

供排水监测技术前沿与热点综述

蒋晓倩, 郭俊敏, 田川, 等. 供排水系统中全氟和多氟烷基化合物(PFAS)的检测与去除研究进展[J]. 净水技术, 2024, 43(8): 31-39, 134.
JIANG X Q, GUO J M, TIAN C, et al. Research progress on determination and removal of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water supply and drainage systems[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(8): 31-39, 134.

供排水系统中全氟和多氟烷基化合物(PFAS)的检测与去除研究进展

蒋晓倩^{1,2}, 郭俊敏^{1,2}, 田川^{1,2}, 杨芳^{1,2}, 魏锦程^{1,2,*}

(1. 住房城乡建设部饮用水安全保障工程技术创新中心, 北京 100044; 2. 中国城市规划设计研究院, 北京 100044)

摘要 随着工业的发展,全氟和多氟烷基化合物(PFAS)在日常生活和生产中的应用日益广泛,对水环境的影响呈加剧趋势。由于PFAS良好的水溶性,其可以随着水循环在环境中迁移转化,最终对人体健康产生不利影响。因此,中国和欧美国家已着手制定相关标准和法律法规,以限制PFAS的使用。在系统性总结水环境中PFAS的来源、浓度和转化过程的基础上,文章对比了色谱法、总可氧化前体(TOP)法和传感器等检测方法以及传统物化生方法、高级氧化技术以及焚烧工艺等去除技术,旨在为PFAS的监测与控制提供理论支持。结果表明,饮用水中PFAS质量浓度普遍超过0.1 ng/L,且PFAS在供排水处理过程中的去除存在两大局限:一是检测技术仅能覆盖少数PFAS类型;二是目前的去除方法无法彻底消除PFAS风险,或导致去除率差,或转化为短链氟化物,引发更多潜在环境风险。

关键词 全氟和多氟烷基化合物(PFAS) 供排水 水处理 色谱法 高级氧化技术 光催化氧化

中图分类号: TU991; TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-0177(2024)08-0031-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.08.005

Research Progress on Determination and Removal of Per-and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Water Supply and Drainage Systems

JIANG Xiaoqian^{1,2}, GUO Junmin^{1,2}, TIAN Chuan^{1,2}, YANG Fang^{1,2}, WEI Jincheng^{1,2,*}

(1. Engineering Technology Innovation Center for Drinking Water Safety and Security, Ministry of Housing and Urban-Rural Development, Beijing 100044, China;

2. China Academy of Urban Planning & Design, Beijing 100044, China)

Abstract With the development of industry, per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are being used more and more widely in daily life and production, and the impact on water environment is intensified. Due to the good water-solubility, PFAS can be migrated and transformed in the environment with the water cycle, which will ultimately affect human health. Therefore, China, Europe and the United States have begun to develop relevant standards and laws and regulations to restrict the use of PFAS. Based on a systematic summary of the sources, concentrations and transformation processes of PFAS in the water environment, detection methods such as chromatography, Total Oxidizable Precursor (TOP) assay and sensors, as well as removal technologies such as traditional physico-chemical and biochemical methods, advanced oxidation technology and incineration process are compared, aiming to provide theoretical support for the monitoring and control of PFAS. The results show that the concentration of PFAS in drinking water generally exceeds

[收稿日期] 2024-04-28

[基金项目] 国家重点研发计划项目:黄河流域污染源数据库与风险源分布热点图(2021YFC3200802)

[作者简介] 蒋晓倩(1999—),女,硕士,研究方向为饮用水安全保障与污染控制技术、城镇节水规划及技术、海绵城市规划与建设体系等, E-mail:1595243218@qq.com。

[通信作者] 魏锦程(1983—),男,博士,研究方向为市政给排水工程规划, E-mail:weijc@caupd.com。

0.1 ng/L, and there are two major limitations in the removal of PFAS in water supply and drainage processes, one is that the detection techniques could only cover a few types of PFAS, and the other is that the current removal methods can not completely eliminate the risk of PFAS, or the removal rate is poor, or it is transformed into short-chain fluoride, which triggers more potential environmental risks.

Keywords per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) water supply and drainage water treatment chromatography advanced oxidation processes (AOPs) photocatalytic oxidation

全氟和多氟烷基化合物(per-and polyfluoroalkyl substances, PFAS)是一系列非天然人工合成有机化合物,其碳链上的氢原子被氟原子全部或部分取代。PFAS被大量C—F键赋予突出的热稳定性、化学稳定性和表面活性,因此,在工业和生活中已被广泛应用,包括航空材料、消防器材泡沫、不粘锅耐热涂料、食品包装和化妆品等^[1]。另外,PFAS的物理化学性质也导致其极易在环境中迁移和转化,特别是在水体中,如自然水体、自来水和污水等水环境中,PFAS的广泛存在已成为不容忽视的环境问题^[2]。PFAS的持久性与强蛋白质亲和力导致了包括人类在内的生物体累积性和毒性,对生态环境和人体健康构成潜在威胁。由于持续生产和应用,全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)这两种典型PFAS已在人体中逐渐积累,引起了广泛关注。为应对这一公众安全挑战,我国《生活饮用水卫生标准》(GB

5749—2022)对PFOA和PFOS质量浓度分别设定为80 ng/L和40 ng/L的上限。然而,PFOA和PFOS仅是PFAS化合物家族中的冰山一角。对于绝大多数的PFAS,目前尚缺乏高效可靠的检测方法,更不必谈去除或是降解。因此,建立快速、灵敏、简便的PFAS检测方法具有重要意义。

1 供排水中PFAS来源与迁移

目前,PFAS在污水处理厂中被广泛检出^[3]。污水处理厂中的PFAS主要有两个来源:一是生活污水和工业废水中含有的化学品成分,如清洁剂、化妆品和消防器材中的泡沫等;二则是垃圾填埋场的渗滤液。研究^[4]表明,城市污水处理厂中的PFAS质量浓度可达50~3 200 ng/L,其中工业废水中的PFAS浓度远高于生活污水。图1显示了水环境中PFAS浓度监测结果。如图1(d)和图1(e)所示,污水处理厂中PFAS检出质量浓度为 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^6$ ng/L,其中短链PFAS(碳链长度为4~7)的浓

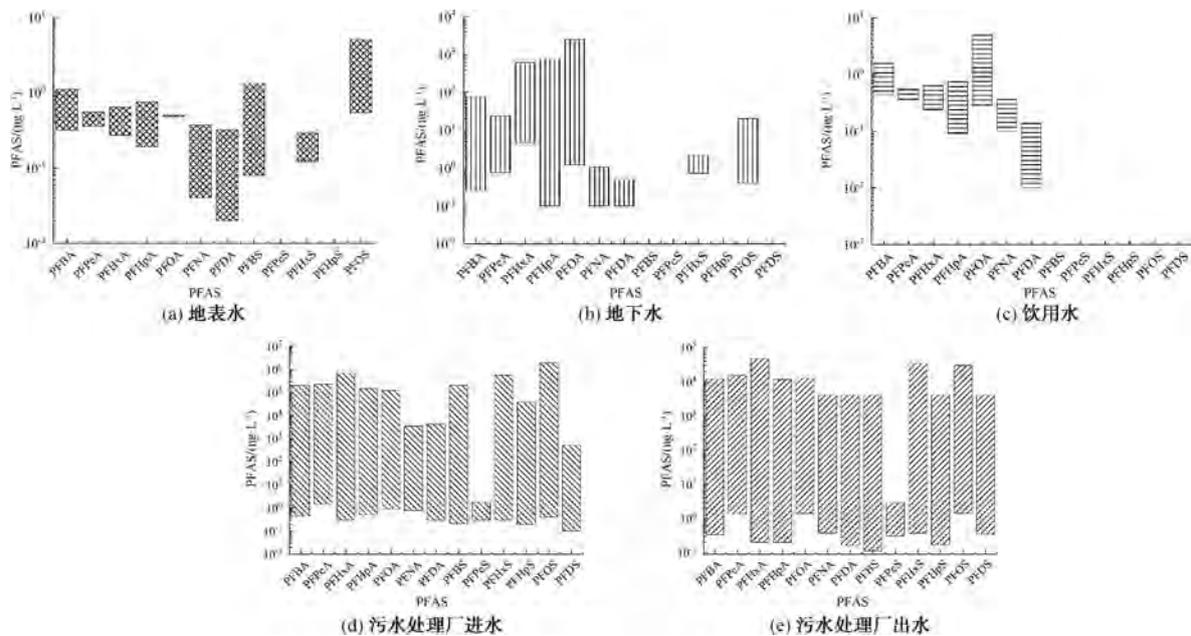


图1 不同水源中PFAS质量浓度

Fig. 1 PFAS Mass Concentration in Different Water Sources

度更高,是长链 PFAS 的 50 倍以上^[4]。这是由于大多数污水处理厂同时接收垃圾填埋场渗滤液,而短链 PFAS 在其中溶解度更高^[3]。既往研究^[5]指出,美国垃圾渗滤液中全氟羧酸(PFCA)的质量浓度为 10~8 000 ng/L,同时含有大量前体物质。

PFAS 进入污水处理厂后,常规污水处理过程通常无法对 PFAS 进行有效降解去除,仅能通过活性污泥的吸附作用从液相转移到剩余污泥中,在后续处理中经焚烧进入大气或经深度处理后被填埋在土地中,然后随着水的渗流进入地下水环境。亦或通过微生物的降解作用由长链转化为短链有机物,而无法完全矿化,因此,污水处理厂出水中的 PFAS 有时会高于进水浓度。环境中 PFAS 的迁移转化历程如图 2 所示。

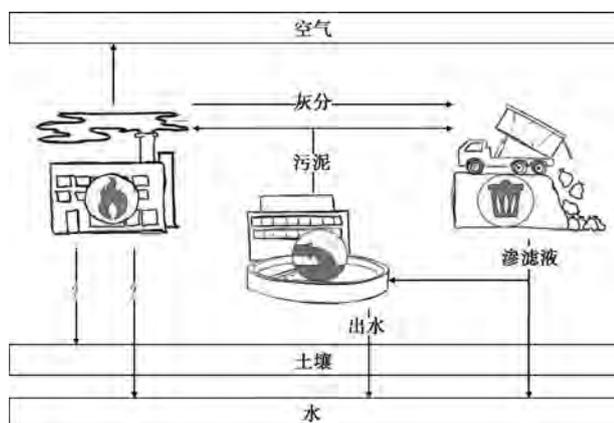


图 2 环境中 PFAS 的迁移转化

Fig. 2 Migration and Transformation of PFAS in the Environment

污水处理厂的出水和垃圾渗滤液的渗流作用,导致 PFAS 在水环境中不断迁移和转化,全球范围内的地表水和地下水中普遍检测出 PFAS 的存在。据报道,中国河水中的 PFAS 质量浓度高达 18 000 ng/L^[6]。地表水中发现的 PFAS 主要包括 PFCA、全氟磺酸(PFSA)、氟调聚物磺酸盐(FTSA)、氟调聚物羧酸(FTCA)及各类前体物质等^[4]。值得注意的是,在几种水环境中普遍检测到了 PFOA,其中最高报告值为 1.20×10^6 ng/L^[7]。

地下水是受 PFAS 影响最显著的水源,其 PFAS 浓度远高于地表水^[4]。地下水 PFAS 含量与地面 PFAS 使用量存在较强的正相关性。在地面 PFAS 使用量较大的区域,如军事基地、机场和消防训练场等,由于水成膜泡沫(AFFF)等物质的释放,地下水

中 PFAS 含量大幅上升。美国环境保护署(Environmental Protection Agency, EPA)发布的 *Third Unregulated Contaminant Monitoring Rule* 指出,地下水中监测到的 PFAS 占所监测总量的 72%,且地下水中平均总 PFAS 浓度明显高于地表水^[8]。

针对中国、瑞典、越南、美国、韩国和加拿大饮用水中 PFAS 的研究[图 1(c)]显示,PFAS 的平均质量浓度最高可达 0.4 ng/L,且以全氟烷基酸(PFAAs)为主要类别^[4]。此外,数据还显示,PFOA、全氟丁酸(PFBA)、PFOS 和全氟丁基磺酸(PFBS)为检出率最高的 PFAS 类别。研究^[9]表明,由于在水厂中进行前体转化作用,自来水中 PFAS 的浓度相较于原始水源显著升高,高达 10~40 倍。此外,水厂传统的砂滤、絮凝和沉淀技术对 PFAS 的去除效果并不理想^[4]。

2 PFAS 检测技术研究现状

2.1 色谱法

目前,PFAS 分析检测领域已有多项的标准化和非标准化方法被推广应用^[10-11]。随着仪器技术的进步,色谱法因其在 PFAS 分离中的卓越性能而备受青睐。色谱法可以有效地分离不同种类的 PFAS,为后续的定量分析奠定基础,目前被广泛应用于 PFAS 的分离。该技术基于化合物在多孔介质上的选择性吸附,并通过沸点和离子淌度差异实现物理性质不同的物质分离。根据被分析物质性质的不同,分为液相色谱(liquid chromatography, LC)和气相色谱(gas chromatography, GC)两类^[12]。

在《生活饮用水标准检验方法 第 8 部分:有机物指标》(GB/T 5750.8—2023)^[13]中,超高效液相色谱串联质谱法(UPLC-MS)被确立为检测水样中 11 种全氟化合物(包括 PFOA 和 PFOS 等)的标准方法。此外,部分地方标准也颁布了 PFAS 检测方法,例如江苏省地标《水质 17 种全氟化合物的测定 高效液相色谱串联质谱法》(DB32/T 4004—2021)^[14]规定了高效液相色谱串联质谱法检测水样中 17 种 PFAS 的标准方法。然而,与欧美等国家相比,我国 PFAS 的标准化检测技术尚待成熟,可检测的 PFAS 种类有待进一步拓展。

EPA 在测试方法 8327 中详细规定了使用多反应监测(multiple reaction monitoring, MRM)液相色谱串联质谱法检测包括 PFOS 和 PFOA 在内的 24 种

化合物的标准方法^[15]。在饮用水检测中,EPA 方法 537.1 被用于检测 18 种 PFAS,方法 533 被用于检测另外 11 种较短链 PFAS^[16]。此外,研究人员正致力于研发各种非标准化方法,以优化 PFAS 的检测效果^[10-11]。

尽管色谱技术具有在单次分析中检测多种 PFAS 的优势,但在处理不同样品基质和进行样品预处理时难度较大。在整个取样和样品制备过程中,必须严格遵循质量保证/质量控制(QA/QC)程序,以尽可能地减少背景污染对测定结果的潜在影响,防止 PFAS 检测结果出现假阳性或假阴性。例如,在取样和预处理过程中不得接触聚四氟乙烯(PTFE)或其他含氟聚合物材料,以避免测定值偏高^[12]。

2.2 总可氧化前体(TOP)测定法

由于目前 PFAS 种类持续增多,传统色谱法在 PFAS 检测中的局限性日益凸显。因此,科研人员正在使用 TOP 测定法与其他技术相结合,以识别环境中的新 PFAS。TOP 通常是将 PFAS 前体氧化转化为可测量的 PFAAs 来研究 PFAS 前体, TOP 方法可以检测已知和未知的前体物质,取代或补充传统的分析工具。例如,Liu 等^[17]利用高分辨率精确质谱法(HRMS)和改良 TOP 分析法,检测地表、地下水样本以及地下水样本中的 PFAS。但目前 TOP 方法相关的研究较少,且其在分离难度、检出限等均存在一些不足,因此,尚未大规模投入应用。

2.3 基于传感器的检测技术

PFAS 传感器的检测技术通常基于光学、电化学和其他新型传感原理,将 PFAS 浓度快速地转化为可被检测到的光电信号,实现原位、高效、连续的检测效果。但相较于色谱和其他仪器分析技术,基于传感器的技术具有专一性,即仅适用于特定 PFAS 的检测。因此,每出现一种新型的 PFAS 污染物,都必须针对性地开发新型传感器以应对其检测需求。例如,随着 PFOA 和 PFOS 替代品的广泛应用,六氟环氧丙烷二聚酸(HFPO-DA,又称 GenX),作为全氟铵(2-甲基-3-羧己酸酯)的氢化产物,已被证实其毒性高于 PFOA^[18]。为了精确检测此污染物,研究者^[18]使用分子印迹聚合物(MIP)电极,通过从聚合物中提取 HFPO-DA 并将其固定在电极表面实现选择性检测。

与传统检测方法相同,基于传感器的 PFAS 检

测技术也需要进行预处理,以消除背景电平干扰。多种水污染物会导致背景电平异常,例如乙二胺四乙酸(EDTA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)等表面活性剂阴离子,以及 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属阳离子^[19],均可通过阻断检测位点干扰信号或降低传感器选择性,导致结果模糊或假阴性。在使用传感器定量检测 PFAS 前,通过固相、液-液和固-液萃取等预处理技术,可有效减少这些干扰因素的影响^[19]。

经过样品预处理以消除背景干扰后,仪器的灵敏度可以提高到所需的检测极限。例如,固相萃取(SPE)能将水中 PFOA 和 PFOS 的检出限从 0.01 mg/L 降低到 0.000 5 mg/L。此外,电化学气溶胶形成(LEAF)过程可在 10 min 内将 10 种常见的 PFAS 浓缩 1 000 倍^[20]。

初创公司 Grapheal 与法国科学研究中心(CNRS)与萨瓦勃朗峰大学联合机构 EDYEM 实验室共同推出了一款专门用于现场检测 PFAS 的传感器设备,该装置基于石墨烯传感器,主要用于检测水中的 PFOA。该装置体积小,仅有信用卡大小,可随身携带,且检测结果可随时上传至手机或电脑中,可对 PFAS 进行快速地原位检测。但目前该设备检出限较高,约为 100 ng/L,且检测对象较为单一,仅能检测 PFOA,但这已经是一个很好的开始。

3 供排水处理过程中 PFAS 的去除技术

3.1 传统处理方法

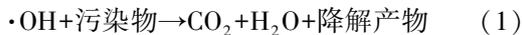
对于 PFAS 这种生物毒性强、难生物降解有机污染物的去除和降解,传统的生物方法(如活性污泥法)和物理化学方法(如吸附和膜分离)存在严重的局限性,其处理效率低且易导致环境二次污染。

尽管研究^[21]表明,膜过滤法对水中的 PFAS 有较好的去除效果,对 PFOS 的去除效果甚至可达到 90%以上。但这种方法本质上仅是 PFAS 的转移而非去除,可以利用膜过滤工艺将水中的 PFAS 转移到膜上后通过反冲洗浓缩,再对冲洗浓水进行深度处理,或许是 PFAS 的可行方法之一。生物降解法指利用微生物将水环境中的 PFAS 通过生物反应降解为无害的有机物或无机物,是 PFAS 去除的最优方式之一。但目前并没有发现可以将 PFAS 完全降解的微生物,污水处理中的活性污泥也多是长链 PFAS 转化为短链 PFAS,其中发生的反应

与中间产物并不确定,潜在的污染性与毒性也所知甚少,因此,活性污泥目前并不是 PFAS 去除的主流工艺。

3.2 高级氧化工艺 (advanced oxidation processes, AOPs)

AOPs 作为一种有效手段,在去除不可生物降解有机污染物方面有显著优势。AOPs 通过产生活性自由基(如 H_2O_2 、 $\cdot OH$ 和超氧离子)作用于目标污染物,实现其高效氧化分解,转化为无害的 H_2O 、 CO_2 和无机化合物,作用机制如式(1)^[22]。 $\cdot OH$ 氧化剂因其氧化能力强、环境友好(无毒、无腐蚀性、半衰期短)、操作简便等优点而备受关注^[23]。



尽管 $\cdot OH$ 氧化剂在处理多种难降解有机污染物中展现出巨大潜力,但 AOPs 在实际应用中也面

临高药耗、高能耗及较高处理成本等局限性。AOPs 通常分为化学 AOPs(如臭氧、 H_2O_2 、Fenton 和催化法等)和非常规 AOPs(如超声波、微波、电化学氧化法等)两大类^[23]。在处理 PFAS 时,AOPs 的主要作用机理为脱氟,即断裂 C—F 键去除 F 原子,从而将 PFAS 转化为短链氟化物,从而增强去除效果。此过程中,长链 PFAS(如 PFOA 等)逐步降解,较短链 PFAS 则被有效去除或分解,短链中间体(如 PFH_xA 等)的不断生成进一步证实了逐步脱氟的过程。

表 1 显示了部分 AOPs 方法去除 PFAS 的性能。结果显示,单一 AOPs 方法的去除效率普遍较低,其中微波法的降解效率最低(3.1%),而 UV-过硫酸盐联用系统的降解效率最高(100%)。下文将深入讨论几种常见 AOPs 方法在 PFAS 去除中的具体作用机制。

表 1 不同 AOPs 去除 PFAS 效果
Tab. 1 Effects of Different AOPs on PFAS Removal

污染物类型	方法	去除率	反应条件	参考文献
PFOA	微波诱导	5.2%	140 W 微波功率,130 °C,12 h	[24]
PFOA	微波诱导	3.1%	140 W 微波功率,130 °C,8 h	[25]
PFAS	超声	>30%	700~900 kHz,250~1 040 W	[26]
PFOS	超声	28%	200 kHz	[27]
PFOA	光催化	46%	酸性 pH,纳米零价铁催化	[28]
PFOA	光催化	19%	TiO ₂ 催化,反应时间为 24 h	[29]
PFAS	光催化	16%	Cu-TiO ₂ 催化,反应时间为 12 h	[30]
PFOA	臭氧氧化	85%	碱性条件	
PFOA	臭氧氧化	33%	碱性条件,反应时间为 4 h	[31]
PFOS	臭氧氧化	43%		
PFOA	电化学	44%~70%	BDD 电极,2.3~21.4 mA/cm ²	[32]
PFOA	电化学	80%	BDD 电极,75 mA/cm ²	[33]
PFOS	电化学	78%		
PFAS	Feton 氧化	44%	Fe ²⁺ 质量浓度为 40 μg/L,pH 值为 6.2,氧化 45 s	[34]
PFOA	H ₂ O ₂ 氧化	42.2%	-	[35]
PFOA	过硫酸盐氧化	12.7%	5.2 mmol/L S ₂ O ₈ ²⁻ ,反应 12 h	[24]
PFOA	微波-过硫酸盐联用	99.3%	50 mmol/L S ₂ O ₈ ²⁻ ,70 W 微波功率,90 °C 反应 12 h	
PFAS	UV-臭氧氧化	79%	-	[36]
PFAS	臭氧-H ₂ O ₂ 联用	76%	-	[37]
PFOA	UV-过硫酸盐联用	100%	-	[38]

注:-表示文中未提及。

3.2.1 超临界水氧化法

水在临界温度(374 °C)和临界压力(22.1 MPa)以上时会变成超临界状态,这是一种特殊阶段,兼具液体和气体的特性。在这种状态下,大多数有机化合物具有高溶解性。基于这一性质,超临界水在氧化剂(如氧气等)的协同作用下,能有效促进多种有机污染物的氧化反应。

Krause 等^[39]针对工业废水中的 PFAS,进行了超临界水氧化法的去除效果研究。试验结果表明,超临界水氧化法能显著去除水中 99% 以上的 PFOA 和 PFOS,同时显著降低了总 PFAS 含量及无法检测的 PFAS 含量。然而,值得注意的是,出水中的 PFDA 等中链 PFAS 含量有所增加,这一方面证明了超临界水氧化法对长链 PFAS 的降解效能,另一方面揭示了 PFAS 去除过程中可能生成无法预测的中间产物,从而对环境产生潜在影响。

3.2.2 基于 UV 的光催化氧化过程

光催化反应是一种在光催化剂表面,通过光激发产生电子与污染物之间进行反应的 AOPs,其过程通常包括 3 个步骤^[40]。首先,光照射使光催化剂产生光生电子(e^-)和光致空穴(h^+)。随后, e^- 被光催化剂表面的氧分子捕获,产生 $\cdot\text{OH}$; h^+ 被表面的羟基捕获,同样产生 $\cdot\text{OH}$ 。最终,这些自由基在催化剂表面与 PFAS 等有机污染物发生反应,实现目标污染物的去除。

为确保光催化反应的高效性,有效的光催化剂需具备适宜激发的能隙,易于产生和运输载流子,且价带(VB)和导带(CB)带边电位应有利于氧化还原反应的进行。光催化剂可以根据能隙由可见光或 UV 激发,其中具有较大能隙的光催化剂可以吸收一小部分(<5%)的太阳光^[40]。基于 UV 的光催化氧化技术在去除废水、饮用水和再生水中微量有机污染物方面展现出显著效果。

在 PFAS 去除过程中,光催化氧化通常通过多相光催化来实现,使用如 ZnO/UV 和 TiO₂/UV 等半导体材料进行催化。Panchangam 等^[41]利用光催化氧化工艺去除水中的 PFCA,试验结果表明,TiO₂ 光催化在 420 min 内能去除 85% 的 PFCA。另研究^[42]指出,在初始质量浓度为 60 mg/L 时,光催化改性 TiO₂ 可以去除 45% 的 PFOA。

光催化氧化技术的主要优势在于稳定、无毒,可

以利用太阳光作为照射源,对反应温度要求较低。然而,催化剂的污染问题和较低的回收率限制了其推广与应用。

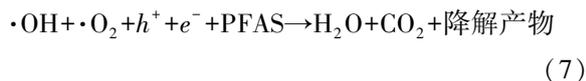
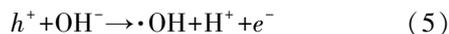
3.2.3 其他 AOPs

活化过硫酸盐因其高氧化电位(2.5~3.1 V)特性,在 PFAS 去除领域受到广泛关注与研究。在 UV 照射、高温、微波、高 pH 或 H₂O₂ 的作用下,S₂O₈²⁻ 会产生硫酸根自由基(SO₄⁻),SO₄⁻对 PFAS 具有高效氧化去除能力^[43]。当前,过硫酸盐氧化法已被应用于多种介质中的 PFAS 降解研究,包括合成溶液、地下水^[43]和 AFFF 溶液^[44]等。然而,多种研究也揭示了该方法存在的局限性。尽管热活化过硫酸盐氧化可高效去除了 PFCAs,但对 PFAS 的降解效果却极为有限^[44]。此外,S₂O₈²⁻ 向 SO₄⁻的转化伴随着 H⁺ 的释放^[44],显著降低了溶液的 pH。因此,为恢复溶液至中性状态,需大量额外的能耗和药耗,很大程度上降低了此方法的实际应用可行性。

等离子体水处理法是一种基于高压电场或脉冲电场诱导等离子体生成的技术,旨在将 H₂O 转化为一系列高活性物质,如 $\cdot\text{OH}$ 、O、H \cdot 、HO₂ \cdot 、O₂ \cdot^- 、H₂、O₂、H₂O₂ 等^[45]。该方法通过在液体上方设置高压电极,同时配合与液体直接接触的接地电极,形成电场。通过曝气器在反应器中产生气泡,驱动 PFAS 以泡沫形式聚集于水-气界面,进而直接与界面处的等离子体接触并发生氧化还原反应,实现 PFAS 的高效降解^[45]。该方法的降解效果已在合成溶液、地下水和废水等多种水体环境中得到了验证与评估^[43,45]。

微波诱导催化氧化技术作为一种高效、环境友好的方法,因其处理迅速、无二次污染、能耗低等优点,近年来已被广泛应用于化学、环保、材料科学及催化领域^[46]。研究^[47]表明,微波能有效降解农药、有机染料等有机化合物,其机制在于微波通过旋转极性分子产生热能,进而诱导介电加热过程。在此过程中,偶极子(如水分子和某些有机化合物)因具有高介电常数,在微波辐照下对齐旋转,所产生的热量促进介质加热,并通过分子间碰撞促进分子运动。此外,微波还能通过偶极子的旋转和离子的迁移诱发非热效应,从而增加难降解化合物的降解效率。微波能量通过与物质的极性部分相互作用而被吸收,导致表面位点的能量转化迅速并加热,形成“热

点”。这些“热点”不仅削弱了有机分子的化学键强度,还诱导活性物质氧化降解有机污染物,其反应机理如式(2)~式(7)^[46]。



尽管 AOPs 对 PFAS 去除具有极好的效果,但绝大多数 AOPs 耗能较高,且操作比较困难。因此,开发更加适合的原位处理工艺,或将水中的 PFAS 浓缩后进行深度处理是未来 PFAS 去除研究的重中之重。

3.3 污泥焚烧工艺

由于污水处理厂进水中大部分 PFAS 都进入剩余污泥中,继而进入污泥焚烧厂中。焚烧是一种在高温条件下进行材料/物质燃烧化学分解的技术。美国每年约 12% (3 400 万 t) 的城市垃圾采取焚烧作为处理方式,焚烧技术已被应用于处理含 PFAS 的废物。然而,PFAS 的完全燃烧通常需达到至少 1 000 °C 的高温,且焚烧过程中 PFAS 的迁移、转化机制和最终去向尚不明确^[48]。尽管特定的 PFAS,如 PFOA 和 PFOS 在焚烧过程中可被分解,但过程中可能产生的 PFAS 副产物和最终产物的种类与特性尚不完全清晰。此外,焚烧 PFAS 可能释放氯氟烃和氟化温室气体,引发了公众和学术界的广泛关注。研究^[49]表明,在 700 °C 下热活化吸附含有 PFOA、PFOS 和全氟己基磺酸 (PFHxS) 的颗粒活性炭后,相当一部分 PFAS 转化为挥发性物质。学者^[48]进一步比较研究了焚烧厂的飞灰、底灰和渗滤液中的 PFAS 水平,结果显示,渗滤液中的 PFAS 浓度显著高于飞灰和底灰。

4 总结与展望

目前气相色谱法仍是应用最广泛的 PFAS 检测方法,尽管其可以有效分离不同种类 PFAS,但复杂的预处理过程、较长的检测周期限制着其在 PFAS 原位检测中的应用,其他分离检测方法也普遍存在检出限高、专一性强的缺点。因此,在对检测效率与精准度要求越来越高的背景下,基于传感器的检测

方法更加值得投入时间与资源。PFAS 的去除依然是一大难题,常规的物理化学和生物处理方法均无法有效去除水中 PFAS,而 AOPs 尽管对 PFAS 去除效果较好,但其成本和能耗普遍较高。同时,在处理 PFAS 过程中可能会出现毒性更强、污染更大的中间产物,这要求研究者们不能仅单纯地观察目标 PFAS 的变化,更要关注中间产物的生成及归宿。

参考文献

- [1] 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.
- [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 X D, DI W X, ZHU Y M, et al. Source, transformation and removal of PFAS in wastewater treatment plants[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2023, 43(10): 1-14.
- [3] MASONER J R, KOLPIN D W, COZZARELLI I M, et al. Landfill leachate contributes per-/poly-fluoroalkyl substances (PFAS) and pharmaceuticals to municipal wastewater [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(5): 1300-1311. DOI: 10.1039/D0EW00045K.
- [4] VO H N P, NGO H H, GUO W S, et al. Poly- and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: A comprehensive review from sources to remediation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 36: 101393. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101393.
- [5] HAMID H, LI L Y, GRACE J R. Review of the fate and transformation of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in landfills [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 74-84. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.12.030.
- [6] LI N, YING G G, HONG H, et al. Perfluoroalkyl substances in the urine and hair of preschool children, airborne particles in kindergartens, and drinking water in Hong Kong [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 270: 116219. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.116219.
- [7] LEI X, LIAN Q, ZHANG X, et al. Removal of perfluorooctanoic acid via polyethyleneimine modified graphene oxide: Effects of water matrices and understanding mechanisms [J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136379. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136379.
- [8] CRONE B C, SPETH T F, WAHMAN D G, et al. Occurrence of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in source water and their

- treatment in drinking water [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, 49(24): 2359–2396.
- [9] PARK H, CHOO G, KIM H, et al. Evaluation of the current contamination status of PFASs and OPFRs in South Korean tap water associated with its origin [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 1505 – 1512. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2018. 04. 068.
- [10] HENSEMA T J, BERENDSEN B J A, VAN LEEUWEN S P J. Non-targeted identification of per-and polyfluoroalkyl substances at trace level in surface water using fragment ion flagging [J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 128599. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2020. 128599.
- [11] JAMARI N L A, DOHMANN J F, RAAB A, et al. Novel non-targeted analysis of perfluorinated compounds using fluorine-specific detection regardless of their ionisability (HPLC-ICPMS/MS-ESI-MS) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1053: 22–31. DOI: 10. 1016/j. aca. 2018. 11. 037.
- [12] GAO K, CHEN Y, XUE Q, et al. Trends and perspectives in per-and polyfluorinated alkyl substances (PFASs) determination; Faster and broader [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 133: 116114. DOI: 10. 1016/j. trac. 2020. 116114.
- [13] 中华人民共和国国家市场监督管理总局, 中华人民共和国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 第 8 部分: 有机物指标; GB/T 5750. 8—2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.
State Administration for Market Regulation of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard examination methods for drinking water—Part 8: Organic indices; GB/T 5750. 8—2023 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [14] 江苏省市场监督管理局. 水质 17 种全氟化合物的测定-高效液相色谱串联质谱法: DB 32/T 4004—2021[S].
Jiangsu Provincial Administration for Market Regulation. Water quality-Determination of 17 perfluoroalkyl acids-High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry: DB 32/T 4004—2021[S].
- [15] United States. Environmental Protection Agency. Method 8327: Per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) using external standard calibration and liquid chromatography/tandem mass spectrometry (LC/MS/MS)[EB/OL]. (2021-06-25) [2024-05-28]. https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-06/documents/proposed_method_8327_procedure.pdf.
- [16] United States Environmental Protection Agency. Method 533: Determination of per-and polyfluoroalkyl substances in drinking water by isotope dilution anion exchange solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry [EB/OL]. (2019-12) [2024-05-28]. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-12/documents/method-533-815b>
19020. pdf.
- [17] LIU M, MUNOZ G, VO DUY S, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in contaminated soil and groundwater at airports: A Canadian case study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(2): 885–895.
- [18] GLASSCOTT M W, VANNOY K J, KAZEMI R, et al. μ -MIP: Molecularly imprinted polymer-modified microelectrodes for the ultrasensitive quantification of GenX (HFPO-DA) in river water [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(7): 489–495.
- [19] GARG S, KUMAR P, GREENE G W, et al. Nano-enabled sensing of per-/poly-fluoroalkyl substances (PFAS) from aqueous systems – A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 308: 114655. DOI: 10. 1016/j. jenvman. 2022. 114655.
- [20] BELL E M, DE GUISE S, MCCUTCHEON J R, et al. Exposure, health effects, sensing, and remediation of the emerging PFAS contaminants – Scientific challenges and potential research directions [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 780: 146399. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2021. 146399.
- [21] 郭睿, 张超杰, 周琪. 水环境中全氟化合物的去除技术研究综述 [J]. *净水技术*, 2016, 35(6): 18–24.
GUO R, ZHANG C J, ZHOU Q. Research overview of technology of perfluorinated compounds removal in water environment [J]. *Water Purification Technology*, 2016, 35(6): 18–24.
- [22] POYATOS J M, MUÑO M M, ALMECIJA M C, et al. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2010, 205(1): 187–204.
- [23] MANNA M, SEN S. Advanced oxidation process: A sustainable technology for treating refractory organic compounds present in industrial wastewater [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(10): 25477–25505.
- [24] LEE Y C, LO S L, CHIUEH P T, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate [J]. *Water Research*, 2009, 43(11): 2811–2816.
- [25] CHOU Y C, LO S L, KUO J, et al. A study on microwave oxidation of landfill leachate—Contributions of microwave-specific effects [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 246/247: 79–86. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2012. 11. 060.
- [26] SINGH KALRA S, CRANMER B, DOOLEY G, et al. Sonolytic destruction of per-and polyfluoroalkyl substances in groundwater, aqueous film-forming foams, and investigation derived waste [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131778. DOI: 10. 1016/j. cej. 2021. 131778.
- [27] VERMA S, LEE T, SAHLE-DEMESSIE E, et al. Recent

- advances on PFAS degradation via thermal and nonthermal methods [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2023, 13: 100421. DOI: 10.1016/j.cej.2022.100421.
- [28] LI H, CUI S, TAN Y, et al. Synergistic effects of ball-milled biochar-supported exfoliated LDHs on phosphate adsorption: Insights into role of fine biochar support [J]. *Environmental Pollution*, 2022, 294: 118592. DOI: 10.1016/j.envpol.2021.118592.
- [29] MCQUEEN A D, TEDROW O N, BALLENTINE M L, et al. Demonstration of Photocatalytic degradation of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in landfill leachate using 3D printed TiO₂ composite tiles [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2022, 233(11): 444. DOI: 10.1007/s11270-022-05911-3.
- [30] 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.
- [31] LIN A Y C, PANCHANGAM S C, CHANG C Y, et al. Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate via ozonation under alkaline condition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 243: 272-277. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.029.
- [32] UWAYEZU J N, CARABANTE I, LEJON T, et al. Electrochemical degradation of per-and poly-fluoroalkyl substances using boron-doped diamond electrodes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 290: 112573. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112573.
- [33] PIERPAOLI M, SZOPIŃSKA M, WILK B K, et al. Electrochemical oxidation of PFOA and PFOS in landfill leachates at low and highly boron-doped diamond electrodes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123606. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123606.
- [34] ZHANG Y, XU Y, DING H, et al. Prenatal exposure of female mice to perfluorononanoic acid delays pubertal activation of the reproductive endocrine axis through enhanced hepatic FGF21 production [J]. *Chemosphere*, 2021, 269: 128776. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128776.
- [35] BANNISTER J. Chemical degradation of PFAS using hydrogen peroxide and persulfate [D]. Luleå; Luleå University of Technology, 2020.
- [36] DAI X, XIE Z, DORIAN B, et al. Comparative study of PFAS treatment by UV, UV/ozone, and fractionations with air and ozonated air [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, 5(11): 1897-907.
- [37] BARISCI S, SURI R. Removal of polyfluorinated telomer alcohol by advanced oxidation processes (AOPs) in different water matrices and evaluation of degradation mechanisms [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 39: 101745. DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101745.
- [38] 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. DOI: 10.1021/es0484754.
- [39] KRAUSE M J, THOMA E, SAHLE-DAMESESSIE E, et al. Supercritical water oxidation as an Innovative technology for PFAS destruction [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2022, 148(2): 05021006. DOI: 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0001957.
- [40] RAFIEENIA R, SULONEN M, MAHMOUD M, et al. Integration of microbial electrochemical systems and photocatalysis for sustainable treatment of organic recalcitrant wastewaters: Main mechanisms, recent advances, and present prospects [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 824: 153923. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153923.
- [41] PANCHANGAM S C, LIN A Y C, SHAIK K L, et al. Decomposition of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by heterogeneous photocatalysis in acidic aqueous medium [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(2): 242-248.
- [42] XU B, AHMED M B, ZHOU J L, et al. Photocatalytic removal of perfluoroalkyl substances from water and wastewater: Mechanism, kinetics and controlling factors [J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 717-729. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.09.110.
- [43] YIN P H, HU Z H, SONG X, et al. Activated persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid (PFOA) in groundwater under acidic conditions [J]. *Environment Research and Public Health*, 2016, 13(6): 602. DOI: 10.3390/ijerph13060602.
- [44] BRUTON T A, SEDLAK D L. Treatment of aqueous film-forming foam by heat-activated persulfate under conditions representative of in situ chemical oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 13878-13885.
- [45] SINGH R K, FERNANDO S, BAYGI S F, et al. Breakdown products from perfluorinated alkyl substances (PFAS) degradation in a plasma-based water treatment process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(5): 2731-2738.
- [46] TIAN L, LÜ G, LIU M, et al. Reviews: Microwave-induced oxidation technology and its applications [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2022, 32(6): 665-73. DOI: 10.1016/j.pnsc.2022.10.005.
- [47] REMYA N, LIN J G. Current status of microwave application in wastewater treatment—A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(3): 797-813. DOI: 10.1016/j.cej.2010.11.100.

(下转第134页)

- DUAN X L, HUANG N, WANG B B, et al. Development of exposure factors research methods in environmental health risk assessment[J]. *Journal of Environment and Health*, 2012, 29 (2): 99-104.
- [16] CLEUVERS M. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen and acetylsalicylic acid [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 59 (3): 309-315.
- [17] QUINN B, GAGNE F, BLAISE C. An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata* [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 389(2/3): 306-314. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.08.038.
- [18] 中华人民共和国农业农村部. 农业农村部关于印发《2019 年动物及动物产品兽药残留监控计划》的通知 [EB/OL]. (2019-05-20) [2024-05-29]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2019/201905/201906/t20190625_6319247.htm. Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. Notice of the Ministry of Agriculture and Rural Affairs on Issuing the 2019 *Animal and Animal Product Veterinary Drug Residue Monitoring Plan* [EB/OL]. (2019-05-20) [2024-05-29]. http://www.moa.gov.cn/nybg/2019/201905/201906/t20190625_6319247.htm.
- [19] 孙晓红, 王海香, 陈娟, 等. 动物性食品中抗生素残留对肠道菌群的影响及其微生物学 ADI [J]. *中国食品卫生杂志*, 2010, 22(5): 471-475. SUN X H, WANG H X, CHEN J, et al. Impact of antibiotics residues in animal-derived foods on intestinal microflora and the microbiological ADI [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2010, 22(5): 471-475.
- [20] 叶计朋, 邹世春, 张干, 等. 典型抗生素类药物在珠江三角洲水体中的污染特征 [J]. *生态环境*, 2007, 16(2): 384-388. YE J P, ZOU S C, ZHANG G, et al. Characteristics of selected antibiotics in the aquatic environment of the Pearl River Delta, south China [J]. *Ecology and Environment*, 2007, 16(2): 384-388.
- [21] 许红睿, 李建, 张付刚, 等. 江苏部分地区平水期和枯水期饮用水中有机污染物的监测 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(10): 1458-1460, 1467. XU H R, LI J, ZHANG F G, LI L, et al. Monitoring of organic pollutants in drinking water during normal season and dry season in part of Jiangsu province [J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2014, 24(10): 1458-1460, 1467.
- [22] 徐维海, 张干, 邹世春, 等. 香港维多利亚港和珠江广州河段水体中抗生素的含量特征及其季节变化 [J]. *环境科学*, 2006(12): 2458-2462. XU W H, ZHANG G, ZOU S C, et al. Occurrence and seasonal changes of antibiotics in the victoria harbour and the Pearl River, south China [J]. *Environmental Science*, 2006 (12): 2458-2462.
- [23] 卢诚, 张俊, 王钊, 等. 河北潘家口水库氯霉素类抗生素检测及风险评估 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(6): 1843-1849. LU C, ZHANG J, WANG Z, et al. Determination and risk assessment of chloramphenicols in Panjiakou Reservoir, Hebei Province [J]. *Chinese Environmental Science*, 2016, 36(6): 1843-1849.
- [24] 陈丽红, 曹莹, 李强, 等. 中国典型抗生素在环境介质中的污染特征与生态风险评价 [J]. *环境科学*, 2023, 44(12): 6894-6908. CHEN L H, CAO Y, LI Q, et al. Pollution characteristics and ecological risk assessment of typical antibiotics in environmental media in China [J]. *Environmental Science*, 2023, 44 (12): 6894-6908.
- [25] 吴银彪, 李汝琪, 田岳林, 等. 臭氧降解有机污染物的反应机理及影响因素 [J]. *中国环保产业*, 2010(3): 44-47. WU Y B, LI R Q, TIAN Y L, et al. Reaction mechanism and effect factor on organic pollutants degraded by ozone [J]. *China Environmental Protection Industry*, 2010(3): 44-47.
- [26] 钟志聪, 赫俊国, 吴学伟, 等. 臭氧活性炭工艺处理多种新污染物复合污染研究 [J]. *给水排水*, 2024, 50(3): 1-11. ZHONG Z C, HE J G, WU X W, et al. Study on the treatment of multiple new pollutant composite pollution by ozone activated carbon process [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2024, 50 (3): 1-11.

(上接第 39 页)

- [48] LIU Z, BENTEL M J, YU Y, et al. Near-quantitative defluorination of perfluorinated and fluorotelomer carboxylates and sulfonates with integrated oxidation and reduction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(10): 7052-7062.
- [49] WATANABE N, TAKATA M, TAKEMINE S, et al. Thermal mineralization behavior of PFOA, PFHxA, and PFOS during reactivation of granular activated carbon (GAC) in nitrogen atmosphere [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(8): 7200-7205.