

全氟化合物控制政策、识别控制技术及生态风险评估进展

刘勋涛, 李春阳, 陈汐昂, 王文兵, 刘绿叶

引用本文:

刘勋涛, 李春阳, 陈汐昂, 王文兵, 刘绿叶. 全氟化合物控制政策、识别控制技术及生态风险评估进展[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 1911–1927.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2022-1066>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

全氟及多氟化合物在土壤中的污染现状及环境行为研究进展

陈雷, 戴珂芽, 陈晓婷, 周顺怡, 林洁颖, 刘韵, 林庆祺, 晁元卿, 汤叶涛, 仇荣亮, 王诗忠
农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1611–1622 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0125>

应用HYDRUS-1D模型模拟分析PFCs在土壤中的迁移特征

郇托娅, 郑跃军, 王金生
农业环境科学学报. 2018, 37(10): 2175–2182 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1637>

微塑料的环境行为及其生态毒性研究进展

刘沙沙, 付建平, 郭楚玲, 党志
农业环境科学学报. 2019, 38(5): 957–969 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-1016>

土壤中对硝基酚迁移转化和去除技术研究进展

刘星邑, 温玉娟, 刘欢, 杨悦锁
农业环境科学学报. 2017, 36(11): 2161–2170 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0608>

夜郎湖表层沉积物重金属分布特征及生态风险评估

徐梦, 刘鸿雁, 罗凯, 崔俊丽, 刘艳萍, 李家飞
农业环境科学学报. 2017, 36(6): 1202–1209 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1179>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

刘勋涛, 李春阳, 陈汐昂, 等. 全氟化合物控制政策、识别控制技术及其生态风险评估进展[J]. 农业环境科学学报, 2023, 42(9): 1911-1927.

LIU X T, LI C Y, CHEN X A, et al. Development progress of perfluorinated compounds in control policy, identification and control technology, and ecological risk assessment[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(9): 1911-1927.

全氟化合物控制政策、识别控制技术及其生态风险评估进展

刘勋涛¹, 李春阳², 陈汐昂², 王文兵^{2*}, 刘绿叶^{3*}

(1. 湖北经济学院会计学院, 武汉 430205; 2. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 3. 实朴检测技术(上海)股份有限公司, 上海 200100)

摘要:全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)由于自身良好的化学及热稳定性和高表面活性,在与生活、生产密切相关的产品生产中被普遍应用,近年来已成为备受关注的新型持久性有机污染物。PFCs难降解,具有长距离迁移性且易在生物体中富集,在水体、土壤、大气、沉积物等环境介质及生物体中被广泛检出。具有多种毒性效应的PFCs会对人类和生态系统造成一定的威胁,为了及时应对PFCs可能对未来造成的环境风险,本文主要综述了世界范围尺度下主要国家和地区对PFCs的控制政策、污染限值、污染来源、污染识别、控制技术及其生态风险评估方法,以期对未来管控和消除PFCs污染提供指导意见。

关键词:全氟化合物;控制政策;污染识别;控制技术;风险评估

中图分类号:X826;X505 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)09-1911-17 doi:10.11654/jaes.2022-1066

Development progress of perfluorinated compounds in control policy, identification and control technology, and ecological risk assessment

LIU Xuntao¹, LI Chunyang², CHEN Xi'ang², WANG Wenbing^{2*}, LIU Lüye^{3*}

(1. School of Accountancy, Hubei University of Economics, Wuhan 430205, China; 2. College of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 3. Shanghai SEP Analytical Services Co., Ltd., Shanghai 200100, China)

Abstract: Perfluorinated compounds (PFCs) are emerging persistent organic pollutants that have recently drawn much attention and are used in products related to industry and daily consumption due to their excellent chemical and thermal stability and high surface activity. PFCs are difficult to degrade in the environment because they can migrate long distances and accumulate in organisms. Many studies have detected PFCs in water, soil, sediment, atmosphere, other environmental media, and organisms. The toxicity of PFCs threatens human health and the ecosystem. To timely deal with the environmental risk of the PFCs, we reviewed the control policies of PFCs in various countries worldwide and the pollution limits, sources, and identification, control technologies, and ecological risk assessment methods of PFCs in various environmental media, providing theoretical guidance for PFCs research in the future.

Keywords: perfluorinated compounds; control policy; pollution identification; control technology; risk assessment

全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)是于1951年研制成功的一系列人工合成化合物,其与碳原子连接的功能团全被氟取代,化学通式为 $F(CF_2)_n-$

R, R 为亲水性官能团。PFCs因其疏水、疏油,且具有良好的化学及热稳定性和高表面活性,而被普遍应用于与生活、生产密切相关的产品生产。

收稿日期:2022-10-25 录用日期:2023-01-30

作者简介:刘勋涛(1968—),男,湖北天门人,博士,副教授,主要研究方向为新型污染政策和法律研究。E-mail:xuntao@126.com

*通信作者:王文兵 E-mail:zaoanw@shu.edu.cn; 刘绿叶 E-mail:vye.liu@sepchina.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(42177386)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(42177386)

大部分PFCs含4~10个碳原子(C),其中含8个C的PFCs性质稳定且存在广泛,并以全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)为代表(表1)^[1-2]。PFOA和PFOS是目前被研究得最多、数据相对完整的两类PFCs^[3],归纳其原因有:①PFOA和PFOS类产品数量最多^[4];②测定方法相对成熟,环境基质中最常被检出^[3];③是多种PFCs前体物的最终降解产物^[3]。已有学者对更长碳链、更丰富介质中的PFCs表现出浓厚兴趣^[5],聚焦更多种类以及不同类型PFCs的研究将是今后的热点之一。

近年来随着对PFCs研究的不断深入,科学家发现PFCs难降解、可远距离迁移并可通过食物链向高级生物蓄积^[6],其已在空气、土壤、地表水、地下水、海洋、沉积物等环境介质以及生物介质(动植物、人体血清等)中被广泛检出^[7-9],在青藏高原、南北两极等极端区域也可检测到PFCs^[10-11]。目前,由于发展经济的需要,PFCs的生产和使用量仍十分巨大。而当PFCs在动植物或人体内蓄积达到一定浓度阈值时,其就会对部分器官、组织造成破坏,引起神经、生殖等方面毒性。因此,环境介质中PFCs的污染检测、污染限值、污染来源、修复技术及生态风险评估方法等方面值得深入研究。

1 PFCs的特性和生物毒性

1.1 PFCs的特性

PFCs分子结构中存在具有较强疏水性的C—F键,且疏水性随碳链增长而增强。研究表明,碳链长度相同时,全氟羧酸(PFCAs)比全氟磺酸(PFSAs)更容易溶解于水中^[12]。由于C—F共价键极性极强,因此PFCs化学稳定性较强,能在某些强氧化剂、强酸碱存在的条件下维持稳定。PFCs热稳定性也极强,其在浓HNO₃中煮沸1 h也难以分解^[13],仅在高温焚烧时才会发生裂解。PFCs因被带电的基团(磺酸根或羧酸

根等)活化而具备高表面活性,具有防尘、防污、防水性能,如PFOS常作为抗污剂、阻燃剂、杀虫剂、润滑剂等的主要成分^[14]。

1.2 PFCs的生物毒性

PFCs已被世界公认为需要迫切处理的全球性污染物之一。因PFCs导致的污染事件已有报道^[15]。PFCs能够从不同途径进入生物体,在生物体中半衰期较长,会沿着食物链传递产生生物富集放大效应^[16];PFOS是动物体内主要存在的PFCs,其含量差异普遍为高等动物<低等动物,素食性动物<肉食性动物;有研究表明处于高营养级的生物体内PFOS含量高达12.8 mg·L⁻¹^[17];PFOA能对生物体产生低度到中度的毒性^[18]。美国城市河流和近岸湖泊鱼类中,PFOS含量高达127 μg·kg⁻¹。我国新疆地区牛羊肉中PFCs的检出率为53%,PFCs平均总含量为0.043 μg·kg⁻¹;牛羊肝脏中PFCs检出率高达96%,PFCs平均总含量为1.994 μg·kg⁻¹^[19]。

目前关于PFCs的危害研究主要聚焦其生物毒性。PFCs进入生物体并累积后,会破坏部分组织、器官的正常活动,扰乱细胞功能^[20],最终导致发育、免疫、胚胎、生殖、神经等方面的毒性危害,还会引起肝中毒、内分泌干扰及致癌等毒害^[21];研究表明生物体血液和肝脏中PFCs浓度最高^[22];北京市孕妇及胎儿脐带血清中PFOA和PFOS的研究结果显示,脐带血中PFOS各同分异构体与母体血清中PFOS各同分异构体呈正相关,其支链异构体可从母体转移到婴儿体内^[23]。潘一帆^[24]认为PFCs作用于间充质干细胞的潜在靶点可能引起免疫调控和脂质代谢。张洁等^[25]的研究表明,人体即使处于低水平PFCs暴露也可能会增加糖尿病、心血管疾病等疾病发生的风险。

PFCs的化学及热稳定性导致其应用广泛,同时PFCs的生物蓄积性又使其已在生物体内被检出,而PFCs还具有生物毒性,因此制定PFCs控制法规,控

表1 典型PFCs的理化性质^[1-2]
Table 1 Physicochemical properties of typical PFCs^[1-2]

名称 Name	缩写 Abbreviation	分子式 Molecular formula	分子量 Molecular weight	密度 Density/(g·cm ⁻³)	沸点 Boiling point/℃	熔点 Melting point/℃	闪点 Flashing point/℃
全氟十三酸	PFTriDA	C ₁₂ F ₂₅ COOH	664.11	1.77	260.7	112~123	111.5
全氟辛酸	PFOA	C ₈ H ₁₅ O ₂ F ₁₅	414.07	1.7±0.1	188	55~56	62.1±25.9
全氟辛烷磺酸	PFOS	C ₈ H ₁₇ SO ₃	500.13	1.8±0.1	260	90	11
全氟辛基磺酰胺	PFOSA	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	499.15	1.8±0.1	227.2±50.0	—	91.2±30.1
全氟环己烷羧酸	—	C ₇ HF ₁₁ O ₂	326.06	1.8±0.1	176.2±40.0	—	60.4±27.3
三氟乙酸	TFA	C ₂ H ₃ F ₃ O ₂	114.02	1.54	72±<0.1	-15	-2.5±25.9

制其在环境介质中的浓度,并进行生态风险评估尤为重要。

2 PFCs的国内外控制法规和限值

2.1 PFCs控制法规

PFCs限制法规及减排政策正在被逐年更新和完善(图1)。美国3M公司自2001年起开始逐步停止PFOS及其相关产品的生产;PFOA于2005年被美国环境保护署(EUSEPA)列为“可能”或“疑似”致癌物质^[26]。2006年的全球PFOA峰会上,USEPA和来自美国、日本等的8家PFCs制造商签订了管理协议,相关美国制造商表示2015年之前将逐步停止PFOA的排放^[27]。

2009年,联合国环境规划署在斯德哥尔摩公约第四次缔约方大会上正式将PFOA和PFOS及其盐类物质归为新型持久性有机污染物(POPs)名单附B中,加以限制PFCs的使用^[26]。2013年6月,欧洲化学品管理局公布了包含PFOA及其盐类物质的第九批高关注度物质(SVHCs)清单^[28]。2014年,德国提出限制PFOA及相关物质的生产和使用。2015年,欧洲的绿色和平组织在危险化学品零排放项目中把PFCs列为主要监控对象。2016年,美国食品及药品管理局发布公告,宣布3种长链PFCs不可再用作与水性和脂肪性食品接触的纸和纸板中的阻水剂或阻油剂^[29]。2017年,欧盟发布新法规(EU)2017/1000,修订REACH附录17,新增第68条,即关于PFOA及其盐类物质限制条款,并提出自2020年不得再生产PFOA或将PFOA投放市场。2019—2020年,欧盟POPs法规(EU)2019/1021及其修订法规(EU)2020/784将PFOS及其衍生物和PFOA及其相关物质纳入附录I禁用物质清单^[30]。2020年,丹麦在其官方公报上颁布第681号命令,宣布食品包装禁用PFCs。2021年,USEPA发布了《有毒物质控制法TSCA》第8(a)(7)节——对PFCs进行报告和记录保存要求的拟议通知^[31]。

自2014年3月起,我国开始禁止除特定豁免和可接受用途外的PFOS及其盐类的生产、流通、使用和进出口^[32];2016年,我国计划于2020年基本淘汰PFOS及其相关化合物,并将PFOS的削减淘汰纳入《“十三五”生态环境保护规划》^[33];2019年,我国将PFOS等物质列入《中国严格限制的有毒化学品名录》(2020年);2022年5月,国务院办公厅印发《新污染物治理行动方案》,进一步推进新污染物环境风险管理,健全新污染物治理体系。我国对PFCs污染的重视程度与日俱增,相关法规的建立和实施显现出快速严格化、

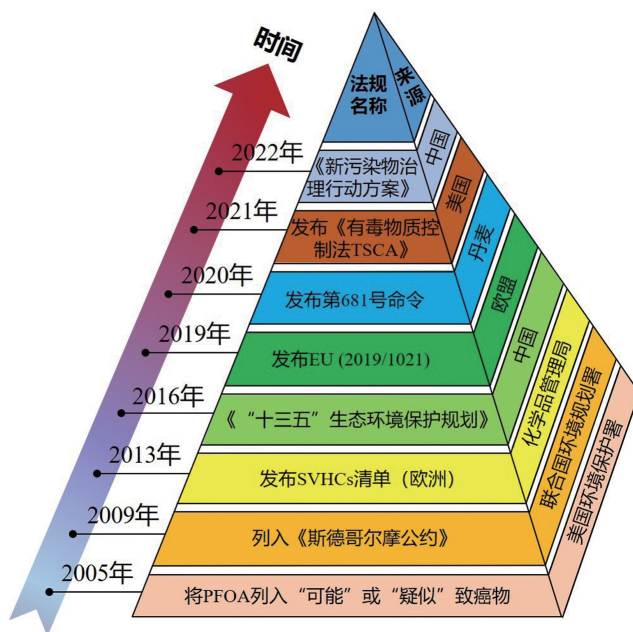


图1 PFCs法规政策的发展^[26,28,30-31,33]

Figure 1 Development of PFCs regulations and policies^[26,28,30-31,33]

强制化的特点,上述法规的建立将会是减少、缓解PFCs污染的有效途径。

2.2 PFCs限值

世界范围内,目前有关PFCs的限值规定主要集中在饮用水领域,还未见有关土壤、地下水、大气等环境介质的限值规定(图2)。目前PFCs的环境行为和毒理研究十分有限,因此在饮用水领域,仍没有统一的PFCs浓度标准^[34]。美国率先在发生过PFCs污染的地区制定了其安全水平限值相关标准^[35]: $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 分别是明尼苏达州卫生部门规定的饮用水中PFOS和PFOA的阈值^[36]; $0.04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 是新泽西州规定的PFOA非致癌限量值^[37]。2009年,USEPA限定饮用水中PFOS和PFOA的暂行限值为 $0.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[38];2016年,USEPA将二者在饮用水中的健康限值修改为合计 $70 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[39]。截至2022年6月,USEPA更新了PFOA($4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)和PFOS($20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)的健康限值,还发布了全氟丁烷磺酸(PFBs)及其钾盐($2000 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)和六氟环氧丙烷(HFPO)二聚酸及其铵盐($10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$)的最新推荐剂量^[40]。2023年3月,USEPA公布了最新的PFOA和PFOS的健康限制标准,二者均为 $4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[41](表2)。

在欧盟饮用水的相关规定中,PFCs的单类允许含量为 $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,总量允许含量为 $500 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[39]。2006年,德国卫生部联邦环境局饮用水委员会颁布了饮用水中PFOA和PFOS最高合并浓度的健康指导



图2 环境介质中PFCs的控制限值与污染趋势^[5,45-48]

Figure 2 Control limits and pollution trends of PFCs in environmental media^[5,45-48]

表2 饮用水领域PFCs浓度标准

Table 2 Standards of PFCs concentration in drinking water

国家/组织 Country/Organization	浓度标准 Concentration standard	备注 Note	参考 Reference
欧盟	单类PFCs≤100 ng·L ⁻¹ , 总PFCs≤500 ng·L ⁻¹	—	[39]
美国	PFOA≤4 ng·L ⁻¹ , PFOS≤4 ng·L ⁻¹	USEPA(2023)	[41]
德国	PFOA+PFOS≤0.1 μg·L ⁻¹ (基于非遗传毒性), PFOA+PFOS≤0.3 μg·L ⁻¹ (基于人群终生接触)	健康指导值	[42]
英格兰和威尔士	PFOA≤5.0 μg·L ⁻¹ , PFOS≤1.0 μg·L ⁻¹	健康基准值	[43]
中国	PFCs≤1.0 mg·L ⁻¹ , PFOA≤80 ng·L ⁻¹ , PFOS≤40 ng·L ⁻¹	—	[44]

值为0.1 μg·L⁻¹(基于非遗传毒性)和0.3 μg·L⁻¹(基于人群终生接触)^[42]。2007年,英格兰和威尔士饮用水监察局发布了针对PFOA和PFOS的指南,2009年修订了该指南,规定PFOA和PFOS的健康基准值分别为5.0 μg·L⁻¹和1.0 μg·L⁻¹,并提出当二者的浓度超过0.3 μg·L⁻¹时需监测其浓度水平^[43]。

我国有关饮用水中PFCs及相关其他化合物的限值规定十分有限,法规条例还有待完善。我国现阶段仅规定氟化物在饮用水中浓度必须小于1.0 mg·L⁻¹^[44];2022年3月,我国发布《生活饮用水卫生标准》

(GB 5749—2022),首次限制PFOS和PFOA的浓度分别不得超过40 ng·L⁻¹和80 ng·L⁻¹。在地方标准中,2020年深圳市颁布了《生活饮用水水质标准》(DB 4403/T 60—2020),该标准规定了PFOS和PFOA的指标限值分别为40 ng·L⁻¹和130 ng·L⁻¹。

21世纪以来,各国关于PFCs的控制法规和政策不断健全,陆续加强了对使用的限制,甚至禁用,呈现出严格化强制性的趋势。法规和政策层面对PFCs的控制,将会成为控制PFCs的重要手段。世界范围内关于PFCs限值虽没有形成统一的标准,但各国根

据本国现状不断出台和更新其限制值,将PFCs限值控制在科学合理的范围内。未来,我国将进一步细化有关PFCs的限值标准,完善PFCs及相关其他化合物的限值规定。

3 PFCs在国内外环境介质中的检出现状

有关PFCs的相关研究大多聚焦PFOS和PFOA两类,土壤^[49]、废水和污泥^[50]、地表水及地下水^[35]、海水^[51]、沉积物^[12]和饮用水^[8]等环境介质中均检测到了不同浓度的PFCs,其中水体中PFCs浓度最高。从整体来看,地区之间PFCs污染物浓度的差异很大程度上代表了该区的经济发展状况^[39],污染物初始水平处于纳克级,通过食物链放大后在高等动物体内聚集累加^[3]。

3.1 水体介质PFCs检出

水体中PFCs的来源主要为工业排放^[3],其浓度通常与工业化和城市化程度相关。例如:北欧地区人口密度低,工业活动较少,PFCs在北欧河流中的浓度低于中欧和南欧^[52];我国地表水样品中PFCs浓度总体上由南向北呈下降趋势^[53]。在地下水中,PFCs以直接进入含含水层、溶解在地下水中或残留在渗流区的形式存在^[54]。我国地下水中PFCs的浓度总体低于地表水中的浓度。

3.1.1 自然水体PFCs检出

在世界范围内的江河流域、湖泊等自然水体中都有PFCs的检出,PFCs污染已成为世界性问题之一。Lasier等^[55]在美国佐治亚州西北部Coosa河流域的地表水中检出了总浓度超过 $1\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的10种PFCs,其中浓度最高的物质是PFOS和PFBS。长江和黄河下游地区水体相比中上游地区水体,具有PFCs检出率高、种类多、浓度高的特点^[35]。孙建树等^[56]在研究4个典型区域PFOS的污染水平后发现,黄河河口湿地PFOS污染水平高于东部沿海和南四湖。温馨^[35]研究发现我国重点流域PFCs在丰水期的污染情况普遍高于枯水期,地表水污染普遍高于地下水。金磊^[39]在黄浦江上游太浦河水体中检出10种PFCs,其中PFOA浓度低于长江重庆段^[57]、钱塘江^[58]和大运河^[59],高于千岛湖^[60]和日照市河流地表水^[39]。王晓龙^[2]研究发现新疆玛纳斯河中的PFOS和PFOA浓度高于塔里木河和乌伦古河。

Veillette等^[61]在加拿大北岸湖泊水体中检出的PFCs总浓度为 $27\sim 754\text{pg}\cdot\text{L}^{-1}$,检出浓度较高的污染物依次为PFOA、全氟壬酸(PFNA)、全氟庚酸(PFH-

pA)、PFOS、PFBS和全氟癸酸(PFDA)。Eschauzier等^[52]对欧洲多国的河水 and 湖水进行研究,发现挪威湖水中PFOA和PFOS的检出浓度分别为 $8.2\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.48\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,瑞典河流和湖泊中PFCs的检出种类有PFHpA、PFOA、PFNA和PFOS,检出浓度范围为 $0.2\sim 0.7\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,德国莱茵河的河水中检出了7种PFCs,检出浓度范围为 $0.2\sim 116.0\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。埃塞俄比亚塔纳湖水中PFCs的平均浓度为 $2.9\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,主要为短链的全氟丁酸(PFBA)和全氟己酸(PFHxA)^[57]。我国湖泊水中的PFCs污染水平较世界平均水平略低,但同样不容乐观。

3.1.2 城市水体PFCs检出

城市水污染包括城市地下水、水库水、饮用水和工业排放水等。Murakami等^[62]在日本东京地下水中检出了PFHpA、PFOA等5种PFCs,浓度范围在 $<0.1\sim 133.0\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。我国杭州青山水库中PFOA和PFOS的浓度范围分别为 $2.03\sim 22.20\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $\text{ND}\sim 1.27\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,远低于USEPA(PFOS和PFOA合计小于 $70\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)和英国卫生保护局(HPA,PFOS和PFOA分别小于 $300\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10\,000\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)建议的参考值^[63];新疆玛纳斯河流域的8个水库中,蘑菇湖水库中PFOS和PFOA的浓度最高^[2]。

工业水污染是目前环境介质中污染情况最为严重的领域之一。美国半导体工业废水中的PFOS浓度远大于其在水中的溶解度,可达到 $1\,650\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[64];泰国某工业区污水处理厂污泥和出水中PFCs浓度分别为 $662\sim 847\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $674\sim 1\,383\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[65];Zheng等^[57]测得印度Chennai地区自来水中的PFOS浓度达到 $81\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。我国小清河流域某化工工业园区地下水中,有4个点位的PFOA最大浓度超过 $40\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[66];陈舒等^[58]研究了我国东部农村和典型工业城市周边农村共计8个地区的PFCs浓度,发现土壤、地下水和地表水中PFCs浓度从南到北逐渐降低。

3.2 土壤介质PFCs检出

土壤中PFCs主要来自点源和面源污染,如在氟化工及农业活动频繁地区附近的土壤PFCs污染更为严重;PFCs还可通过扩散源进入土壤,如大气沉积和地表径流^[67]。整体来看,我国与其他国家土壤PFCs污染状况基本一致。Strynar等^[46]分析了来自中国、美国等6个国家的共计60个土壤样品(干土),结果显示PFOS的全球平均浓度水平达到 $0.47\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$,PFOA为 $0.12\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。胡国成等^[26]测得我国深圳、珠海、东莞、广州4个城市土壤样品(干土)中PFOA、PFOS和PFCs的平均含量分别为 0.15 、 $0.49\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.63\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$;陈

舒等^[58]测定了天津、杭州、盐城等8个不同城市的农村土壤样品,结果显示有17种PFCs被检出,PFOA、PFDA、PFBA和PFOS为主要PFCs,含量均值分别为2.51、0.32、0.25 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和0.10 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

城市土壤中PFCs的高含量主要与造纸及纸制品业、食品饮料、化工等产品的生产、使用和工业企业废水的排放有关^[26]。许静等^[68]测得湖北生产企业及周边土壤样品中3种检出的PFSA s构成比为90.6%~98.0%;安徽11个城市土壤中12种被检出的PFCs平均含量为2.69 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,其中PFOS为单体最高^[69]。通常土壤中PFOA含量较PFOS含量低,但据温馨^[35]对我国华东地区土壤的研究发现,土壤中PFOA含量有时比PFOS高,这是由于降水中PFOA浓度比PFOS高的缘故。

关于土壤PFCs的研究大多集中于分布特征和分析检测技术^[70-71]。近年来逐渐有学者开始研究PFCs在土壤或沉积物中的吸附行为,结果表明土壤能够吸附和截持一部分PFCs,而PFOS的固-液分配系数(土壤中)高于PFOA,因此颗粒物更倾向于吸附PFOS^[72-73]。此外,PFCs的吸附与单一土壤性质(有机碳含量、pH、黏土含量或阳离子交换量等)之间存在一定的关系^[74]。例如,热带土壤与温带土壤在各方面有很大不同(电荷特征等),这可能会影响吸附行为。邵托娅等^[49]以辽宁省某处林地土壤为基底建立模型,模拟了6种PFCs的迁移过程,发现PFCs随入渗溶液进入土柱后的吸附可分为3个阶段:初始吸附、快速吸附和吸附饱和。PFCs与土壤和沉积物的相互作用既通过静电作用(通过功能头基,如羧酸盐、磺酸盐、胺、磺胺等),也通过与有机物的疏水相互作用(通过由不同长度的C—F链组成的疏水尾链)。土壤中PFCs与有机和矿物相的静电相互作用可能涉及通过二价阳离子的配体桥接以及表面络合^[75-76]。

3.3 沉积物介质PFCs检出

在常见的环境介质中,沉积物中PFCs的检测率和检出量最高,通常每克沉积物可含几十纳克PFCs,质量分数通常为 10^{-9} ^[77]。欧洲波罗的海和北海沉积物样品中检测到PFOA含量达到1.6 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[78]。西班牙胡卡尔河沉积物中PFCs的总含量为0.22~11.50 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,而河水样浓度达为0.04~83.10 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[79]。

我国长江流域(重庆段)沉积物中PFCs(5种)总浓度范围为0.24~10.70 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,其中平均浓度最高的是PFNA,PFDA次之^[5];黄河沉积物中PFCs以长链为主,总含量范围为8.19~17.40 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[80];渤海沉积物中

PFOA的含量分布与季节变化无显著相关性^[81]。PFHpA和PFHxA是汉江沉积物中的主要污染物^[82];岷江流域的沉积物中PFCs含量范围为0.3~47.5 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$,含量峰值出现在岷江、金沙江和长江汇合处,都江堰处的含量最低^[26]。我国东部沿海地区表层沉积物中PFCs主要为PFOS、PFOA和PFHpA,PFCs的均值达到9.0 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[83]。

近年来,越来越多的学者将沉积物中PFCs的研究从短链化合物逐渐转移至长链化合物。张慧^[12]的研究发现,PFCs的碳链长度和官能团会影响其在水和沉积物系统中的分配行为。在日本东京湾的一项研究中,碳链多于11个的PFCAs只在沉积物中被检测到,而在水中无检出^[84],这表明长链PFCs吸附能力强,更易被河流的沉积物或悬浮物吸附^[5]。

3.4 大气介质PFCs检出

相较于其他环境介质,大气中PFCs污染的研究相对薄弱,报道文献略少。氟污染物主要以氟化氢(气态)、四氟化硅和萤石、氟盐、氟化铝、冰晶石及磷灰石等含氟粉尘形式在大气中存在^[20]。大气环境中主要的PFCs污染物大部分吸附在云下大气颗粒物上^[47]。短链PFCAs由于较高的水溶性而更容易被云中的水滴捕获^[85],因此可收集雨水或采集空气样品来检测大气中的PFCs^[34]。

何鹏飞^[86]的研究表明我国深圳市大气中最主要的PFSA s类物质是PFBS。北京市降水中13种PFCs的平均浓度受天气状况的影响而发生变化,平均浓度范围为0.23~62.40 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[85]。杭州市夏季降雨样品中7种中短链PFCs被普遍检测到,PFOA的质量浓度范围为0.96~13.10 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[47]。Taniyasu等^[87]测定日本偏远山区及周边城市降雪样品中的PFCs发现,该区雪样中PFCs的浓度与海拔高度无关。Casal等^[88]的研究表明南极洲利文斯顿岛的“老化”地表雪中PFCs的含量低于新鲜降雪。Wang等^[89]研究发现雪样“老化”、季节变化以及气候特征等因素会对我国西部降雪中PFCs的污染程度造成影响。

国内外水体、土壤、沉积物和大气等环境介质中PFCs被广泛检测到,未来需深入开展针对不同环境介质的PFCs的控制技术手段,效益最大化地控制PFCs在环境介质中的浓度在标准值以下。除了关注度最高的PFOS和PFOA外,不同环境介质中还检出了PFBA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA和PFBS等物质,因此还应开展针对多种类型PFCs的研究。同时,我国各环境介质中的PFCs环境数据与其他国家相比,PF-

Cs 所占比例大不相同,这主要是与 PFCs 的污染来源特征以及其特定的环境、气候等特征有关。以水环境为例,不同流域的特点存在差异,因而需因地制宜地采取相应的控制措施及限量标准,不能照搬国外的方法和标准。

4 环境介质中 PFCs 的污染来源

PFCs 污染来源的识别和掌握有助于从源头控制 PFCs 排放,减小其污染能力。PFCs 的来源通常包括直接来源和间接来源两种类型(图 3),例如 PFCs 个人消费品及工业产品以及氟调聚醇、全氟烷基磺酰氟等 PFCs 前体物的生产和使用。工业或城市地区 PFCs 的来源主要是工业和生活污水的排放^[3],而农村地区 PFCs 的来源主要是大气沉降和生活污水排放^[58];地表水环境中 PFCs 污染的主要贡献者是污水厂排水^[90]。因而,对 PFCs 污染源头的控制将集中于人类的生产生活方面。PFCs 能在南北极等偏远地区检测到,这主要是由于 PFCs 前体物等的大气扩散以及 PFCs 在水中的洋流运动扩散^[10]。部分具有挥发性的 PFCs 可长距离运输,通常会有复杂的转化方式使其在环境条件下不会降解,从而可通过多种途径在环境中迁移并在生物群中积累^[91]。土壤作为复杂组分流动系统,具有非均质多孔的特点,因而 PFCs 可通过地表径流、农田灌溉和大气沉降等方式累积,土壤中的 PFCs 也可通过蒸发、淋溶、扩散等方式进入大气和地表水等其他环境

介质^[74]。

张明等^[47]发现,杭州市大气中的 PFOA、PFPA 和 PFHxA 可能来自共同污染源。PFCs 在海洋中可进行垂直方向上的迁移,这主要是由于浮游生物可携带 PFCs,起到“生物泵”的作用^[88];人类活动强度的差异导致长江支流断面表层水的 PFCs 浓度显著低于干流,而沉积物中主要来自于水相的 PFCs 会随着水流方向逐步积累^[5]。

5 环境介质中 PFCs 检测方法的发展

超声萃取(UAE)、固相萃取(SPE)、固相微萃取(SPME)、液液萃取(LLE)、加速溶剂萃取(ASE)、超临界流体萃取和逆固相分散萃取是目前较为常见的 PFCs 样品前处理技术^[92-94]。LLE 与 UAE 相结合和 SPE 采用较多^[95]。干燥、萃取、稀释、富集、净化和浓缩等前处理步骤一般针对沉积物、土壤等固体样品。

环境中 PFOA 和 PFOS 的限值很低,分析方法要求选择性强、灵敏度高。目前,主要的 PFCs 检测方法有液液萃取-超高效液相色谱串联质谱法、固相萃取-超高效液相色谱质谱法、气相色谱串联质谱法、高效液相色谱-电喷雾离子阱质谱法等^[35]。黄永周^[96]通过选择合适的荧光衍生剂,构建了垃圾渗滤液样品中 PFOA 的高效液相色谱荧光检测方法。张芳^[97]基于结晶紫、甲基绿与 PFOS 相互作用后共振光散射技术和荧光分析技术建立了检测 PFCs 的光谱分析方法。

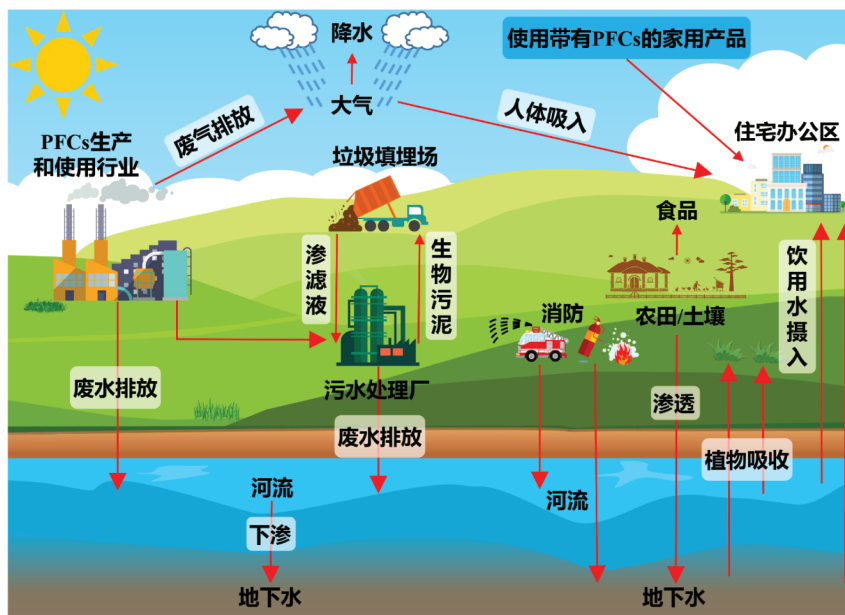


图 3 PFCs 在环境介质中的来源^[3, 58, 90]

Figure 3 Sources of PFCs in environmental media^[3, 58, 90]

液相色谱-三重四极杆串联质谱法(HPLC-QqQ-MS/MS)是目前环境介质中PFCs检测的常用方法^[98-99],其具有灵敏度高的特点,检出限可以达到0.1 pg甚至更低(图4)^[93]。陈舒等^[58]研究发现PFOA、PFNA和PFHxA在地表水中的检出率为100%,碳链长度在4~10之间的PFCs检出率大于60%,而长链PFCs的检出率较低。温馨^[35]通过优化前处理条件、色谱条件和质谱条件,在兼顾11种目标分析物回收率和精密度的同时,保证了线性相关系数均能达到0.99以上。何晓伟^[93]通过结合液质联用技术测定复杂基质中痕量的PFCs,该方法灵敏度高、操作简单快速,可针对微量体系。SPE前处理技术结合高效液相色谱-质谱/质谱联用法(LC-MS/MS)也同样适用于印染水中PF-Cs的检测^[100]。

常用的PFCs检测方法还包括气质联用法(GC-MS),该方法对挥发性较高的PFCs有较高的灵敏度和选择性,能很好地避免样品中杂质的干扰(图4)^[34]。李倩^[100]构建了新型气相色谱-质谱联用的定量分析法,该方法应用于多种河流和湖泊水体中PFCAs的检测,测定浓度范围为8.47~150.14 ng·mL⁻¹。郑宇^[85]选择并优化了LC-MS/MS的仪器条件,选取WAX小柱对大气颗粒物中的PFCs进行净化,研究了北京市大气降水样品中17种PFCs含量与组分的相关性。

针对不同的环境介质和检测对象需要采用合适的采样和前处理方法,以确保数据的准确度和精确度。LC-MS/MS和GC-MS作为PFCs检测最常用的两种方法,后者适用于较高挥发性的PFCs,今后的研究将继续聚焦于对两种方法进行优化,以进一步提升其

灵敏度和普适性。

6 PFCs污染控制技术的发展

找寻PFCs替代品、优化生产工艺、PFCs循环利用和PFCs末端处理是PFCs削减排放的主要途径^[34,101]。受技术和经济等条件制约,当前尚未找到能够完全替代PFCs的无污染物质,因而末端治理仍是主流方法^[34]。目前,PFCs污染控制技术主要分为物理法、化学法和生物法(图5)^[102],其中吸附处理法、光催化法、燃烧法、热催化分解法、微波等离子体法和介质阻挡放电法等具备一定的可操作性^[34,101]。

PFCs分子在光照下吸收光子转变为电子激发态,再经过一系列化学变化后降解为F⁻、H₂O等无害物质的过程称为光降解^[101]。光催化降解是一种处理PFCs的高效环境友好型技术,可进行原位处理,应用前景广阔^[102]。Zhang等^[103]将UVU-Fenton系统与Fe/GAC电解相结合,使得PFOA的脱氟率达到47%,脱氟效果优于直接光解法。许晨敏^[104]制备了聚苯胺纳米管、载铂氧化铜纳米棒和立方相/六方相氧化铜异相结纳米片材料,分别用于水中PFOS和PFOA的吸附及光催化降解处理。

超声热降解法是通过产生空化气泡,使H₂O分子进入空化气泡后迅速分解产生H₂O₂和高氧化性自由基,来对有机物进行降解^[102]。该方法降解速度快、能耗小,且绿色无污染,具有较强的可操作性^[101]。Lee等^[105]用高碘酸盐(PI)对PFOA进行声化学处理,在一定条件下,PFOA的去除率和脱氟率分别可达96.5%和95.7%,且与只用PI处理相比,反应速率大幅提升

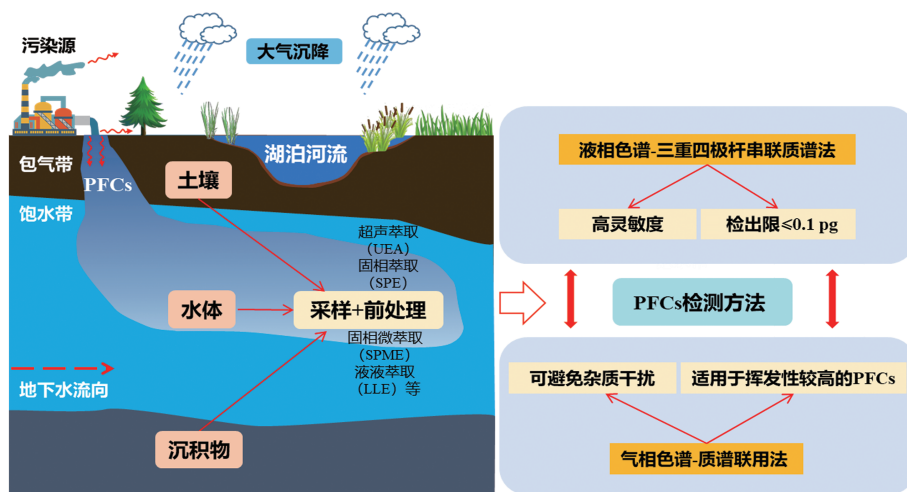


图4 环境介质中PFCs的识别方法^[34,95]

Figure 4 PFCs identification method in environmental media^[34,95]

(快9.25倍)。

吸附处理对于去除水中PFCs的效果很好,活性炭和生物炭是目前使用较多的吸附剂。3M公司2005年就利用颗粒活性炭去除水中PFOA(质量浓度 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),去除率达到99%^[64]。德国的北莱茵-威斯特法伦州卫生部门利用活性炭对饮用水中的短链PFCs进行去除,取得了较理想的实际效果^[106]。有研究表明700℃下制得的生物炭吸附PFOS的能力效果最佳,可达到 $169.30\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[107]。许静等^[68]的研究表明,针铁矿、蒙脱石及腐植酸对PFOA的吸附均可在24 h时达到完全的吸附解吸平衡。贾旭日^[108]利用十六烷基三甲基溴化铵对膨润土进行有机改性,强化了水体

中PFOS和PFOA的混凝去除。当前,吸附材料的回收再利用是亟需解决的问题^[102]。

电化学氧化法能量消耗较低,反应条件温和,去除效率较高,是一种绿色环保的PFCs处理方法^[102]。最佳的PFOS和PFOA处理技术取决于PFCs的浓度、背景有机物及金属离子浓度和适宜的降解时间^[109]。Yang等^[110]利用制备的新型电极电氧化处理PFOS,电解处理2 h后去除率可达99%。

微生物降解是利用真菌、细菌等微生物体内的酶解、溶解、吞噬等生理过程对污染物进行处理^[101]。康宇飞等^[111]以全氟辛基磺酰胺(PFOSA)为底物,采用富集、驯化的方法进行PFOSA高效降解菌株的分离,发

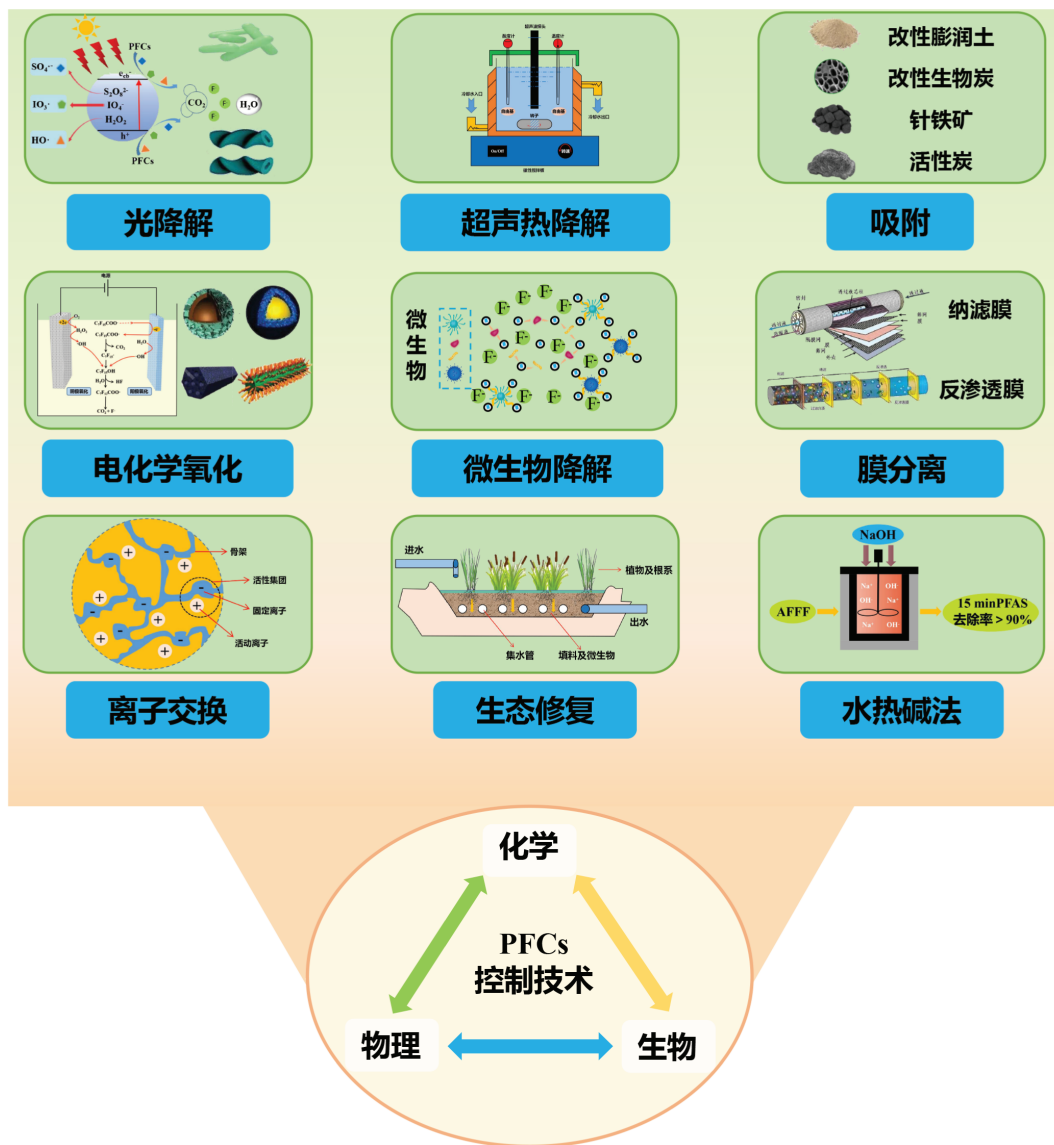


图5 环境介质中PFCs的控制技术^[105,121,123-124]

Figure 5 PFCs control technologies in environmental media^[105,121,123-124]

现与菌液相比粗酶液降解能显著提高降解率。但在王凯等^[112]的研究中发现污水中PFCs的去除主要依赖活性污泥的吸附,而微生物代谢降解处理效果不理想,这主要是因为污水中残留的PFCs含量较高。此外,降解周期较长、反应过程不可控等缺点成为微生物水处理技术的发展瓶颈^[104]。

膜分离技术不用增添辅助物质,操作简单,能够实现分子范围内分离,且不产生相的变化。常用来分离PFCs的膜有纳滤膜和反渗透膜两种^[113]。纳滤膜拥有纳米级孔径,具有离子选择性,操作压力小。Steinle-Darling等^[114]研究的几种不同类型的纳滤膜对PFCs的去除率都能达到95%左右。反渗透膜由高分子材料组成,其优点主要是工艺简单、无污染以及耗能低,能有效截留所有溶解盐与相对分子质量大于100的有机物^[113]。

离子交换技术是指水体通过离子交换树脂时,离子交换树脂中的 H^+ 和 OH^- 会与水体中污染物的阴离子和阳离子进行交换,以此来去除水体中污染物^[115]。Ching等^[116]使用阳离子交换树脂、阴离子交换树脂和3种 β -环糊精聚合物(CDPs)去除地下水中多种类型的PFCs,结果表明,与阴离子型PFCs和非离子型PFCs相比,CDPs能够更快修复地下水中的两性PFCs。Wang等^[117]研究了6种PFCs在离子交换树脂上的吸附行为,结果表明采用阴离子交换树脂可以很好地去除长链PFCs,而采用高剂量阴离子交换树脂或降低溶液pH值可以去除短链PFCs。

生态修复技术通常包括湿地修复和植物修复。生态修复技术不仅能够长期有效地去除PFCs,而且还会带来良好的生态价值。Qiao等^[118]建立了垂直流人工湿地(VFCW),通过土壤吸附和植物吸收来处理含有PFOS的模拟生活污水,PFOS的去除率为93.0%~98.0%,其中土壤吸附百分比为61.0%~89.0%,高于植物吸收百分比(5.0%~31.0%)。Yin等^[119]开发了人工湿地系统(CW)来处理新加坡某一有盖污水处理厂的PFCs渗滤液,经过一年的处理周期,CW可以去除61%的PFCA和64%的PFSA。Yu等^[120]研究了高积累和低积累作物根际中PFOS的激活、吸收和运输过程。PFOS通过主动和被动机制进入植物根系,包括被根系吸收和根系转运两个过程。因此湿地修复和植物修复是一种绿色可持续的PFCs污染土壤、工业废水和地下水的修复方法。

水热碱法是一种新型高效的PFCs去除技术。Hao等^[121]使用水热碱法去除水成膜泡沫(AFFF)中的

PFCs,在添加 $5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH和30 min的反应条件下,PFCs几乎可以实现完全脱氟,水热碱法的能耗($127\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$)也远低于危险废物焚烧法的能耗($440\text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$)。Trang等^[122]发现PFCA可以通过NaOH介导的脱氟途径矿化。极性非质子溶剂中的PFCA脱羧反应产生了反应性全氟烷基离子中间体,该中间体可在24 h内降解为氟离子(78%~100%)。因此,水热碱法是一种能耗较低且十分有潜力的新型去除技术,能够推广应用于处理高浓度的PFCs污染情况。

目前,光催化技术降解PFCs的重点是高效催化剂的开发,而在实际应用过程中污染水体透光度会影响催化效果;超声热降解法仅停留在实验室阶段,需要在现场规模上进行更多的研究和试验,以证明其能力和可行性;吸附技术是目前应用较为广泛的技术,吸附剂的回收再生及循环再利用是研究的热点;电化学氧化法针对较低电解质浓度的实际污染水体处理效果较不理想,而电极材料易腐蚀也是亟需解决的问题;微生物降解PFCs技术还不够成熟,特别是高活性降解菌种的培养筛选,而且微生物的降解机制还不够明确,有待深入研究;实际污染水体通常成分复杂,其中的溶解性有机物可能会导致膜通量受到影响,进而使膜分离技术效果受到影响;离子交换技术的研究热点在于高选择性离子交换树脂的制备,减少甚至消除实际水体中共存离子对去除效果的影响;生态修复技术虽修复周期较长,但可恢复生态系统本身的自然净化功能,恢复水体的生物多样性和生物链功能;水热碱法作为新兴处理技术在修复PFCs污染水体方面具有巨大的应用潜力,将会成为未来研究的热点。有关上述PFCs控制技术的大部分研究还仅局限于实验室条件,而实际污染环境复杂,如共存物质、pH、地质条件等,因此如何因地制宜地选择合适的修复技术,克服其在实际应用过程的瓶颈,值得学者们深入研究。

7 PFCs生态风险评估方法的发展

对风险进行预测和识别称为生态风险评估,其需利用毒理学、生态学及环境化学等学科的相关知识,定量确定危害对人类和生物的负效应的概率及其强度。概率法、商值法、基于分布的商法和多层次的风险评价法是较常用的几种方法^[125]。欧盟化学物质风险评价技术指导文件根据风险商(RQ)值的大小来评价污染物的生态风险(图6),该方法由于计算简单而被广泛应用。RQ的计算公式如下:

$$RQ = \frac{PEC}{PNEC} \quad (1)$$

式中: PEC 为预测环境浓度; $PNEC$ 为预测无效应浓度。 RQ 的计算结果可分为高风险 ($RQ \geq 1.0$)、中等风险 ($0.10 \leq RQ < 1.0$)、低等风险 ($0.01 \leq RQ < 0.10$) 和较小风险 ($0 \leq RQ < 0.01$) 4 个等级, 而 RQ 值相对保守, 因此适用于较低层次的风险评估^[126]。英国某环保机构曾运用该方法对本地域主要河流中 PFOS 的来源进行预测^[127]。我国长江流域重庆段主要断面的表层水和沉积物中 PFCs 的 RQ 值均远小于 0.01, 表明其浓度尚未达到对生态造成风险的水平^[5]。黄浦江太浦河水体中 PFHxA、PFOA、PFBS、全氟己烷磺酸 (PFHxS) 和 PFOS 的 RQ 值均小于 1, 对人体无直接健康风险^[39]。

除了最常用的商值法, 全球变暖潜力指数、灰色关联度分析方法也被科学家用于评估 PFCs 的生态风险 (图 6)。温室气体对全球变暖的影响能力通常用全球变暖潜力指数 (Global warming potential, GWP) 来表示。Zhang 等^[128]用 GWP 100 来评估 PFCs 的生态风险, 结果发现 PFCs 的 GWP 100 是 CO_2 的数万倍, 其中部分短链 PFCs 的大气存留时间长、迁移广, 对全球气候影响更大。灰色关联度分析是结合定量分析和定性分析的一种综合评价方法, 该方法概念意义明确, 可操作性强, 已被广泛应用于污染评价中。该方法利用灰色关联度来表述因素间关系的强弱、大小和次序^[129]。邵托娅等^[49]基于灰色关联度分析发现浑河冲洪积扇地下水中浑河东南岸受污染最为严重。

值得注意的是, 在进行上述生态风险评估的过程中, 除了要考虑慢性和急性毒性的实验数据 (生长率和死亡率等), 还需综合 PFCs 长期暴露对人体及生态系统的影响以及物种之间的相互关系。特别是在水

体环境中, 还需要考虑胶体对 PFCs 的生物有效性。

8 总结与展望

本文主要研究了近年来世界尺度范围内各国对 PFCs 控制的法规政策, 以及 PFCs 在各类环境介质中的污染限值、污染来源、识别控制技术及生态风险评估方法等方面的进展。随着研究的深入和各国法规的支持, PFOS 和 PFOA 虽然已被严格限制生产和消费, 但环境介质中 PFCs 污染仍以 PFOS 和 PFOA 为主。我国于 2022 年 5 月颁布《新污染物治理行动方案》, 进一步强化了包括 PFCs 在内的新型污染物的监测、治理和管控; 各国对 PFCs 的限值规定也在不断完善中, 截至 2023 年 3 月, USEPA 更新了更严苛的 PFCs 限值。然而, 除饮用水外, 其他环境介质中的 PFCs 限值尚不明确, 这不利于环境介质中 PFCs 的防控, 并且 PFCs 的限值大多集中在 PFOA 和 PFOS, 因而针对不同类型 PFCs 及其在不同环境介质中的限值在未来仍需进一步深入探讨。

随着检测方法的不断开发和更新, PFCs 的检出种类、最低检出限等均有明显提升。除工业区等重度污染区域, 其他环境介质中, 各国的 PFCs 污染水平比较均一。针对 PFCs 的研究, 目前大多集中在水体和沉积物中, 研究类型也大多聚焦在迁移性更强的短链 PFCs 中, 而长链 PFCs 吸附能力更强, 在环境中更稳定, 因此其在大气和土壤中的研究有待广泛而深入的开展。目前, 还没有发现较好的 PFCs 替代品, PFCs 削减排放及控制技术仍是科学家研究的重点, 有向微小分子材料开发、微生物代谢方向发展的趋势, 但相关技术的实际应用还不尽成熟, 尤其在微生物降解方面, 有积极效果的研究还很有限。此外, PFCs 控制技

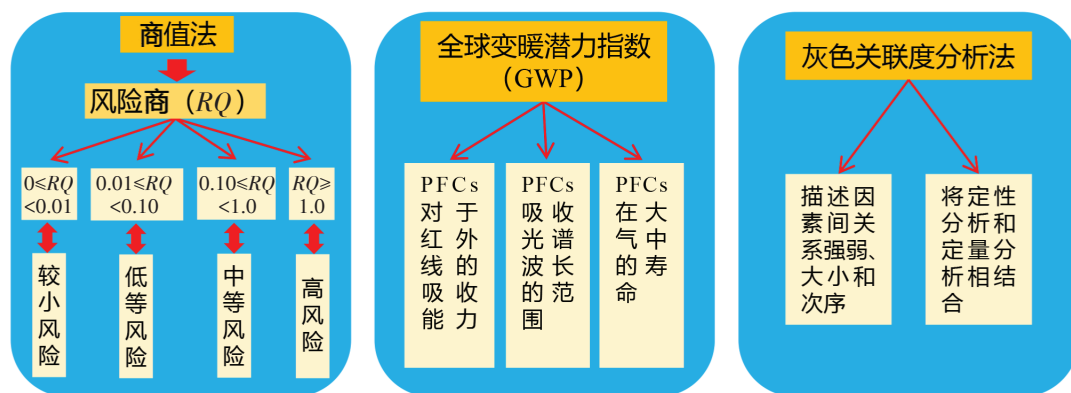


图 6 环境介质中 PFCs 生态风险评估方法^[34, 129-131]

Figure 6 PFCs ecological risk assessment method in environmental media^[34, 129-131]

术多集中于水体环境,针对其他环境介质中PFCs控制技术的研究还相对较少,针对实际复杂环境介质中PFCs的有效降解方法等应用的研究,是未来关于PF-Cs污染治理的重点方向之一。

参考文献:

- [1] YEUNG L W Y, STADEY C, MABURY S A. Simultaneous analysis of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances including ultrashort-chain C2 and C3 compounds in rain and river water samples by ultra performance convergence chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1522: 78–85.
- [2] 王晓龙. 新疆典型水环境中PFOS和PFOA的污染水平及归趋分析[D]. 石河子: 石河子大学, 2016. WANG X L. Distribution and source analysis of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in water environment of Xinjiang, China[D]. Shihezi: Shihezi University, 2016.
- [3] 田富箱, 徐斌, 夏圣曦, 等. 饮用水中全氟化合物(PFCs)的控制研究进展[J]. 中国给水排水, 2010, 26(12): 28–32. TIAN F X, XU B, XIA S J, et al. Research progress in control of perfluorochemicals in drinking water[J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(12): 28–32.
- [4] YU Q, ZHANG R, DENG S, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetic and isotherm study[J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 1150–1158.
- [5] 郑晶, 严晓, 蔡凤珊, 等. 长江流域重庆段全氟化合物污染特征及生态风险评估[C]//2019中国环境科学学会科学技术年会论文集(第四卷), 西安: 中国环境科学学会, 2019. ZHENG J, YAN X, CAI F S, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of perfluorinated compounds in Chongqing section of the Yangtze River Basin [C]//Proceedings of the 2019 annual science and technology conference of the Chinese Society for Environmental Sciences (Vol.4), Xi'an: Chinese Society of Environmental Sciences, 2019.
- [6] 张美, 楼巧婷, 邵倩文, 等. 全氟化合物污染现状及风险评估的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2019, 14(3): 30–53. ZHANG M, LOU Q T, SHAO Q W, et al. Research progress of perfluorinated compounds pollution status and risk assessment[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2019, 14(3): 30–53.
- [7] 王鑫璇, 张鸿, 王艳萍, 等. 中国七大流域全氟烷基酸污染水平与饮水暴露风险[J]. 环境科学, 2018, 39(2): 703–710. WANG X X, ZHANG H, WANG Y P, et al. Contamination levels and exposure risk via drinking water from perfluoroalkyl acids in seven major drainage basins of China[J]. *Environmental Science*, 2018, 39(2): 703–710.
- [8] 方淑红, 岳月, 李成, 等. 四川省不同地区自来水中全氟化合物的污染特征及健康风险评估[J]. 环境科学学报, 2019, 39(4): 1234–1240. FANG S H, YUE Y, LI C, et al. Health risk assessment and pollution characteristics of perfluoroalkyl substances in tap water of Sichuan Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(4): 1234–1240.
- [9] 柳思帆. 北京市水源地全氟化合物的暴露特征及风险评价[D]. 西安: 西北大学, 2017. LIU S F. Occurrence and risk assessment of PFASs in the drinking water sources of Beijing[D]. Xi'an: Northwest University, 2017.
- [10] 郑宇, 路国慧, 邵鹏威, 等. 青藏高原东部过渡区水环境中全氟化合物的分布特征[J]. 环境化学, 2020, 39(5): 1192–1201. ZHENG Y, LU G H, SHAO P W, et al. Level and distribution of perfluorinated compounds in snow and water samples from the transition zone in eastern Qinghai-Tibet[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(5): 1192–1201.
- [11] 武晓果, 谢周清. 南北极全氟化合物的含量、分布及迁移[J]. 极地研究, 2009, 21(3): 197–210. WU X G, XIE Z Q. The level, distribution and transportation of perfluorinated compounds in Arctic and Antarctic[J]. *Chinese Journal of Polar Research*, 2009, 21(3): 197–210.
- [12] 张慧. 黄河三角洲湿地水和沉积环境中典型全氟化合物的空间分布及陆海迁徙特征[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2020. ZHANG H. Spatial distribution and land-sea migration characteristics of typical perfluorinated compounds in the water and sedimentary environment of the Yellow River Delta wetland[D]. Qufu: Qufu Normal University, 2020.
- [13] WANG S, YANG Q, CHEN F, et al. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in water: a critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 927–942.
- [14] 周秀鹃, 盛南, 王建设, 等. 全氟和多氟化合物替代品的研究进展[J]. 生态毒理学报, 2017, 12(3): 3–12. ZHOU X J, SHENG N, WANG J S, et al. The current research status of several kinds of fluorinated alternatives[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3): 3–12.
- [15] RUMSBY P C, YOUNG W F, HALL T, et al. Perfluorinated chemicals in drinking and environmental waters[M]//Contaminants of emerging concern in the environment: ecological and human health considerations, American Chemical Society, 2010: 275–296.
- [16] LOI E I H, YEUNG L W Y, TANIYASU S, et al. Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5506–5513.
- [17] SEACAT A M, THOMFORD P J, HANSEN K J, et al. Subchronic toxicity studies on perfluorooctanesulfonate potassium salt in cynomolgus monkeys[J]. *Toxicological Sciences*, 2002, 68(1): 249–264.
- [18] LAW R J. An overview of time trends in organic contaminant concentrations in marine mammals: going up or down?[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 82(1/2): 7–10.
- [19] 王戈慧. 新疆地区牛羊肉中PFAAs的污染分布特征与摄入风险评估[D]. 石河子: 石河子大学, 2018. WANG G H. Occurrence, distribution, and risk assessment of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in muscle and liver of cattle and sheep in Xinjiang, China[D]. Shihezi: Shihezi University, 2018.
- [20] 何令令, 何守阳, 陈琢玉, 等. 环境中氟污染与人体氟效应[J]. 地球与环境, 2020, 48(1): 87–95. HE L L, HE S Y, CHEN Z Y, et al. Fluorine pollution in the environment and human fluoride effect[J]. *Earth and Environment*, 2020, 48(1): 87–95.
- [21] 司圆圆, 张卓婷, 王林钰, 等. 全氟化合物污染特征及生态风险评估[J]. 化工管理, 2020(34): 98–99. SI Y Y, ZHANG Z T, WANG L Y, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of

- perfluorinated[J]. *Chemical Management*, 2020(34):98-99.
- [22] DIRECTORATE O E. Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts[R]. Paris: Organisation for Economic Cooperation and Development, 2002.
- [23] 谢丹. 典型全氟化合物同分异构体的膳食暴露和母婴传递研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2017. XIE D. Study on dietary exposure and maternal-neonatal transfer of typical perfluoroalkyl substances isomers[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2017.
- [24] 潘一帆. 全氟化合物替代品对人间充质干细胞干性的损伤作用和机制[D]. 大连: 大连理工大学, 2019. PAN Y F. Impairment and mechanisms in stemness of human mesenchymal stem cells exposed to alternatives of perfluorinated compounds[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [25] 张洁, 王晓飞, 申河清. 人体内低剂量环境全氟化合物暴露的血清代谢组研究[C]//2017环境与公共健康学术会议暨中国环境科学学会环境医学与健康分会、2017中国毒理学会生化与分子毒理专业委员会年会论文集, 广州: 中国毒理学会, 2017. ZHANG J, WANG X F, SHEN H Q. Serum metabolome study of Low dose exposure to environmental perfluorinated compounds in human body[C]// Proceedings of the 2017 environmental and public health academic conference and Chinese Society for Environmental Sciences Environmental Medicine and Health Branch, Biochemical and Molecular Toxicology Committee of Chinese Society of Toxicology, Guangzhou: Chinese Society of Toxicology, 2017.
- [26] 胡国成, 郑海, 张丽娟, 等. 珠江三角洲土壤中全氟化合物污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(增刊): 37-42. HU G C, ZHENG H, ZHANG L J, et al. Contamination characteristics of perfluorinated compounds in soil from Pearl River Delta, South China[J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(Suppl): 37-42.
- [27] WANG Z, COUSINS I T, SCHERINGER M, et al. Global emission inventories for C-4-C-14 perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources[J]. *Environment International*, 2014, 70: 62-75.
- [28] 勤宝. 新增六种化学品已列入欧洲测试标准[J]. 纺织装饰科技, 2013(3): 1. QIN B. Six new chemicals have been included in European testing standards[J]. *Textile Decoration Technology*, 2013(3): 1.
- [29] 美国禁止全氟烷基乙基在食物包装材料上使用[J]. 绿色包装, 2016(9): 15-16. The United States prohibits the use of perfluoroalkyl ethyl in food packaging materials[J]. *Green Packaging*, 2016(9): 15-16.
- [30] 高铭, 常英健, 郑为. 国内外纺织品限制物质要求(一)[J]. 印染, 2021, 47(6): 72-77. GAO M, CHANG Y J, ZHENG W. Worldwide requirements for restricted substances in textiles (I)[J]. *China Dyeing & Finishing*, 2021, 47(6): 72-77.
- [31] 高铭, 常英健, 郑为. 国内外纺织品限制物质要求(二)[J]. 印染, 2021, 47(7): 87-93. GAO M, CHANG Y J, ZHENG W. Worldwide requirements for restricted substances in textiles (II)[J]. *China Dyeing & Finishing*, 2021, 47(7): 87-93.
- [32] 关于《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》新增列九种持久性有机污染物的《关于附件A、附件B和附件C修正案》和新增列疏丹的《关于附件A修正案》生效的公告[J]. 劳动保护, 2014(5): 11-12. Announcement on the entry into force of the Amendment to Annex A, Annex B and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants and the Amendment to Annex A of the new endosulfan[J]. *Labour Protection*, 2014(5): 11-12.
- [33] 中华人民共和国国务院. “十三五”生态环境保护规划(国发[2016]65号)[R]. 北京: 中华人民共和国国务院, 2016. State Council of the PRC. The 13th Five-Year Plan for the Protection of Ecological Environment(No. 65 of State Council[2016])[R]. Beijing: State Council of the PRC, 2016.
- [34] 洪文秀, 费磊, 左胜鹏, 等. 新型POPs全氟烷基化合物污染毒理学评述[J]. 环境科学与技术, 2017, 40(9): 75-82. HONG W X, FEI L, ZUO S P, et al. Pollution mechanism and toxicological effects of perfluorinated compounds as a novel POPs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(9): 75-82.
- [35] 温馨. 我国重点流域和重点地区饮用水中全氟化合物污染水平调查研究[D]. 北京: 中国疾病预防控制中心, 2020. WEN X. Investigation on the pollution level of perfluorinated compounds in drinking water in key watersheds and regions in China[D]. Beijing: Chinese Center for Disease Control and Prevention, 2020.
- [36] XIAO F, GULLIVER J S, SIMCIK M F. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) contamination of fish in urban lakes: a prioritization methodology for lake management[J]. *Water Research*, 2013, 47(20): 7264-7272.
- [37] BERGER U, HAUKE M. Validation of a screening method based on liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry for analysis of perfluoroalkylated substances in biota[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1081(2): 210-217.
- [38] 张鸿, 陈清武, 王鑫璇, 等. 自来水处理工艺对溶解相中全氟化合物残留的影响[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3467-3473. ZHANG H, CHEN Q W, WANG X X, et al. Influence of tap water treatment on perfluorinated compounds residue in the dissolved phase[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9): 3467-3473.
- [39] 金磊. 黄浦江上游太浦河水源地水体中全氟化合物赋存特征及风险评估[J]. 净水技术, 2021, 40(1): 54-59. JIN L. Risk assessment and occurrence characteristics of PFCs in water body of Taihu water source in upstream of Huangpu River[J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(1): 54-59.
- [40] LI J, PINKARD B R, WANG S, et al. Review: hydrothermal treatment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 135888.
- [41] USEPA. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) proposed PFAS national primary drinking water regulation[R]. 2023.
- [42] WILHELM M, KRAFT M, RAUCHFUSS K, et al. Assessment and management of the first German case of a contamination with perfluorinated compounds (PFC) in the region Sauerland, North Rhine-Westphalia[J]. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part A-Current Issues*, 2008, 71(11/12): 725-733.
- [43] Drinking Water Inspectorate. Guidance on the water supply (water quality) regulations 2000 specific to PFOS (perfluorooctane sulphate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) concentrations in drinking water[R/OL]. (2009-10) [2023-01-18]. <https://webarchive.nation->

- alarchives. gov. uk/ukgwa/20110602174741/http://dwi. defra. gov. uk/stakeholders/information-letters/2009/10_2009annex. pdf.
- [44] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022. State Administration for Market Regulation, Standardization Administration. Standards for drinking water quality: GB 5749—2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022.
- [45] 孙建树. 山东省典型湿地水体和沉积物中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛酸磺酸(PFOS)的污染特征研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2019. SUN J S. Pollution characteristics of PFOA and PFOS in typical wetlands of shandong province[D]. Qufu: Qufu Normal University, 2019.
- [46] STRYNAR M J, LINDSTROM A B, NAKAYAMA S F, et al. Pilot scale application of a method for the analysis of perfluorinated compounds in surface soils[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(3): 252–257.
- [47] 张明, 唐访良, 王立群, 等. 杭州夏季一次降雨过程雨水中全氟化合物及主要化学组分的变化特征[J]. 环境监测管理与技术, 2020, 32(5): 38–42. ZHANG M, TANG F L, WANG L Q, et al. Variation characteristics of perfluorinated compounds and major chemical components in rainwater during a summer rainfall in Hangzhou[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2020, 32(5): 38–42.
- [48] VERMA S, VARMA R S, NADAGOUA M N. Remediation and mineralization processes for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water: a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 794: 148987.
- [49] 郇托娅, 郑跃军, 王金生. 应用HYDRUS-1D模型模拟分析PFCs在土壤中的迁移特征[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(10): 2175–2182. TAI T Y, ZHENG Y J, WANG J S. Simulation and analysis of PFCs migration in the soil column using the HYDRUS-1D model[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(10): 2175–2182.
- [50] 宋涛, 鲍佳, 刘洋, 等. 市政污泥处理过程中全氟化合物浓度的变化趋势研究[J]. 环境与发展, 2020, 32(8): 207–209. SONG T, BAO J, LIU Y, et al. Study on the changing trend of the concentration of perfluorinated compounds in the process of municipal sludge treatment[J]. *Environment and Development*, 2020, 32(8): 207–209.
- [51] 杜国勇, 蒋小萍, 卓丽, 等. 长江流域重庆段水体中全氟化合物的污染特征及风险评价[J]. 生态环境学报, 2019, 28(11): 2266–2272. DU G Y, JIANG X P, ZHUO L, et al. Distribution characteristics and risk assessment of perfluorinated compounds in surface water from Chongqing section of the Yangtze River[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(11): 2266–2272.
- [52] ESCHAUZIER C, DE VOOGT P, BRAUCH H J, et al. Polyfluorinated chemicals in European surface waters, ground- and drinking waters[M]//KNEPPER T P, LANGE F T. Polyfluorinated chemicals and transformation products, Berlin: Springer-Verlag, 2012: 73–102.
- [53] WANG T, KHIM J S, CHEN C, et al. Perfluorinated compounds in surface waters from northern China: comparison to level of industrialization[J]. *Environment International*, 2012, 42: 37–46.
- [54] TOKRANOV A K, LEBLANC D R, PICKARD H M, et al. Surface-water/groundwater boundaries affect seasonal PFAS concentrations and PFAA precursor transformations[J]. *Environmental Science-Processes & Impacts*, 2021, 23(12): 1893–1905.
- [55] LASIER P J, WASHINGTON J W, HASSAN S M, et al. Perfluorinated chemicals in surface waters and sediments from northwest Georgia, USA, and their bioaccumulation in lumbriculus variegatus[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(10): 2194–2201.
- [56] 孙建树, 王世亮. 山东省典型湿地水体和沉积物中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛酸磺酸(PFOS)的污染特征[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1528–1538. SUN J S, WANG S L. Pollution characteristics of PFOA and PFOS in typical wetlands of Shandong Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(7): 1528–1538.
- [57] ZHENG H, 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.
- [58] 陈舒, 焦杏春, 盖楠, 等. 中国东部农村地区土壤及水环境中全氟化合物的组成特征和来源初探[J]. 岩矿测试, 2015, 34(5): 579–585. CHEN S, JIAO X C, GAI N, et al. Composition and source of perfluorinated compounds in soil and waters from the rural areas in eastern China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(5): 579–585.
- [59] 朴海涛, 陈舒, 焦杏春, 等. 大运河丰水期水体中全氟化合物的分布[J]. 中国环境科学, 2016, 36(10): 3040–3047. PIAO H T, CHEN S, JIAO X C, et al. Geographical distribution of perfluorinated compounds in waters along the Grand Canal during wet season[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(10): 3040–3047.
- [60] 张明, 唐访良, 程新良, 等. 千岛湖(新安江水库)表层水中全氟化合物的残留水平及分布特征[J]. 湖泊科学, 2020, 32(2): 337–345. ZHANG M, TANG F L, CHENG X L, et al. Occurrence and distribution of perfluorinated compounds in surface water of Lake Qiandao (Xin'anjiang Reservoir)[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2020, 32(2): 337–345.
- [61] VEILLETTE J, MUIR D C G, ANTONIADES D, et al. Perfluorinated chemicals in meromictic lakes on the northern coast of Ellesmere Island, High Arctic Canada[J]. *Arctic*, 2012, 65(3): 245–256.
- [62] MURAKAMI M, KURODA K, SATO N, et al. Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10): 3480–3486.
- [63] 张明, 唐访良, 张伟, 等. 杭州青山水库表层水中全氟化合物污染水平研究[C]//2020中国环境科学学会科学技术年会论文集(第二卷), 北京:《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司, 2020. ZHANG M, TANG F L, ZHANG W, et al. Pollution levels of perfluorinated compounds in surface water of Qingshan Reservoir, Hangzhou [C]//Proceedings of 2020 Annual Science and Technology Conference of Chinese Society for Environmental Sciences (Vol. 2), Beijing: China Academic Journals(CD Edition) Electronic Publishing House, 2020.
- [64] FUJII S, POLPRASERT C, TANAKA S, et al. New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds: a review paper[J]. *Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua*, 2007, 56(5): 313–326.
- [65] KUNACHEVA C, TANAKA S, FUJII S, et al. Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of in-

- dustrial zones in Thailand[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(6):737-744.
- [66] 江鹏. 某化工园区地下水系统全氟化合物溯源技术研究[D]. 济南: 济南大学, 2018. JIANG P. Study on traceability of perfluorinated compounds in groundwater system of chemical industry park[D]. Jinan: University of Jinan, 2018.
- [67] KIM E J, PARK Y M, PARK J E, et al. Distributions of new stockholm convention POPs in soils across South Korea[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 476:327-335.
- [68] 许静, 翦敏林, 蔡印莹, 等. 生产企业及周边环境中全氟化合物的污染特征[J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(3):496-505. XU J, JIAN M L, CAI Y Y, et al. Pollution characteristics of perfluorinated compounds in environment in production enterprise and surrounding area [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3):496-505.
- [69] 李法松, 倪卉, 黄涵宇, 等. 安徽省部分城市土壤中全氟化合物空间分布及来源解析[J]. *环境科学*, 2017, 38(1):327-332. LI F S, NI H, HUANG H Y, et al. Spatial distribution and source of perfluorinated compounds in urban soil from part of cities in Anhui Province, China[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1):327-332.
- [70] 张一, 王磊, 王佳璇, 等. 固相萃取-UPLC-MS/MS法测定水中全氟化合物[J]. *环境监测管理与技术*, 2017, 29(1):43-46. ZHANG Y, WANG L, WANG J X, et al. Method of determining perfluorinated organic compounds in water by solid phase extraction and ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 2017, 29(1):43-46.
- [71] 张睿佳, 周枝凤, 马安德. 全氟化合物测定的样品前处理技术研究进展[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(9):119-124. ZHANG R J, ZHOU Z F, MA A D. Recent progress in sample preparation methods for measuring polyfluorinated compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 39(9):119-124.
- [72] MILINOVIC J, LACORTE S, VIDAL M, et al. Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511:63-71.
- [73] KALBE U, BANDOW N, BREDOW A, et al. Column leaching tests on soils containing less investigated organic pollutants[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 147:291-297.
- [74] LI Y C, ZHONG D L, RAO G Y, et al. Gone with the trees: phylogeography of *Rhodiola* sect. *Trifida* (Crassulaceae) reveals multiple refugia on the Qinghai-Tibetan Plateau[J]. *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 2018, 121:110-120.
- [75] DU Z, DENG S, BEI Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents: a review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274:443-454.
- [76] HIGGINS C P, LUTHY R G. Modeling sorption of anionic surfactants onto sediment materials: an a priori approach for perfluoroalkyl surfactants and linear alkylbenzene sulfonates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(9):3254-3261.
- [77] NGUYEN HOANG L, CHO C R, KANNAN K, et al. A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: distributions and bio-concentration profiles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323:116-127.
- [78] THEOBALD N, CALIEBE C, GERWINSKI W, et al. Occurrence of perfluorinated organic acids in the North and Baltic Seas. Part 2: distribution in sediments[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(2):313-324.
- [79] CAMPO J, LORENZO M, PEREZ F, et al. Analysis of the presence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and biota of the Jucar River (E Spain). Sources, partitioning and relationships with water physical characteristics[J]. *Environmental Research*, 2016, 147:503-512.
- [80] ZHAO P, XIA X, DONG J, 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.
- [81] CHEN H, SUN R, ZHANG C, et al. Occurrence, spatial and temporal distributions of perfluoroalkyl substances in wastewater, seawater and sediment from Bohai Sea, China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 219:389-398.
- [82] 李杰, 高月, 王之芬, 等. 汉江水体和沉积物中全氟化合物的风险评估[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2017, 53(5):913-920. LI J, GAO Y, WANG Z F, et al. Risk assessment of perfluoroalkyl compounds (PFCs) in water and sediment samples of Hanjiang River[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2017, 53(5):913-920.
- [83] YAN H, ZHANG C, ZHOU Q, et al. Occurrence of perfluorinated alkyl substances in sediment from estuarine and coastal areas of the East China Sea[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(3):1662-1669.
- [84] AHRENS L, YAMASHITA N, YEUNG L W Y, et al. Partitioning behavior of per- and polyfluoroalkyl compounds between pore water and sediment in two sediment cores from Tokyo Bay, Japan[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(18):6969-6975.
- [85] 郑宇. 典型城市大气中全氟化合物的污染特征[D]. 青岛: 青岛大学, 2020. ZHENG Y. Contaminant characteristics of perfluorinated compounds in atmospheric of typical cities[D]. Qingdao: Qingdao University, 2020.
- [86] 何鹏飞. 深圳市大气中全氟化合物的残留特征研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2016. HE P F. Residue characteristics of perfluorinated compounds in the atmospheric of Shenzhen[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2016.
- [87] TANIYASU S, YAMASHITA N, MOON H B, et al. Does wet precipitation represent local and regional atmospheric transportation by perfluorinated alkyl substances?[J]. *Environment International*, 2013, 55:25-32.
- [88] CASAL P, GONZALEZ-GAYA B, ZHANG Y, et al. Accumulation of perfluoroalkylated substances in oceanic plankton[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5):2766-2775.
- [89] WANG X, CHEN M, GONG P, et al. Perfluorinated alkyl substances in snow as an atmospheric tracer for tracking the interactions between westerly winds and the Indian monsoon over western China[J]. *Environment International*, 2019, 124:294-301.

- [90] WANG S, CAO X, ZHANG H, et al. Oxidative conversion of potential perfluoroalkyl acid precursors in Jiaozhou Bay and nearby rivers and sewage treatment plant effluent in China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 136:481-490.
- [91] EVICH M G, DAVIS M J B, MCCORD J P, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment[J]. *Science*, 2022, 375 (6580): eabg9065.
- [92] 贺锦灿, 张诗韵, 苏榆媛, 等. 典型全氟有机酸类化合物的样品前处理与分析方法研究进展[J]. 色谱, 2020, 38(1):86-94. HE J C, ZHANG S Y, SU Y Y, et al. Progress on the sample techniques and analytical methods for typical perfluorinated organic acids[J]. *China Journal of Chromatography*, 2020, 38(1):86-94.
- [93] 何晓伟. 全氟纸的制备及在水样中全氟化合物的分离分析应用研究[D]. 长沙:湖南师范大学, 2019. HE X W. Preparation and application of perfluorinated paper in separation and analysis of perfluorinated compounds in water samples[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2019.
- [94] 陈鑫, 刘杰, 曾晓岚, 等. 全氟辛酸污染及检测方法的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2019, 42(5):125-134. CHEN X, LIU J, ZENG X L, et al. Review on the pollution status and detection methods of perfluorooctanoic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 42(5):125-134.
- [95] 董亮, 张秀蓝, 史双昕, 等. 新型持久性有机污染物分析方法研究进展[J]. 中国科学:化学, 2013, 43(3):336-350. DONG L, ZHANG X L, SHI S X, et al. Review on the analytical methods of emerging persistent organic pollutants[J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2013, 43(3):336-350.
- [96] 黄永周. 全氟辛酸的高效液相色谱3-BrAC柱前衍生荧光检测方法研究[D]. 重庆:重庆大学, 2018. HUANG Y Z. Study on the determination of PFOA by high performance liquid chromatography-fluorescence detection with 3-BrAC pre column derivatization[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [97] 张芳. 基于散射、荧光光谱分析技术高灵敏检测环境水样中全氟化合物[D]. 重庆:西南大学, 2017. ZHANG F. Highly sensitive detection of perfluorinated compounds in environmental water samples based on resonance light scattering and fluorescence technology[D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [98] 李春梅, 岳宁, 周杰, 等. 基于超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨质谱技术研究全氟化合物质谱裂解规律[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(22):8380-8386. LI C M, YUE N, ZHOU J, et al. Study on mass spectroscopic fragmentation pathway of perfluorinated compounds using ultra performance liquid chromatography-quadrupole/electrostatic field orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2020, 11(22):8380-8386.
- [99] 张静洁, 李运运. 全氟化合物的液相色谱-串联质谱检测方法研究[J]. 纺织检测与标准, 2020, 6(5):21-25. ZHANG J J, LI Y Y. Determination of perfluorinated compounds by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Textile Testing and Standard*, 2020, 6(5):21-25.
- [100] 李倩. 环境污染物的检测及去除研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2019. LI Q. The study on the detection and removal of environmental pollutants[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [101] 刘洋, 胡筱敏, 赵研, 等. 全氟化合物及其替代品的处理技术[J]. 环境化学, 2018, 37(8):1860-1868. LIU Y, HU X M, ZHAO Y, et al. Treatment techniques for perfluorinated compounds and their alternatives[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(8):1860-1868.
- [102] 刘艳艳, 夏秀峰, 许楷, 等. 全氟化合物污染风险控制研究进展[J]. 武汉理工大学学报(信息与管理工程版), 2019, 41(5):491-496. LIU Y Y, XIA X F, XU K, et al. Research process on pollution risk control of PFCs[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Information & Management Engineering)*, 2019, 41(5):491-496.
- [103] ZHANG L H, CHENG J H, YOU X, et al. Photochemical defluorination of aqueous perfluorooctanoic acid (PFOA) by Fe-0/GAC micro-electrolysis and VUV-Fenton photolysis[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(13):13531-13542.
- [104] 许晨敏. 水中典型全氟化合物(PFCs)的吸附及光催化降解研究[D]. 南京:南京理工大学, 2018. XU C M. Removal of typical perfluorinated compounds (PFCs) by adsorption and photocatalysis[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [105] LEE Y C, CHEN M J, HUANG C P, et al. Efficient sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid using periodate[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 31:499-505.
- [106] WILHELM M, BERGMANN S, DIETER H H. Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2010, 213(3):224-232.
- [107] GUO W, HUO S, FENG J, et al. Adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on corn straw-derived biochar prepared at different pyrolytic temperatures[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 78:265-271.
- [108] 贾旭日. 强化混凝去除再生水中典型PFCs的研究[D]. 兰州:兰州交通大学, 2017. JIA X R. Removal of typical PFCs from reclaimed water by enhanced coagulation[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2017.
- [109] VECITIS C D, PARK H, CHENG J, et al. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2009, 3(2):129-151.
- [110] YANG B, WANG J, JIANG C, et al. Electrochemical mineralization of perfluorooctane sulfonate by novel F and Sb co-doped Ti/SnO₂ electrode containing Sn-Sb interlayer[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 316:296-304.
- [111] 康宇飞, 牛莉莉, 蒋海珍, 等. 全氟化合物PFOSA的微生物降解研究[C]//中国化学会第十四届全国氟化学会议论文集, 福州:中国化学会, 2016. KANG Y F, NIU L L, JIANG H Z, et al. Study on microbial degradation of perfluorinated compound PFOSA[C]// Proceedings of the 14th National Fluorine Chemistry Conference of the Chinese Chemical Society, Fuzhou: Chinese Chemical Society, 2016.

- [112] 王凯, 郭昌胜, 张远, 等. 不同微生物处理工艺对全氟化合物的去除效果[J]. 环境科学研究, 2015, 28(1): 110–116. WANG K, GUO C S, ZHANG Y, et al. Removal efficiency of perfluorinated compounds with different microbial treatment techniques[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(1): 110–116.
- [113] 李垣皓, 林秋凤, 罗峰, 等. 全氟有机化合物污染近况及去除技术探讨[J]. 水处理技术, 2018, 44(9): 7–11, 15. LI Y H, LIN Q F, LUO F, et al. Removal technology and current situation of perfluorinated organic compounds pollution[J]. *Technology of Water Treatment*, 2018, 44(9): 7–11, 15.
- [114] STEINLE-DARLING E, REINHARD M. Nanofiltration for trace organic contaminant removal: structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5292–5297.
- [115] DIXIT F, BARBEAU B, MOSTAFAVI S G, et al. PFOA and PFOS removal by ion exchange for water reuse and drinking applications: role of organic matter characteristics[J]. *Environmental Science & Water Research & Technology*, 2019, 5(10): 1782–1795.
- [116] CHING C, KLEMES M J, TRANG B, et al. β -cyclodextrin polymers with different cross-linkers and ion-exchange resins exhibit variable adsorption of anionic, zwitterionic, and nonionic PFASs[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12693–12702.
- [117] WANG W, MI X, ZHOU Z, et al. Novel insights into the competitive adsorption behavior and mechanism of per- and polyfluoroalkyl substances on the anion-exchange resin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557: 655–663.
- [118] QIAO W, LI R, TANG T, et al. Removal, distribution and plant uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in a simulated constructed wetland system[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 15(2): 41–51.
- [119] YIN T, CHEN H, REINHARD M, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances removal in a full-scale tropical constructed wetland system treating landfill leachate[J]. *Water Research*, 2017, 125: 418–426.
- [120] YU P F, LI Y W, ZOU L J, et al. Variety-selective rhizospheric activation, uptake, and subcellular distribution of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in lettuce (*Lactuca sativa* L.)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 8730–8741.
- [121] HAO S, CHOI Y J, WU B, et al. Hydrothermal alkaline treatment for destruction of per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous film-forming foam[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(5): 3283–3295.
- [122] TRANG B, LI Y, XUE X S, et al. Low-temperature mineralization of perfluorocarboxylic acids[J]. *Science*, 2022, 377(6608): 839–845.
- [123] WANG Q, LIU M, ZHAO H, et al. Efficiently degradation of perfluorooctanoic acid in synergic electrochemical process combining cathodic electro-Fenton and anodic oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122071.
- [124] LIU X, WEI W, XU J, et al. Photochemical decomposition of perfluorochemicals in contaminated water[J]. *Water Research*, 2020, 186: 116311.
- [125] ZHAO Y G, WAN H T, LAW A Y S, et al. Risk assessment for human consumption of perfluorinated compound-contaminated freshwater and marine fish from Hong Kong and Xiamen[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(2): 277–283.
- [126] BRAIN R A, SANDERSON H, SIBLEY P K, et al. Probabilistic ecological hazard assessment: evaluating pharmaceutical effects on aquatic higher plants as an example[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 64(2): 128–135.
- [127] 3M Company. Technical review and reassessment of the UK environmental risk evaluation report for perfluorooctanesulphonate (PFOS) [R]. St. Paul, MN, 2010.
- [128] ZHANG H, WU J, SHEN Z. Radiative forcing and global warming potential of perfluorocarbons and sulfur hexafluoride[J]. *Science China-Earth Sciences*, 2011, 54(5): 764–772.
- [129] 郭云开, 谢琼, 安冠星, 等. 土壤重金属污染灰色综合评价模型[J]. 测绘科学, 2017, 42(5): 175–182. GUO Y K, XIE Q, AN G X, et al. Gray comprehensive evaluation model of heavy metal pollution in the soil[J]. *Science of Surveying and Mapping*, 2017, 42(5): 175–182.
- [130] ZHAO Z, XIE Z, TANG J, et al. Spatial distribution of perfluoroalkyl acids in surface sediments of the German Bight, North Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511: 145–152.
- [131] 崔嵩, 田崇国, 郭亮, 等. 基于灰色关联分析法的土壤中有有机氯农药污染评价研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2011, 28(1): 96–100, 105. CUI S, TIAN C G, GUO L, et al. Analysis of contaminated pollution of organo-chlorine pesticides in soils based on gray correlative analysis[J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 2011, 28(1): 96–100, 105.

(责任编辑:李丹)