

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022052403

辛晓东, 刘红, 孙韶华, 等. 黄河下游地区引黄水库表层水中全氟烷基酸的分布特征与风险评估[J]. 环境化学, 2023, 42(12): 4327-4337.  
XIN Xiaodong, LIU Hong, SUN Shaohua, et al. Distribution and risk assessment of Perfluoroalkyl acid in surface water of diversion reservoirs from the lower Yellow River [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (12): 4327-4337.

## 黄河下游地区引黄水库表层水中全氟烷基酸的分布特征与风险评估\*

辛晓东<sup>1</sup> 刘红<sup>1,2</sup> 孙韶华<sup>1,2</sup> 刘娜<sup>1</sup> 高珂<sup>1,2</sup> 张苏玲<sup>3</sup> 贾瑞宝<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 山东省城市供排水水质监测中心, 济南, 250101; 2. 济南大学, 济南, 250022; 3. 山东庆云县供水公司, 德州, 253700)

**摘要** 全氟烷基酸(perfluoroalkyl acid, PFAAs)具有环境持久性、生物富集性、潜在毒性等特点,其在水中的污染问题受到了全球各国普遍重视.为探明黄河下游地区各地引黄水库水中全氟烷基酸的污染特征,先后于2021年丰水期和枯水期收集了十九座黄河下游地区山东段引黄水库的表层水,采用固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定了表层水中17种全氟羧酸和全氟磺酸的浓度,分析了全氟烷基酸的种类、含量及时空变化特征,开展了全氟烷基酸与水质参数的相关性分析并采用熵值法对典型全氟烷基酸进行了环境风险评价.结果显示,所调查的十九座引黄水库表层水中可检出全氟辛酸、全氟壬酸、全氟辛烷磺酸、全氟己酸、全氟己烷磺酸和全氟庚酸,总质量浓度范围为1—55.7 ng·L<sup>-1</sup>;风险评估结果表明该流域内所调研的引黄水库表层水体中全氟辛酸等典型全氟烷基酸的风险熵值远低于1,污染水平尚未达到对生态环境造成风险的水平.

**关键词** 全氟烷基酸, 引黄水库, 分布, 环境风险评估.

## Distribution and risk assessment of Perfluoroalkyl acid in surface water of diversion reservoirs from the lower Yellow River

XIN Xiaodong<sup>1</sup> LIU Hong<sup>1,2</sup> SUN Shaohua<sup>1,2</sup> LIU Na<sup>1</sup> GAO Ke<sup>1,2</sup>  
ZHANG Suling<sup>3</sup> JIA Ruibao<sup>1,2\*\*</sup>

(1. Shandong Province Water Supply and Drainage Monitoring Center, Jinan, 250101, China; 2. School of Water Conservancy and Environment, University of Jinan, Jinan, 250022, China; 3. Shandong Qingyun County Water Supply Company, Dezhou, 253700, China)

**Abstract** Perfluoroalkyl acid (PFAAs) have attracted widespread attention owing to their environmental persistence, bioaccumulation, and potential toxicity. To explore the pollution characteristics of PFAAs in diversion reservoirs from the lower Yellow River, the surface water of 19 Yellow River diversion reservoirs in Shandong Province was collected in rainy and dry periods in 2021, respectively. The 17 perfluorocarboxylic acids and perfluorosulfonic acids in the surface water were determined by solid-phase extraction enrichment and high-throughput detection with ultra-high performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. Perfluoroalkyl acids were

2022年5月24日收稿(Received: May 24, 2022).

\* 山东省自然科学基金(ZR2021ME166), 济南市水务科技项目(JNSWKJ202108)和山东省泰山学者建设工程专项(ts201712084)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2021ME166), Jinan Water Science and Technology Project (JNSWKJ202108) and the Special Project of Taishan Scholar Construction Engineering (ts201712084).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: jiaruibao1968@163.com

analyzed for their composition, types, and spatial and temporal variation characteristics. The correlation analysis between PFAAs and water quality parameters, as well as entropy-based assessments of typical PFAAs, have been conducted in this study. The results showed that perfluorooctanoic acid, perfluorononanoic acid, perfluorooctane sulfonates, perfluorohexanoic acid, perfluorohexanesulfonic acid and perfluoroheptane sulfonic acid were detected, and  $\Sigma$ PFAAs concentrations ranged from  $1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$  to  $55.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ . Using environmental risk assessment, the results showed that the risk quotient was far lower than 1 for all samples. The PFAAs pollution level in the surface water of the Yellow River diversion reservoirs has not reached the level of risk to ecological environment.

**Keywords** perfluoroalkyl acid, Yellow River diversion reservoir, distribution, environmental risk assessment.

全氟烷基酸(perfluoroalkyl acid, PFAAs)是指 C—H 键全部被 C—F 键所代替的烷基酸类人工合成化合物。由于 C—F 键键能高达  $485 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , PFAAs 具有极强的化学稳定性、生物稳定性和热稳定性。自 20 世纪 50 年代起,人们开始将其应用在消防、制造业等诸多行业中<sup>[1]</sup>。PFAAs 相关产品在生产、使用、处置过程中,通过污水排放、地表径流、大气沉降等不可避免地被排放进入环境。由于 PFAAs 的环境持久性、生物累积性、远距离迁移特性,已在全世界各种环境介质<sup>[2-5]</sup>、生物体<sup>[6]</sup>和人体内<sup>[7-8]</sup>陆续被检出。研究表明<sup>[9-10]</sup>, PFAAs 具有致癌及神经、生殖毒性等,并具有内分泌干扰性。由于 PFAAs 的高水溶性和难挥发性,水体成为其主要归趋之一<sup>[11]</sup>。因此,了解 PFAAs 在水环境中的分布与含量具有重要意义,可为后续水中全氟烷基酸的控制与去除提供数据支撑。

有研究报道,长江下游干流水体中  $\Sigma$ PFAAs 浓度为  $191 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[12]</sup>、海河流域为  $174 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[13]</sup>、太湖流域为  $229 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[14]</sup>,处于国内较高污染水平。目前对黄河下游地区重要饮用水源地的引黄水库中 PFAAs 的污染水平鲜有报道。黄河是我国的第二长河,流域及周边分布着众多水系,密集的工业群及频繁的农业活动,研究显示<sup>[15]</sup>,黄河流域上游地表水水质较优,宁夏至山东沿线等中下游城市地表水水质较差。黄河中游渭南—郑州段表层水样中  $\Sigma$ PFAAs 含量为  $18.4\text{—}56.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , PFAAs 通量呈先降低后增加的趋势,表明上游及支流有污染源汇入<sup>[16]</sup>。山东位于黄河下游,部分城市聚集着许多大型氟化工产业园区和涉氟工业企业,与中上游相比, PFAAs 的污染可能会更严重,并通过饮用水等暴露方式进入人体。本研究采集了山东省 19 座引黄水库表层水,采用固相萃取-高效液相色谱-三重四级杆质谱联用法检测分析了 17 种 PFAAs 污染水平及其分布特征,并开展了相关性分析和环境风险评价,初步了解了其污染特征。

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 标准样品与试剂

17 种全氟烷基酸混合标准溶液系列(Wellington Laboratories,  $2000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ , PFCA-MXB),包含:全氟丁酸、全氟戊酸、全氟己酸、全氟庚酸、全氟辛酸、全氟壬酸、全氟癸酸、全氟十一烷酸、全氟十二烷酸、全氟十三烷酸、全氟十四烷酸、全氟十六烷酸、全氟十八烷酸、全氟丁烷磺酸、全氟己烷磺酸、全氟辛烷磺酸、全氟癸烷磺酸。9 种全氟烷基酸内标(Wellington Laboratories,  $2000 \text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ , WEL-MPFAC-MXA),包含全氟丁酸内标、全氟己酸内标、全氟庚烷磺酸内标、全氟壬酸内标、全氟辛烷磺酸内标、全氟癸酸内标、全氟壬酸内标、全氟十一酸内标、全氟十二酸内标(表 1)。

甲醇(色谱纯,德国 Merck 公司),甲酸(色谱纯,美国热电公司),试验用水为超纯水。

表 1 PFAAs 基本信息

Table 1 Basic information of PFAAs detected in this study

类别 Category	全称 Full name	缩写 Abbreviation	分子式 Molecular formula	CAS
全氟烷基酸(PFCAs)	全氟丁酸 perfluorobutyric acid	PFBA	$\text{C}_4\text{HF}_7\text{O}_2$	375-22-4

续表 1

类别 Category	全称 Full name	缩写 Abbreviation	分子式 Molecular formula	CAS
全氟烷基酸(PFCAs)	全氟戊酸 perfluoropentanoic acid	PFPeA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	2706-90-3
	全氟己酸 perfluorohexanoic acid	PFHxA	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	307-24-4
	全氟庚酸 perfluoroheptanoic acid	PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	375-85-9
	全氟辛酸 perfluorooctanoic acid	PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	335-67-1
	全氟壬酸 perfluorononanoic acid	PFNA	C <sub>9</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	375-95-1
	全氟癸酸 perfluorodecanoic acid	PFDA	C <sub>10</sub> HF <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	335-76-2
	全氟十一烷酸 perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	C <sub>11</sub> HF <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	2058-94-8
	全氟十二烷酸 perfluorododecanoic acid	PFDoDA	C <sub>12</sub> HF <sub>23</sub> O <sub>2</sub>	307-55-1
	全氟十三烷酸 perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	C <sub>13</sub> HF <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	72629-94-8
	全氟十四烷酸 perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	C <sub>14</sub> HF <sub>27</sub> O <sub>2</sub>	376-06-7
	全氟十六烷酸 perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	C <sub>16</sub> HF <sub>31</sub> O <sub>2</sub>	67905-19-5
	全氟十八烷酸 perfluorooctadecanoic acid	PFODA	C <sub>18</sub> HF <sub>35</sub> O <sub>2</sub>	16517-11-6
全氟烷基磺酸(PFSAs)	全氟癸烷磺酸 perfluorodecane sulfonic acid	PFDS	C <sub>4</sub> HF <sub>9</sub> SO <sub>3</sub>	2806-15-7
	全氟辛烷磺酸 perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	C <sub>6</sub> HF <sub>13</sub> SO <sub>3</sub>	1763-23-1
	全氟己烷磺酸 perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	C <sub>8</sub> HF <sub>17</sub> SO <sub>3</sub>	355-46-4
	全氟丁烷磺酸 Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	C <sub>10</sub> HF <sub>21</sub> SO <sub>3</sub>	375-73-5

## 1.2 样品采集与制备

选取山东省十九座有代表性的引黄水库(图 1), 分别在丰水期(2021 年 8 月)和枯水期(2022 年 1 月)进行现场采样. 用玻璃采样器采集水库出水口水面以下 0.5 m 的表层水, 体积不少于 2 L, 用聚丙烯广口瓶保存水样, 于水库取水口进行取样, 同时采集平行样 1 份.

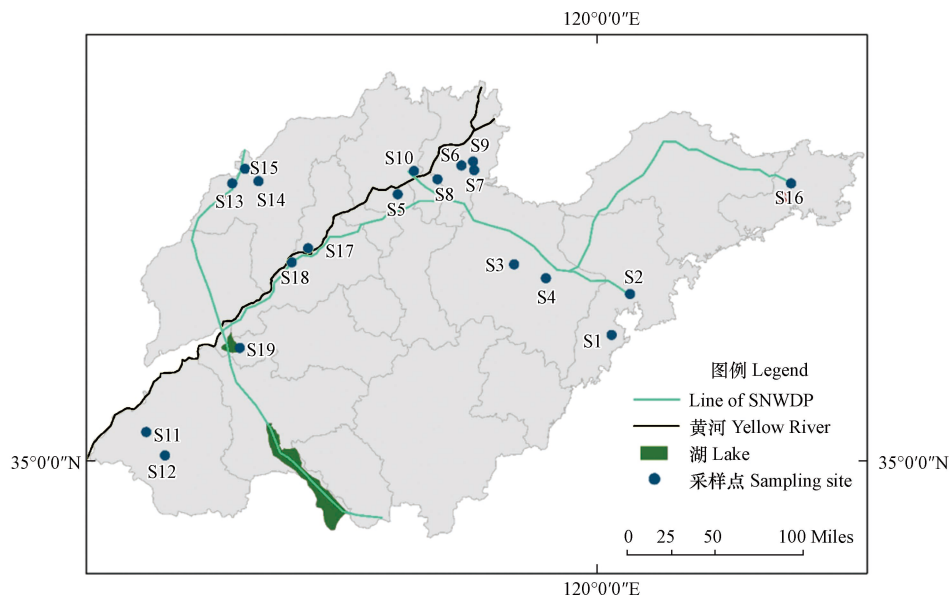


图 1 采样点

Fig.1 Sampling sites

采用固相萃取进行样品富集. 依次用 5 mL 甲醇, 5 mL 1% 氨水甲醇溶液, 5 mL 去离子水活化 Waters WAX 固相萃取柱. 样品经 0.7 μm 玻璃纤维滤膜去除颗粒物后, 取 500 mL 样品过活化后的固相萃取柱, 然后用 5 mL 20% 甲醇淋洗, 最后依次用 4 mL 1% 氨水甲醇溶液、4 mL 1% 氨水洗脱. 洗脱液经氮吹浓缩至干, 残留物用 0.5 mL 50% 甲醇-水溶液溶解, 待 UPLC-MS/MS 分析.

## 1.3 样品测定

采用超高效液相色谱-三重四极杆质谱法(Waters 公司, Xevo TQS UPLC-MSMS)测定水样中 17 种

PFAAs 浓度<sup>[17]</sup>. 色谱管路全部更换为 peek 管路, 且整个试验流程中避免使用聚四氟乙烯材质的容器, 以避免产生超高背景值. 液相色谱柱为 Waters ACQUITY UPLC HSS T3 柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm), 柱温 40 °C; 流速 0.4 mL·min<sup>-1</sup>; 样品室温度 10 °C; 进样体积 10.0 μL. 流动相 A 为 20 mmol·L<sup>-1</sup> 乙酸铵-水溶液, 流动相 B 为甲醇-乙腈(8:2, V/V), 梯度洗脱, 洗脱程序及流速见表 2.

表 2 流动相梯度

Table 2 Mobile phase gradient

时间/min Time	初始 Initial	1	6	7	8.5	8.51	10
A/%	65	50	30	10	10	65	65
B/%	35	50	70	90	90	35	35

采用电喷雾电离源负离子扫描, 多反应监测(MRM)模式检测; 毛细管电压为 2.5 kV; 离子源温度为 120 °C; 脱溶剂温度 500 °C; 脱溶剂气流量(氮气, 纯度 99.999%)和锥孔气流量(氮气, 纯度 99.999%)分别为 800、50 L·h<sup>-1</sup>; 碰撞气流量(氩气, 纯度 99.999%)为 0.20 mL·min<sup>-1</sup>. 17 种 PFAAs 的质谱条件参数详见表 3. 在仪器检测过程中, 每 10 个样品添加一个溶剂空白(1:1 甲醇和水)和 1 个标准溶液. 为控制样品制备和测定过程可能带来的外源性污染, 样品制备和测定的同时用超纯水进行空白试验, 试验结果为扣除空白基质后的数值. 样品采用内标法进行测定, 标准系列浓度范围为 0.1—100 μg·L<sup>-1</sup>, 相关性系数  $R^2 \geq 0.995$ . 样品富集 1000 倍后, PFOA、PFNA 和 PFDA 检测下限为 0.5 ng·L<sup>-1</sup>, 其他均为 1 ng·L<sup>-1</sup>, 方法回收率为 68.1%—109.4%.

表 3 17 种 PFAAs 的质谱条件参数

Table 3 Mass spectrum parameters of 17 PFAAs

序号 Number	全氟烷基酸名称 Name	电喷雾离子源 Electron spray ionization	母离子 Parent Ion m/z	锥孔电压/V Cone voltage	子离子 Daughter ion m/z	碰撞能/eV Collision energy
1	全氟丁酸PFBA	—	213	14	169*	10
					125	12
2	全氟丁酸内标 MPFBA	—	217	14	172*	10
					—	—
3	全氟戊酸PFPeA	—	263	14	219*	10
					141	10
4	全氟丁烷磺酸PFBS	—	299	45	80*	30
					99	28
5	全氟己酸PFHxA	—	313	14	269*	10
					119	20
6	全氟己酸内标 MPFHxA	—	315	14	270*	10
					119	20
7	全氟庚酸PFHpA	—	363	14	319*	10
					169	18
8	全氟庚烷磺酸PFHxS	—	399	56	80*	32
					99	30
9	全氟庚烷磺酸内标 MPFHxS	—	403	56	84*	32
					103	30
10	全氟辛酸PFOA	—	413	14	369*	10
					169	18
11	全氟辛酸内标 MPFOA	—	417	14	372*	10
					169	18
12	全氟壬酸PFNA	—	463	16	419*	10
					169	20

续表 3

序号 Number	全氟烷基酸名称 Name	电喷雾离子源 Electron spray ionization	母离子 Parent Ion m/z	锥孔电压/V Cone voltage	子离子 Daughter ion m/z	碰撞能/eV Collision energy
13	全氟壬酸内标 MPFNA	—	468	16	423*	10
					169	20
14	全氟辛烷磺酸PFOS	—	499	60	80*	30
					99	28
15	全氟辛烷磺酸内标 MPFOS	—	503	60	80*	30
					99	28
16	全氟癸酸PFDA	—	513	16	469*	10
					169	22
17	全氟癸酸内标 MPFDA	—	515	16	470*	10
					169	22
18	全氟十一酸PFUdA	—	563	16	519*	11
					169	24
19	全氟十一酸内标 MPFUdA	—	565	16	520*	11
					169	24
20	全氟癸烷磺酸PFDS	—	599	70	80*	50
					99	34
21	全氟十二酸PFDoA	—	613	16	569*	12
					169	24
22	全氟十二酸内标 MPFDoA	—	615	16	570*	12
					169	24
23	全氟十三酸PFTTrDA	—	663	16	619*	12
					169	28
24	全氟十四酸PFTeDA	—	713	18	669*	12
					169	30
25	全氟十六酸PFHxDA	—	813	20	769*	12
					169	30
26	全氟十八酸PFODA	—	913	20	869*	15
					169	30

注: \* 表示定量离子. \*Represent quantitative ion.

#### 1.4 风险评估方法

由于我国对 PFAAs 的环境风险评价还没有统一的标准, 本研究采用较为广泛的风险熵值法 (risk quotient, RQ). 计算公式<sup>[18]</sup>为:

$$RQ = C_m / C_p \quad (1)$$

式中,  $C_m$ : 实际样品中目标物质的浓度;  $C_p$ : 预测无效应浓度.

采用评估因子法和物种敏感度分布法得到各 PFAAs 的  $C_p$ , 水中 PFOA、PFNA、PFHxA、PFOS、PFHpA、PFDA 的  $C_p$  分别为 100、32、97、25、32、11  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[19]</sup>. RQ 大于 1, 则认为有风险<sup>[20]</sup>.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 黄河下游地区引黄水库 PFAAs 含量水平与分布特征

对 19 个黄河下游地区引黄水库丰水期、枯水期的表层水样品中 17 种 PFAAs 浓度进行分析, 共检出 10 种 PFAAs.

### 2.1.1 PFAAs 种类分析

丰水期检出 8 种 PFAAs, 包括 3 种全氟烷基磺酸(PFSAs)、5 种全氟烷基羧酸(PFCAs), 检出率呈 PFOA > PFNA = PFHxS > PFHpA > PFOS = PFHxA > PFBS = PFDoDA 的顺序; 枯水期共检出 10 种 PFAAs, 包括 3 种 PFSAs 以及 7 种 PFCAs, 检出率呈 PFOA > PFNA = PFBS > PFHpA > PFHxA > PFHxS > PFOS > PFPeA = PFDA = PFDoDA 的顺序, 详细结果见图 2. 综合枯水期、丰水期的数据来看, 全部样品中检出率最高的为 PFOA、PFNA 和 PFHxS, PFOA 是所有样品中检出频率最高的 PFAAs.

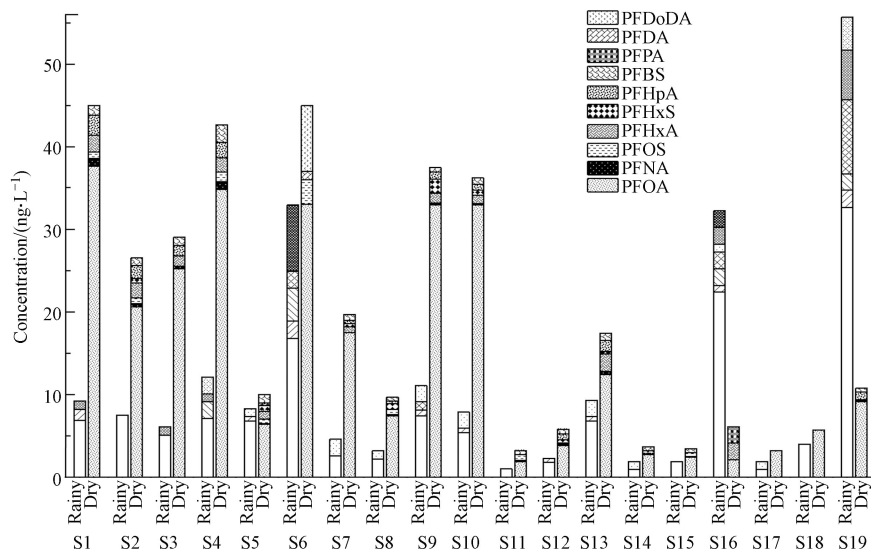


图 2 黄河下游地区引黄水库丰枯水期 PFAAs 质量浓度水平

Fig.2 The PFAAs concentration in surface water of diversion reservoirs from the lower Yellow River during rainy and dry periods

按照碳链长短把 PFAAs 分为短链( $C \leq 6$ )、中链( $7 \leq C \leq 10$ )和长链( $C \geq 11$ )3 类<sup>[21]</sup>, 本研究检出的 PFAAs 大部分为中短链全氟烷基酸, 长链全氟烷基酸检出 1 项, 分布呈现出中链>短链>长链的情况. 其原因可能有两方面: (1)随着近年来对长链产品的限制, 短链产品是逐渐被广泛应用的; (2)长链 PFAAs 更倾向于分配到沉积物和悬浮颗粒物中<sup>[22]</sup>.

### 2.1.2 PFAAs 含量分析

结果显示(图 2), 丰水期样品中  $\Sigma$ PFAAs 浓度范围为 1—55.7  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均值为 8.3  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 枯水期则为 3.2—45.1  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均值为 19.0  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ . 对检出率最高的 PFOA 进行重点分析, 其含量占比最高, 丰水期浓度范围为 0.9—32.6  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均值为 7.4  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 占总量均值的 89%; 枯水期浓度范围为 1.9—37.6  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平均值为 15.3  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 占总量均值的 81%.

本研究中, 黄河下游地区引黄水库丰水期各水样中 PFOA 占  $\Sigma$ PFAAs 的 47.4%—100%, 枯水期占 34.4%—100%. PFOA 检出浓度整体高于其他检出 PFAAs, 说明 PFOA 为黄河下游地区山东引黄水库表层水中 PFAAs 的主要污染物.

### 2.1.3 时空变化分析

除泰安东平湖水库外, 其它水库  $\Sigma$ PFCs 浓度丰水期低于枯水期, 这可能与丰水期时水体被稀释有关. 泰安东平湖水库丰水期 PFOA 浓度为 32.6  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 明显高于枯水期浓度 (9.1  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ ), PFHxA、PFHpA、PFBS 浓度也高于枯水期, 可能丰水期时周围存在污染源汇入, 也可能是由于南水北调水的掺入. 沿海城市青岛与威海 PFOA 浓度在丰水期和枯水期明显不同, 丰水期青岛(两个水库平均值)、威海水库 PFOA 浓度分别为 7.2、22.4  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 枯水期则分别为 29.1、2.1  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 由于青岛和威海分别处于胶东半岛的西南、正东方向, 这很可能是由于季风气候及湿沉降双重作用的结果<sup>[23]</sup>. 潍坊、东营、滨州水库表层水中枯水期 PFOA 浓度范围为 7.4—34.8  $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ , 明显高于其它城市, 这可能与当地纺织、石油化工等特色产业有关. 除以上特别说明的城市外, 其他水库同一时期 PFOA 浓度差别并不显著. 特别是淄博市氟化工、德州市的光伏产业并没有导致 PFAAs 的浓度明显升高, 这可能与当地政府重视环保有关, 也可能与多氟化合物的替代有关, 还需要继续跟踪监测.

不同区域工业生产中使用的原材料不同,会导致各地地表水中 PFAAs 单体的浓度有所差异<sup>[24-25]</sup>. 通过各水库表层水中 PFAAs 组成发现(图 3), 丰水期 17 种全氟烷基酸含量占比(平均值)依次为 PFOA(72.9%) > PFHxS(13.7%) > PFNA(3.8%) > PFHpA(2.7%) > PFOS(2.0%) = PFHxA(2.0%) > PFDODA(1.8%) > PFBS(1.2%); 枯水期为 PFOA(77.3%) > PFBS(5.1%) > PFHxA(4.4%) > PFOS(3.2%) = PFHpA(3.2%) > PFHxS(2.2%) > PFNA(1.8%) > PFPeA(1.7%) > PFDODA(0.9%) > PFDA(0.1%). 丰水期、枯水期两批次样品检出的 PFAAs 百分组成存在一定差距, 通过 T 检验也发现丰水期和枯水期水样中 PFAAs 的组分浓度存在显著性差异 ( $P < 0.05$ ), 这说明黄河下游地区山东段引黄水库中全氟烷基酸不同季节污染来源不同.

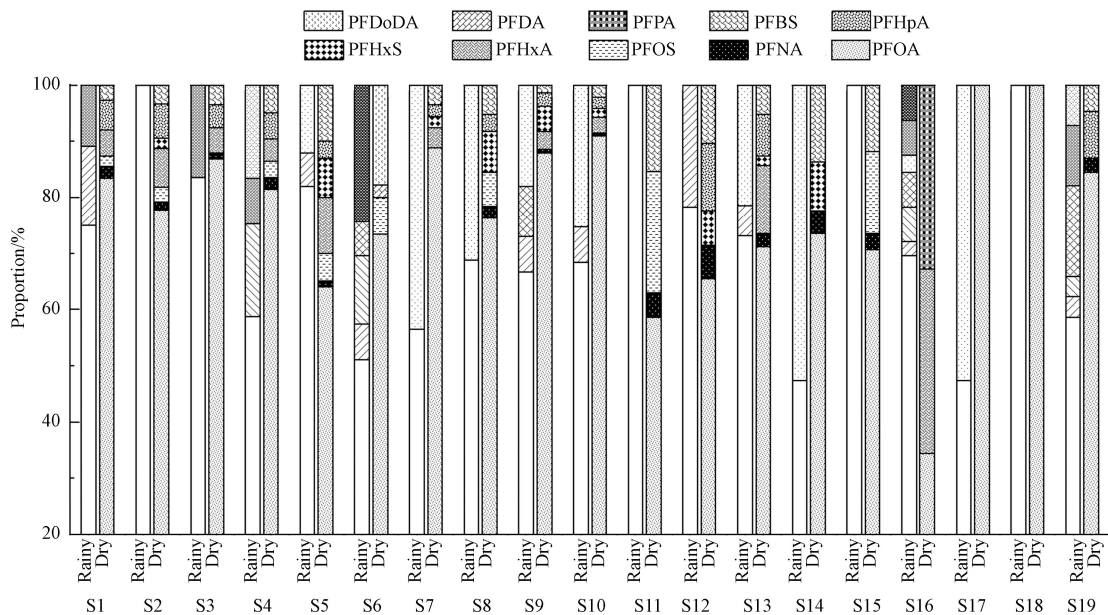


图 3 黄河下游地区山东引黄水库丰枯水期 PFAAs 组成百分比

Fig.3 The PFAAs composition proportion in surface water of diversion reservoirs from the lower Yellow River during rainy and dry periods

## 2.2 典型全氟烷基酸分析

本研究样本中 PFOA 浓度范围为  $0.9\text{--}37.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 均值  $11.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ , 是本研究范围内最主要的全氟烷基酸. 我国目前尚未颁布关于 PFAAs 的地表水环境质量标准, 《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)附录 A 中规定了生活饮用水水质参考指标全氟辛酸的限值为  $0.00008\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . 本研究所有样本中 PFOA 浓度均低于该限值.

从表 4 可以看出, 黄河下游地区引黄湖库 PFOA 浓度与其他报道的黄河水中污染水平相当; 与其他地区湖库, 例如深圳水库群、千岛湖、洞庭湖、洪湖、意大利 Lake Maggiore 的污染水平相当, 低于骆马湖、太湖、巢湖、长江流域、韩国 Lake Shihwa. 由于本研究仅对表层水中 PFAAs 的质量浓度进行了测定分析, 尚未开展 PFAAs 在水库垂直方向浓度差异、底泥及颗粒物的吸附与分配等方面的研究, 尚无法全面说明引黄水库中全氟烷基酸的污染程度, 仍需在今后深入开展相关研究工作.

表 4 不同研究区湖库水中主要 PFAAs 比较

Table 4 Comparison of PFAAs in surface water of lake reservoirs from different regions

采样水体 Sampling water	PFOA/( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )	参考文献 References
山东引黄水库水	0.9—37.6	本研究
东营黄河水	2.04—2.68	[26]
黄河河南段	0.459—12.7	[14]
深圳水库群	0.29—7.3	[27]

续表 4

采样水体 Sampling water	PFOA/(ng·L <sup>-1</sup> )	参考文献 References
珠江三角洲同沙水库	2.15—26.70	[28]
千岛湖(新安江水库)	0.52—3.61	[29]
骆马湖	7.6—81.34	[30]
太湖	16.9—39.7	[31]
巢湖	17.1—33.3	[32]
洞庭湖	3.22—8.53	[33]
洪湖	6.25—12.39	[33]
长江流域重庆段	1.16—49.87	[21]
Lake Shihwa (韩国)	50—62	[34]
Lake Maggiore (意大利)	1.8—2.9	[35]

### 2.3 PFAAs 含量与水质参数的相关性分析

对丰、枯水期检出频率大于 50% 的 PFAAs 与 pH、TOC、溶解氧等 8 种常规指标进行 Spearman 相关性分析. 分析发现, 丰水期(图 4a)PFOA 和  $\Sigma$ PFAAs 与溶解氧(DO)呈负相关, 可能是由于溶解氧的存在有利于微生物降解 PFAAs<sup>[36]</sup>; 与 UV<sub>254</sub> 呈正相关, Zhang 等<sup>[37]</sup> 曾报道陆地类腐殖质成分是土壤中 PFAAs 的重要载体, 它将污染物带入河流, 并通过地表径流冲刷传播; 与 TOC 呈弱的负相关, 可能与丰水期水量被稀释有关; 而与 pH、氟化物、氯化物、硫酸盐、电导率相关性不大.

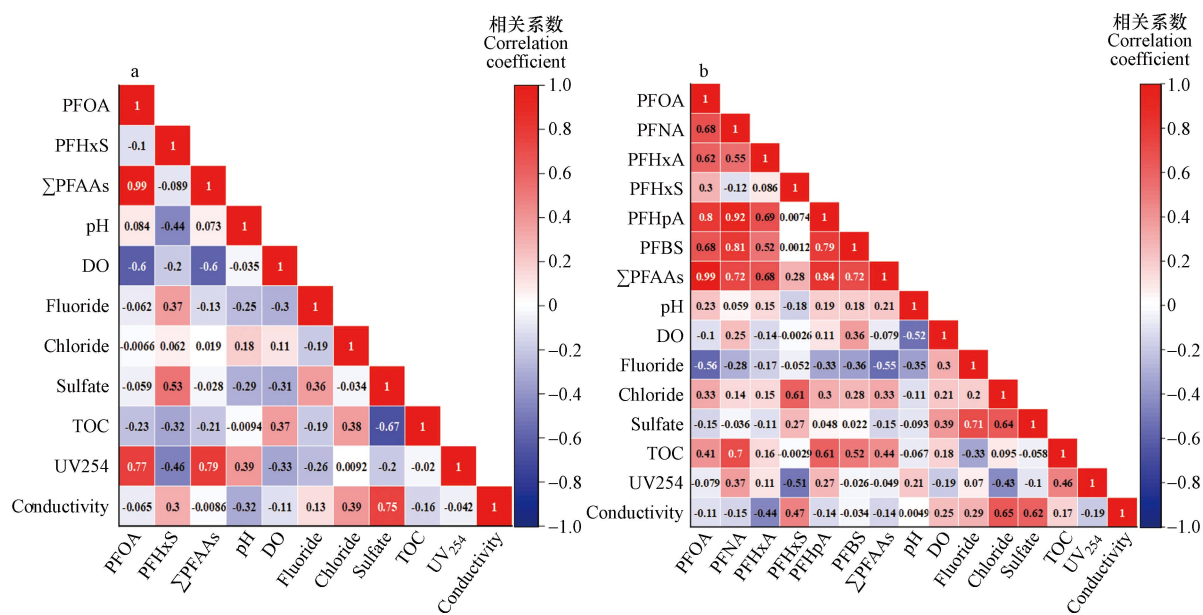


图 4 丰水期(a)和枯水期(b)PFAAs 含量与水质参数的相关性分析

Fig.4 Correlation between PFAAs and water quality parameters in the (a) rainy and (b) dry periods

在枯水期(图 4b), PFOA 和  $\Sigma$ PFAAs 与溶解氧(DO)的相关性不大, 但与氟化物呈负相关, 可能是由于冬季水温低, 微生物代谢活动差, 无法把 PFAAs 矿化导致的. 除了 PFHxS 外, 其它 PFAAs 与 TOC 呈正相关, 这可能是由于枯水期 PFAAs 浓度水平增加导致的, 而枯水期 TOC 的增加使 PFHxS 与其他有机物形成竞争吸附, PFHxS 可能更倾向于分配在沉积物中. 在丰、枯水期 PFHxS 均与 UV<sub>254</sub> 呈负相关, 这也可能是由于与腐殖酸等大分子有机物竞争吸附.

总之, 引黄水库中 PFAAs 的含量是外源污染与水库其他水质指标综合作用的结果, 因此, 控制 PFAAs 的污染水平还需要采取多种手段.

### 2.4 PFAAs 环境风险评价

根据本研究中样品的检出结果, 结合已查询到的 PFAAs 的预测无效应浓度, 计算了表层水中 4 种



PFAAs(PFOA、PFNA、PFOS、PFHxA)的风险熵 RQ 值,结果如图 5.可以看出,所有采样点位的样品中 PFAAs 的 RQ 值都远低于 1,最高 RQ 值为 0.000376(PFOA),说明黄河下游地区各引黄水库 PFAAs 的生态风险较低.

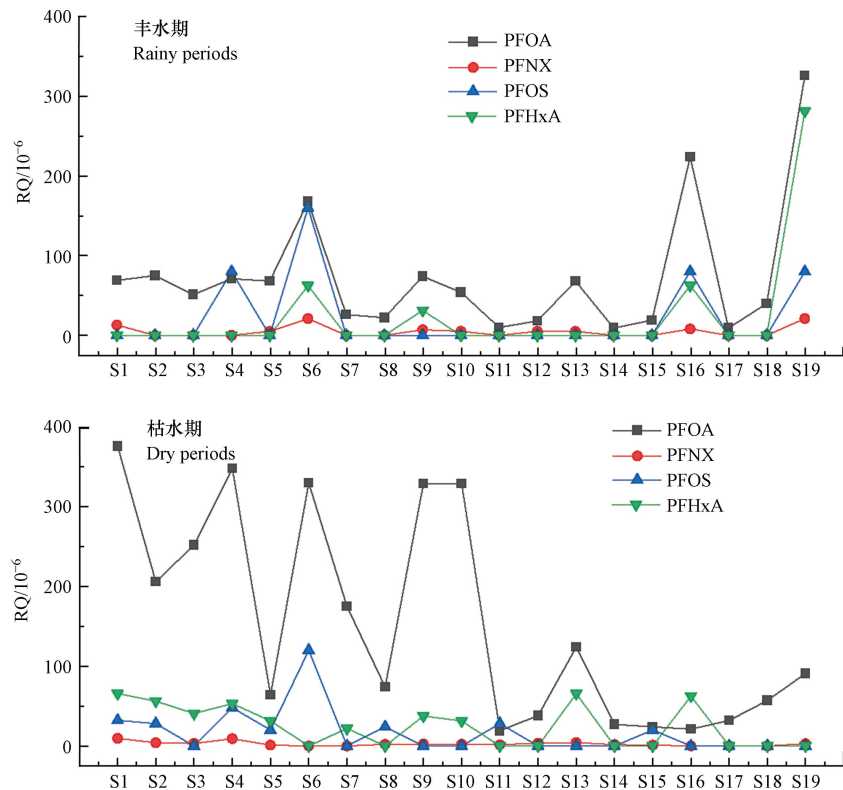


图 5 黄河下游地区山东引黄水库丰水期和枯水期表层水中 PFAAs 的风险熵值

Fig.5 The RQ of PFAAs in surface water of diversion reservoirs from the lower Yellow River during rainy and dry periods

### 3 结论(Conclusion)

通过研究分析黄河下游地区山东省 19 处引黄水库表层水中 17 种全氟烷基酸的浓度,并进行风险评估,得出以下结论:

(1) 19 个采样点表层水中均检出 PFAAs,中链 PFOA 为主要组分.表层水中 17 种全氟烷基酸总质量浓度范围为 1—55.7  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ,在国内外属于低污染水平.

(2) 相关性分析结果表明,引黄水库中 PFAAs 的含量是外源污染与水库其他水质指标综合作用的结果,因此,控制 PFAAs 的污染水平还需要采取多种手段.

(3) PFOA、PFNA、PFOS、PFHxA 环境风险评价结果显示,总体风险熵值远低于 1,黄河下游地区各引黄水库 PFAAs 环境风险较低.

由于大部分 PFAAs 缺乏预测无效应浓度参数,未能得到全部 PFAAs 的环境风险,也未考虑多种污染物可能带来的复合环境风险.此外,本研究对象为水库表层水,由于条件限制,尚未开展水相及沉积相中 PFAAs 的污染分布、迁移转化等方面研究.后续将持续关注 PFAAs 在引黄水库中的多介质赋存、空间分布迁移转化行为,进一步探明 PFAAs 在引黄水库中的污染特征与生态环境风险.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] SUNDERLAND E M, HU X C, DASSUNCAO C, et al. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects [J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2019, 29(2): 131-147.
- [ 2 ] 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 (in Chinese).
- [ 3 ] 宋彦敏, 刘慧, ZAKARI Sissou, 等. 全氟磺酸类物质在沙质沉积物中的迁移规律 [J]. *环境化学*, 2016, 35(5): 850-857.  
SONG Y M, LIU H, SISOUS Z, et al. Transport behavior of perfluorinated sulfonic acids in sandy sediment [J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(5): 850-857 (in Chinese).
- [ 4 ] 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).
- [ 5 ] 马梦宇, 赵兴茹, 申金山, 等. 洞庭湖鱼中全氟烷基化合物的污染特征及健康风险 [J]. *环境化学*, 2021, 40(4): 1011-1019.  
MA M Y, ZHAO X R, SHEN J S, et al. Pollution characteristics and health risk of perfluoroalkyl substances in fish from Dongting Lake [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(4): 1011-1019 (in Chinese).
- [ 6 ] LORENZO M, CAMPO J, FARRÉ M, et al. Perfluoroalkyl substances in the Ebro and Guadalquivir River Basins (Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 540: 191-199.
- [ 7 ] HAN W C, GAO Y, YAO Q, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in matched parental and cord serum in Shandong, China [J]. *Environment International*, 2018, 116: 206-213.
- [ 8 ] ZHANG Y, MUSTIELES V, SUN Y, et al. Association between serum per- and polyfluoroalkyl substances concentrations and common cold among children and adolescents in the United States [J]. *Environment International*, 2022, 164: 107239.
- [ 9 ] LIU B L, ZHANG H, YU Y, et al. Perfluorinated compounds (PFCs) in soil of the Pearl River Delta, China: Spatial distribution, sources, and ecological risk assessment [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 78(2): 182-189.
- [ 10 ] FANG C, WU X L, HUANG Q S, et al. PFOS elicits transcriptional responses of the ER, AHR and PPAR pathways in *Oryzias melastigma* in a stage-specific manner [J]. *Aquatic Toxicology*, 2012, 106/107: 9-19.
- [ 11 ] ZHOU J, LI Z, GUO X T, et al. Evidences for replacing legacy per- and polyfluoroalkyl substances with emerging ones in Fen and Wei River Basins in central and Western China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 377: 78-87.
- [ 12 ] 张悦清, 张爱国, 曹莉, 等. 长江流域全氟化合物污染态势与生态效应 [J]. *环境监控与预警*, 2020, 12(5): 58-67.  
ZHANG Y Q, ZHANG A G, CAO L, et al. Contamination status and ecological effects of perfluoroalkyl substances in the Yangtze Basin [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2020, 12(5): 58-67 (in Chinese).
- [ 13 ] LI F S, SUN H W, HAO Z N, et al. Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagu drainage canal in Tianjin, China [J]. *Chemosphere*, 2011, 84(2): 265-271.
- [ 14 ] CHEN M, WANG Q, SHAN G Q, et al. Occurrence, partitioning and bioaccumulation of emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 251-259.
- [ 15 ] 刘鸿志, 王光镇, 马军, 等. 黄河流域水质和工业污染源研究 [J]. *中国环境监测*, 2021, 37(3): 18-27.  
LIU H Z, WANG G Z, MA J, et al. Water quality status and industrial pollution sources in the Yellow River Basin [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2021, 37(3): 18-27 (in Chinese).
- [ 16 ] 李琦路, 程相会, 赵祯, 等. 黄河中游(渭南—郑州段)全/多氟烷基化合物的分布及通量 [J]. *环境科学*, 2019, 40(1): 228-238.  
LI Q L, CHENG X H, ZHAO Z, et al. Distribution and fluxes of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the middle reaches of the Yellow River(Weinan-Zhengzhou section) [J]. *Environmental Science*, 2019, 40(1): 228-238 (in Chinese).
- [ 17 ] 温馨, 吕佳, 陈永艳, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法测定生活饮用水中11种全氟化合物 [J]. *卫生研究*, 2020, 49(2): 272-279.  
WEN X, LYU J, CHEN Y Y, et al. Determination of 11 perfluorinated compounds in drinking water by solid phase extraction-ultra high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Hygiene Research*, 2020, 49(2): 272-279 (in Chinese).
- [ 18 ] LIU J C, LU G H, XIE Z X, et al. Occurrence, bioaccumulation and risk assessment of lipophilic pharmaceutically active compounds in the downstream rivers of sewage treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511: 54-62.
- [ 19 ] 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.
- [ 20 ] 金磊. 黄浦江上游太浦河水源水体中全氟化合物赋存特征及风险评价 [J]. *净水技术*, 2021, 40(1): 54-59.  
JIN L. Risk assessment and occurrence characteristics of PFCs in water body of taipu water source in upstream of Huangpu River [J]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(1): 54-59 (in Chinese).
- [ 21 ] 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 (in Chinese).
- [ 22 ] 曾士宜, 杨鸿波, 彭洁, 等. 贵州草海湖泊表层水与沉积物中全氟化合物的污染特征及风险评估 [J]. *环境化学*, 2021, 40(4): 1193-1205.

- ZENG S Y, YANG H B, PENG J, et al. Pollution characteristics and risk assessment of perfluorinated compounds in surface water and sediments of Caohai Lake of Guizhou Province [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(4): 1193-1205(in Chinese).
- [23] WANG S Q, LIN X P, LI Q, et al. Neutral and ionizable per-and polyfluoroalkyl substances in the urban atmosphere: Occurrence, sources and transport [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 823: 153794.
- [24] 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.
- [25] 张明, 唐访良, 俞雅雲, 等. 钱塘江(杭州段)表层水中全氟化合物的残留水平及分布特征 [J]. *环境科学*, 2015, 36(12): 4471-4478.
- ZHANG M, TANG F L, YU Y Y, et al. Residue concentration and distribution characteristics of perfluorinated compounds in surface water from Qiantang River in Hangzhou section [J]. *Environmental Science*, 2015, 36(12): 4471-4478(in Chinese).
- [26] 路国慧, 沈亚婷, 何俊, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定黄河河口段水中全氟化合物的初步研究 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31(1): 147-153.
- LU G H, SHEN Y T, HE J, et al. Preliminary study on perfluorinated compounds in waters from the Yellow River Estuary area by utilizing liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(1): 147-153(in Chinese).
- [27] 王鑫璇, 张鸿, 何龙, 等. 深圳水库群表层水中全氟化合物的分布特征 [J]. *环境科学*, 2014, 35(6): 2085-2090.
- WANG X X, ZHANG H, HE L, et al. Distribution of perfluorinated compounds in surface water of Shenzhen Reservoir groups [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(6): 2085-2090(in Chinese).
- [28] 张佳骥, 薛晓燕, 黄楚珊, 等. 珠江三角洲同沙水库全氟辛酸和全氟辛烷磺酸污染现状调查 [J]. *环境化学*, 2017, 36(12): 2600-2608.
- ZHANG J J, XUE X Y, HUANG C S, et al. Survey of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in surface water from Tongsha Reservoir of Pearl River Delta, South China [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(12): 2600-2608(in Chinese).
- [29] 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(in Chinese).
- [30] 黄家浩, 吴玮, 黄天寅, 等. 骆马湖表层水和沉积物中全氟化合物赋存特征、来源及健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2022, 43(7): 3562-3574.
- HUANG J H, WU W, HUANG T Y, et al. Characteristics, sources, and risk assessment of perlyfluoroalkyl substances in surface water and sediment of Luoma Lake [J]. *Environmental Science*, 2022, 43(7): 3562-3574(in Chinese).
- [31] MA X X, SHAN G Q, CHEN M, et al. Riverine inputs and source tracing of perfluoroalkyl substances (PFASs) in Taihu Lake, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 18-25.
- [32] PAN X, YE J, ZHANG H, et al. Occurrence, removal and bioaccumulation of perfluoroalkyl substances in lake Chaohu, China [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, 16(10): 1692.
- [33] 李珍. 长江中游地区湖泊全氟化合物的污染特征及生态风险评估[D]. 武汉: 中国科学院大学(中国科学院武汉植物园), 2019.
- LI Z. Distribution and risk assessment of perfluoroalkyl substances in lakes from the middle reach of Yangtze River, China[D]. Wuhan: Wuhan Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, 2019(in Chinese).
- [34] ROSTKOWSKI P, YAMASHITA N, SO I M K, et al. Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa Industrial Zone and Lake Shihwa, South Korea [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006, 25(9): 2374-2380.
- [35] LOOS R, WOLLGAST J, HUBER T, et al. Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(4): 1469-1478.
- [36] 薛学佳, 周钰明, 吴敏, 薛静, 徐飞高. 含氟有机化合物优势降解菌的筛选 [J]. *环境科学与技术*, 2004, 27(1): 11-12,110.
- XUE X J, ZHOU Y M, WU M, et al. Screening of dominant strains of degrading organo-fluorine compounds [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 27(1): 11-12,110(in Chinese).
- [37] ZHANG F S, WANG Y L, WEI Z, et al. Perfluorinated compounds in a river basin from QingHai-Tibet Plateau: Occurrence, sources and key factors [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 228: 113043.