

DOI:10. 3880/j. issn. 1004 - 6933. 2019. 04. 010

辽河流域全氟和多氟烷基化合物来源、赋存和 风险评价研究进展

高丽娟,刘静玲,陈楠楠,包 坤,孙 斌,孟 博

(北京师范大学环境学院水环境模拟国家重点实验室,北京 100875)

摘要:综述了辽河流域全氟和多氟烷基化合物(PFASs)的来源及其在地表水、沉积物和生物体内的分布特征及变化趋势。PFASs 可通过生产及使用、污水处理厂尾水排放及挥发性前体物质大气迁移降解 3 种途径进入水环境中。不同环境介质内 PFASs 赋存现状不同:地表水中 PFASs 质量浓度随时间呈递增趋势,且以短链 PFASs 及 PFOA 为主;沉积物中 PFASs 质量比随时间呈下降趋势,且以 PFOA 和 PFOS 为主;生物体内以 PFOS 为主。比较分析了 PFASs 的生态风险评价方法并阐述辽河流域 PFASs 的生态风险状况,建议进一步加强流域尺度下 PFASs 的科学研究和管理。

关键词:全氟和多氟烷基化合物;污染源;污染分布;生态风险;辽河流域

中图分类号:TV212.4;X501 **文献标志码:**A **文章编号:**1004 - 6933(2019)04 - 0063 - 08

Research progress of evaluation on sources, occurrence and ecological risk of per- and polyfluoroalkyl substances in Liaohe River Basin// GAO Lijuan, LIU Jingling, CHEN Nannan, BAO Kun, SUN Bin, MENG Bo (*State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

Abstract: The sources of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Liaohe River Basin and its distribution characteristics and changing trends in surface water, sediments and organisms are summarized. The PFASs can enter the water environment through three ways: production and use, tail water discharge from sewage treatment plants and atmospheric transport and degradation of volatile precursors. The occurrence status of PFASs in different environmental media is different. The concentration of PFASs in surface water tends to increase with time, with short-chain PFASs and perfluorooctanoic acid (PFOA) being the most abundant PFASs. The mass ratio of PFASs in sediments decreases with time, with PFOA and perfluorooctane sulfonate (PFOS) being predominant. PFOS is dominant in biota. The ecological risk assessment methods of PFASs are compared and analyzed, and the ecological risk status of PFASs in Liaohe River Basin is expounded. It is suggested that the scientific research and management of PFASs should be further strengthened at watershed scale.

Key words: per- and polyfluoroalkyl substances; pollution source; pollution distribution; ecological risk; Liaohe River Basin

全氟和多氟烷基化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类人工合成有机化合物,除官能团中的氢原子外,碳骨架上的氢原子全部或部分被氟原子替代^[1]。PFASs 具有化学稳定、热稳定及疏水疏油等优良物理化学特性^[2],因此自 20 世纪 50 年代以来被广泛应用于工业和商业领域,如纺织品和地毯的表面保护剂、灭火泡沫、润滑剂、抛光剂、

阻燃剂及电镀和镀层添加剂等^[3]。PFASs 的高能碳氟键(450 kJ/mol)^[4]使其不易于水解、光解、微生物降解及被脊椎动物所代谢,因此在环境中具有持久性^[5]。PFASs 的长期广泛应用,使其在各种生物和非生物环境介质中被频繁检出^[6-7],同时 PFASs 具有生物积累性,当其进入水生生态系统,可沿食物链放大,最终对生态系统和人类产生不利影响^[8-9],因

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2016YFC0500402)
作者简介:高丽娟(1989—),女,硕士研究生,研究方向为水生态毒理学。E-mail:Gaolijuan_bnu@126.com
通信作者:刘静玲,教授。E-mail:jingling@bnu.edu.cn

此这些化学物质在环境中的行为和生物效应引起科学界的高度关注。

基于实验动物模型的毒理学研究^[10-11]表明:长链 PFASs(氟代碳原子数不小于 7)对生物具有肝脏毒性、发育毒性、生殖毒性和免疫毒性等多种毒性作用,对生物和人体的风险较高。同时在众多典型长链 PFASs 中,全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛烷羧酸(PFOA)的表面活性性能最好,故其产量和使用量较大^[12],其在环境介质和生物体内的检出率和含量均相对较高^[13-14]。鉴于长链 PFASs 的这些危害性,国内外工业企业和监管机构采取一系列措施以减少 PFOS、PFOA 及相关化合物的释放。2000 年 3M 公司开始逐步淘汰 PFOS 及相关材料的生产^[15];2006 年美国环境保护署与 8 家氟化学品主要制造商签署 2010/15 PFOA 管理计划^[16];2009 年 PFOS 和全氟辛基磺酰氟(PFOSE)被列入斯德哥尔摩公约附件 B^[17];2013 年我国宣布到 2020 年将淘汰 PFOS 及其相关化合物。为了满足工业和生活需求,与长链 PFASs 特性相似但全氟碳链更短的短链 PFASs(氟代碳原子数小于 7)作为其替代品被广泛生产和使用,如全氟丁烷羧酸(PFBA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)和全氟己烷羧酸(PFHxA)等^[18]。这些短链替代品在环境介质中的检出频率越来越高,含量有升高趋势^[19-21]。

因 PFASs 水溶性较好并且在水中溶解时蒸汽压较低,故大多数 PFASs 易于在水体中停留,并且很容易通过水文过程进行迁移^[14,22],因此目前我国关于 PFASs 的研究多集中于其不同水体各环境介质中的赋存浓度、归趋迁移以及暴露影响^[20,23-24]。辽河流域是我国七大流域之一,流域内拥有我国北方最大的氟化产业基地^[25],目前已成为环境领域 PFASs 污染研究的热点区域。本文根据 2002—2018 年相关研究数据,从来源和不同环境介质中的分布特征两方面总结辽河流域不同水系 PFASs 的污染现状,综述 PFASs 生态风险的评价方法,并在此基础上阐述辽河流域 PFASs 的风险状况,最后展望 PFASs 研究与管理的发展方向。

1 辽河流域内 PFASs 的来源

辽河流域主要由辽河水系、大辽河水系及大凌河水系组成。辽河水系为东辽河和西辽河于福德店汇合后形成辽河干流,经双台子河,由盘锦市流入辽东湾;大辽河水系为浑河、太子河于三岔河汇合后,经大辽河由盘锦市和营口市两市的分界处入海^[26];大凌河是辽宁省西部最大的河流,全长 397 km,流域面积 2.35 万 km²。

辽河流域内的 PFASs 主要来源于 3 种途径:

①PFASs 相关物质的生产及排放是地表水中 PFASs 的主要来源^[3]。辽宁省阜新市细河沿岸有两大氟化工业园区,其中,工业园区 I 以调聚合成法生产方式为主,主要生产产品为氟聚合物(含氟表面活性剂、聚四氟乙烯)和氟调聚物;工业园区 II 以电化学氟化法生产方式为主,主要生产产品为氟聚合物^[27]。这两大工厂是造成当地环境受到 PFASs 污染的重要排放点源。Meng 等^[28]对大凌河饮用水源地附近、氟化工业园区附近及支流汇合后干流处的地表水样及相应沉积物柱芯样品的分析表明,与两大氟化工业园区相邻的支流细河中 PFASs 含量(地表水中 2960~3413 ng/L,沉积物中 2.64~2.66 ng/g)明显高于大凌河上游饮用水源地附近(地表水中 4.6~13 ng/L,沉积物中 0.21~0.55 ng/g)及干流(地表水中 650~1155 ng/L,沉积物中 0.63~0.98 ng/g)。陈春丽等^[29]利用通量计算方法对环渤海北部沿海主要入海河流的 PFASs 排放量进行了估算,发现 2008 年渤海北部沿海地区主要河流 PFOS、PFOA、全氟庚烷羧酸(PFHpA)和全氟戊烷羧酸(PFPeA)的排放总量分别为 121.8 kg/a、215.5 kg/a、67.08 kg/a 和 9.32 kg/a,其中,大辽河对这几种污染物的贡献率分别为 62%、15%、43% 和 85%,而大凌河贡献率分别为 2.4%、67%、38% 和 0。②由于常规污水处理工艺不能有效去除 PFASs^[30],故未经处理的 PFASs 可通过废水、化粪池及污水处理厂尾水等进入水体环境中,成为环境中 PFASs 的主要来源^[31]。2009 年, Sun 等^[32]对沈阳市污水处理厂尾水和地表水中 PFASs 的研究表明,四大污水处理厂出水口中 PFASs 的平均质量浓度(55.6 ng/L)明显高于地表水(19.5 ng/L),且污水处理厂尾水中 PFASs 的组成与地表水中的组成相似,因此污水处理厂尾水是地表水中 PFASs 的重要来源。③PFASs 的挥发性前体物质经大气光降解也是环境中 PFASs 的来源^[33]。Chen 等^[34]在阜新市氟化工业园区的空气中检出氟调聚醇(FTOHs,全氟羧酸的前体物质)、8:2 FTUCA(8:2 FTOH 光氧化降解为全氟羧酸的中间产物)和长链全氟羧酸,且长链全氟羧酸、8:2 FTUCA 与 FTOHs 具有显著相关性($r = 0.708 \sim 0.976, p < 0.05$),可见空气中长链全氟羧酸的存在可能与 FTOH 的降解有关。同时,该研究发现短链全氟羧酸(氟代碳原子数为 2~4)的空气-水浓度比(Q_{Aw})较高,说明它们有从空气向水中迁移的趋势。

2 辽河流域不同环境介质中 PFASs 的分布

2.1 地表水

关于辽河流域主要水系地表水中 PFASs 赋存

的研究均有报道,其质量浓度变化见表 1(表中数据为平均值或范围值)。细河-大凌河水系是辽河流域 PFASs 污染最为严重的河流^[27-28],其 PFASs 质量浓度最高可达到 μg/L 级别。从年际变化来看,2009—2013 年,细河-大凌河水系地表水 PFASs 污染程度呈逐年递增趋势。2009 年接收氟化园区直排废水的细河地表水中 3 种全氟磺酸(PFBS、全氟己烷磺酸(PFHxS)和 PFOS)的总质量浓度为 321 ng/L^[35];2011 年细河-大凌河水系地表水中这 3 种全氟磺酸的总质量浓度增至 633 ng/L^[27],是 2009 年的 2 倍;2013 年细河-大凌河水系地表水中上述 3 种全氟磺酸的总质量浓度已猛增至 1 086 ng/L^[36]。可见,细河-大凌河水系的全氟磺酸质量浓度并没有因大凌河水的稀释作用而降低,反而呈逐年递增趋势。从年内季节性变化来看,2013 年 1 月、4 月、7 月和 10 月细河-大凌河水系地表水中 11 种 PFASs 的总质量浓度范围分别为 4.32~5 010 ng/L、12.8~9 540 ng/L、5.66~4 800 ng/L 和 1.77~2 180 ng/L^[36]。从 PFASs 组成上来看,2009—2013 年,细河-大凌河水系地表水中 PFASs 以 PFBA、PFBS 和 PFOA 为主,但 PFOS 含量较低,如 2013 年细河-大凌河水系地表水中 PFBA、PFBS 和 PFOA 的质量浓度分别高达 679 ng/L、1 080 ng/L 和 523 ng/L,但 PFOS 的质量浓度仅为 3.99 ng/L。同时,这 3 种主要 PFASs 的质量浓度也总体呈逐年递增趋势,如 PFBS 的质量浓度由 2009 年的 320 ng/L^[35]增长至 2011 年的 815 ng/L^[28],2013 年高达 1 080 ng/L^[36]。与国内外其他主要氟化工业园区对比发现,细河-大凌河水系地表水中 C4 PFASs 质量浓度低于武汉汤逊湖(PFBS 3 660 ng/L,PFBA 4 770 ng/L)^[18],高于江苏常熟科技园区(PFBS 2.00 ng/L)^[37]、莱茵河下游(PFBS 45.4 ng/L,PFBA 117 ng/L)^[38]及小清河流域(PFBA 89.3 ng/L)^[39]。可见细河-大凌河水系应作为辽河流域水环境 PFASs 污染的优先监测重点。

除细河-大凌河水系外,双台子河口地表水

PFASs 污染也较为严重并呈逐年递增趋势。2012 年双台子河口地表水中 15 种 PFASs 的总质量浓度为 43.4~158 ng/L^[40];2013 年这 15 种 PFASs 总质量浓度增长至 66.2~185 ng/L^[41],尤其是 PFBA,其质量浓度增加近 1 倍。另外,其 PFASs 组成与细河-大凌河相似,即地表水中的 PFASs 以短链全氟羧酸为主,PFOA 次之,PFOS 较少。2012—2013 年双台子河口地表水均以 PFBA 和 PFPeA 为主要污染物^[40-41],但 PFOA 质量浓度要明显低于二者,这表明这 2 种短链全氟羧酸可能已作为 PFOA 的替代品在河口邻近区域或上游地区得到广泛使用。与国内外其他河口地区对比发现,其 PFBA 质量浓度高于福建九龙江河口(5.53 ng/L)^[42]、韩国 Youngsan 河河口(1.5 ng/L)及 Nakdong 河河口(2.5 ng/L)^[43]。

与细河-大凌河水系及双台子河口相比,辽河水系和浑河-大辽河水系污染较轻。2009 年,两大水系地表水内 PFASs 组成相似,且均以 PFHxS、PFOA 和 PFHpA 为主要污染物^[44],表明这两大水系具有相似的污染来源。浑河-大辽河水系地表水内 PFASs 时间变化趋势表明,2002—2014 年 PFOS 质量浓度呈下降趋势,2002—2009 年 PFOA、PFHpA 和 PFHxS 质量浓度均增加,但 2009—2014 年 PFOA 质量浓度却下降,表明该区域因执行 PFOS 和 PFOA 管制政策使其污染程度降低。与国内外其他河流对比发现,两大水系的 PFHxS 及 PFOA 质量浓度高于松花江(PFHxS 0.2 ng/L, PFOA 0.4 ng/L)^[45],与西班牙 Guadalquivir 河(PFHxS 4.1 ng/L, PFOA 11.6 ng/L)相当^[46]。可以看出,短链 PFASs 已成为辽河流域地表水中的主要 PFASs,因此除传统长链 PFASs 外,这些短链替代品所造成的水污染问题也应该给予重视。

2.2 沉积物

关于辽河流域沉积物中 PFASs 赋存的研究较少,其 PFASs 质量比情况见表 2(表中数据为平均值或范围值)。细河-大凌河水系沉积物中 PFASs 质量比最高,其总量约为浑河-大辽河水系或辽河水系的

表 1 辽河流域地表水中主要 PFASs 的质量浓度 ng/L

水系	采样时间	PFBA	PFBS	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	数据来源
细河	2009 年		320			0.270		169	0.423	Bao 等 ^[35]
细河-大凌河	2011 年	277	630	15.3	13.7	0.8	3.2	98.1	3	Wang 等 ^[27]
	2011 年	356	815	19.2	21.0	1.03	3.09	101	3.54	Meng 等 ^[28]
	2013 年	679	1080	63.4	129	1.66	28.2	523	3.99	Zhu 等 ^[36]
双台子河口	2012 年	26.0	2.72	49.7	7.50	0.0987	1.07	4.88	0.302	魏立娥等 ^[40]
	2013 年	45.1	4.68	44.6	6.98	0.254	1.10	10.0	0.880	Shao 等 ^[41]
浑河	2002 年							0.541	8.72	Jin 等 ^[47]
	2008 年		0.14	0.39		0.1~0.24	1.86	1.87	0.76	Lu 等 ^[48]
	2009 年				7.47	0.656	2.07	6.17	1.35	Sun 等 ^[32]
浑河-大辽河	2009 年		0.563			23.4	3.83	10.3	0.35	Yang 等 ^[44]
	2014 年		0.3~0.78	0.24	0.24~1.54		0.24~1.62	1.52~7.12	0.4~1.65	Gong 等 ^[49]
辽河	2009 年		0.25			37.8	3.33	12.6	0.1	Yang 等 ^[44]

表 2 辽河流域沉积物中 PFASs 质量比										ng/g
水系	采样时间	PFBA	PFBS	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	数据来源
细河-大凌河	2009 年		0.189			0.03		12.6	0.04	Bao 等 ^[35]
	2011 年	4.2	1.17	0.177	0.173	0.0187	0.0578	2.15	2.22	Wang 等 ^[27]
	2011 年	0.313	0.336	0.028	0.026	0.024	0.013	0.246	0.099	Meng 等 ^[28]
浑河-太子河-大辽河	2008 年		0.0691			0.0514		0.112	0.213	Bao 等 ^[51]
	2009 年		0.0644			0.0478	0.0322	0.0744	0.121	Yang 等 ^[44]
	2014 年		0.33	0.07	0.12 ~ 0.490		0.11	0.09 ~ 0.11	0.26	Gong 等 ^[49]
辽河	2009 年		0.054			0.033	0.017	0.1	0.192	Yang 等 ^[44]

20 ~ 30 倍。从年际变化来看,2009—2011 年细河-大凌河水系沉积物 PFASs 质量比呈下降趋势,约下降 1/2。特别是 PFOA 呈明显下降趋势:2009 年 PFOA 的质量比为 12.6 ng/g^[35],2011 年其质量比已下降至 2.15 ng/g^[27]。同时,2009—2011 年细河-大凌河水系沉积物 PFASs 组成也发生显著变化:2009 年沉积物内以 PFOA 及其他长链全氟羧酸(全氟壬烷羧酸(PFNA)、全氟癸烷羧酸(PFDA)、全氟十一烷羧酸(PFUDA)和全氟十二烷羧酸(PFDoA))为主;2011 年沉积物内则以 C4 PFASs (PFBS 和 PFBA)和 C8 PFASs(PFOS 和 PFOA)为主。这表明长链 PFASs 得到逐步禁止和淘汰,但其替代品短链 PFASs 特别是 PFBA 和 PFBS 在该区域大量生产和使用。与国内外其他主要氟化工业园区对比,该区域 PFOA 与武汉汤逊湖相当(2.35 ng/g)^[18],但低于小清河流域(20.6 ng/g)^[39];PFOS 和 PFBS 质量比低于武汉汤逊湖(PFOS 74.4 ng/g,PFBS 50.8 ng/g)^[18]和密西西比河下游(PFOS 27.9 ng/g,PFBS 1.74 ng/g)^[50],但高于小清河流域(PFOS 1.44 ng/g)^[39]。

辽河水系与浑河-大辽河水系沉积物 PFASs 污染程度相当且 PFASs 组成也相似。2008—2014 年,浑河-大辽河水系沉积物 PFASs 质量比呈现轻微下降趋势,如 PFOS 在 2008、2009 和 2014 年的质量比分别为 0.213 ng/g、0.121 ng/g 和未检出^[44,49,51]。2008—2009 年浑河-大辽河沉积物中 PFASs 组成并没有发生显著性变化,均以长链 PFASs 为主,其中 PFOS 和 PFOA 质量比依然较高。与国内外其他主要河流对比可知,该区域 PFOS 质量比高于松花江(<0.08 ng/g)^[45],与西班牙 Guadalquivir 河(0.04 ~ 0.7 ng/g)相当^[46],低于珠江(0.27 ~ 1.28 ng/g)^[52]。

通过以上分析可看出:随着长链 PFASs 的逐步禁止和淘汰,短链 PFASs 在点源排放地区(细河-大凌河)的沉积物内有所增加并占据主导地位,但整个辽河流域沉积物内长链 PFASs,特别是 PFOS 和 PFOA 质量比依然较高,这主要是因为 PFASs 在水和沉积物之间的分配受其辛醇-水分配系数的影响较大。长链 PFASs 具有较高的辛醇-水分配系数,导致其进入水体后易被水体颗粒物吸附最终迁移到沉

积物中或直接被沉积物吸附;相反,短链 PFASs 具有较高的水溶性,导致其不易被颗粒物或沉积物吸附,具有较强的随水体迁移的能力^[18,53]。同时,PFASs 具有极强的热稳定性和生物稳定性,在自然环境中几乎不能够被降解^[2,54],这也可能造成沉积物中长链 PFASs 较长时间地存在,并有可能作为源释放到上覆水体中。

2.3 生物体

研究^[55-57]表明,长链和短链 PFASs 具有不同程度的生物富集能力,特别是长链 PFASs 的生物富集系数可达到 10 万 L/kg,如长链 PFASs(氟代碳原子数为 8 ~ 12)在虹鳟鱼血液中的生物富集系数范围为(27 ± 9.7) ~ (40 000 ± 4 500) L/kg,其中 PFOS 为(4 300 ± 570) L/kg^[55-57]。虽然短链 PFASs 的生物富集能力较低,但随其广泛使用,在水体中的浓度逐渐升高,对其生物富集性的研究也具有重要意义。然而,目前有关辽河流域 PFASs 生物富集的研究还鲜有报道。Wang 等^[58]对渤海北部河口(生物样品采集点主要位于辽河流域河口区域)所采集生物样品的分析发现:PFOS 是生物体内的主要 PFASs,但鱼体内残留量最高(262 ng/g),约为其他水生生物的 18 ~ 100 倍(虾 14.0 ng/g,蛤蜊 5.72 ng/g,蟹 2.64 ng/g);同时该研究发现,PFOA 在生物体内的残留量及检出率均低于 PFOS(虾、蟹和泥鳅体内的质量比分别为 2.26 ng/g、1.45 ng/g 和 0.790 ng/g,鱼、蛤蜊、蛙和螺体内均未检出)^[58]。国内其他地区的研究也表明水生生物体内以 PFOS 为主,如 PFOS 是珠江三角洲和香港海岸线的牡蛎(0.25 ~ 0.83 ng/g)和贻贝(0.41 ~ 1.47 ng/g)体内的主要污染物^[59],同时也是青藏高原山地湖泊鱼的肌肉组织(0.21 ~ 5.2 ng/g)中的主要 PFASs^[60]。同国外其他地区相比,辽河流域河口地区鱼体内 PFOS 的质量比与韩国(0.26 ~ 612 ng/g)相当^[61],高于日本(0.84 ~ 65 ng/g)^[62]和芬兰(7 ~ 58 ng/g)^[63]。

3 PFASs 的生态风险评价

PFASs 对水生生物具有毒性作用,如将受精 8 h 后的斑马鱼(*Danio rerio*)受精卵用不同浓度 PFOS

处理 5 个月后,斑马鱼雄性幼鱼性腺发育受到抑制,雌鱼数量增多,且子代幼鱼死亡率升高并伴有畸形,可见长期接触 PFOS 会对胚胎生长、生殖和后代发育产生不利影响^[64],因此有必要对其开展生态风险评价。国内外关于 PFASs 生态风险评价的研究还处于起步阶段,并没有统一的评价标准,且多集中于 PFOS、PFOA 和 PFBS^[65-66]。目前 PFASs 的生态风险主要是基于欧盟的商值法和美国水质量基准指南中的双值基准体系对其进行量化表征。商值法就是将实测环境暴露浓度(EEC)或模型模拟出的环境暴露浓度(PEC)与预测无效应浓度(PNEC)进行比较,若比值小于 1,则此污染物无风险;若比值大于 1,则有风险,且比值越大,风险越高。其中,对于每一种 PFAS 的 PNEC 值可通过评估因子法(AF)和物种敏感度分布法(SSD)来获取^[67]。由于缺少沉积物中 PFASs 的生物毒性数据,因此也有研究采用平衡分配法来计算沉积物中的 PNEC^[40]。商值法所需数据量少且依赖于敏感生物的毒性值,因此其不确定性很高,且未考虑物种之间的相互关系及污染物的富集效应,故适用于低水平单一污染物的风险评价^[68]。魏立娥等^[40]基于其他研究者所推导出的 PNEC 值,采用商值法对双台子河口地表水中 PFOS 与 PFOA 的生态风险进行了评价,结果表明,PFOS 与 PFOA 的风险值分别为 0.33×10^{-3} 和 0.85×10^{-5} ,均远小于 1,可见双台子河口地表水中这两种污染物的生态风险较小。Gong 等^[49]也采用相同方法,对浑河干流、浑河支流细河和大辽河干流地表水和沉积物中的 PFOA 及 PFOS 的生态风险进行了评价,结果表明,所研究河水 and 沉积物中的 PFOA 和 PFOS 的风险值均小于 1,因此不会对水生生物造成潜在危害。除商值法外,还可采用水质量基准对地表水中 PFASs 的生态风险进行评价。Giesy 等^[66]采用美国环保局所推荐的毒性百分数排序法,基于不同研究中 PFASs 对水生生物和鸟类的毒性试验结果,推导出保护北美最敏感水生物种的最高质量浓度基准值(CMC)、持续质量浓度基准值(CCC)及野生生物保护值(AWV):PFOS 的 CMC、CCC 和 AWV 分别为 $21 \mu\text{g/L}$ 、 $5.1 \mu\text{g/L}$ 和 47 ng/L ,PFOA 的 CMC 和 CCC 分别为 25 mg/L 和 2.9 mg/L ,PFBS 的 CMC、CCC 和 AWV 分别为 121 mg/L 、 24 mg/L 和 17 ng/L 。Yang 等^[69]也采用上述方法,通过收集我国本土物种的相关毒性数据,补充开展了 3 种水生生物的慢性毒性试验和 9 种水生生物的急性毒性试验,计算出适用于我国水体的水环境质量基准值:PFOS 的 CMC 和 CCC 分别为 3.78 mg/L 和 0.25 mg/L ,PFOA 的 CMC 和 CCC 分别为 45.54 mg/L 和 3.52 mg/L 。

该基准值在推导过程中分别考虑了急性毒性效应、慢性毒性效应及污染物的生物富集效应,但该方法只要所需生物的相应毒性数据的累积概率接近 0.05 即可,因此也具有一定的不确定性,且未考虑物种之间的相互关系^[68]。Wang 等^[70]采用 Giesy 等^[66]所推导出的水质量基准值对辽河流域地表水中 PFOS 和 PFOA 的风险进行了评价,结果表明,所研究区域地表水中 PFOS 和 PFOA 的质量浓度均没有超过相应的基准限值,因此不会对水生生物造成风险。Meng 等^[28]也采用 Giesy 等^[66]所推导出的水质量基准值对大凌河水系地表水中 PFOS、PFOA 及 PFBS 的生态风险进行了评价,结果表明:地表水中 PFOS 和 PFOA 的质量浓度均没有超过相应的基准限值,因此不会对水生生物造成急性和慢性毒性,但该水系 71% 的采样点位中 PFBS 的质量浓度均超过其 AWV 限值,表明该水系地表水中的 PFBS 可能对食物链顶端的一些野生动物(鸟类)造成潜在不良影响。

4 结论及展望

辽河流域 2002—2018 年研究数据表明,PFASs 可通过生产及使用、污水处理厂尾水排放及挥发性前体物质大气迁移降解 3 种途径进入到水环境中,地表水、沉积物及水生生物普遍受到 PFASs 的污染。不同环境介质内 PFASs 赋存现状不同:地表水中 PFASs 质量浓度随时间呈递增趋势,且以短链 PFASs 及 PFOA 为主;沉积物中 PFASs 质量比随时间呈下降趋势,且以 PFOA 和 PFOS 为主;生物体内以 PFOS 为主。细河-大凌河水系污染最为严重且地表水中的 PFBS 可能对水生生物造成潜在危害。

目前辽河流域存在 PFASs 来源多样化及各环境介质中多种类 PFASs 共存的污染现状。同时,我国对于 PFASs 生态风险评价的研究较为薄弱,大多数研究只是基于单一物种测试的生态风险评价或将单一 PFASs 的浓度与特定物种或受体的推荐值进行比较,以评估其风险。因此应进一步加强流域尺度下 PFASs 的科学研究和管理。对 PFASs 来源,应估算 PFASs 各种工业和生活来源的排放量,同时 PFASs 制造商也应向政府及科研机构公开其产品和产量信息。应加强典型 PFASs 及其替代品经源释放后在环境中迁移、分配及转化过程的研究,并加强环境暴露浓度下多种类 PFASs 及其替代品对敏感水生生物及水生生态系统结构与功能的联合毒性效应研究,明确 PFASs 对生态系统健康和水环境质量的影响。PFASs 生态风险评价的研究应完善 PFASs 替代品及多种类 PFASs 共存的风险评价方法。在

PFASs 管理方面,应完善关于 PFASs 生产及使用的管制政策,并尽快制定和公布 PFASs 排放标准和环境质量标准。

参考文献:

- [1] BUCK R C, JAMES F, URS B, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins [J]. Integrated Environmental Assessment & Management, 2011, 7 (4) : 513-541.
- [2] KISSA E. Fluorinated surfactants: Synthesis-properties-applications (surfactant science series 50) [M]. New York: Marcel Dekker, 1994.
- [3] 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.
- [4] PARSONS J R, SAEZ M, DOLFING J, et al. Biodegradation of perfluorinated compounds [J]. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2008, 196: 53-71.
- [5] GIESY J P, KANNAN K. Perfluorochemical surfactants in the environment [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (7) : 146-152.
- [6] MOODY C A, MARTIN J W, KWAN W C, et al. Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke Creek [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (4) : 545-551.
- [7] HOUDE M, MARTIN J W, LETCHER R J, et al. Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: a review [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (11) : 3463-3473.
- [8] LAU C, BUTENHOFF J L, ROGERS J M. The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives [J]. Toxicology & Applied Pharmacology, 2004, 198 (2) : 231-241.
- [9] OLSEN G W, BUTENHOFF J L, ZOBEL L R. Perfluoroalkyl chemicals and human fetal development: an epidemiologic review with clinical and toxicological perspectives [J]. Reproductive Toxicology, 2009, 27 (3-4) : 212-230.
- [10] LINDSTROM A B, STRYNAR M J, LIBELO E L. Polyfluorinated compounds: past, present, and future [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (19) : 7954-7961.
- [11] HOUDE M, DE SILVA A O, MUIR D C G, et al. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: an updated review PFCs in aquatic biota [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (19) : 7962-7973.
- [12] LAU C, ANITOLE K, HODES C, et al. Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings [J]. Toxicological Sciences, 2007, 99 (2) : 366-394.
- [13] HANSEN K J, CLEMEN L A, ELLEFSON M E, et al. Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35 (4) : 766-770.
- [14] YAMASHITA N, KANNAN K, TANIYASU S, et al. A global survey of perfluorinated acids in oceans [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, 51 (8/9/10/11/12) : 658-668.
- [15] PERSSON S, ROTANDER A, KÄRRMAN A, et al. Perfluoroalkyl acids in subarctic wild male mink (Neovison vison) in relation to age, season and geographical area [J]. Environment International, 2013, 59: 425-430.
- [16] ZUSHI Y, HOGARH J N, MASUNAGA S. Progress and perspective of perfluorinated compound risk assessment and management in various countries and institutes [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2012, 14 (1) : 9-20.
- [17] 林泳峰, 阮挺, 江桂斌. 新型全氟和多氟烷基化合物的分析、行为与效应研究进展 [J]. 科学通报, 2017, 62 (24) : 2724-2733. (LIN Yongfeng, RUAN Ting, JIANG Guibin. Progress on analytical methods and environmental behavior of emerging per- and polyfluoroalkyl substances [J]. Chinese Science Bulletin, 2017, 62 (24) : 2724-2733. (in Chinese))
- [18] 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.
- [19] CHEN X W, ZHU L Y, PAN X Y, et al. Isomeric specific partitioning behaviors of perfluoroalkyl substances in water dissolved phase, suspended particulate matters and sediments in Liao River Basin and Taihu Lake, China [J]. Water Research, 2015, 80: 235-244.
- [20] PAN C G, YING G G, ZHAO J L, et al. Spatiotemporal distribution and mass loadings of perfluoroalkyl substances in the Yangtze River of China [J]. Science of the Total Environment, 2014, 493: 580-587.
- [21] 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.
- [22] TANIYASU S, KANNAN K, HORII Y, et al. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37 (12) : 2634-2639.
- [23] DONG W, LIU B, SONG Y, et al. Occurrence and partition of perfluorinated compounds (PFCs) in water and sediment from the Songhua River, China [J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 2017, 74 (3) :

- 1-10.
- [24] YU N Y, SHI W, ZHANG B B, et al. Occurrence of perfluoroalkyl acids including perfluorooctane sulfonate isomers in Huai River Basin and Taihu Lake in Jiangsu Province, China [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(2) :710-717.
- [25] WANG P, WANG T Y, GIESY J P, et al. Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China[J]. Chemosphere, 2013, 91(6) :751-757.
- [26] 付保荣, 苏杰, 吴丹, 等. 辽河流域水环境时空差异性评价[J]. 水资源保护, 2011, 27(6) :5-8. (FU Baorong, SU Jie, WU Dan, et al. Evaluation of temporal and spatial differences of water environment in Liaohe Basin [J]. Water Resources Protection, 2011, 27 (6) : 5-8. (in Chinese))
- [27] WANG P, LU Y L, WANG T Y, et al. Transport of short-chain perfluoroalkyl acids from concentrated fluoropolymer facilities to the Daling River estuary, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22 (13) :9626-9636.
- [28] MENG J, WANG T Y, WANG P, et al. Perfluoroalkyl substances in Daling River adjacent to fluorine industrial parks; Implication from industrial emission[J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 2015, 94(1) : 34-40.
- [29] 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 Chunli, WANG Tieyu, LYU Yonglong, et al. Estimation of perfluorinated compounds emissions from major rivers and wastewater treatment plants in China[J]. Environmental Science, 2011, 32 (4) : 1073-1080. (in Chinese))
- [30] SINCLAIR E, KANNAN K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(5) : 1408-1414.
- [31] HIGGINS C P, LUTHY R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(23) :7251-7256.
- [32] SUN H W, LI F S, ZHANG T, et al. Perfluorinated compounds in surface waters and WWTPs in Shenyang, China: Mass flows and source analysis [J]. Water Research, 2011, 45(15) :4483-4490.
- [33] STOCK N L, FURDUI V I, MUIR D C G, et al. Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: Evidence of atmospheric transport and local contamination [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41 (10) :3529-3536.
- [34] CHEN H, YAO Y M, ZHAO Z, et al. Multimedia distribution and transfer of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) surrounding two fluorochemical manufacturing facilities in Fuxin, China [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52 (15) : 8263-8271.
- [35] BAO J, LIU W, LIU L, et al. Perfluorinated compounds in the environment and the blood of residents living near fluorochemical plants in Fuxin, China[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19) :8075-8080.
- [36] ZHU Z Y, WANG T Y, MENG J, et al. Perfluoroalkyl substances in the Daling River with concentrated fluorine industries in China: Seasonal variation, mass flow, and risk assessment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(13) :10009-10018.
- [37] SHAN G Q, WEI M C, ZHU L Y, et al. Concentration profiles and spatial distribution of perfluoroalkyl substances in an industrial center with condensed fluorochemical facilities [J]. Science of the Total Environment, 2014, 490:351-359.
- [38] MOLLER A, AHRENS L, SURM R, et al. Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine Watershed[J]. Environmental Pollution, 2010, 158 (10) :3243-3250.
- [39] WANG P, LU Y L, WANG T Y, 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.
- [40] 魏立娥, 邵秘华, 张晶, 等. 双台子河口水体全氟化合物的污染水平分析[J]. 环境科学学报, 2016, 36 (5) : 1723-1729. (WEI Li'e, SHAO Mihua, ZHANG Jing, et al. The pollution analysis of perfluorinated compounds in water of the Shuangtaizi estuary [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(5) :1723-1729. (in Chinese))
- [41] SHAO M H, DING G H, ZHANG J, et al. Occurrence and distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water and bottom water of the Shuangtaizi Estuary, China[J]. Environmental Pollution, 2016, 216:675-681.
- [42] CAI Y Z, WANG X H, WU Y L, et al. Temporal trends and transport of perfluoroalkyl substances (PFASs) in a subtropical estuary: Jiulong River Estuary, Fujian, China [J]. Science of the Total Environment, 2018, 639: 263-270.
- [43] HONG S, KHIM J S, PARK J, et al. In situ fate and partitioning of waterborne perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Youngsan and Nakdong River Estuaries of South Korea[J]. Science of the Total Environment, 2013, 445: 136-145.
- [44] 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.
- [45] ZHANG X, HU T, YANG L, et al. The investigation of perfluoroalkyl substances in seasonal freeze-thaw rivers during spring flood period: a case study in Songhua River and Yalu River, China [J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 2018, 101(2) :1-7.

- [46] LORENZO M, CAMPO J, FARRE M, et al. Perfluoroalkyl substances in the Ebro and Guadalquivir River Basins (Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 540:191-199.
- [47] 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.
- [48] LU G H, YANG Y L, TANIYASU S, et al. Potential exposure of perfluorinated compounds to Chinese in Shenyang and Yangtze River Delta areas [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 8(4):407-418.
- [49] GONG X X, LIU R X, LI B, et al. Perfluoroalkyl acids in Daliao River system of northeast China: Determination, distribution and ecological risk [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(6):469.
- [50] WIENER J G, SANDHEINRICH M B. Contaminants in the Upper Mississippi River: Historic trends, responses to regulatory controls, and emerging concerns [J]. *Hydrobiologia*, 2010, 640(1):49-70.
- [51] BAO J, JIN Y H, LIU W, et al. Perfluorinated compounds in sediments from the Daliao River system of northeast China [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(5):652-657.
- [52] PAN C G, YING G G, ZHAO J L, et al. Spatial distribution of perfluoroalkyl substances in surface sediments of five major rivers in China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2015, 68(3):566-576.
- [53] ZHAO P J, XIA X H, DONG J W, et al. Short- and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a turbid river [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568:57-65.
- [54] Kissa E. Fluorinated surfactants and repellents [M]. 2nd. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [55] MARTIN J W, MABURY S A, SOLOMON K R, et al. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2003, 22(1):196-204.
- [56] WEN W, XIA X H, CHEN X, et al. Bioconcentration of perfluoroalkyl substances by *Chironomus plumosus* larvae in water with different types of dissolved organic matters [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 213:299-307.
- [57] WEN W, XIA X H, HU D X, et al. Long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) affect the bioconcentration and tissue distribution of short-chain PFAAs in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21):12358-12368.
- [58] WANG T Y, LU Y L, CHEN C L, et al. Perfluorinated compounds in estuarine and coastal areas of north Bohai Sea, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(8):1905-1914.
- [59] ZHAO Y G, WAN H T, WONG M H, et al. Partitioning behavior of perfluorinated compounds between sediment and biota in the Pearl River Delta of South China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 83(1):148-154.
- [60] SHI Y L, PAN Y Y, YANG R Q, et al. Occurrence of perfluorinated compounds in fish from Qinghai-Tibetan Plateau [J]. *Environment International*, 2010, 36(1):46-50.
- [61] NAILE J E, KHIM J S, WANG T Y, 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.
- [62] NAKATA H, KANNAN K, NASU T, et al. Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(16):4916-4921.
- [63] KWADIJK C J A F, KORYTAR P, KOELMANS A A. Distribution of perfluorinated compounds in aquatic systems in the Netherlands [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(10):3746-3751.
- [64] WANG M Y, CHEN J F, LIN K F, et al. Chronic zebrafish PFOS exposure alters sex ratio and maternal related effects in F1 offspring [J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2011, 30(9):2073-2080.
- [65] OLIAEI F, KRIENS D, WEBER R, et al. PFOS and PFC releases and associated pollution from a PFC production plant in Minnesota (USA) [J]. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2013, 20(4):1977-1992.
- [66] 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.
- [67] 雷炳莉, 黄圣彪, 王子健. 生态风险评估理论和方法 [J]. *化学进展*, 2009, 21(2):350-358. (LEI Bingli, HUANG Shengbiao, WANG Zijian. Theories and methods of ecological risk assessment [J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(2):350-358. (in Chinese))
- [68] 冯承莲, 吴丰昌, 赵晓丽, 等. 水质基准研究与进展 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2012(5):21-31. (FENG Chenglian, WU Fengchang, ZHAO Xiaoli, et al. Water quality criteria research and progress [J]. *Scientia Sinica Terrae*, 2012(5):21-31. (in Chinese))
- [69] 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]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470:677-683.
- [70] WANG T Y, KHIM J S, CHEN C L, et al. Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: comparison to level of industrialization [J]. *Environment International*, 2012, 42:37-46.

(收稿日期:2018-10-20 编辑:彭桃英)