

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

肆秩芳华担使命 踔厉扬帆向未来
——庆祝厦门大学环境学科创立40周年



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年11月

第43卷 第11期
Vol.43 No.11

目次

厦门大学环境学科创立40周年专栏

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战 王佩, 黄欣怡, 曹致纬, 吴朝阳, 吕永龙 (4801)

河口-近海环境新污染物的环境过程、效应与风险 王新红, 于晓璇, 王思权, 殷笑晗, 钱韦旭, 林晓萍, 吴越, 刘畅 (4810)

海水痕量营养盐和金属的分子光谱分析方法研究进展 袁东星, 黄勇明, 王婷 (4822)

环境水体中硫化物的分析方法: 从实验室分析到原位监测 李鹏, 林坤德, 袁东星 (4835)

环境水体中无机砷现场分析方法研究进展 薄光永, 陈钊英, 弓振斌, 马剑 (4845)

海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望: 厦门大学痕量元素平台建设进展 黄勇明, 周宽波, 陈耀瑾, 张楠, 杨俊波, 戴民汉, 曹知勉, 蔡毅华 (4858)

聚乙烯微塑料的微生物降解研究进展 骆苑蓉, 钱义谦, 齐雅楠 (4869)

水稻土中氮素对微生物固砷的扰动及效应机制 王锋, 张静, 周少余, 王鸿辉, 李建, 赵聪媛, 黄鹏, 陈铮 (4876)

中国海洋生态毒理学研究中的毒性测试生物 史天一, 洪海征, 王明华, 谭巧国, 史大林 (4888)

中国油气系统甲烷逸散排放估算 陈春赐, 吕永龙, 贺桂珍 (4905)

2015~2020年厦漳泉地区大气氨排放清单及分布特征 李香, 吴水平, 姜炳祺, 刘怡靖 (4914)

九龙江口微塑料与抗生素抗性基因污染分布特征 程宏, 陈荣 (4924)

厦门湾沙滩沉积物微塑料污染特征 姚蕊, 刘花台, 李永玉, 刘潇雅, 吴海波, 王新红 (4931)

九龙江口-厦门湾海域中溶解态痕量金属的时空分布特征与影响机制 戚柳倩, 岳新利, 钟灏文, 王棋, 王德利, 陈能汪 (4939)

福建省流域-近海溶解氧时空格局与低氧调控机制 杨艾琳, 杨芳, 李少斌, 余其彪, 陈能汪 (4950)

厦门西溪河口沉积物活性磷的分布特征及迁移转化机制 潘峰, 蔡宇, 郭占荣, 王新红 (4961)

改性生物炭固定床对模拟湖水体中 Mn^{2+} 的吸附 赵浩, 叶志隆, 王佳妮, 蔡冠竟 (4971)

基于表面增强拉曼光谱技术的饮用水中痕量恩诺沙星和环丙沙星快速检测 徐婧, 郑红, 卢江龙, 刘国坤 (4982)

紫外驱动高级氧化法降解水体中的磷酸三苯酯 徐子文, 印红玲, 熊远明, 宋娇娇, 谯扬 (4992)

研究报告

2019年秋季海南省4次臭氧污染过程特征及潜在源区分析 符传博, 陈红, 丹利, 徐文帅 (5000)

伊犁河谷夏季 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子浓度特征和形成机制 陈巧, 谷超, 徐涛, 周春华, 张国涛, 赵雪艳, 吴丽萍, 李新琪, 杨文 (5009)

城区与郊区 $PM_{2.5}$ 污染及传输特征差异性 齐鹏, 周颖, 程水源, 白伟超 (5018)

南京北郊 BTEX 特征及健康风险评估 冯悦政, 安俊琳, 张玉欣, 王俊秀 (5030)

我国陆域水体系统表层水中微塑料生态风险评估 孙晓楠, 陈浩, 贾其隆, 朱弈, 马长文, 叶建锋 (5040)

东江流域不同空间尺度景观格局对水质影响分析 陈优良, 邹文敏, 刘星根, 曾金凤, 李丹, 郑汉奕 (5053)

长江与黄河源丰水期地表水中汞的分布特征、赋存形态及来源解析 刘楠涛, 吴飞, 袁巍, 王训, 王定勇 (5064)

青藏高原湖泊水环境特征及水质评价 刘智琦, 潘保柱, 韩语, 李刚, 王韬轶 (5073)

基于水化学与硫同位素的卡林型金矿区岩溶水地球化学特征及控制因素 查学芳, 吴攀, 李学先, 陈世万, 黄家琰, 李清光, 陈思睿 (5084)

丹江口水库真核浮游植物群落分布特征及其与环境因子的关系 贺玉晓, 买思婕, 任玉芬, 李卫国, 赵同谦, 马寅男 (5096)

镉沸石对磷和重金属的吸附与底泥钝化性能 王哲, 朱俊, 李雯, 闫德馨, 董雯, 刘玉玲, 李家科 (5106)

基于宏基因组与宏转录组分析石化废水生物处理系统脱氮功能菌群 章旭, 周佳佳, 周珉, 罗西子, 严新杰, 刘勇弟, 厉巍 (5115)

寒冷地区 IFAS + 磁混凝污水厂菌群结构和抗生素抗性基因分析 杜文琰, 姚俊芹, 马辉英, 胡渊鑫, 张春雷, 陈银广 (5123)

中国旱作农田一氧化氮排放及减排: Meta 分析 田政云, 吴雄伟, 吴媛媛, 魏佳楠, 白鹤, 顾江新 (5131)

硝化抑制剂对我国蔬菜生产产量、氮肥利用率和氧化亚氮减排效应的影响: Meta 分析 刘发波, 马笑, 张芬, 梁涛, 黎亮武, 王军杰, 陈新平, 王孝忠 (5140)

不同施肥措施对热带地区稻菜轮作体系土壤 CH_4 和 N_2O 排放的影响 邵晓辉, 汤水荣, 孟磊, 伍延正, 李金秋, 缙广林 (5149)

不同水分条件下土地利用方式对我国热带地区土壤硝化过程及 NO 和 N_2O 排放的影响 唐瑞杰, 胡煜杰, 赵彩悦, 赵炎, 袁新生, 汤水荣, 伍延正, 孟磊 (5159)

基于文献计量分析的长江经济带农田土壤重金属污染特征 刘孝严, 樊亚男, 刘鹏, 吴秋梅, 胡文友, 田康, 黄标 (5169)

基于 EBK 插值预测和 GDM 模型的襄州区耕地土壤重金属时空分布及来源变化分析 高浩然, 周勇, 刘甲康, 程晓明, 郭嵩, 江衍, 谭恒鑫 (5180)

基于 GIS 对宁夏某铜银矿区周边土壤重金属来源解析 张扣扣, 贺婧, 钟艳霞, 魏琪琪, 陈锋 (5192)

老化作用对生物炭钝化白云鄂博矿区碱性土壤中 Cd^{2+} 的影响 王哲, 程俊丽, 卞园, 郑春丽, 王维大, 姜庆宏 (5205)

磁性氧化铁/桑树杆生物炭的制备及其对砷污染土壤溶解性有机碳和砷形态的影响 芦琳, 颜利玲, 梁美娜, 成官文, 朱宗强, 朱义年, 王敦球 (5214)

牡蛎壳粉和石灰改良酸性水稻土对磷有效性、形态和酶活性的影响 赵丽芳, 黄鹏武, 杨彩迪, 卢升高 (5224)

磷、锌和镉交互作用对小白菜生长和镉累积的影响 帅祖革, 刘汉斌, 崔浩, 魏世强 (5234)

重庆开州区菜地土壤抗生素污染特征及潜在生态环境风险评估 方林发, 叶莘莘, 方标, 范晓霞, 高坤鹏, 李士洋, 陈新平, 肖然 (5244)

基于 InVEST 和 GeoSoS-FLUS 模型的黄河源区碳储量时空变化特征及其对未来不同情景模式的响应 侯建坤, 陈建军, 张凯琪, 周国清, 尤号田, 韩小文 (5253)

黄土丘陵区不同恢复植被类型的固碳特征 许小明, 张晓萍, 何亮, 郭晋伟, 薛帆, 邹亚东, 易海杰, 贺洁, 王浩嘉 (5263)

土壤多功能性对微生物多样性降低的响应 陈桂鲜, 吴传发, 葛体达, 陈剑平, 邓扬悟 (5274)

氮添加对不同坡度退化高寒草甸土壤真菌多样性的影响 苏晓雪, 李希来, 李成一, 孙华方 (5286)

碳减排背景下我国与世界主要能源消费国能源消费结构与模式对比 李辉, 庞博, 朱法华, 孙雪丽, 徐静馨, 王圣 (5294)

中国能源消费碳排放的空间化与时空动态 郝瑞军, 魏伟, 刘春芳, 顾斌斌, 杜海波 (5305)

京津冀及周边地区“2+26”城市结构性调整政策的 CO_2 协同减排效益评估 杨添祺, 王洪昌, 张辰, 朱金伟, 崔宇韬, 谭玉玲, 束楹 (5315)

我国塑料污染防治政策分析与建议 李欢, 朱龙, 沈茜, 贺亚楠, 邓义祥, 安立会 (5326)

《环境科学》征订启事 (4821) 《环境科学》征稿简则 (5213) 信息 (5052, 5191, 5273)

新污染物共排放对生态环境监测和管理的挑战

王佩^{1,2,3}, 黄欣怡³, 曹致纬³, 吴朝阳³, 吕永龙^{1,2,3}

(1. 滨海湿地生态系统教育部重点实验室(厦门大学), 厦门 361102; 2. 福建省海陆界面生态环境重点实验室(厦门大学), 厦门 361102; 3. 厦门大学环境与生态学院, 厦门 361102)

摘要: 从跨学科研究的角度,以氟化工行业为例,探讨了全氟和多氟烷基物质(PFAS)和臭氧层消耗物质(ODS)两大类新污染物的共排放问题.从生产过程上解析两类物质的共生产机制,构建其内在联系;在排放途径上分析其差异性及其交叉过程,剖析在样品采集、前处理和仪器分析方面所需的技术手段和挑战.在生态环境效应方面综合评估了两类污染物在不同介质中产生的生态和人群健康风险、臭氧层破坏和全球暖化效应.进一步拓展利益相关方分析、生命周期分析和质量平衡分析的视角,为新污染物共排放的研究和管理提供建议.

关键词: 共排放; 全氟和多氟烷基物质(PFAS); 臭氧层消耗物质(ODS); 全球变暖; 气候变化

中图分类号: X32 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)11-4801-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.202205344

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management

WANG Pei^{1,2,3}, HUANG Xin-yi³, CAO Zhi-wei³, WU Zhao-yang³, LÜ Yong-long^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Ministry of Education for Coastal and Wetland Ecosystems, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory for Coastal Ecology and Environmental Studies, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 3. College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: Emerging pollutants have drawn global concerns under rapid urbanization and industrialization. However, research has been relatively independent on specific groups of pollutants due to the limitation of the discipline. In this study, from the perspective of interdisciplinary research, taking the fluorocarbon industry as an example, two major categories of emerging pollutants, per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and ozone-depleting substances (ODS), were discussed regarding their co-emission. The co-production mechanism of the two types of pollutants were discussed from the production processes to reveal their internal relationship; their differences and cross-processes in the emission routes were analyzed, as well as the technical approaches and challenges required in sample collection, pretreatment, and instrumental analysis. The eco-environmental effects, including ecological and human health risks, ozone depletion, and global warming effects caused by the two types of pollutants in different media were comprehensively summarized. We also further expanded the perspectives of stakeholder analysis, life cycle analysis, and mass balance analysis to provide suggestions for further research and management of emerging pollutant co-emissions.

Key words: co-emission; per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS); ozone depleting substances (ODS); global warming; climate change

联合国于2015年通过《2030年可持续发展议程》,在17项可持续发展目标(SDGs)中,大多数都与污染防治具有直接或间接的联系,污染防治已成为实现SDGs的重要组成部分.污染物种类和来源众多,使得污染物的共排放和在环境中的共存成为常见的现象.然而对以上现象的研究存在很大的技术难度,已有研究多关注污染物在环境中的共存,以及由此引起的复合污染和复合效应.当涉及到多类物质的共排放问题时,又多以单一介质为主,如电子垃圾回收行业排放到土壤中的重金属、多氯联苯(PCBs)和多溴联苯醚(PBDEs)^[1],养殖业和种植业等排放到水体中的金属离子和有机污染物^[2]等.对于排放特征显著不同,性质差异较大的新污染物的共排放,由于学科限制更强,鲜见报导.本研究即以氟化工排放源为例,探讨全氟和多氟烷基物质(per-and polyfluoroalkyl substances, PFAS)和臭氧层消耗物质(ozone depleting substances, ODS)两类新污染物的共排放问题.

PFAS是一类受到广泛关注的持久性有机污染

物(persistent organic pollutants, POPs),以稳定性极强的C—F键和全氟甲基(CF₃—)或全氟亚甲基(—CF₂—)为特征,具有化学和热稳定性以及疏水和疏油等优异特性,被广泛应用于与表面活性剂和聚合物生产有关的众多行业中^[3~5]. ODS指的是小分子卤素碳化合物,其性质稳定,被释放到大气经对流层到达平流层后,在紫外线作用下分解出游离的卤素原子,通过催化作用消耗臭氧,形成臭氧层空洞,造成到达地表的有害紫外线增加.4种卤素原子中,氟原子(F·)和碘原子(I·)对臭氧的消耗作用较小;溴原子(Br·)的消耗作用最大,但其量较少;氯原子(Cl·)的消耗作用显著且排放量大,受关注度最高. ODS种类众多且应用广泛,主要应用是制冷剂、气溶胶推喷剂、清洗剂、发泡剂和灭火剂等.

收稿日期: 2022-05-31; 修订日期: 2022-07-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(71761147001, 42030707); 中央高校基本科研业务费专项(20720210082)

作者简介: 王佩(1986~),男,博士,副教授,主要研究方向为新污染物的排放源解析、多介质迁移归宿与生态环境健康风险评估, E-mail: peiwan@xmu.edu.cn

PFAS 的研究历史有 20 多年,其生产史可追溯到 20 世纪 50 年代; ODS 的研究始于 20 世纪 70 年代,其生产史则可追溯到 20 世纪 20 年代. 虽然对两类物质中的传统物质都有了管控的实践,但替代物的出现又提出了新的研究课题,并且其概念也在不断演化和更新,因而通常是将这两类物质作为新污染物开展研究. PFAS 和 ODS 物质绝大多数是人工合成的,其生产和排放存在同源性问题^[6]. 然而这两类物质的排放特征显著不同,PFAS 类物质大多属于游泳者 (swimmers) POPs,其排放和环境迁移主要在水体中^[7],排放到大气中的部分也易随干湿沉降到达地表^[8]; 而 ODS 主要排放到大气中,尤其是高空大气. 排放特征的差异进一步带来监测分析方法的显著不同,其生态环境效应也需采取不同的方法进行评估.

PFAS 中的代表性物质受到 2001 年《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(《斯德哥尔摩公约》)(2004 年生效)管控, ODS 类物质则先后受到 1985 年《维也纳公约》和 1987 年《蒙特利尔议定书》(1989 年生效)和其后的 6 个修正案等保护臭氧层行动,以及 1992 年《联合国气候变化框架公约》(1994 年生效)、1997 年《京都议定书》(2005 年生效)和 2015 年《巴黎协议》(2016 年生效)等气候变化行动的管控. 我国相继加入了这些公约,并积极开展履约行动,成效显著. 然而未来的履约行动仍面临诸多不确定性,尤其是排放源的有效辨识和替代物的分析,亟需有效的科学决策支持. 在管理层面上将两类物质进行结合,综合应对卤素碳化合物的毒性效应、臭氧层破坏效应和温室效应等,将使 PFAS 和 ODS 的共排放研究产生一加一大于二的成效,具有

重要的科学意义.

1 新污染物共排放源解析

1.1 共生产过程

目前关于污染物的研究多将生产过程作为黑盒子 (black box) 处理,侧重于污染物经排放进入环境后复杂的迁移过程,进一步聚焦生物富集和人群暴露途径,并评估其生态环境健康风险; 或者仅关注与特定行业相关的特征污染物排放,以估算其排放量. 而对生产过程所包含的生产工艺和产业链开展深入分析,可以揭示不同类型污染物在生产过程中的内在联系.

氟化工的基础原料为萤石 (CaF_2), 通过萤石制备的无水氟化氢 (AHF) 和氢氟酸 (HF), 与甲烷氯化物等反应, 逐步制备成各种小分子的制冷剂、聚合物单体和高分子聚合物^[6]. 如图 1 所示, 三氯甲烷与 HF 反应, 可制备 HCFC-21; HCFC-21 与 HF 反应可制备 HCFC-22 (氟利昂 22)^[9]. HCFC-22 曾是家用电器中使用的核心制冷剂, 但是根据《蒙特利尔议定书》, HCFC-22 将于 2030 年前被逐步淘汰. 然而, HCFC-22 仍是制备其它绿色制冷剂和氟化物的主要原料. 如 HCFC-22 用于制备聚合物单体四氟乙烯 (TFE)^[10], TFE 可用来制备 HFC-125, 其可作为多种绿色制冷剂的混合物, 以取代 HCFC-22 的制冷剂应用^[11]. 以上生产工艺以 ODS 类物质作为产物或副产物为特征. 随着生产工艺的进一步推进, 相关产物和副产物转变为 PFAS 类物质, 如 TFE 通过氟调聚反应用于生产全氟烷基碘, 后者可用于生产全氟羧酸 (PFCAs) 和全氟磺酸 (PFSA) 等. PFCAs 中的代表性物质全氟辛酸 (PFOA) 是由 TFE

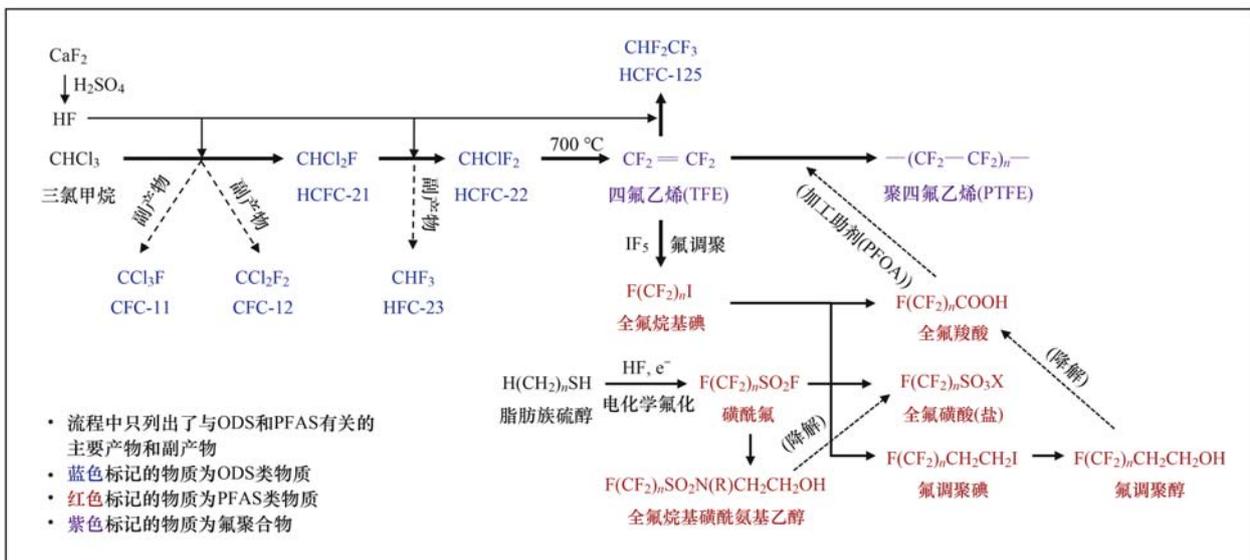


图 1 ODS 和 PFAS 共生产流程示例

Fig. 1 Example of the co-production processes of ODS and PFAS

制备高分子材料聚四氟乙烯(PTFE)的主要加工助剂(乳化剂),并在此过程中产生含高浓度PFOA废水的排放,以及在PTFE产品中的PFOA残留。PFASs还有一个重要的生产流程是通过磺酰氟来制备,后者是脂肪族硫醇通过电化学氟化的工艺获取。通过共生产工艺流程的分析可以看出,ODS和PFAS联系密切,会产生同源性共排放问题。

1.2 共排放途径

虽然存在共生产,然而不同类型的污染物排放特征可能具有显著差异,这与各类物质的理化性质相关。如图2所示,ODS和PFAS物质在碳原子数上存在重叠。ODS及相关的卤代烃物质(HFCs等替代品)通常为小分子物质,其在常温常压下都为气态,因而其排放后主要进入大气环境。而PFAS虽然也包含超短链物质,但即使是只含1个碳原子的三氟甲磺酸(TFMS),在常温常压下也为液态。随着碳链长度增加,熔点有逐渐升高的趋势,这种趋势在同系物中更明显。PFAS物质相比于ODS物质,在分子结构上大多具有一个官能团,如羧基($-\text{COOH}$)和磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)等,这些官能团赋予了PFAS独特的性质,并使其具有一定的水溶性,尤其是易水解为离子态的全氟烷基酸(PFAAs)类物质。这使得PFAS排放后主要进入地表水环境,并随入海河流扩散到海洋^[12]。关于PFAS大气排放的研究多关注其中的挥发性物质,如氟调聚醇类(FTOHs),这些物质易与大气气溶胶或颗粒物结合,从而进行远距离传输,并可降解为PFAAs^[13]。然而在高排放源周边的大气环境中,也可检测到高浓度的PFAAs,并通过干湿沉降进入地表^[8]。因而,PFAS和ODS在大气排放途径上存在交叉。

从产业链的角度,进一步对主要产品的产能/产量开展分析的结果表明,从原材料到中间产品再到终端产品,产能/产量呈现递减的趋势。如2021年我国氟碳化学品[包括氟氯烃(CFCs)、氢氯氟烃(HCFCs)、氢氟烃(HFCs)和氢氟烯烃(HFOs)等]的产能达到 $282\text{万}\cdot\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[14],而PTFE的产能约为 $18.8\text{万}\cdot\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$ ^[15],只有氟碳化学品的6.66%;另以单一生产企业为例,各种制冷剂的产能要明显高于含氟聚合物和精细化学品的产能^[6]。随着产业链向下游延伸,技术门槛逐渐升高,因而生产上游产品的企业数量通常要远多于生产下游产品的企业,而形成较完整的产业链的企业更少,且一般规模较大。制约产业链延伸和完整性的是一些关键产品,如HCFC-22和TFE等。产品和产能信息与排放水平密切相关,是确定特定污染物高排放源的重要依据。

对于同源性共排放问题,狭义上可以理解为单

一排放源产生的多类污染物的共排放,如具备较完整产业链的大型企业;广义上则可理解为整个产业链产生的排放,甚至可扩展到整个生命周期的排放,排放的各个环节更加分散。已有研究表明,新污染物在直接生产环节产生的排放量通常小于其在应用、消费环节和废弃物处置过程中的排放量,如对PFAS类物质中的全氟辛烷磺酸(PFOS)工业源排放的估算^[16],C4~C10PFASs的历史排放估算^[17],C4~C14PFCAs的历史排放估算^[18]等;对于ODS类物质,由于其更易散逸到大气中,在消费环节中的排放更为显著,如汽车空调是制冷剂HFC-134a的主要排放源^[19],室内空调是制冷剂HCFC-22和HFC-410A的主要排放源^[20,21]。虽然从排放量的角度,污染物的直接生产环节所占比重较小,然而其排放浓度通常较高^[22,23],在区域尺度上产生的生态环境效应需引起重点关注。

1.3 概念的界限

不同类型的污染物通常存在明显的界限,然而新污染物的概念在不断演化而使其范围不断扩大。PFAS在2001年首次被科学家关注时是作为一类有机氟化物(FOCs),其特征是非挥发性和较大的相对分子质量^[24]。这种界定使得其后10余年的PFAS相关研究都集中在地表水生态环境,且以全氟化的物质(PFCs)为主。到2011年,由于PFAS被检测和分析的物质越来越多,尤其是与PFCs具有紧密联系的物质却不满足PFCs的定义,Buck等^[25]将PFCs的定义拓展为具有 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 这一结构的所有全氟和多氟类烷基物质(PFASs,现多采用PFAS)。但是该研究关注的是长链PFAS及其替代物和前驱物,使得其后的研究继续将重点放在长链PFAS,并推动了长链全氟羧酸类物质(LC-PFCAs)加入了《斯德哥尔摩公约》拟管控的物质清单。近几年,随着非靶标筛查技术的发展,更多的与PFAS类似的物质被发现,也再次引起了对PFAS概念拓展的需要。在2021年,Wang等^[26]基于经济合作与发展组织(OECD)对全球PFAS的研究,提出任何含有 CF_3- 或 $-\text{CF}_2-$ 基团,且这两种基团未连接H/Cl/Br/I的物质都可被归类为PFAS。基于此概念, CF_4 和 C_2F_6 等与ODS相近的卤代烃物质也可被纳入PFAS的范围内,这使得PFAS和ODS的界限变得模糊,也因此PFAS和ODS共排放的研究具有更急迫的必要性。

实际研究中对这些可被归类于不同类型污染物的物质的不同表述仍可能对共排放的研究造成一些困难。如 CF_4 和 C_2F_6 都是全氟化的卤代烃,在气候变化的研究中被定义为全氟化碳(PFCs);而PFCs又是PFAS旧有的表述,易引起混淆。由于PFCs的

分析方法和生态环境效应与典型 PFAS 显著不同,使得在 PFAS 的研究中对其关注极少. 本研究中共排放的解析为此类物质的综合研究提供了重要的基础.

2 监测与分析的挑战

2.1 监测方法

对于 PFAS 的采样分析,主要难点在于对大气环境的采样,因其需要借助主动式或被动式空气采样器,并搭配吸收材料进行. 两种采样器各有优缺点,如主动式采样器可实现定量采样而获得更准确的污染物浓度数据,且可在较短的时间内吸收足够的污染物在吸附材料上用于分析,但其通常体积较大且需要供电;而被动式采样器对采样速率只能进行估算,在浓度数据准确性上欠佳,但其不需供电,易于部署. 在吸收材料上,聚氨酯泡沫(PUF)和聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚树脂(XAD)主要被用来捕获气态的污染物,而玻璃纤维膜(GFF)和石英纤维膜(QFF)主要被用来捕获颗粒态的污染物^[27,28],然而,吸收材料都是经气流通过的原理来捕获不同形态的污染物,因而存在捕获不完全、形态混合或饱和和吸附的问题,需要研究校正因子以获得更加准确的浓度数据.

与 PFAS 不同,对 ODS 的采样分析以直接采集空气样品为主,包括在线采集、手工采集和走航采集等. 在线采集主要依托近地表观测站,并形成观测网络,目前全球主要的 ODS 和温室气体观测网络有先进全球大气气体实验国际联盟(AGAGE)和美国国家海洋和大气管理局(NOAA)^[29]. 观测站建设成本高,维护难度大,因而在覆盖度上难以普及,如 AGAGE 在全球只有 10 个基础和 3 个附属站,在我国只有 1 个子站. 开展区域性研究需手工采集样品,样品采集容器以苏玛罐为主,并尽量远离地表以获得扩散度更好的气团^[30]. 由于苏玛罐成本高,运输、储存和预处理难度大,限制了其推广使用,因而有必要评估和优化采样袋以获得低成本且操作便捷的 ODS 手工样品采集方法. ODS 物质可经对流层进入平流层,对其高空监测也是必不可少的. 虽然可以通过在高山山顶设置样点的方式来监测高空大气,然而更有效的方式是通过航空器进行高空走航采样,以使样点更加连续和均匀^[31]. 这种方法也存在操作难度大、成本高的问题,对区域性研究可开发小型无人机采样系统作为近地表监测和高空监测的必要补充,尤其是应用于针对排放源的监测. 更高空的 ODS 监测需借助卫星遥感技术,但目前只有一颗在轨卫星可实现此功能,为加拿大 SCIASAT-1 卫

星,搭载 ACE-FTS 监测器^[32-34]. 该技术采用掩星观测方式,可对全球从 10 ~ 120 km 高层内的多种大气成分的垂直分布进行反演.

通过以上分析可以看出,对 PFAS 和 ODS 的监测可以在近地表大气环境中产生交叉,尤其是针对排放源的研究,可以同时开展排放源周边空气样品的采集来分析这两类新污染物. 即使在采样技术上存在差异,但这种研究是可行的,同时进行采样分析可为更好的理解 PFAS 和 ODS 的共排放强度和迁移扩散机制提供重要的数据支撑.

2.2 分析方法

目前绝大多数样品的 PFAS 分析都需经过萃取、浓缩和净化后,使用液相色谱-质谱联用仪(LC-MS/MS)进行定性和定量分析. 虽然对于中性 PFAS 物质,也可使用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS/MS)进行分析,然而 LC-MS/MS 仍然是更优的选择^[35]. ODS 则需对气体样品进行冷阱浓缩以获得更好的痕量检出结果,使用 GC-MS/MS 进行定性和定量分析. 虽然预处理步骤相比 PFAS 少,但是 ODS 分析对预浓缩的要求较高,尤其是应用于在线观测的预浓缩系统,技术难度大,难以普及.

作为污染物大类,PFAS 和 ODS 包含的具体物质都非常多,已知的 PFAS 物质有几千种^[4],而在实际分析中,基本都以 17 种 PFAAs 为主,尤其是 PFOS 和 PFOA,并拓展到其前驱物、同分异构体和替代物质. 虽然有研究者建议将 PFAS 分组进行研究^[36],但即使是同组内的物质,其持久性、毒性和远距离传输(PBT)的特点都存在较大差异.《蒙特利尔议定书》经多轮修正案,到最新的《基加利修正案》,累积添加到管控清单中的 ODS 物质已有 100 多种,新的替代物也不断被发现. 对新物质的分析通常借助高分辨率质谱(HRMS)进行非靶标筛查^[37],同时也需对传统的物质进行追踪,以揭示偷排行为和库存释放对污染物管控带来的破坏^[38]. 总之,辨识危害大的污染物,并结合其排放量和环境暴露水平开展重点研究是有必要的,在此过程中需要对重点物质及时进行更新^[39].

3 生态环境效应与评价

PFAS 经排放后,在近地表多介质环境中具有复杂的迁移归趋过程^[40,41],并可在生物体内富集. 其危害是基于对生物体的直接的毒性效应,产生生态风险和健康风险. 已有对 PFAS 中代表性物质的生态毒理学研究,其又以水生生物为主. 例如在 USEPA ECOTOX 知识库(<https://cfpub.epa.gov/ecotox/search.cfm>)中,以 PFOS(CAS#: 1763-23-1)

为目标物检索,获得1 545条水生生物结果和314条陆生生物结果,以PFOA(CAS#:335-67-1)为目标物检索,获得3 111条水生生物结果和1 371条陆生生物结果.以上毒理学研究揭示了从基因、细胞和组织到个体的不同层次的毒性,进一步对生物的代谢、内分泌、免疫、发育和生殖等功能产生一系列不利效应.同时,PFAS也可经多种暴露途径(饮用水、食物和呼吸摄入等)对人体健康产生直接影响.毒理学研究结合流行病学研究的结果表明,PFAS可对人体免疫、代谢和生殖系统造成危害,并导致血脂异常、肝脏损伤和癌症等疾病^[42,43].PFAS已成为受关注度最高的新污染物之一.

PFAS的毒性效应使得其评价方法以风险评估为主,而且由于PFOA曾导致严重的环境污染事故,风险评估又以人群健康风险评估为主.目前有多个国家和地区制定了主要PFAS物质在饮用水中的健康标准值和日耐受摄入量(TDI)指导值^[44],以加强对PFAS排放的监管.PFAS的生态风险评价标准值的研究和制定相对滞后,然而也在逐步引起重视^[39].

ODS产生的生态环境效应大多是间接的,因为ODS类物质通常毒性较小,且排放到大气里快速扩散而浓度较低.对ODS的评价方法是对各种物质进行臭氧层破坏潜势(ODP)和全球暖化潜势(GWP)的计算,进一步评估特定物质减排所带来的生态环境效益^[45-46].由于保护臭氧层行动对ODS物质有明确的限制,其实施以来取得的成效也是非常显著的.据UNEP估算,履行《蒙特利尔议定书》及其修正案对臭氧层的恢复行动,每年可预防多达200万例皮肤癌,并避免了全球数百万例白内障病例^[47].已有研究表明,南极上空的臭氧层空洞正在消失^[48],并有望在2030年完全修复^[49].在这一令人振奋的消息背后,却隐藏着另一个重大环境问题.虽然受管控的CFCs被逐步淘汰,其替代品HCFCs也将被全面禁止,然而新替代品HFCs在近年来大量生产与应用.HFCs的结构中不再含有臭氧消耗作用大的Cl·和Br·,而以臭氧消耗作用小的F·为主,其ODP基本为0,但GWP则要高于传统的CFCs和HCFCs^[50].仅含有F·一种卤素的HFCs也与PFAS更加相近,部分HFCs(如HFC-134a)的降解产物是三氟乙酸(TFA),近年来已受到PFAS相关研究的关注.TFA在大气中的水汽中形成,通过干湿沉降进入地表,由于易溶于水,会抑制水生植物的生长^[51],这使得PFAS和ODS的生态环境效应上产生交叉.

气候变化行动虽然将HFCs和PFCs等纳入其中,但在实际操作中,更多以CO₂、CH₄和N₂O等为

主,如“碳中和”和“碳达峰”的概念,聚焦CO₂的排放控制.这是因为ODS物质本身的排放量水平较低,例如在2019年,我国主要的ODS物质年排放量只有10³~10⁴t的量级^[30],而同期的CO₂年排放量则达到百亿t.但是当把这些ODS物质按其GWP换算成CO₂当量,其年排放量则可达上亿t.此外,某些大分子物质虽被归类于PFAS,但其产生的生态环境效应却与典型的PFAS不同,如全氟三丁胺(PFTBA,图2),其GWP是CO₂的7 100倍.因此,ODS和PFAS共排放的研究可以将毒性、臭氧层破坏效应和全球暖化效应进行综合考量,避免因聚焦某一类物质的特性而忽视了某种重要的生态环境效应.

4 管理与展望

PFAS和ODS的共排放问题是氟化工行业所产生的生态环境效应中最突出的问题之一,突破学科限制将为这两类新污染物的有效管理提供新的契机.然而在监测和管理实践中仍存在一些易被忽视的科学问题,因而在未来的研究中还应拓展以下视角.

(1)利益相关方分析.ODS和PFAS虽然给生态环境保护带来了严峻的挑战,但从其应用上来讲又是社会经济发展不可或缺的化学品^[5].因此相关管控法规通常会给特定产品和应用一定时限的豁免期以助其开发更加环保的替代品.然而正如CFCs的替代品HCFCs和HFCs等在减少臭氧层破坏作用的同时却增加了温室效应,对替代品从综合生态环境效应的角度进行追踪研究是有必要的,这个过程需要科学家除了关注污染物的排放和环境迁移,也要与追踪相关产业和行业的新产品信息;此外,对已受到管控的物质也需继续研究,以追踪长时间尺度的减排效果^[52].在公众层面,对产品环保和安全性的认知以及选择使用也会在一定程度上促进行业做出反应,并在极端情况(如污染事故)下促使更广泛和快速的对特定污染物的关注^[53].在政府层面,在规范和促进相关产业发展的同时,保障生态系统健康和人群健康,以及应对臭氧层破坏和气候变化等全球环境问题,是实现可持续发展目标的重要途径.良好的管理政策需要行业和科学家提供足够的信息,并增加公众参与,以提高科学决策水平^[54].

(2)生命周期分析.目前对生命周期分析多聚焦过程和归趋,而缺乏对源头的进一步分析.而通过本研究中对生产过程的解析,可以揭示多类新污染物的共排放机制,更准确地反映特定企业污染物排

放的综合特征,为系统研究新污染物共排放对生态环境和人群健康带来的胁迫效应提供重要基础. 本研究重点关注了 PFAS 和 ODS 两类新污染物,而如果将生产链条再向上延伸,还可以追溯到萤石的开采活动,矿产资源开发的生态环境效应也十分显著,如地表破坏、洗矿和选矿过程中的污染物排放对地表水和地下水的污染等,氟化工产业也可能与萤石矿场就近共同开发,在局地产生新的多类污染物共排放问题. 将更多的产业链条纳入分析可以更完善地分析整个行业带来的污染问题,促进更加全面的管理决策.

(3) 质量平衡分析. 虽然在 PFAS 和 ODS 两大类物质里都有重点分析的具体物质,但新物质的辨识一直是其各自学科的研究难点. 即使通过非靶标筛查等技术辨识出的新物质,还面临着标准品制备、有效提取和仪器分析方法优化等难题,难以快速普及,从而产生研究的滞后效应. 为应对替代物的发展对实验分析带来的挑战,现阶段有必要针对污染物的混合物拓展质量平衡的分析方法,从总元素、有机态和无机态、可提取态和不可提取态到具体分析物质等多层次开展排放量和排放浓度分析^[55,56],作为对具体物质分析和新物质筛查的重要补充,以获得污染排放的整体态势.

5 结论

(1) PFAS 和 ODS 都是目前受到国际社会高度关注和国际公约管控的污染物,然而由于学科限制使得科学界对其的研究通常是分别进行的. 这种学科限制主要受限于以下两个因素:① 性质不同,由此引起的监测和分析方法不同;② 生态环境效应不同,由此引起评价和管理方面的差异.

(2) 通过本研究的系统分析,可以从以下方面因应 PFAS 和 ODS 共排放研究所面临的挑战:① 在生产工艺上两类污染物密切相关,因而具备较完整产业链的大型氟化工企业或氟化工园区会成为典型的共排放点源,虽然污染物浓度会随与排放源距离的增加产生明显的衰减效应,然而这种点源排放仍然可以在区域尺度上形成一个排放热点而引起广泛关注. 在监测工作中可针对污染源周边近地表大气环境同时采集空气样品对两类污染物分别分析;② 随着新污染物概念的演化,一些被新纳入的物质(如 CF_4 和 C_2F_6 等)可为跨学科研究提供桥梁和纽带,并有助于厘清在概念上的混淆,通过对具体物质的关注拓展到对大类物质的关注;③ ODS 的新替代物 HFCs 仅含有氟一种卤素,与 PFAS 更加接近,并且 HFCs 可降解为 PFAS 中的物质,进一步将两类

污染物联系在一起;④ 生态环境效应既要关注直接效应,也要关注间接效应,将两类污染物相结合进行研究可以更完善地评估整个氟化工行业对生态环境的影响.

参考文献:

- [1] Liu J, He X X, Lin X R, *et al.* Ecological effects of combined pollution associated with e-waste recycling on the composition and diversity of soil microbial communities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(11): 6438-6447.
- [2] 关小红, 谢嫔. 环境中金属离子与有机污染物复合污染研究进展[J]. *土木与环境工程学报(中英文)*, 2019, **41**(1): 120-128.
Guan X H, Xie P. Literature review of combined pollution of metal ions and organic pollutants [J]. *Journal of Civil and Environmental Engineering*, 2019, **41**(1): 120-128.
- [3] Kissa E. Fluorinated surfactants and repellents (2nd edition revised and expanded) (Surfactant science series 97)[M]. New York (NY): Marcel Dekker, 2001.
- [4] Prevedouros K, Cousins I T, Buck R C, *et al.* Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, **40**(1): 32-44.
- [5] FluoroCouncil. Fluorotechnology makes important products for vital industries possible [EB/OL]. <https://www.americanchemistry.com/chemistry-in-america/chemistries/fluorotechnology-per-and-polyfluoroalkyl-substances-pfas/>, 2022-05-31.
- [6] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Occurrence and transport of 17 perfluoroalkyl acids in 12 coastal rivers in south Bohai coastal region of China with concentrated fluoropolymer facilities [J]. *Environmental Pollution*, 2014, **190**: 115-122.
- [7] Lohmann R, Breivik K, Dachs J, *et al.* Global fate of POPs: current and future research directions [J]. *Environmental Pollution*, 2007, **150**(1): 150-165.
- [8] Wang P, Zhang M, Li Q F, *et al.* Atmospheric diffusion of perfluoroalkyl acids emitted from fluorochemical industry and its associated health risks [J]. *Environment International*, 2021, **146**, doi: 10.1016/j.envint.2020.106247.
- [9] 赵鸿林. 氟烃的生产工艺[J]. *化工技术经济*, 1995, (5): 56-57.
- [10] 章耀. 氟致冷剂 HCFC-22 生产工艺及设备的探讨[J]. *浙江化工*, 1990, **21**(2): 35-39.
- [11] 吴强. HFC-125/HCFC-124 合成工艺研究及产业化[D]. 杭州: 浙江大学, 2014. 4-9.
Wu Q. Study on the synthetic technology of HFC-125/HCFC-124 and its industrialization [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004. 4-9.
- [12] Muir D, Miaz L T. Spatial and temporal trends of perfluoroalkyl substances in global ocean and coastal waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(14): 9527-9537.
- [13] Wang Z, Xie Z Y, Möller A, *et al.* Atmospheric concentrations and gas/particle partitioning of neutral poly-and perfluoroalkyl substances in northern German coast [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **95**: 207-213.
- [14] 中国氟硅有机材料工业协会. 中国氟碳化学品发展综述(节选)[EB/OL]. <https://sif.org.cn/article/689>, 2022-05-17.
- [15] 中国氟硅有机材料工业协会. 盘点 2021 年全球聚四氟乙烯树脂 (PTFE) 产能知多少? [EB/OL]. <https://sif.org.cn/article/419>, 2022-05-17.
- [16] Xie S W, Wang T Y, Liu S J, *et al.* Industrial source

- identification and emission estimation of perfluorooctane sulfonate in China[J]. *Environment International*, 2013, **52**: 1-8.
- [17] Boucher J M, Cousins I T, Scheringer M, *et al.* Toward a comprehensive global emission inventory of C₄-C₁₀ perfluoroalkanesulfonic acids (PFASs) and related precursors: focus on the life cycle of C₆-and C₁₀-based products [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, **6**(1): 1-7.
- [18] Wang Z Y, Cousins I T, Scheringer M, *et al.* Global emission inventories for C₄-C₁₄ perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources[J]. *Environment International*, 2014, **70**: 62-75.
- [19] Su S S, Fang X K, Li L, *et al.* HFC-134a emissions from mobile air conditioning in China from 1995 to 2030 [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **102**: 122-129.
- [20] Wang Z Y, Fang X K, Li L, *et al.* Historical and projected emissions of HCFC-22 and HFC-410A from China's room air conditioning sector [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, **132**: 30-35.
- [21] Liu L S, Dou Y W, Yao B, *et al.* Historical and projected HFC-410A emission from room air conditioning sector in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, **212**: 194-200.
- [22] Wang P, Lu Y L, Wang T Y, *et al.* Shifts in production of perfluoroalkyl acids affect emissions and concentrations in the environment of the Xiaoqing River Basin, China [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, **307**: 55-63.
- [23] Oliaei F, Kriens D, Weber R, *et al.* PFOS and PFC releases and associated pollution from a PFC production plant in Minnesota (USA) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, **20**(4): 1977-1992.
- [24] Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, **35**(7): 1339-1342.
- [25] 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.
- [26] Wang Z Y, Buser A M, Cousins I T, *et al.* A new OECD definition for per-and polyfluoroalkyl substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, **55**(23): 15575-15578.
- [27] Melymuk L, Bohlin P, Sutka O, *et al.* Current challenges in air sampling of semivolatile organic contaminants: sampling artifacts and their influence on data comparability [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(24): 14077-14091.
- [28] Hung H, Katsoyiannis A A, Brorstrom-Lunden E, *et al.* Temporal trends of persistent organic pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) [J]. *Environmental Pollution*, 2016, **217**: 52-61.
- [29] Weiss R F, Ravishankara A R, Newman P A. Huge gaps in detection networks plague emissions monitoring [J]. *Nature*, 2021, **595**(7868): 491-493.
- [30] Yi L Y, Wu J, An M D, *et al.* The atmospheric concentrations and emissions of major halocarbons in China during 2009-2019 [J]. *Environmental Pollution*, 2021, **284**, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117190.
- [31] Adcock K E, Fraser P J, Hall B D, *et al.* Aircraft-based observations of ozone-depleting substances in the upper troposphere and lower stratosphere in and above the Asian summer monsoon [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2021, **126**(1), doi: 10.1029/2020JD033137.
- [32] Dodangogode R, Bernath P F, Boone C D, *et al.* The first remote-sensing measurements of HFC-32 in the Earth's atmosphere by the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS) [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2021, **272**, doi: 10.1016/j.jqsrt.2021.107804.
- [33] Wang H M, Li X Y, Xu J, *et al.* Assessment of retrieved N₂O, NO₂, and HF profiles from the atmospheric infrared ultraspectral sounder based on simulated spectra [J]. *Sensors*, 2018, **18**(7), doi: 10.3390/s18072209.
- [34] 曹西凤, 李小英, 罗琪, 等. 星载红外高光谱传感器温度廓线反演综述 [J]. *遥感学报*, 2021, **25**(2): 577-598.
- Cao X F, Li X Y, Luo Q, *et al.* Review of temperature profile inversion of satellite-borne infrared hyperspectral sensors [J]. *National Remote Sensing Bulletin*, 2021, **25**(2): 577-598.
- [35] Ayala-Cabrera J F, Moyano E, Santos F J. Gas chromatography and liquid chromatography coupled to mass spectrometry for the determination of fluorotelomer olefins, fluorotelomer alcohols, perfluoroalkyl sulfonamides and sulfonamido-ethanols in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, **1609**, doi: 10.1016/j.chroma.2019.460463.
- [36] Ritscher A, Wang Z Y, Scheringer M, *et al.* Zurich statement on future actions on per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2018, **126**(8), doi: 10.1289/EHP4158.
- [37] Lim X. The fluorine detectives [J]. *Nature*, 2019, **566**(7742): 26-29.
- [38] Stanley K M, Say D, Muhle J, *et al.* Increase in global emissions of HFC-23 despite near-total expected reductions [J]. *Nature Communications*, 2020, **11**(1), doi: 10.1038/s41467-019-13899-4.
- [39] USEPA. EPA Actions to Address PFAS [EB/OL]. <https://www.epa.gov/pfas/epa-actions-address-pfas>, 2022-06-15.
- [40] Liu W X, Wu J Y, He W, *et al.* A review on perfluoroalkyl acids studies: environmental behaviors, toxic effects, and ecological and health risks [J]. *Ecosystem Health and Sustainability*, 2019, **5**(1): 1-19.
- [41] Armitage J M, MacLeod M, Cousins I T. Comparative assessment of the global fate and transport pathways of long-chain perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and perfluorocarboxylates (PFCs) emitted from direct sources [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(15): 5830-5836.
- [42] Sunderland E M, Hu X C, Dassuncao C, *et al.* A review of the pathways of human exposure to poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects [J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2019, **29**(2): 131-147.
- [43] Costello E, Rock S, Stratakis N, *et al.* Exposure to per-and polyfluoroalkyl substances and markers of liver injury: a systematic review and meta-analysis [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2022, **130**(4), doi: 10.1289/EHP10092.
- [44] Wang P, Lu Y L, Su H Q, *et al.* Managing health risks of perfluoroalkyl acids in aquatic food from a river-estuary-sea environment affected by fluorochemical industry [J]. *Environment International*, 2020, **138**, doi: 10.1016/j.envint.2020.105621.
- [45] 张兆阳, 方雪坤, 别鹏举, 等. 中国控制HFCs排放对减缓气候变化的贡献分析 [J]. *环境保护*, 2017, **45**(7): 65-67.
- Zhang Z Y, Fang X K, Bie P J, *et al.* Contribution analysis of China's HFCs regulation to climate change mitigation [J].

- Environmental Protection, 2017, **45**(7): 65-67.
- [46] Fang X K, Ravishankara A R, Velders G J M, *et al.* Changes in emissions of ozone-depleting substances from China due to implementation of the Montreal Protocol [J]. Environmental Science & Technology, 2018, **52**(19): 11359-11366.
- [47] UNEP. SDG3: good health and well being[EB/OL]. <https://ozone.unep.org/sdg3>, 2022-05-31.
- [48] Solomon S, Ivy D J, Kinnison D, *et al.* Emergence of healing in the Antarctic ozone layer[J]. Science, 2016, **353**(6296): 269-274.
- [49] UN News. Ozone on track to heal completely in our lifetime, UN environment agency declares on World Day[EB/OL]. <https://news.un.org/en/story/2019/09/1046452>, 2022-05-17.
- [50] UNEP. About montreal protocol[EB/OL]. <https://www.unep.org/ozonaction/who-we-are/about-montreal-protocol>, 2022-05-31.
- [51] Wilson S R, Madronich S, Longstreth J D, *et al.* Interactive effects of changing stratospheric ozone and climate on tropospheric composition and air quality, and the consequences for human and ecosystem health[J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2019, **18**(3): 775-803.
- [52] Rigby M, Park S, Saito T, *et al.* Increase in CFC-11 emissions from eastern China based on atmospheric observations [J]. Nature, 2019, **569**(7757): 546-550.
- [53] Barry V, Winqvist A, Steenland K. Perfluorooctanoic acid (PFOA) exposures and incident cancers among adults living near a chemical plant[J]. Environmental Health Perspectives, 2013, **121**(11-12): 1313-1318.
- [54] Wang P, Lu Y L. Emerging contaminants and pollutants of concern[A]. In: Ferrier R, Jenkins A (Eds.). Handbook of Catchment Management 2e (2nd ed.) [M]. UK: John Wiley & Sons Ltd., 2021.
- [55] Wang P, Wang T Y, Giesy J P, *et al.* Perfluorinated compounds in soils from Liaodong Bay with concentrated fluorine industry parks in China[J]. Chemosphere, 2013, **91**(6): 751-757.
- [56] Miyake Y, Yamashita N, Rostkowski P, *et al.* Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water [J]. Journal of Chromatography A, 2007, **1143**(1-2): 98-104.



CONTENTS

Challenges Regarding the Co-emission of Emerging Pollutants to Eco-environmental Monitoring and Management	WANG Pei, HUANG Xin-yi, CAO Zhi-wei, <i>et al.</i> (4801)
Environmental Process, Effects and Risks of Emerging Contaminants in the Estuary-Coastal Environment	WANG Xin-hong, YU Xiao-xuan, WANG Si-quan, <i>et al.</i> (4810)
Research Progress of Analytical Methods with Molecular Spectroscopy for Determination of Trace Nutrients and Metals in Seawaters	YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, WANG Ting (4822)
Research Progress on the Determination of Sulfide in Natural Waters: From Laboratory Analysis to In-Situ Monitoring	LI Peng, LIN Kun-de, YUAN Dong-xing (4835)
Advances in On-site Analytical Methods for Inorganic Arsenic in Environmental Water	BO Guang-yong, CHEN Zhao-ying, GONG Zhen-bin, <i>et al.</i> (4845)
Advances and Prospect of Sampling Techniques and Analytical Methods for Trace Elements in the Ocean; Progress of Trace Element Platform Construction in Xiamen University HUANG Yong-ming, ZHOU Kuan-bo, CHEN Yao-jin, <i>et al.</i> (4858)
Biodegradation of Polyethylene Microplastic: A Review LUO Yuan-rong, QIAN Yi-qian, QI Ya-nan (4869)
Mechanism and Environmental Effect on Nitrogen Addition to Microbial Process of Arsenic Immobilization in Flooding Paddy Soils	WANG Feng, ZHANG Jing, ZHOU Shao-yu, <i>et al.</i> (4876)
Toxicity Testing Organisms for Marine Ecotoxicological Research in China	SHI Tian-yi, HONG Hai-zheng, WANG Ming-hua, <i>et al.</i> (4888)
Estimating Methane Fugitive Emissions from Oil and Natural Gas Systems in China	CHEN Chun-ci, LÜ Yong-long, HE Gui-zhen (4905)
Atmospheric NH ₃ Emission Inventory and Its Tempo-spatial Changes in Xiamen-Zhangzhou-Quanzhou Region from 2015 to 2020	LI Xiang, WU Shui-ping, JIANG Bing-qi, <i>et al.</i> (4914)
Distribution of Microplastic and Antibiotic Resistance Gene Pollution in Jiulong River Estuary CHENG Hong, CHEN Rong (4924)
Pollution Characteristics of Microplastics in Sediments of Xiamen Bay Beach YAO Rui, LIU Hua-tai, LI Yong-yu, <i>et al.</i> (4931)
Spatial and Temporal Distribution and Influencing Factors of Dissolved Trace Metals in Jiulong River Estuary and Xiamen Bay QI Liu-qian, YUE Xin-li, ZHONG Hao-wen, <i>et al.</i> (4939)
Spatiotemporal Characteristics of Dissolved Oxygen and Control Mechanism of Hypoxia (Low Oxygen) in the Watershed-Coastal System in Fujian Province YANG Ai-lin, YANG Fang, LI Shao-bin, <i>et al.</i> (4950)
Distribution, Migration, and Transformation Mechanism of Labile Phosphorus in Sediments of Xixi River Estuary, Xiamen PAN Feng, CAI Yu, GUO Zhan-rong, <i>et al.</i> (4961)
Adsorption of Mn ²⁺ by Modified Biochar Fixed Bed in Simulated Lakes and Reservoir Waters ZHAO Jie, YE Zhi-long, WANG Jia-ni, <i>et al.</i> (4971)
Rapid Detection of Trace Enrofloxacin and Ciprofloxacin in Drinking Water by SERS XU Jing, ZHENG Hong, LU Jiang-long, <i>et al.</i> (4982)
Degradation of Triphenyl Phosphate in Water by UV-driven Advanced Oxidation Processes XU Zi-wen, YIN Hong-ling, XIONG Yuan-ming, <i>et al.</i> (4992)
Characteristics and Potential Sources of Four Ozone Pollution Processes in Hainan Province in Autumn of 2019 FU Chuan-bo, CHEN Hong, DAN Li, <i>et al.</i> (5000)
Characterization and Formation Mechanism of Water-soluble Inorganic Ions in PM _{2.5} and PM ₁₀ in Summer in the Urban Agglomeration of the Ili River Valley CHEN Qiao, GU Chao, XU Tao, <i>et al.</i> (5009)
Difference in PM _{2.5} Pollution and Transport Characteristics Between Urban and Suburban Areas QI Peng, ZHOU Ying, CHENG Shui-yuan, <i>et al.</i> (5018)
Characteristics and Health Risk Assessment of BTEX in the Northern Suburbs of Nanjing FENG Yue-zheng, AN Jun-lin, ZHANG Yu-xin, <i>et al.</i> (5030)
Ecological Risk Assessment of Microplastics Occurring in Surface Water of Terrestrial Water Systems across China SUN Xiao-nan, CHEN Hao, JIA Qi-long, <i>et al.</i> (5040)
Scale Effects of Landscape Pattern on Water Quality in Dongjiang River Source Watershed CHEN You-liang, ZOU Wen-min, LIU Xing-gen, <i>et al.</i> (5053)
Mercury Speciation, Distribution, and Potential Sources in Surface Waters of the Yangtze and Yellow River Source Basins of Tibetan Plateau During Wet Season LIU Nan-tao, WU Fei, YUAN Wei, <i>et al.</i> (5064)
Water Environmental Characteristics and Water Quality Assessment of Lakes in Tibetan Plateau LIU Zhi-qi, PAN Bao-zhu, HAN Xu, <i>et al.</i> (5073)
Karst Hydrogeochemical Characteristics and Controlling Factors of Carlin-type Gold Mining Area Based on Hydrochemistry and Sulfur Isotope ZHA Xue-fang, WU Pan, LI Xue-xian, <i>et al.</i> (5084)
Characteristics of Eukaryotic Phytoplankton Community Structure and Its Relationship with Environmental Factors in Danjiangkou Reservoir HE Yu-xiao, MAI Si-jie, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (5096)
Adsorption of Phosphate and Heavy Metals by Lanthanum Modified Zeolite and Its Performance in Sediment Inactivation WANG Zhe, ZHU Jun, LI Wen, <i>et al.</i> (5106)
Metagenomic and Metatranscriptomic Analysis of Nitrogen Removal Functional Microbial Community of Petrochemical Wastewater Biological Treatment Systems ZHANG Xu, ZHOU Jia-jia, ZHOU Min, <i>et al.</i> (5115)
Bacterial Community Structure and Antibiotic Resistance Gene Changes in IFAS + Magnetic Coagulation Process Wastewater Treatment Plant in Cold Regions DU Wen-yan, YAO Jun-qin, MA Hui-ying, <i>et al.</i> (5123)
Nitric Oxide Emissions from Chinese Upland Cropping Systems and Mitigation Strategies: A Meta-analysis TIAN Zheng-yun, WU Xiong-wei, WU Yuan-yuan, <i>et al.</i> (5131)
Impact of Nitrification Inhibitors on Vegetable Production Yield, Nitrogen Fertilizer Use Efficiency and Nitrous Oxide Emission Reduction in China: Meta Analysis LIU Fa-bo, MA Xiao, ZHANG Fen, <i>et al.</i> (5140)
Effect of Different Fertilization Treatments on Methane and Nitrous Oxide Emissions from Rice-Vegetable Rotation in a Tropical Region, China SHAO Xiao-hui, TANG Shui-rong, MENG Lei, <i>et al.</i> (5149)
Effects of Land-use Conversion on Soil Nitrification and NO & N ₂ O Emissions in Tropical China Under Different Moisture Conditions TANG Rui-jie, HU Yu-jie, ZHAO Cai-yue, <i>et al.</i> (5159)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of the Yangtze River Economic Belt Based on Bibliometric Analysis LIU Xiao-yan, FAN Ya-nan, LIU Peng, <i>et al.</i> (5169)
Spatial and Temporal Distribution and Source Variation of Heavy Metals in Cultivated Land Soil of Xiangzhou District Based on EBK Interpolation Prediction and GDM Model GAO Hao-ran, ZHOU Yong, LIU Jia-kang, <i>et al.</i> (5180)
Identification of Soil Heavy Metal Sources Around a Copper-silver Mining Area in Ningxia Based on GIS ZHANG Kou-kou, HE Jing, ZHONG Yan-xia, <i>et al.</i> (5192)
Effect of Aging on Stabilization of Cd ²⁺ Through Biochar Use in Alkaline Soil of Bayan Obo Mining Area WANG Zhe, CHENG Jun-li, BIAN Yuan, <i>et al.</i> (5205)
Preparation of Magnetic Iron Oxide/Mulberry Stem Biochar and Its Effects on Dissolved Organic Carbon and Arsenic Speciation in Arsenic-Contaminated Soils LU Lin, YAN Li-ling, LIANG Mei-na, <i>et al.</i> (5214)
Effects of Oyster Shell Powder and Lime on Availability and Forms of Phosphorus and Enzyme Activity in Acidic Paddy Soil ZHAO Li-fang, HUANG Peng-wu, YANG Cai-di, <i>et al.</i> (5224)
Effects of Interaction of Zinc and Cadmium on Growth and Cadmium Accumulation of <i>Brassica campestris</i> L. SHUAI Zu-ping, LIU Han-yi, CUI Hao, <i>et al.</i> (5234)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Vegetable Field in Kaizhou, Chongqing FANG Lin-fa, YE Ping-ping, FANG Biao, <i>et al.</i> (5244)
Temporal and Spatial Variation Characteristics of Carbon Storage in the Source Region of the Yellow River Based on InVEST and GeoSoS-FLUS Models and Its Response to Different Future Scenarios HOU Jian-kun, CHEN Jian-jun, ZHANG Kai-qi, <i>et al.</i> (5253)
Carbon Sequestration Characteristics of Different Restored Vegetation Types in Loess Hilly Region XU Xiao-ming, ZHANG Xiao-ping, HE Liang, <i>et al.</i> (5263)
Response of Soil Multifunctionality to Reduced Microbial Diversity CHEN Gui-xian, WU Chuan-fa, GE Ti-da, <i>et al.</i> (5274)
Effect of Nitrogen Addition on Soil Fungal Diversity in a Degraded Alpine Meadow at Different Slopes SU Xiao-xue, LI Xi-lai, LI Cheng-yi, <i>et al.</i> (5286)
Comparative Energy Consumption Structure and Mode between China and Major Energy-Consuming Countries Under the Background of Carbon Emission Reduction LI Hui, PANG Bo, ZHU Fa-hua, <i>et al.</i> (5294)
Spatialization and Spatio-temporal Dynamics of Energy Consumption Carbon Emissions in China HAO Rui-jun, WEI Wei, LIU Chun-fang, <i>et al.</i> (5305)
Carbon Dioxide Mitigation Co-effect Analysis of Structural Adjustment Measures in the "2 + 26" Cities in the Jing-Jin-Ji Region and Its Surroundings YANG Tian-qi, WANG Hong-chang, ZHANG Chen, <i>et al.</i> (5315)
Policy Analysis in Plastic Pollution Governance and Recommendations in China LI Huan, ZHU Long, SHEN Qian, <i>et al.</i> (5326)