

全氟及多氟烷基化合物前体物质在环境中迁移与转化行为研究进展

金宵卉, 阎妮

Advances in researches on migration and transformation behavior of per- and polyfluoroalkyl substances precursors in the environment

JIN Xiaohui and YAN Ni

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311005>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

地下水水位波动带三氮迁移转化过程研究进展

Advances in researches on ammonia, nitrite and nitrate on migration and transformation in the groundwater level fluctuation zone

刘鑫, 左锐, 王金生, 何柱锬, 李桥 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 27-36

地下水氮循环与砷迁移转化耦合的研究现状和趋势

Research status and trend of coupling between nitrogen cycle and arsenic migration and transformation in groundwater systems

郭华明, 高志鹏, 修伟 水文地质工程地质. 2022, 49(3): 153-163

多孔介质界面对重非水相液体迁移过程影响的图像法研究

Investigation on the influence of porous media interface on DNAPL migration based on image methods

刘汉乐, 郝胜瑶, 马建初 水文地质工程地质. 2019, 46(5): 169-174

基于数字图像相关方法的裂隙砂岩应变场演化规律及前兆识别

Evolution law of strain field and precursor identification of flawed sandstone based on Digital Image Correlation method

张科, 李娜 水文地质工程地质. 2021, 48(3): 150-156

地下水环境中的硫代砷研究进展

Advances in thioarsenic in groundwater systems

严克涛, 郭清海 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 132-141

不同赋存环境下碳酸盐岩溶蚀过程试验模拟研究

Experimental simulation of the carbonate dissolution process under different occurrence conditions

林云, 任华鑫, 武亚遵, 贾方建, 刘朋, 梁家乐 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 15-26



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202311005

金宵卉, 阎妮. 全氟及多氟烷基化合物前体物质在环境中迁移与转化行为研究进展 [J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(2): 35-49.
JIN Xiaohui, YAN Ni. Advances in researches on migration and transformation behavior of per- and polyfluoroalkyl substances precursors in the environment[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2024, 51(2): 35-49.

全氟及多氟烷基化合物前体物质在环境中迁移与转化行为研究进展

金宵卉^{1,2}, 阎妮^{1,2}

1. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 海洋环境科学与生态教育部重点实验室, 山东 青岛 266100;
2. 中国海洋大学山东省海洋环境与地质工程重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 全氟及多氟烷基化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)前体物质是环境中许多 PFAS 的间接来源, 广泛应用于食品包装、消防灭火泡沫、金属电镀、纺织涂料及农药等领域。由于 PFAS 前体物质能够在环境中发生转化以及分析测试方法的限制, 其存在往往被忽视。PFAS 前体物质自身的生物学毒性已被证实, 如干扰母体内胎儿的正常发育、诱导免疫毒性和细胞凋亡等。深入探究 PFAS 前体物质在不同环境介质中的迁移转化规律是对其进行污染控制的关键。结合近年来国内外研究, 对 PFAS 前体物质的主要来源、赋存特征及在大气、土壤和水体等环境介质中的迁移和转化行为研究进行了综述。结果表明, 前体物质在全球范围内的水体、土壤、悬浮颗粒物、沉积物和大气中均有检出。在迁移过程中, 水体是 PFAS 前体物质污染主要的载体, 土壤、悬浮颗粒物和沉积物主要起滞留作用, 而通过大气进行的长距离迁移是极端地区污染的重要来源。除此之外, PFAS 前体物质在环境介质中的滞留和迁移往往伴随转化行为, 生成更稳定的 PFAS 持续危害生态环境和生物健康。文章可以为 PFAS 前体物质及 PFAS 的污染防控提供参考和依据。

关键词: 全氟及多氟烷基化合物; 前体物质; 赋存; 迁移; 转化; 环境介质

中图分类号: P641.69

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2024)02-0035-15

Advances in researches on migration and transformation behavior of per- and polyfluoroalkyl substances precursors in the environment

JIN Xiaohui^{1,2}, YAN Ni^{1,2}

1. Key Lab of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Environment and Geological Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) precursors are indirect sources of many PFAS in the environment, widely utilized in various fields such as food packaging, firefighting foams, metal plating, textile coatings, and pesticides. Due to the transformation of PFAS precursors in the environment and limitations in

收稿日期: 2023-11-04; 修订日期: 2023-12-24

投稿网址: www.swdzcgdz.com

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42277052); 国家自然科学基金青年科学基金项目(41907161)

第一作者: 金宵卉(1999—), 女, 硕士研究生, 主要从事地下水系统中污染物的迁移转化研究。E-mail: 1635499441@qq.com

通讯作者: 阎妮(1987—), 女, 博士, 副教授, 主要从事地下水系统中污染物的迁移转化规律及原位修复技术研究。E-mail: yanni@ouc.edu.cn

analytical testing methods, PFAS precursors are often neglected. The biological toxicity of PFAS precursors has been confirmed, including their interference with normal fetal development, induction of immunotoxicity, and cell apoptosis in the mother's body. Moreover, PFAS precursors can transform into stable PFAS, posing sustained hazards to the ecological environment and biological health. Investigating the transport and transformation behavior of PFAS precursors in different environmental media is crucial to their contaminant control. Based on recent researches, this study provides a comprehensive review of the major sources and existence characteristics of PFAS precursors, as well as their transport and transformation behaviors in environmental media such as the atmosphere, soil, and water bodies. The results indicate that PFAS precursors have been widely detected in water bodies, soils, suspended particulate matter (SPM), sediments, and the atmosphere worldwide. During the transport process, water bodies are the main carriers of PFAS precursors, while soils, SPM, and sediments mainly play a role in retention. In addition, long-distance transport through the atmosphere is an important source of pollution in extreme areas. Furthermore, the retention and migration of PFAS precursors in environmental media often accompany transformation, resulting in producing PFAS that endangers the ecological environment and biological health continuously. This article reviews the research progress on the migration and transformation of PFAS precursors in the environment, aiming to provide the basis for the pollution prevention and control of PFAS precursors and PFAS.

Keywords: PFAS; precursor; existence; transport; transformation; environmental media

全氟和多氟烷基物质(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)是指脂肪烃碳链上的氢原子全部或部分被氟原子取代的一类有机氟化物,其表面活性和疏水疏油性等性质使其广泛使用于生产和生活领域,但稳定的 C-F 键使得 PFAS 在环境中难以自然衰减^[1-2]。PFAS 的广泛应用和持久性使其在各类环境介质中被频繁检出^[3-4]。

PFAS 的使用及其污染问题已经为众多研究学者所关注,但 PFAS 前体物质作为近年来开始逐步进入市场的 PFAS 替代物仍没有被熟知。PFAS 前体物质指在环境或生物体内能转化为 PFAS 的一类物质。PFAS 前体物质与 PFAS 有着相似的结构,即至少存在一个氟化的甲基(-CF₃)或亚甲基(-CF₂),本文出现各类 PFAS 的名称及化学式见表 1。PFAS 前体物质被广泛应用于日常生活、工业和农业等领域:如食品包装、消防灭火泡沫、金属电镀、纺织涂料及农药等,进入环境后会在大气、水体和土壤系统中迁移并伴随转化行为^[5]。

PFAS 前体物质通常链长较长,易于被环境介质吸附,且同时具有不易彻底分解,疏水疏油等性质,使其可以在环境中长久的存在并具有生物毒性。研究发现,N-乙基全氟辛烷磺酰胺乙酸(N-ethylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid, N-EtFOSAA)可能通过破坏母体宫内环境和营养,影响胎儿发育^[6];6:2 氟二胺

磺胺烷基甜菜碱(6:2 fluorotelomer sulfonamide alkylbetaine, 6:2 FTAB)可诱导免疫毒性和细胞凋亡,增加斑马鱼在胚胎发育过程中发生畸形的概率^[7];PFAS 前体物质的类激素作用、蛋白偶联、细胞毒性等,对暴露人群造成潜在健康危害^[8]。除此之外,PFAS 前体物质还会通过微生物等作用转化为更稳定的 PFAS,对环境造成二次污染。因此需要研究其迁移转化行为,并对其进行污染控制,最大程度减小对人体及环境的危害^[9-10]。

本文结合近年来国内外研究,对 PFAS 前体物质的主要来源、赋存特征及其在大气、土壤和水体等环境介质中的迁移和转化行为研究进行了综述,旨在为 PFAS 前体物质污染防治工作提供参考。

1 PFAS 前体物质的主要来源与分布特征

PFAS 前体物质的主要来源包括工业活动(表面活性剂、纺织涂料、金属电镀等)的污水、水成膜泡沫液(aqueous film forming foam, AFFF)以及农业中含 PFAS 前体物质农药。目前已在大气、土壤、水体和生物体中广泛检出了 PFAS 前体物质^[11-12]。本文总结了国内外文献报道关于 PFAS 前体物质的检出情况,见表 2。

1.1 PFAS 前体物质在水体中的赋存

近年来,国内外关于水体中 PFAS 前体物质检出

表 1 本文出现的 PFAS 及其前体物质的名称及化学式

Table 1 Information related to PFASs and their precursors appearing in this study

中文名	缩写	英文全称	化学式
全氟丁酸	PFBA	perfluorobutanoic acid	C ₃ F ₇ COOH
全氟戊酸	PFPeA	perfluoropentanoic acid	C ₄ F ₉ COOH
N-乙基全氟辛烷磺酰胺乙酸	N-EtFOSAA	N-ethylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid	C ₁₂ H ₈ F ₁₇ NO ₄ S
全氟辛烷磺酸	PFOS	perfluorooctane sulfonic acid	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H
6 : 2、8 : 2 氟二胺磺胺烷基甜菜碱	6 : 2、8 : 2 FTAB	6 : 2、8 : 2 fluorotelomer sulfonamide alkylbetaine	C ₁₅ H ₂₀ F ₁₃ N ₂ SO ₄ ⁺ 、C ₁₇ H ₂₀ F ₁₇ N ₂ SO ₄ ⁺
全氟辛烷磺酰胺	PFOSA	perfluorooctylsulfonamide	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂
6 : 2、8 : 2、10 : 2 氟调醇	6 : 2、8 : 2、10 : 2 FTOH	6 : 2、8 : 2、10 : 2 fluorotelomer alcohol	C ₈ H ₅ F ₁₃ O、C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O、C ₁₂ H ₅ F ₂₁ O
4 : 2、6 : 2、8 : 2、10 : 2 氟调磺酸	4 : 2、6 : 2、8 : 2、10 : 2 FTS	4 : 2、6 : 2、8 : 2、10 : 2 fluorotelomer sulfonate	C ₄ F ₉ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻ 、C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻ 、C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻ 、C ₁₀ F ₁₉ CH ₂ CH ₂ SO ₃ ⁻
N-乙基全氟辛烷磺酰胺	N-EtFOSA	N-ethyl perfluorooctane sulfonamide	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(C ₂ H ₅)H
EtFOSA 衍生磷酸二酯	di-SAmPAP	EtFOSE-based phosphate diester	
全氟辛烷磺酰胺基乙酸	FOSAA	perfluorooctane sulfonamido acetic acid	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NCH ₂ COOH
N-乙基全氟辛烷磺酰胺基乙醇	N-EtFOSE	N-ethyl perfluorooctane sulfonamide ethanol	C ₁₂ H ₁₀ F ₁₇ NO ₃ S
全氟己酸	PFHxA	perfluorohexanoic acid	C ₅ F ₁₁ COOH
8 : 2 氟调醛	8 : 2 FTAL	8 : 2 fluorotelomer aldehyde	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O ₂
8 : 2 氟调羧酸	8 : 2 FTCA	8 : 2 fluorotelomer carboxylic acid	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O ₂
8 : 2 氟调不饱和羧酸	8 : 2 FTUCA	8 : 2 fluorotelomer unsaturated carboxylic acid	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O ₂
全氟壬酸	PFNA	per-fluorononanoic acid	C ₉ F ₁₇ COOH
全氟烷基磺酰胺衍生物	6 : 2、8 : 2 diPAP	6 : 2、8 : 2 polyfluoroalkyl phosphoric acid diester	C ₁₆ F ₂₆ H ₉ PO ₄ 、C ₁₈ F ₃₀ H ₉ PO ₄
N-甲基全氟辛烷磺酰胺乙酸	N-MeFOSAA	N-ethylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid	C ₁₃ H ₈ F ₁₇ NO ₄ S
全氟辛酸	PFOA	perfluorooctanoic acid	C ₈ F ₁₅ COOH
全氟癸酸	PFUnDA	perfluoroundecanoic acid	C ₁₁ F ₂₁ COOH
全氟庚酸	PFHpA	perfluoroheptanoic acid	C ₆ F ₁₃ COOH
全氟-1-丁磺酰胺	FBSA	perfluoro-1-butan-sulfonamide	C ₄ H ₂ F ₉ NO ₂ S

的报道越来越多。Li 等^[13]对莱州湾入河口进行了调查, 结果表明, 陆源输入是莱州湾地区 PFAS 前体物质的主要污染途径, 且前体物质是较稳定 PFAS 的重要来源, 如全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA)等; Meng 等^[14]对天津大港油田土壤及地表水研究发现, 地表水样品中短链(C₂~C₃)的全氟羧酸(perfluoroalkyl carboxylic acid, PFCA)前体物质占 57%~99%, 其中 6 : 2 FTAB 的检出最为普遍, 而油田土壤中检测到链长为 C₄、C₆ 和 C₈ 的未知氟化物, 推测是全氟烷基磺酸盐的前体物质。除工业地区外, 在旅游和生活地区 PFAS 前体物质也有不同程度的检出。有研究显示, 中国 20 个沿海旅游胜地水体中 C₄~C₉ 的 PFCA 前体物质检出较为普遍, 此外, 旱季和雨季的 C₈ 前体物质浓度均高于 C₆ 前体物质^[15]; Chen 等^[16]对太湖中的 PFAS 及 PFAS 前体物质的分布情况进行了研究, 结果表明, 一种典型的 PFAS 前体物质全氟辛烷磺酰胺(perfluorooctylsulfonamide, PFOSA)的检出量最高, 占 PFAS 及前体物质检出总量的 44.1%~89.9%。该调查水样的 PFOSA 浓度与中国浙江省水样

相似^[17], 但高于波罗的海^[18]。Christie 等^[20]对 5 个美国军事基地地下水井中的轻非水相液体(light non-aqueous phase liquids, LNAPL)污染进行分析, 样品中不同程度检出了 6 : 2 氟调醇(fluorotelomer alcohol, FTOH)、PFOSA 及 6 : 2、8 : 2 和 10 : 2 氟调磺酸(fluorotelomer sulfonate, FTS)等前体物质, 并且证实 LNAPL 是潜在的 PFAS 储层; 而对美国马萨诸塞州科德角沿海流域地表水的研究发现所有样本中均检测出前体物质, 随后通过主成分分析发现, 部分链长<C₆ 的全氟烷基磺酸盐是由其前体物质转化而来, 进一步印证了前体物质具有直接污染和间接污染的特性^[21]。Barber 等^[22]对马萨诸塞州地区被 AFFF 污染的地下水样品进行检测, 结果显示所有地下水样品中均检出 6 : 2 FTS、8 : 2 FTS 及 PFOSA, 浓度分别高达 346.61, 268.67, 32.11 ng/L。有学者对我国黄土高原地下水样品中 PFAS 的赋存情况进行了检测, 相对过去数年大量使用并检出的全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)(平均浓度 0.071 ng/L), PFAS 前体物质浓度高出数十倍, 其中 4 : 2、6 : 2 和 8 : 2 FTS 平均浓度为 0.38, 2.0, 1.1 ng/L^[23], 这一结果与地下水中典型 PFAS 种类分布有较大差

表 2 国内外文献报道中 PFAS 前体物质的检出情况

Table 2 Detection of PFAS precursors reported in the previous studies

环境介质	采样位置	采样时间	样品个数	分析方法	数据意义	单位	检出前体物质种类和浓度	参考文献	
地表水	①渤海海湾(LZB) ②河流入海口	2012年4、8和 12月	①LZB: 29 ②河流入海口: 7	总可氧化前体物质 (TOP)、液相色谱 质谱联用仪(LC- MS/MS)	浓度范围	ng/L	$\Delta\Sigma$ PFCA: ①LZB: 3.89 ~ 18.1 ②河流入海口: 10.7 ~ 36.7	文献[13]	
	中国天津大港油田 地表水		51	TOP、高效液相色 谱质谱联用仪 (HPLC-MS/MS)	浓度范围	ng/L	未知 $\Delta\Sigma$ PFCA: 0.25 ~ 3.47	文献[14]	
	中国沿海旅游胜地 地表水	2021年4、8和 12月	20	TOP、HPLC- MS/MS	浓度范围	ng/L	①PFOSA: 0.140 ~ 1.15 ② $\Delta\Sigma$ PFCA _{C4-C12} : 1.51 ~ 40.4	文献[15]	
	中国太湖	2015年6月	28	超高效液相色谱质 谱联用仪(UPLC- MS/MS)	平均浓度	ng/L	①PFOSA: 0.19 ②6 : 2 diPAP: 0.034 ③N-EtFOSAA: 0.026	文献[16]	
	中国东部城市地表 水(浙江、上海和 江苏)	2011年	①河流: 29 ②湖泊: 6 ③水库: 4	HPLC-MS/MS	浓度范围	ng/L	①浙江: <LOD ~ 0.20 ②上海: 0.13 ~ 2.5 ③江苏: 0.18 ~ 0.25	文献[17]	
	波罗的海水样	2013—2014年	4	UPLC-MS/MS	平均浓度	ng/L	①PFOSA: 0.06 ②MeFOSAA: 0.001 7 ③EtFOSAA: 0.004 4	文献[18]	
	孟加拉国达卡地表 水	2021年	8	LC-MS/MS	浓度范围	ng/L	4 : 2、6 : 2和8 : 2 FTS总浓 度: 1 ~ 5 受污染/未受污染: ①4 : 2 FTS: 5.77/3.50 ②6 : 2 FTS: 15.6/1.02 ③8 : 2 FTS: 8.7/0.75	文献[19]	
	美国马萨诸塞州科 德角沿海海域	2017年8月 —2019年7月	①受AFFP污染: 41②未污染: 13	TOP、LC-MS/MS	平均浓度	ng/L	④ Σ PFAS前体物质: 157/14.5	文献[21]	
	地下水	美国5个军事基地 地下LNAPL		17	①LC-MS ②气相色谱-质谱 联用仪(GC-MS)	浓度范围	ng/L	①PFOSA: <LOD ~ 2 500 ②6 : 2 FTS: <LOD ~ 6 040 ③8 : 2 FTS: <LOD ~ 712 ④10 : 2 FTS: <LOD ~ 141 ⑤6 : 2 FTOH: <LOD ~ 15 000	文献[20]
		美国马萨诸塞州科 德角地下水	2018年9月	13	LC-MS/MS	平均浓度	ng/L	①6 : 2 FTS: 346.61 ②8 : 2 FTS: 268.67 ③PFOSA: 32.11	文献[22]
中国黄土高原地下 水		2019年8月	泉水: 22 井水: 1	TOP、LC-MS/MS	平均浓度	ng/L	①4 : 2 FTS: 0.38 ②6 : 2 FTS: 2.0 ③8 : 2 FTS: 1.1	文献[23]	
悬浮颗粒物	德国和荷兰	2021年	①SPM: 116 ②沉积物: 60	TOP、超高效液相 色谱-高分辨率质 谱仪(UHPLC- HRMS)	最高浓度	ng/g	①6 : 2 diPAP: 25.377 ②8 : 2 diPAP: 19.944 ③FOSAA: 2.259 ④6 : 2 FTS: 5.983 ⑤8 : 2 FTS: 0.865 ⑥PFOSA: 2.259 ⑦MeFOSAA: 0.995 ⑧EtFOSAA: 8.896	文献[28]	
土壤	德国环境样本库	2002—2018年	11	TOP、LC-MS/MS	中位数、 最高浓度	ng/g	TOP后 $\Delta\Sigma$ PFAS中位数最多升 高72%、最高浓度: 0.51	文献[29]	
沉积物	黄海、东海	2019年8月	68	UPLC-MS/MS	浓度范围	ng/g	①4 : 2 FTS: 0.004 ~ 0.103 ②FBSA: 0.001 ~ 0.010 ③PFOSA: 0.002 ~ 0.012	文献[25]	
	托多斯桑托斯湾		①SPM: 3 ②沉积物: 4	UPLC-MS/MS	最高浓度	ng/g	①EtFOSAA: 0.59 ②PFOSA: 0.46 ①PFOSA: 59 ②FOSAA: 39	文献[26]	
	温哥华福溪	2011年8月3日	11	HPLC-MS/MS	平均浓度	pg/g	③MeFOSAA: 240 ④EtFOSAA: 590 ⑤SAmPAP diester: 200	文献[27]	
	法国	2018年9—11月	43	TOP、LC-MS/MS	最高浓度	ng/g	$\Delta\Sigma$ PFAS: 98.5	文献[30]	

(续表)

环境介质	采样位置	采样时间	样品个数	分析方法	数据意义	单位	检出前体物质种类和浓度	参考文献
室内 空气	中国香港废物管理 设施内或周边	2020年11月 —2021年1月	4	气相色谱-质谱/ 谱联用技术(GC- MS/MS)	最高浓度	pg/m ³	空气/颗粒物: ①6 : 2 diPAP: 3.39/2.71 ②8 : 2 diPAP: 2.72/— ③6 : 2 FTOH: 1 240/59.5 ④8 : 2 FTOH: 309/21.9 ⑤10 : 2 FTOH: 173/335 ⑥N-MeFOFA: 18.1/— ⑦N-EtFOFA: 40.2/3.0 ⑧N-MeFHxSA: 4.08/— ⑨N-EtFHxSA: 4.16/15.2 ⑩N-MeFOFE: 3.08/— ⑪N-EtFOFE: 5.56/— ⑫N-MeFBSA: 352/44.6	文献[33]
	加州北部幼儿园教 室、住宅、户外服 装店等	2018—2020年	36	GC-MS	最高浓度	ng/m ³	空气: ①6 : 2 FTOH: 1910 ②8 : 2 FTOH: 270 ③10 : 2 FTOH: 33 ④MeFOFA: 12 ⑤MeFOFE: 32 ⑥EtFOFE: 14.7 ⑦ΣPFAS前体物质: 2 220	文献[34]
	马萨诸塞州消防站	2018年	39	LC-MS/MS	平均浓度	ng/g	颗粒物: ①4 : 2 FTS: 1.06 ②6 : 2 FTS: 11.9 ③8 : 2 FTS: 7.55 ④PFOSA: 0.569 ⑤N-MeFOFAA: 0.777	文献[37]
室外 大气	新奥勒松	2011年9月 —2012年9月	45	GC-MS	最高浓度	pg/m ³	空气: ①6 : 2 FTOH: 5.1 ②8 : 2 FTOH: 25 ③10 : 2 FTOH: 9.3 ④12:2 FTOH: 3.3 ⑤MeFOFA: 0.5 ⑥EtFOFA: 0.5 ⑦MeFBSA: 1.8 ⑧MeFOFE: 0.8 ⑨EtFOFE: 0.4 ⑩MeFOFE: 0.2	文献[35]
	北京西城区	2014年10月	7	HPLC-MS/MS	最高浓度	pg/m ³	颗粒物: ①PFOSA: 0.2 ②N-EtFOFA: 0.6	文献[36]

注: LOD表示Limit of detection, 检出限; —表示未检出。

异^[24], 也进一步表明了黄土高原部分地区 PFAS 前体物质的广泛使用和普遍赋存。

1.2 PFAS 前体物质在土壤、悬浮颗粒物和沉积物上的赋存

土壤、悬浮颗粒物(suspended particulate matter, SPM)和沉积物是重要的环境载体, 可以作为储库持续向水体中释放污染, 对进入环境中的污染物的行为有至关重要的作用。研究 PFAS 前体物质在土壤、SPM 和沉积物上的赋存, 有助于加深对水体中 PFAS 前体物质的理解, 也是研究其迁移转化行为的基础。

Zhong 等^[25]于 2019 年 8 月在中国黄海和东海沉

积物的调查中检测出了 PFOSA 和 4 : 2 FTS。Li 等^[13]通过对莱州湾入河口 SPM 氧化前后进行对比分析, 发现氧化后所有 SPM 样品中的全氟烷基酸(perfluoroalkyl acid, PFAA)含量均有不同程度的增加, 证明了 PFAS 前体物质在 SPM 上的赋存。Miranda 等^[26]在巴西巴伊亚州河口的沉积物中检出了 N-乙基全氟辛烷磺酰胺(N-ethyl perfluorooctane sulfonamide, N-EtFOFA), 并在 SPM 中检测到其转化产物线性 PFOSA(L-PFOFA)。作为 PFOS 重要的潜在来源, EtFOFE 衍生磷酸二酯(EtFOFE-based phosphate diester, di-SAmPAP)首次在加拿大温哥华的海洋沉积物中被检测到, 其浓度与

PFOS 相当^[27]。欧洲也有关于土壤、SPM 和沉积物中前体物质检出的报道。Goeckener 等^[28]于 2021 年在德国的 171 个采样点和荷兰水体的 5 个采样点采集了 SPM 和沉积物样本,所有采样点直接氧化前体物质总量(direct total oxidizable precursor, dTOP)法检测到的 Σ PFAS 浓度都高于直接目标分析法检测到的 Σ PFAS 浓度(最高可达 346 倍),检测到的产物以短链 PFCA 为主,表明样品中存在大量未知的短链 PFCA 前体物质;对 2002—2018 年德国环境标本库(environmental specimen bank, ESB)的表层土壤和代表 4 种生态系统类型的 11 个土壤采样点的分析显示,经 TOP 处理后, Σ PFAS 水平最高可增大 72%^[29];在法国,Macrops 等^[30]收集了 43 个表面沉积物,并测定其中 36 种 PFAS 及其前体物质,结果显示 86% 的样品中检测到 PFAS, Σ PFAS 浓度范围为 <检出限 ~ 23 ng/g 干重(d_w),其中前体物质约占 Σ PFAS 的 29%±26%,与其他在检测点附近的调查结果相符^[31-32]。

1.3 PFAS 前体物质在大气中的赋存

水体和土壤中的污染物可以通过蒸发和植物蒸腾等作用进入大气,而大气中的污染物更易于长距离迁移,吸附了污染物的悬浮颗粒或液滴通过大气沉降到达地面,成为极端地区污染的重要来源。

许多研究表明,挥发性 PFAS 前体物质,如 FTOH 等,在大气中的检出频率最高。Lin 等^[33]通过调查中国香港城市和农村地区基础设施中收集的空气样本,发现多数为挥发性 PFAS 前体物质(如 FTOH)及其半挥发性转化中间体(如 sec-FTOH)。Morales-McDevitt 等^[34]对部分铺有地毯的房屋及户外用品商店内空气中的 PFAS 进行调查,发现挥发性 PFAS,特别是 FTOH,在室内环境中普遍存在,例如在铺着地毯的加州幼儿园教室中,空气中 PFAS 前体物质以 6:2 FTOH 为主(浓度为 9~600 ng/m³),其次是 8:2 FTOH。Morales-McDevitt 等^[19]在孟加拉国达卡采集了 11 个位置的空气样本,几乎所有的样本中都检测到 FTOH,其中最常检出的同样为 6:2 FTOH,浓度最高可达 70 ng/m³,这一检测结果与 Xie 等^[35]在挪威奥勒松站点所有大气样本中检测出 FTOH 的结果类似。除挥发性 PFAS 前体物质外,大气中也存在不易挥发的 PFAS 前体物质:杨朔等^[36]在北京市大气颗粒物中检出了 PFOSA 和 N-EtFOSA 等 PFAS 前体物质;Young 等^[37]在马萨诸塞州 15 个消防站点多个房间灰尘中检测出 N-EtFOSAA, 6:2 FTS 和 8:2 FTS 等多种 PFAS 前体物质。

综上所述,PFAS 前体物质的广泛使用使其在国

内外各类环境介质中均有不同程度的检出。各类环境介质中 PFAS 前体物质的种类和分布特点也不尽相同。水体、土壤、SPM 和沉积物的水文地质联系密切,主要受 PFAS 前体物质污染源直接排放的影响;而大气中检出的 PFAS 前体物质以挥发性污染物为主,最常见的有 6:2 FTOH 和 8:2 FTOH 等,室内空气污染由涂布 PFAS 前体物质的家具和装饰品等释放造成,而室外大气中的 PFAS 前体物质主要源于生产企业的排放及水体和土壤中 PFAS 前体物质蒸发及蒸腾作用。

2 PFAS 前体物质在环境中的迁移行为

挥发性 PFAS 前体物质可以通过大气进行远距离迁移,并通过大气沉降等方式进入地表水中。水体为污染物迁移的主要载体,PFAS 前体物质已在各类水体中广泛检出,且其分配系数通常较大^[25],可以通过固-液分配等方式分配到土壤中。土壤中的 PFAS 前体物质也可以通过降雨等过程进入地下水,并随着地下水流动进行远距离迁移,形成大范围的污染羽。此外,PFAS 前体物质可以通过地表水及地下水的排泄进入海洋。PFAS 前体物质的释放和迁移过程如图 1 所示。

2.1 PFAS 前体物质在水体中的迁移

现有的研究表明,PFAS 前体物质可能通过污染源直接排放及挥发沉降等方式进入附近的雨水和地表水中,随后通过地表水排泄等方式进入地下水中,挥发的 PFAS 前体物质可以通过大气沉降进入土壤中,被土壤或气-水界面吸附并积累,进而通过降雨入渗等方式进入地下水。此过程是地下水系统中 PFAS 前体物质污染的主要来源^[38-40]。陈舒等^[41]利用几种指示性 PFAS 比值法探究了中国东部农村地区地表水中 PFCA 的来源,研究表明大气降水中全氟庚酸(per-fluoroheptanoic acid, PFHpA)浓度较地表水高,因此地表水中 PFHpA/PFOA 比值较高反映了 PFCA 的大气降水来源,而大气沉降中由于 FTOH 降解导致全氟壬酸(per-fluorononanoic acid, PFNA)浓度较高,因此用 PFNA/PFOA 比值高低反映了 PFCA 是否来源于大气沉降中 FTOH 降解,此外,地表水样品的 PFHpA/PFOA 与 PFNA/PFOA 比值呈线性相关,成为了样品中 PFCA 来源于大气中 FTOH 降解的间接证据。而路国慧等^[42]在分析黄河河口区水体中 PFAS 来源时指出只利用比值法判断水体中 PFAS 来源是不全面的,应充分考虑空气、降尘和雨水中 PFAS 及前体物质的直接测定浓度。

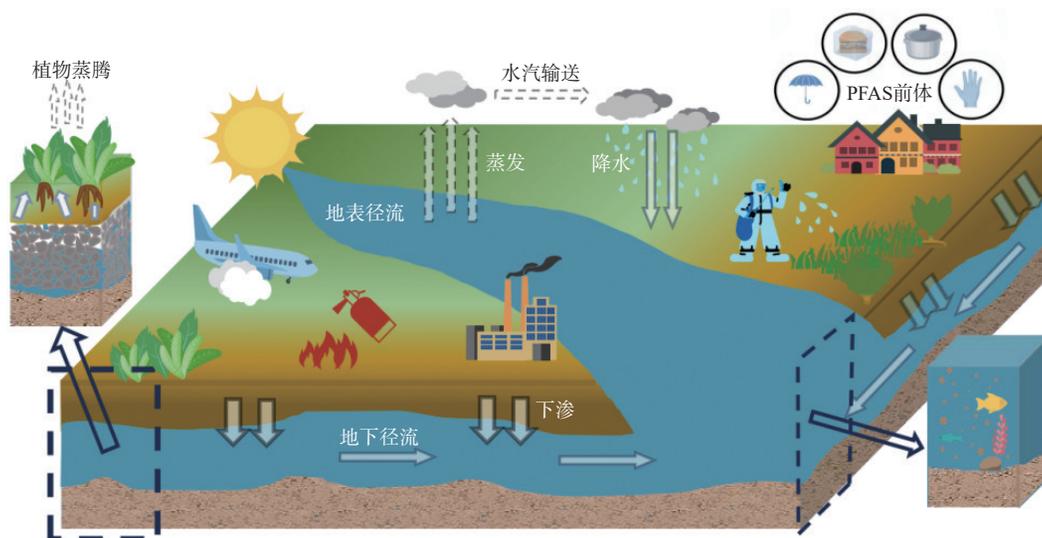


图1 PFAS前体物质在环境介质中的迁移示意图

Fig. 1 Migration of PFAS precursors in environmental media

Zabaleta 等^[43]认为,包气带是PFAS前体物质重要储层,雨水引起的土壤淋滤可促进EtFOSA及其降解产物向地下水的运输。有研究通过对使用过AFFF的消防训练区域进行评估,发现两性阳离子PFAS前体物质会优先吸附在源区附近的土壤中,进一步证实包气带对PFAS前体物质的重要阻滞作用^[44-45]。Maizel 等^[46]在饱和条件下探究了超过100种PFAS在实际含水介质中的迁移情况,发现PFAA洗脱速度较其前体物质更快,且在迁移过程中,由于PFAS前体物质解吸速度较慢且会持续进行转化,洗脱液中转化产物PFAS比例将会不断升高。Dauchy 等^[39]对消防训练场及周围环境的6个地下水井中PFAS前体物质进行调查,发现6:2 FTAB在20 m深的地下水中仍有检出。Gefell 等^[47]将PFAS前体物质与PFAS在地下水中的迁移进行数值模拟,结果表明前体物质可以影响PFAS污染种类及浓度,并使PFAS污染羽的存在时间增加数十年,进一步印证了上述结论。

PFAS前体物质除随着地表水直接入渗或排泄进入地下水外,还会吸附在SPM上,当SPM形成表面沉积后渗透到包气带,重新释放后进入地下水。Tokranov 等^[48]研究了地表水/地下水边界对PFAS前体物质运输和转换的影响,研究分析了由受污染地区的地表水/地下水边界(定义为小于等于湖底之下100 cm)的水和沉积物中PFAS的浓度,发现在湖底和湖底以下84~100 cm处,PFAA前体物质浓度下降了85%,一定程度上反映了地表水/地下水边界的吸附作用对前体物质的迁移阻滞起着重要作用。

2.2 PFAS前体物质在大气中的迁移

PFAS前体物质酸度系数($\lg K_a$)一般高于环境pH值,水溶性较弱且挥发性适中,易从环境介质中挥发至大气,许多工业或非工业区空气均检测到了高浓度的PFAS前体物质^[19, 33-34, 49]。大气中PFAS前体物质的长距离迁移被认为是造成PFAS全球性分布的主要原因之一。Wong 等^[50]对8个北极监测站的大气污染长时间监测,发现北极空气中有不同程度的FTOH检出,并存在一定的时空特征。其中8:2 FTOH和10:2 FTOH呈季节性规律,即夏季浓度高冬季浓度低,而6:2 FTOH与之相反。通过进一步研究,了解到6:2 FTOH在大气中的停留时间较短(约50 d),且夏季温度升高降解可能加剧,因此造成6:2 FTOH浓度夏季低冬季高的现象。Gawor 等^[51]采集埃格伯特大气样本,并通过分析发现PFAS前体物质浓度在气温高的月份(5—9月)较气温低的月份(10—翌年3月)更高,将其归因于温度高促进了大气迁移过程,有助于PFAS前体物质的扩散。

Rauert 等^[52]分别调查了2009—2015年极地和城市地区大气中的PFAS浓度变化,结果显示:在城市地区,FTOH浓度持续增加;而在极地地区,其浓度与前人的调查结果持平^[53-54]。与其他前体物质相比,FTOH类前体物质尤其是8:2 FTOH和10:2 FTOH检出频率更高(>68%)。8:2 FTOH在大气中停留时间最长^[55],8:2 FTOH占比高反映了PFAS主要来源为长距离的大气迁移的结果,反之说明来源于污染源的直接排放。在本研究中极地地区8:2 FTOH所占比例高于

城市地区,证明了大气迁移对极地地区 FTOH 的重要贡献。此外,极地地区其他调查也出现类似结果,如 Cai 等^[56]报告了大气样品检测结果中 6 : 2 FTOH、8 : 2 FTOH、10 : 2 FTOH 和 12 : 2 FTOH 的比例为 1 : 35.6 : 5.6 : 2.4,进一步印证了上述结论。

2.3 PFAS 前体物质在土壤中的分布特征

PFAS 前体物质在土壤中的分布主要受吸附、解吸和生物降解等过程的影响,这些过程进一步影响 PFAS 前体物质在地下环境中的迁移情况。Brusseau 等^[57]对比研究了美国空军军事基地 AFFF 污染场地的表层与深层土壤中 PFAS 的分布,发现 PFAS 前体物质 PFOSA 在表层和深层土壤中浓度范围分别为 0.09 ~ 20 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.07 ~ 2 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$,而 6 : 2 FTS 浓度范围为 0.2 ~ 68 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 0.2 ~ 21 000 $\mu\text{g}/\text{kg}$,说明 PFAS 前体物质浓度随深度的增加而降低。另一项针对消防训练场地的土壤调查显示,表层土壤中的主要 PFAS 为 PFOS、6 : 2 FTS 和 6 : 2 FTAB,随着深度的增加,PFAS 前体物质的浓度逐渐降低,但即便存在黏土层,地下 15 m 范围内仍检出有 PFAS 前体物质,表明 PFAS 前体物质在包气带中具有较好的迁移性,包气带可以作为污染源持续向地下水释放污染^[59]。

PFAS 前体物质在各类环境介质中的迁移通常会造造成更大范围的污染。表层土壤和地表水是 PFAS 前体物质的主要接纳环境介质,在垂直方向上,PFAS 前体物质既可以通过表层土壤淋滤、地表水入渗及地表水排泄等作用迁移至地下水中,也可以经过挥发迁移到大气中;水平方向上,水体的对流和弥散作用促使 PFAS 前体物质迁移至其他区域水体中,大气中 PFAS 前体物质的长距离迁移,成为偏远和极地地区重要污染源。

3 PFAS 前体物质在环境中的转化

PFAS 前体物质在各类环境介质迁移过程中时常伴随转化行为,而由于化学结构的变化,其转化产物通常具有更强的稳定性和迁移性。因此,只有充分了解 PFAS 前体物质的转化速率、转化路径及转化产物等,才能把控 PFAS 前体物质在环境中的复杂行为过程,进而更精准地量化 PFAS 前体物质的环境危害,为 PFAS 前体物质污染场地进行合理的风险评估和治理提供理论依据。

3.1 PFAS 前体物质在水体中的转化

已有研究表明,地表水中的含氧量更高,更易发生 PFAS 前体物质的转化^[58]。Nxumalo 等^[59]对德国柏

林 Teltow 运河的水进行了采样检测,发现沿 Teltow 运河可提取有机氟(extractable organofluorines, EOF)浓度从 40.3 ng F/L 增加至 574 ng F/L,进一步研究表明水体中 EOF 浓度的增加主要是因为全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)前体物质的转化造成的。Morales-McDevitt 等^[19]对孟加拉湾达卡地表水的研究结果显示,FTOH 尤其是 6 : 2 FTOH 浓度较高,此前有学者推测该地区水体中短链羧酸 PFAS 浓度较高的原因是中性 FTOH 的排放和转化,现这一结果支持了之前已有的推断^[60]。除生物转化外,PFAS 前体物质还可能通过光催化作用进行转化,PFAS 前体物质在水中的光催化转化可以是直接的或间接的过程。研究表明,在阳光下,PFAS 前体物质的直接光催化降解速度相当缓慢^[61]。由光催化产生的羟基自由基与 PFAS 前体物质经过一个和多个化学反应后使其降解是典型的间接光催化过程^[62]。例如,8 : 2 FTOH 通过间接光催化降解可以生成 8 : 2 氟调醛(8 : 2 fluorotelomer aldehyde, 8 : 2 FTAL)、8 : 2 氟调羧酸(fluorotelomer carboxylic acid, 8 : 2 FTCA)、PFOA、少量 8 : 2 氟调不饱和羧酸(fluorotelomer unsaturated carboxylic acid, 8 : 2 FTUCA)和 PFNA^[63]。

Li 等^[64]在前人基础上使用耦合的动态物质流和环境归趋模型研究了侧链含氟调聚物聚合物(side-chain fluorotelomer-based polymers, FTP)的迁移与转化潜力。模拟结果表明,FTP 在迁移过程中不断转化生成 FTOH 和 PFCA,该结果进一步说明,前体物质会转化为更稳定的 PFAS,对环境造成二次污染^[65]。Ruyle 等^[66]利用重组 PFAS 构成的分析技术工具模拟了马萨诸塞州军事基地附近地下水中 PFAS 的赋存及转化,结果表明前体物质占 PFAS 总量的 46%±8%,其中磺胺类前体物质大部分被阻滞于包气带中,并转化为全氟烷基磺酸盐(半衰期大于 66 a),结合污染物包气带储量和地下水通量计算发现,如果不进行修复措施,污染将持续数百年。

3.2 PFAS 前体物质在土壤、沉积物和污泥中的转化

土壤、沉积物和污泥由于比表面积较大,有利于微生物及 PFAS 前体物质的附着,进而有利于 PFAS 前体物质在其表面发生微生物转化。此外,许多研究表明,多数情况下 PFAS 前体物质在好氧条件下的转化速率高于厌氧条件,如 6 : 2 FTOH 和 8 : 2 FTOH 在土壤^[67]、沉积物^[68]和活性污泥^[69]中的转化实验结果均表明,微生物在好氧条件下可以更快地转化 FTOH 并生成 PFCA。

有研究报道, N-乙基全氟辛烷磺酰胺基乙醇(N-ethyl perfluorooctane sulfonamide ethanol, N-EtFOSE)能在土壤微生物的作用下发生转化, 其在土壤中的主要转化产物为 N-EtFOSA、N-EtFOSAA、全氟辛烷磺酰胺基乙酸(perfluorooctane sulfonamido acetic acid, FOSAA)、PFOSA 和 PFOS, 半衰期为 5.32 d, 产生的 N-EtFOSA 可以继续转化, 产物主要为 PFOSAA、PFOSA 和 PFOS, 并根据一级动力学模型计算得到 N-EtFOSA 在土壤中的半衰期为 (13.9±2.1) d; 研究证实了 N-EtFOSE 和 N-EtFOSA 作为 PFOS 的前体物质, 是其土壤中的重要来源^[70]。Guida 等^[71]进行了 EtFOSA 的转化实验, 针对巴西的农业土壤中 EtFOSA 的转化进行研究, 结果显示, 2 个土壤样品中 EtFOSA 转化的半衰期均小于 39 d, 第 15 天开始检测到 FOSAA、PFOSA 和 PFOS 的形成, 其中第 120 天检测到 PFOS 占总 PFAS 摩尔百分比的 30%。Hao 等^[72]从中国江苏省污染土壤样品中提取到 PFOSA 降解菌——不动杆菌 M, 通过对比不动杆菌及其胞外酶的降解效率发现, 不动杆菌 M 的胞外酶优先切割 C-C 键和 C-F 键, 降解效率较高, 在 12 h 内达 76%。Liu 等^[73]在土壤好氧条件下追踪 EtFOSE 的异构体特异性生物转化, 提出了从 EtFOSE 生成 PFOS 的新途径, 即 EtFOSE 可以通过磺酰胺键微生物水解一步转化成 PFOS。另外, PFOS 也可以在好氧土壤中由 2 种全氟烷基磺酰胺衍生物 (polyfluoroalkyl phosphoric acid diester, PAP) 6 : 2 diPAP 和 8 : 2 diPAP 转化而来^[74]。

Benskin 等^[75]在 4℃ 和 25℃ 的城市海洋沉积物中进行了为期 120 d 的 di-SAmPAP 转化实验, 研究发现, di-SAmPAP 难以微生物转化, 推测由于 di-SAmPAP 的分子较大且疏水性较强, 降低了其生物利用度, 从而限制了其在沉积物中的微生物转化过程。相反, Zhang 等^[76]研究了 di-SAmPAP 在中国太湖淡水沉积物中的生物转化, 结果表明, di-SAmPAP 可以被生物降解为 PFOS, 并观察到中间产物 (PFOSA、EtFOSAA、EtFOSA 和 EtFOSE) 的生成。Macrops 等^[30]通过检测法国地表水沉积物发现, 污染最严重的为杜勒运河沉积物, Σ PFAS 浓度高达 23 ng/g 干重 (d_w), 其中 Σ PFAS 前体物质占 45%。研究检测到 11 种 PFAS 前体物质, 其中 N-甲基全氟辛烷磺酰胺基乙酸 (N-ethylperfluorooctane sulfonamidoacetic acid, N-MeFOSAA) (2.5 ng/g d_w) 和 Σ FTAB (4.9 ng/g d_w) 浓度较高, 其次为 6 : 2 FTAB 和全氟烷烃磺胺衍生物 (sulfonamido derivatives, FASA) 的转化产物 (如 PFOSA, EtFOSAA 和 6 : 2 FTS)^[77]。

Boulanger 等^[78]探究了活性污泥中 N-EtFOSE 的生物转化途径和速率。结果表明, EtFOSE 先被氧化形成 EtFOSAA, 再进一步氧化脱羧形成 EtFOSA, N-EtFOSA 进一步转化为 PFOSA, 最终转化为 PFOS。以上研究表明, EtFOSE 在有氧条件下可以进行生物转化并且已经对其转化途径有了一定了解, 但其厌氧生物转化研究尚不成熟。目前, 仅有个别研究表明 EtFOSE 在厌氧污泥中没有明显损失, 在其研究条件下不可被生物降解^[79]。

3.3 PFAS 前体物质在大气中的转化

PFAS 前体物质广泛存在于室内空气、大气和灰尘中, 尤其是挥发性 PFAS 前体物质, 部分实验人员通过检测 PFAS 异构体追溯 PFAS 的来源, 发现 PFAS 前体物质对大气中 PFAS 的重要贡献。

部分学者认为, 挥发性 FTOH 在大气中的沉积和转化是长链 PFCA 的重要来源。Xie 等^[80]分析了北极大气 PFAS 的分布, PFOA/PFNA 和 PFDA/全氟癸酸 (perfluoroundecanoic acid, PUnDA) 有显著相关性, 表明 C_8 — C_{11} 的 PFCA 主要是由 8 : 2 FTOH、10 : 2 FTOH 或等效氟荧光体衍生前体物质, 如 8 : 2 氟调聚物丙烯酸酯 (fluorotelomer acrylates, FTA) 和 10 : 2 FTA 产生的。此外, 曾有调查表明长链 PFCA, 特别是具有奇数碳数的 PFCA, 在各类生物体中检测频率和浓度较偶数碳链高^[81-82]。

Wang 等^[83]在中国室外和室内灰尘样品中, 对 PFAS 及其来源进行了分析, 研究发现, 许多大气样品中 PFOA 都有不同程度的检出。但 PFOA 沸点 (boiling point, BP) 为 189℃, 属于不易挥发物质, 且 PFOA 的直链异构体比支链异构体更容易释放到大气中^[84], 依此推测通过挥发至大气中迁移到偏远地区的 PFOA 结构应以支链异构体为主^[85], 但通过对偏远北极湖泊进行的异构体分析表明, 直链与支链 PFOA 异构体的比例相似^[86], 这意味着迁移过程中部分 PFOA 很可能不是直接以 PFOA 本体形式存在的。Wallington 等^[87]通过计算得出, 因前体物质降解而进入北极的 PFOA 为 400 kg/a, 也有其他学者通过测定分析, 估算这个值为 154 kg/a^[88]、113 ~ 226 kg/a^[89] 以及 271 kg/a^[90]。Wang 等^[83]利用 dTOP 法揭示了未知 PFAS 前体物质对室内粉尘样品中 PFAS 的贡献为 37 mol% ~ 67 mol%, 其中大部分 C_8 PFAA 是 PFOS 的前体物质, 而 C_4 和 C_6 PFAS 主要是含氟调聚物的前体物质。多氟化材料在商业上主要通过 2 种方法生产, 分别是调聚反应 (主要产生直链多氟链) 和电化学氟化 (产生直链和支链

异构体)。有研究对 7 只北极熊肝脏中的 PFCA 含量进行测定,发现直链异构体与支链异构体 PFOA 的比例为 23 : 1,正常电化学生产 PFOA 的比例为 5 : 1,因此判断 PFAS 前体物质在大气中的长距离迁移和转化是极地地区生物体内出现 PFOA 的重要原因之一,且实验又对 PFNA 的分析显示没有支链异构体,这一结果进一步证实了该猜测^[81]。

各类环境介质中,通过对 PFAS 前体物质转化产物的异构体溯源及 PFAS 前体物质直接的浓度变化测定都证实了其转化行为的发生。土壤和水体中的转化主要依靠生物过程完成,且大部分研究表明好氧条件的转化速度远高于厌氧条件,而大气中 PFAS 前体物质的转化行为研究较少,缺乏实验明确其转化过程和机制。转化行为降低了前体物质浓度,但也造成了其转化产物的二次污染,即转化生成难以降解、具有高稳定性和持久性,会在环境和人体中积累的 PFAS,又被称为“持久性污染物”,给 PFAS 的危害评估和防控带来了严峻的考验。

4 结论与展望

(1)PFAS 前体物质已在水体、土壤和大气中被频繁检出。地表水与地下水具有紧密的水力联系,地表水受到 PFAS 前体物质污染后,可以通过垂向迁移进入地下水中,且与地表水接触的 SPM 和沉积物对 PFAS 前体物质具有较强的吸附性,在一定时期内所吸附的 PFAS 前体物质不断释放,造成二次污染。表层土壤也是 PFAS 前体物质进入地下水的重要途径,表层土壤中的 PFAS 前体物质经过降雨入渗、灌溉和淋滤等方式进入包气带,包气带作为 PFAS 前体物质的重要储层,也会长期不断向地下水中释放污染。此外,工业源区、土壤和地表水中的 PFAS 前体物质可以挥发到大气中,并进行长距离迁移,致使极地地区亦有检出。

(2)由于 PFAS 前体物质污染被长期忽略,且其环境行为复杂,给未来 PFAS 污染防控带来了更严峻的挑战。厘清 PFAS 前体物质在环境介质中的赋存现状和迁移转化特征,对深入理解 PFAS 前体物质在全球范围内的生物地球化学过程和污染防控有至关重要的作用。

目前已有部分学者对 PFAS 前体物质进行了研究并取得了一定进展,但还存在一些不足,由此提出以下几点建议:

(1)PFAS 前体物质在环境介质中迁移-转化的模

型研究较少。今后应结合实验数据建立关于 PFAS 前体物质各类环境介质中迁移-转化的数学模型,充分了解 PFAS 前体物质的迁移转化规律,更加精准地对污染过程进行预测。

(2)目前,已有部分关于单一 PFAS 前体物质在环境介质中迁移行为的研究,然而污染源释放的污染往往含有多种 PFAS 及其前体物质,针对多种 PFAS 及其前体物质的行为研究极其匮乏,有待进一步深入探究。

(3)现有的研究大多从宏观角度研究 PFAS 前体物质的迁移转化,但微观界面行为和分子间作用机制研究仍较为缺乏。应尝试从原子尺度探究 PFAS 前体物质在固-气、固-液和气-液界面上微观吸附机理,深入探究其迁移和转化机制。

综上,PFAS 前体物质的污染是一个多变且持续的过程,而国内外关于 PFAS 前体物质迁移转化行为的研究仍处于起步阶段,对迁移规律和转化潜在途径的认识还不充分,从本质上了解 PFAS 前体物质迁移转化的特征和机理,有针对性地提出 PFAS 前体物质污染管控方案有重要意义。

参考文献 (References) :

- [1] 王佩,黄欣怡,曹致纬,等.新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战[J].环境科学,2022,43(11):4801 - 4809. [WANG Pei, HUANG Xinyi, CAO Zhiwei, et al. Challenges regarding the co-emission of emerging pollutants to eco-environmental monitoring and management[J]. Environmental Science, 2022, 43(11): 4801 - 4809. (in Chinese with English abstract)]
- [2] 陈典,张照荷,赵微,等.北京市再生水灌区地下水典型全氟化合物的分布现状及生态风险[J].岩矿测试,2022,41(3):499 - 510. [CHEN Dian, ZHANG Zhaohe, ZHAO Wei, et al. The occurrence, distribution and risk assessment of typical perfluorinated compounds in groundwater from a reclaimed wastewater irrigation area in Beijing[J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(3): 499 - 510. (in Chinese with English abstract)]
- [3] 王世亮,曹雪稚.山东省滨海旅游度假区水体环境典型全氟化合物污染特征及潜在生态风险[J].环境科学,2020,41(12):5428 - 5437. [WANG Shiliang, CAO Xuezhi. Contamination characteristics and potential ecological risks of typical perfluoroalkyl substances in the water and sediment of coastal tourism resorts in Shandong Province[J]. Environmental Science, 2020, 41(12):

- 5428 – 5437. (in Chinese with English abstract)]
- [4] LYU Xueyan, XIAO Feng, SHEN Chongyang, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in subsurface environments: Occurrence, fate, transport, and research prospect[J]. *Reviews of Geophysics*, 2022, 60(3): e2021RG000765.
- [5] KAISER A M, ARO R, KÄRRMAN A, et al. Comparison of extraction methods for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in human serum and placenta samples-insights into extractable organic fluorine (EOF) [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2021, 413(3): 865 – 876.
- [6] HU Xin, LI Shuzhao, CIRILLO P M, et al. Metabolome wide association study of serum poly and perfluoroalkyl substances (PFASs) in pregnancy and early postpartum[J]. *Reproductive Toxicology*, 2019, 87: 70 – 78.
- [7] SHI Guohui, XIE Yu, GUO Yong, et al. 6 : 2 fluorotelomer sulfonamide alkylbetaine (6 : 2 FTAB), a novel perfluorooctane sulfonate alternative, induced developmental toxicity in zebrafish embryos[J]. *Aquatic Toxicology*, 2018, 195: 24 – 32.
- [8] 杨琳, 李敬光. 全氟化合物前体物质生物转化与毒性研究进展 [J]. *环境化学*, 2015, 34(4): 649 – 655. [YANG Lin, LI Jingguang. Perfluorinated compound precursors: Biotransformation and toxicity[J]. *Environmental Chemistry*, 2015, 34(4): 649 – 655. (in Chinese with English abstract)]
- [9] FU Zhiqiang, WANG Yong, WANG Zhongyu, et al. Transformation pathways of isomeric perfluorooctanesulfonate precursors catalyzed by the active species of P450 enzymes: In silico investigation[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2015, 28(3): 482 – 489.
- [10] ZHAO Shuyan, MA Xinxin, FANG Shuhong, et al. Behaviors of N-ethyl perfluorooctane sulfonamide ethanol (N-EtFOSE) in a soil-earthworm system: Transformation and bioaccumulation[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 554/555: 186 – 191.
- [11] MA Donghui, ZHONG Huifang, LV Jitao, et al. Levels, distributions, and sources of legacy and novel per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the topsoil of Tianjin, China[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2022, 112: 71 – 81.
- [12] GLASER D, LAMOUREUX E, OPDYKE D, et al. The impact of precursors on aquatic exposure assessment for PFAS: Insights from bioaccumulation modeling[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2021, 17(4): 705 – 715.
- [13] LI Wanting, LIU Xiaoyu, MAO Hui, et al. Concentration, distribution, and bioconcentration of short- and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a typical semi-enclosed bay[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 890: 164416.
- [14] MENG Yue, YAO Yiming, CHEN Hao, et al. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Dagang Oilfield: Multimedia distribution and contributions of unknown precursors[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125177.
- [15] CAO Xuezhi, XIN Shuhan, LIU Xinxin, et al. Occurrence and behavior of per- and polyfluoroalkyl substances and conversion of oxidizable precursors in the waters of coastal tourist resorts in China[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 316: 120460.
- [16] CHEN Meng, WANG Qiang, SHAN Guoqiang, et al. Occurrence, partitioning and bioaccumulation of emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in Taihu Lake, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 251 – 259.
- [17] LU Zhibo, SONG Luning, ZHAO Zhen, et al. Occurrence and trends in concentrations of perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface waters of eastern China[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 820 – 827.
- [18] GEBBINK W A, BIGNERT A, BERGER U. Perfluoroalkyl acids (PFAAs) and selected precursors in the Baltic Sea environment: Do precursors play a role in food web accumulation of PFAAs?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(12): 6354 – 6362.
- [19] MORALES-MCDEVITT M E, DUNN M, HABIB A, et al. Poly- and perfluorinated alkyl substances in air and water from Dhaka, Bangladesh[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2022, 41(2): 334 – 342.
- [20] CHRISTIE E C, SCHWICHTENBERG T, SCHMOKEL C, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in field-collected light non-aqueous phase liquids[J]. *American Chemical Society Environmental Science & Technology Water*, 2023, 3(3): 885 – 891.
- [21] RUYLE B J, PICKARD H M, LEBLANC D R, et al. Isolating the AFFF signature in coastal watersheds using oxidizable PFAS precursors and unexplained organofluorine[J]. *Environmental Science & Technology*,

- 2021, 55(6): 3686 – 3695.
- [22] BARBER L B, PICKARD H M, ALVAREZ D A, et al. Uptake of per- and polyfluoroalkyl substances by fish, mussel, and passive samplers in mobile-laboratory exposures using groundwater from a contamination plume at a historical fire training area, cape cod, Massachusetts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(14): 5544 – 5557.
- [23] ZHOU Jian, LI Shujian, LIANG Xiaoxue, et al. First report on the sources, vertical distribution and human health risks of legacy and novel per- and polyfluoroalkyl substances in groundwater from the Loess Plateau, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124134.
- [24] CHEN Shu, JIAO Xingchun, GAI Nan, et al. Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in eastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 124 – 131.
- [25] ZHONG Hiufang, ZHENG Minggang, LIANG Yong, et al. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in sediments from the East China Sea and the Yellow Sea: Occurrence, source apportionment and environmental risk assessment[J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 131042.
- [26] MIRANDA D A, BENSKIN J P, AWAD R, et al. Bioaccumulation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a tropical estuarine food web[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142146.
- [27] BENSKIN J P, IKONOMOU M G, GOBAS F A P C, et al. Observation of a novel PFOS-precursor, the perfluorooctane sulfonamido ethanol-based phosphate (SAmPAP) diester, in marine sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(12): 6505 – 6514.
- [28] GÖCKENER B, FLIEDNER A, WEINFURTNER K, et al. Tracking down unknown PFAS pollution-The direct TOP assay in spatial monitoring of surface waters in Germany[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 898: 165425.
- [29] WELLMITZ J, BANDOW N, KOSCHORRECK J. Long-term trend data for PFAS in soils from German ecosystems, including TOP assay[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 893: 164586.
- [30] MACORPS N, LABADIE P, LESTREMAU F, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface sediments: Occurrence, patterns, spatial distribution and contribution of unattributed precursors in French aquatic environments[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 874: 162493.
- [31] CHEN Hao, MUNOZ G, DUY S V, et al. Occurrence and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances in Tianjin, China: The contribution of emerging and unknown analogues[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(22): 14254 – 14264.
- [32] MUNOZ G, DESROSIERS M, DUY S V, et al. Environmental occurrence of perfluoroalkyl acids and novel fluorotelomer surfactants in the freshwater fish *Catostomus commersonii* and sediments following firefighting foam deployment at the Lac-Mégantic railway accident[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 1231 – 1240.
- [33] LIN Huiju, LAO Jiayong, WANG Qi, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in the atmosphere of waste management infrastructures: Uncovering secondary fluorotelomer alcohols, particle size distribution, and human inhalation exposure[J]. *Environment International*, 2022, 167: 107434.
- [34] MORALES-MCDEVITT M E, BECANOVA J, BLUM A, et al. The air that we breathe: Neutral and volatile PFAS in indoor air[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8(10): 897 – 902.
- [35] XIE Zhiyong, WANG Zhen, MI Wenyong, et al. Neutral poly- perfluoroalkyl substances in air and snow from the Arctic[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8912.
- [36] 杨朔, 陈辉伦, 盖楠, 等. 北京市大气颗粒物中全氟烷基化合物的粒径分布特征 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(5): 549 – 557. [YANG Shuo, CHEN Huilun, GAI Nan, et al. Particle size distribution of perfluoroalkyl substances in atmospheric particulate matter in Beijing[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(5): 549 – 557. (in Chinese with English abstract)]
- [37] YOUNG A S, SPARER-FINE E H, PICKARD H M, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and total fluorine in fire station dust[J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2021, 31(5): 930 – 942.
- [38] DAUCHY X, BOITEUX V, COLIN A, et al. Poly- and perfluoroalkyl substances in runoff water and wastewater sampled at a firefighter training area[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2019, 76(2): 206 – 215.
- [39] DAUCHY X, BOITEUX V, COLIN A, et al. Deep

- seepage of per- and polyfluoroalkyl substances through the soil of a firefighter training site and subsequent groundwater contamination[J]. *Chemosphere*, 2019, 214: 729 – 737.
- [40] XIAO Feng, SIMCIK M F, GULLIVER J S. Perfluoroalkyl acids in urban stormwater runoff: Influence of land use[J]. *Water Research*, 2012, 46(20): 6601 – 6608.
- [41] 陈舒, 焦杏春, 盖楠, 等. 中国东部农村地区土壤及水环境中全氟化合物的组成特征和来源初探 [J]. 岩矿测试, 2015, 34(5): 579 – 585. [CHEN Shu, JIAO Xingchun, GAI Nan, et al. Composition and source of perfluorinated compounds in soil and waters from the rural areas in eastern China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(5): 579 – 585. (in Chinese with English abstract)]
- [42] 路国慧, 沈亚婷, 何俊, 等. 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, 2012, 31(1): 147 – 153. [LU Guohui, SHEN Yating, HE Jun, et al. Preliminary study on perfluorinated compounds in waters from the Yellow River estuary area by utilizing liquid chromatography-mass spectrometry/mass spectrometry[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(1): 147 – 153. (in Chinese with English abstract)]
- [43] ZABALETA I, BIZKARGUENAGA E, NUNOO D B O, et al. Biodegradation and uptake of the pesticide sulfluramid in a soil-carrot mesocosm[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(5): 2603 – 2611.
- [44] ADAMSON D T, NICKERSON A, KULKARNI P R, et al. Mass-based, field-scale demonstration of PFAS retention within AFFF-associated source areas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(24): 15768 – 15777.
- [45] NICKERSON A, RODOWA A E, ADAMSON D T, et al. Spatial trends of anionic, zwitterionic, and cationic PFASs at an AFFF-impacted site[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 313 – 323.
- [46] MAIZEL A C, SHEA S, NICKERSON A, et al. Release of per- and polyfluoroalkyl substances from aqueous film-forming foam impacted soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(21): 14617-14627. [PubMed]
- [47] GEFELL M J, HUANG H, OPDYKE D, et al. Modeling PFAS fate and transport in groundwater, with and without precursor transformation[J]. *Ground Water*, 2022, 60(1): 6 – 14.
- [48] TOKRANOV A K, LEBLANC D R, PICKARD H M, et al. Surface-water/groundwater boundaries affect seasonal PFAS concentrations and PFAA precursor transformations [J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2021, 23(12): 1893 – 1905.
- [49] HARTZ W F, BJÖRNSDOTTER M K, YEUNG L W Y, et al. Levels and distribution profiles of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in a high Arctic Svalbard ice core[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 871: 161830.
- [50] WONG F, HUNG H, DRYFHOUT-CLARK H, et al. Time trends of persistent organic pollutants (POPs) and chemicals of emerging arctic concern (CEAC) in Arctic air from 25 years of monitoring[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145109.
- [51] GAWOR A, SHUNTHIRASINGHAM C, HAYWARD S J, et al. Neutral polyfluoroalkyl substances in the global atmosphere[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2014, 16(3): 404 – 413.
- [52] RAUERT C, SHOIEB M, SCHUSTER J K, et al. Atmospheric concentrations and trends of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) and volatile methyl siloxanes (VMS) over 7 years of sampling in the global atmospheric passive sampling (GAPS) network[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 94 – 102.
- [53] STOCK N L, FURDUI V I, MUIR D C G, et al. Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: Evidence of atmospheric transport and local contamination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(10): 3529 – 3536.
- [54] WONG F, SHOEIB M, KATSOYIANNIS A, et al. Assessing temporal trends and source regions of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in air under the arctic monitoring and assessment programme (AMAP)[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 172: 65 – 73.
- [55] BOSSI R, VORKAMP K, SKOV H. Concentrations of organochlorine pesticides, polybrominated diphenyl ethers and perfluorinated compounds in the atmosphere of North Greenland[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 217: 4 – 10.
- [56] CAI Minghong, XIE Zhiyong, MÖLLER A, et al. Polyfluorinated compounds in the atmosphere along a cruise pathway from the Japan Sea to the Arctic Ocean[J]. *Chemosphere*, 2012, 87(9): 989 – 997.
- [57] BRUSSEAU M L, ANDERSON R H, GUO B. PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites[J]. *Science of the Total Environment*,

- 2020, 740: 140017.
- [58] BORTHAKUR A, WANG M, HE M, et al. Perfluoroalkyl acids on suspended particles: Significant transport pathways in surface runoff, surface waters, and subsurface soils[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 417: 126159.
- [59] NXUMALO T, AKHDHAR A, MUELLER V, et al. EOF and target PFAS analysis in surface waters affected by sewage treatment effluents in Berlin, Germany[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2023, 415(6): 1195 – 1204.
- [60] HABIBULLAH-AL-MAMUN M, AHMED M K, RAKNUZZAMAN M, et al. Occurrence and distribution of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in surface water and sediment of a tropical coastal area (Bay of Bengal coast, Bangladesh)[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571: 1089 – 1104.
- [61] MARTIN J W, ELLIS D A, MABURY S A, et al. Atmospheric chemistry of perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and product studies of the OH radical and Cl atom initiated oxidation of N-ethyl perfluorobutanesulfonamide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 864 – 872.
- [62] DAI Yunrong, GUO Xingxing, WANG Siyu, et al. Photochemical transformation of perfluoroalkyl acid precursors in water using engineered nanomaterials[J]. *Water Research*, 2020, 181: 115964.
- [63] GAUTHIER S A, MABURY S A. Aqueous photolysis of 8: 2 fluorotelomer alcohol[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2005, 24(8): 1837 – 1846.
- [64] LI Li, LIU Jianguo, HU Jianxin, et al. Degradation of fluorotelomer-based polymers contributes to the global occurrence of fluorotelomer alcohol and perfluoroalkyl carboxylates: A combined dynamic substance flow and environmental fate modeling analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4461 – 4470.
- [65] WANG Zhanyun, COUSINS I T, SCHERINGER M, et al. Global emission inventories for C₄-C₁₄ perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, part II: The remaining pieces of the puzzle[J]. *Environment International*, 2014, 69: 166 – 176.
- [66] RUYLE B J, THACKRAY C P, BUTT C M, et al. Centennial persistence of forever chemicals at military fire training sites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(21): 8096 – 8106.
- [67] LIU Jinxia, WANG Ning, SZOSTEK B, et al. 6-2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture[J]. *Chemosphere*, 2010, 78(4): 437 – 444.
- [68] ZHAO Lijie, FOLSOM P W, WOLSTENHOLME B W, et al. 6 : 2 Fluorotelomer alcohol biotransformation in an aerobic river sediment system[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(2): 203 – 209.
- [69] YU Xiaolong, NISHIMURA F, HIDAKA T. Effects of microbial activity on perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) generation during aerobic biotransformation of fluorotelomer alcohols in activated sludge[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 610/611: 776 – 785.
- [70] ZHANG Lilan, LEE L S, NIU Junfeng, et al. Kinetic analysis of aerobic biotransformation pathways of a perfluorooctane sulfonate (PFOS) precursor in distinctly different soils[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 229: 159 – 167.
- [71] GUIDA Y, TORRES F B M, BARIZON R R M, et al. Confirming sulfluramid (EtFOSA) application as a precursor of perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in Brazilian agricultural soils[J]. *Chemosphere*, 2023, 325: 138370.
- [72] HAO Jian, WANG Penghong, KANG Yufei, et al. Degradation of perfluorooctane sulfonamide by acinetobacter spM and its extracellular enzymes[J]. *Chemistry, an Asian Journal*, 2019, 14(16): 2780 – 2784.
- [73] LIU Jinxia, ZHONG Guowei, LI Wei, et al. Isomer-specific biotransformation of perfluoroalkyl sulfonamide compounds in aerobic soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 651: 766 – 774.
- [74] LIU Chen, LIU Jinxia. Aerobic biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 212: 230 – 237.
- [75] BENSKIN J P, IKONOMOU M G, GOBAS F A P C, et al. Biodegradation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-based phosphate diester (SAmPAP diester) in marine sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(3): 1381 – 1389.
- [76] ZHANG Shiyi, PENG Hui, MU Di, et al. Simultaneous determination of (N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol)-based phosphate diester and triester and their biotransformation to perfluorooctanesulfonate in freshwater sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 234: 821 – 829.
- [77] D'AGOSTINO L A, MABURY S A. Aerobic

- biodegradation of 2 fluorotelomer sulfonamide-based aqueous film-forming foam components produces perfluoroalkyl carboxylates[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2017, 36(8): 2012 – 2021.
- [78] BOULANGER B, VARGO J D, SCHNOOR J L, et al. Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(15): 5524 – 5530.
- [79] LANGE C C. Anaerobic biotransformation of N-methyl perfluorobutanesulfonamido ethanol and N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2018, 37(3): 768 – 779.
- [80] XIE Zhiyong, KALLENBORN R. Legacy and emerging per- and poly-fluoroalkyl substances in polar regions[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2023, 42: 100840.
- [81] ELLIS D A, MARTIN J W, DE SILVA A O, et al. Degradation of fluorotelomer alcohols: A likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(12): 3316 – 3321.
- [82] CHYNEL M, MUNSCHY C, BELY N, et al. Legacy and emerging organic contaminants in two sympatric shark species from Reunion Island (Southwest Indian Ocean): Levels, profiles and maternal transfer[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 751: 141807.
- [83] WANG Bin, YAO Yiming, WANG Yu, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in outdoor and indoor dust from mainland China: Contributions of unknown precursors and implications for human exposure[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(10): 6036 – 6045.
- [84] MCMURDO C J, ELLIS D A, WEBSTER E, et al. Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water-air transport of gaseous PFOA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(11): 3969 – 3974.
- [85] ELLIS D A, WEBSTER E. Comment on “Aerosol enrichment of the surfactant PFO and mediation of the water-air transport of gaseous PFOA” response[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(4): 1234 – 1235.
- [86] DE SILVA A O, MUIR D C G, MABURY S A. Distribution of perfluorocarboxylate isomers in select samples from the North American environment[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(9): 1801 – 1814.
- [87] WALLINGTON T J, HURLEY M D, XIA J, et al. Formation of C7F15COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8: 2 fluorotelomer alcohol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 924 – 930.
- [88] WANIA F. A global mass balance analysis of the source of perfluorocarboxylic acids in the Arctic Ocean[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(13): 4529 – 4535.
- [89] SCHENKER U, SCHERINGER M, MACLEOD M, et al. Contribution of volatile precursor substances to the flux of perfluorooctanoate to the Arctic[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(10): 3710 – 3716.
- [90] YOUNG C J, DONALDSON D J. Overtone-induced degradation of perfluorinated alcohols in the atmosphere[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(51): 13466 – 13471.

编辑: 张若琳