

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022101104

温祥洁, 王若男, 钟亚萍, 等. 成都市某工业园区及周围表层土壤中全氟化合物的分布特征与风险评估 [J]. 环境化学, 2024, 43(4): 1292-1303.

WEN Xiangjie, WANG Ruonan, ZHONG Yaping, et al. Distribution characteristics and risk assessment of perfluoroalkyl substances in surface soils in and around an industrial park in Chengdu [J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (4): 1292-1303.

## 成都市某工业园区及周围表层土壤中全氟化合物的分布特征与风险评估<sup>\*</sup>

温祥洁<sup>1</sup> 王若男<sup>2</sup> 钟亚萍<sup>1</sup> 陈朝辉<sup>1</sup> 李钰涛<sup>1</sup> 黄语<sup>1</sup> 方淑红<sup>1</sup> \*\*

(1. 成都信息工程大学资源环境学院, 成都, 610225; 2. 四川省生态环境监测总站, 成都, 610074)

**摘要** 综合型工业园具有工用和民用生产的双重功能, 多领域的生产活动导致产生的污染物混杂且难以全面处理, 可能造成更为广泛和严重的影响。本研究以成都市新津工业园及周围表层土壤环境为对象, 分析其13种全氟化合物(PFASs)的浓度水平和空间分布特征。结果表明, 该区域共有12种PFASs被检出,  $\Sigma_{12}$ PFASs含量平均值为104.84 ng·g<sup>-1</sup> (dw)。在检出的12种PFASs中, 含量较高的为PFHpA (平均值为72.99 ng·g<sup>-1</sup>, 占比70%, 下同)与PFOA (29.25 ng·g<sup>-1</sup>, 28%)是该地区主要PFASs污染物。普通克里金插值法(OK)结果显示, PFASs向园区北面方向有递增趋势, 浓度偏高, 呈现大范围高污染的带状分布特征。通过差异性和主成分分析, 该地区土壤中PFASs污染来源主要为园区内的PFHpA相关工业生产活动通过烟囱进行的扩散排放和大气沉降, 其次为日常生活中PFASs的产生和排放。基于CSOIL模型的风险评估分析表明, 该地区PFOA和PFOS风险值较小, 但PFHpA人体暴露量较高, 需对其持续关注。

**关键词** 全氟化合物, 土壤, 工业园区, 分布特征, 风险评估。

## Distribution characteristics and risk assessment of perfluoroalkyl substances in surface soils in and around an industrial park in Chengdu

WEN Xiangjie<sup>1</sup> WANG Ruonan<sup>2</sup> ZHONG Yaping<sup>1</sup> CHEN Zhaozui<sup>1</sup> LI Yutao<sup>1</sup>  
HUANG Yu<sup>1</sup> FANG Shuhong<sup>1</sup> \*\*

(1. College of Resources and Environment, Chengdu University of Information Technology, Chengdu, 610225, China;

2. Sichuan General Ecological and Environmental Monitoring Station, Chengdu, 610074, China)

**Abstract** Integrated industrial park has dual functions of industrial and civil production, generating complex pollutants that are difficult to be treated comprehensively and may cause more extensive and serious impacts. Concentration levels and spatial distribution characteristics of 13 PFASs in Xinjin Industrial Park and the surrounding surface soil were studied. In the present study, 12 PFASs were detected with a mean concentration of 104.84 ng·g<sup>-1</sup>. PFHpA (mean value of 72.99 ng·g<sup>-1</sup>, 70%) and PFOA (29.25 ng·g<sup>-1</sup>, 28%) were the main PFASs. The Ordinary Kriging interpolation (OK) results

2022年10月11日收稿(Received: October 11, 2022).

\* 国家自然科学基金(21607018), 四川省科技计划项目(2021YJ0384)和大学生创新创业训练计划项目(202210621065)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21607018), Science and Technology Project of Sichuan Province (2021YJ0384) and College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (202210621065).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: fsh@cuit.edu.cn

showed that PFASs concentrations increased in the north direction of the park with a broad band distribution. Analysis of variance and principal component indicated that sources of PFASs contamination are mainly diffuse emissions and atmospheric deposition from PFHpA-related industrial production activities followed by the emission of daily use. The risk assessment analysis based on the CSOIL model displayed that the risk values of PFOA and PFOS in the region were at low level, but the human exposure to PFHpA is high and requires continuous attention.

**Keywords** PFASs, soil, industrial park, distribution characteristics, risk assessment.

全氟化合物(perfluoroalkyl substances, PFASs)是19世纪40年代人工合成的一类具有稳定疏水结构[F(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]和亲水官能团的持久性有机化合物(POPs),以全氟烷基羧酸(PFCAs)和全氟烷基磺酸(PFSAs)为主<sup>[1]</sup>。PFASs因其具有理想的疏水疏油、表面活性和热化学稳定性等能力,被广泛应用于制备消防泡沫灭火器(AFFF)、金属电镀材料和防污纺织/炊具等民用或工业生产<sup>[2-4]</sup>。现有的研究已经证实,PFASs在环境中广泛存在,且具有一定的生物富集能力和生物毒性<sup>[5]</sup>。因此,PFOS和PFOA及其相关化合物已相继受到管控,全球开始生产使用毒性较低的短碳链(C≤7)或多氟类PFASs,我国是PFASs的重要生产地<sup>[6-7]</sup>。

PFASs污染源分为直接来源和间接来源。直接来源是指在生产或在日常生活使用的过程中产生的PFASs直接排放到环境中,如用作加工的基于PFAA的铵类等物质(如APFHx,产物为PFHxA)作为生产原料,最终生成全氟烷基类物质,会在大气或水体中有相应排放<sup>[8]</sup>;间接来源是指PFASs前体物通过生物或化学等降解而产生的污染物,如全氟辛烷磺酰氟(PFOSF)和氟化调聚醇(FTOH)等可通过生物降解的转化方式生成PFASs。与氟化工厂不同,常见的工业园区是由多种工/民用企业组成,聚集了众多工业生产领域综合型园区,且园区总的范围和数量远大于氟化工厂(fluorochemical industrial park, FIP),这使其可能具有与FIP相当的PFASs污染贡献<sup>[9]</sup>,对其环境中的PFASs进行排放规模的预测和风险管控标准的制定亟需科学依据。基于此,本研究对于少有关注的综合型化工园区及周边表层土壤介质中PFASs的污染特征与空间分布进行研究,并评估了该地区PFBA、PFHpA、PFOS和PFOA对环境和人体的潜在风险,填补了对PFASs非典型污染区域的研究数据空白,以期为该地区PFASs污染的相关管控提供数据支撑。

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 研究区域及样品采集

研究区域为四川省成都市新津工业园及周围3000 m内(图1),主导风向为西南风,工业园包括新津工业园B区及新津华通园,总面积约115.8万m<sup>2</sup>,是成都市重点发展的三大化工园区之一。以工业园区为采样中心,采集不同风向上不同距离的土样,共计16个土壤样品。土样用不锈钢铲子挖取,装于聚丙烯材质的塑封袋中,运输至实验室于-4℃冰柜保存。

### 1.2 实验仪器与材料

超高效液相色谱-串联质谱(1290 Infinity II -6465B,安捷伦科技有限公司)、真空冷冻干燥仪(XHDGJ-10,上海霄汉实业发展)、水浴氮吹仪(JHD-006S,上海极恒实业)、水浴恒温振荡器(SHA-B,江苏金坛宏华仪器厂)和低速台式离心机(TDL-5-A,上海安亭科学仪器厂)。

高纯度混合标准品PFAC-MXB和高纯度混合碳同位素标记品PFAC-MXA(Wellington公司),甲醇(色谱纯,99.9%,Fisher Chemical,加拿大)、氨水(分析纯,25%,成都市科隆化学品有限公司)和Milli-Q超纯水。一次性PP离心管(德国CNW)和PestiCarb柱(500 mg, 6 mL,博纳艾杰尔科技有限公司)等。

标准品包括:全氟丁烷羧酸(PFBA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟戊烷羧酸(PFPeA)、全氟己烷羧酸(PFHxA)、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟庚烷羧酸(PFHpA)、全氟辛烷羧酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟壬烷羧酸(PFNA)、全氟癸烷羧酸(PFDA)、全氟十一烷羧酸(PFUnDA)和全氟十二烷羧酸(PFDODA)。碳标记内标物包括:<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFBA、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFHxA、<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOA、<sup>13</sup>C<sub>5</sub>-PFNA、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFDA、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFUnDA、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFDODA、<sup>13</sup>O<sub>2</sub>-PFHxS和<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS。

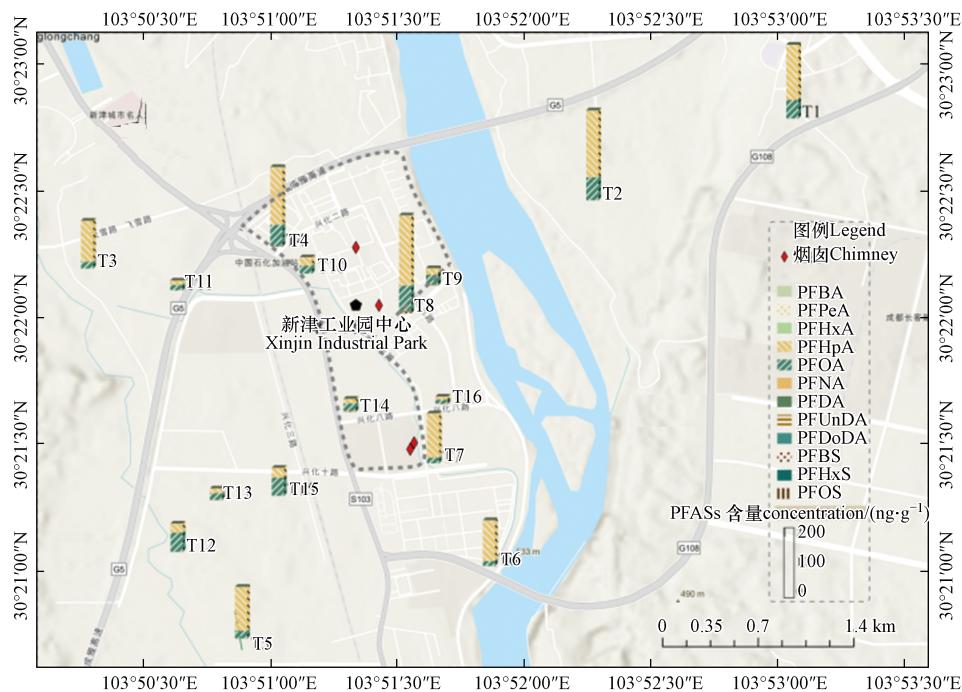


图1 研究区域的采样点及其PFASs含量值  
Fig.1 Sampling sites in the study area and their PFASs concentrations

### 1.3 仪器分析

本研究采用超高效液相色谱-串联质谱(UPLC-MS/MS, 1290-6465B, 安捷伦)及C18色谱柱(Zorbax Eclipse Plus C18, 2.1 mm×50 mm, 1.8 μm)对土壤样品进行定性定量分析。仪器流动相设置为: 0.00—0.10 min, 90.0%A 相(5 mmol·L<sup>-1</sup>乙酸铵溶液), 10.0%B 相(甲醇); 0.10—6.00 min, A 相降低至5.0%, B 相升高至95.0%; 6.00—8.00 min, 5.0 %A 相保持, 后运行3 min。仪器采用ESI源负离子模式, 设置包括: 样品进样量(5.00 μL), 柱温(35 °C), 流速为(0.3 mL·min<sup>-1</sup>)。更多仪器参数设置和目标物的结构信息见表1。

表1 目标物的结构信息和仪器参数设置

Table 1 Structural information of the target and instrument parameter settings

类型 Type	目标物 Objects	缩写 Abb.	结构式 Structure	对应内标 Internal standard	母离子→子离子(m/z) Precursor→Product	保留时间/min Reservation time	碎裂电压/V Fragmentor	碰撞能/V Collision Energy
PFCA-MXB	全氟丁酸	PFBA	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	MPFBA	213→169	2.91	60	5
	全氟戊酸	PFPeA	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	MPFHxA	263→219/69	4.09	60	5
	全氟己酸	PFHxA	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	MPFHxA	313→269/119	4.76	70	10
	全氟庚酸	PFHpA	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	MPFOA	363→319/169	5.21	70	5
	全氟辛酸	PFOA	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	MPFOA	413→369/169	5.56	80	10
	全氟壬酸	PFNA	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	MPFNA	463→419/219	5.84	80	10
	全氟癸酸	PFDA	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH	MPFDA	513→469/269	6.07	90	5
	全氟十一酸	PFUnDA	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	MPFUnDA	563→519/269	6.27	90	10
	全氟十二酸	PFDoDA	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH	MPFDoDA	613→569/319	6.44	90	10
PFSA-MXB	全氟丁烷磺酸	PFBS	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	MPFHxS	299→99/80	4.25	120	35
	全氟己烷磺酸	PFHxS	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SO <sub>3</sub> H	MPFHxS	399→99/80	5.23	150	40
	全氟辛烷磺酸	PFOS	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> SO <sub>3</sub> H	MPFOS	499→99/80	5.82	170	50
	全氟癸烷磺酸	PFDS	F(CF <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SO <sub>3</sub> H	MPFOS	599→99/80	6.25	190	60

### 1.4 样品前处理

将土样真空冷冻干燥 24—36 h, 去除杂草、小石块后研磨过 100 目筛。土样前处理参考已有方法<sup>[10]</sup>。准确称取~1.000 g 土样, 加入 2 ng PFAC-MXA 内标物, 混匀后放置过夜。采用 5 mL 甲醇超声萃取, 5000 r·min<sup>-1</sup> 下离心 8 min, 取上清液转移至新的离心管中, 重复 3 次, 合并上清液。使用柔和高纯氮气将上清液浓缩至 5 mL 左右, 用 Cleanert PestiCarb 固相萃取柱净化, 萃取液经氮吹浓缩至 0.5 mL 并过滤 0.22 μm 尼龙滤膜, 于进样小瓶中封存冷藏, 待上机检测。

### 1.5 质量保证与质量控制

为避免对样品产生污染或影响, 实验过程中所用容器均为聚丙烯材料, 在采集样品时, 每个点位土壤采集前都用甲醇擦拭一遍铁铲, 并保存于 PE 塑封袋中。实验采用内标定量法, 13 种 PFASs 标准溶液的线性范围为 0—50 ng·mL<sup>-1</sup>, 线性系数  $r>0.9989$ 。实验设置两组不同浓度(2 ng、20 ng)的加标回收率实验, 每组 3 个平行样品, 回收率为 67.1%—97.7%, 标准偏差为 0.3%—7.9%, 表明该方法满足土壤样品中 PFASs 的定性定量检测。实验中每批样品设置 1 个过程空白样品, 空白样品中均未检出 PFASs, 根据 3 倍信噪比对应的浓度计算方法检出限(MDL)<sup>[10]</sup>, MDL 范围为 0.001—0.036 ng·g<sup>-1</sup>(表 2)。

表 2 土壤中 PFASs 的回收率, 方法检出限(MDL)和线性方程

Table 2 Recoveries, method detection limits (MDL) and linear equation of PFASs in soils

类别 Type	目标物 Objects	回收率/%		检出限/(ng·g <sup>-1</sup> ) MDL
		加标2 ng	加标20 ng	
PFCAs	PFBA	71.4±1.6	71.6±1.5	0.005
	PFPeA	82.3±1.2	90.3±3.9	0.036
	PFHxA	76.0±0.3	88.6±1.0	0.008
	PFHpA	97.7±1.6	96.3±3.9	0.002
	PFOA	67.1±2.7	82.9±1.1	0.002
	PFNA	69.2±2.9	83.4±1.3	0.003
	PFDA	95.1±5.4	93.9±3.3	0.020
	PFUnDA	70.9±1.3	82.7±0.5	0.014
PFASs	PFDoDA	94.0±2.0	88.6±3.7	0.025
	PFBS	89.9±1.1	92.6±3.2	0.005
	PFHxS	80.1±7.9	95.5±1.5	0.041
	PFOS	93.4±1.7	95.1±3.5	0.021
	PFDS	90.0±2.2	81.2±4.4	0.029

### 1.6 数据统计分析

采用 IBM SPSS Statistics 25 对实验数据进行统计分析, 各目标物含量之间相关性运用 Pearson 检验分析, PFASs 差异性分析运用 Student-t 检验, 所有检验均为双尾检验, 当  $P<0.05$  时, 认为差异具有统计学意义; 采用 Origin 2021 对 PFASs 的含量特征和源解析(主成分分析)进行作图; PFASs 空间分布采用 ArcGIS Pro 软件制图。

克里金插值法(Ordinary Kriging, OK)是数据在空间中满足正态分布的条件下, 计算样本变异函数以量化空间自相关性, 再选择合适的理论模型进行模拟从而对估计点进行线性估计<sup>[11]</sup>。该法适用于在稀疏不均匀分布的离散点插值, 可估计出最好的连续表面<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论(Results and discussion)

### 2.1 PFASs 的含量水平及比例特征

本研究对成都市新津工业园区及周围的土壤中的 13 种 PFASs 进行检测分析, 结果显示, 除 PFDS 外, 其余 12 种 PFASs 均有检出, 其中, PFBA(C4)、PFHpA(C7)、PFOA(C8)、PFNA(C9) 检出率

为 100%，其次为 PFDA(C10)=PFUnDA(C11)(93.8%)，而后依次 PFHxA(C6, 87.5%)>PFOS(C8, 75.0%)>PFDoDA(C12, 56.3%)，PFBS(C4)，PFHxS(C6) 和 PFPeA(C5) 检出率小于 50%。每个点位均有 PFASs 检出，C7 和 C8 的 PFCAs 是该区域主要使用和生产排放的 PFASs。

土样中 PFASs 的含量与检出率如表 3 所示， $\omega(\Sigma_{12}\text{PFASs})$  为 19.31—244.94 ng·g<sup>-1</sup>(dw, 下同)，平均值为 104.84 ng·g<sup>-1</sup>，属于 Brusseau 等<sup>[13]</sup>根据全球 2000 点位以上的土壤 PFASs 数据整合而定义的二级点源级别，即使用或受到被 PFAS 污染的介质影响(如生物固体和灌溉水)而导致的土壤污染。表现为，远低于氟化工业园区周边环境中的 PFASs 含量，如桓台县 FIP<sup>[14]</sup>(最大含量值 641 ng·g<sup>-1</sup>)和湖北省 FIP 土芯<sup>[15]</sup>(含量范围 1.19—1495 ng·g<sup>-1</sup>)，但高于一般的城市土壤，如山东省<sup>[16]</sup>(4.23—48.72 ng·g<sup>-1</sup>)，且远高于住宅区土壤(如全国居民区<sup>[13]</sup>，0.24—1.56 ng·g<sup>-1</sup>)和偏远地区土壤(如青藏高原东北部地区<sup>[10]</sup>，平均含量 0.398 ng·g<sup>-1</sup>)。研究区域中，PFHpA(7.87—174.42 ng·g<sup>-1</sup>，平均值 72.99 ng·g<sup>-1</sup>)是含量最高的主要 PFASs 污染物，其次为 PFOA(8.62—62.12 ng·g<sup>-1</sup>，平均值 29.25 ng·g<sup>-1</sup>)，两者远高于其余的 10 种 PFASs(nd—2.34 ng·g<sup>-1</sup>，平均值 0.32 ng·g<sup>-1</sup>)。土样中 PFCAs 的总含量(平均值 104.49 ng·g<sup>-1</sup>)明显高于 PFASs(1.26 ng·g<sup>-1</sup>)(P<0.01)，这与目前大多数关于环境介质中 PFASs 浓度研究一致<sup>[17—19]</sup>，同时表明 PFOA 和 PFOS 及其相关物在受到管制后，该地区开始使用 PFHpA 替代长链 PFASs 的使用。因优良的疏水、疏油和低表面张力，PFHpA 和 PFOA 常见于纺织、皮革和表面活性剂等相关行业<sup>[20—21]</sup>，且 PFOA 已确定至少有 14 种产业用途<sup>[4]</sup>，经调查，该园区包含约 70 家企业，主要包括精细化工、材料化工、设备制造、香料、油料、纸业和科技产业，涉及的塑料制品、材料制备、镀铬镀铜和混凝土加工等企业均可能使用 PFHpA 和 PFOA 相关原料。

表 3 研究区域土壤中 PFASs 的含量和检出率(ng·g<sup>-1</sup>)

Table 3 Concentration range and detection rate of PFASs in soils of the study area(ng·g<sup>-1</sup>)

点位 Site	PFBA	PFPeA	PFBS	PFHxA	PFHpA	PFHxS	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFDS	PFUnDA	PFDoDA	$\Sigma_{12}\text{PFASs}$
T1	0.21	nd	nd	0.80	137.15	nd	45.34	0.46	0.14	0.10	nd	0.10	0.09	184.39
T2	0.20	nd	nd	1.31	165.90	nd	56.87	0.35	0.11	0.09	nd	0.07	nd	225.00
T3	0.19	nd	0.24	0.62	102.06	nd	16.65	nd	0.07	0.08	nd	0.05	0.09	120.05
T4	0.26	nd	0.25	0.97	143.40	nd	51.12	1.08	0.56	0.64	nd	0.43	0.47	199.18
T5	0.27	nd	nd	0.76	109.14	nd	18.35	0.41	0.26	0.19	nd	0.12	0.12	129.62
T6	0.21	nd	nd	1.15	100.93	nd	12.03	0.24	0.13	0.10	nd	0.08	0.09	114.96
T7	0.11	nd	nd	0.71	109.98	nd	13.72	0.28	0.11	0.10	nd	0.07	0.09	125.17
T8	0.44	nd	0.27	1.32	174.42	0.12	62.12	2.34	1.25	0.95	nd	1.13	0.58	244.94
T9	0.49	nd	nd	0.26	15.71	nd	24.35	0.46	0.83	0.49	nd	0.65	0.32	43.56
T10	0.51	nd	nd	nd	20.80	nd	19.86	nd	0.38	nd	nd	nd	nd	41.55
T11	0.33	0.10	0.97	0.12	10.84	nd	11.87	0.15	0.41	0.28	nd	0.17	nd	25.24
T12	0.75	nd	nd	0.22	21.94	0.14	47.45	nd	0.34	0.23	nd	0.22	nd	71.29
T13	0.41	nd	nd	nd	11.91	nd	16.66	nd	0.24	0.22	nd	0.26	nd	29.70
T14	0.43	nd	0.88	0.25	11.45	nd	18.29	0.43	0.62	0.41	nd	0.39	nd	33.15
T15	0.27	nd	nd	0.22	24.30	0.13	44.64	0.19	0.22	0.20	nd	0.15	nd	70.32
T16	0.35	nd	0.85	0.17	7.87	nd	8.62	0.25	0.34	0.34	nd	0.31	0.21	19.31
平均值	0.34	0.10	0.58	0.63	72.99	0.13	29.25	0.55	0.38	0.29	nd	0.28	0.23	104.84
检出率/%	100	12.50	37.50	87.50	100	18.80	100	75.00	100	93.80	0	93.80	56.30	—

图 2 是研究区域土壤中各 PFASs 含量，PFHpA(C7) 和 PFOA(C8) 为该研究区域最主要的污染因子，而其他 11 种 PFASs 含量集中在 nd—0.75 ng·g<sup>-1</sup> 级别，这与偏远地区环境介质中的赋存含量相当<sup>[10,22]</sup>，污染水平较低。PFHpA 和 PFOA 在各点位 PFASs 含量中贡献率分别为 30.8%—87.9% 和 10.5%—66.6%(平均值为 59.1% 和 36.7%)，且每个点位两者贡献值之和均超过 85%。值得注意的是，PFHpA 和 PFOA 含量最高点均在 T8(铜冶炼公司)，分别为 174.42 ng·g<sup>-1</sup> 和 62.12 ng·g<sup>-1</sup>，远高于泰州市某有机氟

化工厂周围土壤中浓度水平( $0.58 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $1.76 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[23]</sup>.

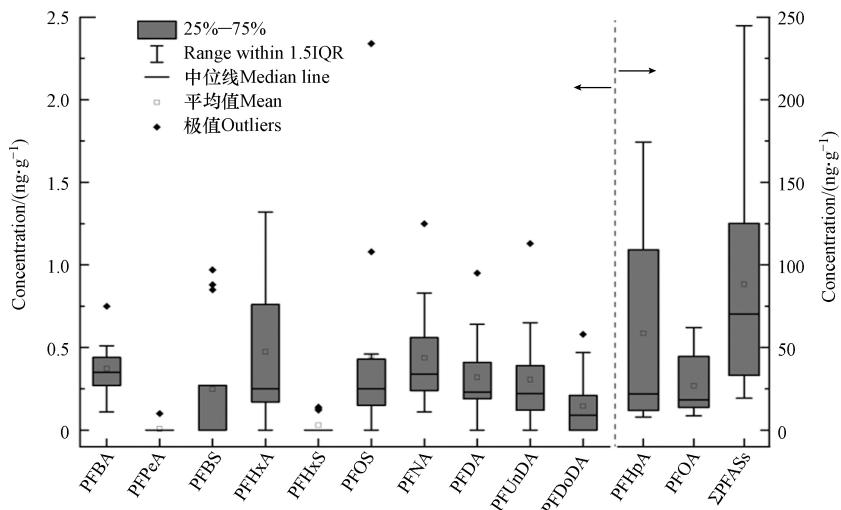


图 2 研究区域土壤中的各 PFASs 含量

Fig.2 Concentrations of each PFASs in soils in the study area

## 2.2 PFASs 的空间分布

研究区域各点位 PFASs 的含量值如图 1 所示,  $\Sigma$ PFASs 含量最高点为 T8(铜业公司), 平均含量值  $244.94 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 其次为 T2( $225.00 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )>T4(生态园,  $199.18 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )>T1( $184.39 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )>T5(包装公司,  $129.62 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )>T7(水务公司,  $125.17 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )>T3( $120.05 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )>T6(混凝土公司,  $114.96 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 其余 8 个点位的 PFASs 含量水平为  $15\text{--}100 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ . 其中 T4、T8、T9、T14、T10 和 T16 在园区内部, 其余点位距园区中心  $1000\text{--}3000 \text{ m}$ . 园区内, 化工工业分布广泛, 纸业和材料制备工业主要在四方位边缘, 香、油料产业集中在中部. 有趣的是, 相关性分析发现除 PFBS 表现出与距园区距离呈负相关性 ( $P<0.05$ ) 外, 园区外点位的 PFASs 含量与距离无明显相关性, 这与大多数园区 PFASs 排放特征研究不同<sup>[9,15,19,24\text{--}25]</sup>, 其含量并无随距园区距离的增加而降低, 这表明含量较低的 PFBS 属于经园区点源排放随大气扩散的污染方式, 但该园区其他 PFASs 的污染传播途径有所不同. 除 PFHpA 和 PFBS 外, 各点 PFAS 含量无显著性差异 ( $P>0.05$ ), 即这些物质属于一般污染物, 普遍存在于该地区, 是通过包括日常使用和大气传输等途径而赋存于表层土壤中. 对 PFHpA 进一步分析, 该物质在 T10 和高污染点位 T1—8(设为 A 组)的含量为  $\Sigma_{12}$ PFASs 最大贡献者( $20.80\text{--}174.42 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 而 PFOA 在低污染点位 T9 和 T11—16(设为 B 组)的含量为  $\Sigma_{12}$ PFASs 最大贡献者( $8.62\text{--}47.45 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 根据独立样本  $t$  检验, PFHpA 在两组中具有显著性差异 ( $P<0.05$ ), 在 A 组含量明显高于 B 组, 而 PFOA 没有显著性差异. 这表明在该地区, PFOA 是一般污染物, 而 PFHpA 是特征污染物, 具有相应污染排放点.

为进一步了解该地区土壤中 PFASs 的空间分布特征, 采用普通克里金法进行含量空间制图和描述(图 3). 在该法精确预测尺度( $1.5 \text{ km}$ )内划定研究区域, 趋势分析选择高斯函数, 使用基于半变异函数的 J-Bessel 模型进行预测未知点位<sup>[26]</sup>, 经交叉验证, 该模型标准平均值  $0.005$ , 平均标准误差接近均方根预测误差, 标准均方根预测误差  $1.224$ , 为最优模型. 由图 3 可知, 模型预测 PFASs 在园区北部往上地区污染严重, 呈带状分布, 表示污染源集中<sup>[27\text{--}28]</sup>. 数据显示浓度最高值在园区内的 PFASs 污染点位 T8(铜业公司,  $244.94 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )和 T4(生态园,  $199.18 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 前者主要是铜材压延及废旧五金、电器等加工, 后者涉及金属表面处理剂、涂料、专用蜡等生产, 存在使用 PFHpA 及其相关物进行工业生产活动的情况, 且园区内工厂建有 4 个烟囱(约  $40 \text{ m}$ )进行工业气体排放, 可能为 PFASs 排放源. 根据高斯扩散模型<sup>[29\text{--}30]</sup>, 当污染源处于无界的流畅均匀的空间, 会以风向为  $x$  轴, 在纵向和横向进行扩散, 以此传播到远距离处再进行沉降, 且新津地处平原地区, 湍流稳定, 南风和西南风是区域主导风向, 促进了污染物通过烟囱的大范围传输<sup>[31]</sup>, 经两次实地调查, 估计烟囱抬升高度约  $30\text{--}50 \text{ m}$ , 计算地面浓度最大值在距烟囱  $800 \text{ m}$  以上, 可解释距园区较远的无污染源地点 T1 和 T2 检出高含量的 PFASs.

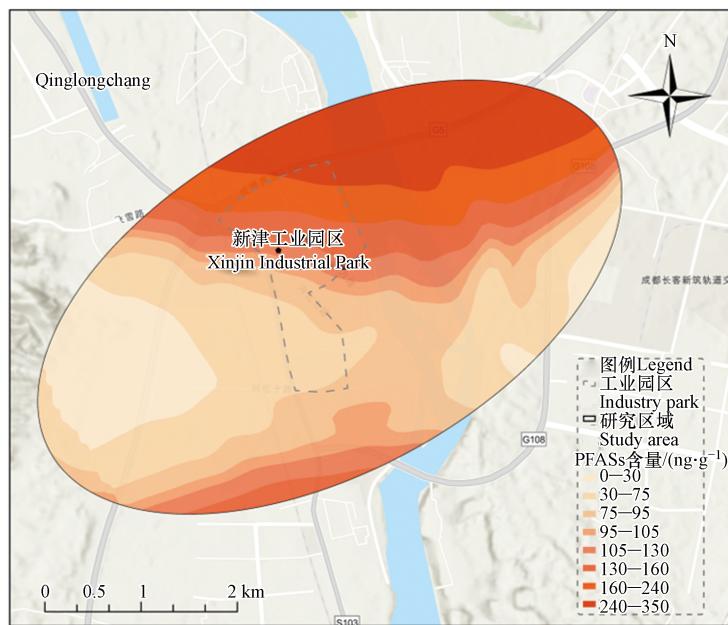


图3 研究区域土壤中PFASs空间分布图  
Fig.3 Distribution of PFASs in soils in the study area

### 2.3 PFASs 的来源分析

主成分分析法(PCA)是一种将多个复杂且看似无关联的指标转换为少数综合性指标的多元统计分析方法,其基本原理为降维思想<sup>[32]</sup>,得到的简单化的指标能代表绝大部分原数据矩阵的信息。PCA被广泛应用于对于多种环境介质中不同污染物的来源分析<sup>[32-34]</sup>,在水体和土壤中PFASs的来源解析也常有报道<sup>[20,22]</sup>。运用IBM SPSS数据分析的PCA法首先进行数据编码、筛选无效数据等预处理,然后计算标准化后的数据的相关系数、特征值、贡献率以及累积贡献率,最后依据特征值或累积贡献率选取主成分,通过软件算法运算得到各因子在各主成分上的载荷矩阵。本研究选取检出率大于40%的9种PFASs进行PCA分析,标准化后的PFASs数据之间的相关性矩阵、特征值和贡献率如表4所示。

表4 各PFASs的相关性矩阵、特征值和贡献率

Table 4 Correlation matrix R for each PFASs, eigenvalues and contribution rates

PFASs	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFOS	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	特征值	Variance	Cumulative
										Eigenvalue	contribution rate	contribution rate
PFBA	1.000									5.106	56.728	56.728
PFHxA	-0.496	1.000								2.517	27.969	84.697
PFHpA	-0.534*	0.945**	1.000							0.828	9.195	93.891
PFOA	0.140	0.509*	0.556*	1.000						0.223	2.475	96.366
PFOS	0.101	0.599*	0.587*	0.580*	1.000					0.160	1.781	98.148
PFNA	0.482	0.085	0.029	0.335	0.786**	1.000				0.073	0.814	98.962
PFDA	0.279	0.244	0.190	0.421	0.863**	0.908**	1.000			0.041	0.457	99.419
PFUnDA	0.358	0.219	0.156	0.402	0.849**	0.944**	0.953**	1.000		0.034	0.374	99.793
PFDoDA	0.013	0.470	0.464	0.393	0.861**	0.736**	0.852**	0.814**	1.000	0.019	0.207	100.000

注: \* $P<0.05$ , \*\* $P<0.01$ 。

选取到特征值大于1的两个因子为主成分,第一主成分为P1,第二主成分为P2,累积贡献率为84.697%,9种PFASs通过进一步运算分析得到标准化的因子载荷及得分矩阵,以表示在各个因子所占的比重,载荷越大或得分越高则越能代表该主成分的特征,成为描述该主成分的主要依据,正(负)号代表主成分与因子成正(负)相关。图4为软件Origin 2021做出的主成分因子载荷图和得分图。

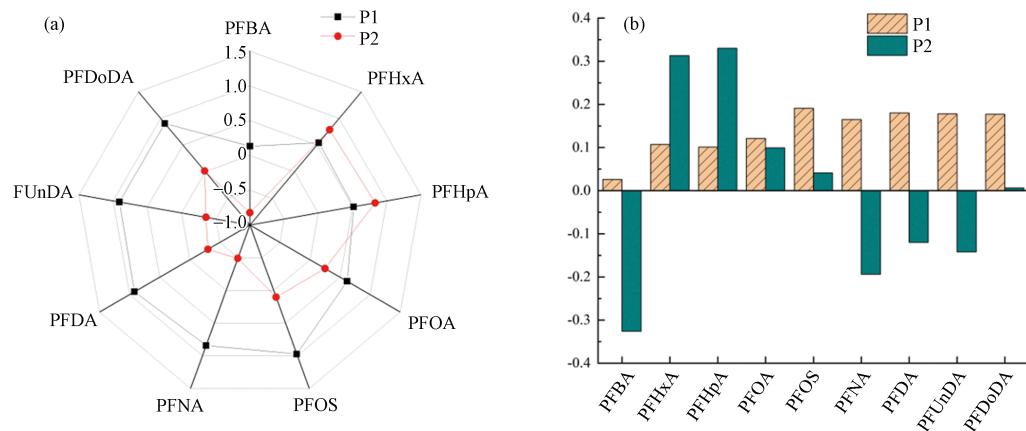


图 4 研究区域土壤样品的主成分载荷(a)和得分(b)

**Fig.4** Principal component loadings (a) and scores (b) for soil samples from the study area

通过 PCA 分析得到的主成分因子可与排放来源形成相对应的关系, 即不同的 PFASs 可以作为污染来源的典型标志物<sup>[20]</sup>: PFOS 主要是应用于石化行业和电子产品清洗等相关行业<sup>[35]</sup>, PFDA、PFNA 主要来源于生产 PFCAs 活动的排放<sup>[36]</sup>, PFOA 主要用于食品的包装过程、灭火剂的使用和纸质类表面的处理等, PFHxA 主要用于造纸、制造皮革和纺织品等的有关行业<sup>[4,21]</sup>, PFHpA 和 PFBA 分别主要用于表面活性剂和工业生产中的电化学氟化过程<sup>[37]</sup>等。16 个点位中, PFASs 特征来源被分为 P1 和 P2。P1 中 6 种长碳链 PFASs(PFOS、PFDA、PFUnDA、PFDoDA、PFNA、PFOA)载荷较高(得分值  $\geq 0.618$ ), 共对研究区域 67% 的 PFASs 污染来源进行解释, 六者在各点中含量较低且相关性较高( $P < 0.01$ ), 表明该地区广泛存在长碳链 PFASs 污染且具有相似来源, 结合空间分析, 该现象属于日常生活产生和大气沉降形成的一般性污染。P2 中, PFHpA、PFBA、PFHxA 这 3 种短碳链的载荷较高(绝对得分值  $\geq 0.787$ ), 其特征点位为非园区的 T1、T2、T6 和 T7, 但与园区内 PFASs 污染物显著相关( $P < 0.05$ ), PFHpA 可经烟囱扩散至远距离地区进行沉降, 另外还可能同时影响大气中的如氟调聚物、全氟磺胺类等 PFASs 前体物转化降解, 比如常用于含氟聚合物加工的 FTOHs 物质降解可形成 FTUCA 中间产物并最终生成 C4—C6 的短碳链 PFASs<sup>[38]</sup>, 多种来源导致相当含量的 PFASs 混合并通过干湿沉降到土壤中, 位于下风向的 T1 和 T2 的区域由此富集了来自包括化工园区生产活动排放的高含量污染物。此外, 园区内的污染点源 T8 和 T10 在 P1 和 P2 负载值相似, 表明同时受到生产活动的排放和大气传输的影响。

## 2.4 风险评估

PFASs 对人体具有多种毒性, 对其进行环境和健康风险评估极为重要, 常用方法为风险商值法<sup>[39]</sup> (risk quotient, RQ),  $RQ > 1$  表示有健康风险。但由于目前对土壤中各 PFASs 的 RQ 研究参数较为匮乏<sup>[23]</sup>, 本研究根据毒理学方法, 选择使用 CSOIL 模型定量计算通过食入土壤颗粒、吸入土壤颗粒和皮肤接触 3 种方式的环境暴露含量  $EDI_{PFBA}$ 、 $EDI_{PFHpA}$ 、 $EDI_{PFOA}$  和  $EDI_{PFOS}$ , 再进一步与各国建议的 PFAS 指导值进行比较来判断风险程度。CSOIL 模型适用于多种对人体健康有影响的污染物, 通过人体暴露的最基础途径进行人体摄入量计算, 与健康指导值对比即可判断受影响大小, 且国内外均有针对本国人民的相应特征参数值, 是较为成熟的健康风险评估方法<sup>[40]</sup>。计算方式参考文献<sup>[41]</sup>, 参数选用文献<sup>[40]</sup> 和<sup>[42]</sup> 提供的我国居民土壤污染物暴露参数, 具体信息见表 5。

根据公式计算本研究点位土壤中 PFBA、PFHpA、PFOA 和 PFOS 的每日预计摄入量如表 6 所示, 在 3 种暴露途径中, 经口食入是 PFASs 进入人体的主要途径, 其中 PFBA、PFHpA 和 PFOA 在儿童体内每日摄入量均高于成人(1 个数量级), 但低于部分国家管理机构发布的健康指导值, 表明该地通过食入、吸入土壤颗粒和皮肤接触土壤所产生的风险相对较小, 但不可忽视长期的低剂量暴露亦对人体生殖系统和免疫系统等存在潜在风险。此外, 表层土壤中的 PFASs 可以经淋溶进入地下水或者富集于植物, 进而存在于饮用水和蔬菜水果等饮食中, 最终进入人体不断蓄积。由于参考值的缺乏, 本研究污染含量最高的 PFHpA 的健康风险不能确定, 但应当采取措施防止其暴露风险加剧。儿童的相对较高暴露量预示着 PFASs 的相关风险需要社会各界的持续关注和重视, 除 PFOS 和 PFOA 外, 我国的环境质

量基准标准值亟需加速补充 PFASs 及其替代品数据, 尤其是在沉积物和土壤介质中。

表 5 CSOIL 模型定量计算公式及暴露参数

Table 5 CSOIL model quantitative calculation formula and exposure parameters

暴露途径 Exposure pathways	计算公式 Calculation formula	参数意义 Parameter	暴露参数 Exposure parameters	
			儿童 Children	成人 Adults
食入土壤颗粒	$DI_1 = AID \times \omega_s \times F_a / BW$	AID: 土颗粒食入量, $\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$ $\omega_s$ : 污染物含量, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ $F_a$ : 吸收因子 BW: 人体平均体重, kg	200 0.5 20.76	100 0.6 58.55
吸入土壤颗粒	$DI_1 = \omega_s \times ITSP \times F_r \times F_a / BW$	ITSP: 土壤颗粒的吸入量, $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$ $F_r$ : 肺部保持因子 $AEXP_i$ : 暴露表面皮肤面积, $\text{m}^2$ $F_m$ : 基质因子的皮肤吸收	$3.13 \cdot 10^{-7}$ <sup>[41]</sup> 0.75 0.05 0.15	$8.33 \cdot 10^{-7}$ <sup>[41]</sup> 0.75 0.09 0.15
环境暴露含量	$EDI_x = DI_{x1} + DI_{x2} + DI_{x3}$	DAE <sub>i</sub> : 皮肤覆盖程度, $\text{kg soil} \cdot \text{m}^{-2}$ DAR: 皮肤吸收速度, $\text{h}^{-1}$ TB <sub>i</sub> : 接触土壤暴露时间, $\text{h} \cdot \text{d}^{-1}$ FRS <sub>i</sub> : 室内土颗粒质量分数	$5.6 \cdot 10^{-4}$ <sup>[41]</sup> 0.01 9.14 0.8	$5.6 \cdot 10^{-4}$ <sup>[41]</sup> 0.005 14.9 0.8
		DI 为暴露量, $\text{ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$		
		EDI 为环境暴露量, x 表示不同种类的 PFAS		

表 6 国际管理机构提议的每日预计摄入量健康指导值( $\text{ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ )

Table 6 Health guidance values for expected daily intake as proposed by international regulatory agencies ( $\text{ng} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ )

年份 Year	指标 Indicators	机构 Institution	PFBA	PFHpA	PFOA	PFOS	文献 References
2022	每日预计摄入量	—	0.0017/0.004	0.3568/0.0795	0.1430/0.0318	0.002/0.005	本研究 (儿童/成人)
2018	每日容许摄入量	欧洲食品安全局	—	—	0.8	1.8	[43]
2018	每日容许摄入量	澳大利亚新西兰食品标准局	—	—	160	20	[44]
2015	每日容许摄入量	丹麦环保局	—	—	100	30	[45]
2018	口服非致癌参考剂量	明尼苏达卫生局	2900	—	18	3.1	[46–48]
2017	口服非致癌参考剂量	美国环保署	—	—	20	20	[49]

### 3 结论(Conclusion)

在对四川省成都市新津县工业园区及周围环境表层土壤中 13 种 PFASs 进行的检测分析中, 除 PFDS(C10) 外, 其余 PFASs 都有一定程度的检出,  $\omega(\Sigma_{12}\text{PFASs})$  为  $19.31\text{--}244.94 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (平均值  $104.84 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), 主要的污染因子为 PFHpA(C7,  $7.87\text{--}174.42 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 和 PFOA(C8,  $8.62\text{--}62.12 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ )。PFASs 污染含量较高点位分布在园区中心和城市主导风向下风向区域。通过差异性分析和主成分分析, 探讨了该区域 PFAS 污染来源和传输途径, 其特点有: 一是 PFHpA 由工业园区内企业相关工业生产活动通过烟囱直接排放, 二是日常生活中排放的 PFASs 除分布于周围环境外, 经大气传输后沉降于其他地区的表层土壤中, 最终导致郊区土壤中有与园区环境相当水平的 PFHpA 污染, 同时 PFOA 在全区域普遍分布。对 PFBA、PFHpA、PFOA 和 PFOS 进行的环境和健康风险评估表明该地区 PFOA 和 PFOS 的污染风险较小, 儿童暴露量大于成人。但是, 一方面由于目前对土壤中各种 PFASs 生态毒性研究参数较为匮乏, 人体暴露量较高的 PFHpA 的风险影响未能估计, 另一方面是未研究更深层次土壤中 PFASs 的污染水平, 难以进行其他途径的风险暴露估算, 所以本研究对该区域土壤中 PFASs 的风险

评估具有一定的局限性,在进一步开展研究的同时对该地区的 PFHpA 及相关污染的监管亦不可忽视,且亟需相关部门制订我国 PFOS 和 PFOA 在沉积物和土壤等未有公开研究的介质中的环境质量基准标准,加强 PFASs 环境管理体系建设。

### 参考文献 (References)

- [1] BUCK R C, FRANKLIN J, BERGER U, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011, 7(4): 513-541.
- [2] HUA Z L, YU L, LIU X D, et al. Perfluoroalkyl acids in surface sediments from the Lower Yangtze River: Occurrence, distribution, sources, inventory, and risk assessment[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 798: 149332.
- [3] FANG S H, LI C, ZHU L Y, et al. Spatiotemporal distribution and isomer profiles of perfluoroalkyl acids in airborne particulate matter in Chengdu City, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 1235-1243.
- [4] GLÜGE J, SCHERINGER M, COUSINS I T, et al. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)[J]. *Environmental Science Processes & Impacts*, 2020, 22(12): 2345-2373.
- [5] HU X Z, HU D C. Effects of perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate exposure on hepatoma Hep G2 cells[J]. *Archives of Toxicology*, 2009, 83(9): 851-861.
- [6] CAI M H, ZHAO Z, YANG H Z, et al. Spatial distribution of per- and polyfluoroalkyl compounds in coastal waters from the East to South China Sea[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 161: 162-169.
- [7] LI J F, HE J H, NIU Z G, et al. Legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and alternatives (short-chain analogues, F-53B, GenX and FC-98) in residential soils of China: Present implications of replacing legacy PFASs[J]. *Environment International*, 2020, 135: 105419.
- [8] WANG Z Y, COUSINS I T, SCHERINGER M, et al. Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSAs) and their potential precursors[J]. *Environment International*, 2013, 60: 242-248.
- [9] 丁达, 宋昕, 刘朝阳, 等. 某化工园区周边土壤中传统和新兴全氟化合物的赋存特征及潜在来源 [J]. 土壤, 2021, 53(4): 779-787.  
DING D, SONG X, LIU Z Y, et al. Occurrence and possible source of legacy and emerging perfluoroalkyl substances in soil near a chemical industrial park[J]. *Soils*, 2021, 53(4): 779-787 (in Chinese).
- [10] 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).
- [11] 谭少军, 刘洋, 朱小婕, 等. 长江上游平原丘陵区农业非点源污染输出特征和驱动机制 [J]. 环境科学, 2022, 43(6): 3128-3139.  
TAN S J, LIU Y, ZHU X J, et al. Output characteristics and driving mechanism of agricultural non-point source (AGNPS) pollutant in plain and valley region of Upper Yangtze River, China[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(6): 3128-3139 (in Chinese).
- [12] 李杰, 翟亮, 桑会勇, 等. PM<sub>2.5</sub> 浓度插值中不同空间插值方法对比 [J]. 测绘科学, 2016, 41(4): 50-54, 101.  
LI J, ZHAI L, SANG H Y, et al. Comparison of different spatial interpolation methods for PM<sub>2.5</sub>[J]. *Science of Surveying and Mapping*, 2016, 41(4): 50-54, 101 (in Chinese).
- [13] 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.
- [14] LIU Z Y, LU Y L, SHI Y J, et al. Crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids through multi-media transport from a mega fluorochemical industrial park, China[J]. *Environment International*, 2017, 106: 37-47.
- [15] 高燕, 傅建捷, 王亚麟, 等. 全氟化工厂土芯中全氟化合物的分布规律 [J]. *环境化学*, 2014, 33(10): 1686-1691.  
GAO Y, FU J J, WANG Y W, et al. Spatial and vertical distribution of perfluoroalkyl substances in soil cores around manufacturing facilities in China[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(10): 1686-1691 (in Chinese).
- [16] ZHANG G Z, PAN Z K, WU Y M, et al. Distribution of perfluorinated compounds in surface water and soil in partial areas of Shandong Province, China[J]. *Soil and Sediment Contamination: an International Journal*, 2019, 28(5): 502-512.
- [17] 郑宇, 路国慧, 邵鹏威, 等. 青藏高原东部过渡区水环境中全氟化合物的分布特征 [J]. *环境化学*, 2020, 39(5): 1192-1201.  
ZHENG Y, LU G H, SHAO P W, et al. Level and distribution of perfluorinated compounds in snow and water samples from the transition zone in eastern Qinghai-Tibet[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(5): 1192-1201 (in Chinese).
- [18] JIN H B, SHAN G Q, ZHU L Y, et al. Perfluoroalkyl acids including isomers in tree barks from a Chinese fluorochemical manufacturing park: Implication for airborne transportation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(4): 2016-2024.
- [19] ZHAO N, ZHAO M R, LIU W P, et al. Atmospheric particulate represents a source of C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> perfluoroalkyl carboxylates and 10: 2 fluorotelomer alcohol in tree bark[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 273: 116475.
- [20] 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、来源及风险评价 [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).
- [21] 何宗健, 甘甜, 彭希玲, 等. 环鄱阳湖城市污水处理厂污泥中全氟化合物的污染特征 [J]. 南昌大学学报(工科版), 2020, 42(2): 103-108.
- HE Z J, GAN T, PENG X L, et al. Pollution characteristics of perfluorinated compounds in sludge from urban wastewater treatment plants around Poyang Lake[J]. Journal of Nanchang University (Engineering & Technology), 2020, 42(2): 103-108 (in Chinese).
- [22] LIN Y, JIANG J J, RODENBURG L A, et al. Perfluoroalkyl substances in sediments from the Bering Sea to the western Arctic: Source and pathway analysis[J]. Environment International, 2020, 139: 105699.
- [23] 曾士宜, 杨鸿波, 彭洁, 等. 贵州草海湖泊表层水与沉积物中全氟化合物的污染特征及风险评估 [J]. 环境化学, 2021, 40(4): 1193-1205.
- ZENG S Y, YANG H B, PENG J, et al. Pollution characteristics and risk assessment of perfluorinated compounds in surface water and sediments of Caohai Lake of Guizhou Province[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(4): 1193-1205 (in Chinese).
- [24] NA S T, HAI R T, WANG X H, et al. Trends and levels of perfluorinated compounds in soil and sediment surrounding a cluster of metal plating industries[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2021, 30(4): 423-435.
- [25] FANG S H, SHA B, YIN H L, et al. Environment occurrence of perfluoroalkyl acids and associated human health risks near a major fluorochemical manufacturing park in southwest of China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 396: 122617.
- [26] 孙慧, 郭治兴, 郭颖, 等. 广东省土壤 Cd 含量空间分布预测 [J]. 环境科学, 2017, 38(5): 2111-2124.
- SUN H, GUO Z X, GUO Y, et al. Prediction of distribution of soil Cd concentrations in Guangdong Province, China[J]. Environmental Science, 2017, 38(5): 2111-2124 (in Chinese).
- [27] 王菲, 吴泉源, 吕建树, 等. 山东省典型金矿区土壤重金属空间特征分析与环境风险评估 [J]. 环境科学, 2016, 37(8): 3144-3150.
- WANG F, WU Q Y, LÜ J S, et al. Spatial characteristics and environmental risk of heavy metals in typical gold mining area of Shandong Province[J]. Environmental Science, 2016, 37(8): 3144-3150 (in Chinese).
- [28] 白一茹, 张兴, 赵云鹏, 等. 基于 GIS 和受体模型的枸杞地土壤重金属空间分布特征及来源解析 [J]. 环境科学, 2019, 40(6): 2885-2894.
- BAI Y R, ZHANG X, ZHAO Y P, et al. Spatial distribution characteristics and source apportionment of soil heavy metals in Chinese wolfberry land based on GIS and the receptor model[J]. Environmental Science, 2019, 40(6): 2885-2894 (in Chinese).
- [29] 叶冬芬, 叶桥龙, 罗玮琛. 基于高斯扩散模型的化工危险品泄露区域计算及其实现 [J]. 计算机与应用化学, 2012, 29(2): 195-199.
- YE D F, YE Q L, LUO W C. A calculation approach and implementation of hazard chemical substance based on Gaussian diffusion model[J]. Computers and Applied Chemistry, 2012, 29(2): 195-199 (in Chinese).
- [30] 倪健, 王占益. 基于高斯模型的城市大气污染物溯源模拟 [J]. 电脑知识与技术, 2021, 17(29): 8-11.
- NI J, WANG Z Y. Simulation of air pollution dispersion in Handan city based on Gaussian model[J]. Computer Knowledge and Technology, 2021, 17(29): 8-11 (in Chinese).
- [31] SINI J F, ANQUETIN S, MESTAYER P G. Pollutant dispersion and thermal effects in urban street canyons[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(15): 2659-2677.
- [32] 周广峰, 刘欣. 主成分分析法在水环境质量评价中的应用进展 [J]. 环境科学导刊, 2011, 30(1): 75-78.
- ZHOU G F, LIU X. Progress of principal component analysis method in water quality assessment[J]. Environmental Science Survey, 2011, 30(1): 75-78 (in Chinese).
- [33] 于林松, 万方, 范海印, 等. 姜湖贡米产地土壤重金属空间分布、源解析及生态风险评价 [J]. 环境科学, 2022, 43(8): 4199-4211.
- YU L S, WAN F, FAN H Y, et al. Spatial distribution, source apportionment, and ecological risk assessment of soil heavy metals in jianghugongmi producing area, Shandong Province[J]. Environmental Science, 2022, 43(8): 4199-4211 (in Chinese).
- [34] 陈志凡, 化艳旭, 徐薇, 等. 基于正定矩阵因子分析模型的城郊农田重金属污染源解析 [J]. 环境科学学报, 2020, 40(1): 276-283.
- CHEN Z F, HUA Y X, XU W, et al. Analysis of heavy metal pollution sources in suburban farmland based on positive definite matrix factor model[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(1): 276-283 (in Chinese).
- [35] SUN R, WU M H, TANG L, et al. Perfluorinated compounds in surface waters of Shanghai, China: Source analysis and risk assessment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 149: 88-95.
- [36] 刘宝林, 张鸿, 谢刘伟, 等. 东江流域表层土中全氟化合物的空间分布及来源解析 [J]. 地球与环境, 2015, 43(3): 302-307.
- LIU B L, ZHANG H, XIE L W, et al. Spatial distribution and source of perfluorinated compounds in surface soils around the Dongjiang River[J]. Earth and Environment, 2015, 43(3): 302-307 (in Chinese).
- [37] LIU W X, HE W, QIN N, et al. Temporal-spatial distributions and ecological risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the surface water from the fifth-largest freshwater lake in China (Lake Chaohu)[J]. Environmental Pollution, 2015, 200: 24-34.
- [38] OECD Guideline for the testing of chemicals, Section 1: adsorption-desorption using a batch equilibrium method [R]. Organization for Economic Co-operation and Development, 2000.
- [39] ZHONG H F, ZHENG M G, LIANG Y, 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.
- [40] 王宗爽, 段小丽, 刘平, 等. 环境健康风险评价中我国居民暴露参数探讨 [J]. 环境科学研究, 2009, 22(10): 1164-1170.  
WANG Z S, DUAN X L, LIU P, et al. Human exposure factors of Chinese people in environmental health risk assessment[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, 22(10): 1164-1170 (in Chinese).
- [41] BRAND E, OTTE P F, LIJZEN J P A, et al. CSOIL 2000 an exposure model for human risk assesment of soil contamination. A model description[R]. Bilthoven: National Institute of Public Health and the Environment, 2007.
- [42] 宋从波, 刘茂, 姜珊珊, 等. 基于CSOIL模型的村镇土壤重金属人体暴露风险评估 [J]. 安全与环境学报, 2014, 14(1): 248-252.  
SONG C B, LIU M, JIANG S S, et al. Assessment research on the human exposure risk to heavy metal pollutants from the soil in rural areas based on CSOIL[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2014, 14(1): 248-252 (in Chinese).
- [43] KNUTSEN H K, ALEXANDER J, et al. Risk to human health related to the presence of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid in food[J]. *EFSA Journal*, 2018, 16(12): 5194.
- [44] Food Standards Australia and New Zealand. Hazard assessment report - perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorohexane sulfonate (PFHxS) [R]. 2017.
- [45] Danish Environmental Protection Agency. Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA. evaluation of health hazards and proposal of a health-based quality criterion for drinking water, soil and ground water [R]. 2015.
- [46] Minnesota Department of Health. Toxicological summary for: Perfluorooctanoate[R]. Minnesota, USA: Minnesota Department of Health, 2018a.
- [47] Minnesota Department of Health. Toxicological summary for: Perfluorobutanoate [R]. Minnesota, USA: Minnesota Department of Health, 2018b.
- [48] Minnesota Department of Health. Toxicological summary for: Perfluorooctane sulfonate [R]. Minnesota, USA: Minnesota Department of Health, 2019.
- [49] USEPA. Technical fact sheet – perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) [R]. United States Environmental Protection Agency, 2017.