#### 净水技术 2025,44(4):17-26,36

王瀚昆,徐恒铎,王超,等. 水体中全氟化合物的环境风险及其去除技术[J]. 净水技术, 2025, 44(4): 17-26,36. WANG H K, XU H D, WANG C, et al. Environmental risk and the removal technology of perfluorochemicals in water body[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(4): 17-26,36.

# 水体中全氟化合物的环境风险及其去除技术

王瀚昆<sup>1,2</sup>,徐恒铎<sup>1</sup>,王 超<sup>2</sup>,张春红<sup>2</sup>,盛彦清<sup>1,\*</sup> (1.中国科学院烟台海岸带研究所,山东烟台 264003;2.烟台哈尔滨工程大学研究院,山东烟台 264006)

摘 要【目的】 近年来全氟或多氟烷基化合物(PFASs)在环境介质和生物体内被频繁检出,PFASs 是一类具有难降解性、 生物累积性和生物毒性的有机污染物,其生态风险在国际上已经引起高度重视。因此,分析 PFASs 的环境风险以及寻求有效 的控制技术迫在眉睫。【方法】 文章介绍了近年来我国水体中 PFASs 的分布情况,概括了 PFASs 对微生物、植物、动物、人体 的毒性,并梳理了目前为止主要的 PFASs 去除技术:物理法、生物法和化学法,其中物理法主要有吸附与膜分离技术,生物法 主要是微生物去除技术,化学法主要是热化学法、电化学法、声化学法、等离子体法、高级氧化法、半导体光催化法以及高级还 原法,并分析了各类去除技术的优缺点。【结果】 生物法尚处于发展阶段,物理法存在二次污染的问题,化学法具有矿化率 高、降解时间短的特点,其中高级还原法是一种很有发展前景的方法,但化学法的研究主要集中在实验室阶段的研究,并且降 解成本较高。【结论】 PFASs 广泛存在于水体中,并对动植物以及人体产生一定的生物毒性。目前对于 PFASs 的降解技术 都具有一定的局限性,可以综合利用多种降解技术,利用各项技术的自身优势,强化降解效果,降低 PFASs 反应产物的毒性, 为环境中 PFASs 的去除与控制提供参考。

关键词 全氟或多氟烷基化合物(PFASs) 生物毒性 物理法 化学法 生物法
中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)04-0017-11
DOI: 10.15890/j. cnki. jsjs. 2025. 04. 003

# Environmental Risk and the Removal Technology of Perfluorochemicals in Water Body

WANG Hankun<sup>1,2</sup>, XU Hengduo<sup>1</sup>, WANG Chao<sup>2</sup>, ZHANG Chunhong<sup>2</sup>, SHENG Yanqing<sup>1,\*</sup>

(1. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;
2. Yantai Research Institute of Harbin Engineering University, Yantai 264006, China)

**Abstract** [**Objective**] per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are a kind of organic pollutants with refractory, bioaccumulative, and biotoxicity, have been frequently detected in environments and organisms and attracted a great attention due to their ecological risks. Therefore, it is crucial to assess the environmental risks associated with PFASs and establish effective technologies for PFASs removal. [**Methods**] This paper reviews the distribution of PFASs in water bodies in China, summarizes their toxicity to microorganisms, plants, animals, and humans, and provided an overview of the main PFASs removal technologies: physical process, biological process, and chemical process. Physical process mainly focuses on adsorption and membrane separation processes; while the biological process primarily targetes microbial removal; Chemical process includes thermochemical, electrochemical, sonochemical, plasma, advanced oxidation process, semiconductor photocatalysis, and advanced reduction processes. The paper also discusses the advantages and limitations of the above techniques. [**Results**] The biological process, in contrast, offer high mineralization rates and short degradation times. Among these, advanced reduction process shows promising potential for further research. However, chemical method are primarily confined to laboratory-scale studies, and the associated degradation costs remain high. [**Conclusion**] PFASs are ubiquitously present in water bodies, posing notable biotoxicity risks to organisms and humans. Current degradation

[收稿日期] 2024-04-26

<sup>[</sup>基金项目] 山东省重点研发计划资助(2022CXPT019)

<sup>[</sup>作者简介] 王瀚昆(2000—),男,硕士研究生,研究方向为水体中新污染物的降解技术,E-mail:1753681173@qq.com。

<sup>[</sup>通信作者] 盛彦清(1974—),男,二级研究员(正高级),研究方向为特殊废水处理及资源回收, E-mail: yqsheng@ yic. ac. cn。

technologies exhibit certain limitations. A holistic approach that integrates multiple degradation method , leveraging the strengths of each technique, can improve degradation efficiency and reduce the toxicity of PFASs degradation products, this integrates strategy offers valuable insights for the removal and control of PFASs in environmental settings.

Keywords per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) biotoxicity physical process chemical process biological process

全氟或多氟烷基化合物(PFASs)是一种具有极 强的化学稳定性和热稳定性的有机化合物,由于其 具有疏水疏油以及高表面活性等优点,被广泛地用 于食品包装、炊具、纸张、皮革、床垫、消防材料等工 业生产中<sup>[1-2]</sup>。然而 PFASs 具有流动性、生物累积 性以及生物毒性,通过大气沉降、地表径流和地下水 渗透等途径而广泛分布于环境当中,目前已在全球 范围内的水体、土壤、空气以及生物体中发现 PFASs 并且其可以在这些介质中长期存在并且难以被降 解<sup>[3]</sup>。在动植物摄入 PFASs 之后,通过食物链等形 式最终进入人体之中并累积,从而引发一系列的健 康问题,例如内分泌紊乱、肝脏损伤并有可能引发癌 症的发生<sup>[4-5]</sup>,因此 PFASs 的去除显得尤为重要和 紧迫。由于 PFASs 的高稳定性,传统的水处理技术 对其降解效果甚微。目前,针对 PFASs 的去除方法 主要有:吸附法,生物法、电化学法、高级氧化法以及 光还原法等,但是这些去除技术都有其优势以及局 限性。因此,本文通过梳理目前 PFASs 的环境风险 以及去除技术,为后期的环境治理提供科学依据以 及技术参考,达到最优的去除效果,保护生态环境和 人类健康,实现可持续发展战略目标。

## 1 PFASs 在水体中的分布

PFASs可以通过多种途径进入环境中,其中直接来源主要是工业生产,环境中80%以上的PFASs来自工业生产场地的排放,其他还包括PFASs产品的生产、制造和加工以及其工业产品的使用排放至环境中,间接来源包括垃圾填埋场、污水处理厂中一些前体物质会转化为较为稳定的PFASs。

在常温的条件下,由于 PFASs 其较低的酸解离 常数(pK<sub>a</sub>)值,使 PFASs 在溶液中以阴离子的形式 存在,能够迅速地在水体中进行扩散,引起较远的地 下水污染<sup>[6]</sup>。这就导致 PFASs 广泛存在于河流、湖 泊、海洋等地表水以及地下水中,质量浓度一般在 ng/L级别,而在人口和工业密集区,最高可达到 mg/L级别。近年来我国不同典型水体环境中 PFASs 浓度如表1所示。

海洋对 PFASs 的全球运输和分布起到了关键

作用,可通过多种途径实现其在环境中的长距离运 输和再循环,增加了 PFASs 对生态系统和人类健康 的威胁, Muir 等<sup>[6]</sup>分析了近 20 年来全球海洋和近 海水域 PFASs 的分布情况,其中全氟烷基磺酸盐 (PFSA)(C4~C10)和全氟烷基羧酸盐(PFCA) (C4~C12)占 PFASs 的 83%,并在我国渤海和黄海 地区中检测到 PFCA 和 PFSA 的质量浓度为 0.49~ 95.61 ng/L 和 0.15~9.40 ng/L。地表水对 PFASs 的运输也起到一定的作用,即将 PFASs 从污染源向 下游区域传输,最终汇入海洋。金梦等<sup>[7]</sup>对我国长 三角地区水环境中的 11 种 PFASs 进行分析,其中 主要的污染物为全氟辛酸(PFOA)、全氟己酸 (PFHxA)和全氟己烷磺酸盐(PFHxS),其质量浓度 分别为 4.49~517、0.92~688 ng/L 和 0.51~ 260 ng/L。土壤既是 PFASs 污染的重要受体,同时 也会在吸附-解吸、淋溶等作用影响下成为释放 PFASs 的污染源,从而对土壤地下水造成持续性影 响<sup>[8]</sup>,地下水中 PFASs 主要来自地表水或垃圾填埋 场,地下水是许多地区的重要饮用水源,会对公共健 康造成严重威胁,且由于其特殊性,加大了污染治理 难度。Liu 等<sup>[9]</sup>对广州垃圾填埋场渗透液及其周边 地下水进行取样分析,填埋场的原渗透液中总 PFASs 质量浓度为 3 040~109 000 ng/L, 而填埋场 附近的地下水中的 PFASs 远低于填埋场原渗透液 的浓度,其质量浓度为6.25~1210 ng/L。在工业场 地附近 PFASs 的污染更为严重,我国与 PFASs 相关 的氟化学工业主要分布在湖北武汉、江苏常熟、辽宁 阜新、山东淄博等地。例如对山东省淄博市桓台县 一家大型氟化学工业园周围 10 km 水域进行检测, 发现 PFOA 为其中的主要污染物,工业园区附近河 流水样中的 PFOA 污染水平达到 1.86 mg/L,流域 地下水 PFOA 质量浓度约为 273 µg/L<sup>[10]</sup>,其污染水 平远高于正常水平,具有严重的环境风险。同时在 南极、青藏高原等人迹罕至的地区也已经发现了 PFASs,其主要是通过游客的点源污染以及空气中 的粉尘等途径进行传播,这进一步说明了 PFASs 具 有全球流动性[11-12]。

— 18 —

4,2025

April 25th, 2025

<b>水环境类型</b> 地区		类别	质量浓度/(ng·L <sup>-1</sup> )	参考文献
海水	渤海及黄海	PFCA	0.49~95.61	[6]
		PFSA	0.15~9.40	
地表水	长江三角洲	PFOA	4.49~514	[7]
		全氟辛烷磺酸盐(PFOS)	0.38~20.10	
		PFHxS	0. 51~260	
		PFHxA	0.92~688	
		全氟庚酸(PFHpA)	0. 59~19. 60	
		全氟壬酸(PFNA)	0.04~3.50	
		全氟癸酸(PFDA)	0~1.73	
		全氟十一酸(PFUnA)	0~0.64	
地下水	广州垃圾填埋场及其附近地下水系统	PFCA(原渗透液)	1 410~8 860	[9]
		PFSA(原渗透液)	988~63 600	
		PFSA(地下水)	6.25~1210	
工业废水	淄博某氟化学工业园区	PFOA	1 710 000	[10]
		PFHxA	8 880	
		全氟丁酸(PFBA)	28 300	
		PFHpA	21 300	

#### 表1 PFASs 在不同水环境中的污染现状

Tab. 1 Existing Pollution Status of PFASs in Different Water Environmen

# 2 PFASs 的生物毒性

由于 PFASs 具有亲脂性和稳定性,因此,PFAS 会在生物体中进行富集,并沿着食物链进行传播。 研究发现,PFASs 存在于哺乳动物、鸟类、鱼类,水生 植物和陆生植物以及人体中,对微生物、人类和动物 植物健康产生严重威胁。

#### 2.1 微生物

微生物在自然生态系统中起着重要的作用,然 而 PFASs 进入环境当中不仅会对微生物个体产生 影响,同时还会破坏微生物的多样性和群落结构,进 一步影响生态系统的稳定性。研究表明,PFASs 主 要通过改变微生物代谢过程,抑制微生物生长,同时 长链 PFASs 比短链 PFASs 具有更高的微生物的毒 性,但短链 PFASs 有更高的水溶性,其在环境中的 扩散更为广泛,对大部分微生物均产生影响。Sun 等<sup>[13]</sup>对山东省小清河沉积物中 PFASs 对微生物群 落影响进行了研究,发现在某一处 PFOA 质量分数 为 456 ng/g 时,微生物群落发生了明显的变化,其 中变形菌门为优势菌门,硫杆菌和硫单胞菌丰度较 高,微生物群落多样性较低。Chen 等<sup>[14]</sup>分析了珠 江口区域 PFASs 影响下微生物群落变化,其中 PFOS、PFOA 和 PFHpA 质量浓度分别为 16~470、 27~272 pg/L 和 18~201 pg/L,研究发现,由于 PFASs 的相对浓度较低,PFASs 对微生物群落的影 响并不显著。Cerro-Galvez 等<sup>[15]</sup>也发现类似现象, 他们在研究地中海中 PFASs 对微生物群落影响时 发现低浓度 PFASs 对微生物群落没有显著影响,反 而海洋中的营养盐、盐度和溶解氧等对微生物的影 响较大,说明 PFASs 的浓度是影响微生物正常生长 的重要因素之一。

## 2.2 植物

植物会从受污染的地表水以及土壤中吸收 PFASs。PFASs 通常会使植物组织中活性氧过度产 生,引起氧化损伤、大分子结构改变以及代谢紊乱 等。研究<sup>[16]</sup>发现,PFASs 对植物产生的毒性与多种 因素有关,例如污染水平、暴露时间、植物类型、植物 组织结构和 PFASs 种类等。

由于 PFOA 和 PFOS 在 PFASs 中占比高,因此 针对 PFASs 植物毒性的研究主要集中在 PFOA 和 PFOS。Felizeter 等<sup>[17]</sup>以莴苣为研究对象,通过改变 PFASs 的种类,结果表明,莴苣吸收的污染物主要保 留在根中,这可能由于富含脂质的根对污染物有吸 附作用,而且长链的 PFASs 比短链 PFASs 更容易从 培养液中转移至叶片上。Gredelj 等<sup>[18]</sup>评估了 PFOS 在水培红菊苣在中的吸收和转运,以及其对红菊苣 的生物累积性和生物毒性,研究发现,在 125 μg/L 和 250 μg/L 的质量浓度下,PFASs 对菊苣的生长产 生明显的抑制作用,并表现出明显的根系损伤和叶 片黄化。Wang 等<sup>[19]</sup>利用傅里叶红外光谱(FTIR) 研究了 PFOA 对湿地植物的生物影响以及毒理机 制,生化指纹区域图谱显示,PFOA 持续影响植物 30 d 后,植物组织中脂质过氧水平明显增高,蛋白质聚 集增加,其二级结构从紧凑的 α 螺旋结构向松散的 β 折叠结构转变。同时,脱氧核糖核酸(DNA)构象 也会发生变化,以增加植物细胞对 PFOA 胁迫的抵 御能力。

#### 2.3 动物

由于 PFASs 非常稳定,极难被生物所降解,因 此会在生物体中蓄积。为了研究 PFASs 对动物和 人体造成的毒害作用,国内外研究者们以动物和离 体细胞作为考察对象进行了大量的毒理学研究,发 现 PFASs 对动物和人类产生肝脏毒性、遗传毒性、 神经毒性、生殖毒性以及其他潜在毒性。

Liu 等<sup>[20]</sup> 通过测定绿贻贝免疫特征的生物标志 物研究了4种长链 PFASs (PFOS、PFOA、PFNA、 PFDA)的免疫学效应(红细胞是无脊椎动物免疫系 统的重要组成部分)。研究发现,暴露于 PFASs 的 绿贻贝红细胞活力降低,免疫功能抑制高达正常功 能的 50%,说明 PFASs 具有免疫毒性并可能对水生 生物造成严重的健康风险,这主要是因为化合物与 红细胞膜间的直接或间接相互作用,影响了红细胞 的功能。Qu 等<sup>[21]</sup>以小鼠为研究目标,分别以 0、 0.5、10 (mg·d)/(kg PFOS) 灌胃成年小鼠5周,发 现 10 mg/kg 组血清睾酮水平明显降低。精子数量 下降可能与生殖细胞减少和凋亡有关,表明 PFOS 通过激活线粒体途径诱导生殖细胞凋亡。Wan 等<sup>[22]</sup>为了研究 PFOS 对肝脏的影响,对成年雄性小 鼠分别给予 0、1、5、10 (mg·d)/kg PFOS 3、7、14、 21 d, 通过对肝脏切片进行组织学分析并对肝脏脂 质代谢生物标志物进行分析。结果发现, PFOS 显 著提高了脂肪酸转位酶和脂蛋白脂肪酶基因表达水 平,证明由于 PFOS 引起的病理表现类似于最常见 的人类肝脏疾病之一即非酒精性脂肪肝。总的来 说,PFASs 可以对生物产生各种毒性,包括繁殖能力 和生育能力的降低、肝脏组织受损、免疫功能下降 等。虽然人们已经掌握了一些相关的毒理学资料, 但对于它们的毒理学作用机制尚不清楚。

# 2.4 人体

近年来,随着人们对 PFASs 的研究深入, PFASs 暴露出其可能和人类多种健康问题有关,会造成肝 功能受损,免疫系统被破坏,影响正常发育以及可能 导致某些癌症的发生, PFASs 对人体健康造成影响 与多种因素有关,例如暴露时间与剂量,暴露目标的 年龄、性别、健康状况等。目前大多数研究主要集中 于 PFOA 与 PFOS, Conti 等<sup>[23]</sup>对甲状腺细胞进行体 外培养,将其暴露于 1~100 mmol/L 的 PFOA 于 PFOS 之中,研究发现,这2种污染物都可以抑制 PRTL-5甲状腺细胞的碘积累, PFOS 会阻止其对碘 化钠当中碘的吸收,从而影响甲状腺细胞的正常生 长。Eriksen 等<sup>[24]</sup> 对丹麦 753 名中年人血浆中 PFOA、PFOS 与总胆固醇的关系进行研究,发现人体 内的 PFOA、PFOS 与总胆固醇有显著的正相关。 Jain 等<sup>[25]</sup>以美国 1 801 名非肥胖人员和 1 082 名肥 胖人员为研究对象,他们发现肥胖人群血清中 PFOA、PFHxS 与丙氨酸转氨酶呈现正相关性,同时 PFOA 和 PFDA 与谷氨酰胺转移酶也呈现正相关 性。Joensen 等<sup>[26]</sup>对成年男性血清中 PFOS 与睾酮 水平之间的关系进行了研究,发现 PFOS 水平与血 清睾酮(总睾酮和计算游离睾酮)呈现显著负相关, 但与其生殖激素和精子质量无关。总的来说, PFASs 对人体健康的影响是一个复杂且多方面的问 题,其长期稳定性和生物累积性威胁着人们健康,因 此进一步研究以及加强监管措施对保护人类健康和 生态环境稳定显得至关重要。

## **3** PFASs 去除技术

目前已经开发了多种技术用于处理 PFAS 污染,根据去除机理的主要分为3类:物理去除技术, 例如吸附技术和膜分离技术;生物去除技术;化学去 除技术,例如热化学处理技术、电化学处理技术、高 级氧化法,光化学法等。

#### 3.1 物理去除技术

采用物理法处理环境中的 PFAS 化合物,是目前环境修复领域的重要手段之一。相比于其他的环境修复技术,物理修复技术具有操作便捷、高效稳定、实用性强等特点,当前物理修复技术主要为吸附

技术和膜分离技术。

## 3.1.1 吸附技术

吸附法主要就是利用吸附剂与吸附质之间的相 互作用(物理吸附作用、化学吸附作用等)将水中的 污染物吸附在吸附剂表面,从而降低污染物在水中 的浓度[27]。吸附剂通常具有大比表面积、多样的化 学形貌和结构等特点。Shin 等<sup>[28]</sup>首次研究了 PFOA 和 PFOS 在勃姆石上的吸附性能和机理。勃 姆石表面含有大量的羟基官能团,其对 PFOS 和 PFOA 的吸附容量大约是氧化铝的2倍,但是提高 溶液 pH 后勃姆石的吸附能力会发生降低。Du 等<sup>[29]</sup>利用 KOH 高温活化商业活性炭制备得到了一 种颗粒再活化碳(R-CAC),并发现其对 PFOA 表现 出极强的吸附能力。吸附后的 R-CAC 可被过硫酸 盐再生,且再生效率高达93.3%。Du 等<sup>[30]</sup> 通过交 换阳离子氟化表面活性剂合成了一种氟化蒙脱土 (F-MT),其可以选择性吸附水体中质量浓度低于 10 µg/L 的 PFOA 和 PFOS,并且 F-MT 在甲醇溶液 中可以完全再生,重复使用5次仍具有较高的吸附 能力。相比于其他方法,吸附法具有操作便捷、经济 效益高等优点被广泛应用,但是吸附法在处理 PFASs 的过程中主要起到转移和富集的作用,并不 能使其降解为无毒或低毒性的物质,存在二次污染 的风险。

## 3.1.2 膜分离技术

膜分离技术是利用半透膜将溶液中不同粒径大 小的物质进行选择性的分离,实现有机质从低浓度 向高浓度传递、浓缩和提纯,在去除 PFASs 方面,较 为常见的膜分离方法主要为纳滤(NF)和反渗透 (RO)技术,都需要外加压力进行驱动。NF技术可 以有效截留相对分子质量为80~1000的化合物,目 前已有较多研究报道了 NF 膜对 PFASs 的去除效 果,其截留率为90%~99%。Wang 等[31]利用聚哌 嗪酰胺纳滤膜,研究了溶质浓度、离子强度和大分子 有机物对 PFOS 的影响,研究表明,通过增加离子浓 度,PFOS的截留率由 89.6% 增加到 91.9%。同时 还证明了在膜分离 PFOS 的过程中, PFOS 的截留主 要以吸附为主,而在膜表面形成污染层之后,主要以 粒径为主。Tang 等<sup>[32]</sup>研究了反渗透膜对半导体工 业废水中 PFOS 的去除效果,结果表明,当 PFOS 的 浓度在一个较宽的范围内变化时,反渗透膜对 PFOS 的截留率可以达到 99%以上,由此可见反渗透法是 一种有效的去除废水中 PFOS 的技术。Appleman 等<sup>[33]</sup>开展了一项研究也表明了 RO 膜工艺的优势, 与阴离子交换和颗粒活性炭相比较, RO 技术能够 将 PFASs 浓度降低到标准之下,同时实现 80%的回 收率。尽管膜分离技术拥有技术原理简单、工艺节 能等特点,但是在膜分离过程中存在着膜污染问题, 且滤膜需要频繁更换,这就导致成本增加,从而限制 了膜分离技术在 PFAS 去除中的应用。

## 3.2 生物去除技术

尽管 PFASs 在过去一段时间被认为是生物惰性的,但经过近几年的研究发现,多种氟化有机化合物具有可生物降解潜力,可能涉及一些重要的生物酶,如加氧酶、羟化酶、水解酶、脱氢酶和还原卤素酶等,对 PFASs 进行氧化还原和脱氟矿化,从而实现 PFASs 的完全降解。目前微生物法是污水处理的主要方法之一。

Chirlac 等<sup>[34]</sup>利用假单胞菌-D2 菌株来降解 PFOS,研究表明, D2 菌株只能降解部分氢代的 PFOS,而对于 PFOS 并没有相应的降解能力。同时 Xie 等[35]利用假单胞菌 273 以 1-氟庚烷(FD) 和 1,10-二氟庚烷(DFD)为碳源生长,通过分析得知, 该细菌产生了含氟合成代谢物和磷脂,并且发现在 FD 和 DFD 溶液中分别有 7.5% 和 82% 的总磷脂被 氟化。Huang 等<sup>[36]</sup>利用酸化微生物(A6)对 PFOA 和 PFOS 进行降解试验,以 NH<sup>4</sup> 和 H, 为电子供体, PFOA 和 PFOS 为有机源,经过 100 d 的培育后发现 PFOA 和 PFOS 的降解率高达 60%。Yi 等<sup>[37]</sup>在长 期被 PFAS 污染的土壤中提取出一种菌株对其进行 研究,发现该菌株对 PFOA 的最大耐受质量浓度为 1000 mg/L,且在培养皿中添加1g/L的葡萄糖,可 以提高该菌株对 PFOA 的去除率,去除率达到 48.1%。然而,生物法存在降解周期较长、反应过程 不可控等弊端,并且全氟化合物降解后会生成生物 富集和毒性较弱的短链 PFASs. 目前为止还未发现 能够有效去除 PFOA 和 PFOS 的特效菌。

#### 3.3 化学去除技术

化学去除技术因其具有反应速率快、降解率高 等优势,被广泛地应用于 PFASs 的去除研究中,其 中电化学法、高级氧化技术、高级还原技术、光催化 技术可形成活泼自由基使 PFASs 降解为链长更短、 对环境危害性更小的物质。

-21 -

## 3.3.1 热化学处理法

高温过程可以使有机物在无氧条件下发生热解 反应,在有氧条件下发生燃烧反应,利用高温对 PFASs的碳氟键进行攻击,使氟离子由烷基链中脱 落,最终达到降解的结果。由于该技术一般不能对 液体中的 PFOA 进行直接加热,因此需要结合其他 分离方法将污染物由溶液中分离出来<sup>[38]</sup>,例如吸附 或者膜分离,将富集的 PFAS 置于空气或者 N<sub>2</sub>中, 通过外加高温使 PFOA 矿化。高温处理法具有无法 去除低浓度的液体样品,需要在高温下进行,且对目 标物没有选择性,以及能耗高等缺点,限制了热化学 处理法的发展。

#### 3.3.2 电化学处理法

电化学分为直接氧化法和间接氧化法,直接氧化在电极界面上进行,阳极电位或金属氧化物电极具有强氧化性,可以直接氧化有机物;间接氧化是指阳极在极化条件下将水分子氧化为羟基自由基(•OH)等强氧化性中间产物。Schaefer等<sup>[39]</sup>研究了掺硼金刚石薄膜作为阳极材料对 PFOA 和 PFOS 的电化学处理。通过电化学处理将工业污水处理厂中的 PFAS 的质量浓度由 1 652 µg/L 降低至 4.2 µg/L, 去除率达到了 99.7%。电化学处理法主要依靠溶液中电子的传递,无需添加额外的催化剂,不会造成污染,此外电化学法可将 PFAS 深度矿化。但是在降解反应中电能利用率较低,需要消耗大量的电能, 造成能源浪费<sup>[40]</sup>。

## 3.3.3 声化学处理法

声化学处理技术的主要原理是基于声空化作 用,即在液体内加入超声场,会使溶液内产生大量气 泡,这些气泡会在局部发生生长和压缩,在不断地生 长和压缩的过程中,气泡会发生周期性的振荡或塌 陷,在局部产生高温、高压,给 PFAS 的降解提供能 量<sup>[41]</sup>。Lei等<sup>[42]</sup>发现超声可以有效地降解 PFASs, 并可以将其完全矿化。在氩气气氛中,频率为 200 kHz,功率为 200 W 的超声波下,可将 PFOA 和 PFOS 降解,其降解半衰期分别为 22 min 和 43 min。 Ilić等<sup>[43]</sup>利用超声波对不同的 PFASs 进行降解试 验,发现 580 kHz 为 PFASs 的最优降解频率,而 375 kHz 为 PFOS 的次优频率,860 kHz 为 PFOA 的次 优频率,并且 PFASs 的脱氟率在 70%~90%。超声法 相比于其他降解技术,不用在反应体系中加入额外的 活性物质来促进 PFASs 的降解,更加清洁环保。但是 该方法操作较为繁琐,反应条件限制性较大并且需要 消耗大量能量,极大地限制了超声法的发展。

## 3.3.4 等离子体处理法

等离子体主要是由正负离子、电子、自由基等各 种活性基团组成的电中性粒子集合体。与其他的高 级氧化工艺相比,等离子体法产生自由基、离子等, 不需要大量的化学输入就可以高效地去除有机污染 物。Zhan 等<sup>[44]</sup>利用等离子体技术对 PFOA 污染地 土壤进行处理,在电压为30kV、放电频率为50Hz、 土壤湿度为1%、PFOA 质量浓度为300 mg/L和pH 值为 6.3 的条件下, PFOA 的降解率和矿化率分别 为71%、19%,并发现处理后的土壤中植物菌和硝化 螺旋菌数量增加并且植物生长状态明显。Mahyar 等[45]利用介质阻挡放电和纳米脉冲电晕放电对 PFOA 进行降解试验,研究结果证明,10 mg/L 的 PFOS 在 10 h 内实现完全降解。然而,大量研究证 明,等离子技术对于 PFAS 的去除率很低,且反应条 件较为苛刻,电力设备和反应系统的成本较高,限制 了等离子体技术在 PFASs 降解中的应用<sup>[46]</sup>。

#### 3.3.5 Fenton 氧化技术

Fenton 技术是目前研究最为广泛的高级氧化技术之一,最早由法国科学家 Fenton 于 1894 年提出,他发现在酸性溶液中  $Fe^{2+}$ 与  $H_2O_2$  的组合可以有效氧化降解酒石酸,为了纪念这一发现, $Fe^{2+}$ 与  $H_2O_2$ 的组合被命名为 Fenton 试剂<sup>[47]</sup>。Fenton 试剂的优点在于该方法安全、对环境友好、操作简单、反应时间短等。该反应主要涉及式(1)~式(8)。

$$\operatorname{Fe}^{2^{+}} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2} \to \operatorname{Fe}^{3^{+}} + \cdot \operatorname{OH} + \operatorname{OH}^{-}$$
(1)

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} + H^+$$
 (2)

- $RH + \cdot OH \rightarrow R \cdot + H_2O \tag{3}$
- $\operatorname{Fe}^{2^{+}} \cdot \operatorname{OH} \to \operatorname{Fe}^{3^{+}} + \operatorname{OH}^{-}$  (4)

$$\cdot \text{ OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^{\cdot} + \text{H}_2\text{O}$$
 (5)

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$$
 (6)

$$\mathrm{HO}_{2}^{\cdot} + \mathrm{HO}_{2}^{\cdot} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{O}_{2} \tag{7}$$

$$\cdot \text{ OH } + \cdot \text{ OH } \to \text{H}_2\text{O}_2 \tag{8}$$

•OH——羟基自由基;

HO<sub>2</sub>——超氧化氧自由基;

R•——有机自由基。

其中

Fe<sup>2+</sup>转移一个电子给 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解产生 •OH<sup>[48]</sup>;当有机物中存在 RH 时,•OH 可以从 RH

-22 -

中提取一个 H 原子产生 R·, R·在后续的反应中转 化为不同的有机产物。在没有任何·OH 和 R·竞争 抑制剂存在的情况下,过量的 Fe<sup>2+</sup>和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可以将 有机污染物转化为 CO, 和 H,O<sup>[5]</sup>。Mitchell 等<sup>[49]</sup>使 用 1 mol/L H<sub>2</sub>O, 和 0.5 mmol/L Fe<sup>3+</sup>对 PFOA 进行 降解试验,通过试验发现,PFOA 在 150 min 的降解 率为89%。Ye 等<sup>[50]</sup>以碳化钒纳米片为催化剂在室 温下催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 PFOS 进行脱氟试验,通过研究发 现,4 h 内对 50 mg/L 的 PFOS 溶液的降解率达到 96%, 对氟的脱除率达到 100%, 且几乎不生成短链 PFASs。然而在溶液中存在一些无机基质会和有机 污染物发生竞争反应,会抑制有机物的氧化降解。 在中性条件下体系产生的 Fe<sup>3+</sup>会有水中的 OH<sup>-</sup>发生 反应生成 Fe(OH), 沉淀,这进一步削弱了 Fenton 体系的氧化能力,并且体系需要不断添加 Fe<sup>2+</sup>与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>来维持体系的高氧化活性。因此, Fenton 反应 需要在酸性条件下来维持体系的氧化能力<sup>[51]</sup>。

# 3.3.6 半导体光催化技术

半导体光催化原理基于固体能带理论,如图 1 所示。半导体接收光照,当价带吸收能量大于等于 禁带宽度的光子时,电子就会跃迁至导带,在价带形 成电子空穴从而带正电,而接受电子的导带带负电, 光生电子与空穴具有很强的氧化和还原能力,可以 将 PFASs 进行催化降解。根据目前的研究来看,已 有大量的新型半导体光催化剂如 TiO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、石墨 相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)、二氧化铈(CeO<sub>2</sub>)等被开发。 Gomez-Ruiz 等<sup>[52]</sup>使用 TiO<sub>2</sub>(95%)还原氧化石墨烯 (rGO)(5%)复合催化剂作为光催化剂,在中压汞灯 照射 12 h 后对 PFOA(0.24 mmol/L)的降解效率可 达到 93%,相比于单独的 TiO<sub>2</sub> 催化剂或 rGO 催化剂



Fig. 1 Semiconductor Photocatalysis Technology

的降解效率明显增加。Li 等<sup>[53]</sup>研究了不同结构的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 PFOA 降解的影响,通过研究发现,在 254 nm 的紫外(UV)照射下微球状 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 20 min 内可 完全降解 PFOA,而片状和立方体状 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的完全降 解时间分别为 40 min 和 120 min。但是对于目前的 半导体光催化技术来说,存在着诸多的制约因素,例 如半导体的光响应能力低,其吸收光谱为 420~ 520 nm,这就导致了大部分光线无法利用<sup>[54]</sup>。其次 半导体催化剂存在着化学稳定性差,容易失活等问 题,降低催化降解效率,大大限制了半导体光催化技 术在降解 PFASs 中的应用。

## 3.3.7 高级还原处理法

低压汞灯可以辐射 185、254 nm 的 UV,其中真 空紫外(VUV)(185 nm)辐射的光子能量为 6.72 eV,而水分子的中氢氧键的裂解能为 5.2 eV,所以 VUV 可以直接分解水和水溶液中的 PFAS。同时 VUV 也能活化  $SO_3^{2-}$ 、 $S_2O_4^{2-}$ 等物质生成还原性自由 基<sup>[55]</sup>。由于氟原子具有很强的电负性,强烈吸引电 子,使得  $e_{aq}$ 优先进攻碳氟键,发生式(9)和式(10) 的反应,使 PFOA 的氟原子逐步脱除。

而生成的1H,1H-全氟庚酸(C<sub>7</sub>F<sub>13</sub>H<sub>2</sub>COOH) 不稳定,自身发生降解形成全氟己酸(C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>COOH) 与  $CH_2$  如式(11)。  $C_6F_{13}COOH$  进行相同的降解步 骤,完成 PFOA 的降解<sup>[56]</sup>。Song 等<sup>[57]</sup>建立了亚硫 酸盐/UV 还原体系降解 PFOA,在反应体系充满 N, 的情况下,1h内 PFOA 的降解率为 100%,并且在 24 h 内的脱氟率为 88.5%,在单独 UV 的情况下,该 体系明显提高了降解效率。Guo 等<sup>[58]</sup>通过添加 HA 来提高碘化物/UV 体系的降解效率,通过研究发 现,在室温、N,气氛的条件下,该体系对 PFOA 的降 解率和脱氟率分别为 67.5% 和 23.5%, 而不添加 HA的降解率和脱氟率分别为 8.7% 和 3.3%, 这表 明添加 HA 明显提高了降解效率。相比于其他降解 技术,高级还原技术能够产生强还原性自由基[e-an、 亚硫酸自由基(SO<sub>3</sub>)、氢自由基(H<sup>·</sup>)等]能够去除 常规污染物处理工艺无法处理的污染物质,并目具 有反应条件温和,易操作等优点,在未来具有较好的 发展前景。

目前尽管有多种技术可用于降解或去除 PFASs,但它们都有其局限性,未来的研究需要继 续优化这些技术,提高降解效率和经济性,同时还

— 23 —

要减少反应副产物的产生。可以综合利用多种降 解技术,发挥各项技术的自身优势,强化降解 效果。

 $C_7F_{14}HCOOH + e_{aq} \rightarrow C_7F_{13}H_2COOH + F^-(10)$  $C_7 F_{13} H_2 COOH \rightarrow C_6 F_{13} COOH + CH_2$  (11)

不同去除技术在最佳条件下对 PFASs 去除率

 $C_7 F_{15}COOH + e_{aq} \rightarrow C_7 F_{14}HCOOH + F^-$  (9)

$e_{\rm aq}^{-} \rightarrow$	$C_7F_{14}HCOOH + F^-$	(9)	如表2所示。	
	表2 不同方法	在最佳	条件下对 PFASs 的去除率	
Tab 2	Removal Rates of PEAS	Se by Dif	Foront Progossos under Ontimum (	Con

方法	反应条件	PFASs 类别	初始值	去除效果	参考文献
吸附法	改性商用活性炭	PFOS	44.1 μg/L	93.3%	[29]
	氟化蒙脱土	PFOA	10 µg/L	215.8 µmol/g(吸附量)	[30]
		PFOS	10 µg/L	124.9 μmol/g(吸附量)	
膜分离法	聚哌嗪酰胺纳滤膜	PFOS	150 μg/L	92.5%	[31]
		PFBS	150 µg/L	52.4%	
	聚酰胺反渗透膜	PFOS	100 µg/L	>99%	[32]
微生物法	假单胞菌	二氟癸烷(DFD)	7 mmol/L	/	[34]
	酸化单胞菌	PFOA	100 µg/L	63%	[36]
		PFOS	100 µg/L	63%	
电化学法	掺硼金刚石	PFOA	15 mg/L	>99%	[39]
	钛/二氧化钌(Ti/RuO <sub>2</sub> )	PFOA	100 µg/L	94%	[40]
		PFOS	100 µg/L	>99%	
声化学法	双频超声(US)43 kHz	PFOA	10 µmol/L	100%	[42]
		PFOS	10 µmol/L	46.9%	
	580 kHz	PFOA	1 mg/L	90%	[43]
		PFOS	1 mg/L	90%	
等离子法	30 kV/50 Hz	PFOA	300 mg/L	71%	[44]
	200 W	PFOS	10 mg/L	>99%	[46]
高级氧化法	高氯酸铁/H202	PFOA	60 mg/L	>99%	[49]
	碳化二钒(V2C)/H2O2	PFOA	100 µg/L	89%	[50]
半导体光催化法	rGO-TiO <sub>2</sub>	PFOA	50 mg/L	93%	[52]
	氧化铟(In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	PFOA	50 mg/L	91%	[53]
	铅-二氧化钛(Pb-TiO <sub>2</sub> )	PFOA	30 mg/L	>99%	[54]
高级还原法	$Na_2SO_3/UV$	PFOA	20 µmol/L	100%	[57]
	腐植酸(HA)/UV/KI	PFOA	0.03  mmol/L	67.5%	[58]

# 4 总结与展望

本文主要介绍了 PFASs 的环境风险以及当前 PFASs 的主要控制手段, PFASs 广泛存在于地表水 体和沉积物中,而且在氟化学工业园区附近 PFASs 污染更为严重,环境中的 PFASs 会对动植物以及人 类的健康产生严重威胁。总结了 PFASs 的主要去 除手段,对其去除原理以及优缺点进行概括,并对如 何解决这些问题进行展望。

(1)物理去除技术主要起到富集 PFASs 的作 用,但不能完成 PFASs 的降解。可以对吸附剂或分 离膜进行表面改性,在富集的过程中同时进行 PFASs 的降解。

(2)生物法只能对多氟化合物进行降解,且效 率过低,可以与化学法进行联合使用,对 PFASs 完 成初步降解,然后经过生物法完成 PFASs 的完全 矿化。

— 24 —

(3)化学去除技术目前主要集中实验室阶段, 并没有考虑到实际情况与实验室的不同,并且降解 成本较高,因此在试验过程中应考虑多方面因素对 降解的影响,寻找高效的催化剂、优化氧化还原剂用 量,实现对 PFASs 的高效降解。

#### 参考文献

- [1] CUI J, GAO P, DENG Y. Destruction of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) with advanced reduction processes (ARPs): A critical review[J]. Environmental Science Technology, 2020, 54(7): 3752-3766.
- BENTEL M J, YU Y, XU L, et al. Defluorination of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) with hydrated electrons: Structural dependence and implications to PFAS remediation and management[J]. Environmental Science Technology, 2019, 53 (7): 3718-3728.
- [3] RAYNE S, FOREST K. Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods [J]. Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances Environmental Engineering, 2009, 44 (12): 1145–1199.
- [4] CHEN Z, WANG X, FENG H, et al. Electrochemical advanced oxidation of perfluorooctanoic acid: Mechanisms and process optimization with kinetic modeling [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 56(20): 14409-14417.
- [5] XIAO S, CHENG M, ZHONG H, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 384: 123265. DOI: 10.1016/j. cej. 2019. 123265.
- 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.
- [7] 金梦,刘丽君,赵波,等.长三角地区水体中全氟化合物的 污染特征及风险评价[J].环境化学,2023,42(7):2153-2162.
  JIN M, LIU L J, ZHAO B, et al. Pollution characteristics and risk assessment of perfluoroalkyl substances in surface water from Yangtz River delta [J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (7):2153-2162.
- [8] 黄磊,胡斌,刘刚,等.全氟及多氟烷基化合物在土壤-地下水系统多介质界面行为研究进展[J].净水技术,2023,42
   (9):15-29.

HUANG L, HU B, LIU G, et al. Research progress on the interfacial behavior of perfluro and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil-groundwater system [J]. Water Purification

Technology, 2023, 42(9): 15-29.

- [9] LIU T, HU L X, HAN Y, et al. Non-target and target screening of per- and polyfluoroalkyl substances in landfill leachate and impact on groundwater in Guangzhou, China[J]. Science of the Total Environment, 2022, 844: 157021. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2022. 157021.
- [10] LIU Z, LU Y, WANG T, et al. Risk assessment and source identification of perfluoroalkyl acids in surface and ground water: Spatial distribution around a mega-fluorochemical industrial park, China[J]. Environment International, 2016, 91: 69-77. DOI: 10.1016/j. envint. 2016. 02. 020.
- [11] PANIERI E, BARALIC K, DJUKIC-COSIC D, et al. PFAS molecules: A major concern for the human health and the environment[J]. Toxics, 2022, 10(2): 44. DOI: 10.3390/ toxics10020044.
- WANG X, SCHUSTER J, JONES K C, et al. Occurrence and spatial distribution of neutral perfluoroalkyl substances and cyclic volatile methylsiloxanes in the atmosphere of the Tibetan Plateau
   [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2018, 18 (12): 8745-8755.
- [13] SUN Y, WANG T, PENG X, et al. Bacterial community compositions in sediment polluted by perfluoroalkyl acids (PFAAs) using Illumina high-throughput sequencing [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(11): 10556-10565.
- [14] CHEN L G, TSUI M M P, LAM J C W, et al. Variation in microbial community structure in surface seawater from Pearl River Delta: Discerning the influencing factors [J]. Science of the Total Environment, 2019, 660: 136-144. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2018. 12. 480.
- [15] CERRO-GALVEZ E, SALA M M, MARRASE C, et al. Modulation of microbial growth and enzymatic activities in the marine environment due to exposure to organic contaminants of emerging concern and hydrocarbons [J]. Science of the Total Environment, 2019, 678: 486 - 498. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2019. 04. 361.
- [16] GHISI R, VAMERALI T, MANZETTI S. Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review [J]. Environmental Research, 2019, 169: 326-341.
   DOI: 10.1016/j. envres. 2018. 10. 023.
- [17] FELIZETER S, MCLACHLAN M S, DE V P. Uptake of perfluorinated alkyl acids by hydroponically grown lettuce (Lactuca sativa) [J]. Environmental Science Technology, 2012, 46(21): 11735-11743.
- [18] GREDELJ A, NICOLETTO C, POLESELLO S, et al. Uptake and translocation of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in hydroponically grown red chicory (Cichorium intybus L): Growth and developmental toxicity, comparison with growth in soil and bioavailability implications [J]. Science of the Total

Environment, 2020, 720: 137333.

- WANG T T, WANG S, SHAO S, et al. Perfluorooctanoic acid (PFOA)-induced alterations of biomolecules in the wetland plant Alismaorientale[J]. Science of the Total Environment, 2022, 820; 153302. DOI:10.1016/j. scitotenv. 2022. 153302.
- [20] LIU C, GIN K Y. Immunotoxicity in green mussels under perfluoroalkyl substance (PFAS) exposure: Reversible response and response model development[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2018, 37(4): 1138-1145.
- [21] QU J H, LU C C, XU C, et al. Perfluorooctane sulfonateinduced testicular toxicity and differential testicular expression of estrogen receptor in male mice [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2016, 45: 150 - 157. DOI: 10.1016/j. etap. 2016. 05. 025.
- [22] WAN H T, ZHAO Y G, WEI X, et al. PFOS-induced hepatic steatosis, the mechanistic actions on beta-oxidation and lipid transport [J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects, 2012, 1820(7): 1092–1101.
- [23] CONTI A, STRAZZERI C, RHODEN K J. Perfluorooctane sulfonic acid, a persistent organic pollutant, inhibits iodide accumulation by thyroid follicular cells in vitro [J]. Molecular and Celularl Endocrinology, 2020, 515: 110922. DOI: 10.1016/j. mce. 2020.110922.
- [24] ERIKSEN K T, RAASCHOU-NIELSEN O, MCLAUGHLIN J K, et al. Association between plasma PFOA and PFOS levels and total cholesterol in a middle-aged Danish population [J]. PLoS One, 2013, 8 (2): e56969. DOI: 10.1371/journal. pone. 0056969.
- [25] JAIN R B, DUCATMAN A. Selective associations of recent low concentrations of perfluoroalkyl substances with liver function biomarkers: NHANES 2011 to 2014 data on US adults aged ≥20 year [J]. Journal of Occupuational Environmental Medicine, 2019, 61(4): 293-302.
- [26] JOENSEN U N, VEYRAND B, ANTIGNAC J P, et al. PFOS (perfluorooctanesulfonate) in serum is negatively associated with testosterone levels, but not with semen quality, in healthy men [J]. Human Reproduction, 2013, 28(3): 599-608.
- [27] MCCLEAF P, ENGLUND S, OSTLUND A, et al. Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests [J]. Water Research, 2017, 120: 77-87. DOI: 10.1016/j.watres.2017.04.057.
- SHIH K, WANG F. Adsorption behavior of perfluorochemicals (PFCs) on boehmite: Influence of solution chemistry [J].
   Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 106-113. DOI: 10.1016/j. proenv. 2013. 04. 015.
- [29] DU Z, DENG S, LIU D, et al. Efficient adsorption of PFOS and F53B from chrome plating wastewater and their subsequent degradation in the regeneration process [J]. Chemical

Engineering Journal, 2016, 290: 405-413. DOI: 10.1016/j. cej. 2016. 01. 077.

- [30] DU Z, DENG S, ZHANG S, et al. Selective and high sorption of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate by fluorinated alkyl chain modified montmorillonite[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(30): 16782-16790.
- [31] WANG J, WANG L, XU C, et al. Perfluorooctane sulfonate and perfluorobutane sulfonate removal from water by nanofiltration membrane: The roles of solute concentration, ionic strength, and macromolecular organic foulants [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 787 - 797. DOI: 10.1016/j. cej. 2017.09.061.
- [32] TANG C Y Y, KWON Y N, LECKIE J O. Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes: I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry
  [J]. Desalination, 2009, 242 (1/2/3): 149 167. DOI: 10.1016/j. desal. 2008. 04. 003.
- [33] APPLEMAN T D, HIGGINS C P, QUINONES O, et al. Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U. S. fullscale water treatment systems [J]. Water Reserach, 2014, 51: 246-255. DOI: 10.1016/j. watres. 2013. 10.067.
- [34] CHIRIAC F L, STOICA C, IFTODE C, et al. Bacterial biodegradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorosulfonic acid (PFOS) using pure pseudomonas strains [J]. Sustainability, 2023, 15 (18). DOI: 10.3390/ su151814000.
- [35] XIE Y, MAY A L, CHEN G, et al. *Pseudomonas* sp. Strain 273 incorporates organofluorine into the lipid bilayer during growth with fluorinated alkanes [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(12): 8155-8166.
- [36] HUANG S, JAFFE P R. Defluorination of perfluorooctanoic acid ( PFOA ) and perfluorooctane sulfonate ( PFOS ) by *Acidimicrobium* sp. Strain A6 [ J ]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(19): 11410-11419.
- [37] YI L B, CHAI L Y, XIE Y, et al. Isolation, identification, and degradation performance of a PFOA-degrading strain [J]. Genetics and Molecular Reserach, 2016, 15(2). DOI: 10. 4238/gmr. 15028043.
- [38] POUTSMA M L. Chain elongation during thermolysis of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene: Modeling of mechanistic hypotheses and elucidation of data needs[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 92(1): 25-42.
- [39] SCHAEFER C E, ANDAYA C, BURANT A, et al. Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate: Insights into mechanisms and application to groundwater treatment
   [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 424-432. DOI:10. 1016/j. cej. 2017. 02. 107.

(下转第36页)

-26 -

 [57] 王翔,陈涛,孔德芳,等.温度对硫自养水平潜流人工湿地 脱氮效果的影响[J].中国给水排水,2020,36(23):75-80.
 WANG X, CHEN T, KONG D F, et al. Effect of temperature on

(上接第26页)

- [40] BARISCI S, SURI R. Electrooxidation of short- and long-chain perfluoroalkyl substances (PFASs) under different process conditions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105323. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105323.
- [41] 顾玉蓉,陈鑫烨,董紫君,等. 碱性条件下的高频超声降解 全氟辛酸[J]. 净水技术, 2021, 40(12): 116-121.
  GUYR, CHENXY, DONGZJ, et al. High frequency ultrasonic degradation of perfluorooctanoic acid under alkaline condition[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(12): 116-121.
- [42] LEI Y J, TIAN Y, SOBHANI Z, et al. Synergistic degradation of PFAS in water and soil by dual-frequency ultrasonic activated persulfate [ J ]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124215. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124215.
- [43] ILIĆ N, ANDALIB A, LIPPERT T, et al. Ultrasonic degradation of GenX (HFPO-DA)-Performance comparison to PFOA and PFOS at high frequencies [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 472: 144630. DOI: 10. 1016/j. cej. 2023. 144630.
- [44] ZHAN J, ZHANG A, HEROUX P, et al. Remediation of perfluorooctanoic acid (PFOA) polluted soil using pulsed corona discharge plasma [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387; 121688. DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2019. 121688.
- [45] MAHYAR A, MIESSNER H, MUELLER S, et al. Development and application of different non-thermal plasma reactors for the removal of perfluorosurfactants in water: A comparative study [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2019, 39(3): 531-544.
- [46] MALATJI N, MPUPA A, NOMNGONGO P N. Poly- and perfluoroalkyl substances in water: Occurrence, analytical methodologies, and remediations strategies: A comprehensive review[J]. Reviews in Analytical Chemistry, 2023, 42(1). DOI: 10.1515/revac-2023-0064.
- [47] BRILLAS E, SIRES I, OTURAN M A J C R. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry [J]. Chemical Reviews, 2009, 109 (12): 6570-6631.
- [48] YANG Q, YAN Y, YANG X, et al. The effect of complexation with metal ions on tetracycline degradation by Fe<sup>2+/3+</sup> and Ru<sup>3+</sup> activated peroxymonosulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132178. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132178.
- [49] MITCHELL S M, AHMAD M, TEEL A L, et al. Degradation of

denitrification of sulfur autotrophic horizontal subsurface flow constructed wetland[J]. China Water & Wastewater, 2020, 36 (23): 75-80.

perfluorooctanoic acid by reactive species generated through catalyzed  $H_2O_2$  propagation reactions [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2013, 1(1): 117–121.

- [50] YE Y, STEIGERWALD J M, BANG H, et al. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-catalyzed defluorination of perfluorooctanesulfonate (PFOS) by oxidized vanadium carbide MXene nanosheets [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(31): 16803-16814.
- [51] MEI Y, ZENG J, SUN M, et al. A novel Fenton-like system of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NaHSO<sub>3</sub> for Orange II degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 230: 115866. DOI: 10.1016/j. seppur. 2019. 115866.
- [52] GOMEZ-RUIZ B, RIBAO P, DIBAN N, et al. Photocatalytic degradation and mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) using a composite TiO<sub>2</sub>-rGO catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 344: 950 - 957. DOI: 10.1016/j. cej. 2017.07.076.
- [53] LI Z, ZHANG P, SHAO T, et al. Different nanostructured In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260: 40– 46. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2013. 04. 042.
- [54] CHEN M J, LO S L, LEE Y C, et al. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by transition-metal modified titanium dioxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 288: 168-175. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2015. 02.004.
- [55] QIN W, LIU Z, LIN Z, et al. Unraveling the multiple roles of VUV mediated hydroxyl radical in VUV/UV/chlorine process: Kinetic simulation, mechanistic consideration and byproducts formation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 137066. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137066.
- [56] 杨世迎,张宜涛,郑迪. 高级还原技术:一种水处理新技术
  [J]. 化学进展, 2016, 28(6): 8-8.
  YANG S Y, ZHANG Y T, ZHENG D. Advanced reduction processes: A novea technology for water treatment [J]. Progress in Chemistry, 2016, 28(6): 8-8.
- [57] SONG Z, TANG H, WANG N, et al. Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by hydrated electrons in a sulfite-mediated UV photochemical system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 262: 332-338. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2013. 08.059.
- [58] GUO C, ZHANG C, SUN Z, et al. Synergistic impact of humic acid on the photo-reductive decomposition of perfluorooctanoic acid[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 1101 – 1110. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.204.

— 36 —