

DOI: 10.7524/AJE.1673-5897.20210814001

李敏, 蔡凤珊, 秦瑞欣, 等. 重庆市典型行业废水中16种全氟化合物污染特征[J]. 生态毒理学报, 2021, 16(5): 44-58

Li M, Cai F S, Qin R X, et al. Pollution status of sixteen per- and polyfluoroalkyl substances in wastewater of typical industries in Chongqing City [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2021, 16(5): 44-58 (in Chinese)

重庆市典型行业废水中16种全氟化合物污染特征

李敏^{1,2,4}, 蔡凤珊^{1,2,4}, 秦瑞欣¹, 卓丽³, 胡凤琦³, 石运刚^{3,*}, 郑晶¹

1. 生态环境部华南环境科学研究所, 国家环境保护环境污染健康风险评估重点实验室, 广州 510655

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640

3. 重庆市固体废物管理中心, 重庆 400020

4. 中国科学院大学, 北京 100049

收稿日期: 2021-08-14 录用日期: 2021-09-03

摘要: 为了解重庆市不同行业废水中全氟化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)的污染状况, 在该市范围内选择橡胶制造业、塑料制品制造业、涂料制造业、印刷业、造纸和纸制品业、电气机械和器材制造业、电子设备制造业、汽车制造业、纺织业、医药制造业和化学纤维制造业11个典型行业的26家企业为调查对象, 对企业污水处理设施进、出口废水中PFASs的污染水平进行研究。结果显示, 16种PFASs在进、出水中均有不同程度的检出, 检出率介于3%~100%之间, 进、出水中PFASs总含量(Σ_{16} PFASs)范围分别为12.4~38 484 ng·L⁻¹和10.0~48 677 ng·L⁻¹, 污染水平呈现中链>短链>长链的趋势。其中全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)是废水中最主要的污染物, 分别占进水中 Σ_{16} PFASs的50.8%和21.4%, 出水中 Σ_{16} PFASs的54.4%和20.3%。Spearman相关性分析显示, 进出水中短、中链PFASs之间具有明显的正相关关系($P<0.05$), 表明两者有相似的污染来源和环境行为。比较进出水中PFASs的污染特征可知, 企业污水处理设施对长链PFASs具有相对较好的去除效果, 而对短、中链污染物的去除效率十分有限。26家企业废水与长江流域重庆段水体中PFASs的组成情况相类似, 均以PFOA为首要污染物, 且大部分出水中PFASs污染水平明显高于附近流域, 表明工业废水很可能是重庆市地表水中PFASs的重要来源之一, 因此工业废水中PFASs的治理需要引起重视。

关键词: 全氟化合物; 工业废水; 污染水平; 去除效率

文章编号: 1673-5897(2021)5-044-15 中图分类号: X171.5 文献标识码: A

Pollution Status of Sixteen Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Wastewater of Typical Industries in Chongqing City

Li Min^{1,2,4}, Cai Fengshan^{1,2,4}, Qin Ruixin¹, Zhuo Li³, Hu Fengqi³, Shi Yungang^{3,*}, Zheng Jing¹

1. State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Pollution Health Risk Assessment, South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Guangzhou 510655, China

2. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

3. Solid Waste Management Center of Chongqing City, Chongqing 400020, China

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

Received 14 August 2021 accepted 3 September 2021

基金项目: 重庆市长江流域化学品环境风险管理技术支撑体系研究项目(2019-112); 广东省基础与应用基础研究基金-粤穗联合基金-青年基金项目(2019A15110912)

第一作者: 李敏(1993—), 女, 博士研究生, 研究方向为环境污染物的健康效应, E-mail: limin_0099@163.com

* **通讯作者** (Corresponding author), E-mail: sygonline@sina.com

Abstract: To investigate the contamination of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater from different industries in Chongqing City, the concentrations and distributions of 16 PFASs in the influent and effluent from industrial wastewater treatment stations (IWWTSs) of 26 enterprises were analyzed in the present study. Eleven typical industries, including the manufacturing of rubber, plastics, paint, printing, paper, electrical and mechanical products, electronic equipment, automobile, textile, pharmaceutical products and chemical fibers, were investigated. Results showed that all PFASs were detected in both the influent and the effluent of IWWTSs, with detection frequencies (DFs) ranging from 3% to 100%. The concentrations of total PFASs (\sum_{16} PFASs) in the influent and effluent were $12.4 \sim 38\,484 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ and $10.0 \sim 48\,677 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The distribution of PFASs followed an order as medium- > short- > long chain PFASs. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) were the dominant compounds, accounting for 50.8% and 21.4% respectively in the influent, and 54.4% and 20.3% respectively in the effluent. Spearman correlation analysis indicates significant positive correlations between short- and medium chain PFASs in both the influent and the effluent ($P < 0.05$), suggesting their potentially similar sources and environmental behaviors. Comparing the PFAS pollution in the influent and the effluent, the removal efficiency of long chain PFASs by IWWTSs was better than short- and medium chain PFASs. Similar compositions of PFASs were observed in the industrial wastewater of 26 enterprises and the water in the Yangtze River system of Chongqing City, with PFOA as the predominant compound. And the concentrations of PFASs in the effluent of most IWWTSs were higher than those in the nearby surface water, suggesting that the discharge of industrial wastewater is probably the pollution source of PFASs in the Yangtze River system of Chongqing City. Therefore, more attention should be paid to the treatment of PFASs in the industrial wastewater.

Keywords: per- and polyfluoroalkyl substances; industrial wastewater; contamination levels; removal efficiency

全氟化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是属于人工合成的一类有机污染物,该类物质结构与碳原子相连接的氢全部被氟原子取代,氟在所有非金属元素中的电负性最强、原子半径最小,C—F共价键具有很强的极性,因此PFASs具有很强的稳定性^[1-2],能够抗热解、水解、光解以及微生物降解等,并具有疏水、疏油特性和较高的表面活性^[1]。目前PFASs作为织物整理剂、石油助剂、添加剂等在纺织业、石油工业、电镀行业、造纸业、医疗行业、消防领域以及个人护理产品中被广泛应用^[3-4]。然而PFASs可以在生产、使用和废弃物处置等过程中进入环境,加之具有环境持久性、远距离迁移性、生物蓄积性和生物毒性等特点^[5-7],因此能够在食物链和食物网中进行传递,最终在人体内进行富集并对健康造成影响。

目前研究人员在河流^[8]、海洋^[9]、大气^[10]、土壤^[11-12]、沉积物^[13]等环境介质以及动、植物体^[14-15],甚至人体样品^[16]中均广泛检测到PFASs的存在。动物实验结果表明,全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟己基磺酸(PFHxS)等具有神经毒性、内分泌毒性、肝脏毒性和生殖毒性等^[7,17];流行病学调查则显示PFOA和PFOS可以增加儿童患哮喘风

险,长期暴露于含有PFOA的饮用水可对人体呼吸系统产生不利影响,提高慢性支气管炎和哮喘的患病率^[18-19]。考虑到其持久性和对人体健康的危害,PFOS在2009年已被列入《斯德哥尔摩公约》,对其使用进行了严格的限制;PFOA和全氟己烷磺酸盐(PFHxS)也在2019年被列入《斯德哥尔摩公约》备选禁用的黑名单中。我国规定,自2019年3月26日,禁止PFOS及其盐类除可接受用途外的生产、流通、使用和进出口^[20]。

重庆市是长江上游地区重要的经济中心、国家重要的现代制造业基地、西南地区综合交通枢纽。“十二五”期间形成了汽车、电子信息、高端装备制造三大优势产业,“十三五”期间重点培育了新材料、新能源、生物医药等七大战略性新兴产业,产业发展的同时可能会带来一定的环境污染。杜国勇等^[21]发现,16种PFASs在长江流域重庆段水体中均有检出,总含量最高达 $61.94 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$;金一和等^[22]的调查显示,长江三峡库区水体中PFOA和PFOS浓度分别介于 $0.2 \sim 298 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1 \sim 37.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间,并在重庆市多个自来水厂均有检出。工业废水排放是流域水环境中污染物的重要来源,有报道显示传统污水处理技术对废水中PFASs的处理效果

并不理想^[23],处理后的废水排放容易对环境造成污染。因此,本研究以重庆市内 11 个典型行业的 26 家企业为研究对象,对企业污水处理设施进、出口废水中 16 种 PFASs 的污染情况展开调查,分析工业废水中 PFASs 的浓度水平和污染特征,比较不同行业废水中 PFASs 的含量差异,讨论企业污水处理设施对废水中 PFASs 的去除效率,并与附近长江流域地表水中 PFASs 的污染水平进行分析对比,为识别流域 PFASs 风险源和风险管理提供数据支撑。

1 材料与方法 (Materials and methods)

1.1 样品采集

为综合评估不同行业废水中 PFASs 的污染情况,分别在巴南区、北碚区、涪陵区、江北区、江津区、两江新区、沙坪坝区、铜梁区、万州区、永川区 and 长寿区 11 个行政区内选择可能涉及 PFASs 使用的橡胶制造业、塑料制品制造、涂料制造、印刷、造纸和纸制品业、电气机械和器材制造业、电子设备制造业、汽车制造业、纺织业、医药制造业和化学纤维制造业 11 个典型行业 26 家企业进行调查(图 1),于 2019 年 7 月采集企业污水处理设施进、出口废水样品,水样

采集按《地表水和污水监测技术规范》(HJ91—2002)要求执行。采集后样品密封保存,并注明样品编号、采样时间和地点等,运回实验室后于 4 °C 以下避光保存。采样的同时对企业进行问卷调查,了解废水处理等基本信息(表 1)。

1.2 仪器与试剂

Agilent 1260 液相色谱仪(Agilent, 美国), AB SCIEX API 4000+ MS/MS 三重四极杆串联质谱仪(AB SCIEX, 美国), Eclipse Plus C18 色谱柱(2.1 mm × 100 mm, 1.8 μm)(Agilent, 美国), N-EVP 24 位氮吹仪(Organomation, 美国), Milli-Q 超纯水系统(Merck, 德国), 12 位防交叉污染固相萃取装置(Thermo Fisher, 美国), Oasis HLB 固相萃取柱(Waters, 美国), 色谱纯二氯甲烷、正己烷、丙酮和甲醇等均购自安谱实验科技公司(上海, 中国)。16 种 PFASs 标准品全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PF-HxA)、全氟己基磺酸(PFHxS)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟壬酸(PF-NA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟癸烷磺酸盐(PFDS)、全氟十一烷酸(PFUdA)、全氟十二烷酸(PFDoA)、全氟十三烷酸(PFTrDA)、全氟十四烷酸(PFTeDA)、全氟

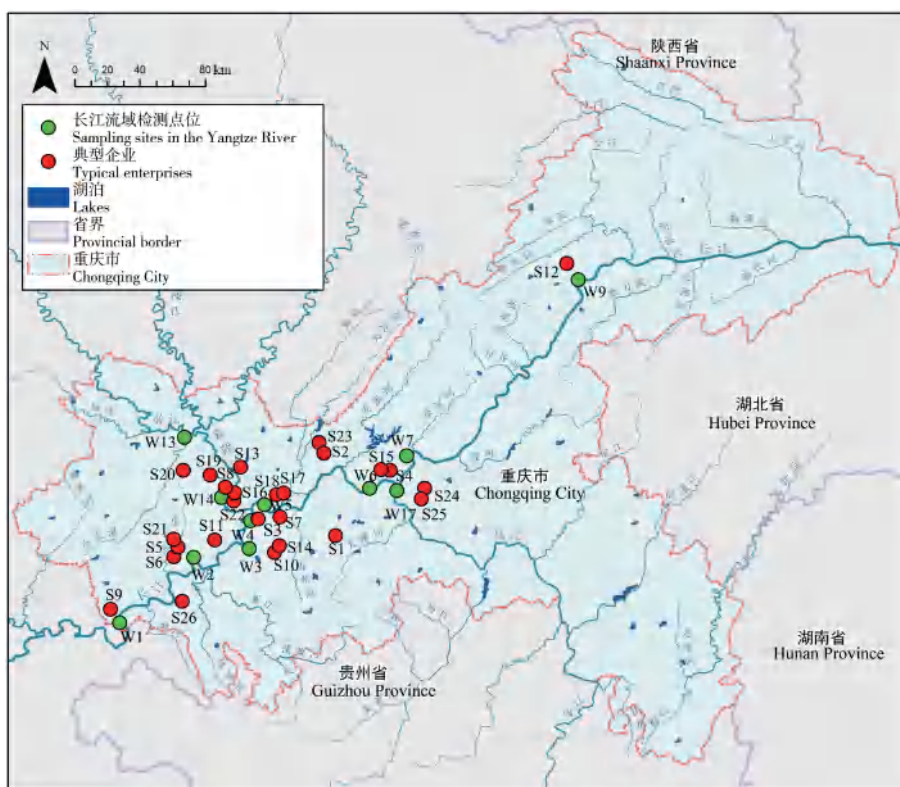


图 1 采样点位置

Fig. 1 Location of sampling sites

表 1 26 家企业的基本信息
Table 1 Basic information of 26 enterprises

行业类型 Industries	编号 No.	区县 Counties	主要原辅料 Materials	企业规模 Scale	废水排向 Wastewater discharge direction	废水处理工艺 Wastewater treatment processes
橡胶制造业 Rubber manufacturing	S1	长寿区 Changshou District	天然胶、人造胶 Natural rubber and artificial rubber	大型 Large	部分回用,部分进入 工业园区污水处理厂 Part reuse, part enter industrial park sewage treatment plant	化学混凝+气浮法+膜分离 Chemical coagulation+air floatation+membrane separation technology
	S2	两江新区 Liangjiang District	橡胶和炭黑 Rubber and black carbon	大型 Large	生活污水厂 Living sewage treatment plant	气浮法+A/O 工艺+过滤 Air floatation+A/O+filtering
	S3	长寿区 Changshou District	塑料颗粒、油漆 Plastic particles and oil paint	小型 Small	生活污水厂 Living sewage treatment plant	A/O+MBR 工艺 A/O+MBR
	S4	涪陵区 Fuling District	PP 废塑料、PE 废塑料 PP and PE waste plastics	中型 Medium	工业园区污水处理厂 Industrial park sewage treatment plant	/
涂料制造业 Paint manufacturing	S5	江津区 Jiangjin District	有机溶剂、树脂 Organic solvent and resin	中型 Medium	部分回用,部分进入混合污水处理厂 Part reuse, part enter sewage treatment plant	化学混凝+气浮法+生物接触氧化 Chemical coagulation+air floatation+biological contact oxidation
	S6	江津区 Jiangjin District	树脂、各类溶剂 Resin and solvent	小型 Small	进入城市下水道 Enter urban sewer	化学沉淀+曝气 Chemical precipitation+aeration
	S7	江北区 Jiangbei District	原纸 Base paper	中型 Medium	生活污水厂 Living sewage treatment plant	物理化学法 Physicochemical treatment
印刷业 Printing manufacturing	S8	北碚区 Beibei District	油墨、PC、塑料 Ink, PC and plastic	小型 Small	进入城市下水道 Enter urban sewer	物理化学法 Physicochemical treatment
	S9	永川区 Yongchuan District	废纸、竹浆 Waste paper and bamboo pulp	大型 Large	进入城市下水道 Enter urban sewer	气浮法+化学混凝+A/O 工艺 Air floatation+chemical coagulation+A/O
造纸和纸制品业 Paper manufacturing	S10	巴南区 Banan District	漂白木浆 Bleached wood pulp	中型 Medium	部分回用,部分进入生活污水厂 Part reuse, part enter industrial park sewage treatment plant	活性污泥+A/O 工艺+生物滤池 Activated sludge+A/O+biofilter
	S11	江津区 Jiangjin District	瓦楞纸、白乳胶、水性油墨 Corrugated paper, white emulsion and water-based ink	小型 Small	生活污水厂 Living sewage treatment plant	化学混凝+沉淀分离 Chemical coagulation+precipitation separation

续表1

行业类型 Industries	编号 No.	区县 Counties	主要原辅料 Materials	企业规模 Scale	废水排向 Wastewater discharge direction	废水处理工艺 Wastewater treatment processes
电气机械和器材制造业 Electrical and mechanical manufacturing	S12	万州区 Wanzhou District	LED 筒灯、灯盘、支架 LED downlight, lamp tray and brace	大型 Large	工业园区污水处理厂 Industrial park sewage treatment plant	化学沉淀 Chemical precipitation
	S13	两江新区 Liangjiang District	玻璃基板 Glass substrate	大型 Large	混合污水处理厂 Mixed sewage treatment plant	/
	S14	巴南区 Banana District	玻璃基板、光刻胶 Glass substrate and photoresist	大型 Large	生活污水处理厂 Living sewage treatment plant	厌氧+好氧+MBR 处理 Anaerobic treatment+aerobic treatment+MBR
	S15	涪陵区 Fuling District	铜模基层板、感光遮护膜 Basal plate of copper mold and photoreceptive protection film	大型 Large	混合污水处理厂 Mixed sewage treatment plant	化学混凝+A ² /O+离子交换 Chemical coagulation+A ² /O+ion-exchange
	S16	江津区 Jiangjin District	钢材、油漆 Steel and oil paint	大型 Large	生活污水处理厂 Living sewage treatment plant	过滤+气浮法+化学沉淀 Filtering+air floatation+chemical precipitation
汽车制造业 Automobile manufacturing	S17	江北区 Jiangbei District	PP, ABS, 油漆、稀释剂 PP, ABS, oil paint and diluent	中型 Medium	工业园区污水处理厂 Industrial park sewage treatment plant	生物接触氧化 Biological contact oxidation
	S18	江北区 Jiangbei District	钢板、底盘件 Steel and chassis	中型 Medium	进入城市下水道 Enter urban sewer	生物接触氧化 Biological contact oxidation
	S19	沙坪坝区 Shapingba District	织物、纤维、染料、颜料 Fabrics, fibers, dyes and pigments	小型 Small	直接进入水环境 Enter water environment	沉淀分离+厌氧+好氧+化学混凝 Precipitation separation+anaerobic treatment+ aerobic treatment+chemical coagulation
纺织业 Textile manufacturing	S20	铜梁区 Tongliang District	织物、纤维、染料、颜料 Fabrics, fibers, dyes and pigments	中型 Medium	混合污水处理厂 Mixed sewage treatment plant	厌氧+好氧+化学混凝 Anaerobic treatment+aerobic treatment+chemical coagulation
	S21	江津区 Jiangjin District	甲苯、乙酸乙酯、甲醇、丙酮、乙腈等 Toluene, ethyl acetate, methanol, acetone, acetonitrile, etc	小型 Small	工业园区污水处理厂 Industrial park sewage treatment plant	化学混凝+电解+A/O 工艺 Chemical coagulation+electrolysis+A/O
	S22	沙坪坝区 Shapingba District	甲苯、乙酸乙酯、甲醇、丙酮、乙腈等 Toluene, ethyl acetate, methanol, acetone, acetonitrile, etc	大型 Large	直接进入水环境 Enter water environment	厌氧+好氧+物理法 Anaerobic treatment+aerobic treatment+physical method
医药制造业 Pharmaceutical manufacturing	S23	长寿区 Changshou District	甲苯、乙酸乙酯、甲醇、丙酮、乙腈等 Toluene, ethyl acetate, methanol, acetone, acetonitrile, etc	中型 Medium	工业园区污水处理厂 Industrial sewage treatment plant	厌氧+A/O 工艺+沉淀分离 Anaerobic treatment+A/O+ precipitation separation

续表1

行业类型 Industries	编号 No.	区县 Counties	主要原辅料 Materials	企业规模 Scale	废水排向 Wastewater discharge direction	废水处理工艺 Wastewater treatment processes
化学纤维制造业 Chemical fibers manufacturing	S24	涪陵区 Fuling District	涤纶、腈纶、氨纶、氢氧化钠、硫酸 Polyester, acrylic, spandex, sodium hydroxide and sulfuric acid	中型 Medium	工业污水处理厂 Industrial sewage treatment plant	中和法+生物接触氧化 Neutralization+biological contact oxidation
	S25	涪陵区 Fuling District	涤纶、腈纶、氨纶、氢氧化钠、硫酸 Polyester, acrylic, spandex, sodium hydroxide and sulfuric acid	中型 Medium	直接进入水环境 Enter water environment	生物膜法 Biofilm method
	S26	江津区 Jiangjin District	涤纶、腈纶、氨纶、氢氧化钠、硫酸 Polyester, acrylic, spandex, sodium hydroxide and sulfuric acid	小型 Small	混合污水处理厂 Mixed sewage treatment plant	厌氧+好氧+沉淀分离 Anaerobic treatment+aerobic treatment+precipitation separation

注: A/O 表示厌氧好氧工艺, A²/O 表示厌氧-缺氧-好氧工艺, MBR 表示膜生物反应器, PP 表示丙烯聚合物, PE 表示聚乙烯, PC 表示聚碳酸酯, LED 表示发光二极管, ABS 表示丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物。

Note: A/O indicates anaerobic and aerobic treatment; A²/O indicates anaerobic-anoxic-aerobic treatment; MBR indicates membrane bioreactor; PP indicates polypropylene; PE indicates polyethylene; PC indicates polycarbonate; LED indicates light-emitting diode; ABS indicates acrylonitrile-butadiene-styrene.

十六烷酸(PFH_xDA)和全氟十八烷酸(PFODA)以及氘代内标物 MPFOA 和 MPFOS 均购自美国 AccuStandard 公司。

1.3 样品处理与分析

(1)样品前处理

水样过 142 mm GF/F 滤膜,采用固相萃取的方式进行净化。预先分别用 10 mL 甲醇、10 mL 二氯甲烷、10 mL 超纯水活化处理 HLB 柱,控制样品以 5 mL·min⁻¹的流速经过萃取小柱,整个过程始终保持液面高于小柱填料上端,用 10 mL 纯净水冲洗 HLB 柱,真空干燥 30 min 后,用 2 mL 甲醇洗脱 HLB 小柱 3 次,再用 2 mL 二氯甲烷洗脱 3 次,洗脱液接至 15 mL 具塞玻璃离心管,用缓慢的氮气吹至近干,样品重新溶解于 1 mL 甲醇中,过 0.22 μm 滤膜后贮存于棕色进样瓶中,于 -20 °C 下保存。

(2)仪器分析

采用 Agilent 1260 液相色谱仪、AB SCIEX API 4000+ MS/MS 三重四极杆串联质谱仪和 Eclipse Plus C18 色谱柱分析 16 种 PFASs 的浓度,具体仪器条件参考文献[24]。

1.4 质量保证与控制

水样前处理时每 11 个样品设置 1 个流程空白,采用超纯水作为空白样品,以监控实验过程中可能引入的污染。方法检出限计算方法参考文献[25],采用内标法定量,16 种 PFASs 标准曲线的相关系数(r^2)均>0.998。基质加标样品中目标化合物的平均回收率在 80% ~ 110% 之间,内标回收率范围为 75% ~ 120%,平行样品($n=6$)中 16 种 PFASs 的相对标准偏差(RSD)均<15%,方法检出限在 0.21 ~ 0.57 ng·L⁻¹之间。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 废水中 PFASs 的污染特征

2.1.1 进、出水中 PFASs 的检出情况和残留水平

重庆市 26 家企业污水处理设施进、出水中 PFASs 的检出情况和残留水平如图 2 所示。16 种 PFASs 在进水中均有不同程度的检出,表明 PFASs 普遍存在于重庆市 11 个典型行业中。其中,中链化合物(7 ≤ 碳链 ≤ 10)的检出率和平均浓度相对最高,PFHpA、PFOA、PFOS、PFNA 和 PFDA 在超过 20 家企业进水中检出,检出率>80%,PFOA 和 PFOS 的平均含量分别高达 2 246 ng·L⁻¹和 306 ng·L⁻¹,污染水平相对最严重;而 4 种短链(碳链 ≤ 6)和 6 种长链 PFASs(碳链 ≥ 11)的检出率分别在 30% ~ 88% 和

50% ~ 73% 之间,平均浓度范围为 2.51 ~ 83.4 ng·L⁻¹和 0.35 ~ 3.39 ng·L⁻¹。据报道,PFOA 和 PFOS 是 2 种最典型的 PFASs,由于具有良好的化学稳定性和表面活性^[26]而在多种行业被广泛使用,在我国多种行业废水中均有较高的检出频率和污染水平^[27-28],与本研究结果相符。

废水经处理后出水中 PFASs 的检出情况与进水保持一致,均呈现中链>短链>长链的趋势。PFOA 在所有企业出水中均被检测到,检出率高达 100%,平均含量(2 809 ng·L⁻¹)与进水水平相当;其他 15 种 PFASs 的检出率介于 3% ~ 100% 之间,除 PFNA 和 PFDS 的平均含量较进水略有上升外,其余污染物平均含量均低于进水。目前关于工业废水中 PFASs 的排放标准相对比较缺乏,我国《污水综合排放标准》(GB8978—1996)中规定氟化物排放标准为 10 mg·L⁻¹,重庆市 26 家企业进、出水中 Σ₁₆PFASs 的最大值分别为 38 484 ng·L⁻¹和 48 677 ng·L⁻¹,所有企业废水中 PFASs 的总含量均远低于该限值。

2.1.2 进、出水中 PFASs 的组成特征

重庆市 26 家企业进、出水中 PFASs 的组成情况如图 3 所示。由图 3 可知,进、出水中污染物的组成特征十分相似,PFASs 贡献率均呈现中链>短链>长链的趋势,其中 PFOA 在进出水中的占比分别为 50.8% 和 54.4%,是首要污染物;PFOS 在进、出水中的贡献率分别为 21.4% 和 20.3%,仅次于 PFOA。赵亮等^[27]的调查显示,PFOA 和 PFOS 是深圳市五金电镀、电子、塑胶和涂料行业最主要的 PFASs,与本研究结果相一致。由于具有环境持久性、生物蓄积性和潜在的生物毒性,PFOA 及其盐类于 2019 年被列入《斯德哥尔摩公约》备选禁用的黑名单,目前挪威、加拿大、日本和美国等国家均对其使用实施禁止或限制措施,然而该决议截至 2021 年 7 月尚未在我国生效,因此在关于我国工业废水和地表水的报道中,PFOA 均是水体中最主要的 PFASs^[21-22,27]。根据该地区 2005 和 2018 年的调查结果,PFOA 在长江重庆段水体中的占比均>90%^[21,29],推测工业废水排放很可能是流域水环境中 PFOA 的主要来源之一。

PFOS 及其盐类在 2009 年被纳入《斯德哥尔摩公约》并在全球范围内限制其生产和使用,我国 2019 年印发的《关于禁止生产、流通、使用和进出口林丹等持久性有机污染物的公告》中提出,除照片成像、半导体、航空液压油等可接受用途外 PFOS 的

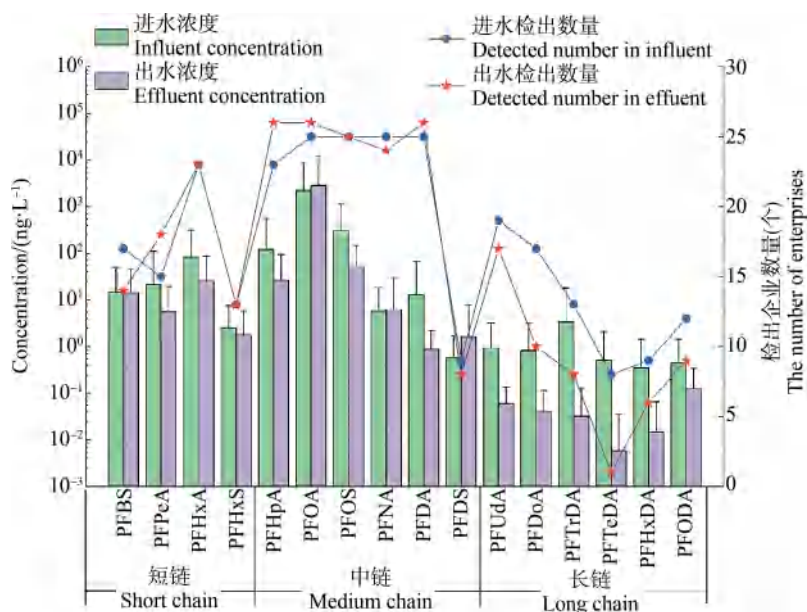


图 2 企业污水处理设施进、出水中全氟化合物 (PFASs) 的检出情况和含量

注:PFBS 表示全氟丁烷磺酸,PFPeA 表示全氟戊酸,PFHxA 表示全氟己酸,PFHxS 表示全氟己基磺酸,PFHpA 表示全氟庚酸,PFOA 表示全氟辛酸,PFOS 表示全氟辛烷磺酸,PFNA 表示全氟壬酸,PFDA 表示全氟癸酸,PFDS 表示全氟癸烷磺酸盐,PFUdA 表示全氟十一烷酸,PFDoA 表示全氟十二烷酸,PFTrDA 表示全氟十三烷酸,PFTeDA 表示全氟十四烷酸,PFHxDA 表示全氟十六烷酸,PFODA 表示全氟十八烷酸。

Fig. 2 Detection frequencies and concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the influent and effluent from industrial wastewater treatment stations (IWWTSs)

Note: PFBS indicates perfluorobutane sulfonate; PFPeA indicates perfluoropentanoic acid; PFHxA indicates perfluorohexanoic acid; PFHxS indicates perfluorohexane-1-sulphonic acid; PFHpA indicates perfluoroheptanoic acid; PFOA indicates perfluorooctanoic acid; PFOS indicates perfluorooctane sulfonate; PFNA indicates perfluorononanoic acid; PFDA indicates perfluorodecanoic acid; PFDS indicates perfluorodecane sulfonic acid; PFUdA indicates perfluoroundecanoic acid; PFDoA indicates perfluorododecanoic acid; PFTrDA indicates perfluorotridecanoate acid; PFTeDA indicates perfluorotetradecanoic acid; PFHxDA indicates perfluorohexadecanoic acid; PFODA indicates perfluorooctadecanoic acid.

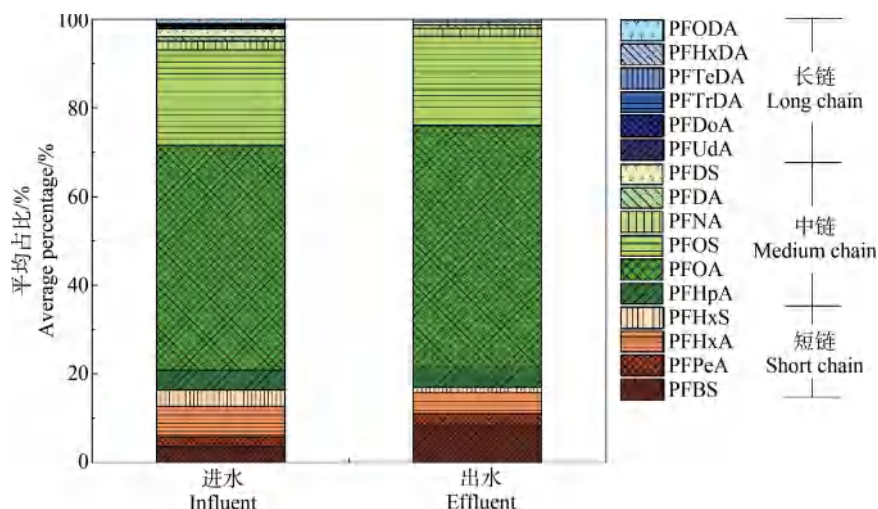


图 3 企业污水处理设施进、出水中 PFASs 的组成特征

Fig. 3 The composition profile of PFASs in the influent and effluent from IWWTSs

生产使用和出口均被禁止,然而目前重庆市部分企业废水中 PFOS 的比例仍相对较高,除原材料使用

外,前体化合物的降解也可能是其中一个重要来源。有调查显示,随着对 PFOS 和 PFOA 的逐步禁用,

PFBS、PFHxA 等短链物质作为其工业替代品使用量逐渐增长^[12],本研究 26 家企业进、出水中短链 PFASs 的占比均在 20% 左右,推测 PFASs 在重庆市工业企业更新换代速度可能较慢,短链 PFASs 仍未被大量使用。长链 PFASs 在进、出水中的比例均 < 3%,可能与其使用量较少以及可以降解成短、中链化合物有关。

2.1.3 进、出水中 PFASs 的相关性分析

对进、出水中检出率 > 50% 的 PFASs 做 Spearman 相关性分析(出水中 PFDa 和 PFTrDA 检出率较低,因此未纳入统计分析),结果如表 2 所示。进水中大部分短链化合物与中链化合物均有明显的正相关关系 ($P < 0.05$),而除 PFUdA 外,其他长链 PFASs 与所有短、中链化合物之间的相关性均不显

著 ($P > 0.05$),表明进水中短链和中链 PFASs 可能具有相似的污染来源和环境行为,而长链污染物则有别于这 2 类 PFASs。其中,中链 PFOA 与短链 PFBS、PFPeA 和 PFHxA 显著正相关 ($P < 0.05$),中链 PFHpA 和 PFOS 与短链 PFBS、PFPeA、PFHxA 和 PFHxS 均有明显的正相关关系 ($P < 0.05$),3 种中链化合物 PFOA、PFHpA 和 PFOS 彼此两两正相关 ($P < 0.05$),推测可能是由于短、中链 PFASs 具有相似的化学性质常被同时用于各种行业的生产中。

与进水相比,可能受污水处理效率的影响,出水中短、中链污染物之间的相关性相对较弱。中链 PFHpA 与短链 PFPeA、PFHxA 和 PFHxS 仍具有显著正相关关系 ($P < 0.05$),中链 PFOA 和 PFOS 分别与短链 PFHxA、PFHxS 和 PFPeA、PFHxA 显著相关 ($P <$

表 2 企业污水处理设施进、出水中 PFASs 的 Spearman 相关性分析

Table 2 Spearman correlation coefficient analysis of PFASs in the influent and effluent from IWWTSs

	短链 Short chain				中链 Medium chain				长链 Long chain				
	PFBS	PFPeA	PFHxA	PFHxS	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDa	PFTrDA	
进水 Influent	PFBS	1.000	0.408*	0.260	0.562**	0.428*	0.580**	0.402*	0.037	-0.134	-0.549**	-0.186	0.094
	PFPeA		1.000	0.407*	0.411*	0.498**	0.541**	0.498**	0.426*	0.318	-0.040	-0.093	-0.022
	PFHxA			1.000	0.261	0.749**	0.536**	0.466*	0.386	0.432*	0.251	-0.311	0.065
	PFHxS				1.000	0.451*	0.361	0.477*	0.045	-0.022	-0.355	-0.192	0.051
	PFHpA					1.000	0.774**	0.568**	0.546**	0.493*	0.074	-0.222	0.019
	PFOA						1.000	0.392*	0.462*	0.423*	-0.023	-0.140	0.099
	PFOS							1.000	0.338	0.274	-0.085	-0.221	-0.086
	PFNA								1.000	0.618**	0.555**	0.035	-0.258
	PFDA									1.000	0.557**	-0.241	-0.115
	PFUdA										1.000	0.127	-0.022
	PFDa											1.000	0.221
	PFTrDA												1.000
	出水 Effluent	PFBS	1.000	0.013	-0.003	0.064	0.213	0.091	0.151	-0.049	0.102	-0.320	—
PFPeA			1.000	0.747**	0.500**	0.540**	0.374	0.524**	-0.039	0.379	-0.204	—	—
PFHxA				1.000	0.299	0.757**	0.482*	0.636**	0.241	0.492*	-0.435*	—	—
PFHxS					1.000	0.491*	0.484*	0.359	-0.102	-0.017	-0.247	—	—
PFHpA						1.000	0.704**	0.438*	0.398*	0.466*	-0.451*	—	—
PFOA							1.000	0.149	0.399*	0.088	-0.388*	—	—
PFOS								1.000	-0.113	0.268	-0.584**	—	—
PFNA									1.000	0.416*	-0.006	—	—
PFDA										1.000	-0.146	—	—
PFUdA											1.000	—	—
PFDa												1.000	—
PFTrDA													1.000

注: * 表示 $P < 0.05$, ** 表示 $P < 0.01$ 。

Note: * indicates $P < 0.05$, ** indicates $p < 0.01$.

0.05),这可能与中链 PFASs 可以降解为短链 PFASs 有关^[30-31]。短链 PFPeA 与 PFHxA、PFHxS 均有显著的正相关关系($P<0.01$),表明在污水处理过程中可能具有类似的环境行为。研究表明氟调聚醇(fluorotelomer alcohols, FTOHs)属于 PFASs 前体物质,可以降解生成不同 PFASs^[30],因此共同的前体物质分解转化也是导致出水中 PFASs 显著正相关的一个主要原因。出水中长链 PFUDA 与 PFHxA、PFHpA、PFOA、PFOS 均有显著的负相关关系($P<0.01$),这与长链 PFASs 可以降解生成短、中链 PFASs 的文献报

道相一致^[3]。

2.2 不同行业 PFASs 的排放特点

各行业进、出水中 PFASs 的污染水平如图 4 所示。橡胶制造、塑料制品制造、涂料制造、印刷、造纸和纸制品业、电气机械和器材制造业、电子设备制造业和汽车制造业进水中 PFASs 的含量相对较高, \sum_{16} PFASs 最高达 $38\ 484\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,而纺织业、医药制造业和化学纤维制造业 \sum_{16} PFASs 的浓度相对较低,介于 $15.1\sim 316\ \text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。其中 PFOA 和 PFOS 是塑料制品制造业主要的 PFASs;PFOA 是涂料制

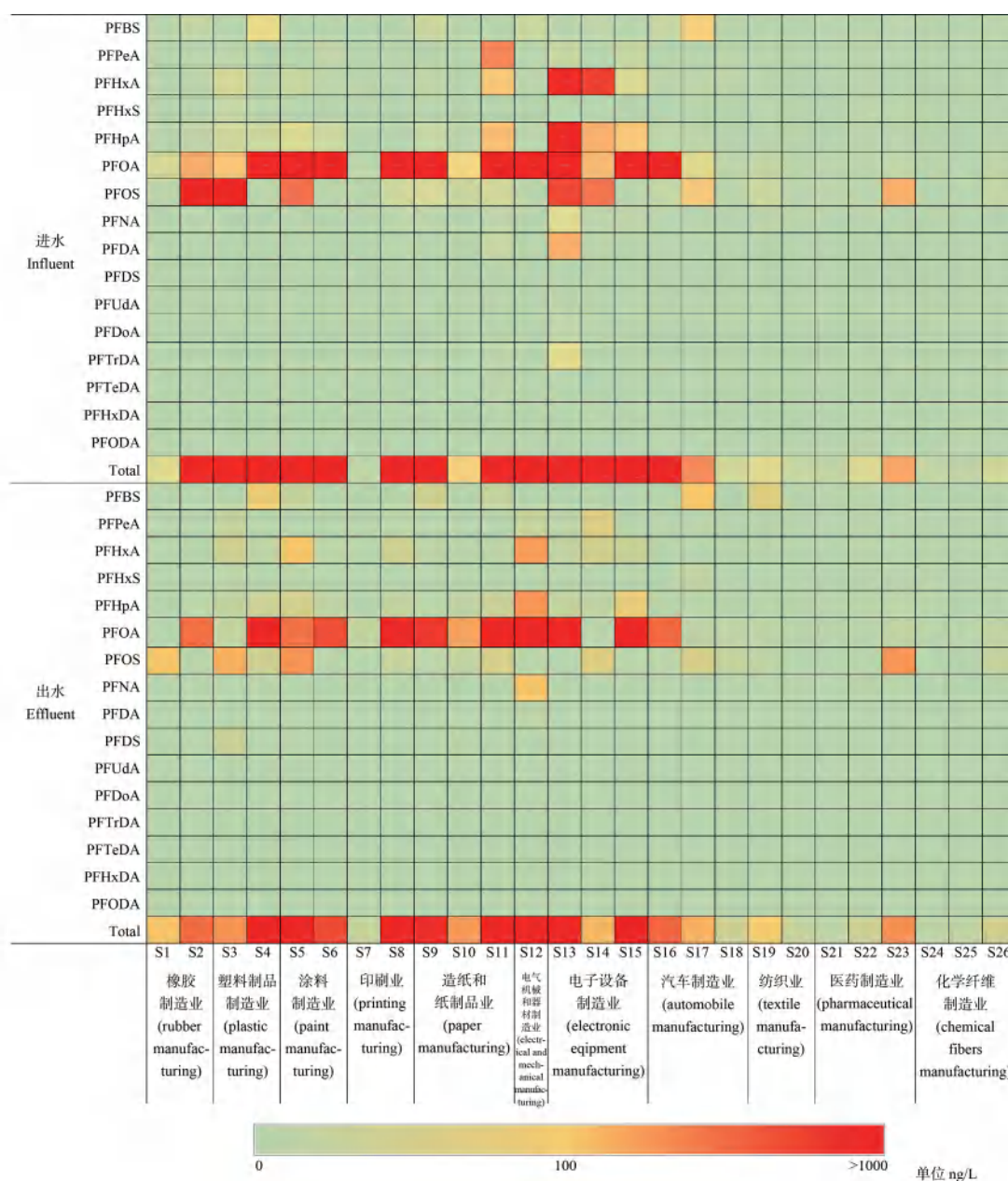


图 4 26 家企业进、出水中 PFASs 的浓度分布

Fig. 4 The distribution of PFASs in the influent and effluent of IWWTs from 26 enterprises

造、印刷、造纸和纸制品业、电气机械和器材制造业和汽车制造业最主要的污染物;PFOS 是橡胶制造业最主要的污染物;而电子设备制造业废水中PFOA、PFOS、PFHxA 和 PFHpA 的占比相对较高。PFOA 被广泛用于含氟聚合物和氟橡胶生产,而且还在纺织和纸品中起到防水、防油、防污作用,有报道显示,经 PFASs 处理后的纸品既有防油性,又有油脂拒斥性^[32]。在电子和汽车行业中,PFOA 既是反应中间体,又是电子产品和汽车表面涂层广泛使用的表面活性剂和粘合剂,因此废水中浓度相对较高^[33]。PFOS 具有疏水疏油特性,是一种良好的表面防污处理剂,在纺织品、皮革、橡胶和塑料等产品的生产中均有广泛应用。此外,PFOA 和 PFOS 的碳原子数均为 8 个,除在工业和生活中广泛应用外,还是许多含氟聚合物的降解产物,因此进水中的 PFOA 和 PFOS 除源于工业生产外,还可能来源于前体化合物的降解。

出水中 PFASs 的含量较进水有所降低,然而塑料制品制造 S4、印刷 S8、造纸和纸制品业 S11、电气机械和器材制造业 S12 和电子设备制造业 S13、S15 出水中的 PFOA 和 Σ_{16} PFASs 含量仍在 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级,污染程度不容忽视。

2.3 污水治理设施对 PFASs 的去除效率

重庆市 26 家企业污水处理设施对废水中 16 种 PFASs 的平均去除效率如图 5 所示。废水中

Σ_{16} PFASs 的平均去除率仅有 1%,表明污水处理设施对 PFASs 化合物的去除效果非常有限,与已有文献报道相一致^[23]。进水中长链 PFASs 含量相对较低,且在微生物作用下可以降解生成短、中链 PFASs,因此在废水中的去除效率相对最高,其中 PFTrDA、PFTeDA 和 PFHxDA 的平均去除率高达 100%;其次是中链污染物,去除率介于 24.8%~85.6%之间;短链 PFASs 的去效率相对最低,仅 PFHxS 的平均去除效率>60%,PFBS 和 PFHxA 的平均去除效率分别为 11.3%和 33.5%,而 PFPeA 的去效率甚至为负值,表明污水处理过程中存在其他来源。PFPeA 的碳原子数是 5,属于短链 PFASs,降解难度较大,同时还是多种中、长链 PFASs 的降解产物,可能导致其在出水中的含量不降反升。

张宪忠^[34]调查了天津市 6 座生活污水处理厂和 2 座工业污水处理厂对废水中 PFASs 的去效率,发现仅有 2 座污水处理厂出水中 PFOA 含量降低,其余 6 座污水处理厂中 PFOA 的去效率在 -13.2%~-60%之间;相似的,顾春节等^[28]发现,处理后印染废水中的 PFOA 不但没有下降,反而增加了 6%。PFASs 较低的去效率与其性质密切相关,PFASs 耐水解和光解,如 PFOS 的水解半衰期推断为 >41 a (25 °C),且暂无证据证明其可以直接光解;PFOA 耐生物降解,而 PFOS 则认为在好氧/厌氧条件下无法降解^[35]。美国一项研究表明,铁/明矾混凝、颗粒/微/

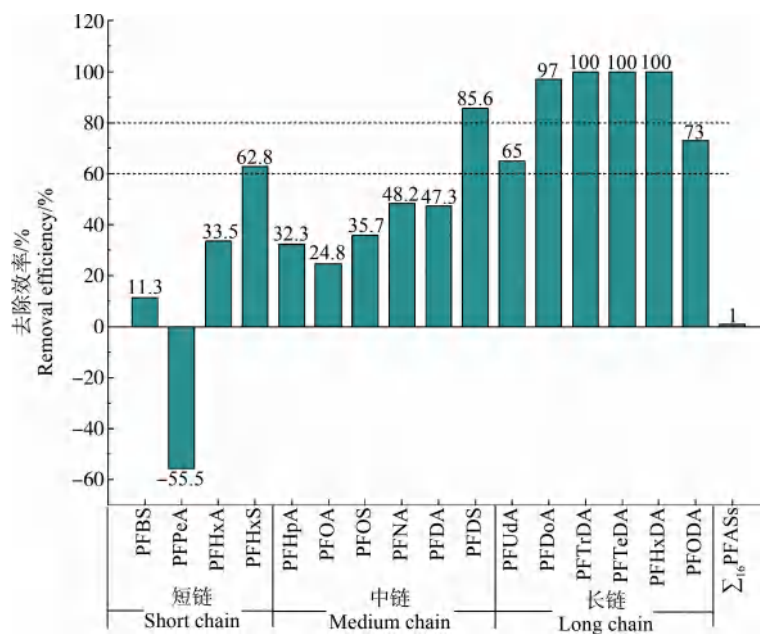


图 5 工业废水中 PFASs 的平均去除效率

Fig. 5 Average removal efficiency of PFASs in industrial wastewater

超滤、曝气、氧化(高锰酸盐、紫外线/过氧化氢)和消毒(臭氧化、二氧化氯和氯胺)等水处理技术对大多数 PFASs 去除无效;而阴离子交换和颗粒活性炭处理能够更好地去除长链 PFASs,反渗透则对所有 PFASs 均表现出明显的去除作用^[36]。调查显示,26 家企业采用的污水处理工艺多为传统的化学混凝+厌氧/好氧生物法(表 1),PFASs 对有机碳和蛋白质具有很好的亲和作用^[37],因此部分 PFASs 的降低可能与活性污泥的吸附有关,若想更加有效去除废水中的 PFASs 污染物,可能需要进一步改进处理工艺。

2.4 企业废水对流域水环境的影响

现有研究普遍认为,污水处理厂废水排放是地表水中 PFASs 污染的主要来源^[38],因此参考杜国勇等^[21]的调查结果(采样位置如图 1 所示),将企业污水处理设施出水与附近长江流域地表水中 PFASs 总含量相比较,结果如图 6 所示。除 S7、S18 和 S21

外,其余企业出水中 PFASs 含量均明显高于附近流域断面 PFASs 的污染水平,最高可达 3 个数量级。相似的,张慧等^[39]的调查显示,安乐河附近污水处理厂出水中 PFASs 的浓度均显著高于其附近河流水体。汪磊等^[23]和 Yu 等^[40]发现工业废水处理厂中 PFOS 含量明显高于生活污水处理厂,认为工业生产是目前水环境中 PFOS 的主要来源。水流的稀释作用可能是导致流域水体中 PFASs 含量较低的一个主要原因,而 W13 位于嘉陵江、渠江与涪江三江交汇处,W17 位于乌江和长江干流交汇处,水流量大、流速快则加速了水中 PFASs 的稀释。从组成上看,PFOA 是长江流域重庆段水体中最主要的 PFASs 污染物,与工业废水中 PFASs 的组成情况相同。相似的,Sun 等^[41]在沈阳市 4 个主要污水处理厂出水和附近河流水体中均发现 PFOA 是首要的 PFASs 类污染物,这与 Liu 等^[42]估计的我国约超过 70% 的 PFOA 污染来源于工业废水排放相一致。

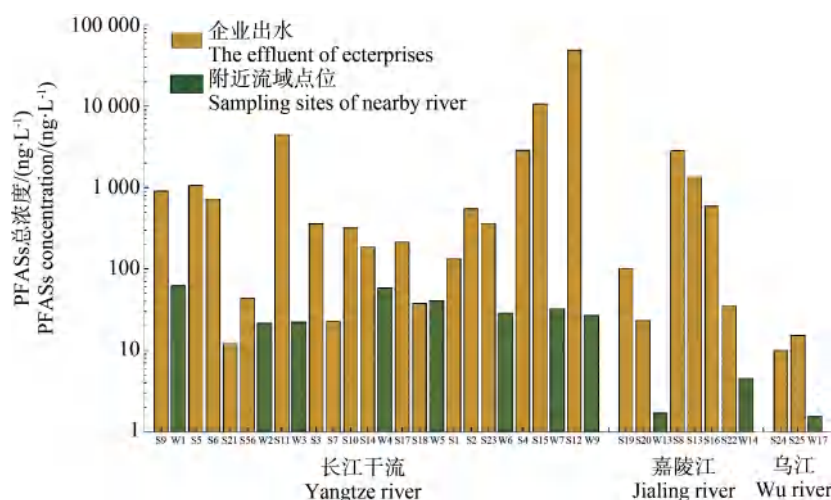


图 6 企业出水中 PFASs 含量与附近流域相比较

Fig. 6 Comparison of the levels of PFASs in the effluent of IWWTSS and in the near river

综上所述,本研究表明:

(1)16 种 PFASs 在重庆市 26 家企业污水处理设施进、出水中均有不同程度的检出,检出率介于 3%~100% 之间,污染水平呈现中链>短链>长链的趋势。其中 PFOA 和 PFOS 是废水中最主要的污染物,在进水中的占比分别为 50.8% 和 21.4%,出水中为 54.4% 和 20.3%。与我国《污水综合排放标准》(GB8978—1996)相比,所有企业进、出水中 16 种 PFASs 的总含量均远低于氟化物排放限值。

(2)进、出水中短链 PFASs 与中链化合物之间具

有较为显著的正相关关系($P<0.05$),表明 2 种 PFASs 具有相似的污染来源和环境行为;长链 PFASs 在进水中与短、中链化合物的相关性并不明显,出水中长链 PFUdA 与 PFHxA、PFHpA、PFOA 和 PFOS 均有显著的负相关关系($P<0.01$),与长链 PFASs 可以降解生成短、中链 PFASs 的文献报道相一致。

(3)3 种 PFASs 在废水中的去除率呈现长链>中链>短链的趋势,其中 \sum_{16} PFASs 的平均去除率只有 1%,表明传统的工业污水处理技术对 PFASs 的去除效果十分有限,因此若想控制出水中 PFASs 的含

量,需要进一步改善污水处理工艺。

(4)从组成上看,长江流域重庆段水体中 PFASs 与工业废水中的组成情况相似,均是以 PFOA 为主要污染物;从污染水平上看,企业污水处理设施出水明显高于附近长江流域水体中 PFASs 的总含量,表明工业废水很可能是重庆市地表水中 PFASs 的来源之一。

通讯作者简介:石运刚(1978—),男,学士,高级工程师,主要研究方向为化学品风险防控。

参考文献(References):

- [1] Kim M, Li L Y, Grace J R, et al. Selecting reliable physicochemical properties of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) based on molecular descriptors [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 196: 462-472
- [2] Field J A, Seow J. Properties, occurrence, and fate of fluorotelomer sulfonates [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2017, 47(8): 643-691
- [3] Abunada Z, Alazaiza M Y D, Bashir M J K. An overview of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment: Source, fate, risk and regulations [J]. *Water*, 2020, 12(12): 3590
- [4] Cui D N, Li X R, Quinete N. Occurrence, fate, sources and toxicity of PFAS: What we know so far in Florida and major gaps [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 130: 115976
- [5] Sunderland E M, Hu X C, Dassuncao C, et al. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects [J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2019, 29(2): 131-147
- [6] Domingo J L, Nadal M. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in food and human dietary intake: A review of the recent scientific literature [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(3): 533-543
- [7] Rappazzo K, Coffman E, Hines E. Exposure to perfluorinated alkyl substances and health outcomes in children: A systematic review of the epidemiologic literature [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(7): 691
- [8] Banzhaf S, Filipovic M, Lewis J, et al. A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) [J]. *Ambio*, 2017, 46(3): 335-346
- [9] Han D M, Currell M J. Persistent organic pollutants in China's surface water systems [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 602-625
- [10] Wang Q, Ruan Y F, Lin H J, et al. Review on perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the Chinese atmospheric environment [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 737: 139804
- [11] Meng J, Wang T Y, Song S, et al. Tracing perfluoroalkyl substances (PFASs) in soils along the urbanizing coastal area of Bohai and Yellow Seas, China [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 404-412
- [12] Li J F, He J H, Niu Z G, 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
- [13] Ding G H, Xue H H, Zhang J, et al. Occurrence and distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in sediments of the Dalian Bay, China [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 127: 285-288
- [14] Jiao X C, Shi Q Y, Gan J. Uptake, accumulation and metabolism of PFASs in plants and health perspectives: A critical review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020(19): 1-32
- [15] Chiesa L M, Nobile M, Malandra R, et al. Food safety traits of mussels and clams: Distribution of PCBs, PBDEs, OCPs, PAHs and PFASs in sample from different areas using HRMS-Orbitrap[®] and modified QuEChERS extraction followed by GC-MS/MS [J]. *Food Additives & Contaminants Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 2018, 35(5): 959-971
- [16] Liu Y X, Li A, Buchanan S, et al. Exposure characteristics for congeners, isomers, and enantiomers of perfluoroalkyl substances in mothers and infants [J]. *Environment International*, 2020, 144: 106012
- [17] 孔祥云, 王华, 陈虹, 等. 全氟化合物的环境污染与毒性研究[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(S1): 5-9
Kong X Y, Wang H, Chen H, et al. Concentrations of perfluorinated compounds in the environment and their toxicity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(S1): 5-9 (in Chinese)
- [18] 杨杰文, 秦小迪, 李永凌, 等. 全氟化合物对儿童肺功能影响的病例对照研究[J]. *中国学校卫生*, 2017, 38(7): 1035-1038
Yang J W, Qin X D, Li Y L, et al. Comparative study of the effect of perfluoroalkyl substances exposure on children's lung function [J]. *Chinese Journal of School Health*, 2017, 38(7): 1035-1038 (in Chinese)
- [19] Anderson-Mahoney P, Kotlerman J, Takhar H, et al. Self-

- reported health effects among community residents exposed to perfluorooctanoate [J]. *New Solutions*, 2008, 18 (2): 129-143
- [20] 中华人民共和国生态环境部. 关于禁止生产、流通、使用和进出口林丹等持久性有机污染物的公告[EB/OL]. [2021-08-08] http://www.mee.gov.cn/xxgk/2018/xxgk/xxgk01/201903/t20190312_695462.html.
- [21] 杜国勇, 蒋小萍, 卓丽, 等. 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*, 2019, 28(11): 2266-2272
Du G Y, Jiang X P, Zhuo L, et al. Distribution characteristics and risk assessment of perfluorinated compounds in surface water from Chongqing section of the Yangtze River [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(11): 2266-2272 (in Chinese)
- [22] 金一和, 丁梅, 翟成, 等. 长江三峡库区江水和武汉地区地面水中 PFOS 和 PFOA 污染现状调查[J]. *生态环境*, 2006, 15(3): 486-489
Jin Y H, Ding M, Zhai C, et al. An investigation of the PFOS and PFOA pollution in Three Gorges Reservoir areas of the Yangtze River and surface water of Wuhan areas [J]. *Ecology and Environment*, 2006, 15 (3): 486-489 (in Chinese)
- [23] 汪磊, 张彰, 张宪忠, 等. 污水处理厂中全氟化合物的污染研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(7): 1363-1368
Wang L, Zhang Z, Zhang X Z, et al. Removal of perfluorinated compounds by wastewater treatment plants [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(7): 1363-1368 (in Chinese)
- [24] 刘嘉烈, 石运刚, 唐娜, 等. 重庆长江流域鲫鱼和沉积物中 17 种全氟化合物污染特征[J]. *环境化学*, 2020, 39 (12): 3450-3461
Liu J L, Shi Y G, Tang N, et al. Pollution characteristics of seventeen per- and polyfluoroalkyl substances in fish and sediments of Yangtze River Basin in Chongqing City [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39 (12): 3450-3461 (in Chinese)
- [25] 卓丽, 石运刚, 蔡凤珊, 等. 长江干流、嘉陵江和乌江重庆段邻苯二甲酸酯污染特征及生态风险评估[J]. *生态毒理学学报*, 2020, 15(3): 158-170
Zhuo L, Shi Y G, Cai F S, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of phthalate esters in the Yangtze River, Jialing River and Wujiang River in Chongqing, China [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2020, 15(3): 158-170 (in Chinese)
- [26] Rahman M F, Peldszus S, Anderson W B. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review [J]. *Water Research*, 2014, 50: 318-340
- [27] 赵亮, 张鸿, 郑正, 等. 深圳市典型行业全氟化合物特征污染指纹[J]. *深圳大学学报: 理工版*, 2014, 31(5): 537-543
Zhao L, Zhang H, Zheng Z, et al. Perfluorinated compounds pollution fingerprints in typical industries of Shenzhen [J]. *Journal of Shenzhen University Science and Engineering*, 2014, 31(5): 537-543 (in Chinese)
- [28] 顾春节, 钟哲辉, 徐晨焱, 等. 印染末端废水中全氟化合物的污染特征、影响因素及风险评价[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(5): 1920-1929
Gu C J, Zhong Z H, Xu C Y, et al. Occurrence, influencing factors, and risks assessment of perfluorinated compounds (PFCs) in wastewater from textile and dyeing industry [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41 (5): 1920-1929 (in Chinese)
- [29] So M K, Miyake Y, Yeung W Y, et al. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(11): 2085-2095
- [30] Wang N, Szostek B, Buck R C, et al. Fluorotelomer alcohol biodegradation—Direct evidence that perfluorinated carbon chains breakdown [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(19): 7516-7528
- [31] 陈静, 张彭义, 刘剑. 全氟羧酸在 185nm 真空紫外光下的降解研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(4): 4772-4776
Chen J, Zhang P Y, Liu J. Photodegradation of perfluorinated carboxylic acids by 185 nm VUV light [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(4): 4772-4776 (in Chinese)
- [32] 黄汉生, Deisenroth E. 一类新的造纸工业用油脂拒斥性氟化合物[J]. *有机氟工业*, 2000(2): 38-45, 32
- [33] 梅胜放. 我国 PFOS/PFOA 的生产、应用以及国内外标准现状[J]. *有机氟工业*, 2008(1): 21-25
- [34] 张宪忠. 全氟化合物在污水处理厂中的归趋研究[D]. 天津: 南开大学, 2010: 43-46
Zhang X Z. Study on fate of perfluorinated compounds in wastewater treatment plants [D]. Tianjin: Nankai University, 2010: 43-46 (in Chinese)
- [35] Remde A, Debus R. Biodegradability of fluorinated surfactants under aerobic and anaerobic conditions [J]. *Chemosphere*, 1996, 32(8): 1563-1574
- [36] Appleman T D, Higgins C P, Quiñones O, et al. Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in US full-scale water treatment systems [J]. *Water Research*, 2014, 51: 246-255
- [37] Sun H W, Gerecke A C, Giger W, et al. Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in

- Switzerland [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2): 654-662
- [38] Lee S H, Cho Y J, Lee M, et al. Detection and treatment methods for perfluorinated compounds in wastewater treatment plants [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(12): 2500
- [39] 张慧, 王世亮, 余杨. 乐安河河流水体典型全氟化合物的浓度及其前体物的污染贡献[J]. *环境科学*, 2020, 41(7): 3204-3211
- Zhang H, Wang S L, Yu Y. Concentrations of typical perfluoroalkyl acids and contributions of their precursors in the water of the Le'an River in China [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(7): 3204-3211 (in Chinese)
- [40] Yu J, Hu J Y, Tanaka S, et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants [J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2399-2408
- [41] 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
- [42] Liu Z Y, Lu Y L, Wang P, et al. Pollution pathways and release estimation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in central and Eastern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 1247-1256 ◆