

土壤中全氟和多氟烷基化合物的污染现状及环境行为

陈诗艳^{1,2}, 仇雁翎^{1,2*}, 朱志良^{2,3}, Leo W. Y. Yeung⁴

1. 同济大学环境科学与工程学院, 长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092
2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092
3. 同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092
4. 瑞典厄勒布鲁大学科学技术学院, 人-技术-环境研究中心(MTM Research Centre), 瑞典厄勒布鲁 SE-70182

摘要: 全氟和多氟烷基化合物(perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类新兴持久性有机污染物. 土壤中PFASs可以通过淋溶作用进入地下水影响水质安全, 或者通过陆生食物链的传递和生物放大作用危害生态系统和人类健康, 有关土壤中PFASs的赋存状况、浓度水平与行为机制的研究已经成为环境化学领域的热点之一. 目前土壤中可以准确测定的PFASs在含氟化合物总量中的占比不到1%, 含量为ng/g水平. 我国相关研究主要集中在东部及氟化工厂周边地区, 其组分以全氟辛酸磺酸(Perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)和全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid, PFOA)等长链PFASs为主. 不同类型土壤中PFASs的赋存特征主要受到物质种类与土壤理化性质及周边人类活动的影响. 除了含氟化学品生产和使用过程中的直接释放和大气传输以外, PFASs前体物在土壤环境中的转化也是其重要来源. 吸附-解吸是PFASs在土壤中的主要归趋方式, 化合物碳链长度及官能团种类、土壤理化性质和生物种类等因素都会影响其在土壤中的迁移转化和富集能力. 鉴于目前的研究现状, 需要进一步优化土壤中PFASs的提取和分析方法, 关注新型PFASs在土壤中的变化趋势及行为机制, 开展土壤中PFASs的生物可给性和生物可利用性研究, 进一步评估PFASs的生态与人体健康风险.

关键词: 全氟和多氟烷基化合物(PFASs); 土壤; 污染现状; 环境行为

中图分类号: X592

文章编号: 1001-6929(2021)02-0468-11

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2020.10.15

Current Pollution Status and Environmental Behaviors of PFASs in Soil

CHEN Shiyan^{1,2}, QIU Yanling^{1,2*}, ZHU Zhiliang^{2,3}, Leo W. Y. Yeung⁴

1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment (Ministry of Education), College of Environment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China
2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China
3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China
4. Man-Technology-Environment Research Centre (MTM), School of Science and Technology, Örebro University, Örebro SE-70182, Sweden

Abstract: Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are a group of emerging persistent organic pollutants. PFASs in soil can affect water quality when they leach into groundwater, and threaten the ecosystem and human health through trophic transfer and magnification along the terrestrial food chains, which make them one of the hot research topics in environmental chemistry. At present, the content of less than 1% of the total fluorinated compounds in the soil can be accurately determined, and the content is at the ng/g level. The research areas in China are concentrated in the east and the surrounding areas of fluorochemical plants. The main compounds of PFASs in soil are PFOS and PFOA. The physicochemical properties of soil, species of PFASs and human activities are the main factors influencing the occurrence of PFASs in different types of soil. In addition to the direct release and atmospheric transport during the production and use of fluorinated chemicals, PFASs precursor conversion in soil is also an important source of PFASs. Adsorption-desorption is the major process affecting the transport of PFASs in soil. Studies also demonstrate that the transport and accumulation of

收稿日期: 2020-03-13 修订日期: 2020-09-24

作者简介: 陈诗艳(1995-),女,浙江义乌人,1830521@tongji.edu.cn.

* 责任作者,仇雁翎(1970-),女,山东淄博人,教授,博士,博导,主要从事新兴污染物监测分析与环境行为研究,ylqiu@tongji.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.21777124); 瑞中国际合作项目(No.2013-6913); 厄勒布鲁大学国际合作项目(No.ORU 2019/03505)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.21777124); The Swedish Research Council (No.2013-6913); Internationalization from Örebro University (No.ORU 2019/03505)

PFASs in soil are affected by various factors such as the chain-length and functional groups of PFASs, soil physicochemical properties and microorganisms. In consideration of the research status, further development of extraction and analytical methods is needed to cover a wider range of PFASs. Attention can be paid to the changing trend and mechanism of novel PFASs in soil. The bioaccessibility and bioavailability study of PFASs in soil are also needed for ecological and human health risk assessment.

Keywords: perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS); soil; pollution status; environmental behaviors

全氟和多氟烷基化合物(perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, PFASs)凭借其优良的稳定性、表面活性及疏水疏油性,在工业和生活中大量生产、应用和排放。由于PFASs在环境中的持久性,使其在全球范围内各种环境介质中被广泛检出,如大气^[1]、水^[2]、沉积物^[3]、室内灰尘^[4]、野生动物^[5]和极地冰盖^[6]等,甚至在人体血液中也检出^[7-9]。毒理学研究发现其对内分泌、神经、免疫、生殖系统等系统都具有毒性和致癌性,危害生态系统和人体健康^[7]。2009年全氟辛烷磺酸(Perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)及其盐类和全氟辛烷磺酰氟(PFOSF)被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称“《POPs公约》”)附录B^[10],随后全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟己烷磺酸(Perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS)也被列入候选名单^[11],2019年PFOA及其盐类以及部分可以降解为PFOA的化合物正式列入《POPs公约》附录A^[12],一些国家和国际组织(如加拿大、中国和欧洲化学品管理局等)相继出台政策和措施对其进行管控^[13]。

土壤被认为是PFASs等持久性有机污染物一个重要的汇^[14-15],近年来许多国内外研究者对PFASs在土壤中的污染水平、分布特征、影响因素及其环境行为开展了一系列研究。2010年研究者首次报道了上海市农业、住宅和工业区周边表层土壤中PFASs的浓度^[16],已停产和正在生产的氟化工厂周边土壤中PFASs含量的差异也受到广泛关注。2020年有研究^[17]发现,6:2氯代多氟醚磺酸(6:2 Chlorinated

polyfluorinated ether sulfonic acid, F-53B)等新型PFASs在我国多个省份土壤中也有检出,其检出率甚至高于PFOS等传统PFASs。此外,除了PFASs自身的物化性质以外,土壤有机质含量、微生物作用、植物种类等都会影响其在土壤中的迁移转化,一些易挥发的前体物质最终会转化为稳定的PFASs,从而在土壤中长期存在。该文以相关文献报道为基础,总结了PFASs在土壤中的污染现状、迁移转化行为及其影响因素,并提出了未来有关土壤中PFASs的研究可以关注的重点和方向,希望能够对全面认识PFASs在环境中的赋存状况与迁移转化机制、更好地管控PFASs污染以及开展生态与健康风险评价有所助益。

1 常见的PFASs及其应用

PFASs是碳链上与碳原子相连的全部或多个氢原子被氟原子取代,末端带有羧基、磺酸基等官能团,所形成的整体或部分含有 C_nF_{2n+1} -基团的人工合成的化学物质,分为全氟烷基羧酸类(Perfluoroalkyl carboxylates, PFCAs)、全氟烷基磺酸类(Perfluoroalkane sulfonates, PFSAs)、氟聚醇类(Fluorotelomer alcohols, FTOHs)、全氟磺酰胺类(Perfluorosulfonamides, FOSAs)等^[18],常见的传统和新型PFASs的名称、分子式和应用情况见表1^[18-19]。基于毒性和生物累积性的差异,相关机构对长链和短链PFASs进行了定义^[18]:对全氟烷基磺酸类而言,碳原子数目 ≥ 6 的称为长链PFSAs;对全氟烷基羧酸类而言,碳原子数目 ≥ 7 的称为长链PFCAs;反之则为短链化合物。

表1 常见的传统和新型PFASs的名称、分子式、应用及CAS号^[18-19]

Table 1 Full name, formula, application and CAS number of common traditional and novel PFASs^[18-19]

类别	中文名称	英文全称	缩写	分子式	应用	CAS号
	三氟乙酸	Trifluoroacetic acid	TFA	CF_3COOH	有机合成反应	76-05-1
	全氟丙酸	Perfluoropropanoic acid	PFPrA	CF_3CF_2COOH	表面活性剂	422-64-0
	全氟丁酸	Perfluorobutanoic acid	PFBA	$CF_3(CF_2)_2COOH$	有机合成反应	375-22-4
全氟烷基羧酸类(PFCAs)	全氟戊酸	Perfluoropentanoic acid	PFPeA	$CF_3(CF_2)_3COOH$	食品包装、沙发、地毯等防污防油涂料的降解产物	2706-90-3
	全氟己酸	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	$CF_3(CF_2)_4COOH$	有机中间体	307-24-4
	全氟庚酸	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	$CF_3(CF_2)_5COOH$	中间体	375-85-9
	全氟辛酸	Perfluorooctanoic acid	PFOA	$CF_3(CF_2)_6COOH$	合成纺织品等表面活性剂,食品包装	335-67-1

续表 1

类别	中文名称	英文全称	缩写	分子式	应用	CAS 号
全氟烷基 羧酸类 (PFCA _s)	全氟壬酸	Perfluorononanoic acid	PFNA	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH	合成纺织品等表面活性剂	375-95-1
	全氟癸酸	Perfluorodecanoic acid	PFDA	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH	食品包装、沙发、地毯等 防污防油涂料的降解产物	335-76-2
	全氟十一烷酸	Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH	—	2058-94-8
	全氟十二烷酸	Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH	—	307-55-1
	全氟十三烷酸	Perfluorotridecanoic acid	PFT _r DA	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ COOH	—	72629-94-8
	全氟十四烷酸	Perfluorotetradecanoic acid	PFT _e DA	CF ₃ (CF ₂) ₁₂ COOH	—	376-06-7
	全氟十五烷酸	Perfluoropentadecanoic acid	PFPeDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₃ COOH	—	141074-63-7
	全氟十六烷酸	Perfluorohexadecanoic acid	PFH _x DA	CF ₃ (CF ₂) ₁₄ COOH	—	67905-19-5
	全氟十七烷酸	Perfluoroheptadecanoic acid	PFHpDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₅ COOH	—	57475-95-3
	全氟十八烷酸	Perfluorooctadecanoic acid	PFOcDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₆ COOH	医药中间体	16517-11-6
全氟烷基 磺酸类 (PFSA _s)	全氟乙烷磺酸	Perfluoroethane sulfonic acid	PFEtS	CF ₃ CF ₂ SO ₃ H	—	354-88-1
	全氟丙烷磺酸	Perfluoropropane sulfonic acid	PFPrS	CF ₃ (CF ₂) ₂ SO ₃ H	—	423-41-6
	全氟丁烷磺酸	Perfluorobutane sulfonic acid	PFBS	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H	染色剂	375-73-5
	全氟戊烷磺酸	Perfluoropentane sulfonic acid	PFPeS	CF ₃ (CF ₂) ₄ SO ₃ H	—	2706-91-4
	全氟己烷磺酸	Perfluorohexane sulfonic acid	PFH _x S	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H	合成纺织品的表面活性剂	355-46-4
	全氟庚烷磺酸	Perfluoroheptane sulfonic acid	PFHpS	CF ₃ (CF ₂) ₆ SO ₃ H	有机中间体	375-92-8
	全氟辛烷磺酸	Perfluorooctane sulfonic acid	PFOS	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H	消防泡沫、纺织品	1763-23-1
	全氟壬烷磺酸	Perfluorononane sulfonic acid	PFNS	CF ₃ (CF ₂) ₈ SO ₃ H	—	474511-07-4
	全氟癸烷磺酸	Perfluorodecane sulfonic acid	PFDS	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ H	—	335-77-3
	全氟十一烷磺酸	Perfluoroundecane sulfonic acid	PFUnDS	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ SO ₃ H	—	749786-16-1
	全氟十二烷磺酸	Perfluorododecane sulfonic acid	PFDoDS	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ SO ₃ H	—	79780-39-5
	新型 PFAS _s	6:2 氯代多 氟醚磺酸	6:2 Chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acid	6:2 Cl-PFESA (F-53B)	Cl(CF ₂) ₆ O(CF ₂) ₂ SO ₃ H	金属电镀
六氟环氧丙 烷二聚酸		Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPO-DA (GenX)	CF ₃ (CF ₂) ₂ OCF (COOH)CF ₃	含氟聚合物加工助剂	62037-80-3
六氟环氧丙 烷三聚酸		Hexafluoropropylene oxide trimer acid	HFPO-TA	CF ₃ (CF ₂) ₂ OCF (CF ₂ OCFCOOHCF ₃)CF ₃	含氟聚合物加工助剂	13252-14-7
4,8-二氧杂环乙 烷-3H-全氟壬酸		4,8-Dioxa-3H- perfluorononanoic acid	ADONA	CF ₃ O(CF ₂) ₃ O(CF ₂) ₂ COOH	含氟聚合物加工助剂	958445-44-8

2 土壤中 PFASs 的污染现状

环境中 PFASs 的来源主要有两方面,一是来自于生产和使用氟化物过程中的直接释放,二是来自于其前体物经过大气远距离迁移、沉降和生物转化等作用的间接生成. 研究 PFASs 在不同区域、不同类型土壤中的分布与赋存特征,有助于全面地了解其地域分布、含量水平与组分特征,对该类化学物质的管理具有重要意义.

2.1 氟原子质量平衡分析

PFASs 种类繁多,但现有分析方法能准确识别且定量的 PFASs 种类仍十分有限. 通过进行氟原子质量平衡分析,可以推算样品中不同形式氟化物的丰度

和浓度^[20],从而为解析 PFASs 来源、探讨其迁移和转化等环境行为提供依据. 根据可提取/吸附有机氟 (EOF) 与总氟 (TF) 的比值 (EOF/TF) 以及已知 PFASs 与 EOF 的比值 (PFASs/EOF) 可以推算样品中 PFASs 的总体含量情况,同时也是进行未知 PFASs 筛查的基础. 目前,有关土壤中氟原子质量平衡分析的研究较少,从已报道的数据来看,已知的 PFASs 仅占了环境中有机氟总量的小部分,未知氟化物仍占较大比重. 例如,中国辽东湾土壤中 PFASs/EOF 和 EOF/TF 分别为 0.77% 和 0.02%^[21],在淮河流域这两个比值分别为 0.30% 和 0.02%^[22];在尼泊尔科什河二者分别为 0.39% 和 0.02%^[23]. 相比水^[24]、血

液^[25]、野生动物^[26]和海洋哺乳动物的肝脏^[27]中的含量水平,土壤中已知 PFASs 的含量要低得多. 这既与 PFASs 的生物富集性有关,也受现有提取方法的限制. 因此,有必要进一步优化土壤中 PFASs 的提取及分析方法,以便筛查出更多未知的氟化物,从而对土壤中的含氟化合物有更为全面的认识.

2.2 土壤中的主要 PFASs 组分

PFASs 的链长和结构决定了它们在环境中的传输能力和归趋方式^[28-29],相比于短链 PFASs,长链 PFASs 在水中的溶解度和流动性较低,更容易吸附于土壤中的有机质上,因而长链 PFASs 在土壤中的赋存更为普遍^[30],其中 PFOS 和 PFOA 是两类主要污染物,但不同地区土壤中 PFASs 的具体组成特征存在差异. 例如,尼泊尔科什河沿岸土壤中检出率较高的是 PFOA 和 PFBS^[23];韩国农业土壤中 PFHpA 和 PFDA 的检出率最高,其次为 PFOA^[31];我国农业土壤中 PFOS、PFOA、PFDA 等均有检出,但未检出 PFHxS 和 PFBS^[32-33],在一些地区短链 PFASs 和前体物质也均有检出,但浓度不高^[34-36]. 目前关于我国土壤中 PFASs 赋存状况的研究主要集中在东部沿海地区和湖北、广东、云南等少数中部和南部省份,其他区域的研究相对较少. 2020 年有学者^[17]在我国土壤中检出了新型 PFASs (如 F-53B、HFPO-DA 等),其中 F-53B 作为 PFOS 的替代品被频繁使用,其检出率 (98.9%) 甚至高于 PFOS (85.4%),在其他国家和地区内尚鲜见报道.

由于 PFOS 比 PFOA 具有更高的 K_d (固液分配系数) 值,导致 PFOS 比 PFOA 更容易吸附在颗粒物上^[37-38],故土壤中 PFOS 的浓度往往比 PFOA 更高. 然而,实际土壤中 PFOS 的浓度并不总是高于 PFOA,如中国渤海和黄海周边^[39]、中国天津于桥水库^[9]、韩国西海岸^[40]和美国^[41]等土壤中的 PFOA 浓度均高于 PFOS 浓度,这可能与降水的影响有关. 有报道发现,我国东部地区雨水中主要的 PFASs 是 PFOA^[42],因此推测降水会携带 PFOA 进入土壤,使得实际土壤中 PFOA 的浓度比 PFOS 更高.

2.3 土壤中 PFASs 的含量水平及其来源

表 2 列出了我国土壤中 PFOS、PFOA 和 PFASs 含量的总体水平. 分析发现,我国多数非氟化工生产地区土壤中 PFASs 的含量在 pg/g 至 ng/g 水平,与瑞典^[57]、韩国^[31]、马耳他共和国^[58]、乌干达^[30]等国家和地区相当,且基本都低于由美国国家环境保护局提出的基于健康土壤中 PFASs 的最低浓度参考值 (PFOS, 6 mg/kg; PFOA, 16 mg/kg)^[59]. 在氟化工厂周

边或一些使用含氟制品集中的地区,土壤中的 PFASs 远高于普通地区的污染水平. 例如,在辽宁阜新氟化工厂周边花园土壤中 PFBS 的浓度 (42.10 ng/g) 远高于其他地区^[21,56]. 不仅是中国,美国、日本和墨西哥工业区及污水处理厂附近土壤中 PFAS 的含量也高于其他地区,最高含量分别为 129、35.5 和 10.80 ng/g^[41]. 美国某空军基地消防员训练区土壤中 PFOS 浓度最高达到了 5.20×10^3 ng/g (平均值为 21 ng/g), PFOA 的浓度范围为 $11 \sim 2.0 \times 10^4$ ng/g (平均值为 2.4×10^3 ng/g),此外还检出了高浓度的 PFASs 前体物^[60]. 可见,含氟化学品的生产或集中使用造成了所在地区土壤中 PFASs 的污染,未来需要关注此类污染土壤的修复.

由表 2 还可以看出,在我国一些非氟化工区土壤中的 PFASs 含量甚至高于氟化工区,究其原因:①可能是因为空气传输,短链 PFASs 或前体物经大气传输后经干、湿沉降进入土壤,在生物、化学等作用下会转换成为 PFASs,从而在一些无直接污染源排放的地区 (如居民区、偏远地区等) 被检出^[61]. ②可能是因为当地未知污染源的排放. 除了传统 PFASs,新型 PFASs 的浓度也值得关注. LI 等^[17]分析我国 31 个省 (自治区、直辖市) 的 89 个样本时发现,6:2 Cl-PFESA 的浓度 [平均值为 (0.16 ± 0.20) ng/g, 中值为 0.08 ng/g]、8:2 Cl-PFESA 的浓度 [平均值为 (0.61 ± 0.19) ng/g, 中值为 0.02 ng/g] 已经与 PFOS [平均值为 (0.19 ± 0.50) ng/g, 中值为 0.09 ng/g] 相当,可见在我国新型 PFASs 的使用也越来越多.

2.4 不同类型土壤中 PFASs 的含量与组分

不同类型土壤因其理化性质、利用方式及周边环境 and 人类活动的差异均会影响 PFASs 的组成及其含量水平. Lee 等^[31]在分析韩国不同类型土壤中 PFASs 时发现,森林土壤中 PFASs 总浓度 (平均值为 2.79 ng/g) 明显高于荒地 (平均值为 1.18 ng/g),随着土壤有机碳 (OC) 和有机质 (OM) 含量的增加,PFASs 含量也增加. 尼泊尔森林土壤中 PFASs 的平均浓度 (0.96 ng/g) 普遍高于种植玉米、蔬菜和水稻的农田土壤 (0.44 ng/g)^[23],推测是因为林地土壤有机质充足,而农田由于受到有规律的犁耕和轮作可能会加速土壤退化,土壤中有机质含量降低,污染物更容易通过淋溶作用进入地下水. 有研究者^[62]测定了深圳市 76 份表层土样品,发现 PFASs 的含量受区域功能影响显著,呈现工厂周边 (平均值 35 ng/g) \gg 十字路口 (平均值 5.4 ng/g) $>$ 居民小区 (平均值 2.3 ng/g) \gg 公园 (平均值 0.98 ng/g) $>$ 城市背景 (平均值 0.49 ng/g) 的特点;

表2 我国土壤中PFOS、PFOA和PFAS总含量水平

Table 2 Concentration range of PFOS, PFOA and total PFASs in soil in China

研究区域	采样地点	样品个数	采样时间	PFOS 含量/(ng/g)	PFOA 含量/(ng/g)	PFAS 总含量/(ng/g)	数据来源	
东北地区	辽宁省	14	2008年	nd~0.42	nd~0.32	nd~1.82	文献[21]	
	辽宁省	39	2013年	1.36	3.71	6.43	文献[43]	
	辽宁省	22	2015年	nd~0.26	nd~0.21	0.12~1.1	文献[44]	
中部地区	安徽省	11	2013年	nd~3.56(0.96)	nd~2.9(0.64)	1.15~5.89(2.69)	文献[34]	
中部地区/ 东部地区	东江流域	19	2013年	0.70~1.30	0.20~0.70	2.15~5.49	文献[45]	
非氟化 工厂周 边地区	上海市	8	2007年	8.58~10.40	3.28~47.50	141~225(184.75)	文献[16]	
	北京市	7	2008年	nd~0.86	nd~2.80	0.13~8.50	文献[46]	
	渤海	31	2008年	nd~0.70	nd~0.47	nd~1.72	文献[47]	
	天津市	8	2008年	nd~9.40(1.88)	nd~0.90(0.41)	1.30~11(3.55)	文献[48]	
	淮河流域	18	2008年	nd~0.21	nd~0.20	nd~1.22	文献[49]	
	广州市	11	2009年	0.05~0.83(0.29)	0.02~0.09(0.06)	0.09~1.02(0.30)	文献[38]	
	东莞市	12	2009年	0.12~1.48(0.69)	0.05~0.48(0.17)	0.19~1.96(0.52)	文献[38]	
	深圳市	10	2009年	0.07~2.41(0.69)	0.03~0.53(0.18)	0.11~2.58(0.81)	文献[38]	
	珠海市	12	2009年	0.05~1.21(0.33)	0.03~1.24(0.17)	0.09~2.45(0.64)	文献[38]	
	东部地区	河北省	24	2013年	1.10	4.14	6.17	文献[43]
		天津市	7	2013年	1.10	4.28	7.07	文献[43]
		山东省	55	2013年	1.77	3.79	7.13	文献[43]
		江苏省	28	2013年	1.40	4.35	7.27	文献[43]
		常熟等8个城市	76	2014—2015年	nd~1.56(0.26)	0.16~62.45(2.36)	0.34~65.8	文献[33]
		河北省	9	2015年	nd	nd~0.09	0.04~0.3	文献[43]
		天津市	8	2015年	1.88	0.41	3.55	文献[44]
		山东省	40	2015年	0.10~0.17	0.06~2.32	0.31~2.60	文献[44]
		山东省	9	2017年	nd~0.09	0.48~22.99	4.23~48.72	文献[50]
		天津市	17	2017年	nd~0.25(0.08)	0.07~2.70(0.39)	0.62~5.09(1.55)	文献[9]
	天津市	86	2008年	0.12~2.36	nd~0.51	0.02~2.36	文献[51]	
杭州等8个城市	31	2015年	0.02~0.08	0.34~14.50	—	文献[52]		
西部地区	云南省	42	2015年	0.04~0.65(0.12)	0.09~0.19(0.12)	0.30~1.00(0.39)	文献[32]	
全国地区	31个省(自治区、 直辖市)	89	2018年	nd~4.26(0.19)	nd~2.16(0.35)	0.24~13.56(2.01)	文献[17]	
氟化工厂 周边地区	东北地区	辽宁省	5	2017年	nd~1.40	1.20~6.30	1.5~59	文献[53]
	中部地区	湖北省	23	2010年	0.90~26.7(7.06)	nd~1.82(0.79)	—	文献[36]
		湖北省	32	2010年	0.68~189(22.60)	nd~34.20(2.53)	—	文献[36]
	东部地区	湖北省	32	2015年	0.06~458(23.10)	0.32~21.90	1.30~914(65)	文献[54]
		江苏省常熟市	28	2012年	0.04~0.45	0.62~5.92	—	文献[55]
	山东省桓台市	44	2014年	nd~35.50(0.82)	1.29~623(61.95)	1.86~641(66)	文献[56]	

注:括号内数值为平均值,nd表示未检出或低于检出限。

其中,工厂周边、居民小区、公园表层土中PFASs以中长链为主,而十字路口则中短链PFASs较多,主要是由于十字路口车流量大,车辆刹停启动频繁,轮胎等磨损碎屑可将橡胶等材料中的PFOA释放到周边

环境中,产生较高污染。

3 PFASs在土壤中的环境行为

PFASs在土壤中的迁移、分布和转化情况取决于物质的自身性质、土壤的理化性质以及物质和介质之

间的物理、化学和生物等反应过程. 研究 PFASs 在土壤中的环境行为, 深入了解其迁移转化机制, 明确其来源和归趋, 对于防控土壤中 PFASs 的环境风险具有重要意义.

3.1 PFASs 在土壤中的迁移分布

作为一种阴离子型表面活性剂, PFASs 分子结构中的亲水基(如羧基、磺酸基等)和疏水基(碳链)使其同时具有亲水性和疏水性^[18]. 土壤是由固、液、气三相组成的复杂系统, PFASs 在土壤中具有相对复杂的吸附-解吸过程. 研究表明, 土壤中 PFASs 浓度较 PFCA 高, 这是由于与羧基化合物相比, 磺酸基化合物水溶性较低, 且碳链越长, 吸附潜力越高^[63]. 如 Higgins 等^[28]研究了 8 种长链 PFASs 在沉积物中的吸附行为, 发现碳链每增加 1 个 CF_2 基团, K_{oc} (有机碳吸附常数) 值即增加 0.3~0.6 个对数单位; 碳链长度相同时, 磺酸类比羧酸类在沉积物上吸附的多(约多 0.2 个对数单位). Enevoldsen 等^[64]采用 Freundlich 等温曲线对 6 种 PFASs 在土壤中的吸附和解吸行为进行拟合, 得到吸附和解吸的 K_d (固液分配系数) 值范围分别为 0.1~33 和 0.3~65 L/kg, 说明土壤对 PFASs 具有高吸附、低解吸的特性, 使其向地下水中迁移的倾向受到一定抑制. 也有研究^[65]表明, 目前广泛采用的短链 PFASs 替代品在土壤中有较强的移动性, 对地下水具有潜在风险.

除 PFASs 本身的特性外, 土壤对 PFASs 的吸附受土壤 pH、有机质、共存金属、阴离子等多种因素的影响, 其中有机质含量是最主要的因素. Milinovic 等^[37]发现 6 个有机碳含量较高的土壤样品对 PFOS、PFOA 和 PFBS 的吸附程度都较高, 同时发现吸附能力随 PFASs 疏水性的增加而增加. MIAO 等^[66]也发现, PFOA 的主要吸附过程是全氟碳链与土壤有机组分之间的疏水相互作用. 尽管沉积物对 PFASs 的吸附会随 Ca^{2+} 浓度的升高以及 pH 的下降而升高, 但有机质仍是影响吸附的主要因素^[28]. F-53B 的最大吸附量与土壤有机质含量呈正相关, 而在 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cr}(\text{VI})$ 和硫酸盐等无机离子存在的情况下, F-53B 的吸附能力普遍下降^[67].

3.2 PFASs 在土壤-植物系统中的传输转运

土壤-植物体系中植物吸收和土壤吸附是 PFASs 的主要归趋方式, 此外还有挥发、光解、水解和生物降解等过程^[68]. PFASs 从土壤固相被解吸到土壤间质水中, 吸附到植物根系上, 然后穿透根表皮, 在植物蒸腾作用的驱动下从根部沿着木质部运输到芽、叶等不同器官中^[69-70]. 研究^[71]表明, 玉米、燕麦、小麦、土

豆、生菜、黄瓜和胡萝卜等作物都能吸收富集 PFASs. 但若是土壤中存在较高含量的有机碳, 则会降低 PFASs 从土壤到植物体内的迁移和积累能力^[72-73]. 因此, PFASs 从土壤到植物的迁移能力不仅取决于土壤中初始 PFASs 浓度, 还取决于土壤中可淋出的 PFASs 量.

不同 pH 下植物对 PFASs 的吸收速率存在差异. PFASs 是一类可电离的有机污染物, 可以通过质子化或去质子化以离子或者分子形式存在于环境中, 二者通过细胞膜的能力有所不同. 例如, 酸根阴离子渗透膜的能力比相应的中性分子弱, 一般含有弱酸阴离子的物质在植物体内的吸收具有 pH 依赖性^[74]. Krippner 等^[75]发现, pH 越高, 玉米根部对 PFDA 的吸收速率越低. 这是因为 PFDA 酸度系数较高, 在较低 pH 下具有更强的质子化能力, 可以在给定时间段内以更高的速率被玉米根吸收. ZHAO 等^[76]报道了 PFOS 在小麦中的 pH 依赖性, 发现在 pH=6 时有最高的吸收量, 并认为小麦吸收 PFOS 主要是通过促进扩散和主动转运的方式.

进入植物体内的 PFASs 通常倾向于在富含蛋白质的组织中积累, 而非脂肪含量高的组织中. 由于不同植物的蛋白质、脂质、水分等含量不同, 因此 PFASs 的积累分布情况与植物种类有很大关系. 例如, 甜豆和番茄对 PFASs 的吸收无偏好, 萝卜和芹菜对短链 PFASs 的吸收较好, 因为后者缺少根部和茎部之间控制水分、营养成分等物质进出的凯氏带, 短链 PFASs 可以随水分自由输送到植物各部分^[72,77]. 有研究在玉米中未检测到 PFOA, 但在其他植物如山药根中发现了 PFOA^[30], 推测是由于玉米比山药有更高的脂质含量, 从而抑制了 PFOA 的吸收^[78]. 与玉米籽相比, 小麦籽对 PFCA 的富集能力更高, 可能与小麦中蛋白质含量较高有关^[56].

除了受到植物种类的影响以外, PFASs 在同一植物不同器官(如根、茎、果实等)中的分布积累也略有不同, 这与其物理化学性质(如碳链长度、官能团种类及位置等)有关. 如随着碳链长度的增加, PFASs 从植物根部到地上部分的迁移速率呈下降趋势^[70,72,77], 这主要是由于长链 PFASs 具有较高的亲脂性和相对分子质量, 较难运输, 而相对分子量小、亲脂性较低的 PFASs 更容易从根部向地上部分转移^[69,79]. 因此, 长链 PFASs 主要分布在植物根中, 而短链 PFASs 主要分布在叶片和果实中. 相同碳链长度的 PFASs, 其在植物各器官之间转移的倾向性也有所不同. 例如, Stahl 等^[80]发现, PFCA 较 PFSA 更容

易从根部转移到茎部,而 PFASs 较 PFCA_s 更容易从茎部转移到籽粒。

3.3 PFASs 前体物在土壤生物作用下的转化行为

在土壤生物作用下,PFASs 前体物质会在土壤中发生生物降解与转化,是土壤中 PFASs 的主要间接来源。例如,N-乙基全氟辛烷磺酰胺乙醇(N-EtFOSE)、N-乙基氟辛烷磺酰胺(N-EtFOSA)在好氧土壤中经过氧化反应、脱烷基、脱氨基等作用会转化为 PFOS^[81-82]。氟代酮磺酸(FTSAs)、FTOHs 及多氟烷基磷酸二酯(diPAPs)可以通过生物、化学作用生成氟代酮羧酸(FTCAs)、氟代不饱和羧酸(FTUCAs)和 PFCA_s^[83-84]。不同的土壤环境及生物条件也会影响 PFASs 的转化产物及转化速率。好氧环境下 6:2 FTSA 转化产物是短链 PFCA_s (C4-C6),通过脱硫、氧化产生中间产物 6:2 FTCA,在微生物作用下进一步生成 PFPeA、PFHxA 和 PFBA^[85-86]。在静态封闭和开放的土壤系统中,6:2 FTOH 的主要转化产物与 6:2 FTSA 相似,而 8:2 FTOH 的转化产物为 PFOA 和 PFHxA^[87],相比于开放的土壤系统,封闭系统中转化产物的浓度更高,推测是因为开放系统中空气流通加快了 FTOHs 的挥发^[88-89]。与无植物生长的土壤相比,小麦会增强 10:2 FTOH 在土壤中的降解潜力,土壤中转化产物为 PFOA、PFNA、PFDA,在小麦根中转化产物为 PFPeA、PFHxA 和 PFDA,小麦芽中检测到 PFDA 和 PFUnDA,小麦中其检出浓度较土壤中高^[90]。此外,ZHAO 等^[91]发现,N-EtFOSA 在动物、植物或土壤中都会转化为 PFOS,但 PFBS 和 PFHxS 等短链化合物仅在植物中有转化。diPAPs 在不同植物存在条件下也产生了不同的转化产物,如胡萝卜存在的土壤中检测到了 PFNA、PFHxA、PFHpA、PFBA、PFOA 等,然而在生菜中只有检出 PFOA^[83]。可见,PFASs 前体物在土壤中的降解转化主要受物质本身所含非氟化官能团的限制,同时也受到土壤环境条件和土壤中动物、植物种类的影响,但具体影响及作用机制仍有待进一步研究。

4 结论与展望

a) PFASs 作为一种新兴的持久性有机污染物,已有的国内外关于其污染水平的研究主要集中在水体、灰尘、人体血液及尿液等介质中,而有关其在土壤中的污染状况、分布特征及环境行为研究还很欠缺。现有研究表明大多数土壤中 PFASs 含量在 ng/g 水平,由于生产和使用情况不同,不同地区其同系物组成及含量水平存在较大差异。我国关于土壤中 PFASs 的研究大多集中在东部地区及氟工厂周边,其组分以

PFOS 和 PFOA 为主。在众多外在影响因素中,土壤中 PFASs 的含量水平与土壤有机质含量和周边人类活动的关系最为密切。

b) 土壤对 PFASs 的吸附受土壤 pH、有机质、共存金属、阴离子等多种因素的影响。目前土壤中检出的 PFASs 主要以长链组分为主,由于提取和分析方法的限制,可以准确定性、定量的 PFASs 仅占土壤中氟化物总量的一小部分,大部分含氟化合物仍旧处于未知状态。因此,进一步优化土壤中 PFASs 的提取及分析方法,争取尽可能多地鉴定未知的 PFASs 是今后研究的重要方向。一些新型的 PFASs(如 F-53B)在土壤中的检出率很高,检出浓度也比较可观,值得进一步关注。

c) 在土壤-植物系统中,PFASs 的传输主要依靠扩散及植物蒸腾作用,受物质浓度和环境 pH 影响,易于在蛋白质含量高、脂质含量低的植物和组织中富集。短链 PFASs 比长链 PFASs 更容易随水分从根部向地上部分迁移,相同碳链长度的 PFASs,羧酸类更容易从根部向上迁移,这与物质的亲水性大小有关。

d) PFASs 前体物质会在土壤生物的作用下发生代谢与转化,是土壤中 PFASs 的主要间接来源。限于已有研究的广度和深度,对于 PFASs 在土壤中的行为机制和生物效应仍需进一步探索,未来可以从生态安全和健康风险的角度出发,开展更加系统深入的有关土壤中 PFASs 的生物可给性和生物可利用性研究,并进一步评估 PFASs 对人体的健康风险。

参考文献 (References):

- [1] COSTANZA J, ARSHADI M, ABEIOLA L M, *et al.* Accumulation of PFOA and PFOS at the air-water interface [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(8): 487-491.
- [2] CRONE B C, SPETH T F, WAHMAN D G, *et al.* Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in source water and their treatment in drinking water [J]. *Critical Reviews in Environmental Control*, 2019, 49(24): 1064-3389.
- [3] FAGBAYIGBO B O, OPEOLU B O, FATOKI O S, *et al.* Validation and determination of nine PFCS in surface water and sediment samples using UPLC-QTOF-MS [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2018, 190(6): 346.
- [4] NAKAYAMA S F, YOSHIKANE M, ONODA Y, *et al.* Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 121: 115410.
- [5] SURMA M, GIZ EJEWSKI Z, ZIELIŃSKI H. Determination of perfluorinated sulfonate and perfluorinated acids in tissues of free-living European beaver (*Castor fiber* L.) by d-SPE/ micro-UHPLC-MS/MS [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2015, 120:

- 436-444.
- [6] MACINNIS J J, FRENCH K, MUIR D C G, *et al.* Emerging investigator series: a 14-year depositional ice record of perfluoroalkyl substances in the High Arctic [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2017, 19(1): 22.
- [7] JIAN Junmeng, GUO Ying, ZENG Lixi, *et al.* Global distribution of perfluorochemicals (PFCs) in potential human exposure source: a review [J]. *Environment International*, 2017, 108: 51-62.
- [8] JIAN Junmeng, CHEN Da, HAN Fujuan, *et al.* A short review on human exposure to and tissue distribution of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 1058-1069.
- [9] CAO Xianghui, WANG Chenchen, LU Yonglong, *et al.* Occurrence, sources and health risk of polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil, water and sediment from a drinking water source area [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 174: 208-217.
- [10] Stockholm Convention. The new POPs under the Stockholm Convention [EB/OL]. Switzerland: Secretariat of the Stockholm Convention, 2019-05-10 [2021-01-07]. <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>.
- [11] Stockholm Convention. POPRC Recommendations for Listing Chemicals [EB/OL]. Switzerland: Secretariat of the Stockholm Convention, 2019-10-15 [2021-01-07]. <http://chm.pops.int/Convention/POPsReviewCommittee/Chemicals/tabid/243/Default.aspx>.
- [12] Stockholm Convention. Chemicals listed in Annex A [EB/OL]. Switzerland: Secretariat of the Stockholm Convention, 2021-01-07 [2021-01-07]. <http://www.pops.int/Implementation/Alternatives/AlternativestoPOPs/ChemicalslistedinAnnexA/tabid/5837/Default.aspx>.
- [13] Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals. Candidate List of substances of very high concern for Authorisation [EB/OL]. Helsinki: European Chemicals Agency, 2020-01-16 [2021-01-07]. <https://echa.europa.eu/web/guest/candidate-list-table>.
- [14] YAMASHITA N, TANIYASU S, PETRICK G, *et al.* Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters [J]. *Chemosphere*, 2008, 70(7): 1247-1255.
- [15] SU Chao, LU Yonglong, WANG Tieyu, *et al.* Dynamic multimedia fate simulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) from 1981 to 2050 in the urbanizing Bohai Rim of China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 235-244.
- [16] LI Fei, ZHANG Chaojie, QU Yan, *et al.* Quantitative characterization of short-and long-chain perfluorinated acids in solid matrices in Shanghai, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(3): 617-623.
- [17] LI Jiafu, HE Jiahui, NIU Zhiguang, *et al.* Legacy per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and alternatives (shortchain analogues, F-53B, GenX and FC-98) in residential soils of China: Present implications of replacing legacy PFASs [J]. *Environment International*, 2020, 135: 105419.
- [18] 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): 413-541.
- [19] GHISI R, VAMERALI T, MANZETTI S. Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: a review [J]. *Environmental Research*, 2019, 169: 326-341.
- [20] RUAN Ting, JIANG Guibin. Analytical methodology for identification of novel per-and polyfluoroalkyl substances in the environment [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2017, 95: 122-131.
- [21] WANG Pei, WANG Tieyu, GIESY J P, *et al.* Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(6): 751-757.
- [22] 孟晶, 王铁宇, 王佩, 等. 淮河流域土壤中全氟化合物的空间分布及组成特征 [J]. *环境科学*, 2013, 34(8): 3188-3194.
- MENG Jing, WANG Tieyu, WANG Pei *et al.* Spatial distribution and composition of perfluorinated compounds in soils around the Huaihe River [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(8): 3188-3194.
- [23] TAN Bing, WANG Tieyu, WANG Pei, *et al.* Perfluoroalkyl substances in soils around the Nepali Koshi River: levels, distribution, and mass balance [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2014, 21: 9201-9211.
- [24] MIYAKE Y, YAMASHITA N, ROSTKOWSKI P, *et al.* Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, 1143(1/2): 98-104.
- [25] YEUNG L W Y, MIYAKE Y, TANIYASU S, *et al.* Perfluorinated compounds and total and extractable organic fluorine in human blood samples from China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(21): 8140-8145.
- [26] LOI E I H, YEUNG L W Y, TANIYASU S, *et al.* Trophic magnification of poly-and perfluorinated compounds in a subtropical food web [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(13): 5506-5513.
- [27] YEUNG L W Y, MIYAKE Y, WANG Yuan, *et al.* Total fluorine, extractable organic fluorine, perfluorooctane sulfonate and other related fluorochemicals in liver of Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) and finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from South China [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1): 17-23.
- [28] HIGGINS C P, LUTHY R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7251-7256.
- [29] AHRENS L, BUNDSCHUH M. Fate and effects of poly-and

- perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014, 33(9): 1921-1929.
- [30] DALAHMEH S, TIRGANI S, KOMAKECH A J, *et al.* Per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in water, soil and plants in wetlands and agricultural areas in Kampala, Uganda [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 631/632: 660-667.
- [31] LEE Y, LEE J, KIM M, *et al.* Concentration and distribution of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Asan Lake area of South Korea [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120909.
- [32] 黄楚珊, 马鹏程, 王小娇, 等. 云南省会泽县农田土壤中全氟化合物污染特征研究 [J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(6): 233-241.
HUANG Chushan, MA Pengcheng, WANG Xiaojiao, *et al.* Contamination characteristics of perfluorinated compounds in farmland soil from Huize County of Yunnan Province, China [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(6): 233-241.
- [33] CHEN Shu, JIAO Xingchun, GAI Nan, *et al.* Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in eastern China [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 124-131.
- [34] 李法松, 倪卉, 黄涵宇, 等. 安徽省部分城市土壤中全氟化合物空间分布及来源解析 [J]. *环境科学*, 2017, 38(1): 327-332.
LI Fasong, NI Hui, HUANG Hanyu, *et al.* Spatial distribution and source of perfluorinated compounds in urban soil from part of cities in Anhui Province, China [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(1): 327-332.
- [35] LI Pengyang, OYANG Xihui, ZHAO Yule, *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.
- [36] WANG Yawei, FU Jianjie, WANG Thanh, *et al.* Distribution of perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals in the ambient environment around a manufacturing facility in China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21): 8062-8067.
- [37] MILINOVIC J, LACORTE S, VIDAL M, *et al.* Sorption behaviour of perfluoroalkyl substances in soils [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 511: 63-71.
- [38] 胡国成, 海郑, 张丽娟, 等. 珠江三角洲土壤中全氟化合物污染特征研究 [J]. *中国环境科学*, 2013, 33(S1): 37-42.
HU Guocheng, ZHENG Hai, ZHANG Lijuan, *et al.* Contamination characteristics of perfluorinated compounds in soil from Pearl River Delta, South China [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33(S1): 37-42.
- [39] YU Shuangyu, LIU Wweijian, XU Yunsong, *et al.* Characteristics of perfluoroalkyl acids in atmospheric PM₁₀ from the coastal cities of the Bohai and Yellow seas, northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 1894-1903.
- [40] NAILE J E, KHIM J S, HONG S, *et al.* Distributions and bioconcentration characteristics of perfluorinated compounds in environmental samples collected from the west coast of Korea [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 387-394.
- [41] STRYNAR M J, LINDSTROM A B, NAKAYAMA S F, *et al.* Pilot scale application of a method for the analysis of perfluorinated compounds in surface soils [J]. *Chemosphere*, 2012, 86(3): 252-257.
- [42] ZHAO Lijie, ZHOU Meng, ZHANG Tao, *et al.* Polyfluorinated and perfluorinated chemicals in precipitation and runoff from cities across eastern and Central China [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013, 64(2): 198-207.
- [43] MENG Jing, WANG Tieyu, SONG Shuai, *et al.* Tracing perfluoroalkyl substances (PFASs) in soils along the urbanizing coastal area of Bohai and Yellow Seas, China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 404-412.
- [44] MENG Jing, WANG Tieyu, WANG Pei, *et al.* Are levels of perfluoroalkyl substances in soil related to urbanization in rapidly developing coastal areas in North China? [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 199: 102-109.
- [45] 刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 等. 东江流域表层土中全氟化合物的空间分布及来源解析 [J]. *地球与环境*, 2015, 43(3): 302-307.
- [46] WANG Tieyu, CHEN Chunli, NAILE J E, *et al.* Perfluorinated compounds in water, sediment and soil from Guanting Reservoir, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 87(1): 74-79.
- [47] WANG Tieyu, LU Yonglong, CHEN Chunli, *et al.* Perfluorinated compounds in estuarine and coastal areas of North Bohai Sea, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(8): 1905-1914.
- [48] WANG Tieyu, LU Yonglong, CHEN Chunli, *et al.* Perfluorinated compounds in a coastal industrial area of Tianjin, China [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2012, 34(3): 301-311.
- [49] MENG Jing, WANG Tieyu, WANG Pei, *et al.* Perfluorinated compounds and organochlorine pesticides in soils around Huaihe River: a heavily contaminated watershed in Central China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(6): 3965-3974.
- [50] ZHANG Guizhai, PAN Zhaoke, WU Yaoming, *et al.* Distribution of perfluorinated compounds in surface water and soil in partial areas of Shandong Province, China [J]. *Soil and Sediment Contamination: an International Journal*, 2019, 28(5): 502-512.
- [51] PAN Yuanyuan, SHI Yali, WANG Jieming, *et al.* Pilot investigation of perfluorinated compounds in river water, sediment, soil and fish in Tianjin, China [J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2011, 87(2): 152-157.
- [52] 陈舒, 焦杏春, 盖楠, 等. 中国东部农村地区土壤及水环境中全氟化合物的组成特征和来源初探 [J]. *岩矿测试*, 2015, 34(5): 579-585.
- [53] BAO Jia, YU Wenjing, LIU Yang, *et al.* Perfluoroalkyl substances in groundwater and home-produced vegetables and eggs around a fluorochemical industrial park in China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 171: 199-205.

- [54] GAO Yan, LIANG Yong, GAO Ke, *et al.* Levels, spatial distribution and isomer profiles of perfluoroalkyl acids in soil, groundwater and tap water around a manufactory in China [J]. *Chemosphere*, 2019, 227:305-314.
- [55] JIN Hangbin, ZHANG Yifeng, ZHU Lingyan, *et al.* Isomer profiles of perfluoroalkyl substances in water and soil surrounding a chinese fluorochemical manufacturing park [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(8):4946-4954.
- [56] LIU Zhaoyang, LU Yonglong, SHI Yajuan, *et al.* Crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids through multi-media transport from a mega fluorochemical industrial park, China [J]. *Environment International*, 2017, 106:37-47.
- [57] PLASSMANN M M, BERGER U. Perfluoroalkyl carboxylic acids with up to 22 carbon atoms in snow and soil samples from a ski area [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(6):832-837.
- [58] SAMMUT G, SINAGRA E, SAPIANO M, *et al.* Perfluoroalkyl substances in the Maltese environment-(II) sediments, soils and groundwater [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 682:180-189.
- [59] RENNER R. Source; evidence of toxic effects and environmental impacts has sent researchers scrambling to obtain more data [EB/OL]. *Environmental Science & Technology*, 2001-04-01 [2020-09-21]. <https://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/es012317k>.
- [60] HOUTZ E F, HIGGINS C P, FIELD J A, *et al.* Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15):8187-8195.
- [61] RANKIN K, MABURY S A, JENKINS T M, *et al.* A North American and global survey of perfluoroalkyl substances in surface soils: distribution patterns and mode of occurrence [J]. *Chemosphere*, 2016, 161:333-341.
- [62] 张鸿, 赵亮, 何龙, 等. 不同功能区表层土中全氟化合物污染指纹及其来源解析 [J]. *环境科学*, 2014, 35(7):2698-2704.
ZHANG Hong, ZHAO Liang, HE Long, *et al.* Pollution fingerprints and sources of perfluorinated compounds in surface soil of different functional areas [J]. *Environmental Science*, 2014, 35(7):2698-2704.
- [63] ZHANG Dongqing, ZHANG Weilan, LIANG Yanna. Distribution of eight perfluoroalkyl acids in plant-soil-water systems and their effect on the soil microbial community [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697:134146.
- [64] ENEVOLDSEN R, JUHLER R K. Perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater and aqueous soil extracts; using inline SPE-LC-MS/MS for screening and sorption characterisation of perfluorooctane sulphonate and related compounds [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 398(3):1161-1172.
- [65] 兰仲惠, 周萌, 姚义鸣, 等. 全氟烷基酸类在土壤中的吸附解吸及淋溶行为研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(9):1884-1894.
- LAN Zhonghui, ZHOU Meng, YAO Yiming, *et al.* Sorption-desorption and leaching characteristics of perfluoroalkyl acids in soils [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(9):1884-1894.
- [66] MIAO Yu, GUO Xuetao, PENG Dan, *et al.* Rates and equilibria of perfluorooctanoate (PFOA) sorption on soils from different regions of China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 139:102-108.
- [67] WEI Changlong, SONG Xin, WANG Qing, *et al.* Influence of coexisting Cr(VI) and sulfate anions and Cu(II) on the sorption of F-53B to soils [J]. *Chemosphere*, 2019, 216:507-515.
- [68] CHEN Yingchin, LO Shanglian, LEE Yuchi. Distribution and fate of perfluorinated compounds (PFCs) in a pilot constructed wetland [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 37:178-184.
- [69] CHRIS C, MIKE F, ALBANIA G. Plant uptake of non-ionic organic chemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1):45-52.
- [70] FELIZETER S, MCLACHLAN M S, DE-VOOGT P. Root uptake and translocation of perfluorinated alkyl acids by three hydroponically grown crops [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(15):3334-3342.
- [71] ZHANG Dongqing, WANG Mo, HE Qiaochong, *et al.* Distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in aquatic plant-based systems: from soil adsorption and plant uptake to effects on microbial community [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 257:113575.
- [72] WEN Bei, LI Longfei, ZHANG Hongna, *et al.* Field study on the uptake and translocation of perfluoroalkyl acids (PFAAs) by wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in biosolids-amended soils [J]. *Environmental Pollution*, 2014, 184:547-554.
- [73] 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.
- [74] BRIGGS G G, RIGITANO R L O, BROMILOW R H. Physico-chemical factors affecting uptake by roots and translocation to shoots of weak acids in barley [J]. *Pesticide Science*, 1987, 19(2):101-112.
- [75] KRIPPNER J, BRUNN H, FALK S, *et al.* Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*) [J]. *Chemosphere*, 2014, 94:85-90.
- [76] ZHAO Hongxia, GUAN Yue, ZHANG Guolong, *et al.* Uptake of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by wheat (*Triticum aestivum* L.) plant [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(2):139-144.
- [77] ANDREA C B, COURTNEY D R, ERIN M S, *et al.* Perfluoroalkyl acid distribution in various plant compartments of edible crops grown in biosolids-amended soils [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(14):7858-65.

- [78] WEN Bei, WU Yali, ZHANG Hongna, *et al.* The roles of protein and lipid in the accumulation and distribution of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in plants grown in biosolids-amended soils[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 216: 682-688.
- [79] ZHAO Moming, ZHANG Shuzhen, WANG Sen, *et al.* Uptake, translocation, and debromination of polybrominated diphenyl ethers in maize[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24(3): 402-409.
- [80] STAHL T, HEYN J, THIELE H, *et al.* Carryover of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from soil to plants [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 57(2): 289-298.
- [81] SANDRA M A, LIU Jinxia. Production of PFOS from aerobic soil biotransformation of two perfluoroalkyl sulfonamide derivatives[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1084-1090.
- [82] ZHAO Shuyan, ZHOU Tao, ZHU Lingyan, *et al.* Uptake, translocation and biotransformation of N-ethyl perfluorooctanesulfonamide (N-EtFOSA) by hydroponically grown plants[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 404-410.
- [83] BIZKARGUENAGA E, ZABALETA I, PRIETO A, *et al.* Uptake of 8:2 perfluoroalkyl phosphate diester and its degradation products by carrot and lettuce from compost-amended soil[J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 309-317.
- [84] ZHANG Hongna, WEN Bei, HU Xiaoyu, *et al.* Determination of fluorotelomer alcohols and their degradation products in biosolids-amended soils and plants using ultra-high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1404: 72-80.
- [85] HAMID H, LI L Y, GRACE J R. Formation of perfluorocarboxylic acids from 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTS) in landfill leachate: role of microbial communities [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 259: 113835.
- [86] SHAW D M J, MUNOZ G, BOTTOS E M, *et al.* Degradation and defluorination of 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine and 6:2 fluorotelomer sulfonate by *Gordonia* sp. strain NB4-1Y under sulfur-limiting conditions [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647: 690-698.
- [87] WANG Ning, SZOSTEK B, BUCK R C, *et al.* 8:2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: pathways, metabolites, and metabolite yields[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(8): 1089-1096.
- [88] LIU Jinxia, WANG Ning, BUCK R C, *et al.* Aerobic biodegradation of [¹⁴C] 6:2 fluorotelomer alcohol in a flow-through soil incubation system[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(7): 716-723.
- [89] LIU Jinxia, WANG Ning, SZOSTEK B, *et al.* 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture [J]. *Chemosphere*, 2010, 78(4): 437-444.
- [90] ZHAO Shuyan, ZHU Lingyan. Uptake and metabolism of 10:2 fluorotelomer alcohol in soil-earthworm (*Eisenia fetida*) and soil-wheat (*Triticum aestivum* L.) systems [J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220: 124-131.
- [91] ZHAO Shuyan, ZHOU Tao, WANG Bohui, *et al.* Different biotransformation behaviors of perfluorooctane sulfonamide in wheat (*Triticum aestivum* L.) from earthworms (*Eisenia fetida*) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 346: 191.

(责任编辑:周巧富)