

# 杭州夏季一次降雨过程雨水中全氟化合物及主要化学组分的变化特征

张明,唐访良,王立群,余波,张丽娜,张宝峰,林丰妹  
(杭州市环境监测中心站,浙江 杭州 310007)

**摘要:**采用分段采样的方式收集杭州市2018年8月2日—3日一场降水样品,测定其中16种全氟化合物(PFCs)及主要化学组分浓度。结果发现,此次降雨过程水样的pH值范围为5.04~5.32,均为弱酸性降水,酸雨类型为复合型,检出的主要阳离子为 $\text{NH}_4^+$ ,主要阴离子为 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ ;样品中检出7种中短链PFCs,包括2种全氟烷基磺酸(PFSAs)和5种全氟烷基羧酸(PFCAs), $\Sigma$ PFCs质量浓度范围为4.41 ng/L~25.2 ng/L,主要污染因子全氟辛酸(PFOA)质量浓度范围为0.96 ng/L~13.1 ng/L;降雨过程对大气污染清除作用的统计结果表明,区域大气环境中的主要化学组分及除全氟丁酸(PFBA)之外的PFCs污染主要吸附在云下大气颗粒物上;雨水中各污染因子浓度变化特征及相关性统计结果提示,杭州市大气中PFCAs和PFSAs两类PFCs可能来自不同的污染源。

**关键词:**全氟化合物;化学组分;变化特征;典型降雨过程;杭州

中图分类号:X511 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2020)05-0038-05

## Variation Characteristics of Perfluorinated Compounds and Major Chemical Components in Rainwater during A Summer Rainfall in Hangzhou

ZHANG Ming, TANG Fang-liang, WANG Li-qun, YU Bo, ZHANG Li-na, ZHANG Bao-feng, LIN Feng-mei  
(Hangzhou Environmental Monitoring Central Station, Hangzhou, Zhejiang 310007, China)

**Abstract:** 16 kind of perfluorinated compounds (PFCs) in the rainwater collected by sequential sampling during a rainfall from 2<sup>nd</sup> to 3<sup>rd</sup> August 2018 in Hangzhou were determined. Results showed that pH value of the samples were from 5.04 to 5.32, indicating the rain was weak acid and of composite type.  $\text{NH}_4^+$  was the main detected cation,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$  were the main anions. 7 medium-short chain PFCs including 2 types of perfluoroalkyl sulfonic acid (PFSAs) and 5 types of perfluorinated carboxylic acid (PFCAs) were detected. The mass concentration of  $\Sigma$ PFCs ranged from 4.41 ng/L to 25.2 ng/L, the mass concentration of perfluorooctanoic acid which was the main pollution factor ranged from 0.96 ng/L to 13.1 ng/L. Statistical results of atmospheric pollution removal by precipitation indicated that except PFBA, PFCs and the major chemical components in the air were mainly adsorbed on the atmospheric particulates under the clouds. Statistical result from variation characteristics of concentration and the correlation of main pollution factors in the rainwater showed that PFCAs and PFSAs in the atmosphere of Hangzhou might come from different pollution sources.

**Key words:** Perfluorinated compounds (PFCs); Chemical composition; Variation characteristics; Typical precipitation process; Hangzhou

全氟化合物(Perfluorinated Compounds, PFCs)因具有优良的热和化学稳定性,以及独特的疏水、疏油性能,在日常消费品、纺织、电子、化工、制药等领域应用广泛<sup>[1-2]</sup>。近年来,大量的PFCs随着相关产品的生产和使用排入环境,对地表水、底泥、土

收稿日期:2019-07-25;修订日期:2020-06-18

基金项目:杭州市社会发展科研攻关基金资助项目(20130533B02,20160533B84)

作者简介:张明(1981—),男,浙江三门人,高级工程师,硕士,主要从事环境监测与科研工作。

壤、大气等环境介质造成了严重污染<sup>[3-7]</sup>。此类物质属于持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs),且具有内分泌干扰效应、“三致”效应和神经毒性<sup>[8-9]</sup>,其来源、分布和迁移行为等已成为环境科学领域的研究热点。大气传输作为 PFCs 污染扩散的一种重要传输方式,可将吸附在大气颗粒物上的 PFCs 长距离迁移至世界各地甚至极地,并通过干、湿沉降等方式回到地表,输入并污染当地土壤和水体环境<sup>[10-12]</sup>。因此,降水中 PFCs 的调查研究可作为评价大气环境 PFCs 污染状况的一个重要参考<sup>[13]</sup>,为区域内该类污染物的分布、迁移等环境行为研究提供依据。

杭州市地处我国氟化工产业发达且 PFCs 污染较为严重的地区之一<sup>[14]</sup>,地表水、降雪中均有 PFCs 检出<sup>[15-17]</sup>。因此,通过降水分析区域大气中 PFCs 的污染水平具有重要的现实意义。近年来,大气降水研究通常以整场降水累积样品为对象,反映整场降水的理化特征及其对环境的影响,为解析区域酸雨污染特征、形成机制及污染来源提供了丰富的数据基础<sup>[18-20]</sup>。然而,降水中的化学组分除了受到气候、地域、降水量等因素影响之外,还受到降雨过程不同时间段的纵向影响。对降雨过程进行分段研究,能够有效监控降水中各化学组分浓度的实时变化,进而揭示降水对大气污染物的清除机制<sup>[21-23]</sup>,目前相关研究报道仍然较少。今对杭州市雨季典型降雨过程中 PFCs 及主要化学组分的浓度进行分段测定,以此揭示区域大气环境中 PFCs 与常规化学组分的污染特征和关联,以及降水对其的清除机制,以期为该市环境中 PFCs 污染现状、来源解析及后续治理等研究提供数据支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与分析

雨水采集点设在杭州市环境监测中心站(N30°16'13", E120°08'14")楼顶,该采样点位于西湖区,周边无明显高楼与污染源,属于商业和居住混合区,能够代表杭州市区的一般情况。采样仪器为 ZJC-V 型智能降雨恒温采样器,采样时间为 2018 年 8 月 2 日—3 日,采用以降水量为依据的分段采样方式<sup>[21-22]</sup>,按降水量(每 12 mm)划分采样时段,样品采集与保存参照文献<sup>[24]</sup>。样品采集完毕立即带回实验室,先测定 pH 值和电导率,再取 500 mL 样品上 Waters WAX 固相萃取柱(依次

用 5 mL 1% 氨水-甲醇溶液、5 mL 甲醇、5 mL 去离子水活化),流量控制在 4 mL/min。上样完成后,先用 5 mL 20% 甲醇水溶液淋洗并抽干,再依次用 4 mL 甲醇和 4 mL 1% 氨水-甲醇溶液洗脱,收集洗脱液,氮吹浓缩至干,残留物用 1 mL 50% 甲醇水溶液溶解,经 0.2 μm GHP 微孔滤膜过滤后转入样品瓶待测。剩余样品于 4 °C 冷藏,用于其他化学指标的测定。

降水样品中 PFCs, pH 值,电导率,  $\text{NH}_4^+$ , 阴离子( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ), 金属离子( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )的测定分别参照文献<sup>[25-30]</sup>。

### 1.2 主要仪器与试剂

超高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪(美国 Waters 公司); Autotrace 固相萃取仪(美国 Dionex 公司); PE-20 型 pH 计; DDS-307A 型电导率仪; ICS-5000 型离子色谱仪(美国 Dionex 公司); Optima 7300 DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。

PFCs 标准溶液(500 mg/L)购自美国 Waters 公司,包括全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPA)、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)、全氟十一烷酸(PFUnDA)、全氟十二烷酸(PFDoDA)、全氟十三烷酸(PFTrDA)、全氟十四烷酸(PFTE-DA)、全氟丁基磺酸(PFBS)、全氟己基磺酸钾(PFHxS)、全氟庚基磺酸(PFHpS)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟葵基磺酸(PFDS);  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  混合标准溶液(20 mg/L ~ 400 mg/L)购自美国 AccuStandard 公司;  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  混合标准溶液(100 mg/L)购自北京坛墨质检科技有限公司; 甲醇(色谱纯)购自德国 Merck 公司; 乙酸铵(色谱纯)购自美国 Tedia 公司。实验用水为 Milli-Q Advantage A10 系统(美国 Millipore 公司)制备的超纯水,电阻率为  $18.2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

### 1.3 统计分析

采用 SPSS 13.0 软件统计分析数据,未检出样品的质量浓度以 0 计,各污染因子浓度的相关性使用 Pearson 相关系数分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 降水样品的化学特征

2018 年 8 月 2 日 16:54—3 日 9:00 发生的降雨过程降水量共计 90.6 mm,分 8 个时间段收集雨

水样品,前7个时间段降水量均为12 mm,第8个时间段降水量为6.6 mm,样品量较少未作分析。对7个样品进行16种PFCs与其他化学指标分析,由于采样体积相同,因而统计过程不考虑雨量体积加权。研究区上一次降雨发生在7月31日21:00左右,降水量约为9 mm,间隔时间较长,不影响此次降雨成分分析的代表性。

7个降水样品的pH值范围为5.04~5.32,均值为5.16,与杭州市中心城区2017年全年降水pH均值(5.16)相同,根据降水酸度等级划分标准,均为弱酸性降水。电导率范围为0.4 mS/m~2.8 mS/m,均值为1.5 mS/m,略低于杭州市中心城区2017年全年降水电导率均值(2.2 mS/m)。降水中阴离子平均等当量浓度顺序依次为 $\text{SO}_4^{2-}$  >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{Cl}^-$  >  $\text{F}^-$ ,阳离子为 $\text{NH}_4^+$  >  $\text{Ca}^{2+}$  >  $\text{Na}^+$  >  $\text{K}^+$  >  $\text{Mg}^{2+}$ ,与杭州市历年降水规律基本一致<sup>[31-32]</sup>。 $\text{NH}_4^+$ 为降水中主要的阳离子,等当量浓度均值为56.9  $\mu\text{eq/L}$ ,占阳离子总量的74.0%; $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 为主要的阴离子,等当量浓度均值分别为32.6  $\mu\text{eq/L}$ 和32.5  $\mu\text{eq/L}$ ,分别占阴离子总量的44.7%和44.5%,是降水致酸的主要因素。通常根据 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 等当量浓度的比值界定酸雨类型:>3.0为硫酸型或燃煤型;0.5~3.0为复合型; $\leq 0.5$ 为硝酸型或燃油型。此次降雨过程中7个降水样品的 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 等当量浓度比值为0.8~2.4(均值为1),说明降水的酸雨类型为复合型,与文献报道基本一致<sup>[32]</sup>。

## 2.2 降水样品PFCs污染水平

此次降雨过程中采集的7个降水样品共检出7种中短链PFCs,包括 $\text{C}_4$ 和 $\text{C}_8$ 等2种全氟烷基磺酸(PFSAs)及 $\text{C}_4$ ~ $\text{C}_6$ 、 $\text{C}_8$ 、 $\text{C}_9$ 等5种全氟烷基羧酸(PFCAs),以PFOA为主要污染物,PFUnDA、PFDoDA、PFTTrDA、PFTTeDA等长链化合物均未检出。7种PFCs的检出率呈PFOA = PFBA = PFHxA = PFPA(100%) > PFOS(85.7%) > PFNA(71.4%) > PFBS(14.3%)的顺序。各时间段样品的 $\Sigma\text{PFCs}$ 质量浓度范围为4.41 ng/L~25.2 ng/L(均值为11.1 ng/L),以PFCAs为主,其中最主要的污染因子为PFOA(质量浓度范围0.96 ng/L~13.1 ng/L,均值5.21 ng/L),其次为PFBA(质量浓度范围1.38 ng/L~4.91 ng/L,均值2.74 ng/L),其余污染因子的质量浓度均值均<1 ng/L。检测结果与杭州地区降雪中PFCs的调查结果整体相似<sup>[19]</sup>,

$\Sigma\text{PFCs}$ 和各单体浓度略有差异,其中 $\Sigma\text{PFCs}$ 和PFOA相对较低,PFBA略高,说明杭州地区湿沉降存在广泛的PFCs特别是PFOA污染。

此次降水样品中检出的PFCs单体平均占比依次为PFOA(46.9%) > PFBA(24.7%) > PFHxA(8.65%) > PFOS(7.57%) > PFPA(6.85%) > PFNA(5.05%),主要污染因子PFOA的贡献率接近一半,表明区域内工业生产或使用的PFCs主要成分为PFOA,与课题组前期对地表水、降雪中PFCs的调查结果相似<sup>[16-17]</sup>。在PFCs组分特征上,与2016年1月杭州地区降雪的调查结果略有差异,其中PFOA占比有所下降,PFBA、PFHxA和PFOS占比均有一定程度上升。

此次降雨过程雨水中7种PFCs组分变化特征表明,各PFCs单体占比均随着降雨进程出现变化,其中主要污染因子PFOA和PFBA的变化较为明显。PFOA在降水初期采集的样品(1—3号)中对PFCs的贡献率最高,并随着降水进程逐渐降低,在降水后期又略有回升;而PFBA的污染贡献率在降水中、后期有明显提高,在4号和5号样品中占比均为最高,成为最主要的污染物。与自身均值相比,PFOA在降水初期的1号和2号样品中占比高于其平均值,而PFBA则在4—7号样品中占比高于其平均值。PFBA在降水中、后期样品中的高污染贡献率主要是因为其质量浓度在整个降雨过程中无明显变化,而其余6种PFCs单体在降水中、后期的质量浓度明显低于初期,可能是由于其沸点相对较低,更易于进入大气环境所导致。

## 2.3 降雨过程对大气中污染因子的清除效果

整个降雨过程依据降水强度可分为3个阶段:第一阶段为16:54—17:58,降水强度最大(27.7 mm/h~60.0 mm/h),共收集3个样品(编号1—3);第二阶段为17:58—次日2:47,降水强度较小(1.4 mm/h),仅收集1个样品(编号4);第三阶段为次日2:47—9:00,降水强度中等(6.1 mm/h~9.7 mm/h),共收集4个样品(编号5—8)。

在降雨过程中,除PFBA之外,其余污染因子的测定值变化明显,整体上在降水初期(第一阶段)较高,在中、后期(第二和第三阶段)下降显著,且随着降雨持续而趋于稳定。在第一阶段收集的3个样品中,各指标测定值的变化趋势不尽相同:5种检出的PFCAs质量浓度均为2号样品明显低于1号和3号样品,即在降雨过程中有一个明显的浓

度下降又升高的过程,其中 PFOA 最高质量浓度出现在 1 号样品,其余 4 种 PFCA 最高质量浓度均出现在 3 号样品;在 2 种检出的 PFSA 中,PFOS 质量浓度随着降水进程逐渐升高,最高质量浓度出现在 3 号样品,而 PFBS 仅在 3 号样品中有检出;各阴阳离子最高等当量浓度均出现在 3 号样品,除了  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的等当量浓度为 2 号样品略低于 1 号和 3 号样品之外,其余各离子的等当量浓度均随着降水进程逐渐升高,变化趋势与 PFOS 相似。在降水后期,大部分污染因子的测定值随着降水进程下降或趋于稳定,仅 PFOS、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$  在 6 号样品中有明显相对较高的检出。

上述污染因子均为水溶性,不仅能溶于云滴,还能吸附在大气颗粒物表面。通常在降水发生前期,云内清除(溶于云滴中污染物的雨除)和云下清除(吸附于大气颗粒物中污染物的冲刷)两种效应并存,随着降水持续,云下清除效应逐渐减弱,在降水发生后期,分段采集的样品中污染物浓度趋于稳定主要是云内清除的贡献。徐丹卉等<sup>[23]</sup>研究北京地区降水时发现,当降水量  $> 5 \text{ mm}$  (降水历时  $20 \text{ min} \sim 157 \text{ min}$ ) 时,各离子浓度趋于稳定,此时采集的降水分段样品浓度为云水浓度。参照该文献,假设此次降水后期的化学组分主要依赖云内清除(在云水混合十分均匀的状态下,云水浓度在降水期间基本保持不变),进而区分云内和云下过程的贡献。结果表明,在降水第一阶段样品中,除 PFBA 之外,其余污染因子的测定值均在降水约 1 h (降水量约  $36 \text{ mm}$ ) 后下降且逐渐趋于稳定,表明降水对大气中污染物的清除效率较高,该阶段污染物去除模式为云内清除和云下清除并存,而在第二和第三阶段则以云内清除作用为主。统计降水对各主要污染因子云内和云下清除的贡献率,结果表明,PFBA 以云内清除为主,云下清除贡献率仅为  $17.4\%$ ;  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  云下清除贡献率分别为  $53.3\%$ 、 $53.1\%$ 、 $56.7\%$ ,云内和云下清除效果接近;其余指标云下清除贡献率为  $62.9\% \sim 100\%$ ,均以云下清除为主。7 种检出的 PFCs 单体除 PFBA 之外,云下清除贡献率均较高 ( $78.9\% \sim 100\%$ ),说明区域大气环境中的 PFCs 污染主要吸附在云下大气颗粒物上。分析结果揭示了大气因素可能已成为当地人群和生态环境暴露 PFCs 的重要途径之一,对区域生态环境有一定影响。

#### 2.4 降水样品中各污染因子之间的相关性

对此次降水样品中检出的 PFCs 及各阴阳离子作相关性分析(PFBS、 $\text{Mg}^{2+}$  检出率较低,未参与统计),结果表明,各 PFCs 单体呈现正相关关系的有 PFPA 与 PFHxA ( $r = 0.992, P \leq 0.01$ )、PFPA 与 PFOA ( $r = 0.935, P \leq 0.01$ )、PFPA 与 PFNA ( $r = 0.987, P \leq 0.01$ )、PFHxA 与 PFOA ( $r = 0.908, P \leq 0.01$ )、PFHxA 与 PFNA ( $r = 0.997, P \leq 0.01$ )、PFOA 与 PFNA ( $r = 0.880, P \leq 0.05$ )、PFBA、PFOS 与其余各 PFCs 单体之间无明显相关性。PFPA、PFHxA 均与主要污染因子 PFOA 具有显著的相关性,说明这些化合物可能来自同一污染源,这可能与 PFCs 相关产品的生产过程、降解行为及其前体物质的迁移转化规律有关,因为 PFOA 可进一步降解形成  $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$  的 PFCA 类。

PFCs 各单体与各阴阳离子在  $P \leq 0.01$  水平呈显著正相关关系的有 PFHxA 与  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0.938$ )、PFNA 与  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r = 0.962$ )、PFOS 与  $\text{F}^-$  ( $r = 0.931$ ),其余均为  $0.01 < P \leq 0.05$  水平的弱相关或者无明显相关性。值得一提的是,PFOS 与所有检出的阴阳离子均有一定的相关性,说明这些污染因子可能有共同的污染来源,也提示了杭州市大气中 PFCA 类和 PFSA 类 PFCs 可能来自不同的污染源。由于降雨过程中及降雨前后的各种气象条件也会影响局部地区水样中污染物浓度,因而区域环境中 PFCs 污染来源的确定还需要更加深入的 PFCs 环境行为研究及更加全面的监测数据积累。

### 3 结论

(1) 此次降雨过程水样的 pH 值范围为  $5.04 \sim 5.32$ ,均为弱酸性降水,酸雨类型为复合型。检出的主要阳离子为  $\text{NH}_4^+$ ,主要阴离子为  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ 。

(2) 此次降雨采集的样品中普遍检出包括 2 种 PFSA 和 5 种 PFCA 在内的 7 种中短链 PFCs,  $\Sigma\text{PFCs}$  质量浓度范围为  $4.41 \text{ ng/L} \sim 25.2 \text{ ng/L}$ ,主要污染因子 PFOA 的质量浓度范围为  $0.96 \text{ ng/L} \sim 13.1 \text{ ng/L}$ 。

(3) 在降雨过程中,除 PFBA 之外,其余污染因子的测定值变化明显,整体上在降水初期较高,在中、后期下降显著,且随着降雨持续而趋于稳定。降水对大气污染清除贡献率的统计结果为:PFBA 以云内清除为主, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  云内和云下清除效果接近,其余指标均以云下清除为主,说明区域大

气环境中的 PFCs 及主要化学组分污染主要吸附在云下大气颗粒物上。

(4) 综合此次降雨过程中各污染因子的浓度变化特征及相关性统计结果,提示杭州市大气中 PFCAs 和 PFSA 两类 PFCs 可能来自不同的污染源,其中, PFOA、PFPA 和 PFHxA 可能来自同一污染源,而 PFOS 则可能与检出的化学组分有共同的污染来源。此次降水研究结果表明杭州地区降水中存在广泛的 PFCs 污染,湿沉降已成为当地生态系统 PFCs 污染的重要来源。同时,也提示了区域大气存在 PFCs 污染风险,可能已成为当地人群和生态环境暴露 PFCs 的重要途径之一,应引起相关管理部门的重视。

#### [参考文献]

- [1] PAUL A G, JONES K C, SWEETMAN A J. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(2):386-392.
- [2] AHRENS L, SHOEIB M, HARNER T, et al. Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19):8098-8105.
- [3] PREVEDOUROS K, COUSINS I, BUCK R, et al. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1):32-44.
- [4] 王世亮, 孙建树, 杨月伟, 等. 典型旅游城市河流水体及污水厂出水中全氟烷基酸类化合物的空间分布及其前体物的转化[J]. *环境科学*, 2018, 39(12):5494-5502.
- [5] 东口朋宽, 史江红, 张晖, 等. 汾河流域太原段河水及沉积物中 PFOS 和 PFOA 的浓度分布特征[J]. *环境科学*, 2013, 34(11):4211-4217.
- [6] 李法松, 倪卉, 黄涵宇, 等. 安徽省部分城市土壤中全氟化合物空间分布及来源解析[J]. *环境科学*, 2017, 38(1):327-332.
- [7] 何鹏飞, 张鸿, 李静, 等. 深圳市大气中全氟化合物的残留特征[J]. *环境科学*, 2016, 37(4):1240-1247.
- [8] LAU C, ANITOLE K, HODES C, et al. Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings[J]. *Toxicological Sciences*, 2007, 99(2):366-394.
- [9] GIESY J P, NAILE J E, KHIM J S, et al. Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals[J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2010, 202:1-52.
- [10] SHOEIB M, HARNER T, VLAHOS P. Perfluorinated chemicals in the arctic atmosphere[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24):7577-7583.
- [11] STOCK N L, FURDUI V I, MUIR D C, et al. Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic; evidence of atmospheric transport and local contamination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(10):3529-3536.
- [12] 王杰明, 潘媛媛, 史亚利, 等. 北京城区降雪中全氟化合物的污染水平[J]. *中国科学:化学*, 2011, 41(5):900-906.
- [13] KIM S K, KANNAN K. Perfluorinated acids in air, rain, snow, surface runoff, and lakes: relative importance of pathways to contamination of urban lakes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(24):8328-8334.
- [14] ZHANG L, LIU J, HU J, et al. The inventory of sources, environmental releases and risk assessment for perfluorooctane sulfonate in China[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 165(6):193-198.
- [15] 朴海涛, 陈舒, 焦杏春, 等. 大运河丰水期水体中全氟化合物的分布[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(10):3040-3047.
- [16] 张明, 唐访良, 俞雅云, 等. 钱塘江(杭州段)表层水中全氟化合物的残留水平及分布特征[J]. *环境科学*, 2015, 36(12):4471-4478.
- [17] 张明, 唐访良, 俞雅云, 等. 杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征[J]. *环境科学*, 2017, 38(8):3185-3191.
- [18] 李金香, 李峰. 北京市一次沙尘过程中降水化学组分的监测分析[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(12):2149-2154.
- [19] 程晨. 基于主成分分析的上海市大气降水中 DL-PCBs 来源初判[J]. *环境监测管理与技术*, 2018, 30(4):18-22.
- [20] 江用彬, 汪晓云, 黄燕军, 等. 黄山景观区域降雨微量元素化学组成及来源[J]. *环境监测管理与技术*, 2018, 30(5):64-67.
- [21] 彭述娟, 何强, 艾海男, 等. 山地城市降雨初期合流污水污染物时空变化特征[J]. *中国给水排水*, 2015, 31(7):126-130.
- [22] 韩力慧, 张海亮, 向欣, 等. 北京市典型区域夏季降水及其对大气污染物的影响[J]. *环境科学*, 2017, 38(6):2211-2217.
- [23] 徐丹卉, 葛宝珠, 王自发, 等. 2014年北京地区云内云下的降水化学分析[J]. *环境科学学报*, 2017, 37(9):3289-3296.
- [24] 国家环境保护局. GB 13580.2—92 大气降水样品的采集与保存[S]. 北京:中国标准出版社, 1992.
- [25] 张明, 唐访良, 俞雅云, 等. 固相萃取-超高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定地表水中 16 种全氟有机化合物[J]. *色谱*, 2014, 32(5):472-476.
- [26] 国家环境保护局. GB 13580.4—92 大气降水 pH 值的测定电极法[S]. 北京:中国标准出版社, 1992.
- [27] 国家环境保护局. GB 13580.3—92 大气降水电导率的测定方法[S]. 北京:中国标准出版社, 1992.
- [28] 国家环境保护局. GB 13580.11—92 大气降水中铵盐的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 1992.
- [29] 国家环境保护局. GB 13580.5—92 大气降水中氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐、硫酸盐的测定 离子色谱法[S]. 北京:中国标准出版社, 1992.
- [30] 环境保护部. HJ 776—2015 水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法[S]. 北京:中国环境出版社, 2015.
- [31] 徐虹, 毕晓辉, 林丰妹, 等. 杭州市大气降雨化学组成特征及来源分析[J]. *环境污染与防治*, 2010, 32(7):75-81.
- [32] 余波, 张伟, 唐访良. 杭州市 2006—2015 年大气降水酸度特征及化学组成分析[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(4):91-95.