

述评与讨论

DOI: 10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.10.001

PFAS在污水处理过程中的演变与归宿

郝晓地, 鄢丽, 朱洋墨

(北京建筑大学城市雨水系统与水环境教育部重点实验室 中-荷未来污水处理
技术研发中心, 北京 100044)

摘要: 环境中人工合成全氟/多氟烷基物质(PFAS)达4 000多种,具有极高的热稳定性与化学稳定性。进入污水处理厂的PFAS一般难以被去除,多数情况下出水中PFAS含量甚至还高于进水。系统分析了常见PFAS在污水与污泥处理中的演变过程,并阐述了它们的归宿。一级处理可使少量吸附性能较强的PFAS分流至沙砾与初沉污泥中;二级处理中长链PFAS更易被吸附,这就使得泥相中存在较多长链PFAS;再者,因进水中存在相对较多可降解为短链PFAS的有机物前体物质,所以二级出水中以短链PFAS为主;三级处理中,除反渗透外,一般处理方法对PFAS的去除作用并不明显,只有反渗透具有截留聚积作用,但PFAS并非真正被去除。污泥处理中,生物处理、土地利用、卫生填埋等对PFAS仅具有迁移与转化作用,只有污泥焚烧对PFAS结构具有较大的破坏作用,但可能存在燃烧副产物。可见,对PFAS最有效的防范是限制其源头使用,在此方面欧盟似乎将对PFAS开始实施严格禁令。

关键词: 全氟/多氟烷基物质(PFAS); 前体物质; 污水处理; 污泥处置; 固体吸附; 迁移转化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2025)10-0001-10

Evolution and Fate of PFAS in Wastewater Treatment and Sludge Disposal

HAO Xiao-di, YAN Li, ZHU Yang-mo

(Sino-Dutch R&D Centre for Future Wastewater Treatment Technologies, Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment <Ministry of Education>, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: There are over 4 000 types of synthetic perfluoro and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment, which exhibit extremely high thermal and chemical stability. PFAS entering wastewater treatment plants are generally difficult to remove, and in most cases, the PFAS content in effluents is even higher than that in influents. This review systematically analyzes and summarizes the evolution of common PFAS during wastewater treatment and sludge disposal processes, and describes their fates. Primary treatment can divert a small amount of strongly adsorbable PFAS into grit and primary sludge. In the secondary treatment, long-chain PFAS are more easily adsorbed, resulting in their accumulation in the sludge phase. Moreover, due to the presence of relatively high levels of organic precursors that can degrade into short-chain PFAS in the influents, short-chain PFAS dominate in the

secondary effluent. In tertiary treatment, most methods have little effects on PFAS removal from the water phase, with only reverse osmosis (RO) capable of intercepting and accumulating PFAS, although this doesn't result in their actual destruction. Regarding sludge disposal methods, biological treatment, land application and landfill primarily involve the transfer and transformation of PFAS. Only sludge incineration can significantly disrupt the structure of PFAS, although it may produce some by-products of combustion. Clearly, the most effective strategy to mitigate PFAS contamination is to limit their use at the source. In this issue, the European Union appears poised to impose a strict ban on PFAS.

Key words: perfluoro and polyfluoroalkyl substances (PFAS); precursor substances; wastewater treatment; sludge disposal; solid adsorption; migration and transformation

污水处理厂作为去除水中污染物的主要设施,也是全氟/多氟烷基物质(PFAS)重要的汇聚地^[1]。然而,常规污水处理厂对PFAS的去除作用并不明显,且前体物的生物降解可能使其在出水中的含量有所增加;同时,污泥的吸附作用使得剩余污泥往往富含PFAS而成为向环境释放PFAS的点源^[2-3]。此外,PFAS对污水及污泥处理均有一定影响。例如,全氟辛烷羧酸(PFOA)会使好氧颗粒污泥生物脱氮除磷性能变差,沉降性能降低^[4];全氟辛烷磺酸(PFOS)、PFOA会抑制污泥厌氧消化中的甲烷产量^[5];前体物6:2氟调醇(6:2FTOH)可抑制污泥堆肥过程中微生物代谢活动,影响其丰度与多样性^[6]。总结概括了常见PFAS在污水与污泥处理过程中的演变与归宿,目的是探究合适的PFAS去除工艺,以降低PFAS对污水与污泥处理的负面影响。

1 污水处理过程中PFAS的演变

1.1 一级处理

污水一级处理大多为物理处理,主要去除污水中呈悬浮状固体污染物质,其处理设施一般包括格栅、沉砂池、初沉池。PFAS在该阶段主要通过疏水作用、静电作用等吸附至沙砾、初沉污泥等可沉固体或油脂、脂肪等漂浮物质上而被去除^[7]。目前,一级处理设施对PFAS的去除研究一般都忽略格栅的影响,而主要集中于沉砂池和初沉池。图1为部分污水处理厂一级处理对水相中不同类型PFAS及总PFAS的去除率^[7-10]。显然,不同污水处理厂对PFAS的去除效果并不一致,且即使在相同处理设施条件下,去除效果仍存在较大差别。可见,一级处理设施是去除还是演变PFAS还难以定论,但可以肯定的是,一级处理中只有少量PFAS通过吸附至沙砾与初沉污泥中而被去除,大部分污水中原有或从一

级处理演变而来的PFAS会进入二级处理单元。今后研究可针对格栅截留PFAS以及沉砂池、初沉池演变PFAS进行研究,有助于完整了解污水处理厂中PFAS的去除与演变过程。

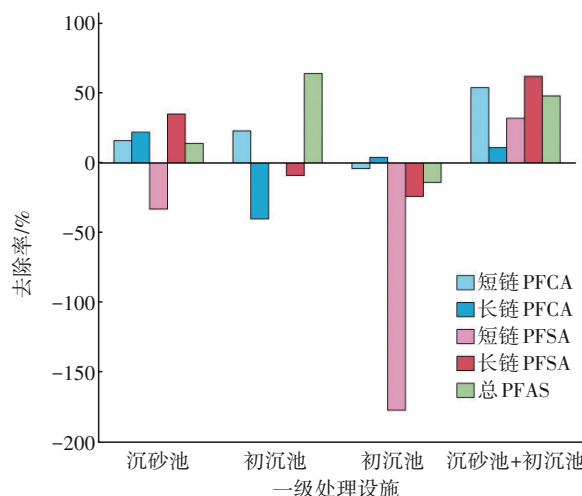


图1 不同污水处理厂一级处理设施对不同类型PFAS及总PFAS的去除率

Fig.1 Summary of the removal efficiency of different types of PFAS and total PFAS by primary treatment facilities in different WWTPs

全氟烷基羧酸(PFCA)与全氟烷基磺酸(PFSA)是两种常见的PFAS类型,可根据其碳链长度分为短链PFCA(碳原子个数<8)与长链PFCA(碳原子个数≥8)、短链PFSA(碳原子个数<6)与长链PFSA(碳原子个数≥6)^[3]。疏水作用是PFAS吸附的主要机理,主要决定因素为碳链长度,PFAS吸附性能一般随碳链长度的增加而增强^[11]。与带有羧基的PFCA相比,带有磺酸基的PFSA因体积较大,在碳链长度相同条件下疏水性更强,更易于通过吸附至污泥表面而被去除^[11]。然而,如图1所示,对于主要通过吸附去除水相中PFAS的一级处理而言,各类PFAS的

去除趋势并未完全遵循上述规律,且存在负去除现象,其原因可能与其前体有机物演变有关^[7]。此外,污水的背景基质(如混合液pH、离子强度、有机物含量等)也会影响PFAS的吸附性能^[11],但是目前多种因素共存(如离子强度与有机物、复杂背景基质条件下共存PFAS竞争吸附等)对PFAS吸附的影响研究并不全面^[3]。因此,准确评估与预测一级处理过程中PFAS的演变与归宿,还需对PFAS性质、污水特性及多种因素共同影响PFAS吸附的场景做进一步研究。

1.2 二级处理

二级处理过程中不同工艺对水相中PFAS的去除效果^[7-9,12-13]见图2。

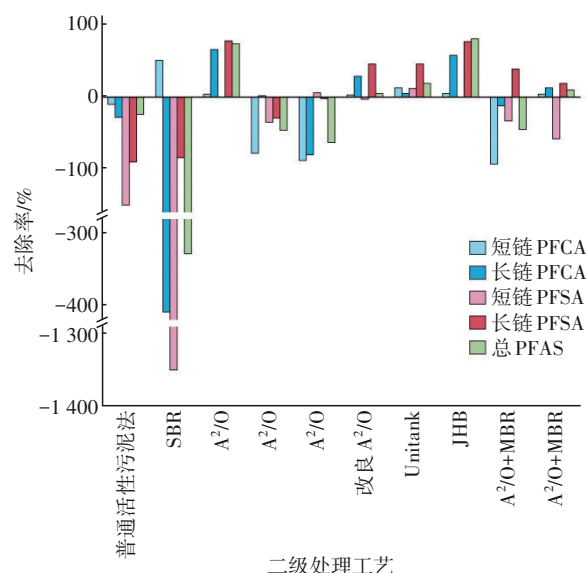


图2 不同污水处理厂二级处理过程中不同类型PFAS及总PFAS在不同工艺中的去除率

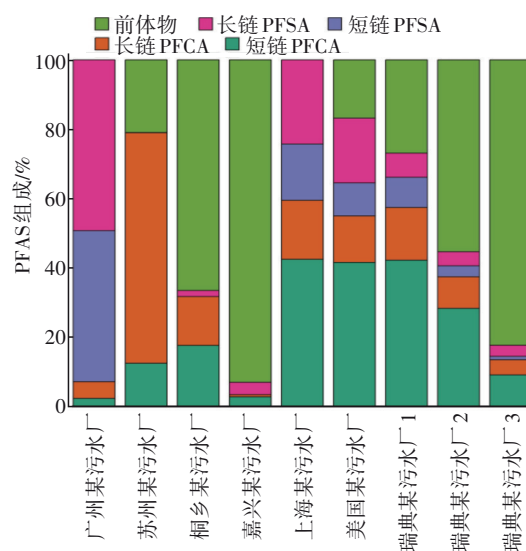
Fig.2 Summary of the removal efficiency of different types of PFAS and total PFAS by secondary treatment processes in different WWTPs

显然,不同的二级处理工艺对PFAS的去除效果差异很大(去除率为-328%~81%);即使是相同工艺,亦存在很大差别,如图2中3座均采用A²/O工艺的污水处理厂,其二级处理对总PFAS的去除率分别为74%、-46%、-63%。可见,二级处理工艺类型与PFAS去除之间似乎无显著联系,且有人通过统计学分析发现不同的二级处理工艺与不同的生物处理单元(厌氧池、缺氧池、好氧池)对PFAS的吸附与演变无显著影响^[9,14]。但有许多研究表明,不同生物处理工艺涉及的污泥停留时间(SRT)、水力停留时间(HRT)、曝气时间、温度、微生物丰度与多样

性对PFAS的去除均有一定影响^[7,15]。例如,与A²/O工艺(SRT=26 d, MLSS=3 000 mg/L)相比, JHB工艺(SRT=45 d, MLSS=5 000 mg/L)由于较长的SRT和较高的MLSS,具有较高的PFAS平均去除率^[7];相对于普通活性污泥工艺, A²/O由于较高的微生物丰度与多样性而具有相对较强的PFAS去除能力^[15]。出现分歧的原因大致为影响因素多而复杂、作用效果弱等。虽然理论上SRT、HRT、温度、MLSS、微生物丰度与多样性等因素可通过污泥吸附与微生物降解来影响PFAS的去除,但其未必为主要因素,进水中已知及未知PFAS前体物在污水处理过程中的生物降解、污水中背景基质对污泥吸附的影响,以及不同种类PFAS物理与化学性质的差异均会影响水相中PFAS的去除。此外,PFAS极高的化学惰性及污泥吸附复杂性可能会使各种因素对PFAS演变的影响较小,有研究表明,经污水处理后,PFAS去除率与0并无统计学上的显著差异^[16]。因此,研究与预测二级处理中PFAS演变过程还需对检测技术的灵敏度、前体物质的生物降解性以及污泥吸附性等机理进行深入探索。

虽然无法准确预测二级处理中PFAS的演变过程,但从图2可观察到部分定性规律,即,二级处理后水相中去除率较高的为长链PFAAs(长链PFCA与长链PFSA),而短链PFAAs(短链PFCA与短链PFSA)去除率较低甚至具有相对较高的负去除趋势。其中,长链PFAAs去除率较高主要与污泥吸附相关。

二级处理过程中各种PFAS分配信息见图3。



a. 二级处理进水中PFAS组成

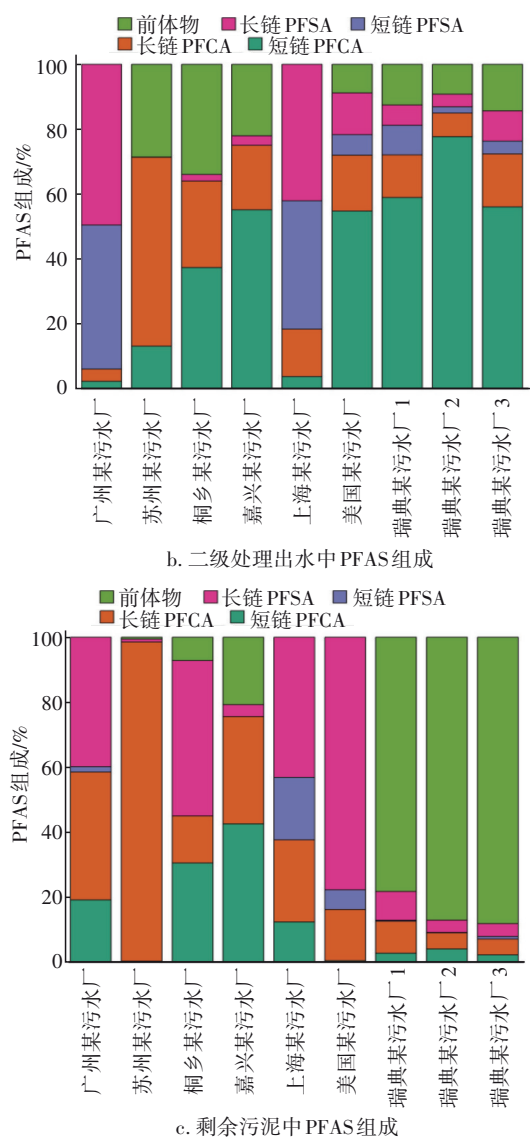


图3 二级处理过程中各种PFAS分配信息

Fig.3 Distribution information of PFAS during secondary treatment processes

由图3可知,经二级处理后,污泥中长链PFAAs的相对含量明显高于出水^[8-9,13,17-18],这是因为PFAS中极强的C—F[键能(513±10) kJ/mol]使其在污水生物处理阶段难以降解,污泥吸附仍然是其主要去除方式^[19]。PFAS的自身特性使得水相中长链PFAAs具有相对较高的去除率,而短链PFAAs的去除率较低或倾向于增加趋势,这主要与进水中大量已知或未知前体物的生物降解相关。有研究者已通过总可氧化前体物分析证实了进水中存在大量未知PFAS前体物经生物处理后转化为PFAAs,加之目前各企业对短链PFAAs及其化合物或新型PFAS的应用倾向^[15],进水中短链PFCA前体物多于

长链PFCA前体物^[9]。迄今为止,已知PFSA前体物的转化比PFCA前体物慢得多,这就进一步增加了水相中不易于吸附的PFCA类PFAS含量。总之,前体物的生物降解性在一定程度上阻碍了水相中PFAS的去除,同时也是污水生物处理过程中涉及PFAS演变的关键部分。

在统计学上,PFAS组分及含量变化与不同处理单元无显著相关性^[9],但不同处理过程中优势菌种存在差异,导致PFAS前体物生物降解率不同^[8]。无锡某污水厂不同处理单元中FTOH与其降解产物PFCA含量变化如图4所示。可以看出,在好氧与厌氧阶段,FTOH降解则PFCA表现出相应的增加趋势,而在缺氧阶段FTOH浓度升高则可能是进水中存在FTOH前体物降解所致^[12]。

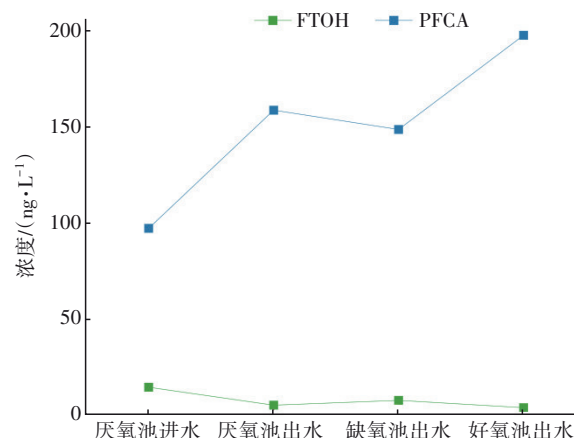


图4 无锡某污水厂不同处理单元FTOH与PFCA含量

Fig.4 Contents of FTOH and its degradation product PFCA in different treatment units of a WWTP in Wuxi

表1为常见PFAS前体物在不同含氧条件下微生物降解半衰期及产物^[20]。表1显示,6:2氟调磺酸(6:2FTSA)半衰期可达700 d,其原因主要是脱磺酸为其降解的限速步骤,6:2FTSA只能在限硫环境中降解^[20],因此在污水处理过程中6:2FTSA的某些前体物质的降解反而使其大量积累^[17]。此外,PFOS前体物质N-乙基全氟辛烷磺胺乙醇(N-EtFOSE)虽然在好氧条件下可快速降解(半衰期<1 d),但从表1可见,其主要转化产物为N-乙基全氟辛烷磺胺乙酸(N-EtFOSAA),其中N-EtFOSAA较为稳定,半衰期可达数百天。有人通过研究污水厂中N-EtFOSE的生物转化也得到了相似结果,N-EtFOSE的生物转化量为13%,但PFOS产量很低,N-EtFOSAA成为其主要转化产物^[21]。

表1 常见PFAS前体物在不同含氧条件下微生物降解半衰期及产物

Tab.1 Microbial degradation half-life and product of common PFAS precursors under different oxygen conditions

PFAS前体物	含氧条件	半衰期/d	产物	
			终端	中间
6:2FTOH	好氧	<3	5:3Acid(14%)、PFHxA(11%)、PFPeA(4.4%)	5:2sFTOH(40%)、5:2Ketone(9.4%)
6:2FTSA	好氧	700	5:3Acid(0.12%)、PFBA(0.14%)、PFPeA(1.5%)、PFHxA(1.1%)	5:2Ketone、5:2FTOH(3.4%)
6:2FTAB	好氧	NA	5:3Acid(0.8%)、PFPeA(0.8%)、PFHxA(0.7%)	6:2FTASm(0.9%)、6:2FTOH(0.8%)
6:2FTAA	好氧	NA	5:3Acid(2.7%)、PFHxA(0.4%)、PFPeA(0.2%)	6:2FTASm(6.9%)、6:2FTOH(1.4%)
8:2FTOH	好氧	NA	PFOA(2.1%)	8:2FTCA(27%)、8:2FTUCA(6%)
	厌氧	145	7:3Acid(27%)	8:2FTCA(18%)、8:2FTUCA(5.1%)
	厌氧	4	PFOA(17%)、7:3Acid(10%)、PFHpA(8.9%)、PFHxA(5.4%)、PFBA(1.9%)、PFPeA(1.2%)	8:2FTCA(4.2%)、8:2FTUCA(1.4%)、7:2sFTOH(1.4%)
N-EtFOSE	好氧	<1	PFOS(3.6%)	N-EtFOSAA(75.7%)、FOSA(11%)、FOSAA(3.6%)

注：NA表示未检出;括号内数值为产率(以物质的量计)。

1.3 三级处理

一般污水厂三级处理采用的臭氧氧化、紫外线消毒、氯消毒、超滤(UF)等对PFAS的去除作用较小(反渗透RO除外)^[3]。不同污水处理厂水相中PFAS经不同三级处理工艺处理后的去除率^[9,13,17,22]见图5。可见,臭氧氧化、氯消毒等方法对PFAS前体物或长链PFAS的氧化并不彻底,导致短链PFAS浓度增加;臭氧-生物活性炭(O₃-BAC)工艺中的BAC对水相中长链PFCA具有一定的去除作用,但需注意后期吸附位点饱和后出现某些化合物解吸问题。在物理过滤工艺中,Uf表现出极低的PFAS去除率(<5%),但RO具有极高的PFAS去除率(>90%)^[17];然而,RO仅对PFAS起到转移作用而非破坏作用,因此,还需注意对含PFAS浓缩液的处理。

目前,针对水相中PFAS的去除,实验研究主要

集中在吸附法、膜过滤、高级氧化还原法。不同PFAS处理技术机理与去除效果^[23-24]见表2。

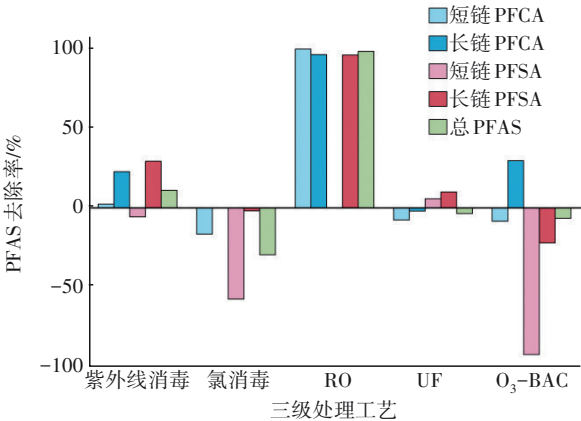


图5 三级处理工艺对不同类型PFAS及总PFAS的去除效果
Fig.5 Removal effect of different types of PFAS and total PFAS by tertiary treatment processes

表2 不同PFAS处理技术机理与去除效果

Tab.2 Mechanism and removal effect of different PFAS treatment techniques

分类	处理技术	常用材料	反应机理	反应时间/h	去除效果
物理	吸附	颗粒/粉末活性炭、改性活性炭、矿物材料、改性矿物材料、分子印迹聚合物、交联壳聚糖、金属有机骨架、离子交换树脂、碳纳米管等	静电作用、疏水作用、离子交换作用、范德华力、氢键作用、桥连作用、配体交换等	0.33 ~ 480.00	0.03 ~ 2 960.30 mg/g
	膜分离	RO、NF	截留		70% ~ 99%
化学	Fenton 和类 Fenton 反应体系	·OH、臭氧等	氧化作用	2.5 ~ 120.0	20% ~ 99%
	电化学降解	BBD、Ti/SnO ₂ -Sb(Se、Bi)、Ti/SnO ₂ -Sb/PbO ₂ 、Ti/SnO ₂ -Sb/MnO ₂ 等电极	氧化作用	0.5 ~ 5.0	32% ~ 100%
	光催化降解	TiO ₂ 、改性 TiO ₂ 、In ₂ O ₃ 、Ga ₂ O ₃ 等	催化氧化	0.33 ~ 48.00	45% ~ 100%
	高级还原	紫外光、碘化物水溶液、S ₂ O ₄ ²⁻ 、SO ₃ ²⁻	还原作用	1 ~ 20	10% ~ 94%
	超声化学降解	超声波	高温热解、空穴、·OH	1 ~ 5	26% ~ 100%
	低温等离子体氧化		氧化作用		>99%
生物	微生物降解	微生物	微生物代谢	240 ~ 4 224	>99%

目前,绝大部分实验研究中PFAS初始浓度(约10 mg/L)远大于实际污水浓度(<1 000 ng/L)^[3],若要将其应用于实际工程可能会增加去除难度。有研究提出富集-降解理论,利用具有吸附性能的光催化材料将吸附与光催化技术相结合去除PFOA、PFOS^[25-26]。但目前吸附法仍存在对短链PFAS吸附性能较差这一缺陷;有研究采用先纳滤后吸附的处理方式,对饮用水中PFAS的去除率达到98%以上^[27],因此,处理污水中PFAS时可考虑添加纳滤或反渗透等预处理单元。

2 污泥处理中PFAS的演变

PFAS由于其极强的C—F键而难以被生物降解,在普通污水处理厂污泥吸附成为其主要去除方式^[3],因此有必要研究与分析污泥处理处置过程中PFAS的演变与最终归宿。由于各类PFAS吸附性能有所差异,相对于水相中PFAS的组成,污泥中长链PFSA、长链PFCA与前体物占比(75%~86%^[18])有所升高(见图3),且一般污泥中的PFSA含量(52%)高于PFCA(28%)(数据源于中国及非洲58座市政污水处理厂)^[15]。目前,我国关于污泥处理、处置的主流技术路线为:好氧发酵/厌氧消化+土地利用、深度脱水+应急填埋、干化焚烧+灰渣填埋或建材利用^[28]。以生物处理(好氧发酵/厌氧消化)、土地利用、卫生填埋、焚烧为例,对PFAS在污泥处理、处置过程中的演变与归宿进行分析。

2.1 生物处理与土地利用、卫生填埋

好氧发酵与厌氧消化分别为微生物在有氧和厌氧条件下分解有机物,从而实现污泥稳定化。PFAS在这两种处理方法中的演变行为主要与微生物降解及解吸有关,一般短链PFAS会在消化过程中从相应前体化合物降解中产生^[29],但关于长链PFAS演变研究却得出了不同的结果。有研究者表示厌氧消化可使某些前体物转化为短链PFAAs,而无长链PFAS形成^[29];但也有人表示污泥厌氧消化后长链PFAAs(碳原子个数为10~12的PFCA和碳原子个数为8的PFOS)平均增加了4%~62%^[30]。出现这种差异的原因首先与近几年各企业更倾向于使用短链PFAS及其相关化合物有关;其次,与长链PFAS在污泥消化过程中的演变有关。一方面,污泥消化过程中长链PFAS相应前体物与中间体物质生物降解可导致其含量增加;另一方面,污泥消

化过程中有机物减少可导致疏水性较强的长链PFAS解吸,从而降低其在污泥中的含量^[29]。但前者与消化前长链PFAS前体物与中间体物质的初始含量密切相关,从而与上游污水处理工艺参数相关。例如,若上游延时曝气已将相应前体物转化为长链PFAS,污泥处理时则不会出现增加趋势^[30]。总体来说,PFAS在污泥消化过程中的演变以前体物生物降解与其在污泥中的解吸为主,而PFAS的去除依然通过微生物降解,具有不确定性及耗时长等缺点。

通过卫生填埋进行污泥消纳时,PFAS将大量转移至渗滤液(PFAS浓度可高达7 280~292 000 ng/L)^[31],并随之在污水处理过程中又被迁移循环一次。剩余污泥土地利用时也可将PFAS转移至土壤、水、农作物中,促进其空间迁移,从而使人体完全暴露于PFAS中。已有研究^[32]表明,生长于经生物固体改良土壤的生菜和番茄中存在全氟丁烷羧酸(PFBA)和PFPeA。因此,无论将剩余污泥卫生填埋还是用于土地利用都无法真正破坏PFAS,反而利于其迁移。

2.2 污泥焚烧

污泥焚烧可使大多数有机物氧化分解,实现能量与磷回收,但是PFAS碳氟键稳定性高,很难被彻底破坏。99%的PFAS可在600℃下降解,但其矿化温度一般需在1 000℃以上,且停留时间>2 s^[33]。我国污泥焚烧炉温度标准一般为850℃以上,停留时间>2 s,且炉内可能存在低温区域,因此,关于PFAS燃烧产物及是否矿化需要深入研究。目前,对实际污水处理厂中PFAS经污泥焚烧后矿化程度的研究极其有限。某剩余污泥焚烧炉(内部温度为830℃,停留时间为8 s)PFAS质量流量与破坏和去除率统计结果见图6。显然,污泥焚烧可在一定程度上实现部分PFAS的去除^[16]。

与生物处理、土地利用、填埋等处理处置方法相比,就PFAS处理效果而言,污泥焚烧更为有效,但其燃烧副产物仍是目前研究的一大难点。PFAS完全矿化意味着将其降解为H₂O、CO₂、HF或硫化物,其中HF为一种有毒气体,但可通过碱洗涤处理后达到排放标准^[34]。然而,若达不到PFAS所需矿化温度,势必会残留大量不完全燃烧产物;有研究显示,含PFAS污泥焚烧烟雾中含有大量PFAS不完全燃烧产物和其他含氟化合物(排放量约为5.076

kg/d)^[16]。也有研究^[35]表明,含PFAS生物固体在燃烧过程中会释放破坏臭氧层的氯氟烃、氟化温室气体,如四氟甲烷、六氟乙烷、氟代二噁英、含氟芳香化合物等。PFAS燃烧产物组成主要取决于燃烧温度、停留时间等^[35]。受检测技术、取样方法等因素的限制,目前实验研究尚未得到含PFAS污泥燃烧过程中可能产生的潜在PFAS副产物的全息影像,而且缺乏大量来自实际污泥焚烧炉的PFAS相关数据,难以准确评估含PFAS污泥焚烧释放物质对人类及环境的影响。可见,今后研究需通过优化焚烧工艺(如适当提高燃烧温度、改变停留时间、改变炉内结构、减少低温区域等)尽量保证PFAS的完全矿化。

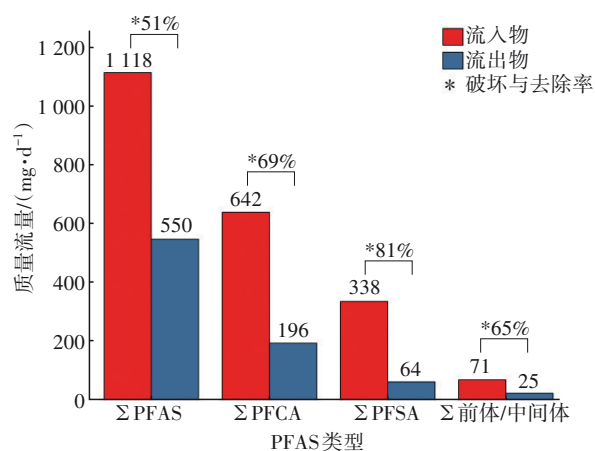


图6 剩余污泥焚烧炉PFAS质量流量与破坏和去除率统计

Fig.6 Statistics of PFAS mass flow, destruction and removal efficiency from sludge incinerators

3 污水处理过程中PFAS归宿与标准

虽然PFAS在污水处理厂中的演变十分复杂,但其归宿可分为水体(随污水处理厂出水排放至受纳水体或污泥处置浸入地下水)、土壤(通过污泥与沙砾卫生填埋或污泥土地利用进行迁移)、大气(通过气溶胶、挥发^[36]与污泥焚烧产生烟气进入大气)3种形式,具体如图7所示。

然而,进入大气的PFAS数量极少;有调查显示,污泥焚烧进入大气的PFAS总量仅占全社会排入环境中PFAS总量的0.4%^[16]。实际上,污水处理过程是污水厂向环境释放PFAS的主要途径。不同污水厂进出水及污泥中PFAS相对含量见图8。可以看出,出水中PFAS含量与进水相差无几,甚至有时会高于进水^[11,37],结果导致污水处理厂成为环境中PFAS的源^[5]。

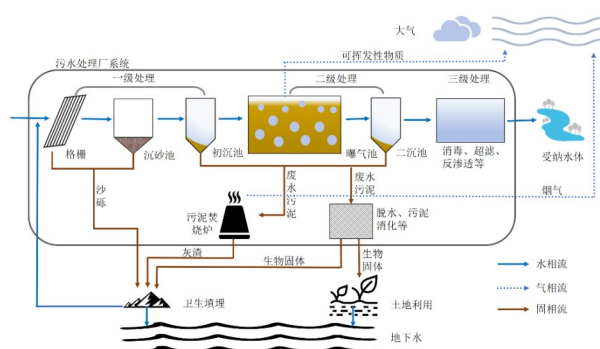


图7 PFAS在污水处理厂可能涉及的物质流与归宿

Fig.7 Potential flow and fate of PFAS in WWTPs

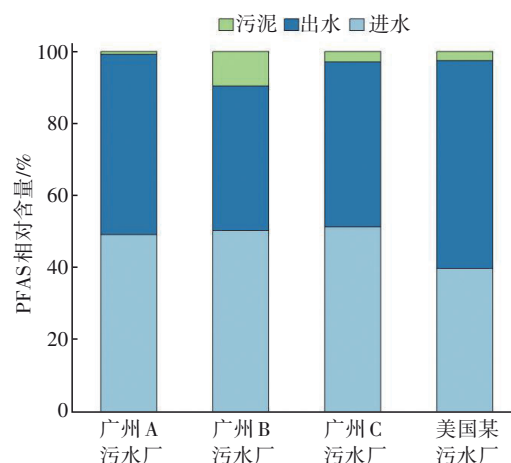


图8 总PFAS在进水、出水、污泥中的相对含量

Fig.8 Total PFAS relative content in influent, effluent, and sludge

目前,国际上对水相及污泥中PFAS的去除研究日益升温,许多国家也纷纷出台相关规定。例如,美国环境保护署要求饮用水中PFOS、PFOA浓度均不大于70 ng/L^[3]。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中对PFOA、PFOS限值分别为80 ng/L与40 ng/L。但关于剩余污泥最终处置中PFAS的相关规定并不明确,美国环境保护署监察长办公室于2018年发布了一份关于生物固体中无法评估的数百种污染物报告,其中涉及对PFAS的描述,表示由于缺乏风险评估数据与工具,无法制定有关法规^[38],但2022年8月缅因州考虑到PFAS在土壤中的持久性与累积性,已禁止污水污泥的土地利用^[39]。而我国对污水污泥土地利用中涉及的PFAS污染问题还未采取相关措施,但在源头控制PFAS污染方面,我国已将PFOS类、PFOA类、PFHxS类PFAS列入2023年1月实施的《重点管控新污染物清单(2023年版)》中,并将PFOS、PFOA列入《中国严

格限制的有毒化学品名录》。目前,已有研究致力于开发可替代传统PFAS的新型PFAS,因此应对其进行更加深入的毒理学研究,以免适得其反。有研究发现,新型替代品铬雾抑制剂F-53B的毒性其实比PFOS更强^[40]。因此应进一步研究PFAS检测技术,增强其灵敏性、全面性,以确保相关政策的有效实施,并提高科研效率。

4 结语

作为一种人工合成的持久性有机物,PFAS已广泛存在于环境中,对人类健康造成了严重威胁。PFAS通过污水、雨水径流、垃圾渗滤液等进入污水处理厂,再随出水及剩余污泥进入环境。因此,污水与污泥处理成为控制PFAS进入环境的关键。

进水中人工有机物的复杂性使污水处理厂中的初始PFAS组分与含量复杂、多样,不同PFAS吸附特性使其在污水处理过程中得以筛分,大致为一级处理与二级处理中长链PFAS及未降解的前体物倾向于被吸附至固相(沙砾、初沉污泥、二沉污泥),短链PFAS倾向留存于水相;常规三级处理设施除反渗透外,对PFAS的去除并无明显作用,但反渗透仅对其进行转移,需对浓缩液妥善处理。

二级处理中污泥停留时间、水力停留时间、温度、MLSS、微生物丰度与多样性等因素可通过改变污泥吸附性能与微生物降解能力而影响PFAS的去除,但它们并不是主要因素,进水中已知及未知PFAS前体物在污水处理过程中的生物降解、污水中背景基质对污泥的吸附,以及不同种类PFAS物理与化学性质差异均会影响水相中的PFAS去除。

进水中PFAS前体有机物可在二级处理过程中被不完全降解为PFAS,相比于PFAS前体物,PFCA前体物更易于生物降解。考虑到PFAS的使用趋势等,污水中短链PFAS前体物含量相对较多,短链PFCA相对较弱的吸附性使得水相中一般存在相对较多的短链PFCA。不同生物处理单元存在不同的优势菌种,故不同的前体物降解效果不一致,但在目前的研究中其在统计学上并无显著差异。

在所有剩余污泥处理处置方法中,污泥焚烧最为有效,可对PFAS产生一定的破坏作用(去除率为51%),但其产生的燃烧副产物成分需进一步研究。

经污水、污泥处理后PFAS归宿可分为水体、土壤、大气3种途径,其中,水体为主要归宿,大气中最

少,仅为0.4%(含污泥焚烧烟气释放的PFAS)。

参考文献:

- [1] EVICH M G, DAVIS M J B, MCCORD J P, *et al.* Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment [J]. *Science*, 2022, 375(6580): eabg9065.
- [2] 郝晓地, 邸文馨, 朱洋墨, 等. 污水处理厂PFAS来源、迁移转化与去除方法 [J]. *环境科学学报*, 2023, 43(10): 1-14.
HAO Xiaodi, DI Wenxin, ZHU Yangmo, *et al.* Source, transformation and removal of PFAS in wastewater treatment plants [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(10): 1-14 (in Chinese).
- [3] LENKA S P, KAH M, PADHYE L P. A review of the occurrence, transformation, and removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2021, 199: 117187.
- [4] YANG G J, ZHANG N, YANG J N, *et al.* Interaction between perfluorooctanoic acid and aerobic granular sludge [J]. *Water Research*, 2020, 169: 115249.
- [5] SILVA A R, DUARTE M S, ALVES M M, *et al.* Bioremediation of perfluoroalkyl substances (PFAS) by anaerobic digestion: effect of PFAS on different trophic groups and methane production accelerated by carbon materials [J]. *Molecules*, 2022, 27(6): 1895.
- [6] QIAO W C, MIAO J H, JIANG H M, *et al.* Degradation and effect of 6:2 fluorotelomer alcohol in aerobic composting of sludge [J]. *Biodegradation*, 2021, 32(1): 99-112.
- [7] KIBAMBE M G, MOMBA M N B, DASO A P, *et al.* Evaluation of the efficiency of selected wastewater treatment processes in removing selected perfluoroalkyl substances (PFASs) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 255: 109945.
- [8] ZHANG C J, YAN H, LI F, *et al.* Occurrence and fate of perfluorinated acids in two wastewater treatment plants in Shanghai, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2015, 22(3): 1804-1811.
- [9] KIM J, XIN X Y, MAMO B T, *et al.* Occurrence and fate of ultrashort-chain and other per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants [J]. *ACS ES&T Water*, 2022, 2(8): 1380-1390.
- [10] KUNACHEVA C, TANAKA S, FUJII S, *et al.* Mass

- flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of industrial zones in Thailand [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(6): 737–744.
- [11] ARVANITI O S, ANDERSEN H R, THOMAIDIS N S, *et al.* Sorption of perfluorinated compounds onto different types of sewage sludge and assessment of its importance during wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 405–411.
- [12] CHEN H R, PENG H, YANG M, *et al.* Detection, occurrence, and fate of fluorotelomer alcohols in municipal wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(16): 8953–8961.
- [13] PAN C G, LIU Y S, YING G G. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater treatment plants and drinking water treatment plants: removal efficiency and exposure risk[J]. *Water Research*, 2016, 106:562–570.
- [14] EBRAHIMI F, LEWIS A J, SALES C M, *et al.* Linking PFAS partitioning behavior in sewage solids to the solid characteristics, solution chemistry, and treatment processes [J]. *Chemosphere*, 2021, 271: 129530.
- [15] JIANG L L, YAO J Z, REN G, *et al.* Comprehensive profiles of per- and polyfluoroalkyl substances in Chinese and African municipal wastewater treatment plants: new implications for removal efficiency [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 857: 159638.
- [16] SEAY B A, DASU K, MACGREGOR I C, *et al.* Per- and polyfluoroalkyl substances fate and transport at a wastewater treatment plant with a collocated sewage sludge incinerator[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 874: 162357.
- [17] JIA Y Q, SHAN C, FU W Y, *et al.* Occurrences and fates of per- and polyfluoroalkyl substances in textile dyeing wastewater along full-scale treatment processes [J]. *Water Research*, 2023, 242: 120289.
- [18] ERIKSSON U, HAGLUND P, KÄRRMAN A. Contribution of precursor compounds to the release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from wastewater treatment plants (WWTPs) [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 61: 80–90.
- [19] RODRÍGUEZ-VARELA M, DURÁN-ÁLVAREZ J C, JIMÉNEZ-CISNEROS B, *et al.* Occurrence of perfluorinated carboxylic acids in Mexico City's wastewater: a monitoring study in the sewerage and a mega wastewater treatment plant [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 774: 145060.
- [20] 孙红文, 方博, 陈浩, 等. 全氟和多氟烷基化合物微生物降解与转化研究进展 [J]. *环境科学*, 2023, 44(3): 1214–1227.
- SUN Hongwen, FANG Bo, CHEN Hao, *et al.* Advances in microbial and degradation and transformation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. *Environmental Science*, 2023, 44(3): 1214–1227 (in Chinese).
- [21] RHOADS K R, JANSSEN E M L, LUTHY R G, *et al.* Aerobic biotransformation and fate of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(8): 2873–2878.
- [22] LENKA S P, KAH M, PADHYE L P. Occurrence and fate of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in urban waters of New Zealand [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428: 128257.
- [23] 滕影, 王雯冉, 黄柳青, 等. 全氟烷基化合物的去除技术研究进展 [J]. *环境化学*, 2023, 42(7): 2210–2227.
- TENG Ying, WANG Wenran, HUANG Liuqing, *et al.* Research progress on the removal of perfluorinated alkyl substances: a review [J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(7): 2210–2227 (in Chinese).
- [24] SAAWARN B, MAHANTY B, HAIT S, *et al.* Sources, occurrence, and treatment techniques of per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous matrices: a comprehensive review[J]. *Environmental Research*, 2022, 214: 114004.
- [25] ZHU Y M, XU T Y, ZHAO D Y, *et al.* Adsorption and solid-phase photocatalytic degradation of perfluorooctane sulfonate in water using gallium-doped carbon-modified titanate nanotubes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 129676.
- [26] LI F, WEI Z S, HE K, *et al.* A concentrate-and-destroy technique for degradation of perfluorooctanoic acid in water using a new adsorptive photocatalyst [J]. *Water Research*, 2020, 185: 116219.
- [27] FRANKE V, ULLBERG M, MCCLEAF P, *et al.* The price of really clean water: combining nanofiltration with granular activated carbon and anion exchange resins for the removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water production [J]. *ACS ES&T Water*, 2021, 1(4): 782–795.
- [28] DAI X H, HOU L A, ZHANG L W, *et al.* Safe disposal and resource recovery of urban sewage sludge in China

- [J]. Strategic Study of CAE, 2022, 24(5): 145–153.
- [29] LI Y J, BRÄUNIG J, ANGELICA G C, *et al.* Formation and partitioning behaviour of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in waste activated sludge during anaerobic digestion [J]. Water Research, 2021, 189: 116583.
- [30] LAKSHMINARASIMMAN N, GEWURTZ S B, PARKER W J, *et al.* Removal and formation of perfluoroalkyl substances in Canadian sludge treatment systems—a mass balance approach [J]. Science of the Total Environment, 2021, 754: 142431.
- [31] YAN H, COUSINS I T, ZHANG C J, *et al.* Perfluoroalkyl acids in municipal landfill leachates from China: occurrence, fate during leachate treatment and potential impact on groundwater [J]. Science of the Total Environment, 2015, 524: 23–31.
- [32] BLAINE A C, RICH C D, HUNDAL L S, *et al.* Uptake of perfluoroalkyl acids into edible crops via land applied biosolids: field and greenhouse studies [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(24): 14062–14069.
- [33] TAYLOR P H, YAMADA T, STRIEBICH R C, *et al.* Investigation of waste incineration of fluorotelomer-based polymers as a potential source of PFOA in the environment [J]. Chemosphere, 2014, 110: 17–22.
- [34] ZHANG J H, GAO L, BERGMANN D, *et al.* Review of influence of critical operation conditions on by-product/intermediate formation during thermal destruction of PFAS in solid/biosolids [J]. Science of the Total Environment, 2023, 854: 158796.
- [35] STOIBER T, EVANS S, NAIDENKO O V. Disposal of products and materials containing per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): a cyclical problem [J]. Chemosphere, 2020, 260: 127659.
- [36] QIAO B T, SONG D B, FANG B, *et al.* Nontarget screening and fate of emerging per- and polyfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants in Tianjin, China [J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57(48): 20127–20137.
- [37] ZHANG Z M, SARKAR D, BISWAS J K, *et al.* Biodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): a review [J]. Bioresource Technology, 2022, 344: 126223.
- [38] LOVINGOOD T, TRYNOSKY J, DRZEWIECKI J, *et al.* EPA Unable to Assess the Impact of Hundreds of Unregulated Pollutants in Land-applied Biosolids on Human Health and the Environment [R]. USA: the EPA's Office of the Inspector General, 2018.
- [39] MOAVENZADEH G S, ZIMMERMAN C, SHEA M E, *et al.* Management of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)-laden wastewater sludge in Maine: perspectives on a wicked problem [J]. Biointerphases, 2023, 18(4): 041004.
- [40] YANG R J, LIU S Y, LIANG X X, *et al.* F-53B and PFOS treatments skew human embryonic stem cell *in vitro* cardiac differentiation towards epicardial cells by partly disrupting the WNT signaling pathway [J]. Environmental Pollution, 2020, 261: 114153.

作者简介:郝晓地(1960–),男,山西柳林人,博士,教授,从事市政与环境工程专业教学与科研工作,主要研究方向为污水生物脱氮除磷技术、污水处理数学模拟技术、可持续环境生物技术。现为国际水协期刊 *Water Research* 区域主编(Editor)。

E-mail:haoxiaodi@bucea.edu.cn

收稿日期:2024-04-14

修回日期:2024-05-02

(编辑:丁彩娟)

保障用水安全

例行高效节约