

长江流域全氟化合物污染态势与生态效应

张悦清^{1, 2}, 张爱国¹, 曹莉^{1, 2}, 余佳^{1, 2}, 孔德洋^{1, 2*}

(1. 生态环境部南京环境科学研究所, 江苏 南京 210042; 2. 国家环境保护农药环境评价与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210042)

摘要:简述了PFASs在长江流域上、中、下游水环境中的空间分布格局和时间变化趋势,探讨了其生物蓄积效应、淡水生物毒性效应和生态风险评价。指出,PFASs广泛赋存于长江流域从上游至下游的干流和支流及湖泊之中,其平均值低于我国其他主要流域;PFOA在长江流域内环境浓度最高,而PFOS在近10年环境管控措施下浓度降至极低,PFBS、PFBA和PFHxA等短链物质正作为替代物使用,可能在未来出现升高趋势。长江流域内水生动物(包括食用鱼类)能够从环境中富集PFASs并通过食物链传输,在其血液、肌肉和内脏中蓄积。虽然目前长江流域生态风险评价表明PFASs总体上风险为低级,但局部高浓度地区仍可能对敏感生物造成基因表达受损等毒性效应。

关键词:长江流域;全氟化合物;有机污染物;生态效应

中图分类号:X522; X820.4

文献标志码:A

文章编号:1674-6732(2020)05-0058-10

Contamination Status and Ecological Effects of Perfluoroalkyl Substances in the Yangtze Basin

ZHANG Yue-qing^{1, 2}, ZHANG Ai-guo¹, CAO Li^{1, 2}, YU Jia^{1, 2}, KONG De-yang^{1, 2*}

(1. Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environment and Ecology, Nanjing, Jiangsu 210042, China; 2. Key Laboratory of Pesticide Environmental Assessment and Pollution Control, Ministry of Environment and Ecology, Nanjing, Jiangsu 210042, China)

Abstract: The present study reviewed the spatial distribution and the temporal trend of perfluoroalkyl substances (PFASs) in the upper, middle and down reaches of the Yangtze Basin, as well as the bioaccumulation effect, ecotoxicology for fresh water wildlife and ecological risk assessment of PFASs. PFASs are ubiquitous in the mainstream, tributaries and lakes of the whole Yangtze. However, the overall level of PFASs in the Yangtze is lower than those in the other large basins in China. Among the tens of congeners of PFASs, PFOA often contributes the highest concentration. The level of PFOS is decreasing under 10-year environmental control, while PFBS, PFBA and PFHxA are starting to increase for being alternatives. PFASs can be concentrated by the aquatic organisms (including edible fish) and transferred through the food chains. PFASs are accumulated in the blood, muscle and internal organs of the wildlife. Although the ecological risk assessments suggest very low risk from PFASs in the Yangtze, relatively high concentration occurred in some areas may still cause toxic effect, such as gene expression damage, over the sensitive species.

Key words: Yangtze River basin; Perfluoroalkyl Substances; Organic Pollutants; Ecological Effect

0 前言

工业使用全氟化合物(Perfluoroalkyl Substances, PFASs)已经超过了60年,广泛应用于泡沫灭火剂、高分子材料、表面活性剂、厨具材料不粘涂层、金属电镀、纺织品涂层、造纸、农药等多种行业^[1]。在化学品生产、工业应用、生活使用和废弃物处置过

程中,PFASs主要通过废水排放进入环境并且在全球传输,在北美、欧洲、亚洲、非洲等地的河流、湖泊、土壤、海洋、极地、人体和野生动植物中都检测到全氟化合物的存在^[2-4]。这类污染物水溶性强,化学性质稳定,难以自然降解,具有多种急性和慢性毒性效应^[5-6]。

收稿日期:2020-06-04; 修訂日期:2020-06-30

基金项目:江苏省环保科研基金资助项目(2017024);中央级公益性科研院所基本科研业务专项基金资助项目(GYZX200204)

作者简介:张悦清(1990—),女,助理研究员,博士,研究方向污染物风险评估与管控。

* 通讯作者:孔德洋 E-mail:kdy@nies.org

随着人们对 PFASs 环境危害性的认识逐渐加深,这类物质的环境管理愈加严格。全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)被列入关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约,在全球范围内限制其生产

和使用。PFASs 的生产逐渐从发达国家转移到发展中国家,中国目前已经成为 PFASs 最大生产国,占全球总产量的 50% 以上。目前研究较多的 PFASs 主要包含直链全氟烷基羧酸和直链全氟烷基磺酸,见表 1。

表 1 关注较多的全氟化合物(直链全氟烷基羧酸和直链全氟烷基磺酸)

物质	英文缩写	碳链长度	CAS 号	结构式
全氟丁酸 Perfluorobutanoic acid	PFBA	C4	375-22-4	
全氟戊酸 Perfluoropentanoic acid	PPPeA	C5	2706-90-3	
全氟己酸 Perfluorohexanoic acid	PFHxA	C6	307-24-4	
全氟庚酸 Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	C7	375-85-9	
全氟辛酸 Perfluoroctanoic acid	PFOA	C8	335-67-1	
全氟壬酸 Perfluorononanoic acid	PFNA	C9	375-95-1	
全氟癸酸 Perfluorodecanoic acid	PFDA	C10	335-76-2	
全氟十一酸 Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	C11	2058-94-8	
全氟十二酸 Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	C12	307-55-1	
全氟十三酸 Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	C13	72629-94-8	
全氟十四酸 Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	C14	376-06-7	
全氟十六酸 Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	C16	67905-19-5	
全氟十八酸 Perfluoroctadecanoic acid	PFODA	C18	16517-11-6	
全氟丁烷磺酸 Perfluorobutane sulfonate	PFBS	C4	375-73-5	
全氟己烷磺酸 Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	C6	355-46-4	
全氟辛烷磺酸 Perfluoroctane sulfonate	PFOS	C8	1763-23-1	
全氟癸烷磺酸 Perfluorodecane sulfonate	PFDS	C10	335-77-3	

我国与 PFASs 相关的氟化学工业主要分布在湖北武汉、江苏常熟、辽宁阜新、山东淄博等地, 其中 2 个规模庞大的氟化工园毗邻长江干流。根据《长江经济带生态环境保护规划》, 长江流域是我国最重要的饮用水源, 拥有城市集中式饮用水源地近 300 个, 每年为沿江 4 亿人口的生活和生产提供 2 000 亿 m^3 水量, 并且还通过南水北调工程向华北、苏北、山东等地区提供饮用水资源。同时, 长江也是我国珍贵的生态栖息地, 拥有多种珍稀动物和丰富的淡水鱼类资源, 而长江经济带化工企业密

布、人口密集, 导致污染排放强度高、总量大。自 2002 年起我国学者开始研究 PFASs 环境污染, 长江流域一直是关注热点。

1 长江流域 PFASs 空间分布

1.1 长江上游

长江上游地区化工行业分布较少且人口密度较小, 工业和生活排放强度低, 因此水环境中 PFASs 总体负荷不高, 相对高浓度集中在重庆段, 见表 2。

表 2 长江流域 PFASs 污染状况

	位置	ρ (PFASs)/ $(ng \cdot L^{-1})$	主要物质	ρ (PFOS)/ $(ng \cdot L^{-1})$	ρ (PFOA)/ $(ng \cdot L^{-1})$	ρ (其他单体)/ $(ng \cdot L^{-1})$	采样时间/年	参考文献
长江上游	岷江	1.54 ~ 30.2	PFBA、PFOA	≈ 0.005	0.07 ~ 0.98	PFBA: 0.16 ~ 28.4	2016	[7]
	重庆段	52.27 ~ 69.13	PFOA	< 0.01 ~ 0.39	23 ~ 35		2005	[8]
	重庆段	1.54 ~ 61.93	PFOA	0.75	1.7 ~ 50		2018	[9]
	宜昌段	4.78 ~ 6.14	PFOA	0.29 ~ 0.61	4.1 ~ 5.3		2005	[8]
	宜昌段	15	PFOA、PFBS		10		2013	[10]
长江中游	荆州、岳阳、武汉、鄂州、黄石段	2.2 ~ 74.56	PFOA、PFBS	0.23 ~ 1.0	9.9 ~ 16	PFBS: 1.1 ~ 40	2013	[10]
	湖北段、湖南段	12.43 ~ 77.44	PFOA、PFBA	0.69 ~ 12.87	1.7 ~ 13	PFBA: 4.1 ~ 6.3		[11]
长江下游	上海段	28.9 ~ 289	PFOA	0.62 ~ 14	22 ~ 260		2005	[11]
	太湖	10.0 ~ 119.8	PFOA、PFHxA	< 0.5 ~ 11	2.2 ~ 74	PFHxA: < 0.4 ~ 22	2010	[12]
	九江至上海段	3.62 ~ 31.91	PFOA、PFBS	1	6.8 ~ 8.2	PFHxA: 0.11 ~ 22.7	2013	[10]
	江苏至上海段	31 ~ 900	PFPeA、PFOA	0.7 ~ 1.96	2.9 ~ 21.4	PFPeA: 6.1 ~ 854	2015	[13]
	黄浦江	39.8 ~ 596.2	PFOA、PFOS	未检出 ~ 286	1.0 ~ 403		2012—2014	[14]
	上海市内河流	113.38 ~ 362.37	PFOA、PFBS	2.9 ~ 13	22 ~ 105	PFBS: 14 ~ 276	2015	[15]
	九江段	46.2 ~ 157.6	PFOA				2017	[16]
	江苏氟化工园	73.8 ~ 12 400	PFHxA、PFOA	< 0.2 ~ 19	33.5 ~ 1 620	PFHxA: 4.4 ~ 10 300	2012	[17]
	江苏氟化工园	15.6 ~ 489	PFOA、PFHxA				2015	[18]

重庆是我国西南地区的经济和工业中心, 其主要工业产业包括钢铁、机械、汽车、纺织、食品加工等。长江重庆段 2005 年 ρ (PFASs) 为 52.27 ~ 69.13 ng/L , 2018 年为 1.54 ~ 61.93 ng/L , PFOA 占比达 90% 以上^[8-9]。干流上 ρ (PFASs) 呈现沿水流方向降低的趋势, 最高值位于重庆入境断面。其上游的工业园以化工业和机械制造业为主, 通过组分比例关系特征推断 PFASs 主要来自沿岸工业废水排放和前驱体降解。由于干流沿岸工业排放、径流输入和雨水冲刷等原因, 重庆段的干流 ρ (PFASs) 低于 2 条支流。

长江宜昌段 2005 年 ρ (PFASs) 为 4.78 ~ 6.14 n/L , 2013 年为 15 ng/L , 环境赋存水平较低, PFOA 贡献率达 80% 以上^[8, 10], 统计分析^[10]表明, PFOA 和 PFBS 等几种单体浓度与水体总氮含量相

关, 该水域 PFASs 可能与含氮污水排放有关联。

在支流方面, 长江上游的岷江流域 2016 年 ρ (PFASs) 为 1.54 ~ 30.2 ng/L , 平均值为 11.2 ng/L , PFBA 比例占 > 50%, 其次是 PFOA; 高 ρ (PFASs) 主要位于乐山和宜宾城市下游, 沿江的纺织、电子和食品加工工业是其可能排放源; 岷江都江堰段流经龙池国家森林公园, 人类活动带来的影响极小, 因此 ρ (PFASs) 极低^[7]。

1.2 长江中游

长江流域中游 PFASs 总体赋存水平较低, 但在空间格局上呈现巨大差异, 氟化工影响区域具有极高环境浓度(表 2)。长江中游干流 2013 年水体 ρ (PFASs) 为 2.2 ~ 77.44 ng/L , 占比最高的单体是 PFOA 和 PFBS^[10-11]。2014 年汉江 ρ (PFASs) 仅有 0.16 ~ 23.04 ng/L , 污染负荷从汉江上游至入长江

口呈现升高的趋势,且旱季和雨季最高值均出现在汉江注入长江的汇入口武汉,推测是接收污水处理厂出水造成;洞庭湖、洪湖、鄱阳湖中 ρ (PFASs) 分别为 $18.07 \sim 29.95 \text{ ng/L}$, $25.46 \sim 63.40 \text{ ng/L}$, $17.00 \sim 67.66 \text{ ng/L}$, 总体污染水平呈现出:洪湖 > 鄱阳湖 > 洞庭湖^[11], 空间变化趋势受到沿岸城市生活及工业污水排放的影响,同时也受到水域稀释扩散程度影响。

自 1960 年起湖北省就已成为中国氟化工主要基地之一,1990 年起有机氟化工因为巨大的市场需求而迅速发展,武汉拥有长江中游最大的氟化工园区,所以武汉水环境中也相应发现 ρ (PFASs) 极高,如 2011 年武汉汤逊湖上游 ρ (PFASs) 为 $70\,400 \text{ ng/L}$, 汤逊湖内为 $4\,570 \sim 11\,890 \text{ ng/L}$ ^[19], 2016 年汤逊湖内 $10\,900 \text{ ng/L}$ ^[20]。武汉市 10 个污水处理厂进水和出水中其最高值分别达到 $9\,970$ 和 $12\,700 \text{ ng/L}$, 高负荷主要出现在化工企业密集的武昌区,其他污水处理厂的进出水值能达到 $25 \sim 200 \text{ ng/L}$ ^[20]。工业布局与污水排放直接影响城市 PFASs 污染空间分布。

1.3 长江下游

长江下游地区化工、纺织和造纸等工业发达,具有许多 PFASs 潜在排放源,该地区受到的研究关注最多(表 2)。在沿江工业和人口分布格局的影响下,长江下游 PFASs 污染集中在常熟和上海。2015 年长江下游干流水体中 PFASs 平均值为 191 ng/L , 高于同时期太湖(189 ng/L)、黄浦江(122 ng/L)、钱塘江(120 ng/L);其中最高值为 902 ng/L , 发现于南通段,临近印刷、印染、聚合物、金属加工工业^[13]。

上海是长江下游 PFASs 污染程度相对较重的地区。2005 年监测数据显示,长江上海段 ρ (PFASs) 为 $28.9 \sim 289 \text{ ng/L}$, 其中 PFOA 是最主要单体,且最高值达到 260 ng/L ^[8]。2015 年上海市内河流中 ρ (PFASs) 为 $113.38 \sim 362.37 \text{ ng/L}$, 其最高单体依次是 PFOA_{平均值} (56.27 ng/L)、PFBS_{平均值} (38.61 ng/L) 和 PFPeA_{平均值} (26.10 ng/L), 高污染来源推测为上游太湖流域和附近污水处理厂^[15]。2012—2014 年黄浦江中 ρ (PFASs) 为 $39.8 \sim 596.2 \text{ ng/L}$, 平均值为 226.3 ng/L , 相对高污染物区域位于工业化和城市化水平更高的下游水域,季节性监测表明雨季比旱季的水体污染程度高,除了工业和生活排放外,地表径流也是河流 PFASs 污染的排放来源^[14]。

太湖中 ρ (PFASs) 为 $10.0 \sim 119.8 \text{ ng/L}$, 平均值 56.9 ng/L , 高浓度主要集中在太湖北部临近无锡和常州的区域^[12], 其中梅梁湾相对较高,为 $50.06 \sim 87.53 \text{ ng/L}$, 平均值 66.57 ng/L , 主要的单体是 PFHxA 和 PFOA, 占 ρ (PFASs)_总 的 51% ^[18]。根据 ρ (PFOS)/ ρ (PFOA)、 ρ (PFOA)/ ρ (PFNA)、 ρ (PFHpA)/ ρ (PFOA) 单体浓度比例推断,氟化工和污水处理厂点源排放是 PFOA 和 PFHpA 主要来源,挥发性前驱体的长距离传输和降解是长链全氟羧酸类物质(>C8) 主要来源。

江苏高科技氟化工园是亚洲最大规模的氟化工基地之一,拥有 20 余家国际大型氟化工企业,主要产品聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏二氟乙烯(PVDF)是环境中 PFOA 和 PFNA 的主要排放源。2012 年监测数据^[17]显示,水体从该氟化工园污水处理厂到排放口、再到下游,其中 ρ (PFASs) 依次从 $12\,400$ 降至 $4\,040$ 和 $1\,730 \text{ ng/L}$ 。2015 年监测数据^[18]显示,氟化工园区内水体 ρ (PFASs) 为 $281 \sim 489 \text{ ng/L}$, 园区外未受污水排放影响的河流 ρ (PFASs) 为 $15.6 \sim 144.9 \text{ ng/L}$, 进入长江后其值进一步稀释至 $19.5 \sim 59.5 \text{ ng/L}$;而园区污水处理厂内 ρ (PFASs) 最高达 $12\,400 \text{ ng/L}$, 其中 ρ (PFHxA) 高达 $10\,300 \text{ ng/L}$, 表明 PFHxA 可能作为 PFOA 的替代品在该园区中被大量生产和使用。

1.4 与我国主要河流比较

长江内 PFASs 总体污染水平与国内外其他河流相比处于中等水平。2006—2016 年研究数据^[21]统计表明,长江、黄河、珠江、海河、淮河、松辽流域 ρ (PFASs) 中位数(50% 分位数) 分别为 14 , 9.9 , 7.1 , 18 , 17 和 92 ng/L , 95% 分位数高值分别为 247 , 181 , 35 , 79 , 35 和 275 ng/L 。长江径流量大,具有更强的稀释效应, ρ (PFASs) 中位数虽然低于海河、淮河和松辽流域,处于中等水平;但是长江覆盖城市多,沿江工业和生活污水处理厂排放易造成局部地区高浓度, 95% 分位数明显高于黄河、珠江、海河和淮河。

2 长江流域 PFASs 相间分布

2.1 水与沉积物相间分布

有机污染物的水-沉积物分配特性是影响其环境行为和归趋的关键因素之一。PFASs 在水和沉积物之间的分配受到其自身物理化学性质的影响,同时也受到环境因素的影响。由于 PFASs 的

水溶性很强,与多溴联苯醚、多环芳烃等亲脂性有机污染物相比,更倾向于分配在水相中而非固相中。与此同时,PFASs 各单体之间分子质量差异大,水溶性和吸附性也相应地呈现明显差异,长链物质的水溶性更低、吸附性更强,因此沉积物更易成为长链物质的归趋^[12]。尽管水体中 PFBS、PFHxS、PFPeA、PFHxA 等短链物质的检出率通常很高,但在沉积物中的浓度水平和检出率明显低于水体。

长江沉积物中 w (PFASs) 极低,仅为 0.05~1.44 ng/g,PFOA 和 PFOS 是主要单体,分别占总 PFASs 的 30.45%~91.24% 和 0~65.07%^[10]。长江下游沉积物中 PFASs 检出率由高至低分别为:PFOA(100%)、PFDA(38.3%)、PFOS(12.8%)、PFDoDA(10.6%),并且 w (PFOA) 仅有 0.01~1.35 ng/g,其他单体的值总体上 < 1 ng/g^[13]。太湖沉积物中 w (PFASs) 为 1.11~8.21 ng/g,PFOS(9.98%~84.7%) 和 PFUnDA(2.19%~49.7%) 等长链物质占比更高,各单体的分配系数(logK_D)和有机碳分配系数(logK_{OC})分别为 0.65~2.49 和 2.53~4.48^[12]。

2.2 水与悬浮颗粒物相间分布

水体中的 PFASs 可以进一步分为溶解相和悬浮颗粒相。在长江下游高值区域,悬浮颗粒相中 ρ (PFASs) 为 0.35~343 ng/L,比溶解相中 73.8~12 400 ng/L 低 1~2 个数量级,高达 (96.5 ± 2.9)% 的 PFASs 分布于溶解态中,远高于悬浮颗粒相。两相中的单体组成有所区别,悬浮颗粒相中检出率最高的单体主要是 PFOA(100%)、PFOS(71%)、PFPeA(62%) 和 PFHpA(62%),其值分别为 15.9, 0.66, 5.47 和 1.25 ng/L;溶解相中检出率最高的单体主要是 PFHxA(100%)、PFOA(100%)、PFPeA(100%)、PFHpA(100%),其值分别为 827, 294, 29.2 和 25.7 ng/L^[17]。在其他的研
究中^[22~23],日本东京湾和德国易北河及北海水体中也呈现出相同的相间分布趋势,有 96.5% 和 93% 的 PFASs 分布于溶解态中。该分布特征表明,PFASs 相比于其他亲脂性、易吸附的有机污染物更加容易随水相在环境中迁移。

3 典型单体污染变化趋势

3.1 PFOA

目前,PFOA 是长江流域水体中浓度水平最高、所占比例最大的 PFASs 单体。早在 2005 年,重

庆、宜昌、南京和上海的水体中 ρ (PFOA) 分别达到了 23~35, 4.1~5.3, 2.0~2.6 和 22~260 ng/L, 比同一区域的其他 PFASs 单体高 1~2 个数量级^[8]。2013 年长江干流宜昌至上海段 ρ (PFOA) 为 6.8~15.6 ng/L, 其值显著高于其他单体^[10]。上海是长江流域内 PFOA 污染负荷较重的水域,长江干流和黄浦江等支流中的其最高值分别为 260 ng/L(2005 年), 74 ng/L(2010 年), 403 ng/L(2012—2014 年) 和 105 ng/L(2015 年), 高于其上游 1~2 个数量级^[8, 14~15]。长江流域中 PFOS 和 PFOA 检测到的最高值见表 3。

表 3 长江流域中 PFOS 和 PFOA 检测到的最高值

ng/L

年度	区域	PFOS	PFOA	参考文献
2003	长江重庆段	37.8	297.5	[24]
2005	长江上海段	14	260	[8]
2010	汉江	88.9	256	[25]
2011	汤逊湖	2 130	2 360	[19]
2012—2014	黄浦江	286.0	402.7	[14]
2018	长江重庆段	≈2	≈50	[9]

PFOA 的环境管控约开始于 2013 年,欧盟将 PFOA 和全氟辛酸铵确定为高度关注物质并纳入候选清单管理,2014 年挪威禁止在消费品中使用 PFOA,2015 年加拿大发布条例拟禁止 PFOA 及其盐类和前驱体(以及含有此类物质的产品),2019 年斯德哥尔摩公约将 PFOA 及其盐类和相关化合物列入附件 A,欧盟、日本、美国等已停至 PFOA 及其盐类生产,但该决议截至 2020 年 5 月尚未在我国生效。目前该类物质的生产和使用主要分布在湖北、江苏、上海、辽宁、山东等地,随着淘汰和替代措施实施,长江流域内 PFOA 污染态势有望得到有效控制,其工业源和生活源的减排成效有待研究。

3.2 PFOS

2010 年之前长江流域曾经检测到高 ρ (PFOS),尤其在武汉(表 3)。2003 年长江重庆至武汉段 ρ (PFOS) 均 > 10 ng/L, 最高值 37.8 ng/L^[24]。2010 年 PFOS 最高值出现在汉江,达 88.9 ng/L^[25],2011 年在武汉市氟化工企业周边的汤逊湖中检测到 ρ (PFOS) 达 2 130 ng/L^[19]。随着国际和国内化学品管理趋严,长江流域 PFOS 污染态势逐渐降低,干流大部分地区和部分支流中 ρ (PFOS) 已经 < 1 ng/L,如重庆、九江至上海段、岷江^[7, 9~10]。然而,在上海

仍具有较高的 PFOS 赋存水平, 黄浦江内平均值 46.5 ng/L, 最高值达 286.0 ng/L^[14]。虽然 PFOS 已被纳入国际公约管控, 但是其污染尚未完全消除, 城市化和工业化发达地区仍具有较高环境赋存浓度。

2001 年全球最大的 PFASs 生产企业 3M 公司宣布逐步停止 PFOS 及其相关化合物的生产, 然而同时期我国氟精细化工迅速发展, PFOS 生产逐年增加, 2006—2011 年产量稳定在 200~250 t/a, 其中约一半供应国内工业使用^[26]。2009 年 PFOS 及其盐类和全氟辛基磺酰氟被纳入斯德哥尔摩公约附件 B 并在全球限制其生产和使用, PFOS 及其相关化合物在全球环境中的浓度逐渐下降。2014 我国生效对 PFOS 及其相关化合物的限定式生产和使用, 除照片成像、半导体、航空液压油等可接受途径外的生产使用和出口均被禁止^[27]。

3.3 短链替代物

随着对 PFOS 和 PFOA 等长链物质环境危害的研究认识加深, 以及国际管控措施愈发严格, PFBA、PFBS、PFHxA 等短链物质已经逐步成为长链物质的工业替代品, 生产使用量逐渐升高, 环境浓度较 10 年前明显升高。

PFBA 在长江上游和中游的污染态势有所显现。岷江水体中 PFBA 检出率 100%, 为 0.16~28.4 ng/L, 占 $\rho(\text{PFASs})_{\text{总}}$ 的 50% 以上^[7]。长江中游干流、洞庭湖、洪湖、鄱阳湖中 $\rho(\text{PFBA})$ 分别为 4.1~6.3, 4.63~11.59, 4.92~10.95 和 4.64~6.58 ng/L^[11], 已接近甚至超过 PFOA 的赋存水平。

工业使用 PFBS 导致其周围湖泊和河流水体 PFBS 赋存水平明显升高, 尤其是在湖北和上海。长江武汉和鄂州段, $\rho(\text{PFBS})$ 从 1.14 升高至 14.53 ng/L, 同时, 武汉东湖水体 $\rho(\text{PFBS})$ 高达 41.9 ng/L^[10]。上海地表水体中 $\rho(\text{PFBS})$ 在 10 年之间增长超过 20 倍, 2005 年该数值仅为 0.96~2.1 ng/L(平均值 1.7 ng/L), 而 2015 年已高达 14.28~276 ng/L(平均 38.61 ng/L)^[10]。除了湖北和上海, 在整个长江九江至上海段, $\rho(\text{PFBS})$ 占 $\rho(\text{PFASs})_{\text{总}}$ 的近 50%, 最高值近 20 ng/L, 是仅次于 PFOA 的主要单体^[10, 13]。

除了 PFBA 和 PFBS, 长江常熟段发现局部地区高 $\rho(\text{PFHxA})$ 。江苏常熟氟化工园内, PFHxA 可能被作为 PFOA 的工业替代品而大量生产使用, 污水处理厂出水中 $\rho(\text{PFHxA})$ 高达 911~10 300 ng/L^[17]。

受此影响, 长江干流常熟段水体中 $\rho(\text{PFHxA})$ 从来水 <1 ng/L 迅速升高至 22.7 ng/L^[10]。

4 长江流域 PFASs 生态效应

4.1 生物富集效应

PFASs 具有很强的生物富集性, 在全球已经广泛的发现其在哺乳动物、鸟类、海洋和淡水鱼类、水生和陆生植物、人体中赋存^[28~31]。通常以动物的肝脏、肌肉、血液和鸟蛋作为主要监测对象^[32~34]。化学结构是影响其生物富集性的关键因素, 碳链长度越长的物质其生物富集性更强, 在相同碳链长度下全氟磺酸类比全氟羧酸类富集性更强。由于 PFASs 在沿食物链传递的过程中具有生物放大效应, 更高营养级的物种具有更高的 PFASs 水平, 如大型鱼类、水生哺乳动物和水鸟。在生物富集效应的作用下, 动物、植物和人体可能在食物链传递和长时间积累下获得更高浓度的体内暴露并造成健康危害。由于 PFASs 在高营养级物种中的高富集, 因而对高营养级物种的研究明显多于低营养级物种。目前, 长江流域生态系统中 PFASs 富集传输研究关注的主要还是大型水生动物(表 4)。

表 4 长江流域 PFASs 生物富集效应

生物种类	生物介质	PFASs 富集浓度	生物富集系数	参考文献
扬子鳄	血清	31.14 μg/L		[35]
乌鳢	整体	36.1 ng/g ^①	42~28 000	[35]
白鲢	整体	16.7 ng/g ^①	120~3 800	[35]
河虾	整体	11.2 ng/g ^①	85~8 500	[35]
黄鳝	整体	3.26~8.38 ng/g ^①		[36]
鲈鱼、鳊鱼等鱼类	肌肉	2.01~43.8 ng/g ^②		[37]
鲈鱼、鳊鱼等鱼类	肝脏	36.7~87.9 ng/g ^②		[37]
鳜鱼	鱼卵	44.1 ng/g ^②		[37]

①湿重; ②干重。

扬子鳄是长江下游濒危动物, 2009 年扬子鳄繁殖研究中心的 48 只扬子鳄及栖息地中的鱼类中均能检测到 PFASs。扬子鳄血液中 PFOS、PFTeDA、PFDoDA、PFUnDA、PFDA、PFNA 等 6 种相对长链的物质检出率达到 100%, PFOA、PFHxS、PFPeA、PFBA、PFBS、PFHpA 等相对短链物质的检出率由高至低分别为: 69%, 52%, 31%, 29%, 21% 和 17%, 平均值最高的物质分别是 PFUnDA (31.4 μg/L), PFOS (28.7 μg/L) 和 PFDA (26 μg/L), 占所有 $\rho(\text{PFASs})_{\text{总}}$ 的 92.6%。在扬子鳄的捕食对

象中, 乌鳢、白鲢、河虾富集浓度最高, 分别为 36.1, 16.7 和 11.2 ng/g(湿重), 鱼类对水体中各 PFASs 单体的生物富集系数 (Bioaccumulation factor, BAF) 达到 21~28 000^[35]。

食用鱼类常常被作为 PFASs 的生物监测对象。长江沿岸成都、重庆、长沙、岳阳、武汉、荆州、南昌、九江、安庆、合肥等地黄鳝中 PFASs 赋存值为 3.26~8.38 ng/g(湿重)。在检测的 19 种 PFASs 中, 比例最高的单体是 PFOA^[36]。丹江口水库和汉江鱼类肌肉中 PFASs 赋存值为 2.01~43.8 ng/g(干重), 肝脏内赋存值为 36.7~87.9 ng/g(干重), 肝脏比肌肉富集效应更强; 肌肉和肝脏中富集的主要单体是 PFOS^[37]。

水生生态系统中还能够检测到多种 PFASs 前驱体, 如全氟辛基磺胺 (PFOSA)、N-乙基全氟辛基磺酰胺乙酸 (N-EtFOSAA)、1H,1H,2H,2H-全氟辛基-2-磷酸盐 (6:2 diPAP) 等。太湖的水体和生物中能够检测到多种 PFASs 及其前驱体, PFOS 的 5 种前驱体中 PFOSA 的检出率最高, 在生物体中二者呈现显著相关性^[28], 水生动物对这类物质的生物富集系数随辛醇-水分配系数升高而升高。生物体中 PFOS、PFDA、PFUnDA 等物质的富集浓度与物种营养级水平呈正相关, 而前驱体则未呈现该趋势, 其原因包括前驱体受到生物体内酶的降解作用而减缓了蓄积, 以及分子质量过大导致难以渗透细胞膜从而限制了生物蓄积^[38]。

除了水生生态系统, 在长江流域沿岸的陆地生态系统中也存在 PFASs 的生物富集作用。在受到氟化工点源排放的区域, 土壤、树皮和树叶中 PFASs 赋存值分别为 0.75~28.8, 6.76~120 和 10.0~276 ng/g, 树皮和树叶中的平均值 37.9 和 85.2 ng/g 远高于土壤中的平均值 7.17 ng/g, 树叶和土壤之间的生物富集系数达到 13^[17]。植物吸收有机污染物一般通过根部吸收后随蒸腾流传输

或者干湿沉降后随气相或颗粒相吸附, 不同植物吸附的研究对于这两种吸收途径存在不同探讨观点^[39~40]。

4.2 淡水生态毒性效应

PFASs 主要通过水体排放和传输, 因此 PFASs 对水生生物毒性效应的研究丰富。水生态毒性研究通常采用不同营养级水平的受试物种, 并依据栖息环境分淡水生物和海水生物开展急性和慢性毒性效应试验。直链全氟烷基酸在 USEPA ECOTOX 数据中能够检索到淡水生态效应数据 3 922 条目, 其中 PFOA、PFNA 和 PFOS 3 种物质的研究数据超过 400 条目, PFBA、PFHxA、PFDA、PFDoDA 等物质的效应数据 100~200 条目, 而其他物质的研究数据缺乏。

PFOS 和 PFOA 毒性效应研究关注了多种淡水生物物种, 涵盖藻类、两栖类、甲壳类、鱼类、昆虫类、无脊椎类等, 毒性效应在不同尺度上包括三磷酸腺苷和胆固醇等生化效应、细胞色素 C 氧化酶和超氧化物歧化酶等酶活性效应、DNA 甲基化和多种基因表达效应、睾酮和皮质醇等内分泌干扰效应、鱼鳍和内脏等器官形态学效应, 以及繁殖能力和致死效应。多数毒性效应值都在 mg/L 量级, 如 PFOS 对斑马鱼胚胎和牛蛙蝌蚪的急性致死值 (LC_{50}) 分别为 2.2 和 144 mg/L^[41~42]。环境浓度水平的 PFOS 和 PFOA 能够对水生物胚胎和基因等敏感对象造成毒性效应(表 5), 如影响斑马鱼胚胎生长、繁殖和 mRNA 表达 ($LOEC = 3.4 \text{ ng/L}$, PFOA)、鲤鱼成体卵巢、睾丸、肝脏等部位 mRNA 表达 ($LOEC = 183 \text{ ng/L}$, PFOA)、两栖动物甲状腺激素 mRNA 表达 ($LOEC = 100 \text{ ng/L}$, PFOS)^[43~45]。这意味着, 在高环境浓度 PFOA 和 PFOS 下长期暴露, 鱼类和两栖动物等生物的基因表达、生长和繁殖可能会受到不良影响。

表 5 典型 PFASs 单体的敏感生态毒性效应

化合物	受试物种	毒性效应指标	评价终点	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	参考文献
PFOS	非洲爪蟾	基因: 甲状腺激素调节的 mRNA 转录	LOEC	0.000 1	[43]
	摇蚊幼体	繁殖: 后代数量	LOEC	0.003 5	[46]
	摇蚊幼体	发育: 羽化	NOEC	0.003 5	[46]
PFOA	斑马鱼胚胎	生长: 长度、重量	LOEC	0.000 003 4	[45]
	斑马鱼胚胎	基因: 肝脏 mRNA	LOEC	0.000 003 4	[45]
	斑马鱼胚胎	繁殖: 后代数量、生存力	LOEC	0.000 003 4	[45]
	斑马鱼胚胎	致死: 存活率	NOEC	0.000 003 4	[45]

续表

化合物	受试物种	毒性效应指标	评价终点	$\rho/(mg \cdot L^{-1})$	参考文献
PFBA	鲤鱼成体	基因: 卵巢、睾丸、肝脏 mRNA 表达	LOEC	0.000 18	[44]
	轮虫幼体	种群: 生长速率	LOEC	1	[47]
	轮虫幼体	繁殖: 混交率	LOEC	1	[47]
PFHxA	绿藻	种群: 生长速率	EC ₁₀	62	[48]
	斑马鱼胚胎	基因: 多种 mRNA	LOEC/NOEC	0.06	[49]
	斑马鱼胚胎	形态: 大脑面积	LOEC	0.06	[49]
	斑马鱼胚胎	形态: 心包面积	NOEC	0.6	[49]
	轮虫幼体	种群: 生长速率	LOEC	1	[47]
	轮虫幼体	繁殖: 混交率	LOEC	1	[47]

短链物质 PFBA 和 PFHxA 在相对较低浓度下可影响斑马鱼胚胎 mRNA 表达 ($LOEC = 0.06 mg/L$, PFHxA)、轮虫的繁殖能力和种群生长速率 ($LOEC = 1 mg/L$, PFBA 或 PFHxA)、绿藻的增长速率 ($EC_{10} = 62 mg/L$, PFBA)、斑马鱼胚胎存活率 ($LC_{50} = 91 mg/L$)^[47-49]。在 mg/L 量级的暴露水平下, PFBA 和 PFHxA 还能够影响鱼类的行为、鱼类卵细胞基因表达、鱼类胚囊形态、鱼类体重和体长的生长、甲壳类动物死亡等毒性效应。从急性致死效应的方面比较, 短链物质 PFBA 和 PFHxA 的毒性弱于长链物质 PFOS 和 PFOA。

4.3 水生态风险评价

水环境中 PFASs 对野生动物的生态风险评价多数是采用风险商 (Hazard/Risk Quotient, HQ/RQ) 方法, 即 PFASs 单体的环境浓度和预测无效应浓度 (Predicted No-Effect Concentration, PNEC) 的比值, 由 HQ 或 RQ 值高低表示生态风险高低。PNEC 通常由急性和慢性暴露毒性浓度和不确定性系数计算获得, 在不同研究中采用的 PENC 差异较大。

对太湖中 PFOS 和 PFOA 进行生态风险评价, 采用的急性暴露最大浓度基准 (Criteria Maximum Concentration, CMC) 分别为 21 000 和 24.5 mg/L, 慢性暴露持续浓度基准 (Criteria Continuous Concentration, CCC) 分别为 5 100 和 2.9 mg/L。太湖中 PFOS 和 PFOA 的平均环境值均未超过该基准, 即平均 HQ 均 < 1 , 风险较低^[12]。长江重庆段 PFOS 和 PFOA 的生态风险评价中采用了较为严苛的基准, PENC 分别为 1 000 和 100 000 ng/L, 该流域内 PFOS 和 PFOA 的 RQ 值均 < 0.1 , 表明水环境中浓度尚未达到对水生态造成危害的水平^[9]。

在汉江的 PFASs 生态风险评价中, 除了水体中 PFOS 和 PFOA, 还有研究考虑了水体中 PFNA、

PFHxA、PFDA 以及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的生态风险, 5 个单体采用的水中 PENC 分别为 25, 100, 100, 97 和 11 $\mu g/L$, 沉积物中 PNEC 分别为 2 060, 67 ng/g, 评价结果表明水体 5 种单体的风险在 $2 \times 10^{-8} \sim 2.25 \times 10^{-4}$, 沉积物中 2 个单体的风险极低, 为 0 ~ 0.03^[50]。岷江沉积物中 PFOS 和 PFOA 风险评价采用的 PNEC 分别为 2 060 和 67 ng/g, 这 2 个物质的 RQ 值均远 < 0.01 ^[51]。

虽然从长江流域部分干流、支流和湖泊的评估结果来看生态风险极低, 但是由于 PFASs 具有较强的生物富集性且难以降解, 长期生态效应与风险值得关注。此外, 由于长江流域中 PFBS、PFBA 等短链物质的浓度已经超过 PFOS, 这类短链物质所导致的风险不可忽视。

5 结语

PFASs 广泛赋存于长江流域从上游至下游的干流和支流及湖泊之中。由于长江径流量大、稀释能力强, 所以长江流域平均 PFASs 污染水平低于我国其他主要流域。而重庆、武汉、常熟、上海等 PFASs 相关工业发达城市局部地区呈现较高水环境暴露水平。在十几种主要单体中, 目前 PFOA 在长江流域内环境浓度最高, 而 PFOS 在近 10 年环境管控措施下浓度降至极低, PFBS、PFBA 和 PFHxA 等短链物质正作为替代物使用, 可能在未来出现升高趋势。

PFASs 更倾向于分配在水相中而非沉积物或悬浮颗粒物相中, 更加易于对水生生物产生直接暴露。PFOA 和 PFOS 受到生态毒理研究关注最多, 涵盖的淡水水生物种和生态效应类型最为丰富, 在环境浓度水平暴露下即可影响动物胚胎生长、发育和基因表达。虽然大部分生态效应浓度都在 mg/L 水平, 高于目前环境暴露浓度, 但是长江流域内大

型水生动物(包括食用鱼类)能够从环境中富集PFASs并通过食物链传输,在其血液、肌肉和内脏中蓄积。长江流域PFASs生态风险评价主要使用单一化合物的风险商方法,评价结果均显示风险等级极低,但是在化合物评价范围、PENC选取、评价方法等方面仍具有局限性。在未来开展水生态系统风险评价时,需发展该类化合物综合风险评价方法,综合考量PFASs对流域生态系统的效应和风险。

[参考文献]

- [1] BUCK R C, FRANKLIN J, BERGER U, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins[J]. Integrated Environmental Assessment and Management, 2011, 7(4): 513–547.
- [2] GIESY J P, KANNAN K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35: 1339–1342.
- [3] LINDSTROM A B, STRYNAR M J, LIBELO E L. Polyfluorinated compounds: past, present, and future[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19): 7954–7961.
- [4] XIAO F. Emerging poly-and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature[J]. Water Research, 2017, 124: 482–495.
- [5] LAU C, ANITOLE K, HODES C, et al. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings[J]. Toxicological Sciences, 2007, 99(2): 366–394.
- [6] BARMENTLO S H, STEL J M, VAN DOORN M, et al. Acute and chronic toxicity of short chained perfluoroalkyl substances to Daphnia magna[J]. Environmental Pollution, 2015, 198: 47–53.
- [7] 方淑红,李成,卞玉霞,等.岷江流域全氟化合物的污染特征及排放通量[J].中国环境科学,2019,39(7):2983–2989.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] PAN C, YING G, ZHAO J, et al. Spatiotemporal distribution and mass loadings of perfluoroalkyl substances in the Yangtze River of China[J]. Science of the Total Environment, 2014, 493: 580–587.
- [11] 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.
- [12] GUO C, ZHANG Y, ZHAO X, et al. Distribution, source characterization and inventory of perfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China[J]. Chemosphere, 2015, 127: 201–207.
- [13] ZHENG B, LIU X, GUO R, et al. Distribution characteristics of poly-and perfluoroalkyl substances in the Yangtze River Delta [J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 61(11): 97–109.
- [14] SUN Z, ZHANG C, YAN H, et al. Spatiotemporal distribution and potential sources of perfluoroalkyl acids in Huangpu River, Shanghai, China[J]. Chemosphere, 2017, 174: 127–135.
- [15] 孙瑞.全氟化合物在上海市典型环境介质和非暴露人群血清中赋存及污染特征研究[D].上海:上海大学,2017.
- [16] TAN K, LU G, YUAN X, et al. Perfluoroalkyl substances in water from the yangtze river and its tributaries at the dividing point between the middle and lower reaches[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 101 (5): 598–603.
- [17] SHAN G, WEI M, ZHU L, et al. Concentration profiles and spatial distribution of perfluoroalkyl substances in an industrial center with condensed fluorochemical facilities[J]. Science of the Total Environment, 2014, 490: 351–359.
- [18] LU G, JIAO X, PIAO H, et al. The extent of the impact of a fluorochemical industrial park in eastern China on adjacent rural areas[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2018, 74: 484–491.
- [19] ZHOU Z, LIANG Y, SHI Y, et al. Occurrence and transport of perfluoroalkyl acids (PFAAs), including short-chain PFAAs in Tangxun Lake, China[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(16): 9249–9257.
- [20] 周珍,胡宇宁,史亚利,等.武汉地区水环境中全氟化合物污染水平及其分布特征[J].生态毒理学报,2017,12(3):425–433.
- [21] 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.
- [22] ZUSHI Y, YE F, MOTEGI M, et al. Spatial distribution and loading amounts of particle sorbed and dissolved perfluorinated compounds in the basin of Tokyo Bay[J]. Chemosphere, 2012, 88(11): 1353–1357.
- [23] AHRENS L, PLASSMANN M, XIE Z, et al. Determination of polyfluoroalkyl compounds in water and suspended particulate matter in the river Elbe and North Sea, Germany[J]. Front Environ Sci Eng China, 2009, 3(2): 152–170.
- [24] JIN Y, LIU W, SATO I, et al. PFOS and PFOA in environmental and tap water in China[J]. Chemosphere, 2009, 77(5): 605–611.
- [25] 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.
- [26] XIE S, WANG T, LIU S, et al. Industrial source identification and emission estimation of perfluorooctane sulfonate in China [J]. Environment International, 2013, 52: 1–8.

- [27] 生态环境部. 关于禁止生产、流通、使用和进出口林丹等持久性有机污染物的公告[R]. 2019.
- [28] CHEN M, WANG Q, SHAN G, 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.
- [29] GUI D, ZHANG M, ZHANG T, et al. Bioaccumulation behavior and spatiotemporal trends of per-and polyfluoroalkyl substances in Indo-Pacific humpback dolphins from the Pearl River Estuary, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 658: 1029–1038.
- [30] PAN C, ZHAO J, LIU Y, et al. Bioaccumulation and risk assessment of per-and polyfluoroalkyl substances in wild freshwater fish from rivers in the Pearl River Delta region, South China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, 107: 192–199.
- [31] KRAFFT M P, RIESS J G. Per-and polyfluorinated substances (PFASs): Environmental challenges[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2015, 20(3): 192–212.
- [32] HOUDE M, SILVA A O D, MUIR D C G, et al. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: an updated review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7962–7973.
- [33] GOERITZ I, FALK S, STAHL T, et al. Biomagnification and tissue distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in market-size rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)[J]. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2013, 32(9): 2078–2088.
- [34] SIMONNET-LAPRADE C, BUDZINSKI H, MACIEJEWSKI K, et al. Biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the food web of an urban river: assessment of the trophic transfer of targeted and unknown precursors and implications[J]. *Environ Sci Processes Impacts*, 2019, 21(11): 1864–1874.
- [35] WANG J, ZHANG Y, ZHANG F, et al. Age-and gender-related accumulation of perfluoroalkyl substances in captive Chinese alligators (*Alligator sinensis*)[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 179: 61–67.
- [36] 周殿芳, 吕磊, 周剑光, 等. 长江流域黄鳝中全氟化合物的残留特征及其来源探讨[J]. 渔业科学进展, 2018, 39(5): 158–165.
- [37] HE X, DAI K, LI A, et al. Occurrence and assessment of perfluorinated compounds in fish from the danjiangkou reservoir and Hanjiang river in China[J]. *Food Chemistry*, 2015, 174: 180–187.
- [38] PENG H, ZHANG S, SUN J, et al. Isomer-specific accumulation of perfluorooctanesulfonate from (N-Ethyl perfluorooctane-sulfonamido) ethanol-based phosphate diester in Japanese medaka (*Oryzias latipes*)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(2): 1058–1066.
- [39] ZHAO S, FANG S, ZHU L, et al. Mutual impacts of wheat (*Triticum aestivum L.*) and earthworms (*Eisenia fetida*) on the bioavailability of perfluoroalkyl substances (PFASs) in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184: 495–501.
- [40] YOO H, WASHINGTON J W, JENKINS T M, et al. Quantitative determination of perfluorochemicals and fluorotelomer alcohols in plants from biosolid-amended fields using LC/MS/MS and GC/MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7985–7990.
- [41] HUANG H, HUANG C, WANG L, et al. Toxicity, uptake kinetics and behavior assessment in zebrafish embryos following exposure to perfluorooctanesulphonic acid (PFOS)[J]. *Aquatic Toxicology*, 2010, 98(2): 139–147.
- [42] FLYNN R W, CHISLOCK M F, GANNON M E, et al. Acute and chronic effects of perfluoroalkyl substance mixtures on larval American bullfrogs (*Rana catesbeiana*)[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124350.
- [43] CHENG Y, CUI Y, CHEN H, et al. Thyroid disruption effects of environmental level perfluorooctane sulfonates (PFOS) in *Xenopus laevis*[J]. *Ecotoxicology*, 2011, 20(8): 2069–2078.
- [44] ROTONDO J C, GIARI L, GUERRANTI C, et al. Environmental doses of perfluorooctanoic acid change the expression of genes in target tissues of common carp[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2018, 37(3): 942–948.
- [45] JANTZEN C E, TOOR F, ANNUNZIATO K A, et al. Effects of chronic perfluorooctanoic acid (PFOA) at low concentration on morphometrics, gene expression, and fecundity in zebrafish (*Danio rerio*)[J]. *Reproductive Toxicology*, 2017, 69: 34–42.
- [46] STEFANI F, RUSCONI M, VALSECCHI S, et al. Evolutionary ecotoxicology of perfluoroalkyl substances (PFASs) inferred from multigenerational exposure: a case study with chironomus riparius (Diptera, Chironomidae)[J]. *Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)*, 2014, 156: 41–51.
- [47] WANG Y, NIU J, ZHANG L, et al. Toxicity assessment of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) towards the rotifer *Brachionus calyciflorus*[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, (491–492): 266–270.
- [48] KUSK K O, CHRISTENSEN A M, NYHOLM N. Algal growth inhibition test results of 425 organic chemical substances[J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 405–412.
- [49] ANNUNZIATO K M. Low molecular weight PFAS alternatives (c-6) result in fewer cellular and behavioral alterations than long chain (c-8/c-9) PFASs in larval zebrafish[D]. The State University of New Jersey, 2018.
- [50] 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.
- [51] 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]//中国环境科学学会, 中国环境科学研究院. 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, 2016.