

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018081703

孙建树, 王世亮. 山东省典型湿地水体和沉积物中全氟辛烷羧酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)的污染特征[J]. 环境化学, 2019, 38(7): 1528-1538.

SUN Jianshu, WANG Shiliang. Pollution characteristics of PFOA and PFOS in typical wetlands of Shandong Province [J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(7): 1528-1538.

山东省典型湿地水体和沉积物中全氟辛烷羧酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)的污染特征*

孙建树 王世亮**

(曲阜师范大学地理与旅游学院, 日照, 276826)

摘要 全氟辛烷羧酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)广泛存在于全球范围内的各种环境介质中,是全氟化合物中最典型的持久性有机污染物。为考察山东省典型湿地中PFOA和PFOS的浓度水平与空间分布特征,采用超高效液相色谱-串联质谱与WAX固相萃取相结合的方法,检测并系统分析了南四湖流域和东部沿海地区水和沉积物体系中PFOA和PFOS含量状况。研究表明,PFOA和PFOS在研究区域全部水样中均被检测出,浓度范围分别为10.49—84.6 ng·L⁻¹和0.49—25.4 ng·L⁻¹;其中南四湖流域表层水中污染物的含量高于东部沿海地区,并且污染物浓度从下游到上游呈上升趋势。沉积物样品中PFOA和PFOS的浓度范围(干重)分别为0.09—2.76 ng·g⁻¹和0.17—5.25 ng·g⁻¹,其空间分布趋势和水样中的大致相同。与国内外其他地区水和沉积物中PFOA和PFOS含量进行对比,山东省典型湿地中两种污染物的污染水平较高且PFOA污染更为严重。与PFOA相比,水和沉积物体系中PFOS的分配系数更高,并且不同区域间的分配系数存在差异。此外,本文采用熵值法对研究区域内两种污染物进行了初步风险评估,分析结果显示PFOA和PFOS对水生生物和野生鸟类可能存在一定的生态风险,且PFOS的风险较高,考虑到全氟化合物的生物累积性和食物链放大效应,应重视PFOA和PFOS的生态风险。

关键词 全氟辛烷羧酸, 全氟辛烷磺酸, 含量, 空间分布, 生态风险, 山东省, 湿地水体和沉积物。

Pollution characteristics of PFOA and PFOS in typical wetlands of Shandong Province

SUN Jianshu WANG Shiliang**

(School of Geography and Tourism, Qufu Normal University, Rizhao, 276826, China)

Abstract: As the most typical persistent organic pollutants, PFOA and PFOS have been found in each environmental medium around the world. In order to investigate the levels and spatial distribution of PFOA and PFOS in the representative wetlands from Nansi Lake and the eastern coastal regions of Shandong province, the concentrations of the two pollutants in this study were measured and systematically analyzed with the ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) combined with the solid phase extraction and enrichment. The results show that both PFOA and PFOS were detected in all water samples and the concentrations of PFOA

2018年8月17日收稿(Received: August 17, 2018).

* 国家自然科学基金(31672314)和山东省自然科学基金(ZR2018DM007)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation (31672314) and the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2018DM007).

* * 通讯联系人, E-mail: wangshiliang@tsinghua.org.cn

Corresponding author, E-mail: wangshiliang@tsinghua.org.cn

and PFOS ranged from 10.49 to 84.6 ng·L⁻¹ and 0.49 to 25.4 ng·L⁻¹, respectively. Moreover, the PFOA and PFOS levels in water samples showed an increasing trend from the downstream to upstream of the Nansi Lake, and the levels were higher than those of the coastal regions of Shandong province. The concentrations of PFOA and PFOS in sediment samples ranged from 0.09 to 2.76 ng·g⁻¹ and 0.17 to 5.25 ng·g⁻¹, respectively, and the spatial distribution was similar to that of the water samples. Compared with the levels of PFOA and PFOS in water and sediments in other areas both in and out side of China, the pollution levels of the two pollutants in typical wetlands in Shandong Province are higher and the pollution of PFOA is more serious. Results of the partition coefficient (K_d) show that PFOS had higher K_d values, and the K_d varied among the different areas. We should pay more attention to PFOA and PFOS contamination because the results of risk assessment suggest certain risk of PFOA and PFOS to the local aquatic and wild birds.

Keywords: perfluorooctanoic acid, perfluorooctane sulfonate, content, spatial distribution, ecological risk, shandong province, wetland water and sediment.

近年来,全氟化合物(perfluoroalkyl compounds, PFCs)的广泛应用导致了严重的环境污染,引起了国内外环境领域的极大关注.由于PFCs具有良好的疏水、疏油性以及热稳定性等,在家具、织物和皮革、航空航天、泡沫灭火剂、金属电镀、油漆、地毯、半导体纸制品以及纺织等各种工业产品中被广泛使用^[1].但是,其危害性也不容忽视.PFCs不仅具有致癌性、致畸性、潜在的生物毒性,还具有明显的生物富集和放大特性,这些特征对人体健康都会产生重要危害^[2-4].PFCs的广泛使用导致其在大气、土壤、水体等各种环境介质中普遍存在,它可以通过含氟产品的生产加工、工业废水和污水处理厂污水排放以及前体物质的转化等直接或间接方式进入环境.

全氟化合物种类繁多,其中全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3\text{H}$)普遍存在于我国各种环境介质及生物体内,检出浓度最高,研究最广泛,是环境中最典型的两种全氟化合物,并且是大多数PFCs的最终转化物^[5].这两种化合物具有化学键能很高的C—F键,因此稳定性强,难以被光解、热解、氧化和微生物降解,因此具有环境持久性^[6].由于其具有较大的毒性,2009年5月9日,全氟辛烷磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟作为持久性有机污染物被联合国环境规划署列入《斯德哥尔摩公约》,160多个国家和地区限制生产、使用PFOS^[7].因此,国内外学者对全氟化合物的来源、分布、迁移转化、风险评估等问题开展了广泛的研究^[8-9],同时也引起了环境管理部门的高度重视.

目前,国内外对各类地表水体和沉积物中PFOA和PFOS的污染状况有了一定的研究.Hansen等^[10]首次采用改进的固相萃取-HPLC联用的方法检测出美国田纳西河上游河段中PFOA和PFOS的平均浓度分别为25 ng·L⁻¹、 $32K_d = C_s/C_w$ 11 ng·L⁻¹,下游河段分别为 394 ± 128 ng·L⁻¹、 114 ± 19 ng·L⁻¹.欧洲的多瑙河^[11]也发现了PFCs的存在,PFOS、PFOA浓度较高,最高为37 ng·L⁻¹、21 ng·L⁻¹.Yeung等^[12]调查了印度恒河中20种PFCs,其中PFOS是浓度最高的污染物.我国的珠江、长江、长江三峡库区江水以及松花江水中普遍存在PFOS和PFOA污染^[13].海洋被认为是环境中PFCs的归趋之一^[14].Theobald等^[15]调查了北海中PFCs的污染水平,PFOA和PFOS是主要污染物,浓度范围分别为0.055—9.0 ng·L⁻¹,0.037—7.93 ng·L⁻¹.此外,在我国的东部沿海、南海等水域均发现存在PFCs污染.但是,我国对全氟化合物的研究起步较晚,关于国内各环境介质中全氟化合物的污染特征和空间分布规律的研究还比较欠缺,特别是山东地区湿地水系中PFOA和PFOS的浓度分布状况鲜有报道,因此急需对这些方面开展调查研究.

湿地是水陆生态系统之间的过渡性区域,生态多样性丰富,同时具有调节径流、控制污染、调节气候的作用.山东省湿地面积广阔,全省湿地总面积173.75万公顷,占全省国土面积的11.09%,居全国第7位.其中,近海与海岸湿地72.85万公顷,居全国第1位,海岸线全长3024.4公里,居全国第二位;湖泊湿地6.26万公顷,其中,南四湖作为山东省最大的淡水湖泊和重要的饮用水源地,同时也南水北调东线工程主要调蓄枢纽之一,承载着蓄洪、灌溉、水运、控制污染等重要功能.但是,近年来随着工业的发展和城

市化程度的提高,密集的人类活动,例如水产养殖、工业废水排放以及海洋工业的兴起,导致河流、湖泊、浅海海域污染严重,人类健康和社会经济发展受到影响.因此,保护湿地的生态安全对于山东省社会经济可持续发展具有重要意义.

本研究选取山东省内典型的淡水湿地南四湖和东部沿海地区海岸湿地为研究对象,研究山东省典型湿地水和沉积物样品中 PFOA 和 PFOS 含量状况与空间分布,进行初步生态风险评估,旨在为山东省典型湿地的水环境治理和新型持久性污染物防控提供重要的基础数据,也为我国其他沿海地区和湿地城市的环境污染防治与环境质量改善提供借鉴.

1 材料与方法 (Material and methods)

1.1 样品采集

2017 年 5 月,在南四湖流域(N1—N20)及山东省东部沿海地区浅海海域(S1—S20)采集表层水和沉积物样品,共设 40 个采样点,样品编号及采样点空间分布状况如图 1 所示.用 5L 的有机玻璃采水器采集河水 0—20 cm 的表层水.用 Whatman 玻璃纤维滤膜(1.2 μm)对采集的所有水样进行过滤,目的是去除水体中的悬浮颗粒物,过滤的水样装入事先用去离子水和甲醇润洗过的高密度聚乙烯(HDPE)瓶.采样过程中用超纯水做样品空白,与所采集的水样做同步预处理.沉积物采集 0—15 cm 的样品,收集于酸洗过的聚乙烯塑料袋中,迅速置于-4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中保存并运回实验室.为了防止 PFCs 污染,在采样、预处理及实验过程中严禁接触和使用含聚氟的任何材料和实验器皿.

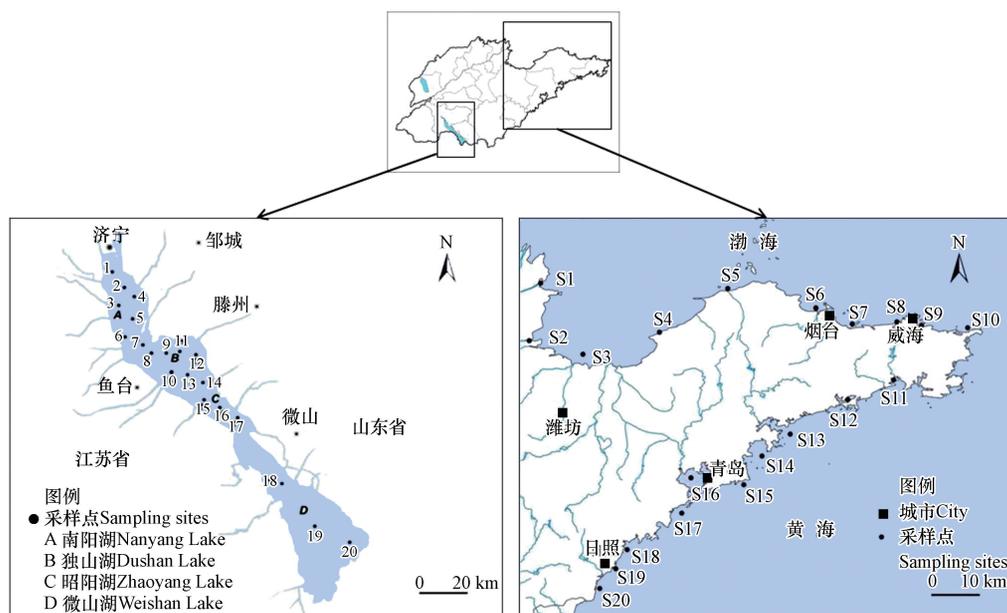


图 1 采样点位置示意图

Fig.1 Schematic graph of the sampling sites

1.2 试剂与材料

(1) 试剂和仪器

超高效液相色谱质谱联用仪(UPLC-MS/MS, Waters Acquity UPLC-Quattro Premier XE 型),弱阴离子交换柱(WAX 柱, Qasis[®] WAX, 6 cc, 150 mg, 30 μm), Waters BEH-C18 的色谱柱(2.1 mm \times 50 mm, 1.7 μm Agilent 聚丙烯液相小瓶(1mL),氮吹仪(Organomation Associates 公司,加拿大),玻璃纤维滤膜(1.2 μm , Whatman 公司),Amberlite XAD-2 树脂(Supleco,美国),Milli-Q A10 去离子水发生器(美国 Millipore 公司).

全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctanesulfonic acid, PFOS)和内标物[¹³C₄]PFOS、[¹³C₄]PFOA.上述试剂全部购自加拿大 Wellington 公司,纯度均大于 98%;甲醇(美国

Tedia 公司,为色谱纯级);氨水(25%,比利时 Acros 公司)为优级纯。

(2) 仪器及测试条件

Waters BEH-C18 的色谱柱(2.1 mm×50 mm, 1.7 μm);流动相 A 为含 2 mmol 乙酸铵的水和甲醇混合液(98:2);流动相 B 为含 2 mmol 乙酸铵的甲醇溶液;色谱柱的温度为 40 °C,流速为 0.30 mL·min⁻¹;进样量为 5 μL。

电喷雾离子源,负离子扫描(ESI⁻);多反应监测(MRM)模式;碰撞气(Ar)流速:0.18 mL·min⁻¹;辅助气(N₂)流速:10 mL·min⁻¹;雾化温度:380 °C;离子源温度:120 °C。

1.3 样品前处理

水样预处理:依次用 4mL 氨水(0.1%)的甲醇溶液、4 mL 甲醇、4 mL 水进行活化,然后向 1.0L 已经过滤的水样中加入 10 ng 相应内标并摇匀,将上述加内标的水样以 1.0 mL·min⁻¹的速度流过 WAX 小柱,使待测污染物吸附在 WAX 小柱上。过滤完毕后,用 4 mL 浓度为 25 mmol·L⁻¹的醋酸盐缓冲液(pH=4)冲洗 WAX 小柱,然后将该小柱离心除去残留的水,用 4 mL 甲醇和含 4 mL 0.1%氨水的甲醇溶液对目标化合物进行洗脱,洗脱液经氮吹后,用流动相定容至 1.0 mL,最后,采用 UPLC-MS/MS 测定 2 种化合物的质量浓度。

沉积物样品处理:将沉积物样品置于冷冻干燥机内干燥后,采用超声辅助萃取。取 1 g 土样置于聚丙烯管 A 中,加入 2 ng 上述内标,60 °C 超声振荡 20 min,3000 r·min⁻¹离心 10 min,取上清液置于另一聚丙烯管 B 中;沉淀中加入 5 mL 甲醇/1%乙酸溶液(9:1 体积比),60 °C 超声振荡 20 min,3000 r·min⁻¹离心 10 min,取上清液置于 B 管,重复上述步骤两次。合并上清液于 B 管中,通过 WAX 小柱进行固相萃取,最后采用 UPLC-MS/MS 分析。

1.4 质量保证与控制

实验全过程以超纯水进行全程空白对照,实验所用器皿均为聚丙烯材质,所有实验器具使用前均用甲醇和超纯水进行洗涤。对样品进行回收率分析测试。分析结果显示,水样中各待测物的加标回收率为 79.95%—110.36%,相对标准偏差范围为 3.4%—7.1%。沉积物中各待测物的加标回收率为 75.68%—115.26%,相对标准偏差范围为 5.3%—8.6%。

1.5 数据统计

本文应用 SPSS 13.0、EXCEL2016 等软件对实验数据进行分析。

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 水体中 PFOA 和 PFOS 的浓度水平和分布特征

山东省典型湿地水体中 PFOA 和 PFOS 的含量状况如表 1、图 2A 所示。全部水样中均检测出 PFOA、PFOS,检出率达到 100%,总量浓度范围为 10.98—110.00 ng·L⁻¹,平均值为 55.49 ng·L⁻¹,表明山东省典型湿地中均有 PFOA、PFOS 污染。其中 PFOA 的浓度范围为 10.49—84.6 ng·L⁻¹,平均值为 48.47 ng·L⁻¹;PFOS 的浓度范围为 0.49—25.4 ng·L⁻¹,平均值为 7.02 ng·L⁻¹。

南四湖流域表层水中 PFCs 的含量高于东部沿海地区,PFOA 和 PFOS 的浓度范围分别为 34.9—84.6 ng·L⁻¹和 0.49—1.79 ng·L⁻¹。南四湖自上而下依次为南阳湖、昭阳湖、独山湖和微山湖,在独山湖和微山湖之间于上世纪 60 年代修建了一条水坝,把南四湖分为上级(包括南阳湖、昭阳湖和独山湖)和下级(包括微山湖)两个湖区。研究表明,上级湖区水中 PFOA 和 PFOS 的浓度明显高于下级湖区,特别是独山湖区(N9-N13)浓度最高。济宁、枣庄、菏泽等周边城市大量工农业废污水通过入湖河流汇入到南四湖,这对湖水环境造成了严重的影响;此外,南四湖的水流由上级湖区流向下级湖区,在此过程中,污染物会产生稀释扩散等一系列过程;所以,这些原因可能导致上级湖区水中 PFOS 和 PFOA 的浓度明显高于下级湖区。而近年来,南四湖流域周边地区工业发展迅速,特别是印染业、电子工业、冶金业、制陶工业、采矿业等工业发展尤为突出,大量的工业废水通过入湖河流排入南四湖,这可能是导致南四湖污染物浓度较高的主要原因,因此工业废水排放是南四湖中 PFOA 和 PFOS 污染最重要的直接来源;南四湖也是周边城市和农村地区生活污水的主要纳污水体,所以,生活污染源也是南四湖 PFOS 和 PFOA 污

染的重要原因.上级湖区水产养殖业发达,特别是独山湖,这些都导致了南四湖水体环境 PFOS 和 PFOA 的污染.

表 1 山东省典型湿地表层水和沉积物中 PFOA 和 PFOS 的含量水平

Table 1 PFOS and PFOA concentrations in water and sediments samples from typical wetlands of Shandong Province

地点 Location	采样点数 Sample number	化合物 Compounds	水体 Water/(ng·L ⁻¹)			沉积物 Sediment/(ng·g ⁻¹)		
			最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean	最小值 Minimum	最大值 Maximum	平均值 Mean
南四湖	20	PFOA	34.90	84.60	61.38	0.11	0.44	0.25
		PFOS	0.49	1.79	1.13	0.17	0.83	0.42
		PFCs	35.39	86.39	62.51	0.28	1.27	0.66
东部沿海	20	PFOA	10.49	61.64	35.56	0.09	2.76	1.25
		PFOS	4.20	25.40	12.91	0.21	5.25	2.16
		PFCs	14.69	87.04	48.47	0.30	8.01	3.41
合计	40	PFOA	10.49	84.60	48.47	0.09	2.76	0.75
		PFOS	0.49	25.40	7.02	0.17	5.25	1.29
		PFCs	10.98	110.00	55.49	0.26	8.01	2.04

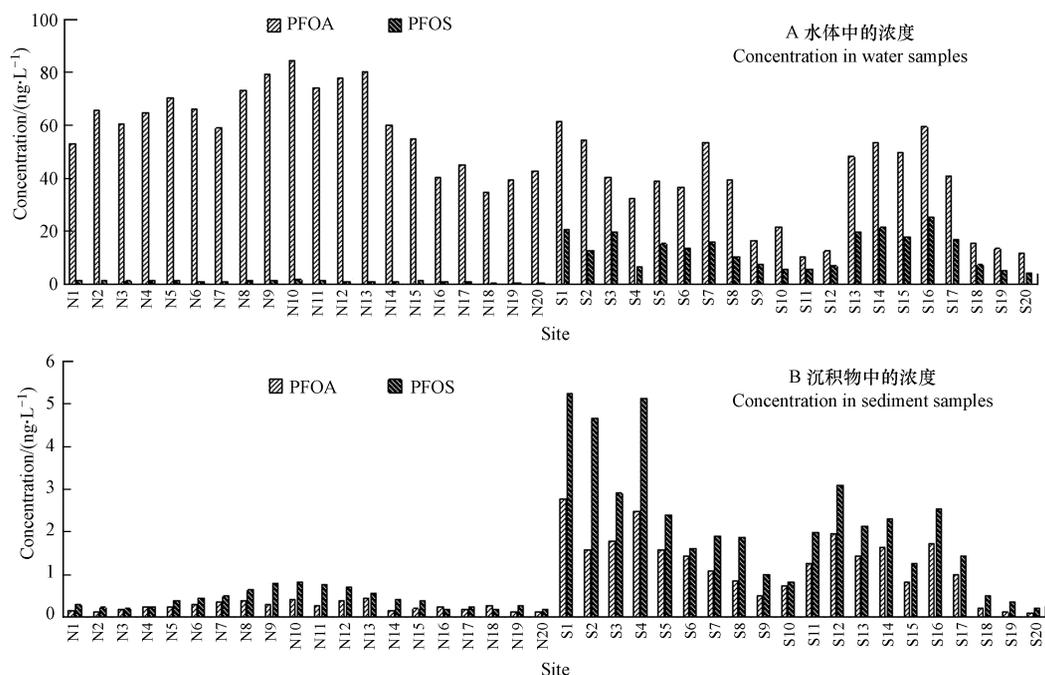


图 2 山东省典型湿地水和沉积物中 PFOS 和 PFOA 的空间分布状况

Fig.2 Spatial distribution of PFOA and PFOS in water and sediments samples from typical wetlands of Shandong province

东部沿海地区水体环境中 PFOA 和 PFOS 的浓度范围分别为 10.49—61.64 ng·L⁻¹ 和 4.20—25.40 ng·L⁻¹,平均值分别为 35.56 ng·L⁻¹ 和 12.91 ng·L⁻¹.由于青岛市是中国重要的经济中心、国家沿海重要中心城市,工业化和城市化水平较高,大量工业企业环绕在胶州湾沿岸,如造船业,印染业,电路板制造业,汽车工业,电镀业,电池制造业以及机械制造业非常发达.大量的城市径流、工业和生活废水排放是造成 S16 采样点处污染物浓度较高的主要原因.S1 采样点靠近黄河河口,PFOA 和 PFOS 在黄河的搬运作用下不断流向 S1,最终汇入渤海湾.因此,S1 采集的水样中 PFOA 和 PFOS 浓度远远高于其他采样点.另外,S2、S7、S13、S14 采样点的污染物浓度也相对较高,这些地方临近城市或河口,易受工业废水和城市生活污水排放的影响.而 S9—S12、S18—S20 采样点位于日照和威海,城市的工业化和城市化程度较低导致污染含量较低,最低点位于 S20 采样点.因此,工业废水和生活污水排放等其他人类活动是

造成东部沿海地区 PFOA 和 PFOS 污染的主要原因。

总体来说,山东省典型湿地中南四湖流域污染物浓度高于东部沿海,工业废水和城市污水排放是造成污染物浓度较高的主要原因;而沿海地区中青岛、烟台、东营、潍坊周边区域的污染物浓度相对较高,主要是由于这些地区工业化和城市化发展水平较高。

2.2 沉积物中 PFOA、PFOS 的含量状况和分布特征

山东省典型湿地沉积物各采样点均检测到了 PFOA 和 PFOS, PFCs 总量浓度范围为 0.26—8.01 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均值为 2.04 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中 PFOA 和 PFOS 的浓度范围分别为 0.09—2.76 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.17—5.25 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 。沉积物中 PFOA 和 PFOS 浓度明显低于水体,并且沉积物中 PFOS 的浓度大于 PFOA。水和沉积物中 PFOA 和 PFOS 的污染与分布特征差异除了源于污染物自身的性质以外,还可能与沉积物本身的性质及沉积物界面反应过程的差异有关,关于这方面的研究还需进一步探讨。

南四湖流域沉积物中 PFOA 和 PFOS(平均值)浓度范围分别为 0.11—0.44 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.25 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 0.17—0.83 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.42 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 同水样中的分析结果一致,上游污染物浓度高于下游。东部沿海地区沉积物中 PFOA 和 PFOS 的浓度范围分别为 10.49—61.64 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 4.20—25.40 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, S1 的浓度最高, S20 的浓度最低(图 2B)。此外,含量相对较高的点为 S2、S4、S12、S13、S16,反之 S9、S10、S18、S19 则含量较低。沉积物中 PFOA 和 PFOS 的空间分布趋势和水体中相同,青岛、东营、烟台地区含量高,威海、日照含量较低。与其他研究相比,本文中 PFOA 和 PFOS 在沉积物中的含量高于渤海和黄海,这说明了从近海沿岸到远洋污染物的含量逐渐降低^[16]。

2.3 山东省典型湿地中 PFOA 和 PFOS 的含量水平对比

本研究中,山东省典型湿地表层水中 PFOA 和 PFOS 的质量浓度范围分别为 10.49—84.6 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.49—25.4 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 均值为 48.47 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 7.02 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。与国内外其他地区水体相比(表 2), PFOA 在山东省典型湿地中的整体污染水平低于日本的 Tama 和 Yodo 河^[30]、我国的长江上海段^[17]、汉江武汉段^[18]、钱塘江杭州段^[23] 以及东湖^[27], 高于美国 Great Lakes^[31]、法国 Orge 河^[33] 以及我国的辽河^[20]、珠江^[21]、松花江^[24]、黄河山西段^[19]; PFOS 含量低于德国莱茵河^[34]、新加坡滨海湾流域^[36] 以及我国的东湖^[27] 和汉江武汉段^[18], 高于辽河^[20]、珠江^[21]、海河^[22]、黄河山西段^[19] 以及钱塘江杭州段^[23], 与法国 Orge 河^[33] 以及我国温州近海海域^[29]、汾河流域太原段^[25] 大致相当。沉积物中 PFOA 和 PFOS 的质量浓度范围分别为 0.09—2.76 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.17—5.25 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 低于长江入海口^[39]、汾河流域太原段^[25]、香港水域^[42], 与西班牙瓦伦西亚^[44] 以及我国的天津^[41]、海河^[22] 大致相当。因此,总体上处于中等污染水平。

南四湖流域表层水体中 PFOA 和 PFOS 的浓度范围分别为 34.90—84.60 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.49—1.79 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 与国内外其他河流或湖泊相比, PFOA 的含量仅低于日本的 Tama 和 Yodo 河^[30] 和我国长江上海段^[17]、汉江武汉段^[18]、钱塘江杭州段^[23] 以及东湖^[27], 但 PFOS 的含量除了与我国黄河山西段^[19]、钱塘江杭州段^[23] 以及大连湾^[28] 大致相当外,均低于表 2 中国内外其他河流或湖泊的含量水平,这说明相比于 PFOS,南四湖流域水体受 PFOA 的污染程度更重,且处于较高污染水平。而沉积物中 PFOA 和 PFOS 的浓度范围为 0.11—0.44 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.17—0.83 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 低于我国天津^[41]、海河^[22]、汾河流域太原段^[25], 污染水平较低。

东部沿海水体中 PFOA 和 PFOS 的浓度范围分别为 10.49—61.64 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 4.20—25.40 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 与国内外其他海域相比,山东省东部沿海两种污染物的含量高于大连湾^[28] 和韩国沿海区域^[35], 但低于东京湾^[35], 并且山东省东部沿海中 PFOA 和 PFOS 的污染水平要比位于远海水域的大西洋、太平洋^[35] 高得多。东部沿海地区沉积物中 PFOA 和 PFOS 的浓度范围分别为 0.09—2.76 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 0.21—5.25 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 均高于表中所示的其他海域,但低于我国长江入海口^[39]、汾河流域太原段^[25], 这说明山东省东部沿海地区沉积物中 PFOA 和 PFOS 的污染水平较高。

2.4 分配特征及影响因素

分配系数 K_d 是表征污染物在沉积物和水体之间分配特征和环境归宿的一个重要的参数。分配系数数值越大,越容易被沉积物吸附。有机化合物在水和沉积物之间的分配系数用如下公式来计算:

$$K_d = C_s / C_w$$

式中, C_s 和 C_w 分别表示有机污染物在沉积物和水体中的浓度。

表2 国内外水体和沉积物中 PFOA 和 PFOS 的浓度比较

Table 2 Global comparison of PFOS and PFOA concentrations in water and sediments samples

样品 Sample	类型 Type	地点 Location	全氟辛酸羧酸 PFOA	全氟辛酸磺酸 PFOS	参考文献 Reference				
水体/(ng·L ⁻¹)	国内	河流湖泊	长江上海段	22—260	0.62—14	[17]			
			汉江武汉段	ND—256	ND—88.9	[18]			
			黄河山西段	0.93	2.7	[19]			
			辽河	ND—27.9	ND—6.6	[20]			
			珠江	0.71—8.7	0.52—11	[21]			
			海河	4.4—42	2.0—7.6	[22]			
			钱塘江杭州段	0.59—538	ND—2.48	[23]			
			松花江	0.02—2.68	0.06—8.04	[24]			
			汾河流域太原段	2.49—4.79	3.54—16.23	[25]			
			太湖梅梁湾	7.26—15.57	3.47—8.06	[26]			
			东湖	15.8—158	9.06—132	[27]			
			海域	大连湾	0.17—38	<0.1—2.3	[28]		
				温州近海海域	<1.0—23.66	<1.0—31.36	[29]		
	国外	河流湖泊	日本 Tama 和 Yodo 河	7.9—110	<5.2—10	[30]			
			美国 Great Lakes	0.244—7.160	0.095—9.484	[31]			
			加拿大 Highland Creek	2.2—7.9	2.1—6.5	[32]			
			法国 Orge 河	8.6—10	15.2—19.6	[33]			
			德国莱茵河	1—10	8—100	[34]			
		海域	东京湾	1.8—192	0.338—57.7	[35]			
			韩国沿海区域	0.24—11	0.04—2.5	[35]			
			新加坡滨海湾流域	5—31	1—156	[36]			
			太平洋	0.015—0.062	0.0011—0.02	[35]			
			大西洋中部	0.1—0.439	0.037—0.073	[35]			
			沉积物/(ng·g ⁻¹)	国内	河流湖泊	岷江	ND—0.491	ND—0.287	[37]
						太湖	<0.02—0.52	0.06—0.31	[20]
						辽河	0.02—0.18	0.04—0.48	[20]
						红枫湖, 贵州	0.07—0.51	ND—0.16	[38]
长江入海口	ND	72.9—536.7				[39]			
黄浦江, 上海	0.20—0.64	ND—0.46				[40]			
珠江, 广州	0.09—0.29	ND—3.1				[40]			
海河、大沽河、陈台子河 天津段, 天津	ND—1.5	ND—4.3				[41]			
海河	0.9—3.7	1.8—7.3				[22]			
汾河流域太原段	1.94—3.54	7.77—51.22				[25]			
海域	香港水域	ND—2.9	2.6—30.7	[42]					
国外	河流湖泊	法国 Orge 河	<0.07	4.3	[33]				
		德国 罗特美因河	0.018—0.068	0.072—0.31	[43]				
		西班牙瓦伦西亚	0.004—1.24	0.1—4.80	[44]				
	海域	德国 北海湾	0.079—1.575	0.038—2.425	[45]				
		日本 东京湾	0.12—0.45	0.45—1.79	[46]				
		美国 旧金山海湾	ND—0.39	ND—3.76	[47]				

山东省典型湿地水和沉积物体系中 PFOA 和 PFOS 的分配系数计算结果如表 3 所示. PFOA 和 PFOS 的 $\lg K_d$ 值范围分别为 0.30—2.19 和 1.70—2.89, 平均值为 1.04 和 2.34. 与其它研究相比, 本研究中 PFOS 的 $\lg K_d$ 值高于洛特河^[43] (1.20—1.60), 低于海河^[22] (2.80—3.50), 与滇池^[48] (1.28—2.37) 大致相当. PFOA 的 $\lg K_d$ 值高于洛特河^[43] (0.28 ± 0.13)、滇池^[48] (1.27 ± 0.40), 与海河^[22] (2.10 ± 0.40) 大致相当, 这表明不同区域的分配系数显著不同. 在本研究区域 PFOS 的分配系数数值更大, 这说明了沉积物对

PFOS 的亲合力大于 PFOA.此外,固液平衡状态的差异可能也是导致分配系数不同的原因.

表 3 山东省典型湿地水和沉积物体系中 PFOA 和 PFOS 的分配系数 $\lg K_d$ ($L \cdot kg^{-1}$)
Table 3 $\lg K_d$ ($L \cdot kg^{-1}$) at sediment-water interface from typical wetlands of Shandong province

采样点 Site	全氟辛酸羧酸 PFOA	全氟辛烷磺酸 PFOS	采样点 Site	全氟辛酸羧酸 PFOA	全氟辛烷磺酸 PFOS
N1	0.45	2.36	S1	1.65	2.41
N2	0.30	2.22	S2	1.46	2.57
N3	0.47	2.20	S3	1.65	2.17
N4	0.57	2.21	S4	1.88	2.89
N5	0.49	2.45	S5	1.61	2.20
N6	0.63	2.66	S6	1.59	2.08
N7	0.77	2.68	S7	1.30	2.08
N8	0.72	2.62	S8	1.33	2.25
N9	0.56	2.68	S9	1.49	2.11
N10	0.70	2.67	S10	1.53	2.16
N11	0.56	2.79	S11	2.07	2.53
N12	0.70	2.77	S12	2.19	2.65
N13	0.74	2.80	S13	1.47	2.04
N14	0.40	2.56	S14	1.48	2.03
N15	0.54	2.50	S15	1.22	1.84
N16	0.75	2.26	S16	1.46	2.00
N17	0.58	2.42	S17	1.38	1.93
N18	0.87	2.51	S18	1.13	1.83
N19	0.45	2.62	S19	0.91	1.81
N20	0.48	2.54	S20	0.89	1.70

2.5 环境风险评价

全氟化合物的生态风险逐步成为环境毒理学领域研究的热点问题.本研究采用熵值法,对山东省典型湿地水环境 PFOA 和 PFOS 的生态风险进行初步研究.将水环境中实测的污染物浓度值 (MEC) 与预测无效应浓度值 (PNEC) 相比,得到风险熵值 (RQ).RQ 值若大于 1,则存在潜在生态风险,RQ 值越大,风险越高^[49].

我国尚无 PFOA 和 PFOS 的环境参考值,本研究参考国外相关文献的研究结果水质标准评估采用急性基准浓度 (CMC) 和慢性基准浓度 (CCC).PFOA 与 PFOS 的急性基准浓度和慢性基准浓度分别为 $45.54 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $3.52 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $3.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[50].欧盟针对水生生物给出了 PFOS 的环境质量标准 (EQS) 为 $0.21 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,PFOA ($20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) 的年平均环境质量标准值 (AA-EQS) 则参考 Valsecchi 等的研究^[51].

各采样点水样中 PFOA 和 PFOS 的 RQ 值的计算结果见表 4.结果表明,PFOA 和 PFOS 的 RQ 值远远低于水生生物的 CCC 浓度,基于 AA-EQS 的 PFOA 和基于 EQS 的 PFOS 的 RQ 值大于 1,表明 PFOA 和 PFOS 对水生生物和野生鸟类具有潜在生态风险,且 PFOS 的风险较高.此外,新泽西环境保护局根据非癌变和百万分之一的致癌率,设定了水中 PFOA 含量低于 $40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准.南四湖流域作为华北平原上最大的淡水湖和南水北调东线工程的重要水源蓄积区,水样中 PFOA 浓度的平均值大于 $40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$,说明 PFOA 存在潜在生态风险,因此对于 PFCs 污染的防治与治理应引起足够重视.另外,由于 PFCs 的生物富集性以及沿食物链的放大效应,其生态风险也应引起足够重视,并需要进行更深入的研究.

表4 山东省典型湿地中PFOA和PFOS的风险熵值

Table 4 Risk quotients of PFOA and PFOS in the typical wetlands of Shandong province

采样点 Site	全氟辛酸羧酸 PFOA				采样点 Site	全氟辛酸磺酸 PFOS					
	MEC/CCC	MEC/AA-EQS	MEC/CCC	MEC/AA-EQS		MEC/CCC	MEC/EQS	MEC/CCC	MEC/EQS		
N1	1.51×10 ⁻⁵	2.66	S1	1.75×10 ⁻⁵	3.08	N1	4.92×10 ⁻⁶	5.86	S1	8.22×10 ⁻⁵	97.81
N2	1.87×10 ⁻⁵	3.30	S2	1.54×10 ⁻⁵	2.72	N2	5.28×10 ⁻⁶	6.29	S2	5.02×10 ⁻⁵	59.81
N3	1.72×10 ⁻⁵	3.04	S3	1.14×10 ⁻⁵	2.02	N3	4.76×10 ⁻⁶	5.67	S3	7.80×10 ⁻⁵	92.86
N4	1.84×10 ⁻⁵	3.25	S4	9.23×10 ⁻⁶	1.62	N4	5.68×10 ⁻⁶	6.76	S4	2.62×10 ⁻⁵	31.14
N5	2.00×10 ⁻⁵	3.53	S5	1.11×10 ⁻⁵	1.95	N5	5.56×10 ⁻⁶	6.62	S5	6.12×10 ⁻⁵	72.86
N6	1.88×10 ⁻⁵	3.32	S6	1.04×10 ⁻⁵	1.84	N6	3.92×10 ⁻⁶	4.67	S6	5.36×10 ⁻⁵	63.81
N7	1.67×10 ⁻⁵	2.95	S7	1.52×10 ⁻⁵	2.68	N7	4.12×10 ⁻⁶	4.90	S7	6.32×10 ⁻⁵	75.24
N8	2.08×10 ⁻⁵	3.66	S8	1.12×10 ⁻⁵	1.98	N8	6.08×10 ⁻⁶	7.24	S8	4.20×10 ⁻⁵	50.00
N9	2.25×10 ⁻⁵	3.96	S9	4.66×10 ⁻⁶	0.82	N9	6.52×10 ⁻⁶	7.76	S9	3.04×10 ⁻⁵	36.19
N10	2.40×10 ⁻⁵	4.23	S10	6.14×10 ⁻⁶	1.08	N10	7.16×10 ⁻⁶	8.52	S10	2.28×10 ⁻⁵	27.14
N11	2.11×10 ⁻⁵	3.72	S11	2.98×10 ⁻⁶	0.52	N11	4.92×10 ⁻⁶	5.86	S11	2.34×10 ⁻⁵	27.81
N12	2.21×10 ⁻⁵	3.90	S12	3.57×10 ⁻⁶	0.63	N12	4.64×10 ⁻⁶	5.52	S12	2.74×10 ⁻⁵	32.57
N13	2.28×10 ⁻⁵	4.01	S13	1.37×10 ⁻⁵	2.41	N13	3.56×10 ⁻⁶	4.24	S13	7.84×10 ⁻⁵	93.33
N14	1.71×10 ⁻⁵	3.01	S14	1.53×10 ⁻⁵	2.69	N14	4.52×10 ⁻⁶	5.38	S14	8.60×10 ⁻⁵	102.38
N15	1.57×10 ⁻⁵	2.76	S15	1.41×10 ⁻⁵	2.49	N15	4.92×10 ⁻⁶	5.86	S15	7.16×10 ⁻⁵	85.24
N16	1.15×10 ⁻⁵	2.03	S16	1.69×10 ⁻⁵	2.97	N16	3.76×10 ⁻⁶	4.48	S16	1.02E-04	120.95
N17	1.28×10 ⁻⁵	2.26	S17	1.16×10 ⁻⁵	2.04	N17	3.52×10 ⁻⁶	4.19	S17	6.76×10 ⁻⁵	80.48
N18	9.91×10 ⁻⁶	1.75	S18	4.46×10 ⁻⁶	0.79	N18	2.12×10 ⁻⁶	2.52	S18	2.92×10 ⁻⁵	34.76
N19	1.11×10 ⁻⁵	1.96	S19	3.81×10 ⁻⁶	0.67	N19	2.52×10 ⁻⁶	3.00	S19	2.12×10 ⁻⁵	25.24
N20	1.21×10 ⁻⁵	2.14	S20	3.35×10 ⁻⁶	0.59	N20	1.96×10 ⁻⁶	2.33	S20	1.68×10 ⁻⁵	20.00

3 结论 (Conclusion)

山东省典型湿地水和沉积物中普遍存在PFOA、PFOS污染。其中南四湖流域表层水中污染物的含量高于东部沿海地区；在同一采样点，水中PFOA的浓度高于PFOS，沉积物中PFOS的浓度高于PFOA，工业污水排放是PFOS和PFOA的主要污染源；东部沿海地区中青岛、烟台、东营、潍坊的污染物浓度相对较高，与这些地区工业化和城市化发展水平较高，工业废水和城市生活污水的密集排放有关。与国内外其他地区相比，山东省典型湿地中PFOA和PFOS污染处于较高水平，其中PFOA污染更为严重。分配系数的计算结果显示，PFOS的 $\lg K_d$ 值大于PFOA，表明沉积物对PFOS的亲合力更大；不同区域之间的分配系数存在差异。采用熵值法对山东省典型湿地中PFOA和PFOS进行风险评估结果表明，该研究区域PFOA和PFOS可能存在一定的生态风险，且PFOS的风险较高。南四湖流域PFOA的浓度相对较高，应引起有关部门的重视，并对其环境和生态效应开展更加深入系统的研究。

参考文献 (References)

- [1] PAUL A G, JONES K C, SWEETMAN A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 43(2): 386-392.
- [2] XIE Y, YANG Q, NELSON B D, et al. The relationship between liver peroxisome proliferation and adipose tissue atrophy induced by peroxisome proliferator exposure and withdrawal in mice[J]. *Biochemical Pharmacology*, 2003, 66(5): 749-756.
- [3] CHANG S C, EHRESMAN D J, BJORK J A, et al. Gestational and lactational exposure to potassium perfluorooctanesulfonate (K+PFOS) in rats: Toxicokinetics, thyroid hormone status, and related gene expression[J]. *Reproductive Toxicology*, 2009, 27(3): 319-330.
- [4] GIESY J P, NALIE J E, KHIM J S, et al. Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 202: 1-52.

- [5] OLSEN G W, BURRIS J M, MANDEL J H, et al. Serum perfluorooctane sulfonate and hepatic and lipid clinical chemistry tests in fluorochemical production employees[J]. *Journal of Occupational Environmental Medicine*, 1999, 41(9):799-806.
- [6] NAILE J E, KHIM J S, WANG T, 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.
- [7] 王亚韡, 蔡亚岐, 江桂斌. 斯德哥尔摩公约新增持久性有机污染物的一些研究进展[J]. *中国科学:化学*, 2010, 40(2):99-123.
WANG Y W, CAI Y Q, JIANG G B. Research processes of persistent organic pollutants (POPs) newly listed and candidate POPs in Stockholm Convention[J]. *Science China Chemistry*, 2010, 40(2):99-123 (in Chinese).
- [8] ZHAO Y G, WAN H T, LAW A Y, 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.
- [9] WU Y, WANG Y, LI J, et al. Perfluorinated compounds in seafood from coastal areas in China[J]. *Environment International*, 2012, 42(1):67-71.
- [10] HANSEN K J, JOHNSON H O, ELDRIDGE J S, et al. Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(8):1681-1685.
- [11] CLARA M, GANS O, WEISS S, et al. Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: An Austrian case study[J]. *Water Research*, 2009, 43(18):4760-4768.
- [12] YEUNG L W Y, YAMASHITA N, TANIYASU S, et al. A survey of perfluorinated compounds in surface water and biota including dolphins from the Ganges River and in other waterbodies in India[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(1):55-62.
- [13] 崔歆, 杨琳, 刘爽, 等. 持久性环境污染物全氟辛烷磺酸和全氟辛酸的污染现状研究进展[J]. *环境与职业医学*, 2010, 27(8):505-508.
CUI X, YANG L, LIU S, et al. Current situation of the pollution from persistent environmental contaminants perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate[J]. *Journal of Environmental & Occupational Medicine*, 2010, 27(8):505-508(in Chinese).
- [14] PREVEDOUROS K, COUSINS I T, BUCK R C. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40:32-44.
- [15] 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 & Pollution Research*, 2011, 18(7):1057-1069.
- [16] GAO Y, FU J, ZENG L, et al. Occurrence and fate of perfluoroalkyl substances in marine sediments from the Chinese Bohai Sea, Yellow Sea, and East China Sea[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 194(1):60-68.
- [17] SO M K, MIYAKE Y, YEUNG W Y, et al. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(11):2085-2095.
- [18] WANG B, CAO M, ZHU H, et al. Distribution of perfluorinated compounds in surface water from Hanjiang River in Wuhan, China[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(3):468-473.
- [19] 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(1):37-46.
- [20] YANG L, ZHU L, LIU Z. Occurrence and partition of perfluorinated compounds in water and sediment from Liao River and Taihu Lake, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(6):806-814.
- [21] ZHANG Y, LAI S, ZHAO Z, et al. Spatial distribution of perfluoroalkyl acids in the Pearl River of Southern China[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(8):1519-1525.
- [22] LI F, SUN H, HAO Z, et al. Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagu Drainage Canal in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(2):265-271.
- [23] 张明, 唐坊良, 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).
- [24] 刘刘冰, 金一和, 于棋麟, 等. 松花江水系江水中全氟辛烷磺酸和全氟辛酸污染现状调查[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(3):480-486.
LIU B, JIN Y H, YU Q L, et al. Investigation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) pollution in the surface water of the Songhua River[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(3):480-486(in Chinese).
- [25] 东口朋宽, 史江红, 张晖, 等. 汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征[J]. *环境科学*, 2013, 34(11):4211-4217.
DONG K P K, SHI J H, ZHANG H, et al. Distribution of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in water and the sediment in Fenhe River, Shanxi Province[J]. *Environmental Science*, 2013, 34(11):4211-4217(in Chinese).
- [26] 张大文, 王冬根, 张莉, 等. 太湖梅梁湾全氟化合物污染现状研究[J]. *环境科学学报*, 2012, 32(12):2978-2985.
ZHANG D W, WANG D G, ZHANG L, et al. A study on the perfluorinated compounds pollution in Meiliang Bay, Taihu Lake[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(12):2978-2985(in Chinese).
- [27] 陈静, 王琳玲, 朱湖地, 等. 东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征[J]. *环境科学*, 2012, 33(8):2586-2591.
CHEN J, WANG L L, ZHU H D, et al. Spatial distribution of perfluorooctanoic acids and perfluorinate sulphonates in surface water of East Lake[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(8):2586-2591(in Chinese).
- [28] 薛欢欢, 丁光辉, 张楠楠, 等. 大连湾表层海水全氟烷基化合物污染水平及分布研究[J]. *海洋环境科学*, 2018, 37(2):252-257.

- XUE H H, DING G H, ZHANG N N, et al. Study on pollution level and distribution of perfluoroalkyl substances in surface seawater of Dalian bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2018, 37(2):252-257(in Chinese).
- [29] 赵淑江, 曹培, 朱诚侃, 等. 温州近海海域海水及滩涂沉积物中 PFOS 和 PFOA 污染特征分析[J]. *海洋环境科学*, 2012, 31(2):221-224.
- ZHAO S J, CAO P, ZHU C K, et al. Pollution characteristics of PFOS and PFOA in water and sediment samples from Wenzhou inshore[J]. *Marine Environmental Science*, 2012, 31(2):221-224(in Chinese).
- [30] SENTHILKUMAR K, OHI E, SAJWAN K, et al. Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2007, 79(4):427-31.
- [31] KANNAN K, TAO L, SINCLAIR E, et al. Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain[J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 2005, 48(4):559-566.
- [32] MEYER T, DE SILVA A O, SPENCER C, et al. Fate of perfluorinated carboxylates and sulfonates during snowmelt within an urban watershed[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19):8113-8119.
- [33] LABADIE P, CHEVREUIL M. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France)[J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2):391-397.
- [34] LANGE F T, WENZ M, SCHMIDT C K, et al. Occurrence of perfluoroalkyl sulfonates and carboxylates in German drinking water sources compared to other countries[J]. *Water Science & Technology A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2007, 56(11):151-158.
- [35] YAMASHITA N, KANNAN K, TANIYASU S, et al. A global survey of perfluorinated acids in oceans[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 51(8):658-668.
- [36] NGUYEN V T, REINHARD M, KARINA G Y. Occurrence and source characterization of perfluorochemicals in an urban watershed[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(9):1277-1285.
- [37] 孙静, 方淑红. 全氟化合物在岷江流域沉积物中的污染特征及生态风险评价[C].《2016 全国水环境污染控制与生态修复技术高级研讨会论文集》.
- SUN J, FANG S H. Pollution characteristics and risk assessment of perfluorinated compounds in sediments from Minjiang River Valley. The Paper Collection of 2016 National Advanced Seminar on Water Environment Pollution Control and Ecological Restoration Technique (in Chinese).
- [38] 刘琰, 江秋枫, 韩梅, 等. 红枫湖流域表层沉积物中全氟化合物的污染特征[J]. *环境科学研究*, 2015, 28(4):517-523.
- LIU Y, JIANG Q F, HAN M, et al. Contamination profiles of perfluorinated substances in surface sediments of Hongfeng Lake Basin[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(4):517-523(in Chinese).
- [39] GANG P, YOU C. Sediment-water distribution of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Yangtze River Estuary[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5):1363-1367.
- [40] JIA B, WEI L, LI L, et al. Perfluorinated compounds in urban river sediments from Guangzhou and Shanghai of China[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(2):123-130.
- [41] PAN Y, SHI Y, WANG J, et al. Pilot investigation of perfluorinated compounds in river water, sediment, soil and fish in Tianjin, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2011, 87(2):152-157.
- [42] MA R, SHIH K. Perfluorochemicals in wastewater treatment plants and sediments in Hong Kong[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5):1354-1362.
- [43] BECKER A M, GERSTMANN S, FRANK H. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main River, Bayreuth, Germany[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3):818-820.
- [44] PICO Y, BLASCO C, FARRÉ M, et al. Occurrence of perfluorinated compounds in water and sediment of L'Albufera Natural Park (València, Spain)[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2012, 19(4):946-957.
- [45] ZHAO L, ZHU L, YANG L, et al. Distribution and desorption of perfluorinated compounds in fractionated sediments[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(11):1390-1397.
- [46] ZUSHI Y, TAMADA M, KANAI Y, et al. Time trends of perfluorinated compounds from the sediment core of Tokyo Bay, Japan (1950s-2004)[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(3):756-763.
- [47] HIGGINS C P, FIELD J A, CRIDDLE C S, et al. Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(11):3946-3956.
- [48] ZHANG Y, WEI M, GUO C, et al. Determination and partitioning behavior of perfluoroalkyl carboxylic acids and perfluorooctanesulfonate in water and sediment from Dianchi Lake, China[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(11):1292-1299.
- [49] 赵建亮, 应光国, 魏东斌, 等. 水体和沉积物中毒害污染物的生态风险评价方法体系研究进展[J]. *生态毒理学报*, 2011, 6(6):577-588.
- ZHAO J L, YING G G, WEI D B, et al. Ecological risk assessment methodology of toxic pollutants in surface water and sediments: A review[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2011, 6(6):577-588(in Chinese).
- [50] YANG S, XU F, WU F, et al. Development of PFOS and PFOA criteria for the protection of freshwater aquatic life in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470-471(2):677-683.
- [51] VALSECCHI S, CONTI D, CREBELLI R, et al. Deriving environmental quality standards for perfluorooctanoic acid (PFOA) and related short chain perfluorinated alkyl acids[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 323(Pt A):84-98.