

车舜, 刘佳璇, 王佳希, 隋立华, 刘静如, 张树才, 隋倩. 石化行业全氟化合物应用、赋存及处置研究进展与展望[J]. 应用与环境生物学报, 2025, 31 (5): 768-779

Che S, Liu JX, Wang JX, Sui LH, Liu JC, Zhang SC, Sui Q. Research progress and perspectives on the application, occurrence, and treatment of per- and polyfluoroalkyl substances in petrochemical industries [J]. *Chin J Appl Environ Biol*, 2025, 31 (5): 768-779

石化行业全氟化合物应用、赋存及处置研究进展与展望

车舜¹, 刘佳璇¹, 王佳希², 隋立华¹, 刘静如¹, 张树才¹✉, 隋倩²✉

¹化学品安全全国重点实验室, 中石化安全工程研究院有限公司, 青岛 266104;

²国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237

摘要 全氟化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)具有优异的表面活性属性及强稳定性,作为添加剂被广泛应用于驱油剂及灭火泡沫等中,随勘探开采进入环境,引发生态健康风险.综述PFAS在石油勘探、油田开采及石油集输等过程中的应用与赋存,总结分析国内外石化行业全氟化合物管控的相关法律法规,归纳PFAS风险评估方法研究进展,指出针对石化行业的PFAS生态健康风险研究还非常不足.近年研究发现我国大庆油田地表水样品中全氟壬烯氧基苯磺酸钠浓度最高达3 200 ng/L,欧美国家多个炼厂环境样品中也检测出了较高浓度的PFAS.物理吸附是目前最经济实用的处置方法,但石化污水的复杂有机成分可能会降低其吸附效率;化学处理具有高效降解的优势,目前仍处在实验室研究阶段;生物处理成本低、操作简单,但目前仍缺乏高效降解菌种.最后结合行业特点,提出未来石化行业PFAS研究应关注的重点:一是开发低成本、高灵敏度的检测分析方法;二是推动石化行业PFAS的生态健康风险评估,进行分级管控;三是结合实验与模拟计算,筛选设计低毒性的绿色替代品;四是针对石油烃等共存的污染物,开发低成本的协同处置技术;五是积极参与政策与标准制定,确保在能源保障、行业发展和环境保护之间取得平衡.(表2 参87)

关键词 全氟化合物; 归趋赋存; 处置技术; 风险管控; 绿色替代

Research progress and perspectives on the application, occurrence, and treatment of per- and polyfluoroalkyl substances in petrochemical industries

CHE Shun¹, LIU Jiakuan¹, WANG Jiayi², SUI Lihua¹, LIU Jingru¹, ZHNAG Shucal¹✉ & SUI Qian²✉

¹State Key Laboratory of Chemical Safety, Sinopec Research Institute of Safety Engineering Co., Ltd., Qingdao 266104, China;

²State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) have superior surfactant properties and stability and are broadly utilized as additives in petrochemical agents, including oil recovery agents and firefighting foams. This inevitably leads to their release into the environment during exploration and extraction processes; this, in turn, poses notable ecological and health risks. This review provides an overview of the applications of PFASs in petroleum exploration, oil recovery, and oil transportation in petrochemical industries. The occurrence of PFASs in environmental samples from oil extraction and refining areas was reviewed, highlighting the risks associated with PFAS emissions from these industries. The highest concentration of sodium *p*-perfluorooctanesulfonate detected in surface water in the Daqing oilfield is 3 200 ng/L. Further, high PFAS concentrations were detected in several refineries in European countries and America. Considering the increasingly stringent regulatory trends for emerging pollutants, this review summarizes and analyzes the recent domestic and international regulations and laws concerning the management of PFASs in the petrochemical industry. Following the “screening, evaluation, and control” strategy for managing emerging pollutants, this review summarizes the current progress in PFAS risk assessment methods and highlights the inefficiency in PFAS risk assessment methods in petrochemical industries. Research progress on physical, chemical, and biological treatment technologies for PFASs and challenges associated with the use of these technologies in petrochemical industries are also discussed. Through literature review, it was found that currently, physical adsorption is the most economical and practical disposal method, but the complex organic components of

收稿日期 Received: 2025-02-17 接受日期 Accepted: 2025-04-30

国家自然科学基金项目(22406210)和中国石油化工股份有限公司科技部项目(H24010)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (22406210) and Project of Sinopec Ministry of Science and Technology (H24010)

✉通信作者 Corresponding authors (E-mail: zhangsc.qday@sinopec.com; suiqian@ecust.edu.cn)

petrochemical wastewater may result in reduced adsorption efficiency. Chemical treatment, which has the advantage of efficient degradation, is still in the laboratory research stage. Biological treatment is known for its low cost and easy operation; however, the lack of PFAS-degrading microorganisms hinders its application. Combined with the characteristics of the petrochemical industry, the focus of future PFAS-related research is put forth: first, develop low-cost and high-sensitivity PFAS-detection and -analysis methods; second, promote the ecological and health risk assessment of PFASs in the petrochemical industry and perform hierarchical management; third, screen and design green alternatives with low toxicity by combining experiments and simulation calculations; fourth, develop low-cost co-processing technologies for co-existing pollutants, such as petroleum hydrocarbons; fifth, actively participate in the formulation of policies and standards to ensure a balance between energy security, industry development, and environmental protection.

Keywords per- and polyfluoroalkyl substances; occurrence and fate; treatment technology; risk management; green alternative

石化行业作为全球经济的重要组成部分,在推动工业发展的同时,也面临着环境和健康风险的挑战。全氟化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)因其难降解性、生物累积性及生态健康毒性引发全世界的广泛关注^[1]。PFAS是一大类人工合成的有机氟化合物的总称,其结构特点为包含至少一个不与氢/氯/溴/碘原子相连接的完全氟化的甲基($-\text{CF}_3$)或亚甲基($-\text{CF}_2-$)碳原子^[2]。多数PFAS具备不含氟的亲水端,而碳氟链具有极强的疏水疏油特性,因而这些PFAS能显著降低液体的表面张力,此外,碳氟键的高键能使PFAS具备极强的化学及热稳定性^[3]。PFAS被广泛应用在包括石油化工在内的各类工业及消费品生产当中^[4],并随生产活动排放至环境介质中^[5]。PFAS优异的表面活性剂属性及强稳定性使其广泛应用于钻井助排剂、驱油剂、压裂剂、原油降凝剂、油罐防腐剂等助剂及灭火泡沫等中^[6-8]。在提高采收率方面,PFAS作为添加剂可高效地改变储层表面性质、增强地下润湿性和提高泡沫稳定性^[9]。全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulphonate, PFOS)是应用最为广泛且影响最大的PFAS之一^[10],目前已在我国及其他多个国家和地区被禁用^[11]。李秋爽调查发现我国95%以上的PFOS用于消防行业的灭火泡沫、石油行业的化学采油和金属电镀行业的铬雾抑制剂^[12]。随着PFOS受到管控禁用,多种PFAS作为其替代品被应用于油田勘探及开采过程中^[6]。PFAS通过饮水和饮食等途径进入人体后,对遗传发育、肝脏功能和脂肪代谢会产生不良影响,其长期暴露可能导致患肾癌或睾丸癌的风险升高、胆固醇水平升高以及肝脏和免疫系统受损^[13]。近年来各国对PFAS的管控日趋严格^[14],但对石化行业中PFAS的应用、排放及健康环境风险等的认识仍处在起步阶段,亟待对其归趋赋存及风险进行研究,为石化行业PFAS风险管控提供科学依据。

本文介绍PFAS在石油化工行业的应用,综述PFAS在石油化工场地的检出及风险,结合国内外政策发展趋势分析石化行业PFAS管控的需求,并对该

领域的未来发展提出建议,为石化行业PFAS风险评估与管控提供科学依据。

1 PFAS在石油勘探开采中的应用

1.1 石油勘探

在油田钻探中,PFAS作为氟表面活性剂可被用作降滤失剂加入钻井液,降低泥饼中的自由水,减少因地层渗透而引发的钻井事故,PFAS的热稳定性使其在作降滤失剂时具有更好的耐温性^[15]。助排剂是用于促进酸化后的乏酸从油层排出的化学剂,PFAS耐热耐盐的特性使其在浓酸和高盐分的条件下仍能有效地降低界面张力,减小由油珠产生的Jamin效应,使乏酸易从地层排出^[16]。孙铭勤等将氟表面活性剂FX-2与聚氧乙烯烷基酚醚磷酸酯盐、烷基苄基二甲基氯化铵复配,制得高温酸化助排剂HC2-1,显著提高了工作液的返排率及耐温性能^[17]。由氟表面活性剂和季铵盐型表面活性剂及溶剂组成的SJ-7助排剂可用于油水井压裂、酸化等作业中,在浓酸和高含盐条件下仍能显著地降低界面张力,与常用的压裂、酸化添加剂有良好的配伍性^[18]。

此外,氟表面活性剂还可在钻井液中用作降黏剂、增黏剂、流型调节剂、乳化剂、起泡剂、消泡剂、润滑剂、絮凝剂、黏土稳定剂和缓释剂等^[15]。

1.2 油田开采

表面活性剂是三次采油驱油剂的重要添加成分,用于降低原油与驱油体系的油水界面张力,增加洗油效率,使原油从岩石和油砂上脱离出来,从而提高采收率^[8]。全氟甜菜碱、全氟磺酸甜菜碱和全氟羧酸甜菜碱等氟表面活性剂表面活性高,但价格昂贵,通常与石油磺酸盐、石油羧酸盐、天然羧酸盐等廉价表面活性剂复配以获取更好的驱油效果^[8]。中国科学院上海有机化学研究所生产的阳离子氟表面活性剂(FC系列)和叔胺氧化物氟表面活性剂(FN系列)作为三次采油驱油添加剂多年来一直被应用于石油

开采^[8]. PFOS在化学采油中主要作为氟表面活性剂在驱油剂及油田压裂酸化助排剂中使用^[7, 19]. 氟碳表面活性剂因其具有良好的热稳定性, 且表面活性高、耐酸性强, 在酸化助排剂中使用能显著提高酸化助排效果^[6]. 由中国科学院上海有机化学研究所研发的全氟壬烯氧基苯磺酸钠(sodium *p*-perfluorooxynonenoxylbenzenesulfonate, OBS)作为PFOS的替代品被广泛应用于石油开采助剂及氟蛋白泡沫灭火剂的生产中, 目前年产量约3 500 t, 然而其生态健康风险尚不明确^[10]. 此外, 氟表面活性剂与碳氢表面活性剂复配可以显著降低油水界面张力, 实现比普通表面活性剂更好的破乳效果^[20]. 郭辉等通过交联改性, 引入氟表面活性剂, 生产油溶性破乳剂, 增强了其对原油的适应性, 与现有破乳剂相比, 在用量降低50%的情况下破乳效果仍有显著提高, 三相分离器放水油含量降低33%-34.2%^[21].

1.3 石油集输

氟表面活性剂的热稳定性及高表面活性可满足稠油热采的技术要求, 可作为稠油降黏剂的表面活性剂使用. 研究发现以全氟聚醚羧酸为原料, 与十二烷基二甲基苄基溴化铵复配的降黏剂的降黏效果最显著, 对渤海绥中稠油或辽河稠油的降黏率为93%-99%, 且具有耐高温性能^[22]. 此外, 美国Conoco公司和CIBA GEIGY公司的原油降凝剂配方都加入了氟表面活性剂, 其代表性的结构是 $[(Rf)_nR']_mZ$. 其中, Rf为惰性稳定的疏水疏油氟代脂肪基, R'为具有 $(n+1)$ 价的酰胺、磺酸、环烷基团, Z为具有 m 化学价的烃基^[23]. 由于PFAS具有优异的化学稳定性, 它们也被用作油罐防腐剂, 可显著提高油罐寿命, 并稳定原油质量^[24].

1.4 消防灭火

氟蛋白泡沫灭火剂等常用于石油钻井平台和炼厂火灾防控及消防演习中, 氟表面活性剂的引入不仅增加了泡沫的稳定性和流动性, 也显著提高了泡沫的耐油污能力, 更适合于油罐液下喷射泡沫灭火系统使用, 具有灭火速度快、耐复燃性好、能与干粉灭火剂联用、使用安全等特点^[24]. PFOS、OBS等多种PFAS也被用于生产轻水型防火泡沫^[25], 用于扑灭原油、汽油、柴油、煤油等油类火灾. 此外, PFAS也被用作普通化学泡沫灭火剂、干粉灭火剂及凝胶灭火剂的添加剂^[8].

2 PFAS在石油化工园区的赋存

2.1 油田勘探与开采

目前国内关于全氟化合物环境赋存的研究对象主要是自然水体^[26]、污水处理厂^[27], 而对工业排放影响的环境样品检测主要集中在氟化工厂区下游及周边地区^[28-29], 仅有少数研究针对受石化行业影响的环

境样品进行了调查(表1). Xu等在大庆油田区域油田附近地表水样品中检测到最高浓度达3 200 ng/L的OBS, 通过新老油田附近地表水样品的对比发现油田开采年限及油井的密度与OBS污染浓度成正比; 除OBS外, 在地表水样品中检出了PFOS、全氟丁磺酸(perfluorobutanesulfonic acid, PFBS)及C4-C9的全氟羧酸等种类的PFAS^[30]. 初步的毒理学实验表明OBS作为PFOS的替代品, 可能与PFOS具有相似的持久性与毒性^[30], 其生态健康风险有待进一步研究. Meng等在大港油田地表水、沉积物及土壤样品中普遍检出了6:2氟调磺酰胺甜菜碱(6:2 fluorotelomer sulfonamide alkylbetaine, 6:2 FTAB)、PFOS、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)及OBS, 其在地表水样品中的最高浓度分别为2 680、2 381、1 594、193 ng/L^[31]. 总可氧化前体分析揭示C4及C8的全氟辛磺酸前体PFAS浓度与样品石油烃浓度成正比. 研究发现多种用于驱油剂及灭火剂的新型PFAS在油田环境样品被广泛检出, 其生态环境风险应引起重视. Yao等在大港油田地表水和沉积物样品中通过高分辨率质谱非靶向分析发现37种PFAS, 其中30种为氢代PFAS及醚基PFAS; 此外, 研究团队在原油样品中检测到28种PFAS, 其中浓度最高的为OBS(634 ng/L)、PFOA(359 ng/L)、PFOS(185 ng/L)及6:2 FTAB(141 ng/L)^[32]. 根据原油产量计算, 每年大港油田释放10.4 kg PFAS进入环境, 依据天津人均日暴露量计算, 其影响与北京、石家庄等主要城市污水厂释放PFAS的影响相当^[33]. 整体来看, 大庆、大港油田全氟化合物环境排放显著, 对周围居民及生态环境具有一定的健康风险.

2.2 炼油与化工过程

除驱油过程中混入原油的全氟化合物外, 炼化过程所使用的助剂也含多种结构未知的PFAS, 导致其环境排放. 目前国内外多个炼厂附近环境样品中检出了高浓度的全氟化合物. Zhao等使用总可氧化前体分析及高分辨率质谱数据非靶向分析在我国西南某炼厂土壤中检出34种PFAS, 其中有23种属于新型结构, 全氟羧酸、全氟磺酸和六氟环氧丙烷二聚酸(heptafluoropropoxytetrafluoropropionylfluoride, GenX)是首要污染物, 此外, 全氟乙酸前体物质六氟异丙醇(hexafluoroisopropanol, HFIP)在土壤中浓度可达657 ng/g(dw)^[34]. 雷啟焘调查发现传统及新型PFAS在山东某石油化工园区环境介质中普遍检出, PFOS、OBS等PFAS在炼厂附近土壤含量显著高于周边土壤, 其含量与采样点距炼厂距离具有显著正相关关系, 石化工人全血样本中PFAS总浓度范围为6.3-115.9 ng/mL, 其暴露水平高于普通人群, 且PFOA和全氟己磺酸(perfluorohexanesulfonic acid, PFHxS)

表1 石化行业场地样品PFAS的最高检出浓度 (p/ng L⁻¹)

Table 1 The highest concentrations (p/ng L⁻¹) of PFAS detected in environmental and crude oil samples from petrochemical industry areas

样品种类 Sample type	浓度 Concentration (ρ/ng L ⁻¹)				样品种类 Sample type	浓度 Concentration (ρ/ng L ⁻¹ , dw)			
	大庆油田 ^[30] Daqing oilfield	大港油田 ^[31-32] Dagang oilfield		某化工园区 ^[35] A chemical park		大港油田 ^[31-32] Dagang oilfield	某炼厂 ^[34] A refinery	某化工园区 ^[35] A chemical park	
	地表水 Surface water	地表水 Surface water	原油 Crude oil	地表水 Surface water		沉积物 Sediment	土壤 Soil	土壤 Soil	土壤 Soil
PFOS	150	2381	185	34	PFOS	52	16	244	3
PFOA	28	1594	359	85	PFOA	7	29	4	7
PFBS	19	34	100	117	PFBS	12	11	0.2	0.1
PFBA	240	1752	74	7	PFBA	2	7	4	0.5
PFPeA	180	1729	13	10	PFPeA	0.9	1	2	0.2
PFHxA	42	3224	44	3	PFHxA	1	1	3	0.1
PFHpA	23	2021	15	4	PFHpA	1	3	1	0.1
PFHxS	N.A.	186	23	1	PFHxS	0.9	0.8	0.4	N.D.
OBS	3200	193	634	13	OBS	19	3	1	14
6:2 FTAB	N.A.	2680	141	N.A.	6:2 FTAB	14	13	140	N.A.
6:2 FTSA	N.A.	N.D.	31	N.A.	6:2 FTSA	6	2	0.7	N.A.

PFOS: 全氟辛烷磺酸; PFOA: 全氟辛酸; PFBS: 全氟丁磺酸; PFBA: 全氟丁酸; PFPeA: 全氟戊酸; PFHxA: 全氟己酸; PFHpA: 全氟庚酸; PFHxS: 全氟己磺酸; OBS: 全氟壬烯氧基苯磺酸钠; 6:2 FTAB: 6:2氟调磺酰胺甜菜碱; 6:2 FTSA: 6:2氟调聚磺酸. N.A.: 未提及; N.D.: 未检出.

PFOS: Perfluorooctane sulphonate; PFOA: Perfluorooctanoic acid; PFBS: Perfluorobutanesulfonic acid; PFBA: Perfluorobutanoic acid; PFPeA: Perfluoropentanoic acid; PFHxA: Perfluorohexanoic acid; PFHpA: Perfluoroheptanoic acid; PFHxS: Perfluorohexanesulfonic acid; OBS: Sodium *p*-perfluorous nonenoxybenzenesulfonate; 6:2 FTAB: 6:2 Fluorotelomer sulfonamide alkylbetaine; 6:2 FTSA: 6:2 Fluorotelomer sulfonic acid. N.A.: Not available; N.D.: Not detected.

的浓度随工龄的增加而增加^[35].

Reinikainen等在芬兰Neste Corporation炼厂受轻水型灭火剂影响的场地附近水体中检出浓度最高的PFAS依次为全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)(2 700 ng/L)、PFOS(2 500 ng/L)及6:2氟调聚磺酸(6:2 fluorotelomer sulfonic acid, 6:2 FTSA)(1 700 ng/L),此外在下游水体样品中还检出了多种全氟羧酸及全氟磺酸,环境风险显著^[36].美国科罗拉多州Suncor炼厂下游水样中检出多种受管控PFAS,排放浓度在281-1 378 ng/L,2021年在下游支流Sand Creek中检出的PFAS有47%来自炼厂的污水排放^[37].阿拉斯加州Flint Hills Resources炼厂附近地下水中共检出了总浓度超过70 ng/L的PFOA及PFOS^[38].密歇根州的马拉松石油公司地下水样品中检出最高达765 000 ng/L的PFOS,主要来自在消防演习及应急灭火中使用的AFFF灭火剂^[39].宾夕法尼亚州费城炼厂原址样品中检出了总浓度超过200 ng/L的PFOA和PFOS^[40].

3 石油化工行业PFAS管控政策

3.1 国外PFAS管控政策

2023年,欧洲化学品管理局(ECHA)公布了一份

关于禁止生产和使用PFAS的提案,其限制的PFAS物质将超过10 000种,如获通过将成为欧洲有史以来最大规模的化学品禁令之一^[41].ECHA的风险评估委员会和社会经济分析委员会将对拟议的限制以及来自咨询的意见进行分批评估,并召开委员会会议,将重点关注可能受到影响的不同行业.2024年9月召开的会议讨论了PFAS限制对石油化工行业的影响.

美国加州水务局条例WATER CODE SECTIONS 13267^[42]和13383^[43]规定储存、使用可能含PFAS的油品存储与炼化企业场地必须披露PFAS材料的原料、加工、排放情况.美国科罗拉多州条例HB22-1345^[44]规定2024年起石油和石油天然气产品、泡沫灭火剂中禁止添加PFAS.美国众议院在2024年提出H.R.8074号法案,即《2024年永久化学品监管和问责法案》(FCRAA),拟在10年内逐步淘汰PFAS所有非必要用途.其规定允许个人向美国环保局提交申请,指定PFAS的用途为非必要用途或必要用途.申请者负有举证责任.

总体来看,欧美国家对PFAS的管理日趋严格,对石油化工过程及产品的限制也逐步提上议程,亟须跟踪相关政策进展,同时加强替代产品研发,以满足更严格的PFAS管理要求,为化工行业绿色发展提供技术

支撑,保障未来石油天然气产品出口的合法合规.

3.2 国内PFAS管控政策

2009年5月,《关于持久性有机污染物(POPs)的斯德哥尔摩公约》缔约方大会第四次会议通过修正案,将包括PFOS在内的9种新POPs增列入公约受控清单. 2013年8月30日,全国人大常委会审议批准了该修正案;2014年3月26日正式在我国生效,包括6种“特定豁免用途”和7种“可接受用途”,其中化学采油的生产和使用是特定豁免用途之一. 2019年3月,生态环境部等11部委联合发布了关于禁止生产、流通、使用和进出口林丹等持久性有机污染物的公告. 公告要求自2019年3月26日起,禁止PFOS除可接受用途外的生产、流通、使用和进出口. 按照公告要求,2019年3月26日之后PFOS将不能再继续用于化学采油生产和使用的用途. 2023年3月开始施行的《重点管控新污染物清单》中,受禁限的PFAS包括PFOS、PFOA和PFHxS三类化合物.

2022年5月,国务院办公厅印发《新污染物治理行动方案》(简称《行动方案》),围绕新污染物提出了管控目标和行动举措.《行动方案》提出采取“筛、评、控”和“禁、减、治”的总体工作思路,开展环境风险筛查评估,动态发布重点管控新污染物清单,采取禁止、限制、限排等环境风险管控措施,对新污染物实施源头管控、过程控制和末端综合治理. 2024年10月,天津市启动了国家首批新污染物治理试点“石化行业新污染物全生命周期分级管控试点项目”,针对新污染物的监测、排放、管理等全生命周期中的治理短板与技术难点提出了解决方法,项目预期为全国石化行业新污染物治理提供一批可借鉴、可复制、可推广的环境管理模式和创新技术.

4 PFAS风险评估与处置技术研究进展

4.1 PFAS风险评估方法

传统毒理学研究方法依赖动物实验,其成本高、

耗时久,且对动物造成极大伤害. 美国及欧盟正在积极推行非动物方法的毒理研究,并通过ToxCast数据库及REACH法规等推动新路线方法^[45]在毒性研究的应用,即通过定量构效关系(quantitative structure-activity relationship, QSAR)预测化学品的潜在毒性,结合环境浓度等因素筛选优先控制化学品,进而利用人体细胞或细胞系进行体外毒性测试^[46];建立剂量-反应模型协助确定影响途径的因素;构建体外到体内外推(*in vitro* to *in vivo* extrapolation, IVIVE)模型用于推导体内暴露实验情况等.

4.1.1 PFAS健康风险评估方法 危害指数(hazard index, HI)是单一污染物危害商(hazard quotient, HQ)^[47]的累加值, HQ可通过平均日剂量(average daily dose, ADD)和慢性参考剂量(reference dose, RfD)使用如下公式计算.

ADD = (C × IR × EF × ED) / (BW × AT)

HQ = ADD / RfD

HI = ∑ HQ_i

式中, C为PFAS浓度, IR为摄入量, EF为暴露频率, ED为暴露周期, BW为体重, AT为平均暴露时间. Ludwicki等使用HQ对欧洲人群血清中PFOA和PFOS进行了风险评估,发现格陵兰岛男性血清样品中PFOS浓度具有一定的健康风险^[47].

PFAS的健康风险也可通过每日预估摄入量(estimated daily intake, EDI)与各国给出的PFAS健康指导值(表2)比较进行评估.

EDI = C × IR × Fa / BW

式中, Fa为经口摄入吸收效率因子. Dong等对氟化工园区附近居民全氟烷基醚羧酸的EDI进行了评估,发现全氟-2-甲氧基乙酸的EDI为114 ng kg⁻¹ d⁻¹,是摄入最多的PFAS单体结构,并指出80%的全氟-2-甲氧基乙酸经由谷物类食品的摄入^[48].

近年研究^[51]指出相对效能因子法在PFAS混合污染风险评估中具有重要的作用,其计算公式如下.

表2 欧美国家PFAS健康指导值

Table 2 PFAS health-based reference values in the U.S. and European countries

样品种类 Sample type	PFAS健康指导值 PFAS health-based reference values (w/ng kg ⁻¹ d ⁻¹)		
	美国环保局 U.S. Environmental Protection Agency ^[49]	丹麦环保局 Danish Environmental Protection Agency ^[50]	欧洲食品安全局 European Food Safety Authority ^[50]
PFOA	20	100	N.A.
PFOS	20	30	N.A.
PFBA	N.A.	N.A.	N.A.
PFOA + PFOS + PFNA + PFHxS	N.A.	N.A.	8

PFOA: 全氟辛酸; PFOS: 全氟辛烷磺酸; PFBA: 全氟丁酸; PFNA: 全氟壬酸; PFHxS: 全氟己磺酸. N.A.: 未提及.
PFOA: Perfluorooctanoic acid; PFOS: Perfluorooctane sulphonate; PFBA: Perfluorobutanoic acid; PFNA: Perfluorononanoic acid; PFHxS: Perfluorohexanesulfonic acid. N.A.: Not available.

$$RPF_i = \text{POD} / \text{POD}_i$$

式中, POD 为指示化合物或目标化合物 i 的毒性分离点, RPF 则为目标化合物 i 相对于指示化合物的效能因子。其中 POD 可选择未观察到有害作用的最大剂量 (no observed adverse effect level, NOAEL) 或基准剂量 (benchmark dose, BMD)。荷兰国家公共卫生及环境研究院Zeilmaker等在2018年提出对多种未知风险的PFAS混合物应使用 RPF 方法进行风险评估^[52]。

尽管目前有多种方法对PFAS的健康风险进行评估, 但仍缺乏受到国际广泛认可的评估方案, 开发精准、科学的评估方法是目前PFAS研究领域的重要议题。

4.1.2 PFAS生态风险评估方法 风险商 (risk quotient, RQ) 被广泛应用在PFAS生态风险评估领域^[53-56], RQ 可通过如下公式计算。

$$\text{RQ} = \text{MEC} / \text{PNEC}$$

$$\text{PNEC} = \text{LC}_{50} (\text{EC}_{50}) / \text{AF}$$

式中, MEC 为受检物质在样品中的浓度, PNEC (predicted no-effect concentrations) 为该物质的预测无效应浓度。 PNEC 可根据慢性毒性数据 (半数致死浓度 LC_{50} 、半数效应浓度 EC_{50} 等) 和评估因素 (AF) 或 AQUATOX ERA ^[57]等模型进行计算得出。Zeng等使用 RQ 方法揭示了珠江流域地下水PFAS的人体健康风险, 研究结果指出在所有检测到的PFAS中, 氟化工排放的 PFOA 具有较高的健康风险^[56]。此外, 通过实验或模拟方法获得的持久性与生物累积性数据也是评估PFAS生态风险的重要指标^[58]。

近年来, 研究人员通过效应导向分析 (effect-directed analysis, EDA) ^[59]将生物效应评价与化学分析相结合实现对环境中毒害物质的高效识别, 将在新污染风险评估领域发挥重要作用。

目前对石化行业影响区域PFAS的分析检测研究尚处于起步阶段, 仅有少数研究系统地检测分析了油田及炼厂周边环境PFAS的赋存^[30-35], 而针对其生态健康风险评估的研究仍存在显著缺口, 亟待对具有高生态健康风险的PFAS进行识别, 为石化行业PFAS风险管控及绿色替代提供科学依据。

4.2 PFAS处置技术研究进展

4.2.1 物理处理 物理处理是目前对PFAS处理最经济实用的技术方法^[60], 主要通过 GAC 吸附、 RO 膜分离等方法对各类介质中的PFAS进行去除。但传统的 GAC 处理方法对短链PFAS的吸附效果欠佳^[61], 需要通过材料改性等方式进一步加强对短链PFAS的选择性吸附。 RO 对短链PFAS的去除效果优于 GAC ^[62], 但会产生PFAS浓缩废水, 需要进一步处理。Glover等比较了臭氧-生物活性炭-粒状活性炭工艺及 RO-UV 高

级氧化工艺对PFAS的处理效果, 发现 RO-UV 高级氧化工艺将全氟烷基酸及其前体物质去除到仪器检测限以下浓度, 但在臭氧-生物活性炭-粒状活性炭工艺出水中检测到了多种短链PFAS ^[63]。此外金属有机框架等材料的兴起也为PFAS处理提供了新的选择^[64], 但其大规模应用的经济及技术可行性有待进一步研究。

美国加州的约巴林达水管理局 (Yorba Linda Water District, YLWD) 发现该地区的10座地下水水井PFAS浓度均超出了加州的地方标准 (PFOA 10 ng/L, PFOS 40 ng/L, PFBS 5 000 ng/L), 经比较选择离子交换树脂作为技术方案, 投资2 700万美元建成全美最大的PFAS水处理系统, 最大日处理能力为9.5万 m^3 , 其所在的Orange County计划在未来两年设计建造34座处理设施用于PFAS处理。

尽管物理吸附技术在成本及操作难度等方面具有优势, 但PFAS未在这一处理过程中被降解矿化, 因而需考虑对解吸后的PFAS浓缩液的处理, 或与其他处理技术耦合实现吸附与降解的同步实现^[65]。使用物理吸附方法对石化污水进行处置时, 首先应精准解析PFAS在进水中的赋存状态, 明确其是否在进水的颗粒中存在显著的吸附后选择合适的处置方法。石化污水复杂的基质如溶解性有机物、油类等可能与PFAS竞争吸附位点, 降低PFAS的去除率。此外, 普通吸附材料对短链PFAS的吸附能力较弱, 需要通过改性、新材料开发等方式实现PFAS的全谱去除。

4.2.2 化学处理 PFAS的化学降解原理主要分为化学氧化及化学还原。化学氧化处理方法主要通过羟基自由基和硫酸根自由基等具有强氧化性的活性物质氧化降解PFAS, 此外电化学阳极氧化也可对PFAS进行有效降解^[66]。Mitchell等研究发现仅有羟基自由基本身无法降解 PFOA , 但能促进氟调聚醇和全氟辛基磺酰胺 FTOH 、 FOSA 等前体物质向 PFOA 及 PFOS 转化^[67]。硫酸根自由基对PFAS具有更强的降解能力。Lee等利用微波水热法活化过硫酸盐产生的硫酸根自由基, 在60 °C的环境中反应8 h后, 实现对253.8 $\mu\text{mol/L}$ PFOA 的完全降解^[68]。Bruton等利用地热活化过硫酸盐原位处理地下水中的PFAS, 反应1 h后环境中的PFAS全部转化为了短链全氟羧酸, 其中 PFPeA 、 PFHxA 和 PFHpA 反应至4 h后全部降解, 剩余少量 PFBA 作为最终产物^[69], 为PFAS污染场地原位修复提供了新的思路。尽管化学氧化处理能实现对多种PFAS的降解矿化, 但其能耗及成本较高, 对复杂基质中PFAS处置的选择性较弱, 降解后产生难以进一步降解的短链PFAS, 具有二次污染风险, 需对其技术进行进一步优化以实现大规模应用。

PFAS的还原降解主要通过水合电子、零价铁等实现。水合电子具有高还原电位, 由 UV 辐照等方式产

生的水合电子在厌氧条件下通过氢/氟交换与脱羧水解等反应^[70]实现对PFAS的矿化降解, 氟调聚羧酸与全氟磺酸的还原降解速率及降解率与其全氟链长具有强相关性, 而不同链长的全氟羧酸则显现出相似的降解速率及降解率. 高浓度的水合电子源物质、厌氧氛围、较强的碱性环境及长时间的UV光照等条件限制了化学还原在PFAS降解领域的实际应用. Tian等利用UV/3-吡啶乙酸(3-IAA)/十六烷基三甲基溴化铵改性的蒙脱石体系成功实现了对PFAS的先吸附后降解, 3-IAA和PFOA被同时吸附到蒙脱石的黏土有机层间, 从而有效保护UV激发3-IAA产生的水合电子不被氧气和质子猝灭, 反应5 h可实现对PFOA的完全降解, 反应10 h可实现对PFOA的脱氟率超过90%^[71]. Chen等开发了一种吡啶/PFAS的二元反应体系, 成功实现了在环境状态下对PFOA的高效降解脱氟^[72], 为PFAS降解反应体系的设计提供了新的思路.

总体看来, 化学还原方法能实现对多种PFAS的矿化处理, 降解效率较高, 但目前技术研发仍在实验室阶段, 对具有复杂基质的石化污水等处理效果有待验证, 且其化学品的用量较高, 设备及反应环境要求较高, 在石化企业的实际应用需考虑工艺的安全性等因素, 需对技术持续优化与发展, 降低能耗、提高选择性以适应工业应用的要求. 此外, 对降解产生的氟离子应同步考虑其去除.

4.2.3 生物处理 生物处理因其低成本、设备要求少、操作简单、环境扰动小等特点而在污水处理及场地修复等领域具有广泛的应用, 然而传统微生物技术对PFAS降解效果较差^[73], 需要筛选改造获得PFAS高效降解菌种用于生物处理工艺, 或与物理化学处理耦合^[74]以实现PFAS的完全矿化. 好氧体系和厌氧体系下PFAS的微生物降解具有显著差异^[75], 因而在处理工艺设计上应充分考虑其降解路径及产物的异同. 好氧条件下, 微生物对少数多氟结构具有降解效果, 如三氟丙酸、2-(三氟甲基)丙烯酸等短链多氟羧酸可被活性污泥降解脱氟超80%^[74, 76], 但难以对全氟结构进行降解脱氟, 对长链多氟结构的降解脱氟也较低. 氟调聚醇、全氟辛基磺酰胺等前体结构在好氧微生物作用下转化成PFOA、PFOS及更短链的全氟羧酸与磺酸, 难以被进一步降解^[77-78]. 厌氧条件下, 微生物通过还原脱氟等机理可对全氟化合物进行降解, 但反应速率较慢^[73]. Yu等研究发现通过还原脱氟机理, *Acetobacterium* spp.可对多种不饱和PFAS双键上的氟原子进行脱除^[79]. Jin等研究发现厌氧条件下活性污泥可通过水解脱氟反应引发的脱氟反应对氯代PFAS进行降解, 30 d内对3,5,7,8-四氯全氟辛酸可实现超过70%的降解脱氟^[80]. Li等开发的生物仿生多功能木质纤维素纳米框架在吸附PFAS的同时能为真菌

*Irpex lacteus*提供底物对PFAS进行原位修复, 实现对PFAS的脱毒处理^[81].

PFAS生物处理的开发与设计有赖于PFAS高效降解菌的筛选与改造, 但目前仍缺乏具有广谱降解能力和深度脱氟能力的菌种^[73], 对微生物脱氟在分子水平的认识也处在起步阶段, 应持续地推进PFAS生物降解机理及构效关系研究, 为生物处理技术的设计及应用提供理论基础. 鉴于微生物在不同氧气条件下对PFAS的降解机理不同, 好氧、厌氧串联工艺可能具备对特定PFAS深度降解的潜力. 随着微生物技术的发展, 未来应考虑微生物对石化污染物复杂基质中有毒有害物质的耐受能力, 挖掘筛选具有对石化典型有机污染物及PFAS协同降解能力的菌种及菌群, 与功能材料及其他工艺耦合, 扩展微生物技术在石化行业PFAS处理中的应用.

5 研究挑战与未来展望

5.1 监测识别技术

对PFAS的检测需要对样品进行萃取、富集、净化等前处理, 再使用液相质谱联用(LCMS)检测^[82-83], 现有样品前处理技术开发主要针对水、土、生物等环境样本, 石油化工过程使用的助剂及三废等一般含有复杂的有机组分, 这些复杂的基质将显著增加样品预处理的难度与成本, 需要针对性地研究开发前处理材料技术及检测方法. 对石化行业使用产生的PFAS, 目前仍缺乏高精度、低成本的检测方法, 对其中的新型PFAS缺乏非靶向分析识别方法的标准.

通过识别《重点管控新污染物清单》涉及的PFAS, 石化行业可以摸清工艺流程及产品中的PFAS赋存, 为企业规避违法违规风险. 通过非靶向分析方法, 识别石化助剂、原料中的PFAS, 并对受石化生产活动影响的环境样品进行PFAS识别, 为石化行业PFAS的生态健康风险评估及优控化学品筛选提供数据基础.

5.2 PFAS风险评估

随着PFOS被禁用, 多种新型PFAS已被应用到石油化工生产中并在地表水、土壤等环境样品中有显著检出, 然而这些新型PFAS的持久性、生物累积性及毒性并不明晰, 目前国内外缺乏对石化行业相关的PFAS风险评估研究, 亟待对其生态健康风险进行评估, 对识别出具有高风险的PFAS进行优先管控及绿色替代, 对具有低生态风险的PFAS积极推动其使用豁免, 助力石化行业新污染物源头管控.

石化行业应推动各类助剂、外排三废中的PFAS数据库建设, 通过高通量实验研究及计算模拟(构效关系模型、生理药代动力学等)发展与完善风险评估方法^[84], 为优先管控PFAS的识别提供技术支撑. 机器

学习方法^[85]可通过分析大量的化学物质毒性数据,建立预测模型,用于评估PFAS的毒性,通过整合化学结构、生物测试等结果,提高风险评估的准确性和可靠性。

5.3 PFAS替代品筛选及开发

对难降解、易生物累积、毒性高的高风险PFAS需对其替代品进行筛选与设计,在满足生产工业要求的同时,从源头降低其生态健康风险。现有过万种PFAS的降解性、生物累积性及毒性难以通过逐一测试的方法进行研究,应考虑开发高通量研究及计算模拟方法,对低毒、生物累积少、易降解的结构进行筛选与设计。而相关模拟计算方法的开发及应用有赖于对PFAS物化属性、降解性、生物累积性及毒性等属性的构效关系的理解,应针对石化行业常用PFAS进行系统研究。此外,替代品的研发应考虑制造成本并符合应用场景所需求的物化属性,需经过审慎评估与研究后对现有高风险PFAS进行替代。

最新研究发现可通过深度学习和生成模型筛选、设计潜在的环境友好型PFAS^[86],随着PFAS相关研究数据的积累,人工智能将通过新的研究范式推动环保型PFAS分子的筛选与开发,为PFAS绿色替代提供技术支撑。替代品在应用前也应进行全面、审慎的生态健康风险评估,避免引入新的高风险污染物。

5.4 处置技术开发

石化行业PFAS处置及修复技术研究的挑战在于对PFAS及石化典型污染物的协同处置,石油烃等污染物的赋存增加了PFAS处理的难度,在实际处置技术设计时应针对处理对象的基质组分,考虑不同种类

污染物的有序去除或同步去除。对受PFAS污染的污水、固废等应考虑在现有处置工艺上的改进,减少新建处理单元,特别是高能耗或大量使用药剂的工艺单元,降低PFAS处置的成本。

对识别出正在使用的PFAS,应对PFAS在工业全过程中的排放源与归趋进行全面识别,一方面在排放源对其进行物理化学处理以控制其排放,另一方面布局绿色替代品筛选与研发,从源头实现其污染管控。目前单一技术难以实现对复杂PFAS混合污染的全面降解,应关注物理、化学及生物方法有机耦合的工艺研发与设计,实现对PFAS全光谱的高效降解。此外,机器学习技术的兴起也为PFAS处置技术的开发提供了新的研究与设计方法^[87]。对历史上使用PFOS等PFAS造成的存量污染,针对其浓度低、分布广等特点,亟待开发吸附、功能材料药剂催化降解、微生物降解等原位修复技术,对土壤地下水中的PFAS污染治理开展前瞻性的技术布局。

5.5 PFAS管控

石化行业应及时追踪国内外对三废排放中PFAS禁限的规定,了解相关国家和地区对石化产品中PFAS的要求,对具有高生态健康风险的PFAS进行禁限及替代,推动企业落实新污染物治理主体责任,促进石化行业的绿色高质量发展。石化行业研究机构应积极布局PFAS的风险评估及替代品研究,前瞻性布局环境修复及处理技术的研发,主动参与国家关于PFAS管控的政策讨论和标准制定,对低风险PFAS的使用申请相关豁免,确保在能源保障、行业发展和环境保护之间取得平衡,为美丽中国建设贡献力量。

参考文献 [References]

- 1 史亚利,潘媛媛,王杰明,蔡亚岐.全氟化合物的环境问题[J].化学进展,2009,21(Z1):369-376 [Shi YL, Pan YY, Wang JM, Cai YQ. Perfluorinated chemicals related environmental problems [J]. *Prog Chem*, 2009, 21(Z1): 369-376]
- 2 Wang ZY, Buser AM, Cousins IT, Demattio S, Drost W, Johansson O, Ohno K, Patlewicz G, Richard AM, Walker GW, White GS, Leinälä E. A new OECD definition for per- and polyfluoroalkyl substances [J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(23): 15575-15578
- 3 Kemi S. Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives [R]. Sweden: Swedish Chemicals Agency Stockholm, 2015
- 4 Wang ZY, Dewitt JC, Higgins CP, Cousins IT. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(5): 2508-2518
- 5 Evich MG, Davis MJ, Mccord JP, Acrey B, Awkerman JA, Knappe DR, Lindstrom AB, Speth TF, Tebestevens C, Strynar MJ. Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment [J]. *Science*, 2022, 375(6580): eabg9065
- 6 史鸿鑫,赵丽君,项菊萍,高立定,沈海民.氟表面活性剂在油田领域的应用[J].精细化工,2009,26(4):331-335 [Shi HX, Zhao LJ, Xiang JP, Gao LD, Shen HM. Application of fluorinated surfactants in oil field [J]. *Fine Chem*, 2009, 26(4): 331-335]
- 7 Hussain SMS, Adewunmi AA, Mahboob A, Murtaza M, Zhou XM, Kamal MS. Fluorinated surfactants: a review on recent progress on synthesis and oilfield applications [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2022, 303: 102634
- 8 牟建海,姜标,解德良.氟表面活性剂在石油和消防领域的应用[J].化工科技市场,2003(2):5-9 [Mu JH, Jiang

- B, Xie DL. Applications of the fluorosurfactants in the petroleum and fire-protection fields [J]. *Chem Technol Mark*, 2003 (2): 5-9]
- 9 Murphy PM, Hewat T. Fluorosurfactants in enhanced oil recovery [J]. *Open Pet Eng J*, 2008, 1 (1): 58-61
- 10 杨云慧, 张博翔, 田明明, 徐丹. PFOS及其新型替代物OBS的生态毒理研究进展[J]. 生态毒理学报, 2023, 18 (6): 39-50 [Yang YH, Zhang BX, Tian MM, Xu D. Research progress in ecotoxicology of PFOS and its novel alternative OBS [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2023, 18 (6): 39-50]
- 11 邓红霞, 郑冬芳, 徐娇, 吴克安, 张建君. PFOS相关法规及其替代品研究进展[J]. 浙江化工, 2021, 52 (7): 1-5 [Deng HX, Zheng DF, Xu J, Wu KA, Zhang JJ. Research progress on relevant laws and regulations of PFOS and its substitutes [J]. *Zhejiang Chem Ind*, 2021, 52 (7): 1-5]
- 12 李秋爽. 我国PFOS类国际环境公约履约对策研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2015 [Li QS. Research on China's countermeasures for the implementation of international environmental conventions on PFOS [D]. Beijing: Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, 2015]
- 13 Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for perfluoroalkyls [R]. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (US), 2021
- 14 Ng C, Cousins IT, Dewitt JC, Glüge J, Goldenman G, Herzke D, Lohmann R, Miller M, Patton S, Scheringer M, Trier X, Wang Z. Addressing urgent questions for PFAS in the 21st century [J]. *Environ Sci Technol*, 2021, 55 (19): 12755-12765
- 15 冯玉军, 陈权生. 表面活性剂在油气开采和集输中的应用及前景[J]. 日用化学品科学, 2007 (5): 23-26 [Feng YJ, Chen QS. Applications and prospect of fluorocarbon surfactants in oil production and transportation [J]. *Deterg Cosmet*, 2007 (5): 23-26]
- 16 赵福麟. 表面活性剂在油田中的应用[J]. 日用化学品科学, 1999 (S1): 10-13 [Zhao FL. Applications of surfactant in oil field [J]. *Deterg Cosmet*, 1999 (S1): 10-13]
- 17 孙铭勤, 张贵才, 葛际江, 铁磊磊. 高温酸化助排剂HC2-1的研究[J]. 油气地质与采收率, 2006 (2): 93-96 [Sun MQ, Zhang GC, Ge JJ, Tie LL. Research on high temperature acidizing cleanup additive HC2-1 [J]. *Pet Geol Recovery Effic*, 2006 (2): 93-96]
- 18 刘善祥. 含氟表面活性剂的合成、评价和应用[J]. 科技信息, 2007 (28): 30 [Liu SX. Synthesis, evaluation, and application of fluorinated surfactants [J]. *Sci Technol Inform*, 2007 (28): 30]
- 19 Horwitt D. Fracking with "forever chemicals" in Texas [R]. Washington, DC: Physicians for Social Responsibility, 2023
- 20 Hua XY, Rosen MJ. Dynamic surface tension of aqueous surfactant solutions: 3. some effects of molecular structure and environment [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1991, 141 (1): 180-190
- 21 郭辉, 宋君妍, 朱丽娜, 谷小东, 范君. 氟碳油溶性破乳剂的研究与应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2002 (2): 28-30 [Guo H, Song JY, Zhu LN, Gu XD, Fan J. Research and application of fluorocarbon oil-soluble demulsifiers [J]. *Chem Propell Polym Mater*, 2002 (2): 28-30]
- 22 王大喜, 杜永顺, 陈秋芬. 全氟聚醚酰胺磺酸钠稠油降粘剂的合成和表面活性[J]. 石油学报, 2004 (4): 56-60 [Wang DX, Du YS, Chen QF. Synthesis and surface activity of perfluoropolyether-sulfonate viscosity reudcer [J]. *Acta Pet Sin*, 2004 (4): 56-60]
- 23 Karydas A. Use of organic fluorochemical compounds with oleophobic and hydrophobic groups in asphaltenic crude oils as viscosity reducing agents: U.S., 4769160 [P]. 1988-09-06
- 24 费逸伟, 杜占和, 于贤福, 朱焕勤. 氟表面活性剂及其在石油工业中的应用[J]. 精细石油化工, 2000 (1): 44-48 [Fei YW, Du ZH, Yu XF, Zhu HQ. Fluorinated surfactant and its applications in petroleum indstury [J]. *Spec Pet*, 2000 (1): 44-48]
- 25 Zhang L, Liu JG, Hu JX, Liu C, Guo WG, Wang Q, Wang H. The inventory of sources, environmental releases and risk assessment for perfluorooctane sulfonate in China [J]. *Environ Pollut*, 2011, 165: 193-198
- 26 程静, 梁光愉, 冯雯凤, 周珍, 王玲, 梁勇. 水环境中短链全氟及多氟烷基化合物污染水平及其处理技术研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43 (12): 4022-4043 [Chen J, Liang GY, Feng WF, Zhou Z, Wang L, Liang Y. Advances in pollution levels and treatment technologies of short chainper- and polyfluoroalkyl substances in aquatic environment [J]. *Environ Chem*, 2024, 43 (12): 4022-4043]
- 27 郝晓地, 邸文馨, 朱洋墨, 吴远远. 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 XD, Di WX, Zhu YM, Wu YY. Source, transformation and removal of PFAS in wastewater treatment plants [J]. *Acta Sci Circumst*, 2023, 43 (10): 1-14]
- 28 Liang Z, Lu YL, Cao ZW, Huang XY, Lei HJ, Li JL, Wu ZY, An XP, Wang P. Co-emissions of fluoride ion, fluorinated greenhouse gases, and per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from different fluorochemical production processes [J]. *Environ Pollut*, 2024, 360: 124609
- 29 Feng XM, Yi SJ, Shan GQ, Chen X, Yang Y, Yang LP, Jia YB, Zhu YM, Zhu LY. Occurrence of perfluoroalkyl substances in the environment compartments near a mega fluorochemical industry: implication of specific behaviors and emission estimation [J]. *J Hazard Mater*, 2023, 445: 130473
- 30 Xu L, Shi YL, Li CX, Song XW, Qin ZF, Cao D, Cai YQ.

- Discovery of a novel polyfluoroalkyl benzenesulfonic acid around oilfields in northern China [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, **51** (24): 14173-14181
- 31 Meng Y, Yao YM, Chen H, Li Q, Sun HW. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Dagang oilfield: multimedia distribution and contributions of unknown precursors [J]. *J Hazard Mater*, 2021, **412**: 125177
- 32 Yao YM, Meng Y, Chen H, Zhu LY, Sun HW. Non-target discovery of emerging PFAS homologues in Dagang oilfield: multimedia distribution and profiles in crude oil [J]. *J Hazard Mater*, 2022, **437**: 129300
- 33 Lu YT, Gao JF, Nguyen HT, Vijayarathay S, Du P, Li XQ, Yao H, Mueller JF, Thai PK. Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater of major cities across China in 2014 and 2016 [J]. *Chemosphere*, 2021, **279**: 130590
- 34 Zhao MS, Yao YM, Dong XY, Baqar M, Fang B, Chen H, Sun HW. Nontarget identification of novel per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soils from an oil refinery in southwestern China: a combined approach with top assay [J]. *Environ Sci Technol*, 2023, **57** (48): 20194-20205
- 35 雷啟焘. 石油化工园区全氟和多氟化合物的污染特征及人体暴露[D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2023 [Lei QT. Pollution characteristics and human exposure of perfluorinated and polyfluorinated compounds in petrochemical industrial parks [D]. Beijing: Chinese Research Academy of Environmental Sciences, 2023]
- 36 Reinikainen J, Perkola N, Äystö L, Sorvari J. The occurrence, distribution, and risks of PFAS at AFFF-impacted sites in Finland [J]. *Sci Total Environ*, 2022, **829**: 154237
- 37 Westwater Hydrology LLC. Surface water PFAS evaluation [R]. Commerce, Colorado: Earthjustice, 2022
- 38 Alaska Department of Environmental Conservation. Fact sheet november 2019: PFAS study in north pole area water [R]. Juneau, Alaska: Alaska Department of Environmental Conservation, 2019
- 39 Michigan PFAS Action Response Team. PFAS sites and areas of interest-marathon petroleum company (Detroit, Wayne County [R]. Detroit, Michigan: Michigan PFAS Action Response Team, 2022
- 40 Sanborn, Head & Associates, Inc. Memorandum for 2022 soil sampling event at the former Philadelphia Refinery site [R]. Philadelphia, Pennsylvania: Sanborn, Head & Associates, Inc., 2022
- 41 European Chemicals Agency. ECHA receives PFASs restriction proposal from five national authorities [EB/OL]. Helsinki: European Chemicals Agency, 2023. <https://echa.europa.eu/-/echa-receives-pfass-restriction-proposal-from-five-national-authorities>
- 42 California State. California Code, Water Code - WAT § 13267 [EB/OL]. Sacramento, California: California State, 2023. <https://codes.findlaw.com/ca/water-code/wat-sect-13267/>
- 43 California State. California Code, Water Code - WAT § 13383 [EB/OL]. Sacramento, California: California State, 2023. <https://codes.findlaw.com/ca/water-code/wat-sect-13383/>
- 44 Colorado State. House Bill 22-1345 [EB/OL]. Denver, Colorado: Colorado State, 2022. https://www.leg.colorado.gov/sites/default/files/2022a_1345_signed.pdf
- 45 郭青榕, 王建设. 新路线方法在全氟和多氟烷基类化合物(PFAS)研究中的应用[J]. 生态毒理学报, 2024, **19** (3): 49-60 [Guo QR, Wang JS. Application of new approach methodologies in per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. *Asian J Ecotoxicol*, 2024, **19** (3): 49-60]
- 46 Zhao Y, Xia YT, Yu YD, Liang GZ. QSAR in natural non-peptidic food-related compounds: current status and future perspective [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2023, **140**: 104165
- 47 Ludwicki JK, Góralczyk K, Struciński P, Wojtyniak B, Rabczenko D, Toft G, Lindh CH, Jönsson BA, Lenters V, Heederik D. Hazard quotient profiles used as a risk assessment tool for PFOS and PFOA serum levels in three distinctive European populations [J]. *Environ Int*, 2015, **74**: 112-118
- 48 Dong FF, Pan YT, Zhang J, Hu JL, Luo Y, Tang JH, Dai JY, Sheng N. Comprehensive assessment of exposure pathways for perfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs) in residents near a fluorochemical industrial park: the unanticipated role of cereal consumption [J]. *Environ Sci Technol*, 2023, **57** (48): 19442-19452
- 49 USEPA. Technical fact sheet-perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) [R]. Washington, DC: USEPA, 2017
- 50 Larsen P, Giovalle E. Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA: evaluation of health hazards and proposal of a health based quality criterion for drinking water, soil and ground water [R]. Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency, 2015
- 51 Bil W, Zeilmaker M, Fragki S, Lijzen J, Verbruggen E, Bokkers B. Risk assessment of per-and polyfluoroalkyl substance mixtures: a relative potency factor approach [J]. *Environ Toxicol Chem*, 2021, **40** (3): 859-870
- 52 Zeilmaker M, Fragki S, Verbruggen E, Bokkers B, Lijzen J. Mixture exposure to PFAS: a relative potency factor approach [R]. Bilthoven: Dutch National Institute for Public Health and the Environment, 2018
- 53 熊杰, 史箴, 程欢, 王若男, 向秋实. 长江上游地区地表水中全氟化合物分布特征、来源辨析及风险评价: 以岷江为例[C]//中国环境科学学会, 中国环境监测总站. 第三届环境监测与预警技术大会论文集. 重庆:

- 中国环境科学学会, 中国环境监测总站, 2023: 267-280 [Xiong J, Shi Z, Cheng H, Wang RN, Xiang Q. Distribution characteristics, source identification, and risk assessment of perfluorinated compounds in surface water of the upper Yangtze River region: a case study of the minjiang river [C]//Chinese Society For Environmental Sciences, China National Environmental Monitoring Center. Proceedings of the 3rd Conference on Environmental Monitoring and Early Warning Technology. Chongqing: Chinese Society For Environmental Sciences, China National Environmental Monitoring Center, 2023: 267-280]
- 54 Thomaidi V, Tsahouridou A, Matsoukas C, Stasinakis A, Petreas M, Kalantzi O. Risk assessment of PFASs in drinking water using a probabilistic risk quotient methodology [J]. *Sci Total Environ*, 2020, **712**: 136485
 - 55 Meng LY, Song BY, Zhong HF, Ma XD, Wang YJ, Ma DH, Lu Y, Gao W, Wang YW, Jiang GB. Legacy and emerging per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Bohai Sea and its inflow rivers [J]. *Environ Int*, 2021, **156**: 106735
 - 56 Zeng JW, Liu K, Liu X, Tang ZE, Wang XJ, Fu RC, Lin XJ, Liu N, Qiu JR. Driving factor, source identification, and health risk of PFAS contamination in groundwater based on the self-organizing map [J]. *Water Res*, 2024, **267**: 122458
 - 57 Gredelj A, Barausse A, Grechi L, Palmeri L. Deriving predicted no-effect concentrations (PNECs) for emerging contaminants in the river Po, Italy, using three approaches: assessment factor, species sensitivity distribution and AQUATOX ecosystem modelling [J]. *Environ Inter*, 2018, **119**: 66-78
 - 58 Teunen L, Bervoets L, Belpaire C, De JM, Groffen T. PFAS accumulation in indigenous and translocated aquatic organisms from Belgium, with translation to human and ecological health risk [J]. *Environ Sci Europe*, 2021, **33**: 1-19
 - 59 Liu JF, Xiang TT, Song XC, Zhang SQ, Wu Q, Gao J, Lv ML, Shi CZ, Yang XX, Liu YN, Fu JJ, Shi W, Fang ML, Qu GB, Yu HX, Jiang GB. High-efficiency effect-directed analysis leveraging five high level advancements: a critical review [J]. *Environ Sci Technol*, 2024, **58** (23): 9925-9944
 - 60 Deng SB, Nie Y, Du ZW, Huang Q, Meng PP, Wang B, Huang J, Yu G. Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon [J]. *J Hazard Mater*, 2015, **282**: 150-157
 - 61 Zhang Y, Thomas A, Apul O, Venkatesan AK. Coexisting ions and long-chain per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) inhibit the adsorption of short-chain PFAS by granular activated carbon [J]. *J Hazard Mater*, 2023, **460**: 132378
 - 62 Lee T, Speth TF, Nadagouda MN. High-pressure membrane filtration processes for separation of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. *Chem Eng J*, 2022, **431**: 134023
 - 63 Glover CM, Quiñones O, Dickenson ERV. Removal of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in potable reuse systems [J]. *Water Res*, 2018, **144**: 454-461
 - 64 Pauletto PS, Bandosz TJ. Activated carbon versus metal-organic frameworks: a review of their PFAS adsorption performance [J]. *J Hazard Mater*, 2022, **425**: 127810
 - 65 Sonmez BB, Zhang Y, Reuther JF, Saleh NB, Venkatesan AK, Apul OG. Thermal regeneration of spent granular activated carbon presents an opportunity to break the forever PFAS cycle [J]. *Environ Sci Technol*, 2021, **55** (9): 5608-5619
 - 66 滕影, 王雯冉, 黄柳青, 张浴瞳, 王新皓, 徐翊宸, 谷成, 陈张浩. 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 Y, Wang WR, Huang LQ, Zhang YT, Wang XH, Xu YC, Gu C, Chen ZH. Research progress on removal technologies of perfluoroalkyl substances [J]. *Environ Chem*, 2023, **42** (7): 2210-2227]
 - 67 Mitchell SM, Ahmad M, Teel AL, Watts RJ. Degradation of perfluorooctanoic acid by reactive species generated through catalyzed H₂O₂ propagation reactions [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2014, **1** (1): 117-121
 - 68 Lee YC, Lo SL, Chiueh PT, Chang DG. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate [J]. *Water Res*, 2009, **43** (11): 2811-2816
 - 69 Bruton TA, Sedlak DL. Treatment of aqueous film-forming foam by heat-activated persulfate under conditions representative of in situ chemical oxidation [J]. *Environ Sci Technol*, 2017, **51** (23): 13878-13885
 - 70 Bentel MJ, Yu YY, Xu LH, Li Z, Wong BM, Men YY, Liu JY. Defluorination of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) with hydrated electrons: structural dependence and implications to PFAS remediation and management [J]. *Environ Sci Technol*, 2019, **53** (7): 3718-3728
 - 71 Tian HT, Gao J, Li H, Boyd SA, Gu C. Complete defluorination of perfluorinated compounds by hydrated electrons generated from 3-indole-acetic-acid in organomodified montmorillonite [J]. *Sci Rep*, 2016, **6** (1): 32949
 - 72 Chen ZH, Teng Y, Mi N, Jin X, Yang DS, Wang C, Wu B, Ren HQ, Zeng GX, Gu C. Highly efficient hydrated electron utilization and reductive destruction of perfluoroalkyl substances induced by intermolecular interaction [J]. *Environ Sci Technol*, 2021, **55** (6): 3996-4006

- 73 Ashenafi B, Ishmael M, Ji TL, Majjid AQ, Yang B, Zhu DC. A review of microbial degradation of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): biotransformation routes and enzymes [J]. *Sci Total Environ*, 2022, **859** (1): 160010
- 74 Che S, Jin BS, Liu ZK, Yu YY, Liu JY, Men YJ. Structure-specific aerobic defluorination of short-chain fluorinated carboxylic acids by activated sludge communities [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2021, **8** (8): 668-674
- 75 Yu YY, Che S, Ren CX, Jin BS, Tian ZY, Liu JY, Men YJ. Microbial defluorination of unsaturated per-and polyfluorinated carboxylic acids under anaerobic and aerobic conditions: a structure specificity study [J]. *Environ Sci Technol*, 2022, **56** (8): 4894-4904
- 76 Jin BS, Zhu YW, Zhao WY, Liu ZK, Che S, Chen KP, Lin YH, Liu JY, Men YJ. Aerobic biotransformation and defluorination of fluoroalkylether substances (ether PFAS): substrate specificity, pathways, and applications [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2023, **10** (9): 755-761
- 77 Kim MH, Wang N, Chu KH. 6:2 Fluorotelomer alcohol (6:2 FTOH) biodegradation by multiple microbial species under different physiological conditions [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2014, **98** (4): 1831-1840
- 78 Zhang WP, Pang SM, Lin ZQ, Mishra S, Bhatt P, Chen SH. Biotransformation of perfluoroalkyl acid precursors from various environmental systems: advances and perspectives [J]. *Environ Pollut*, 2021, **272**: 115908
- 79 Yu YC, Xu FJ, Zhao WY, Thoma C, Che S, Richman JE, Jin BS, Zhu YW, Xing Y, Wackett L, Men YJ. Electron bifurcation and fluoride efflux systems implicated in defluorination of perfluorinated unsaturated carboxylic acids by *Acetobacterium* spp. [J]. *Sci Adv*, 2024, **10** (29): eado2957
- 80 Jin BS, Liu HQ, Che S, Gao JY, Yu YC, Liu JY, Men YJ. Substantial defluorination of polychlorofluorocarboxylic acids triggered by anaerobic microbial hydrolytic dechlorination [J]. *Nat Water*, 2023, **1** (5): 451-461
- 81 Li JH, Li XH, Da YB, Yu JL, Long B, Zhang P, Bakker C, McCarl BA, Yuan JS, Dai SY. Sustainable environmental remediation via biomimetic multifunctional lignocellulosic nano-framework [J]. *Nat Commun*, 2022, **13** (1): 4368
- 82 张梦, 邵秀清, 王佩, 吕永龙, 史雅娟, 王聪, 周云桥, 张少玉. SinCHERS-HPLC-MS/MS法检测环境固体样品中20种全氟和多氟类化合物[J]. *环境化学*, 2022, **41** (11): 3514-3524 [Zhang M, Shao XQ, Wang P, Lv YL, Shi YJ, Wang C, Zhou YQ, Zhang SY. Analysis of 20 per-and polyfluoroalkyl substances in environmental solid samples by SinCHERS-high performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry [J]. *Environ Chem*, 2022, **41** (11): 3514-3524]
- 83 杨愿愿, 李偲琳, 赵建亮, 应光国, 陈长二. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水、沉积物和生物样品中57种全/多氟化合物[J]. *分析化学*, 2022, **50** (8): 1243-1251 [Yang YY, Li SL, Zhao JL, Ying GG, Chen CE. Determination of 57 kinds of per-and polyfluoroalkyl substances in water, sediments and biological samples by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chin J Anal Chem*, 2022, **50** (8): 1243-1251]
- 84 Deepika D, Rovira J, Sabuz Ó, Balaguer J, Schuhmacher M, Domingo JL, Kumar V. Framework for risk assessment of PFAS utilizing experimental studies and in-silico models [J]. *Environ Res*, 2022, **208**: 112722
- 85 George S, Dixit A. A machine learning approach for prioritizing groundwater testing for per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. *J Environ Manag*, 2021, **295**: 113359
- 86 Yang Y, Yang ZG, Pang XD, Cao HM, Sun YZ, Wang L, Zhou Z, Wang P, Liang Y, Wang YW. Molecular designing of potential environmentally friendly PFAS based on deep learning and generative models [J]. *Sci Total Environ*, 2024, **953**: 176095
- 87 Raza A, Bardhan S, Xu LH, Yamijala SS, Lian C, Kwon H, Wong BM. A machine learning approach for predicting defluorination of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) for their efficient treatment and removal [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2019, **6** (10): 624-629