

# 中国部分地表水体中5种全氟化合物的暴露特征与生态风险

黄洁慧<sup>1,2</sup>, 郭文景<sup>3</sup>, 于晓宁<sup>1,2</sup>, 李冰<sup>1,2</sup>, 王向华<sup>1,2</sup>

(1. 江苏环保产业技术研究院股份公司, 江苏 南京 210019;

2. 江苏省废水无害化处理与资源化再生利用工程技术研究中心, 江苏 南京 210019;

3. 江苏省农业科学院农业资源与环境研究所, 江苏 南京 210014)

**摘要:** 评估地表水体中全氟化合物(PFCs)对水生生物的潜在生态风险水平, 为我国当前部分水系地表水体中PFCs的污染现状与风险管理提供科学依据。系统总结和分析中国部分地表水体中PFCs的暴露特征, 并基于可利用的慢性毒性数据, 采用概率生态风险评估法中的安全阈值法(MOS<sub>10</sub>)评价水体中5种PFCs(PFOA、PFNA、PFDA、PFDoA和PFOS)对水生生物的生态风险以及PFCs混合物对水生生物的联合生态风险。结果表明: 在5种PFCs中, PFOA的浓度范围最大, 为ND~772 ng/L, 其暴露浓度累积概率分布曲线上50%、75%和95%对应的暴露浓度分别为6.99、26.01和188.80 ng/L, 远高于累积概率对应暴露浓度为第二的PFOS; 生态风险结果表明 PFOA、PFNA、PFDA、PFDoA和PFOS的MOS<sub>10</sub>均小于1, 且暴露浓度超过影响5%水生生物的概率分别为0、3.31%、0、1.00%和0, 说明5种PFCs对水生生物的生态风险较小; 此外, 利用总等效浓度概念推导PFCs混合物的联合生态风险时, 计算得出的MOS<sub>10</sub>也小于1, 且总等效暴露浓度超过影响5%水生生物的概率为5.42%, 说明目前PFCs的地表水暴露对水生生物的生态风险属于可接受水平。

**关键词:** 地表水体; PFCs; 风险评估; 安全阈值

**中图分类号:** X824 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3075(2023)05-0133-09

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)具有优良的热、化学稳定性和表面活性等特点, 已被广泛应用于化工电镀、涂料、纺织品、润滑剂和皮革制品等化学产品中(朴海涛等, 2016)。PFCs具有较强的C-F键能, 因此不容易被降解, 已在水体、沉积物、土壤和生物等环境介质中频繁检出(Wang et al, 2013a; Wang et al, 2013b; 张美等, 2019)。全氟羧酸(perfluorocarboxylic acids, PFCAs)和全氟磺酸(perfluorinated sulfonic acids, PFSA)是两大类主要的全氟化合物。通常工业及生活污水排放是自然水体中PFCs的主要来源。近年来已有大量研究报道了我国地表水体中PFCs的赋存水平与累积特征, 如海河流域(Li et al, 2011)、珠江流域(Liu et al, 2015)等均有PFCs的报道, 甚至远离污染源的偏远地区也有发现。PFCs具有环境持久性且在生物体内不断富

集, 毒理学的研究发现PFCs对生物体具有生殖毒性、神经毒性、发育毒性和内分泌干扰效应等(张美等, 2019)。这些生态毒理效应使得PFCs进入地表水环境后, 会直接或间接地对水生生物产生多种毒害作用, 最终影响整个水生生态系统。

到目前为止, 国内外已经开展了水体PFCs生态风险评估的研究工作, Sun等(2017)和李杰等(2017)利用风险商值法对区域性河流中全氟辛酸(perfluorooctane acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)对水生生物构成的潜在风险进行了评估; 天津地区河流中多种PFCs的风险商也有报道(武倩倩等, 2021); Campo等(2015)通过计算多种PFCs的风险商值, 发现西班牙洛布雷加特河中的PFCs处于低风险水平。风险商值法是表征污染物生态风险最常用的方法, 但是这种方法忽略了暴露浓度和毒性数据分析的不确定性, 在分析中可能高估了风险水平(Oughton et al, 2008)。此外, 水生生物往往暴露于多种PFCs的污染, 如果仅考虑单一PFCs对水生生物的危害, 可能会低估PFCs对生态系统的不良影响。由此可见, 虽然目前开展了部分水体PFCs的生态风险研究, 但从全国来看, 仍缺乏对全国7大水系部分水体PFCs生态风险的整体性认识, 并且多种PFCs共同作用下的联合风险尚研究不足。

收稿日期: 2022-08-30 修回日期: 2023-05-30

**基金项目:** 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07208-005); 江苏省人力资源和社会保障厅“六大人才高峰”高层次人才选拔培养资助项目(JNHB-134)。

**作者简介:** 黄洁慧, 1985年生, 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事流域水环境污染防治研究。E-mail: hjiehui@163.com

**通信作者:** 于晓宁。E-mail: shututonggui694@163.com

本研究使用概率生态风险评估法,该方法依据污染物对水生生物的毒性效应及其在水体中的分布服从正态分布的原理,定量描述污染物的生态风险分布和可能发生的概率(郭广慧等,2012)。与风险商值法相比,概率风险评估综合考虑了暴露浓度和毒性数据的不确定性,量化了污染物的生态风险。本研究通过筛选PFCs可利用的慢性毒性数据,以获得5种PFCs(PFOA, PFNA, PFDA, PFDoA, PFOS)的毒性效应分析,然后再系统收集和分析目前中国部分地表水中5种PFCs的暴露特征,最后运用概率风险评估法对其水体中PFCs的生态风险进行评估,分析其潜在危害;同时利用总等效浓度的概念对水体中多种PFCs共同作用下的联合生态风险进行评估,以评估当前我国部分地表水体中PFCs的环境风险水平,为我国水体生态环境管理提供支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 数据收集

1.1.1 毒性数据 PFCs毒性数据的筛选主要选择慢性毒性数据,以考虑其长期风险水平。PFCs的慢性毒性数据主要来源于美国环保局ECOTOX数据库(<http://www.epa.gov/ecotox/>),数据筛选原则:(1)受试物种尽量选择中国水生生物种;(2)慢性毒性效应终点选择无观察效应浓度(NOEC)。对于某一物种,如果有多个慢性毒性数据符合要求,则取其几何均值(Wheeler et al, 2002);(3)评估终点尽量选择存活率、生长变化或繁殖率等毒性效应终点;(4)构建物种敏感度分布曲线(SSD)时至少保证4个不同营养级水平的毒性数据(Schuler et al, 2008)。基于以上筛选原则最终获得5种PFCs的慢性毒性数据,其毒性数据分布特征见表1。

1.1.2 暴露数据 基于5种PFCs毒性数据的筛选,本研究系统收集和整理了近10年来国内外公开发表文献中的中国河流、水库和湖泊中PFOA、PFNA、PFDA、PFDoA和PFOS的浓度数据。数据的筛选原则为:(1)样品采集、保存和分析符合国内外相关标准,试验回收率符合标准要求,具有详细的试验方法质量保证/质

量控制(QA/QC);(2)如果文献中仅提供暴露数据的汇总表,则选择测量浓度的最大、最小和中位值代表该区域暴露浓度范围,不可使用平均值(Rodríguez-Gil et al, 2018);(3)对收集的数据进行整理,保证数据能够代表水体总体和局部的PFCs分布特征。基于以上筛选原则最终获得5种PFCs的暴露浓度数据(表2)。

### 1.2 单体PFCs生态风险评估

1.2.1 数据分析 本研究针对水体中5种典型PFCs的生态风险进行评估。PFCs毒性数据采用Shapiro-Wilk法进行正态分布检验( $P>0.05$ )。对物种的毒性数据取对数后从小到大排列求秩,按照公式①计算毒性数据的累积概率(Hall et al, 2010):

$$y = i/(n+1) \quad (1)$$

式中, $y$ 为毒性数据的分布概率, $i$ 为毒性数据排列的秩, $n$ 为物种数量。通过将累积分布概率和对数化的毒性值进行拟合从而构建SSD曲线。

暴露数据的累积概率分布(EED)按照公式①计算,将累积概率和对数化的暴露数据进行拟合构建EED曲线。目前构建SSD和EED模型尚无特定的分配模型,一般通过决定系数和检验参数进行选择。在本研究中, $\log$ - $\logistic$ 模型为最佳构建模型。暴露数据和毒性数据的拟合分析使用Origin 2016完成。

1.2.2 风险表征 本研究使用概率风险评估中的安全阈值法( $MOS_{10}$ )来评价PFCs的风险。该方法可直接量化EED和SSD曲线的重叠程度,从而得出PFCs对水生生物的具体影响程度。按照公式②计算 $MOS_{10}$ 值(Solomon et al, 2013):

$$MOS_{10} = EED_{90}/SSD_{10} \quad (2)$$

式中, $EED_{90}$ 为EED曲线上累积概率为90%对应的暴露浓度, $SSD_{10}$ 为SSD曲线上10%的累积概率对应的毒性浓度。 $MOS_{10}$ 越大,表明EED和SSD曲线的重合的程度越高,产生的风险越大。通常的界定标准为: $MOS_{10}<1$ ,表明风险较小; $MOS_{10}>1$ ,表明具有潜在风险。同时,该方法也可以直观地估计暴露浓度超过影响一定比例水生生物的概率(Wang et al, 2002)。

表1 5种PFCs对水生生物的慢性毒性数据分布特征

Tab.1 Statistic distribution of chronic toxicity data for the five PFCs to aquatic organisms

PFCs	物种数/种	最小值/mg·L <sup>-1</sup>	最大值/mg·L <sup>-1</sup>	几何均值/mg·L <sup>-1</sup>	几何标准差/mg·L <sup>-1</sup>
全氟辛酸(perfluorooctanic acid, PFOA)	23	0.0089	40	2.73	12.06
全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)	5	0.010	60.33	0.95	23.68
全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)	6	0.010	77.12	1.02	27.98
氟十二酸(perfluorododecanoic acid, PFDoA)	5	0.10	73.69	4.22	27.39
全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)	16	0.0080	14.11	0.51	4.18

表2 中国部分地表水体中5种PFCs浓度分布特征  
Tab.2 Concentration ranges of the five PFCs in some surface waters of China

流域/区域	水体	采样点/个	浓度范围/ng·L <sup>-1</sup>					参考文献
			PFOA	PFNA	PFDA	PFDoA	PFOS	
辽河	阜新水体	7	27.2~668	0.43~16	0.1~21	ND~0.2	0.28~0.54	Bao et al, 2011
	大凌河	19	2.17~772	-	-	-	0.47~6.95	Wang et al, 2016
	辽宁地表水	4	2.6~86	ND~1.4	ND~5.70	ND~0.24	ND~31	Wang et al, 2012
松花江	松花江	17	0.121~0.68	0.049~0.91	0.022	ND~0.017	0.036~0.27	Dong et al, 2018
黄河	黄河	11	2.04~3.36	0.19~0.41	-	-	0.25~1.31	路国慧等, 2012
	呼市近郊河水	4	0.12~1.8	ND~0.14	0.02~0.18	0.01~0.27	ND~1.1	Wang et al, 2012
长江	太湖	4	16.9~25.3	1.32~2.98	0.521~3.56	0.01~0.08	7.99~65	Chen et al, 2018
	汉江	4	ND~256	ND~73.6	ND~94.90	1.41~33.3	ND~88.9	Wang et al, 2013a
	长江	4	ND~86.9	ND~1.34	ND~1.18	ND~1	ND~2.93	Li et al, 2020
	长江中游湖泊	23	1.7~13.3	0.53~1.23	0.1~0.44	0.86~1.86	0.69~12.87	李珍, 2019
	上海水源地	2	15.4~35.34	0.72~3.92	0.08~1.61	0.30	1.2~4.87	任洋洋等, 2020
	太浦河	5	4.62~42.94	ND~8.47	ND~1.27	-	ND~6.12	金磊, 2021
	黄浦江	11	98.1~402.7	1.6~20.8	1.4~13.7	ND~6.4	39.6~286	Sun et al, 2017
海河	海河	14	7.3~22.9	0.29~2.16	0.12~1	-	1.11~7.65	Pan et al, 2011
	白洋淀	30	6.8~56.8	0.5~2.2	0.1~0.6	-	0.1~17.5	Zhou et al, 2012
	官厅水库	4	0.23~2.3	ND~0.06	0.03~0.23	ND~0.29	ND~0.52	Wang et al, 2012
	天津地表水	4	1.1~12	ND~4.9	0.06~3.8	0.02~0.2	0.09~11	Wang et al, 2012
	密云水库	7	1.15~2.82	0.25~0.83	ND~0.23	ND~1.13	ND~0.72	杨思帆, 2017
淮河	南四湖	3	0.57	0.57	0.03	0.03	0.63	Cao et al, 2015
	淮河	9	6.2~47	0.67~1.4	0.1~0.42	0.1~0.66	-	Yu et al, 2013
珠江	九龙江	13	34.9~84.6	0.62~1.74	0.19~0.73	-	0.49~1.79	Cai et al, 2018
	东江	26	0.22~4.87	0.28~1.12	0.22~0.85	ND~0.178	0.02~2.78	Liu et al, 2015
	西江	25	0.12~9.34	0.24~2.97	ND~1.82	ND~0.304	0.006~3.30	Liu et al, 2015
	北江	6	0.128~2.11	0.253~0.78	0.19~0.345	ND~0.176	0.023~2.40	Liu et al, 2015
	都安县河水	14	ND~0.37	ND~0.39	ND~0.15	-	ND~0.82	乔晓翠等, 2019
钱塘江	钱塘江	14	0.59~538	ND~0.70	-	-	ND~2.48	张明等, 2015
雅鲁藏布江	拉萨河	1	44	4	3	-	46	孙殿超等, 2018
	雅鲁藏布江	3	ND~2.2	ND~0.8	ND	ND	ND	Zhang et al, 2018
日照境内	日照地表水	18	0.68~7.31	0.35~6.94	0.01~0.88	< 0.09	0.66~9.65	王世亮等, 2018
大运河	大运河	41	7.8~108.57	0.2~2.83	0.01~5.3	-	0.01~3.87	朴海涛等, 2016

注:“-”表示不可获得,“ND”表示未检出。

Note:“-” denotes no related data was reported. “ND” denotes PFCs not detected.

### 1.3 联合生态风险评估

基于总等效浓度的概念模型(郭广慧等, 2012), 采用安全阈值法对5种PFCs共同作用下的联合生态风险进行评估。通过比较不同PFCs单体的生态风险结果后, 本研究以PFNA作为参照化合物, 首先计算各PFCs相对于PFNA毒性的当量因子( $F_{TE}$ )(式③); 其次, 将其他PFCs的暴露浓度换算成基于PFNA的等效暴露浓度(式④); 最后通过累加得到5种PFCs混合物的总等效暴露浓度(式⑤)。

$$F_{TE,i} = C_{PFCs,i} / C_{PFNA} \quad (3)$$

$$C_{equ,i} = C_i \times F_{TE} \quad (4)$$

$$C_{equ,t} = \sum_{i=1}^n C_{equ,i} \quad (5)$$

式中,  $C_{PFCs,i}$  为第*i*种PFCs的平均毒性值,  $C_{PFNA}$  为PFNA的平均毒性值,  $C_i$  为第*i*种PFCs的暴露浓度,  $C_{e_{qu,i}}$  为第*i*种PFCs换算成PFNA的等效暴露浓度,  $C_{e_{qu,t}}$  为通过累加得到的5种PFCs的总等效暴露浓度。

通过比较PFCs混合物的总等效暴露浓度和PFNA毒性数据累积概率分布曲线的重叠程度来量化各水体中5种PFCs共同作用下的联合生态风险。

## 2 结果和分析

### 2.1 暴露分析

本研究系统收集了中国30个区域地表水体中PFOA、PFNA、PFDA、PFDoA和PFOS暴露浓度的检测数据。它们的含量范围分别为ND~772、ND~73.6、ND~94.9、ND~33.3和ND~286 ng/L(表2)。从表2可

知,收集的地表水体涉及到长江流域、黄河流域、海河流域、珠江流域、淮河流域、辽河流域和松花江流域内的河流、水库和湖泊,可以用来表征我国部分地表水体中5种PFCs的暴露水平。将所收集的暴露数据进行Shapiro-Wilk检验,结果表明数据在取对数后符合正态分布模型。5种PFCs暴露数据拟合的EED曲线见图1,相应的参数见表3。由图1可知,5种PFCs的EED曲线重叠性较小,PFOA的EED曲线在最右侧,表明其浓度范围最大。另外,通过EED曲线可以计算出不同PFCs累积概率为50%、75%和95%时对应的暴露浓度(表4)。从表4可知,PFOA的累积概率为50%、75%和95%对应的暴露浓度分别为6.99、26.01和188.80 ng/L,远高于累积概率对应暴露浓度为第二的PFOS,其值分别为1.33、4.98和24.27 ng/L,说明我国工业生产中使用的PFCs的主要成分为PFOA。PFOA主要来源于纺织品阻燃、橡胶品乳化、食品包装以及灭火剂使用等(张鸿等,2014)。陈舒(2016)也报道了PFOA通常在污水处理厂中被大量检出且为主要的PFCs单体。与PFOA不同,PFOS的生产排放由于斯德哥尔摩公约的实施,使其受到了管制(Li et al, 2021)。

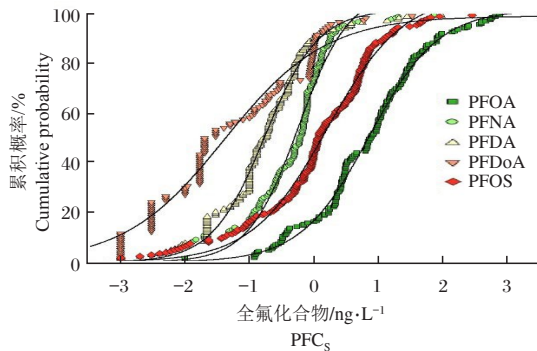


图1 中国部分地表水体5种PFCs的EED曲线

Fig.1 EEDs of PFCs in some surface waters of China

与国外地区淡水河流水体相比(表5),中国部分地表水体中PFOA累积概率为50%对应的暴露浓度与西班牙胡卡尔河浓度相当;而累积概率为75%对应的暴露浓度则高于韩国6大水体、越南8大河流、瑞典海岸区河流和意大利东北部河流。这一结果可能是由于我国黄浦江(Sun et al, 2017)和大凌河(Wang et al, 2016)等工业发达地区的河流中PFOA的浓度较高,平均暴露浓度分别为140 ng/L和239 ng/L。黄浦江流经上海,许多氟化工企业近年来不断有产出,而大凌河流域有两个快速发展的氟化工园区。PFOS累积概率为75%对应的暴露浓度与韩国6大水体、瑞典海岸区河流和南非普朗肯堡河处于同一数量级;累积概率为95%对应的暴露浓度则远低于西

班牙洛布雷加特河。据悉工业制革和纺织行业的废水排放导致了洛布雷加特河流域内PFOS的高污染暴露(Campo et al, 2015)。由此可见,水体中PFCs的污染与水体离污染源的距离以及工业发展水平息息相关。

表3 5种PFCs的EED和SSD曲线的拟合参数

Tab.3 Fitting curve parameters of EEDs and SSDs for the five PFCs

拟合对象	拟合公式	R <sup>2</sup>	P
PFOA	暴露浓度 $y=1.02\{1 + \exp[-1.87(x - 0.86)]\}$	0.99	0.57
	慢性毒性数据 $y=1.07\{1 + \exp[-1.34(x - 6.77)]\}$	0.96	0.11
PFNA	暴露浓度 $y=1.09\{1 + \exp[-2.54(x + 0.23)]\}$	0.98	0.11
	慢性毒性数据 $y=1.01\{1 + \exp[-0.95(x - 6.05)]\}$	0.94	0.10
PFDA	暴露浓度 $y=1.01\{1 + \exp[-2.42(x + 0.76)]\}$	0.99	0.13
	慢性毒性数据 $y=1.09\{1 + \exp[-0.83(x - 6.27)]\}$	0.99	0.99
PFDoA	暴露浓度 $y=0.99\{1 + \exp[-1.28(x + 1.39)]\}$	0.97	0.31
	慢性毒性数据 $y=1.89\{1 + \exp[-0.73(x - 8.19)]\}$	0.90	0.67
PFOS	暴露浓度 $y=1.08\{1 + \exp[-1.69(x - 0.21)]\}$	0.99	0.52
	慢性毒性数据 $y=1.14\{1 + \exp[-1.37(x - 6.03)]\}$	0.92	0.11
PFCs	总等效暴露浓度 $y=1.02\{1 + \exp[-1.77(x - 1.34)]\}$	0.99	0.41

表4 PFCs的EED曲线上累积概率为50%、75%和95%对应的暴露浓度 ng/L

Tab.4 Relevant concentrations representing the percentiles of 50, 75 and 95 for EEDs

污染物	50%的暴露浓度	75%的暴露浓度	95%的暴露浓度
PFOA	6.99(6.87~7.08)	26.01(25.11~26.61)	188.80(162.18~218.77)
PFNA	0.50(0.48~0.51)	1.17(1.14~1.22)	3.19(2.92~3.61)
PFDA	0.17(0.16~0.17)	0.47(0.46~0.48)	2.17(1.86~2.61)
PFDoA	0.04(0.03~0.05)	0.32(0.28~0.36)	11.75(-)
PFOS	1.33(1.3~1.37)	4.98(4.82~5.13)	24.27(21.93~27.48)

注:括号内为相应的95%的置信区间;“-”表示不可获得。

Note: 95% confidence intervals were presented in brackets. “-” denotes the value not analyzed due to the limitation of the data.

## 2.2 5种PFCs的生态风险评估

通过构建PFCs的EED和SSD曲线可以直观地看出暴露浓度和慢性毒性数据的重叠程度(图2),拟合相关参数见表3,相应的安全阈值结果见表6。累积概率为90%对应的PFOA、PFNA、PFDA、PFDoA和PFOS的暴露浓度分别为89.12、2.33、1.21、

2.55 和 14.45 ng/L; 累积概率为 10% 对应的 PFOA、PFNA、PFDA、PFDoA 和 PFOS 的慢性毒性数据分别为 117 489、5 128、3 090、17 378 和 21 379 ng/L, 计算表明 5 种 PFCs 的  $MOS_{10}$  均远小于 1, 且暴露浓度和毒性数据累积概率分布曲线较少重叠, 说明 5 种 PFCs 对水生生物的生态风险较小。

如前所述, 安全阈值法可以表征暴露浓度超过影响一定比例的水生生物的概率, 本研究以暴露浓度超过影响 5% 的水生生物的概率作为评价手段, 以保护 95% 的水生生物, 将图 2 的结果列于表 6 中。

可以看出, 水生生物在长期暴露下, PFOA、PFNA、PFDA、PFDoA 和 PFOS 暴露浓度超过影响 5% 的水生生物的概率分别为 0、3.31%、0、1.00% 和 0, 表明 5 种 PFCs 对水生生物发生不利影响的概率较小。其他研究也报道了类似的结果, 如杜国勇等(2019)评价了长江流域重庆段水体中 16 种 PFCs 的风险, 结果表明该流域尚未达到对生态环境和人体健康具有风险的水平。天津市地表水体中 3 种 PFCs 的暴露污染也揭示了较低的生态风险(武倩倩等, 2021)。

表 5 国外淡水河流中 PFOA 和 PFOS 暴露浓度

Tab.5 PFOA and PFOS concentrations in freshwater in different regions of the world

水体	采样点数量/个	PFOA/ng·L <sup>-1</sup>	PFOS/ng·L <sup>-1</sup>	参考文献
韩国 6 大河流和湖泊	19	ND~8.34(2.49)	ND~15.07(3.89)	Lam et al, 2014
西班牙洛布雷加特河	14	0.07~146(23.7)	0.01~27 110(327)	Campo et al, 2015
西班牙胡卡尔河	15	0.07~52.2(4.36)	0.01~128(11.29)	Campo et al, 2016
瑞典海岸区河流	40	0.21~4.2(2.2)	0.04~6.9(3.15)	Nguyen et al, 2016
意大利东北部河流	30	ND~47(13)	ND~13(1.7)	Pignotti & Dinelli, 2018
越南 8 大河流	64	<0.13~53.5(0.54)	<0.03~40.2(0.12)	Lam et al, 2017
南非普朗肯堡河	4	12.8~62(22.26)	ND~12.4(5.4)	Fagbayigbo et al, 2018

注: “ND”表示未检出, “( )”内表示均值。

Note: “ND” denotes no PFCs was detected at any concentration. Values in the brackets denote the mean values.

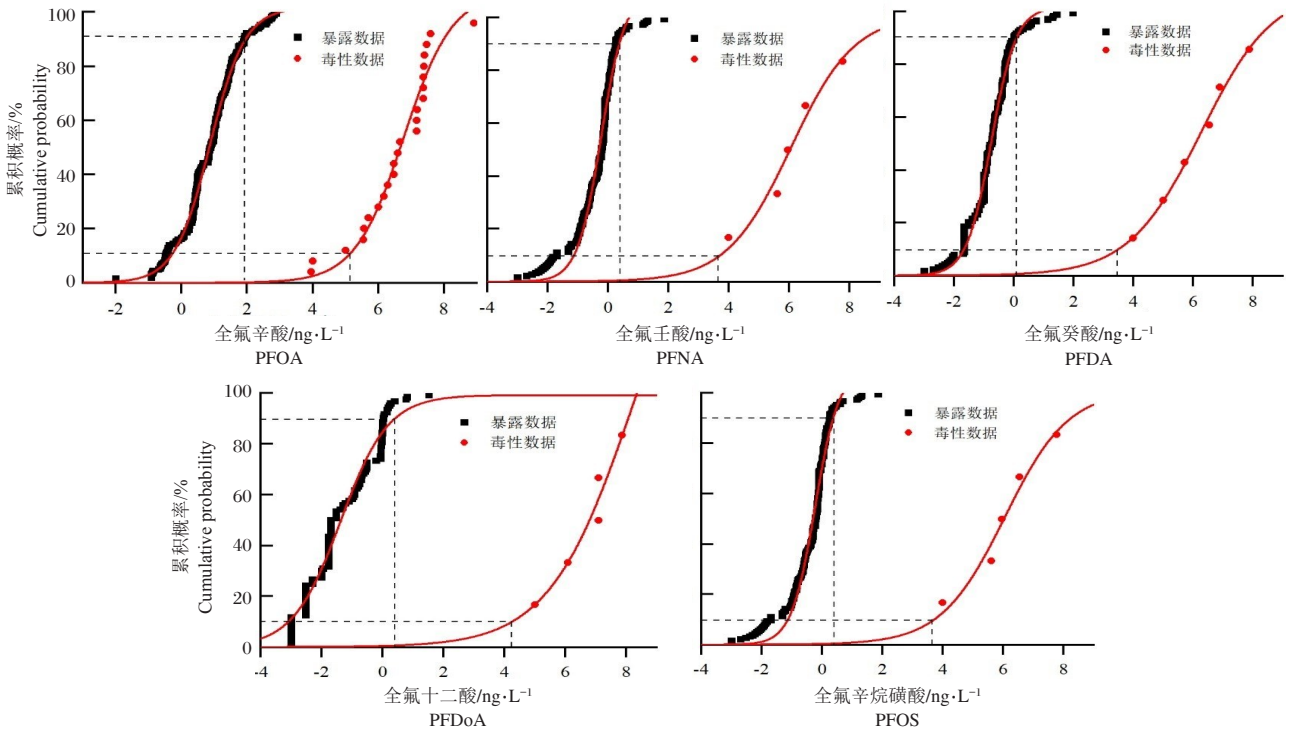


图 2 5 种 PFCs 暴露浓度和慢性毒性数据的累积概率分布曲线

Fig.2 Cumulative probability distribution curves of exposure concentrations and chronic toxicity for the five PFCs

表6 PFCs的毒性数据及暴露浓度拟合曲线参数和安全阈值MOS<sub>10</sub>

Tab.6 Fitting curve parameters and MOS<sub>10</sub> of exposure concentrations and toxicity data for PFCs

PFCs	90%对应的暴露浓度 /ng·L <sup>-1</sup>	10%对应的毒性数据 /ng·L <sup>-1</sup>	安全阈值 MOS <sub>10</sub>	不利影响概率 <sup>a</sup> /%
PFOA	89.12	117 489	0.0008	0
PFNA	2.33	5 128	0.0005	3.31
PFDA	1.21	3 090	0.0004	0
PFDoA	2.55	17 378	0.0001	1.00
PFOS	14.45	21 379	0.0007	0
总等效PFCs	309	5 128	0.060	5.42

注:<sup>a</sup>表示超过5%水生生物受到不利影响的概率。

Note: <sup>a</sup>denotes the probabilities of exposure concentrations exceeding 5th percentile value.

### 2.3 联合生态风险评价

计算出的5种PFCs混合物的总等效暴露浓度的拟合参数和检验参数见表3,总等效暴露浓度和毒性数据的累积概率分布曲线见图3。EED曲线上累积概率为90%对应的总等效暴露浓度为309 ng/L,计算出的MOS<sub>10</sub>为0.06(表6),说明总等效暴露浓度和毒性数据累积概率分布曲线重叠较小,生态风险较低。此外,总等效暴露浓度超过影响5%水生生物的概率为5.42%,说明联合暴露发生生态风险的概率较低,这可能与水体中PFCs暴露浓度较低有关。总体来看,5种PFCs混合物对水生生物构成危害的概率较低,联合的生态风险大于生态风险最大的PFCs单体,这主要是因为PFCs混合物对水生生物的毒性具有累加性。本研究仅基于5种PFCs联合生态风险的结果,与其他多种PFCs对水生生物的联合生态风险仍不可忽视。

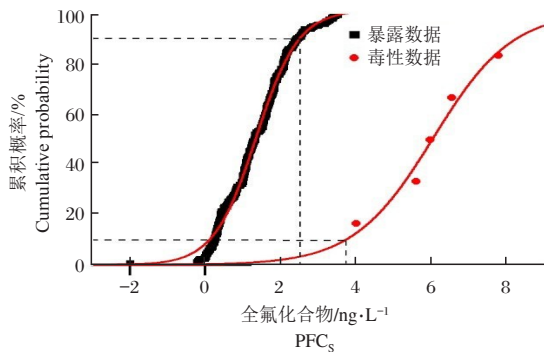


图3 5种PFCs混合后的总等效暴露浓度和慢性毒性数据累积分布曲线

Fig.3 Cumulative distribution curves of the total equivalent concentrations and chronic toxicity for the combined PFCs

### 2.4 方法不确定性分析

本研究收集的暴露数据由于采样点和采样时间的不统一导致了暴露分析中的不确定性,这些不确定性可以通过概率分布模型来进行量化处理(郭广慧等,2012)。在毒性分析中,SSD方法是从实验室有限测试物种的毒性外推到生态系统的毒性效应,它是基于整个群落的毒性影响,并假设一个群落的敏感性可以从不同物种毒性试验获得的敏感性中计算得出,但却忽略了物种间的相互作用以及它们在生态系统中具有的特定结构和功能等(Andrea et al, 2018)。此外,本研究所使用的毒性数据是基于多种不利影响的毒性终点,这种计算结果会导致不同毒性终点的混合,这些都暴露了SSD方法的缺陷和局限性。在今后的研究中需要不断开发新的方法如基于野外或特定毒性特征的SSD方法(Andrea et al, 2018)。

污染物对水生生物的生态风险通过比较暴露浓度和毒性数据累积概率分布曲线的重叠程度来表征,因此关于暴露和效应分析中的不确定性也会传递到风险表征中。另外,水体同时也受到其他PFCs的污染,考虑到不同PFCs单体对水生生物具有相似的毒性机制,在毒性效应加和的基础上对5种PFCs的联合生态风险进行评估是可行的,但由于慢性毒性数据的不足,本研究尚未考虑其他PFCs带来的生态风险及联合生态风险。

本研究是基于可利用数据的暴露和风险表征,没有考虑PFCs的环境行为和生物富集。通常正辛醇/水分配系数(log  $k_{ow}$ )大于3的污染物具有疏水特性和生物富集潜能,基于前人的研究,PFOA、PFNA、PFDA、PFDoA和PFOS的log  $k_{ow}$ 都大于3(Bhhatari & Gramatica, 2011)。研究报道PFOA和PFOS的生物富集系数(Bioconcentration factors, BCF)的范围分别为12~1 826 L/kg和115~2 110 L/kg(Lam et al, 2017),Martin等(2003)报道PFDA和PFDoA的log BCF分别为3.04和4.25。这些结果表明PFCs具有较高的生物富集潜能。基于此,PFCs的生态风险需要进一步考虑生物富集等因素的影响,以得到更为准确的结果。

### 3 结论

本研究系统分析和总结了我国部分地表水体中PFOA、PFNA、PFDA、PFDoA和PFOS的暴露特征,并基于有效的慢性毒性数据使用安全阈值法对5种PFCs的生态风险进行评估。研究结果揭示了中国部分水体在当前状态下对水生生物的生态风险。暴露分析表明PFOA的浓度范围最大,其暴露浓度累积概

率分布曲线上累积概率为50%、75%和95%对应的暴露浓度高于其他4种PFCs的暴露水平,表明我国水体中PFOA具有的高污染水平特征,而安全阈值法的结果揭示5种PFCs的生态风险都较小。由于PFCs的共同作用,PFCs混合物的联合生态风险高于任何一种PFCs单体,但对水生生物的危害仍处于可接受的风险范围。此外,由于PFCs具有生物富集等效应,对水生生物的生态风险需要进行长期的评估。

### 参考文献

- 陈舒,2016. 中国东部地区典型全氟化合物污染地理分布特征及来源辨析[D]. 北京: 中国地质科学院: 14-72.
- 杜国勇,蒋小萍,卓丽,等,2019. 长江流域重庆段水体中全氟化合物的污染特征及风险评价[J]. 生态环境学报,28(11): 2262-2272.
- 郭广慧,吴丰昌,何宏平,等,2012. 中国地表水体多环芳烃含量分布特征及其生态风险评价[J]. 中国科学:地球科学,42(5):680-691.
- 金磊,2021. 黄浦江上游太浦河水源水体中全氟化合物赋存特征及风险评价[J]. 净水技术,40(1):54-59.
- 李杰,高月,王之芬,等,2017. 汉江水体和沉积物中全氟化合物的风险评估[J]. 北京大学学报:自然科学版,53(5):913-920.
- 李珍,2019. 长江中游地区湖泊全氟化合物的污染特征及生态风险评估[D]. 武汉: 中国科学院大学(中国科学院武汉植物园).
- 路国慧,沈亚婷,何俊,等,2012. 高效液相色谱-串联质谱法测定黄河河口段水中全氟化合物的初步研究[J]. 岩矿测试,31(1):147-153.
- 朴海涛,杨永亮,陈舒,等,2016. 大运河丰水期水体中全氟化合物的分布[J]. 中国环境科学,36(10):3040-3047.
- 任洋洋,金玉娥,许慧慧,等,2020. 上海市饮用水中全氟化合物的污染现状及风险评估[J]. 环境与职业医学,37(11): 1089-1094.
- 孙殿超,龚平,王小萍,等,2018. 拉萨河全氟化合物的时空分布特征研究[J]. 中国环境科学,38(11):4298-4306.
- 王世亮,孙建树,杨月伟,等,2018. 典型旅游城市河流水体及水厂出水中全氟烷基酸类化合物的空间分布及其前体物的转化[J]. 环境科学,12:208-216.
- 武倩倩,吴强,宋帅,等,2021. 天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布,来源及风险评价[J]. 环境科学,42(8): 3683-3693.
- 张鸿,赵亮,何龙,等,2014. 不同功能区表层土中全氟化合物污染指纹及其来源解析[J]. 环境科学,35(7):2698-2704.
- 张美,楼巧婷,邵倩文,等,2019. 全氟化合物污染现状及风险评估的研究进展[J]. 生态毒理学报,14(3):30-53.
- 张明,唐访良,俞雅云,等,2015. 钱塘江(杭州段)表层水中全氟化合物的残留水平及分布特征[J]. 环境科学,36(12): 4471-4478.
- Andrea G, Alberto B, Laura G, et al, 2018. Deriving predicted no-effect concentrations (PNECs) for emerging contaminants in the river Po, Italy, using three approaches: Assessment factor, species sensitivity distribution and AQUA-TOX ecosystem modelling[J]. Environment International, 119:66-78.
- Bao J, Liu W, Liu L, et al, 2011. Perfluorinated Compounds in the Environment and the Blood of Residents Living near Fluorochemical Plants in Fuxin, China[J]. Environmental Science & Technology, 45:8075-8080.
- Bhatarai B, Gramatica P, 2011. Prediction of Aqueous Solubility, Vapor Pressure and Critical Micelle Concentration for Aquatic Partitioning of Perfluorinated Chemicals[J]. Environmental Science & Technology, 45:8120-8128.
- Cai Y Z, Wang X H, Wu Y L, et al, 2018. Temporal trends and transport of perfluoroalkyl substances (PFASs) in a subtropical estuary: Jiulong River Estuary, Fujian, China[J]. Science of the Total Environment, 639:263-270.
- Campo J, Perez F, Masia A, et al, 2015. Perfluoroalkyl substance contamination of the Llobregat River ecosystem (Mediterranean area, NE Spain)[J]. Science of the Total Environment, 503:48-57.
- Campo J, Lorenzo M, Perez F, et al, 2016. Analysis of the presence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and biota of the Jucar River (E Spain). Sources, partitioning and relationships with water physical characteristics[J]. Environmental Research, 147:503-512.
- Cao Y X, Cao X Z, Wang H, et al, 2015. Assessment on the distribution and partitioning of perfluorinated compounds in the water and sediment of Nansi Lake, China[J]. Environmental Monitoring & Assessment, 187:611.
- Chen M, Wang Q, Shan G Q, et al, 2018. Occurrence, partitioning and bioaccumulation of emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China[J]. Science of the Total Environment, 634:251-259.
- Dong W H, Liu B L, Song Y, et al, 2018. Occurrence and Partition of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Water and Sediment from the Songhua River, China[J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 74: 492-501.
- Fagbayigbo B O, Opeolu B O, Fatoki O S, et al, 2018. Validation and determination of nine PFCS in surface water and sediment samples using UPLC-QTOF-MS[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 190:346.
- Hall L W, Scott M C, Killen W D, 2010. Ecological risk assessment of copper and cadmium in surface waters of Chesapeake Bay watershed[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 17(6):1172-1189.
- Lam N H, Cho C R, Lee J S, et al, 2014. Perfluorinated alkyl

- substances in water, sediment, plankton and fish from Korean rivers and lakes: A nationwide survey[J]. *Science of the Total Environment*, 491:154–162.
- Lam N H, Cho C R, Kannan K, et al, 2017. A nationwide survey of perfluorinated alkyl substances in waters, sediment and biota collected from aquatic environment in Vietnam: Distributions and bioconcentration profiles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 323:116–127.
- Li J, Gao Y, Xu N, et al, 2020. Perfluoroalkyl substances in the Yangtze River: Changing exposure and its implications after operation of the Three Gorges Dam[J]. *Water Research*, 182(3–4):115933.
- Li Q, Wang P F, Hu B, et al, 2021. Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctanesulfonic Acid (PFOS) in Surface Water of China: National Exposure Distributions and Probabilistic Risk Assessment[J]. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 81(3):470–481.
- Li F S, Sun H W, Hao Z N, et al, 2011. Perfluorinated compounds in haihe river and dagu drainage canal in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 84(2):265–271.
- Liu B, Zhang H, Xie L, et al, 2015. Spatial distribution and partition of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in rivers of the Pearl River Delta, southern China[J]. *Science of the Total Environment*, 524–525(15):1–7.
- Martin J W, Mabury S A, Solomon K R, et al, 2003. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*) [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(1):196–204.
- Nguyen M A, Wiberg K, Ribeli E, et al, 2016. Spatial distribution and source tracing of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water in Northern Europe[J]. *Environmental Pollution*, 220:1438–1446.
- Oughton D H, Agüero A, Avila R, et al, 2008. Addressing uncertainties in the ERICA Integrated Approach[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99(9):1384–1392.
- Pan Y Y, Shi Y L, Wang J M, et al, 2011. Pilot Investigation of Perfluorinated Compounds in River Water, Sediment, Soil and Fish in Tianjin, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 87:152–157.
- Pignotti E, Dinelli E, 2018. Distribution and partition of endocrine disrupting compounds in water and sediment: Case study of the Romagna area (North Italy) [J]. *Journal for Geochemical Exploration*, 195:66–77.
- Rodríguez-Gil J L, Cáceres N, Dafouz R, et al, 2018. Caffeine and paraxanthine in aquatic systems: global exposure distributions and probabilistic risk assessment. *Science of the Total Environment*, 612:1058–1071.
- Sun Z S, Zhang C J, Yan H, et al, 2017. Spatiotemporal distribution and potential sources of perfluoroalkyl acids in Huangpu River, Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 174:127–135.
- Solomon K R, Giesy J R, Lapoint T W, et al, 2013. Ecological risk assessment of atrazine in North American surface waters[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(1):10–11.
- Schuler L J, Hoang T C, Rand G M, 2008. Aquatic risk assessment of copper in freshwater and saltwater ecosystems of South Florida[J]. *Ecotoxicology*, 17(7):642–659.
- Wang B B, Cao M H, Zhu H, et al, 2013a. Distribution of perfluorinated compounds in surface water from Hanjiang River in Wuhan, China[J]. *Chemosphere*, 93:468–473.
- Wang P, Lu Y L, Wang T Y, et al, 2016. Coupled production and emission of short chain perfluoroalkyl acids from a fast developing fluorochemical industry: Evidence from yearly and seasonal monitoring in Daling River Basin, China[J]. *Environmental Pollution*, 218:1234–1244.
- Wang P, Wang T Y, Giesy J P, et al, 2013b. Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China[J]. *Chemosphere*, 91(6):751–757.
- Wang T, Khim J S, Chen C, et al, 2012. Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: Comparison to level of industrialization[J]. *Environment International*, 42:37–46.
- Wang X L, Tao S, Dawson R W, et al, 2002. Characterizing and comparing risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Tianjin wastewater-irrigated area[J]. *Environmental Research*, 90(3):201–206.
- Wheeler J R, Grist E P M, Leung K M Y, et al, 2002. Species sensitivity distributions: data and model choice[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 45:192–202.
- Yu N Y, Shi W, Zhang, B B, et al, 2013. Occurrence of Perfluoroalkyl Acids Including Perfluorooctane Sulfonate Isomers in Huai River Basin and Taihu Lake in Jiangsu Province, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 47:710–717.
- Zhang X, Hu T T, Yang L, et al, 2018. The Investigation of Perfluoroalkyl Substances in Seasonal Freeze–Thaw Rivers During Spring Flood Period: A Case Study in Songhua River and Yalu River, China[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 101:166–172.
- Zhou Z, Shi Y L, Li W H, et al, 2012. Perfluorinated Compounds in Surface Water and Organisms from Baiyangdian Lake in North China: Source Profiles, Bioaccumulation and Potential Risk[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 89:519–524.



## Exposure and Ecological Risk of Five PFCs in Some Surface Waters of China

HUANG Jie-hui<sup>1,2</sup>, GUO Wen-jing<sup>3</sup>, YU Xiao-ning<sup>1,2</sup>, LI Bing<sup>1,2</sup>, WANG Xiang-hua<sup>1,2</sup>

(1. Jiangsu Academy of Environmental Industry and Technology Corp, Nanjing 210019, P.R. China;

2. Jiangsu Institute of Wastewater Harmless Treatment and Resourceful Recycling Technology,  
Nanjing 210019, P.R. China;

3. Institute of Agricultural Resources and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Sciences,  
Nanjing 210014, P.R. China)

**Abstract:** In this study, we analyzed the exposure primary characteristics of five perfluorinated compounds (PFCs: PFOA, PFNA, PFDA, PFDoA and PFOS) in the surface waters of China by collecting exposure data and reviewing chronic toxicity data for the five PFCs. The safety threshold method ( $MOS_{10}$ ) of the probabilistic ecological risk assessment method was then employed to evaluate the ecological risk of each PFC as well as their combined ecological risk. Our aim was to assess the potential ecological risk of PFCs in surface waters in China and provide a scientific basis for assessing and managing the risk of PFCs. Concentrations of the five PFCs in surface waters of 30 regions in China were obtained, and the respective concentration ranges for PFOA, PFNA, PFDA, PFDoA and PFOS were ND–772 ng/L, ND–73.6 ng/L, ND–94.9 ng/L, ND–33.3 ng/L and ND–286 ng/L. Among the five PFCs, the concentration range of PFOA was widest, and concentrations at the percentiles of 50, 75 and 95 were, respectively, 6.99, 26.01 and 188.80 ng/L, much higher than those for PFOS (1.33, 4.98 and 24.27 ng/L). Ecological risk assessment gave  $MOS_{10}$  values for all five PFCs of less than 1, and the probabilities of exposure concentrations of PFOA, PFNA, PFDA, PFDoA or PFOS exceeding 5th percentile chronic toxicity levels for aquatic organisms were, respectively, 0, 3.31%, 0, 1.00% and 0. From this it can be concluded that the ecological risk to aquatic organisms from the five individual PFCs is negligible. Further, the combined ecological risk of the five PFCs was evaluated, based on the total equivalent concentration, and the  $MOS_{10}$  value of the combined PFCs was also less than 1. The probability of the total equivalent concentration exceeding the 5th percentile toxicity value for aquatic organisms is 5.42%, suggesting an acceptable ecological risk level for exposure to PFCs in Chinese surface water.

**Key words:** surface water; perfluorinated compounds; risk assessment; safety threshold