

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.10.008

# 典型全氟化合物污染现状及其处理技术研究进展

许 罗<sup>1</sup>, 林秋风<sup>2</sup>, 李 聪<sup>1</sup>, 魏郭子建<sup>1</sup>, 计 杰<sup>1</sup>

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 蒙特克莱尔州立大学, 美国)

**摘 要:** 全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)是一类新型有机污染物,由于具有环境污染持久性、远距离运输性和生物毒性等,近年来受到广泛关注。为了更好地应对PFCs所带来的环境风险,总结了PFCs中应用最为广泛的全氟辛酸(Perfluorooctanoate, PFOA)和全氟辛烷磺酸(Perfluorooctane sulfonate, PFOS)在水环境中的污染现状。同时较为全面地介绍了目前PFOA与PFOS的处理技术及其原理和优缺点。根据实验数据的分析,推荐使用离子交换树脂去除ng/L级别的PFOS。目前微生物法尚不成熟,尽管吸附法和氧化法去除率较高,在TiO<sub>2</sub>/VUV(pH=4)的体系中PFOA的降解率和脱氟率分别达到了98.3%和52.4%,但仍存在脱氟率较低的问题。如何提高脱氟率也是未来的一个研究方向,制定检测、管控相关的法律政策和开发易降解的替代品是控制PFCs污染的关键。

**关键词:** 全氟化合物; 全氟辛酸; 全氟辛烷磺酸; 持久性有机污染物

**中图分类号:** TU99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)10-0056-07

## Current Situation of Typical Perfluorinated Compounds Pollution and Its Treatment Technology Progress

XU Luo<sup>1</sup>, LIN Qiu-feng<sup>2</sup>, LI Cong<sup>1</sup>, WEI Guo-zi-jian<sup>1</sup>, JI Jie<sup>1</sup>

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Montclair State University, USA)

**Abstract:** As a type of emerging organic pollutants, perfluorinated compounds (PFCs) have been widely concerned in recent years due to their long-term environmental pollution, long-distance transportation and biological toxicity. To deal with the environmental risks caused by PFCs, the pollution situation in water environment of the two most widely used PFCs: Perfluorooctanoate (PFOA) and Perfluorooctane sulfonate (PFOS) were comprehensively summarized. In addition, the treatment technology and its mechanism, advantages and disadvantages of PFOA and PFOS were discussed. According to the analysis of experimental data, ion exchange resin can be recommended for the removal of ng/L PFOS. At present, microbiological methods are not yet mature. Although the removal rates of adsorption and oxidation treatment technologies are higher, the degradation rate and defluorination rate of PFOA in the TiO<sub>2</sub>/VUV (pH=4) system can reach 98.3% and 52.4%, respectively. The defluorination rate is relatively low. Improving the defluorination rate has become a new research point in the future. Formulating detection and control laws and developing degradable substitutes are key points to control

基金项目: 上海市自然科学基金资助项目(20ZR1438200); 国家自然科学基金资助项目(51778565)

通信作者: 李聪 E-mail: congil@aliyun.com

## PFCs pollution.

**Key words:** perfluorinated compounds (PFCs); perfluorooctanoate (PFOA); perfluorooctane sulfonate (PFOS); persistent organic pollutant

全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)是指有机化合物分子中与碳连接的氢原子全部被氟原子取代而生成的C—F键化合物,其一般通式为 $F(CF_2)_n-R$ ,其中R为亲水性基团(如磺酸基、羧基等),它具有独特的物理化学性质,如疏水、拒油、耐高温、显著降低水表面张力等。自20世纪50年代以来PFCs被广泛应用于农药、医药、石油化工、食品、电线、服装、家用和汽车产品等领域。

虽然PFCs以前被认为不具有生物学活性,但是现有的研究表明,PFCs在人体内长期存在且难以像其他物质一样通过排泄系统排出体外,甚至不同种类的PFCs在生物体内表现出了协同作用,增强了它们各自的毒性,典型PFCs对生物体的毒性包括生殖毒性、肝脏毒性、心脏毒性、免疫毒性和神经毒性等。如果没有适当的处理,这些化合物释放到环境中,可能会严重影响野生动物和人类健康<sup>[1]</sup>。因此,如何控制环境中PFCs含量已成为一个亟待解决的问题,为此总结了当前PFCs的主要去除技术,包括微生物法、吸附法、氧化法三大类,详细分析了它们的去除效果和去除机理,并指出了它们的优势和不足,以期为我国PFCs的污染控制研究及工程实践提供切实可行的科学参考。

## 1 典型的PFCs

### 1.1 物理化学性质

全氟辛酸(Perfluorooctanoate, PFOA)和全氟辛烷磺酸(Perfluorooctane sulfonate, PFOS)是两种典型的全氟化合物,相关产品应用最为广泛,同时这两种化合物也是多种前体物(如氟化调聚醇和某些氟化聚合物等)在环境中的最终转化产物。在PFOA与PFOS的分子结构中,相邻的氟原子相互排斥,沿碳链呈螺旋分布,使C—C键四周被一系列稳定氟原子包围保护而不易断裂,此外C—F键键能较高,从而使体系更加稳定,因此它们具有极高的化学稳定性和热稳定性<sup>[2]</sup>。PFOA与PFOS难于水解、光解、微生物降解和动物代谢,广泛存在于沉积物、污泥、城市污水、世界各地的饮用水甚至人类血液中<sup>[2]</sup>。

## 1.2 污染现状

近年来,随着对PFOA与PFOS的研究加深,人们逐渐认识到了它们的毒性,并采取了相应措施来应对:2000年,美国环保署宣布禁用PFOA和PFOS,以避免环境污染和潜在的健康风险<sup>[3]</sup>;2009年5月9日,在日内瓦召开的《斯德哥尔摩公约》缔约方大会第四次会议将PFOS列为新的持久性有机污染物之一;2010年,美国环保局将PFOA和PFOS列入其建议的污染物候选清单3中。在大多数发达国家,PFOS的生产和使用已经受到限制或淘汰,但由于缺乏具有成本效益的替代品,PFOS及其相关物质在我国仍被大量生产和使用。据估计,2003年—2011年,我国PFOS相关化合物的累积历史产量接近1 800 t,由于我国对PFOS的消费缺乏足够详细的资料,PFOS的工业排放可能被低估<sup>[4]</sup>。我国七大水系中PFOA与PFOS的浓度见表1。

表1 PFOA与PFOS在我国七大水系中的浓度

Tab.1 Concentrations of PFOA and PFOS in seven major water systems in China  $ng \cdot L^{-1}$

采样地点	环境介质	浓度	
		PFOA	PFOS
珠江 <sup>[5]</sup>	河水	0.85~13	0.90~99
长江 <sup>[5]</sup>	河水	2.0~260	0.01~14
淮河 <sup>[6]</sup>	河水	18	4.7
黄河 <sup>[7]</sup>	河水		82.3~261.8
海河 <sup>[8]</sup>	河水	4.4~42.0	2.0~7.6
辽河 <sup>[9]</sup>	河水	4.38~77.01	0.089~9.5
松花江 <sup>[10]</sup>	河水	0.02~2.68	0.06~8.04

## 2 PFOA与PFOS的处理方法

### 2.1 微生物法

微生物处理法即利用细菌、真菌等微生物体内的溶解、酶解、吞噬等生理过程对目标降解物进行处理。王凯等<sup>[11]</sup>以辽宁省4座污水处理厂为例,研究了不同微生物处理工艺对PFOA与PFOS的处理效果(见表2),发现各厂对PFOA与PFOS的去除率并不高,甚至还出现了负值,这主要与前体物质不完全降解有关。针对某种特定污染物,筛选出相应的特效菌是微生物法的核心,何海涛等<sup>[12]</sup>通过反复

富集、筛选、驯化获得了降解菌株,在对PFOA与PFOS的降解研究中发现其降解产物都有氟离子,证明微生物确实起到了降解作用,但实际效果并不理想,相关机理也在进一步的研究中。康宇飞等<sup>[13]</sup>获得了一种醋酸钙不动杆菌(*Acinetobacter calcoaceticus* sp. M),发现M菌在其最佳条件下对全氟辛烷磺酰胺(PFOA)的降解率为36.78%。总体来说,目前生物法降解PFCs的技术尚未成熟,降解周期长且不彻底,某些中间产物具有较大毒性,降解机理还在进一步研究中,故生物降解全氟化合物目前还面临着较多困难。

表2 不同污水处理厂PFOA与PFOS的处理效果  
Tab.2 Treatment effect of PFOA and PFOS in different sewage plants %

污水处理厂	处理工艺	去除率	
		PFOA	PFOS
A	A/O生化处理(活性污泥法)	26.31	69.53
B	曝气生物滤池法	48.86	0.32
C	浮动填料法	47.88	60.81
D	SBR(间歇式活性污泥法)	-45.80	37.10

## 2.2 吸附法

### 2.2.1 活性炭吸附

活性炭(Active carbon, AC)是一种低成本、高容量的吸附剂,目前已被广泛用于水体污染物的去除。颗粒活性炭(GAC)和粉末活性炭(PAC)对PFOA和PFOS表现出较强的吸附能力,Yu等<sup>[14]</sup>对比了PAC和GAC对PFOA与PFOS的吸附性能,发现PAC对PFOA和PFOS的吸附容量分别为0.67、1.04 mmol/g,吸附平衡时间在4 h左右,而GAC对其吸附容量分别为0.39、0.37 mmol/g,吸附平衡时间至少为168 h,显然活性炭的粒径大小对吸附速度有显著影响,PAC比GAC具有更大的表面积,因此对全氟化合物的吸附能力更强。活性炭处理PFCs达到吸附平衡所需时间过长,而在实际处理过程中,GAC的水力停留时间有限,较低的吸附速率使得PFOA与PFOS在吸附饱和之前很容易穿透吸附层,有研究表明饮用水中的全氟烷基物质(PFASs)能迅速穿透活性炭过滤器,从而阻碍污染物的去除。还有研究表明,一些短链PFASs(4或6个碳)可能比长链PFASs更快地通过GAC<sup>[15]</sup>。活性炭对PFOA和PFOS的吸附性较好,吸附能力较强,但面临着吸附材料如何高效再生回用的问题,这将是未来的一个

研究热点。

### 2.2.2 树脂和聚合物吸附

与GAC相比,一些离子交换树脂对PFOA与PFOS有更高的吸附效率。Carter等<sup>[16]</sup>发现树脂对PFOS的吸附平衡时间(10 h)远小于传统GAC(50 h),且4 h后PFOS达到树脂平衡吸收的95%以上,而GAC的吸收需要15 h才能达到平衡吸收的95%以上。Zaggia等<sup>[17]</sup>考察了A532E(高疏水性)、A520E(一般疏水性)和A600E(非疏水性)三种阴离子树脂对饮用水中PFOA与PFOS的吸附性能,三种树脂对PFOA的吸附平衡容量依次为142.1、134.7和125.2 mg/g,对PFOS的吸附平衡容量依次为260.5、210.4和186.2 mg/g,这些数据表明树脂的疏水性越强,吸附性越强。Senevirathna等<sup>[18]</sup>对比了GAC、离子交换树脂和非离子交换聚合物对PFOS的吸附效果,发现在较低的PFOS浓度(100 ng/L)时,非离子交换聚合物的吸附能力高于其他吸附剂,而在浓度>1 μg/L时,GAC是去除PFOS的最佳过滤材料,但从吸附等温线和吸附动力学方面考虑,离子交换树脂可推荐用在ng/L级别PFOS的去除上。

### 2.2.3 碳纳米材料吸附

碳质纳米材料(CNMs),尤其是碳纳米管(CNTs),具有较高的比表面积、孔隙率、阴阳离子吸附能力,以及良好的机械性能、化学和热稳定性等优异的性能,使它们在环境修复中具有良好的应用前景<sup>[15]</sup>。Chen等<sup>[19]</sup>研究了PFOS在柳木炭、玉米秸秆灰和CNTs上的吸附动力学和平衡吸附,发现CNTs在2 h内达到吸附平衡,比柳木炭(384 h)和玉米秸秆灰(48 h)快得多,这是由于CNTs在柱状外表面上具有很大的吸附可用空间。Deng等<sup>[20]</sup>研究了6种PFCs在不同种类CNTs上的吸附机理,当这6种PFCs具有相同的官能团时,它们在CNTs上的吸附量随C—F链长的增加而增大,而在被羟基和羧基功能化后的CNTs(CNT—OH, CNT—COOH)上的吸附量远低于原始CNTs,说明疏水作用占主导地位,静电斥力抑制了PFCs在CNTs上的吸附,且随着pH的上升,吸附率降低,氢键相互作用可以忽略不计。溶液中某些阴阳离子的浓度也能显著影响CNTs对PFOS的吸附性,CNTs对PFOS的去除率随着溶液中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>等阴离子浓度升高而减少约15%~30%<sup>[21]</sup>,而Cu<sup>2+</sup>和Pb<sup>2+</sup>的浓度升高时去除率先减少后



增加,去除率增加的原因可能是  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  在 PFOS 和 CNTs 之间起到了桥联作用,另外二价金属离子可能与负的 PFOS 直接络合。CNMs 具有纳米级的特殊性质,可以突破与之相关的许多限制(如高表面活性、量子尺寸效应、表面/界面效应等),并且可以通过多种手段对 CNMs 进行功能化和表面形貌改性,以提高 CNMs 的性能,使 CNMs 不受传统吸附剂的局限(如吸附剂再生后的回用、吸附速度慢、功能化困难等),因此对含 PFCs 污水的快速高效处理具有重要意义。

#### 2.2.4 矿物材料吸附

矿物材料是指天然产出的具有一种或几种可利用的物理化学性能或经过加工后达到以上条件的矿物,其具有经济实惠、储量大、种类多样和应用广泛等特点。Johnson 等<sup>[22]</sup>采用 5 种表征良好的材料(针铁矿、高岭石、渥太华砂、氧化铁涂层砂和湖底沉积物)测试了对 PFOS 的吸附行为,结果表明随着溶液 pH 的升高,矿物材料的吸附性能下降,这与 Zhao 等<sup>[23]</sup>的研究结果一致。Zhao 等<sup>[23]</sup>研究了包括 PFOA 与 PFOS 在内的四种 PFCs 在蒙脱石、高岭石、赤铁矿上的吸附效果,发现吸附量为赤铁矿>高岭石>蒙脱石,且吸附量随溶液 pH 的升高而降低。这是因为蒙脱石、高岭石、赤铁矿的零电荷点( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )分别为 7.2、3.6 和 5.9,当溶液 pH 低于其  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  时,由于表面质子化,矿物带正电荷,所以在较低的 pH 下,带正电的矿物表面与带负电的 PFCs 之间存在较强的静电吸引,从而产生较高的吸附亲和力,而随着溶液 pH 的逐渐升高,矿物表面由正电逐渐变为中性,甚至逐渐变为负电,此时静电吸引消失,其他相互作用(包括静电斥力)占主导地位,导致矿物对 PFCs 的吸附减弱<sup>[23]</sup>。

### 2.3 氧化法

#### 2.3.1 超声氧化法

超声法的原理是使液体产生空化气泡,空化气泡在溃陷的过程中会释放大量能量,在附近微小空间内产生局部高温高压环境(4 000 K, 182 MPa),于是水分子进入空化气泡会分解产生羟基自由基和活性氢<sup>[24]</sup>。Moriwaki 等<sup>[25]</sup>证实了超声首先将 PFOA 和 PFOS 降解为碳原子数更少的氟中间产物,继而再被降解产生氟离子、硫酸根离子等无机物。Rodriguez-Freire 等<sup>[1]</sup>研究了声频和初始浓度对 PFOS 声化学降解的影响,发现当声频为 500 kHz、

PFOS 浓度为 10~460  $\mu\text{mol/L}$  时,降解符合拟一级动力学,降解速率随 PFOS 浓度增加而增加;当声频为 1 MHz、PFOS 浓度为 10~100  $\mu\text{mol/L}$  时反应也符合拟一级动力学,且能使此浓度范围内的 PFOS 完全分解;当 PFOS 浓度大于 100  $\mu\text{mol/L}$  时,反应遵循零级动力学,即速率与初始 PFOS 浓度无关。此外,当 PFOS 浓度增加到 460  $\mu\text{mol/L}$  时,在 500 kHz 和 1 MHz 声频下降解速率相似,这可能是由于超声频率越高,气泡生成及破裂的时间越不足,其发生的概率及强度越小,降解效果随之越差。总体而言,超声法是一种能有效处理含低水平或高水平 PFOS 水溶液的方法,但目前仅停留在实验室实验的阶段。

#### 2.3.2 电化学氧化法

在 PFCs 电化学氧化过程中,阳极材料是影响氧化效果的主要因素,需要使用析氧电位高及稳定性好的阳极电极材料,否则将大量析出  $\text{O}_2$  而导致电流效率较低,无法进行有效的反应。能有效氧化 PFCs 的典型阳极材料一般有掺硼金刚石(BDD)和一些未掺杂或掺杂的氧化物( $\text{PbO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{IrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ )等,部分阳极电极在其最优条件下对 PFOA 的降解率和脱氟率<sup>[26-27]</sup>见图 1。

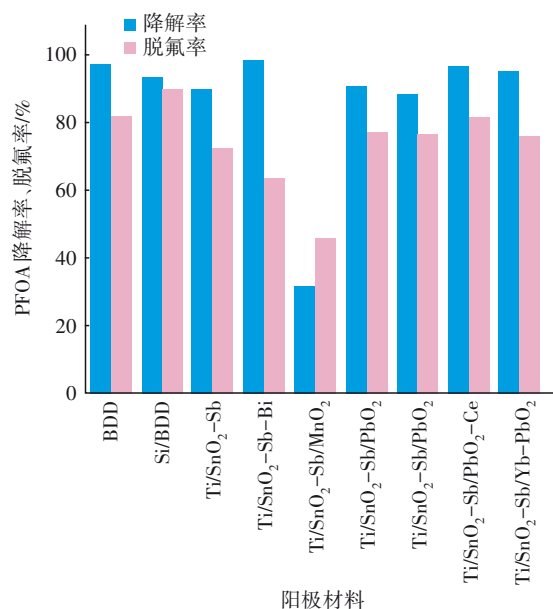


图 1 不同阳极对 PFOA 的氧化效果

Fig.1 Oxidation effect of PFOA with different anodes

除电极材料外,其他因素也会影响 PFCs 的氧化效果,如电解质类型、电流密度和溶液初始 pH 等。例如,当  $\text{NaClO}_4$  为电解质时,会在电解过程中产生  $\cdot\text{Cl}$ 、 $\text{Cl}_2^-$ 、 $\text{HClO}$  和  $\text{ClO}_3^-$  等具有强氧化性的活性氯

物质,从而促进降解<sup>[28]</sup>。电流密度通过影响电解体系的电子转移能力和羟基自由基的生成,影响PFOA的降解和脱氟速率。一般情况下,PFOA去除率随电流密度增加而增大,且酸性条件更有利于PFOA的降解<sup>[27]</sup>。这是因为在酸性条件下,析氧反应不易发生,析氧电位更高,从而 $\cdot\text{OH}$ 产率更高;而在碱性条件下, $\text{OH}^-$ 在静电力的作用下会吸附在电极表面失去电子,并与 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$ 阴离子竞争活性位点,从而抑制其脱羧反应<sup>[26]</sup>。

### 2.3.3 芬顿氧化法

因为PFCs的C—F键具有很强的稳定性,所以通常认为单独的 $\cdot\text{OH}$ 不能有效分解PFCs,但是 $\cdot\text{OH}$ 在Fenton氧化PFCs中仍然具有很大的作用。Mitchell等<sup>[29]</sup>研究了Fenton法对PFOA的去除情况,1 mol的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和0.5 mmol的 $\text{Fe}^{3+}$ 组成体系在150 min内降解了89%的PFOA,添加 $\cdot\text{OH}$ 清除剂2-丙醇后,在150 min内PFOA的去除率仅为24%,说明在Fenton体系中 $\cdot\text{OH}$ 是PFOA降解的必要条件。

使用光辐射(如紫外光和可见光)协同Fenton试剂可提高体系的氧化活性,减少Fenton试剂的用量和 $\text{Fe}^{2+}$ 的污染。Tang等<sup>[30]</sup>研究了UV-Fenton体系对PFOA的降解情况,发现在UV-Fenton体系中PFOA的去除率达95%以上,脱氟率达53.2%,反应分为两个阶段,第一阶段产生大量的 $\cdot\text{OH}$ ,此阶段PFOA的去除与脱氟速率较快;第二阶段 $\text{H}_2\text{O}_2$ 被耗尽,只产生少量 $\cdot\text{OH}$ ,此阶段主要通过 $\text{Fe}^{3+}$ 和PFOA(及其降解中间产物)之间的电子转移来控制PFOA的降解和脱氟,反应速率较为缓慢。

### 2.3.4 光化学氧化法

将太阳光或光谱中能量较大的紫外光直接作用于污染物而使其分解的方法是一种绿色环保的方法,Taniyasu等<sup>[31]</sup>研究了在高海拔(4 200 m)地区PFOA与PFOS的自然降解情况,暴露于太阳光106 d后发现PFOA与PFOS降解率分别为5%和29%。直接光解法往往不能快速有效地降解PFOA与PFOS等稳定的污染物,因此可以加入一些化学物质、催化剂或结合其他技术来提高降解作用,如光辐射与Fenton的协同作用。Hori等<sup>[32]</sup>研究了过硫酸根( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )光解后会产生强氧化性物质 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,对PFOA的分解速率是直接光照下的11倍,1.35 mmol/L的PFOA在200 W 氙汞灯照射4 h后降解率几乎达到100%。在254 nm紫外光下碳酸根与 $\cdot\text{OH}$

的共同作用能促进PFOA的降解,8 h后降解率达到95.7%,12 h后完全降解,这主要是因为体系内产生了强氧化物质 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ,极大提高了PFOA的降解率<sup>[33]</sup>。

### 2.3.5 光催化氧化法

光催化氧化法是在光化学氧化基础上发展起来的,与光化学氧化相比,光催化法主要通过光催化剂来实现污染物的降解。Cho等<sup>[34]</sup>研究了不同pH下 $\text{TiO}_2$ 、VUV、VUV/ $\text{TiO}_2$ 三个体系对PFOA的降解情况,发现反应6 h后,各体系降解率依次为 $\text{TiO}_2/\text{VUV}(\text{pH}=4) > \text{TiO}_2/\text{VUV}(\text{pH}=10) > \text{VUV}(\text{pH}=4) > \text{VUV}(\text{pH}=10) > \text{TiO}_2(\text{pH}=4) > \text{TiO}_2(\text{pH}=10)$ ,在 $\text{TiO}_2/\text{VUV}(\text{pH}=4)$ 体系中PFOA的降解率和脱氟率分别达到98.3%和52.4%。Chen等<sup>[35]</sup>研究了 $\text{Pb-TiO}_2/\text{UV}$ 体系对PFOA的降解情况,发现该体系的PFOA降解速率是 $\text{TiO}_2/\text{UV}$ 体系的32.5倍,这主要是因为 $\text{TiO}_2$ 改变了禁带宽度,抑制了电子和空穴的复合,从而获得了更好的光催化效果。

## 3 结论

目前国内外去除PFOA与PFOS的方法包括微生物法、吸附法、氧化法三类,其中微生物法暂时还不成熟,降解效果差;吸附法是一种成本较低、效率较高的方法,但其处理PFCs只是从一种介质转移到另一种介质,未能从根本上打断C—F键而使其降解,未来的研究重点应该是如何实现对吸附材料的回用,如何安全释放被吸附的PFOA与PFOS,以免造成二次污染;虽然氧化法对PFCs的去除率较高,但被去除的那部分PFOA与PFOS只是碳链长度变短,并未全部变成 $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 等小分子物质,即脱氟率并不高,如何改进技术提高脱氟率是未来的一个研究方向。

欧美国家已经出台了限制PFCs生产和排放的法律法规,但是因为我国对PFCs的研究起步较晚,目前在这方面还有所欠缺,这无疑会加大PFCs的污染风险,因此尽快制定相关法规标准、建立监测和预警机制对我国PFCs污染防控至关重要。此外,要从根本上控制住PFCs的污染,还应该加紧研发更容易降解的替代品。

## 参考文献:

- [1] RODRIGUEZ-FREIRE L, BALACHANDRAN R, SIERRA-ALVAREZ R, et al. Effect of sound frequency

- and initial concentration on the sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 662–669.
- [ 2 ] BAO Y P, NIU J F, XU Z S, *et al.* Removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from water by coagulation: mechanisms and influencing factors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 434: 59–64.
- [ 3 ] RODEA-PALOMARES I, LEGANES F, ROSAL R, *et al.* Toxicological interactions of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) with selected pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201: 209–218.
- [ 4 ] 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.
- [ 5 ] SO M K, MIYAKE Y, YEUNG W Y, *et al.* Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China [J]. *Chemosphere*, 2007, 68 (11): 2085–2095.
- [ 6 ] YU N Y, SHI W, ZHANG B B, *et al.* Occurrence of perfluoroalkyl acids including perfluorooctane sulfonate isomers in Huai River basin and Taihu Lake in Jiangsu Province, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(2): 710–717.
- [ 7 ] WANG S L, WANG H, DENG W J. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) distribution and effect factors in the water and sediment of the Yellow River estuary, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(10): 8517–8524.
- [ 8 ] LI F S, SUN H W, HAO Z N, *et al.* Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagu Drainage Canal in Tianjin, China [J]. *Chemosphere*, 2011, 84 (2) : 265–271.
- [ 9 ] CHEN X W, ZHU L Y, PAN X Y, *et al.* Isomeric specific partitioning behaviors of perfluoroalkyl substances in water dissolved phase, suspended particulate matters and sediments in Liao River basin and Taihu Lake, China [J]. *Water Research*, 2015, 80: 235–244.
- [ 10 ] 刘冰,金一和,于棋麟,等. 松花江水系江水中全氟辛酸磺酸和全氟辛酸污染现状调查[J]. *环境科学学报*, 2007, 27(3): 480–486.
- LIU Bing, JIN Yihe, YU Qilin, *et al.* Investigation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) pollution in the surface water of the Songhua River [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(3): 480–486 (in Chinese).
- [ 11 ] 王凯,郭昌胜,张远,等. 不同微生物处理工艺对全氟化合物的去除效果[J]. *环境科学研究*, 2015, 28 (1): 110–116.
- WANG Kai, GUO Changsheng, ZHANG Yuan, *et al.* Removal efficiency of perfluorinated compounds with different microbial treatment techniques [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28 (1) : 110–116 (in Chinese).
- [ 12 ] 何海涛,马中良,罗会华,等. 全氟化合物的微生物降解研究[C]//中国化学会. 中国化学会第十二届全国氟化学会议论文摘要集. 南昌:中国化学会, 2012:64.
- HE Haitao, MA Zhongliang, LUO Huihua, *et al.* Microbial degradation of perfluorinated compounds [C]// Chinese Chemical Society. Collection of Abstracts of the 12th National Conference on Fluorine Chemistry of the Chinese Chemical Society. Nanchang: Chinese Chemical Society, 2012:64 (in Chinese).
- [ 13 ] 康宇飞,牛莉莉,蒋海珍,等. 全氟化合物 PFOSA 的微生物降解研究[C]//中国化学会. 中国化学会第十四届全国氟化学会议论文摘要集. 福州:中国化学会, 2016:76.
- KANG Yufei, NIU Lili, JIANG Haizhen, *et al.* Microbial degradation of perfluorinated compounds (PFOSA) [C]// Chinese Chemical Society. Collection of Abstracts of the 14th National Conference on Fluorine Chemistry of the Chinese Chemical Society. Fuzhou: Chinese Chemical Society, 2016:76 (in Chinese).
- [ 14 ] YU Q, ZHANG R Q, DENG S B, *et al.* Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetic and isotherm study [J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 1150–1158.
- [ 15 ] LIU L F, LIU Y L, GAO B, *et al.* Removal of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from water by carbonaceous nanomaterials: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50: 2379–2414.
- [ 16 ] CARTER K E, FARRELL J. Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon adsorption and ion exchange [J]. *Separation Science and Technology*, 2010, 45(6): 762–767.
- [ 17 ] ZAGGIA A, CONTE L, FALLETTI L, *et al.* Use of

- strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants[J]. *Water Research*, 2016, 91: 137–146.
- [18] SENEVIRATHNA S T M L D, TANAKA S, FUJII S, *et al.* A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(6): 647–651.
- [19] CHEN X, XIA X H, WANG X L, *et al.* A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(10): 1313–1319.
- [20] DENG S B, ZHANG Q Y, NIE Y, *et al.* Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 168: 138–144.
- [21] BEI Y, DENG S B, DU Z W, *et al.* Adsorption of perfluorooctane sulfonate on carbon nanotubes: influence of pH and competitive ions[J]. *Water Science & Technology*, 2014, 69(7): 1489–1495.
- [22] JOHNSON R L, ANSCHUTZ A J, SMOLEN J M, *et al.* The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2007, 52(4): 1165–1170.
- [23] ZHAO L X, BIAN J N, ZHANG Y H, *et al.* Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and, perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals[J]. *Chemosphere*, 2014, 114: 51–58.
- [24] 许晨敏. 水中典型全氟化合物(PFCs)的吸附及光催化降解研究[D]. 南京:南京理工大学, 2018:8–9.  
XU Chenmin. Removal of Typical Perfluorinated Compounds (PFCs) by Adsorption and Photocatalysis [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018:8–9(in Chinese).
- [25] MORIWAKI H, TAKAGI Y, TANAKA M, *et al.* Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(9): 3388–3392.
- [26] ZHUO Q F, DENG S B, YANG B, *et al.* Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 77: 17–22.
- [27] MA Q C, LIU L, CUI W, *et al.* Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Yb-doped Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> anodes and determination of the optimal conditions[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 84856–84864.
- [28] ZHUO Q F, LI X, YAN F, *et al.* Electrochemical oxidation of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctane sulfonic acid (6:2 FTS) on DSA electrode: operating parameters and mechanism[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(8): 1733–1739.
- [29] MITCHELL S M, AHMAD M, TEEL A L, *et al.* Degradation of perfluorooctanoic acid by reactive species generated through catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propagation reactions[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1(1): 117–121.
- [30] TANG H Q, XIANG Q Q, LEI M, *et al.* Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV-Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184: 156–162.
- [31] TANIYASU S, YAMASHITA N, YAMAZAKI E, *et al.* The environmental photolysis of perfluorooctane sulfonate, perfluorooctanoate, and related fluorochemicals[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(5): 1686–1692.
- [32] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, *et al.* Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 2383–2388.
- [33] PHAN T L A, DO H T, LEE Y C, *et al.* Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acids in aqueous carbonate solution with UV irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221: 258–263.
- [34] CHO I H. Degradation and reduction of acute toxicity of environmentally persistent perfluorooctanoic acid (PFOA) using VUV photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis in acidic and basic aqueous solutions[J]. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 2011, 93(5): 925–940.
- [35] CHEN M J, LO S L, LEE Y C, *et al.* Decomposition of perfluorooctanoic acid by ultraviolet light irradiation with Pb-modified titanium dioxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 303: 111–118.

作者简介: 许罗(1997–), 男, 四川南充人, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制工程。

E-mail: 1529227602@qq.com

收稿日期: 2020-07-13

修回日期: 2020-08-14

(编辑: 丁彩娟)