

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.12.002

天津市松针中可挥发全(多)氟取代烷基化合物的分布*

赵洋洋 姚义鸣 孙红文**

(南开大学环境科学与工程学院, 教育部环境污染过程与基准教育部重点实验室, 天津, 300071)

摘 要 本研究调查了天津市松针中 6 种可挥发 PFASs 的浓度水平, 旨在探讨松针作为可挥发 PFASs 天然被动采样装置的可行性。结果表明, 松针中可挥发 PFASs 的总浓度范围为 0.43—45.69 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂质), 平均浓度 4.92 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂质), 不同采样点 PFASs 的浓度水平存在差异。8:2 氟调醇和 10:2 氟调醇是松针中的主要检出物, 8:2 氟调醇的检出率高达 85%, 浓度在 0.23—17.46 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂质) 之间, 10:2 氟调醇全部被检出, 浓度范围为 0.43—28.23 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (脂质); N-乙基全氟辛烷磺酰胺和 N-乙基全氟辛烷磺酰胺基乙醇的检出率较低; 而 N-甲基全氟辛烷磺酰胺基乙醇和 6:2 氟调醇在松针中未被检出。松针中氟调醇的浓度水平随着碳链长度增加而增加。与大气被动采样器相比, 松针可作为被动采样的一种形式, 从一定程度上反映大气中可挥发 PFASs 的浓度水平。

关键词 可挥发 PFASs, 氟调醇, 松针, 被动采样技术。

Distribution of volatile per (poly) fluoroalkyl substances in pine needles of Tianjin

ZHAO Yangyang YAO Yiming SUN Hongwen**

(College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Key Laboratory of Environmental Pollution Process and Standard (Nankai University), Ministry of Education, Tianjin, 300071, China)

Abstract: Per(Poly)fluoroalkyl substances (PFASs) are ubiquitous in environmental media. As a new group of persistent organic pollutants (POPs), they have drawn much scientific attention in recent years. Pine needles, a commonly used passive air sampler, have been reported to be an indicator of atmospheric contamination levels of hydrophobic organic compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs). In the present study, the levels of six volatile PFASs were detected in pine needles of Tianjin to check their applicability in monitoring this group of new POPs. The results showed that the concentrations of the tested PFASs ranged from 0.43 to 45.69 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (lipid), with the average concentration being 4.92 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (lipid). The tested PFAS levels varied among different sampling sites. 8:2 fluorotelomer alcohol (8:2FTOH) and 10:2 fluorotelomer alcohol (10:2 FTOH) were the predominant PFASs in pine needles. The detection frequency of 8:2 FTOH was as high as 85%, with concentrations of 0.23—17.46 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (lipid). And 10:2 FTOH were detected in all samples, with the concentrations of 0.43—28.23 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (lipid). N-methyl perfluorooctane sulfonamidoethanol and 6:2 fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) were not detected, and the detection rates of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol and N-ethyl perfluorooctane sulfonamide were low. The concentrations of fluorotelomer alcohols increased with the carbon chain length. Compared with the atmosphere passive sampler, pine needles can be proposed as a form of passive sampling to reflect the levels of volatile

2014 年 2 月 17 日收稿。

* 教育部博士点专项基金(20130031110027)与国家杰出青年基金资助(41225014)资助。

** 通讯联系人, Tel: 13512001619; E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

PFASs in the atmosphere to some extent.

Keywords: volatile PFASs, FTOHs, pine needle, passive sampling.

作为一种新型持久性有机污染物,全(多)氟取代烷基化合物(Per (poly) fluoroalkyl substances, PFASs)广泛存在于大气^[1-3]、水^[4-5]、沉积物^[6]和生物体^[7-9]等各种环境介质中,并且也存在于暴露和非暴露的人体血清中^[10-11].其中最为常见的是离子型 PFASs,包括全氟磺酸(perfluoroalkane sulfonic acids, PFASs)和全氟羧酸(perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs),由于它们具有环境持久性、生物蓄积性和毒性^[12-14],引起了人们的广泛关注.而其挥发性前体物,氟调醇(fluorotelomer alcohols, FTOHs)和全氟辛烷磺酰胺/醇(perfluorooctane sulfonamides/ethanols, FOSAs/FOSEs)可在大气进行长距离迁移,并通过后续氧化作用转化为全氟酸类物质,是 PFASs 和 PFCAs 在环境中普遍存在的主要原因^[15-16].

FTOHs 是一类直链含氟有机化合物,除末端的两个碳原子外其余碳原子上的氢全部被氟原子所取代.近年来由于调聚法的广泛使用,FTOHs 成为许多物质合成的中间体,应用于纸张、地毯、灭火剂、黏合剂等.研究表明,FTOHs 可经大气光化学氧化或微生物转化生成 PFCAs^[17-18].而电化学工艺合成的全氟烷基磺酰胺类物质(FOSAs/FOSEs)被广泛用于防污处理剂、纸张表面处理、泡沫灭火剂等,可在环境介质中生成 PFASs 或 PFCAs.由于这些前体物具有较高的蒸汽压和亨利常数,容易分布在大气中,因此在大气中被广为检出,最近研究表明可挥发 PFASs 存在于在室内环境中,尤其是室内空气中^[19-20].

相比于水生生物的众多文献,关于天然植物中 PFASs 的报道较少.查阅到的一例是关于 FTOHs 在使用生物固体修复的田地中草本植物体内含量的研究^[21],另外一例是关于全氟辛烷磺酸和全氟辛酸被玉米吸收的机制^[22].然而关于松针中 PFASs 的相关报道目前尚鲜见.作为一种常绿植物,松针具有分布广泛、脂质含量高、易采集和对污染物的富集时间长的特点,因此常被用来作为典型的植物被动采样器广泛应用于指示空气中多环芳烃、多氯联苯、多溴联苯醚、二噁英等憎水性有机污染物的水平^[23-27].因此,调查松针中可挥发 PFASs 的浓度水平,评估松针能否作为植物被动采样器来检测环境中可挥发 PFASs 具有重要意义.

本文以 6 种可挥发 PFASs: 6:2 氟调醇(6:2 FTOH)、8:2 氟调醇(8:2 FTOH)、10:2 氟调醇(10:2 FTOH)、N-甲基全氟辛烷磺酰胺基乙醇(N-MeFOSE)、N-乙基全氟辛烷磺酰胺基乙醇(N-EtFOSE)、N-乙基全氟辛烷磺酰胺(N-EtFOSA)为研究对象,调查天津市松针中这些可挥发 PFASs 的浓度水平.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:Agilent 5975GC-7890MS(Agilent 公司,美国);双功能气浴恒温振荡器(金坛市科析仪器公司);氮吹仪(Organomation Associates 公司,加拿大).

试剂:6:2 FTOH、8:2 FTOH、10:2 FTOH、NMeFOSE、N-EtFOSA、N-EtFOSE;4 种内标物质:M5-6:2 FTOH、M4-8:2 FTOH、M9-N-EtFOSE、M5-N-EtFOSA,所有标准样品存于有机溶剂中(甲醇或壬烷),浓度不确定度在±5%(参考标准品,Wellington-Laboratories,Canada).水(纯净水,杭州娃哈哈集团有限公司);乙酸乙酯(色谱纯,天津康科德科技有限公司);Envi-Carb 柱填料(Sigma-Aldrich 公司,美国).

1.2 样品的采集

样品采集时间为 2013 年 4 月,本次采集的松针样品主要分布在可能是大气中 PFASs 重要来源的污水处理厂^[28]以及 PFASs 集中使用的化工厂和纺织厂附近,并采集了城市中心区和城郊的松针样品作为对比,其中在两个污水处理厂中分别采集了 6 个松针样品,采样点如图 1.所有采集的松针均距地面 1.5 m 以上,分别从树的 4 个方向、枝的底端采集老松针,混合作为一个样品,保存在聚丙烯袋中,冻于冰箱中.采集的松针样品种类包括油松、圆柏、雪松、青海云杉.对于每个种类的松针测定其含水率及脂肪含量,如表 1 所示.

含水率测定方法:将松针置于冷冻干燥机中冻干,采用差量法计算其含水率(表 1).

脂肪含量测定方法:准确称取冻干后的松针样品 2 g(精确至 0.01 mg),用滤纸包住并用脱脂棉线捆

好.称量滤纸包的质量后,放入虹吸管中.采用石油醚(30—60 ℃)索氏提取 90 min 后,取出滤纸包于 105 ℃ 下烘干 30 min.冷却后称重.采用差量法计算样品中的脂肪含量(表 1).

表 1 不同松针的含水率及脂质含量

Table 1 Water and lipid content of different pine needle species

	油松	雪松	青海云杉	圆柏
含水率/%	45	48	47	48
脂质含量/%	13	7	7	9

1.3 样品前处理

将采集的松针样品捣碎并均一化,称取 1 g 松针样品于 15 mL 聚丙烯离心管中,添加 10 ng 内标物质 M5-N-EtFOSEA、M9-N-EtFOSE、M5-6:2 FTOH、M4-8:2 FTOH,依次加入 5 mL 超纯水、2 mL 乙酸乙酯,避光振荡 12 h,在 4200 r·min⁻¹下离心 10 min,转移乙酸乙酯层于聚丙烯离心管中,再加入 2 mL 乙酸乙酯,重复提取 2 次,共收集到了约 5 mL 提取液^[21];向收集到的提取液中加入 2 g 无水硫酸钠,Vortex 旋转仪剧烈振荡 10 s,4200 r·min⁻¹离心 10 min,转移提取液于聚丙烯离心管中,用 0.7 mL 乙酸乙酯洗涤硫酸钠,重复洗涤两次,收集洗涤液于聚丙烯离心管中;加入 500 mg Envi-Carb 柱填料,Vortex 旋转仪剧烈振荡 30 s,在 4200 r·min⁻¹下离心 10 min,取上层清液,用温和氮气流定容至 0.5 mL,对于颜色较深的样品再次采取 Envi-Carb 净化,高速离心后进样检测.

1.4 分析方法

可挥发 PFASs 用气相色谱-质谱测定.气相条件:气相色谱分离柱为 30 m DB-WAX(内径 0.25 mm、膜厚 250 μm),采用脉冲不分流进样,进样量 1 μL,进样口温度为 200 ℃,进样口初始压力为 40 psi,1 min 后回到 9.4 psi,载气为 He,流速为 1.1 mL·min⁻¹,反应气为 CH₄,连接线温度 230 ℃,离子源温度 210 ℃.采用程序升温:60 ℃ 保持 1 min,以 5 ℃·min⁻¹升温到 75 ℃,再以 20 ℃·min⁻¹升温到 220 ℃,保持 4.75 min.

质谱条件:采用 PCI 离子源在 SCAN 模式扫描选择子离子碎片,在采用 SIM 模式对目标物质进行定量检测,目标化合物的质谱参数见表 2.

表 2 目标化合物质谱参数

Table 2 Mass spectrometry parameters of the target compounds

化合物名称	保留时间/ min	检测离子 (m/z)	化合物名称	保留时间/ min	检测离子 (m/z)
6:2 FTOH	8.438	365*、327、393	N-EtFOSEA	19.250	528*
8:2 FTOH	12.216	465*、427、493	M5-6:2 FTOH	8.312	370*、332、398
10:2 FTOH	14.682	565*、527、593	M4-8:2 FTOH	12.159	469*、431、497
N-MeFOSE	20.667	558*、540	M9-N-EtFOSE	20.703	581、563*、549
N-EtFOSE	20.727	572、554*、540	M5-N-EtFOSEA	19.235	533*

注:* 标记的离子碎片为定量离子碎片.

1.5 质量控制

方法回收率实验:设置松针样品空白实验(不加入目标物质)、前加标实验(样品预处理前加入 10 ng 目标物质)和后加标实验(前处理完成后加入 10 ng 目标物质),分别做两个平行,方法回收率见表 3,可挥发 PFASs 的回收率范围:99%—114%,方法精确度较好,相对标准偏差为 1.5%—4.0%.

标准曲线:用乙酸乙酯配制浓度范围为 0.05—20 ng·mL⁻¹的标准工作液,并用相应内标对标线进行校正,线性相关性大于 0.99.

由于可挥发 PFASs 在环境中微量存在,因而需要严格地控制样品的实验室污染的情况,为了尽量减少检测过程中的实验室污染,本研究采取了以下措施:使用聚乙烯材质的进样瓶盖;在进样时每进 2 个样品,进一次空白样.表 3 列出了可挥发 PFASs 的 MDL 和 MQL 值,范围分别为 0.12—1.17 ng·g⁻¹(脂质)和 0.35—3.50 ng·g⁻¹(脂质).

表 3 松针样品中可挥发 PFASs 的方法回收率、检出限和定量限

化合物	回收率/%	RSD/%	MDL/(ng·g ⁻¹)(脂质)	MQL/(ng·g ⁻¹)(脂质)
N-MeFOSE	113	4.0	1.17	3.50
N-EtFOSE	114	5.3	0.12	0.35
N-EtFOSA	110	4.1	0.12	0.35
6:2 FTOH	101	9.0	0.23	0.70
8:2 FTOH	101	6.0	0.12	0.35
10:2 FTOH	99	1.5	0.12	0.35

2 结果与讨论

2.1 松针中可挥发 PFASs 的浓度水平

本次研究调查了天津市松针中 6 种可挥发 PFASs,总浓度范围为 0.43—45.69 ng·g⁻¹(脂质),平均浓度 4.92 ng·g⁻¹(脂质).对单个可挥发 PFASs 来说,8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 几乎普遍被检出(图 1),其中 8:2 FTOH 的检出率为 85%,浓度范围为 0.23—17.46 ng·g⁻¹(脂质),平均浓度为 1.85 ng·g⁻¹(脂质);10:2 FTOH 检出率高达 100%,浓度在 0.43—28.23 ng·g⁻¹(脂质)之间,平均浓度水平为 2.94 ng·g⁻¹(脂质).而 N-MeFOSE、和 6:2 FTOH 均未被检出;N-EtFOSE 在采样点 S5 和 S20 被检出,含量分别为 2.11 ng·g⁻¹和 0.23 ng·g⁻¹(脂质);N-EtFOSA 只在 S5 被检出,浓度为 0.33 ng·g⁻¹(脂质).总体来说,8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 是天津市松针中的主要检出 PFASs.

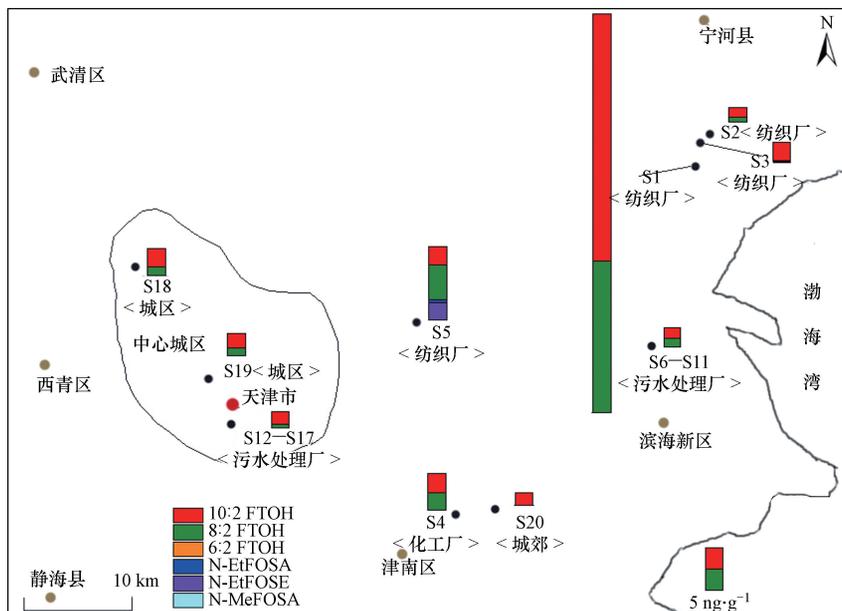


图 1 可挥发 PFASs 在天津市松针中的空间分布

Fig.1 Spatial distributions of volatile PFASs in pine needles of Tianjin

2.2 不同采样点可挥发 PFASs 总浓度水平的比较

本研究中的松针主要采集于 4 个化工厂 (S1—S4),1 个纺织厂 (S5),两个污水处理厂 (S6—S11、S12—S17)、城区内的两个位置 (S18,S19) 和城郊 (S20).通过比较各个采样点可挥发 PFASs 的总浓度水平(图 1),发现 S1 的可挥发 PFASs 总浓度水平最高,为 45.69 ng·g⁻¹(脂质),该公司主要从事金属户外家具、用品的制造,会用到大量的 PFASs 表面防污处理剂用于家具产品的清洁,因此可能会导致周围环境中可挥发 PFASs 的浓度较高.总体来说,4 个化工厂的前体物总浓度水平相对较高,总浓度范围为 1.77—45.69 ng·g⁻¹(脂质),平均浓度 13.53 ng·g⁻¹(脂质),不同采样点的浓度水平差异较大,这可能是

由于生产工艺和使用的原材料的不同所致.在所有采样点中,只有在 S5, N-EtFOSE、N-EtFOSA、8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 被普遍检出,总前体物的浓度水平高达 $8.55 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂质),浓度较高,这是由于该公司生产各式纺织品,对 PFASs 的使用量很大.两个污水处理(S6—S11、S12—S17)前体物的总浓度水平相对较低,分别为 2.54 、 $2.17 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂质) (平均值).总体来说,天津市松针可挥发 PFASs 的总浓度水平:化工厂>纺织厂>污水处理厂,可见除了以前广泛受到关注的城市污水处理厂,PFASs 的特定释放点源尚需深入全面排查.

而位于城区的 S18 PFASs 总浓度为 $3.23 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂质),该地区之前建有很多纺织厂,后来由于搬迁现在成为了居民区,这可能是导致其浓度水平较高的原因.S19 位于城区一栋实验楼旁的小花园中,PFASs 总浓度 $2.77 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂质),楼内进行着许多关于 PFASs 的研究,会有部分的 PFASs 释放到周围的环境中去.采样点 S20 位于天津市区和开发区的交界处,前体物总浓度为 $1.56 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂质),浓度水平最低.一般来说,城区由于人口密度大,对 PFASs 的使用量较大,因此其可挥发 PFASs 总浓度水平高于城郊.

2.3 不同采样点 8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 浓度水平的比较

8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 在松针样品中普遍被检出,比较各个采样点 FTOHs 的浓度水平(图 2),发现,10:2 FTOH > 8:2 FTOH,6:2 FTOH 均未被检出,与文献结论相一致^[29-30].由于 FTOHs 化合物随着碳链的增长, $\lg K_{\text{surf/air}}$ 值逐渐增大,其越容易从气相向界面迁移,因此容易从大气向松针表面迁移;而 FTOHs 的 $\lg K_{\text{oa}}$ 也随着碳链长度的增加逐渐而增大,说明其越容易进入到有机相中,从而更容易进入到植物角质层和油脂部分,这就部分解释了松针中浓度水平:10:2 FTOH > 8:2 FTOH > 6:2 FTOH 的原因.也可能是由于长链的 8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 应用历史较长,在环境中具有较高的浓度水平,而短链的 6:2 FTOH 作为替代品尚未在天津大量使用.所以,将进一步采用大气被动采样技术对大气中的污染水平进行研究.

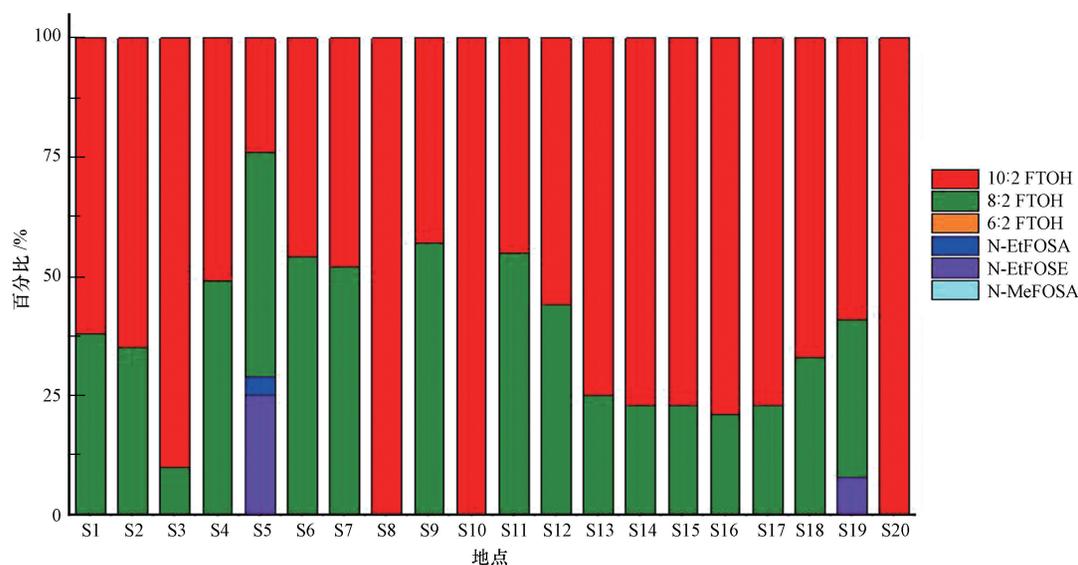


图 2 可挥发 PFASs 在不同地点松针中的组成比例

Fig.2 Composition of volatile PFASs in pine needles from different sampling locations

2.4 松针作为被动采样器的可行性

本次调查研究,在天津市松针中均检测出了可挥发 PFASs 的存在.2009 年, Li 等人^[31]采用大气被动采样器调查了亚洲地区大气中 PFASs 的含量,发现前体物普遍存在于我国大气中,测得的天津地区大气中 8:2 FTOH、10:2 FTOH、N-EtFOSA 和 N-EtFOSE 浓度分别高达 128 、 99.4 、 19.4 、 $18.2 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, 6:2 FTOH 和 N-MeFOSE 并没被检出,这和本文调查的天津市松针中前体物的浓度水平相近. Ahrens 等人^[28]测得的污水处理厂中可挥发 PFASs 的含量 ($\sum \text{FTOHs}$: $8080 \pm 7250 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\sum \text{FOSA/FOSE}$: $66 \pm 37 \text{ pg} \cdot \text{m}^{-3}$) 与本研究的调查结果 ($\sum \text{FTOHs}$: $2.36 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂质), $\sum \text{FOSAs/FOSEs}$: $0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (脂质)) 基

本一致,他们采用大气被动采样器测得污水处理厂中 6:2 FTOH 是主要的污染物,8:2 FTOH 次之,而本研究中并没有检出 6:2 FTOH 和 FOSA/FOSE.通过与大气被动采样器的比较,发现松针可作为被动采样的一种形式,从一定程度上反映大气中可挥发 PFASs 的浓度水平,而且更适合反映采样点的长期污染状况.

3 结论

对天津市松针中可挥发 PFASs 的浓度水平进行了调查,可挥发 PFASs 的总浓度为 0.43—45.69 ng·g⁻¹(脂质),不同采样点可挥发 PFASs 的浓度水平存在差异,总体来说:化工厂>纺织厂>污水处理厂;城区>城郊.对于单个前体物来说,8:2 FTOH 和 10:2 FTOH 是天津市松针中的主要检出物,检出率分别高达 85%和 100%;N-MeFOSE 和 6:2 FTOH 在松针中并未检出,N-EtFOSE 和 N-EtFOSE 的检出率较低.通过不同采样点松针中 FTOH 浓度水平的比较,发现 10:2 FTOH > 8:2 FTOH > 6:2 FTOH,这和文献报道的相间分配规律一致,也可能与大气中 FTOHs 长期污染水平有关,因此需要进一步采用大气被动采样技术对大气中的污染水平进行研究.由于松针分布广泛、易采集、并在松针中检测出了可挥发 PFASs 的存在,因此可作为被动采样的一种形式,从一定程度上反映大气中可挥发 PFASs 的浓度水平.

参 考 文 献

- [1] Butt C M, Berger U, Bossi R, et al. Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment[J]. *The Science of the Total Environment*, 2010, 408(15): 2936-2965
- [2] Dreyer A, Ebinghaus R. Polyfluorinated compounds in ambient air from ship- and land-based measurements in northern Germany[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(8): 1527-1535
- [3] Shoeb M, Vlahos P, Hamer T, et al. Survey of polyfluorinated chemicals (PFCs) in the atmosphere over the northeast Atlantic Ocean[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(24): 2887-2893
- [4] Ahrens L, Barber J L, Xie Z, Ebinghaus R. Longitudinal and latitudinal distribution of perfluoroalkyl compounds in the surface water of the Atlantic Ocean[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3122-3127
- [5] Becker A M, Gerstmann S, Frank H. Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(1): 115-121
- [6] Ahrens L, Yamashita N, Yeung L W Y, et al. Partitioning behavior of per- and polyfluoroalkyl compounds between pore water and sediment in two sediment cores from Tokyo Bay, Japan[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(18): 6969-6975
- [7] Houde M, De Silva A O, Muir D C G, et al. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: An updated review PFCs in aquatic biota[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7962-7973
- [8] Houde M, Martin J W, Letcher R J, et al. Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: A review[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(11): 3463-3473
- [9] Zhang T, Sun H, Lin Y, et al. Distribution of poly- and perfluoroalkyl substances in matched samples from pregnant women and carbon chain length related maternal transfer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(14): 7974-7981
- [10] Kubwabo C, Vais N, Benoit F M. A pilot study on the determination of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated compounds in blood of Canadians[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2004, 6(6): 540
- [11] Zhang T, Sun H, Lin Y, et al. Perfluorinated compounds in human blood, water, edible freshwater fish, and seafood in China: Daily intake and regional differences in human exposures[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(20): 11168-11176
- [12] Giesy J P, Naile J E, Khim J S, et al. Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals[J]. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 202(1): 1-52
- [13] Joensen U N, Bossi R, Leffers H, et al. Do perfluoroalkyl compounds impair human semen quality? [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 117(6): 923-927
- [14] Ohmori K, Kudo N, Katayama K, et al. Comparison of the toxicokinetics between perfluorocarboxylic acids with different carbon chain length[J]. *Toxicology*, 2003, 184(2/3): 135-140
- [15] 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
- [16] Dreyer A, Weinberg I, Temme C, et al. Polyfluorinated Compounds in the atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: Evidence for a global distribution[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(17): 6507-6514
- [17] Blanco M B, Bejan I, Barnes I, et al. Atmospheric photooxidation of fluoroacetates as a source of fluorocarboxylic acids[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(7): 2354-2359

- [18] Zhao L, McCausland P K, Folsom P W, et al. 6:2 Fluorotelomer alcohol aerobic biotransformation in activated sludge from two domestic wastewater treatment plants[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(4): 464-470
- [19] Schlummer M, Gruber L, Fiedler D, et al. Detection of fluorotelomer alcohols in indoor environments and their relevance for human exposure[J]. *Environment International*, 2013, 57-58:42-49
- [20] Wu Y, Chang V W C. Development of analysis of volatile polyfluorinated alkyl substances in indoor air using thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1238: 114-120
- [21] Yoo H, Washington J W, Jenkins T M, et al. Quantitative determination of perfluorochemicals and fluorotelomer alcohols in plants from biosolid-amended fields using LC/MS/MS and GC/MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 7985-7990
- [22] Wen B, Li L, Liu Y, et al. Mechanistic studies of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoic acid uptake by maize (*Zea mays* L. cv. TY2)[J]. *Plant and Soil*, 2013, 370(1/2):345-354
- [23] Amigo J M, Ratola N, Alves A. Study of geographical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons using pine needles[J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(33): 5988-5996
- [24] Ratola N, Alves A, Santos L, et al. Pine needles as passive bio-samplers to determine polybrominateddiphenyl ethers[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(2): 247-252
- [25] Chen P, Mei J, Peng P, et al. Atmospheric PCDD/F concentrations in 38 cities of China monitored with pine needles, a passive biosampler[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(24): 13334-13343
- [26] Ratola N, Lacorte S, Alves A, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2006, 1114(2): 198-204
- [27] Ratola N, Alves A, Psillakis E. Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in the island of crete using pine needles [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2010, 215(1/4): 189-203
- [28] Ahrens L, Shoeib M, Harner T, et al. Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8098-8105
- [29] MacDonald R W, Barrie L A, Bidleman T F, et al. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 254(2/3): 93-234
- [30] Arp H P H, Niederer C, Goss K U. Predicting the partitioning behavior of various highly fluorinated compounds[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7298-7304
- [31] Li J, Del V S, Schuster J, et al. Perfluorinated compounds in the Asian atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17): 7241-7248