

全氟/多氟烷基化合物淡水生物水质基准研究现状与展望

姬元朴¹, 王晓蕾^{1*}, 王 芮¹, 王佳宇^{1,2}, 赵晓丽¹, 吴丰昌¹

1. 中国环境科学研究院, 环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012

2. 江南大学环境与生态学院, 江苏 无锡 214122

摘要: 全氟/多氟烷基化合物 (PFASs) 是指一个或多个碳链上的氢原子被氟原子部分或完全取代的一类化合物。已有大量研究表明 PFASs 在水环境中污染严重, 并会对水生生物造成发育毒性、神经毒性、生殖毒性、内分泌干扰效应等危害。目前美国、澳大利亚、加拿大、欧盟等国家或地区针对全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 两种传统的 PFASs 已经发布了淡水生物水质基准, 为深入了解 PFASs 淡水生物水质基准的研究现状以及在基准制定过程中面临的挑战, 本研究系统总结了各国家或地区 PFOA 和 PFOS 的淡水生物水质基准阈值, 对比分析了不同国家或地区在物种选择、数据来源、基准推导方法等方面的差异。结果表明, 各国家或地区水质基准阈值存在较大差异, 在 2~6 个数量级之间, 究其原因主要是: ①不同国家或地区选择的受试物种差异较大, 涵盖的分类群不同。②PFASs 毒性效应繁多、实验设计缺乏统一标准, 导致不同研究结果之间存在较大差异, 且各国家或地区对是否采用某一实验毒性数据的标准不同。③使用急慢性比率外推得到的慢性毒性数据具有较高的不确定性。④各国家或地区推导 PFASs 水质基准的方法不同。研究显示, 目前 PFASs 淡水生物水质基准仍然面临管控物质单一、基础毒性数据不足、生物累积性影响不明、混合效应影响不明、基准推导方法不确定等挑战。为了更好地保护水生态系统, 需要通过多学科交叉合作、全球数据共享、毒性预测等方法深入了解 PFASs 的环境行为、毒性效应、生物累积特征等, 以支撑更多 PFASs 水质基准的科学制定。

关键词: PFASs; 水生生物; 水质基准; 毒性数据; 推导方法

中图分类号: X524

文章编号: 1001-6929(2024)07-1592-12

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2024.03.15

Research Status and Prospects of Water Quality Criteria for the Protection of Freshwater Organisms for Per- and Polyfluoroalkyl Substances

Ji Yuanpu¹, WANG Xiaolei^{1*}, WANG Rui¹, WANG Jiayu^{1,2}, ZHAO Xiaoli¹, WU Fengchang¹

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

2. College of Environment and Ecology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

Abstract: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are compounds in which one or more hydrogen atoms in the carbon chain are partially or completely replaced by fluorine atoms. A large number of studies have shown that aquatic environments seriously contaminated by PFASs can cause developmental toxicity, neurotoxicity, reproductive toxicity, and endocrine disruption to aquatic organisms. At present, the United States, Australia, Canada, and the European Union, among other countries/organizations, have issued freshwater aquatic life criteria for two traditional PFASs: perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS). To gain an in-depth understanding of the research status and challenges of establishing PFAS freshwater aquatic life criteria, this study systematically summarized the criteria values of PFOA and PFOS in different countries/organizations and compared their differences in species selection, data sources, and criteria derivation methods. There are significant differences, ranging from 2 to 6 orders of magnitude, in criteria for PFOA and PFOS in different countries/organizations. This may be caused by the following reasons: (1) Different countries/organizations have selected different test species, covering different taxa. (2) The toxic effects of PFASs are diverse, but there

收稿日期: 2024-01-21 修订日期: 2024-03-13

作者简介: 姬元朴(2000-), 女, 山西长治人, Jiyuanpo22@mails.ucas.ac.cn

* 责任作者: 王晓蕾(1992-), 女, 河北衡水人, 副研究员, 博士, 主要从事新污染物环境基准与风险评估研究, wang.xiaolei@craes.org.cn

基金项目: 国家重点研发计划项目 (No.2022YFC3204800); 国家自然科学基金项目 (No.42394152, 42394154)

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2022YFC3204800); National Science Foundation of China (No.42394152, 42394154)

are fewer standardized experimental designs, resulting in significant differences in the results of different studies, and different countries/organizations have different standards for whether to use certain experimental toxicity data. (3) There is a high degree of uncertainty in chronic toxicity data inferred from the acute to chronic ratio. (4) Different countries/organizations use different methods to derive PFAS criteria for freshwater aquatic organisms. Therefore, the formulation of PFAS criteria for freshwater aquatic organisms still faces many challenges, such as the single controlled substance, insufficient basic toxicity data, unclear bioaccumulation effects, complex effects of mixtures, and the selection of criteria derivation methods. To better protect aquatic ecosystems, it is necessary to gain a deeper understanding of the environmental behavior, toxic effects, and bioaccumulation characteristics of PFASs through interdisciplinary collaboration, global data sharing, and toxicity prediction to support the scientific development of more water quality criteria for PFASs.

Keywords: PFASs; aquatic organisms; water quality criteria; toxicity data; derivation methods

水质基准 (Water Quality Criteria, WQC) 是水环境中的污染物或有害因素对人群健康或水生生态系统不产生有害影响的最大浓度或水平^[1], 针对保护对象的不同, 主要分为保护水生生物及其使用功能基准和保护人体健康基准。全氟/多氟烷基化合物 (Per- and Polyfluoroalkyl Substances, PFASs) 是一类持久性有机污染物, 在水环境中污染严重, 并可能会对水生生物造成发育毒性、神经毒性、生殖毒性、内分泌干扰效应等。目前, 美国、澳大利亚、加拿大和欧盟等国家或地区, 已经根据 PFOS 和 PFOA 对水生生物的毒性效应确定了水质基准阈值, 以保护当地水生生物免受 PFOS 和 PFOA 急性和慢性毒性的不良影响。我国生态环境部于 2022 年印发《淡水生物水质基准推导技术指南》(HJ 831—2022), 但是尚缺乏针对 PFASs 水质基准阈值的深入研究。

鉴于此, 本研究系统总结了美国、澳大利亚、加拿大、欧盟和中国对 PFASs 淡水生物水质基准的研究现状, 并进一步对比分析了不同国家或地区在物种选择、数据来源、基准推导方法等方面的差异, 阐明了各国家或地区 PFOA 和 PFOS 水质基准阈值差异较大的原因, 提出了当前 PFASs 淡水生物水质基准推导面临的重要挑战与展望, 以支撑更多 PFASs 水质基准的科学制定。

1 PFASs 简介

1.1 PFASs 用途及管控现状

PFASs 是指一个或多个碳链上的氢原子被氟原子部分或完全取代的一类化合物^[2], 具有很强的热稳定性、较好的化学稳定性和优异的表面活性等性质, 被广泛应用于包装材料、消防泡沫、金属电镀、农药、防污和防水织物、不粘产品、电子制造或采油行业等^[3]。但由于传统 PFASs 显著的生态与健康危害, 2009 年, 联合国环境规划署 (United Nations Environment Programme, UNEP) 将 PFOS 及其衍生物列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 旨在逐步淘

汰 PFOS 的使用; PFOA 及其盐类和相关化合物、PFHxS 及其盐类和相关化合物也分别在 2019 年和 2022 年作为 POPs 被列入该公约^[4-6]; 2019 年, 美国环境保护局 (U.S. Environmental Protection Agency, US EPA) 将 PFHxS、PFNA 和 PFDA 列为优先控制污染物^[7]; 2023 年, PFOA 被世界卫生组织国际癌症研究机构 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 列为 1 类致癌物, PFOS 被列为 2B 类致癌物^[8]。为此, PFASs 的替代品大量涌现出来, 主要包括三类: 链长更短的 PFASs 同系物, 如 PFBA、PFHxA 和 PFBS; 含醚键的全氟聚醚羧酸类和全氟聚醚磺酸类化合物, 如 GenX 和 F-53B; 氯代或氢代多氟化合物, 如 6:2 FTCA 和 6:2 FTSA 等^[9]。US EPA CompTox Chemicals Dashboard 数据库 (<https://comptox.epa.gov/dashboard>) 中已经收录了超过 12 000 个不同结构的 PFASs^[10], 其中 PFOA 和 PFOS 的替代品 PFBA 和 PFHxA 也已经被列为优先控制污染物。以上涉及的各 PFASs 的中英文全称及缩写如表 1 所示。

表 1 本文涉及的 PFASs 中英文全称及缩写

Table 1 Full names and abbreviations of related PFASs in Chinese and English

中文全称	英文全称	英文缩写
全氟丁烷磺酸	Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS
全氟己烷磺酸	Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS
全氟辛烷磺酸	Perfluorooctane sulfonate	PFOS
全氟丁酸	Perfluorobutanoic acid	PFBA
全氟己酸	Perfluorohexanoate acid	PFHxA
全氟辛酸	Perfluorooctanoic acid	PFOA
全氟壬酸	Perfluorononanoate acid	PFNA
全氟癸酸	Perfluorodecanoate acid	PFDA
6:2 氟调磺酸	6:2 fluorotelomer carboxylic acid	6:2 FTCA
全氟(2-甲基-3-氧代己酸)胺	Hexafluoropropylene oxide dimer acid	GenX
氯代多氟烷基醚磺酸	Chlorinated polyfluorinated ether sulfonate	F-53B
6:2 氟调磺酸	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid	6:2 FTSA

鉴于 PFASs 显著的生态与健康危害,我国也已经将 PFOS 类、PFOA 类和 PFHxS 类化合物列入《重点管控新污染物清单(2023 版)》以管控 PFASs 的环境风险^[11];《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)^[12]已经将 PFOA(0.000 08 mg/L)和 PFOS(0.000 04 mg/L)列为生活饮用水水质参考指标。然而,PFOA、PFOS 等需要重点管控的 PFASs 在我国各种环境介质中的安全阈值是多少,仍然缺乏相关研究。为支撑 PFASs 的科学、精准管控,亟需开展 PFASs 环境基准研究,为相关环境质量和排放标准的制定提供科学依据。

1.2 PFASs 在地表水中的污染现状

目前,PFASs 已经在多种环境介质以及生物样品中频繁检出,其中水环境被认为是 PFASs 最重要的“汇”之一。研究表明,1980—2002 年期间,有 42 000 t PFOS 排放到水环境中,是排放到空气中 PFOS 的近 179 倍^[13]。2000 年以来,关于我国内陆地表水体中 PFASs 的报道呈指数型增加。王鑫璇等^[14]调查了我国七大流域 PFASs 的污染现状,发现太湖虽然面积较小,但周围分布着较多的工业园区,且流域内人口密度较大,PFOA 和 PFOS 的污染最为严重(见表 2)。在目前的研究中,Joerss 等报道的山东小清河作为附近氟聚合物制造商工业废水的受纳水体,PFOA 污染最为严重(320 000 ng/L)^[15],An 等报道的太湖北侧作为附近汽车工厂排放废水的受纳水体,PFOS 污染最为严重(598.66 ng/L)^[16]。国外地表水体中 PFOA 和 PFOS 也是主要污染物。总体而言,除太湖流域外,其他流域 PFOA、PFOS 浓度与西班牙塔霍河流域和荷兰某氟化工厂附近河流中的浓度持平,低于美国伊利湖和安大略湖、法国 133 条河流及湖泊的浓度(见表 2)。太湖流域中 PFOA 浓度与美国和法国水体中的浓度相当,且工厂附近水体的 PFOS 浓度已经高于国外,应当引起充分重视^[19,21-23]。波河和布伦塔河是意大利 PFOA 污染最为严重的水体(348~2 284 ng/L)^[24],但仍然比我国山东小清河中 PFOA 的浓度低两个数量级;加拿大多伦多的溪流由于受含氟阻燃泡沫的污染,PFOS 浓度(2.26×10⁶ ng/L)比我国太湖北侧 PFOS 浓度高 4 个数量级^[25](见表 2)。

此外,传统 PFASs 的替代品在水环境中也有较高的赋存水平。相关研究表明,F-53B 在工业废水和河流中的浓度已经分别达到 112 000 和 7 600 ng/L,与 PFOS 浓度相当甚至更高^[26]。短链 PFASs 近年来作为替代品被大量生产和使用,其具有较高的水溶性、较低的吸附性,更容易在水环境中赋存和迁移。我国大凌

表 2 各国部分地表水体中主要 PFASs 浓度的比较

Table 2 Comparison of concentrations of major PFASs in surface waters in different countries

国家	名称	污染物	范围或平均值/(ng/L)	数据来源
中国	松辽流域	PFOA	5.2	文献[14]
		PFOS	1.2	
	海河流域	PFOA	8.3	文献[14]
		PFOS	1.3	
	淮河流域	PFOA	8.5	文献[14]
		PFOS	1.6	
	长江流域	PFOA	6.8	文献[14]
		PFOS	1.8	
	黄河流域	PFOA	3.4	文献[14]
		PFOS	1.4	
	珠江流域	PFOA	1.9	文献[14]
		PFOS	2.9	
	太湖流域	PFOA	25	文献[14]
		PFOS	5.1	
美国	小清河	PFOA	320 000	文献[15]
	太湖北侧	PFOS	598.66	文献[16]
	大凌河	PFBS	<LOQ~2 900	文献[17]
		PFBA	<LOQ~1 350	
	汤逊湖	PFBS	<LOQ~8 000	文献[18]
	伊利湖	PFOA	21~47	文献[19]
PFOS		11~39		
安大略湖	PFOA	15~70	文献[19]	
	PFOS	15~121		
	里诺和拉斯维加斯河流	PFBS	2.22~44.7	文献[20]
法国	全国133条河流及湖泊	PFOA	<LOQ~36	文献[21]
		PFOS	<LOQ~173	
西班牙	塔霍河	PFOS	2.9~11	文献[22]
荷兰	某氟化工厂附近河流	PFOA	2.7~7.1	文献[23]
		PFOS	2.8~12	
意大利	波河和布伦塔河	PFOA	348~2 284	文献[24]
加拿大	怡陶碧谷溪	PFOS	2.26×10 ⁶	文献[25]

河 PFBS 和 PFBA 最高浓度可达 2 900 和 1 350 ng/L^[17],武汉汤逊湖地表水中 PFBS 浓度高达 8 000 ng/L^[18],比美国内华达州里诺和拉斯维加斯 2 个城市的地表水 PFBS 浓度(2.22~44.7 ng/L)高 2~3 个数量级^[20]。综上,由于近年来我国氟化工相关产业的迅速发展,地表水体中传统和新型 PFASs 污染严重,需要引起足够的重视。

1.3 PFASs 对水生生物的毒性

研究表明,PFASs 具有发育毒性、神经毒性、生殖毒性、内分泌干扰性等毒性效应,并会对水生生物种群繁育产生影响,即使以低剂量进入水环境也可能对水生态安全产生较大危害。

具体地, PFOA 和 PFOS 等传统 PFASs 会对水生生物造成发育毒性。例如, 将斑马鱼胚胎暴露于 1 mg/L 的 PFOS, 受精后 72 h 的孵化率与对照组相比显著下降, 孵化的幼鱼也出现了畸形 (包括脊柱畸形、尾部畸形、腹鳍和背鳍畸形、鱼鳔畸形、充气失败和与物质运输相关的细胞器的超微结构损伤等), 且畸形率与暴露浓度之间存在显著的时间剂量依赖关系^[27-32]。PFASs 对水生生物的内分泌干扰效应也会影响其生长发育。研究^[29]表明, 0.2 mg/L 的 PFOS 在胚胎阶段连续暴露 15 d, 就可以诱导斑马鱼三碘甲状腺原氨酸水平显著升高, 甲状腺素水平显著降低, 从而影响斑马鱼的生长发育。此外, 传统 PFASs 还会引起水生生物神经毒性, 影响鱼类行为。如 1 mg/L 的 PFOS 连续暴露 14 d 可以影响斑马鱼幼鱼头部乙酰胆碱酯酶的活性、乳酸脱氢酶的表达以及神经功能相关基因的表达, 对中枢神经系统造成损伤^[31]。这种影响还会传递到鱼卵中, 导致后代的基础游泳速度加快^[33]。

除了对个体的影响, 传统 PFASs 还可能通过生殖毒性影响鱼类种群繁育, 具体表现为导致鱼类受精率异常、胚胎和幼鱼的泄殖腔及其他生殖系统损伤、雌性斑马鱼性腺生长抑制、生殖细胞密度与活性降低以及雄性性腺发育障碍等^[33-35]。例如, 0.1 mg/L PFOS 连续暴露 21 d, 会导致雄性斑马鱼肝脏匀浆中卵黄蛋白原 (VTG) 水平升高, 从而导致雄鱼雌性化, 影响种群繁育^[36-37]。

此外, PFASs 的替代品也并非绝对安全。例如, 已有研究表明 PFOS 的替代品 F-53B 对斑马鱼具有生殖毒性, 可以降低性腺指数和卵子产量, 改变性腺组织结构, 增加血清中睾酮水平, 并破坏精子的产生^[38]; PFBA 作为长链 PFASs 的替代品, 虽然急性毒性小于 PFOA, 但是仍然可以通过改变编码两种鱼鳔表面活性蛋白的基因表达导致鱼类鱼鳔减小^[39-40]。因此, PFASs 替代品对水生生物的毒性和生态风险同样需要引起足够的重视。

综上, 我国地表水体中传统 PFASs 及其替代品污染严重, 且会对水生生物造成发育毒性、生殖毒性、内分泌干扰效应等多种慢性毒性效应, 甚至影响种群繁育, 需要优先关注 PFASs 水质基准的研究, 以保护水生生态系统和人体健康免受 PFASs 的不良影响。

2 PFASs 淡水生物水质基准研究现状

2.1 国内外 PFASs 淡水生物水质基准研究现状

2.1.1 美国

美国《清洁水法》(Clean Water Act, CWA) 第 304(a) 条规定, US EPA 需要制定、公布并不断修订水质基

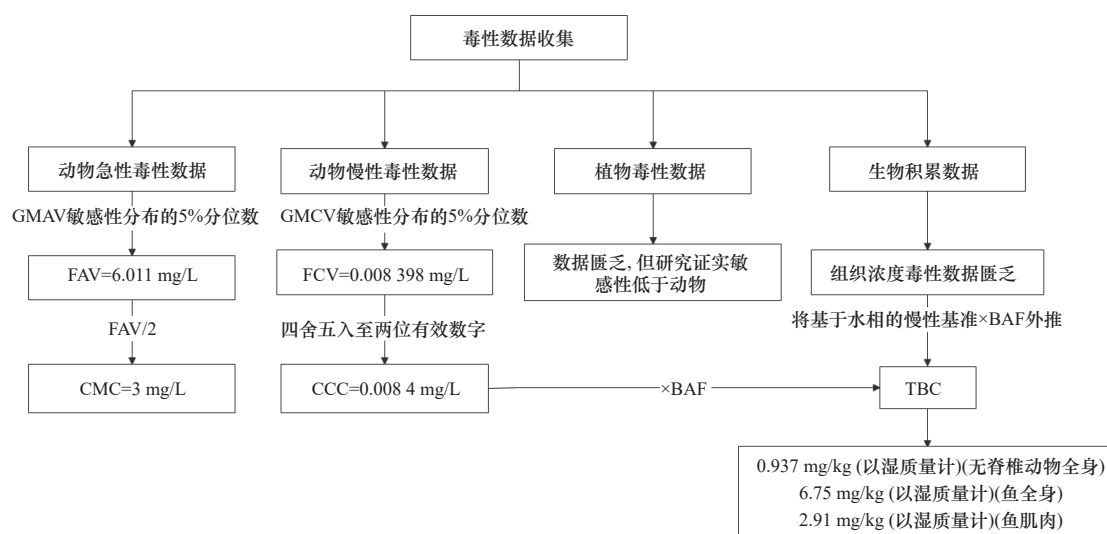
准以准确反映最新科学认知, 并为各州和授权部落在采用评估水体健康和控制污染物排放的水质标准时提供技术信息。此外, CWA 在第 304(a) 条还给出了壬基酚、三丁基锡、二噁农等污染物的水生生物水质基准建议值^[41]。但是截至 2023 年 12 月, US EPA 尚未正式发布任何一种 PFASs 的水质基准建议值, 而是于 2022 年 4 月发布了 PFOA 和 PFOS 的水生生物水质基准草案。此草案基于 PFOA 和 PFOS 的传统急性慢性毒性终点〔半数致死浓度 (Lethal concentration at 50 percent level, LC₅₀)、半数效应浓度 (Effect concentration at 50 percent level, EC₅₀)、最大无观察效应浓度 (No observed effect concentrations, NOEC)、最低观察效应浓度 (Lowest observed effect concentrations, LOEC)〕提出了适用于淡水的基于水相的急性基准 (Criterion maximum concentration, CMC) 和慢性基准 (Chronic continuous criterion, CCC), 以及基于无脊椎动物全身、鱼全身和鱼肌肉的组织基准 (Tissue-Based Criteria, TBC)^[42-43]。以 PFOS 为例, 该草案共获得 26 个淡水物种 (5 门 15 科 18 属) 的急性毒性定量数据和 16 个淡水物种 (4 门 13 科 14 属) 的慢性毒性定量数据, 毒性效应包括存活、生长和繁殖效应, 涵盖了淡水鱼类、无脊椎动物和两栖动物等。采用毒性百分数排序法, US EPA 分别基于最敏感的 4 个属的毒性数据推导了 PFOS 的 CMC 值 (3 mg/L) 和 CCC 值 (0.008 4 mg/L)(见表 3)。此外, 由于 PFOS 具有生物累积性, US EPA 进一步基于实地监测获得了 PFOS 生物累积因子 (Bioaccumulation factor, BAF) 值的 20% 分位数, 将 PFOS 基于水相的 CCC 值通过式 (1) 外推至基于生物体的 TBC, 从而确定了 PFOS 基于无脊椎动物全身〔0.937 mg/kg(以湿质量计)〕、基于鱼全身〔6.75 mg/kg(以湿质量计)〕和基于鱼肌肉〔2.91 mg/kg(以湿质量计)〕的组织基准值 (见表 3)。PFOA 和 PFOS 水质基准的具体推导流程见图 1。值得注意的是, 由于基于水相的基准是根据毒性试验的实测结果推导出的, 而基于组织的基准是通过基于水相的 CCC 值和 BAF 值转化得到的, BAF 中的不确定性和变异性不可避免地会传递到 TBC 中, 从而提高了 TBC 的不确定性。因此, 基于水相的 CCC 值比 TBC 更加可靠。此外, PFOA 和 PFOS 对淡水植物的毒性研究表明植物的敏感性低于水生脊椎动物和无脊椎动物, 因此没有制定二者的植物基准。除 US EPA 外, 美国目前已有三个州 (佛罗里达州、密歇根州、明尼苏达州) 根据自身的情况计算了 PFOA、PFOS 的 CMC 和 CCC 值, 具体结果见表 3。

表 3 各个国家或地区 PFOS、PFOA 淡水生物水质基准发布情况

Table 3 PFOS and PFOA criteria for the protection of aquatic life in different countries/regions

项目		US EPA		佛罗里达州		密歇根州		明尼苏达州	
		PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
数据来源	文献[42-43]			文献[44]		文献[45]		文献[46-47]	
地位	草案			临时		定稿		草案	
适用水体	淡水			淡水		淡水		淡水	
基准类型和基准值	CMC	CCC	TBC	CMC	CCC	CMC	CCC	CMC	CCC
			6.75 mg/kg (鱼全身)、						
			(鱼全身)、						
			6.10 mg/kg (鱼全身)、						
推导方法	3 mg/L	0.008 4 mg/L	2.91 mg/kg (鱼肌肉)、	49 mg/L	0.094 mg/L (鱼肌肉)、	0.53 mg/L	0.037 mg/L	20 mg/L	20 mg/L
			0.937 mg/kg (无脊椎动物全身)						
			1.11 mg/kg (无脊椎动物全身)						
			全部来自毒性实验数据, 未用到ACR						
注释		毒性百分数排序法		毒性百分数排序法		毒性百分数排序法		毒性百分数排序法	
项目									
数据来源	文献[48]			文献[49]		文献[50]			
地位	草案			定稿		定稿			
适用水体	淡水			淡水		淡水			
基准类型和基准值	CCC		CCC	CCC		CMC		CCC	
			0.019 mg/L(保护99%物种)						
			0.22 mg/L(保护99%物种)						
			6.32 mg/L(保护99%物种)						
推导方法	0.031 mg/L(保护80%物种)		1.824 mg/L(保护99%物种)						
			物种敏感度分布法						
			物种敏感度分布法						
			BAF=1 378 L/kg (以湿质量计)						
注释									

注:表中TBC值的单位均以湿质量计。



注: FAV 表示最终急性值; FCV 表示最终慢性值; CMC 表示基于水相的急性基准; CCC 表示基于水相的慢性基准; TBC 表示基于无脊椎动物全身、鱼全身和鱼肌肉的组织基准。

图 1 美国水生生物水质基准推导流程图

Fig.1 Flowchart for the derivation of the US water quality criteria for the protection of aquatic life

$$TBC = CCC \times BAF \quad (1)$$

式中: TBC 为基于组织的基准, mg/kg(以湿质量计); CCC 为基于水相的慢性基准, mg/L; BAF 为生物累积因子, L/kg(以湿质量计)。

2.1.2 澳大利亚

澳大利亚环境保护主管机构 (Heads of Environment Protection Authorities, HEPA) 2020 年发布了 PFASs 国家环境管理计划第 2.0 版 (PFAS National Environmental Management Plan Version 2.0, PFAS NEMP), 提供了保护淡水生物的 PFOS、PFOA 的慢性水质基准值以及关于 PFASs 环境管理的指导建议^[48]。以 PFOS 为例, 其共获得了 18 个淡水物种的慢性毒性定量数据, 毒性效应包括存活、生长和繁殖效应, 涵盖了淡水藻类、甲壳类、昆虫类、鱼类和两栖类生物, 并采用物种敏感度分布 (SSD) 法, 为不同保护价值的水生态系统提供了 4 种保护程度的 CCC 值。具体地, 澳大利亚为具有高度保护价值的水生态系统提供了保护 99% 物种的 CCC 值 (2.3×10^{-7} mg/L), 为受到轻微扰动的水生态系统提供了保护 95% 物种的 CCC 值 (1.3×10^{-4} mg/L), 为受到高度扰动的水生态系统提供了保护 90% 和 80% 物种的 CCC 值 (分别为 2×10^{-3} 和 3.1×10^{-2} mg/L)(见表 3)。但在澳大利亚推导 PFOA 和 PFOS 水生生物水质基准的过程中未考虑其生物积累性产生的间接生态毒性。

2.1.3 加拿大

加拿大环境部长理事会 (Canadian Council of Ministers of the Environment, CCME) 已经采用 SSD

法制定了 PFOS 的 CCC 值^[49], 其收集了 2 种两栖动物、5 种鱼类、5 种无脊椎动物和 8 种植物的慢性毒性数据, 包括生长、发育、繁殖、存活、细胞密度等毒性效应, 并基于此建立了 SSD 曲线, 取曲线上第 5 个百分位数 (6.8×10^{-3} mg/L)(保护 95% 物种) 作为保护淡水水生生物的水质基准阈值。此外, CCME 还基于 PFOS BAF 的几何平均值将基于水相的 CCC 值外推至基于鱼组织的基准值 [9.4 mg/kg (以湿质量计)] (见表 3)。

2.1.4 欧盟

欧盟水框架指令 (Water Framework Directive, WFD) 于 2014 年将 PFOS 及其衍生物列为优先管控危险物质, 并给出了 PFOS 淡水生物的急性和慢性基准值^[50]。具体地, 欧盟在推导 PFOS 淡水生物水质基准的过程中收集了淡水生物和海水生物的毒性数据, 并将其进行合并, 最终获得了水生植物、无脊椎动物、鱼类 3 个分类群的急性和慢性毒性数据。由于急性和慢性毒性数据所涵盖的分类群范围不足以使用 SSD 法来推导急性和慢性水质基准值, 故采用评估因子法推导了 PFOS 的急性和慢性水质基准值, 分别为 3.6×10^{-2} 和 2.3×10^{-4} mg/L(见表 3)。

2.1.5 中国

2022 年 3 月, 生态环境部发布了《淡水生物水质基准推导技术指南》(HJ 831—2022), 这是《淡水水生生物水质基准制定技术指南》(HJ 831—2017) 发布以来的首次修订^[1], 并根据该指南先后制定了苯酚、氨氮、镉 3 种物质的淡水生物水质基准。针对 PFASs,

目前已经有少部分学者对其水质基准进行了初步研究,如王莹等采用种间外推 (Interspecies Correlation Estimation, ICE) 模型和统计外推法推导了 PFOA、PFOS 的海水生物水质基准^[51];彭辉对我国 125 个饮用水厂的 PFASs 进行调查后,提出了我国饮用水中 PFOA 和 PFOS 的基准阈值,分别为 109 和 18 ng/L^[52]。但是目前关于适合我国国情的 PFOA 和 PFOS 等 PFASs 淡水生物水质基准的研究仍然缺乏,相关国家生态环境基准文件仍未发布。

2.2 国内外 PFASs 淡水生物水质基准研究方法对比

目前各国家或地区提出的 PFOS 的水质基准值跨越了 6 个数量级,在所有基准值中,澳大利亚保护 99% 物种的 PFOS CCC 值为 2.3×10^{-7} mg/L,是所有基准值中最低的,低于环境背景浓度 (3.58~598.66 ng/L) 和当前的分析方法定量限 (0.020~4.0 ng/L)^[53]。由于现有分析方法难以对此基准阈值 (2.3×10^{-7} mg/L) 和更低的环境浓度进行准确定量,不能够准确地判断环境样品是否达标,而且绝大多数水体中 PFOS 的背景浓度均远高于该基准值,该基准值的现实指导意义较差。剔除这一基准值后,PFOS 慢性基准的范围为 1.3×10^{-4} mg/L(澳大利亚保护 95% 物种)~0.14 mg/L(美国密歇根州),最大值与最小值之间仍然超过 3 个数量级。PFOA 的慢性基准值同样跨越了 2 个数量级,范围为 0.019 mg/L(澳大利亚保护 99% 物种)~1.705 mg/L(美国明尼苏达州)。这种差异可能是由于不同国家或地区在推导基准的过程中选择了不同的毒性数据和基准推导方法,本文从这 2 个方面对各国家或地区 PFASs 水质基准推导方法进行了详细的对比与分析。

2.2.1 毒性数据的选择

在制定水质基准的过程中,不同国家采用的水生生物的毒性数据是不同的,具体差异包括 2 个层面,分别是物种选择和数据来源。

物种选择方面,由于水质基准具有鲜明的地域特色,因此需要选择本土代表性物种,通常是本地生态系统中的常见物种,以确保基准的实际适用性;此外,还需考虑敏感物种,以确保水质基准能够捕捉到可能对生态系统产生不良影响的最低浓度;其次,需要考虑物种的生活史和生态角色,选择具有不同生活史和生态角色的物种,以确保水质基准能够保护生态系统中的不同生物群体,这也包括了对处于不同生命阶段的物种的选择;最后,在基准推导过程中最好涵盖在生态系统中具有重要生态角色的物种,如处于关键食物链位置的物种或珍稀濒危物种,以防止因为这些

物种的“欠保护”而导致生态系统的多样性受损。中国目前对水质基准推导中本土物种的筛选已有较为完善的成果,但在标准试验物种特别是本土敏感物种的研究方面仍需加强^[54]。

数据来源方面,在 PFOA 和 PFOS 的水生生物水质基准推导过程中,目前主要通过毒性实验和急性慢性比率 (Acute-to-Chronic Ratio, ACR) 外推两种方法获取毒性数据。其中,大多数国家或地区主要采用毒性实验获得的数据来推导基准值,如加拿大和澳大利亚在推导 PFOA 和 PFOS 水质基准的过程中选用的均为急性、慢性毒性实验得到的数据,基于此采用不同模型拟合 SSD 曲线,并从中选择最佳拟合模型的合适百分位数作为最终水质基准值。但美国佛罗里达州、密歇根州、明尼苏达州在推导 PFOS 和 PFOA 水质基准的过程中不仅使用了慢性毒性实验获得的结果,还使用了 ACR 将急性毒性数据转换为慢性毒性数据,其将 ACR 外推得到的慢性毒性数据与实验获得的慢性毒性数据一起纳入基准推导的过程中,以弥补慢性毒性数据的缺失。关于使用 ACR 扩充慢性毒性数据是否合适,目前仍存在争议,Conder 等指出,使用 ACR 获取的慢性毒性数据来制定 PFASs 的水生生物水质基准可以涵盖更为广泛的物种数据^[55],是一种合适的方法;但是洪亚军指出,对于通过内分泌干扰效应引起繁殖毒性的物质,ACR 通常在数量级上比传统的污染物大很多,在推导长期基准时会带来较高的不确定性和不准确^[56]。

此外,不同国家对涵盖物种的数量要求和某一实验数据是否纳入 PFOA 和 PFOS 水质基准推导的标准也是不同的。US EPA 于 1985 年规定需要至少 8 个分类群的毒性数据来推导保护水生生物的水质基准,在 PFOA 和 PFOS 基准推导的过程中,其毒性数据能至少满足 8 条必需毒性数据中的 7 条,缺少毒性数据的分类群 (昆虫类) 也被证明对 PFOA 和 PFOS 不如其他分类群敏感,且将根据后续的相关研究进一步完善。欧盟则将淡水和海水的毒性数据进行了合并,并采用评估因子法推导 PFOS 的水质基准值,其最终包含的物种数量仍然较少,急性和慢性毒性数据均只包括了水生植物、无脊椎动物和鱼类 3 个分类群,且无脊椎动物是最敏感的分类群。值得注意的是,澳大利亚采用的毒性数据中,对 PFOS 暴露最敏感的毒性效应是 Keiter 等报道的斑马鱼的生长效应^[57],并基于此设定了保护 99% 物种的水质基准 (2.3×10^{-7} mg/L)。但是 US EPA 却认为 Keiter 等的研究由于“受评估终点的浓度—响应关系较差”和毒性测试

设计的复杂性, 不能够用于 PFOS 水质基准的定量推导^[43]。

综上, 各国家或地区之间 PFOA 和 PFOS 基准差异大的具体原因可能是: ①选择的受试物种差异较大, 涵盖的分类群不同; ②PFAS 毒性效应繁多、实验设计缺乏统一标准, 致使不同研究结果之间存在较大的差异, 且毒性数据缺口较大; ③使用 ACR 外推得到的慢性毒性数据存在不确定性, 可能影响最终的基准阈值; ④各国家或地区对是否采用某一实验毒性数据的标准不同。

2.2.2 基准推导方法

基准推导方法方面, USEPA 在推导 PFOA 和 PFOS 的淡水生物水质基准过程中采用的是 1985 年开发的毒性百分数排序法。该方法指出用于推导基准的毒性数据应至少涵盖 3 个门 8 个科的生物, 然后通过百分位排序来确定不同百分比的物种对于污染物的敏感性。如果可用的毒性数据有限, 特别是对某些重要物种缺乏足够的毒性数据, 在推导基准的过程中则可能受到极端值的影响, 从而增加了基准阈值的不确定性。为此, US EPA 对毒性数据进行了严格的审查, 包括其实验设计、受试物、受试生物、暴露条件、数据分析等方面。在 PFOA 和 PFOS 水生生物水质基准过程中, 有多项研究由于受试物可能存在混合物效应, 暴露时间不符合急性和慢性毒性实验要求, 或是暴露浓度设置不合理, 导致毒性值可能受浓度设置的影响, 而非剂量效应的影响等问题, 相关毒性数据只能用作定性数据支撑水质基准的结果, 而不能够直接用于基准的推导。毒性百分数排序法虽然没有考虑污染物对整个水生态系统的影响以及复合污染的影响, 但是总体上能够满足保护水生生物及其使用功能的初衷。

欧盟最终选用评估因子法来推导 PFOS 的淡水生物水质基准, 具体是采用最敏感生物的毒性值乘以一个适当的评估因子得到水质基准阈值。该方法所需的基础数据少、计算方法简单, 在毒性数据缺乏时可以作为一种简便替代方法, 初步对基准值进行确定。评估因子 (Assessment Factor, AF) 的取值是评估因子法的关键, 依赖于基准制定者对污染物毒性的长期研究经验, 需要参考污染物的理化性质、持久性以及生物累积性等数据。根据欧盟环境质量标准制定技术指南 (Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, TGD-EQS), 如果有鱼类、无脊椎动物和藻类 3 个营养水平的急性数据, 则对可靠的最小急性毒性值应用评估因子 100, 对可靠的最小慢性毒

性值应用评估因子 10^[58]。对于 PFOS, 欧盟获得的最小急性毒性值为海洋无脊椎动物糠虾的 96 h 的 LC₅₀ (3.6 mg/L), 最小慢性毒性值为摇蚊总羽化率的 NOEC (<0.002 3 mg/L)。因此分别对 3.6、0.002 3 mg/L 应用评估因子 100 和 10, 得到 PFOS 淡水生物的急性和慢性水质基准值。该方法存在较大的不确定性, 一方面由于采用了海洋无脊椎动物的数据, 而淡水和海水在温度、盐度、溶解氧等方面存在较大的差异, 目前未能全面考虑这些环境因素对 PFOS 毒性效应和受试生物的影响。同时, 加拿大环境部长理事会 (CCME) 明确指出, 由于 PFOS 在海水中溶解度降低, PFOS 的环境行为可能会有所不同, 因此不纳入海水的毒性数据^[49]。另一方面, 绝大多数糠虾生活在海洋中, 淡水种类极少, 采用糠虾的毒性数据能否真实反映淡水生物对 PFOS 的适应性仍然存疑。此外, 评估因子法属于经验法, AF 的确定是根据经验得出的, 本身存在一定的不确定性, 而且没有考虑物种之间的相互关系以及污染物的生物积累性, 需要进一步完善或采用其他方法进行支撑。

澳大利亚和加拿大采用 SSD 法来推导 PFOA 和 PFOS 的淡水生物水质基准, 我国在《淡水生物水质基准推导技术指南》(HJ 831—2022) 中同样建议采用该方法。SSD 法基于以下假设: ①生态系统中所有物种对某一污染物的敏感性 (EC₅₀、NOEC 等) 服从某一概率统计分布; ②从系统中随机获得的不同物种的敏感性也服从相同的分布模型, 这些随机样本在一定程度上可以反映生态系统的分布结构; ③当生态系统中一定比例的生物得到保护时, 整个生态系统是稳定的。在此基础上, 利用污染物在物种水平的所有毒性数据来拟合 SSD 曲线, 并从中外推得到水质基准阈值。Van Straalen 等^[59]提出以保护水环境中一定比例水生生物的阈值作为污染物的水质基准阈值。通常情况下, 以 HC₅ 表示, 即以保护 95% 以上物种对应的浓度值作为水质基准阈值。在 SSD 法推导水质基准的过程中, 需要通过 SSD 曲线将实验结果从统计层面外推至低浓度, 由于分布的极端部分对模型拟合的置信度较低, 会导致拟合得到的保护 95% 物种的浓度值存在较大的不确定性。

3 PFASs 淡水生物水质基准制定面临的挑战

结合各国家或地区对 PFASs 淡水生物水质基准的研究现状和基准制定过程中遇到的困难, 本文将 PFASs 淡水生物水质基准制定中面临的挑战总结如下。

3.1 管控物质单一

随着国际社会的不断管控, PFOA、PFOS、PFHxS 及相关化合物的生产和使用正在逐步减少和消除, 但并未全面停止, 而且由于这些 PFASs 化学性质稳定、在环境中残留量高、对生态环境和人体健康仍然存在较大威胁, 欧美等发达国家近年来高度重视相关水质基准研究。目前各国家或地区现有的 PFASs 淡水生物水质基准文件主要集中于 PFOA 和 PFOS, 但 PFASs 种类繁多、特征各异, 除 PFOA、PFOS 外, PFNA、PFDA、PFBA 和 PFHxA 也在逐步被各国列为优先控制污染物, PFHxS、PFBA、PFBS 和 F-53B 等 PFASs 在我国地表水体中污染严重, 并很可能对水生生物造成发育毒性、生殖毒性、内分泌干扰毒性等不良影响, 甚至影响种群繁育, 亟需开展相关水质基准研究, 为将来这些污染物的进一步管控提供科学依据。

3.2 基础毒性数据不足

科学制定 PFASs 水质基准需要依赖大量不同物种、不同效应终点的毒性数据。然而目前 ECOTOX 中常见 PFASs 的毒性数据有约 19 000 条 (2024 年 1 月 17 日检索), 其中 41% 都是 PFOS 的毒性数据, 24% 是 PFOA 的毒性数据, PFHxS、PFBA、PFHxA、F-53B 等其他重要 PFASs 的毒性数据严重缺乏, 限制了其水质基准的进一步研究。此外, 若针对每种 PFASs 都开展大量毒性实验研究, 不仅成本高、耗时长, 还会消耗大量水生生物, 不符合生命至上的理念, 而且不同实验之间差异较大, 仍然存在一定的不确定性。

另外, 水质基准的制定往往具有鲜明的地域特色, 需要采用本土物种的毒性数据来制定污染物的水质基准阈值。但不同国家本土物种差异较大, 现有 PFASs 毒性数据往往集中于常见物种的毒性测试, 本土物种的毒性数据相对缺乏, 限制了 PFASs 水质基准的科学制定。值得注意的是, 除了宏观上的毒性效应, 还应进一步深入研究 PFASs 对不同物种的致毒机制, 包括生理适应性和基因表达的变化等, 以更加全面地了解 PFASs 对不同水生态系统的影响, 更加科学地选择毒性数据。

3.3 生物累积性影响基准制定

已有研究^[26]表明, 部分 PFASs 会在生物体内发生明显的生物累积, 并可能导致其在食物链中逐级积累。因此, 除水体直接暴露之外, 食物摄食和母体传递同样是鱼体暴露于 PFASs 的重要途径, 亟需建立组织基准以充分保护水生生物免受 PFASs 的不良影响。美国、加拿大等国家均采用 PFASs 的实测 BAF 值将基于水相的基准阈值外推至组织基准。然而, BAF

的测量受到鱼类性别、生殖状况、生命阶段、水体浓度数据和鱼类组织浓度数据的时空配对程度等多种因素的影响, 不确定性较高。亟需进一步规范 BAF 的测量和使用, 提高 BAF 和组织基准的准确性。

3.4 复杂的混合物效应

实际环境中, PFASs 通常以复杂混合物的形式存在, 这使得基于单一成分的风险评估不足以全面地了解 PFASs 对水生生物的综合影响。混合物效应的研究需要考虑到不同 PFASs 之间的相互作用、累积效应以及协同/拮抗效应, 需要更加深入、系统地研究, 以全面评估其对水生生物的潜在风险。

3.5 基准推导方法的选择

基准推导方法的选择会直接影响最终 PFASs 水质基准阈值的准确性、可靠性和适用性。国际上目前常用的水质基准推导方法有评价因子法、SSD 法、毒性百分数排序法, 这 3 种方法具有各自的优势和局限性, 选择何种方法推导 PFASs 的淡水生物水质基准需要综合考虑现有数据的质量和充足性、环境特征、管理政策要求等^[60]。值得注意的是, PFASs 在较低浓度水平即可引起水生生物内分泌紊乱, 影响种群繁育。这些毒性效应在之前淡水生物水质基准研究中考虑较少, 常用的 3 种基准推导方法如何充分考虑这些毒性效应, 推导出切实保护水生态安全的 PFASs 淡水生物水质基准, 仍然需要进一步研究。

4 结论与展望

由于 PFASs 在环境中的普遍性、明确的危害特征及其在水生生物中的生物累积潜力, 制定保护水生生物的水质基准具有重大意义。然而由于 PFASs 的毒性效应多样且机制不明, 不同研究方法的质量参差不齐, 毒性数据存在较大缺口和不确定性, 导致关于 PFASs 淡水生物水质基准的研究在不同国家或地区存在较大差异, 科学界内尚缺乏共识。针对目前存在的问题, 本文提出以下几点展望。

a) 未来需要进一步推动生态学、毒理学、环境科学等多个学科领域之间的深度合作。跨学科的研究可以更加全面地了解 PFASs 在水生生物中的毒性效应、生物累积特征以及在水环境中的环境行为, 有利于 PFASs 水质基准的科学制定。

b) 国际社会需要更加积极地推动 PFASs 相关数据的全球共享, 建立全球性的数据平台, 集中整合来自各国家或地区的实地监测数据和毒性数据, 以更加全面地评估 PFASs 在全球范围内的分布、行为与生态风险, 从而为水质基准的制定提供更加坚实的依据。

c) 需要不断探索和开发新的技术和方法, 以更加

准确地定量 PFASs 的毒性、环境浓度、生物累积潜力等。新的技术和方法包括先进的监测仪器、分析方法以及准确的生物标志物等。

d) 计算毒理学的发展为解决 PFASs 毒性数据缺失的问题提供了新的思路与工具,其通过运用计算化学、生物信息学和系统生物学的跨学科知识构建模拟模型和预测模型,以实现污染物环境暴露、危害与风险的高效模拟,从而预测污染物的潜在危害。目前已有学者正在探索采用定量构效关系 (Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR) 耦合 ICE 模型,以及机器学习模型等来预测污染物对水生生物的毒性数据,以支撑水质基准的科学制定,这将有助于提高水质基准的准确性。

参考文献 (References):

- [1] 中华人民共和国生态环境部.淡水生物水质基准推导技术指南: HJ 831—2022[S].北京:中国环境科学出版社,2022.
- [2] WANG Z Y,BUSER A M,COUSINS I T,et al.A new OECD definition for per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Environmental Science & Technology*,2021,55(23):15575-15578.
- [3] GLÜGE J,SCHERINGER M,COUSINS I T,et al.An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*,2020,22(12):2345-2373.
- [4] UNEP.Listing of perfluorooctanoic acid (PFOA),its salts and PFOA-related compounds[EB/OL].Rome:Persistent Organic Pollutants Review Committee,(2018-09-17)[2024-01-17].<https://chm.pops.int/Implementation/Alternatives/AlternativestoPOPs/ChemicalslistedinAnnexA/PFOA/tabid/8292/Default.aspx>.
- [5] UNEP.Listing of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS),its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOSF)[EB/OL].Geneva:Persistent Organic Pollutants Review Committee,(2008-10-13)[2024-01-17].<https://chm.pops.int/Implementation/Alternatives/AlternativestoPOPs/ChemicalslistedinAnnexB/Perfluorooctanesulfonicacidandperfluorooctane/tabid/5869/Default.aspx>.
- [6] UNEP.Listing of perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS),its salts and PFHxS-related compounds[EB/OL].Geneva:Persistent Organic Pollutants Review Committee,(2018-04)[2024-01-17].<https://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>.
- [7] US EPA.EPA's Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Action Plan[EB/OL].Washington DC:US EPA,(2019-02)[2024-01-17].https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-02/documents/pfas_action_plan_021319_508compliant_1.pdf.
- [8] WHO.List of classifications by cancer site[EB/OL].Lyon:WHO International Agency for Research on Cancer,(2023-12-01)[2024-01-17].<https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc>.
- [9] 宋博宇,郑哲,吕继涛,等.全氟和多氟烷基类化合物 (PFASs) 的环境转化与分类管控[J].*环境科学研究*,2022,35(9):2047-2057.
- [10] SONG B Y,ZHENG Z,LÜ J T,et al.Environmental transformation and classified management of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs)[J].*Research of Environmental Sciences*,2022,35(9):2047-2057.
- [11] US EPA.CompTox chemistry dashboard PFAS master list of PFAS substances[EB/OL].Washington DC:US EPA,(2021-08-10)[2024-01-17].https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical_lists/pfasmaster.
- [12] 生态环境部.重点管控新污染物清单 (2023 版)[EB/OL].北京:生态环境部,(2022-12-29)[2024-01-17].https://www.mee.gov.cn/gzk/gz/202212/t20221230_1009192.shtml.
- [13] 国家市场监督管理总局.生活饮用水卫生标准:GB 5749-2022[S].北京:中国环境科学出版社,2022.
- [14] PAUL A G,JONES K C,SWEETMAN A J.A first global production,emission,and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate[J].*Environmental Science & Technology*,2009,43(2):386-392.
- [15] 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.
- [16] WANG X X,ZHANG H,WANG Y P,et al.Contamination levels and exposure risk via drinking water from perfluoroalkyl acids in seven major drainage basins of China[J].*Environmental Science*,2018,39(2):703-710.
- [17] JOERSS H,SCHRAMM T R,SUN L T,et al.Per- and polyfluoroalkyl substances in Chinese and German River water-point source- and country-specific fingerprints including unknown precursors[J].*Environmental Pollution*,2020,267:115567.
- [18] AN W K,DUAN L,ZHANG Y Z,et al.Occurrence,spatiotemporal distribution,seasonal and annual variation,and source apportionment of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in the northwest of Tai Lake Basin,China[J].*Journal of Hazardous Materials*,2021,416:125784.
- [19] WANG P,LU Y L,WANG T Y,et al.Transport of short-chain perfluoroalkyl acids from concentrated fluoropolymer facilities to the Daling River Estuary,China[J].*Environmental Science and Pollution Research*,2015,22(13):9626-9636.
- [20] SHI Y L,VESTERGREN R,NOST T H,et al.Probing the differential tissue distribution and bioaccumulation behavior of per- and polyfluoroalkyl substances of varying chain-lengths,isomeric structures and functional groups in crucian carp[J].*Environmental Science & Technology*,2018,52(8):4592-4600.
- [21] BOULANGER B,VARGO J,SCHNOOR J L,et al.Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes water[J].*Environmental Science & Technology*,2004,38(15):4064-4070.
- [22] BAI X L,SON Y.Perfluoroalkyl substances (PFAS) in surface water and sediments from two urban watersheds in Nevada,USA[J].*Science of the Total Environment*,2021,751:141622.
- [23] MUNOZ G,GIRAUDÉL J L,BOTTA F,et al.Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems:a French nationwide survey

- [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 517: 48-56.
- [22] NAVARRO I, deLa TORRE A, SANZ P, et al. Perfluoroalkyl acids (PFAAs): distribution, trends and aquatic ecological risk assessment in surface water from Tagus River Basin (Spain) [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256: 113511.
- [23] GEBBINK W A, van ASSELDONK L, van LEEUWEN S P J. Presence of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in river and drinking water near a fluorochemical production plant in the Netherlands [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(19): 11057-11065.
- [24] VALSECCHI S, RUSCONI M, MAZZONI M, et al. Occurrence and sources of perfluoroalkyl acids in Italian River Basins [J]. *Chemosphere*, 2015, 129: 126-134.
- [25] MOODY C A, MARTIN J W, KWAN W C, et al. Monitoring perfluorinated surfactants in biota and surface water samples following an accidental release of fire-fighting foam into Etobicoke Creek [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(4): 545-551.
- [26] WANG S W, HUANG J, YANG Y, et al. First report of a Chinese PFOS alternative overlooked for 30 years: its toxicity, persistence, and presence in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10163-10170.
- [27] 赵雪松, 任新, 段小月, 等. 全氟辛烷磺酸盐暴露对斑马鱼胚胎发育毒性与氧化应激的影响 [J]. *唐山学院学报*, 2016, 29(6): 12-16.
- ZHAO X S, REN X, DUAN X Y, et al. On the effect of PFOS on developmental toxicity and oxidative stress in zebrafish embryos [J]. *Journal of Tangshan University*, 2016, 29(6): 12-16.
- [28] GEBREAB K Y, EEZA M N H, BAI T Y, et al. Comparative toxicometabolomics of perfluorooctanoic acid (PFOA) and next-generation perfluoroalkyl substances [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 265: 114928.
- [29] LI Y B, HAN Z H, ZHENG X M, et al. Comparison of waterborne and in ovo nanoinjection exposures to assess effects of PFOS on zebrafish embryos [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(3): 2303-2310.
- [30] SATBHAI K, VOGS C, CRAO J. Comparative toxicokinetics and toxicity of PFOA and its replacement GenX in the early stages of zebrafish [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136131.
- [31] CHEN J F, TANGUAY R L, TAL T L, et al. Early life perfluorooctanesulphonic acid (PFOS) exposure impairs zebrafish organogenesis [J]. *Aquatic Toxicology*, 2014, 150: 124-132.
- [32] YAN C, CHENGLIAN B, TAO X, et al. PFOA-induced developmental toxicity, behavior change and DNA damage in zebrafish embryos [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012, 3: 241-250.
- [33] KHAZAEI M, GUARDIAN M G E, AGA D S, et al. Impacts of sex and exposure duration on gene expression in zebrafish following perfluorooctane sulfonate exposure [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2020, 39(2): 437-449.
- [34] WANG M Y, CHEN J F, LIN K F, et al. Chronic zebrafish PFOS exposure alters sex ratio and maternal related effects in F1 offspring [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011, 30(9): 2073-2080.
- [35] 叶露. 典型全氟化合物水生毒理学效应与致毒机理初探 [D]. 上海: 同济大学, 2008.
- [36] DU Y B, SHI X J, LIU C S, et al. Chronic effects of water-borne PFOS exposure on growth, survival and hepatotoxicity in zebrafish: a partial life-cycle test [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(5): 723-729.
- [37] SANT K E, ANNUNZIATO K, CONLIN S, et al. Developmental exposures to perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) impact embryonic nutrition, pancreatic morphology, and adiposity in the zebrafish, *Danio rerio* [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 275: 116644.
- [38] 程艳, 崔媛, 党志超, 等. 全氟辛烷磺酸 (PFOS) 对斑马鱼卵黄蛋白原 mRNA 水平的影响 [J]. *环境科学*, 2012, 33(6): 1865-1870.
- CHENG Y, CUI Y, DANG Z C, et al. Effects of perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure on vitellogenin mRNA level in zebrafish (*Brachydanio rerio*) [J]. *Environmental Science*, 2012, 33(6): 1865-1870.
- [39] SHI G H, GUO H, SHENG N, et al. Two-generational reproductive toxicity assessment of 6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonate (F-53B, a novel alternative to perfluorooctane sulfonate) in zebrafish [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 243: 1517-1527.
- [40] GODFREY A, ABDEL-MONEIM A, SEPÚLVEDA M S. Acute mixture toxicity of halogenated chemicals and their next generation counterparts on zebrafish embryos [J]. *Chemosphere*, 2017, 181: 710-712.
- [41] US EPA. Section 304(a) of the Clean Water Act (CWA) [EB/OL]. Washington DC: Office of Water, (2023-06-22) [2024-01-17]. <https://www.govinfo.gov/content/pkg/USCODE-2013-title33/html/USCODE-2013-title33-chap26-subchapIII-sec1314.html>.
- [42] US EPA. Aquatic life ambient water quality criteria for perfluorooctanoic acid (PFOA) [EB/OL]. Washington DC: Office of Water, (2022-04) [2024-01-17]. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2022-04/pfoa-report-2022.pdf>.
- [43] US EPA. Aquatic life ambient water quality criteria for perfluorooctane sulfonate (PFOS) [EB/OL]. Washington DC: Office of Water, (2022-04) [2024-01-17]. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2022-04/pfos-report-2022.pdf>.
- [44] FDEP. Provisional PFOA and PFOS cleanup target levels/screening levels [EB/OL]. State of Florida: FDEP, (2020-10-26) [2024-01-17]. <https://floridadep.gov/waste/district-business-support/documents/provisional-pfoa-and-pfos-cleanup-target-levels-screening>.
- [45] EGLE. Rule 57 surface water quality values [EB/OL]. State of Michigan: EGLE, (2022-07-27) [2024-01-17]. https://www.michigan.gov/egle/0,9429,7-135-3313_3681_3686_3728-11383--,00.html.
- [46] MPCA. Surface water criteria for perfluorooctane sulfonic acid [EB/OL]. State of Minnesota: MPCA, (2007-08) [2024-01-17]. <https://www.pca.state.mn.us/sites/default/files/pfos-report.pdf>.
- [47] MPCA. Surface water criteria for perfluorooctanoic acid [EB/OL]. State of Minnesota: MPCA, (2007-08) [2024-01-17]. <https://www.pca.state.mn.us/sites/default/files/pfoa-report.pdf>.

- pca.state.mn.us/sites/default/files/pfoa-report.pdf.
- [48] National Chemicals Working Group of the Heads of EPAs. PFAS national environmental management plan (version 2.0) [EB/OL]. Canberra: National Chemicals Working Group of the Heads of EPAs, (2020-01) [2024-01-17]. <https://www.dcccew.gov.au/sites/default/files/documents/pfas-nemp-2.pdf>.
- [49] BOSTON C, BANACOS N, HEIGER-BERNAYS W. Canadian environmental protection act, 1999 federal environmental quality guidelines perfluorooctane sulfonate (PFOS) [EB/OL]. Ottawa: Government of Canada, (2018-05) [2024-01-17]. <https://www.canada.ca/en/environment-climate-change/services/evaluating-existing-substances/federal-environmental-quality-guidelines-perfluorooctane-sulfonate.html>.
- [50] European Union. Perfluorooctane sulphonate (PFOS), PFOS EQS Dossier 2011 [EB/OL]. Bristol: Environment Agency, (2011-05) [2024-01-17]. <https://circabc.europa.eu/sd/a/027ff47c-038b-4929-a84c-da3359acecee/PFOS%20EQS%20dossier%202011.pdf>.
- [51] 王莹, 穆景利, 王菊英, 等. 应用 ICE 模型和统计外推法推导全氟类化合物 (PFCs) 的海水水质基准 [C]. 上海: 第六届全国环境化学大会暨环境科学仪器与分析仪器展览会摘要集, 2011: 1109.
- [52] 彭辉. 全氟辛酸和全氟辛磺酸饮用水基准制定及来源解析 [D]. 北京: 北京大学, 2013.
- [53] 郑平平, 陈晓倩, 沈璐, 等. 上海市电镀企业周边地表水中全氟和多氟烷基物质 (PFASs) 的污染特征 [J]. 环境科学研究, 2022, 35(9): 2067-2076.
- ZHENG P P, CHEN X Q, SHEN L, et al. Pollution characteristics of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in adjacent surface water of electroplating industries in Shanghai [J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(9): 2067-2076.
- [54] 范博, 樊明, 刘征涛, 等. 稀有鮰鲫物种敏感性及其在生态毒理学与水质基准中的应用 [J]. 环境科学研究, 2019, 32(7): 1153-1161.
- FAN B, FAN M, LIU Z T, et al. Species sensitivity and application in ecotoxicology and water quality criterion for *Gobiocypris rarus* [J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(7): 1153-1161.
- [55] CONDER J, ARBLASTER J, LARSON E, et al. Guidance for assessing the ecological risks of PFASs to threatened and endangered species at aqueous film forming foam-impacted sites [R/OL]. Washington DC: SERDP Project ER18-1614, (2019-07) [2024-01-17]. <https://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/pfas/ER18-1614-Guidance-Document.pdf>.
- [56] 洪亚军. 典型烷基酚类内分泌干扰物的水质基准与生态风险 [D]. 上海: 同济大学, 2022.
- [57] KEITER S, BAUMANN L, FÄRBER H, et al. Long-term effects of a binary mixture of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and bisphenol A (BPA) in zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Aquatic Toxicology, 2012, 118/119: 116-129.
- [58] European Commission. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards. Common implementation strategy for the water framework directive guidance document No. 27 [EB/OL]. Bristol: Environment Agency, (2018-06-11) [2024-01-17]. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/d5b2b9b9-32fb-11e8-b5fe-01aa75ed71a1>.
- [59] van STRAALEN N M, DENNEMAN C A. Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 1989, 18(3): 241-251.
- [60] 司静宜, 洪亚军, 夏鹏, 等. 我国土霉素的淡水生物水质基准与标准及生态风险评估研究 [J]. 环境科学研究, 2023, 36(2): 403-413.
- SI J Y, HONG Y J, XIA P, et al. Water quality criteria/standards and ecological risk assessment of oxytetracycline for freshwater organisms in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2023, 36(2): 403-413.

(责任编辑: 张蕊)