

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024092004

CSTR:32061.14.hjhx.2024092004

陶秋英, 胡正, 王献. 全氟辛烷磺酸新型替代物 6:2 氟调聚磺酸/盐的环境检测及毒性研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 28-40.

TAO Qiuying, HU Zheng, WANG Xian. Progress in environmental analysis and toxicity studies of a new alternative to perfluorooctane sulfonic acid--6:2 fluorotelomer sulfonic acid/sulfonate[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (1): 28-40.

全氟辛烷磺酸新型替代物 6:2 氟调聚磺酸/盐的 环境检测及毒性研究进展 *

陶秋英 胡 正 王 献 **

(中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉, 430074)

摘 要 全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)是全氟和多氟烷基化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)的代表物质, 因其生物累积性、环境持久性以及潜在的致癌风险, 于 2009 年被列入《斯德哥尔摩公约》的管控名单. 随着 PFOS 的生产和使用受到国际社会的严格限制, 6:2 氟调聚磺酸/盐(6:2 fluorotelomer sulfonic acid/sulfonate, 6:2 FTSA)作为其替代品, 在全球范围内分布日益广泛, 对生态环境构成了新的威胁, 被认为是一种潜在的新型污染物. 尽管如此, 目前对 6:2 FTSA 的研究仍处于起步阶段, 相关科学知识体系亟待完善. 本文系统性地综述了 6:2 FTSA 的检测技术、环境分布、生物毒性及其作用机制, 以及转化与降解方面的最新研究进展. 重点分析了 6:2 FTSA 的检测方法、生物毒性机制研究的现状, 以及降解工艺的开发与优化. 通过对这些关键问题的剖析, 揭示了当前研究领域面临的挑战, 并展望了未来可能的研究方向, 为评估 6:2 FTSA 作为 PFOS 替代品的合理性提供理论基础与实验依据.

关键词 新型污染物, 6:2 氟调聚磺酸/盐, 环境分布, 生物毒性, 转化与降解.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Progress in environmental analysis and toxicity studies of a new alternative to perfluorooctane sulfonic acid--6:2 fluorotelomer sulfonic acid/sulfonate

TAO Qiuying HU Zheng WANG Xian **

(School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan, 430074, China)

Abstract Perfluorooctane Sulfonate (PFOS), a representative of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs), was added to the Stockholm Convention's control list in 2009 due to its bioaccumulation, persistence in the environment, and potential carcinogenicity risk. With the production and use of PFOS severely restricted by the international community, 6:2 fluorotelomer sulfonic acid/sulfonate (6:2 FTSA) has emerged as a new alternative to PFOS and is widely present in the global environment, posing a threat to the ecosystem as an emerging pollutant. However, the current research on 6:2 FTSA is still in its early stages, necessitating further scientific knowledge to advance understanding in this area. In this paper, we review the latest research progress on analytical techniques, environmental distribution, biotoxicity and its mechanism of action, as well as the

2024 年 9 月 20 日收稿(Received: September 20, 2024).

* 国家自然科学基金(22276221)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22276221).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: xwang27@mail.scuec.edu.cn

transformation and degradation of 6:2 FTSA. By analyzing these issues, this review reveals the challenges faced by the current research field and looks forward to possible future research directions, providing theoretical foundations and experimental bases for evaluating the reasonableness of 6:2 FTSA as an alternative for PFOS.

Keywords emerging pollutants, 6:2 fluorotelomer sulfonic acid/sulfonate, environmental distribution, biological toxicity, transformation and degradation.

全氟和多氟烷基物质(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类由 3M 公司于 1949 年首次合成的高氟化合成化学品, 具有独特的物理、化学和生物特性^[1]. 这类物质最初被用作表面活性剂和表面保护剂, 广泛应用于炊具、化妆品、织物保护剂及蜡与油漆的聚合物不粘涂层^[2]. PFASs 也是水成膜泡沫灭火剂 (aqueous film-forming foams, AFFFs) 的关键成分, 对于扑灭碳氢化合物燃料火灾极为有效^[3]. 然而, 传统 PFASs 具有生物累积性、持久性和潜在致癌性, 清理难度极大, 对生物健康和生态环境构成了严重威胁, 被国际社会公认为全球污染物, 甚至部分学者主张应由污染者来支付氟化物的清理费用^[4-7]. 全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)因其持久性有机污染物的特性, 于 2009 年被列入《斯德哥尔摩公约》^[6]. 随着行业监管政策和措施的加强, 一些 PFOS 的结构类似物, 如短链氟化物、氢原子替代全氟化物碳链上的部分氟原子、在全氟化碳主链上插入氧原子等, 逐渐取代了长链全氟烷基羧酸/盐及其潜在前体分子, 成为全球生产的趋势^[8].

6:2 氟调聚磺酸/盐 (6:2 fluorotelomer sulfonic acid/sulfonate, 6:2 FTSA) 的结构与 PFOS 相似, 仅用氢原子取代了 PFOS 1、2 号位碳上的氟原子 (图 1). 许多氟化物生产商认为, 这种取代可以提高水溶性, 从而降低其稳定性和毒性, 同时保持与 PFOS 相似的物理和化学性质, 因此 6:2 FTSA 被作为 PFOS 的替代品使用. 例如, 在欧美地区, 6:2 FTSA 已替代 PFOS 用于金属电镀行业^[9], 并在空气灭火泡沫配方中作为表面活性剂和泡沫稳定剂使用^[10]. 此外, 我国工业和信息化部、科技部和环境保护部联合发布的《国家鼓励的有毒有害原料(产品)替代品目录(2016 年版)》中, 提出了使用 6:2 FTSA 替代 PFOS 及其盐类, 应用于水成膜泡沫灭火剂及水系灭火剂. 这意味着随着 6:2 FTSA 生产和使用的快速增长, 其环境污染水平也将上升, 有可能成为潜在的新污染物^[11].

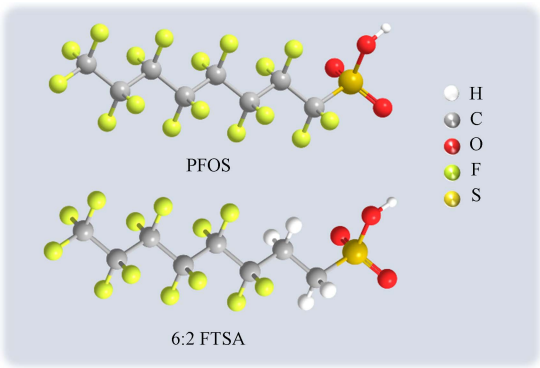


图 1 PFOS 和 6:2 FTSA 的球棍结构模型

Fig.1 PFOS and 6:2 FTSA ball-and-stick structural model

在寻找环境污染物替代品时, 人们常会陷入“化学品污染-寻找替代品-替代品污染”的循环, 因此深入系统研究替代品的环境行为及生态风险评估尤为重要. 有文献指出含氟替代品仍具有毒性^[12-13], 因此有必要及时并持续关注其污染水平、环境影响及生物行为. 本文系统综述了一种潜在的 PFOS 替代品——6:2 FTSA 在多个关键领域的最新研究进展, 具体涵盖了高精度的检测方法、当前环境污染的现状、生物毒性效应及作用机制, 以及在自然环境中的转化途径与降解效率的最新发现. 通过深入分析, 探讨了检测技术的创新与发展、毒性机制研究的挑战, 揭示了转化与降解工艺中亟待解决的技术瓶颈, 并展望了 6:2 FTSA 研究领域的未来趋势与研究方向, 旨在为 6:2 FTSA 作为 PFOS 替代品的环境安全性评估提供理论基础与研究思路.

1 6:2 FTSA 检测技术和污染现状(Detection technology and pollution status of 6:2 FTSA)

1.1 6:2 FTSA 检测方法

环境监测技术直接影响检测结果的准确性,并对后续的环境保护工作产生影响.因此,污染物检测方法对完善环境监测工作至关重要,目前关于 PFASs 的检测方法主要包含气相色谱-质谱联用、液相色谱-质谱联用、离子色谱法和电化学法等,其中质谱相关技术是分析监测 6:2 FTSA 的主要方法.

在近期研究中,污染物监测已从传统 PFASs 拓展至新型替代品,其中有很多方法是通过提取 6:2 FTSA 后直接进样检测^[14-17].例如,Forster 等^[18]使用液相色谱-串联质谱法(LC-MS/MS)对南卡罗来纳州水样中的 6:2 FTSA 进行定量分析,结果显示其浓度为未检出— $90\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、检测限为 $1.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,这引发了是否因分析方法检测限过高而导致 6:2 FTSA 未检出的疑问.此外,Lin 等^[19]在使用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS)技术(检测限为 $3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)对人血清中 6:2 FTSA 进行了定量检测,发现部分样本中 6:2 FTSA 含量低于 $3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,使用该方法无法对其进行精确定量.这些结果表明,直接提取目标物进行检测,其检测限高度依赖于仪器性能,常导致方法检测限过高,造成环境中痕量 6:2 FTSA 被忽视的局面.因此,亟需开发灵敏度高、稳定性好的新方法,以避免对其环境分布及积累效应的误判.

近年来,使用样品富集与液相色谱-质谱联用方法对污染物进行定量定性检测,已成为环境痕量污染物分析监测的主要趋势(图 2)^[20-22].Shen 等^[23]采用在线固相萃取(SPE)结合 LC-MS/MS,建立了一种测定海洋沉积物孔隙水中 6:2 FTSA 的方法.该方法使用六通阀,将弱阴离子交换(WAX)SPE 小柱与液相色谱-质谱联用仪器连接,样本中的 PFASs 在 WAX 柱中富集后再流入质谱检测,检测限低至 $0.25\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.Marchiandi 等^[24]使用 WAX 柱萃取处理后,采用 LC-MS/MS 对 6:2 FTSA 进行定量检测,检测限为 $0.04\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,比 Shen^[23]的方法检测限更低,这可能是由检测方法的差异造成的.但与未经富集直接进样的检测方法相比,WAX 富集后再进行质谱检测不失为一种有效监测环境中痕量 6:2 FTSA 的方法.此外,Tan 等^[25]开发了新型改性生物质吸附材料、Liu 等^[26]开发了新型阳离子磁柱芳烃吸附材料,两者均可与高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)结合使用,高效富集并测定环境水中的 PFASs.使用这两种材料富集后,方法检测限分别低至 $0.27\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.23\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.遗憾的是,这两种方法均未被用于 6:2 FTSA 的检测,这提示在未来工作中需开发新型吸附剂材料,应用于环境中 6:2 FTSA 的富集、检测.

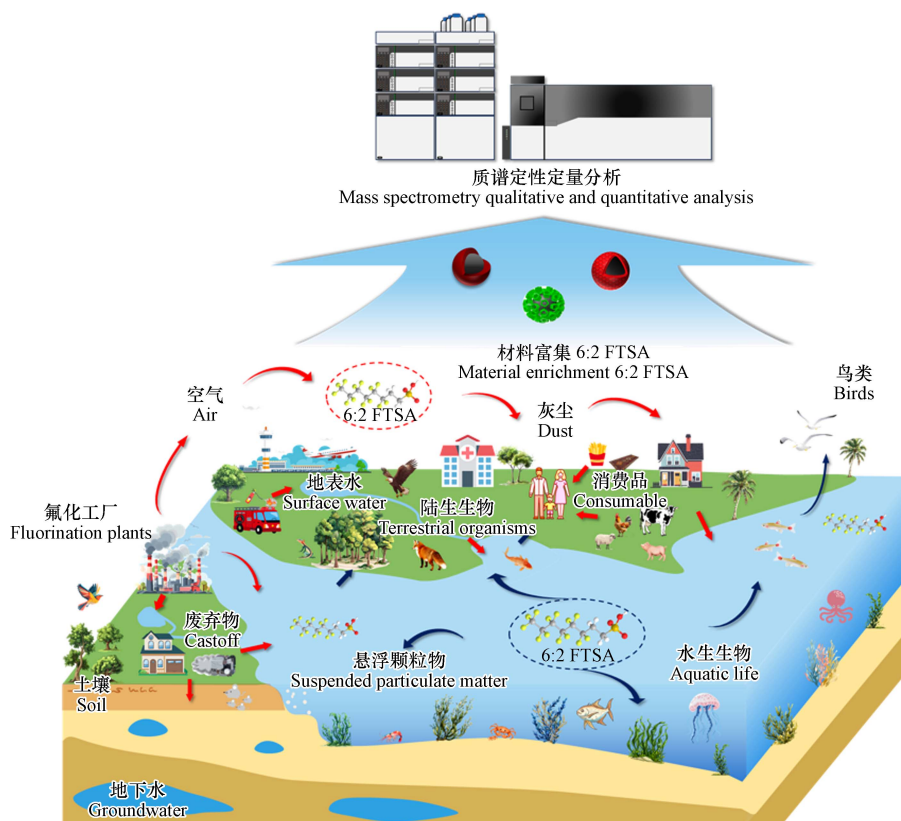


图 2 6:2 FTSA 的分布、可能的迁移过程及当前主要的检测方法

Fig.2 Distribution of 6:2 FTSA, possible migration process, and current mainstream detection methods

1.2 非生物环境污染水平

环境介质中污染物的浓度与分布是进行风险评价的定量依据, 因此 6:2 FTSA 在环境中浓度与分布的监测是深入了解该物质环境影响的基础. 早期数据显示, 中国主要河流和湖泊地区中 PFOS 浓度最高可达 $99\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[27], 在黄海至南海地区 PFOS 浓度为 $0.001\text{—}1.3\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[28–30]. 然而, 近年来这些地区 PFOS 的污染水平呈下降趋势, 而 6:2 FTSA 则在上升. Pan 等^[31]报道中国的主要河流和湖泊中 6:2 FTSA 浓度为 $<\text{LOD—}13.9\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 虽然低于 PFOS 的浓度 ($0.09\text{—}29.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 但在所有检测水域中均有检出. 另一份关于渤海及其周边河流 PFASs 含量的调查报告显示, 渤海水样中 6:2 FTSA 浓度 ($0.03\text{—}20.7\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 高于 PFOS 浓度 ($0.30\text{—}2.91\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 且流入渤海的 35 条河流水样中 6:2 FTSA 检出率同样高达 100%^[32]. 此外, Wang 等^[33]对黄海至南海的边缘海域地表水中 6:2 FTSA 含量进行了检测, 发现其检出浓度 ($0.02\text{—}0.15\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) 虽低于 PFOS 的浓度 ($0.04\text{—}0.39\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 但所测的海域中均检测出 6:2 FTSA. 这些从内地水域到海域的分析数据表明, 6:2 FTSA 在中国已逐渐替代 PFOS 进行生产、使用和排放, 其广泛检出可能与远距离迁移有关.

在欧美地区, 6:2 FTSA 已作为 PFOS 的替代品使用多年, 目前在地表水、土壤、灰尘乃至空气等环境介质中被检出(表 1). 而通过远距离迁移, 6:2 FTSA 能够跨越国界和地理屏障, 导致全球性污染. 6:2 FTSA 在多种环境介质中的广泛分布构成了一个复杂的污染网络(图 2), 这种分布特性使得 6:2 FTSA 有可能通过食物链和食物网的传递作用, 在生物体内逐步积累, 形成生物富集现象. 鉴于 6:2 FTSA 作为 PFOS 潜在替代物的角色, 其环境行为及其对生物体的毒性机制的研究显得尤为重要. 因此, 6:2 FTSA 在生物体内的吸收、分布、代谢和排泄过程的深入了解, 以及这些过程如何影响其毒性表现, 是评估其作为替代品可行性的关键.

表 1 6:2 FTSA 的非生物环境检出水平
Table 1 Detection levels of 6:2 FTSA in abiotic environments

检出地区 Detected areas	样本类型 Sample type	检出浓度 Detection concentration	参考文献 Reference
水体/(ng·L ⁻¹)			
美国南卡罗纳州	地表水	ND—90	[18]
美国北弗吉尼亚州	地表水	55.3—182.5	[22]
澳大利亚墨尔本	地表水	<0.7—3000	[24]
法国海外岛屿	地表水	<LOD—3.9	[34]
中国长江、黄河、珠江、淮河、辽河、巢湖、太湖	地表水	<LOD—13.9	[31]
中国海水养殖场	沉积物孔隙水	ND—10.99	[23]
中国渤海地区	海水	<0.03—20.7	[32]
中国大凌河	河水	199.04—872.78	[21]
中国莱州湾	地表水	ND—0.2	[35]
	底层水	ND—0.09	[35]
土壤、灰尘及沉淀物/(ng·g ⁻¹)			
挪威奥斯陆市	土壤	0.005—0.89	[17]
比利时	土壤	ND—74.4	[15]
德国	土壤	<0.25	[36]
巴基斯坦	砖窑土壤	1.55—205	[14]
	农业土壤	0.82—48.5	[14]
中国京津冀地区	土壤	ND—0.237	[37]
	沉淀粉尘	ND—0.378	[37]
美国部分托儿中心	灰尘	ND—63	[38]
美国加州托儿所	室内灰尘	ND—5230	[39]
加拿大	室内灰尘	<2.0—20	[40]

续表 1

检出地区 Detected areas	样本类型 Sample type	检出浓度 Detection concentration	参考文献 Reference
澳大利亚阿德莱德	室内灰尘	1.0—91.5	[41]
瑞典	室内灰尘	<2.0—16	[40]
西班牙	室内灰尘	<2.0—12	[40]
丹麦法罗群岛	室内灰尘	<2.0—15	[40]
希腊	室内灰尘	<2.0—3.9	[40]
日本	室内灰尘	2.0—12	[40]
尼泊尔	室内灰尘	<2.0	[40]
空气/(pg·m ⁻³)			
爱尔兰部分城市	空气颗粒物	0.015—0.140	[42]
巴西库里蒂巴	城市空气颗粒物	0.065—0.27	[43]
中国渤海地区	空气	<0.69	[32]
其他/(ng·g ⁻¹)			
中国渤海地区	沉淀物	<0.03—0.2	[32]
中国大凌河	地表沉淀物	ND—159.48	[21]
中国渤海地区	悬浮颗粒物	<0.01—28.7	[32]
美国加州	地毯	ND—2800	[39]
法国	食品包装材料	0.011—0.1	[44]

注: ND表示未检出; LOD表示检测限. Note: ND, not detected; LOD, limit of detection.

1.3 生物环境检出水平

PFOS 可通过饮食、呼吸、接触等途径进入人体^[18,22,24]. 作为其替代品, 6:2 FTSA 在理化性质上与 PFOS 相似, 可能具有相似的环境行为和危害. 因此, 6:2 FTSA 在生物体内的分布比在非生物环境中的检出更值得关注.

实际上, 前期研究表明 6:2 FTSA 已在人体内被检出. Lu 等^[45] 在人胎盘中检测到 6:2 FTSA, 含量为 0.051 ng·g⁻¹, 检出率较低, 仅为 2%. 人体血清中的 6:2 FTSA 浓度为 48.24 pg·mL⁻¹^[19], 虽然低于大多数非生物环境中的水平, 但因为其在人体内的毒性终点尚不明确, 仍需引起重视. 此外, 近期研究显示在美国、加拿大、法国、瑞典、挪威等地区的多种生物体内均检测到 6:2 FTSA, 涵盖植物、无脊椎动物、鸟类、淡水鱼和哺乳动物等, 分布广泛(表 2).

表 2 6:2 FTSA 的生物环境检出水平

Table 2 Detection levels of 6:2 FTSA in biological environments

检出地区 Detected areas	样本类型 Sample Type	检出浓度 Detection concentration	参考文献 Reference
组织/(ng·g ⁻¹)			
美国新墨西哥州	鸟类	LOD—8.6	[20]
	植物	4.3—16	[20]
美国西弗吉尼亚州	河獭	ND—1.19	[16]
加拿大北部	淡水鱼	LOD—10	[46]
加拿大安大略省	淡水鱼	67—1100	[47]
挪威	白尾鹰	5.2—25.1	[48]
	蜗牛	<LOD—56.3	[49]
	青圆蟹	<LOD—12.3	[49]
	大蜘蛛蟹	<LOD—56.8	[49]
	食用蟹	<LOD—26.4	[49]
	欧洲比目鱼	<LOD—3.25	[49]

续表 2

检出地区 Detected areas	样本类型 Sample Type	检出浓度 Detection concentration	参考文献 Reference
挪威奥斯陆市	蚯蚓	0.001—115	[17]
	田鹅蛋	0.004—6.87	[17]
	雀鹰蛋	0.006—0.24	[17]
	茶色鹰蛋	0.001—5.55	[17]
	红狐	0.001—0.97	[17]
	褐鼠	0.001—4.40	[17]
中国河南省某医院	人体胎盘	≤0.051	[45]
法国奥尔日河	生物群	<LOD—5.24	[50]
血液/(pg·mL ⁻¹)			
中国江苏妇幼保健中心	人母体血清	<3.00—48.24	[19]
中国江苏妇幼保健中心	人脐带血清	<3.00—90.21	[19]
美国新墨西哥州	哺乳动物	<LOD—54000	[20]

注: ND表示未检出; LOD表示检测限。 Note: ND, not detected; LOD, limit of detection.

6:2 FTSA 在多种环境介质中的广泛分布使其可能通过食物链和食物网逐步积累,这不仅对全球生物构成潜在威胁,也增加了人体暴露于高水平 6:2 FTSA 的风险。因此,为确保 6:2 FTSA 能作为 PFOS 的长期替代品,有必要深入研究其生物行为,尤其是对生物体的毒性作用及其机制。

2 6:2 FTSA 的生物毒性(Biological toxicity study of 6:2 FTSA)

2.1 6:2 FTSA 的毒性研究

污染物的毒性研究不仅是预测环境污染的生态与健康风险的手段,还为制定环境保护措施和风险管理策略提供科学依据,鉴于 6:2 FTSA 与 PFOS 的相似性,以及 6:2 FTSA 在各类环境介质中的广泛检出,对 6:2 FTSA 的毒理研究显得尤为重要。

Zhang 等^[51]研究发现 6:2 FTSA 和 PFOS 的毒性作用存在明显差异,这些差异至少可以从两个方面体现。一方面是毒性响应浓度的差异:研究发现,低浓度(≤ 20 mg·L⁻¹)的 PFOS 暴露对两种淡水藻类(*C. vulgaris* 和 *aeruginosa*)具有剧毒,而浓度≤ 50 mg·L⁻¹ 的 6:2 FTSA 对 *C. vulgaris* 几乎没有毒性。类似地,Davis 等^[52]研究了不同浓度的 6:2 FTSA 对墨西哥湾西北部微生物群落的影响,发现 6:2 FTSA 在测试浓度范围内未改变浮游植物群落的生长或健康状况,也未影响微生物群落的光生理学。然而,相同或更低浓度的 PFOS 会引起光毒性,并改变微生物群落的组成和多样性。Yang 等^[53]的研究发现,暴露于 6:2 FTSA(1.5 mg·kg⁻¹)25 d 对拟南芥的发育(表型、根长和芽重)没有显著影响。另一方面是生物放大效应:PFOS 在环境中可通过食物链和营养级逐级富集,表现出明显的生物放大效应^[50,54-55]。尽管 6:2 FTSA 与 PFOS 结构相似,但现有研究表明,其生物放大效应并不明显。例如,一项关于斑马鱼胚胎中 PFASs 行为影响和生物富集的研究显示,6:2 FTSA 的生物富集效应(生物浓缩因子 BCF=35)远小于 PFOS(BCF=2700),也显著低于欧盟的生物累积标准(BCF>2000)^[56-57]。这表明 6:2 FTSA 在水生生物中的生物积累效应和放大效应均弱于 PFOS。在两栖动物体内也观察到了类似趋势。一项关于蝾螈的研究表明,PFOS 的生物放大效应(生物放大因子 BMF: 1.01—3.04)在多个浓度下均明显高于 6:2 FTSA(<0.001—0.01)^[58]。这些数据表明,6:2 FTSA 在某些条件下可能比 PFOS 更安全。

然而,毒性响应浓度和生物放大效应仅是 6:2 FTSA 环境毒理学研究的一部分,并不能仅凭此确定其为安全替代品,全面评估 6:2 FTSA 的安全性仍需更多证据。一些研究表明 6:2 FTSA 仍具有潜在毒性。Zhang 等^[59]发现,高浓度(200 μg·L⁻¹)的 6:2 FTSA 可在 *Lemna minor* 中积累,并显著抑制乳酸杆菌中过氧化氢酶的活性,对植物的抗氧化防御系统造成不利影响。Wang 等^[60]发现 6:2 FTSA 可影响斑马鱼的发育,表现为增加卵黄囊的利用率和咽袋的长度,导致心包水肿和心脏跳动受抑。它还可以诱导幼鱼血管增生,抑制心房发育并降低血流速度。此外,6:2 FTSA 还能诱导斑马鱼胚胎产生氧化应激和炎

症反应,并表现出免疫毒性^[61].仅通过皮肤接触,6:2 FTSA 就会导致蝶螈吻-肛长度增加,并提高青蛙的标度质量指数^[62].这些证据表明,6:2 FTSA 在某种程度上会对水生生物和两栖动物构成威胁.

6:2 FTSA 对哺乳动物同样具有潜在毒性.白足小鼠通过饮水暴露于 6:2 FTSA 112 d 后,雄性小鼠脾脏重量增加,且当暴露剂量为 5、25 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 时,雄性和雌性小鼠的免疫功能均出现下降^[63].Shen 等^[64]将 CD-1 成年雄性小鼠暴露于 5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 的 6:2 FTSA 28 d 后,在血清和肝脏中均检测到高水平的 6:2 FTSA,表明其具有生物蓄积潜力,且消除缓慢.此外,该研究还表明 6:2 FTSA 能够引起肝脏重量增加、炎症和坏死.也有研究指出 6:2 FTSA 作为替代品并不一定比 PFOS 更安全,在人正常肝细胞 HL-7702 中,6:2 FTSA 的半抑制浓度 ($\text{IC}_{50}=3.54 \times 10^{-4}$) 比 PFOS ($\text{IC}_{50}=4.17 \times 10^{-4}$) 更低,表明 6:2 FTSA 对细胞活力的影响更大^[65].

在研究 6:2 FTSA 的毒性时,研究模型的选择与构建对于确保研究结果的广泛适用性和准确性至关重要.然而,当前的研究在这一方面仍存在显著不足,主要体现在暴露水平、暴露时间以及物种分类的涵盖范围上相对狭窄.首先,暴露水平的单一性限制了人们对在不同环境浓度下 6:2 FTSA 毒性效应的全面理解.环境中污染物的浓度往往因地理位置、气候条件、人类活动等多种因素而异,因此,仅基于单一或少数几个暴露水平的研究难以准确反映 6:2 FTSA 在复杂环境条件下的真实毒性.其次,暴露时间的局限性也影响了对 6:2 FTSA 长期毒性效应的评估.现有的研究多集中于短期或急性毒性实验,而对于慢性、亚慢性乃至长期暴露下的毒性变化研究较少.这种时间尺度的缺失使得难以预测 6:2 FTSA 在长时间对生物体和生态系统的潜在影响.最后,物种分类的有限性同样制约了人们对 6:2 FTSA 生态风险的全面预测.生物多样性的存在意味着不同物种对同一污染物的敏感性和响应机制可能存在显著差异.因此,仅针对少数物种的研究结果难以推广到整个生态系统,也无法为制定跨物种保护策略提供充分依据.

2.2 6:2 FTSA 毒性研究方法

毒性研究旨在通过分析环境污染物对机体的生物效应、作用机理及早期损害指标,为制定环境卫生标准和环境保护措施提供科学依据.对于毒性作用机制的理解有助于开发预防或解毒措施,减少化学物质对生物体的伤害.因此,6:2 FTSA 毒性机制的深入研究具有重要意义,这将直接影响对污染物对人类健康和生态环境影响的理解与认知,以及如何采取有效的应对措施.

然而,目前的研究主要集中于 6:2 FTSA 在机体内的吸收、分布及其对机体的有害效应,关于其毒性作用机制的研究为数不多.Shen 等^[64]以 CD-1 雄性小鼠为模型,通过监测表型、细胞因子和蛋白表达的变化,结合转录组学分析,从分子和基因两个层面解释了 6:2 FTSA 暴露 28 d 后的肝毒性影响.他们还以人正常肝细胞 HL-7702 为模型,研究了暴露于 6:2 FTSA 24 小时后对细胞活力和细胞周期的影响,通过转录组信息检测了 6:2 FTSA 与人肝型脂肪酸结合蛋白(hL-FABP)的结合能力,并利用分子对接计算预测了二者的结合模式^[65].另外,Wang 等^[60]以斑马鱼胚胎和幼鱼为模型,结合转录组分析和逆转录聚合酶链反应,确定了 6:2 FTSA 引起损伤所涉及的分子通路.研究表明,6:2 FTSA 通过激活 MAPK 信号通路及影响 FOXO 和 p53 信号通路引起氧化损伤,并通过影响心脏发育和功能相关基因诱发心血管异常,但干扰斑马鱼早期心脏发育的具体靶酶或靶蛋白仍有待确定.基于此,转录组学在揭示 6:2 FTSA 毒性机制方面可能具有重要作用.然而,传统的单一组学研究无法解释环境污染物分子变化与毒性终点之间的因果关系,也无法系统探索毒理机制及不良后果.

随着高通量测序技术和高分辨率质谱技术的进步,多组学整合分析已成为理解整体生物学机制及揭示特定生物过程调控网络的有效策略.Lee 等^[66]以成年野生型斑马鱼为模型,运用转录组学、蛋白质组学和代谢组学分析,寻找神经功能相关的差异基因、神经毒性相关的蛋白质因子及揭示多功能代谢途径.通过多组学分析,识别出三个组学中共同的分子扰动,揭示了 PFOS 对神经元形成、神经炎症及 Ca^{2+} 信号的负面影响机制.Wang 等^[67]通过转录组学和脂质组学分析,研究聚苯乙烯微塑料(MPs)对 C57BL/6 小鼠肝脏的影响.研究发现,MPs 暴露破坏了肝脏脂质组,高通量转录组分析显示,肝脏转录谱的变化主要富集在脂质代谢和未折叠蛋白(UPR)相关通路中.这些研究结果表明,多组学整合分析极大地促进了环境毒理学中复杂生物过程的整体视图构建.

在环境保护与污染治理的复杂挑战中,深入探索生物体内部响应机制显得尤为重要,而蛋白质作

为基因表达的直接产物,与基因型及表型之间紧密相连,是生物体功能实现的基石.同时,代谢物作为生物体生理活动的直接反映,对环境暴露具有高度敏感性,能够迅速响应外界变化并作出调整.因此,将基因组学、蛋白质组学与代谢组学或脂质组学等高通量分析技术相结合,进行系统的毒性机制研究,不仅为精准识别环境生物标志物提供了强大的工具,也为全面评估环境风险、深入理解生物体与环境相互作用机制提供了科学依据(图 3).这一多学科交叉的研究方法,同样为 6:2 FTSA 的毒性机理研究提供了有效工具.此外,综合分析不同层面的生物信息,有助于更全面地了解 6:2 FTSA 对生物体的影响机制,包括其如何被生物体感知、如何影响基因表达、如何干扰蛋白质功能以及如何改变代谢途径等.这些信息不仅有助于筛选出灵敏、特异的生物标志物,用于监测和评估 6:2 FTSA 的环境污染状况,还能为制定有效的防控策略、保护生态环境和人类健康提供科学依据^[68].

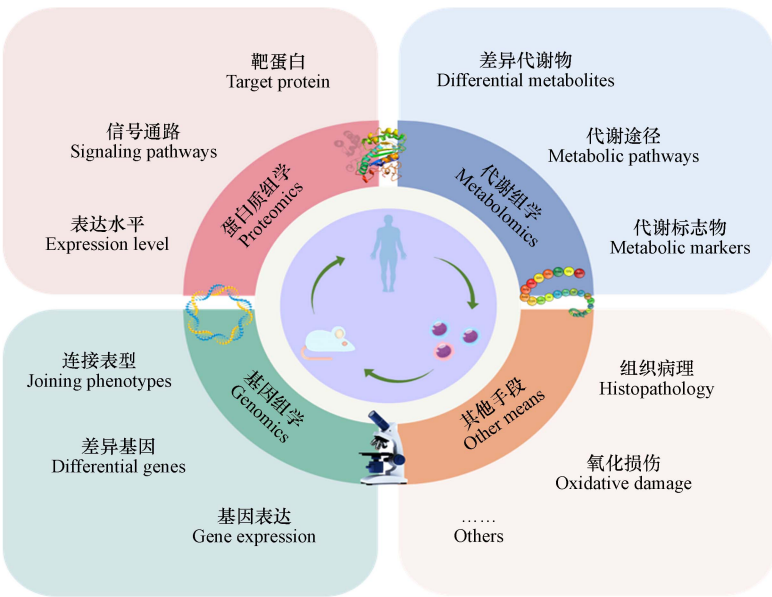


图 3 污染物毒性影响机制的研究方法
Fig.3 Methods for studying the mechanism of toxic effects of pollutants

3 6:2 FTSA 的转化与降解(Transformation and degradation of 6:2 FTSA)

3.1 生物转化与降解

污染物的生物转化与降解作为环境保护领域的核心议题,承载着减轻环境负担、恢复生态平衡的重任.这一过程依赖于自然界中丰富多样的微生物群落,它们通过复杂的生物化学作用,能够改变污染物的化学结构,降低其毒性、稳定性和持久性,从而有效减轻对环境的危害.这种基于生物转化的方法不仅绿色环保,还具备低能耗、高效益等优势,是现代环境治理中不可或缺的重要手段.针对近年来广泛检出的 6:2 FTSA,研究者们已开展了相当数量的关于其转化与降解的研究.这些研究尝试揭示 6:2 FTSA 在自然环境中的降解途径、关键微生物种类、降解效率及其影响因素.

研究表明,微生物能协助 6:2 FTSA 实现脱磺化,而脱磺化是脱氟的必要步骤. Wang 等^[69] 在活性污泥中观察到初始微生物有氧脱磺化是 6:2 FTSA 生物转化的限速步骤,主要稳定转化产物为全氟庚酸(PFHpA)和全氟己酸(PFHxA). Zhang 等^[70] 监测到河流沉积物中好氧生物可促进 6:2 FTSA 的生物转化,主要稳定产物为全氟戊酸(PFPeA)、PFHxA 和 5:3 氟调聚羧酸(5:3 FTCA),脱磺化被视为 6:2 FTSA 生物转化的关键步骤. 为验证硫源在转化过程中的作用, Yang 课题组^[71] 进行了限硫实验,结果表明 6:2 FTSA 中的磺酸盐基团会阻碍酶促脱氟,而烷烃单加氧酶、卤酸脱卤酶和细胞色素 P450 则能参与 6:2 FTSA 的脱氟. 在限硫培养基条件下, *Rhodococcus jostii* RHA1 能在 64 h 内将约 99% 的 6:2 FTSA 进行生物转化,生成 6:2 氟调聚羧酸(6:2 FTCA)、6:2 氟调聚不饱和羧酸(6:2 FTUCA)、 α -羟基-5:3 饱和氟调聚羧酸盐(α -OH 5:3 FTCA)、PFPeA 以及 6:2 氟调聚不饱和磺酸(6:2 FTUSA). 进一步的研究再次证明了 *Rhodococcus jostii* RHA1 辅助 6:2 FTSA 进行生物转化时限硫环境的必要性^[53]. 除了

Rhodococcus jostii RHA1, 细菌菌株 *Dietzia aurantiaca* J3 和 *Desulfobacterota* 在限硫条件下也能协助 6:2 FTSA 脱磺化, 进而促进其脱氟转化, 确保 6:2 FTSA 的生物转化正常进行^[72-73]. Hamid 等^[74] 也证实了垃圾渗滤液中的 6:2 FTSA 生物转化与硫源有关.

不同的是, 一种名为齿贝栓菌(*Trametopsis cervina*)的真菌在富硫条件下能够将 6:2 FTSA 降解为稳定产物 PFHxA、PFPeA 和 PFBA, 推测该菌可能产生与硫获取无关的非特异性酶^[75]. 此外, 有研究显示外源性有机物会增加对酶活性位点的竞争, 从而减缓生物转化^[74]. 因此, 需要进一步研究 6:2 FTSA 降解过程各代谢步骤中酶的作用. 不同微生物能够诱导不同的酶基因表达, 生物转化过程中微生物群落的丰富度变化也反映了微生物产酶的重要性. 例如, 在 6:2 FTSA 的生物转化过程中, 湿地泥浆中的 *Methylocaldum* 属在好氧条件下丰度增加, 而 *Methanomethylovorans* 属在缺氧条件下丰度增加^[76]. 而在垃圾渗滤液中, 变形菌门则占据主导地位^[77].

不同土壤环境对 6:2 FTSA 转化也会产生影响. 在限硫根际沙质土壤中仅检测到一种代谢物 6:2 FTUCA, 而限硫沙质土壤中可检测到四种转化产物, 分别为 6:2 FTUCA、PFHpA、PFHxA 和 PFPeA^[53]. 一份关于土壤中 6:2 FTSA 生物转化的报告也表明, 在不同环境和微生物群落下, 6:2 FTSA 的生物转化途径可能有所不同, 生成包括 PFPeA、PFHxA 和 PFHpA 在内的多种含氟化合物^[72]. 而氧气似乎不是 6:2 FTSA 生物转化的必要条件. Yin 等^[76] 研究了湿地泥浆中 6:2 FTSA 生物转化, 发现在有氧和缺氧条件下, 6:2 FTSA 均可实现转化, 但产物不同. 前者的稳定转化产物为 5:3 FTCA、PFHxA 和 PFPeA, 而后者仅有 5:3 FTCA.

6:2 FTSA 的生物转化与环境基质密切相关, 微生物群落在转化过程中也起到了关键作用. 不同基质不仅影响转化产物, 还显著影响生物转化率. 例如, 6:2 FTSA 在河流沉积物中的半衰期小于 5 d^[70], 在 Loring 土壤中为 43.3 d^[72], 在垃圾渗滤液沉积物中约为 86 d^[74], 而在活性污泥中长达 2 年^[69]. 因此, 需要更多的研究来加深对不同环境中 6:2 FTSA 生物转化的理解, 以揭示其在环境中的行为和命运. 通过生物转化与降解研究, 有助于发现能够高效降解 6:2 FTSA 的微生物资源, 并探索其降解机制和优化条件, 进而开发出具有实际应用价值的生物降解技术.

3.2 非生物转化与降解

尽管 6:2 FTSA 已被证实能在一定程度上被生物降解, 然而其在不同环境基质中的转化率却呈现出显著的不稳定性和转化周期的不可预测性. 这种不确定性意味着 6:2 FTSA 在自然环境中的持久性和潜在风险仍不容忽视, 因此, 探索和开发非生物转化手段以加速其降解过程显得尤为重要. 当前, 针对 6:2 FTSA 降解的研究主要聚焦于两大方向: 一方面, 一些研究过分集中于 6:2 FTSA 本身的降解效率, 却往往忽视了降解过程中可能产生的中间产物及其毒性评估. 这些降解产物可能同样具有生物累积性和毒性, 对生态系统构成潜在威胁. 因此, 全面评估并控制降解产物的毒性与环境影响, 是确保 6:2 FTSA 安全降解的关键一环. 另一方面, 部分研究则致力于实现 6:2 FTSA 的完全脱氟. 氟元素因其高电负性和稳定性, 在化合物中往往难以被彻底去除, 氟化物的存在往往加剧了环境污染和生物毒性. 因此, 开发高效的非生物转化技术, 如高级氧化技术、光催化降解等, 以实现 6:2 FTSA 及其降解产物的完全脱氟, 对于降低其环境风险、保障生态安全具有重大意义.

Park 等^[78] 通过热活化过硫酸盐实现了 6:2 FTSA 的快速氧化, 主要稳定产物为 PFHxA. Londhe 等^[79] 采用电子束技术处理 3 个受 6:2 FTSA 污染的地下水样品, 观察到 75%—98% 的降解率. 另外, 真空紫外辐射技术也可将 6:2 FTSA 降解为短链氟化物^[80]. 遗憾的是, 这些研究未进一步探讨 6:2 FTSA 的完全脱氟化, 且其主要稳定降解产物是如 PFHxA 等的短链全氟化合物, 依然具有生物累积性和潜在生理毒性^[81]. 因此, 需要开发新的工艺来有效去除这类多氟物质.

Yang 等^[82] 使用多种高级氧化工艺(advanced oxidation process, AOP)评估了 6:2 FTSA 的降解效果, 包括紫外线(UV)照射、紫外线与过氧化氢(UV/H₂O₂)、碱性臭氧化(O₃、pH = 11)、过氧酮(O₃/H₂O₂)和芬顿试剂氧化(Fe²⁺/H₂O₂). 结果表明, UV/H₂O₂ 对 6:2 FTSA 降解最为有效, 最终产物为硫酸盐(SO₄²⁻)和氟化物(F⁻), 几乎实现了 6:2 FTSA 的完全脱磺化和脱氟. Urtiaga 等^[9] 采用微晶掺硼金刚石(BDD)电极进行电化学处理, 将 6:2 FTSA 降解为 PFHxA 和 PFHpA, 随后有效矿化为 CO₂ 和氟化物(脱氟率>90%).

尽管 Tenorio 和 Liu 等^[83-84] 研究已经揭示了 HO·氧化和水合电子(e_{AQ}⁻)还原能够实现 PFASs 的深

度脱氟,并且 $\text{HO}\cdot$ 和 e_{AQ}^- 可在天然水生系统中生成,为 PFASs 在自然条件下的自发降解路径提供了重要线索,但关于 PFASs,特别是包括 6:2 FTSA 在内的具体化合物的深度脱氟研究仍需进一步深化和拓展.对于 6:2 FTSA 的降解研究而言,研究者们不仅需要关注降解效率,即如何快速且有效地去除这种污染物,更要重视降解产物的毒性评估.因为降解过程中可能产生的中间体和最终产物同样可能对环境和生物体构成威胁.因此,一个全面的研究框架应涵盖降解效率与产物毒性的双重考量,确保整个降解过程的环保性和安全性.同时,为了加速 6:2 FTSA 及其同类 PFASs 的降解进程,并推动其工业化脱氟技术的实现,还应积极探索并推广非生物转化手段.这些手段可能包括高级氧化工艺、光催化降解、电化学处理等,它们能够在实验室条件下展现出高效、可控的脱氟效果,并有望在未来通过技术优化和成本降低而实现工业化应用.加强 6:2 FTSA 及 PFASs 的深度脱氟研究,不仅有助于减少这些污染物对环境和生物体的潜在威胁,还能够推动绿色化学与环境保护的协同发展.

4 总结与展望(Conclusions and prospects)

6:2 FTSA 作为全氟辛烷磺酸的一种新兴替代品,已在多样化的环境基质中被频繁检出.随着其应用范围的不断扩大和使用年限的增长,6:2 FTSA 的检出率和浓度预计将持续攀升,并可能通过多种路径进入生物体内,成为亟待关注的新污染物.尽管一些研究数据表明 6:2 FTSA 的毒性相较于 PFOS 有所减弱,但它依然能够激发炎症反应,展现出肝毒性、细胞毒性和免疫毒性等毒性效应,对生物体构成潜在的健康威胁.

鉴于此,尽管 6:2 FTSA 作为 PFOS 的替代方案展现出一定优势,但其对环境和人类健康的潜在风险仍需得到全面而深入的评估与密切关注.未来研究应聚焦于以下几个关键领域以推动突破性进展:

(1)监测技术的革新:鉴于部分环境介质中 6:2 FTSA 的浓度较低,现有检测技术往往受限于灵敏度和稳定性,难以实现对痕量 6:2 FTSA 的精准量化.因此,迫切需要研发出操作简便、灵敏度高且稳定性强的新型检测方法,以便更加精确地监测并追踪 6:2 FTSA 在环境中的分布与变化.

(2)毒性机制的深度探索:当前研究多聚焦于水生生物及短期高浓度暴露的毒性效应,而对于不同生物种类、长期低浓度环境暴露的影响研究尚显不足.未来研究应利用多组学技术,拓宽研究范围,涵盖更多物种和暴露条件,系统解析 6:2 FTSA 在环境相关浓度长期暴露下的毒性机制,特别是其对人体健康的潜在危害,为制定更为科学合理的风险评估与管理策略提供科学依据.

(3)深度脱氟技术的研发:尽管已有微生物被发现能够参与 6:2 FTSA 的生物降解过程,但降解产物中仍可能含有毒性氟化物残留.为此,需加强研发力度,致力于开发高效、环保的深度脱氟降解工艺,以实现在工业化应用中有效去除 6:2 FTSA 及其有害降解产物,降低氟化污染物的环境影响,推动绿色化学与可持续发展目标的实现.

参考文献 (References)

- [1] ZHANG W L, SHARIFAN H, MA X M. Editorial: Occurrence, fate, and treatment of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment and engineered systems[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2022, 10: 880059.
- [2] JOHNSON M S, BUCK R C, COUSINS I T, et al. Estimating environmental hazard and risks from exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): Outcome of a SETAC focused topic meeting[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2021, 40(3): 543-549.
- [3] GHAREHVERAN M M, WALUS A M, ANDERSON T A, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)-free aqueous film forming foam formulations: Chemical composition and biodegradation in an aerobic environment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108953.
- [4] KURWADKAR S, DANE J, KANEL S R, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 809: 151003.
- [5] RICO C M, WAGNER D C, OFOEGBU P C, et al. Toxicity assessment of perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) on a spontaneous plant, velvetleaf (*Abutilon theophrasti*), via metabolomics[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 907: 167894.
- [6] LI P Y, SUN J, XIE X C, et al. Stress response and tolerance to perfluorooctane sulfonate (PFOS) in lettuce (*Lactuca sativa*) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124213.
- [7] ZHANG R Y, YU G Q, LUO T Y, et al. Transcriptomic and metabolomic profile changes in the liver of Sprague Dawley rat offspring after maternal PFOS exposure during gestation and lactation[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2024, 270: 115862.
- [8] GUO S W, GUO Y, HUANG M W, et al. Synthesis, surface activity, and foamability of two short-chain fluorinated sulfonate

- surfactants with ether bonds[J]. *Langmuir*, 2023, 39(41): 14519-14527.
- [9] URTIAGA A, SORIANO A, CARRILLO-ABAD J. BDD anodic treatment of 6: 2 fluorotelomer sulfonate (6: 2 FTSA). evaluation of operating variables and by-product formation[J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 571-577.
- [10] CARRILLO-ABAD J, PÉREZ-HERRANZ V, URTIAGA A. Electrochemical oxidation of 6: 2 fluorotelomer sulfonic acid (6: 2 FTSA) on BDD: electrode characterization and mechanistic investigation[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2018, 48(6): 589-596.
- [11] 中华人民共和国工业和信息化部, 科学技术部, 环境保护部.《国家鼓励的有毒有害原料(产品)替代品目录(2016年版)》[EB/OL]. 2016-12-14.
- Chinese Ministry of Industry and Information Technology, Ministry of Science And Technology, Ministry of Environmental Protection. List of toxic and hazardous raw materials (products) alternatives encouraged by the state [EB/OL]. 2016-12-14.
- [12] CHU C, ZHOU Y, LI Q Q, et al. Are perfluorooctane sulfonate alternatives safer? New insights from a birth cohort study[J]. *Environment International*, 2020, 135: 105365.
- [13] ZHANG S H, CHEN K, LI W M, et al. Varied thyroid disrupting effects of perfluorooctanoic acid (PFOA) and its novel alternatives hexafluoropropylene-oxide-dimer-acid (GenX) and ammonium 4, 8-dioxa-3H-perfluorononanoate (ADONA) *in vitro*[J]. *Environment International*, 2021, 156: 106745.
- [14] BAQAR M, SALEEM R, ZHAO M S, et al. Combustion of high-calorific industrial waste in conventional brick kilns: An emerging source of PFAS emissions to agricultural soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 906: 167612.
- [15] LASTERS R, GROFFEN T, EENS M, et al. Dynamic spatiotemporal changes of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soil and eggs of private gardens at different distances from a fluorochemical plant[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 346: 123613.
- [16] LI Z M, ROOS A, SERFASS T L, et al. Concentrations of 45 per- and polyfluoroalkyl substances in North American River otters (*Lontra canadensis*) from west Virginia, USA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(4): 2089-2101.
- [17] HEIMSTAD E S, NYGÅRD T, MOE B, et al. New insights from an eight-year study on per- and polyfluoroalkyl substances in an urban terrestrial ecosystem[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 347: 123735.
- [18] FORSTER A L B, GEIGER T C, PANSARI G O, et al. Identifying PFAS hotspots in surface waters of South Carolina using a new optimized total organic fluorine method and target LC-MS/MS[J]. *Water Research*, 2024, 256: 121570.
- [19] YANG L, WANG Z, SHI Y, et al. Human placental transfer of perfluoroalkyl acid precursors: Levels and profiles in paired maternal and cord serum[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1631-1638.
- [20] WITT C C, GADEK C R, CARTRON J L E, et al. Extraordinary levels of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in vertebrate animals at a new *Mexico* desert oasis: Multiple pathways for wildlife and human exposure[J]. *Environmental Research*, 2024, 249: 118229.
- [21] WANG G G, XING Z A, LIU S H, et al. Emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in Daling River and its estuary, Northern China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 199: 115953.
- [22] KOBAN L A, KING T, HUFF T B, et al. Passive biomonitoring for per- and polyfluoroalkyl substances using invasive clams, *C. fluminea*[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 472: 134463.
- [23] SHEN N, TANG J L, CHEN J H, et al. Occurrence and prevalence of per- and polyfluoroalkyl substances in the sediment pore water of mariculture sites: Novel findings of PFASs from the Bohai and Yellow Seas using a newly established analytical method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 471: 134256.
- [24] MARCHIANDI J, SZABO D, DAGNINO S, et al. Occurrence and fate of legacy and novel per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in freshwater after an industrial fire of unknown chemical stockpiles[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 278: 116839.
- [25] TAN X, SHI Y, MA C F, et al. Fluoro-functionalized plant biomass adsorbent: Preparation and application in extraction of trace perfluorinated compounds from environmental water samples[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 137: 703-715.
- [26] LIU T, MA C F, HU Z, et al. Novel pillar[n]arenes magnetic nanoparticles: Preparation and application in quantitative analysis of trace perfluorinated compounds from aqueous samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2024, 1323: 343067.
- [27] SO M K, MIYAKE Y, YEUNG W Y, et al. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(11): 2085-2095.
- [28] WANG Q, TSUI M M P, RUAN Y F, et al. Occurrence and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the seawater and sediment of the South China sea coastal region[J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 468-477.
- [29] ZHENG H Y, WANG F, ZHAO Z, et al. Distribution profiles of per- and poly fluoroalkyl substances (PFASs) and their re-regulation by ocean currents in the East and South China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 125(1-2): 481-486.
- [30] ZHAO Z, TANG J H, MI L J, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the lower atmosphere and surface waters of the Chinese Bohai Sea, Yellow Sea, and Yangtze River estuary[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599-600: 114-123.
- [31] PAN Y T, ZHANG H X, CUI Q, et al. Worldwide distribution of novel perfluoroether carboxylic and sulfonic acids in surface water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(14): 7621-7629.
- [32] ZHAO Z, CHENG X H, HUA X, et al. Emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in water, sediment, and air of the Bohai Sea and its surrounding rivers[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114391.
- [33] WANG S Q, DING G H, LIU Y H, et al. Legacy and emerging persistent organic pollutants in the marginal seas of China: Occurrence

- and phase partitioning[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 827: 154274.
- [34] MUNOZ G, LABADIE P, BOTTA F, et al. Occurrence survey and spatial distribution of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl surfactants in groundwater, surface water, and sediments from tropical environments[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 607-608: 243-252.
- [35] LIU J J, ZHANG Y H, LI F, et al. Contamination status, partitioning behavior, ecological risks assessment of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in a typical heavily polluted semi-enclosed bay, China[J]. *Environmental Research*, 2024, 247: 118214.
- [36] KOTTHOFF M, FLIEDNER A, RÜDEL H, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment—Levels and patterns in different matrices[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 740: 140116.
- [37] LAN Z H, YAO Y M, XU J Y, et al. Novel and legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a farmland environment: Soil distribution and biomonitoring with plant leaves and locusts[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114487.
- [38] ZHENG G M, BOOR B E, SCHREDER E, et al. Indoor exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the childcare environment[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113714.
- [39] WU Y, ROMANAK K, BRUTON T, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in paired dust and carpets from childcare centers[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126771.
- [40] ERIKSSON U, KÄRRMAN A. World-wide indoor exposure to polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) and other PFASs in household dust[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24): 14503-14511.
- [41] JUHASZ A L, KEITH A, JONES R, et al. Impact of precursors and bioaccessibility on childhood PFAS exposure from house dust[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 889: 164306.
- [42] KOURTCHEV I, HELLEBUST S, HEFFERNAN E, et al. A new on-line SPE LC-HRMS method for the analysis of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in PM_{2.5} and its application for screening atmospheric particulates from Dublin and Enniscorthy, Ireland[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 835: 155496.
- [43] KOURTCHEV I, SEBEN B G, BOGUSH A, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in urban PM_{2.5} samples from Curitiba, Brazil[J]. *Atmospheric Environment*, 2023, 309: 119911.
- [44] DUEÑAS-MAS M J, BALLESTEROS-GÓMEZ A, de BOER J. Determination of several PFAS groups in food packaging material from fast-food restaurants in France[J]. *Chemosphere*, 2023, 339: 139734.
- [45] LU Y, MENG L Y, MA D H, et al. The occurrence of PFAS in human placenta and their binding abilities to human serum albumin and organic anion transporter 4[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273: 116460.
- [46] KABORÉ H A, GOEURY K, DESROSIERS M, et al. Novel and legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in freshwater sporting fish from background and firefighting foam impacted ecosystems in Eastern Canada[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 816: 151563.
- [47] CARRIZO J C, MUNOZ G, VO DUY S, et al. PFAS in fish from AFFF-impacted environments: Analytical method development and field application at a Canadian international civilian airport[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 879: 163103.
- [48] HERZKE D, NIKIFOROV V, YEUNG L W Y, et al. Targeted PFAS analyses and extractable organofluorine—Enhancing our understanding of the presence of unknown PFAS in Norwegian wildlife[J]. *Environment International*, 2023, 171: 107640.
- [49] LANGBERG H A, BREEDVELD G D, GRØNNING H M, et al. Bioaccumulation of fluorotelomer sulfonates and perfluoroalkyl acids in marine organisms living in aqueous film-forming foam impacted waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(18): 10951-10960.
- [50] SIMONNET-LAPRADE C, BUDZINSKI H, MACIEJEWSKI K, et al. Biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the food web of an urban river: Assessment of the trophic transfer of targeted and unknown precursors and implications[J]. *Environmental Science. Processes & Impacts*, 2019, 21(11): 1864-1874.
- [51] ZHANG L L, ZHENG X W, LIU X L, et al. Toxic effects of three perfluorinated or polyfluorinated compounds (PFCs) on two strains of freshwater algae: Implications for ecological risk assessments[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023, 131: 48-58.
- [52] DAVIS S N, KLUMKER S M, MITCHELL A A, et al. Life in the PFAS lane: The impact of perfluoroalkyl substances on photosynthesis, cellular exudates, nutrient cycling, and composition of a marine microbial community[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 927: 171977.
- [53] YANG S H, SHAN L B, CHU K H. Fate and transformation of 6: 2 fluorotelomer sulfonic acid affected by plant, nutrient, bioaugmentation, and soil microbiome interactions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(15): 10721-10731.
- [54] ECKE F, GOLOVKO O, HÖRNFELDT B, et al. Trophic fate and biomagnification of organic micropollutants from staple food to a specialized predator[J]. *Environmental Research*, 2024, 261: 119686.
- [55] CHENG H X, LV C H, LI J H, et al. Bioaccumulation and biomagnification of emerging poly- and perfluoroalkyl substances in marine organisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 851: 158117.
- [56] MENGER F, POHL J, AHRENS L, et al. Behavioural effects and bioconcentration of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in zebrafish (*Danio rerio*) embryos[J]. *Chemosphere*, 2020, 245: 125573.
- [57] PASCAL P. Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment Chapter R. 11: PBT/vPvB assessment | Policy Commons[R/OL]. [2024-09-02].
- [58] FLYNN R W, HOSKINS T D, IACCHETTA M, et al. Dietary exposure and accumulation of per- and polyfluoroalkyl substances alters

- growth and reduces body condition of post-metamorphic salamanders[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 765: 142730.
- [59] ZHANG W L, LIANG Y N. Interactions between *Lemna minor* (common duckweed) and PFAS intermediates: Perfluorooctanesulfonamide (PFOSA) and 6: 2 fluorotelomer sulfonate (6: 2 FTSA)[J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130165.
- [60] WANG L, CHEN S Y, HOU H X, et al. Early stage exposure of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctanesulfonate-induced cardiovascular abnormality in zebrafish embryos and larvae[J]. *ACS ES& T Water*, 2023, 3(1): 106-117.
- [61] ZHANG J, REN Z M, CHEN M. Immunotoxicity and transcriptome analyses of zebrafish (*Danio rerio*) embryos exposed to 6: 2 FTSA[J]. *Toxics*, 2023, 11(5): 459.
- [62] ABERCROMBIE S A, de PERRE C, IACCHETTA M, et al. Sublethal effects of dermal exposure to poly- and perfluoroalkyl substances on postmetamorphic amphibians[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2021, 40(3): 717-726.
- [63] BOHANNON M E, NARIZZANO A M, GUIGNI B A, et al. Next-generation PFAS 6: 2 fluorotelomer sulfonate reduces plaque formation in exposed white-footed mice[J]. *Toxicological Sciences*, 2023, 192(1): 97-105.
- [64] SHENG N, ZHOU X J, ZHENG F, et al. Comparative hepatotoxicity of 6: 2 fluorotelomer carboxylic acid and 6: 2 fluorotelomer sulfonic acid, two fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids, on adult male mice[J]. *Archives of Toxicology*, 2017, 91(8): 2909-2919.
- [65] SHENG N, CUI R N, WANG J H, et al. Cytotoxicity of novel fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl substances to human liver cell line and their binding capacity to human liver fatty acid binding protein[J]. *Archives of Toxicology*, 2018, 92(1): 359-369.
- [66] LEE H, SUNG E J, SEO S, et al. Integrated multi-omics analysis reveals the underlying molecular mechanism for developmental neurotoxicity of perfluorooctanesulfonic acid in zebrafish[J]. *Environment International*, 2021, 157: 106802.
- [67] WANG Q, WU Y L, ZHANG W J, et al. Lipidomics and transcriptomics insight into impacts of microplastics exposure on hepatic lipid metabolism in mice[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136591.
- [68] SHI C C, CHENG L, YU Y, et al. Multi-omics integration analysis: Tools and applications in environmental toxicology[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 360: 124675.
- [69] WANG N, LIU J X, BUCK R C, et al. 6: 2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(6): 853-858.
- [70] ZHANG S, LU X X, WANG N, et al. Biotransformation potential of 6: 2 fluorotelomer sulfonate (6: 2 FTSA) in aerobic and anaerobic sediment[J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 224-230.
- [71] YANG S H, SHI Y, STRYNAR M, et al. Desulfonation and defluorination of 6: 2 fluorotelomer sulfonic acid (6: 2 FTSA) by *Rhodococcus jostii* RHA1: Carbon and sulfur sources, enzymes, and pathways[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127052.
- [72] YAN P F, DONG S, MANZ K E, et al. Aerobic biotransformation of 6: 2 fluorotelomer sulfonate in soils from two aqueous film-forming foam (AFFF)-impacted sites[J]. *Water Research*, 2024, 249: 120941.
- [73] MÉNDEZ V, HOLLAND S, BHARDWAJ S, et al. Aerobic biotransformation of 6: 2 fluorotelomer sulfonate by *Dietzia aurantiaca* J3 under sulfur-limiting conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 829: 154587.
- [74] HAMID H, LI L Y, GRACE J R. Aerobic biotransformation of fluorotelomer compounds in landfill leachate-sediment[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136547.
- [75] GRIMBERG F, HOLSEN T M, FERNANDO S, et al. Biotransformation of 6: 2 fluorotelomer sulfonate (6: 2 FTS) in sulfur-rich media by *Trametes cervina*[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2024, 18(9): 107.
- [76] YIN T R, TRAN N H, CHEN H T, et al. Biotransformation of polyfluoroalkyl substances by microbial consortia from constructed wetlands under aerobic and anoxic conditions[J]. *Chemosphere*, 2019, 233: 101-109.
- [77] HAMID H, LI L Y, GRACE J R. Effect of substrate concentrations on aerobic biotransformation of 6: 2 fluorotelomer sulfonate (6: 2 FTS) in landfill leachate[J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 128108.
- [78] PARK S, LEE L S, MEDINA V F, et al. Heat-activated persulfate oxidation of PFOA, 6: 2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for *in situ* groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 376-383.
- [79] LONDHE K, LEE C S, GRDANOVSKA S, et al. Application of electron beam technology to decompose per- and polyfluoroalkyl substances in water[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 348: 123770.
- [80] BANAYAN ESFAHANI E, ASADI ZEIDABADI F, MOHSENI M. Vacuum-UV radiation capable of catalyst-free decomposition of 6: 2 FTSA: The transformation mechanism and impacts of the water matrix[J]. *ACS ES& T Water*, 2023, 3(11): 3614-3625.
- [81] JIANG L L, HONG Y J, XIE G S, et al. Comprehensive multi-omics approaches reveal the hepatotoxic mechanism of perfluorohexanoic acid (PFHxA) in mice[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 790: 148160.
- [82] YANG X L, HUANG J, ZHANG K L, et al. Stability of 6: 2 fluorotelomer sulfonate in advanced oxidation processes: Degradation kinetics and pathway[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2014, 21(6): 4634-4642.
- [83] LIU Z K, BENTEL M J, YU Y C, et al. Near-quantitative defluorination of perfluorinated and fluorotelomer carboxylates and sulfonates with integrated oxidation and reduction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(10): 7052-7062.
- [84] TENORIO R, LIU J Y, XIAO X, et al. Destruction of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in aqueous film-forming foam (AFFF) with UV-sulfite photoreductive treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(11): 6957-6967.