

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023050903

CSTR:32061.14.hjhx.2023050903

王雪, 鲍佳, 刘洋, 等. 辽宁省饮用水 PFASs 靶向与非靶向分析及其风险评估[J]. 环境化学, 2024, 43(11): 3733-3745.

WANG Xue, BAO Jia, LIU Yang, et al. Target and non-target analysis of PFASs and related risk assessment in drinking water of Liaoning Province[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (11): 3733-3745.

辽宁省饮用水 PFASs 靶向与非靶向分析及其风险评估*

王雪 鲍佳** 刘洋 邵立新

(沈阳工业大学环境与化学工程学院, 沈阳, 110870)

摘要 为探究辽宁省饮用水中全氟和多氟烷基化合物 (PFASs) 污染特征, 本研究采用基于超高效液相色谱与三重四极杆串联质谱联用的靶向方法、以及基于高效液相色谱与四极杆飞行时间串联质谱的非靶向方法, 对采集自辽宁省的自来水和瓶装水样品中传统和新型 PFASs 污染水平进行分析, 并开展风险评估. 结果表明, 基于靶向分析, 自来水中传统总浓度 (Σ PFASs) 浓度范围为 30.1—86.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 瓶装水中 PFASs 浓度略低于自来水, 传统 Σ PFASs 浓度范围为 41.3—79.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 全氟丁酸 (PFBA)、全氟戊酸 (PFPeA)、全氟己酸 (PFHxA) 和全氟丁烷磺酸 (PFBS) 等短链 PFASs 为自来水和瓶装水中最主要的传统 PFASs 污染物; 通过非靶向分析共检出 11 类 52 种新型 PFASs, 其中自来水中检出 11 类 47 种新型 PFASs, 其 Σ PFASs 相对浓度范围为 0.838—20.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 瓶装水中检出 11 类 49 种新型 PFASs, 其 Σ PFASs 相对浓度范围为 0.838—20.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 与传统 PFASs 不同, 长链 PFASs 为主要的新型 PFASs 污染物. 辽宁省自来水和瓶装水 PFASs 浓度和比例特征不同, 自来水含有更严重的全氟羧酸类 (PFCAs) 污染, 而瓶装水含有更严重的全氟磺酸类 (PFSA) 污染, 这可能与自来水和瓶装水的处理工艺不同有关. 辽宁省自来水中 PFASs 的生态风险评价表明, 辽宁省自来水中 PFASs 无生态环境风险; 全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 浓度未超过我国最新生活饮用水卫生标准限值, 且两者健康风险值 (HR) 均小于 0.1, 表明辽宁省自来水中 PFOA 和 PFOS 无人体健康风险.

关键词 全氟和多氟烷基化合物, 自来水, 瓶装水, 靶向分析, 非靶向分析, 风险评估.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Target and non-target analysis of PFASs and related risk assessment in drinking water of Liaoning Province

WANG Xue BAO Jia** LIU Yang SHAO Lixin

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang, 110870, China)

Abstract In order to explore the contamination characteristics of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water of Liaoning Province, the target analysis based upon UPLC coupled with triple quadrupole tandem mass spectroscopy and non-target analysis based upon HPLC tandem quadrupole time-of-flight mass spectrometry were used in this study. The contamination levels of legacy and novel PFASs in tap water and bottled water samples collected from Liaoning Province were analyzed and their related risks were also assessed. The results showed that, based

2023年5月9日收稿 (Received: May 9, 2023).

* 国家自然科学基金 (21976124), 辽宁省“兴辽英才计划”项目 (XLYC2007195) 和辽宁省应用基础研究计划项目 (2023JH2/101300059) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21976124), Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC2007195) and Applied Basic Research Plan of Liaoning Province (2023JH2/101300059).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: baojia@sut.edu.cn

upon the target analysis, the concentration range of legacy Σ PFASs in tap water was 30.1—86.8 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. The concentrations of PFASs in bottled water were slightly lower than those in tap water. Moreover, the concentration range of legacy Σ PFASs was 41.3—79.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, and PFBA, PFPeA, PFHxA, and PFBS were the main legacy PFASs in tap water and bottled water. Based upon the non-target analysis, 52 novel PFASs of 11 categories were determined. 47 novel PFASs of 11 categories were detected in tap water, and relative concentration range of Σ PFASs was 0.838—20.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Furthermore, 49 novel PFASs of 11 categories were detected in bottled water, and relative concentration range of novel Σ PFASs was 0.838—20.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Different from legacy PFASs, long-chain PFASs were the main novel PFAS contaminants. The concentration and proportion characteristics of PFASs in tap water and bottled water in Liaoning province were different, tap water contained higher contamination levels of PFCAs than bottled water, which may be related to the dissimilar treatment processes of tap water and bottled water. The ecological risk evaluation of PFASs in tap water of Liaoning Province showed that there was no ecological environmental risk for PFASs in tap water of Liaoning Province. The concentrations of PFOA and PFOS did not exceed the limit of the latest drinking water sanitation standards in China, and the health risk value (HR) of both tap water and bottled water were less than 0.1, indicating that there was no human health risk for PFOA and PFOS in tap water of Liaoning Province at present.

Keywords per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs), tap water, bottled water, target analysis, non-target analysis, risk assessment.

全氟和多氟烷基化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类化合物分子中与碳原子相连的氢原子全部或部分被氟原子取代的新型有机化合物. 由于其独特的物理化学性质, 如较好的稳定性、疏水疏油性以及高表面活性, 被应用于消防材料、清洁剂、杀虫剂以及纺织等^[1]. 因其广泛的应用和较强的环境持久性等特点, PFASs 在全球范围内的水体^[2]、大气^[3]、土壤^[4]、沉积物^[5]和生物体^[6]等中被频繁检出. 因 PFASs 具有持久性、生物累积性和毒性, 已严重威胁环境和人类健康, 全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)和全氟己烷磺酸(PFHxS)及其盐类和相关化合物分别于 2009 年、2019 年和 2022 年被列入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》, 旨在全球范围内限制其生产与使用. 我国已于 2023 年 4 月正式实施的生活饮用水卫生标准 GB 5749-2022 中规定 PFOA 和 PFOS 的限值分别为 80 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 40 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[7]. 近年来, C₄—C₆ 全氟羧酸类(PFCAs)、C₄—C₅ 全氟磺酸类(PFSAs)等短链传统 PFASs, 以及不饱和全氟烷基醇(UPFAs)、氢代全氟羧酸类(H-PFCAs)、氢代全氟磺酸类(H-PFSAs)等新型 PFASs 逐渐被用作传统长链 PFASs 的替代品使用^[8]. 然而, 这些替代品具有与传统长链 PFASs 相似的毒性、生物累积性, 其健康风险仍不容忽视^[9].

常用 PFASs 检测方法主要包括: 气相色谱质谱联用(GC-MS)、液相色谱质谱联用(LC-MS)和高效液相色谱串联质谱联用(HPLC-MS/MS)^[10-11]. HPLC-MS/MS 主要用于分析不挥发性、极性、热不稳定以及大分子量化合物, 具有灵敏度高、特异性强、分析高效、信噪比稳定等优点. 由于大部分 PFASs 挥发性较弱, 现今大多数研究采用 HPLC-MS/MS 方法对样品中传统 PFASs 进行靶向分析^[10-11]. 样品中新型 PFASs 尚无参考标准, 因此使用靶向分析方法无法准确定量样品中的新型 PFASs, 而可疑物筛查和非靶向分析方法将为识别环境与生物体内新型 PFASs 提供更广阔的前景. 已有研究表明, 可疑物筛查和非靶向分析方法已在世界各地环境和生物体中发现数百种新型 PFASs 同系物^[12-15].

针对世界各地地表水、地下水、市政污水、工业废水等水环境中的 PFASs 污染报道屡见不鲜, 但关于饮用水中 PFASs 研究相对较少. 从我国全国范围来看, 关于饮用水中 PFASs 的研究主要集中在四川、山东、天津、北京、上海、沈阳以及我国东部^[16-20]等地区. 此外, 尚缺少利用非靶向分析方法识别我国饮用水中新型 PFASs 污染的调查研究. 因此我国自来水和瓶装水中传统和新型 PFASs 的污染现状和特征, 对控制饮用水中的 PFASs 污染尤为重要.

本研究以辽宁省作为研究区域, 选择 12 个地区的自来水和瓶装水样品. 采用靶向分析和非靶向分

析方法,对自来水和瓶装水中传统和新型 PFASs 的污染现状、污染特征开展研究,探讨 PFASs 分析物之间的相关性,并对饮用水中 PFASs 生态环境和人体健康潜在风险进行评估,以期为我国饮用水中 PFASs 污染的研究与管控,提供科学依据和数据支持。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂与仪器

试剂: 21 种 PFASs 混合标准溶液包含: 全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一烷酸(PFUnDA)、全氟十二烷酸(PFDoDA)、全氟十三烷酸(PFTrDA)、全氟十四烷酸(PFTeDA)、全氟十六烷酸(PFHxDA)、全氟十八烷酸(PFOA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟戊烷磺酸(PFPeS)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟庚烷磺酸(PFHpS)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟壬烷磺酸(PFNS)、全氟癸烷磺酸(PFDS)、全氟十二烷磺酸(PFDoS)、含有 $^{13}\text{C}_4$ -PFBA、 $^{13}\text{C}_2$ -PFHxA、 $^{13}\text{C}_4$ -PFOA、 $^{13}\text{C}_5$ -PFNA、 $^{13}\text{C}_2$ -PFDA、 $^{18}\text{O}_2$ -PFHxS 和 $^{13}\text{C}_4$ -PFOS 的 PFASs 内标混合液均购买于加拿大 Wellington Laboratories。甲醇(液相色谱级,德国 Fluka 公司)、乙酸铵(99%)(液相色谱级,比利时 Acros Organics 公司)、氨水(液相色谱纯,比利时 Acros Organics 公司)、实验用水为超纯水。

仪器: 超高效液相色谱(Waters Acquity UPLC, 美国 Waters 公司)与三重四极杆串联质谱(QTRAP 5500 QQQ MS/MS, 美国 SCIEX 公司)联用, 高效液相色谱(Waters Acquity HPLC, 美国 Waters 公司)与四极杆飞行时间串联质谱(G2-XS QTOF-MS/MS, 美国 Waters 公司), 固相萃取装置(Sep-Pak Plus, 美国 Waters 公司), Waters WAX 固相萃取柱(美国 Waters 公司)等。

1.2 样品采集及前处理

本研究于 2021 年 3 月至 5 月在辽宁省共采集 16 份饮用水样本(12 份自来水和 4 份瓶装水), 样品采集位置如图 1 所示。在研究区域中, 塑料(聚氯乙烯或 PE)是最常用的管道材料。所收集的全部自来水样本都直接从家庭厨房自来水口采集, 未使用家用净水器处理。打开水龙头 2—3 min 确保室内管道内长期死水排出后, 采集 500 mL 自来水样品于甲醇清洗后的聚丙烯(PP)瓶中。瓶装水购于沈阳、岫岩、建平、朝阳四个采样地区, 均产自当地。

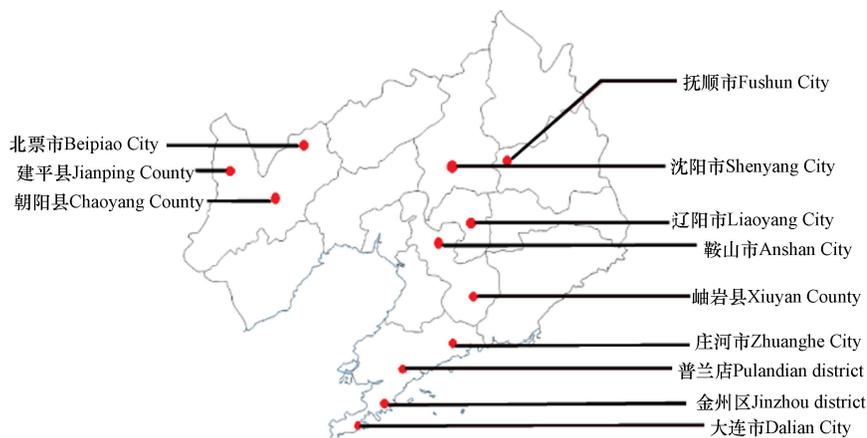


图 1 辽宁省内采样点

Fig.1 Sampling points in Liaoning Province

样品前处理: 首先将 50 μL 的 0.1 $\text{ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ PFASs 内标混合液加入 1 L 饮用水样品中, 随后水样以约 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度匀速通过由 5 mL 甲醇和 10 mL 超纯水进行活化后的 Waters WAX 固相萃取柱; 待干燥后, 依次用 4.0 mL 0.5% 氨水的甲醇溶液、4.0 mL 甲醇洗脱, 洗脱液收集于 10 mL 试管中; 氮吹至 1 mL, 过 0.22 μm 微孔混合纤维滤膜后, 得到最终待分析样品。

1.3 仪器分析

本研究使用 UPLC-QQQ-MS/MS 联用系统靶向分析测定自来水和瓶装水中传统 PFASs 含量的仪

器分析方法. 色谱和质谱串联分析条件: 色谱柱为 Waters BEH C18 柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 进样体积 10 μL; 流速 0.3 mL·min⁻¹; 色谱柱温 40 °C; 流动项 A—10 mmol·L⁻¹ 醋酸铵溶液, B—甲醇; 浓度梯度 0.1—1 min 20% B; 1—14 min 20%—90% B; 14—16 min 90% B; 16—16.3 min 90%—20% B; 停止时间—19 min; 平衡时间—16.3 min 20% B; 离子源 ESI(-); 载气氮气(N₂); 离子喷雾电压 4500 V; 碰撞气 6 psi; 气帘气 20 psi; 雾化气温度 400 °C; 雾化气气流 7 L·min⁻¹; 载气气压 40 psi; 碰撞池 Q2.

使用 HPLC-QTOF-MS/MS 联用系统非靶向分析测定新型 PFASs 含量的全扫描模式方法. 色谱和质谱串联分析条件: 色谱柱为 Waters BEH C18 柱(50 mm×2.1 mm, 1.7 μm); 进样体积 10 μL; 流速 0.2 mL·min⁻¹; 色谱柱温 35 °C; 流动项 A—甲醇溶液, B—甲酸溶液; 浓度梯度 0—5 min 90% B; 5—10 min 90%—5% B; 10—11 min 5% B; 11—12 min 5%—90% B; 停止时间—15 min; 平衡时间—12 min 90% B; 离子源 ESI(-); 载气 N₂; 毛细管电压 2000 V; 进样锥电压 40 V; 源偏置 80 V; 离子源温度 110 °C; 脱溶剂气温度 20 °C; 进样锥气体流速 50 L·h⁻¹; 脱溶气体(N₂)流速 50 L·h⁻¹.

1.4 PFASs 识别方法

采用靶向分析方法、可疑物筛查和非靶向分析联合方法识别饮用水中传统和新型 PFASs. 靶向分析方法主要根据购买标准品的峰, 通过对停留时间的匹配, 找出样品中内标物和目标 PFASs 的峰及相对校正因子, 计算并制作标准曲线, 以此识别出传统 PFASs; 可疑物筛查主要根据一个包含准确的质量、同位素信息、停留时间和碎片信息等的数据库进行, 将检测到的化合物与该数据库进行可疑分子式匹配, 以预测理论片段预测来识别新型 PFASs; 非靶向分析方法首先对可疑物筛查获得的样本组件基于色谱峰宽(<1)、质量分辨率(>7000)和峰值强度(>25000 探测器计数)进行过滤, 降低每个样品的成分碎片, 再通过保留时间(公差 0.3 min)、质量误差(0.01 Da 以内)、同位素拟合(>90%)、碎片误差(0.005 Da 内)、获得的碎片与理论碎片吻合(5 或更多共同碎片, 2 mDa 精度)、响应(>25000)、质量峰分辨率(>7000)、信噪比(S/N)>3、色谱比(<1)进行可疑分子式的匹配得到潜在经验公式. 最后利用误差为<5 mDa 的 MS 和 MS/MS 片段、二级谱图、以及参考文献、质谱数据库(ABSciex 和 MassBank)和特征片段预测可能的新型 PFASs 结构. 此外, 由于没有新型 PFASs 的参考标准, 因此评估自来水和瓶装水样品中新型 PFASs 的相对浓度, 通过其浓度半定量(每个样品与 PFOA 的峰面积比)来表示^[1]. 由于部分新型 PFASs 分子结构与传统 PFASs 的结构不同, 半定量结果可能存在一定的不确定性.

1.5 质量控制与保证

所有样品采集、前处理过程和分析用的器具均使用甲醇和超纯水洗涤; 在全部实验过程中不涉及特氟龙及玻璃器具. 为保证数据的可靠性, 在每批样品(10 个)分析中放置程序空白, 以检查提取过程中可能发生的污染. 对于靶向分析, 提取物中各传统 PFASs 分析物的浓度通过基质匹配校准曲线进行定量. 所有目标分析物在 0.1—50 μg·L⁻¹ 范围的校准曲线回归系数(r^2)均大于 0.99. 检测限(LOD)定义为需要产生信噪比(S/N)为 3:1 的分析物峰值, 定量限(LOQ)定义为样品中被分析物能够被定量测定的最低值或需要产生为 10:1 的分析物的峰值, 相对标准偏差(RSD)小于 10%. 21 种 PFASs 的加标回收率在 80%—110% 之间, 满足分析要求. 在非靶向分析过程中, 峰强度>100 且 S/N>3 的数值被视为已检测到, 待进一步分析.

1.6 数据分析

在分析过程中, 所有低于 LOD 的分析结果均报告为 n.d.(未检出); 任何低于 LOQ 的水样值均被指定为 LOQ/√2. 使用 SPSS 22.0、Excel 2016 和 Origin 2018 软件进行数据分析, 所有统计学分析均采用 SPSS 22.0 进行, 使用 Pearson 相关系数分析样品中各种 PFASs 浓度的相关性. 本研究所有传统和新型 PFASs 的去除率(R)基于自来水及瓶装水中每种 PFASs 的中位浓度进行计算, 计算公式如(1):

$$R = \frac{P_z - P_p}{P_z} \times 100\% \quad (1)$$

其中, R 为去除率, 无量纲; P_z 为自来水中 PFASs 浓度, ng·L⁻¹; P_p 为瓶装水中 PFASs 浓度, ng·L⁻¹.

1.7 风险评估

目前表征污染物生态风险的最常用方法是风险熵(RQ)法. RQ 定义为测量的环境浓度(MEC)与预测的无影响浓度(PNEC)的比值, 计算公式如(2):

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (2)$$

其中, RQ 为风险熵, 无量纲; MEC 为实测环境浓度, $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; PNEC 为预测的无影响浓度, $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 当 $RQ > 1$ 时, 说明存在风险; 当 $0.1 \leq RQ \leq 1$ 时, 说明存在潜在风险; 当 $RQ < 0.1$ 时, 说明无风险.

表征污染物健康风险的最常用方法是健康风险值(HR), HR 定义为每日平均摄入量(ADI)与参考剂量(RfD)的比值, 计算如公式(3, 4):

$$ADI = \frac{p \times V}{W} \quad (3)$$

$$HR = \frac{ADI}{RfD} \quad (4)$$

其中: p 为 PFASs 浓度, $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$; V 为日均饮水摄入量, $\text{L}\cdot\text{d}^{-1}$; W 为人体质量, kg ; ADI 为每日平均摄入质量分数, $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$; RfD 为日摄入质量分数的参考值, $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. 当风险值 $HR \geq 1.0$ 时, 认为存在高风险; 当风险值为 $0.1 \leq HR < 1.0$, 认为存在中风险; 当 $HR < 0.1$ 时, 认为无风险^[21].

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 自来水和瓶装水中传统 PFASs 的靶向分析

将 21 种混合标准品用于辽宁省的 12 份自来水样本的靶向分析, 共检出包括 PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUDA、PFBS、PFHxS、PFOS 和 PFNS 在内的 12 种传统 PFASs 靶向分析物. 其中 9 种 PFASs(C_4 — C_{10} 的 PFCAs、PFBS 和 PFOS)的检出率为 100%, PFHxS 的检出率为 91.7%, PFNS 的检出率为 25.0%. 尽管长链 PFUndA 也在某些样品中被检出, 但浓度低于或接近 LOD, 因此不做后续讨论.

表 1 为辽宁省自来水样品中检出的 12 种传统 PFASs 靶向分析物浓度, 表明辽宁省内自来水中所有 PFASs 污染的总浓度(Σ PFASs)在 30.1 — $86.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 中位浓度为 $47.1 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 其中建平地区自来水中传统 PFASs 总浓度最高. 辽宁省自来水中 Σ PFASs 浓度低于上海($130 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[22], 但仍高于四川(4.17 — $41.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[16] 和北京($0.71 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[22]. 建平地区的 Σ PFASs 浓度($86.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)最高, PFBS 和 PFPeA 为建平自来水中主要 PFASs 污染物, 浓度分别为 $33.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $18.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 分别贡献建平 PFASs 总负荷的 38.0% 和 21.4%, 这可能由于建平地区采样点位于纺织产业园附近, 高浓度的 PFBA 和 PFPeA 可能源于纺织领域对其应用^[21]. PFBA 是辽宁省自来水中主要的 PFASs 污染物, 其污染范围为 7.01 — $33.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 中位浓度 $15.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度 $16.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 其次为 PFPeA(4.92 — $18.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 中位浓度 $10.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度 $10.7 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), PFBA 和 PFPeA 分别贡献辽宁省自来水中 PFASs 总负荷的 33.3% 和 21.9%. 此外, PFBS、PFHxA 和 PFOA 分别占辽宁省自来水中所有 PFASs 污染的 12.8%、8.58% 和 8.58%, 这表明短链 PFASs 为辽宁省自来水中的主要 PFASs 污染物. 而其它目标分析物各贡献小于 6.00%, PFNS 仅在沈阳、大连和辽阳以低浓度被检测, 这可能由于水溶性较差的长链 PFNS 更多分配于沉积物和悬浮颗粒物中^[23]. C_4 — C_7 的 PFCAs 化合物之间均存在显著的相互相关性($P < 0.01$), C_8 的 PFOA 与 C_9 的 PFNA 和 C_{10} 的 PFDA($P = 0.042$, $P = 0.01$)呈现显著正相关性, 表明在辽宁省内自来水中这些化合物可能有相似的污染源.

值得注意的是, 尽管沈阳和大连是辽宁省经济较为发达地区, 但相较于辽宁省其它地区, 沈阳自来水中 PFASs 的浓度较低, 而大连地区自来水中 PFASs 的浓度也低于包括庄河、岫岩在内的 6 个地区. 这之前由于 GDP 反映的经济财富及其相关购买能力可能影响含 PFASs 产品的消费、使用和处置, 从而影响排放^[24] 的调查结果恰好相反, 可能由于近年来考虑到政策扶持及生产成本, 选择至其它经济稍微落后的地区建厂^[16], 最终导致 PFASs 在沈阳、大连等经济发达地区的 PFASs 污染浓度反而较低. 与之前在沈阳的研究相比, 本研究中自来水中 PFOA 的平均水平($2.99 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)是 2002 年($1.2 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)的 2 倍以上, 是 2010 年($2.55 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)的 1 倍多, PFOA 的平均水平($4.86 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)是 2002 年($0.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)的 8 倍以上, 是 2010 年($1.16 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)的 4 倍以上^[25-26], 表明在过去十几年中, PFOA 和 PFOS 污染进入沈阳自来水的负荷不断增加.

表 1 辽宁省内自来水中传统 PFASs 浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)Table 1 Concentration of legacy PFASs in tap water from Liaoning Province ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

采样点 Sampling point	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFNS	Σ PFASs
沈阳	7.01	4.92	2.30	1.61	2.99	0.933	0.392	n.d.	4.81	0.262	4.86	0.055	30.1
大连	9.14	5.79	2.59	1.75	4.40	1.08	0.454	n.d.	5.55	0.262	13.3	0.198	44.5
普兰店	10.5	8.83	4.79	2.59	6.20	1.37	0.357	n.d.	4.61	0.239	0.50	n.d.	40.0
庄河	16.8	10.9	3.37	2.25	3.93	1.46	0.600	n.d.	6.91	0.208	1.44	n.d.	47.9
金州	11.1	8.70	3.70	2.50	5.25	1.54	0.493	0.07	6.30	0.146	0.263	n.d.	40.1
岫岩	18.3	12.8	4.13	2.38	4.15	1.48	0.565	0.07	3.86	n.d.	0.107	n.d.	47.8
鞍山	18.2	13.4	5.10	2.49	2.65	0.992	0.498	n.d.	6.26	0.235	2.33	n.d.	52.2
抚顺	20.3	13.1	5.09	2.91	6.77	1.80	0.784	n.d.	16.6	0.417	4.95	n.d.	72.7
辽阳	7.76	5.77	2.50	1.68	2.46	0.693	0.409	n.d.	5.90	0.262	11.6	0.174	39.2
建平	33.0	18.6	5.76	3.48	6.88	1.91	0.946	n.d.	14.8	0.236	1.22	n.d.	86.8
北票	14.6	9.71	3.95	2.29	3.19	1.22	0.503	n.d.	5.44	0.208	3.26	n.d.	44.4
朝阳	27.6	15.6	4.78	2.60	2.85	1.36	0.649	n.d.	6.13	0.255	2.55	n.d.	64.4
中位数	15.7	10.3	4.04	2.44	4.04	1.37	0.501	n.d.	6.02	0.238	2.44	n.d.	47.1

n.d.: 未检出.

来自沈阳、岫岩、建平、朝阳的瓶装水样品与自来水样品的传统 PFASs 靶向分析物图谱总体上相似. 在这些瓶装水样品中检测共检测到包括 C_4 — C_{10} 的 PFCAs、PFBS、PFHxS 和 PFOS 的 10 种传统 PFASs 化合物, 其检出率均为 100%. 表 2 总结了辽宁省瓶装水样品中各传统 PFASs 的浓度, 表明辽宁省内瓶装水中 Σ PFASs 介于 41.3 — $79.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间, 中位浓度 $49.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度 $55.8 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 总浓度范围小于辽宁省自来水中传统 PFASs 范围, 且瓶装水总浓度略低于自来水. 瓶装水中 Σ PFASs 浓度最高的同样是建平地区 ($79.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$). PFBA 是辽宁省瓶装水中主要的 PFAS 污染物, 其污染范围为 13.8 — $27.0 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 中位浓度 $14.6 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度 $17.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$; 其次为 PFPeA (9.80 — $19.3 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 中位浓度 $12.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均浓度 $13.5 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), PFBA 和 PFPeA 贡献辽宁省瓶装水中 PFAS 总负荷的 29.6% 和 25.2%. 此外, PFBS、PFHxA 和 PFOA 分别占辽宁省瓶装水中所有 PFASs 污染的 18.1%、9.68% 和 7.23%, 而其它目标分析物各贡献小于 6.00%.

表 2 辽宁省内瓶装水中传统 PFASs 浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)Table 2 Concentration of legacy PFASs in bottled water from Liaoning Province ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)

采样点 Sampling point	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS	Σ PFASs
沈阳	14.7	13.6	5.26	2.12	4.54	0.745	0.362	10.4	0.226	1.22	53.2
岫岩	13.8	9.80	3.73	2.29	2.60	0.857	0.367	6.20	1.26	0.432	41.3
建平	27.0	19.3	5.71	3.31	6.67	1.76	0.750	13.4	0.306	1.09	79.3
朝阳	14.5	11.3	4.30	2.21	2.50	0.823	0.505	7.47	0.456	5.34	49.4
中位数	14.6	12.5	4.78	2.25	3.57	0.840	0.436	8.94	0.383	PFOS	49.4

对比近年来针对我国自来水和瓶装水中 PFASs 污染的相关研究, 发现辽宁省与我国其他地区的自来水和瓶装水均呈现以短链 PFASs 为主的污染特征^[16-17], 其主要原因可能包括: i) 颗粒活性炭、离子交换和膜处理等饮用水处理工艺可以有效降低长链 PFASs, 但对短链 PFASs 影响不大^[19]; ii) 长链 PFASs 在国际国内被限制使用, 短链 PFASs 作为长链 PFASs 的替代品, 使用量逐渐增加^[27]; iii) 短链 PFASs 水溶性较高, 对沉积物和悬浮颗粒物的吸附量有限, 导致水体中短链 PFASs 的比例相对较高^[23].

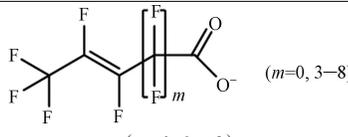
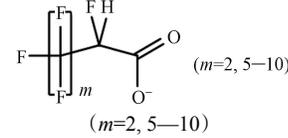
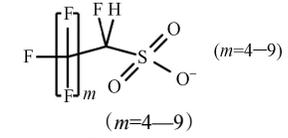
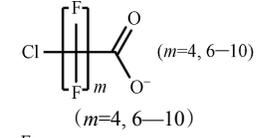
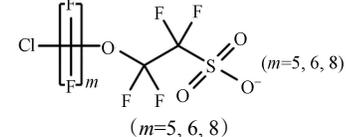
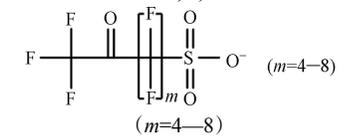
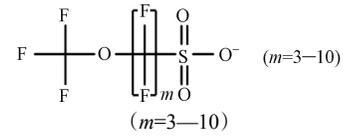
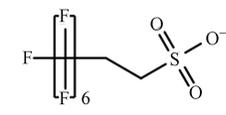
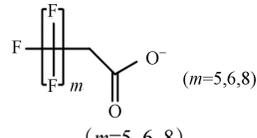
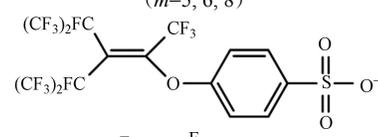
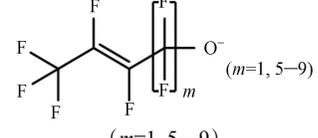
2.2 自来水和瓶装水中新型 PFASs 的非靶向分析

采用非靶向分析方法在辽宁省自来水和瓶装水中共识别出 52 种新型 PFASs, 其中包括不饱和全氟羧酸 (UPFCAs)、H-PFCAs、H-PFSAs、氯代全氟羧酸类 (Cl-PFCAs)、氯代全氟醚磺酸类 (Cl-PFESAs)、酮-全氟磺酸类 (Ke-PFASs)、全氟醚磺酸类 (PFESAs)、6:2 氟调聚物磺酸盐 (6:2 FTS)、氟调聚物羧酸盐 (FTA)、对全氟壬烯基苯磺酸盐 (OBS) 和 UPFAs 共 11 个类别. 这 11 类新型 PFASs 与此前

在我国的工业和城市废水、空气中的颗粒物和人类血清中报告的结果一致^[25-26, 28-30]. 表 3 总结了辽宁省内自来水和瓶装水中新型 PFASs 的种类、分子式、结构式和、基质和相应置信水平.

表 3 自来水和瓶装水中新型 PFASs 的种类、结构式、分子式和基质

Table 3 Species, structural formula, molecular formula, and matrix of novel PFASs in tap water and bottled water

种类 Category	结构式 Structural formula	分子式 Molecular formula	基质 Matrix	置信水平 ^[8] Confidence Level
UPFCAs	 (m=0, 3-8)	$C_nF_{2n-3}O_2^-$ (n=4, 7-12)	自来水($n_i=7-12$) 瓶装水($n_i=4, 8-12$)	level 2
H-PFCAs	 (m=2, 5-10)	$C_nF_{2n-2}HO_2^-$ (n=4, 7-12)	自来水($n_i=7-12$) 瓶装水($n_i=4, 8-12$)	level 2
H-PFSAs	 (m=4-9)	$C_nF_{2n}HSO_3^-$ (n=5-10)	自来水($n_i=6-10$) 瓶装水($n_i=5, 8-10$)	level 2
C-PFCAs	 (m=4, 6-10)	$C_nF_{2n-2}ClO_2^-$ (n=5, 7-11)	自来水($n_i=7-11$) 瓶装水($n_i=5, 7-11$)	level 2
Cl-PFESAs	 (m=5, 6, 8)	$C_nF_{2n}ClSO_4^-$ (n=7, 8, 10)	自来水($n_i=7, 8, 10$) 瓶装水($n_i=7, 8, 10$)	level 2
Ke-PFSAs	 (m=4-8)	$C_nF_{2n-1}SO_4^-$ (n=6-10)	自来水($n_i=6-10$) 瓶装水($n_i=6-10$)	level 2
PFESAs	 (m=3-10)	$C_nF_{2n+1}SO_4^-$ (n=4-11)	自来水($n_i=5-11$) 瓶装水($n_i=4-11$)	level 2
6:2 FTS	 (m=6)	$C_8F_{13}H_4SO_3^-$	自来水 瓶装水	level 2
FTA	 (m=5, 6, 8)	$C_nF_{2n-3}H_2O_2^-$ (n=7, 8, 10)	自来水($n_i=7, 8, 10$) 瓶装水($n_i=7, 8, 10$)	level 2
OBS	 (m=5, 6, 8)	$C_{15}F_{17}H_4SO_4^-$	自来水 瓶装水	level 2
UPFAs	 (m=1, 5-9)	$C_nF_{2n-1}O^-$ (n=4, 8-12)	自来水($n_i=8-12$) 瓶装水($n_i=4, 8-12$)	level 2

注: n: C原子的数目; m: 全氟烷基部分的数量; n_i : C原子的数目. n: number of C atom; m: number of perfluoroalkyl moiety; n_i : number of C atom.

level 1: 通过匹配参考标准所确认的结构; level 1: structures confirmed by the matched reference standards; level 2: 通过文献数据库匹配所得到的疑似结构.

level 2: structures suspected by the matched information from in-house library.

本研究中识别的 11 类新型 PFASs(49 种)的相对浓度可通过将自来水和瓶装水样本中新型 PFASs 峰面积与 PFOA 峰面积的中位数比值进行半定量计算^[11],但由于部分新型 PFASs 分子结构与传统 PFASs 的结构不同,半定量结果可能存在一定的不确定性.表 4 总结了辽宁省自来水样品中 11 类 47 种新型 PFASs 非靶向识别化合物的相对浓度,表明辽宁省内自来水中新型 PFASs 污染的浓度在 0.838—20.5 ng·L⁻¹ 之间,Cl-PFCAs、UPFAs 和 H-PFCAs 为主要的新型 PFASs 污染,分别占辽宁省内自来水中新型 PFASs 污染的 11.5%、10.6% 和 11.0%.C9 的 UPFAs、H-PFUDa、H-PFHxS、C8 的 PFESAs、6:2 Cl-PFESA、Cl-PFDA、Ke-PFDS、8:2 FTA 和 UPFHxA 是 9 类新型 PFASs 的主要污染物,这表明与传统 PFASs 以短链为主不同,长链新型 PFASs 为辽宁省自来水中主要的新型 PFASs 污染物.

表 4 辽宁省内自来水中新型 PFASs 相对浓度(ng·L⁻¹)Table 4 Relative concentration of novel PFASs in tap water from Liaoning Province (ng·L⁻¹)

物质 Substance	浓度 Concentration				物质 Substance	浓度 Concentration			
	最小值 Min	中位数 Median	平均值 Average	最大值 Max		最小值 Min	中位数 Median	平均值 Average	最大值 Max
UPFAs					Cl-PFESAs				
C8	1.38	5.69	5.59	11.1	5:2	1.17	2.14	1.86	2.29
C9	1.33	8.41	7.30	14.0	6:2	1.02	5.41	6.82	15.6
C10	1.21	5.62	6.48	13.9	8:2	0.855	4.34	4.82	10.9
C11	0.898	6.86	7.91	17.1	Cl-PFCAs				
C12	1.51	5.28	5.54	11.2	Cl-PFHxA	1.34	5.71	6.10	11.7
H-PFCAs					Cl-PFOA	1.27	5.01	6.12	12.3
H-PFHxA	4.13	4.13	4.13	4.13	Cl-PFNA	1.41	6.19	7.00	15.4
H-PFOA	0.920	2.37	3.47	12.9	Cl-PFDA	1.41	8.19	6.98	13.0
H-PFNA	1.76	5.93	5.68	10.8	Cl-PFUDa	0.953	6.16	6.27	13.4
H-PFDA	1.22	6.28	6.56	14.7	Ke-PFSAAs				
H-PFUDa	1.87	7.39	7.05	14.5	Ke-PFHpS	0.907	4.12	4.97	15.1
H-PFDoA	1.05	5.93	5.90	12.3	Ke-PFHxS	0.955	4.22	4.91	11.4
H-PFSAAs					Ke-PFOS	1.98	5.34	5.69	14.2
H-PFPeS	1.54	1.54	1.54	1.54	Ke-PFNS	1.24	5.42	5.74	12.3
H-PFHxS	1.18	7.01	7.01	12.8	Ke-PFDS	0.917	6.95	6.48	13.5
H-PFOS	1.17	3.37	4.38	9.78	6:2 FTS	0.955	4.22	4.91	11.4
H-PFNS	1.02	5.41	6.82	15.6	FTA				
H-PFDS	1.37	6.12	6.50	12.8	5:2 FTA	0.881	1.85	3.66	12.6
OBS	1.05	4.70	5.45	11.7	6:2 FTA	0.907	2.56	3.30	7.70
PFESAs					8:2 FTA	1.98	5.83	6.02	14.2
C5	3.54	3.54	3.54	3.54	UPFCAs				
C6	1.24	4.36	4.23	8.81	UPFHxA	1.25	8.61	9.75	20.5
C7	1.07	2.57	3.83	8.19	UPFOA	1.07	4.03	5.30	12.9
C8	0.987	7.49	7.42	15.7	UPFNA	1.22	5.09	5.59	11.4
C9	2.06	5.19	5.94	11.6	UPFDA	0.838	4.29	4.35	9.3
C10	2.01	4.61	5.59	15.2	UPFUDa	0.944	4.57	6.00	13.4
C11	1.33	5.56	5.84	17.8	UPFDoA	1.03	7.91	7.22	13.9

OBS、Cl-PFESAs 和 FTS 作为 PFOS 的主要新型替代品,已被研究者忽视多年,其中 OBS 作为石油工业采油助剂和消防泡沫灭火剂在我国被大量使用^[12]; Cl-PFESAs 主要被应用于金属电镀领域^[31], 6:2 Cl-PFESAs 为主要的 Cl-PFESAs 污染物; FTS 被应用于电镀行业,是基于氟调聚物灭火泡沫中的主要降解物质^[32-33],均在辽宁省自来水中普遍检出(其中 OBS 相对浓度范围为 1.05—11.7 ng·L⁻¹,中位浓度为 4.70 ng·L⁻¹; Cl-PFESAs 相对浓度范围为 0.855—15.6 ng·L⁻¹; 6:2 FTS 相对浓度范围为 0.955—11.4 ng·L⁻¹); 目前我国的生产商使用 6:2 FTA 在氟聚合物生产过程中替代 PFOA 作为聚合物加工助剂使用,但还没有其它制造商使用该加工助剂的资料^[31],其同样在辽宁省自来水中普遍检出(相对浓度范

围为 0.881—14.2 ng·L⁻¹). 这四类新型 PFASs 已被证明具有与 PFOS 和 PFOA 相似的生物蓄积性和毒性^[12,34-35], 其对于辽宁省人群的影响不可忽略.

表 5 总结了辽宁省瓶装水样品中 11 类 49 种新型 PFASs 非靶向分析物的相对浓度, 表明辽宁省内瓶装水中新型 PFASs 污染的浓度在 n.d.—14.9 ng·L⁻¹ 之间, UPFAs、UPFCAs 和 PFESAs 为主要的新型 PFASs 污染, 分别占辽宁省内瓶装水中新型 PFASs 污染的 15.4%、11.8% 和 11.2%. C10 的 UPFAs、H-PFUDa、H-PFOS、C10 的 PFESAs、8:2 Cl-PFESA、Cl-PFNA、Ke-PFOS 和 8:2 FTA 是 8 类新型 PFASs 的主要污染物, 这表明与自来水相同, 长链新型 PFASs 为辽宁省瓶装水中主要的新型 PFASs 污染物. OBS(相对浓度范围为 1.10—8.98 ng·L⁻¹, 中位浓度为 1.82 ng·L⁻¹)、Cl-PFESAs(相对浓度范围为 0.970—6.85 ng·L⁻¹) 和 6:2 FTS(相对浓度范围为 0.898—5.57 ng·L⁻¹, 中位浓度为 1.77 ng·L⁻¹) 作为 PFOS 的主要新型替代品, FTA(相对浓度范围为 1.17—7.85 ng·L⁻¹) 作为 PFOA 的新型替代品, 均在辽宁省瓶装水中普遍检出, 且相对浓度略低于自来水.

表 5 辽宁省内瓶装水中新型 PFASs 相对浓度(ng·L⁻¹)

Table 5 Relative concentration of novel PFASs in bottled water from Liaoning Province (ng·L⁻¹)

物质 Substance	浓度 Concentration				物质 Substance	浓度 Concentration			
	最小值 Min	中位数 Median	平均值 Average	最大值 Max		最小值 Min	中位数 Median	平均值 Average	最大值 Max
UPFAs					Cl-PFESAs				
C4	3.03	4.39	4.39	5.76	5:2	0.970	1.27	3.03	6.85
C8	5.64	5.64	5.64	5.64	6:2	1.31	2.28	3.38	6.57
C9	1.08	1.54	1.74	2.80	8:2	2.21	2.65	3.34	5.17
C10	2.13	6.70	5.32	7.12	Cl-PFCAs				
C11	2.15	5.43	6.98	14.9	Cl-PFPeA	1.10	1.15	1.15	1.19
C12	1.31	3.08	3.29	5.71	Cl-PFHxA	1.06	1.98	2.00	2.97
H-PFCAs					Cl-PFOA	n.d.	1.26	2.17	6.15
H-PFBA	1.47	2.86	2.86	4.25	Cl-PFNA	6.06	7.04	7.04	8.03
H-PFOA	0.926	3.57	2.85	4.06	Cl-PFDA	1.08	4.11	4.27	7.79
H-PFNA	1.09	1.25	3.50	10.4	Cl-PFUDa	1.11	3.84	3.86	6.64
H-PFDA	1.02	2.47	2.79	5.18	Ke-PFASs				
H-PFUDa	1.68	4.02	4.45	8.09	Ke-PFHpS	2.43	2.61	3.68	7.09
H-PFDoA	0.877	2.05	3.16	7.65	Ke-PFHxS	0.898	1.73	2.73	5.57
H-PFSAs					Ke-PFOS	1.48	4.21	4.51	7.85
H-PFPeA	1.17	2.22	2.22	3.27	Ke-PFNS	0.881	2.75	3.57	7.07
H-PFOS	0.970	4.08	4.08	7.18	Ke-PFDS	1.21	2.34	3.17	6.78
H-PFNS	0.969	1.79	2.78	6.57	6:2 FTS	0.898	1.77	2.50	5.57
H-PFDS	1.01	3.63	4.14	8.30	FTA				
OBS	1.10	1.82	3.43	8.98	5:2 FTA	1.17	2.07	2.10	3.09
PFESAs					6:2 FTA	2.43	2.61	3.68	7.09
C4	0.919	1.03	1.03	1.15	8:2 FTA	1.48	6.00	5.11	7.85
C5	0.953	0.958	0.958	0.963	UPFCAs				
C6	1.43	3.53	4.23	8.46	UPFBA	11.4	11.6	11.6	11.9
C7	1.05	1.29	1.81	3.59	UPFOA	1.76	4.76	4.76	7.77
C8	1.62	4.69	4.69	7.75	UPFNA	0.927	3.48	3.48	6.04
C9	1.58	5.36	6.47	13.6	UPFDA	0.955	2.08	3.45	8.70
C10	1.58	7.63	6.34	9.83	UPFUDa	0.876	4.03	4.76	10.1
C11	0.953	3.57	4.23	8.83	UPFDoA	1.40	2.15	2.65	4.90

n.d.: 未检出.

2.3 自来水和瓶装水中 PFASs 对比

本研究中所有传统和新型 PFASs 的去除率 R 是基于自来水和瓶装水样品中各 PFASs 靶向和非靶向分析物的浓度中位数比值而计算. 如表 6 所示, 辽宁省饮用水中传统靶向分析物 PFCAs 的去除率 R 多为正值, 即自来水较瓶装水中存在更多的 PFCAs, 这表明瓶装水的水处理工艺对于 PFCAs 具有明显的去除效果; PFASs 的去除率 R 多为负值, 即瓶装水较自来水中存在更多的 PFASs, 这表明瓶装水在生产过程中可能有新的 PFASs 生成或加入. 如表 7 所示, 辽宁省饮用水中除 FTA 外的 10 类新型非靶向分析物超过 70% 的去除率 R 为正值, 即自来水较瓶装水中存在更多的新型 PFASs 非靶向分析物.

表 6 辽宁省内饮用水中传统 PFASs 靶向分析物去除率(%)

Table 6 Removal rate of targeted analytes of legacy PFASs in drinking water in Liaoning Province (%)

去除率 R	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
沈阳	-110	-177	-129	-31.5	-51.8	20.1	7.73	-116	13.7	74.9
岫岩	24.6	23.4	9.69	3.78	37.3	42.1	35.0	-60.6	-100	-304
建平	18.2	-3.76	0.868	4.89	3.05	7.85	20.7	9.46	-31.4	10.7
朝阳	47.5	27.6	10.0	15.0	12.3	39.5	22.2	-21.9	-78.8	-109

表 7 辽宁省内饮用水中新型 PFASs 非靶向分析物去除率(%)

Table 7 Removal rate of untargeted analytes of novel PFASs in drinking water in Liaoning Province (%)

Ke-PFSA	Ke-PFHpS	Ke-PFHxS	Ke-PFOS	Ke-PFNS	Ke-PFDS	FTA	5:2 FTA	6:2 FTA	8:2 FTA
去除率 R	36.7	59.0	21.2	49.3	66.4	R	-11.5	-1.9	-3.0
H-PFSA	H-PFPeS	H-PFHxS	H-PFOS	H-PFNS	H-PFDS	Cl-PFESA	5:2	6:2	8:2
去除率 R	-44.6	100	-20.8	66.9	40.7		40.5	57.9	38.8
H-PFCA	H-PFBA	H-PFHxA	H-PFOA	H-PFNA	H-PFDA	H-PFUdA	H-PFDoA	OBS	OBS
去除率 R	-100	100	-50.7	78.9	60.6	45.6	65.4	R	61.2
UPFCA	UPFBA	UPFHxA	UPFOA	UPFNA	UPFDA	UPFUdA	UPFDoA	FTS	6:2 FTS
去除率 R	-100	100	-18.1	31.7	51.5	11.8	72.8	R	58.1
PFESA	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	
去除率 R	-100.0	72.9	19.1	49.8	37.5	-3.29	-65.5	35.8	
UPFA	C ₄	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂			
去除率 R	-100.0	0.918	81.7	-19.2	20.8	41.7			
Cl-PFCA	Cl-PFPeA	Cl-PFHxA	Cl-PFOA	Cl-PFNA	Cl-PFDA	Cl-PFUdA			
去除率 R	-100	65.3	74.9	-13.8	49.9	37.6			

H-PFBA、Cl-PFPeA、UPFBA、C₄ 的 PFESAs 和 C₄ 的 UPFA 五种非靶向分析物的去除率 R 为 100%, 这表明瓶装水在生产过程中可能有新的新型 PFASs 生成或添加. 制造水瓶和标签中使用的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)可能是瓶装水中 PFASs 的部分来源, 储存和装瓶过程中的接触材料和残留的环境污染也可能是值得考虑的 PFASs 来源^[30]. 由图 2 可以看出, 通过对自来水和瓶装水样本中所有传统和新型 PFASs 浓度进行分析, 结果表明, 自来水中主要的 PFASs 为 Cl-PFCAs、H-PFCAs、UPFAs、H-PFSA 和 Ke-PFSA 分别占自来水中全部传统和新型 PFASs 的 10.8%、10.5%、10.1%、9.56% 和 9.43%, 而瓶装水样本中主要的 PFASs 为 UPFAs、UPFCAs、PFESAs 和 PFCAs, 分别占瓶装水中全部传统和新型 PFASs 的 13.4%、10.2%、9.70% 和 9.62%. 总体来说, 新型 PFASs 在自来水中的贡献率从 90% 降低至在瓶装水中的 83%, 表明瓶装水的水处理过程可能有新型 PFASs 官能团断裂, 生成传统 PFASs.

2.4 风险评价

辽宁省内饮用水样品中 PFASs 的含量一般不高, 但大多数的传统和新型 PFASs 仍然被检测到. 根据我国最新生活饮用水 PFOA 和 PFOS 分别为 80 ng·L⁻¹ 和 40 ng·L⁻¹ 的健康限值^[7] 建议, 本研究中分析

的饮用水中的 PFOA 和 PFOS 水平尚未对消费者造成直接的健康风险. 同时, 由于目前 PFASs 风险评价和健康风险评价参数的匮乏, 本研究仅对 PFHxA、PFOA、PFBS、PFHxS、PFOS 进行生态风险评估, 对 PFOA、PFOS 进行健康风险评估. 根据文献, PFHxA、PFOA、PFBS、PFHxS、PFOS 的 PNEC 值分别取 $1000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $400 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $600 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $600 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $200 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[16], 平均日均饮水量 V 值和平均人体质量 W 值分别为 $1.85 \text{ L}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 60.6 kg , PFOA 和 PFOS 日摄入量参考值分别为 $200 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ 和 $80 \text{ ng}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ ^[21]. PFASs 的 RQ 值和 HR 值见图 3, 可知 RQ 值最高为大连的 PFOS, RQ 值也仅为 0.0665, 未达到 0.1, 这表明辽宁省自来水中 PFASs 污染浓度尚未达到对生态环境和人体健康具有风险的水平. OBS、CI-PFESAs 和 6:2 FTS 作为 PFOS 的主要新型替代品, FTAs 作为 PFOA 的新型替代品, 具有与 PFOS 和 PFOA 相似的生物蓄积性和毒性^[30, 34], 以同样的方式计算 OBS、CI-PFESAs、FTAs 和 6:2 FTS 的 RQ 值和 HR 值, 同样小于 0.1, 表明辽宁省自来水中 OBS、CI-PFESAs、FTAs 和 6:2 FTS 污染浓度尚未达到对生态环境和人体健康造成风险的水平. 但值得注意的是由于参考资料的缺乏, 以及该风险评价方法较为简单, 且仅对自来水中 PFHxA、PFOA、PFBS、PFHxS、PFOS 进行评价, 尚未考虑多种 PFASs 污染可能带来的复合风险, 因此 PFASs 对环境 and 人体健康的潜在风险仍不容忽视.

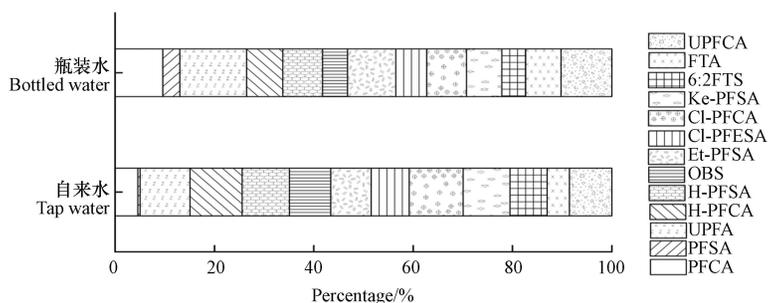


图 2 辽宁省内饮用水中传统和新型 PFASs 贡献率

Fig.2 The contribution rate of legacy and novel PFASs in drinking water of Liaoning Province

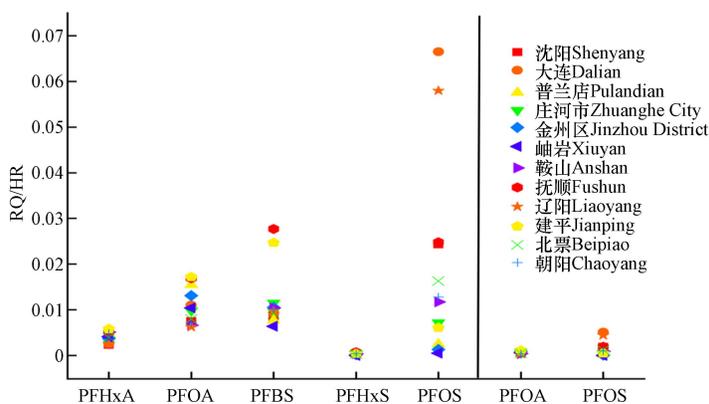


图 3 辽宁省内自来水中 PFASs 的 RQ 和 HR 值

Fig.3 RQ and HR values of PFASs in tap water from different regions of Liaoning

3 结论(Conclusion)

1) 传统和新型 PFASs 在辽宁省自来水和瓶装水中被普遍检出, 表明 PFASs 在辽宁省具有广泛的污染来源. 基于靶向分析, PFBA、PFPeA、PFHxA 和 PFBS 等短链 PFASs 为自来水和瓶装水中主要的传统 PFASs 污染物. 通过非靶向分析共检出 11 类 52 种新型 PFASs, 其中自来水中检出 11 类 47 种新型 PFASs, 瓶装水中检出 11 类 49 种新型 PFASs, 与传统 PFASs 不同, 长链 PFASs 为主要新型 PFASs 污染物.

2) 辽宁省自来水和瓶装水中 PFASs 浓度和比例特征不同, 自来水含有更严重的 PFCAs 污染, 瓶装水含有更严重的 PFASs 污染; 自来水中主要检出的新型 PFASs 为 CI-PFCAs、UPFAs 和 H-PFCAs, 而瓶

装水中主要检出的新型 PFASs 为 UPFAs、UPFCAs 和 PFESAs, 这可能与自来水和瓶装水的处理工艺不同有关。

3) 针对辽宁省饮用水 PFASs 的生态风险评价表明, 所有采样区域 PFASs 的 RQ 和 HR 值均小于 0.1, 且 PFOA 和 PFOS 浓度未超过我国最新的生活饮用水卫生标准限值, 表明目前辽宁省饮用水中 PFASs 的生态环境和人体健康风险水平较低, 但当地居民对饮用水 PFASs 的长期暴露值得进一步关注。

参考文献 (References)

- [1] YUKIOKA S, TANAKA S, SUZUKI Y, et al. A new method to search for per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) by linking fragmentation flags with their molecular ions by drift time using ion mobility spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124644.
- [2] HONGKACHOK C, BOONTANON S K, BOONTANON N, et al. Levels of perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater around improper municipal and industrial waste disposal sites in Thailand and health risk assessment[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 2017(2): 457-466.
- [3] 李冰洁, 陈金媛, 刘铮铮, 等. 浙江省大气颗粒物 PM_{2.5} 中全氟化合物污染特征分析及健康风险评估 [J]. *环境科学*, 2022, 43(2): 639-648.
- LI B J, CHEN J Y, LIU Z Z, et al. Pollution characteristics and health risk assessment of perfluorinated compounds in PM_{2.5} in Zhejiang Province[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(2): 639-648 (in Chinese).
- [4] 温祥洁, 陈朝辉, 徐维新, 等. 青藏高原东北部地区表层土壤中全氟化合物的分布特征及来源解析 [J]. *环境科学*, 2022, 43(6): 3253-3261.
- WEN X J, CHEN Z H, XU W X, et al. Distribution characteristics and source apportionment of perfluoroalkyl substances in surface soils of the northeast Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(6): 3253-3261 (in Chinese).
- [5] DONG W H, LIU B L, SONG Y, et al. Occurrence and partition of perfluorinated compounds (PFCs) in water and sediment from the Songhua River, China[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2018, 74(3): 492-501.
- [6] RERICHA Y, CAO D P, TRUONG L, et al. Behavior effects of structurally diverse per- and polyfluoroalkyl substances in zebrafish[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2021, 34(6): 1409-1416.
- [7] 国家市场监督管理总局, 国家标准化管理委员会. 生活饮用水卫生标准: GB 5749-2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022. Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749-2022[S]. Beijing: Standards Press of China, 2022 (in Chinese).
- [8] 邵立新. 母婴体内新型 PFASs 污染物的非目标识别及其健康风险研究 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2022. SHAO L X. Non-target identification and health risks of novel PFASs pollutants in mothers and neonates[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2022 (in Chinese).
- [9] BAO J, YU W J, LIU Y, et al. Removal of perfluoroalkanesulfonic acids (PFASs) from synthetic and natural groundwater by electrocoagulation[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 125951.
- [10] 齐鹏, 苏日古嘎, 杜艳青, 等. 全氟化合物的污染现状和检测技术的研究进展 [J]. *化学世界*, 2021, 62(3): 137-143. QI P, SURIGUGA, DU Y Q, et al. Progress in pollution status and determination methods of perfluorinated compounds[J]. *Chemical World*, 2021, 62(3): 137-143 (in Chinese).
- [11] 鲍佳, 渠文娥, 邵立新, 等. 母婴体内 PFASs 的靶向与非靶向分析及其新生儿健康风险 [J]. *中国环境科学*, 2023, 43(7): 3730-3740.
- [12] 周龙飞, 陈文静, 张扬, 等. 太湖梅梁湾水环境中全氟和多氟化合物的污染特征及风险评估 [J]. *环境化学* 2023, 42(10): 3408-3419. ZHOU L F, CHEN W J, ZHANG Y, et al. Pollution characteristics and risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in waters of Meiliang Bay, Taihu Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(10): 3408-3419 (in Chinese).
- [13] CCANCCAPA-CARTAGENA A, PICO Y, ORTIZ X, et al. Suspect, non-target and target screening of emerging pollutants using data independent acquisition: Assessment of a Mediterranean River Basin[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 687: 355-368.
- [14] KOTLARZ N, MCCORD J, COLLIER D, et al. Measurement of novel, drinking water-associated PFAS in blood from adults and children in Wilmington, north Carolina[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2020, 128(7): 77005.
- [15] LIU Y N, QIAN M L, MA X X, et al. Nontarget mass spectrometry reveals new perfluoroalkyl substances in fish from the Yangtze River and Tangxun Lake, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 5830-5840.
- [16] 方淑红, 岳月, 李成, 等. 四川省不同地区自来水中全氟化合物的污染特征及健康风险评估 [J]. *环境科学学报*, 2019, 39(4): 1234-1240. FANG S H, YUE Y, LI C, et al. Health risk assessment and pollution characteristics of perfluoroalkyl substances in tap water of Sichuan Province[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(4): 1234-1240 (in Chinese).
- [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] LU Z B, LU R, ZHENG H Y, et al. Risk exposure assessment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water and atmosphere in central Eastern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(10): 9311-9320.
- [19] LI Y N, LI J F, ZHANG L F, et al. Perfluoroalkyl acids in drinking water of China in 2017: Distribution characteristics, influencing factors and potential risks[J]. *Environment International*, 2019, 123: 87-95.
- [20] CHEN R Y, LI G W, YU Y, et al. Occurrence and transport behaviors of perfluoroalkyl acids in drinking water distribution systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134162.
- [21] 武倩倩, 吴强, 宋帅, 等. 天津市主要河流和土壤中全氟化合物空间分布、来源及风险评估 [J]. 环境科学, 2021, 42(8): 3682-3694.
WU Q Q, WU Q, SONG S, et al. Distribution, sources, and risk assessment of polyfluoroalkyl substances in main rivers and soils of Tianjin[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(8): 3682-3694 (in Chinese).
- [22] MAK Y L, TANIYASU S, YEUNG L W Y, et al. Perfluorinated compounds in tap water from China and several other countries[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(13): 4824-4829.
- [23] 孙殿超, 龚平, 王小萍, 等. 拉萨河全氟化合物的时空分布特征研究 [J]. 中国环境科学, 2018, 38(11): 4298-4306.
SUN D C, GONG P, WANG X P, et al. Special distribution and seasonal variation of perfluoroalkyls substances in Lhasa River Basin, China[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(11): 4298-4306 (in Chinese).
- [24] PIAO H T, JIAO X C, GAI N, et al. Perfluoroalkyl substances in waters along the Grand Canal, China[J]. *Chemosphere*, 2017, 179: 387-394.
- [25] NEWTON S, MCMAHEN R, STOECKEL J A, et al. Novel polyfluorinated compounds identified using high resolution mass spectrometry downstream of manufacturing facilities near Decatur, Alabama[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1544-1552.
- [26] LI Y Q, YU N Y, DU L T, et al. Transplacental transfer of per- and polyfluoroalkyl substances identified in paired maternal and cord sera using suspect and nontarget screening[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(6): 3407-3416.
- [27] Stephan B, Éva F, Claudia S, et al. Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH[J]. *Environmental sciences Europe*, 2018, 30(1): 9.
- [28] WANG Y, YU N Y, ZHU X B, et al. Suspect and nontarget screening of per- and polyfluoroalkyl substances in wastewater from a fluorochemical manufacturing park[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(19): 11007-11016.
- [29] WANG X B, YU N Y, QIAN Y 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.
- [30] YU N Y, GUO H W, YANG J P, et al. Non-target and suspect screening of per- and polyfluoroalkyl substances in airborne particulate matter in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8205-8214.
- [31] 冯雪敏. 典型环境中新型全氟/多氟化合物的污染特征及人体内外暴露研究 [D]. 天津: 南开大学, 2021.
FENG X M. Pollution characteristics and human external and internal exposure of novel per-/poly-fluoroalkyl substances in typical environment[D]. Tianjin: Nankai University, 2021 (in Chinese).
- [32] ZHANG X M, Rainer L, Clifton D, et al. Source attribution of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface waters from Rhode Island and the New York Metropolitan Area[J]. *Environmental science & technology letters*, 2016, 3(9): 316-321.
- [33] Feng X M, Ye M Q, Li Y, et al. Potential sources and sediment-pore water partitioning behaviors of emerging per-/poly-fluoroalkyl substances in the South Yellow Sea[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122124.
- [34] SHI Y L, SONG X W, JIN Q, et al. Tissue distribution and bioaccumulation of a novel polyfluoroalkyl benzenesulfonate in crucian carp[J]. *Environment International*, 2020, 135: 105418.
- [35] SHI Y L, VESTERGREN R, XU L, et al. Human exposure and elimination kinetics of chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids (Cl-PFESAs)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2396-2404.