邬颖琪,曾思晗,武振浩,等.洞庭湖流域入湖河流水体中全氟及多氟烷基化合物(PFASs)的赋存特征及来源解析 [J]. 中国环境科学, 2026,46(2):880-887.
Wu Y Q, Zeng S H, Wu Z H, et al. Occurrences and sources of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in water from inflowing rivers of the Dongting Lake basin, China [J]. China Environmental Science, 2026,46(2):880-887.

洞庭湖流域入湖河流水体中全氟及多氟烷基化合物(PFASs)的赋存特征及来源解析

邬颖琪[1],曾思晗[1],武振浩[1],温艳妮[1],熊俊武[1],景一鸣[1],陈安然[1],王学亮[1],郭 军[2],陈 伟[1,2,3*] (1.中国地质大学(武汉)环境学院,地质微生物与环境全国重点实验室,地下水质与健康教育部重点实验室,长江流域环境水科学湖北省重点实验室,国家环境保护水污染溯源与管控重点实验室,湖北 武汉 430078；2.中国地质调查局长沙自然资源综合调查中心,湖南 长沙 410600；3.中国地质大学(武汉)自然资源调查研究院,湖北 武汉 430074)

摘要：为了探究洞庭湖入湖河流中全氟及多氟烷基化合物(PFASs)的赋存特征及来源,采集洞庭湖主要入湖河流丰水期的水体样品,使用超高效液相色谱-三重四级杆质谱联用仪(UPLC-MS/MS)分析水样中 22 种典型 PFASs 的浓度,并对该流域 PFASs 的水平、潜在来源及短链和新型 PFASs 的替代趋势进行了研究.结果表明,洞庭湖入湖流域所有样品中均有 PFASs 的检出,22 种 PFASs 共检出 19 种;PFASs 的总浓度范围为 0.954~12.50ng/L,主要污染物为全氟辛酸(PFOA)和全氟己酸(PFHxA).流域地表水中 PFASs 的空间分布特征整体为北高南低,东高西低,其中沱江和新墙河中 PFASs 的浓度最高,平均值分别为 11.83,11.01ng/L.快餐、纺织品与皮革及含氟聚合物的制造是洞庭湖入湖流域水体中 PFASs 的主要来源,其贡献率占到了 91.1%.短链的 PFHxA 和全氟丁烷磺酸(PFBS)是该流域传统 PFASs 主要的替代品.

关键词：洞庭湖；全氟及多氟烷基化合物(PFASs)；赋存特征；来源解析；替代趋势
中图分类号：X524 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2026)02-0880-08

Occurrences and sources of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in water from inflowing rivers of the Dongting Lake basin, China.

WU Ying-qi[1], ZENG Si-han[1], WU Zhen-hao[1], WEN Yan-ni[1], XIONG Jun-wu[1], JING Yi-ming[1], CHEN An-ran[1], WANG Xue-liang[1], GUO Jun[2], CHEN Wei[1,2,3*] (1.State Environmental Protection Key Laboratory of Source Apportionment and Control of Aquatic Pollution, Hubei Key Laboratory of Yangtze Catchment Environmental Aquatic Science, Key Laboratory of Groundwater Quality and Health, State Key Laboratory of Geomicrobiology and Environmental Changes, Ministry of Education, School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China；2.Changsha General Survey of Natural Resources Center, China Geological Survey, Changsha 410600, China；3.Institute of Natural Resources Survey, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China). *China Environmental Science*, 2026,46(2)：880~887

Abstract：To investigate the occurrence characteristics and sources of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the Dongting Lake basin, water samples from the major inflowing rivers were collected during the wet season. The concentrations of 22 typical PFASs were analyzed by ultra-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometer (UPLC-MS/MS), the levels and potential sources of PFASs, and the substitution trends of short-chain and emerging PFASs were then explored. The results showed that 19 out of the 22 target PFASs were detected in the water samples from the inflowing rivers of the Dongting Lake basin. The total concentrations of PFASs ranged from 0.954 to 12.50ng/L with perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorohexanoic acid (PFHxA) being dominant. The spatial distribution of PFASs in the water showed higher concentrations in the north and east, and lower concentrations in the south and west. The water from the Tuojiang River and the Xinqiang River exhibited the highest PFAS concentrations, with the average concentrations of 11.83ng/L and 11.01ng/L, respectively. Fast food, textiles, and leather and fluoropolymer manufacturing are the main sources of PFASs in the inflowing rivers of the Dongting Lake basin, making 91.1% contribution of total inputs. Short-chain PFHxA and perfluorobutane sulfonic acid (PFBS) were the main substitutes for legacy PFASs in this basin.

Key words：Dongting Lake；per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)；occurrence characteristics；source analysis；substitution trend

收稿日期：2025-07-16
基金项目：国家重点研发计划(2019YFC1805502);国家自然科学基金青年项目(41907327,42007178);中国地质调查局地质调查项目(DD20230478);中国地质大学(武汉)中央高校基本科研业务费特色学科团队专项项目(G1323523063);资源与生态环境地质湖北省重点实验室开放基金资助项目(HBREGKFJJ-202301)

* 责任作者, 副教授, wei.chen@cug.edu.cn

全氟及多氟烷基化合物(PFASs)是一大类人工合成有机化合物,包含数千种物质[1].由于其高化学稳定性和热稳定性,PFASs 已被广泛用于众多消费品的制造中,用途类别超过 200 种[2].但因其在环境中的持久性、毒性、生物积累潜力以及可能的不良健康影响,PFASs 受到广泛的关注[3].

湖泊是地表水体的重要组成部分,也是环境中 PFASs 重要的汇.近年来,国内外已有许多学者报道了湖泊水体中 PFASs 的浓度水平与分布特征,如国内的洪泽湖[4],鄱阳湖[5],南四湖[6]和青藏高原湖泊[7],以及韩国牙山湖[8]和乌干达维多利亚湖[9]等.但当前的研究多聚焦于传统的长链 PFASs,而一些短链及新型替代的 PFASs 也已在地表水体中被广泛检出,如全氟丁烷磺酸(PFBS)、六氟环氧丙烷二聚酸(HFPO-DA)和 6:2 氯代全氟醚磺酸(F-53B)[10]等.与传统的 PFASs 相比,新型的 PFASs 具有更高的迁移和生物积累潜力[11].

洞庭湖是中国第二大淡水湖,也是长江中游的重要湖泊,由东洞庭湖、南洞庭湖和西洞庭湖三部分组成.其南岸承接湘江、资水、沅江与澧水(合称“四水”)的来水,北岸接纳由太平口、松滋口和藕池口(合称“三口”)分流而来的长江洪水,东侧则有汨罗江和新墙河汇入,最终湖水于岳阳市城陵矶汇入长江[12].洞庭湖在调节长江水量、支持区域农业渔业供水等方面具有重要作用,同时还是周边人口密集城市的重要水源[13-14].然而,它周围有包括冶金、化工等一大批工业企业及大片的农田,每年有大量的工农业废水和生活污水排入洞庭湖[15],使其水环境质量因人类活动而明显下降[16].Leng 等[17]报告了东洞庭湖水体中 9 种全氟羧酸(PFCAs)和 2 种全氟磺酸(PFSAs)的浓度和组成,结果表明洞庭湖中 PFASs 的总浓度范围为 18.07~29.96ng/L(平均浓度 22.67ng/L),水体中 PFASs 主要以短链的 PFASs 为主.Luo 等[18]研究了洞庭湖地表水中多种新兴污染物(包括 13 种 PFCAs 和 4 种 PFSAs)的浓度,发现湖中 PFASs 的总浓度范围为 n.d.(未检出)~6.70ng/L(平均浓度 0.2ng/L).但目前关于洞庭湖流域 PFASs 的研究多聚焦于洞庭湖本身,尚未开展入湖流域尺度的系统性调查与研究,缺乏该流域短链和新型 PFASs 替代趋势的研究.

因此,本研究探究了洞庭湖入湖流域水体中 22 种传统和新型 PFASs 的赋存特征和污染来源,评估该流域短链和新型 PFASs 的替代趋势,旨在为控制 PFASs 的排放提供参考.

1　材料与方法

1.1　样品采集

于 2023 年 6 月(丰水期)采集了洞庭湖流域入湖河流(资水、澧水、沅江、湘江、汨罗江、新墙河、沱江、藕池河、虎渡河和松滋河)及长江共 29 个点位的表层水样,采样点如图 1 所示.每个采样点用聚丙烯(PP)采样瓶采集 1L 水样,所有采样瓶提前在实验室用超纯水清洗 3 遍并在采样前用水样润洗.采样后的样品立即送回实验室,在 4℃条件下保存,并于 24h 内完成样品的前处理.

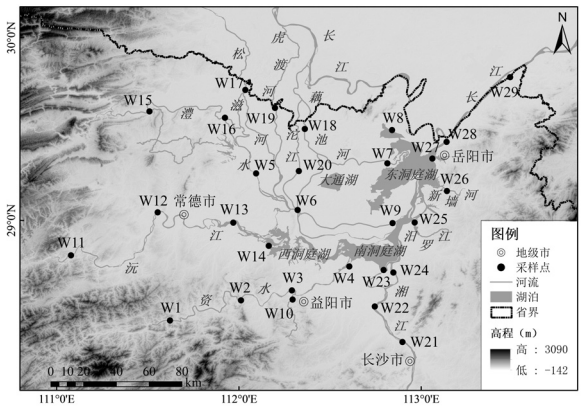


图 1　洞庭湖流域入湖河流研究区采样点位

Fig.1　Locations of sampling sites in the inflowing rivers of the Dongting Lake basin, China

1.2　仪器与试剂

分析 22 种典型的 PFASs,包括 13 种 PFCAs、4 种 PFSAs 和 5 种新型 PFASs.其中,13 种 PFCAs 为全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟庚酸(PFHpA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟十一酸(PFUnDA)、全氟十二酸(PFDoDA)、全氟十三酸(PFTrDA)、全氟十四酸(PFTeDA)、全氟十六酸(PFHxDA)、全氟十八酸(PFODA),4 种 PFSAs 为 PFBS、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟癸烷磺酸(PFDS),5 种新型 PFASs 为六氟环氧丙烷三聚酸(HFPO-TA)、HFPO-DA、6:2 氟调聚磺酸(6:2FTS)、8:2 氟调聚磺酸(8:2FTS)和 F-53B.

PFASs 的标准品和九种内标的混合物标准品($^{13}C_4$–PFBA,$^{13}C_2$–PFHxA,$^{18}O_2$–PFHxS,$^{13}C_4$–PFOA,$^{13}C_5$–PFNA,$^{13}C_4$–PFOS,$^{13}C_2$-PFDA,$^{13}C_2$–PFUnDA 和 $^{13}C_2$–PFDoDA)均购自天津阿尔塔科技有限公司.

使用的药品和试剂均为 HPLC 级及以上级别,包括购自德国 CNW 公司的乙酸铵,以及 Merck 公司的甲醇和上海阿拉丁生化科技股份有限公司的氨水.GF/F 滤膜(70mm×0.7μm)购自英国 Whatman 公司.Oasis WAX 固相萃取小柱(150mg,6cm^3,30μm)购自美国 Waters 公司.0.22μm 有机尼龙针式滤器购自安谱科技有限公司.

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理 水样前处理在 Chen 等[19]的基础上进行了优化.取 500mL 经 GF/F 过滤后的水样,加入 10ng 内标,冷藏静置过夜.使用经活化后的 WAX 小柱载样,载样完成后用 4mL 浓度为 25mmol/L 的乙酸铵溶液洗去杂质,待真空干燥小柱,依次使用 4mL 甲醇和 4mL 0.1%的氨水甲醇溶液进行洗脱.洗脱液氮吹至近干,用 0.5mL 的甲醇重溶两次,并过滤至细胞瓶中冷冻保存.上机前取出 200μL 原样于内衬管,氮吹至近干,用 50μL 的 80:20 甲醇水重溶并混匀.

1.3.2 仪器分析 使用 ACQUITY–UPLC–H–Class PLUS 超高效液相色谱与 Waters–XEVO–TQS micro 三重四级杆质谱联用仪(UPLC–MS/MS)测定 PFASs 的浓度.采用电喷雾电离源的负离子模式(ESI–)进行离子化,多反应离子监测模式(MRM)对目标物进行定性和定量分析,方法参考文献[19–21]并进行了优化.色谱柱选择 ACQUITY BEH C18(2.1mm×50mm,1.7μm,Waters),流动相 A 为甲醇,流动相 B 为 2mmol/L 的乙酸铵水溶液,流速为 0.2mL/min.梯度洗脱程序:初始溶剂成分为 5%A,保持 2min;然后 15min 上升至 100%B,保持 5min;最后在 20.5min 恢复到初始条件,并保持到 25min.

1.3.3 质量控制与保证 样品前处理和分析过程中严格执行质量控制与质量保证的程序.每批实验设置 2 个过程空白样品和一个平行样品,并在每天的仪器分析中添加一个质量控制标准样品(20ng/mL)和溶剂空白样品,以检查仪器的稳定性以及可能的干扰和交叉污染,并用于进行后期的仪器校正.根据 3 倍信噪比(S/N)计算方法检出限(MDL),水样的方法检出限为 0.003~0.057ng/L.

1.4 数据处理

所有数据录入 Microsoft Excel 2016 进行初步的计算和整理;在进行数据统计时,如果样品中某 PFAS 的浓度低于检出限时,以该 PFAS 的 1/2MDL 的值进行统计分析.使用 Origin 2025b 绘制堆积柱状图、Spearman 相关性分析图等,使用 *SPSS* 26.0 构建主成分分析–多元线性回归(PCA–MLR)模型进一步解析 PFASs 的来源,使用 ArcMap 10.8 绘制采样点位及空间分布图.

2 结果与讨论

2.1 洞庭湖流域水体中 PFASs 的赋存特征

2.1.1 PFASs 浓度水平 如表 1 所示,水样中共检出 19 种 PFASs,表明该流域普遍存在多种 PFASs.其中 PFHxA、PFOA、PFNA、PFDA 和 PFOS 在所有样品中均有检出,其次检出率较高(大于 50%)的有 PFHpA、PFHxS、PFBS、HFPO–DA、PFPeA、PFUnDA、F–53B 和 PFBA,但 PFTeDA、PFHxDA 和 8:2FTS 3 种物质在所有水样中均未检出.PFASs 总浓度(∑PFASs)的范围在 0.954~12.50ng/L,平均值为 4.877ng/L.其浓度显著低于 2018 年丰水期的湖水浓度(平均 22.7ng/L)[17],但高于同年枯水期水样(平均 0.2ng/L)[18],表明洞庭湖流域 PAFSs 的浓度可能存在季节变化,且丰水期比枯水期高.这种季节变化与 Yu 等[22]在太湖水体中发现的全氟烷基酸(PFAAs)浓度季节变化规律相似.形成该现象的原因除了水体本身的自净能力外,可能还得益于我国 2022 年印发的《重点管控新污染物清单》,要求对 PFOS 和 PFOA 等新污染物实施管控措施[23].但同时,丰水期的降雨和由此产生的地表径流也可能将陆地上的 PFASs 汇入地表水中,从而加剧湖泊水体的污染[24].PFOA(平均浓度 1.568ng/L)和 PFHxA(平均浓度 1.186ng/L)是洞庭湖入湖流域水体中的主要 PFASs(表 1),与之前的研究结果相似[17,25].

洞庭湖入湖流域 PFASs 的浓度明显低于太湖(100~747ng/L)[26]、洪泽湖(63.4~218ng/L)[4]和鄱阳湖(23~1000ng/L)[5],略低于岷江流域(1.54~30.2ng/L)[27].表明洞庭湖入湖流域 PFASs 的排放水平或本底浓度处于较低水平.此外,洞庭湖作为长江连流湖和中国第二大淡水湖,水体流动性大,对 PFASs 的污染也

起到一定的稀释作用[13].

洞庭湖入湖流域水体中所检出的各类 PFASs 的浓度组成在不同区域的差异较大(图 2).其中 PFCAs 的浓度平均占比达 84.2%,PFSAs 的占比仅为 11.7%.PFCAs 中 PFOA、PFHxA、PFNA 和 PFHpA 这四种物质的占比最高,其中 PFOA 的浓度平均占 PFASs 总浓度的 32.8%,与 Abunada 等[3]所报道的数据(35%)相当.洞庭湖入湖流域水体中长链 PFASs 的浓度占比(平均值 56.2%)略高于短链,其中长链 PFASs 中以 PFOA 为代表,短链 PFASs 中 PFHxA 占主要优势.新型 PFASs 占到∑PFASs 浓度的 4.07%,其中 HFPO−DA 和 F−53B 的检出率分别为 82.8%和 65.5%(表 1),表明这两种新型 PFASs 在洞庭湖入湖流域被广泛用作传统 PFASs 的替代品,与海河流域[28]相似.

2.1.2　空间分布　洞庭湖入湖流域水体中 PFASs 的空间分布(图 3)总体呈现北高南低,东高西低的趋势,与黄柳青等[24]的研究结果一致,也和洞庭湖中抗生素的分布[13]相似.形成该特征的原因可能有以下 3 点:(1)洞庭湖东北岸陆域主要隶属岳阳市行政范围,其产业结构以石化、食品加工等传统产业为主,而位于洞庭湖西南侧的常德市和益阳市分别以烟草业和设备制造业为主导产业[29].PFASs 的生产和使用来源主要涉及食品包装、石油和天然气、工业制造等行业[30],而且它们的国内生产总值排序为岳阳市>常德市>益阳市[29],因此流域周围存在较大产业规模的高污染产业可能使得水体环境 PFASs 浓度升高;(2)洞庭湖入湖流域北部和东部地形相对较为平坦,水体交换相对较慢[31],使得 PFASs 在这些区域易发生累积;(3)东洞庭湖周边城镇化程度较高,农业、水产是洞庭湖流域主要的经济活动,带来的农药化肥、畜禽粪便等对洞庭湖水环境污染的影响大[32],而且农药产品越来越多的含有氟成分[33],这些氟化物通过地表径流等方式进入水体,导致研究区北部和东部的 PFASs 浓度相对较高.

表 1　洞庭湖入湖流域水体中 PFASs 浓度(ng/L)和检出率(DF,%)

Table 1　Concentrations (ng/L) and detection rates (DF, %) of PFASs in water from inflowing rivers of the Dongting Lake

种类	化合物	最小值	中位数	最大值	平均值	标准差	DF
PFCAs	PFBA	<MDL	0.009	0.063	0.017	0.017	51.7
	PFPeA	<MDL	0.050	0.169	0.062	0.042	65.5
	PFHxA	0.147	0.663	4.118	1.186	1.159	100
	PFHpA	<MDL	0.378	2.057	0.508	0.474	96.6
	PFOA	0.203	1.013	5.500	1.568	1.485	100
	PFNA	0.156	0.396	2.273	0.563	0.474	100
	PFDA	0.013	0.041	0.326	0.063	0.059	100
	PFUnDA	<MDL	0.015	0.087	0.022	0.020	65.5
	PFDoDA	<MDL	0.001	0.018	0.003	0.004	17.2
	PFTrDA	<MDL	0.003	0.015	0.004	0.002	3.45
	PFTeDA	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	−	0
	PFHxDA	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	−	0
	PFODA	<MDL	0.011	0.564	0.051	0.112	17.2
PFSAs	PFBS	<MDL	0.214	1.092	0.299	0.265	93.1
	PFHxS	<MDL	0.038	0.101	0.040	0.025	96.6
	PFOS	0.023	0.197	0.774	0.219	0.152	100
	PFDS	<MDL	0.004	0.011	0.005	0.001	3.45
新型 PFASs	HFPO−TA	<MDL	0.014	0.735	0.097	0.199	17.2
	HFPO−DA	<MDL	0.015	0.240	0.042	0.056	82.8
	6:2FTS	<MDL	0.003	1.208	0.049	0.220	6.90
	8:2FTS	<MDL	<MDL	<MDL	<MDL	−	0
	F−53B	<MDL	0.017	0.121	0.024	0.024	65.5
∑PFASs		0.954	3.908	12.50	4.877	3.355	100

注:<MDL表示低于检出限,−表示无可用数据.

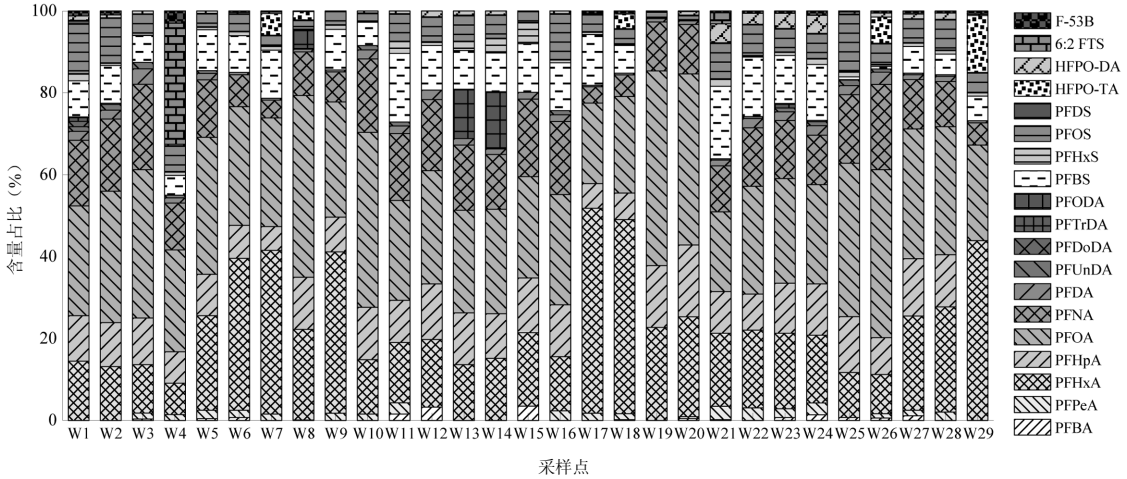


图 2　洞庭湖入湖流域水体中 PFASs 含量的组成特征

Fig.2　Composition profiles of PFASs in surface water from inflowing rivers of the Dongting Lake basin

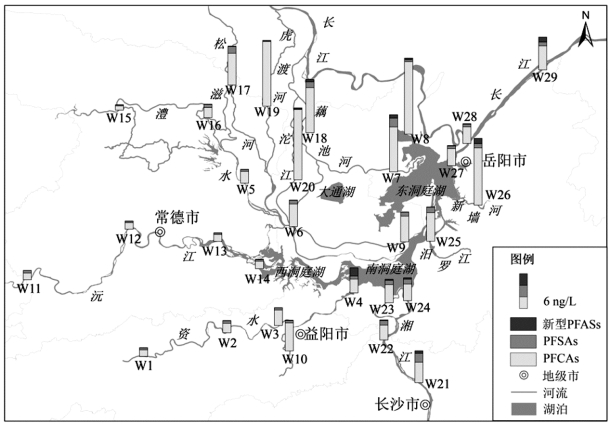


图 3 洞庭湖入湖流域水体中 PFASs 的空间分布特征

Fig.3 Distribution of PFASs in water from inflowing rivers of the Dongting Lake basin

洞庭湖入湖河流水体中 PFASs 的平均浓度见表 2.其中,沱江和新墙河的 PFASs 浓度最高,应作为重点关注的区域.水资源承载力(WRCC)是支撑人口规模和可持续社会经济发展的能力,有研究表明 2018 年洞庭湖流域 WRCC 排序为澧水>资水>沅江>湘江>松滋河>虎渡河>藕池河[34],与本研究入湖河流水体 PFASs 平均浓度基本相反.这反映了径流量大的“四水”系统可通过较强的自净能力降低 PFASs 在河流中的浓度[35],有利于提高它们的 WRCC 状况.

表 2 洞庭湖入湖河流水体 PFASs 平均浓度(ng/L)

Table 2 Average concentrations (ng/L) of PFASs in water from inflowing rivers of the Dongting Lake

流域	浓度(ng/L)	流域	浓度(ng/L)
沱江	11.83	汨罗江	5.619
新墙河	11.01	湘江	4.073
虎渡河	10.83	资水	3.156
藕池河	9.098	澧水	2.474
松滋河	6.413	沅江	1.490

值得注意的是,入湖河流水体中 PFASs 浓度最高的前几个点位中(图 3),东洞庭湖 W8、沱江 W20、新墙河 W26 和虎渡河 W19 4 个点位中 PFASs 都以 PFOA 为主,而藕池河 W7 和 W18 处以 PFHxA 的占比最高(图 2).有研究[3]表明上游的地表水体是城市湖泊中 PFOA 的主要来源,因此推断沱江、新墙河以及虎渡河是洞庭湖 PFOA 的重要输入源.此外,藕池河也是洞庭湖 PFHxA 的关键来源之一.资水 W4 和新墙河 W26 处新型 PFASs 浓度最高(图 3),说明资水和新墙河附近工厂可能多采用新型 PFASs 替代产品.陆源污染的输入是造成洞庭湖 PFASs 高负荷的主要原因[24].

2.2 PFASs 来源解析

采用 Spearman 相关分析(图 4),推断 PFASs 在水生环境中的潜在来源.在 $P\leqslant0.01$ 的显著性水平下,PFNA 和 PFDA、PFUnDA 之间的相关系数分别为 0.92、0.71,PFHxA 和 PFHpA、PFOA 之间的相关系数分别为 0.70、0.86,PFTrDA 和 PFDS 之间的相关系数为 1.0,PFPeA 与 PFBS 之间的相关系数为 0.72,均存在显著正相关关系.此外,PFHpA 和 PFNA、PFDA 之间的相关系数分别为 0.87 和 0.73,PFOA 与 PFNA 间也存在显著正相关关系(相关系数为 0.76),而其他组分之间相关性程度较低.以上结果表明,显著正相关性的几种 PFASs 可能具有相同的污染源或相似的迁移路径.

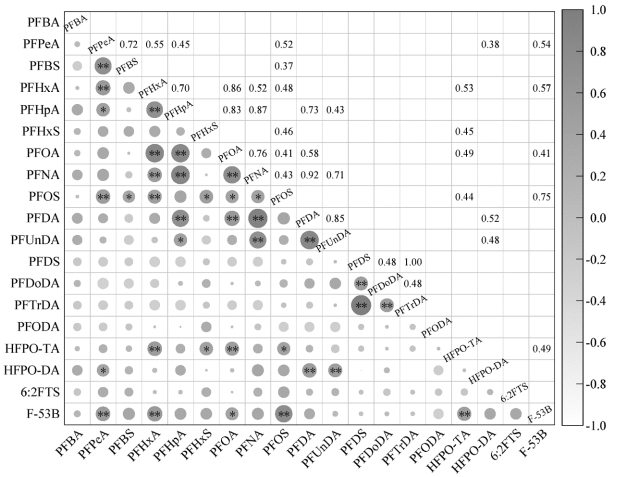


图 4 洞庭湖入湖流域水体样品检测到的 PFASs 的 Spearman 相关系数热图

Fig.4 Heat map of Spearman correlation coefficients of PFASs detected in water from inflowing rivers of the Dongting Lake basin

* $P\leqslant0.05$,** $P\leqslant0.01$,已删除无显著相关性的相关系数

为进一步确认污染物的来源,对洞庭湖流域水体中 PFASs 进行了主成分分析(PCA),确定了 4 个因子(特征值>1,表 3),占总载荷的 83.7%.因子 1 的方差贡献率为 43.4%,其中 4 个长链 PFCAs(PFNA、PFDA、PFUnDA 和 PFOA)、3 个短链 PFCAs(PFBA、PFHxA 和 PFHpA)及一个长链 PFSA(PFOS)的载荷较高.长链 PFCAs 通常用于汽车内饰纺织品的浸渍喷雾[17];在纸质食品接触材料(FCM)中,PFOS 和

PFBA 的检出频率和浓度最高,PFNA 也是纸基 FCM 和纺织品的主要贡献者[36];PFHxA 和 PFHpA 在一定程度上均被用作传统 PFOA 的替代品[37],来自纺织品和皮革的生产和降解[38].因子 1 可解释为来自快餐包装、纺织品和皮革制造.因子 2 中 PFDS、PFDoDA 和 PFTrDA 具有较高的载荷.这些物质均为传统长链 PFASs,由于其具有优越的防火性能和有效的灭火能力,多用于成膜泡沫灭火剂中[39],也与 Spearman 相关性分析的结果(图 4)基本一致.因此,可将因子 2 定义为消防来源.因子 3 负载了高负荷的典型短链分子(PFBS、HFPO−TA、HFPO−DA、PFPeA 和 PFHxS)及 PFODA.其中 PFBS 主要作为 PFOS 的替代品,HFPO−TA 和 HFPO−DA 是 PFOA 的典型替代品,它们已在含氟聚合物行业被广泛使用[40].Spearman 相关性分析的结果(图 4)也表明 PFPeA 和 PFBS 具有相似的污染源,并且 PFHxS 也被广泛用作生产含氟聚合物的表面活性剂[28].因此,因子 3 可视为含氟聚合物制造的来源.因子 4 负载了高比例的 6:2FTS 和 F−53B.两者均为 PFOS 的新型替代品,主要用作中国镀铬行业的铬雾抑制剂[5,41];且《湖南省第二次全国污染源普查公报》[42]数据显示,2017 年湖南省的金属制品业居工业源普查对象数量前 3 位.因此,因子 4 可确定为金属电镀厂的来源.

结合 MLR 分析,进一步确定了 4 个因子在 PCA 中的贡献率,模型 R^2 为 0.992.结果表明(表 3),因子 1 和因子 3 对洞庭湖入湖流域 PFASs 污染的贡献较大,分别占 70.8%和 20.3%,揭示了该流域 PFASs 污染主要来源于快餐、纺织品和皮革及含氟聚合物的制造,与 Li 等[43]研究长江 PFASs 的主要污染来源基本一致.

表 3　洞庭湖入湖流域水体样品中 PFASs 的 PCA−MLR 分析

Table 3　PCA−MLR analysis of PFASs in water samples from inflowing rivers of the Dongting Lake basin

项目	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4
来源	快餐包装、纺织品和皮革制造	消防	含氟聚合物制造	金属电镀
方差占比(%)	43.4	13.9	20.4	6.02
PFASs 贡献率(%)	70.8	5.51	20.3	3.44

2.3　短链和新型 PFASs 的替代趋势

随着国际组织对八碳全氟产品生产和使用的限制或禁止,PFOA 和 PFOS 的排放逐渐减少,而短链及新型 PFASs 作为替代产品逐渐被广泛应用,主要包括短链的全氟烷基酸(PFAAs)、六氟环氧丙烷(HFPO)低聚物、氟调聚物类(FTSs)和 F−53B[28].其中,HFPO 低聚物(HFPO−TA 和 HFPO−DA)及属于 PFAAs 中的 PFBA 和 PFHxA,通常作为 PFOA 的替代品;而 FTSs(6:2FTS 和 8:2FTS)、F−53B 及属于 PFAAs 的 PFBS 主要作为 PFOS 的替代品.计算地表水中短链和新型 PFASs 与相应前身(PFOA 或 PFOS)的浓度比,以评估其使用和替代趋势(图 5).

在洞庭湖入湖流域水体中,PFBA/PFOA 和 PFHxA/PFOA 的中位值分别为 0.016 和 0.620(图 5).本研究 PFBA/PFOA 与 2018 年[17]和 2023 年 3 月[18]相比显著降低,而 PFHxA/PFOA 与 2023 年 3 月采集的水样[18]相比有所上升,且 PFHxA 在所有水样中均有检出.表明洞庭湖流域越来越多地使用 PFHxA 替代传统的 PFOA.HFPO 低聚物(HFPO−DA 和 HFPO−TA)是 PFOA 的另外 2 种替代品,主要用作生产含氟聚合物产品的加工助剂[28].虽然 HFPO−TA/PFOA(中位值 0.155)较 HFPO−DA/PFOA(中位值 0.023)高,但前者检出率较低(17.2%),而后者与鄱阳湖(0.48)[5]相比处于较低水平,这说明洞庭湖流域较少的使用 HFPO 低聚物作为 PFOA 的替代品.

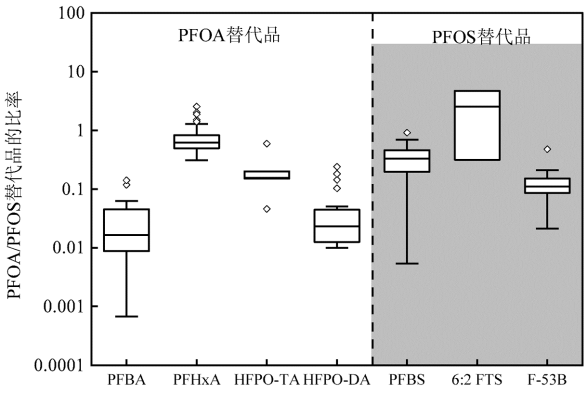


图 5　新型氟化替代品与其相应的 PFOA 或 PFOS 的浓度比

Fig.5　Concentration ratios of the emerging fluorinated alternatives to their corresponding PFOA or PFOS

在 PFOS 的替代品中,8:2FTS 没有检出,说明其在洞庭湖流域基本上没有应用;尽管 6:2FTS 与 PFOS 的比率(中位值 2.514)较 PFBS(中位值 1.794)和 F−53B(中位值 0.109)更高(图 5),但 PFBS 的检出率为 93.3%,而 6:2FTS 和 F−53B 的检出率分别为 6.90%和 65.5%(表 1),这表明在该流域 PFBS 是 PFOS

主要的替代方向.

综上,在洞庭湖入湖流域,短链和各种新型 PFASs 在不同程度上被用作传统 PFASs 的替代品,其中短链的 PFHxA 和 PFBS 分别是 PFOA 和 PFOS 主要的替代品.

3 结论

3.1 洞庭湖入湖河流的水体中普遍检出 PFASs,其中 PFHxA、PFOA、PFNA、PFDA 和 PFOS 在所有样品中均有检出.丰水期洞庭湖入湖流域∑PFASs 的浓度范围为 0.954~12.50ng/L,其中 PFOA 和 PFHxA 为主要的 PFASs 组分.

3.2 洞庭湖入湖流域地表水中 PFASs 在丰水期呈现北高南低、东高西低的趋势,主要受工业分布状况和人为活动影响.其中沱江和新墙河中 PFASs 的浓度最高,因此需作为 PFASs 的重点关注区域.

3.3 洞庭湖入湖流域水体中的 PFASs 来源存在差异,快餐、纺织品与皮革及含氟聚合物的制造是该流域丰水期水体中 PFASs 的主要来源,短链的 PFHxA 和 PFBS 分别是 PFOA 和 PFOS 主要替代品.

参考文献:

[1] Gluge 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.

[2] Zhang Z M, Sarkar D, Biswas J K, et al. Biodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review [J]. Bioresource Technology, 2022,344:126223.

[3] Abunada Z, Alazaiza M Y D, Bashir M J K. An overview of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment: source, fate, risk and regulations [J]. Water, 2020,12(12):3590.

[4] 黄家浩,陶艳茹,黄天寅,等.洪泽湖水体全氟化合物的污染特征、来源及健康风险 [J]. 环境科学研究, 2023,36:694-703.
Huang J H, Tao Y R, Huang T Y, et al. Occurrence, sources and health risk assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in surface water of hongze lake [J]. Research of Environmental Sciences, 2023, 36(4):694-703.

[5] Tang A P, Zhang X H, Li R F, et al. Spatiotemporal distribution, partitioning behavior and flux of per- and polyfluoroalkyl substances in surface water and sediment from Poyang Lake, China [J]. Chemosphere, 2022,295:133855.

[6] 马梦宇.东北和华北地区典型湖泊中全氟烷基化合物的分布特征研究 [D]. 石家庄:河北师范大学, 2020.
Ma M Y. Distribution of perfluoroalkyl pubstances in typical lakes in Northeast and North China [D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2020.

[7] Chen Y, Wei L J, Luo W, et al. Occurrence, spatial distribution, and sources of PFASs in the water and sediment from lakes in the Tibetan Plateau [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023,443:130170.

[8] Lee Y M, Lee J Y, Kim M K, et al. Concentration and distribution of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Asan Lake area of South Korea [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,381:120909.

[9] Han X, Pan B, Pan Z, et al. A clustering approach based on high-resolution ecological vulnerability index reveals spatial patterns of per- and polyfluoroalkyl substances pollution in lakes on the Tibetan Plateau [J]. Water Research, 2025,279:123461.

[10] Kwiatkowski C F, Andrews D Q, Birnbaum L S, et al. Scientific basis for managing PFAS as a chemical class [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2020,7(8):532-543.

[11] Xing Z A, Wang G G, Liu S H, et al. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in agricultural soils affected by fluorochemical manufacturing facilities, North China: Occurrence, region-specific distribution, substitution trend and source appointment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,474:134770-134770.

[12] 李永真,孙德智,李 虹,等.长江流域洞庭湖片区典型城市水环境问题解析与治理对策 [J]. 环境工程技术学报, 2023,13(1):19-26.
Li Y Z, Sun D Z, Li H, et al. Analysis and governance countermeasures study of water environment problemsin typical cities around Dongting Lake in the Yangtze River Basin [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023,13(1):19-26.

[13] Liu X H, Lu S Y, Meng W, et al. Occurrence, source, and ecological risk of antibiotics in Dongting Lake, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018,25:11063-11073.

[14] Xu L, Zhang B, Hu Q P, et al. Occurrence and spatio-seasonal distribution of organophosphate tri- and di-esters in surface water from Dongting Lake and their potential biological risk [J]. Environmental Pollution, 2021,282:117031.

[15] Yuan Y, Liu B L, Liu H. Spatial distribution and source identification for heavy metals in surface sediments of East Dongting Lake, China [J]. Scientific Reports, 2022,12(1):7940.

[16] Feng Y, Zheng B H, Jia H F, et al. Influence of social and economic development on water quality in Dongting Lake [J]. Ecological Indicators, 2021,131:108220.

[17] Leng Y F, Xiao H L, Li Z, et al. Occurrence and ecotoxicological risk assessment of perfluoroalkyl substances in water of lakes along the middle reach of Yangtze River, China [J]. Science of the Total Environment, 2021,788:147765.

[18] Luo Y, Jin X W, Zhao J L, et al. Ecological implications and drivers of emerging contaminants in Dongting Lake of Yangtze River Basin, China: A multi-substance risk analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,472:134519.

[19] Chen C E, Yang Y Y, Zhao J L, et al. Legacy and alternative per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the West River and North River, south China: Occurrence, fate, spatio-temporal variations and potential sources [J]. Chemosphere, 2021,283:131301.

[20] 蔡绮思,李星颖,张 芳,等.扩散梯度薄膜探针原位分析全/多氟烷基物质在水-沉积物系统中的分布特征 [J]. 分析化学, 2025,53(2): 300-318.
Cai Q S, Li X Y, Zhang F, et al. In situ analysis of per- and polyfluoroalkyl substances distribution characteristics in water-

sediment system using diffusive gradients in thin films probe [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2025,53(2):300−318.

[21] 杨愿愿,李偲琳,赵建亮,等.超高效液相色谱−串联质谱法同时测定水、沉积物和生物样品中 57 种全/多氟化合物 [J]. 分析化学, 2022, 50(8):1243−1251,1139−1144.
Yang Y Y, Li C L, Zhao J L, et al. Determination of 57 kinds of per− and polyfluoroalkyl substances in water, sediments and biological samples by ultra−high performance liquid chromatography−tandem mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2022,50(8):1243−1251,1139−1144.

[22] Yu L, Liu X D, Hua Z L, et al. Spatial and temporal trends of perfluoroalkyl acids in water bodies: A case study in Taihu Lake, China (2009~2021) [J]. Environmental Pollution, 2022,293:118575.

[23] 李向楠,王凌波,包海花,等.全氟化合物在城镇污水处理厂及其受纳水体的赋存特征 [J/OL]. 环境工程学报, 1−17. https://link.cnki.net/urlid/11.5591.X.20250428.0912.002.
Li X N, Wang L B, Bao H H, et al. Occurrence characteristics of per− and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in municipal wastewater treatment plants and their receivingwaters in a northern city [J/OL]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 1−17. https://link.cnki.net/urlid/11.5591.X.20250428.0912.002.

[24] 黄柳青,王雯冉,张浴暄,等.地表水中全氟及多氟烷基化合物(PFASs)的污染现状研究进展 [J]. 环境化学, 2024,43(3):693−710.
Huang L Q, Wang W R, Zhang Y T, et al. Rsearch progress on the pollution status of per− and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in surface water: A review [J]. Environmental Chemistry, 2024,43(3):693−710.

[25] Hong Y, Ding Q, Yang T T, et al. Per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water systems in the lower Yangtze River: source, fate, and health risk assessment [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2025,47(6):197.

[26] Fu Y, Ji Y Y, Tian Y W, et al. Unveiling priority emerging PFAS in Taihu Lake using integrated nontarget screening, target analysis, and risk characterization [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(42):18980−18991.

[27] 方淑红,李　成,卞玉霞,等.岷江流域全氟化合物的污染特征及排放通量 [J]. 中国环境科学, 2019,39(7):2983−2989.
Fang S H, Li C, Bian Y X, et al. Pollution characteristics and flux of perfluoroalkyl substances in Minjiang River [J]. China Environmental Science, 2019,39(7):2983−2989.

[28] Li Y, Feng X M, Zhou J, et al. Occurrence and source apportionment of novel and legacy poly/perfluoroalkyl substances in Hai River basin in China using receptor models and isomeric fingerprints [J]. Water Research, 2020,168:115145.

[29] Li D Y, Huang M. Industrial greening of the Dongting Lake eco−economic zone [J]. Frontiers of Engineering Management, 2015,2(3): 228−233.

[30] Huang X M, Wang H J, Song X Y, et al. Ecological risks of PFAS in China's surface water: A machine learning approach [J]. Environment International, 2025,196:109290.

[31] Liu H F, Yan H C, Guan M F. Evaluating the effects of topography and land use change on hydrological signatures: a comparative study of two adjacent watersheds [J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2025,29(8):2109−2132.

[32] 尹宇莹,彭高卓,谢意南,等.洞庭湖表层沉积物中营养元素、重金属的污染特征与评价分析 [J]. 环境化学, 2021,40(8):2399−2409.
Yin Y Y, Peng G Z, Xie Y N, et al. racteristics and risk assessment of nutrients and heavy metals pollution in sediments of Dongting Lake [J]. Environmental Chemistry, 2021,40(8):2399−2409.

[33] Donley N, Cox C, Bennett K, et al. Forever pesticides: a growing source of PFAS contamination in the environment [J]. Environmental Health Perspectives, 2024,132(7):075003.

[34] Deng Z H, Dai L Q, Deng B, et al. Evaluation and spatial−temporal evolution of water resources carrying capacity in Dongting Lake Basin [J]. Journal of Water and Climate Change, 2021,12(5):2125−2135.

[35] Zhang X Q, Chen P, Han Y H, et al. Quantitative analysis of self−purification capacity of non−point source pollutants in watersheds based on SWAT model [J]. Ecological Indicators, 2022,143:119425.

[36] Kotthoff M, Müller J, Jürling H, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in consumer products [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015,22:14546−14559.

[37] Ma D H, Zhong H F, Lv J T, et al. Levels, distributions, and sources of legacy and novel per− and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the topsoil of Tianjin, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022,112:71−81.

[38] 黄家浩,吴　玮,黄天寅,等.骆马湖表层水和沉积物中全氟化合物赋存特征、来源及健康风险评估 [J]. 环境科学, 2022,43(7):3562−3574.
Huang J H, Wu W, Huang T Y, et al. Characteristics, sources, and risk assessment of perlyfluoroalkyl substances in surface water and sediment of Luoma Lake [J]. Environmental Science, 2022,43(7):3562−3574.

[39] Peshoria S, Nandini D, Tanwar R, et al. Short−chain and long−chain fluorosurfactants in firefighting foam: a review [J]. Environmental Chemistry Letters, 2020,18:1277−1300.

[40] Feng X M, Chen X, Yang Y, et al. External and internal human exposure to PFOA and HFPOs around a mega fluorochemical industrial park, China: Differences and implications [J]. Environment International, 2021,157:106824.

[41] Shi G H, Cui Q Q, Wang J X, et al. Chronic exposure to 6: 2chlorinated polyfluorinated ether sulfonate acid (F−53B) induced hepatotoxic effects in adult zebrafish and disrupted the PPAR signaling pathway in their offspring [J]. Environmental Pollution, 2019,249:550−559.

[42] 湖南省生态环境厅,湖南省统计局,湖南省农业农村厅.关于发布《湖南省第二次全国污染源普查公报》的公告 [EB/OL]. [2021−10−25]. https://hunan.gov.cn/hnszf/xxgk/tzgg/szbm/202012/t20201228_14086835.html.
Ecology and Environment Department of Hunan, Hunan Provincial Bureau of Statistics, Department of Agriculture and Rural Affairs of Hunan Provice. Announcement on the release of the "Bulletin of the Second National Survey of Pollution Sources in Hunan Province" [EB/OL]. [2021−10−25]. https://hunan.gov.cn/hnszf/xxgk/tzgg/szbm/202012/t20201228_14086835.html.

[43] Li T Y, Chen Y L, Wang Y L, et al. Occurrence, source apportionment and risk assessment of perfluorinated compounds in sediments from the longest river in Asia [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,467:133608.

作者简介：邬颖琪(2001−),女,广西柳州人,中国地质大学(武汉)硕士研究生,主要从事环境地球化学研究.yqwu@cug.edu.cn.