DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017122803

高祥云,李霁,王晓南,等.基于生长发育毒性终点的国内外部分水体中全氟辛烷磺酸盐生态风险评价[J].环境化学,2018,37(8):1789-1795.

GAO Xiangyun, LI Ji, WANG Xiaonan, et al. Growth and development toxicity based ecological risk assessment of PFOS in freshwater of domestic and abroad [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8):1789-1795.

基于生长发育毒性终点的国内外部分水体中 全氟辛烷磺酸盐生态风险评价*

高祥云 李霁1,2** 王晓南 范博1,3 刘征涛1**

(1. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京, 100012;

2. 北京师范大学水科学研究院, 北京, 100875; 3. 南昌大学鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌, 330047)

摘 要 全氟辛烷磺酸盐(PFOS)作为新型持久性有机污染物受到了人们的广泛关注,目前国内外水环境中均不同程度检出了 PFOS.本研究综述了部分淡水水体中 PFOS 的污染现状,基于生存、生物化学、繁殖和生长发育毒性终点构建了物种敏感度分布(SSD)曲线.由生长发育毒性终点推导的 HC_5 值为 $0.085~\mu g \cdot L^{-1}$,远小于由其他毒性终点推导的 HC_5 值.基于生长发育毒性终点数据,运用联合概率曲线法评估了国内外部分水体中 PFOS 的生态风险.结果表明,调查水体中 PFOS 生态风险均处于可接受水平.

关键词 全氟辛烷磺酸盐(PFOS), 生态风险评估, 联合概率曲线, 水体.

Growth and development toxicity based ecological risk assessment of PFOS in freshwater of domestic and abroad

GAO Xiangyun¹ LI Ji ^{1,2**} WANG Xiaonan ¹ FAN Bo^{1,3} LIU Zhengtao^{1**}

(1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research

Academy of Environmental Sciences, Beijing, 100012, China; 2. College of Water Sciences,

Beijing Normal University, Beijing, 100875, China; 3. The Key Laboratory of Poyang Lake

Environment and Resource Utilization Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang, 330047, China)

Abstract: Perfluorooctane sulfonate (PFOS), as a new persistent organic pollutant, has attracted public attention, and it was detected in major water environment in domestic and abroad in recent years. The pollution status of PFOS in the part of freshwater bodies was reviewed, the Species Sensitivity Distributions (SSD) were generated based on the endpoints of survival, biochemistry, reproduction and growth and development. The HC₅ derived from growth and development toxicity was 0.085 μg·L⁻¹, which was significantly less than those derived from other endpoints. Further, an assessment of ecological risks posed by PFOS to aquatic organisms in surface waters of different countries was conducted based on the growth and development fitness by the method of joint probability curves (JPC). The results show that PFOS posed negligible ecological risk to freshwater investigated.

Keywords: perfluorooctane sulfonate, ecological risk assessment, joint probability distribution,

²⁰¹⁷年12月28日收稿 (Received: December 28, 2017).

^{*}水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07301002)资助.

Supported by the National Water Pollution Control and Treatment Science and Technology Major Project of China (2017ZX07301002).

^{* *} 通讯联系人,E-mail:liji@craes.org.cn, liuzt@craes.org.cn

freshwater.

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)是一类有机分子中的氢原子全部被氟原子取代的高氟有机化合物.所有的全氟化合物都是人工合成的,因其具有良好的疏水性和疏油性,且化学性质稳定被广泛用作商业或工业产品,如表面活性剂、阻燃剂、杀虫剂等[1-6].研究表明全氟化合物具有生殖毒性、神经毒性、免疫毒性等多种毒性,且难以光解、水解或生物降解[7].近年来,作为持久性有机污染物,全氟化合物在环境及人体中的暴露量,生物蓄积,健康及生态风险评价等受到国内外科研工作者的广泛关注,其中全氟辛烷磺酸盐(perfluorooctanesulfonate, PFOS)成为了研究的热点.

据报道,PFOS 能够抑制藻类生长^[8],对生物胚胎发育有一定毒性,一定浓度下可以导致胚胎死亡或畸形^[9-10].研究发现,PFOS 可以诱导斑马鱼胚胎基因突变^[11].此外,对黑点青鳉胚胎的 PFOS 毒性暴露试验显示 PFOS 具有雌激素活性和内分泌干扰特性^[12].目前,已在全球范围内的各种环境(包括大气、水体、土壤、人体等)中检测到了 PFOS 的存在^[13-15],而水体是 PFOS 进入其他介质的主要载体,因此水体中 PFOS 的暴露量关系到其对水生生物甚至人体健康的潜在威胁.鉴于此,明确 PFOS 在水体中的污染水平,评价 PFOS 的生态风险对保护水生生物,维持生态平衡具有重要意义.

目前 PFOS 的生态风险评价方法主要为风险指数法,评价结果具有不确定性[16-17].联合概率曲线法考虑了污染物环境暴露浓度和毒性值的不确定性和可变性,对生态风险的评价更直观、合理,评价结果更接近实际情况.在生态风险评价过程中,大部分毒性效应评估方法是基于水生生物急性毒性数据构建SSD 曲线,但对于持久性污染物 PFOS,采用不同毒性终点的慢性毒性数据评估毒性效应,进而评价其生态风险,才能够为水生生物提供充足的保护.

本研究搜集了国内外主要淡水水体中 PFOS 的暴露浓度数据及淡水水生生物的慢性毒性数据,分析了 PFOS 在国内外部分淡水中的污染现状和特征,并基于不同毒性终点构建了 PFOS 的物种敏感度分布曲线.在此基础上,以最敏感的生长发育毒性终点为评价指标,运用联合概率曲线法对国内外淡水水体中的 PFOS 进行生态风险评价.

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 数据来源

中国及其他国家淡水水体中 PFOS 的暴露数据来源于已发表的文献,数据来源文献中均详细描述了所收集数据的采样及测试方法和相应的质量保证/质量控制(QA/QC)程序,并去除排污口处污染水样的暴露数据.经过筛选,获得包括国内外河流、湖泊、水库中 PFOS 的检测数据约 446 条.

水生生物慢性毒性数据来源于 EPA ECOTOX 数据库 (http://www.epa.gov/ecotox/)及已公开发表的文献.慢性毒性数据选择试验周期大于等于 14 d 的无可见效应浓度值(No observed effect concentration, NOEC), 当没有 NOEC 时选取最低可见效应浓度(Lowest observed effect concentration, LOEC)或者 10%效应浓度(EC₁₀).当同一物种相同毒性终点有多个数据时,取几何平均值.

1.2 物种敏感度分布曲线(SSD)构建

物种敏感度分布曲线一般选用 Log-normal 或 Log-logistic 等模型构建^[18-19].Wheeler 等对 Log-logistic 和 Log-normal 模型进行了比较,认为 Log-logistic 模型在一般情况下拟合度较好^[20],Wu 等^[21]利用 Log-logistic 模型构建重金属锌的 SSD 曲线并推导了锌的中国淡水水质基准,Zheng 等^[22]通过 Log-logistic 模型拟合毒性数据构建 SSD 曲线,推导了基于繁殖毒性的莠去津的水生生物基准.本研究选用 Log-logistic 模型构建 SSD 曲线.

按照毒性终点种类的不同将得到的慢性毒性数据分为生长发育毒性数据,繁殖毒性数据,生物化学毒性数据和生存毒性数据,并基于 Log-logistic 拟合模型构建物种敏感度分布曲线 (Species sensitivity distribution, SSD).5%物种受损有害浓度 (Hazardous concentration for 5% species affected, HC_5) 由 SSD 曲线计算得到.

1.3 生态风险评价方法

运用联合概率曲线法(Joint probability curves, JPCs)来评价 PFOS 对淡水水生生物的生态风险.联合

概率曲线法综合考虑了污染物暴露浓度和生物毒性值的可变性和不确定性,利用毒性数据和暴露数据,通过 Matlab 拟合获得生物受到污染物危害比例与目标水体的风险比例之间的相对关系,反映出不同损害水平下暴露浓度超过临界浓度的概率.联合概率曲线法是概率风险评价常用的方法,已经应用于多个研究^[23-24].联合概率曲线上的某一点表示在特定百分比的水生生物受到损害在目标自然水体中发生的概率.联合概率曲线越接近坐标轴,表明水生生物受到目标污染物的影响越小,评价目标水体的生态风险越小.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 国内外主要水体中 PFOS 的污染水平

PFOS 在中国各流域水体中的浓度如表 1 所示. 中国各流域水体中 PFOS 的浓度范围为未检出 (nd)—394 ng·L⁻¹, PFOS 的均值为 8.68 ng·L⁻¹.从表 1 可以看出,我国主要淡水水体中,辽河、珠江流域 PFOS 浓度均值分别为 8.95 ng·L⁻¹和 14.13 ng·L⁻¹,高于整体水平,而太湖流域为 17.52 ng·L⁻¹,污染程度 最严重,是整体水平的 2.02 倍,长江、海河、扬子江、淮河流域暴露水平相当,低于整体水平,钱塘江污染浓度最低,其 PFOS 浓度均值仅为 0.89 ng·L⁻¹.太湖流域 PFOS 暴露水平较高,可能是由于太湖流域工厂较多,涉及含氟行业的比例较高,而且人口密集,流域面积相比黄河、长江等流域较小.

	Table 1 Summary of PFOS con-	centrations in surface waters of C	hina
流域	PFOS/(1	$\operatorname{ng} \cdot \operatorname{L}^{-1}$)	参考文献
Basin	范围 Range	均值 Mean	Reference
黄河	nd—39.2	7,17	[25-26]
海河	0.1—17.5	4.14	[25,27-29]
辽河	nd—44.6	8.95	[25,30]
扬子江	0.1—37.8	4.92	[30-31]
珠江	0.3—99	14.13	[31-32]
长江	0.71—2.06	1.1	[33-34]
太湖	0.5—394	17.52	[35-37]
淮河	1.4—25	4.66	[35]
钱塘江	nd—2,48	0.89	[38]

表 1 我国主要淡水水体中 PFOS 暴露数据

美国、日本、韩国等国家也对本国淡水环境中的 PFOS 暴露进行了检测和研究.表 2 中,PFOS 暴露浓度最大值出现在韩国西海岸(450 $\operatorname{ng} \cdot \operatorname{L}^{-1}$),其次为美国的康纳索加河(368 $\operatorname{ng} \cdot \operatorname{L}^{-1}$),加拿大的韦兰河(247.8 $\operatorname{ng} \cdot \operatorname{L}^{-1}$)和日本的淀川流域(123 $\operatorname{ng} \cdot \operatorname{L}^{-1}$).从 PFOS 暴露浓度的均值来看,美国、韩国和加拿大的暴露水平较高,而日本的 PFOS 暴露水平与中国的暴露水平相近,处于较低水平.污染物的暴露浓度主要与所在地理位置的工业发展水平,交通及贸易状况相关,区域经济越发达,工业化水平越高,其地表水中 PFOS 污染浓度越高,如美国、加拿大.

2.2 PFOS 的淡水水生生物毒性效应

采用 PFOS 的水生生物慢性毒性数据,构建了基于不同毒性终点的 SSD 曲线,并计算了 HC₅值,结果见表 3.PFOS 对水生生物慢性致死浓度范围为 267.6—206000 $\mu g \cdot L^{-1}$,平均值为 31066 $\mu g \cdot L^{-1}$,包括鱼类、两栖类、甲壳类、昆虫类与藻类;以生物化学为毒性终点 NOEC 值范围为 22.36—10000 $\mu g \cdot L^{-1}$,平均值为 2422 $\mu g \cdot L^{-1}$,包括鱼类、甲壳类与藻类;基于生长发育毒性的 NOEC 值范围为 0.734—2900 $\mu g \cdot L^{-1}$,平均值为 552 $\mu g \cdot L^{-1}$,包括鱼类、昆虫类与藻类;繁殖毒性数据浓度范围为 100—10000 $\mu g \cdot L^{-1}$,平均值为 2074 $\mu g \cdot L^{-1}$,包括鱼类、甲壳类、昆虫类与藻类。本研究中以 4 类毒性终点为评价指标搜集到的水生生物毒性数据,其物种组成是类似的.

PFOS 基于不同毒性终点的 SSD 曲线如图 1 所示.从图 1 可以看出,基于生长发育的 SSD 曲线位于 4 条 SSD 曲线的最左侧,表明 PFOS 对水生生物的生长发育毒性是 4 种毒性终点中最敏感的,其 HC,为

0.085 μ g·L⁻¹,低于基于其他毒性终点计算的 HC_5 .不同毒性终点的 HC_5 从小到大依次为生长发育<繁殖 <生物化学<生存.斑马鱼是国际标准受试物种,其毒性数据最为丰富.比较 PFOS 对斑马鱼不同毒性终点的测试结果,发现 PFOS 对斑马鱼的生长发育毒性最大,90 d 的 NOEC 仅为 0.734 μ g·L⁻¹.PFOS 对斑马鱼不同毒性测试终点的敏感度从高到低依次为生长发育(NOEC: 0.734 μ g·L⁻¹)>繁殖(NOEC: 106.9 μ g·L⁻¹)>生物化学(NOEC: 250 μ g·L⁻¹)>生存(NOEC: 267.6 μ g·L⁻¹),与不同毒性终点的 HC_5 从小到大的趋势一致.

表 2 国外淡水水体中 PFOS 暴露数据

Table 2 Summary of PFOS concentrations in surface waters of abroad

国家	流域	PFOS/(ng·L ⁻¹)		参考文献
Country	Basin	范围 Range	均值 Mean	Reference
	康纳索加河	0.2—368	108.16	[39]
美国	奥尔塔马霍河	2.3—2.9	2.64	[39]
	达尔顿的小溪和池塘	15.8—120	70.36	[39]
	伊利湖	11—39	31.25	[40]
	安大略湖	15—121	55.38	[40]
	密歇根湖	nd—46.57	8.85	[41]
	淀川流域	0.8—123	5.6	[42]
日本	碧瓦湖	<4—7.4	3.8	[43]
	东京湾	8—59	26	[43]
林园	始华湖	7.33—18.3	12.9	[44]
韩国	韩国西海岸	8.69—450	73.02	[7]
加拿大	韦兰河和尼亚彭科湖	13.6—247.8	99.76	[45]

表 3 基于不同毒性终点的物种敏感度分布曲线(SSD)参数

Table 3 Parameters of species sensitivity distributions (SSDs) for PFOS based on different endpoints

	1	· · · · ·		1
毒性终点	数量	平均值	标准差	HC ₅ /
Endpoint	Number	Mean/ $(\mu g \cdot L^{-1})$	Standard deviation	$(\mu g\boldsymbol{\cdot} L^{-1})$
生长发育	8	552	1006	0.085
生物化学	10	2422	3279	11.125
生存	10	31066	63106	65.343
繁殖	7	2074	3638	5.955

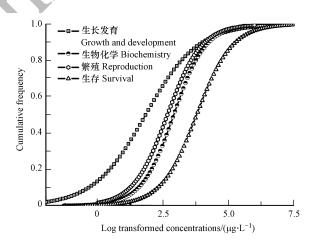


图 1 基于不同测试终点的物种敏感度分布曲线(SSD)

Fig.1 Species sensitivity distributions (SSDs) for PFOS based on different measured endpoints

基于不同毒性终点的 SSD 曲线表明,与水生生物的繁殖、生物化学及生存相比,PFOS 在较低浓度水平就会影响水生生物的生长发育,而生长发育出现问题会进一步影响生物的繁殖和生存,该结果与已

报道的研究结果一致^[46-48]. Hagenaars 等^[46]以鲤鱼的肝脏为靶器官,探讨了 PFOS 的毒性作用模式.PFOS 影响鲤鱼肝脏中参与能量代谢基因的表达,而能源支出的增加会对生物体生存至关重要的生长过程产生负面影响.Bots 等^[47]研究了 PFOS 对心斑绿蟌的毒性效应,发现在长期 PFOS 暴露下,心斑绿蟌的卵孵化率降低,幼虫发育变慢,幼虫死亡率上升,并且随着 PFOS 浓度的增加,变态的成功率减少.相比 PFOS 对心斑绿蟌卵孵化的毒性 (NOEC: 10000 μ g·L⁻¹), PFOS 对心斑绿蟌变态的毒性更大 (NOEC: 10μ g·L⁻¹). MacDonald 等^[48]发现低浓度的 PFOS 就能降低摇蚊的变态率, PFOS 对摇蚊的变态毒性是生存毒性的 40 倍左右.没有成功变态的动物将无法生存和繁殖,因此生长发育毒性可能比繁殖或生存毒性更能准确地评价 PFOS 对水生生物的危害.

2.3 国内外主要水体中 PFOS 的生态风险评价

基于生长发育毒性终点的慢性毒性数据及不同国家地表水中 PFOS 的暴露数据构建了联合概率曲线,如图 2 所示.曲线下面积代表 PFOS 长期暴露对水生态系统风险的大小,联合概率曲线越接近 x 轴,生物受危害概率越小.加拿大、美国和韩国淡水水体中 PFOS 对 5%的水生生物生长发育造成危害的概率分别为 3.6%、3.0%和 2.4%,而中国和日本淡水水体中 PFOS 对 5%的水生生物生长发育造成危害的概率相同,均为 0.7%.5 个国家中,加拿大水体中 PFOS 的生态风险最高,中国和日本的生态风险最低,目前各国调查水体中 PFOS 的生态风险均处于可接受水平.

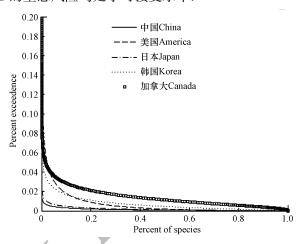


图 2 不同国家水体中 PFOS 联合概率曲线

Fig. 2 Joint probability curves (JPCs) for ecological risk of PFOS in surface water from different countries

根据《斯德哥尔摩公约》附件 D 规定: 当化学物质的生物富集因子(BAF) 或生物浓缩因子(BCF) 范围在 2000—5000 时,被认为具有潜在生物富集效应. PFOS 的 BCF 值一般在 2000—5000^[49-50],说明 PFOS 具有潜在累积性.虽然目前各国调查水体中 PFOS 的生态风险处于较低水平,但是作为持久性有机污染物,考虑到 PFOS 的累积性和生物放大效应^[51-52],其在环境中的暴露以及对水生生物的危害仍值得长期关注.

2.4 不确定性分析

由于目前毒性数据和暴露数据资料有限,上述结论只能反映现有数据条件下的结果.此外,评价过程中还存在着一些不确定因素,包括:(1)生物物种具有多样性,所收集的毒性数据能否完全体现各国水生生物的真实情况存在不确定性;(2)污染物暴露数据来源于近十年国内外主要淡水水体的测量数据,采样季节、测试方法的差别以及暴露数据的数量导致 PFOS 暴露水平的不确定性;(3)构建 SSD 曲线和生态风险评价方法有多种,评价过程和模型选择的不同会造成评价结果的不确定性.

3 结论 (Conclusions)

(1)调查水体中,美国、韩国和加拿大的 PFOS 污染水平较高,而中国和日本污染水平相对较低.中国主要淡水流域中,黄河,辽河和太湖的 PFOS 污染水平高于国内平均水平.

(2)生长发育是 PFOS 最敏感的水生生物毒性终点,就目前的水体暴露水平而言,各国水体中 PFOS 的生态风险均处于可接受水平.但鉴于 PFOS 的持久性和累积性,其长期危害值得持续关注.

参考文献 (References)

- [1] OLSEN G W, BURRIS J M, EHRESMAN D J, et al. Half-life of serum elimination of perfluorooctaneaulfonate, perfluorohexaneaulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers [J]. Environmental Health Perspectives, 2007, 115; 1298-1305.
- [2] PREVEDOUROS K., COUSINS I T, BUCK R C, et al. Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40 (1): 32-44.
- [3] GUO R, ZHOU Q, CAI Y, et al. Determination of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid in sewage sludge samples using liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Talanta, 2008, 75, (5): 1394-1399.
- [4] YU J, HU J, TANAKA S, et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants [J]. Water research, 2009, 43 (9): 2399-2408.
- [5] GIESY J P, NAILE J E, KHIM J S, et al. Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2010, 202; 1-52.
- [6] CALAFAT A M, NEEDHAML L, KUKIENYIK Z, et al. Perfluorinated chemicals in selected residents of the American continent [J]. Chemosphere, 2006, 63(4): 490-496.
- [7] NAILE JE, KHIM JS, WANG TY, et al. Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1237-1244.
- [8] BOUDREAU T M, SIBLEY P K, MABURY S A, et al. Laboratory evaluation of the toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on Selenastrum capricornutum, Chlorella vulgaris, Lemna gibba, Daphnia magna, and Daphnia pulicaria [J]. Environmental Contamination Toxicology, 2003, 44(3): 307-313.
- [9] WU X L, HUANG Q H, FANG C, et al. PFOS in-duced precocious hatching of *Oryzias melastigma*-from molecular level to individual level [J]. Chemosphere, 2012, 87 (7): 703-708.
- [10] REN D K, SU H Q, LIU F Y, et al. Developmental toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its substitutes to amphibian tadpoles [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2012, 7 (5): 561-564.
- [11] CHEN W F, ZHAO Q S, YIN D Q. Treatment with PFOS causes point mutations in zebrafish embryos genome [J]. Environmental Chemistry, 2009, 28(2); 215-219.
- [12] FANG C, WU X L, HUANG Q H, et al. PFOS elicits transcriptional responses of the ER, AHR and PPAR pathways in *Oryzias melastigma* in a stage-specific manner [J]. Aquatic Toxicology, 2012, 106/107(15): 9-19.
- [13] REN Y, SCHLAGER H, MARTIN D. The application of TD/GC/NICI-MS with an Al₂O₃-PLOT-S Column for the determination of perfluoroalkylcycloalkanes in the atmosphere [J]. Chromatographia, 2014, 77(3/4); 309-316.
- [14] BOONE JS, GUAN B, VIGO C, et al. A method for the analysis of perfluorinated compounds in environmental and drinking waters and the determination of their lowest concentration minimal reporting levels[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1345: 68-77.
- [15] ZHAO L X, ZHU L Y, YANG L P, et al. Distribution and desorption of perfluorinated compounds in fractionated sediments [J]. Chemosphere, 2012, 88(11): 1390-1397.
- [16] 曹莹, 张亚辉, 闫振广, 等. PFOS 和 PFOA 的水生生物基准探讨及对中国部分水体生态风险的初步评估[J]. 生态环境学报, 2016, 25(7): 1188-1194.
 CAO Y, ZHANG Y H, YAN Z G, et al. Development of Aquatic Life Criteria for PFOS and PFOA and Preliminary Assessment for the
- Ecological Risk of Some Water Bodies in China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(7): 1188-1194(in Chinese).

 [17] 曹莹,张亚辉,闫振广,等.典型全氟化合物 PFOS/PFOA 的生态风险及控制对策[J]. 环境工程技术学报, 2017, 7(1): 96-101.
- CAO Y, ZHANG Y H, YAN Z G, et al. Ecological risks and control measures of typical perfluorinated compounds PFOS/PFOA[J].

 Journal of Environmental Engineering Technology, 2017, 7(1): 96-101(in Chinese).
- [18] 王印,王军军,秦宁,等. 应用物种敏感性分布评估 DDT 和林丹对淡水生物的生态风险[J]. 环境科学学报, 2009, 29(11): 2407-2414.

 WANG Y, WANG J J, QIN N, et al. Assessing ecological risks of DDT and lindane to freshwater organisms by species sensitivity
- distributions [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(11): 2407-2414(in Chinese).

 VAN S N M. Threshold models for species sensitivity distributions applied to aquatic risk assessment for zinc [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2002, 11: 167-172.
- [20] WHEELER J R, GRIST E P M, LEUNG K M Y, et al. Species sensitivity distributions: data and model choice [J]. Marine Pollution Bulletin, 2002, 45:192 202.
- [21] FENG C L, WU F C, DYER S D, et al. Derivation of freshwater quality criteria for zinc using interspecies correlation estimation models to protect aquatic life in China[J]. Chemosphere, 2013, 90(3):1177-1183.
- [22] ZHENG L, ZHANG Y Z, YAN Z G, et al. Derivation of predicted no-effect concentration and ecological risk for atrazine better based on reproductive fitness[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 142: 464-470.
- [23] GIESY J P, SOLOMON K R, COATS J R, et al. Chlorpyrifos: ecological risk assessment in North American aquatic environments [J]. Reviews of environmental contamination and toxicology, 1999, 160: 1-129.
- [24] JIN X W, WANG Y Y, JIN W, et al. Ecological Risk of Nonylphenol in China Surface Waters Based on Reproductive Fitness [J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48: 1256-1262.
- [25] WANG TY, KHIM JS, CHEN CL, et al. Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: Comparison to level of industrialization [J]. Environment International, 2012, 42: 37-46.
- [26] WANG P, LU Y L, WANG TY, et al. Shifts in production of perfluoroalkyl acids affect emissions and concentrations in the environment of

- the Xiaoqing River Basin, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 307: 55-63.
- [27] WANG TY, CHEN CL, NAILE JE, et al. Perfluorinated Compounds in Water, Sediment and Soil from Guanting Reservoir, China[J].

 Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2011, 87:74-79.
- [28] PAN Y Y, SHI Y L, WANG J M, et al. Pilot Investigation of Perfluorinated Compounds in River Water, Sediment, Soil and Fish in Tianjin, China[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2011, 87:152-157.
- [29] ZHOU Z, SHI Y L, LI W H, et al. Perfluorinated Compounds in Surface Water and Organisms from Baiyangdian Lake in North China; Source Profiles, Bioaccumulation and Potential Risk[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2012, 89: 519-524.
- [30] JIN Y H, LIU W, SATO I, et al. PFOS and PFOA in environmental and tap water in China [J]. Chemosphere, 2009, 77(5): 605-611.
- [31] 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: 2085-2095.
- [32] LIU B L, ZHANG H, XIE L W, et al. Spatial distribution and partition of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in rivers of the Pearl River Delta, southern China[J]. Science of the Total Environment, 2015, 524: 1-7.
- [33] 陈舒. 中国东部地区典型全氟化合物污染地理分布特征及来源辨析[D]. 武汉:中国地质大学,2016: 27-35. CHEN S. Distribution and Source Analysis of Typical Perfluorinated Compounds in the eastern China and the Grand canal[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2016: 27-35(in Chinese).
- [34] 王懿. 持久性全氟化合物典型污染源环境污染特性研究[D]. 南京:南京农业大学, 2011: 51-63.
 WANG Y. Research on Persistent Perfluorinated Compounds Environmental Contamination Characteristics in Typical Pollution Sources[D].
 Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011: 51-63(in Chinese).
- [35] YU N Y. Occurrence of Perfluoroalkyl Acids Including Perfluorooctane Sulfonate Isomers in Huai River Basin and Taihu Lake in Jiangsu Province, China[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47:710-717.
- [36] YANG L, ZHU L Y, LIU Z T, et al. Occurrence and partition of perfluorinated compounds in water and sediment from Liao River and Taihu Lake, China[J]. Chemosphere, 2011, 83: 806-814.
- [37] GUO C S, ZHANG Y, ZHAO X, et al. Distribution, source characterization and inventory of perfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China[J]. Chemosphere, 2015, 127;201-207.
- [38] 张明, 唐访良, 俞雅雲, 等. 钱塘江(杭州段)表层水中全氟化合物的残留水平及分布特征[J]. 环境科学, 2015, 36(12): 4471-4478.

 ZHANG M, TANG F L, YU Y Y, et al. Residue Concentration and distribution characteristics of perfluorinated compounds in surface water from Qiantang River in Hangzhou Section[J]. Environmental Science, 2015, 36(12): 4471-4478(in Chinese).
- [39] KONWICK B J, TOMY G T, ISMAIL N, et al. Concentrations and patterns of perfluoroalkyl chemicals in Georgia, USA, surface waters [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2008, 27: 2011-2018.
- [40] BOULANGER B, VARGO J, SCHNOOR J L, et al. Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes Water [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38 (15):4064-4070.
- [41] SIMCIK M F. Ratio of Perfluorochemical Concentrations as a tracer of atmospheric deposition to Surface Waters[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 8678-8683.
- [42] NGUYEN P H L, SHIGEO F, SHUHEI T, et al. Contamination of perfluoroctane sulfonate (PFOS) and perfluoroctanoate (PFOA) in surface water of the Yodo River Basin (Japan) [J]. Desalination, 2008, 226(1/2/3): 338-347.
- [43] SACHI T, KURUNTHACHALAM K, YUICHI H, et al. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37(12): 2634-2639.
- [44] ROSTKOWSKI P, YAMASHITA N, SO I, et al. Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa industrial zone and lake Shihwa, South Korea [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2006, 25(9): 2374-2380.
- [45] SOLLA S R, SILVA A O D, LETCHER R J. Highly elevated levels of perfluoroctane sulfonate and other perfluorinated acids found in Biota and surface water downstream of an international airport, Hamilton, Ontario, Canada [J]. Environmental International, 2012, 39(1): 19-26.
- [46] Hagenaars A, Knapen D, Meyer I J, et al. Toxicity evaluation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in the liver of common carp (*Cyprinus carpio*) [J]. Aquatic Toxicology, 2008, 88(3): 155-163.
- [47] BOTS J, BRUYN L D, SNIJKERS T, et al. Exposure to perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) adversely affects the life-cycle of the damselfly Enallagma cyathigerum[J]. Environmental Pollution, 2010, 158: 901-905.
- [48] MACDONALD M M, WAME A L, STOCK N L, et al. Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to Chironomus tentans [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2004, 23: 2116-2123.
- [49] MARTIN J W, MABURY S A, SLOLMON K R, et al. Bioconcen-tration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2003, 22(1): 196-204.
- [50] KANNAN K, CORSOLINI S, FALANDYSZ J, et al. Perfluo-rooctane sulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes and birds from coasts of the Baltic and the Medi-terranean Seas [J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36 (15): 3210-3216.
- [51] MARTON J W, SMITHWICK M M, BRAUNE B M, et al. Identification of long chain perfluorinated acids in Biota from the Canadian arctic [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(2): 373-380.
- [52] POWLEY C R, GEORGE S W, RUSSELL M H, et al. Polyfluorinated chemicals in a spatially and temporally integrated food web in the Western Arctic[J]. Chemosphere, 2008, 70(4): 664-672.