

水源与饮用水保障

司佳蕾, 祖振权, 鲍寻, 等. 水厂尾水处理系统浓缩池上清液回用对 PFASs 的富集[J]. 净水技术, 2023, 42(12):52-62.

SI J L, ZU Z Q, BAO X, et al. Supernatant recycling for PFASs enrichment in thickening tank of tailwater treatment system in WTP [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(12):52-62.

水厂尾水处理系统浓缩池上清液回用对 PFASs 的富集

司佳蕾^{1,2}, 祖振权³, 鲍寻³, 陈晗^{1,2}, 林涛^{1,2,*}

(1. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏南京 210098; 2. 河海大学环境学院, 江苏南京 210098; 3. 南京水务集团有限公司, 江苏南京 210036)

摘要 全氟和多氟烷基物质(perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, PFASs)具有累积特性,其长期的富集效应不容忽视。浓缩池上清液是水厂尾水处理系统的重要组成部分,对其进行合理回用对水资源可持续发展至关重要。研究通过构建中试试验装置,对水厂尾水处理系统中的浓缩池上清液进行连续直接回流,探究水处理工艺中 PFASs 潜在的富集风险,判断上清液安全回用的可行性。结果表明,浓缩池上清液中总 PFASs 质量浓度在 14.6~36.0 ng/L,平均质量浓度为 27.3 ng/L,与以长江为水源的原水 PFASs 组分特征基本一致,多数情况下总 PFASs 含量优于原水。在 15 d 的中试试验周期内,上清液直接回用对排泥水和炭砂滤柱反冲洗水总 PFASs 浓度水平未有明显改变;回用后出水总 PFASs 质量浓度为 2.2~3.6 ng/L,未回用时为 3.1 ng/L,上清液连续直接回用对出水中的 PFASs 组分影响甚微,未出现明显富集现象,甚至表现出了改善出水水质的效果;出水中 PFASs 的健康风险可忽略不计。总之,以 PFASs 为风险控制指标,浓缩池上清液进行连续直接回用具备一定可行性。

关键词 尾水处理系统 浓缩池上清液 全氟和多氟烷基物质 连续直接回用 富集风险 水厂

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)12-0052-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.12.007

Supernatant Recycling for PFASs Enrichment in Thickening Tank of Tailwater Treatment System in WTP

SI Jialei^{1,2}, ZU Zhenquan³, BAO Xun³, CHEN Han^{1,2}, LIN Tao^{1,2,*}

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. School of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;

3. Nanjing Water Supplies Group Co., Ltd., Nanjing 210036, China)

Abstract Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) exhibit cumulative properties, and their long-term enrichment effects cannot be ignored. The supernatant from thickening tank plays a crucial role in the tailwater treatment system, and its responsible recycling is vital for sustainable water resource management. This paper constructed pilot test equipment to facilitate the continuous direct recycling of the supernatant from thickening tank of tailwater system in WTP. The primary aim was to explore the potential enrichment risk of PFASs in the water treatment process and to assess the feasibility of safe supernatant recycling. The results

[收稿日期] 2023-07-30

[基金项目] 国家重点研发计划:定向去除抗生素等的氧化-生物协同技术研发与示范(2022YFC3203702)

[作者简介] 司佳蕾(1998—),女,硕士,研究方向为水中污染物的分析与风险评价、水厂节水与尾水安全回用等研究工作,E-mail:ss_jialei@163.com。

[通信作者] 林涛(1978—),男,教授,研究方向为饮用水安全保障、水厂节水与排泥水安全回用、突发水污染应急等方面的研究与应用工作,E-mail:hit_lintao@163.com。

revealed that the total concentration of total PFASs in the supernatant of the thickening tank ranges was from 14.6 ng/L to 36.0 ng/L, with an average concentration of 27.3 ng/L. This was consistent with the composition characteristics of PFASs found in raw water sourced from the Yangtze River, and the content of total PFASs was superior to that of raw water in most cases. During the 15 days pilot test period, the direct recycling of supernatant did not significantly alter the total PFASs concentration in sludge discharge water and carbon sand filter column backwashing water. The total PFASs concentration in the effluent after recycling ranged from 2.2 ng/L to 3.6 ng/L, while it was 3.1 ng/L before reuse. Continuous direct recycling of the supernatant had minimal impact on PFASs components in the outflow, and no significant enrichment occurred; it even demonstrated the potential for improving effluent quality. The health risk of PFASs in the effluent was negligible. In conclusion, using PFASs as the risk control index, the continuous direct recycling of the supernatant from the thickening tank is deemed feasible.

Keywords tailwater treatment system supernatant of thickening tank perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) continuous direct recycling enrichment risk water treatment plant (WTP)

全氟和多氟烷基物质(perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, PFASs)结构中存在的亲水官能团和稳定的C-F键,使其易溶于水环境中,并且具有耐热降解、耐化学降解和耐微生物降解的特性^[1]。PFASs因在消防和生活产品中的广泛使用,已在空气、饮用水、沉积物、鱼类等各种环境介质中被检测出现^[2-6]。大量研究^[7-11]表明,PFASs对人类健康有诸多不利影响,可导致不育症、甲状腺和肝肾疾病以及代谢功能障碍等健康风险。在此之前,全氟辛酸(PFOA)作为长链PFASs的代表物质已于2019年被正式纳入《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》^[7],2023年3月在我国最新颁布的重点管控新污染物清单中也禁止了对全氟辛烷磺酸(PFOS)和PFOA等相关物质的使用^[12]。传统PFASs已逐渐被淘汰,更多短链和新型PFASs取而代之,导致环境中的污染成分日渐复杂^[13-14]。

水厂在水处理过程中会产生占水厂总供水量2%~10%的生产尾水^[15],以滤池反冲洗水和沉淀池排泥水为主^[16-19]。近年来由于人口增长和污染加剧,水资源日渐紧张,越来越多的水厂开始构建生产尾水处理系统,将尾水进行合理回用对水资源可持续发展至关重要^[20]。浓缩池主要用于将生产尾水进行调节和污泥初步浓缩,是生产尾水系统中的关键处理单元,由于不同的水处理工艺,以及生产尾水处理系统的构建区别,浓缩池上清液的水质特性也存在差异。当前已有较多关于滤池反冲洗水等回流比方面的研究^[21-22],表明合理控制滤池反冲洗水和排泥水的回流比,具有强化混凝的效果,可增强絮凝过程中的颗粒聚集,有利于污染物质的沉降并改善水体浑浊度^[23],出水水质与无回用条件下基本相当。朱建文等^[24]已证实了上清液进行直接回用时

以浑浊度、pH等常规性水质指标为风险控制具备可行性,回用后对出水的常规性水质指标波动影响甚微。但是关于新污染物的回用安全性研究尚处于空白状态。

研究表明,滤池反冲洗水和沉淀池排泥水中含有较高浓度的PFASs^[25],浓缩池作为尾水接收单元,其底部污泥中的PFASs可能存在重新解吸释放到上清液中的风险^[26]。因此,针对上清液的直接回用是否会产生PFASs的富集风险亟待进行深入研究。本研究旨在以PFASs为风险控制指标,评估水厂尾水处理中浓缩池上清液进行直接连续回用的安全可行性,并探究回用后对水处理工艺去除PFASs的效能影响,以提供水厂尾水处理工艺改进的理论依据和技术支持。

1 试验材料与方法

1.1 仪器与试剂

本研究所涉及的17种PFASs,包括13种全氟烷基羧酸(PFCAs)和4种全氟烷基磺酸(PFSAs)。高纯度混合标准品包括:全氟丁酸(C4,PFBA)、全氟戊酸(C5,PFPeA)、全氟己酸(C6,PFHxA)、全氟庚酸(C7,PFHpA)、全氟辛酸(C8,PFOA)、全氟壬酸(C9,PFNA)、全氟癸酸(C10,PFDA)、全氟十一酸(C11,PFUnDA)、全氟十二酸(C12,PFDoDA)、全氟十三酸(C13,PFTriDA)、全氟十四酸(C14,PFTDA)、全氟十六酸(C16,PFHxDA)、全氟十八酸(C18,PFOCDA)、全氟丁烷磺酸(C4,PFBS)、全氟己烷磺酸(C6,PFHS)、全氟辛烷磺酸(C8,PFOS)和全氟癸烷磺酸(C10,PFDS);高纯度混合碳同位素内标物包括:¹³C₄PFBA、¹³C₂PFHxA、¹³C₄PFOA、¹³C₅PFNA、¹³C₂PFDA、¹³C₂PFUnDA、¹³C₂PFDoDA、

$^{18}\text{O}_2$ PFHxS 和 $^{13}\text{C}_4$ PFOS。标准品和质量标记内标物均购自 Wellington 公司 (Ontario, 加拿大)。高效液相色谱级甲醇、乙酸铵和乙腈均从 Aladdin Co (中国上海) 购买。超纯水产自 Milli-Q 纯水仪 (英国)。

样品处理分析使用的主要仪器有: SPE 柱 (Oasis WAX, Waters 公司, 美国), 高效液相色谱/质谱联用仪 (HPLC/MS-MS, Agilent 1200/SCIEX 3000 型, 美国)。

1.2 中试装置设计

中试基地位于南京市某饮用水处理厂, 其水源

为长江水。中试装置如图 1 所示, 现场如图 2 所示。中试模拟水厂现有工艺, 包括水处理工艺及尾水回用工艺, 以重力流为主。水处理工艺包括预臭氧柱、混凝池、沉淀池、炭砂滤柱, 尾水处理系统设置斜管浓缩池。试验装置池体全部采用有机玻璃, 管路材质为 UPVC, 炭砂滤柱及上清液回用均采用电动阀控制, 并且设置 PLC 自控柜, 实现全流程自动运行, 运行参数可人为调整。中试装置水处理规模为 $1\text{ m}^3/\text{h}$, 预臭氧投加量为 1 mg/L , 混凝剂采用聚合氯化铝 (PAC), 投加量为 30 mg/L 。

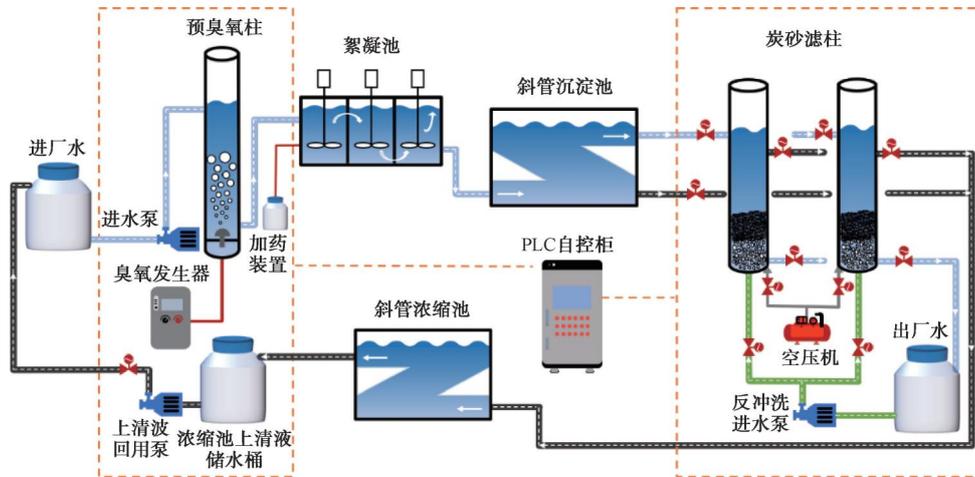


图 1 中试装置示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of the Pilot-Scale Installation



图 2 中试装置现场图

Fig. 2 Photograph of the Pilot-Scale Installation on Site

沉淀池排泥周期为 12 h , 每次排泥 2 min 。炭砂滤柱设置两根, 一用一备, 炭床高度为 1.5 m , 上层为活性炭滤料, 下层为石英砂滤料, 滤柱内径为 40 cm 。反冲洗水直接取自滤后出水, 每 24 h 反冲洗一次, 气冲强度为 $15.95\text{ L}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$, 时间设为 3 min , 进气量为 2 L/s , 水洗强度为 $13.70\text{ L}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$, 时间为 10 min , 进水量为 1.72 L/s 。斜管浓缩池间歇接

收排泥水和反冲洗水, 通过水泵将上清液回流至进水端, 与原水在桶内进行完全混合后进入后续水处理单元。

1.3 水厂工艺概况

南京某水厂实际水处理工艺以及尾水处理工艺流程如图 3 所示。其浓缩池上清液的来源包括该水厂新旧两厂的沉淀池排泥水和滤池反冲洗水, 经排泥排水池平衡后进入浓缩池进行污泥初步浓缩, 浓缩池上清液直接回流至老厂进水端与原水充分混合后, 进入后续老厂净水处理工艺当中。

目前该水厂老厂处理量约为 $30\text{ 万 m}^3/\text{d}$, 新厂处理量约为 $90\text{ 万 m}^3/\text{d}$, 每天产生 $8\text{ 万}\sim 9\text{ 万 m}^3$ 的浓缩池上清液尚未合理利用。老厂预臭氧接触池占地 424.35 m^2 , 臭氧加注量为 $0.5\sim 1.5\text{ mg/L}$, 接触时间为 5.5 min 。絮凝池制水能力为 $18\text{ 万 m}^3/\text{d}$, 絮凝时间为 15 min 。沉淀池为斜管沉淀池, 沉淀区面积为 576 m^2 , 排泥时间设为 180 s 。滤池滤料中 8×20 目活性炭厚度为 700 mm , 石英砂厚度为 700 mm , 承

托层为鹅卵石,厚度为 400 mm,平均滤速为 7~9 m/h,每单池有效过滤面积为 110 m²;采用气水单独

冲洗方式,气洗 5 min 后进行水洗 10 min,冲洗周期为 25 h。

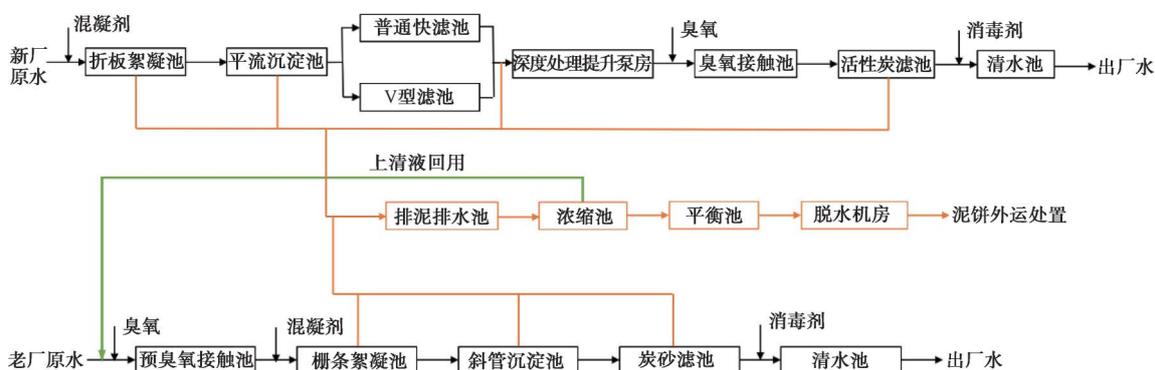


图3 南京某水厂水处理工艺流程

Fig. 3 Process Flow of a WTP in Nanjing

1.4 水样采集和预处理

为探究南京某水厂实际生产尾水中 PFASs 浓度水平,采集其浓缩池上清液、排泥排水池混合水、新厂沉淀池排泥水、新厂滤池反冲洗水、臭氧-生物活性炭池反冲洗水、老厂沉淀池排泥水、老厂炭砂滤池反冲洗水、原水和出厂水共 9 组水样。以水厂实际排泥时间和反冲洗水时间为准,所有样品在保证采样口 24 h 畅通的情况下进行采集,均为瞬时水样。

中试装置各工艺单元均设置采样点,共采集包括原水、出厂水、滤池反冲洗水、沉淀池排泥水、浓缩池上清液 5 组样品。每个过程水采用连续水流保持 24 h 畅通。中试装置连续稳定运行 1 个月,于 2023 年 6 月浓缩池上清液未回用条件下连续运行 15 d,进而将浓缩池上清液与长江水按 1:3 体积比进行回用后继续连续运行 15 d,采样时间均为每日上午 10:00—12:00。

为保证准确性,在 1 L 聚丙烯瓶中收集 3 个重复水样,这些瓶子预先用超纯水、甲醇和采样点原水冲洗 3 次。将所有收集的水样立即使用聚丙烯纤维膜(0.45 μm)进行过滤,低温保存,于取样 3 d 内完成全部检测。

1.5 检测仪器和分析方法

基于以往研究,水样采用 Oasis™·WAX 固相萃取柱进行萃取。固相萃取柱预先用 10 mL 丙酮、10 mL 甲醇和 10 mL 蒸馏水进行调节。将内标加标的 500 mL 水样,以 1 滴/s 的速度通过处理过的 WAX SPE 柱。随后用 4 mL 乙酸钠缓冲液(pH 值为 4)和

2 mL 甲醇冲洗,通过离心(3 000 r/min, 2 min)干燥小柱后,使用 4 mL 甲醇和 8 mL 0.1% 氢氧化铵的甲醇溶液从柱中洗脱分析物。最后,用氮气蒸发将样品浓缩至 0.5 mL。

采用高效液相色谱-串联质谱法(HPLC/MS-MS)(含不锈钢毛细管)联用仪对水样中的 PFASs 进行定性定量。目标定量分析采用内标法。程序空白样品、质量控制样品(聚丙烯瓶中各 0.5 L 超纯水)与水样各 3 份,并且在整个试验分析过程中避免使用含氟涂层的玻璃器皿。单个分析物的目标标准曲线 R 值均大于 0.99,满足试验分析要求。检测限(LOD)和定量限(LOQ)分别定义为使用 Agilent Masshunter 定性软件计算的信噪比的 3 倍和 10 倍。本试验中所有空白处理均低于检测限,根据内标的不同,回收率为 68%~110.3%。17 种 PFASs 的方法检测限及定量如表 1 所示。

1.6 人类健康风险评估

人类暴露于 PFASs 的主要途径为摄入食物和水、吸入灰尘以及从受污染地区手到口的转移,因此,根据自来水消耗计算 PFAS 暴露水平来评估潜在的人类健康风险至关重要。为此,在本项研究中,针对上清液连续直接回用中试试验中出水的 PFASs 实测浓度,估算 PFAS 暴露日摄入量 [$E_{EDI}, \text{ng}/(\text{kg} \cdot \text{d})$] 具体计算如式(1)。

$$E_{EDI} = \frac{C \times Q}{B_w} \cdot F \quad (1)$$

其中:C——出水中 PFASs 的质量浓度,ng/L;
Q——每人每日饮用水消耗量,取值为

2.0 L/d;

B_w ——人体平均体重, 取值为 70.0 kg;

F ——人体胃肠道吸收率, 取值为 1。

表 1 17 种 PFASs 的方法检测限及定量限
Tab. 1 Limits of Method Detection and Quantification
of 17 PFASs

| 分析物 | 添加量/ng | LOD/(ng·g ⁻¹) | LOQ/(ng·g ⁻¹) |
|---------|--------|---------------------------|---------------------------|
| PFBA | 0.05 | 0.987 | 3.290 |
| PFPeA | 0.05 | 0.062 | 0.207 |
| PFHxA | 0.05 | 0.006 | 0.020 |
| PFHpA | 0.05 | 0.016 | 0.053 |
| PFOA | 0.05 | 0.008 | 0.027 |
| PFNA | 0.05 | 0.012 | 0.040 |
| PFDA | 0.05 | 0.022 | 0.073 |
| PFUnDA | 0.05 | 0.025 | 0.083 |
| PFDoDA | 0.05 | 0.032 | 0.107 |
| PFTriDA | 0.05 | 0.082 | 0.273 |
| PFTDA | 0.05 | 0.081 | 0.270 |
| PFHxDA | 0.05 | 0.065 | 0.217 |
| PFOcDA | 0.05 | 0.041 | 0.137 |
| PFBuS | 0.05 | 0.211 | 0.703 |
| PFHxS | 0.05 | 0.082 | 0.273 |
| PFOS | 0.05 | 0.015 | 0.050 |
| PFDS | 0.05 | 0.044 | 0.147 |

通过饮用水消耗估算 PFASs 日暴露摄入量, 评估了中试试验出水中 PFASs 浓度对人体健康的潜在风险, 以危害指数 (H_1) 表示, 计算为式(2)。

$$H_1 = \frac{E_{EDI}}{R_f} \quad (2)$$

其中: R_f ——参考剂量, PFOS 取值为 2 ng/(kg·d), 其余均为 3 ng/(kg·d)。

当 $H_1 \geq 1$ 时, 表明 PFASs 对人类健康风险不容忽视; $0.2 \leq H_1 < 1$ 时, 则表明其健康风险较低, 存在不确定的风险; $H_1 < 0.2$ 时, 表明其健康风险可忽略。

2 结果与讨论

2.1 浓缩池上清液及其来源水中 PFASs 的组分特征

2.1.1 原水及浓缩池上清液

本研究拟针对潜在的 PFASs 富集风险, 初步探究水厂内浓缩池上清液及其来源水中 PFASs 的组

分特征, 分析上清液安全回流的可行性。试验原水取自长江, 仅针对 17 种 PFASs 中检出率最高的 10 种进行分析。原水中总 PFASs 质量浓度为 23.7~41.1 ng/L, 平均值为 30.1 ng/L, 如图 4(a) 所示, 其中 PFCAs 占比为 88.04%, PFASs 占比为 11.96%, 羧酸类物质的平均浓度是磺酸类的近十倍, 与前人研究结果相似^[26]。随着对长链 PFASs 的禁用, 以及使用短链 PFASs 进行替代^[27], 目前原水中链长为 C4~C7 的 PFASs 质量分数已达到 50.83%, 其中 C4 链长的 PFBA 和 PFBuS 环境浓度已显著提高, 成为 PFASs 污染的主要组分, 占比达到总浓度的 17.94%, 这表明近年来短链 PFAS 已逐渐占据了市场的主导地位, 成为含氟产物的主体成分^[1, 27-28], 这与先前的研究结果类似^[29]。但原水中的长链污染物依然不容忽视, 特别是 C8 链长的 PFOA 平均质量浓度在 11.5 ng/L, 占 PFASs 质量分数的 38.2%, 仍是水体中 PFASs 的重点污染物质, 分析原因可能是该流域在过去几年内氟化污染物直接排放的主导物质可能为 PFOA^[28]。

针对 2023 年 6 月浓缩池上清液中 PFASs 的组分特征进行调研, 其平均浓度水平如图 4(b) 所示。上清液中总 PFASs 质量浓度在 14.6~36.0 ng/L, 平均质量浓度为 27.3 ng/L。17 种 PFASs 中碳链小于或等于 8 的中短链 PFASs 是检出率较高的组分, PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFBuS、PFHxS 和 PFOS 检出率在 90%~100%, PFNA 为 89%, PFDA 为 84%, PFDS、PFUnDA 和 PFDoDA 为 40%~50%, 而 PFTriDA、PFTDA、PFHxDA、PFOcDA 检出率均为 0。在检出的 12 种 PFASs 含量中, 短链 C4~C7 浓度之和最多, 占比达到 54.08%, 其中主要以 PFBA、PFHxA 和 PFBuS 为主, 平均值为 10.8 ng/L, 在 PFASs 总浓度中组分贡献率为 39.6%, 这与近年来短链逐步替代长链被广泛用于生产当中有关^[30], 另外的原因可能在于生物处理只能破坏 C-C 键而不能破坏 C-F 键^[31], 也导致了上清液中短链 PFAS 的增加。中链 C8~C10 占比为 45.15%, 其中主要以 PFOA 为主, 在 PFASs 总浓度中组分贡献率为 35.9%。目前, PFOA 因其持久性和难降解性在水样中的残留并未因禁止而明显减少^[32], 仍处于较高的检出水平。长链 C11~C18 占比仅为 0.77%, PFUnDA、PFDoDA 等长链物质仅为低频痕量检出, 对水质影响甚微。

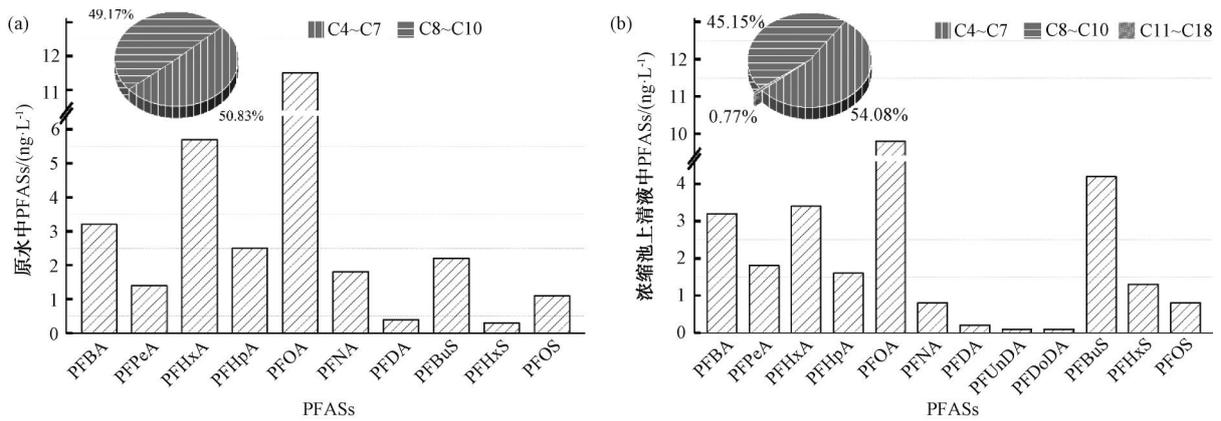


图4 (a)原水及(b)浓缩池上清液中PFASs组分特征

Fig. 4 Characteristics of PFASs Components in (a) Raw Water and (b) Supernatant of Thickening Tank

综上,浓缩池上清液中总PFASs浓度与原水相差不大,PFASs浓度分布与原水的组分结构也基本保持一致,在多数时间里浓缩池上清液所含总PFASs浓度水平整体情况优于原水。因此,对上清液直接进行回用后对原水的PFASs浓度水平预计将不会造成明显影响。

2.1.2 浓缩池上清液来源水质

针对浓缩池上清液来源水中PFASs的浓度测定结果如图5(a)所示。排泥排水池混合水作为浓缩池的前置平衡处理单元,总PFASs质量浓度达到38.7 ng/L。进一步分析来源水质情况,其中新厂活性炭反冲洗水的总PFASs质量浓度最高,可达63.1 ng/L,远高于其他上清液水质来源,老厂炭砂滤池反冲洗水中总PFASs质量浓度为23.3 ng/L,而新厂普通滤池反冲洗水的质量浓度最少,仅为18.3 ng/L。这与Pan等^[33]研究结果相符,在水厂各水处理工艺中臭氧-活性炭对PFASs的去除效果最好,目前已有大量研究表明活性炭的吸附作用是PFASs的主要去除机制^[33-36]。颗粒活性炭(GAC)的去除既依赖于链长又依赖于官能团(即基于静电和疏水相互作用),通常对长链化合物的去除效率比短链更高^[37]。

根据各PFASs质量分数占比结果如图5(b)所示,与长链PFASs相比,C4~C7的短链PFASs的组分贡献率在38%~54%,尽管近年来已经大范围内禁止了中长链PFASs的使用,但PFOA和PFOS在各水样中的组分贡献率仍可高达近50%,原因在于长链PFASs具有长期迁移性和难降解性^[27],且在各水处理单元对PFASs的去除率随着链长的增加而

增加^[36],中长链PFASs更易在混凝沉淀和过滤中被截留。PFCAs的浓度较PFASs高出很多。这与文献^[34]得出的磺酸基团比羧酸基团更疏水的结论一致。总之,在浓缩池上清液的来源水质中,活性炭池反冲洗水为上清液中PFASs的主要来源,其次为沉淀池排泥水和炭砂滤池反冲洗水。PFCAs在各类水质中均为主要污染组分。

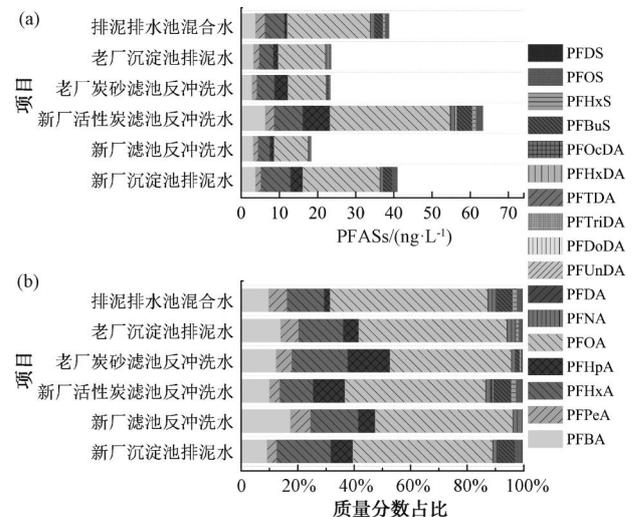


图5 浓缩池上清液来源水PFASs的(a)浓度水平和(b)质量分数占比

Fig. 5 (a) Concentration Levels and (b) Mass Fraction of PFASs in Supernatant of Thickening Tank

2.2 浓缩池上清液直接回用对原水PFASs浓度波动情况

浓缩池上清液连续进行回流15 d期间,与未回用时进水进行比较,结果如图6所示。可观测到,浓缩池上清液水质情况整体略优于原水水质,上清液总PFASs质量浓度为14.6~36.0 ng/L,回用前进水

的质量浓度为 23.7~41.1 ng/L, 在上清液进行连续回用后进水总 PFASs 质量浓度为 22.2~39.8 ng/L。整体上, 在进行浓缩池上清液连续回用后, 对进水的总 PFASs 浓度变化影响可忽略不计。部分时间对进水的 PFASs 污染情况甚至有一定的改善效果。这与先前的预想试验结果相符。综上, 分析可知在上清液回用与原水混合后, 进入水处理工艺中对出水水质应影响不大, 进一步证实了 PFASs 为风险控制下的安全回用可行性。

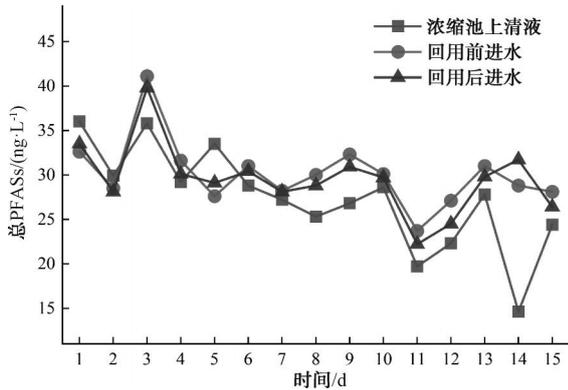


图 6 浓缩池上清液回用后对进水 PFASs 浓度的影响
Fig. 6 Impact of Recycling Supernatant of Thickening Tank on Concentration of PFASs in Inflow Water

2.3 浓缩池上清液直接回用对尾水处理系统 PFASs 的浓度影响

2.3.1 排泥水

进行为期 15 d 的浓缩池上清液连续回用中试试验, 针对排泥水水质进行检测, 探究了 PFASs 含量波动情况, 结果如图 7(a) 所示。

与浓缩池上清液未进行回用时(即 0 d)相比, 排泥水中 PFASs 浓度在第 1~15 d 内未有明显变化趋势, 总 PFASs 平均质量浓度在 22.1~51.3 ng/L, 个别样品质量浓度为 15 ng/L 以下, 这可能是由于取样时间为排泥周期末期。排泥水中含有大量残留 PAC, 导致排泥水进入到浓缩池中产生污泥初浓缩现象, 可进一步优化上清液的水质情况。排泥水中总 PFASs 含量在第 7 d 有明显上升, 连续 3 d 内总浓度水平略高于其余时间, 总 PFASs 质量浓度为 43.5~51.3 ng/L, 分析可能是在试验周期内, 第 7~9 d 有雷暴天气, 雨量冲击大导致原水水质不稳定。但在后续几日的监测中, 总 PFASs 含量又趋于正常水平, 分析可能是在含有残留 PAC 的浓缩池上清液回流过程中对原水具有强化混凝效果, 致使排泥水水质又趋于稳定。排泥水中短链 PFASs 主要监测到的物质为 PFBA、PFBuS、PFHxA, 3 种物质质量浓度之和为 6.300~15.915 ng/L, 占总 PFASs 的质量分数为 21.5%~40.2%, 尤其以 PFCA 为主, 这与前期原水 PFASs 组分特征类似。普遍检出的 C8 链长氟化物 PFOA 和 PFOS 仍是排泥水最主要 PFASs 组分, 特别是 PFOA。排泥水中长链 PFASs 质量分数基本保持在 50% 以上, 占比最高可达 73.3%, 主要原因在于中长链 PFASs 更易黏附颗粒相中^[38], 在混凝沉淀过程中更易被去除。

2.3.2 滤池反冲洗水

在 15 d 中试试验周期内, 炭砂滤柱反冲洗水中总 PFASs 检测结果如图 7(b) 所示, 其平均质量浓度为 12.4~31.6 ng/L, 且 PFDA、PFUnDA、PFDoDA、

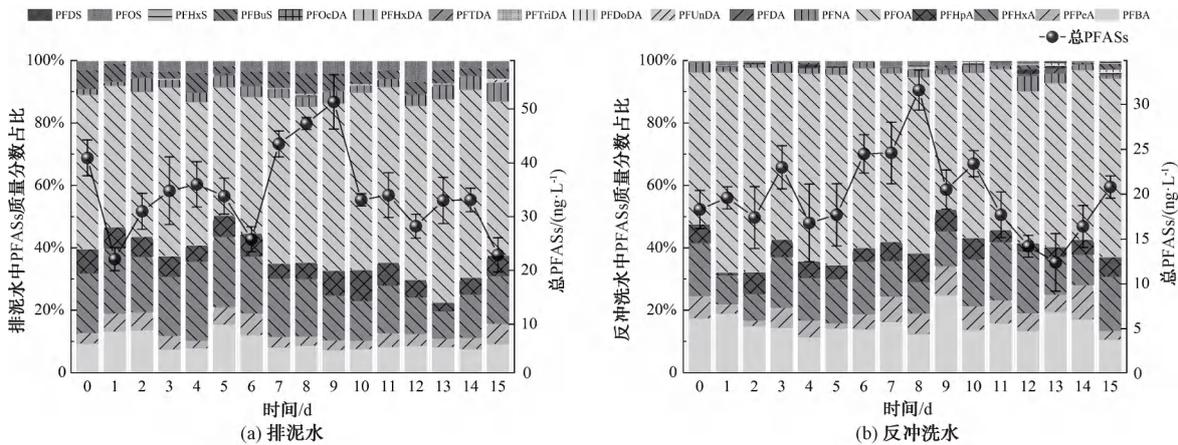


图 7 浓缩池上清液回用后 (a) 排泥水及 (b) 反冲洗水 PFASs 的组分特征变化

Fig. 7 Changes of Composition and Characteristics of PFASs in (a) Sludge Water and (b) Backwash Water upon Recycling of Supernatant of Thickening Tank

PFDS 等长链 PFASs 被频繁痕量检出。链长 $\geq C8$ 的 PFASs 含量占比维持在 52.5%~67.8%。究其原因:GAC 去除 PFASs 主要以吸附为主,其作用机理包括静电相互作用和疏水作用等。在一般环境中 PFASs 大多会以阴离子形式存在,且其 pK_a 值与链长极为相关^[38]。因此,GAC 对长链 PFASs 的去除效率高于短链 PFASs,在静电作用和输水作用下长链 PFASs 更易附着在炭砂滤柱中的吸附位点上^[39]。

水体中,PFCA 的组分占比接近 99%,PFSA 含量甚微。研究^[40]表明,在 GAC 吸附试验中,PFCA 比 PFSA 具有更好的去除效率,这与本研究结果一致。由水质来源可知,水体中 PFCA 组分含量远远高于 PFSA 含量,在炭砂滤柱吸附去除过程中能被较好去除。观测可知,在第 8 d,滤池反冲洗水总 PFASs 质量浓度水平达到最高,为 31.6 ng/L,分析可能是暴雨导致频繁冲刷地表致使水体中 PFASs 浓度上升,也有可能是因为 GAC 吸附在第 8 d 发生解吸现象最为明显^[41-42,35],导致水体中 PFASs 含量升高较为明显。但在后续密切关注中,PFASs 总浓度水平又趋于稳定,在第 13 d 达到最低浓度水平。因此,在浓缩池上清液连续回流过程中,对滤池反冲洗水的总 PFASs 浓度影响不大。PFASs 在炭砂滤池中的富集现象不显著。但 GAC 对 PFASs 的去除效果依赖于 GAC 的新旧程度等条件,因此在后续研究中可考虑进一步优化炭砂滤柱运行条件^[40]。

2.4 回用后出厂水 PFASs 浓度变化情况

重点在浓缩池上清液进行连续回流后对出水水质进行密切观测,试验结果如图 8 所示。上清液未进行回用时出水总 PFASs 质量浓度为 3.1 ng/L,连续回用后出水总 PFASs 质量浓度为 2.2~3.6 ng/L。PFSA 中仅有 PFOS 检出率近乎 100%,且为痕量检出,PFCA 则是 PFASs 的主要组成部分。尽管 PFSA 初始浓度不高,但 GAC 对其的去除效果要优于 PFCA^[40]。这可能与 PFASs 的 pK_a 值有关,其中 PFCA 的 $pK_a < 1.6$,PFSA 的 $pK_a < 0.3$ ^[43],因此,PFSA 更易与带正电的环境介质之间产生静电相互作用,有助于被吸附截留从而延缓其运输^[44-45]。这可能是出水以 PFCA 为主的主要原因。未在任何样品中检测出 $\geq C10$ 的长链物质,所有样品中均检

出 PFPeA、PFHxA、PFOS 和 PFOA;PFBA、PFHpA 和 PFNA 检出率在 75%左右;PFPeA 和 PFHxA 基本维持在 0.4 ng/L 的质量浓度水平,PFOA 质量浓度为 0.7~2.0 ng/L,PFOS 仅为 0.1~0.5 ng/L。C4~C7 的短链 PFASs 在出水中组分总占比在 33.3%~48.0%,第 3 d 占比仅为 18.2%,考虑这可能与不同时期进水的 PFASs 组分特征差异有关。作为 C8 的替代化合物,短链 PFASs 在水生生物群中尚未观察到有生物累积现象^[29],但由于近年来排放量的增加以及更强的流动性和持久性,对其水生生态风险仍需引起关注。

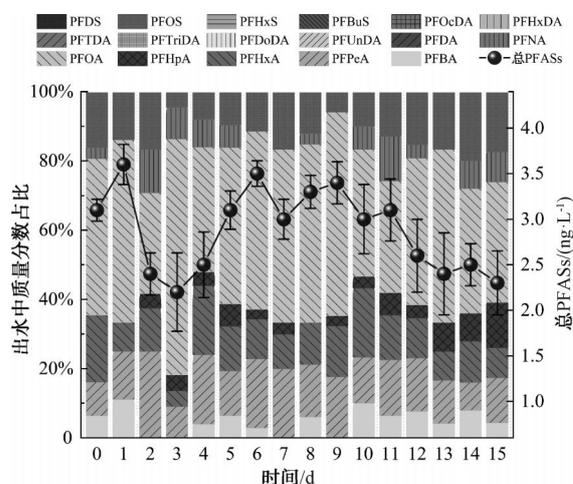


图 8 浓缩池上清液回用后出水 PFASs 组分特征变化
Fig. 8 Variations in PFASs Composition in Outflow Water after Recycling of Supernatant of Thickening Tank

与未回用前出水水质(即 0 d)对比可知,上清液连续回流后对出水水质总 PFASs 浓度水平以及组分特征并无明显影响。在第 2~4 d、第 12~15 d 时出水总 PFASs 浓度水平低于未回用时的 PFASs 总浓度,进行连续回流在一定程度上有改善出水 PFASs 污染情况的效果。分析原因可能在于上清液中含有大量脱稳的颗粒物、聚合胶体和未反应的 PAC,在回用过程中促进了颗粒间的碰撞,在混凝沉淀过程中进一步提高了 PFASs 的去除效果。总之,在浓缩池上清液连续性直接回用中试试验中,出水 PFASs 浓度水平相对稳定,并未发现有明显的富集现象,针对 PFASs 为风险控制进行浓缩池上清液连续直接回用是可行的。

2.5 人类健康风险评估

本研究仅针对出水中 7 种被检出的 PFASs 组分进行计算,评估其在夏季中试试验期间对居民的

健康风险,结果如表 2 所示。在本项研究中,上清液连续直接回用后出水的最大总 PFASs 质量浓度为 3.6 ng/L,估计 PFASs 最大摄入量为 0.102 9 ng/(kg·d)。基于最大日摄入量进行计算,PFAS 各组分的 H_1 为 0.003 8~0.019 0,总 H_1 值为 0.034 3,均低于 0.2 的阈值,说明上清液回用后出水作为居

民饮用水对人类健康造成的潜在风险可忽略不计。随着其他短链及各种新型 PFASs 的替代使用,未来有必要对其进行更全面的深入研究,以及针对更敏感的年龄组和个体情况做进一步分析,以更好地评估通过包含水和食物在内饮食暴露等对人类所带来的健康风险。

表 2 PFASs 暴露日摄入量和风险指数

Tab. 2 Estimated Daily Intake and Hazard Index for PFASs Exposure

| 分析物 | 平均(最大、最小) 质量浓度/(ng·L ⁻¹) | 平均、最大每日 摄入量/(ng·kg ⁻¹) | 参考剂量 R_f / (ng·kg ⁻¹ ·d ⁻¹) | 平均、最大 H_1 |
|---------|---|---------------------------------------|---|-----------------|
| PFBA | 0.14(0.4,0) | 0.004 1,0.011 4 | 3 | 0.001 4,0.003 8 |
| PFPeA | 0.44(0.7,0.2) | 0.012 5,0.020 0 | 3 | 0.004 2,0.006 7 |
| PFHxA | 0.36(0.6,0.1) | 0.010 4,0.017 1 | 3 | 0.003 5,0.005 7 |
| PFHpA | 0.12(0.3,0.1) | 0.003 4,0.008 6 | 3 | 0.001 1,0.002 9 |
| PFOA | 1.31(2.0,0.7) | 0.037 3,0.057 1 | 3 | 0.012 4,0.019 0 |
| PFNA | 0.14(0.4,0) | 0.003 9,0.011 4 | 3 | 0.001 3,0.003 8 |
| PFOS | 0.37(0.5,0.1) | 0.010 5,0.014 3 | 2 | 0.005 3,0.007 1 |
| 总 PFASs | 2.88(3.6,2.2) | 0.082 3,0.102 9 | 3 | 0.027 4,0.034 3 |

3 结论

(1)浓缩池上清液中 PFASs 总质量浓度在 14.6~36.0 ng/L,平均质量浓度为 27.3 ng/L。原水中总 PFASs 为 23.7~41.1 ng/L,平均值为 30.1 ng/L。浓缩池上清液中总 PFASs 浓度与原水中相差不大,PFASs 浓度分布与浓缩池上清液的组分结构也基本保持一致。

(2)浓缩池上清液来源水为排泥水和滤池反冲洗水。PFASs 可附着在沉积物上,在絮凝沉淀过程中被部分去除,炭砂滤池中 GAC 可吸附 PFASs 有效降低其浓度水平。新厂活性炭池反冲洗水的总 PFASs 质量浓度最高,可达 63.1 ng/L。在上清液连续回流过程中,尾水水质未出现明显富集显现,排泥水及滤池反冲洗水中总 PFASs 浓度水平波动不大。

(3)浓缩池上清液进行连续回用后进水总 PFASs 质量浓度为 22.2~39.8 ng/L。且部分时间上清液水质优于原水水质。总体上,进行浓缩池上清液连续回用对原水 PFASs 含量影响可忽略不计。

(4)浓缩池上清液连续回用后出水总 PFASs 质量浓度为 2.2~3.6 ng/L,未回用时为 3.1 ng/L。连续直接回用上清液对出水总 PFASs 含量影响甚微,对其组分特征也影响不大,并未发现有明显富集现象。在一定程度上甚至有改善出水水质的效果,呈

现出降低出水总 PFASs 的现象。

(5)健康风险评估表明,浓缩池上清液回用后的出水作为居民饮用水,单个 PFAS 和总 PFASs 的 H_1 值均低于 0.2 的阈值,说明回用后出水对居民的健康风险可忽略不计。

参考文献

- [1] LI F, DUAN J, TIAN S T, et al. Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122506. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122506.
- [2] KURWADKAR S, DANE J, KANEL S R, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution[J]. Science of the Total Environment, 2022, 809: 151003. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.151003.
- [3] PODDER A, SADMANI A H M A, REINHART D, et al. Per and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) as a contaminant of emerging concern in surface water: A transboundary review of their occurrences and toxicity effects[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 419: 126361. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126361.
- [4] YU N, GUO H, YANG J, et al. Non-target and suspect screening of per- and polyfluoroalkyl substances in airborne particulate matter in China [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(15): 8205-8214.
- [5] BAI X, SON Y. Perfluoroalkyl substances (PFAS) in surface

- water and sediments from two urban watersheds in Nevada, USA [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 751: 141622. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141622.
- [6] LIU Y, QIAN M, MA X, et al. Nontarget mass spectrometry reveals new perfluoroalkyl substances in fish from the Yangtze River and Tangxun Lake, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(10): 5830–5840.
- [7] 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. DOI: 10.1126/science.abg9065.
- [8] ZHANG Z, SARKAR D, BISWAS J K, et al. Biodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344: 126223. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.126223.
- [9] XIAO J, HUANG J, WANG Y, et al. Evaluation of the ecological impacts of short- and long-chain perfluoroalkyl acids on constructed wetland systems: Perfluorobutyric acid and perfluorooctanoic acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 128863. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128863.
- [10] XIAO F. Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature [J]. *Water Research*, 2017, 124: 482–495. DOI: 10.1016/j.watres.2017.07.024.
- [11] BONATO M, CORRÀ F, BELLIO M, et al. PFAS environmental pollution and antioxidant responses: An overview of the impact on human field [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17 (21): 8020. DOI: 10.3390/ijerph17218020.
- [12] 重点管控新污染物清单(2023年版) [R]. 中国: 中华人民共和国生态环境部. Key control list of new pollutants (2023 edition) [J]. China: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China.
- [13] WANG Z, COUSINS I T, SCHERINGER M, et al. Global emission inventories for C₄-C₁₄ perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: Production and emissions from quantifiable sources [J]. *Environment International*, 2014, 70: 62–75. DOI: 10.1016/j.envint.2014.04.006.
- [14] ZHANG B, HE Y, HUANG Y, et al. Novel and legacy poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in indoor dust from urban, industrial, and e-waste dismantling areas: The emergence of PFAS alternatives in China [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263: 114461. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.114461.
- [15] GOTTFRIED A, SHEPARD A D, HARDIMAN K, et al. Impact of recycling filter backwash water on organic removal in coagulation-sedimentation processes [J]. *Water Research*, 2008, 42(18): 4683–4691.
- [16] KING J F, SZCZUKA A, ZHANG Z, et al. Efficacy of ozone for removal of pesticides, metals and indicator virus from reverse osmosis concentrates generated during potable reuse of municipal wastewaters [J]. *Water Research*, 2020, 176: 115744. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115744.
- [17] HOU B, LIN T, CHEN W. Evaluation of a drinking water treatment process involving directly recycling filter backwash water using physico-chemical analysis and toxicity assay [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(80): 76922–76932.
- [18] QIAN Y K, CHEN Y N, HU Y, et al. Formation and control of C- and N-DBPs during disinfection of filter backwash and sedimentation sludge water in drinking water treatment [J]. *Water Research*, 2021, 194: 116964. DOI: 10.1016/j.watres.2021.116964.
- [19] HU Y, QIAN Y, CHEN Y, et al. Characteristics of trihalomethane and haloacetic acid precursors in filter backwash and sedimentation sludge waters during drinking water treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145952. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145952.
- [20] 姚夏, 张莉平, 钱林, 等. 净水厂沉淀池排泥水回用及其生物稳定性 [J]. *水资源与水工程学报*, 2019, 30(6): 73–80. YAO X, ZHANG L P, QIAN L, et al. Reuse and bio-stability of sludge water from sedimentation tank in water treatment plant [J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 2019, 30(6): 73–80.
- [21] WALSH M E, LAKE C B, GAGNON G A. Strategic pathways for the sustainable management of water treatment plant residuals [J]. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2008, 7(1): 45–52.
- [22] TOBIASON J E, EDZWALD J K, LEVESQUE B R, et al. Full-scale assessment of waste filter backwash recycle [J]. *Journal – American Water Works Association*, 2003, 95(7): 80–93.
- [23] 陈停, 崔福义, 徐叶琴, 等. 净水厂生产废水回用强化混凝处理低浊水及安全性 [J]. *中国给水排水*, 2018, 34(5): 21–25. CHEN T, CUI F Y, XU Y Q, et al. Drinking water treatment plant streams recycle for strengthening coagulation efficiency of low turbidity water and its water quality safety evaluation [J]. *China Water & Wastewater*, 2018, 34(5): 21–25.
- [24] 朱建文, 方榕华. 钱塘江原水水厂生产尾水的水质特点及回用探讨 [J]. *给水排水*, 2020, 56(12): 25–29. ZHU J W, FANG R H. Discussion on quality characteristics and reuse of wastewater from water plant of Qiantang River [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2020, 56(12): 25–29.
- [25] 孙敏, 鲍俊信, 徐蓓, 等. 饮用水厂排泥水及污泥中全氟化合物分布特征 [J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2019, 53(9): 1835–1842. SUN M, BAO J X, XU B, et al. Distribution characteristics of perfluorinated compounds in sludge wastewater and sludge from

- drinking water treatment plant [J]. *Journal of Zhejiang University (Engineering Science)*, 2019, 53(9):1835-1842.
- [26] 黄家浩, 吴玮, 黄天寅, 等. 骆马湖表层水和沉积物中全氟化合物赋存特征、来源及健康风险评估[J]. *环境科学*, 2022, 43(7): 3562-3574.
- HUANG J H, WU W, HUANG T Y, et al. Characteristics, sources and risk assessment of perfluoroalkyl substances in surface water and sediment of Luoma Lake[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(7): 3562-3574.
- [27] CAI Y, WANG Q, ZHOU B, et al. A review of responses of terrestrial organisms to perfluorinated compounds[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 793: 148565. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.148565.
- [28] ZHU Q H, QIAN J, HUANG S, et al. Occurrence, distribution, and input pathways of per- and polyfluoroalkyl substances in soils near different sources in Shanghai[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 308: 119620. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119620.
- [29] ZHOU Z, LIANG Y, SHI Y, et al. Occurrence and transport of perfluoroalkyl acids (PFAAs), including short-chain PFAAs in Tangxun Lake, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 9249-9257.
- [30] MANTRIPRAGADA S, OBARE S O, ZHANG L. Addressing short-chain PFAS contamination in water with nanofibrous adsorbent/filter material from electrospinning[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2023, 56(11): 1271-1278.
- [31] GAGLIANO E, SGROI M, FALCIGLIA P P, et al. Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration[J]. *Water Research*, 2020, 171: 115381. DOI: 10.1016/j.watres.2019.115381.
- [32] WANG Y Q, HU L X, LIU T, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water system: Target and non-target screening and removal assessment [J]. *Environment International*, 2022, 163: 107219. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107219.
- [33] 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. DOI: 10.1016/j.watres.2016.10.045.
- [34] BOONE J S, VIGO C, BOONE T, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in source and treated drinking waters of the United States[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 653: 359-369. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.245.
- [35] MCCLEAF P, ENGLUND S, ÖSTLUND 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.
- [36] KIM K Y, EKPE O D, LEE H J, et al. Perfluoroalkyl substances and pharmaceuticals removal in full-scale drinking water treatment plants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123235. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123235.
- [37] GLOVER C M, QUIÑONES O, DICKENSON E R V. Removal of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in potable reuse systems[J]. *Water Research*, 2018, 144: 454-461. DOI: 10.1016/j.watres.2018.07.018.
- [38] MEJIA-AVENDAÑO S, ZHI Y, YAN B, et al. Sorption of polyfluoroalkyl surfactants on surface soils: Effect of molecular structures, soil properties, and solution chemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(3): 1513-1521.
- [39] CHOW S J, CROLL H C, OJEDA N, et al. Comparative investigation of PFAS adsorption onto activated carbon and anion exchange resins during long-term operation of a pilot treatment plant [J]. *Water Research*, 2022, 226: 119198. DOI: 10.1016/j.watres.2022.119198.
- [40] BELKOUTEB N, FRANKE V, MCCLEAF P, et al. Removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in a full-scale drinking water treatment plant: Long-term performance of granular activated carbon (GAC) and influence of flow-rate[J]. *Water Research*, 2020, 182: 115913. DOI: 10.1016/j.watres.2020.115913.
- [41] APPLEMAN T D, HIGGINS C P, QUIÑONES O, et al. Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U. S. full-scale water treatment systems[J]. *Water Research*, 2014, 51: 246-255. DOI: 10.1016/j.watres.2013.10.067.
- [42] XIAO X, ULRICH B A, CHEN B, et al. Sorption of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) relevant to aqueous film-forming foam (AFFF)-Impacted groundwater by biochars and activated carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(11): 6342-6351.
- [43] MEI W, SUN H, SONG M, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the soil-plant system: Sorption, root uptake, and translocation[J]. *Environment International*, 2021, 156: 106642. DOI: 10.1016/j.envint.2021.106642.
- [44] ZHOU Q, PAN G, ZHANG J. Effective sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on hexadecyltrimethylammonium bromide immobilized mesoporous SiO₂ hollow sphere [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(9): 2461-2466.
- [45] ZHOU Q, DENG S, ZHANG Q, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(4): 453-458.