS 浓度范围为 <MDL—14.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 中位值为 <MDL. 空间分布结果显示北洛河流域地表水中 PFAS 污染水平从上游到下游呈现递增趋势, 清涧河流域 PFAS 污染水平无明显变化. 地下水和地表水中 PFAS 均以全氟丁酸 (PFBA)、全氟戊酸 (PFPeA)、PFOA、PFOS 和全氟辛基磺酰胺 (FOSA) 为主. 北洛河流域的金汤村断面-沟门村断面 PFOS 和 FOSA 浓度最高, 分别为 31.6—165 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 15.6—152 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 尽管地下水中 PFOA 和 PFOS 的最高浓度 (1.66 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 4.70 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 但其远低于饮用水中规定的限量值 (80 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 40 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$). 风险评估结果显示地表水中 PFOS 和 FOSA 在高暴露场景下可引起一定的水生生物风险 ($\text{RQs}>0.1$), 因此仍需对该区域 PFAS 的污染水平进行持续监测, 并重点关注其长期风险.

关键词 全氟/多氟化合物, 黄河流域, 污染特征, 风险评估.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Pollution characteristics of per/polyfluoroalkyl substances in waters of Beiluo River and Qingjian River, Yellow River Basins

QIAO Haoan^{1,2,4} BAI Ping^{3**} GAO Lei³ SHAO Ruihua⁵ SHI Yali^{1,2,4**}
 YANG Ruiqiang^{1,2,4} WEI Dongbin^{1,2,4} CAI Yaqi^{1,2,4}

2024 年 1 月 30 日收稿 (Received: January 30, 2024).

* 国家自然科学基金 (22320102005, 22176198) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22320102005, 22176198).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: 316785167@qq.com; E-mail: shiyali@rcees.ac.cn

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, Hangzhou, 310024, China; 3. Yan'an Research Institute of Environmental Science, Yan'an, 716000, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 5. Yanan Municipal Ecology and Environment Bureau, Yan'an, 716000, China)

Abstract Per/polyfluoroalkyl substances (PFAS) are emerging contaminants that have received much attention. The typical representatives, perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), and their related substances have been included in the list of persistent organic pollutants (POPs) under the Stockholm Convention and priority control list of emerging contaminants in China. At present, there are relatively more studies on the occurrence of PFAS in the Yangtze River, Pearl River and Haihe River basins, while there are fewer studies in the Yellow River basin. In this study, surface water and groundwater samples were collected from the Beiluo and Qingjian river basins in the middle reaches of the Yellow River, to investigate the pollution levels and characterization of PFAS. The results showed that PFAS was widespread in the region, with the total concentration of PFAS (Σ PFAS) in surface water ranging from 4.28 ng·L⁻¹ to 372 ng·L⁻¹, and the median value at 27.6 ng·L⁻¹. The highest concentration was found at site downstream of the Beiluo River basin at the Jintang Village section and the Goumen Village section, and the Σ PFAS concentrations in the other sites were less than 100 ng·L⁻¹, which is similar to those in the surface water from the middle and lower reaches of Yellow River and reservoirs reported in the literature. PFAS concentrations in groundwater were generally lower than those in surface water, with Σ PFAS concentrations ranging from <MDL to 14.7 ng·L⁻¹, with a median of <MDL. The spatial distribution showed that the PFAS levels in the Beiluo River Basin increased from upstream to downstream, while there was no significant change in the PFAS levels in the Qingjian River Basin. PFAS in both groundwater and surface water were dominated by perfluorobutanoic acid (PFBA), perfluoropentanoic acid (PFPeA), PFOA, PFOS, and perfluorooctanesulfonamide (FOSA). The highest concentrations of PFOS and FOSA were found in the Jintang Village-Goumen Village section of the Beiluo River Basin, which were 31.6—165 ng·L⁻¹ and 15.6—152 ng·L⁻¹, respectively. Although the highest concentrations of PFOA and PFOS in the groundwater (1.66 ng·L⁻¹ and 4.70 ng·L⁻¹) were much lower than their limit concentrations in drinking water (80 ng·L⁻¹ and 40 ng·L⁻¹), the risk assessment showed that both PFOS and FOSA in surface water may pose some risk to aquatic life (RQs>0.1) under high exposure scenarios. Therefore, the continuous monitoring for PFAS contamination in the studied region should be further conducted, with a focus on their long-term risks.

Keywords PFAS, Yellow River Basin, pollution characteristics, risk assessment.

全氟/多氟化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)是一类人工合成化学品,自 1950 年以来被合成生产的 PFAS 种类已超过 10000 种^[1]. PFAS 具有的稳定性、耐热性、高表面活性等特性使 PFAS 及其盐类物质广泛用于众多商业和工业产品中,如泡沫灭火剂、抗油剂、防水剂和表面活性剂等^[2]. PFAS 结构中含有的高能 C—F 键使其难以降解、可远距离传输、并通过食物链在动物体和人体内累积,因此其在全球环境中广泛存在.环境中 PFAS 的来源主要包括氟聚合物生产、电镀、泡沫灭火剂等 PFAS 生产和应用以及垃圾填埋场、污水处理厂等废水的排放^[3].目前研究显示 PFAS 与甲状腺功能紊乱、溃疡性结肠炎、高胆固醇、妊娠诱导性高血压、免疫应答减弱、肾脏和睾丸癌症等人体健康问题有关^[4-9].2021 年起美国环保署(EPA)发布了一系列 PFAS 管控的行动计划,旨在限制某些 PFAS 的生产和使用,并监测其环境污染水平.欧盟也在其化学品法规 REACH 框架下对 PFAS 进行了严格的审查和限制.2009、2019、2022 年,全氟辛基磺酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)和全氟己基磺酸(PFHxS)及

其相关产品被列入《斯德哥尔摩公约》持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)管控清单,限制生产和使用. 此外,国内对 PFAS 类化学物质的管控也日趋严格. 2023 年 3 月,中国生态环境部颁发了《重点管控新污染物清单(2023 年版)》. 此清单明确了对 PFOS、PFOA、PFHxS 及其相关产品的重点管控. 另外,我国生活饮用水卫生标准也对 PFOS 和 PFOA 的限值进行了规定.

常见 PFAS 具有较高的水溶性和较低的饱和蒸汽压,因此水体是 PFAS 污染的重要传输和扩散途径,了解 PFAS 在水环境中的赋存状况极其重要^[10]. 黄河是我国北方地区重要的饮用水、农业用水和工业用水水源,在我国生态保护和经济发展中占有极其重要的战略地位. 近年来国内已有对黄河水系中下游水库和下游干流及主要支流中 PFAS 的少量研究,结果表明黄河从中游至下游 PFAS 的浓度逐渐增加,其中山东省部分城市聚集着许多大型氟化工业园区和涉氟企业,与其上游省份相比 PFAS 的污染水平较高^[10];黄河中游的渭南郑州段的研究表明,该段黄河干流中 PFAS 的主要来源为其上游和支流的汇入^[11]. 延安位于陕北黄土高原丘陵沟壑区,其境内北洛河和清涧河均是黄河重要的支流. 其中北洛河是黄河最大支流渭河的一级支流,清涧河起源于子长县,在延川县注入黄河. 但目前针对北洛河和清涧河水环境中 PFAS 的赋存研究鲜有报道,在此区域开展 PFAS 污染水平研究对全面了解黄河水系中下游 PFAS 污染来源具有重要意义.

本研究在延安境内北洛河和清涧河流域采集河水和地下水样品,对其中 24 种 PFAS 污染水平和组成特征进行研究,并对其污染来源进行讨论,以期为相关区域 PFAS 的污染管控提供数据支持.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂与材料

24 种 PFAS 混合标液以及同位素标记内标 MPFAC-MXA(¹³C₄-PFBA、¹³C₄-PFOA、¹³C₂-PFDA、¹³C₂-PFDoDA、¹⁸O₂-PFHxS 和 ¹³C₄-PFOS)均购自加拿大惠灵顿实验室(Guelph, ON, Canada). 目标物和内标基本信息见表 1.

表 1 24 种 PFAS 中英文名称、缩写和检测时对应的内标

Table 1 Full names, abbreviations of 24 PFAS and corresponding mass labeled standards for quantification of PFAS			
目标物 Target	英文全称 Full name	缩写 Abbreviation	对应内标 Mass labeled standard
全氟丁基羧酸	Perfluorobutanoic acid	PFBA	¹³ C ₄ -PFBA
全氟戊基羧酸	Perfluoropentanoic acid	PFPeA	¹³ C ₄ -PFBA
全氟己基羧酸	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	¹³ C ₄ -PFOA
全氟庚基羧酸	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	¹³ C ₄ -PFOA
全氟辛基羧酸	Perfluorooctanoic acid	PFOA	¹³ C ₄ -PFOA
全氟壬基羧酸	Perfluorononanoic acid	PFNA	¹³ C ₄ -PFOA
全氟癸基羧酸	Perfluorodecanoic acid	PFDA	¹³ C ₂ -PFDA
全氟十一酸	Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	¹³ C ₂ -PFDA
全氟十二酸	Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	¹³ C ₂ -PFDoDA
全氟十三酸	Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	¹³ C ₂ -PFDoDA
全氟十四酸	Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	¹³ C ₂ -PFDoDA
全氟丁基磺酸	Perfluorobutane sulfonic acid	PFBS	¹⁸ O ₂ -PFHxS
全氟戊基磺酸	Perfluoropentane sulfonic acid	PFPeS	¹⁸ O ₂ -PFHxS
全氟己基磺酸	Perfluorohexane sulfonic acid	PFHxS	¹⁸ O ₂ -PFHxS
全氟庚基磺酸	Perfluoroheptane sulfonic acid	PFHpS	¹⁸ O ₂ -PFHxS
全氟辛基磺酸	Perfluorooctane sulfonic acid	PFOS	¹³ C ₄ -PFOS
全氟壬基磺酸	Perfluorononane sulfonic acid	PFNS	¹³ C ₄ -PFOS
全氟癸基磺酸	Perfluorodecane sulfonic acid	PFDS	¹³ C ₄ -PFOS

续表 1

目标物 Target	英文全称 Full name	缩写 Abbreviation	对应内标 Mass labeled standard
6:2氯代多氟烷基醚磺酸	6:2 Chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid	6:2 Cl-PFESA	¹³ C ₄ -PFOS
8:2氯代多氟烷基醚磺酸	8:2 Chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid	8:2 Cl-PFESA	¹³ C ₄ -PFOS
10:2氯代多氟烷基醚磺酸	10:2 Chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid	10:2 Cl-PFESA	¹³ C ₄ -PFOS
全氟丁基磺酰胺	Perfluorobutylsulphonamide	FBSA	¹⁸ O ₂ -PFHxS
全氟己基磺酰胺	Perfluorohexanesulfonamide	FHxSA	¹⁸ O ₂ -PFHxS
全氟辛基磺酰胺	Perfluorooctanesulfonamide	FOSA	¹³ C ₄ -PFOS

甲醇(色谱纯)购自 Fisher Scientific 公司; 醋酸铵(色谱纯)、冰醋酸(色谱纯, >99.8%)和氨水(色谱纯, 约 50% *V/V*)购自 Alfar 公司; 实验用超纯水(18.2 MΩ)使用美国 Millipore 公司的 Milli-Q Advantage A10 制得. 玻璃纤维滤膜(0.7 μm, 47 mm i.d.)购自 Sartorius Stedim Biotech 公司; Oasis WAX 6cc(150 mg)前处理柱购自 Waters 公司.

1.2 仪器与分析条件

液相色谱 UltiMate 3000(美国 Thermo Fisher 公司)配有 HPG-3400RS 二元高压泵、WPS-3000RS 自动进样器、TCC-3000RS 柱温箱和 DCMS Link 软件.

分析柱为 Acclaim 120 C18 型色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm, 美国 Thermo Fisher 公司), 以甲醇(流动相 A)和 50 mmol·L⁻¹ 醋酸铵水溶液(流动相 B)为流动相在 1.0 mL·min⁻¹ 的流速下进行梯度洗脱, 样品进样量为 10 μL. 梯度洗脱程序为: 0—4 min, 28%—5% B; 4—7 min, 5% B; 7—7.1 min, 5%—28% B; 7.1—10 min, 28% B.

检测系统为 API 3200 三重四极杆串联质谱(美国 AB SCIEX 公司), 配有 Analyst 1.6.2 工作站进行定量分析. 质谱仪检测参数如下: 离子源温度 350 ℃; 气帘气 0.20 MPa; 碰撞气 0.06 MPa; 喷雾电压-1000 V; 雾化气 0.60 MPa; 辅助雾化气 0.40 MPa. PFAS 及其同位素内标的详细质谱参数与离子对见表 2.

表 2 PFAS 及其同位素内标的质谱参数

Table 2 MS parameters for PFAS and their mass labeled standards

化合物 Compound	母离子 Precursor ion (m/z)	子离子 Product ion (m/z)	解簇电压/V Declustering potential	入口电压/V Entrance potential	碰撞能量/V Collision potential	碰撞出口电压/V Collision cell exit potential
PFBA	212.8	168.8	-26.6	-3.09	-14.03	-4.31
PFPeA	262.8	218.9	-29.5	-3.4	-15.02	-5.84
PFHxA	312.8	269.0	-29.74	-2.88	-15.22	-6.71
PFHpA	362.8	319.0	-26.87	-3.29	-17.81	-8.31
PFOA	412.8	369.0	-38	-3.8	-20.5	-10.8
	412.8	168.8*	-34.83	-3.86	-25.67	-4.19
PFNA	462.8	419.1	-29.31	-4.02	-20.88	-11.12
PFDA	512.8	469.1	-36.8	-3.99	-21.09	-13.1
PFUnDA	562.8	519.1	-36.8	-4.3	-22.33	-15.01
PFDoDA	612.8	569.0	-36.8	-4.17	-25.1	-17.4
PFTTrDA	662.8	619.0	-36.8	-4.21	-27.5	-17.4
PFTeDA	712.8	669.0	-46.95	-5.49	-26.39	-19.57
PFBS	298.8	79.9*	-57.19	-5.8	-50.96	-3.68
	298.8	99.0	-64.5	-8.31	-40.44	-4.4
PFPeS	348.8	79.9*	-64.99	-7.36	-66.38	-3.16
	348.8	99.0	-59.09	-10	-49.31	-5.45
PFHxS	398.8	79.9*	-79	-5.68	-74.97	-3.3
	398.8	99.0	-69.09	-7.75	-54	-2

续表 2

化合物 Compound	母离子 Precursor ion (m/z)	子离子 Product ion (m/z)	解簇电压/V Declustering potential	入口电压/V Entrance potential	碰撞能量/V Collision potential	碰撞出口电压/V Collision cell exit potential
PFHpS	448.8	79.9*	-82.1	-6.64	-84.9	-2.97
	448.8	99.0	-85	-10	-56.1	-2
PFOS	498.8	79.9*	-85.61	-7.66	-77.2	-3.1
	498.8	99.0	-82	-10	-62.7	-2
PFNS	548.8	79.9*	-88.68	-7.18	-88.57	-3.43
	548.8	99.0	-94.6	-10	-75.8	-2
PFDS	599.3	79.9*	-96.18	-9.43	-71.11	-2.6
	599.3	99.0	-98.2	-10	-81	-2
6:2 Cl-PFESA	530.6	351*	-67.08	-6.04	-42.95	-9.25
	530.6	83.0	-56	-10	-50.6	-1.6
8:2 Cl-PFESA	631.0	451.2*	-64.85	-8.91	-35.1	-6.5
	631.0	83.2	-75	-10	-53	-4.3
10:2 Cl-PFESA	731.1	551.1*	-90.1	-10	-33.6	-8.6
	731.1	83.1	-91.5	-10	-70.7	-1.5
FBSA	297.8	77.9	-52.13	-4.66	-40.25	-3.8
FHxSA	397.8	77.9	-57.94	-6.9	-46	-3.92
FOSA	497.8	77.9	-70.1	-6.8	-66	-3.39

* 定量离子Quantitative ion.

1.3 样品采集与处理

2023 年 9 月, 在延安北洛河流域上游头道川和乱石头川支流及干流布设 15 个点位(B1—B15), 其中 B12—B15 为北洛河流域国控、省控和市控断面, 依次为金汤村断面(B12)、马老庄断面(B13)、沟门村断面(B14)和督河村断面(B15); 另外在清涧河布设 4 个点位(Q1—Q4)(采样布点见图 1). 在上述点位采集地表水($n=19$)与地下水($n=16$)共计 35 个样品, 其中北洛河流域 B1、B2 和 B11 无水井, 未采集地下水. 采样瓶为 500 mL 聚丙烯(PP)瓶, 采样前预先使用甲醇和 Milli-Q 超纯水清洗. 水样采集后运回实验室, 4 ℃ 冷藏保存直至处理.

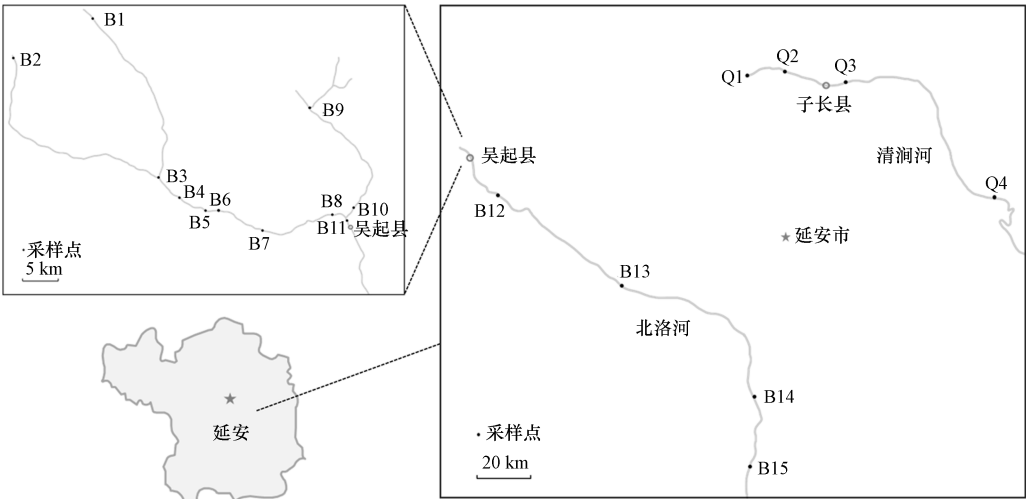


图 1 采样图

Fig.1 Sampling sites

取 500 mL 水样使用玻璃纤维滤膜(0.7 μm, 47 mm)过滤, 随后用 5 mL 甲醇清洗滤膜并与水样合并做后续处理, 以减少过滤过程滤膜对 PFAS 吸附所引起的损失. 加入 2 ng 内标(¹³C₄-PFBA、¹³C₄-PFOA、

$^{13}\text{C}_2\text{-PFDA}$ 、 $^{13}\text{C}_2\text{-PFDODA}$ 、 $^{18}\text{O}_2\text{-PFHxS}$ 和 $^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$), 充分混匀后用 WAX 固相萃取柱净化处理. WAX 柱在上样前依次用 4 mL 1% 的氨水甲醇溶液和 4 mL 纯甲醇进行活化, 再加入 8 mL 超纯水置换成水相. 样品以 $3\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速装载至 WAX 柱, 样品装载完成后, 依次用 4 mL $25\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的醋酸铵缓冲溶液和 8 mL 超纯水清洗杂质. 然后 WAX 柱在负压条件下抽干, 目标物依次用甲醇和 1% 的氨水甲醇溶液进行洗脱, 洗脱液合并后氮吹至约 0.5 mL, 用甲醇定容至 1 mL, 以 $4000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min 后取上清液至进样瓶中待测.

1.4 质量保证与质量控制

为避免样品前处理和分析过程可能带来的外源性污染, 整个实验和分析过程均避免接触和使用聚四氟乙烯 (PTFE) 或其它含氟塑料器皿或管路, 尽量使用聚丙烯材质的器皿和管路并在使用前用甲醇清洗, 必要时用甲醇浸泡达到无分析空白后使用. 在样品前处理过程中设置 2 个过程空白样本进行分析和分析, 结果发现过程空白中 PFOA 浓度为 $0.27\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.19\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; PFUnDA 浓度为 $0.62\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 因此本研究最终给出的 PFAS 浓度均为扣除过程空白样本数值的结果. 本研究在分析 12 个实际样品后, 对甲醇溶剂空白和质控样 (浓度为 $2.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准溶液) 进行分析, 以保证仪器背景污染和信号的漂移不影响检测结果的可靠性, 当质控样定量浓度与其真实浓度的偏差超过 20% 则须重新绘制标准曲线.

PFAS 的定量使用内标法, 配制一系列标准溶液 (PFAS 浓度为 0.05、0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$, 其内标浓度为 $2.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$) 进行分析, 以 PFAS 与其对应内标峰面积的比值为纵坐标 (Y 轴), PFAS 的质量浓度为横坐标 (X 轴) 绘制标准曲线. 所有目标物在使用 $1/x^2$ 加权线性回归时决定系数 $R^2>0.99$. 以信噪比为 3 和 10 ($S/N=3$ 和 10) 对应的浓度定义为方法检出限 (MDL) 和定量限 (MQL), 24 种 PFAS 的 MDL 和 MQL 的范围分别为 $0.07\text{—}2.67\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.22\text{—}8.89\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 为考察方法定量结果的可靠性和准确性, 进行水样基质加标回收实验, 在加标浓度为 $2.0\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的情况下, 除 PFTeDA 回收率偏低 (36%) 外, 其余 PFAS 的加标回收率在 75.4%—117.1% 之间. 方法相关性能参数如表 3 所示.

表 3 PFAS 检出限 (MDL)、定量限 (MQL) 和加标回收率

Table 3 Method detection limit (MDL), method quantitative limit (MQL) and the spike recoveries of PFAS				
化合物 Compound	方法检出限/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) MDL	方法定量限/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) MQL	回收率/% Recovery	相对标准偏差/% RSD
PFBA	0.21	0.71	108.7	3.9
PFPeA	0.32	1.07	105.2	3.2
PFHxA	0.22	0.73	84.3	9.8
PFHpA	0.22	0.73	96.5	7.6
PFOA	0.18	0.61	84.5	8.6
PFNA	0.29	0.95	91.3	6.6
PFDA	0.32	1.05	97.3	9.4
PFUnDA	0.28	0.92	81.2	15.3
PFDODA	0.35	1.16	97.5	9.4
PFTTrDA	0.71	2.35	102.7	9.5
PFTeDA	0.96	3.20	36.0	9.2
PFBS	0.18	0.57	94.8	5.3
PFPeS	0.16	0.54	108.8	8.0
PFHxS	0.07	0.24	102.0	2.2
PFHpS	0.10	0.32	102.7	9.0
PFOS	0.10	0.35	117.1	1.3
PFNS	0.09	0.31	99.7	5.7
PFDS	2.67	8.89	80.7	5.1

续表 3

化合物 Compound	方法检出限/(ng·L ⁻¹) MDL	方法定量限/(ng·L ⁻¹) MQL	回收率/% Recovery	相对标准偏差/% RSD
6:2 Cl-PFESA	0.32	1.05	89.3	3.3
8:2 Cl-PFESA	0.16	0.54	75.4	8.0
10:2 Cl-PFESA	0.63	2.11	78.3	9.5
FBSA	0.10	0.33	96.8	9.0
FHxSA	0.16	0.53	93.7	4.7
FOSA	0.07	0.22	97.0	8.8

1.5 数据统计和分析

在统计分析中,对于浓度低于 MDL 的值以 0 代替.使用 Origin 2020 和 R 4.21(tidyverse、ggplot2)对数据进行可视化处理,包括数据分析和图表绘制.使用 R 4.21(ggplot2)、Python 3.9(pandas)和在线平台 OmicStudio(<https://www.omicstudio.cn/tool>)进行 Pearson 相关性分析和热图绘制.使用 QGIS 3.16.2 和 Omap 9.97 绘制采样点位示意图.

本研究采用风险熵(RQs)的方法评估 PFAS 的水生生态风险,RQs 计算公式如下:

$$RQs = \frac{MEC_{water}}{PNEC_{water}}$$

其中,MEC_{water} 为地表水中 PFAS 的最大浓度(ng·L⁻¹),PNEC_{water} 为水体中 PFAS 无效应浓度(ng·L⁻¹).RQs<0.1 表明 PFAS 对水生生物风险较低;0.1≤RQs≤1 表明 PFAS 可引起中等程度的水生生物风险;RQs>1 表明 PFAS 所引起的水生生态风险较高.

$$PNEC_{water} = \frac{LC_{50}(EC_{50})}{f}$$

其中,半数效应浓度 EC₅₀ 和半致死浓度 LC₅₀(mg·L⁻¹)基于 ECOSAR™软件计算得出^[12];f 是安全系数,根据欧洲水框架指令,f 一般取 1000.检出率高于 50% 的 9 种 PFAS 的 LC₅₀ 和 EC₅₀ 值见表 4.

表 4 PFAS CAS 编号及其 LC₅₀/EC₅₀ 值

Table 4 CAS numbers and LC₅₀/EC₅₀ value of PFAS

CAS		鱼类半致死浓度/(mg·L ⁻¹) LC ₅₀ fish	水蚤半致死浓度/(mg·L ⁻¹) LC ₅₀ daphnid	绿藻半数效应浓度/(mg·L ⁻¹) EC ₅₀ green algae
PFBA	375-22-4	1320	761	597
PFPeA	2706-90-3	409	250	254
PFHxA	307-24-4	122	79.3	104
PFHpA	375-85-9	35.4	24.5	41.4
PFOA	335-67-1	10.1	7.44	16.2
PFBS	375-73-5	3600	2010	1400
PFHxS	355-46-4	301	190	220
PFOS	1763-23-1	23.7	16.9	32.6
FOSA	754-91-6	0.158	0.127	0.405

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 地表水和地下水中 PFAS 的污染水平

研究区域内地表水和地下水中检出 8 种全氟烷基羧酸(PFCAs)、5 种全氟烷基磺酸(PFSAs)、全氟己烷磺酰胺 (FHxSA) 和全氟辛基磺酰胺 (FOSA) 等 15 种 PFAS; 其中检出率最高的物质为 PFBA(89%)、PFOA(89%)、PFOS(97%). 地表水中 PFAS 总量(ΣPFAS)范围为 4.28—372 ng·L⁻¹(平均值 50.1 ng·L⁻¹, 中位值 27.6 ng·L⁻¹),其中北洛河地表水中 ΣPFAS 平均浓度(54.3 ng·L⁻¹)高于清涧河(平

均浓度: $34.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 最高浓度出现在北洛河流域的金汤村断面-沟门村断面 B14 点位 ($372 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 该断面其他两个点位 (B12 和 B13) 浓度也相对较高 ($82.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$); 除上述采样点外, 其余样品中 ΣPFAS 浓度 ($4.28\text{--}60.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 与黄河中游渭南-郑州段地表水 (ΣPFAS 范围为 $18.4\text{--}56.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值 $35.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[11]、黄河下游引黄水库地表水 (ΣPFAS 范围为 $1\text{--}55.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[10] 及北京城区地表水 (ΣPFAS 范围为 $2.88\text{--}309.23 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值 $46.14 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[12] 相当, 低于太湖地区 (ΣPFAS 范围为 $96.2\text{--}330 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值 $147 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[13-14], 远低于位于武汉氟化学工业生产基地附近的汤逊湖 (ΣPFAS 范围为 $4570\text{--}11890 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均值 $9850 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[15] 和福建省氟化工厂附近地表水中浓度 (ΣPFAS 范围为 $48.9\text{--}72400 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[16]. 地下水中 ΣPFAS 范围为 $<\text{MDL}\text{--}14.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均值 $2.56 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 中位值 $0.190 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 其中 50% 的地下水样品 ΣPFAS 浓度低于检出限. 清涧河流域 PFAS 相对较低, 其地表水和地下水中 ΣPFAS 范围分别为 $16.2\text{--}60.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均值 $34.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 中位值 $47.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 $<\text{MDL}\text{--}0.870 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均值 $0.430 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 中位值 $0.420 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$).

总体看, 与国内报道的结果相比, 本研究得到的北洛河和清涧河流域地表水和地下水中 PFAS 的浓度处于较低水平. 近年来随着 PFOS、PFOA 等传统 PFAS 被禁止生产和使用, 巨大的市场需求促使大量新型 PFAS 被研发作为替代品使用, 如氯代多氟醚磺酸 (Cl-PFESAs) 被作为 PFOS 替代产品用于电镀行业. 一些研究表明 Cl-PFESAs 在水环境介质中广泛存在, 且具有比传统 PFAS 更高的生物毒性^[17, 18]. 本研究也对新型 PFAS 的污染水平进行了分析, 在所有样品中均未检出 6:2 Cl-PFESA、8:2 Cl-PFESA 和 10:2 Cl-PFESA, 考虑到 PFOS、FOSA 等传统 PFAS 较高的检出率, 说明本文研究区域仍以传统 PFAS 的使用为主. 另外, 长链 PFAS 的生产和使用受到限制后, 中短链 PFAS 作为替代品被大量使用^[19]. 从 PFAS 组成图 (图 2) 可以看出, 北洛河和清涧河流域地表水仍以 C4—10 PFCAs、PFSA、FHxSA、FOSA 等传统 PFAS 为主. 由于中短链 PFAS 具有较高的水溶性和解离度, 更倾向于分配到水体中, 而长链 PFAS 更倾向于分配到沉积物和悬浮颗粒物中, 这可能也是长链 PFAS 的检出率较低的原因之一.^[20]

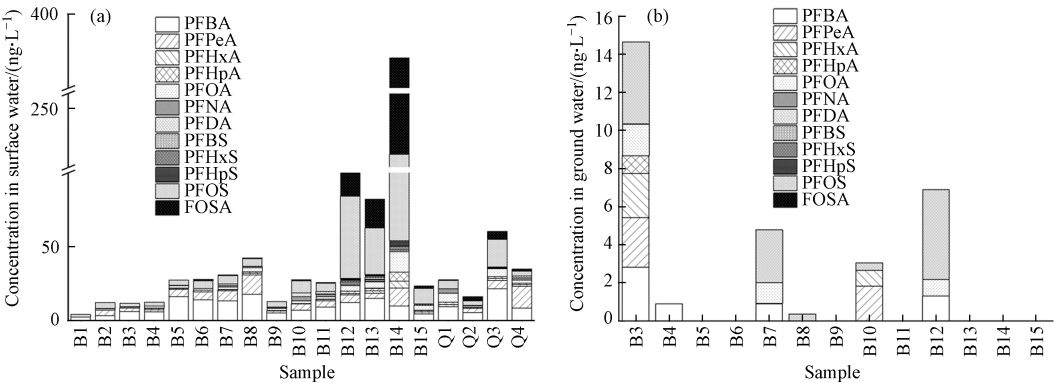


图 2 地表水(a)和北洛河流域地下水(b)PFAS 浓度图
Fig.2 Concentration of PFAS in surface water (a) and groundwater of Beiluo River Basin (b)

2.2 地表水与地下水 PFAS 的空间分布

北洛河流域地表水中 ΣPFAS 最低值为上游 B1 ($4.28 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、其次是上游 B3 ($11.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 B2 ($12.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), ΣPFAS 从上游至下游呈现递增趋势. 北洛河流域上游 PFAS 单体对 ΣPFAS 浓度贡献比例从大到小依次为 PFBA、PFPeA、PFOA 和 PFOS, 其中 PFOS 占比从上游到下游呈现递增趋势; PFBA、PFPeA、PFOA 从上游到下游浓度变化较小, 但由于下游 FOSA 和 PFOS 的浓度大幅增加, 导致 PFBA、PFPeA、PFOA 占比呈现递减趋势. FOSA 和 PFOS 主要集中在 B12 ($15.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $55.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)、B13 ($19.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $31.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 B14 ($152 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $165 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). B15 点位 ΣPFAS 浓度为 $23.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 表现出与上游 B1-B11 相似的组成特征. 这些浓度较高的点位处在金汤村断面-沟门村断面流域内, 该区域存在强度较大的石油开采活动. 目前已有文献报道石油开采活动集中区域存在明显的 PFAS 污染, 其来源可能是石油开采使用了一些含有 PFAS 的三采助剂^[21]. 因此, 金汤村断面-沟门村断面流域内较高浓度的 PFAS 可能与强度较大的石油开采活动有关. 而上游采样点 B1—B4 和 B9 处于山区地带, 与当

地居民生产活动聚集区域较远, 因此其 Σ PFAS 浓度相对较低($4.28\text{--}13.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$); 其余点位 Σ PFAS 浓度均高于 $23.3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 以往研究表明河流流经人口密度较大的城镇会受到人类生产活动的影响, 导致河流纳污量的增加^[22], 这可能是下游区域 Σ PFAS 浓度相对较高的原因之一. 清涧河流域地表水中 Σ PFAS 浓度范围为 $16.2\text{--}60.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (平均值 34.8 , 中位值 47.6), 污染水平和组成与北洛河流域上游相似, 并且从上游至下游 Σ PFAS 浓度变化不大.

地下水中 PFBA、PFOA 和 PFOS 的检出率较高, 分别为 75%、75% 和 94%. 其余 21 种 PFAS 的检出率均低于 44%. 其中北洛河流域头道川段上游支流交汇点(B3) Σ PFAS 浓度最高($14.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 高于其附近地表水 Σ PFAS 浓度($11.8\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 同时高于其上游两个支流源头处点位(B1 和 B2)地表水 Σ PFAS 浓度($4.28\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $12.2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). 采样点 B3 位于延安市吴起县铁边城镇境内, 吴起县县区及主要乡镇居民生活用水多为市政自来水, 而乡镇周围村落及山区地带居民多使用井水作为生活用水来源, 水井深度较深为 150 m. 另外石油开采是吴起县的支柱产业, 本研究的相关区域存在较多强度较大的石油开采活动. 目前已有研究表明石油钻井活动可能导致地下水污染, PFAS 作为石油工业三采助剂被使用. MENG 等^[23] 研究指出大港油田采油核心区域较高的 Σ PFAS 与石油开采活动有一定关系; ZHAO 等^[24] 研究显示中国西南某炼油厂场地也存在较高的 PFAS 污染. 因此与河水 PFAS 的污染情况相似, 北洛河上游 B3 点位附近区域地下水 Σ PFAS 值异常可能与强度较大的石油开采活动相关.

2.3 地表水与地下水中 PFAS 相关性分析和风险评估

采用 Pearson 系数法对地表水与地下水中检出率和浓度较高的 PFBA、PFPeA、PFOA、PFOS、FOSA 等 5 种 PFAS 进行相关性分析, 结果如图 3 所示. 发现地表水中 PFOA、PFOS、FOSA 及地下水中的 FOSA 表现出两两正相关的关系($P<0.05$), 说明这些 PFAS 可能存在相似的来源或环境过程.

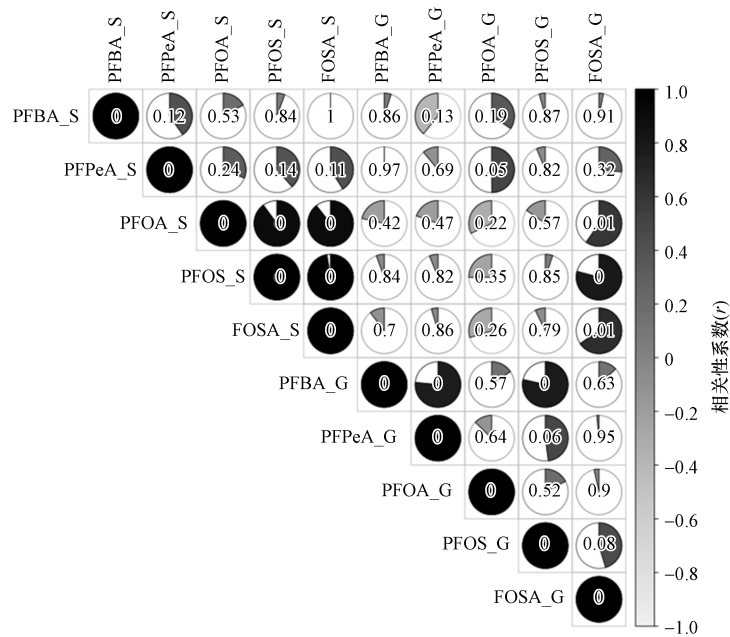


图3 地表水和地下水中 PFAS 相关性
(其中*_S 和*_G 分别代表地表水和地下水, 扇形面积和数字分别代表 r 值和 P 值)

Fig.3 Correlation of PFAS in surface water and groundwater
(*_S and *_G represent surface water and groundwater, sector area and numbers represent r and P values)

本研究的广大区域为农村地区, 地下水仍然是许多居民主要的生活饮用水来源. 2023 年 10 月 1 日起实施的《生活饮用水卫生标准(GB5749—2022)》规定了饮用水中 PFOA 和 PFOS 的限值分别为 $80\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $40\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 本研究地下水中 PFOA 和 PFOS 最高浓度分别为 $1.66\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4.70\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 远低于标准中规定的饮用水限量值, 因此居民以地下水为水源的饮用水摄入 PFAS 引起的风险较低. 但是, 目前美国、欧盟等许多国家和地区对饮用水 PFAS 安全标准趋于更加严格, 例如 2023 年 3 月美国规定的饮用水中 PFOS 和 PFOA 最大污染水平(Maximum contaminant level, MCL)均为 $4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[25]. 鉴于此,

本研究区域的农村广大地区居民以地下水为饮用水的长期风险仍然值得关注。

另外, 本文基于 RQs 法评估了地表水中检出率超过 50% 的 PFAS 可能引起的水生生物风险, 基于 PFAS 最高浓度(高暴露场景)和 ECOSAR 估算的毒性相关参数等计算了 PFAS 对鱼类、水蚤和绿藻的 RQs(表 5), 发现 FOSA 的 RQs 远高于 1, 说明 FOSA 可能引起较高的水生生物风险; PFOS 的 RQs 接近 0.1, 表明该区域水环境中 PFOS 引起的水生生物风险处于中等水平; 其余 PFAS 的 RQs 远低于 0.1, 说明其风险相对较低; 但考虑到 PFAS 强的生物累积性和毒性效应, 其引起的水生生态风险及人群暴露风险需长期关注。

表 5 北洛河和清涧河流域地表水中 PFAS 的生态风险熵(RQs)
Table 5 RQ values of PFAS in the surface water of Beiluo and Qingjian River Basins

	鱼类 Fish	水蚤 Daphnid	绿藻 Green algae
PFBA	1.64×10 ⁻⁴	2.84×10 ⁻⁴	3.62×10 ⁻⁴
PFPeA	3.54×10 ⁻⁴	5.79×10 ⁻⁴	5.70×10 ⁻⁴
PFHxA	3.82×10 ⁻⁴	5.88×10 ⁻⁴	4.48×10 ⁻⁴
PFHpA	1.72×10 ⁻³	2.48×10 ⁻³	1.47×10 ⁻³
PFOA	1.37×10 ⁻²	1.86×10 ⁻²	8.53×10 ⁻³
PFBS	4.01×10 ⁻⁶	7.18×10 ⁻⁶	1.03×10 ⁻⁵
PFHxS	8.24×10 ⁻⁵	1.31×10 ⁻⁴	1.13×10 ⁻⁴
PFOS	6.95×10 ⁻²	9.75×10 ⁻²	5.06×10 ⁻²
FOSA	9.59	11.9	3.74

Yang 等以保护水生生物为目标提出了水环境中 PFOA 和 PFOS 的最大基准浓度(CMC)和持续基准浓度(CCC), 两种物质的 CMC 分别为 45.54 mg·L⁻¹ 和 3.52 mg·L⁻¹, CCC 值分别为 3.78 mg·L⁻¹ 和 0.25 mg·L⁻¹[26]。本研究区域内水环境中 PFOA(0.800—13.8 ng·L⁻¹)和 PFOS(0.370—164 ng·L⁻¹)均低于上述提出的基准浓度值, 然而 B14 点位地表水中 PFOS 浓度(164 ng·L⁻¹)接近 CCC 值, 与风险熵结果一致, 进一步说明 PFOS 对水生生物可能有一定风险; 另外该点位 FOSA 浓度(152 ng·L⁻¹)与 PFOS 相似, 尽管目前国内外仍缺乏其相关标准和限量值的规定, 但考虑到其可能具有与 PFOS 相似的环境行为和毒性效应, 以及计算得到的高暴露场景下的 RQ 大于 1 的情况, 其对区域水环境内生物和人体带来的风险仍有待进一步研究和评估。

3 结论(Conclusion)

黄河流域北洛河与清涧河段地表水和地下水中可普遍检出 PFAS 的存在, 以 C4—10 PFCAs、PFSA、FHxSA、FOSA 等为主。ΣPFAS 浓度范围为<MDL—372 ng·L⁻¹。北洛河流域地表水中 ΣPFAS 浓度的空间分布从上游到下游呈现递增趋势, PFOS 和 FOSA 的贡献也逐渐升高, 与其他采样点位相比, 金汤村断面-沟门村断面三个点位地表水存在较高浓度的 PFOS 和 FOSA 污染, 可能与石油等工业生产活动相关; 与北洛河流域相比, 清涧河流域 PFAS 污染水平较低, 其浓度和组成特征从上游到下游无明显变化。尽管本研究区域大部分点位地表水和地下水中 PFAS 浓度处于较低水平, 但在高暴露场景下计算所得的地表水中 PFOS 和 FOSA 的 RQs 值仍然有大于 0.1 的情况, 表明该区域可能存在一定的风险区域, 需长期关注。

参考文献 (References)

[1] LI X R, CUI D N, NG B, et al. Non-targeted analysis for the screening and semi-quantitative estimates of per-and polyfluoroalkyl substances in water samples from South Florida environments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 452: 131224.
[2] WANG Z Y, DeWITT J C, HIGGINS C P, et al. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)?[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(5): 2508-2518.
[3] TEYMOURIAN T, TEYMOORIAN 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.
- [4] PAN C G, ZHAO J L, LIU Y S, et al. Bioaccumulation and risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in wild freshwater fish from rivers in the Pearl River Delta Region, South China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 107: 192-199.
- [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] SHRESTHA S, BLOOM M S, YUCEL R, et al. Perfluoroalkyl substances, thyroid hormones, and neuropsychological status in older adults[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2017, 220(4): 679-685.
- [7] SUNDERLAND E M, HU X C, DASSUNCAO C, et al. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects[J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2019, 29(2): 131-147.
- [8] TSAI M S, LIN C C, CHEN M H, et al. Perfluoroalkyl substances and thyroid hormones in cord blood[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 222: 543-548.
- [9] 周圆圆, 沈娟, 毛愉婵, 等. 全氟及多氟类化合物与人类生殖关系的研究进展 [J]. *中华生殖与避孕杂志*, 2018, 38(11): 940-945.
- ZHOU Y Y, SHEN J, MAO Y C, et al. Research progress of the relationship between perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances and human reproduction[J]. *Chinese Journal of Reproduction and Contraception*, 2018, 38(11): 940-945 (in Chinese).
- [10] 辛晓东, 刘红, 孙韶华, 等. 黄河下游地区引黄水库表层水中全氟烷基酸的分布特征与风险评估 [J]. *环境化学*, 2023, 42(12): 4327-4337.
- XIN X D, LIU H, SUN S H, et al. Distribution and risk assessment of Perfluoroalkyl acid in surface water of diversion reservoirs from the lower Yellow River[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(12): 4327-4337 (in Chinese).
- [11] 李琦路, 程相会, 赵祯, 等. 黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量 [J]. *环境科学*, 2019, 40(1): 228-238.
- LI Q L, CHENG X H, ZHAO Z, et al. Distribution and fluxes of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the middle reaches of the Yellow River(Weinan-Zhengzhou section)[J]. *Environmental Science*, 2019, 40(1): 228-238 (in Chinese).
- [12] WANG Y, SHI Y L, CAI Y Q. Spatial distribution, seasonal variation and risks of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in urban surface water in Beijing, China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 673: 177-183.
- [13] 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]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 634: 251-259.
- [14] MA X X, SHAN G Q, CHEN M, et al. Riverine inputs and source tracing of perfluoroalkyl substances (PFASs) in Taihu Lake, China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 612: 18-25.
- [15] ZHOU Z, LIANG Y, SHI Y L, et al. Occurrence and transport of perfluoroalkyl acids (PFAAs), including short-chain PFAAs in Tangxun Lake, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 9249-9257.
- [16] JIA X, LI X T, ZHOU L F, et al. Variations of the level, profile, and distribution of PFAS around POSF manufacturing facilities in China: An overlooked source of PFCA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(13): 5264-5274.
- [17] WANG Y, VESTERGREN R, SHI Y L, et al. Identification, tissue distribution, and bioaccumulation potential of cyclic perfluorinated sulfonic acids isomers in an airport impacted ecosystem[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20): 10923-10932.
- [18] XU L, SHI Y L, LI C X, et al. Discovery of a novel polyfluoroalkyl benzenesulfonic acid around oilfields in northern China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(24): 14173-14181.
- [19] MENG J, ZHOU Y Q, LIU S F, et al. Increasing perfluoroalkyl substances and ecological process from the Yongding Watershed to the Guanting Reservoir in the Olympic host cities, China[J]. *Environment International*, 2019, 133(Pt B): 105224.
- [20] ZHOU Y Q, WANG T Y, LI Q F, et al. Spatial and vertical variations of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Bohai and Yellow Seas: Bridging the gap between riverine sources and marine sinks[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 111-120.
- [21] BAO Y X, QU Y X, HUANG J, et al. First assessment on degradability of sodium *p*-perfluorooctane sulfonate (OBS), a high volume alternative to perfluorooctane sulfonate in fire-fighting foams and oil production agents in China[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(74): 46948-46957.
- [22] VIERS J, DUPRÉ B, GAILLARDET J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database[J]. *The Science of the Total Environment*, 2009, 407(2): 853-868.
- [23] MENG Y, YAO Y M, CHEN H, et al. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Dagang Oilfield: Multimedia distribution and contributions of unknown precursors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125177.
- [24] ZHAO M S, YAO Y M, DONG X Y, et al. Nontarget identification of novel per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soils from an oil refinery in southwestern China: A combined approach with TOP assay[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(48): 20194-20205.
- [25] EPA. Response to SAB Recommendations on Draft Documents for the Proposed PFAS NPDWR[EB/OL].[2023-03-01].
- [26] 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]. *The Science of the Total Environment*, 2014, 470/471: 677-683.