

【 POPs 污染防治与成效专题 】编者按: 国际社会于 2001 年 5 月共同通过了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,旨在保护人类健康和环境免受持久性有机污染物 (POPs) 的危害.作为首批缔约国之一,在过去 20 年间,我国政府高度重视履约工作,且取得了积极进展.但是,目前每年仍有大量拟新增列物质在议,涉及行业广、部门多、产业链长,管控难度大.作为最大的发展中国家和化学品生产、使用大国,我国在 POPs 环境管控方面仍面临挑战.本专题围绕 POPs 污染防治与成效主题,关注当前研究热点,研究内容涉及 POPs 物质的环境归趋、生态健康风险、行业标准等,研究对象包括全氟化合物、氯化石蜡、二噁英、六溴环十二烷等.该专题从不同角度报道了我国 POPs 物质的研究现状,以期为我国 POPs 物质的履约工作提供支持.

全氟和多氟烷基类物质在大气环境中的存在和行为研究进展

史亚利^{1,2,3}, 张博钠^{1,2,3}, 郑 哲⁴, 蔡亚岐^{1,2,3*}

1. 国科大杭州高等研究院环境学院, 浙江 杭州 310024
2. 中国科学院生态环境研究中心, 环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京 100085
3. 中国科学院大学, 北京 100049
4. 生态环境部对外合作与交流中心, 北京 100035

摘要: 全氟和多氟烷基类物质 (per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs) 是一类含有至少一个碳氟键的人工合成有机化合物,因其特殊的理化性质具有广泛应用,其生产和使用历史至今已有 70 余年,多数此类物质具有生物累积性、毒性和长距离迁移性,因此其环境污染问题备受关注.全球各环境介质均存在 PFASs 的普遍污染,其相关研究尤其是水环境中 PFASs 的行为和归趋等方面的研究已取得了长足的进展.然而,PFASs 在人类赖以生存的大气环境中的研究却相对较少,目前研究显示,大气也是 PFASs 迁移和转化的重要媒介,对 PFASs 长距离传输及风险等有重要影响.本文通过文献调研对大气环境中 PFASs 的存在、来源、分布以及人群通过室内外空气、灰尘途径摄入 PFASs 引起的人体暴露研究进行归纳总结,以期对大气中 PFASs 环境行为和风险评估研究提供参考,最后对相关研究的发展趋势进行了展望.分析发现,PFASs 大气研究多数集中在其相关产品的生产、使用和处置等重要点源的释放及对周围环境的影响方面,离子型 PFASs (i-PFASs) 和中性 PFASs (n-PFASs) 分别是大气颗粒相和气相中存在的主要 PFASs,其中氟调聚醇是主要的 n-PFASs; i-PFASs 的污染因场所、地区等的不同有所差异;近年来大气中短链 PFASs 对总 PFASs 的贡献呈现出逐渐上升的趋势;大气中的 PFASs 可通过干湿沉降去除,其中湿沉降对去除的贡献更大;与饮食摄入相比,灰尘摄入和呼吸等途径对于普通人群暴露 PFASs 产生的健康风险较低,但儿童通过灰尘以及某些职业人群通过呼吸摄入 PFASs 的较高风险应该引起重视.

关键词: 全氟和多氟烷基类物质 (PFASs); 空气污染; 环境行为; 人体暴露

中图分类号: X592

文章编号: 1001-6929(2022)09-2037-10

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2022.06.14

Research Progress on Existence and Behavior of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Atmosphere

SHI Yali^{1,2,3}, ZHANG Bona^{1,2,3}, ZHENG Zhe⁴, CAI Yaqi^{1,2,3*}

1. School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, UCAS, Hangzhou 310024, China

收稿日期: 2022-01-18 修订日期: 2022-06-08

作者简介: 史亚利(1978-),河北保定人,研究员,博士,主要从事新污染物的分析方法、环境行为及人体暴露研究, shiyali@rcees.ac.cn.

* 责任作者, 蔡亚岐(1964-),陕西宝鸡人,研究员,博士,主要从事新污染物的色谱质谱分析及环境化学研究, caiyaqi@rcees.ac.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目 (No.2019YFD0901104); 国家自然科学基金项目 (No.22176198)

Supported by National Key Research and Development Program, China (No.2019YFD0901104); National Natural Science Foundation of China (No.22176198)

2. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

4. Foreign Environmental Cooperation Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100035, China

Abstract: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs), a class of man-made organic chemicals containing at least one C-F bond, have been produced and widely used for more than 70 years due to their unique physicochemical properties. Their environmental pollution problems are of great concern in consideration of their bioaccumulation, toxicity, and long-distance transport potential. Numerous studies have shown that PFASs are ubiquitous in different environmental matrices around the world. The environmental behavior of PFASs in aquatic systems has been extensively studied. Limited studies of PFASs in the atmosphere showed that atmospheric environment, as an important medium for the transport and transformation of PFASs, has an important impact on the long-distance transport and environmental risks of PFASs. This paper summarized the literature on the existence, sources, and distribution of PFASs in the atmospheric environment and human exposure to PFASs through indoor and outdoor air and dust in order to provide a reference for the environmental behavior and risk assessment of PFASs in the atmosphere. Additionally, the future perspective of related research was also discussed. It was found that the relevant studies have mostly focused on emission characteristics of PFASs from the point sources associated with their production, use and disposal, and the impact on the surrounding environment. Ionic PFASs (i-PFASs) were usually the main compounds in the atmospheric particulate phase, while neutral PFASs (n-PFASs) were predominant in the gas phase. N-PFASs were generally dominated by fluorotelomer alcohols (FTOHs). The contamination of i-PFASs varied by different sites and regions. In recent years, the contribution of short-chain PFASs to the total concentrations of PFASs in the atmosphere was gradually increased. PFASs in the atmosphere could be removed via wet and dry deposition, with wet deposition accounting for a larger proportion. Compared with dietary intake, the intake via dust ingestion and inhalation contributed less for non-occupational population exposure to PFASs. Nevertheless, the higher risks of PFAS exposure via dust ingestion for children and via inhalation for some occupational populations deserve further attention.

Keywords: per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs); air pollution; environmental behavior; human exposure

全氟和多氟烷基类物质 (per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs) 是指碳骨架上氢原子部分或全部被氟原子取代的一类人工合成化合物, 结构通式为 $C_nF_{2n+1}-R$ 。大多数 PFASs 具有高化学稳定性、热稳定性、强表面活性及疏水疏油特性, 因此广泛用于各种工业和民用领域^[1]。根据所带官能团和性质的差异, PFASs 可分为离子型 PFASs (ionic PFASs, i-PFASs) 和中性 PFASs (neutral PFASs, n-PFASs)^[2], 其中 i-PFASs 的典型代表为全氟烷基羧酸 (perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs) 和全氟烷基磺酸 (perfluoroalkane sulfonic acids, PFSAs); n-PFASs 通常被视作 i-PFASs 的前体^[3], 常见种类有氟调聚醇 (fluorotelomer alcohol, FTOH)、全氟辛基磺酰胺 (perfluorooctane sulfonamide, FOSA)、全氟辛基磺酰胺乙醇 (perfluorooctane sulfonamidoethanol, FOSE) 等。i-PFASs 具有环境持久性, 不易降解, 亲水性基团的存在使其更易存在于水环境中, 但 i-PFASs 也会吸附在细颗粒上进入大气; n-PFASs 则较易挥发进入大气气相中, 并且可经光或生物降解转化为 i-PFASs。该文涉及的 PFASs 全称和简称如表 1 所示。

自 1949 年 3M 公司开始生产全氟辛基磺酰氟

(perfluorooctane sulfonyl fluoride, POSF) 系列化合物, 至今已 70 年之久, 并且取得了显著的商业效益。数据显示, 2008—2011 年我国全氟辛基磺酸 (perfluorooctane sulfonate, PFOS) 的年产量为 200~250 t, 2004—2012 年我国全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA) 及其盐类的年产量持续增加, 总产量累计为 480 t, 期间大量 PFASs 随生活、工业产品的生产、使用和废弃物的处理处置等进入环境, 造成的环境和健康风险逐渐引起全球的重视。2009 年和 2019 年, PFOS 和 PFOA 及其相关化合物先后被列入《关于持久性有机物的斯德哥尔摩公约》POPs 名单限制生产和使用^[4]; 全氟己基磺酸 (perfluorohexane sulfonate, PFHxS) 及其盐类和相关物质也将于 2022 年纳入 POPs 管控范畴。此外, 欧盟、美国和加拿大等国家和地区也相继颁布多项法案禁止或限制 PFASs 类物质的生产和使用^[5]。

在源头削减的同时, 了解环境介质中 PFASs 迁移转化规律有助于高效、科学的环境风险管控的实施, 可极大减少其对人体健康和全球环境的影响。尽管 PFASs 研究大多集中在水和陆地相关环境, 但也有研究显示 PFASs 广泛存在于大气中, 同时随大气环流传输至人类活动较少的极地和青藏高原等偏远

表1 PFASs 的中英文全称、简称、分子式及 CAS 编号

Table 1 Name, abbreviation, molecular formula and CAS number of PFASs

化合物全称	简称	分子式	CAS编号
三氟乙酸(Trifluoroacetic acid)	TFA	CF ₃ COOH	76-05-1
全氟丁酸(Perfluorobutanoic acid)	PFBA	C ₃ F ₇ COOH	375-22-4
全氟戊酸(Perfluoropentanoic acid)	PFPeA	C ₄ F ₉ COOH	2706-90-3
全氟己酸(Perfluorohexanoic acid)	PFHxA	C ₅ F ₁₁ COOH	307-24-4
全氟庚酸(Perfluoroheptanoic acid)	PFHpA	C ₆ F ₁₃ COOH	375-85-9
全氟辛酸(Perfluorooctanoic acid)	PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH	335-67-1
全氟壬酸(Perfluorononanoic acid)	PFNA	C ₈ F ₁₇ COOH	375-95-1
全氟癸酸(Perfluorodecanoic acid)	PFDA	C ₉ F ₁₉ COOH	335-76-2
全氟丁基磺酸(Perfluorobutane sulfonate)	PFBS	C ₄ F ₉ KO ₃ S	29420-49-3
全氟己基磺酸(Perfluorohexane sulfonate)	PFHxS	C ₆ F ₁₃ NaO ₃ S	82382-12-5
全氟辛基磺酸(Perfluorooctane sulfonate)	PFOS	C ₈ F ₁₇ NaO ₃ S	4021-47-0
全氟壬基磺酸(Perfluorononane sulfonate)	PFNS	C ₉ F ₁₉ NaO ₃ S	68259-12-1
6:2氟调聚醇(6:2 Fluorotelomer alcohol)	6:2 FTOH	C ₈ F ₁₃ H ₄ OH	647-42-7
8:2氟调聚醇(8:2 Fluorotelomer alcohol)	8:2 FTOH	C ₁₀ F ₁₇ H ₄ OH	678-39-7
10:2氟调聚醇(10:2 Fluorotelomer alcohol)	10:2 FTOH	C ₁₂ F ₂₁ H ₄ OH	865-86-1
全氟辛基磺酰胺(Perfluorooctane sulfonamide)	FOSA	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	754-91-6
N-甲基全氟辛基磺酰胺(N-Methyl perfluorooctane sulfonamide)	MeFOSA	C ₉ H ₄ F ₁₄ NO ₂ S	31506-32-8
N-乙基全氟辛基磺酰胺(N-Ethylperfluorooctanesulfonamide)	EtFOSA	C ₁₀ H ₆ F ₁₇ NO ₂ S	4151-50-2
N-甲基全氟辛基磺酰胺乙醇(N-Methyl perfluorooctanesulfonamidoethanol)	MeFOSE	C ₁₁ H ₈ F ₁₇ NO ₃ S	24448-09-7
N-乙基全氟辛基磺酰胺乙醇(N-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol)	EtFOSE	C ₁₂ H ₁₀ F ₁₇ NOS	4151-50-2
6:2氟调聚磷酸双酯(6:2 Polyfluoroalkyl phosphoric acid diester)	6:2 diPAP	C ₁₆ H ₈ F ₂₆ NaO ₄ P	407582-79-0
8:2氟调聚磷酸双酯(8:2 Polyfluoroalkyl phosphoric acid diester)	8:2 diPAP	C ₂₀ H ₈ F ₃₄ NaO ₄ P	—
6:2氯代多氟醚磺酸(6:2 Chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acid)	6:2 Cl-PFESA	C ₈ ClF ₁₆ KO ₄ S	73606-19-6
8:2氯代多氟醚磺酸(8:2 Chlorinated polyfluorinated ether sulfonic acid)	8:2 Cl-PFESA	C ₁₀ ClF ₂₀ KO ₄ S	83329-89-9

地区^[6-8], 大气是 PFASs 的重要传输媒介, 如北冰洋表层水中 34%~59% 的 PFOA 源于大气输入^[9], 此外, 大气的流动性决定了其中污染物的区域传输性, 在有利气象因素的作用下污染物可传输到无释放源的地区, 大气对污染物排放的响应较快, 是污染物影响人类和动植物的重要途径之一. 同时, 有研究^[10]指出, 室内空气、灰尘也是人群暴露 PFASs 的重要途径. 因此, 该文针对大气环境中 PFASs 的来源、分布和行为及其对人群暴露 PFASs 的影响进行全面综述, 并对其发展趋势进行展望, 以期为大气中 PFASs 的进一步研究提供参考.

1 大气中 PFASs 的来源

1.1 氟化学品整个生命周期的直接排放

1.1.1 氟化学品生产和使用

氟化工品原料、生产和运输等各环节均可释放 PFASs 进入大气环境, 因此氟化学品工业园区通常是周围大气甚至偏远地区环境中 PFASs 的重要点源. 研究发现, 氟化工业园区周围大气颗粒物中 i-PFASs

浓度常高于 n-PFASs 浓度, 可能与 n-PFASs 易于通过老化过程与较大颗粒物结合, 进而以干、湿沉降等方式去除有关. 我国某氟化工园区附近大气颗粒物以 PFOA 和全氟己酸 (perfluorohexanoic acid, PFHxA) 等 i-PFASs 为主, 也含有 10:2 FTOH 等 n-PFASs^[11]. 大气环境中短链 PFASs 传输至较远地区的趋势更大, 例如: 氟化工园区 5 km 处大气环境中 PFOA 和全氟丁酸 (perfluorobutanoic acid, PFBA) 浓度分别下降 90% 和 55%^[12]. 也有研究^[13]显示, 氟化工业园区排放的 PFASs 可随大气迁移至 150 km 外. PFASs 可作为添加剂用于水成膜泡沫灭火剂 (aqueous film-forming foams, AFFF)、不粘锅、防污地毯、食品包装、纺织品等各类工业和民用消费品, 在其使用过程中可释放 PFASs; 废弃产品中 PFASs 的释放也会对大气、水、土壤等各环境介质产生影响, 因此其相关场所是 PFASs 的重要点源. 例如: 机场、化工厂、石油企业 (储油罐) 和军事基地的应急响应以及消防训练等场所, AFFF 的大量使用可引起周围水土环境的严重污

染;室内模拟研究发现, AFFF 经搅拌后上方大气中可检出 16 种 PFASs, 以 PFOA 为主 (浓度中位值为 $13\ 670\ \mu\text{g}/\text{cm}^3$), 说明 AFFF 使用过程中 PFASs 也会被释放进入大气环境^[14]. 我国长三角地区纺织厂所在园区周围大气和颗粒物中检出了以 PFOA 和全氟癸酸 (perfluorodecanoic acid, PFDA) 为主的 i-PFASs^[15], 同时检出更高浓度的 n-PFASs, 以 8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 为主, 这与具有高蒸汽压的 n-PFASs 更易分配到气相有关. 服装及户外用品商店室内空气中 FTOHs 浓度显著高于同一地区家庭住宅的浓度^[16-17], 说明纺织品对室内环境中 PFASs 有较高贡献. 全新消防服中 PFASs 浓度明显高于使用 3~10 年的消防服^[18], 使用 10 年后 PFASs 损失率大于 80%, 存放消防服的场所内灰尘与消防服可检出具有相似组成特征的 i-PFASs. 以上结果表明纺织品生产和使用均会向环境释放 PFASs.

1.1.2 含氟废弃物的处理处置

典型垃圾填埋场和污水处理厂作为废弃物和废水处理处置场所通常被认为是 PFASs 的源和汇, 废弃的消费品在垃圾填埋场可发生各种转化降解, 向渗滤液和大气环境释放 PFASs. 研究表明, 垃圾填埋场周围大气气相中 n-PFASs 浓度明显高于对照点^[19], 以 FTOHs 检出率 (>75%) 为最高, 颗粒相中均可检出 i-PFASs; 垃圾填埋场周围大气环境中 PFASs 浓度呈现填埋场>下风向>上风向>对照点的空间分布趋势^[20]. 废水中 PFASs 经污水处理厂处理后并不能完全去除, 最终随出水的排放进入周围水环境, 也有研究显示污水处理厂曝气池上方大气中 PFASs 的浓度高于沉淀池及其他点位的浓度^[21], 其原因可能是曝气过程中气体的挥发量增加, 进而使气溶胶介导的运输增强导致更多的挥发性 PFASs 进入大气, 同时模型估算结果表明污水处理厂是周围大气环境中 PFASs 的重要来源.

1.2 前体化合物的降解

大多数传统 i-PFASs 难以降解, 具有环境持久性, 但挥发性较强的 FTOHs、氟调聚磷酸双酯 (Polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters, diPAPs)、FOSAs 和 FOSEs 等 n-PFASs 可经生物或非生物转化降解生成 i-PFASs, 成为大气中 i-PFASs 的间接来源, 尽管这一途径释放的 i-PFASs 对大气中总 i-PFASs 的贡献较少, 但其在 i-PFASs 的远距离传输和全球分布中发挥了重要作用, 被认为是偏远地区环境中 i-PFASs 的重要来源. 在含氟产品生产、使用和处置过程中 n-PFASs 可挥发进入大气, 进而长距离传输

至偏远地区^[22], 在传输过程中 n-PFASs 经生物或非生物降解转化为持久存在的 i-PFASs^[23]. 例如: 挥发进入大气的 FTOHs 在太阳光的照射下与 OH 自由基发生光化学氧化反应生成包括 PFOA 在内的 PFCAs 终端产物^[24]; 也可与 Cl 原子引发的自由基反应生成 PFCAs^[25]; 模拟试验研究显示, 气相中 OH 自由基与 FTOHs 的反应会影响其停留时间^[26-27], 即使吸附在颗粒物中的前体物 (如 6:2 diPAP) 也可发生非均相光氧化反应生成 PFCAs^[28].

1.3 海洋气溶胶带来的气-水交换

海洋波浪和飞沫会形成微小气泡, 气泡破碎向空气释放出粒径为微米级的海洋气溶胶 (sea spray aerosol, SSA), 附着在海洋气溶胶上的 PFASs 也因此进入大气进行传输. 模拟试验估算得出, PFOA 和 PFOS 通过 SSA 向大气排放的量分别为 23~506 和 42~810 t/a, 与大气中 PFASs 的其他两个来源 (直接排放和前体物降解) 的贡献相当^[29]. PFASs 浓度与 SSA 指示物 Na^+ 浓度呈显著相关 ($P < 0.05$), 说明 SSA 是沿海地区大气中 PFASs 的重要来源^[30].

2 大气环境中 PFASs 的污染现状和分布

2.1 室外大气中 PFASs 的存在和分布

PFASs 主要产生于人类活动频繁的陆地地区, 并且许多 PFASs 有一定的水溶性, 因此 PFASs 具有从内陆向海洋迁移扩散的趋势, 目前室外大气环境中 PFASs 研究多集中在沿海地区, PFOA 通常是检出的主要 i-PFAS, 主要检出的 n-PFASs 为 FTOHs^[31-33], 气团后轨迹分析表明, 德国海滨地区某村庄大气中 PFASs 源于大气长距离传输^[32]. 我国渤海和黄海附近大气中 C4 i-PFASs 和 C6 i-PFASs 对总浓度的贡献率高于 C8 i-PFASs^[31,34], 一方面短链 PFASs 蒸气压更高, 更容易挥发进入大气, 具有更强的传输潜力; 另一方面该结果也体现了短链 PFASs 替代长链 PFASs 的趋势. 6:2 FTOH 具有较短的半衰期, 在大气长距离传输过程中更易降解, 因此 8:2 FTOH、10:2 FTOH 与 6:2 FTOH 的浓度比值可用于 PFASs 来源解析, 利用该比值可判断大气长距离传输对 FTOH 的相对贡献^[35]. 例如, 尽管台湾西海峡大气中 6:2 FTOH 的浓度比渤海和黄海上空高约 30 倍^[33], 但 8:2 FTOH、10:2 FTOH 与 6:2 FTOH 的比值 (1.0:0.1:0.7) 较高, 说明台湾西海峡大气 FTOHs 可能受长距离传输影响较大. 此外城市人类活动频繁, 更容易受直接排放源影响, 空气中 PFASs 的浓度往往高于农村^[36].

多项研究^[6-8]显示, 尽管偏远地区 PFASs 排放源较少, 但仍可检出 PFASs 的普遍存在, 其可能源于

PFASs长距离传输。目前认为PFASs长距离传输途径主要有两种:洋流循环和大气环流。i-PFASs通常有较强水溶性,可随地表径流汇入海洋,通过洋流运动进行长距离传输,同时在大气循环迁移过程中PFASs也可通过干湿沉降进入地表水^[37]。此外,大气输入是PFASs进入偏远地区的重要途径,一方面PFOS和PFOA等i-PFASs可吸附在颗粒物表面随大气迁移;另一方面挥发性的n-PFASs随大气环流传输,降解为环境持久性的i-PFASs沉积到偏远地区^[38]。通过Globo-POP模型模拟结果与FTOHs和PFOA历史排放的对比,发现两极地区以洋流循环传输为主,其输送效率比大气传输高10倍以上^[39]。2006—2014年北极3个监测点长期的监测结果^[6]显示,PFOA、PFOS、PFBA、FTOH是最常检出物质。南极半岛西部附近空气中检出的n-PFASs以8:2 FTOH和10:2 FTOH为主^[7],平均浓度分别为9.9和7.4 pg/m³,同时也检出较短碳链(C4)的N-甲基全氟丁基磺酰胺(n-methyl perfluorobutane sulfonamide, MeFBSA)和N-甲基全氟丁基磺酰胺乙醇(n-methyl perfluorobutane sulfonamidoethanol, MeFBSE)。青藏高原等内陆偏远地区的工业化程度较低,直接污水及大气排放源较少,大气传输显得尤为重要,该地区主要检出物质是在大气中停留时间较长和挥发性强的8:2 FTOH^[8],主要来自印度季风和西风的输送。

综上,PFASs在全球大气中广泛存在,甚至偏远的两极地区也有检出,人口密集和工业发达的城市区域PFASs浓度显著高于农村,由于i-PFASs的挥发性小,室外大气相关研究多以n-PFASs为目标物,其中FTOHs,尤其是8:2 FTOH是全球大气环境中检出的主要n-PFASs,总体上FTOHs污染水平表现出亚洲国家略高于欧美国家的现象,例如,中国和印度大气中FTOHs浓度分别为25.2~246和54~311 pg/m³^[40-41],德国和加拿大浓度相对较低,分别为7.3~146和39~153 pg/m³^[42-43]。全球大气被动采样网络2009—2015年连续监测结果^[44]显示,巴黎、悉尼和多伦多等城市大气中n-PFASs浓度呈现缓慢上升的趋势。

2.2 室内大气环境中PFASs的存在和分布

PFASs广泛应用于地毯、家具和户外服装等各类消费品中,这些消费品在使用过程中n-PFASs可能会挥发进入室内空气,i-PFASs也会由于消费品的磨损脱落吸附在灰尘中,随灰尘悬浮在室内空气中。有研究^[45]发现,德国住宅和学校室内空气中FTOHs、氟调聚物丙烯酸酯(fluorotelomer acrylate, FTAC)、FOSE等n-PFASs均有检出,且住宅中的浓度高于学

校的浓度,总体以8:2 FTOH为主,而8:2 FTAC是浓度最高的FTAC类物质。室内灰尘由于含水量低且不易被阳光直射,因此其捕获的污染物很难发生降解,常被喻为“室内污染档案”。中欧和北美家庭住宅灰尘中PFHxA和PFOS检出率最高^[46],以PFOS浓度最高,中位值在9.1~14.1 ng/g之间,总体上北美室内灰尘中PFASs浓度高于欧洲,这与PFASs在不同研究区域的应用市场、进口量和用途等的差异有一定关系。研究发现地毯和灰尘中PFASs的浓度具有很强的相关性^[47],说明地毯既可能是PFASs源,也可能是其汇。加拿大住所采集的灰尘和地毯中PFASs具有相似的组成,均表现为PFHxS高于PFOS的特点^[48],异构体分布也基本相同,且与地毯所用防油防水剂中的组成相似,说明地毯是灰尘中PFASs的主要污染源。儿童卧室空气中PFASs含量与地板类型有明显相关性,使用塑胶地板的卧室中PFASs浓度显著高于使用木地板的卧室^[49]。

一般区域室内空气和粉尘中PFASs浓度普遍高于室外,说明室内PFASs可能对室外大气中PFASs有一定贡献^[50-51]。但韩国两个工业化城市室内外空气中PFASs污染水平却呈现出不同的结果,即室内FTOHs浓度(7 499 pg/m³)低于室外浓度(19 471 pg/m³),这可能与其工业排放有一定关系^[16]。不同国家室内外空气中PFASs组成存在差异,英国室内外空气中PFASs以挥发性强的FOSE为主^[50],PFHxS浓度约为PFOS的2倍,这与PFOS受管控后被短链PFASs替代的情况一致。

3 大气中PFASs的环境行为

3.1 干湿沉降对PFASs大气环境行为的影响

在氟化工品生产和使用过程中均可释放PFASs进入环境,然后在水体、大气、沉积物和生物体各介质间进行迁移转化或累积。干湿沉降是大气中包括PFASs在内的污染物清除的重要途径,对污染物的大气环境过程有重要影响,也是地表环境中污染物的重要来源。

大气中PFASs干沉降主要包括:①吸附在大气颗粒相中的i-PFASs随颗粒物沉降到地表;②存在于气相中的PFASs直接被植被、土壤和地表水等吸收^[52]。目前干沉降对PFASs大气环境行为影响的研究相对较少,而且结论也不尽相同。颗粒物是大气环境中PFASs沉降到地表的重要载体,渤海和黄海海域上空大气环境中PFASs研究显示颗粒相中可检出14种i-PFASs^[34],以TFA[中位值为(120±80) pg/m³]为主,计算干沉降通量发现,除TFA外,i-PFASs通过

颗粒相沉降的比例 (81%±32%) 高于气相沉降的比例, 说明干沉降是大气中 PFASs 迁移到地表的重要途径. 而美国北卡罗来纳地区的研究发现, 6 种 PFASs 干沉降通量仅占总沉降通量的 2.8%^[53], 说明除干沉降外 PFASs 仍有其他更重要的沉降途径.

湿沉降是污染物生物地球化学循环的重要过程, 是连接大气与水环境的桥梁. 降雨是湿沉降的主要方式, 可以反映降雨时大气 PFASs 的分布及污染排放特征. 雨水可有效冲刷大气中的 PFASs, 尤其是吸附在颗粒相中的 PFASs, 空气湿度较高时气相中 PFASs 可以形成气溶胶更有利于清除^[54]. Müller 等^[55] 发现, 降雨使河水中 PFASs 浓度明显增加, 对河水中 PFASs 总浓度的贡献率为 10%~50%. 德国北部雨水检出 17 种 PFASs, 以 PFOA 和 PFBA 为主, 总 PFASs 的沉降速率为 2~91 ng/(m²·d)^[56]. 降雨初期对大气中 PFASs 的清除效率最高, 最初 1 mm 降雨中 PFASs 浓度较高, 随着降雨的持续 PFASs 浓度逐渐降低, 前 3 mm 的降雨可清除约 75% 的 PFASs^[57].

大气中 PFASs 也可通过降雪方式清除, 降雪中 PFASs 的组成也可反映当地大气中 PFASs 污染特征. 新疆天池西部表层水中较高浓度的 PFASs (中位值为 15.41 ng/L) 可能来源于降雪中的 PFASs^[58]. 南极大气和降雪中 PFASs 均以 FTOHs 为主^[35], 降雪中 ΣFTOHs 浓度为 140 pg/L, 占总 PFASs 浓度的 67%. 我国北方雪样中溶解相和颗粒相中 PFASs 浓度分别为 18.7~188 和 7.06~44.1 ng/L^[59], 以 PFOS 和 PFOA 为主, 异构体组成特征说明其主要源于直接排放. 与降雨不同, 降雪中 PFASs 的种类和浓度会在其到达地面后受温度光照等的影响发生改变. 有研究^[57] 认为, 新雪可更有效地反映降雪当时大气中 PFASs 的分布情况, 而积雪则体现了大气中 PFASs 的持久性和冰面化学反应, 停留 4~7 d 的积雪中 PFOA 和 PFNA 含量明显增加, 说明雪/冰表面 n-PFASs 经化学反应转化生成 i-PFASs.

3.2 PFASs 的气相/颗粒相分配

污染物的气/粒分配系数 (K_p) 是衡量其大气分配行为的重要参数, 可通过污染物在大气气相和颗粒相中浓度的比值计算获得, 同时, 半挥发性污染物的气粒分配受其理化性质、浓度、种类以及气象条件等多种因素的影响, 因此发展了两相分配模型用于其大气分配行为的评估. 与传统的半挥发性有机污染物相似, PFASs 不仅存在于大气气相中, 也会吸附在颗粒相. PFASs 的气/粒分配过程对其全球大气分布和长距离传输潜力有重要影响. 但不同的是 PFASs 具有亲水

亲油特性, 因此传统的两相分配模型并不完全适用于 PFASs 气粒分配的模拟, 这在一定程度上增加了相关研究的难度. 另外, 对于 i-PFASs, 一方面由于采样方法的局限, 在采样过程中气相中的 i-PFASs 会被滤膜截留导致颗粒相中 i-PFASs 浓度被高估, 进而影响 K_p 值的准确性; 另一方面当颗粒相含水率较高时, 亲水性强的 i-PFASs 也更倾向进入颗粒相, 导致无法准确评估其实际分配行为. 相比之下, 挥发性强的 n-PFASs 可通过野外研究或理论模型评估获得 K_p 值, 例如: Wang 等^[42] 利用多参数线性自由能关系模型 (pp-LFER) 代替传统的单参数两相分配模型成功预测了德国北部海岸空气中 n-PFASs 的气/粒分配系数, 预测与实测结果较为一致; Ahrens 等^[43] 开发了新型采样器以研究 PFASs 的气/粒分配行为, 结果发现颗粒相中 PFASs 的占比随碳链长度增加而增加, 大气 pH 和化合物的 pK_a 值对 PFASs 的气粒分配有一定影响; Paragot 等^[60] 也得出相似的结论, 气相中 FOSAs 等 n-PFASs 占比更高, PFOS 则主要存在于颗粒相.

3.3 模型模拟大气中 PFASs 的环境行为

模型模拟是环境科学研究的重要工具, 相比于土壤和水体环境, 大气环境具有更高的易变性和流动性, 这种情形在大尺度研究中更加突出, 此时采用合适的模型模拟方法可以与真实外场试验观测形成对比, 使研究结论的可靠性、适应性大大增强. 空气质量模型在预测干湿沉降对 PFASs 区域污染影响方面具有重要作用. 目前关于 PFASs 的模拟研究主要目标物是 PFOA 及其前体物. Chen 等^[61] 利用潜在源贡献函数分析 (potential source contribution function, PSCF) 模型, 研究青藏高原降水中 PFASs 的潜在来源, 发现当地降水中不同链长 PFASs 的来源存在一定的地区差异, 其中 C4~C7 的 PFCAs 主要来源于印度东北部、孟加拉国和尼泊尔南部, 而 C8~C10 的 PFCAs 则主要受尼泊尔南部和不丹排放的影响, C11~C12 的 PFCAs 可能与印度北部和巴基斯坦的排放有关. D'ambro 等^[13] 应用多尺度空气质量模型 (community multiscale air quality modeling system, CMAQ) 研究了氟化工厂周边 26 种 PFASs 的迁移和归趋, 发现 PFASs 具有明显的长距离迁移特征, 仅 5% 的总 PFASs 沉积在工厂 150 km 内, 其余可被输送到更远的区域. 通过 AERMOD (american meteorological society/environmental protection agency regulatory model) 模型模拟, Barton 等^[62] 定位了研究区域内 PFOA 最大浓度出现的位置, 预测与实际测得的数据相吻合, 说明 AERMOD 模型预测区域环境空气中

PFOA 污染水平具有一定可靠性。

4 PFASs 人体暴露

人体暴露是将环境污染和健康效应紧密联系的桥梁,目前污染物的人体暴露评估方法主要有暴露因子法和流行病学法^[63],暴露因子法是指通过获得的外暴露介质(食物、水、空气和灰尘等)中污染物浓度,结合暴露频率和时间估算外暴露剂量的方法;流行病学法则是将血清/血液和不同外暴露介质(如空气、灰尘、水和食物)中污染物浓度进行关联,评估一个或多个暴露途径对污染物内暴露水平的贡献。针对PFASs尤其是i-PFASs的人体暴露研究目前已取得重要进展,并且多数研究表明普通人群暴露PFASs的主要途径为饮食和饮用水,但室内外空气和灰尘也是人类接触PFASs的主要媒介,人们可通过呼吸和灰尘摄入及皮肤接触等方式摄入PFASs。研究显示PFASs人体血清浓度与室内空气中PFASs前体物浓度呈正相关关系^[64],说明室内空气中挥发性前体物对人体PFASs暴露水平有一定贡献。通过呼吸、灰尘和皮肤接触等方式摄入PFASs对不同年龄段人群暴露的贡献研究发现儿童由于在地毯上爬行或玩耍时摄入较多灰尘,通过灰尘摄入PFASs的贡献较高,而成年人则是呼吸摄入大于粉尘吸入的贡献。例如:Shoeb等^[65]发现,成年人接触PFASs的主要途径是呼吸摄入(50.7 ng/d),而儿童主要通过灰尘摄入(24.6 ng/d);Egeghy等^[10]对芬兰儿童卧室的调查发现,儿童通过粉尘摄入PFASs的量[0.027 ng/(kg·d)(以体质量计)]高于呼吸摄入量[0.019 ng/(kg·d)(以体质量计)],并且通过粉尘摄入PFASs的量是成人的5倍。但对于非职业人群而言,通过灰尘和室内空气摄入PFASs的量仅分别占总摄入量的3%和2%^[66],说明与食物和饮用水相比,灰尘摄入和呼吸对人体暴露的贡献相对较低。

值得注意的是,与普通人群相比,某些职业人群(如氟化工厂员工和消防员等)通过呼吸和皮肤接触暴露PFASs的风险较高,可能是其摄入PFASs的主要途径。例如:电镀工人血清中镉雾抑制剂的主要成分C8与C10的Cl-PFESAs浓度比值明显不同于高食鱼人群,这一结果可归结为它们更加显著的空气、灰尘或皮肤接触暴露途径^[67];在消防演练或灭火时,消防员会通过吸入灰尘和烟雾的方式暴露于较高浓度的PFASs,研究发现,工作多年的消防员血清中PFASs的含量比普通人群高6~10倍^[68],PFHxS和PFOA的血清浓度与消防员工作年限有关,工作超过20年的消防员血清中PFOS中位浓度超过80 ng/mL,显著

高于低工龄人员。另外,污染物在空气中的传播速度远大于水体和土壤,因此人群对PFASs大气污染及水体和土壤污染的反应时间有一定差异,污染早期人们通过大气摄入PFASs的量可能会超过饮水摄入的量,但后期则相反^[69-70]。1974—1990年,杜邦公司所属氟化工企业附近居民通过呼吸摄入PFASs的贡献最高,但后期以受污染的地下水为水源的饮用水逐渐成为人群摄入PFASs的主要途径,因此污染严重或污染排放初期区域环境人群通过大气环境摄入PFASs的风险相对较高。

5 结论与展望

a) 大气气相和颗粒相中PFASs分别以n-PFASs和i-PFASs为主,n-PFASs一般又以FTOHs为主,而i-PFASs的污染特征则因场所、地区等的差异而有所不同,大气中PFHxA等短链PFASs含量逐渐上升的趋势一定程度上体现了长链PFASs管控法规实施的效果。

b) 全球范围内,室内空气中PFASs浓度一般高于室外大气环境,因此室内环境可能是室外大气中PFASs的重要来源之一,户外服装、地毯等纺织品则可能是室内空气中PFASs的主要来源。

c) 饮食是人群摄入PFASs的主要途径,但通过灰尘、空气等途径的摄入不容忽视,尤其是对长期在PFASs高污染环境中的职业人群暴露PFASs的贡献尤为明显。

d) 鉴于大气环境随气象等外在条件的易变性,未来研究应更多关注可反映长期平均污染水平的被动采样技术的采用,并重视大气环境在PFASs长距离传输中的贡献。

e) 考虑到大气环境中PFASs污染的广泛性,将其纳入大气长期监测对象对环境管理和人群健康风险研究具有重要意义。

参考文献 (References):

- [1] 曹莹,张亚辉,闫振广,等.典型全氟化合物PFOS/PFOA的生态风险及控制对策[J].*环境工程技术学报*,2017,7(1):96-101.
CAO Y,ZHANG Y H,YAN Z G,et al.Ecological risks and control measures of typical perfluorinated compounds PFOS/PFOA[J].*Journal of Environmental Engineering Technology*,2017,7(1):96-101.
- [2] WANG Q,RUAN Y F,LIN H J,et al.Review on perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the Chinese atmospheric environment[J].*Science of the Total Environment*,2020,737:139804.
- [3] ZHENG G M,BOOR B E,SCHREDER E,et al.Indoor exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the childcare

- environment[J].*Environmental Pollution*,2020,258:113714.
- [4] 乔肖翠,赵兴茹,郭睿,等.典型岩溶区水环境中全氟化合物分布特征及风险评价[J].*环境科学研究*,2019,32(12):2148-2156.
QIAO X C,ZHAO X R,GUO R,et al.Distribution characteristics and risk assessment of per-and polyfluoroalkyl substances in water environment in typical Karst region[J].*Research of Environmental Sciences*,2019,32(12):2148-2156.
- [5] 韦正峥,向月皎,郭云,等.国内外新污染物环境管理政策分析与建议[J].*环境科学研究*,2022,35(2):443-451.
WEI Z Z,XIANG Y J,GUO Y,et al.Analysis and suggestions of environmental management policies of new pollutants at home and abroad[J].*Research of Environmental Sciences*,2022,35(2):443-451.
- [6] WONG F,SHOEIB M,KATSOYIANNIS A,et al.Assessing temporal trends and source regions of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in air under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP)[J].*Atmospheric Environment*,2018,172:65-73.
- [7] VENTO S D,HALSALL C,GIOIA R,et al.Volatile per- and polyfluoroalkyl compounds in the remote atmosphere of the western Antarctic Peninsula:an indirect source of perfluoroalkyl acids to Antarctic waters?[J].*Atmospheric Pollution Research*,2012,3(4):450-455.
- [8] WANG X P,SCHUSTER J,JONES K C,et al.Occurrence and spatial distribution of neutral perfluoroalkyl substances and cyclic volatile methylsiloxanes in the atmosphere of the Tibetan Plateau [J].*Atmospheric Chemistry and Physics*,2018,18(12):8745-8755.
- [9] YEUNG L W Y,DASSUNCAO C,MABURY S,et al.Vertical profiles,sources,and transport of PFASs in the Arctic Ocean[J].*Environmental Science & Technology*,2017,51(12):6735-6744.
- [10] EGEHY P P,LORBER M.An assessment of the exposure of Americans to perfluorooctane sulfonate:a comparison of estimated intake with values inferred from NHANES data[J].*Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*,2011,21(2):150-168.
- [11] ZHAO N,ZHAO M R,LIU W P,et al.Atmospheric particulate represents a source of C8-C12 perfluoroalkyl carboxylates and 10:2 fluorotelomer alcohol in tree bark[J].*Environmental Pollution*,2021,273:116475.
- [12] CHEN H,YAO Y M,ZHAO Z,et al.Multimedia distribution and transfer of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) surrounding two fluorochemical manufacturing facilities in Fuxin, China[J].*Environmental Science & Technology*,2018,52(15):8263-8271.
- [13] D'AMBRO E L,PYE H O T,BASH J O,et al.Characterizing the air emissions,transport,and deposition of per- and polyfluoroalkyl substances from a fluoropolymer manufacturing facility[J].*Environmental Science & Technology*,2021,55(2):862-870.
- [14] TITALEY I A,de la CRUZ F B,FIELD J A.Comment on 'release of volatile per- and polyfluoroalkyl substances from aqueous film-forming foam' [J].*Environmental Science & Technology Letters*,2020,7(11):866-868.
- [15] HEYDEBRECK F,TANG J H,XIE Z Y,et al.Emissions of per-and polyfluoroalkyl substances in a textile manufacturing plant in China and their relevance for workers' exposure[J].*Environmental Science & Technology*,2016,50(19):10386-10396.
- [16] KIM S K,SHOEIB M,KIM K S,et al.Indoor and outdoor poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in Korea determined by passive air sampler[J].*Environmental Pollution*,2012,162:144-150.
- [17] LANGER V,DREYER A,EBINGHAUS R.Polyfluorinated compounds in residential and nonresidential indoor air[J].*Environmental Science & Technology*,2010,44(21):8075-8081.
- [18] PEASLEE G F,WILKINSON J T,MCGUINNESS S R,et al.Another pathway for firefighter exposure to per- and polyfluoroalkyl substances:firefighter textiles[J].*Environmental Science & Technology Letters*,2020,7(8):594-599.
- [19] WEINBERG I,DREYER A,EBINGHAUS R.Landfills as sources of polyfluorinated compounds,polybrominated diphenyl ethers and musk fragrances to ambient air[J].*Atmospheric Environment*,2011,45(4):935-941.
- [20] TIAN Y,YAO Y M,CHANG S,et al.Occurrence and phase distribution of neutral and ionizable per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the atmosphere and plant leaves around landfills:a case study in Tianjin,China[J].*Environmental Science & Technology*,2018,52(3):1301-1310.
- [21] AHRENS L,SHOEIB M,HARNER T,et al.Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere[J].*Environmental Science & Technology*,2011,45(19):8098-8105.
- [22] EVICH M G,DAVIS M,MCCORD J P,et al.Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment[J].*Science*,2022,375(6580):eabg9065.
- [23] WANG Z Y,DEWITT J C,HIGGINS C P,et al.A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)?[J].*Environmental Science & Technology*,2017,51(5):2508-2518.
- [24] STYLER S A,MYERS A L,DONALDSON D J.Heterogeneous photooxidation of fluorotelomer alcohols:a new source of aerosol-phase perfluorinated carboxylic acids[J].*Environmental Science & Technology*,2013,47(12):6358-6367.
- [25] ELLIS D A,MARTIN J W,DE-SILVA A O,et al.Degradation of fluorotelomer alcohols:a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids[J].*Environmental Science & Technology*,2004,38(12):3316-3321.
- [26] HURLEY M D,WALLINGTON T J,SULBAEK ANDERSEN M P,et al.Atmospheric chemistry of fluorinated alcohols: reaction with Cl atoms and OH radicals and atmospheric lifetimes[J].*The Journal of Physical Chemistry A*,2004,108(11):1973-1979.
- [27] SULBAEK ANDERSEN M P,TOFT A,NIELSEN O J,et al.Atmospheric chemistry of perfluorinated aldehyde hydrates (n-C₂F₂+1CH(OH)₂,x=1,3,4):hydration,dehydration,and kinetics and mechanism of Cl atom and OH radical initiated oxidation[J].

- [The Journal of Physical Chemistry A](#),2006,110(32):9854-9860.
- [28] YAO Y M,MENG Y,SUN H W.Heterogeneous photooxidation of 6:2 polyfluoroalkyl phosphoric acid diester on dust mineral components under simulated sunlight and the influence of relative humidity and oxygen[J].[Chemosphere](#),2021,281:130713.
- [29] JOHANSSON J H,SALTER M E,NAVARRO J C A,et al.Global transport of perfluoroalkyl acids via sea spray aerosol[J].[Environmental Science Processes & Impacts](#),2019,21(4):635-649.
- [30] SHA B,JOHANSSON J H,TUNVED P,et al.Sea spray aerosol (SSA) as a source of perfluoroalkyl acids (PFAAs) to the atmosphere:field evidence from long-term air monitoring[J].[Environmental Science & Technology](#),2022,56(1):228-238.
- [31] YU S Y,LIU W J,XU Y S,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.
- [32] WANG Z,XIE Z Y,MÖLLER A,et al.Atmospheric concentrations and gas/particle partitioning of neutral poly- and perfluoroalkyl substances in northern German coast[J].[Atmospheric Environment](#),2014,95:207-213.
- [33] YAMAZAKI E,TANIYASU S,WANG X H,et al.Per- and polyfluoroalkyl substances in surface water, gas and particle in open ocean and coastal environment[J].[Chemosphere](#),2021,272:129869.
- [34] FANG X G,WANG Q,ZHAO Z,et al.Distribution and dry deposition of alternative and legacy perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the air above the Bohai and Yellow Seas,China[J].[Atmospheric Environment](#),2018,192:128-135.
- [35] WANG Z,XIE Z Y,MI W Y,et al.Neutral poly/per-fluoroalkyl substances in air from the Atlantic to the Southern Ocean and in Antarctic snow[J].[Environmental Science & Technology](#),2015,49(13):7770-7775.
- [36] JAHNKE A,AHRENS L,EBINGHAUS R,et al.Urban versus remote air concentrations of fluorotelomer alcohols and other polyfluorinated alkyl substances in Germany[J].[Environmental Science & Technology](#),2007,41(3):745-752.
- [37] ARMITAGE J,COUSINS I T,BUCK R C,et al.Modeling global-scale fate and transport of perfluorooctanoate emitted from direct sources[J].[Environmental Science & Technology](#),2006,40(22):6969-6975.
- [38] YOUNG C J,FURDUI V I,FRANKLIN J,et al.Perfluorinated acids in Arctic snow:new evidence for atmospheric formation[J].[Environmental Science & Technology](#),2007,41(10):3455-3461.
- [39] WANIA F.A global mass balance analysis of the source of perfluorocarboxylic acids in the Arctic Ocean[J].[Environmental Science & Technology](#),2007,41(13):4529-4535.
- [40] YAO Y M,CHANG S,ZHAO Y Y,et al.Per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) in the urban, industrial, and background atmosphere of Northeastern China coast around the Bohai Sea: occurrence, partitioning, and seasonal variation[J].[Atmospheric Environment](#),2017,167:150-158.
- [41] LI J,del VENTO S,SCHUSTER J,et al.Perfluorinated compounds in the Asian atmosphere[J].[Environmental Science & Technology](#),2011,45(17):7241-7248.
- [42] WANG Z,XIE Z Y,MÖLLER A,et al.Estimating dry deposition and gas/particle partition coefficients of neutral poly-/perfluoroalkyl substances in northern German coast[J].[Environmental Pollution](#),2015,202:120-125.
- [43] AHRENS L,HARNER T,SHOEIB M,et al.Improved characterization of gas-particle partitioning for per- and polyfluoroalkyl substances in the atmosphere using annular diffusion denuder samplers[J].[Environmental Science & Technology](#),2012,46(13):7199-7206.
- [44] RAUERT C,SHOEIB M,SCHUSTER J K,et al.Atmospheric concentrations and trends of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) and volatile methyl siloxanes (VMS) over 7 years of sampling in the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network[J].[Environmental Pollution](#),2018,238:94-102.
- [45] FROMME H,DREYER A,DIETRICH S,et al.Neutral polyfluorinated compounds in indoor air in Germany:the LUPE 4 study[J].[Chemosphere](#),2015,139:572-578.
- [46] KARÁSKOVÁ P,VENIER M,MELYMUK L,et al.Perfluorinated alkyl substances (PFASs) in household dust in Central Europe and North America[J].[Environment International](#),2016,94:315-324.
- [47] WU Y,ROMANAK K,BRUTON T,et al.Per- and polyfluoroalkyl substances in paired dust and carpets from childcare centers[J].[Chemosphere](#),2020,251:126771.
- [48] BEESON S,GENUIS S J,BENSKIN J P,et al.Exceptionally high serum concentrations of perfluorohexanesulfonate in a Canadian family are linked to home carpet treatment applications[J].[Environmental Science & Technology](#),2012,46(23):12960-12967.
- [49] WINKENS K,KOPONEN J,SCHUSTER J,et al.Perfluoroalkyl acids and their precursors in indoor air sampled in children's bedrooms[J].[Environmental Pollution](#),2017,222:423-432.
- [50] GOOSEY E,HARRAD S.Perfluoroalkyl substances in UK indoor and outdoor air:spatial and seasonal variation, and implications for human exposure[J].[Environment International](#),2012,45:86-90.
- [51] KARÁSKOVÁ P,CODLING G,MELYMUK L,et al.A critical assessment of passive air samplers for per- and polyfluoroalkyl substances[J].[Atmospheric Environment](#),2018,185:186-195.
- [52] 陈诗艳,仇雁翎,朱志良,等.土壤中全氟和多氟烷基化合物的污染现状及环境行为[J].[环境科学研究](#),2021,34(2):468-478.
- CHEN S Y,QIU Y L,ZHU Z L,et al.Current pollution status and environmental behaviors of PFASs in soil[J].[Research of Environmental Sciences](#),2021,34(2):468-478.
- [53] SHIMIZU M S,MOTT R,POTTER A,et al.Atmospheric deposition and annual flux of legacy perfluoroalkyl substances and replacement perfluoroalkyl ether carboxylic acids in Wilmington, NC,USA[J].[Environmental Science & Technology Letters](#),2021,8(5):366-372.
- [54] ARP H P H,GOSS K U.Irreversible sorption of trace concentrations of perfluorocarboxylic acids to fiber filters used for

- air sampling[J].*Atmospheric Environment*,2008,42(28):6869-6872.
- [55] MÜLLER C E,SPIESS N,GERECKE A C,et al.Quantifying diffuse and point inputs of perfluoroalkyl acids in a nonindustrial river catchment[J].*Environmental Science & Technology*,2011,45(23):9901-9909.
- [56] DREYER A,MATTHIAS V,WEINBERG I,et al.Wet deposition of poly- and perfluorinated compounds in Northern Germany[J].*Environmental Pollution*,2010,158(5):1221-1227.
- [57] TANIYASU S,YAMASHITA N,MOON H B,et al.Does wet precipitation represent local and regional atmospheric transportation by perfluorinated alkyl substances?[J].*Environment International*,2013,55:25-32.
- [58] WANG C C,LU Y L,LI Q F,et al.Assessing the contribution of atmospheric transport and tourism activities to the occurrence of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in an Alpine Nature Reserve[J].*Science of the Total Environment*,2019,697:133851.
- [59] SHAN G Q,CHEN X W,ZHU L Y.Occurrence,fluxes and sources of perfluoroalkyl substances with isomer analysis in the snow of northern China[J].*Journal of Hazardous Materials*,2015,299:639-646.
- [60] PARAGOT N,BEČANOVÁ J,KARÁSKOVÁ P,et al.Multi-year atmospheric concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) at a background site in central Europe[J].*Environmental Pollution*,2020,265:114851.
- [61] CHEN M K,WANG C F,GAO K,et al.Perfluoroalkyl substances in precipitation from the Tibetan Plateau during monsoon season: Concentrations,source regions and mass fluxes[J].*Chemosphere*,2021,282:131105.
- [62] BARTON C A,ZARZECKI C J,RUSSELL M H.A site-specific screening comparison of modeled and monitored air dispersion and deposition for perfluorooctanoate[J].*Journal of the Air & Waste Management Association*,2010,60(4):402-411.
- [63] DE-SILVA A O,ARMITAGE J M,BRUTON T A,et al.PFAS exposure pathways for humans and wildlife:a synthesis of current knowledge and key gaps in understanding[J].*Environmental Toxicology and Chemistry*,2021,40(3):631-657.
- [64] MAKEY C M,WEBSTER T F,MARTIN J W,et al.Airborne precursors predict maternal serum perfluoroalkyl acid concentrations[J].*Environmental Science & Technology*,2017,51(13):7667-7675.
- [65] SHOEIB M,HARNER T,M WEBSTER G,et al.Indoor sources of poly- and perfluorinated compounds (PFCS) in Vancouver,Canada: implications for human exposure[J].*Environmental Science & Technology*,2011,45(19):7999-8005.
- [66] POOTHONG S,PAPADOPOULOU E,PADILLA-SÁNCHEZ J A, et al.Multiple pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs):from external exposure to human blood[J].*Environment International*,2020,134:105244.
- [67] SHI Y L,VESTERGREN R,XU L,et al.Human exposure and elimination kinetics of chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids (Cl-PFESAs)[J].*Environmental Science & Technology*,2016,50(5):2396-2404.
- [68] ROTANDER A,TOMS L M L,AYLWARD L,et al.Elevated levels of PFOS and PFH₅S in firefighters exposed to aqueous film forming foam (AFFF)[J].*Environment International*,2015,82:28-34.
- [69] SHIN H M,VIEIRA V M,RYAN P B,et al.Retrospective exposure estimation and predicted versus observed serum perfluorooctanoic acid concentrations for participants in the C8 Health Project[J].*Environmental Health Perspectives*,2011,119(12):1760-1765.
- [70] SHIN H M,VIEIRA V M,RYAN P B,et al.Environmental fate and transport modeling for perfluorooctanoic acid emitted from the Washington Works Facility in West Virginia[J].*Environmental Science & Technology*,2011,45(4):1435-1442.

(责任编辑:张蕊)