

景思琪, 齐方杰, 王 颀, 李冬凌, 苏增博, 何欢, 宋昕. 典型氟化工业园区周边农田-水稻系统中 PFASs 的赋存水平、分布规律与膳食风险评估[J]. 土壤学报, 2027,
JING Siqi, QI Fangjie, WANG Xin, LI Dongling, SU Zengbo, HE Huan, SONG Xin. Occurrence Levels, Distribution Patterns, and Dietary Risk Assessment of PFASs in Farmland-Rice Systems Surrounding Typical Fluorochemical Industrial Parks[J]. Acta Pedologica Sinica, 2027,

典型氟化工业园区周边农田-水稻系统中 PFASs 的赋存水平、分布规律与膳食风险评估*

景思琪^{1,2}, 齐方杰^{1,3†}, 王 颀⁴, 李冬凌¹, 苏增博^{1,2}, 何 欢²,
宋 昕^{1,3}

(1. 土壤与农业可持续全国重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 211135; 2. 南京师范大学环境学院, 南京 210023; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 山东省土壤污染防治中心, 济南 250101)

摘 要: 以江苏省常熟市某氟化工业园区周边农田为研究对象, 系统研究农田-水稻系统中全氟及多氟烷基物质(PFASs)的赋存特征、生物富集与转运行为及其膳食风险。在园区周边 5 处稻田采集水稻植株、根际土壤和灌溉水样品, 采用弱阴离子交换固相萃取-液相色谱串联质谱法(WAX SPE-LC-MS/MS)测定 37 种 PFASs, 基于生物积累因子(BAF)和转运系数(TF)分析其在水稻体内的迁移特征, 并结合糙米和精米中 PFASs 浓度评估膳食风险。结果表明, PFASs 在水稻、土壤和灌溉水中普遍检出, 分别检出 28 种、22 种和 24 种。水稻体内 PFASs 呈现叶、根、茎、糙米、精米依次降低的分布特征, 表现出明显的器官选择性。短链全氟烷基羧酸类(PFCAs)中的全氟丁酸(PFBA)、传统 PFASs 中的全氟辛酸(PFOA)以及新型替代物六氟环氧丙烷二聚体羧酸(GenX)和 6:2 氯代多氟醚磺酸盐(F-53B)为主要污染物, 其中, 新型替代物在水稻籽粒中表现出较高的转运和富集潜力, 而短链 PFCAs 及 PFOA 更易向营养器官迁移并富集。健康风险在城乡人群及不同年龄组之间均存在差异, 农村居民整体健康风险高于城市居民, 且 2~6 岁儿童为最敏感人群; 糙米的膳食暴露风险高于精米。危害商(HQ)结果表明, 膳食风险主要由新型替代物(GenX、F-53B)及传统 PFASs(全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS))共同驱动。综上, 氟化工业活动已对周边农田生态系统产生明显影响, 新型替代物的农业暴露风险不容忽视, 同时也应持续关注 PFOA、PFOS 等传统 PFASs 经稻米膳食途径对人体健康带来的潜在风险。

关键词: 全氟及多氟烷基物质; 氟化工业园区; 农田-水稻系统; 健康风险评估

中图分类号: X53

文献标志码: A

Occurrence Levels, Distribution Patterns, and Dietary Risk Assessment of PFASs in Farmland-Rice Systems Surrounding Typical Fluorochemical Industrial Parks

JING Siqi^{1,2}, QI Fangjie^{1,3†}, WANG Xin⁴, LI Dongling¹, SU Zengbo^{1,2}, HE Huan², SONG Xin^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China; 2. College of Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Shandong Provincial Soil Pollution Prevention and Control Center, Jinan 250101, China)

Abstract: 【Objective】 This study aimed to investigate the occurrence, bioaccumulation and translocation behaviors, and dietary risks of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in rice grown near a fluorochemical industrial park in Changshu, Jiangsu Province, China. **【Method】** Rice plants, rhizosphere soil, and irrigation water samples were

*中国科学院南京土壤研究所“十四五”自主部署项目(E3251500)资助 Supported by the “14th Five-Year Plan” Project of the Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences (No. E3251500)

†通讯作者 Corresponding author, E-mail: fangjie.qi@issas.ac.cn

作者简介: 景思琪(2000-), 女, 陕西汉中, 硕士研究生, 主要从事土壤 PFASs 的修复。E-mail: siqijing@issas.ac.cn

收稿日期: 2026-02-02; 收到修改稿日期: 2026-06-27; 网络首发日期(www.cnki.net):

collected from five paddy fields surrounding the industrial park. A total of 37 PFASs were quantified by weak anion exchange solid-phase extraction coupled with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. Bioaccumulation factors (BAF) and translocation factors (TF) were calculated to quantify the accumulation and translocation capabilities of PFASs in rice tissues. Dietary risks were further assessed based on PFAS concentrations in brown rice and white rice. 【Result】 PFASs were ubiquitously detected in rice, soil, and irrigation water, with 28, 22, and 24 PFASs identified, respectively. PFASs in rice showed a distinct organ-specific distribution pattern, following the order of leaf > root > stem > brown rice > white rice. The predominant PFAS compounds included perfluorobutanoic acid (PFBA), perfluorooctanoic acid (PFOA), and the emerging alternatives hexafluoropropylene oxide dimer acid (HFPO-DA) and 6:2 chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonate (F-53B). HFPO-DA and F-53B showed relatively high translocation and accumulation potential in rice grains, whereas PFOA and short-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) were more likely to migrate to and accumulate in vegetative tissues. Health risks varied among residential groups, with rural residents showing higher overall risks than urban residents. In addition, children aged 2–6 years were identified as the most sensitive population among different age groups. Brown rice posed a higher dietary exposure risk than white rice. Hazard quotient (HQ) results indicated that dietary risks were jointly driven by emerging alternatives, including GenX and F-53B, along with PFOA and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS). 【Conclusion】 Fluorochemical industrial activities have exerted clear impacts on the surrounding agricultural ecosystem. The exposure risks associated with emerging alternatives should not be neglected, while the potential health risks posed by traditional PFOA and PFOS through rice consumption also warrant continued attention.

Key words: Per- and polyfluoroalkyl substances; Fluorochemical industrial parks; Farmland–rice systems; Health risk assessment

全氟及多氟烷基物质 (PFASs) 是一类含有至少一个全氟化甲基或亚甲基碳原子的有机化合物^[1], 因其化学稳定性及疏水疏油特性而被广泛应用于日用和工业产品中。PFASs 的大量使用使得其在环境中被频繁检出, 并在生物体内富集, 最终对人体造成健康风险威胁^[2]。根据碳链长度及化学结构特征, PFASs 通常可分为全氟烷基羧酸 (PFCAs)、全氟烷基磺酸 (PFSA)、前驱体以及新型替代物。其中, 全氟辛烷磺酸 (PFOS, C8) 和全氟辛酸 (PFOA, C8) 已被证实可对人体免疫系统和内分泌系统产生危害, 并分别于 2009 年和 2019 年被纳入《斯德哥尔摩公约》重点管控清单^[3]。近年来, 随着 PFOS 和 PFOA 的逐步限制, 短链 PFASs (碳 C<8)、前驱体及新型替代物的生产和使用显著增加, 其环境行为和健康风险问题也逐渐受到关注^[4], 例如, 六氟环氧丙烷二聚酸 (HFPO-DA/GenX) 和 6:2 氯代多氟烷基醚磺酸 (6:2 Cl-PFESA, 商品名 F-53B) 分别作为 PFOA 和 PFOS 的替代物, 被发现具有更强的环境持久性、毒性以及生物累积性^[5]。

目前, 全国各地的水体和农田土壤中均检出 PFASs。例如, 钱塘江附近氟化工业园区周边水体中 PFASs 的平均浓度高达 149 ng·L⁻¹^[6], 而常熟氟化工业园区周边农田土壤中 PFASs 最高可达 19.9 ng·g⁻¹^[7], 表明工业园区周边的土壤和灌溉水已受到明显污染, 成为我国 PFASs 环境调查的重点。PFASs 可通过农作物根系吸收并在体内富集, 相关研究表明, 不同植物均表现出一定程度的生物富集能力。研究进一步指出, PFASs 在植物体内的富集受多种因素影响, 包括土壤污染水平、化合物的官能团类型和碳链长度、土壤理化性质及植物种类差异等^[8]。水稻作为重要粮食作物, 在生长过程中可能受到 PFASs 污染。已有研究显示, PFASs 在水稻体内的富集存在明显组织差异, 根、茎、叶中浓度通常较高, 而向可食部位的转移受限^[9]。尽管如此, 水稻籽粒中仍可检测到 PFASs, 可能对人体健康造成潜在风险。此外, 不同碳链长度的 PFASs 及新型替代物在水稻各组织中的富集规律仍存在较大不确定性, 凸显了系统研究其累积和转运特征以评估膳食风险的必要性。

现有证据表明, PFASs 暴露以口服摄入 (食物与饮用水) 为主, 其中, 膳食摄入是重要来源之一^[10]。该暴露途径的污染物来源主要有两类: 一是生长在受 PFASs 污染土壤中的农作物直接吸收累积污染物, 二是通过受污染的灌溉水间接在作物体内富集^[11]。已有研究显示, PFASs 暴露与免疫毒性、内分泌干扰、生殖与发育毒性及代谢功能紊乱等多种不良健康效应密切相关^[12]。在受工业活动影响的农田环境中, PFASs 更易通过农作物进入食物链, 从而增加人体膳食暴露的风险^[13]。因此, 系统评估不同类型 PFASs 经农作物途径对人体健康的潜在风险, 对于全面理解其健康危害及制定科学的污染管控策略具有重要意义。

基于上述背景, 本研究以江苏省某典型氟化工业园区周边农田为研究对象, 在五处农田

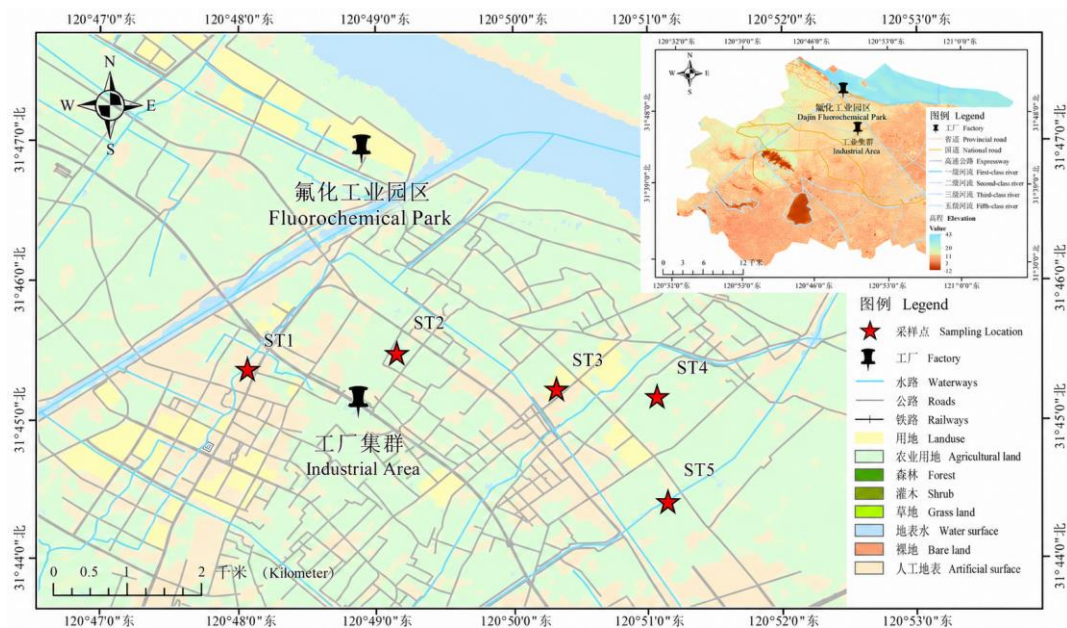
采集了水稻植株、根际土壤及灌溉水样品,对 37 种 PFASs 进行了系统测定。研究旨在揭示水稻、土壤和灌溉水中 PFASs 的赋存特征,阐明 PFASs 在水稻体内的生物积累及转运行为,并评估其通过膳食途径对人体健康的潜在风险,为传统及新型 PFASs 的环境管理与风险控制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究对象

选取江苏省常熟市某典型氟化工业园区周边农田为研究区。该园区占地约 15 km²,自 1999 年运行至今,集制冷剂、氟聚合物、纺织、新能源材料及金属加工等产业于一体,是区域重要工业活动集中区。研究区同时为重要农作物生产区,水稻在当地饮食中占有重要地位^[14],且前期研究已证实周边农田土壤存在 PFASs 污染^[7]。考虑秋冬偏北气流下大气沉降的潜在影响及地表径流扩散路径,本研究于 2023 年 11 月在园区周边设置 5 处代表性农田采样点 (ST1~ST5,图 1)。采样时水稻处于成熟收获期,可反映稻米中 PFASs 残留特征。样点设置综合考虑工业空间分布、河网灌溉及水稻种植代表性,各样点距北侧主园区的直线距离分别为 3.16 km (ST1)、2.66 km (ST2)、3.88 km (ST3)、4.78 km (ST4) 和 5.75 km (ST5)。其中,ST1~ST3 位于主园区南侧至东南侧主要农田带,ST4 和 ST5 兼顾南部次生工业集群的潜在影响。本研究未设置远离工业区的绝对背景对照点,但 5 个样点在空间距离及周边污染源方面形成一定梯度,可反映多源工业活动对周边“农田-水稻”系统的综合影响。

水稻样品采用均匀分布的随机采样方法,在每个采样点选择 5 株生长均匀的水稻混合为一个样品,每个采样点采集 3 份独立样本,并将其装入聚乙烯密封袋中。根际土壤样品在同一采样点的 5 处水稻植株根部采集,收集 5 处根际土壤并混合均匀作为一个样品,每个采样点采集 3 份独立样本,同样装入聚乙烯密封袋。灌溉水样品在采样点附近的河流或沟渠中采集,采样前先用甲醇和去离子水反复清洗 500 mL 聚乙烯采样瓶,采样时将瓶子浸入水面下 30 cm 深处灌满水样并迅速密封。所有样品低温运输至实验室,水稻样品用自来水彻底清洗,再用超纯水清洗,并分为根、茎、叶、糙米和精米,随后在-20℃下冷冻保存。冷冻样品进行冻干处理后,使用粉碎机均质化,并通过超纯水和甲醇清洗设备,防止交叉污染。最终所得粉末样品收集于聚乙烯密封袋中,存放于-20℃冰箱,直至提取分析。



注: ST1~ST5 分别为五个采样点。Note: ST1~ST5 denote the five sampling sites.

图1 研究区位置及采样点分布图

Fig. 1 Location of the study area and distribution of sampling sites

对水稻、根际土壤和灌溉水样品中的 37 种 PFASs 化合物进行分析, 共分为以下四类。

11 种 C₄~C₁₄ 的全氟烷基羧酸 (PFCAs): 全氟丁酸 (Perfluorobutanoic acid, PFBA, C₄)、全氟戊酸 (Perfluoropentanoic acid, PFPeA, C₅)、全氟己酸 (Perfluorohexanoic acid, PFHxA, C₆)、全氟庚酸 (Perfluoroheptanoic acid, PFHpA, C₇)、全氟辛酸 (Perfluorooctanoic acid, PFOA, C₈)、全氟壬酸 (Perfluorononanoic acid, PFNA, C₉)、全氟癸酸 (Perfluorodecanoic acid, PFDA, C₁₀)、全氟十一酸 (Perfluoroundecanoic acid, PFUdA, C₁₁)、全氟十二酸 (Perfluorododecanoic acid, PFDoA, C₁₂)、全氟十三酸 (Perfluorotridecanoic acid, PFTTrDA, C₁₃)、全氟十四酸 (Perfluorotetradecanoic acid, PFTeDA, C₁₄)。

8 种 C₄~C₁₂ 的全氟烷基磺酸 (PFASs): 全氟丁烷磺酸 (Perfluorobutane sulfonic acid, PFBS, C₄)、全氟戊烷磺酸 (Perfluoropentane sulfonic acid, PFPeS, C₅)、全氟己烷磺酸 (Perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS, C₆)、全氟庚烷磺酸 (Perfluoroheptane sulfonic acid, PFHpS, C₇)、全氟辛酸磺酸 (Perfluorooctane sulfonic acid, PFOS, C₈)、全氟壬烷磺酸 (Perfluorononane sulfonic acid, PFNS, C₉)、全氟癸烷磺酸 (Perfluorodecane sulfonic acid, PFDS, C₁₀)、全氟十二烷磺酸 (Perfluorododecane sulfonic acid, PFDoS, C₁₂)。

10 种前驱体: 4:2 氟调聚磺酸 (4:2 Fluorotelomer sulfonic acid, 4:2 FTS, C₆)、6:2 氟调聚磺酸 (6:2 Fluorotelomer sulfonic acid, 6:2 FTS, C₈)、8:2 氟调聚磺酸 (8:2 Fluorotelomer sulfonic acid, 8:2 FTS, C₁₀)、全氟辛酸磺酰胺 (Perfluorooctane sulfonamide, FOSA, C₈)、N-甲基全氟辛酸磺酰胺 (N-Methyl perfluorooctane sulfonamide, N-MeFOSA, C₉)、N-乙基全氟辛酸磺酰胺 (N-Ethyl perfluorooctane sulfonamide, N-EtFOSA, C₁₀)、N-甲基全氟辛酸磺酰胺基乙酸 (N-Methyl perfluorooctane sulfonamidoacetic acid, N-MeFOSAA, C₁₁)、N-乙基全氟辛酸磺酰胺基乙酸 (N-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoacetic acid, N-EtFOSAA, C₁₂)、N-甲基全氟辛酸磺酰胺基乙醇 (N-Methyl perfluorooctane sulfonamidoethanol, N-MeFOSE, C₁₁)、N-乙基全氟辛酸磺酰胺基乙醇 (N-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol, N-EtFOSE, C₁₂)。

8 种新型替代物: 全氟 (2-乙氧基乙烷) 磺酸 (Perfluoro(2-ethoxyethane) sulfonic acid, PFEEsA, C₄)、全氟-3-甲氧基丙酸 (Perfluoro-3-methoxypropanoic acid, PFMPA, C₄)、全氟-4-甲氧基丁酸 (Perfluoro-4-methoxybutanoic acid, PFMBA, C₅)、6:2 氯代多氟烷基醚磺酸 (6:2 Chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonate, F-53B, C₈)、六氟环氧丙烷二聚酸 (Hexafluoropropylene oxide dimer acid, GenX, C₆)、全氟-3,6-二氧庚酸 (Perfluoro-3,6-dioxahexanoic acid, NFDHA, C₅)、4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸 (4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid, NaDONA, C₇)、11-氯二十氟-3-氧杂十一烷-1-磺酸钾 (Potassium 11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonate, 11Cl-PF3OUdS, C₁₀)。

1.2 试剂和材料

标准品: 25 种 PFASs 混标溶液 (PFAC-MXH)、PFASs 混标溶液 (PFAC-MXF)、4 种全氟化合物混标溶液 (PFAC-MXG)、天然 N-Me/EtFOSA 和 N-Me/EtFOSE 溶液/混合物 (PFAC-MXI)、X:3 氟调聚羧酸原生溶液 (PFAC-MXJ) 及 24 种 ¹³C 和氘代标记混合同位素内标 (MPFAC-HIF-ES, EIS) 购自加拿大惠灵顿实验室。甲醇 (MeOH, 色谱纯, ≥99.9%) 和高效液相色谱 (HPLC) 级超纯水 (H₂O, 色谱纯, 电导率小于等于 0.1 μS·cm⁻¹) 购自德国默克集团, 无水乙酸 (CH₃COOH, 分析纯, ≥99.9%) 和甲酸 (HCOOH, 分析纯, 98%) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 氨水 (NH₃·H₂O, 分析纯, 25%~28%) 购自国药集团化学试剂有限公司。固相萃取 (SPE) 柱 (6 mL/150 mg) 购自上海沃特世科技有限公司。

1.3 样品分析方法

1.3.1 水样 水样分析前先称重,并经玻璃纤维滤膜过滤,以避免固相萃取过程中萃取柱堵塞。随后向各水样中加入 50 μL 浓度为 25~500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EIS,将样品 pH 调节至 6.5 ± 0.5 。采用 SPE 柱对 PFASs 进行富集。SPE 柱依次用 1% (v/v) 甲醇氢氧化铵溶液和 0.3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸活化。样品以约 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速通过 SPE 柱后,用 HPLC 级超纯水和 1:1 (v/v) 的 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸/甲醇溶液淋洗,后采用 1% (v/v) 甲醇氢氧化铵溶液和甲醇洗脱。洗脱液经冰醋酸酸化后,在温和氮气流下浓缩至约 1 mL,并用 HPLC 级甲醇定容。为去除共萃取基质干扰,样品进一步采用 EnviCarb 活性炭净化。离心后收集上清液,经 0.22 μm 滤膜过滤,转移至进样瓶中,并于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,待液相色谱串联质谱联用仪 (UPLC-MS/MS, Waters, 美国) 分析。

1.3.2 土壤样品 土壤样品先去除石块和植物残体等杂质,充分混匀后测定含水率。称取未干燥土壤样品(折算为 5 g 干物质量)于 50 mL 聚丙烯离心管中,加入 50 μL 浓度为 25~500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 EIS。样品振荡 30 min 后,采用 0.3% (v/v) 甲醇氢氧化铵溶液对样品进行超声提取。提取分 3 次进行,分别加入 10、15 和 5 mL 提取溶剂;每次超声 30 min 后,以 7 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 离心 10 min,收集上清液并合并,最终获得 30 mL 提取液。提取液经 EnviCarb 活性炭净化以去除基质干扰物,随后在温和氮气流下浓缩至约 10 mL。向浓缩液中加入 HPLC 级水并混匀,定容至 50 mL,将 pH 调节至 6.5 ± 0.5 。随后,采用与水样相同的萃取程序对土壤提取液进行进一步富集。洗脱液经酸化后,在氮气流下浓缩,并用 HPLC 级甲醇定容至 1 mL。最终样品经 0.22 μm 滤膜过滤转移至进样瓶中,于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,待 UPLC-MS/MS 分析。

1.3.3 水稻样品 水稻样品经超纯水洗净后,分离为根、茎、叶、糙米和精米,冷冻干燥后研磨成细粉。称取 2.5 g 植物样品进行 PFASs 提取,提取过程与土壤样品相同。提取液经 0.22 μm 滤膜过滤后转移至进样瓶中,于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保存,待 UPLC-MS/MS 分析。

1.4 仪器条件

本研究采用 UPLC-MS/MS 对 PFASs 进行定量分析,色谱柱使用 Acquity UPLC BEH C18 分析柱 (Waters, 1.7 μm , 2.1 mm $\times$ 100 mm)、保护柱 (Waters, 1.7 μm , 2.1 mm $\times$ 50 mm) 和延迟柱 (Waters, 2.1 mm $\times$ 50 mm),柱温箱温度维持在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。流动相由 2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸铵溶液 (A) 和乙腈 (B) 组成,流动相流速为 0.3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,进样量为 2 μL 。梯度洗脱程序如下:初始状态为 90% (v/v,下同) A 相和 10% B 相,在 5、9、12、16 min 内逐步达到 70%、45%、25%和 5% A 相及 30%、55%、75%和 95% B 相,16.5 min 时恢复至初始条件并保持 3.5 min。质谱采用电喷雾负离子模式 (ESI^{-}) 和多反应监测模式 (MRM) 进行检测。离子源温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$,喷雾电压为 $-4\text{ }500\text{ V}$,帘幕气压力为 35 psi,雾化气和辅助气压力均为 50 psi,碰撞气压力为 9 psi,入口电压为 -10 V ,碰撞池出口电压为 -14 V 。第一四极杆质量分析器 (Q1) 和第三四极杆质量分析器 (Q3) 分辨率均设为单位质量分辨率,MRM 检测时间窗口为 60 s。目标分析物的质谱参数参照文献[15]进行设置。

1.5 质量控制

样品采集、提取与分析过程的质量控制参照美国环境保护署 (U.S. EPA) 方法 1633 执行^[16]。全过程避免使用聚四氟乙烯及含氟聚合物材料,并设置场地空白和运输空白,以降低背景污染并监测外源及交叉污染。分别以 HPLC 级水、渥太华砂和洁净植物样品作为水、土壤和植物基质,设置提取空白、低浓度加标和中浓度加标样品 ($n=2$),用于质量控制 (QC) 及定量限 (LOQ) 确定。PFASs 采用同位素稀释法定量,校准曲线范围为 0.002~50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,共 14 点梯度;每个样品加入 50 μL EIS (25~500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)。分析时,每 12 个样品插入 1 个溶剂空白和 1 个质控样品 (2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ PFASs 标准溶液),以监测仪器稳定性。所有目标物标准曲线相关系数 (R^2) 均大于 0.99。LOQ 定义为信噪比大于 10 且回收率符合要求的最低加标浓度。37 种 PFASs 的 LOQ 及基质加标回收率见表 1。土壤和水稻样品浓度均以干物质量

计。

表 1 目标污染物定量限及空白加标回收率

Table 1 Limits of quantification and matrix/blank spike recovery rates

化学物质 Chemical substance	水样 Water		土壤 Soil		植物 Plant	
	LOQ /(ng·L ⁻¹)	回收率 Recovery rate/%	LOQ /(ng·g ⁻¹)	回收率 Recovery rate/%	LOQ /(ng·g ⁻¹)	回收率 Recovery rate/%
PFBA	0.80	109±6.12	0.040	77.0±11.0	0.080	59.0±0.00
PFMPA	0.40	72.0±0.33	0.020	91.0±18.0	0.040	128±0.00
PFMBA	0.40	87.0±12.6	0.020	76.0±3.00	0.040	233±0.00
PFPeA	0.40	63.6±7.09	0.020	37.0±3.00	0.040	62.0±17.2
PFHxA	0.20	86.9±15.9	0.010	96.0±44.0	0.020	92.0±18.6
PFHpA	0.20	144±13.5	0.010	97.0±2.0	0.020	79.0±5.4
PFOA	0.20	92.0±23.0	0.020	80.0±17.0	0.020	117.0±1.0
PFNA	0.20	89.4±2.2	0.010	143±40.0	0.020	61.0±5.5
PFDA	0.20	98.0±7.3	0.010	105±42.0	0.020	68.0±10.6
PFUdA	0.20	82.1±1.0	0.010	110±9.0	0.020	76.0±31.7
PFDaA	0.20	122±8.6	0.010	75.0±15.0	0.020	65.0±10.1
PFTTrDA	0.40	99.0±8.3	0.010	66.0±30.0	0.020	65.0±2.6
PFTeDA	0.20	167±13.4	0.010	77.0±7.0	0.040	90.0±21.3
PFBS	0.20	93.1±4.8	0.010	91.0±25.0	0.020	66.0±6.5
PFPeS	0.40	77.1±24.1	0.010	73.0±12.0	0.020	68.0±12.8
PFHxS	0.20	109±20.8	0.010	83.0±32.0	0.020	79.0±29.8
PFHpS	0.20	84.5±27.2	0.020	121±19.0	0.020	80.0±4.8
PFOS	0.20	73.0±16.2	0.010	79.0±10.0	0.020	62.0±8.5
PFNS	0.20	74.9±1.5	0.010	83.0±0.0	0.020	77.0±0.0
PFDS	0.20	88.0±1.7	0.010	84.0±2.0	0.020	58.0±0.0
PFDoS	0.40	111±2.4	0.020	88.0±50.0	0.040	59.0±0.0
4:2 FTS	0.40	67.1±3.7	0.040	134±1.0	0.080	82.0±13.7
6:2 FTS	0.40	71.8±10.3	0.040	127±16.0	0.080	93.0±22.1
8:2 FTS	0.40	87.4±13.3	0.040	132±9.0	0.080	78.0±14.5
FOSA	0.20	109±2.2	0.010	108±30.0	0.020	76.0±11.1
N-MeFOSA	0.20	102±38.3	0.010	118±0.0	0.080	89.0±11.0
N-EtFOSA	0.20	102±38.3	0.020	60.0±2.0	0.020	56.0±0.0
N-MeFOSAA	0.20	76.0±3.1	0.020	118±0.0	0.020	76.0±13.5
N-EtFOSAA	0.20	105±17.8	0.010	113±15.0	0.020	63.0±8.3
N-MeFOSE	2.0	88.0±0.00	0.10	97.0±27.0	0.200	164±1.0
N-EtFOSE	2.0	79.0±0.00	0.10	115±14.0	0.200	132±0.0
PFEESA	0.40	91.1±0.00	0.020	89.0±0.0	0.16	86.0±5.1
F-53B	0.40	100±1.2	0.020	90.0±11.0	0.16	164±5.8
GenX	0.40	87.0±7.1	0.020	168±0.0	0.040	81.0±8.5
NFDHA	0.80	130±7.5	0.040	131±37.5	0.040	87.0±0.0
NaDONA	0.40	61.0±0.7	0.040	102±6.6	-	-
11Cl-	0.80	78.0±8.0	0.040	59.0±5.8	-	-

化学物质 Chemical substance	水样 Water		土壤 Soil		植物 Plant	
	回收率		回收率		回收率	
	LOQ	Recovery rate/%	LOQ	Recovery rate/%	LOQ	Recovery rate/%
	/(ng·L ⁻¹)		/(ng·g ⁻¹)		/(ng·g ⁻¹)	

PF3OUdS

注: LOQ 为定量限。PFBA, 全氟丁酸; PFPeA, 全氟戊酸; PFHxA, 全氟己酸; PFHpA, 全氟庚酸; PFOA, 全氟辛酸; PFNA, 全氟壬酸; PFDA, 全氟癸酸; PFUdA, 全氟十一酸; PFDoA, 全氟十二酸; PFTrDA, 全氟十三酸; PFTeDA, 全氟十四酸; PFBS, 全氟丁烷磺酸; PFPeS, 全氟戊烷磺酸; PFHxS, 全氟己烷磺酸; PFHpS, 全氟庚烷磺酸; PFOS, 全氟辛烷磺酸; PFNS, 全氟壬烷磺酸; PFDS, 全氟癸烷磺酸; PFDoS, 全氟十二烷磺酸; 4:2 FTS, 4:2 氟调聚磺酸; 6:2 FTS, 6:2 氟调聚磺酸; 8:2 FTS, 8:2 氟调聚磺酸; FOSA, 全氟辛烷磺酰胺; N-MeFOSA, N-甲基全氟辛烷磺酰胺; N-EtFOSA, N-乙基全氟辛烷磺酰胺; N-MeFOSAA, N-甲基全氟辛烷磺酰胺基乙酸; N-EtFOSAA, N-乙基全氟辛烷磺酰胺基乙酸; N-MeFOSE, N-甲基全氟辛烷磺酰胺基乙醇; N-EtFOSE, N-乙基全氟辛烷磺酰胺基乙醇; PFEESA, 全氟(2-乙氧基乙烷)磺酸; PFMPA, 全氟-3-甲氧基丙酸; PFMBA, 全氟-4-甲氧基丁酸; F-53B, 6:2 氯代多氟烷基醚磺酸; GenX, 六氟环氧丙烷二聚酸; NFDHA, 全氟-3,6-二氧庚酸; NaDONA, 4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸; 11Cl-PF3OUdS, 11-氯二十氟-3-氧杂十一烷-1-磺酸钾。下同。Note: LOQ refers to limit of quantification. PFBA, Perfluorobutanoic acid; PFPeA, Perfluoropentanoic acid; PFHxA, Perfluorohexanoic acid; PFHpA, Perfluoroheptanoic acid; PFOA, Perfluorooctanoic acid; PFNA, Perfluorononanoic acid; PFDA, Perfluorodecanoic acid; PFUdA, Perfluoroundecanoic acid; PFDoA, Perfluorododecanoic acid; PFTrDA, Perfluorotridecanoic acid; PFTeDA, Perfluorotetradecanoic acid; PFBS, Perfluorobutane sulfonic acid; PFPeS, Perfluoropentane sulfonic acid; PFHxS, Perfluorohexane sulfonic acid; PFHpS, Perfluoroheptane sulfonic acid; PFOS, Perfluorooctane sulfonic acid; PFNS, Perfluorononane sulfonic acid; PFDS, Perfluorodecane sulfonic acid; PFDoS, Perfluorododecane sulfonic acid; 4:2 FTS, 4:2 Fluorotelomer sulfonic acid; 6:2 FTS, 6:2 Fluorotelomer sulfonic acid; 8:2 FTS, 8:2 Fluorotelomer sulfonic acid; FOSA, Perfluorooctane sulfonamide; N-MeFOSA, N-Methyl perfluorooctane sulfonamide; N-EtFOSA, N-Ethyl perfluorooctane sulfonamide; N-MeFOSAA, N-Methyl perfluorooctane sulfonamidoacetic acid; N-EtFOSAA, N-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoacetic acid; N-MeFOSE, N-Methyl perfluorooctane sulfonamidoethanol; N-EtFOSE, N-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol; PFEESA, Perfluoro(2-ethoxyethane) sulfonic acid; PFMPA, Perfluoro-3-methoxypropanoic acid; PFMBA, Perfluoro-4-methoxybutanoic acid; F-53B, 6:2 Chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonate; GenX, Hexafluoropropylene oxide dimer acid; NFDHA, Perfluoro-3,6-dioxheptanoic acid; NaDONA, 4,8-Dioxo-3H-perfluorononanoic acid; 11Cl-PF3OUdS, Potassium 11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonate. The same below.

1.6 数据与统计学分析

本研究采用生物积累因子 (BAF) 评估水稻从土壤中吸收并富集 PFASs 的能力, 采用转运系数 (TF) 评估 PFASs 在水稻不同组织间的转运能力, 具体计算如式 (1) 和式 (2) 所示。

$$BAF = \frac{C_{R, S, L, BR, WR}}{C_{Soil}} \quad (1)$$

$$TF = \frac{C_{S, L, BR, WR}}{C_R} \quad (2)$$

式中, C_{Soil} 、 C_R 、 C_S 、 C_L 、 C_{BR} 、 C_{WR} 分别表示土壤及水稻根、茎、叶、糙米、精米中 PFASs 的浓度, $ng \cdot g^{-1}$, 以干物质质量计。

通过食用糙米/精米摄入 PFASs 的估计每日摄入量 (EDI) 按照式 (3) 进行计算。

$$EDI = \frac{IR \times C_{BR, WR}}{BW} \quad (3)$$

式中, IR 为日均稻米摄入量, $g \cdot d^{-1}$; C_{BR} 、 C_{WR} 分别为糙米、精米中 PFASs 的浓度, $ng \cdot g^{-1}$; BW 为人体体重, kg。日均稻米摄入量 (以干物质质量计) 和人体体重基于中国健康与营养调

查 (CHNS) 和中国食物成分表 (CFCT) 的数据确定^[17-18], 并结合江苏省居民营养与健康状况追踪研究的数据^[19]。用于计算的相关参数如表 2 所示。

表 2 城乡不同年龄段人群水稻日均摄入量及体重

Table 2 Average daily rice intake and body weight of urban and rural populations across different age groups

年龄 Age/y	水稻日均摄入量		体重	
	Average daily rice intake/(g·d ⁻¹)		Body weight/kg	
	城市 Urban	农村 Rural	城市 Urban	农村 Rural
2~6	74.5	120.2	19.5	19.3
7~18	106.1	191.6	47.3	46.7
19~45	122.5	228.5	63.1	61.8
>45	115.9	196.9	62.7	59

通过稻米摄入单一 PFASs 所导致的非致癌健康风险用危害商 (HQ) 表示, 其计算公式见式 (4):

$$HQ_i = \frac{EDI_i}{RfD_i} \quad (4)$$

式中, HQ_i 为第 i 种 PFASs 的危害商 (无量纲); EDI_i 为该 PFASs 的估计日摄入量, $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$; RfD_i 为相应 PFASs 的摄入参考剂量, $\text{ng} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ 。本研究中 PFASs 的 RfD 主要依据美国夏威夷州卫生部 (U.S. HDOH) 发布的评审结果确定^[20], 该评审综合了美国联邦及州级环境保护部门以及荷兰国家公共卫生与环境研究院等机构提出的相对毒性效应系数^[20-21]。对于缺乏 RfD 数据的 PFASs, 采用结构相近物替代法进行风险评估: FOSAs 类前驱体以 FOSA 的 RfD 替代, F-53B 以 PFOS 的 RfD 替代。具体 RfD 值见表 3。

表 3 全氟和多氟烷基物质 (PFASs) 的摄入参考剂量

Table 3 Reference dose for per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)

化学物质 Chemical substance	摄入参考剂量 Reference dose/(ng·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	化学物质 Chemical substance	摄入参考剂量 Reference dose/(ng·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)
PFBA	3800	PFOS	2
PFPeA	400	PFDS	10
PFHxA	500	PFDoS	300
PFHpA	20	4:2FTS	390
PFOA	3	6:2FTS	390
PFNA	3	8:2FTS	390
PFDA	2	FOSA	300
PFUdA	5	N-MeFOSA	300
PFDoA	6.7	N-EtFOSA	300
PFTTrDA	6.7	N-MeFOSAA	300
PFTeDA	67	N-EtFOSAA	300
PFBS	300	N-MeFOSE	300
PFPeS	160	N-EtFOSE	300
PFHxS	2	GenX	3
PFHpS	10	F-53B	2

多种 PFASs 经稻米摄入所产生的综合风险危害指数 (HI), 其定义为各单一 PFASs 危害

商之和, 其计算见式 (5):

$$HI = \sum_{i=1}^n HQ_i \quad (5)$$

式中, n 表示纳入健康风险评估的 PFASs 种类数量。

本研究中统计分析与图形绘制分别采用 SPSS 27.0.1、Origin 2024 和 Excel 2016 完成。分析过程中, 低于 LOQ 的浓度值用 LOQ/2 代替, 采样点分布及土地利用类型的空间分析采用 ArcGIS V10.2 软件完成。

2 结果与讨论

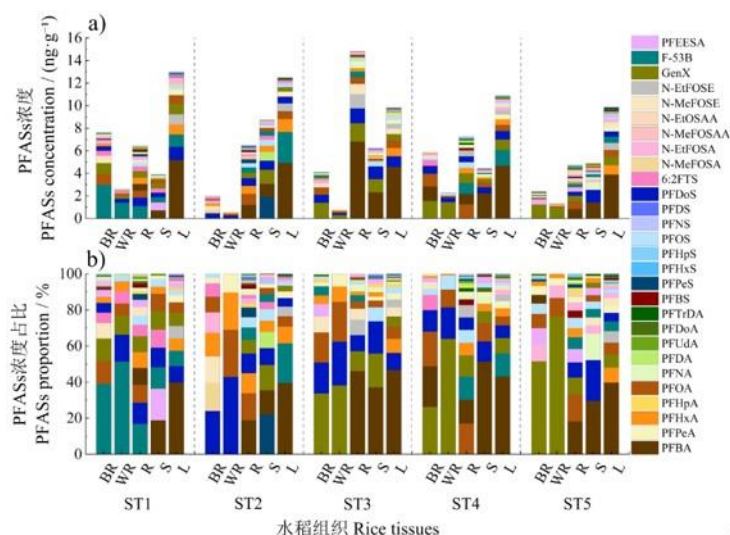
2.1 水稻各部位 PFASs 的赋存特征

研究区 5 个采样点水稻样品中共检出 28 种 PFASs, 且不同采样点间存在一定空间差异 (图 2)。 Σ PFASs 浓度表现为: ST3 ($35.70 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > ST1 ($33.60 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > ST4 ($30.60 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > ST2 ($30.10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$) > ST5 ($23.10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$), 平均为 $30.60 \pm 4.80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 这表明研究区不同采样点 PFASs 污染水平存在差异, 可能与周边排放源强度、污染物组成及局地农田环境条件有关。组成上, 检出的 28 种 PFASs 包括 10 种 PFCAs、8 种 PFSAAs、7 种前驱体和 3 种新型替代物, 其平均浓度分别为 15.50 ± 3.17 、 5.06 ± 1.30 、 2.87 ± 0.77 和 $7.19 \pm 2.44 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 占比分别为 50.6%、16.5%、9.4% 和 23.5%。其中, PFCAs 和新型替代物为主要组成, 说明在传统 PFASs 仍占主导的同时, 新型替代物的输入已较为明显。

不同水稻组织中 Σ PFASs 浓度范围分别为叶 $9.84\sim 13.00 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、根 $4.70\sim 14.80 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、茎 $3.89\sim 8.70 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、糙米 $2.00\sim 7.62 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 和精米 $0.55\sim 2.67 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均浓度分别为 11.19 ± 1.48 、 7.92 ± 3.95 、 5.61 ± 1.94 、 4.39 ± 2.37 和 $1.50 \pm 0.92 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 整体呈叶、根、茎、糙米、精米依次降低的分布特征。这表明 PFASs 在水稻体内具有明显的组织选择性, 主要富集于叶片等营养器官, 而向籽粒的转运相对受限, 这与 Yamazaki 等^[9]和 Kim 等^[22]的研究结论一致。叶片中浓度最高, 可能与 PFASs 经根系吸收后通过木质部蒸腾流向地上部转运, 并优先在蒸腾作用较强的器官中富集有关^[23]; 精米中浓度最低, 则说明多数 PFASs 向籽粒内部的迁移能力有限^[9, 22, 24]。

在营养器官中, PFBA、PFDoS、GenX、F-53B 和 PFOA 为主要污染物, 平均浓度分别为 8.37 ± 1.27 、 2.31 ± 0.97 、 2.07 ± 1.22 、 1.95 ± 1.57 和 $1.81 \pm 0.45 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$, 占比分别为 33.9%、9.4%、8.4%、7.9% 和 7.3%; 其中, 除 F-53B 外, 其余化合物检出率均为 100%。糙米中主要污染物为 GenX、PFOA、F-53B、PFDoS 和 PFBA, 而其在精米中的残留整体较低, 说明 PFASs 更易在籽粒外层组织中富集, 碾磨过程可在一定程度上降低其在精米中的残留。值得注意的是, GenX 和 F-53B 在籽粒中的相对占比较营养器官更高, 提示部分新型替代物可能更易向籽粒分配。Liu 等^[15]的研究指出, GenX 相较于 PFOA 具有更高的作物累积潜力, 本研究结果与之相一致。同时, 对于 PFDoS 等长链 PFSAAs, 尽管其通常更易在营养组织中富集^[25], 但在糙米中仍有一定检出, 说明其并非完全不能向籽粒转运, 这可能与其较长碳链带来的疏水性及与生物大分子结合能力增强有关, 从而提高其在植物体内的滞留能力^[26]。

总体上, 研究区水稻中 PFASs 表现出明显的选择性吸收与组织分配特征, 且短链 PFCAs、传统 PFCAs 及新型替代物均具有较强的迁移和富集能力, 表明周边氟化工业活动排放的 PFASs 可能通过土壤和灌溉水进入农田系统, 并经水稻吸收进入食物链, 从而对区域农业生态安全和粮食安全构成潜在风险。



注: BR 为糙米, WR 为精米; R 为根; S 为茎; L 为叶。下同。Note: BR refers to brown rice, WR refers to white rice, R refers to root, S refers to stem, and L refers to leaf. The same below.

图 2 不同采样点水稻各组织中全氟及多氟烷基物质 PFASs 的分布特征 (a. 水稻各组织中 PFASs 的浓度; b. PFASs 浓度占比)

Fig. 2 Distribution characteristics of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in different rice tissues at different sampling sites (a. PFASs concentrations in different rice tissues; b. compositional proportions of PFASs)

2.2 环境介质中 PFASs 的赋存特征

在研究区的 5 个采样点中, 土壤中共检出 22 种 PFASs, 土壤中的 Σ PFASs 浓度范围为 $3.50 \sim 5.49 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均浓度为 $4.46 \pm 0.81 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 显示出该地区农田土壤普遍受到了 PFASs 污染 (图 3a, 图 3b)。不同采样点的 PFASs 浓度存在空间差异, 污染水平由高到低排序为: ST5 ($5.49 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > ST2 ($5.01 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > ST4 ($4.41 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > ST1 ($3.86 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$) > ST3 ($3.50 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 表明局地排放源和周边环境条件对土壤污染有重要影响。组成上, 土壤中共检出 11 种 PFCAs、3 种 PFSAAs、4 种前驱体和 4 种新型替代物, 其平均浓度分别为 5.17 ± 1.51 、 0.543 ± 0.145 、 0.230 ± 0.083 和 $0.742 \pm 0.241 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 占比分别为 76.5%、8.4%、3.5%和 11.6%, 整体呈现以 PFCAs 和新型替代物为主的赋存特征。具体而言, 主要污染物为 PFBA、PFOA、PFOS、PFHxA 和 F-53B, 其平均浓度分别为 0.826 ± 0.379 、 0.745 ± 0.213 、 0.469 ± 0.153 、 0.423 ± 0.116 和 $0.351 \pm 0.160 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$; GenX 浓度为 $0.335 \pm 0.222 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, 与 F-53B 较为接近。上述污染物占比分别为 18.5%、16.7%、10.5%、9.5%、7.9%和 7.5%, 且检出率均为 100%。

上述结果表明, 研究区土壤已形成较稳定的 PFASs 污染背景, 主要由短链 PFCAs、传统 PFCAs 和新型替代物共同构成。其中, PFCAs 占比最高, PFBA、PFHxA 和 PFOA 的高检出表明短链及部分传统 PFCAs 在农田土壤中具有较强持留和累积特征。F-53B 和 GenX 等新型替代物在各采样点普遍检出, 说明其已进入区域农田生态系统, 并成为重要污染组分。整体而言, 研究区 PFASs 污染组成呈短链化和替代物增加趋势, 与传统 PFASs 受限、新型替代物广泛使用的产业背景一致^[27]。

在灌溉水样品中共检出 24 种 PFASs, Σ PFASs 的浓度范围为 $0.255 \sim 0.468 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均浓度为 $0.318 \pm 0.086 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (图 3c, 图 3d)。不同采样点间同样存在一定空间差异, 大小规律为 ST4 ($0.468 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) > ST2 ($0.308 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) > ST5 ($0.283 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) > ST1 ($0.274 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) > ST3 ($0.255 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 表现出与土壤相似的空间差异。就不同点位的组成特征而言, ST1 和 ST3 以 PFCAs 为主, 占比分别为 86.0%和 91.5%; ST2 和 ST5 以前驱体为主, 占比分别为 32.4%和 34.9%; ST4 则以新型替代物为主, 占比为 31.9%。总体上, 灌溉水中共检出 11 种 PFCAs、5 种 PFSAAs、5 种前驱体和 3 种新型替代物, 其平均浓度分别为 0.196 ± 0.056 、 0.026 ± 0.015 、

0.047 ± 0.047 和 $0.048 \pm 0.060 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占比分别为 64.0%、8.0%、15.3%和 12.6%, 呈现以 PFCA、前驱体和新型替代物为主的污染特征。主要污染物为 PFHxA、PFBA、N-MeFOSE、PFOA、GenX 和 F-53B, 其平均浓度分别为 0.101 ± 0.064 、 0.041 ± 0.024 、 0.031 ± 0.044 、 0.031 ± 0.022 、 0.024 ± 0.030 和 $0.023 \pm 0.028 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 占比分别为 31.7%、12.8%、9.9%、9.7%、7.4%和 7.4%, 且检出率均为 100%。这表明, 灌溉水不仅是短链 PFCA 的重要载体, 同时也是前驱体和新型替代物输入农田系统的重要途径。

灌溉水中 PFASs 组成的空间异质性明显强于土壤, 说明不同点位污染源及输入方式可能存在差异。一方面, PFCA, 尤其是 PFHxA、PFBA 和 PFOA, 占据较高比例, 表明灌溉水仍是短链 PFCA 进入农田系统的重要载体; 另一方面, 前驱体和新型替代物占比较高, 特别是在 ST4 点位新型替代物占主导, 提示局部区域可能受到替代物相关工业排放或混合污染源影响。前驱体的检出还表明, 灌溉水环境中可能存在可进一步转化为 PFCA 和 PFSA 的潜在二次污染源^[28], 从而增加农田系统中 PFASs 的环境行为复杂性。

上述介质赋存特征表明, 土壤和灌溉水共同构成水稻 PFASs 污染来源。土壤提供相对稳定的污染背景, 使 PFBA、PFOA、F-53B 和 GenX 等在水稻营养器官和籽粒中均有较高检出; 灌溉水则作为重要输入途径, 将前驱体和新型替代物持续带入农田系统。多介质联合输入使水稻中检出的 PFASs 种类 (28 种) 多于土壤 (22 种) 和灌溉水 (24 种), 可能与水稻同时吸收两类介质中的 PFASs 及痕量化合物在植物体内累积至可检出水平有关^[23]。此外, 水稻对不同 PFASs 存在选择性吸收和体内转运, 部分前驱体还可能转化为终端 PFASs, 进一步增加了可检出化合物种类^[29]。

不同采样点间 PFASs 分布呈现明显空间差异, 且环境介质与水稻体内浓度排序并不完全一致。土壤和灌溉水中 PFASs 浓度总体表现为 ST2、ST4 和 ST5 高于 ST1 和 ST3, 可能与周边包装、造纸、彩印、新能源及机械制造等行业分布有关, 这些行业常涉及 PFASs 尤其是新型替代物的使用或排放^[30-32]; 而 ST1 和 ST3 周边以服装纺织业为主, 若不涉及含氟工艺, 其总量输入风险相对较低。然而, 水稻中 PFASs 富集水平在 ST1 和 ST3 相对较高, 未与土壤和灌溉水浓度分布一致, 说明作物吸收累积不仅受环境介质污染总量控制, 还受特征污染组分、土壤固定与释放、根际生物有效性以及植物选择性吸收和转运机制共同影响^[8, 33]。

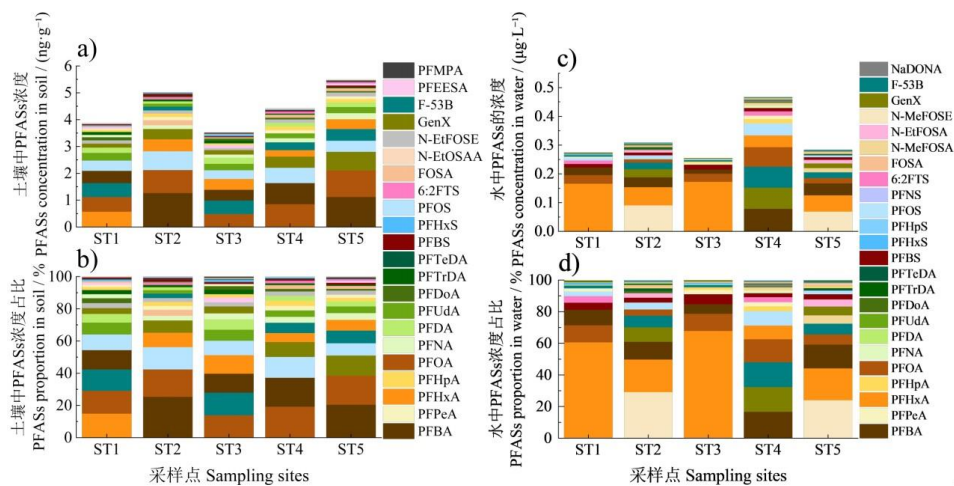


图 3 不同采样点根际土壤和灌溉水中 PFASs 的浓度及组成特征 (a. 根际土壤中 PFASs 的质量浓度; b. 根际土壤中 PFASs 的组成占比; c. 灌溉水中 PFASs 的质量浓度; d. 灌溉水中 PFASs 的组成占比)

Fig. 3 Concentrations and compositional characteristics of PFASs in rhizosphere soil and irrigation water at different sampling sites (a. mass concentrations of PFASs in rhizosphere soil; b. compositional proportions of PFASs in rhizosphere soil; c. mass concentrations of PFASs in irrigation water; d. compositional proportions of PFASs in irrigation water)

2.3 PFASs 在土壤—水稻体系中的富集与转运特征

基于水稻和土壤中均检出的原则,本研究筛选出 18 种 PFASs,并对 BAF 和 TF 进行了定量分析。结果(图 4a,图 4b)表明,不同 PFASs 在水稻体内的富集与转运行为存在明显差异,具有显著的结构依赖性和器官选择性。就 BAF 结果而言,根、茎和叶的平均 BAF 分别为 2.03、1.55 和 2.48,均高于糙米(1.36)和精米(0.64),整体呈叶、根、茎、糙米、精米依次降低的分布特征,说明 PFASs 主要富集于水稻营养器官,而在可食部位中的富集相对较弱。不同类别 PFASs 的富集能力差异明显。短链 PFCAs(PFBA、PFPeA、PFHxA)及传统 PFCAs(PFOA)在地上部组织中普遍具有较高 BAF 值,多数在叶和根中的 BAF 值大于 1,而在籽粒中的 BAF 值相对较低。相比之下,长链 PFCAs(PFNA、PFDA、PFUdA、PFDoA、PFTTrDA)及 PFASs(PFBS、PFHxS、PFOS)在各组织中的 BAF 值整体较低,多数小于 1,表明其富集能力相对较弱。这可能是因为长链 PFASs 疏水性较强,易被土壤颗粒和根系组织吸附,从而限制其向地上部转运;而短链和中短链 PFASs 亲水性较强,更易通过根系吸收并随蒸腾流向地上部迁移^[34-35]。前驱体和新型替代物表现出不同于传统 PFASs 的富集特征。6:2 FTS、PFEEESA、GenX 和 F-53B 在水稻各组织中的 BAF 值普遍较高,多数大于 1;在精米中,6:2 FTS、PFEEESA 和 GenX 的 BAF 仍分别达到 2.58、3.16 和 1.89,表明这些化合物具有较强的跨介质迁移能力及籽粒累积潜力。进一步比较发现,新型替代物在水稻中的平均 BAF 值高于 PFCAs、PFASs 和前驱体,说明其更易在水稻体内富集,且在籽粒中的表现尤为突出,这与 Zhang 等^[36]的研究结果一致。值得注意的是,尽管传统 PFASs 在籽粒中的富集能力整体较弱,但 PFOA 在部分点位糙米中的 BAF 值仍大于 1,说明其在特定条件下仍可能进入籽粒并发生累积。Kim 等^[22]在 30 个稻田的田间研究中发现,PFOA 是糙米中 PFASs 的主要组分之一。此外,几乎所有 PFASs 在糙米中的 BAF 值均高于精米,说明其更倾向富集于籽粒外层组织,碾磨过程可在一定程度上降低精米中的残留水平^[9]。

TF 结果进一步揭示了 PFASs 在水稻体内的转运特征。叶和茎的 TF 平均值分别为 1.73 和 1.07,高于糙米(0.76)和精米(0.39),总体呈叶、茎、糙米、精米逐渐降低的规律,表明 PFASs 在水稻体内的向上转运主要集中于营养器官,尤其是叶片,而向籽粒的进一步转运相对有限。多数 PFASs 由根向地上部的 TF 值小于 1,说明其整体向上迁移能力有限,这与已有研究结果^[9]一致。但不同类别化合物之间仍存在明显差异:在茎中,PFDA、PFNA、PFEEESA、6:2 FTS 和 PFBA 的 TF 较高;在叶中,N-EtFOSE、PFBA、PFPeA、PFEEESA 和 PFHxS 的 TF 较高;GenX 和 F-53B 在叶中的 TF 也均大于 1,表明其更易随蒸腾流向叶片转运并富集^[4,37]。在籽粒中,仅少数化合物表现出较强的转运能力,其中,糙米中的 6:2 FTS、PFEEESA 和 GenX 以及精米中的 PFEEESA,TF 均大于 1,说明前驱体和新型替代物较传统 PFASs 更易突破植物体内转运限制并进入籽粒。总体而言,长链 PFASs 更易向茎部转运,短链 PFASs 更易向叶部转运,而部分前驱体和新型替代物则具有更高的籽粒转运潜力,这与 Tang 等^[33]关于 GenX 较 PFOA 和 PFOS 具有更强向上运输和胚乳累积能力的结论一致。

综上,BAF 和 TF 结果共同表明,不同 PFASs 在水稻体内的富集与转运行为存在显著差异,并受化合物结构、碳链长度和类别等因素显著影响。总体上,PFASs 主要富集于叶、根和茎等营养器官,而籽粒并非主要富集部位;但部分前驱体和新型替代物在籽粒中的 BAF 和 TF 值高,表明其具有较强的籽粒转运与累积潜力。因此,在评估农田 PFASs 污染风险时,除传统 PFASs 外,还应重点关注新型替代物及前驱体在水稻可食部位中的潜在暴露风险。

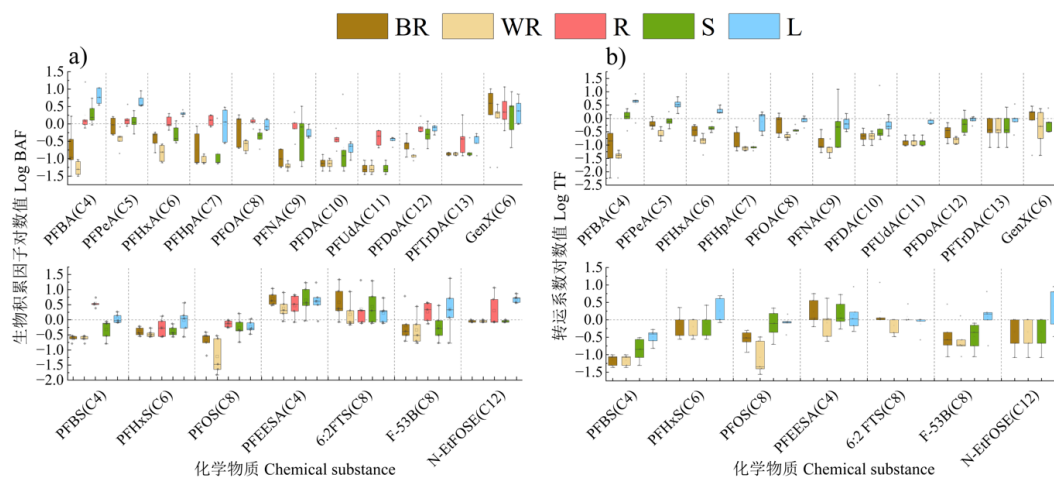


图4 水稻不同组织中 PFASs 的生物累积因子 (BAF, a) 与转运系数 (TF, b)

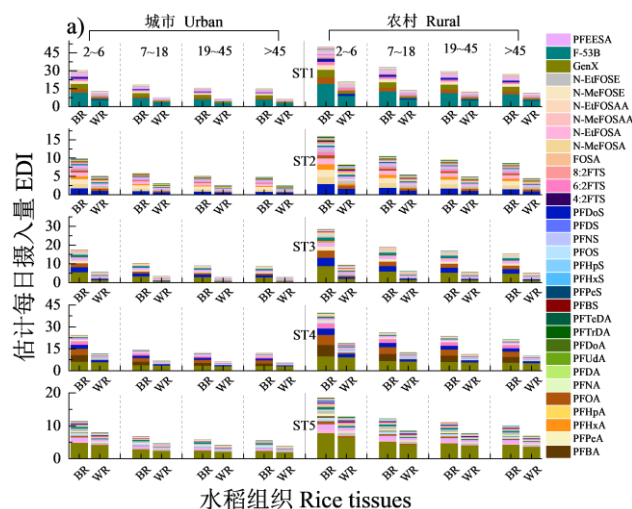
Fig. 4 Bioaccumulation factors (BAF, a) and translocation factors (TF, b) of PFASs in different rice tissues

2.4 风险评估

2.4.1 估计每日摄入量 (EDI) 基于典型氟化工业园区周边水稻籽粒 (糙米和精米) 中 PFASs 含量, 本研究评估了不同采样点及不同人群经稻米摄入 PFASs 的 EDI。结果 (图 5) 表明, EDI 在不同采样点、城乡人群、年龄组及稻米类型之间均存在明显差异。总体上, 农村居民的 EDI 高于城市居民; 就年龄分布而言, 2~6 岁儿童最高, 7~18 岁青少年次之, 19~45 岁成年人和大于 45 岁中老年人相对较低, 表明农村居民和低龄儿童是经稻米膳食途径暴露于 PFASs 的高风险人群。

就空间分布特征而言, 不同采样点的主要暴露贡献物质存在差异。ST1 点以 F-53B 为主要贡献物质, 平均占比为 37.2%, PFOA 和 GenX 次之, 占比分别为 12.4% 和 11.7%, 呈现出新型替代物主导的暴露特征。ST2 点的 EDI 来源相对分散, 主要由 PFDoS 以及 N-MeFOSA、N-MeFOSE、N-EtFOSA 等 PFOS 前驱体以及 PFHxA 和 PFOA 共同贡献, 占比分别为 18.8%、12.1%、11.1%、8.5%、10.5% 和 7.1%, 而 GenX 和 F-53B 占比较低, 分别仅为 0.8% 和 3.1%。ST3、ST4 和 ST5 则表现出 GenX 贡献显著升高的特征, GenX 均为首要贡献物质, 占比分别为 30.2%、24.0% 和 41.1%, 其后主要为 PFDoS、PFOA、PFBA 和 PFEESA 等化合物, 而 F-53B 的贡献仅为 1.3%~4.3%。此外, 在所有采样点和年龄组中, 糙米的 EDI 均高于精米, 表明 PFASs 在糙米中的暴露贡献更高。

上述结果表明, 该批稻米消费人群经稻米摄入 PFASs 的潜在暴露水平不仅受采样点污染程度影响, 还与污染物组成及稻米加工形态密切相关。因此, 基于稻米籽粒 PFASs 含量计算的 EDI 可在一定程度上表征该批稻米消费人群经膳食途径的潜在暴露水平。农村分组中 EDI 较高, 可能与稻米摄入量设定相对较高有关; 儿童 EDI 最高, 则主要与其单位体重摄食量高于成人有关^[17-18]。同时, 糙米 EDI 始终高于精米, 说明 PFASs 更易富集于籽粒外层组织, 稻米加工过程可在一定程度上降低可食部位中的 PFASs 残留, 从而降低膳食暴露水平, 这与已有研究结果^[22]一致。



注：2~6、7~18、19~45 和>45 分别表示不同年龄组。Note: 2-6, 7-18, 19-45, and >45 represent different age groups.

图 5 不同人群经稻米摄入全氟及多氟烷基物质 (PFASs) 的估计每日摄入量 (EDI)

Fig. 5 Estimated daily intake (EDI) of PFASs via rice consumption among urban and rural age groups at different sampling sites

2.4.2 危害商 (HQ) 与综合风险危害指数 (HI) 基于水稻中 PFASs 含量计算得到的 HQ 和 HI 结果表明, 不同采样点、稻米类型及年龄组人群的健康风险水平存在明显差异 (图 6a, 图 6b)。总体上, 农村居民的 HQ 和 HI 均高于城市居民。大多数采样点中 HQ 均超过 1, 城市居民最高为 5.66, 农村居民最高为 9.23, 说明相关人群可能面临较高的非致癌健康风险。HI 与 HQ 呈现相似变化趋势, 大多数采样点的 HI 亦超过 1, 城市居民最高为 8.50, 农村居民最高为 13.9, 表明该地区居民存在较高的综合健康风险。就年龄分布而言, 2~6 岁儿童的 HQ 和 HI 均最高, 7~18 岁青少年次之, 19~45 岁成年人和大于 45 岁中老年人相对较低, 与 EDI 的变化规律一致。

就风险贡献物质而言, HQ 和 HI 主要由 GenX、F-53B、PFOA 和 PFOS 贡献。ST1 以 F-53B 为主, 其对 HQ 的贡献占比达 66.6%, 其次为 PFOA 和 GenX, 占比分别为 14.8%和 13.9%; ST2 以 PFOA 为主, 其次为 F-53B 和 PFOS, 占比分别为 38.8%、25.7%和 13.8%; ST3 以 GenX 为主, 其次为 PFOA 和 F-53B, 占比分别为 53.6%、27.2%和 11.5%; ST4 同样以 GenX 为主, 其次为 PFOA 和 PFOS, 占比分别为 47.9%、35.4%和 10.5%; ST5 也以 GenX 为主, 其次为 PFOA 和 PFOS, 占比分别为 67.1%、10.8%和 10.4%。就总体风险水平而言, HI 表现为 ST1>ST4>ST3>ST5>ST2, 各点位平均值分别为 5.33、2.99、1.82、1.79 和 0.47。与 EDI 结果一致, 糙米在所有采样点和各年龄组中的 HQ 和 HI 均高于精米, 其中, 糙米和精米的平均 HQ 分别为 3.34 和 1.63, 进一步表明食用糙米可能带来更高的健康风险。

上述结果表明, 农村居民和 2~6 岁儿童是该地区经水稻膳食途径暴露于 PFASs 的重点关注人群, 这与 Xu 等^[14]的研究结果一致。造成该现象的原因可能包括农村居民对稻米等主食依赖程度更高, 以及儿童单位体重摄食量较大且生理敏感性更强^[15, 38]。就健康风险的物质贡献而言, 该区域呈现出“新型替代物局部突显, 传统 PFASs 广泛主导”的复合风险特征。一方面, 新型替代物 (F-53B 和 GenX) 已在部分采样点表现出较高的 HQ 贡献, 提示其经稻米膳食途径带来的潜在暴露风险正日益凸显; 另一方面, 传统 PFASs (PFOA 和 PFOS) 对健康风险的贡献则表现得更加广泛。现有风险评估与监管实践表明, 尽管新型替代物的关注度不断上升, PFOA、PFOS 等传统 PFASs 仍是当前健康风险评估和管控中的重点关注对象^[39]。因此, 在新型替代物广泛应用的背景下, 既应关注 GenX、F-53B 等新型替代物经稻米膳食途径带来的潜在风险, 也应持续重视 PFOA、PFOS 等传统 PFASs 对人体健康风险的贡献。

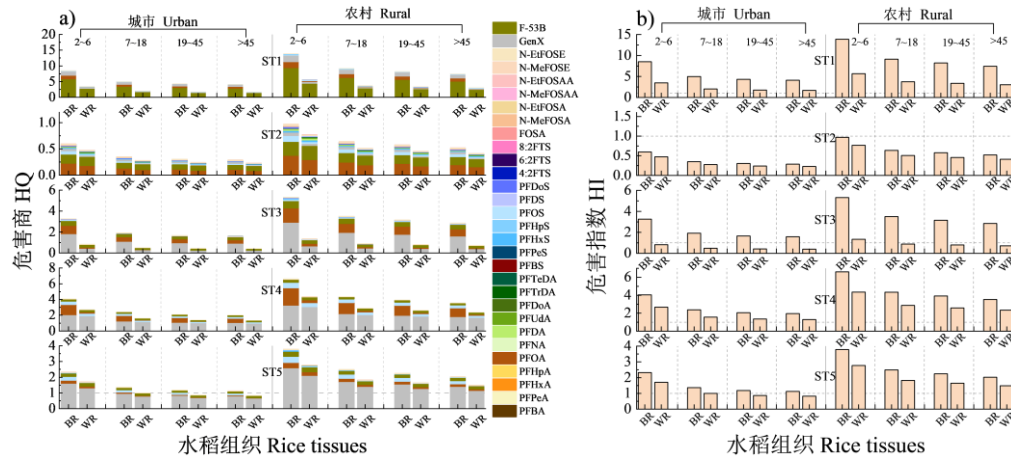


图 6 不同采样点城乡不同年龄组人群通过糙米和精米摄入 PFASs 的健康风险表征 (a. 危害商 (HQ); b. 危害指数 (HI))

Fig. 6 Health risk characterization of PFAS exposure through brown rice and white rice consumption for urban and rural populations of different age groups at different sampling sites (a. hazard quotient (HQ); b. hazard index (HI))

3 结 论

本研究以江苏省常熟市某典型氟化工业园区周边农田为研究对象,系统揭示了农田-水稻体系中 PFASs 的赋存特征、吸收转运规律及膳食暴露风险。结果表明,氟化工业园区周边农田污染呈现传统 PFASs 与新型替代物并存的特征;PFASs 在水稻体内具有明显的组织差异,主要富集于营养器官,部分新型替代物和前驱体表现出较强的籽粒迁移潜力;膳食暴露风险在不同人群间存在差异,农村分组及低龄儿童风险相对较高,且糙米暴露风险高于精米。总体而言,氟化工业活动已对周边农业生态系统和稻米膳食暴露安全产生明显影响。未来应进一步开展多时段、多点位及分生育期连续采样,并结合居民膳食结构、稻米来源追踪和实地暴露调查,完善风险评估;同时,应加强工业源头减排与农田环境协同监测,优化灌溉水源管理,并对敏感人群优先建议食用精米,以降低膳食暴露风险。

参考文献(References)

- [1] Lefrançois L, Heitz V, Vincent J M, et al. Long-chain per-/ poly-fluoroalkyl substances (PFASs) and their supramolecular interactions[J]. Trends in Chemistry, 2025, 7(3): 106-109.
- [2] Dobrzyńska E, Wasilewski P, Pośniak M. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): A comprehensive review of environmental distribution, health impacts, and regulatory landscape[J]. Applied Sciences, 2025, 15(22): 11884.
- [3] Mištanová C, Valachovičová M. Health impacts of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs): A comprehensive review[J]. Life, 2025, 15(4): 573.
- [4] Xu C, Song X, Liu Z Y, et al. Occurrence, source apportionment, plant bioaccumulation and human exposure of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in soil and plant leaves near a landfill in China[J]. Science of the Total Environment, 2021, 776: 145731.
- [5] Guo W Q, Hao W D, Xiao W S. Emerging perfluorinated chemical GenX: Environmental and biological fates and risks[J]. Environment & Health, 2025, 3(4): 338-351.
- [6] Liu Z Z, Zhou J Q, Xu Y L, et al. Distributions and sources of traditional and emerging per- and polyfluoroalkyl substances among multiple environmental media in the Qiantang River watershed, China[J]. RSC Advances, 2022, 12(33): 21247-21254.
- [7] Chen S, Jiao X C, Gai N, et al. Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in Eastern China[J]. Environmental Pollution, 2016, 211: 124-131.
- [8] Adu O, Ma X M, Sharma V K. Bioavailability, phytotoxicity and plant uptake of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 447: 130805.

- [9] Yamazaki E, Eun H, Taniyasu S, et al. Residue distribution and daily exposure of per- and polyfluoroalkyl substances in Indica and Japonica rice[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(10): 4208-4218.
- [10] Xing Y D, Zhou Y, Zhang X, et al. The sources and bioaccumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in animal-derived foods and the potential risk of dietary intake[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 905: 167313.
- [11] Battisti I, Trentin A R, Sabia A, et al. Soil amendment with biochar reduces the uptake and translocation of perfluoroalkyl substances by horticultural plants grown in a polluted area[J]. *Soil Systems*, 2025, 9(3): 100.
- [12] Gaillard L, Barouki R, Blanc E, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances as persistent pollutants with metabolic and endocrine-disrupting impacts[J]. *Trends in Endocrinology & Metabolism*, 2025, 36(3): 249-261.
- [13] Islam M A, Parvin M I, Nguyen C, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) contamination in agriculture and its potential conflict with circular economy[J]. *Environmental Pollution*, 2025, 385: 127036.
- [14] Xu K R, Huang J, Zhang Y F, et al. Crop contamination and human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances around a fluorochemical industrial park in China[J]. *Toxics*, 2024, 12(4):269.
- [15] Liu Z Y, Xu C, Johnson A C, et al. Source apportionment and crop bioaccumulation of perfluoroalkyl acids and novel alternatives in an industrial-intensive region with fluorochemical production, China: Health implications for human exposure[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423: 127019.
- [16] United States Environmental Protection Agency. Method 1633A: Analysis of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous, solid, biosolids, and tissue samples by LC-MS/MS[R]. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Office of Science and Technology, Engineering and Analysis Division, 2024.
- [17] Institute of Nutrition and Health, Chinese Center for Disease Control and Prevention. China food composition tables, Standard edition, Volume 1[M]. 6th Ed. Beijing: Peking University Medical Press, 2018. [中国疾病预防控制中心营养与健康所. 中国食物成分表标准版. 第一册[M]. 6版. 北京: 北京大学医学出版社, 2018.]
- [18] Chinese Center for Disease Control and Prevention, University of North Carolina at Chapel Hill. China health and nutrition survey (CHNS)[Z]. Beijing: Chinese Center for Disease Control and Prevention; Chapel Hill, NC University of North Carolina at Chapel Hill, 2019.
- [19] Zhou Y L, Dai Y. Tracking study on changes in nutritional and health status of residents in Jiangsu Province[M]. Nanjing: Southeast University Press, 2020. [周永林, 戴月. 江苏省居民营养与健康状况变迁追踪研究[M]. 南京: 东南大学出版社, 2020.]
- [20] Hawaii Department of Health. Interim soil and water environmental action levels (EALs) for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs)[R]. Honolulu: Hazard Evaluation and Emergency Response Office, Hawaii Department of Health, 2024.
- [21] Gibb & O'Leary Epidemiology Consulting. Review of noncancer toxicity factors for select per- and polyfluoroalkyl substances[R]. Honolulu: Hawaii Department of Health, 2025.
- [22] Kim H, Ekpe O D, Lee J H, et al. Field-scale evaluation of the uptake of Perfluoroalkyl substances from soil by rice in paddy fields in South Korea[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 671: 714-721.
- [23] Fawad M, Wu T, Xu X Y, et al. Mechanisms of PFAS uptake and bioaccumulation in plants[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2026, 311: 119888.
- [24] Groffen T, Prinsen E, Devos Stoffels O A, et al. PFAS accumulation in several terrestrial plant and invertebrate species reveals species-specific differences[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(9): 23820-23835.
- [25] Costello M C S, Lee L S. Sources, fate, and plant uptake in agricultural systems of per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Current Pollution Reports*, 2024, 10(4): 799-819.
- [26] Martin J W, Mabury S A, Solomon K R, et al. Progress toward understanding the bioaccumulation of perfluorinated alkyl acids[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2013, 32(11): 2421-2423.
- [27] Gomis M I, Vestergren R, Borg D, et al. Comparing the toxic potency *in vivo* of long-chain perfluoroalkyl acids and fluorinated alternatives[J]. *Environment International*, 2018, 113: 1-9.

- [28] Glaser D, Lamoureux E, Opdyke D, et al. The impact of precursors on aquatic exposure assessment for PFAS: Insights from bioaccumulation modeling[J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2021, 17(4): 705-715.
- [29] Ye B B, Wang J X, Zhou L, et al. Perfluoroalkyl acid precursors in agricultural soil-plant systems: Occurrence, uptake, and biotransformation[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912: 168974.
- [30] Lendewig M, Marquez R, Franco J, et al. PFAS regulations and economic impact: A review of U.S. pulp & paper and textiles industries[J]. *Chemosphere*, 2025, 377: 144301.
- [31] Lendewig M, Marquez R, Franco J, et al. Moving toward fiber-based products free of PFAS: Industry response to regulations for paper packaging, hygiene and textile products[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2025, 222: 108428.
- [32] Jiang X Z, Zhou Z M, Wang D S, et al. Pilot-scale removal of PFAS from chromium-plating wastewater by anion exchange resin and activated carbon: Adsorption difference between PFOS and 6: 2 fluorotelomer sulfonate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148569.
- [33] Tang W T, Xiao X, Wu E H, et al. Fate, bioaccumulation, and toxic responses of PFOA, PFOS, and GenX in the paddy soil-rice system across the full growth cycle[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2026, 502: 141017.
- [34] Wang W F, Rhodes G, Ge J, et al. Uptake and accumulation of per- and polyfluoroalkyl substances in plants[J]. *Chemosphere*, 2020, 261: 127584.
- [35] Xu B T, Qiu W H, Du J, et al. Translocation, bioaccumulation, and distribution of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in plants[J]. *iScience*, 2022, 25(4): 104061.
- [36] Zhang W L, Cao H M, Liang Y N. Plant uptake and soil fractionation of five ether-PFAS in plant-soil systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 144805.
- [37] Al Zbedy A, Müller V, Kindness A, et al. GenX uptake by wheat and rice in flooded and non-flooded soils: A greenhouse experiment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, 31(1): 1607-1620.
- [38] Qin Y T, Zhang Y H, Zhang H F, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in market meats from Guangzhou, China: Age-specific dietary exposure and threshold exceedance risks[J]. *Journal of Food Protection*, 2025, 88(10): 100592.
- [39] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM Panel). Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food[J]. *EFSA Journal*, 2020, 18(9): e06223.

(责任编辑: 陈荣府)