

水源与饮用水保障

吴胜念, 董慧峪, 付蔚, 等. 长江流域饮用水中全氟和多氟烷基化合物的污染特征及人体健康风险评估 [J]. 净水技术, 2025, 44(1): 45-54.

WU S N, DONG H Y, FU W, et al. Pollution characteristics and human health risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in drinking water in the Yangtze River Basin [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(1): 45-54.

长江流域饮用水中全氟和多氟烷基化合物的污染特征及人体健康风险评估

吴胜念^{1,2}, 董慧峪^{2,3,*}, 付蔚^{2,4}, 章丽萍¹, 许谦⁵, 强志民^{2,3}

(1. 中国矿业大学<北京>化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 饮用水科学与技术重点实验室, 北京 100085; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 5. 广西绿城水务股份有限公司, 广西南宁 530029)

摘要 全氟和多氟烷基化合物(PFASs)因其被广泛应用且具有环境持久性, 会对人体健康造成潜在威胁, 已成为全球范围内环境与健康研究的重点对象。【目的】 鉴于长江流域作为中国经济命脉与人口密集区, 其饮用水安全直接关系到广大民众健康与生态安全。因此, 为探究长江流域饮用水中 PFASs 的污染特征、来源及其对人体造成的潜在风险, 研究以长江流域沿线城市的饮用水为研究对象, 共采集 18 个水体样品, 其中上、中、下游样品个数分别为 3、4、11 个。【方法】 采用超高效液相色谱-三重四极杆质谱对饮用水中 PFASs 的种类、浓度进行测定; 使用层次聚类法对 PFASs 的来源进行解析; 最后利用风险比评估了研究区饮用水中 PFASs 对人体健康造成的风险。【结果】 结果表明, 长江流域饮用水中共检出 8 种 PFASs, 总 PFASs 质量浓度为 1.2~67.9 ng/L, 其中 PFASs 总体质量浓度在长江上、中游的饮用水中不超过 15 ng/L。PFASs 在长江下游的污染程度比上、中游高, 主要污染物为全氟丁烷磺酸(PFBS)和全氟辛酸(PFOA)。PFASs 来源解析表明全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)和 PFOA 来源于食品包装材料, 而全氟己烷磺酸(PFHxS)和 PFBS 则来源于周边的纺织厂、造纸厂等。【结论】 人体健康风险评估表明, 长江流域饮用水中 PFASs 对各年龄段人群健康造成的风险处于可接受水平, 短期内对人体健康造成的风险不明显, 但对于长期接触含有 PFASs 的饮用水可能带来的风险仍需深入研究。

关键词 长江流域 全氟和多氟烷基化合物 污染特征 来源解析 人体健康风险评估

中图分类号: TU991 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)01-0045-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.01.006

Pollution Characteristics and Human Health Risk Assessment of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water in the Yangtze River Basin

WU Shengnian^{1,2}, DONG Huiyu^{2,3,*}, FU Wei^{2,4}, ZHANG Liping¹, XU Qian⁵, QIANG Zhimin^{2,3}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology-Beijing, Beijing 100083, China;
2. Key Laboratory of Drinking Water Science and Technology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China;
5. Guangxi Nanning Water Co., Ltd., Nanning 530029, China)

[收稿日期] 2023-09-18

[基金项目] 中国科学院战略性先导科技专项(XDB0750400); 国家自然科学基金项目(52070184, 52270012, 52470018); 国家重点研发计划项目(2021YFC3200904, 2022YFC3203705-01); 南宁市科学研究与技术开发计划(ZC20223238)

[作者简介] 吴胜念(1994—), 女, 博士, 研究方向为水中消毒副产物与微污染物识别, E-mail: 17692085843@163.com。

[通信作者] 董慧峪(1983—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为水质深度净化与消毒, E-mail: hydong@cees.ac.cn。

Abstract Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) have become a global focus of environmental and health research due to their widespread applications, environmental persistence, and potential threats to human health. [**Objective**] Given the Yangtze River Basin's significance as China's economic lifeline and a densely populated area, the safety of its drinking water is directly linked to public health and ecological security. This study aims to investigate the pollution characteristics, sources, and potential human health risks of PFASs in drinking water along the Yangtze River Basin. A total of 18 water samples were collected from cities along the river, including 3 from upstream, 4 from midstream, and 11 from downstream. [**Methods**] Ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry was used to measure the types and concentrations of PFASs in drinking water. Hierarchical cluster analysis was applied to identify PFAS sources, and a risk quotient method was used to assess the potential health risks of PFASs to humans in the study area. [**Results**] The results revealed that eight types of PFASs were detected in the drinking water of the Yangtze River Basin, with total PFASs concentrations ranging from 1.2 ng/L to 67.9 ng/L. The total PFASs mass concentrations in the upstream and midstream drinking water did not exceed 15 ng/L. PFAS pollution was more severe in the downstream areas, primarily attributed to perfluorobutane sulfonate (PFBS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). Source analysis indicated that perfluoropentanoic acid (PFPeA), perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluoroheptanoic acid (PFHpA), and PFOA originated from food packaging materials, while perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS) and PFBS were linked to nearby textile and paper manufacturing facilities. [**Conclusion**] Human health risk assessments show that PFASs in drinking water from the Yangtze River Basin pose acceptable risks to all age groups, with no significant short-term health effects. However, the potential risks associated with long-term exposure to PFASs-contaminated drinking water warrant further investigation.

Keywords Yangtze River Basin per- and polyfluoroalkyl substances pollution characteristics source analysis human health risk assessment

全氟和多氟烷基化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一种新型的持久性有机污染物,由于其具有较好的化学稳定性和防水防油性,可作为表面活性剂、润滑剂、消防泡沫等被广泛使用^[1-2]。但由于PFASs在水环境中易流动、极难降解且具有生物累积性,从而导致其在全球范围内广泛存在^[3]。研究^[4]表明,虽然人类可通过食物、空气、炊具等接触到PFASs,但饮用水仍为人类接触PFASs的主要途径,人类若长期暴露于PFASs环境下容易对肝功能、生殖及发育功能造成影响。因此,为了减少人类接触PFASs,各国制定了相关法规:2020年,欧盟委员会发布的《化学品可持续发展战略》表明将逐步禁止使用PFASs;2022年,美国国家环境保护局针对饮用水中全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟(2-甲基-3-氧杂己酸)铵(GenX)和全氟丁烷磺酸(PFBS)的质量浓度提出了新的健康咨询水平,分别为0.004、0.02、10 ng/L和2 000 ng/L;2023年,我国新实施的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中规定了PFOA和PFOS的限值,分别为0.000 08 mg/L和0.000 04 mg/L。

目前国外研究都集中在PFOA和PFOS对健康的影响上^[5],一旦被人类摄取,极易存在于血液和

器官内且非常难降解,如西弗吉尼亚州的帕克思堡的饮用水受到来自周边工厂排放的PFOA的污染,以至于附近居民血清中PFOA的水平比美国一般人群高出500%^[6];德国绍尔兰地区人群血浆中PFOA浓度的升高与饮用水消耗呈正相关^[7]。我国对于饮用水中PFASs研究较少,主要集中于地下水、地表水及其处理工艺方面^[8-11]。目前我国对饮用水中PFASs的研究范围较小,多为工业或经济较发达的城市而缺少大范围流域的调研。Zhou等^[12]发现,上海孕妇血清中PFASs浓度与饮用PFASs含量较低的瓶装水有关;Liu等^[13]研究发现,钱塘江流域的饮用水中PFASs质量浓度为9.5~175.3 ng/L,处于中高污染水平,短期内不会对当地居民的健康构成威胁。据统计,长江流域常住人口达45 697.2万,为我国七大流域之首。因此,探究长江流域沿线城市饮用水中PFASs的分布特征及对人体造成的健康风险是非常有必要的。

本研究以长江流域18个城市作为研究对象,采用固相萃取作为前处理方法,超高效液相色谱-三重四极杆串联质谱作为分析技术对饮用水中22种PFASs进行检测,对其污染水平、分布特征及对人体造成的健康风险进行探究,为该流域饮用水处理提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2023年2月,在长江流域沿线城市设置了18

个采样点(图1),其中 $C_1 \sim C_3$ 号采样点分布在长江上游, $C_4 \sim C_7$ 号采样点分布在长江中游, $C_8 \sim C_{18}$ 号采样点分布在长江下游。

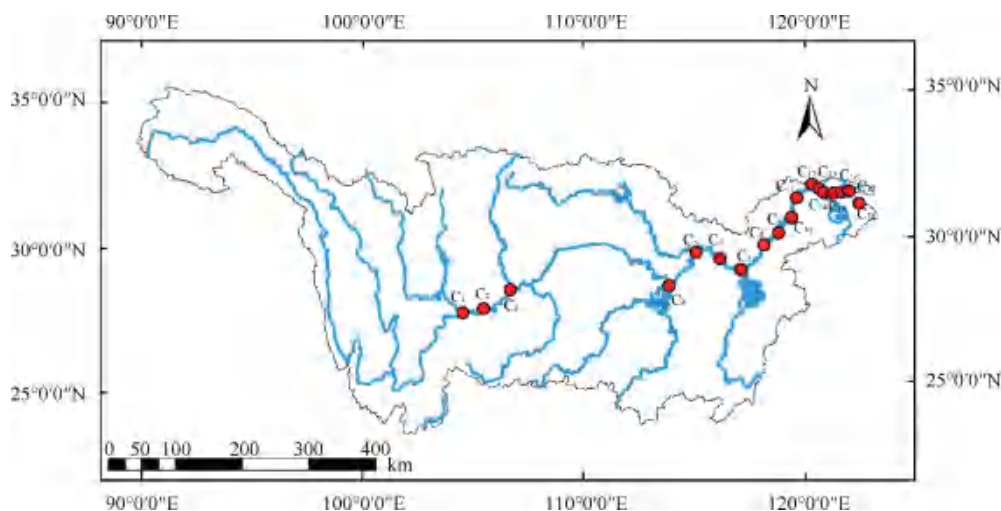


图1 长江流域饮用水采样点位

Fig. 1 Drinking Water Sampling Points in the Yangtze River Basin

使用1 L聚乙烯瓶收集各采样点家庭厨房龙头水。取样前,用超纯水清洗取样瓶3次,以保证准确性。采样后,将所有样品避光且在4℃冷藏的条件下运回实验室,并在7 d内完成水样的前处理操作。

1.2 试剂与材料

标准品:全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、PFOA、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一酸(PFUnDA)、全氟十二酸(PFDoDA)、全氟十三酸(PFTriDA)、全氟十四酸(PFTDA)、全氟十六酸(PFHxDA)、全氟十八酸(PFOcDA)、PFBS、全氟己烷磺酸(PFHxS)、PFOS、全氟癸烷磺酸(PFDS)、GenX、4,8-二氧杂-3 H-全氟壬酸铵(ADONA)、6:2 氟调磺酸(6:2 FTSA)、6:2 氯化多氟烷基醚磺酸盐(6:2 Cl-PFESA)、8:2 氯化多氟烷基醚磺酸盐(8:2 Cl-PFESA),以上标准品均购自天津阿尔塔科技有限公司。

试剂:甲醇(色谱纯,Fisher)、浓硫酸(分析纯,沪试)、浓盐酸(分析纯,沪试)和乙二胺四乙酸二钠(国药集团)。

其他材料:玻璃纤维滤膜(Whatman, 1 μm)、HLB固相萃取柱[Waters, 6 mL/(500 mg)]、固相萃取装置(Waters)、干式氮吹仪(LC-DCY-24C)、涡旋振荡器(Vortex Mixer QL-866)、超纯水仪(Milli-Q

A10)和pH计(FiveEasy)。

1.3 样品处理及试验分析方法

(1)样品预处理

将1 L水样通过孔径为1 μm的玻璃纤维滤膜,然后用40%的浓硫酸将水样的pH值调节到2~3,并加入2.5 mL乙二胺四乙酸二钠(0.2 mol/L)以去除金属离子的干扰。然后用固相萃取柱将水样中的PFASs进行富集。具体操作步骤如下:先后加入5 mL甲醇、5 mL 1:23盐酸溶液和5 mL超纯水对柱子进行活化。活化后,将水样以5 mL/min的流速通过柱子,然后用5 mL 5%甲醇和超纯水冲洗柱子以洗去杂质。再真空干燥30 min以去除残留的水分。使用10 mL甲醇将PFASs从柱子上洗脱下来,并收集在玻璃管中,在温和的氮气流下将甲醇全部挥发,加入0.4 mL甲醇和0.6 mL超纯水涡旋振荡30 s,使PFASs重新溶解。最后将溶液全部吸出过0.45 μm滤膜并转移至1.5 mL液相小瓶中于-20℃条件下保存,直至分析。

(2)仪器分析方法

22种PFASs采用超高效液相色谱-三重四极杆质谱进行分析,色谱柱型号为ACQUITY BEH C_{18} 。具体操作参数如下:离子源为ESI源,电离模式为正离子模式,离子源温度为150℃;毛细管电压为3.0 kV;锥形反吹气体流量为50 L/h;脱溶剂气体温度

和流速分别为 500 ℃ 和 900 L/h;监测模式为多反应监测模式(MRM),通过各自的母离子和反应最强烈的碎片离子以及保留时间来鉴定 PFASs。

(3) 质量控制及质量保证

为保证数据的可靠性,试验过程中设置场地空白、运输空白及程序空白,所有空白样品均未超过定

量限。分析标准偏差均在允许范围内($\pm 20\%$)。22 种 PFASs 在 5 ng/L 质量浓度水平的加标回收率为 76.2%~115.7%,标准曲线梯度质量浓度为 1、5、10、50、100 ng/L,线性相关系数(r^2)均大于 0.99。具体 PFASs 的质谱参数、回收率、检出限和定量限如表 1 所示。

表 1 PFASs 检测的质谱参数、回收率和检测限

Tab. 1 Mass Spectrometry Parameters, Recovery Rates and Detection Limits for PFASs Determination

化合物	CAS 号	分子式	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	回收率	检出限/(ng·L ⁻¹)	定量限/(ng·L ⁻¹)
PFBA	375-22-4	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH	213.1	168.9	103.7%	0.010	0.034
PFPeA	2706-90-3	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH	263.1	219.1	95.2%	0.005	0.015
PFHxA	307-24-4	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH	313.1	269.0	76.2%	0.056	0.185
PFHpA	375-85-9	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH	363.1	319.0	94.1%	0.005	0.018
PFOA	355-67-1	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	413.2	369.1	103.4%	0.007	0.025
PFNA	375-95-1	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH	463.1	219.0	94.9%	0.034	0.114
PFDA	335-76-2	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH	513.2	469.0	85.4%	0.007	0.095
PFUnDA	2058-94-8	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH	563.2	519.0	88.4%	0.010	0.034
PFDODA	307-55-1	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH	613.2	569.0	99.8%	0.012	0.040
PFTriDA	72629-94-8	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ COOH	622.8	619.0	106.0%	0.019	0.042
PFTDA	376-06-7	CF ₃ (CF ₂) ₁₂ COOH	712.9	669.0	104.2%	0.027	0.090
PFHxDA	67905-19-5	CF ₃ (CF ₂) ₁₄ COOH	812.9	768.9	99.2%	0.069	0.231
PFOcDA	16517-11-6	CF ₃ (CF ₂) ₁₆ COOH	912.9	869.1	96.4%	0.053	0.178
PFBS	375-73-5	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H	299.1	99.0	85.6%	0.761	2.538
PFHxS	355-46-4	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H	398.8	99.0	103.3%	0.026	0.086
PFOS	1763-23-1	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H	499.1	99.0	95.5%	0.029	0.095
PFDS	335-77-3	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ H	599.1	80.0	77.6%	0.131	0.438
GenX	62037-80-3	C ₆ H ₄ F ₁₁ NO ₃	285.0	169.0	102.7%	0.023	0.077
ADONA	958445-44-8	C ₇ H ₅ F ₁₂ NO ₄	377.0	251.0	100.8%	0.013	0.043
6:2 FTSA	27619-97-2	C ₈ H ₅ F ₁₃ SO ₃	427.0	407.0	115.7%	0.027	0.088
6:2 Cl-PFESA	73606-19-6	C ₈ ClF ₁₆ KO ₄ S	530.8	350.9	109.6%	0.020	0.066
8:2 Cl-PFESA	83329-89-9	C ₁₀ ClF ₂₀ KO ₄ S	630.7	450.9	104.5%	0.012	0.042

1.4 人体健康风险评估

使用计算风险比评估饮用水中 PFASs 对人体造成的健康风险,风险比的计算如式(1)。

$$H_R = E_{DI} / A_{DI} \quad (1)$$

其中: H_R ——风险比;

E_{DI} ——人体每日从饮用水中摄入 PFASs 的量,ng/(kg·d);

A_{DI} ——每日可接受的摄入量,ng/(kg·d)。

表 2 中所涉及到 6 种 PFASs 的 A_{DI} 均来源于 Schwanz 等^[14]之前的研究。 $H_R > 1$,表明对人体造成的健康风险是不可接受的; $H_R \leq 1$,表明对人体造成的健康风险是可接受的。

E_{DI} 是根据我国生态环境部发布的《中国人群暴露参数手册》进行计算的^[15-16],计算如式(2)。

$$E_{DI} = (C_{PFASs} I_R E_F E_D) / (B_W A_T) \quad (2)$$

其中: C_{PFASs} ——水样中检测到 PFASs 的质量浓

度,ng/L;
 I_R ——人群每日饮用水摄入量,L/d;
 E_F ——暴露频率,d/a;
 E_D ——暴露持续时间,a;
 B_W ——体重,kg;
 A_T ——平均暴露时间,d。

表 2 PFASs 的 A_{DI} 值
 Tab. 2 A_{DI} Value of PFASs

污染物	$A_{DI}/[ng \cdot (kg \cdot d)^{-1}]$
PFPeA	6 400
PFBS	500 000
PFHxA	100 000
PFHpX	100 000
PFHxS	5 000
PFOS	1 500

然而由于 I_R 和 B_W 这 2 个输入参数均具有不确定性和可变性,若单纯使用平均值可能会导致错误的风险评估。为排除由于输入参数变化所引起的误差,本研究利用 Crystal Ball 进行了 10 000 次迭代的蒙特卡洛模拟分析,尽可能保证评估的准确性。根据现有的统计参数, I_R 和 E_D 均选择了三角分布, B_W 选择了正态分布, E_F 和 A_T 分别采用单点值 70 和 25 550 作为模型输入。

2 结果与讨论

2.1 饮用水中 PFASs 的污染特征

对整个长江流域沿线城市饮用水中 22 种 PFASs 进行检测,其中有 8 种至少检测到 2 次,检出率为 11% ~ 100%。在所有样品中均未检测到 PFBA、PFNA、PFDA、PFUnDA、PFDoDA、PFTriDA、PFTDA、PFHxDA、PFOcDA、ADONA、6 : 2 FTSA、6 : 2 Cl-PFESA 和 8 : 2 Cl-PFESA,因此,后续不对这 13 种污染物进行讨论。

长江流域饮用水中总 PFASs 质量浓度为 1.2 ~ 67.9 ng/L (中位值为 34.35 ng/L),各组分的浓度变化如图 2 所示。各污染物质量浓度中位值表现为 PFBS (27.2 ng/L) > PFOA (3.1 ng/L) > PFHxA (1.1 ng/L) > GenX (0.9 ng/L) > PFHxS (0.6 ng/L) > PFPeA (0.55 ng/L) > PFOS (0.35 ng/L) > PFHpA (0.15 ng/L)。PFHxA 和 PFBS 的检出率分别为 100% 和 83%。长江下游饮用水中 PFASs 浓度普遍比上中游高,可能是由于下游经济发达,存在较多的

化工企业从而产生大量 PFASs。与其他各地饮用水中 PFASs 相比 (表 3),长江流域饮用水中仅有 PFBS 的浓度处于较高水平,而其他 PFASs 污染浓度均处于较低水平。PFOA 和 PFOS 浓度较低可能是我国响应国际号召,对这 2 种物质进行了严格的生产及进出口管控,其生产量和排放量大大降低。PFOA 和 PFOS 的管控措施愈加严格,具有替代作用的短链 PFASs 使用也愈加频繁。因此,短链 PFASs 的浓度虽然与国外相比较低,但与之前国内研究^[17]相比是有所增加的。

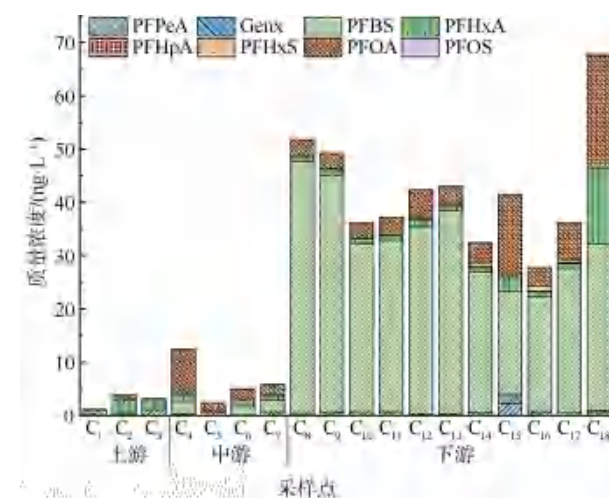


图 2 长江流域饮用水中 PFASs 的浓度水平及组成特征
 Fig. 2 Concentration Levels and Composition Characteristics of PFASs in Drinking Water in the Yangtze River Basin

根据检出率和浓度来看,PFBS 为长江流域饮用水中主要的 PFAS (质量浓度为 0.7 ~ 47.2 ng/L),其对下游的污染尤为严重。2009 年,PFOS 及其衍生物被列入国际斯德哥尔摩公约,受公约管控,因此,生物积累性较低且半衰期较短的 PFBS 等短链 PFASs 作为 PFOS 的替代品被大量使用。PFBS 在下游饮用水中的污染程度远远高于上中游,可能是由于长江下游是经济较为发达地区,其人口密度和人类活动都较高,工业活动也较频繁,PFBS 的使用量和排放量相对于上中游来说较大。

各采样点的 PFASs 的组成特征如图 3 所示,长江上游的 PFASs 污染并不严重,总 PFASs 质量浓度为 1.2 ~ 3.9 ng/L,主要污染来源是 PFPeA 和 PFHxA。相较于上游而言,长江中游的 PFASs 的污染略有增加,总 PFASs 的质量浓度在 2.4 ~ 12.5 ng/L,主要污染来源是 PFOA,水样中 PFASs 浓度的升高可能与附近的大型工业园区有关。长江下游 PFASs

表 3 世界各地饮用水 PFASs 的浓度
Tab. 3 Concentration of PFASs in Drinking Water Worldwide

地点	PFBA/ (ng·L ⁻¹)	PFPeA/ (ng·L ⁻¹)	PFHxA/ (ng·L ⁻¹)	PFHpA/ (ng·L ⁻¹)	PFOA/ (ng·L ⁻¹)	PFNA/ (ng·L ⁻¹)	PFDA/ (ng·L ⁻¹)	PFUnDA/ (ng·L ⁻¹)	PFDoDA/ (ng·L ⁻¹)	PFHxDA/ (ng·L ⁻¹)	PFBS/ (ng·L ⁻¹)	PFHKS/ (ng·L ⁻¹)	PFOS/ (ng·L ⁻¹)	PFDS/ (ng·L ⁻¹)	参考文献
挪威	-	-	0.78	0.76	2.50	<0.22	1.00	0.35	<0.22	-	-	0.15	0.23	-	[18]
加泰罗尼亚	1.09	0.61	0.86	1.08	2.40	1.23	0.46	0.31	0.06	-	-	0.40	1.81	ND	[19]
巴西	-	-	9.60	17.00	16.00	15.00	16.00	-	-	3.10	4.40	ND	16.00	ND	
法国	-	-	6.30	22.00	13.00	ND	12.00	-	-	2.60	6.80	ND	20.61	9.10	[14]
西班牙	-	-	36.00	19.00	14.00	19.00	18.00	-	-	2.60	11.00	ND	40.00	ND	
法罗群岛	0.82	<0.04	0.08	0.22	0.25	0.17	0.03	0.03	-	-	<0.02	0.05	-	-	[20]
韩国	2.02	1.81	11.70	4.85	12.9	2.66	1.19	0.02	0.05	-	0.80	0.79	2.62	ND	[21]
德国	0.40	1.20	0.90	9.20	1.30	<0.03	<0.19	-	-	-	<0.11	<0.06	0.40	-	[22]
荷兰	ND	2.70	5.20	1.90	5.70	<0.13	<0.09	-	-	-	19.00	1.3	0.40	-	[23]
卡库姆	-	0.05	ND	0.02	107.00	-	ND	-	-	-	-	-	89.70	-	[24]
达博亚斯	-	0.05	0.04	ND	103.00	-	0.04	-	-	-	-	-	97.50	-	
阿姆斯特丹	15.00	2.40	2.30	1.20	3.70	0.08	<0.04	-	-	-	16.00	0.55	<0.30	-	[25]
日本	-	-	4.40	9.53	10.74	2.74	8.84	0.28	-	-	-	-	-	-	[26]
中国 ^a	-	0.55	1.10	0.15	3.10	-	-	-	-	-	27.20	0.60	0.35	-	本研究

注:^a表示中国 18 个城市污染物的中位值;ND 表示低于检出限,-表示未检测该物质。

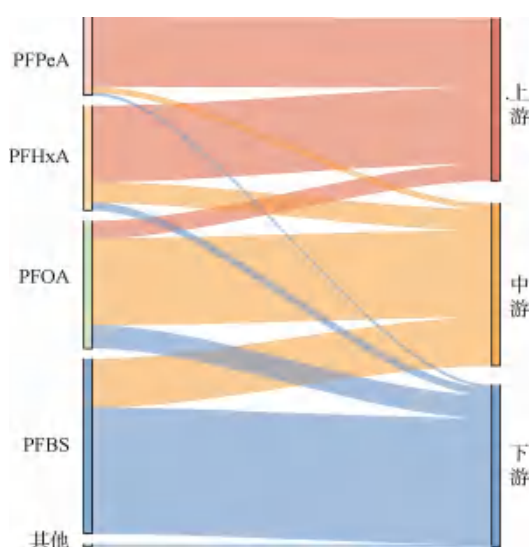


图3 长江流域上中下游 PFASs 的贡献程度

Fig. 3 Contribution of PFASs in Upstream,

Midstream and Downstream of the Yangtze River Basin

最为严重,总 PFASs 的质量浓度为 27.8~67.9 ng/L,主要污染来源是 PFBS,PFBS 可用作表面活性剂、电子产品中的表面涂层或防火材料,长江下游的制造业、电子信息产业、能源化工产业等工业园区非常密集,增加了 PFBS 的使用量及排放量。PFBS 具有强流动性^[27-29],因此,需更加关注其在饮用水中的分

布及对人体的潜在毒性。总体来看,即使是同一流域,不同水域(如上、中、下游)饮用水中的 PFASs 种类及主要污染物也不相同,这可能与各水域段的环境特征及人类活动有关。

2.2 饮用水中 PFASs 的来源

使用层次聚类法分析收集到的水样时,PFOS 和 GenX 的检出率较低,均为 11.11%。因此,这 2 种物质不参与分析。基于均值联动法和与 Pearson 距离的相似度量,绘制了聚类热图(图 4),热图中的颜色代表 $\log_{10}[c(\text{PFASs})]$ 的值,如图例颜色所示。从污染物来源来说,本研究饮用水中的 PFASs 主要有 2 个不同来源,PFPeA、PFHxA、PFHpA 和 PFOA 为同一来源,这 4 种物质可能来源于食品包装材料,并且 PFPeA、PFHxA、PFHpA 可能是由水合电子攻击 PFOA 的碳氟键(C—F)后生成的^[30]; PFHxS 和 PFBS 为另一来源,可能来源于周边的纺织厂、造纸厂等,而这些物质传统的处理工艺无法完全去除。

从城市处理工艺来说, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_{15} 和 C_{18} 采样点中这 9 个城市水厂以传统处理工艺为主。以往的研究^[31]表明,由于 PFASs 具有较强的亲水性,传统水处理工艺(如混凝、沉淀、过滤、

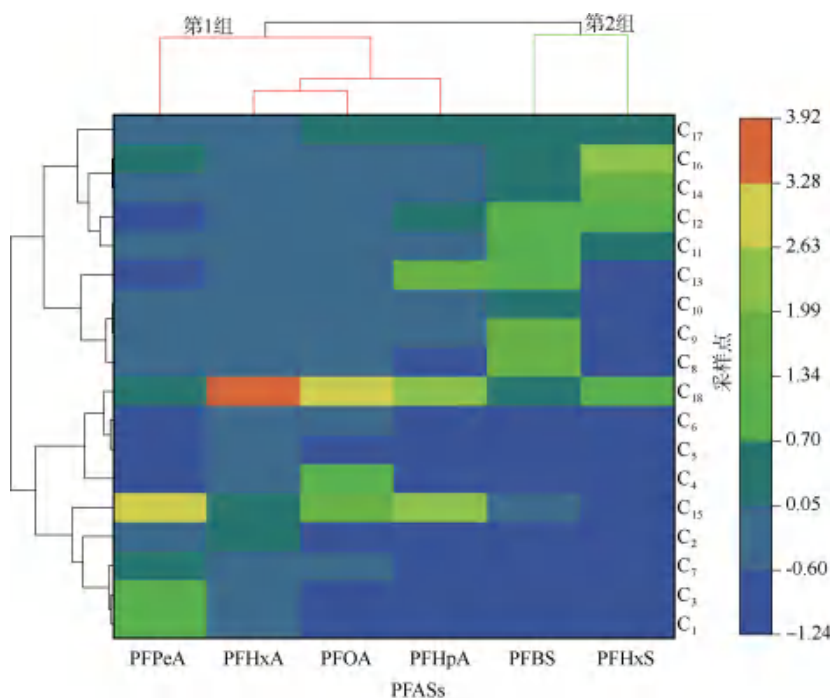


图4 长江流域饮用水中 PFASs 的聚类分析热图

Fig. 4 Cluster Analysis Heatmap of PFASs in Drinking Water in the Yangtze River Basin

消毒)对 PFASs 的去除效果极低,推测这几个城市 PFASs 的分布不存在明显差异。 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{14} 、 C_{16} 和 C_{17} 采样点 9 个城市饮用水中 PFASs 的分布特征具有一定相似性,推测可能的原因之一是这几个城市均在长江下游且水厂处理工艺包含深度处理,例如臭氧-生物活性炭(O_3 -GAC)联用工艺、超滤、纳滤等,对 PFASs 具有一定的去除作用。

2.3 饮用水中 PFASs 的人体健康风险评估

研究^[32-33]表明,人体长期接触 PFASs 会对身体产生明显的负面影响。饮用水作为人体接触 PFASs 的主要方式之一,有必要评估人类通过饮用水接触 PFASs 所产生的健康风险。本研究通过计算 6 种 PFASs 在不同年龄段人群中的 E_{DI} 值和 H_R 值(包括

PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFBS 和 PFHxS)从而确定 PFASs 对人体造成的健康风险。表 4 总结了不同年龄段人群通过饮用水摄入 PFASs 的 E_{DI} 值。青年和老年群体的 E_{DI} 值相当,均大于儿童群体的 E_{DI} 值,主要因为青年和老年群体单位体重的耗水量大于儿童群体。由图 5 可知,对于所有年龄段的群体来说, H_R 值从大到小依次为 PFOA、PFHxS、PFBS、PFHxA、PFHpA、PFPeA。无论是单个 PFAS 还是总 PFASs 的 H_R 值均远小于 1,说明长江流域饮用水中的 PFASs 对人体存在较低的健康风险。但由于 PFASs 具有较强的生物累积性,若长期暴露于含 PFASs 的饮用水中,仍可能对人体产生一定危害。

表 4 不同年龄组居民通过饮用水摄入 PFASs 的 E_{DI} 值[单位:ng/(kg·d)]

Tab. 4 E_{DI} Value of PFASs through Drinking Water for Residents in Different Age Groups [Unit:ng/(kg·d)]

采样点	PFPeA			PFHxA			PFHpA			PFOA			PFBS			PFHxS		
	儿童	青年	老年	儿童	青年	老年	儿童	青年	老年	儿童	青年	老年	儿童	青年	老年	儿童	青年	老年
C_1	0.03	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C_2	0.01	0.01	0.01	0.07	0.09	0.08	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C_3	0.03	0.04	0.04	0.05	0.07	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C_4	0.01	0.01	0.01	0.04	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	0.24	0.30	0.29	0.07	0.08	0.08	0.00	0.00	0.00
C_5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06	0.05	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00
C_6	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.06	0.08	0.07	0.05	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00
C_7	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.06	0.07	0.07	0.06	0.08	0.07	0.00	0.00	0.00
C_8	0.01	0.01	0.01	0.03	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.09	0.11	0.10	1.34	1.66	1.59	0.00	0.00	0.00
C_9	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.08	0.10	0.10	1.26	1.56	1.50	0.00	0.00	0.00
C_{10}	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.04	0.00	0.00	0.00	0.08	0.10	0.10	0.90	1.11	1.06	0.00	0.00	0.00
C_{11}	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.08	0.10	0.10	0.92	1.14	1.09	0.01	0.01	0.01
C_{12}	0.01	0.01	0.01	0.04	0.05	0.05	0.01	0.01	0.01	0.14	0.17	0.16	1.00	1.23	1.18	0.02	0.02	0.02
C_{13}	0.01	0.01	0.01	0.03	0.04	0.03	0.01	0.01	0.01	0.10	0.12	0.11	1.08	1.34	1.28	0.00	0.00	0.00
C_{14}	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.10	0.12	0.12	0.75	0.92	0.88	0.02	0.03	0.03
C_{15}	0.06	0.08	0.07	0.08	0.10	0.10	0.01	0.01	0.01	0.42	0.52	0.50	0.55	0.68	0.65	0.00	0.00	0.00
C_{16}	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.10	0.12	0.12	0.61	0.76	0.73	0.03	0.04	0.03
C_{17}	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.20	0.25	0.24	0.77	0.96	0.91	0.01	0.01	0.01
C_{18}	0.02	0.02	0.02	0.41	0.50	0.48	0.01	0.01	0.01	0.57	0.71	0.68	0.89	1.10	1.05	0.02	0.02	0.02

3 结论

(1)长江流域饮用水总 PFASs 质量浓度为 1.2~67.9 ng/L,远低于其他国家。PFOA 和 PFOS 浓度有所降低,说明我国已经在严格控制这 2 种物质的

生产和使用。长江下游经济发达且化工产业较多,因此,该流域段饮用水中 PFBS(PFOS 的短链替代物)浓度比上、中游高。

(2)对长江流域饮用水中 PFASs 的来源进行解

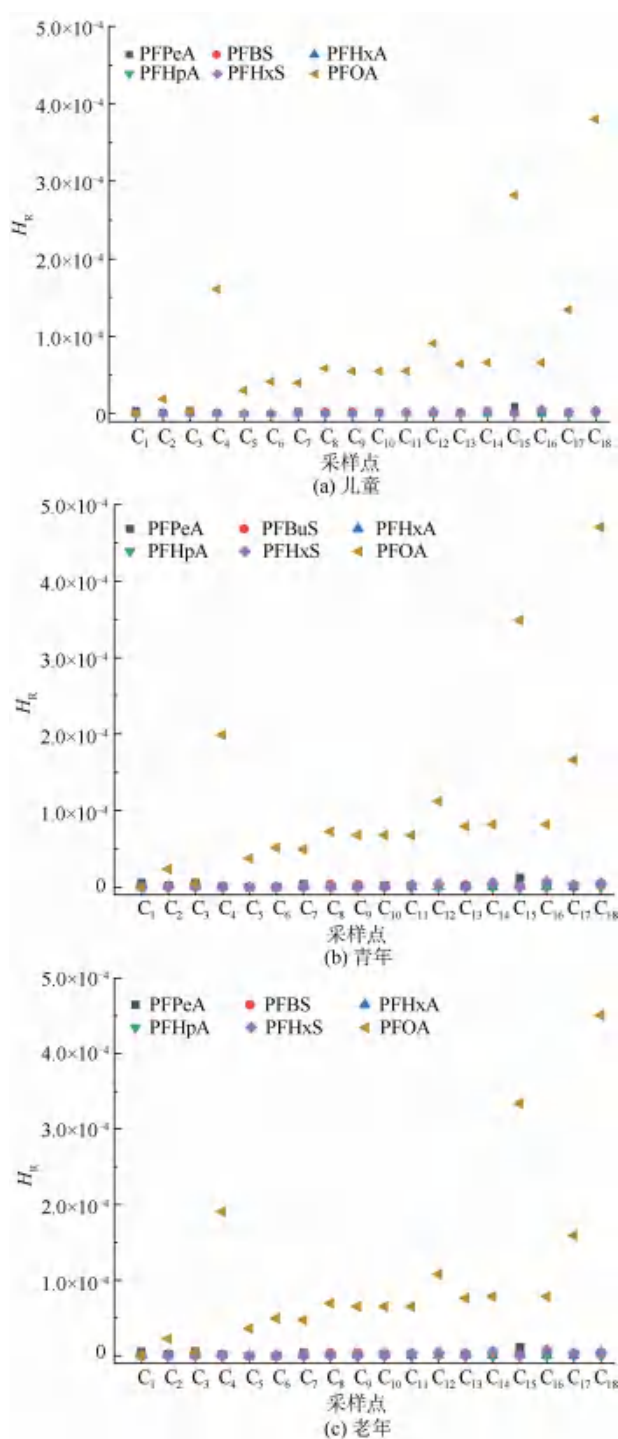


图 5 饮用水中 PFASs 的风险比值

Fig. 5 Hazard Ratio Value of PFASs in Drinking Water

析发现,PFPeA、PFHxA、PFHpA 和 PFOA 为同一起来源,PFHxS 和 PFBS 为同一起来源。

(3)健康风险评估结果表明,长江流域饮用水中 PFASs 对所有人群造成的健康风险均处于可接受程度,短期内对人体健康造成的风险不明显,长期

接触含有 PFASs 的饮用水所造成的风险仍需进一步研究。

参考文献

- [1] WANG Z Y, DEWITT J, HIGGINS C P, et al. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(5): 2508–2518.
- [2] SCHAUER L A, BALAN S A, BLUM A, et al. Fluorinated compounds in U. S. fast food packaging [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4(3): 105–111.
- [3] KASERZON S L, VIJAYASARATHY S, BRÄUNIG J, et al. Calibration and validation of a novel passive sampling device for the time integrative monitoring of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and precursors in contaminated groundwater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 366: 423–431. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.12.010.
- [4] THOMPSON J, EAGLESHAM G, MUELLER J. Concentrations of PFOS, PFOA and other perfluorinated alkyl acids in Australian drinking water [J]. Chemosphere, 2011, 83(10): 1320–1325.
- [5] FABREGA F, KUMAR V, SCHUHMACHER M, et al. PBPK modeling for PFOS and PFOA: Validation with human experimental data [J]. Toxicology Letters, 2014, 230(2): 244–251.
- [6] STEPHANIE J F, ANOOP S, SARAH S K, et al. Perfluorooctanoic acid, perfluorooctanesulfonate, and serum lipids in children and adolescents results from the C8 health project [J]. Archives of Pediatrics & Adolescent Medicine, 2010, 164(9): 860–869.
- [7] WILHELM M, HOLZER J, DOBLER L, et al. Preliminary observations on perfluorinated compounds in plasma samples (1977–2004) of young German adults from an area with perfluorooctanoate-contaminated drinking water [J]. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2009, 212(2): 142–145.
- [8] 彭碧霞, 洪文俊, 李方方, 等. 浙江杭嘉湖地区水环境中全氟烷基化合物的污染特征及健康风险评估 [J]. 环境化学, 2021, 40(10): 3001–3014.
PENG B X, HONG W J, LI F F, et al. Distribution characteristics and health risk assessment of perfluoroalkyl substances in aquatic environment of Hangzhou-Jiaxing-Huzhou region in Zhejiang Province [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(10): 3001–3014.
- [9] 朱鹏宇, 刘建广, 辛晓东. 活性炭吸附水中全氟化合物的研究进展 [J]. 净水技术, 2022, 41(10): 17–22.
ZHU P Y, LIU J G, XIN X D. Research progress of activated carbon for adsorption of perfluorinated compounds in water [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(10): 17–22.
- [10] SUN H W, LI F S, ZHANG T, et al. Perfluorinated compounds in surface waters and WWTPs in Shenyang, China: Mass flows

- and source analysis[J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4483–4490.
- [11] ZHANG S Y, KANG Q Y, PENG H, et al. Relationship between perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate blood concentrations in the general population and routine drinking water exposure[J]. *Environment International*, 2019, 126: 54–60. DOI: 10.1016/j.envint.2019.02.009.
- [12] ZHOU W, ZHAO S S, TONG C L, et al. Dietary intake, drinking water ingestion and plasma perfluoroalkyl substances concentration in reproductive aged Chinese women [J]. *Environment International*, 2019, 127: 487 – 494. DOI: 10.1016/j.envint.2019.03.075.
- [13] LIU G H, GAI N, ZHANG P, et al. Perfluoroalkyl acids in surface waters and tapwater in the Qiantang River watershed—Influences from paper, textile, and leather industries [J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 610 – 617. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.06.139.
- [14] SCHWANZ T G, LLORCA M, FARRÉ M, et al. Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 539: 143–152. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.034.
- [15] 段小丽. 中国人群暴露参数手册(儿童卷)[M]. 北京: 中国环境出版社, 2016.
- DUAN X L. Highlights of the Chinese exposure factors handbook (children)[M]. Beijing: China Environmental Press, 2016.
- [16] DUAN X L, ZHAO X G, WANG B B, et al. Highlights of the Chinese exposure factors handbook (adults) [M]. Beijing: China Environmental Press, 2014.
- [17] LIU L Q, QU Y X, HUANG J, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Chinese drinking water: Risk assessment and geographical distribution [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2021, 33(1): 1–12.
- [18] HAUG L S, SALIHVIC S, JOGSTEN I E, et al. Levels in food and beverages and daily intake of perfluorinated compounds in Norway[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(10): 1137–1143.
- [19] DOMINGO J L, ERICSON-JOGSTEN I, PERELLÓ G, et al. Human exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain: Contribution of drinking water and fish and shellfish[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2012, 60(17): 4408–4415.
- [20] ERIKSSON U, KÄRRMAN A, ROTANDER A, et al. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in food and water from Faroe Islands[J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2013, 20: 7940–7948. DOI: 10.1007/s11356-013-1700-3.
- [21] HEO J J, LEE J W, KIM S K, et al. Foodstuff analyses show that seafood and water are major perfluoroalkyl acids (PFAAs) sources to humans in Korea[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 402–409. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.004.
- [22] LLORCA M, FARRÉ M, PICO Y, et al. Analysis of perfluoroalkyl substances in waters from Germany and Spain[J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 431: 139–150. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.05.011.
- [23] ESCHAUZIER C, BEERENDONK E, SCHOLTE-VEENENDAAL P, et al. Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain[J]. *Environment Science & Technology*, 2012, 46(3): 1708–1715.
- [24] ESSUMANG D K, ESHUN A, HOGARH J N, et al. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Pra and Kakum River basins and associated tap water in Ghana[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 729–735. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.035.
- [25] ESCHAUZIER C, HOPPE M, SCHLUMMER M, et al. Presence and sources of anthropogenic perfluoroalkyl acids in high-consumption tap-water based beverages[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(1): 36–41.
- [26] SHIWAKU Y, LEE P, THEPAKSORN P, et al. Spatial and temporal trends in perfluorooctanoic and perfluorohexanoic acid in well, surface, and tap water around a fluoropolymer plant in Osaka, Japan[J]. *Chemosphere*, 2016, 164: 603–610. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.006.
- [27] OLDHAM E D, XIE W, FARNOUD A M, et al. Disruption of phosphatidylcholine monolayers and bilayers by perfluorobutane sulfonate[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(33): 9999–10007.
- [28] OCHOA-HERRERA V, FIELD J, LUNA-VELASCO A, et al. Microbial toxicity and biodegradability of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and shorter chain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2016, 18(9): 1236–1246.
- [29] WANG T, WANG P, MENG J, et al. A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China[J]. *Chemosphere*, 2015, 129: 87–99. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.021.
- [30] 张提亮, 潘纲. 全氟辛酸(PFOA)降解和矿化方法评述[J]. *科学通报*, 2015, 60(17): 1574–1591.
- ZHANG T L, PAN G. The degradation pathways and mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2015, 60(17): 1574–1591.
- [31] TAKAGI S, ADACHI F, MIYANO K, et al. Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes [J]. *Water Research*, 2011, 45(13): 3925–3932.
- [32] TSAI M S, LIN C Y, LIN C C, et al. Association between perfluoroalkyl substances and reproductive hormones in adolescents and young adults [J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2015, 218(5): 437–443.
- [33] HOFFMAN K, WEBSTER T F, WEISSKOPF M G, et al. Exposure to polyfluoroalkyl chemicals and attention deficit/hyperactivity disorder in U. S. children 12–15 years of age[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(12): 1762–1767.