

全氟和多氟烷基类化合物(PFASs)的环境转化与分类管控

宋博宇¹, 郑哲¹, 吕继涛², 黎娟^{2*}, 王亚韡²

1.生态环境部对外合作与交流中心, 北京 100035

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

摘要: 全氟和多氟烷基类化合物(Per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)具有环境持久性、生物累积性和生物毒性(PBT), 其暴露所引发的环境与健康风险已在世界范围内引起关注。近期, 有学者提议将 PFASs 作为一类高持久性物质进行全面管控, 并淘汰 PFASs 的所有非必要用途。鉴于 PFASs 在工业领域的不可获缺性, 加快 PFASs 的淘汰进程势必会对社会和经济产生较大影响。因此, 淘汰 PFASs 需要一个漫长的过渡期。在这期间, 亟需开展积极有效的应对措施, 最大程度将 PFASs 暴露对生态环境乃至人体健康产生的潜在危害降到最低。笔者认为加强 PFASs 的降解转化研究是目前较为有效且可行的策略之一, 这将有助于理解 PFASs 的 PBT 特性, 进而推动 PFASs 的分类管理。笔者提出可在“疑似靶向/非靶向高分辨率质谱技术开发”、“PFASs 的传递、积累、代谢和消除行为”和“PFASs 转化产物与不良健康影响之间关系的系统毒理学网络”等方面开展 PFASs 的降解转化研究。通过高效筛查识别 PFASs 的分子转化机制, 解析转化产物的 PBT 性质。进而对 PFASs 进行合理归类划分, 并为制定 PFASs 及替代品的分类管控决策提供依据。

关键词: 全氟和多氟烷基类化合物; 环境转化; 化学品管控; 非靶向分析; 生物学网络

中图分类号: X

文章编号: 1001-6929(2022)00-00-00

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2022.06.22

Environmental Transformation and Classified Management of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)

SONG Boyu¹, ZHENG Zhe¹, LV Jitao², LI Juan^{2*}, WANG Yawei²

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

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

Abstract: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) with persistence, bioaccumulation, and toxicity (PBT) properties have gained attention worldwide because of their potential environmental risks and adverse health effects. Regulation of PFASs remains a big concern for society. Based on the knowledge that C-F is the strongest single bond in organic chemistry, PFASs are considered as high persistent substances by some scientists. PFASs were, therefore, proposed to be managed as a highly persistent class, and all “nonessential” uses of these chemicals should be phased out. In view of their wide application in various fields which involve huge socio-economic impacts, accelerating the elimination of PFASs is bound to have a great impact on society and economy. It is therefore a long way to go in reaching consensus on PFASs management. As a result, phasing out PFASs requires a lengthy transition period. Currently, meaningful actions are needed to minimize the potential exposure risk of PFASs while simultaneously fulfilling their social needs. In fact, there were approximately 5,000 PFASs on sale on the global market. Researches indicate that the transformation behaviors of PFASs happen in different conditions, which result in various kinds of new emerging PFASs were identified in the natural environment as well as in biota. Data on the PBT properties of those novel PFASs are limited. Actually, some novel PFASs are environmentally friendly themselves, but they can degrade to highly toxic and persistent PFASs such as PFOS, PFOA, and PFHxS. These transformation products thereby become indirect sources of traditional PFASs in the environment, which would eventually lead to constant exposure of humans to these chemicals. Thus, it is very important to conduct researches on the transformation of PFASs. Transformation studies could help identify transformation products with less persistent properties and low toxicity, which will provide valuable insight into designing safer fluorinated alternatives. Here, for the first time, we propose that

strengthening the study on the transformation of PFASs is an important strategy for classifying and managing fluorinated alternatives, and this will provide technical framework and support for fluorinated alternatives regulation. Furthermore, we make these proposals on the way forward for investigating transformation process of PFASs. Firstly, nontargeted and high-resolution mass spectrometry technologies must be continually developed as these investigation methods are able to implement high throughput analysis of transformation products by assembling formulas and possible structures from molecular precursor and fragment data of currently existing PFASs. Secondly, the transmission, accumulation, metabolism, and elimination behaviors of PFASs in different matrices should be of high concern. In this regard, combining the usage of multi-omics, high throughput toxicity testing, theory calculation, and machine learning is recommended in exploring the potential mechanisms, and, moreover, the essential factors that affect the process. Through this, the transformation products that possess PBT properties can be ascertained, prioritized, and managed. Lastly, the biological networks elaborating the relationship between PFASs transformation products and adverse health effects should be established. The transformation products of the PFASs might eventually pose adverse public health risks, which suggests that mapping a systematic transformation network would be beneficial to the classified management of fluorinated alternatives. This is challenging because of their diverse structures and huge numbers, however, the accomplishment of the first two above-mentioned proposals will facilitate this process.

Keywords: Per- and polyfluoroalkyl substances; transformation; chemical management; nontargeted analysis; biological networks

收稿日期: 2022-03-25 修订日期: 2022-06-14

作者简介: 宋博宇(1988-), 男, 吉林公主岭人, 高级工程师, 硕士, 主要从事 POPs 控制技术与政策研究, song.boyu@fecomee.org.cn

* 责任作者, 黎娟(1985-), 女, 海南三亚人, 副研究员, 博士, 主要从事新污染环境行为与健康效应研究, juanli@rcees.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.22136006); 全球环境基金-中国 PFOS 优先行业削减与淘汰项目(No.TFA4337)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.22136006); Global Environment Facility-Reduction and Phase-out of PFOS in Priority Sectors in China Project (No.TFA4337)

全氟和多氟烷基类化合物(Per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类以烷基链为骨架, 氢原子被氟原子部分或全部取代的人工化学物质^[1]。由于 C-F 键的键能极强, 导致 PFASs 具有很高的稳定性。在进入环境或生物体后, PFASs 可表现出半衰期长、难降解和较强的生物富集特性^[2]。迄今为止, PFASs 的生产和使用历史已长达七十余年。据统计, 2018 年全球含氟聚合物的产量超过 32×10^4 t/a^[3]。预计到 2030 年, 全氟烷基酸的全球累计排放量总计 $\geq 4.6 \times 10^4$ t^[4]。在日常生活中, PFASs 的应用极为广泛。其应用所覆盖的范围主要包括工业采矿、食品生产及防火泡沫等多个方面^[3]。而在生产、使用以及使用之后的废物处理过程中, PFASs 也能通过大气挥发、干湿沉降、农田生物固体残留、渗滤、径流等多种途径释放到环境中, 且伴随着不同程度的迁移转化^[5, 6]。总体而言, PFASs 在环境介质中的迁移转化主要有两种途径。其一是具有挥发或半挥发性的 PFASs(一般为前体物), 能够通过大气环流作用进行传输, 并伴随一定程度的光降解、热降解等非生物降解的发生^[7]; 另一种是全氟烷基羧酸(PFCAs)和全氟烷基磺酸(PFSAs)等离子型 PFASs, 由于具有一定的水溶性, 因此离子型 PFASs 可以通过水循环系统进行迁移^[8], 且部分 PFASs 可发生水解、微生物降解等降解转化作用。目前, 多种环境介质(水、气、土壤等)中可普遍检出 PFASs^[9-11]。水体中赋存的 PFASs 主要包括全氟丁基磺酸(PFBS)、全氟辛基磺酸(PFOS)、全氟辛基羧酸(PFOA)及氯代多氟醚磺酸盐(F-53B)等短链和中长链单体; 世界各地的饮用水中也可普遍检出 PFOS 和 PFOA 单体。其中, 除了点源污染附近的水体外(赋存浓度可达 ng/mL), 普通地区饮用水中 PFOS 和 PFOA 的浓度尚处在较低水平(pg/mL 级)。PFASs 在河水中赋存浓度为 0.775 ng/L~1 060 ng/L^[12], 长江上覆水体中 PFASs 的平均浓度为 52.6 ng/L^[13], 而海水中浓度约为 0.413~718 ng/L^[14, 15]。海洋及沉积物被认为是 PFASs 最终的汇,

其中短链 PFASs 主要存在于水溶相中，而长链 PFASs 主要富集在表层沉积物及悬浮颗粒物中。例如，我国东海、黄海及环渤海海洋沉积物中 PFASs 的总浓度为 0.21~4.74 ng/g dw，且以 PFOA、PFOS 及 PFNA 等长碳链单体为主。大气中主要赋存的 PFASs 单体为 FTOHs、8:2 FTOH 及磺酰胺类等前体物，其总浓度为 93.6~131 pg/m³^[16]。另有研究指出我国沿海城市大气 PM₁₀ 中 PFASs 的总浓度为 23.6 pg/m³~94.5 pg/m³^[17]，其中 PFOA、短链 PFCAs 和 PFSA 检出率高于长链 PFCAs。长期以来，我国土壤中以 PFOS 和 PFOA 等长碳链 PFASs 单体为主。然而，近期研究指出我国居住用地土壤中 PFASs 总浓度为 244~13564 pg/g^[18]，且表现出短链类似物及新型替代物已逐渐成为土壤中主要赋存的 PFASs 单体的趋势，这与我国 PFASs 的替代及管控历程紧密关联。一般而言，环境中的 PFASs 可以通过呼吸吸入、皮肤接触、膳食摄入等方式暴露于人体，加上 PFASs 在机体内的生物降解转化十分有限，这导致其最终会对生物和人体产生低剂量、长周期的持续暴露并可诱发潜在健康危害。研究显示 PFASs 在普通人群血液中的赋存浓度为纳摩尔级别，在职业工人中为微摩尔级别，且其赋存浓度随时间呈逐年上升趋势^[2]。毒理学研究结果表明 PFASs 具有肝毒性、神经毒性、生殖及发育毒性、内分泌干扰活性和疑似致癌性^[2, 19]。流行病学研究则指出 PFASs 暴露与人体多种不良健康结局紧密关联。例如男性青年人群血清中睾酮水平与 PFOS 浓度呈负相关^[20]；PFASs 暴露可以造成生育适龄男性精液质量下降^[21]，并可进一步造成不孕不育症的发生^[22]。更为重要的是，PFASs 对生理敏感人群也具有潜在健康风险^[23]。其中，PFASs 可通过胎盘屏障对胎儿造成产前宫内暴露，并且是干扰儿童性早熟的潜在污染物^[24, 25]；而低剂量 PFASs 暴露亦可对早期生命肺部健康产生不利影响^[26]。鉴于 PFASs 的多种毒性危害，其暴露所引发的生态环境风险和人体健康风险已引起人们的高度关注。因此，亟待开展积极有效的应对措施，以将 PFASs 暴露的生态环境和人体健康风险的潜在危害降到最低。

事实上，各国学者一直努力针对 PFASs 的生产、使用、排放行为等过程的生态风险开展追踪调查，并在水生和陆生物种中 PFASs 的生物积累、代谢行为等方面开展大规模的研究工作^[15, 27]。然而，在很大程度上，PFASs(特别是新型替代 PFASs)暴露所致的生态和人类的不良健康结局仍不清楚。这其中的关键原因在于 PFASs 数量繁多，许多 PFASs 替代化合物的生产工艺、副产品和工业应用具有一定商业机密性质；同时，它们在环境和生物体中发生复杂多样的生物及非生物降解转化作用，导致现有 PFASs 的污染赋存、行为特征及毒性效应识别等研究难以匹配 PFASs 替代物的开发使用。虽然 PFCAs 和 PFSA 等传统的 PFASs 对健康产生影响已较为明确，但针对于新型 PFASs 的污染特征研究十分有限，许多新型的 PFASs 甚至缺乏明确的化学结构，其毒性终点更是不得而知。Evich 等近期在 *Science* 杂志上发表综述文章，指出当前的首要任务仍然是了解 PFASs 的行为趋势，并加强与全球监管机构和工业界的合作，以制定有效的 PFASs 环境暴露缓解战略^[5]。而在我国“十四五”新污染物治理目标的牵引下，PFASs 作为新污染物的典型代表，已被我国生态环境部纳入典型污染物研究与管理的范畴。当下，关于 PFASs 的环境赋存、环境暴露、健康风险评估以及针对 PFASs 全生命周期开展相应的管控工作尤为紧迫。然而，鉴于当下 PFASs 在多个领域的不可获缺性，加快 PFASs 的淘汰进程势必会对社会和经济产生较大影响。在如此背景之下，PFASs 的淘汰必然是一个漫长的过程。本综述针对如何开展积极有效的应对措施才能最大程度将 PFASs 暴露对生态环境乃至人体健康产生的潜在危害降到最低这一关键科学问题，提出加强 PFASs 的环境转化研究，推进其分类管控的应对措施；并进一步针对于 PFASs 的环境转化提出需要重点关注的研究方向，以期对相关研究工作有一定的推动和指导性帮助。

1 PFASs 管控所面临的挑战及对策分析

2000 年，3M 公司宣布自愿逐步淘汰 PFOS/PFOSE 相关产品，由此拉开了人类社会针对 PFASs 管控

的序幕。迄今为止，针对 PFASs 管控经历了多个重要里程碑式事件。如图 1 所示，国际上主要包括 2009 年 PFOS/PFOA 被列入《关于持久性有机物的斯德哥尔摩公约》(简称“《公约》”)，对上述物质进行使用进行限制；2019 年 PFOA 及其盐、以及相关化合物被列入《公约》附件 A；2021 年 PFHxS 及其相关化合物被列入公约附件 A 等(图 1)。我国作为《公约》的重要成员国，为实现履约，体现大国责任，也发布了多项针对 PFASs 的管控措施。2014 年，生态环境部等 12 部委联合印发关于《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》新增列九种持久性有机污染物的《关于附件 A、附件 B 和附件 C 修正案》的公告》，声明 2014 年 3 月 26 日起，禁止除 6 种特定豁免用途和 7 种可接受用途以外的 PFOS/F 的生产、流通、使用和进出口。2019 年，为进一步控制 PFASs 类物质使用，我国又禁止除 7 种可接受用途外 PFOS/F 的生产、流通、使用和进出口。总得来看，经过多年努力，我国 PFOS 管控取得积极进展，基本禁止了 PFOS 的新建生产、进口，并从法规方面严格限制了 PFOS 的使用领域，并从源头上进行了 PFOS 淘汰和削减。然而，鉴于 PFASs 在工业领域的重要用途，在 PFOS 等传统 PFASs 被限制后，市场迫切需要寻找新的 PFASs 替代品。

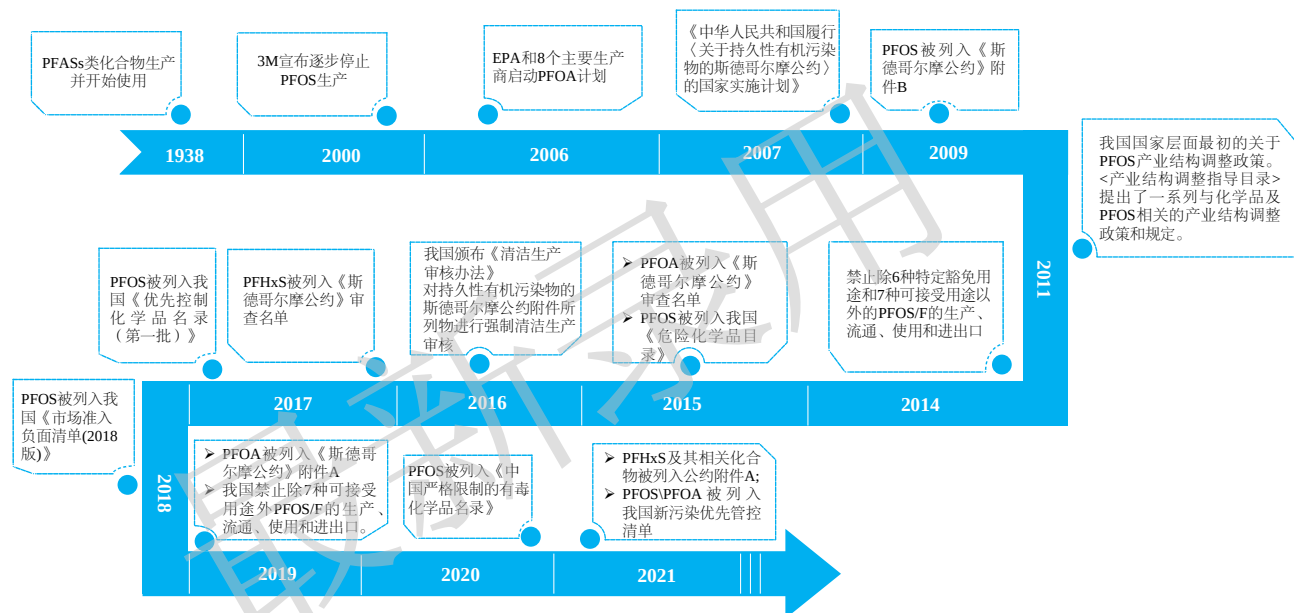


图 1 国内外 PFASs 的管控历程

Fig.1 The management and control course of PFASs worldwide

传统 PFASs 指碳氟链长度 ≥ 7 的 PFCAs 和碳氟链长度 ≥ 6 的 PFSAAs，以 PFOS 和 PFOA 为典型代表^[28]；新型 PFASs 则主要是指包含短碳链的 PFAAs(即 C-F 链长 ≤ 6 的 PFCAs 和 C-F 链长 ≤ 5 的 PFSAAs)以及具有不同官能团修饰的多氟烷基化合物。目前在环境领域备受关注的新型 PFASs 包括氟调聚物磺酸(FTSA)，全氟聚醚磺酸类(PFESAs)和全氟聚醚羧酸类(PFECAs)^[29, 30]。我国是世界上最重要的 PFASs 生产国及使用国，PFOS、PFOA 等传统 PFASs 的生产量常年位居世界首位。因此，近年来以 PFBS、F-53B、6:2 氟调磺酸(6:2 FTSA)、6:2 氟调聚物磺酰胺烷基甜菜碱(6:2 FTAB)为代表的 PFOS 替代品和以全氟丁酸(PFBA)、六氟环氧丙烷二聚酸(Gen-x)、4,8-二氧杂-3-氢-全氟壬酸(ADONA)为代表的 PFOA 替代品的生产及使用量也呈现逐步增长的趋势(见表 1)。与此同时，由于 PFOS 和 PFOA 在工业生产领域仍占有重要地位，《公约》保留了它们在部分工业领域的特定豁免用途。其中 PFOS 豁免范围包括在闭环系统中的金属镀层(硬金属镀层)以及液体燃料火灾(B 类火灾)的灭火泡沫等。PFOA、其盐类及其相关化合物的特定豁免用途包括：摄影涂料；保护工人免受危险液体造成的健康和安全风险影响的纺织品；灭火泡沫(不含生产)；药品生产过程中用于全氟溴辛烷的制备；气体过滤膜、水过滤膜和医疗布膜；工业废热交换器设

备；部分聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯(PVDF)材料；高压电线电缆的聚全氟乙丙烯(FEP)以及汽车内部塑料配件的氟橡胶等。传统 PFASs 及其新型替代品在部分工业领域的混用迫使我国自然环境面临着极其复杂的污染状况。与国外相比，我国环境中的 PFASs 仍处于较高污染水平，且存在着传统 PFASs 及大量新型 PFASs。遗憾的是，越来越多的研究指出这些短碳链替代品也具有潜在的环境持久性、生物累积性和毒性(PBT)特性^[31, 32]。因此，在 PFOS、PFOA 等传统 PFASs 尚未得到有效管控的前提下，PFBS、F-53B 等具有潜在 PBT 性质的全氟替代品所造成的污染暴露又对自然环境及公众健康形成了新的挑战^[33, 34]。

鉴于 PFASs 的生态风险和潜在的人体健康危害，有必要针对 PFASs 的生产和应用开展科学的管控工作。部分学者建议，将所有 PFASs 都归类为高环境持久性污染物，以对其进行全面管控，同时淘汰 PFASs 的所有“不必要”用途^[35, 36]。然而，这一美好愿景却与现实存在一定的矛盾冲突。一方面，PFASs 相关产业涉及的经济影响巨大。仅美国 PFASs 相关化学品在消费品和工业应用所产生的经济收益为 20 亿美元/年^[37]。而在世界范围内，更有超过 9000 种 PFASs 与各类工业及消费品生产相关。另一方面，由于并非所有 PFASs 均为高持久性污染物，因此在忽略转化产物的相关性下，将所有 PFASs 归为高持久性类物质这一观点也并不科学。目前，研究已证明通过引入非 C-F 键，可在一定程度上降低 PFASs 在环境或生物体内的半衰期和生物毒性^[38]。如 10-(三氟甲氧基)癸烷-1 磺酸盐和 3-羟基-2-(三氟甲基)丙酸等 PFASs 单体在环境中极易被降解^[39, 40]。在微生物的作用下，PFOS 和 PFOA 也可通过去氟作用降解成为 C₄~C₇ 的全氟羧酸及 C₄ 的全氟磺酸等低碳链的单体，为 PFASs 的降解转化研究提供了新思路，让实现 PFOA 和 PFOS 等高难降解的 PFASs 单体的完全降解成为可能^[41]。概括来讲，需要在满足工业需求的同时，科学实施氟替代品监管以及开发更安全的 PFASs 替代品^[42]，这亦是推进 PFASs 逐步淘汰进程的关键战略。

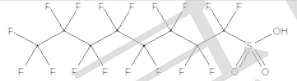
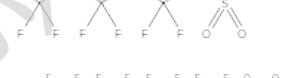
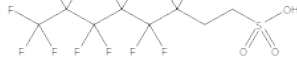
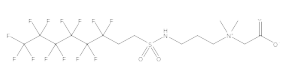
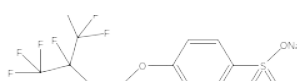
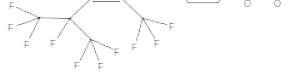
PFASs 的绿色替代品开发利用是降低其暴露所致健康风险的最优策略^[38]。当下 PFASs 替代品的开发技术的主要方向是基于对其分子结构的重组以降低替代品在环境或生物体内的半衰期或生物毒性。但部分科学家仍对此表示担忧，认为有必要制定更有效的策略来强化目前的氟化物替代品监管其原因是某些 PFASs 的生物或非生物代谢降解产物而非自身具有 PBT 特性。例如，作为水成膜泡沫表面活性剂的主要成分 PFASs 前体物 PFOA_{AmS} 和 PFOSA_{AmS} 能够经过生物降解，分别转化为毒性更强的单体 PFOA 和 PFOS^[43]。例如，氟调醇(FTOHs)自身并不能与蛋白质等生物分子发生结合作用，而生物体暴露 FTOHs 往往又能引起显著的毒性，因此认为是其代谢转化产物与生物分子发生作用^[44, 45]，其中 8:2 FTOH 及 FOSA 均可降解为毒性更大的 PFOA^[46]。另外，部分含有醚键、CH₂-或磷酸盐/膦酸基团的 PFASs 可以降解为 PFCAs 和全氟磺酸(PFSA_s)，即可以转化为包括 PFOA 和 PFOS 等具有典型 PBT 性质的 PFASs 单体^[38, 47]。FTOHs、Cl-PFESAs 也可通过脱卤作用分别降解为 C₄-C₆ 的全氟羧酸和 H-PFESAs，但其降解产物是否具有 PBT 性质仍不得而知^[48]。另一方面，目前大多数 PFASs 环境转化的研究主要聚焦于非聚合型 PFASs，针对于聚合型 PFASs 的相关研究十分有限。事实上，聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等聚合型 PFASs 在工业上也具有广泛的用途，其环境暴露风险亦不可忽视。加之上述研究大多数止步于降解产物及中间体鉴定、转化率计算及降解路径解析等，少有研究涉及其转化产物的 PBT 性质，这无疑增加了学者们对 PFASs 环境转化产物及其性质的了解难度。鉴于此，建议推进并强化 PFASs 的环境转化研究工作，以进一步明确其转化产物的结构及其毒理性质，最终为设计更安全的氟替代品提供有价值的技术路线。

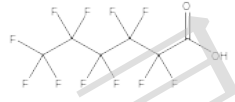
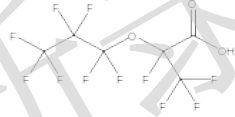
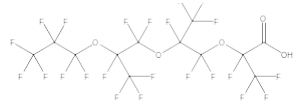
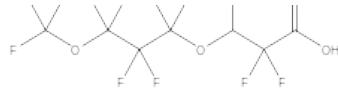
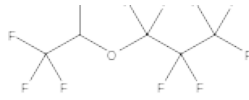
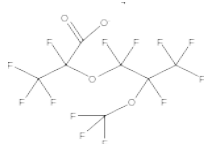
随着替代品的开发和利用，虽然最终会完成对 PFASs 的淘汰，但不可否认，此进程可能需要一个较为漫长的过程。在未找到合适的绿色替代品之前，加快 PFASs 的淘汰进程势必会对社会和经济产生较大影响^[42]。因此，在这一重要空窗期，亟需开展积极有效的应对措施，旨在最大程度将现有 PFASs 暴露对生态及人体产生的潜在危害降到最低。换言之，在 PFASs 的管控决策尚未达成有效共识之前，PFASs 的研究将聚焦于如何发展才能够使得 PFASs 的生产使用既满足社会需求，又能够最大限度控制和降低其对

生态和人体的潜在暴露风险。在此，笔者认为加强 PFASs 的降解转化研究是当下较为有效可行的策略之一。该策略能有助于理解 PFASs 的 PBT 特性，进而推动 PFASs 的分类管理。

最新录用

表 1 PFOS 和 PFOA 及常见替代品
Table 1 PFOS and PFOA, and their substitutes

化合物	英文名称/缩写	结构式	CAS 号	应用	
PFOS 及其常见替代品	全氟辛基磺酸	Perfluorooctane sulfonate (PFOS)		1763-23-1	电气和电子零件，消防泡沫，照相成像，液压油，纺织品
	全氟丁基磺酸	Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS)		375-73-5	镀铬行业的除雾剂，阻燃剂
	全氟己基磺酸	Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS)		355-46-4	镀铬行业的除雾剂，纺织品处理中的抗水防污剂
	6:2 氯化聚氟烷基醚磺酸	6:2 Chlorinated polyfluorinated ether sulfonate (6:2 Cl-PFESA/F53B)		73606-19-6	镀铬行业的除雾剂
	6:2 氟调聚物磺酸	6:2 Fluorotelomer sulfonate (6:2 FTSA)		59587-39-2	镀铬行业的防雾剂，消防泡沫中的含氟表面活性剂
	6:2 氟调聚物磺酰胺烷基甜菜碱	6:2 Fluorotelomer sulfonamide alkylbetaine (6:2 FTAB)		34455-29-3	消防泡沫中的含氟表面活性剂
	全氟壬烯氧基苯磺酸钠	Sodium <i>p</i> -perfluoro nonenoxybenzene sulfonate (OBS)		70829-87-7	消防泡沫中的含氟表面活性剂，石油中的氟表面活性剂
全氟烷基乙基丙烯酸酯	Perfluoroalkyl ethyl acrylates (PFAEA)		65605-70-1	皮革和纺织品涂饰剂，石材保护	
PFOA 及其常见替代品	全氟辛酸	Perfluorooctanoic acid (PFOA)		335-67-1	不粘厨具，食品加工设备

全氟丁酸	Perfluorobutanoic acid (PFBA)		375-22-4	含氟聚合物生产中的加工助剂
全氟己酸	Perfluorohexanoic acid (PFHxA)		307-24-4	含氟聚合物生产中的加工助剂
六氟环氧丙烷二聚酸	Hexafluoropropylene oxide-dimer acid (HFPO-DA/Gen-X)		62037-80-3	含氟聚合物生产中的加工助剂
六氟环氧丙烷三聚酸	Hexafluoropropylene oxide-trimer acid (HFPO-TA)		13252-14-7	含氟聚合物生产中的加工助剂
六氟环氧丙烷四聚酸	Hexafluoropropylene oxide tetramer acid (HFPO-TeA)		65294-16-8	含氟聚合物生产中的加工助剂
4,8-二氧杂环己烷-3H-全氟壬酸铵	Dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate (ADONA)		958445-44-8	含氟聚合物生产中的加工助剂
七氟丙基 1,2,2,2-四氟乙醚	Heptafluoropropyl 1,2,2,2-tetrafluoroethyl ether		3330-15-2	含氟聚合物生产中的加工助剂
全氟-3,6-二氧辛酸	Perfluoro-3,6-dioxaoctanoic acid (EEA)		908020-52-0	含氟聚合物生产中的加工助剂
全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧杂庚酸铵盐	Ammonium 2,3,3,3-tetrafluoro-2-[1,1,2,3,3,3-hexafluoro-2-(trifluoromethoxy) propoxy]propanoate		510774-77-3	含氟聚合物生产中的加工助剂

2 加强 PFASs 环境转化研究的现实意义

加强 PFASs 在环境和生物介质中的转化研究, 有助于实现 PFASs 分子转化机制的高效识别以及解析其转化产物的 PBT 性质等关键技术路径, 进而能够为研究转化产物的结构特征和 PBT 性质作为依据, 以推进 PFASs 合理分类和科学管理。事实上, 针对 PFASs 开展的降解转化研究已对目前所进行的 PFASs 的分类管控起到了相当大的推动作用。以 PFOS 为例, 其在 2009 年被纳入公约被限制使用, PFHxS 作为 PFOS 的替代品被大量生产, 广泛用于电镀行业^[49]。然而, 研究却发现 PFHxS(PFHxS 亦是 PFOS 的生物降解产物)在环境和生物体内的高浓度残留、半衰期以及生物毒性均与 PFOS 相当, 且 PFHxS 暴露对人体健康亦具有潜在危害^[50-53]。在此背景下, PFHxS 及其盐类于 2017 年 7 月被欧洲化学品管理局列入高度关注物质(SVHC)候选清单, 并于 2021 年被建议列入《公约》附件 A^[54]。这预示针对 PFHxS 的管控对象不仅包含 PFHxS 及其盐类物质, 还包括 PFHxS 相关化合物。值得指出的是, 《公约》将含有 C₆F₁₃SO₂ 氟烷基基团并可能通过生物或非生物途径降解为 PFHxS 的化合物定义为 PFHxS 的相关化合物, 这其中也包括不同缔约方及国际组织提供的 PFHxS 潜在前体物清单^[55]。然而, 不能忽视的是, 目前相关研究大多仅从理论上推测这些前体物可能降解为 PFHxS, 针对于 PFHxS 相关化合物降解及转化的数据却十分匮乏。这也极大地限制了这些物质的管理与应用。

研究 PFASs 前体物的降解行为及机制, 识别其 PBT 性质和关键影响因素, 对这些物质的分类监管至关重要。随着研究的深入, 学者们已经在环境介质和生物体中发现了超过 1000 种新型 PFASs^[56-58]。然而, 它们当中有哪些物质具有潜在的 PBT 特性, 是否会对生态环境及人体健康造成毒性影响仍有待进一步研究。传统的毒性评估过程耗时太过漫长, 其所能提供的化学安全信息显然已无法满足及容纳快速增长的 PFASs 物质需求。其一, PFASs 的暴露对不同模式生物产生的毒性效应不尽相同, 难以对其逐一开展毒性测试。其二, 虽然基于某些生物模型开展毒性评价结果认为 PFASs 替代品被认为是安全无毒的。但它们是否能够通过非生物降解转变为具有 PBT 特性的 PFASs 仍有待进一步研究。如前文所述, 如若这些新型 PFASs 能够经过环境转化降解代谢为传统的 PFASs, 其即可视为传统 PFASs 在环境中的间接污染源, 并造成人类遭受到新型和传统 PFASs 的复合暴露^[59]。可见, 开展 PFASs 的转化研究, 明晰 PFASs 的降解转化行为及机制, 可为其毒性识别提供新思路。针对于毒性尚不够明确的新型 PFASs, 可通过鉴别其是否能够基于生物或非生物降解转化成具有明显毒性的降解产物(如 PFOA, PFOS 及 PFHxS 等), 进而对其毒理性质进行划分, 为后续相应的管控决策提供科学依据。这可以显著提高对新型 PFASs 的毒性评估效率, 进而缩短对这些物质的管控进程。因此, 笔者认为加强 PFASs 降解转化的研究是开展其毒性评价的有效补充, 有助于高效评估 PFASs 及其转化产物的毒性及其它 POPs 特性, 进而建立 PFASs 的优先管控清单。

3 PFASs 环境转化研究的前沿内容

关于 PFASs 环境转化的研究主要关注如何消除 PFASs, 其消除方法主要包括热解、化学氧化还原、光催化以及电催化氧化等。然而上述方法具有成本高、耗能大的缺点, 因此仅局限于在实验室开展, 难以在真实场地中实施应用^[60]。例如, 热解是可以将 PFASs 矿化的破坏性方法, 该方法可实现 PFASs 的有效消除; 高级热氧化也能够有效消除固态、液态及气态样品中的 PFASs。然而上述两种方法均需要在 > 700℃ 的条件才能将 PFASs 解热转化为氟化氢和其他无氟产品^[61], 加上热解过程也会伴随着副产物的产生, 造成潜在二次污染, 导致热降解工艺至今尚无法被大规模推广应用^[6]。电化学降解、超声波降解, 非热等离子体、高级氧化还原及生物降解等技术则无法解决天然或者工业条件下的 PFASs 矿化问题^[27]。迄今为止, 环境科学家们很少关注 PFASs 的自然降解转化行为, 尤其缺乏针对于 PFASs 在全生命周期的暴露与结局所涉及的代谢转化机制研究。因此, 笔者认为在 PFASs 管控尚未达成有效共识之前迫切需要加强

PFASs 环境转化研究, 同时提出以下 3 个重点研究方向。

a) 基于高分辨质谱的新型 PFASs 疑似靶向/非靶向筛查技术体系研究。环境中除了传统全氟烷基羧酸、磺酸盐等 PFASs, 同时存在大量新型 PFASs 以及未知的 PFASs^[56, 62]。基于总氟质量平衡的研究方法, 研究人员发现在环境样品和生物样品中仍有大量的未被鉴定的有机氟化合物, 其在环境和生物中的质量比分别约为 50%~99% 和 15%~99%^[63]。环境及机体中的新型 PFASs 不但成分复杂、性质相似, 其痕量赋存水平更使得对其进行准确性及定量成为挑战。基于高分辨质谱的疑似靶向及非靶向分析方法可以对未知化合物开展高准确度、高精密度的高通量筛查; 能够通过分析复杂化合物的同位素精细结构, 实现对环境转化产物及生物代谢物等小分子的解析, 进而鉴定环境中及机体内的新型未知 PFASs。然而, 非靶向筛查技术依赖于谱库提供分子结构信息, 加之目前不同数据库对新型未知全氟化合物的命名和报告方式尚不能够统一, 这在一定程度上阻碍了非靶向筛查技术对降解转化产物的准确筛查。有学者提出, 基于 PFASs 特定结构特征的替代分析技术(可萃取有机氟、总氟法及总氧化前驱体等)联合高分辨质谱技术, 有望推动非靶向筛查技术在 PFASs 环境转化研究中的应用^[64]。

b) 明晰 PFASs 在机体内的转运、积累、代谢和消除行为。我国对于 PFASs 类物质的研究起步较晚, 关于 PFASs 的人群暴露与健康风险研究相对有限。PFASs 在生物体内的累积代谢规律、暴露所致健康危害及其潜在分子机制等尚不明确^[25, 65-67]。PFASs 在人体内的富集消除能力直接影响其内暴露剂量及毒性效应, 开展 PFASs 体内代谢规律研究, 将有助于明晰 PFASs 人体内暴露的真实水平。一方面, 可以利用传统的实验方法, 即基于模式生物, 构建生理毒代动力学(PBTK)模型, 分析不同结构 PFASs 在生物体内的代谢规律、体内半衰期和生物累积性强弱。目前此方面研究已经取得一定的进展, 例如基于斑马鱼、虹鳟鱼、小鼠/大鼠等模式生物, 研究了 Cl-PFESAs、PFOS、PFOA 及 PFBS 等多种新型及传统 PFASs 单体在生物体内的转运、累积及消除行为。另有研究指出肝脏循环对 PFASs 在机体内的重吸收、分布及累积行为起着重要调节作用, 这为理解 PFAS 体内降解代谢机制提供了新视角^[48, 68], 也奠定了 PFASs 在生物体内降解代谢的基础数据。但上述研究不能确证其转化产物的降解代谢行为, 其研究结果也不能直接外推到人体, 导致 PFASs 在人体内的富集消除行为仍有待进一步明晰。另一方面, 关注典型地区 PFASs 的高暴露人群, 并以其暴露所致健康效应为引导, 结合相关临床健康指标, 运用机器学习、理论计算等手段, 建立基于化合物结构的 PFASs 生物累积性的高-中-低分类预测模型。上述基于实际暴露人群的体内代谢累积消除分析, 将为推动 PFASs 的内暴露机制研究提供重要的意义。与此同时, 结合 PFASs 内外暴露特征, 解析 PFASs 及其转化产物的生物学效应及结构基础, 系统评估 PFASs 及其转化产物的生物富集性、生物学毒性, 理解其 PBT 性质。目前, 针对于 PFASs 人体内暴露研究以普通人群为主, 主要检出单体为 PFOA、PFOS 及 F-53B 等, 其浓度水平为 ppb 级别。虽然, 基于普通人群的研究能够全面地提供 PFASs 内暴露的基础信息, 但各 PFASs 单体内暴露浓度相对于低, 跨越范围小, 难以筛查具有剂量效应关系的暴露标志物, 具有一定的局限性。已有研究指出我国氟化工厂工人体内 PFASs 的残留浓度高达 ppm 级别, 并且 PFASs 在工人、家属及普通人群体内具有递减的浓度梯度^[69]。基于此, 笔者提出以高暴露人群及相应环境中 PFASs 赋存特征的解析为切入点, 联合内外暴露, 结合理论计算研究手段, 构建分类低-中-高预测模型, 有望阐明 PFASs 在机体内的降解代谢行为。上述研究的完成可为 PFASs 的分类管控提供科学数据支撑。

c) 构建 PFASs 降解转化产物与人群不良健康结局之间关系的毒理学网络。一般而言, 污染物的致毒作用并不限于单一靶点或单一通路, 其诱导的健康危害效应更多是通过对一系列环环相扣且生物学功能各异的蛋白质/基因网络的整体扰动而实现^[70, 71]。因此, 对 PFASs 的生物学效应的探讨不仅要考虑其特异性结合的直接作用靶标, 同时还应当考虑 PFASs 对蛋白质网络、基因网络、代谢网络等多个生物网络的调节及影响。结合多组学(蛋白组学和基因组)研究手段学习并挖掘与 PFASs 暴露所致效应的作用通路相

关的蛋白和基因动态变化信息,让从分子微观层次解析 PFASs 暴露的特征图谱成为可能。另外,利用基于机器学习的“复杂网络”技术,构建污染物-生物靶标相互作用网络,识别与污染物相互作用的各个关键靶标间所形成的网络关系与生物效应,进而解析污染物的毒性作用通路及分子机制。在这些方面,已有少数学者开展了探索性研究。例如,利用“复杂网络”技术构建了 PFASs 与有效靶标蛋白/基因的相互作用网络,融合相应信号通路数据库和生物学功能,分析其可能参与的疾病并搭建化合物-靶标网络体系,指出 PFASs 暴露对肥胖、肝癌、糖尿病等疾病的发生发展有潜在影响^[72-73]。遗憾地是,上述研究仅针对于少数 PFASs 单体,且所关联的基因蛋白来源于数据库的搜索匹配,而并非基于真实暴露模式下所获得的人体健康数据。因此 PFASs 及其转化产物共暴露所致的潜在不良健康效应无法被所绘制的生物学网络完成反映出来。鉴于此,笔者提出以健康效应为引导,搭建 PFASs 内外暴露关联的桥梁,挖掘作用通路上关键基因蛋白,有助于构筑真实暴露条件下的 PFASs-生物靶标-毒性-健康效应的系统毒理学网络,这亦是评估 PFASs 潜在人体健康风险的前瞻性思路。

综上所述,鉴于 PFASs 的降解转化产物结构复杂、数量庞大,加之 PFASs 高暴露人群样品难以获得,使得上述三个研究方向内容的实施将具有极大挑战性。理论上,前两个研究内容的有效完成将能够推进第三个研究内容的顺利开展。即基于高分辨质谱的新型 PFASs 疑似靶向/非靶向筛查技术体系的构建是探究 PFASs 在生物体内的转化代谢规律的重要前提技术条件。在此基础上,解析高暴露人群特征暴露组图谱,进一步联合机器学习和生物模型研究手段,通过构建 PFASs 体内累积性预测模型和生理毒代毒效模型,研究 PFASs 进入机体后的分布和转化,确证 PFASs 体内消除富集规律。此外在获取差异化的暴露和效应生物标志物的基础上,考察其相应生物学功能,结合利用“复杂网络”技术,探索 PFASs 暴露所致不良健康结局的关键分子机制。这有望基于“污染识别—暴露过程—代谢机制—健康响应”这一 PFASs 全生命周期的环境暴露过程及结局,解析 PFASs 污染的健康危害这一关键科学问题。综上所述,加强 PFASs 的环境转化研究,是氟替代品分类和管理的重要策略,可为我国新污染物治理和履行国际公约提供科学数据支撑。

参考文献:

- [1] 周庆,张满成,卢宇飞,等.全氟类化合物的检测与治理研究进展[J].环境科学与技术,2008,31(7):44-52.
ZHOU Q,ZHANG M C,LU Y F,et al.Progress in detection and treatment of perfluorinated compounds[J].Environmental Science and Technology(China),2018,31(7):42-52.
- [2] KATARZYNA S K,SURMA M,CIELIK I.A review of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in terms of sources,applications,human exposure,dietary intake,toxicity,legal regulation,and methods of determination[J].Journal of Chemistry,2019,2019(6):1-20.
- [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 and Impacts,2020,22:2345-2373.
- [4] JOHANSSON J H,SALTER M E,NAVARRO J,et al.Global transport of perfluoroalkyl acids via sea spray aerosol[J].Environmental Science:Processes & Impacts,2019,21:635-649.
- [5] EVICH M G,DAVIS M J,MCCORD J P,et al.Per-and polyfluoroalkyl substances in the environment[J].Science,2022,375(6580):eabg9065.
- [6] 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.

- [7] ELLIS D A,DENKENBERGER K A,BURROW T E,et al.The use of ^{19}F NMR to interpret the structural properties of perfluorocarboxylate acids: a possible correlation with their environmental disposition[J].The Journal of Physical Chemistry A,2004,108 (46):10099-10106.
- [8] COLIN J,MCMURDO,DAVID A,et al.Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water--air transport of gaseous PFOA[J].Environmental Science and Technology,2008,42 (11):3969-3974.
- [9] 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.
- [10] 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.
- 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.
- [11] 刘琰,江秋枫,韩梅,等.红枫湖流域表层沉积物中全氟化合物的污染特征[J].环境科学研究,2015,28(4):517-523.
- LIU Y,JIANG Q F,HAN M,et al.Contamination profiles of perfluorinated substances in surface sediments of Hongfeng lake basin[J].Research of Environmental Sciences,2015,28(4):517-523.
- [12] CHEN C E,YANG Y Y,ZHAO J L,et al.Legacy and alternative per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the West River and North River,south China:occurrence,fate,spatio-temporal variations and potential sources[J].Chemosphere,2021,283:131301.
- [13] 张杰,赵璞君,夏星辉.河流不同分子量溶解性有机质结合态全氟化合物的分布特征[J].环境科学研究,2022.
- ZHANG J,ZHAO P J,XIA X H.Distribution of polyfluoroalkyl substances associated with different molecular weight dissolved organic matter in river[J].Research of Environmental Sciences,2022.
- [14] SHAN G,QIAN X,CHEN X,et al.Legacy and emerging per-and poly-fluoroalkyl substances in surface seawater from northwestern Pacific to Southern Ocean:evidences of current and historical release[J].Journal of Hazardous Materials,2021,411:125049.
- [15] MENG L Y,SONG B Y,ZHONG H F,et al.Legacy and emerging per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Bohai Sea and its inflow rivers[J].Environment International,2021,156:106735.
- [16] LI J,DEL VENTO S,SCHUSTER J,et al.Perfluorinated compounds in the Asian atmosphere[J].Environmental Science and Technology,2011,45 (17):7241-7248.
- [17] YU S,LIU W,XU Y,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.
- [18] LI J,HE J,NIU Z,et al.Legacy per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and alternatives (short-chain analogues,F-53B,GenX and FC-98) in residential soils of China:present implications of replacing legacy PFASs[J].Environment international,2020,135:105419.
- [19] YU W,LING W,YONG L,et al.Modulation of dietary fat on the toxicological effects in thymus and spleen in BALB/c mice exposed to perfluorooctane sulfonate [J].Toxicology Letters,2011,204(2-3):174-182.
- [20] CUI Q,PAN Y,WANG J,et al.Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in serum versus semen and their association with male reproductive hormones[J].Environmental Pollution,2020,266:115330.

- [21] PAN Y T,CUI Q Q,WANG J H,et al.Profiles of emerging and legacy per-/polyfluoroalkyl substances in matched serum and semen samples:new implications for human semen quality[J].Environmental Health Perspectives,2019,127 (12):127005-127005.
- [22] WEI W,ZHOU S,WU F,et al.Perfluoroalkyl substances exposure and risk of polycystic ovarian syndrome related infertility in Chinese women[J].Environmental Pollution,2019,247:824-831.
- [23] KIM H Y,KIM K N,SHIN C H,et al.The relationship between perfluoroalkyl substances concentrations and thyroid function in early childhood:a prospective cohort study[J].Thyroid,2020,30(11):1556-1565.
- [24] KHALIL N,CHEN A,LEE M,et al.Association of perfluoroalkyl substances,bone mineral density,and osteoporosis in the U.S.population in NHANES 2009–2010[J].Environmental Health Perspectives,2016,124 (1):81-87.
- [25] MA D,LU Y,LIANG Y,et al.A critical review on transplacental transfer of per- and polyfluoroalkyl substances:prenatal exposure levels,characteristics,and mechanisms[J].Environmental Science and Technology,2022,56 (10):6014-6026.
- [26] WANG M,LI Q,HOU M,et al.Inactivation of common airborne antigens by perfluoroalkyl chemicals modulates early life allergic asthma[J].Proceedings of the National Academy of Sciences,2021,118(24):e2011957118.
- [27] NZERIBE B N,CRIMI M,MEDEDOVIC THAGARD S,et al.Physico-chemical processes for the treatment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS):a review[J].Critical Reviews in Environmental Science and Technology,2019,49 (10):866-915.
- [28] CAROL F K,DAVID Q A,LINDA S B,et al.Scientific basis for managing PFAS as a chemical class[J].Environmental Science and Technology Letters,2020,7(8):532-543.
- [29] PAN Y,WANG J,YEUNG L,et al.Analysis of emerging per- and polyfluoroalkyl substances:Progress and current issues[J].TrAC Trends in Analytical Chemistry,2019,124:115481.
- [30] WANG X,YU N,QIAN Y,et al.Non-target and suspect screening of per- and polyfluoroalkyl substances in Chinese municipal wastewater treatment plants[J].Water Research,2020,183:115989.
- [31] LI J,CAO H,FENG H,et al.Evaluation of the estrogenic/antiestrogenic activities of perfluoroalkyl substances and their interactions with the human estrogen receptor by combining in vitro assays and in silico modeling[J].Environmental Science and Technology,2020,54(22):14514-14524.
- [32] BRENDDEL S,FETTER É,STAUDE C,et al.Short-chain perfluoroalkyl acids:environmental concerns and a regulatory strategy under REACH[J].Environmental Sciences Europe,2018,30(1):1-11.
- [33] GABRIEL M,JIN X.Analysis of F-53B,Gen-X,ADONA,and emerging fluoroalkyl ether substances in environmental and biomonitoring samples:A review[J].Trends in Environmental Analytical Chemistry,2019,23:e00066.
- [34] LAI T T,EKEN Y,WILSON A K.Binding of per-and polyfluoroalkyl substances to the human pregnane X receptor[J].Environmental Science and Technology,2020,54(24):15986-15995.
- [35] CORDNER A,GOLDENMAN G,BIRNBAUM L S,et al.The true cost of PFAS and the benefits of acting now[J].Environmental Science and Technology,2021,55(14):9630-9633.
- [36] COUSINS I T,DEWITT J C,GLÜGE J,et al.The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class[J].Environmental Science:Processes & Impacts,2020,22(12):2307-2312.
- [37] Wood Environment & Infrastructure Solutions UK Limited.2020.Socio-Economic Assessment of the US Fluoropolymer Industry-Executive Summary.<https://fluoropolymerpartnership.com/wpcontent/uploads/2020/03/Socio-Economic-Assessment-of-the-USFluoropolymer-Industry-Executive-Summary.pdf>.2021.

- [38] LU Y, LIANG Y, ZHOU Z, et al. Possible fluorinated alternatives of PFOS and PFOA: ready to go? [J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(24): 14091-14092.
- [39] PESCHKA M, FICHTNER N, HIERSE W, et al. Synthesis and analytical follow-up of the mineralization of a new fluorosurfactant prototype [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1534-1540.
- [40] BANERJEE S, SCHMIDT J, TALMON Y, et al. A degradable fluorinated surfactant for emulsion polymerization of vinylidene fluoride [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(81): 11399-11402.
- [41] HUANG S and JAFFE P. Defluorination of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by *Acidimicrobium* sp. Strain A6 [J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53 (19): 11410-11419.
- [42] GOLD S C, WAGNER W E. Filling gaps in science exposes gaps in chemical regulation [J]. *Science*, 2020, 368(6495): 1066-1068.
- [43] MING Z Z, DIBYENDU S, BISWAS J K, et al. Biodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344: 126223.
- [44] ZHANG L, REN X M, WAN B, et al. Structure-dependent binding and activation of perfluorinated compounds on human peroxisome proliferator-activated receptor γ [J]. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2014, 279(3): 275-283.
- [45] HEKSTER F M, LAANE R W, VOOGT P D. Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2003, 179: 99-121.
- [46] WALLINGTON M D, HURLEY M D, XIA J, et al. Formation of $C_7F_{15}COOH$ (PFOA) and Other Perfluorocarboxylic Acids during the Atmospheric Oxidation of 8:2 Fluorotelomer Alcohol [J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40 (3): 924-930.
- [47] D'EON J and CMABURY S A. Exploring indirect sources of human exposure to perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs): evaluating uptake, elimination, and biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in the rat [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2011, 119(3): 344-350.
- [48] YI S, ZHU L, MABURY S A. First report on in vivo pharmacokinetics and biotransformation of chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonates in rainbow trout [J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 54 (1): 345-354.
- [49] ATEIA M, MAROLI A, THARAYIL N, et al. The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review [J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 866-882.
- [50] LEE Y J, CHOI S Y, YANG J H. PFHxS induces apoptosis of neuronal cells via ERK1/2-mediated pathway [J]. *Chemosphere*, 2014, 94: 121-127.
- [51] BUTENHOFF J L, CHANG S C, EHRESMAN D J, et al. Evaluation of potential reproductive and developmental toxicity of potassium perfluorohexane sulfonate in Sprague Dawley rats [J]. *Reproductive Toxicology*, 2009, 27(3-4): 331-341.
- [52] DAS K P, WOOD C R, LIN M T, et al. Perfluoroalkyl acids-induced liver steatosis: effects on genes controlling lipid homeostasis [J]. *Toxicology*, 2017, 378: 37-52.
- [53] KNIGHT E R, BRÄUNIG J, JANIK L J, et al. An investigation into the long-term binding and uptake of PFOS, PFOA and PFHxS in soil-plant systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124065.
- [54] ECHA. Inclusion of substances of very high concern in the Candidate List for eventual inclusion in Annex. <https://echa.europa.eu/documents/10162/c11b5b68-67f4-8044-53a6-26759a106c80>, 2017.
- [55] UNEP. Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds. 2021, <http://www.pops.int/Portals/0/download.aspx?d=UNEP-POPS-POPRC.15-POPRC-15-1.English.pdf>.

- [56] BARRETT H, DU X, HOUE M, et al. Suspect and nontarget screening revealed class-specific temporal trends (2000–2017) of poly- and perfluoroalkyl substances in St. Lawrence beluga whales[J]. *Environmental Science and Technology*, 2021, 55(3):1659-1671.
- [57] PAN Y, ZHANG H, CUI Q, et al. First report on the occurrence and bioaccumulation of hexafluoropropylene oxide trimer acid: an emerging concern[J]. *Environmental Science and Technology*, 2017, 51(17):9553-9560.
- [58] YANG D, HAN J, HALL D R, et al. Nontarget screening of per- and polyfluoroalkyl substances binding to human liver fatty acid binding protein[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(9):5676-5686.
- [59] 李忠民, 郭良宏. 氟调醇的环境污染与毒理学研究[J]. *化学进展*, 2016, 28(7):993-1005.
- LI Z M, GUO L H. Understanding environmental pollutant and toxicity of FTOHs[J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28(7):993-1005
- [60] REZA M and LALANTHA S. A review of the emerging treatment technologies for PFAS contaminated soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 255:109896.
- [61] RAYNE S and KAYA F. Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods[J]. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2009, 44 (12):1145-1199.
- [62] SPAAN K M, VAN N C, PLASSMANN M M, et al. Fluorine mass balance and suspect screening in marine mammals from the northern hemisphere[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(7):4046-4058.
- [63] WASHINGTON J W, ROSAL C G, MCCORD J P, et al. Nontargeted mass-spectral detection of chloroperfluoropolyether carboxylates in New Jersey soils[J]. *Science*, 2020, 368(6495):1103-1107.
- [64] MCDONOUGH C A, LI W, BISCHEL H N, et al. Widening the Lens on PFASs: Direct Human Exposure to Perfluoroalkyl Acid Precursors (pre-PFAAs)[J]. *Environmental Science and Technology*, 2022, 56(10):6004-6013.
- [65] SHENG N, WANG J, GUO Y, et al. Interactions of Perfluorooctanesulfonate and 6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonate with human serum albumin: a comparative study[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2020, 33(6):1478-1486.
- [66] CAO H, ZHOU Z, WANG L, et al. Screening of potential PFOS alternatives to decrease liver bioaccumulation: experimental and computational approaches[J]. *Environmental Science and Technology*, 2019, 53(5):2811-2819.
- [67] KUMMU M, SIEPPI E, KOPONEN J, et al. Organic anion transporter 4 (OAT 4) modifies placental transfer of perfluorinated alkyl acids PFOS and PFOA in human placental ex vivo perfusion system[J]. *Placenta*, 2015, 36(10):1185-1191.
- [68] CAO H, ZHOU Z, HU Z, et al. Effect of Enterohepatic Circulation on the Accumulation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Evidence from Experimental and Computational Studies[J]. *Environmental Science and Technology*, 2022, 56 (5):3214-3224.
- [69] WANG Y, FU J, WANG T, et al. Distribution of perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals in the ambient environment around a manufacturing facility in China[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44 (21):8062-8067.
- [70] QIU Z, QU K, LUAN F, et al. Binding specificities of estrogen receptor with perfluorinated compounds: A cross species comparison[J]. *Environment International*, 2019, 134:105284.
- [71] STURLA S J, BOOBIS A R, FITZGERALD R E, et al. Systems toxicology: from basic research to risk assessment[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2014, 27(3):314-329.

- [72] 田芳.复杂网络用于典型环境内分泌干扰物毒性通路的研究[D].兰州:兰州大学.
- [73] LIU X,ZHU Y,LIU T,et al.Exploring toxicity of perfluorinated compounds through complex network and pathway modeling[J].Journal of Biomolecular Structure and Dynamics,2020,38(9):2604-2612.

最新录用