



农业资源与环境学报

CSCD 核心期刊
中文核心期刊
中国科技核心期刊

JOURNAL OF AGRICULTURAL RESOURCES AND ENVIRONMENT

欢迎投稿 <http://www.aed.org.cn>

京郊典型河流农用水中全氟化合物赋存特征、源解析及生态风险评估

赵源, 杨红菊, 温雅君, 肖志勇

引用本文:

赵源, 杨红菊, 温雅君, 肖志勇. 京郊典型河流农用水中全氟化合物赋存特征、源解析及生态风险评估[J]. 农业资源与环境学报, 2024, 41(2): 392–400.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2023.0221>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

北京市郊农田土壤中多环芳烃污染特征及风险评价

周洁, 张敬锁, 刘晓霞, 冯洋, 王鸿婷, 徐淑波, 庞博

农业资源与环境学报. 2019, 36(4): 534–540 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0203>

西藏一江两河流域中部地区土壤重金属生态风险评价

王伟鹏, 卢宏伟, 冯三三

农业资源与环境学报. 2020, 37(6): 970–980 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2019.0421>

杞麓湖径流区不同湿地沉积物重金属污染特征及潜在生态风险评价

浦江, 张翠萍, 刘淑娟, 杨小燕, 赵斌, 李淑英, 陆轶峰, 王媛媛, 周元清

农业资源与环境学报. 2021, 38(5): 755–763 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0484>

武清区典型蔬菜种植区土壤重金属的风险评估和空间分布特征

苏辉跃, 王璐, 钱欢, 韩玥江, 刘江川

农业资源与环境学报. 2021, 38(6): 1122–1131 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2021.0538>

利用整合分析方法探究我国不同土地利用类型区域河流硝酸盐的来源

张金兰, 蔺祖弘, 白文荣, 郇正来, 张婷婷, 林爱军, 肖勇

农业资源与环境学报. 2021, 38(5): 746–754 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0492>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

赵源, 杨红菊, 温雅君, 等. 京郊典型河流农用水中全氟化合物赋存特征、源解析及生态风险评估[J]. 农业资源与环境学报, 2024, 41(2): 392–400.

ZHAO Y, YANG H J, WEN Y J, et al. Characteristics, sources, and risk assessment of perfluorinated compounds in agricultural water of typical rivers in suburban Beijing[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2024, 41(2): 392–400.



开放科学 OSID

京郊典型河流农用水中全氟化合物 赋存特征、源解析及生态风险评估

赵源, 杨红菊, 温雅君, 肖志勇*

(北京市农产品质量安全中心, 北京 102629)

摘要:为探究京郊典型河流农用水中全氟化合物(Perfluorinated Compounds, PFCs)污染特征及空间分布,以北京市郊区典型河流——通州区凉水河、房山区刺猬河-小清河的农用水为研究对象,共调查采集30个水体样品。采用超高效液相色谱-串联质谱分析方法对水体中PFCs的种类、浓度进行测定,并对其赋存特征及可能的来源进行分析,最终进行生态风险评估。结果表明:京郊典型河流农用水环境中PFCs种类较多且污染水平较低。通州区凉水河中检出11种PFCs, Σ PFCs浓度范围为0~62.7 ng·L⁻¹,最主要的PFCs为全氟丁烷羧酸(PFBA)、全氟己烷羧酸(PFHxA)、全氟辛烷羧酸(PFOA)。房山区刺猬河-小清河中21种PFCs全部被检出, Σ PFCs浓度范围为0~93.1 ng·L⁻¹,最主要的PFCs为全氟戊烷羧酸(PFPeA)、全氟十一烷羧酸(PFUnDA)和全氟十二烷磺酸(PFDoDs)。京郊典型河流农用水中PFCs污染的分布特征总体呈现上游高于下游的趋势,污染主要来自污水处理厂出水的排放和地表径流输入。生态风险评估表明,水体中PFCs的浓度均未达到对生态环境造成危害的水平。

关键词:典型河流;全氟化合物;农用水;赋存特征;源解析;北京

中图分类号:X52;X826

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2024)02-0392-09

doi: 10.13254/j.jare.2023.0221

Characteristics, sources, and risk assessment of perfluorinated compounds in agricultural water of typical rivers in suburban Beijing

ZHAO Yuan, YANG Hongju, WEN Yajun, XIAO Zhiyong*

(Beijing Agricultural Product Quality and Safety Center, Beijing 102629, China)

Abstract: Characteristics and spatial distribution of perfluorinated compounds (PFCs) pollution in agricultural water of suburban Beijing typical rivers were investigated in 30 water samples collected from the agricultural water of Liangshui River in Tongzhou District and Ciwei River-Xiaoqing River in Fangshan District. The species and concentration of PFCs in water were determined and studied using ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and occurrence characteristics and possible sources of PFCs were analyzed. Finally, an ecological risk assessment was performed. More PFCs were detected at low levels in the agricultural water environment of typical rivers in suburban Beijing. Eleven types of PFCs were detected in Liangshui River. The total PFC concentration range was 0–62.7 ng·L⁻¹, and the main PFCs were perfluorobutanoic acid, perfluorohexanoic acid, and perfluorooctanoic acid. Twenty one PFCs were detected in Ciwei River-Xiaoqing River. The total PFC concentration range was 0–93.1 ng·L⁻¹, and the main PFCs were perfluoropentanoic acid, perfluoroundecanoic acid, and perfluorododecanesulfonate. The results revealed great upstream pollution of PFCs from agricultural water in typical rivers of suburban Beijing. Pollution originated mainly from sewage treatment plant effluent discharge and surface runoff. The ecological risk assessment showed that the concentrations of PFCs in water bodies did not reach levels that are harmful to the ecological environment.

Keywords: typical rivers; perfluorinated compounds; agricultural water; distribution characteristics; source resolution; Beijing

收稿日期: 2023-04-11 录用日期: 2023-07-26

作者简介: 赵源(1990—), 女, 河北沧州人, 硕士, 工程师, 从事农业环境监测与生态评估工作。E-mail: zhaoyuan343@126.com

*通信作者: 肖志勇 E-mail: hjznep@126.com

基金项目: 北京市科学技术委员会重点项目(Z211100007021005)

Project supported: The Key Project of Beijing Municipal Science & Technology Commission(Z211100007021005)

<http://www.aed.org.cn>

全氟化合物(Perfluorinated Compounds, PFCs)是一类新型持久性有机污染物,氟原子取代了连接于碳原子上的全部氢,使不同的官能团链接在氟化碳链上,由此衍生出数千种PFCs。因PFCs具有疏水性、疏油性、高表面活性及化学和热稳定性等特质,目前在纺织、化工、电子等行业中得到了广泛的应用^[1],也因具有持久性、生物累积性,PFCs可远距离迁移并通过食物链向高级生物蓄积,造成持久性有机污染,而对生物体的健康造成威胁^[2]。PFCs中的代表物质是全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA),并且多种PFCs在环境中的最终降解产物也是PFOS和PFOA^[3-4]。

随着对PFCs潜在风险的认识增加,多个国家和国际组织已经采取行动限制或禁止使用某些PFCs,2009年,《斯德哥尔摩公约》将PFOS及其盐类物质列入附录B中以限制使用^[5],2016年,我国《“十三五”生态环境保护规划》中规定于2020年基本淘汰PFOS及其相关化合物;2019年,《斯德哥尔摩公约》将PFOA及其盐类物质列入附录A中以禁止生产使用和进出口;2020年,我国将PFOS等物质列入《中国严格限制的有毒化学品名录》;2022年,我国将PFOS和PFOA列入《重点管控新污染物清单(2022年版)》^[6],并在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中首次限制PFOS和PFOA的含量分别不得超过 $40\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 与 $80\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。我国对PFCs污染的重视程度与日俱增。

近年来,世界各地水体中已经被陆续报道检出PFCs^[7],PFCs已成为危害我国水环境安全的主要新型污染物^[5]。污水处理厂出水被认为是天然水域中PFCs的主要来源^[8]。北京市7个污水处理厂的污水中均有PFCs污染物检出,并且污水处理厂出水中PFCs的浓度往往高于进口污水,可见常规污水处理不能有效去除PFCs^[9],甚至污水处理过程中产生了更多的PFCs^[8]。研究表明,被PFCs污染的灌溉水会造成蔬菜、水果中PFCs呈现积累状态^[10]。因此,当农用水来源于接纳污水处理厂出水的河流时,可能对农产品造成PFCs污染。

北京是一个水资源紧缺的城市,通州区是北京市城市副中心,房山区临近雄安新区,这两个区是北京市重要的居民区和工业区^[11],也是种植大田作物的传统区域。通州区清水河与房山区刺猬河-小清河处于北京市水网的下游河段,既承接生活污水和生产废水又有污水处理厂出水排入。清水河和刺猬河-小清河一直是其流域内大田作物的灌溉来源。目前,有

关这两条河流中PFCs的赋值特征、源解析和生态评估的综合报道鲜见。

鉴于上述背景,本研究首次以京郊两大农产品产区——通州区和房山区的凉水河和小清河-刺猬河为研究区域,运用超高效液相色谱-串联质谱法对水体中PFCs的种类、浓度进行测定,对PFCs的赋存特征和来源进行解析,并评价PFCs对其产生的生态风险,为生态环境保护提供背景数据,以期在京郊典型河流农用水中PFCs安全管控提供参考资料。

1 材料与方法

1.1 采样点概况

从凉水河的高碑店污水厂出水口,沿河流方向在各灌渠入水口处设15个采样点,从上游至下游依次编号为L1~L15,采样点位分布见图1。凉水河位于水资源紧缺的北京市通州区东南郊地区,在通州区榆林庄闸的上游汇入北运河。

从刺猬河-小清河刘庄污水处理厂出水口,沿河流在各灌渠入水口处布设15个采样点,从上游至下游依次编号为C1~C15,采样点位分布见图2。刺猬河-小清河位于房山区东部平原,在房山区琉璃河镇八间房村出境,于河北省涿州市码头镇南汇入北拒马河流向雄安新区。

1.2 样品采集

使用预先经甲醇和去离子水分别润洗2次后的洁净干燥的磨口有机玻璃瓶采集水样,采样前用采样点的水润洗瓶子,站在水流下方向上方采集水面下0.3~0.5 m深处的水样5 L。采样之前使用同样的容器预先装入1 000 mL去离子水作为旅途空白。样品采集后密封以防被污染,运输过程做好防震处理、避免阳光照射。样品运回实验室后,在24 h内进行固相萃取并即时测定。

1.3 仪器与试剂

1.3.1 仪器

超高效液相色谱三重四极杆串联质谱仪(Iclass+Xevo TQ-S,美国Waters公司),超纯水机(美国Millipore公司),弱阴离子交换小柱(Waters公司的Oasis WAX,6 mL,150 mg,30 μm)。

1.3.2 试剂

色谱纯甲醇购自美国Fisher公司,分析纯碳酸钠、分析纯碳酸氢钠、优级纯醋酸铵均购自德国CNW Technologies公司。PFCs混合标准溶液共21种($2\ 000\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),其中:短链PFCs($\text{C}\leq 6$)包括全氟丁烷羧酸

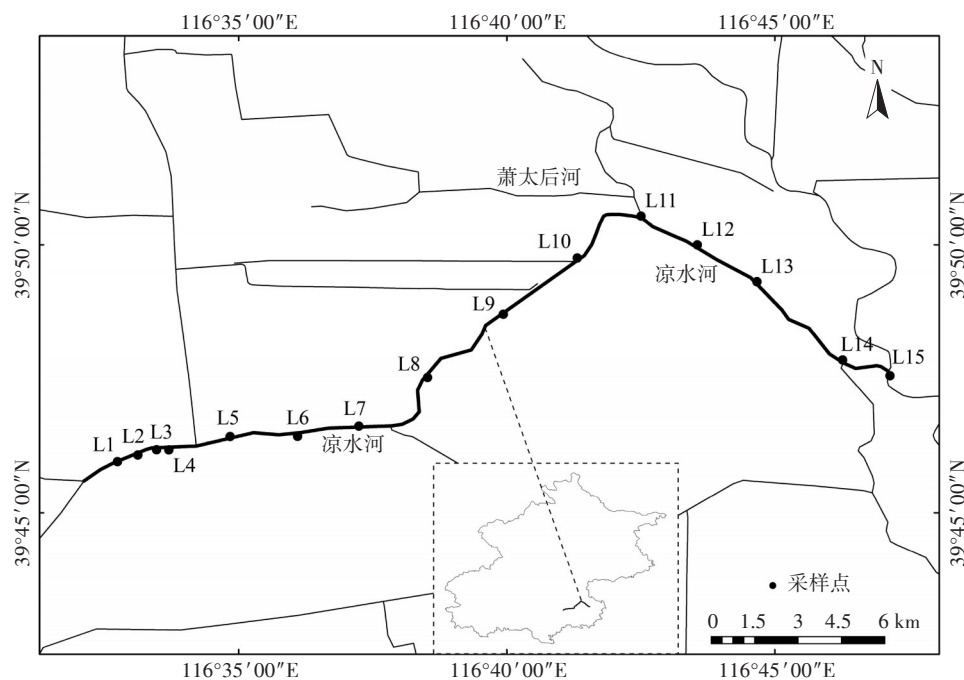


图1 北京市通州区凉水河采样点分布

Figure 1 Sample location map of Liangshui River, Tongzhou District, Beijing

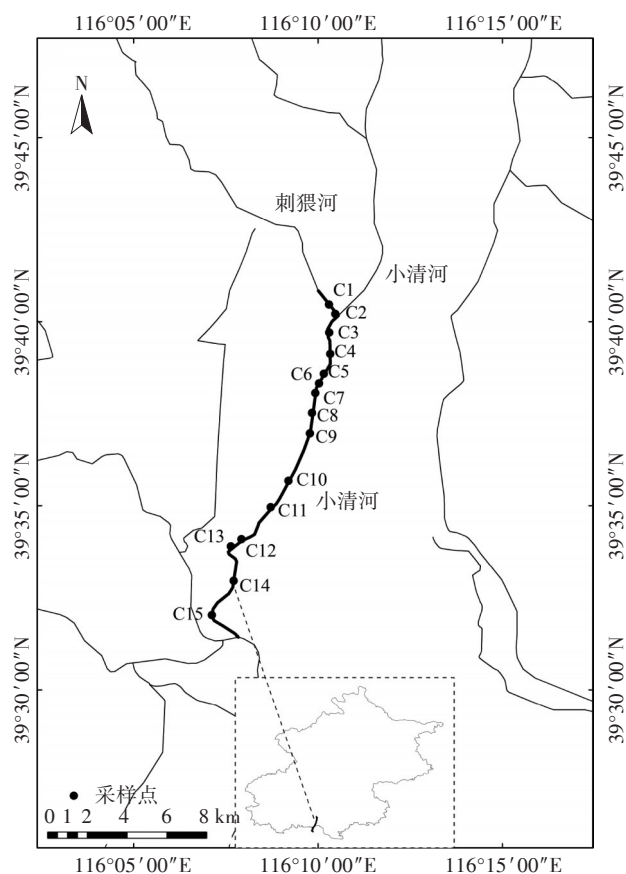


图2 北京市房山区刺猬河-小清河采样点分布

Figure 2 Sample location map of the Ciwei River–Xiaoqing River, Fangshan District, Beijing

(PFBA)、全氟戊烷羧酸(PFPeA)、全氟己烷羧酸(PFHxA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟戊烷磺酸(PFPeS)、全氟己烷磺酸(PFHxS);中链PFCs($7 \leq C \leq 10$)包括全氟庚烷羧酸(PFHpA)、全氟辛烷羧酸(PFOA)、全氟壬烷羧酸(PFNA)、全氟癸烷羧酸(PFDA)、全氟庚烷磺酸(PFHpS)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟壬烷磺酸(PFNS)、全氟癸烷磺酸(PFDS);长链PFCs($C \geq 11$)包括全氟十一烷羧酸(PFUnDA)、全氟十二烷羧酸(PFDoDA)、全氟十三烷羧酸(PFTrDA)、全氟十四烷羧酸(PFTeDA)、全氟十六烷羧酸(PFHxDA)、全氟十八烷羧酸(PFODA)、全氟十二烷磺酸(PFDoDS)。实验中定量时涉及的混合内标溶液($2\,000\,\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 纯度 $>99\%$) $^{13}\text{C}_4$ -PFBA、 $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA、 $^{13}\text{C}_5$ -PFNA、 $^{13}\text{C}_2$ -PFDA、 $^{13}\text{C}_2$ -PFUnDA、 $^{13}\text{C}_8$ -PFDoDA、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOHxS、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS均购自加拿大Wellington Laboratories公司。

1.4 样品前处理

首先向1 L水样中加入5 ng的内标溶液,然后分别使用5 mL 0.1%氨水甲醇溶液、4 mL甲醇和5 mL去离子水将Oasis WAX固相萃取柱活化,将水样以每秒1滴的速度进行富集,富集完成后,使用4 mL 25 mmol·L⁻¹的碳酸钠缓冲溶液(pH 4.0)进行净化,最后用5 mL 0.1%的氨水甲醇溶液进行洗脱,洗脱液氮吹定容至1 mL,待测。

1.5 超高效液相色谱-质谱测定条件

1.5.1 液相色谱条件

色谱柱:ACQUITY UPLC BEH Shield RP 18(2.1 mm×100 mm,1.7 μm);流动相:2.5 mmol·L⁻¹的醋酸铵水溶液(A),2.5 mmol·L⁻¹的醋酸铵甲醇溶液(B);流速:0.3 mL·min⁻¹;进样体积:1 μL;柱温:40 ℃;洗脱程序:0 min,90/10(A/B);0~0.8 min,线性变化至70/30(A/B);0.8~6.4 min,线性变化至100B;6.4~8.4 min,100B;8.4~8.9 min,线性变化至90/10(A/B);8.9~12.0 min,90/10(A/B)。色谱管路为全peek塑料管路。

1.5.2 质谱条件

离子源:电喷雾电离ESI(-);细管电压:0.6 kV;锥孔电压:22 V;去溶剂气温度:350 ℃;去溶剂气流量:750 L·h⁻¹;锥孔反吹流量:150 L·h⁻¹;碰撞气(氩气)流量:0.15 mL·min⁻¹;扫描模式:多反应监测(MRM)。

1.6 质量控制

为排除样品采集和处理过程中可能造成的污染,以旅途空白水作为流程空白对照组。在选定的最佳液相色谱和质谱条件下,用甲醇制备0.5、1、2、5、10、20、50、100 μg·L⁻¹系列质量浓度混合标准溶液,采用内标法定量,内标质量浓度为5 μg·L⁻¹,进样量为1 μL。通过建立标准溶液的校准曲线进行分析,以最低浓度系列化合物的响应值3倍信噪比对应的浓度为检出限(LOD),以10倍信噪比浓度为定量限(LOQ),方法检出限在0.001~0.029 μg·kg⁻¹之间,定量限在0.003~0.096 μg·kg⁻¹之间,加标回收率为90%~110%。每20个样品做一次程序空白,测量一次质量控制标准溶液浓度。实验空白均重复3次,严格控制分析过程中的空白,空白检测值均小于方法最低检出限。

1.7 PFCs 的风险分析

欧盟化学物质风险评价技术指导文件(TGD)规定的评价污染物生态风险的方法是风险商值(Risk Quotients,RQ)法^[12]。其中RQ≥1为高风险;0.1≤RQ<1为中等风险;RQ<0.1为低风险^[7]。计算公式如下:

$$RQ=\frac{MEC}{PNEC}$$
(1)

式中:MEC为污染物的实测环境浓度(Measured Environmental Concentration),ng·L⁻¹;PNEC为预测无效应浓度(Predicted No Effect Concentration),ng·L⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 PFCs 的含量与组成

凉水河水样中共检出11种PFCs,15个采样点的

ΣPFCs浓度范围为0~62.7 ng·L⁻¹,其中浓度最高的采样点为L6;各PFCs浓度范围为0~39.7 ng·L⁻¹,均值浓度范围为0~2.7 ng·L⁻¹。其中,PFBA、PFHxA、PFOA是凉水河中最主要的PFCs,总浓度分别为39.7、17.8 ng·L⁻¹和17.3 ng·L⁻¹。检出率>30%的PFCs有两种,分别是中链PFOA和短链PFHxA。

刺猬河-小清河水样中21种PFCs均被检测出,15个采样点ΣPFCs浓度范围为0~93.1 ng·L⁻¹,其中浓度最高的采样点是L2;各PFCs浓度范围为0~36.6 ng·L⁻¹,均值浓度范围为0~2.4 ng·L⁻¹。其中,PFPeA、PFUnDA和PFDoDs是刺猬河-小清河水样中最主要的PFCs,总浓度分别为36.6、34.1 ng·L⁻¹和27.1 ng·L⁻¹。检出率>30%的PFCs有5种,其中4种为长链PFCs,1种为短链PFCs。可见在刺猬河-小清河水样中长链PFCs存在较为广泛。

对比凉水河和刺猬河-小清河水样发现,二者中主要PFCs成分存在差异,分别为PFBA、PFHxA、PFOA和PFPeA、PFUnDA、PFDoDs,并且凉水河水体中检出的PFCs种类明显少于刺猬河-小清河。二者水体中各PFCs浓度范围普遍偏低,最大值波动于0~39.7 ng·L⁻¹,均值浓度范围为0~2.7 ng·L⁻¹。除个别PFCs外,PFCs均值浓度普遍在0.5 ng·L⁻¹以下。

本研究中PFOA在凉水河水样的污染水平为0~5.5 ng·L⁻¹,在刺猬河-小清河水样污染水平为0~6.6 ng·L⁻¹。与国内外其他淡水水体相比(表1),京郊两河流PFOA浓度与浑河流域^[13]、加拿大Highland

表1 凉水河和刺猬河-小清河流域中各PFCs的浓度与国内外其他区域的比较

Table 1 Concentration comparison of PFCs in Liangshui River and Ciwei River-Xiaoqing River with other regions at home and abroad

采样点 Sampling point	PFOA/ (ng·L ⁻¹)	PFOS/ (ng·L ⁻¹)	参考文献 Reference
通州	0~5.5	ND	本研究
房山	0~6.6	0~3.3	本研究
海河	4.4~42	1.8~7.3	[16]
浑河	2.68~9.13	0.4~3.32	[13]
长江上海段	22~260	0.62~14	[17]
太湖梅梁湾	7.26~15.57	3.47~8.06	[15]
日本 Kyoto 区域河流	5.2~10	7.9~110	[18]
加拿大 Highland Creek	2.2~7.9	2.1~6.5	[14]
美国 Great Lakes	4.4~22	2.6~17	[19]
法国 Orge 河	8.8~10	15.2~19.6	[20]

注:ND表示未检出。
Note:ND indicates not detected.

Creek^[14]的PFOA浓度接近,低于太湖梅梁湾^[15]、海河^[16]、长江上海段^[17]、日本 Kyoto 区域河流^[18]、美国 Great Lakes^[19]、法国 Orge 河^[20]的PFOA浓度。PFOS在凉水河水样中未检出,在刺猬河-小清河水样的污染水平为0~3.3 ng·mL⁻¹,与浑河流域PFOS浓度接近。京郊两河流PFOS浓度均低于太湖梅梁湾、海河、长江上海段、日本 Kyoto 区域河流、加拿大 Highland Creek、美国 Great Lakes、法国 Orge 河中PFOS浓度。上述结果表明凉水河和刺猬河-小清河PFOA和PFOS的污染状况处于相对较低水平。

2.2 PFCs的空间分布特征

两区的采样点均按照从上游至下游编号,PFCs的主要成分随采样点变化而变化。

凉水河水样中各采样点PFCs的空间分布情况如图3所示。凉水河中上游采样点水样中PFCs以PFBA、PFDoDA和PFHxA为主,中下游采样点水样中PFCs以PFHxA和PFOA为主。在上游中短链PFCs占主要地位,在中游中长链PFCs成为主要污染物,下游以中短链PFCs为主。水中 Σ PFCs的峰值出现在L6采样点。PFHxA的峰值出现于L1采样点,PFBA的峰值出现于

L2采样点,PFDoDA、PFTrDA、PFTeDA和PFODA的峰值均出现于L6采样点。因为L2采样点是污水处理厂出水点,所以在此处出现了一个较高的峰值。在L6采样点 Σ PFCs含量达到峰值,并且L6采样点检出的主要是长链PFCs,可以推测不仅上游的PFCs富集在此,L6采样点附近可能存在隐形的污染物排入口,但采样现场并未发现污水处理厂的排水点或其他排污源,需要进一步调查研究证实。L7采样点及其下游采样点 Σ PFCs含量明显下降,可以推测从L6到L7的过程中水体沉积降解了部分PFCs,并且在下游的采样点依然有新的PFCs排入。总体上,通州区凉水河水样中 Σ PFCs呈现出上游高、下游低的趋势。

刺猬河-小清河水样中各采样点PFCs的空间分布规律如图4所示。刺猬河-小清河水样中短、中、长链PFCs均有检出,在上游水样中分布较均衡,以PFPeA、PFODA、PFUnDA、PFOA和PFBS等为主。中下游水样中主要是长链PFCs,以PFDoDs、PFTrDA、PFUnDA、PFTeDA和PFPeA为主。水样中 Σ PFCs的峰值出现于C2采样点,达到93.1 ng·L⁻¹。且该点PFCs种类多于其他采样点,共检出20种PFCs,出现了PFODA、PFHxDA

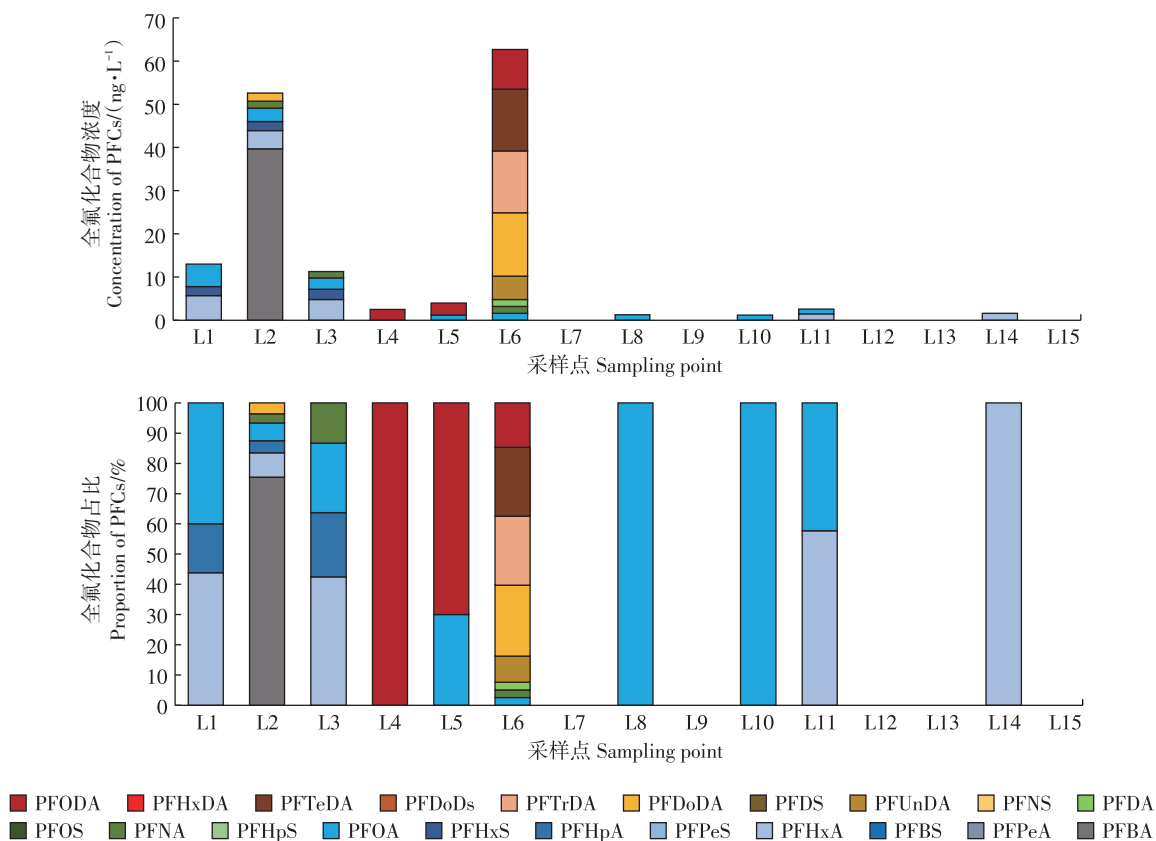


图3 北京市通州区凉水河中PFCs的空间分布

Figure 3 Spacial distribution of PFCs in Liangshui River, Tongzhou District, Beijing

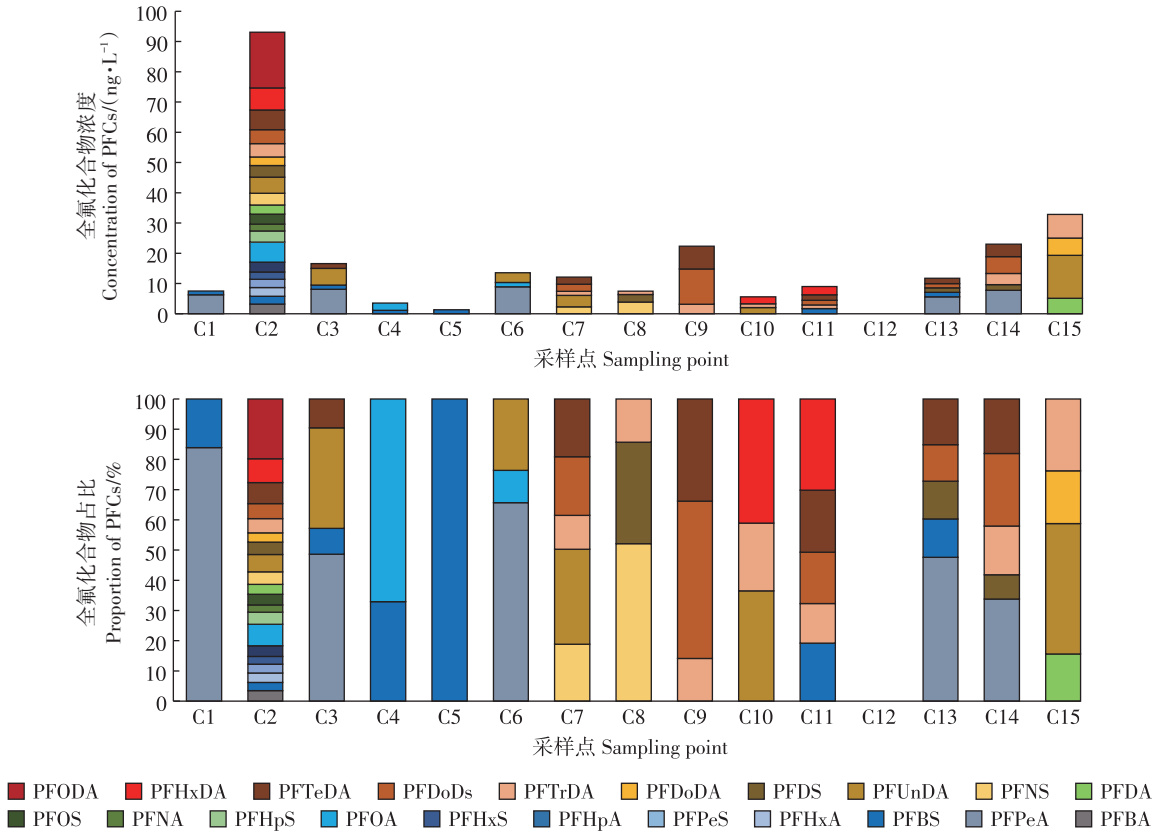


图4 北京市房山区刺猬河-小清河中PFCs的空间分布

Figure 4 Spatial distribution of PFCs in Ciwei River–Xiaoqing River, Fangshan District, Beijing

和PFOA等PFCs的峰值,原因可能是在C2采样点有污水处理厂排出的废水引入。经过河流沉降和河水稀释后 Σ PFCs在C3至C5采样点逐步降低,C9采样点PFCs总量高于邻近采样点,推测沿途有其他污染源,如大棚的塑料、生活废水等新发的PFCs点源污染,因此造成C9采样点的小峰值,且出现了PFDODs和PFTeDA这两种长链PFCs的峰值。小清河在C13采样点收窄,并且C15采样点附近是人类活动聚集的场所,因此,C13至C15采样点 Σ PFCs含量呈现上升趋势并且长链PFCs占据主要地位。总体上房山区刺猬河-小清水样中 Σ PFCs沿河流方向呈降低趋势,但最后3个采样点 Σ PFCs含量略有回升。

2.3 PFCs的污染源及主成分分析

目前,PFOS/PFOA、PFHpA/PFOA和PFOA/PFNA的值可用来分析PFCs的潜在来源。其中PFOS/PFOA值小于1表明来源为降雨输入,大于1表明有潜在的PFOS点源排放;PFHpA/PFOA值小于1表明主要污染源不是来自大气沉降,大于1表明存在大气沉降;PFOA/PFNA值在7以下代表PFCs来自间接源,在7~15之间代表工业生产的直接排放,大于15代表前驱

体发生降解^[21]。

对凉水河和刺猬河-小清河峰值较高的采样点进行分析,结果如表2所示。有研究证实PFOS的主要来源是纺织品、金属镀层等行业^[22],并且近些年国家通过政策严格限制了PFOS的生产和使用。两条河流水样中的PFOS含量值均极低,计算得出的PFOS/PFOA值均小于1,表明这两条河流的PFOS污染为降雨输入,不存在PFOS的潜在点源污染。这与两条河

表2 凉水河和刺猬河-小清水体中PFCs的特征单体比值

Table 2 Ratios of characteristic monomers of PFCs in Liangshui River and Ciwei River–Xiaoqing River

采样点 Sampling point	PFOS/PFOA	PFHpA/PFOA	PFOA/PFNA
L1	0	0.40	—
L2	0	0.68	1.94
L3	0	0.92	1.73
L5	0	0	—
L6	0	0	1.00
C4	0.50	0.36	2.95
C6	0	0	—
C8	0	0	—

流两侧不存在纺织品、电镀金属等相关行业的实际情况相符,并且表明国家的禁用政策降低了环境中的PFOS污染。PFHpA的来源主要是大气沉降^[22],因此它被用于评估大气沉降污染,在凉水河和刺猬河-小清河中PFHpA检出率分别为20%和6.67%,PFHpA/PFOA值均小于1,提示水体中来自大气沉降的PFCs污染极少。两条河流的PFOA/PFNA值均小于7,提示PFCs污染主要为间接污染。这与Wang等^[23]研究得出的地表水环境中PFCs污染的主要来源是污水厂排水的结论一致。相比中长链PFCs,PFHxA、PFBS等短链PFCs因其较小的生物毒性和生物富集效应,近些年被大量生产,且使用的范围在逐年扩大^[24]。PFHxA在食品包装和皮革行业中被广泛使用,且在污水处理厂的进出水中也广泛存在^[25]。PFHxA在凉水河中检出率较高,推测来源于污水厂废水的排入。在刺猬河-小清河中,PFUnDA、PFDODA等长链PFCs的浓度和检出率均较高,这类长链PFCs容易被颗粒吸附并通过地表径流进入水体,因此推测其可能是通过地表径流流入^[26-27]。

由于凉水河水样PFCs的检出率较低,故仅对刺猬河-小清河水样进行主成分分析,刺猬河-小清河15个采样点水样中PFCs的主成分分析结果见表3。水样中21种PFCs降维得到4个线性不相关的主成分,累计可解释总方差的79.24%。PC1主要由PFBA、PFHxA、PFPeS、PFHpA、PFHxS、PFHpS、PFNA、PFOS和PFODA组成,方差占比43.39%,这9种PFCs仅在C2号采样点检出,污水处理厂的排放是其污染源。PC2主要由PFDA、PFUnDA、PFDODA和PFTTrDA组成,方差占比14.38%,由上游到下游其含量呈增长趋势,PFUnDA广泛存在于农村地区的土壤中^[28],因此地表径流可解释为PC2的主要污染源。PC3主要由PFDODS和PFTeDA两种长链PFCs组成,PC4主要由PFNS和PFDS两种全氟磺酸类物质组成,PC3和PC4的污染源不清,需要进一步加强对相关采样点附近污染源的调查研究。

2.4 PFCs的风险分析

曹莹等^[29]、Hoke等^[25]、Brooke等^[30]的研究结果显示,水样中PFOA、PFOS、PFHxA、PFNA和PFDA的PNEC值分别为100 000、25 000、97 000、100 000 ng·L⁻¹和11 000 ng·L⁻¹,本研究通过风险商值评估水样中PFOA、PFOS、PFHxA、PFNA和PFDA的生态风险,结果如表4所示,PFOA、PFOS、PFHxA、PFNA和PFDA的RQ值远小于0.1,表明凉水河和刺猬河-小清河水

表3 刺猬河-小清河水样中PFCs质量浓度的主成分分析(PCA)结果

Table 3 Principal component analysis results of PFCs concentration from Ciwei River-Xiaoqing River

化合物Compound	PC1	PC2	PC3	PC4
PFBA	0.999	-0.028	0.013	-0.007
PFPeA	-0.197	-0.323	-0.293	-0.122
PFBS	-0.111	-0.374	-0.405	-0.123
PFHxA	0.999	-0.028	0.013	-0.007
PFPeS	0.999	-0.028	0.013	-0.007
PFHpA	0.999	-0.028	0.013	-0.007
PFHxS	0.999	-0.028	0.013	-0.007
PFOA	0.030	-0.257	-0.394	-0.050
PFHpS	0.999	-0.028	0.013	-0.007
PFNA	0.999	-0.028	0.013	-0.007
PFOS	0.999	-0.028	0.013	-0.007
PFDA	0.170	0.854	-0.259	-0.005
PFNS	-0.014	0.004	0.276	0.914
PFUnDA	-0.085	0.738	-0.215	-0.126
PFDS	0.007	-0.110	0.277	0.907
PFDODA	0.137	0.859	-0.260	-0.005
PFTTrDA	-0.086	0.776	0.489	0.107
PFDODS	-0.083	-0.070	0.851	-0.369
PFTeDA	-0.047	-0.095	0.845	-0.399
PFHxDA	0.061	0.248	0.198	-0.195
PFODA	0.999	-0.028	0.013	-0.007
特征值	9.11	3.02	2.45	2.05
方差/%	43.39	14.38	11.70	9.77
累计方差/%	43.39	57.77	69.47	79.24

表4 凉水河和刺猬河-小清河水体中5种PFCs的生态风险商值(RQ, 10⁻⁵)

Table 4 Ecological risk quotients(RQ, 10⁻⁵) of five PFCs in Liangshui River and Ciwei River-Xiaoqing River

采样点 Sampling point	PFOA	PFOS	PFHxA	PFNA	PFDA
L1	5.2	0	5.36	0	0
L2	3.1	0	4.84	1.6	0
L6	1.6	0	0	1.6	14.54
C2	6.64	13.16	2.97	2.25	27.63
C14	0	0	0	0	0
C15	0	0	0	0	46.63

样中的PFCs浓度尚未达到对生态环境造成危害的水平。PFCs种类繁多,但受资料所限,本研究只评价了5种PFCs的生态风险,其他PFCs的生态风险还需进一步研究。

3 结论

(1)本研究采用超高效液相色谱-串联质谱仪检测了京郊典型河流通州区凉水河和房山区刺猬河-小清河中21种PFCs的浓度。通州区凉水河中检出11种PFCs, Σ PFCs浓度范围为0~62.7 ng·L⁻¹,最主要的PFCs为PFBA、PFHxA、PFOA。房山区刺猬河-小清河中21种PFCs全部被检出, Σ PFCs浓度范围为0~93.1 ng·L⁻¹,最主要的PFCs为PFPeA、PFUnDA和PFDoDs。

(2)京郊典型河流农用水中PFCs污染的分布特征总体上呈现上游高于下游的趋势。有污水处理厂排入的点位PFCs含量明显高于其他点位,通过特征污染物比值法和主成分分析得出,PFCs污染主要来自污水处理厂出水的排放和地表径流输入,受人为活动的影响较大。

(3)采用风险商值法对凉水河和刺猬河-小清河PFCs进行生态风险评估,结果表明现阶段PFCs的浓度均未达到对生态环境造成危害的水平。

参考文献:

- [1] KISSA E. Fluorinated surfactants and repellents[M]. New York: CRC Press, 2001.
- [2] 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.
- [3] OECD. Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts[R]. Paris: OECD, 2002.
- [4] 孔祥云, 王华, 陈虹, 等. 全氟化合物的环境污染与毒性研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(增刊1): 5-9. KONG X Y, WANG H, CHEN H, et al. Concentrations of perfluorinated compounds in the environment and their toxicity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(Suppl 1): 5-9.
- [5] 王之芬, 梁新秀, 占笔成, 等. 快速城市化流域全氟化合物的污染特征及生态风险[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2019, 55(3): 543-552. WANG Z F, LIANG X X, ZHAN B C, et al. Pollution characteristics and ecological risks of perfluorinated compounds in a rapidly urbanizing watershed[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2019, 55(3): 543-552.
- [6] 刘承友, 刘金林, 郭婧, 等. 大伙房水库多介质中全氟化合物赋存特征、源解析及健康风险评估[J]. 环境监控与预警, 2022, 14(5): 133-142. LIU C Y, LIU J L, GUO J, et al. Characteristics, sources and risk assessment of polyfluoroalkyl substances in multi-media of Dahufang Reservoir[J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2022, 14(5): 133-142.
- [7] AHRENS L. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(1): 20-31.
- [8] PAN Y Y, SHI Y L, WANG J M, et al. Evaluation of perfluorinated compounds in seven wastewater treatment plants in Beijing urban areas [J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54: 552-558.
- [9] SINCLAIR E, KANNAN K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(5): 1408-1414.
- [10] LI P Y, OYANG X H, ZHAO Y L, et al. Occurrence of perfluorinated compounds in agricultural environment, vegetables, and fruits in regions influenced by a fluorine-chemical industrial park in China[J]. *Chemosphere*, 2019, 225: 659-667.
- [11] 张敬锁, 周洁, 刘晓霞, 等. 京郊灌渠水体和底泥中多环芳烃污染特征[J]. 环境污染与防治, 2017, 39(3): 236-243. ZHANG J S, ZHOU J, LIU X X, et al. Pollution characteristics of PAHs in water and sediments of irrigation canal in suburb of Beijing[J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2017, 39(3): 236-243.
- [12] SUN R, WU M H, TANG L, et al. Perfluorinated compounds in surface waters of Shanghai, China: source analysis and risk assessment [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 149: 88-95.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] LI F S, SUN H W, HAO Z N, et al. Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagou drainage canal in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(2): 265-271.
- [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] 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 and Toxicology*, 2007, 79: 427-431.
- [19] 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 and Toxicology*, 2005, 48: 559-566.
- [20] 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.

- [21] PAN C G, YING G G, LIU Y S, et al. Contamination profiles of perfluoroalkyl substances in five typical rivers of the Pearl River Delta region, south China[J]. *Chemosphere*, 2014, 114: 16–25.
- [22] 吕佳佩. 辽河水环境中典型持久性有机污染物的污染特征研究[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2015. LÜ J P. Pollution characteristics of representative persistent organic pollutants in the aquatic environment of Liaohe River[D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2015.
- [23] WANG S L, CAO X Z, 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.
- [24] LI Y, ZHANG L Y, DING J, et al. Prioritization of pharmaceuticals in water environment in China based on environmental criteria and risk analysis of top-priority pharmaceuticals[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 253: 109732.
- [25] HOKE R A, BOUCHELLE L D, FERRELL B D, et al. Comparative acute freshwater hazard assessment and preliminary PNEC development for eight fluorinated acids[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(7): 725–733.
- [26] ZHANG Y, MENG W, GUO C X, 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.
- [27] DONG H K, LU G H, YAN Z H, et al. Distribution, sources and human risk of perfluoroalkyl acids(PFAAs) in a receiving riverine environment of the Nanjing urban area, east China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120911.
- [28] CHEN S, JIAO X C, GAI N, et al. Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in eastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 124–131.
- [29] 曹莹, 周腾耀, 刘秀华, 等. 我国环境中全氟辛酸(PFOA)的预测无效应浓度推导[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1180–1187. CAO Y, ZHOU T Y, LIU X H, et al. Predicted non-effect concentrations of perfluorooctanoic acid (PFOS) in the environment of China[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(7): 1180–1187.
- [30] BROOKE D, FOOTITT A, NWAOGU T A. Environmental risk evaluation report: perfluorooctanesulphonate(PFOS)[J]. *Bioinformatics*, 2004, 17(7): 646–653.

