

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024021501

CSTR:32061.14.hjhx.2024021501

程静, 梁光愉, 冯雯凤, 等. 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.

CHENG Jing, LIANG Guangyu, FENG Wenfeng, et al. Advances in pollution levels and treatment technologies of short chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic environment[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (12): 4022-4043.

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*

程 静 梁光愉 冯雯凤 周 珍 王 玲 梁 勇**

(持久性有毒污染物环境与健康危害湖北省重点实验室, 环境与健康学院, 江汉大学, 武汉, 430056)

摘 要 随着八碳链全氟及多氟烷基物质(per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS)逐渐被限制生产和使用, 越来越多短链 PFAS ($CF_2 < 6$) 被广泛应用. 然而, 短链 PFAS 水溶性较强, 在水环境中广泛传播造成普遍污染, 对生态环境和人类健康构成潜在威胁. 本研究系统综述了水环境中短链 PFAS 的污染水平和赋存情况, 对其去除方法和机理, 包括吸附、高级氧化、生物降解等处理技术进行对比总结. 虽然应用最广泛、最经济实惠的吸附去除法对长链同系物效果良好, 但是对短链 PFAS 去除及材料再生性能较差; 声解、光解、电化学技术等可以降解短链 PFAS, 但其能耗较高. 面对日益普遍的短链 PFAS 污染, 迫切需要加强和升级水处理技术, 以提高对短链 PFAS 的处理效率, 为有效去除水环境中的短链 PFAS 提供科学依据.

关键词 短链 PFAS, 水处理, 吸附, 先进的氧化还原技术.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Advances in pollution levels and treatment technologies of short chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic environment

CHENG Jing LIANG Guangyu FENG Wenfeng ZHOU Zhen
WANG Ling LIANG Yong**

(Hubei Key Laboratory of Environmental and Health Effects of Persistent Toxic Substances,
School of Environment and Health, Jiangnan University, Wuhan, 430056, China)

Abstract With the gradual restricted generation and use of eight carbon chain per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), more and more short chain PFAS ($CF_2 < 6$) have been extensively used. However, short chain PFAS have good water solubility and are widely spread in the aquatic environment, causing widespread pollution, posing a potential threat to the ecological environment and human health. This study systematically reviews the pollution level and occurrence of short chain PFAS in the aquatic environment, compares and summarizes their removal methods and mechanisms, including adsorption, advanced oxidation, biodegradation and other treatment technologies. Although the most widely used and economical adsorption removal method can be

2024 年 2 月 15 日收稿(Received: February 15, 2024).

* 武汉市知识创新专项基础研究项目(2023020201010144)和江汉大学校级科研项目资助计划(2022SXZX07)资助.

Supported by Knowledge Innovation Program of Wuhan -Basi Research (2023020201010144) and the Research Fund of Jiangnan University (2022SXZX07).

* * 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: ly76@263.net

effectively applied on long chain PFAS, its performance in removing short chain PFAS and material regeneration is poor. Techniques including sonolysis, photolysis and electrochemical techniques can degrade short chain PFAS, but their energy consumption is relatively high. Facing the increasingly widespread pollution, there is an urgent need to strengthen and upgrade water treatment technologies to improve the treatment efficiency of short chain PFAS and provide scientific basis for effectively removing them from the aquatic environment.

Keywords short-chain PFAS, water treatment, adsorption, advanced redox technology.

全氟及多氟烷基物质(per and polyfluoroalkyl substances, PFAS)是一类由氟原子取代烷基链上每个或多个氢原子的人工合成有机氟化合物,化学结构末端包含带电荷、中性或者两性官能团,比如羧基、磺酸基、磷酸基等^[1]。碳氟键具有非极性、疏水性,末端官能团具有极性、亲水性,使得 PFAS 具有独特的两亲性^[2]。由于 C—F 键键能高(约 536 kcal·mol⁻¹),PFAS 具有良好的化学稳定性和耐热性,适用于多种工业领域,如电镀、家纺、消防泡沫、炊具、农药等^[3]。近 70 多年来 PFAS 被广泛使用,造成全球范围内的普遍污染,在一些较偏远地区的河水、海水、雨水、瓶装水、大气以及土壤中均发现它们的存在,还包括野生生物和人群^[4-5]。PFAS 因其独特的化学性质,在生物体内难以代谢,具有生物累积性和毒性^[6]。在 2009 年、2019 年和 2022 年,国际组织依次先后将全氟辛基磺酸(perfluorooctane sulfonic acid, PFOS)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟己基磺酸(perfluorohexane sulfonic acid, PFHxS)及其盐类列入《斯德哥尔摩》持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs)公约清单中。国内也在 2019 年颁布了全面禁止 PFOS 生产和使用的禁令。为了限制人类暴露于 PFAS,美国环境保护署(Environmental Protection Agency, EPA)最新发布了一份关于 PFOA 和 PFOS 的饮用水健康咨询报告:将饮用水中 PFOS 和 PFOA 浓度(单个或综合浓度)的安全阈值规定为 0.02 ng·L⁻¹ 和 0.004 ng·L⁻¹,以此来保障人体健康。

依据美国洲际技术与管理委员会(Interstate Technology and Regulatory Council, ITRC)出台的文件,短链 PFAS 被定义为“含 7 个或更少碳的全氟烷基羧酸和含 5 个或更少碳的全氟烷基磺酸盐化合物”。随着长链 PFAS 的管控,短链 PFAS 作为氟化表面活性剂而被大量生产^[7],在 1958 年至 2015 年间,PFHxS 的总排放量约为 120—1022 公吨^[8],全氟丁酸(perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟丁基磺酸(perfluorobutane sulfonic acid, PFBS)和全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)等短链 PFAS 的生产或进口 1—100 吨,部分短链前体物质的生产甚至高达 100 吨以上。短链 PFAS 可用于硬金属电镀中的铬雾抑制剂;由于绝缘和疏水性而用于电子工业;用于使产品具有疏水疏油性的化妆品;用于改善润湿性、光滑性和流动性的涂料和油墨、医疗器械和石油生产等。不仅如此,用于扑灭易燃液体或气体的泡沫灭火剂中的表面活性剂从长链 PFAS 转变为短链 PFAS。短链 PFAS 因其具有较强的水溶性通常不被认为有与传统 PFAS 相当的生物积累潜力和生物放大效应,但其持久性与传统长链 PFAS 一致,因此短链 PFAS 在环境中的赋存仍值得关注^[7]。短链 PFAS 的 C—F 链较短,更加亲水,较难形成聚集体,在水体中的迁移率也会更高,且短链 PFAS 在底泥和土壤中的吸附性较差,更易远距离传输,增加了全球范围内生物和人群暴露于短链 PFAS 的可能性^[9]。2022 年, EPA 颁布了最新的饮用水健康建议,添加了短链 PFBS 和 2,3,3,3-四氟-2-(1,1,2,2,3,3,3-七氟丙氧基)丙酸(2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)propanoic acid, GenX)的饮用水安全建议,其安全阈值分别为 2000 ng·L⁻¹ 和 10 ng·L⁻¹,并且后期将继续采取执法行动,扩大对环境中 PFAS 的监测,并通过开发新的分析方法和工具,加强解决 PFAS 问题的研究和科学基础。

面对 PFAS 广泛污染的严峻现状,目前对传统长链 PFAS 的去除手段已较为成熟,包括吸附、氧化降解、光催化和电催化等方法。然而关于短链 PFAS 污染赋存和处理技术的综述文献还较少,因此本文旨在总结水环境中短链 PFAS 污染水平和分布特征的最新研究进展,调研短链 PFAS 国际管控的最新消息,对已发表的与短链 PFAS 处理技术相关的研究进行综述,如吸附技术、膜分离、电催化及电催化技术、生物降解、热解和声解。通过对比多种处理技术的优缺点,对当前研究的主要方向和目标进行展望,为有效处理和调控水环境中短链 PFAS 提供科学依据。

1 短链 PFAS 的污染现状(Pollution of short chain PFAS)

1.1 水环境中短链 PFAS 的赋存情况

在 1960 年代末,人类血液中首次发现含氟化合物. 1999 年,在受水成膜泡沫(aqueous film forming foam, AFFF)灭火剂影响的地下水中发现了 6—8 碳的全氟羧酸盐,总浓度范围为 125 —7090 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[10]. 到 2000 年,PFOS 和 PFOA 被明确鉴定,并发现几乎在科学家检测过的任何地方都存在. 因其对环境健康产生不利影响,从 2002 年开始,3M 公司和许多其他主要的 PFAS 生产商开始用短链 PFAS 来取代长链 PFAS. 随后由于短链 PFAS 的大量生产,在北欧地区的部分水域中发现 PFHxA 已占次要位置,并且在法罗群岛等地检测到微量 PFBS. 在加拿大的 Resolute 湖^[11]和中国的珠江、长江^[12]等地也同样发现了相似的趋势:以 PFOS、PFOA 和 5—7 碳的短链羧酸占据水环境中的主导地位,含有较低浓度的 PFBS. 随后 4 碳的短链 PFAS 逐渐被大量发现,2009 年在德国海水中发现 PFBS 浓度水平达到 3.38—17.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,甚至高于 PFOA 的浓度水平(2.67—7.83 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$),占据主导地位^[13]. 2010 年,在莱茵河流域发现 PFAS 的分布以 PFBS 和 PFBA(perfluorobutanoic acid, PFBA)为主,其浓度分别高达 181 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 335 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[14],引起了学者的高度关注. 表 1 对近些年各种环境介质中短链 PFAS 的检测进行了总结,发现大部分环境介质中短链 PFAS 的浓度已显著超越了传统 PFAS,并且其检测到的种类也越来越多^[4, 15–16].

短链 PFAS 不仅在水环境中的浓度大幅上升,在越来越多的环境介质中也都发现了它们的存在. Li 等^[4]综述了短链 PFAS 在水环境中的赋存和分布情况,在河水^[17]、海水^[18]、地下水^[19]、地表水^[20]、饮用水^[21]等水质中均被检出. 另外,有研究发现^[22]发现在美国的瓶装水中全氟羧酸(perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)(占比 83%)和含有 5 个或更少 CF_2 基团的短链全氟烷基酸(perfluoroalkyl acid, PFAA)(占比 67%)在检测频率和浓度上分别比全氟磺酸(perfluoroalkane sulfonates, PFSA)和长链 PFAA 更普遍,并首次在瓶装水中检测到超短链五氟丙酸(pentafluoropropionic acid, PFPrA)占总 PFAS 高达 42%. Li 等^[23]报道了短链替代品已成为中国住宅土壤中主要 PFAS 污染物;在上海的污水、污泥样品^[16]和青藏高原的大气样品^[24]中均发现较高浓度的短链 PFAS. 这些迹象都反映了全球 PFAS 的生产和应用从长链到短链 PFAS 的转变.

表 1 PFAS 在不同水环境中的污染现状

Table 1 The pollution status of PFAS in different water environment

来源 Origin	地区 Region	取样时间 Sampling period	PFAS	类别 Category	平均浓度/($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) Mean concentration	参考文献 Reference
废水	美国市政污水处理厂	2020—2021	PFPrA	超短链	5.9—10.8	[15]
			PFHxA	短链	11.1—11.2	
			PFOA	长链	6.2—9.4	
			PFOS	长链	5.9—11.0	
	中国电镀废水处理厂	2019	PFHxS	长链	460	[25]
			PFOS	长链	1300	
	中国纺织废水处理厂	2019	PFHxS	长链	500	
			PFOS	长链	8.2	
			PFHxA	短链	21	
			PFOA	长链	52	
河水	美国Haw河	2019—2020	PFBA	短链	189.9	[26]
			PFPeA	短链	274.1	
			PFHxA	短链	416.8	
			PFHpA	短链	235.9	
			PFOA	长链	133.3	
			PFOS	长链	110	

续表 1

来源 Origin	地区 Region	取样时间 Sampling period	PFAS	类别 Category	平均浓度/(ng·L ⁻¹) Mean concentration	参考文献 Reference
河水	美国Truckee河	2019	PFPeA	短链	5.8	[27]
			PFHxA	短链	3.2—59.6	
			PFHpA	短链	1.7	
			PFOA	长链	1.6—19.2	
			PFBS	短链	2.3—11.4	
			PFPeS	短链	0.7	
			PFHxS	长链	6.4	
			PFOS	长链	2.2	
			PFDS	长链	7.3	
	美国Las Vegas河	2019	PFBA	短链	2.6	
			PFPeA	短链	2.3—170	
			PFHxA	短链	1.5—187	
			PFHpA	短链	11.6	
			PFOA	长链	27.3	
			PFUA	长链	0.5	
			PFBS	短链	17.7	
			PFPeS	短链	2.3	
			PFHxS	长链	11.2	
			PFOS	长链	12.9	
			PFDS	长链	4.3	
	中国山东小清河	2020	PFBA	短链	1051—3930	
			PFPeA	短链	770—2966	
			PFHxA	短链	1200—3787	
			PFHpA	短链	994—3431	
			PFOA	长链	11565—35352	
			PFNA	长链	5.3—18.1	
			PFDA	长链	0.6—2.4	
			PFBS	短链	2.0—114.9	
			PFHxS	长链	2.6—4.7	
			PFOS	长链	4.4—16.1	
海水	南极海水	2013	PFBA	短链	0.072—0.137	[29]
			PFPeA	短链	0.032—0.064	
			PFHxA	短链	0.029—0.041	
			PFHpA	短链	0.022—0.049	
			PFOA	长链	0081—0.198	
			PFOS	长链	0.006—0.017	
	太平洋西北区域	2019—2020	PFBA	短链	0.032	[30]
			PFPeA	短链	0.013	
			PFHxA	短链	0.006	
			PFHpA	短链	0.027	
			PFOA	长链	0.108	
			PFBS	短链	0.013	

续表 1

来源 Origin	地区 Region	取样时间 Sampling period	PFAS	类别 Category	平均浓度/(ng·L ⁻¹) Mean concentration	参考文献 Reference
海水	太平洋西北区域	2019—2020	PFHxS	长链	0.007	[30]
			PFOS	长链	0.007	
	中国台湾海峡西部	2019	PFBA	短链	0.102—0.660	[29]
			PFPeA	短链	0.014—0.148	
			PFHxA	短链	0.025—0.463	
			PFHpA	短链	0.013—0.167	
			PFOA	长链	0.075—0.94	
			PFBS	短链	0.023—0.983	
			PFHxS	长链	0.011—0.033	
			PFOS	长链	0.02—0.287	
	中国南海	2017—2018	PFBA	短链	0.018—0.270	[31]
			PFPeA	短链	0.008—0.129	
			PFHpA	短链	0.016—0.136	
			PFOA	长链	0.027—0.4	
			PFBS	短链	0.031—0.298	
			PFOS	长链	0.014—0.201	
地下水	美国受AFFF影响地下水	2022	PFBA	短链	13000	[32]
			PFPeA	短链	40000	
			PFHxA	短链	75000	
			PFHpA	短链	19000	
			PFOA	长链	110000	
			PFBS	短链	23000	
			PFPeS	短链	32000	
			PFHxS	长链	380000	
			PFHpS	长链	15000	
			PFOS	长链	450000	
	中国广州垃圾处理厂地下水	2020	PFBA	短链	21.5	[33]
			PFPeA	短链	4.84	
			PFHxA	短链	5.59	
			PFHpA	短链	4.16	
			PFOA	长链	34.84	
			PFNA	长链	2.673	
			PFDA	长链	0.263	
			PFBS	短链	62.43	
			PFHxS	长链	1.013	
			PFOS	长链	1.043	

1.2 水环境中短链 PFAS 的迁移传输

短链 PFAS 的 C—F 链较短,亲水性更强,较难形成聚集体,在水体中的迁移率更高,通过饮用水摄入增加了人类暴露在 PFAS 化合物的可能性^[8].短链 PFAS 已在公共饮用水供应站和与点源污染有关的地下水中被广泛检出,包括工业场所、使用 AFFF 的消防设施、垃圾填埋场和废水处理厂等^[22].短链 PFAS 可通过点源或非点源释放^[25]、大气沉积^[34]、地下水渗透^[35]等方式进行传输,在全球各个介质中均

能检出。此外,一些前体化合物或传统 PFAS 向短链 PFAS 的转化使他们在环境中的归趋更加复杂。

在荷兰一家氟聚合物制造工厂东北部 3 km 范围内采集的所有草和多种树叶样本中均检测到 GenX,其含量分别为 1—27 ng·g⁻¹ 和 4.3—86 ng·g⁻¹,在 25 km 附近的自来水站内也检测到 GenX^[36]。在美国卡罗来纳州一家氟化物制造厂产生的 PFAS 从地下水到 Cape Fear 河流附近 5 条支流迁移的研究中^[35],每年约(32±7)kg 的 PFAS 会从地下水排放到五条支流,最终到达 Cape Fear 河,导致地表水的长期污染,并影响下游饮用水供应。南极菲尔德斯半岛的雪、湖水、海水和地表径流水中均发现了多种 PFAS 的存在^[37],这些 PFAS 主要来源于南极站和游客的点源污染,但也受到非点源的影响,如 PFBA 在多介质中差异明显,其可被前体降解,大气粉尘是其主要污染途径。Cousins 等^[38]收集了全球多地雨水中 PFOS、PFOA、PFNA 和 PFHxS 的数据,发现雨水中 PFOA 和 PFOS 含量远超 EPA 的饮用水安全建议值,并且这 4 种 PFAS 随雨水落下会形成全球土壤和地表水的面源污染,在大气中的全球扩散也导致了全球化学污染的循环。在过去的 20 年里,中国 PFAS 的产量急剧增加,已经成为了与 PFAS 相关产品生产和消费的新兴热点区域^[39]。短链类似物和新兴的替代品已在中国住宅土壤 PFAS 污染物中占主导^[23]。受工业和社会经济因素的影响,居住地土壤 PFAS 严重污染地区主要分布在中国东部沿海。短链类似物(375±509)pg·g⁻¹ 的浓度水平高于检测到的 PFOS(193±502)pg·g⁻¹,这表明短链 PFAS 用作替代品,其影响已经超过长链 PFOS^[23]。最近的研究还发现,短链 PFAS 在青藏高原的大气、雪、冰川和地表水的 PFAS 污染中也占主导地位^[24, 34, 40]。

短链 PFAS 由于在环境中的稳定性和流动性,已显示出较高的全球污染潜力^[41]。它们在不同水环境中相互迁移和降解,在土壤中发生吸附与解吸附、渗滤和挥发,在大气中发生前体的转化和粉尘沉积,液固气三相中的相互传输使其在全球范围内相互循环,维持着一种质量平衡。一方面,尽管短链 PFAS 的生物累积性低于长链同源物,但它们在环境中更易流动,不易被土壤或沉积物吸附,难以被环境降解;另一方面,仍有许多潜在的短链及其他替代品无法用现有分析技术检测到^[42],阻碍了对这些化合物环境流动的清楚认知,因此,未来的研究仍需继续集中于确定环境中短链及其他替代品的赋存研究。

1.3 短链 PFAS 的生物毒性

随着短链 PFAS 的广泛应用,了解其生物累积性和毒性对人类生命健康至关重要。不同链长 PFAS 灌胃大鼠研究发现,血浆中 PFAS 半衰期随氟碳链长度的增加而增加,在肝脏中长链 PFOS 占比最高,短链 PFBS 占比最低^[43]。雄性大鼠腹腔注射全氟庚酸(perfluoroheptanoic acid, PFHpA) 120 h 内,92% 的剂量迅速通过尿液清除^[44]。对中国济南地区老年人群 5 个月的评估发现,仅短链(C4—C7) PFCAs 出现很大的浓度变化差异,长链 PFAS(如 PFOS、PFOA 等)一直以较高浓度富集在血液中^[45]。以上研究均表明短链 PFAS 比长链化合物的半衰期更短,生物累积性较弱,这可能是由于较短的链长更快被吸收,在组织中累积、分布少,更容易从体内清除,从而导致更低的内暴露量^[43]。

流行病学研究表明,长期接触某些 PFAS,包括一些相对较低浓度的短链 PFAS,会对健康产生不利影响。短链 PFAS 与长链 PFAS 具有相似的毒性,它们会导致生殖发育问题^[46-47]、肝脏毒性^[48]、免疫系统问题和良性肿瘤^[49]等。Rericha 等^[50]利用斑马鱼胚胎研究了短链系列 PFBS、全氟戊酸(perfluoropentanoic acid, PFPeA)、全氟丁基磺酰胺(perfluorobutylsulphonamide, FBSA)和 4:2 氟调磺酸(1H,1H,2H,2H-perfluorohexanesulphonic acid, 4:2 FTS)的发育毒性,所有化学品均导致幼鱼的行为异常,其影响程度分别为 FBSA>PFBS>4:2 FTS>PFPeA。在人群调查中发现,产前暴露于 PFBS 和 PFHpA 的水平与胎儿促性腺激素紊乱以及游离雄激素水平相关^[51],与 PFOA 和 PFOS 相比,短链 PFAS(PFBS 和 PFHpA)具有更高的胎盘转移效率,导致胎儿暴露量更高,从而影响胎儿的生长发育^[52]。此外,暴露于 PFBS 会导致体重下降、发育迟缓和对子代不利的生殖影响,以及甲状腺激素水平的变化和肾脏细胞的变化等生殖毒性和肝脏毒性。Weatherly 等^[48]通过暴露于 PFBA 的小鼠组织学、免疫表型和基因表达研究发现,PFBA 诱导肝毒性、皮肤的组织病变和部分基因改变,持续性地皮肤接触 PFBA 甚至会引起全身效应。

关于短链 PFAS 的持久性、广泛传播性和毒性的研究强调了人类正面临短链 PFAS 的侵害,急需开发高效经济的适用于短链 PFAS 的水处理和修复技术。

2 短链 PFAS 处理技术(Treatment of short chain PFAS)

本文重点关注短链 PFAS 的处理技术,同时也对比讨论了一些同源长链 PFAS 的处理技术,用以评估短链 PFAS 的可处理性.此外,还概述了一些处理参数对水环境中 PFAS 去除效果的影响.

2.1 吸附去除

PFAS 的 C—F 键能较高,化学性质稳定,吸附这项便捷且惠利的技术成为了去除 PFAS 的热门研究课题.常用的吸附材料主要包括活性炭、树脂、生物材料和其他聚合材料等.不同吸附剂对短链 PFAS 的吸附能力也各不相同.

2.1.1 碳质吸附剂

活性炭(AC)作为最经典的商用吸附剂之一,具有成本低廉、易获取且拥有较好吸附性能等优点^[53],是水处理过程中最常用的吸附剂.AC 的粒径会直接影响其对 PFAS 的吸附,粉末活性炭(PAC)往往比颗粒活性炭(GAC)具有更高的吸附容量和更快的吸附速率.Hansen 等^[54]利用 GAC 和 PAC 对短链 PFAS 进行批量吸附实验,发现在 10 min 内 PAC 的去除率约在 60%—90%,而 GAC 仅为 20%—40%.活性炭的粒径越小,内部扩散距离越短且比表面积越大,使其暴露在外可与 PFAS 相互作用的活性位点越多,大颗粒的孔隙堵塞和空间位阻也更加明显^[1],因此 PAC 的吸附速率快于 GAC^[53, 55–56].同时,前人发现 AC 的孔隙率也是一个重要因素,大孔的比例越高,吸附效果越佳^[1].Murray 等^[57]比较了超细粉末活性炭(SPAC, 比表面积 927 m²·g⁻¹, 大孔体积 18.2%)和 GAC(784 m²·g⁻¹, 大孔体积 9.65%)在连续流动系统中去除 PFAS(包括短链 PFBS、PFPeA、PFHxA、PFHpA 等),SPAC 的吸附性能比 GAC 高 480 倍以上.AC 在去除长链 PFAS 上效果显著,但对短链 PFAS 的去除仍存在缺陷.Mandu 研究了木质生物炭去除 PFBA 和 PFOA 的吸附能力^[58].吸附动力学实验结果表明,PFBA 在硬木生物炭(HWC)上的吸附量比 PFOA 低 3—4 倍.当使用 GAC 处理过滤废水时,对比 PFOA 和 PFOS(约 60000 床体积),PFPrA 和 PFHxA 很快就达到了 100% 突破体积(约 10000 床体积),由此作者得出结论,短链 PFAAs(PFBA、PFPrA 或 PFHxA)比长链的 PFOS 和 PFOA 更难用生物炭和 GAC 去除^[58].为了提升吸附剂对短链 PFAS 的吸附能力,研究人员开展了一系列实验.Liu 等^[59]合成的芦苇衍生生物炭(RESCA),在环境相关的浓度(1 μg·L⁻¹)下对短链 PFAS 表现出出色的去除效率(>92%),且吸附动力学显著高于 GAC.RESCA 填充过滤器在流速高达 45 mL·min⁻¹ 的情况下能够有效去除进水中 3 种短链和 3 种长链 PFAS 的混合物.相比之下,填充 GAC 的过滤器在去除短链 PFAAs 方面的效率明显较低.通过扫描电子显微镜和比表面积测试分析表明,高度疏水的表面和分散分布的中孔(直径 2—10 nm)与短链 PFAAs 的快速吸附有关.在处理含有超过 8 mg·L⁻¹ 溶解有机物的地下水样本时,RESCA 对短链 PFAS 的去除会受到负面影响.

碳纳米管(CNTs)由于其独特的中空纳米结构和物理化学性质,具有较高的比表面积和较强的疏水性,对有机污染物具有良好的吸附能力,在环境修复中受到广泛关注^[60].Chen 等^[61]报道,碳纳米管可以快速吸附 PFOS 达到平衡(2 h),远比炭(384 h)和灰分(48 h)快得多.Deng 等^[62]发现单壁碳纳米管(SWCNTs, 0.259 mmol·g⁻¹)因其具有更大的比表面积和独特的物化特性,呈现出比多壁碳纳米管(MWCNTs, 0.028 mmol·g⁻¹)更高的 PFOA 吸附容量;5 h 后,95% 以上的 PFOA 和 PFOS 被去除;而在 48 h 后,只有 7.5% 的 PFBS 被吸附在 SWCNTs 上.平衡后,吸附量按 PFOS > PFOA > PFHxS > PFHxA > PFBS > PFBA 的顺序减少.说明碳纳米管对 PFAS 的去除受链长影响极大.此外,用不同官能团化的 MWCNTs(MWCNTs-pri、MWCNTs-COOH 和 MWCNTs-OH)对 PFBS 进行去除测试^[63],在去离子水中 MWCNTs 对 PFBS 的去除率约为 30%,而当腐殖酸(HA)和苯酚共存时去除率低于 20%.由于 PFBS 相对较弱的疏水性,其去除率远低于长链 PFAS.

碳质吸附剂对短链 PFAS 与长链 PFAS 的吸附作用一致,一般为静电和疏水相互作用.一方面,碳质吸附剂表面的正电荷会通过静电相互作用吸引 PFAS 分子的阴离子官能团头部,反之其表面的负电荷则会与阴离子 PFAS 产生静电排斥^[64].吸附剂在吸附 PFAS 分子后表面会携带更多的负电荷(即具有较低的 pH_{PZC}),从而排斥溶液中的 PFAS 分子或吸附在表面的阴离子 PFAS 分子,影响 PFAS 在吸附剂表面的吸附和分布.同样,水体中的天然有机物(NOM)大多以负电荷态吸附在吸附剂表面,进而也会对 PFAS 分子产生静电斥力.水中的阴离子会与 PFAS 分子的阴离子官能团竞争吸附位点,降低吸附效

果. 相反地, 二价阳离子可以被吸附剂表面的负电荷吸附, 发生桥接效应, 使吸附剂表面转为正电荷, 对 PFAS 分子产生静电吸引. 此外, 酸性条件有利于阴离子型 PFAS 的吸附, 但在碱性条件下吸附剂表面的正电荷易受到干扰, 静电相互作用减弱进而降低吸附效率^[1].

另一方面, PFAS 分子的 C—F 链是非极性疏水链, 可以克服静电排斥, 通过疏水相互作用吸附在带负电荷的吸附剂表面^[65]. 疏水性强的 PFAS 分子的临界胶束浓度较低, 更易在水中形成胶束和半胶束^[66], 通过胶束作用增加吸附剂的吸附容量. 短链 PFAS 的 C—F 链较短, 疏水性较差, 与吸附剂表面的疏水相互作用较弱, 这也是碳质吸附剂对短链 PFAS 的吸附弱于长链 PFAS 的原因之一. 对于疏水材料而言, 由于 PFAS 分子独特的疏水疏油性, 有时简单的疏水作用并不能详细的对吸附机理进行解释, 疏水碳质吸附剂表面的气泡有时也做出了贡献. Jiang 等^[67]对石墨烯脱气后对 PFOS 去除率有所下降, 曝气后去除率又上升 21.0%—29.2%. 同时还结合密度泛函理论和分子动力学计算验证了纳米气泡对石墨烯吸附 PFAS 所发挥的作用. 除此之外, PFAS 分子上没有苯环和氢, 因此在吸附过程中没有 π - π 和氢键相互作用^[62]. 表 2 汇总了本文中碳质吸附剂对短链 PFAS 的吸附性能.

表 2 本文碳质吸附剂对短链 PFAS 吸附参数与结果汇总

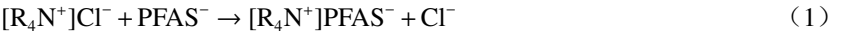
Table 2 Summary of short-chain PFAS adsorption parameters and results on carbonaceous adsorbents in this paper								
吸附剂 Adsorbent	尺寸/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) Size	吸附剂浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Adsorbent concentration	短链PFAS Short-chain PFAS	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Initial concentration	水样基质 Water matrix	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) Adsorption capacity	参考文献 Reference
PAC	1200	125	PFBS	0.073	防水服厂的 井水	—	—	[54]
			PFHxA	0.28			220	
			PFHpA	0.32			55	
ACs	854—1270	10—60	20种混合PFAS	0.5	地下水	—	—	[56]
SPAC	927	100—500	PFBS	0.0026 0.0144 0.0181 0.0086	地下水	—	0.043	[57]
			PFPeA				0.9	
			PFHxA				1.2	
			PFHpA				0.49	
Calgon F400 GAC	784		PFBS				0.015	
			PFPeA				0.12	
			PFHxA				0.43	
			PFHpA				0.0033	
松木生物炭	413	333	PFBA	—	纯水、湖水、 废水处理厂 出水	24	—	[58]
HWC	453					24	—	
RESCA	730	200	PFBA	100	纯水	<24	—	[59]
			PFBS					
			PFHxA					
SWCNT	384.2	250	PFBS	150	纯水	<15	—	[62]
			PFBA	107				
			PFHxA	157				
MWCNTs-Pri	122.03	50	PFBS	150	纯水	—	—	[63]
MWCNTs-COOH	127.95				HA			
MWCNTs-OH	139.09				苯酚			
Filtrisorb 400®	1050	100000	PFBA	484100	纯水	—	25	[68]
			PFPeA					
			PFHxA					
			PFHpA					
			PFBS					

续表 2

吸附剂 Adsorbent	尺寸/ (m ² ·g ⁻¹) Size	吸附剂浓度/ (mg·L ⁻¹) Adsorbent concentration	短链PFAS Short-chain PFAS	初始浓度/ (μg·L ⁻¹) Initial concentration	水样基质 Water matrix	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ (μg·g ⁻¹) Adsorption capacity	参考文献 Reference
F400	—	—	PFPeA	0.175	AFFF废水	—	3—6	[69]
			PFHxA	0.436			8—15	
			PFHpA	0.115			5—10	
			PFPrS	0.335			5—10	
			PFBS	0.715			13—25	
			PFPeS	0.925			60—80	

2.1.2 聚合物树脂吸附剂

与 AC 相比,树脂的价格稍贵,但对 PFAS 的去除效率远高于 GAC,已成为一种很有潜力且效果优良的吸附剂^[69]. 离子交换(IX)树脂一般由聚苯乙烯或聚丙烯酸组成,同时携带电荷,可以与带电 PFAS 发生离子交换(式 1). 相反,非离子交换(NIX)树脂则是中性聚合物,主要通过疏水和范德华相互作用去除 PFAS^[70]. 不同性质的树脂,对 PFAS 的去除效果也各不相同. Chularueangaksorn 等报道了 PFOA 在阴离子交换树脂(PFA300)和非离子交换树脂(XAD4)上的吸附情况,结果表明 PFA300 的 K_f 值(Freundlich 吸附常数)为 117,而 XAD4 的 K_f 值为 18,阴离子交换树脂 PFA30 对 PFOA 的吸附效果强于非离子交换树脂 XAD4^[71]. IX 树脂用于去除短链 PFAS 的效果取决于聚合物材料的电荷、孔径和疏水性^[72]. Deng 等^[73]发现 PFBS 在两种聚苯乙烯凝胶树脂上的去除率高于 PFOS. 在另一项研究强碱性阴离子聚苯乙烯-DVB 交联树脂的文献中, McCleav 等^[68]报道了在初始浓度为 2.5 μg·L⁻¹ 的情况下,短链 PFAS(C4—C7)的去除率>80%. 此外,阴离子树脂对 PFAS 的吸附会受树脂孔隙度、基体和官能团的影响^[3, 74]. 凝胶树脂的孔径小于大孔树脂,减缓了 PFAS 在其内部的扩散速度^[73]. 不同的阴离子树脂基体导致不同的粒子扩散速率和吸附容量,与聚苯乙烯树脂相比,聚丙烯酸树脂的疏水性使其吸附速率更快,吸附容量更高^[73, 75]. 其中,基体为主要影响因素,因为无论聚丙烯酸树脂的孔径大小如何,其吸附速率相差不大,而聚苯乙烯树脂孔径则会带来较大的变化. 正如前面所提起的,阴离子交换树脂主要是通过阴离子交换机制对 PFAS 进行吸附去除,同时疏水相互作用以及胶束或半胶束的形成也参与吸附过程^[53, 73]. Zaggia 等^[3]利用 3 种强阴离子交换树脂去除水中的痕量 PFOS、PFOA、PFBS 和 PFBA,证实了树脂的疏水性与 PFAS 的去除效率之间有很强相关性:高疏水性树脂(A532 E)对 PFAS 的吸附能力(52.3—260.5 mg·g⁻¹)高于非疏水性树脂(A600E, 19.1—186.2 mg·g⁻¹)和疏水性树脂(A520E, 29.5—210.4 mg·g⁻¹). 然而,水中的阴离子和 NOM 会在阴离子交换树脂的吸附位点上与 PFAS 分子发生竞争,导致 PFAS 吸附能力的下降. 总的来说,阴离子交换树脂作为 AC 的可替代吸附剂,已被广泛研究生产.



2.1.3 其他吸附剂

考虑到原料的广泛可适用性,一些成本低廉的生物材料已被用于制备 PFAS 吸附剂. Deng 等^[76]以稻壳为原料用相同方法制得的胺化稻壳吸附剂,分别在 5 h、3 h 和 9 h 时达到了对 PFOA、PFBA 和 PFOS 的吸附平衡,远快于活性炭颗粒,其平衡吸附容量分别为 2.49、1.70、2.65 mmol·g⁻¹,说明吸附剂表面的胺基有利于长链 PFAS 的吸附,而对短链 PFAS 的去除效果较差. 纤维素作为地球上最丰富的生物聚合物,来源广泛、便宜环保. Ateia 等人利用聚乙亚胺来修饰纤维素微晶体,进而得到了聚乙烯亚胺功能化纤维素微晶(PEI-*f*-CMC)^[77]. 在环境相关浓度(1 μg·L⁻¹)的去离子水和真实湖水条件下分别开展吸附实验,发现 PEI-*f*-CMC 对长链 PFAS 的吸附能力相近,均可达到即时高效的去除. 然而,不足之处在于,在两种水质条件下 PEI-*f*-CMC 对短链 PFAS 的吸附效果均较差. β-环糊精(β-CD)是一种由 7 个葡萄糖单元组成的环状糖,与许多 PFAS 分子之间能产生独特的主-客体相互作用^[78-79]. 并且,含胺

的 β -环糊精交联聚合物(CDP1)对短链 PFAS 展现出出色的吸附能力,甚至高于其他环糊精材料^[79]. Weiss-Errico^[80] 报告了在 β -CD 周边添加带电官能团对 β -CD 与 PFAS 复合物的强度有明显影响, β -CD 周边带正电荷的胺官能团能够显著增强其对传统和短链 PFAS 的络合. 作者将增强的络合作用归因于带负电荷的 PFAS 头部基团和带正电的 β -CD 衍生物之间的静电吸引力,带正电荷的 β -CD 似乎是修复短链 PFAS 的潜在络合剂.

此外,在模拟的环境条件下,人们对微塑料(HDPE、PS 和 PS-COOH)上的短链 PFAS 吸附进行了研究^[81]. 由于离子强度的增加,PS-COOH 对海水中短链羧酸盐化合物的去除效果比在淡水中更好. 而短链 PFAS 几乎没有被吸附在 PS 和 HDPE 上. Ji 等^[82] 制备的胺功能化共价有机框架在 PFAS 初始浓度为 $1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,对短链 PFBA 和 PFBS 的去除分别可达 60% 和 80%. 在关于由聚(N-(3-(二甲氨基)丙基)丙烯酸胺为基体制成的阳离子吸附剂 DMAPAA-Q 研究中, Ateia 等^[83] 发现, DMAPAA-Q 水凝胶对短链和长链 PFAS 的吸附性能大体相似,可达到 80% 的去除率且不受 pH 变化的影响. 然而,当使用树脂在较低浓度($<100\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)下去除 PFAS 时,在早期突破体积时会观察到 PFAS 在吸附剂上的解吸现象. 在使用地下水进行的试点规模实验中,也观察到短链 PFAS(C4—C7)类似趋势的解吸^[3]. 同样地,在 PEI-*f*-CMC^[77] 和胺功能化共价有机框架^[82] 中也观察到类似的结果. 根据它们的物理化学性质和在天然水体中相对较低的浓度,可以推测短链 PFAS 对吸附剂的吸附更依赖于开放活性位点的可用性. 因此,天然有机物(NOM)和其他更疏水的化合物,包括长链 PFAS 和水基质中的竞争离子的存在对短链 PFAS 去除速率有更大的影响^[84]. 表 3 汇总了本文中树脂和其他吸附材料对短链 PFAS 的吸附性能.

表 3 本文树脂和其他吸附材料对短链 PFAS 吸附参数与结果汇总

Table 3 Summary of short-chain PFAS adsorption parameters and results on resins and other adsorbents in this paper								
吸附剂 Adsorbent	尺寸/ μm / 比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) Size/SSA	吸附剂浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Adsorbent concentration	短链PFAS Short-chain PFAS	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Initial concentration	水样基质 Water matrix	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) Adsorption capacity	参考文献 Reference
Purolite A-600	—	100000	PFBA	484100	纯水	—	44	[68]
			PFPeA					
			PFHxA					
			PFHpA					
			PFBS					
A520E	—	1000	PFBS	1000000	饮用水	70—80	53800	[3]
			PFBA				29500	
A532E			PFBS			50—60	109200	
			PFBA				52300	
A600E			PFBS			70—80	34600	
			PFBA				19100	
CalRes 2301	—	—	PFPeA	0.175	AFFF废水	—	15—30	[69]
			PFHxA	0.436			70—100	
			PFHpA	0.115			20—40	
			PFPrS	0.335			75—120	
			PFBS	0.715			180—300	
			PFPeS	0.925			100—500	
IRA400	300—1180/—	50	PFBS	200000	纯水	60	900000	[73]
IRA410	300—850/—						1050000	
胺化稻壳	500—800/—	100	PFBA	80000	纯水	5	364000	[76]
PEI- <i>f</i> -CMC	10—50/7.8	25	22种PFAS	1	湖水	—	—	[77]

续表 3

吸附剂 Adsorbent	尺寸/ μm / 比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) Size/SSA	吸附剂浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Adsorbent concentration	短链PFAS Short-chain PFAS	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Initial concentration	水样基质 Water matrix	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) Adsorption capacity	参考文献 Reference
CDP1	—/169	100	GenX	1000—200000	纯水	—	222000	[79]
		10	GenX	1			—	
			PFBA					
			PFHxA					
			PFHpA					
			PFBS					
CDP2	—/78	100	GenX	10—1000			5000	
		10	GenX	1			—	
			PFBA					
			PFHxA					
			PFHpA					
			PFBS					
HDPE	3—16/—	5	PFBA				0.26	
			PFPeA				0.05	
			PFHxA				0.05	
			PFHpA				0.05	
			PFBS				0.05	
PS	10/—	2	PFBA	10	淡水、海水	—	0.01—0.34	[81]
			PFPeA				0.09—0.12	
			PFHxA				0.16—0.21	
			PFHpA				0.07—0.1	
			PFBS				0.2	
PS-COOH	10/—	2	PFBA				0.7	
			PFPeA				0.07—0.18	
			PFHxA				0.16—0.23	
			PFHpA				0.18—0.2	
			PFBS				0.05—0.33	
28% $[\text{NH}_2]$ -COF	0.003/1900	10	GenX PFHpA	1	纯水	<0.5	200000 —	[82]
DMPAA-Q 水凝胶	—/5.7	70	GenX	1	纯水	<2	—	[83]
			PFBS					
			PFBA					

综上所述, 尽管科学家们一直致力于研发能够有效去除短链 PFAS 的吸附材料, 但短链 PFAS 本身的物化性质使其高效去除仍存在困难, 且易受多种因素的影响.

2.2 膜分离工艺

在广泛应用于水处理工业的各种工艺中, 高压膜工艺如纳米过滤(NF)和反渗透(RO)等已被探索可以有效分离水中 PFAS^[85]. Zeng 等^[86]使用反渗透膜(NTR-759 HR)从废水中去除 100—300 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PFHxA, 达到>99% 的去除率. 同时, 还比较了 RO 和 NF 的性能, 发现纳滤膜比反渗透膜具有更大的纯水渗透性和 NaCl 传输能力, 是去除饮用水中 PFHxA 的更好选择. Franke 等^[87]使用纳滤(NF270)来分离 15 种 PFAS(包括 PFBA、PFOA、PFDoDA、PFBS、PFOS、FOSA、6:2 FTS 等), 在初始浓度为 6—

110 ng·L⁻¹ 时, 平均去除率可达到 99%, 高于其他应用 NF270 膜处理含 PFAS 水样的研究. 另一种膜 NF90 在初始平均浓度 160 ng·L⁻¹ 条件下, 对 32 种 PFAS 去除效率>98%^[88]. 对比 NF90 和 NF270 发现, NF90 对 PFAS 的分离能力更低, 这可能是因为 NF90 分离的 32 种不同种类的 PFAS 主要是短链 C3—C8, 而 NF270 分离的 15 种不同类型的 PFAS 以长链 C4—C12 为主. 在膜处理过程中, 长链的去除效果优于短链, PFAS 的分子尺寸和结构被认为是影响去除的关键因素. Wang 的报道中也有相似的结论^[89], 与 PFBS 相比, 分子尺寸较大、疏水性较强的 PFOS 在所有水基质中均表现出较高的去除率. 除此之外, 膜的电荷、疏水性、溶液的 pH、离子强度和溶质浓度等也可能影响 PFAS 与膜的相互作用, 从而影响对 PFAS 的消除. 膜的 Zeta 电位越低^[86], 亲水性越强^[90], 溶液 pH 的降低、离子强度和溶质浓度的增多都会增强对 PFAS 的去除效果^[89, 91].

此外, 膜污染和水流动性不足会降低膜的长期使用, 在实际应用中, 短链 PFAS 的分离极易受膜污染的影响. 尽管工业上可以对 NF 或 RO 工艺采用交叉流配置来减少溶质在膜表面的积累, 或是运用高压操作来避免这些缺陷, 但这可能需要频繁的系统停机来清洗或更换膜元件^[85]. 不仅如此, 通过膜分离产生的高浓度 PFAS 废水废料也给后续的处理带来了挑战. 因此, 尽管纳滤和反渗透去除长链和短链 PFAS 的效果较好, 但其较高的运营成本及维护限制了其在实际饮用水处理中的应用.

2.3 先进的氧化还原技术

先进的氧化技术已广泛用于 PFAS 的降解, 不同于以上的物理分离方法, 它可以产生活性物质, 使 PFAS 的分子结构破裂, 具有转化效率高和操作简单的优点, 有些技术还可以实现对 PFAS 的完全矿化. 然而, 目前这些技术通常用于长链 PFAS 效果显著, 包括 PFOA 和 PFOS, 运用在短链 PFAS 上的研究仍较匮乏, 已有研究表明对短链 PFAS 的去除效果并不明显. 本节总结了电化学氧化和光催化降解技术在短链 PFAS 降解中的应用.

2.3.1 电化学氧化

电化学氧化具有氧化强、能耗低、去除效率高的优点^[92], 是近年来一种新兴的先进氧化技术. 电化学氧化是指在直流电的作用下, 借助具有电化学活性的阳极材料, 夺取电子使有机物氧化分解为可生化的降解物质或完全矿化为 CO₂ 或碳酸盐等物质^[93]. 因此, 所选电极合适与否是保证持久性有机污染物在其表面附近进行顺利氧化的关键. 最常用的 PFAS 去除电极包括掺硼金刚石 (BDD) 薄膜、Ti/SnO₂、Ce/PbO₂ 和 Ti/RuO₂ 等. Barisci 等^[94] 使用 Ti/RuO₂ 电极进行 PFCAs 和 PFSA 的电化学降解, 其中长链 PFAS 的降解在 64% 和 91% 之间, 而短链 PFAS 的降解率仅在 16% 和 67% 之间, 并且 PFOS 和 PFOA 的中间产物为对应的短链同系物, 更加难以降解. 使用 Ti/SnO₂-Sb/PbO₂-Ce 电极降解 PFHpA 和 PFBA, 去除率分别为 97.9% 和 31.8%^[95]. 与 SnO₂ 或 PbO₂ 其他电极相比, BDD 及其修饰电极展现出较好的效果. Liao 等^[96] 用低电流密度和高 PFBS 浓度 (>150 mg·L⁻¹) 能够在 1 h 内使用 Si/BDD 电极实现大于 90% 的去除效率. 然而, 由于 Si 基底材料的弱导电性, 限制了 BDD 电极的大规模应用.

有研究报道, PFAS 的电化学氧化效果会随着链长的缩短而下降^[92]. 短链 PFAS 的电化学氧化效果低于其长链同源物. 为了提高短链 PFAS 的降解效果, 降低能耗, 须使反应中产生大量·OH 自由基, 除了电极的改性外, 电流密度越高、pH 值越低、PFAS 初始浓度越低和电极板间距越窄, 越有利于 PFAS 的去除^[97]. 这些因素也将直接影响电极的使用寿命和 PFAS 在电极上的传质速率.

2.3.2 光催化降解

光催化降解是另一种先进的技术, 指的是利用紫外光与光催化剂一起分解/矿化目标化合物. 在紫外光照射下, 水会产生水合电子(e_{aq}⁻)、羟基自由基(·OH)和氢自由基(H·)等活性物质, PFAS 会与之反应发生降解^[98]. 然而, 直接光解对 PFAS 分解的贡献几乎可以忽略不计^[99], 当使用紫外光(245 nm 波长)处理 PFOA 4 h 仅消除 33.5%^[100-101]. 随着较短波长的加入(245 nm+185 nm), 同样时间内去除率高达 90%, 但能耗也大大上升. 此外, 短链 PFAS 的光解可能需要更多的能量, 更难以去除. 在相同的光解条件下, 直接光解消除了 16.3% 的 PFBA 和 24.3% 的 PFPeA, 去除率随着碳链的缩短而下降^[102]. 总的来说, 这一现象归因于直接光解对 e_{aq}⁻ 的产量较低, 无法供应 PFAS 降解所需, 因此利用催化剂促进活性物质的生成, 来增强对 PFAS 的光降解势在必行.

一些半导体材料如二氧化钛(TiO₂)、氧化铟(In₂O₃)等因其稳定的物化性质和经济无毒的特点经

常被用作光催化剂,它们能够吸收光子,产生空穴和电子对(e^-h^+),具有降解持久性有机污染物的能力. Xu 等^[103]综述了 TiO_2 、 In_2O_3 、氧化镓(Ga_2O_3)及其改性材料的降解性能,发现以 In_2O_3 为催化剂, PFOA 在紫外线照射下的光降解最有效,其次是 Ga_2O_3 和 TiO_2 . 为了提高对 PFAS 的光催化性能,研究人员进行了一系列的尝试,如改变半导体催化材料的结构或用其他化合物进行修饰,具体降解性能见表 4. 在二氧化钛上加入金属元素可以降低带隙能,从而增加 e^-h^+ 对的数量来降解 PFOA^[104]. 如 Li 等^[105]制备了贵金属 Pt、Pd 和 Ag 改性 TiO_2 光催化剂,结果表明 3 种 M- TiO_2 样品对 PFOA 分解表现出极大的光活性,不同的金属具有不同程度的降解能力. Pt/Pd/Ag- TiO_2 的速率常数分别是 TiO_2 的 12.5、7.5、2.2 倍,其中 TiO_2 联合 Pt 是提高降解效率最显著的方法. 除上述原因外,贵金属纳米颗粒能够在导带中积累多余的电子来增强 TiO_2 的光活性,降低 e^-h^+ 的重组合,从而充分降解 PFAS. 此外,不同结构的 In_2O_3 材料(即多孔微球、纳米板和纳米立方体)^[106]对 PFOA 的分解速率分别是 TiO_2 的 74.7、41.9、17.3 倍,其中多孔微球具有最高的比表面积,可以提供更多的吸附和光催化反应中心,更有利于后续的分解.

表 4 本文光催化剂对 PFAS 降解参数与结果汇总
Table 4 Summary of degradation parameters and results of PFAS by photocatalyst in this paper

催化剂 Catalyst	尺寸/nm Size	催化剂浓度/ ($g \cdot L^{-1}$) Catalyst concentration	PFAS	初始浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$) Initial concentration	光照强度 Light intensity	pH	去除率 (反应周期/h) Removal rate (reaction period)	参考文献 Reference
TiO_2	301	0.5	PFOA	50	400 W $\lambda=254\text{ nm}$	5	22.4%(12 h)	[113]
Pb- TiO_2	310						99.9%(12 h)	
Pt- TiO_2	25.1	0.5	PFOA	60	125 W, $\lambda=365\text{ nm}$	3	100%(5 h)	[105]
Pd- TiO_2	25.1						198%(7 h)	
Ag- TiO_2	28						45%(7 h)	
In_2O_3 (多孔微球)	180	0.5	PFOA	30	15 W $\lambda=254\text{ nm}$	3.9	100%(17 min)	[106]
In_2O_3 (纳米立方体)	50—180						100%(2 h)	
In_2O_3 (纳米板)	40—150						100%(42 min)	
Na_2SO_3	—	2.52	PFOA	66.24	$\lambda=254\text{ nm}$	10	>98%(30 min)	[107]
			GenX	52.96			100%(2 h)	
$K_2S_2O_8$	—	5.4	PFOA	66.24			>26%(3 h)	
			GenX	52.96			<5%(3 h)	
Fe^{3+}	—	0.28	PFPrA	11037.2	200 W, $\lambda=200\text{—}$ 310 nm	1.5	61.3% (24 h)	[102]
			PFBA	14402.2			49.9% (24 h)	
			PFPeA	17767.2			64.5% (24 h)	
Na_2SO_3	—	1.26	PFBS	7.5	18 W $\lambda=266\text{ nm}$	12	48% (24 h)	[109]
Na_2SO_3		3.78					86% (16 h)	
Na_2SO_3+KI		1.26					>99% (24 h)	
金刚石膜	—	—	PFOA	8.28	500 W $\lambda=254\text{ nm}$	—	100%(3 h)	[110]
Cu- TiO_2	37	0.5	PFOA	50	400 W $\lambda=254\text{ nm}$	5	91%(12 h)	[113]
Fe- TiO_2	33						69%(12 h)	

在一些无机盐的添加下,水合电子(e_{aq}^-)的还原降解/ $\cdot OH$ 的氧化诱导在降解 PFAS 方面各有不同. Bao 等^[107]对比了在 UV/过硫酸盐($S_2O_8^{2-}$)和 UV/亚硫酸盐(SO_3^{2-})体系中, PFOA 和 GenX 的降解差异. 在均相 UV/ SO_3^{2-} 体系中, SO_3^{2-} 会产生强还原 e_{aq}^- , 将 PFOA 和 GenX 在 2 h 内降解完全. 其中 PFOA 的降解速率比 GenX 快,但脱氟率却较低,这是因为 GenX 中醚基的存在增加了中间体的不稳定性,从而缩短了脱氟化过程. 相反地, $S_2O_8^{2-}$ 会产生的硫酸盐自由基($SO_4^{\cdot-}$)和 $\cdot OH$ 具有氧化性,但在 3 h 后仅

<5% 的 GenX 被氧化, 长链 PFOA 的降解率也仅达到 27%, 对长链降解效果较差归因于体系的强碱环境. 在弱酸性条件下, 约 60% 的 PFOA 可被去除^[108]. 相比之下, GenX 更容易被 UV/SO₃²⁻系统生成的水合电子(e_{aq}⁻)降解和脱氟, e_{aq}⁻拥有更强的能力. Hori 等^[98]发现, 在 S₂O₈²⁻的浓度为 50 mmol·L⁻¹ 时照射 4 h 后, PFOA 在色谱图上消失但 F⁻和 CO₂ 的浓度仍在上升, 这表明 PFOA 降解产生的短链 PFCA 中间体会继续被 SO₄^{·-}氧化为 CO₂ 和 F⁻. 该小组还发现 Fe³⁺也是一种有效的光降解催化剂^[102], 由于 PFAS 与 Fe³⁺络合的强光吸收, PFPrA、PFBA 和 PFPeA 的光降解效率分别由原先的 20% 左右提高到 61.3%、49.9% 和 64.5%. 为了进一步提高对短链 PFAS 的分解效果, Liu 等^[109]发现在 UV/亚硫酸盐体系(UV/S)中添加(I⁻)显著加速了 PFAS 的降解. UV/S+I 系统中 PFAS 衰变、脱氟和转化产物形成的动力学比 UV/S 中快 3 倍. I⁻对 e_{aq}⁻的高产率、SO₃²⁻对活性 I⁻的快速恢复, 使得 UV/S+I 中的 e_{aq}⁻寿命是单系统体系的数倍. 并且, 优化的 UV/S+I 系统对短链 PFBS 拥有>70% 的总脱氟率.

e_{aq}⁻的获得往往是采用 UV/亚硫酸盐光催化系统, 但这同时也存在缺陷, 造成潜在的二次环境污染, 并且分解活性极依赖于水溶液的 pH 值^[110]. 为了克服这一难题, Liu 等^[111]的研究证明了使用非均相的 UV/金刚石催化体系在宽 pH 范围内产生 e_{aq}⁻对 PFOA 降解的可行性, PFOA 通过逐步反应过程被分解成其他较短的小分子化合物(如 PFHpA、PFHxA、PFPeA 和 PFBA). 与其他 e_{aq}⁻光催化剂(如亚硫酸盐和碘化物)不同, 金刚石膜作为 e_{aq}⁻生成的负电子源, 大大降低其对环境的不利影响. 在光催化体系中, pH 可以调节 H⁺和 e_{aq}⁻之间的相互转化, 其中碱性条件有利于 e_{aq}⁻的产生. 此外, pH 也会影响硫化物的分布, 导致不同还原物种的形成; 溶液中溶解氧的存在会降低光降解效果, 这是因为 e_{aq}⁻会与 O₂ 快速反应; 溶液中存在的阴离子(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻和 HCO₃⁻等)会限制降解效果, 温度和光强与光降解呈正相关^[112].

然而, 目前还没有关于短链 PFAS 光催化降解的系统研究, 光催化完全降解短链 PFAS 十分困难. 一般长链 PFAS 会转换为短链中间体, 以此推断其降解效率. 如反应 12 h 后, UV/Cu-TiO₂ 体系的 PFOA 分解和脱氟效率分别达到 91% 和 19%. PFOA 分解成氟化物离子(F⁻)以及较短的全氟羧酸 PFCA, 例如 PFHpA、PFHxA、PFPeA、PFBA 和三氟乙酸(Trifluoroacetic acid, TFA)^[113]. 由此可知, PFAS 的光催化降解是 CF₂ 的逐渐裂解过程, 断裂链的反应产生了短链中间体, 但短链产物对光催化降解具有较强的抵抗性, 分解效率与链长呈负相关. 表 4 总结了本文中不同光催化剂对降解 PFAS 的效率.

2.4 热解和声化学降解

热过程一般是利用热量形式的能量来转化材料. 在没有氧气或低于燃烧所需的温度下, 材料暴露在高温下仍然会分解. 在化学反应中严格没有氧的情况下, 热过程被称为热解^[114]. Gabriele 等^[115]发现焚烧温度与总 PFAS 浓度呈负相关. 与较低的焚烧温度相比, 较高的焚烧温度会使 PFAS 降解更完全, 可能导致更多的 PFAS 向较短的 C—F 链物种转化. 这一结果与其他实验室结论一致, 如 Ellis 等^[116]发现含氟聚合物在 500 °C 下分解并重排形成卤代有机酸, 产生短链的多氟羧酸. García 等^[117]在 850 °C 时, 发现了 C₂F₆ 和四氟化碳的形成. Krusic 等^[118]报道石英管中 PFOA 在温度低于 300 °C 时热稳定, 温度升高到 370 °C 时 PFOA 在 360 min 内几乎完全降解, 此时小分子物质不断生成, 表明短链 PFAS 的抗性较高. 此外, 将 PFAS 在 GAC 上预吸附可以提高矿化效率. 例如, 将 PFHxA(C6)预浓缩于 GAC 上, 使热矿化率从 46%(不含 GAC 吸附)增加到 74%^[119]. 在水处理过程中需要这种预浓缩, 它不仅可以减少待处理的衬底体积, 还可以防止 PFAS 从水中挥发释放, 从而大大提高热效率和矿化率^[4]. 然而, 热解焚烧这个过程耗时耗能, 存在产生额外的固体废物和对空气污染的担忧.

超声降解已被认为是处理 PFAS 的有效手段. 当声场作用于液体时, 声波会以较低的压力和较高的压力相位传输. 在负压时形成微气泡, 气泡在几个周期内振荡(稳定空化)并慢慢增大, 直到在较高压力周期内变得不稳定并崩溃^[120], 此时从坍塌的水气泡内部释放出大量高达 5000 K 的热能以及接近 1000 bar 的压力, 并且形成一些溶剂化电子、自由基等活性物种^[121]. 在气泡坍塌之前, PFAS 被吸附在水气泡界面上, 直到气泡破裂. 一方面, PFAS 与活性物质反应被降解, 另一方面, PFAS 分子也被直接热解为其无机成分(氟化物 F⁻、硫酸盐、CO 和 CO₂)^[122]. Sidnell 等^[123]综述了关于 PFAS 的超声降解的一些机制: 1)降解机理始于羧酸基团或磺酸基团的裂解, 然后形成全氟化碳中间产物, 此过程在气泡蒸

汽中进行热解,完全矿化形成不带任何短链副产物的F⁻;2)降解机制不涉及官能团的裂解,只从长链开始裂解,以全氟庚烷磺酸(perfluoroheptane sulfonic acid, PFHpS)和PFHxS为中间产物,以短链PFSA为最终降解产物.由于这些实验是在不同的条件下进行,其拟议的机制有效性尚待进一步研究证实.无论如何,PFAS成功降解的关键在于微气泡表面的吸附,因为氟化分子的声解被认为主要通过热解反应发生在水空化气泡界面,PFSA和PFCA具有非常低的蒸汽压,不易进入气泡的气相,亲水官能团溶解在液相中,而PFAS的疏水尾部倾向于聚集在气泡水间相上.这种排列促进了PFAS的团聚,最大限度地增加了微气泡的表面积,从而达到更好的吸附降解效果^[124].

随后,科学家们在研究影响声化学降解的因素中发现PFAS的链长占重要地位.Moriwaki等^[125]在声处理PFOA和PFOS时均检测到C2—C7短链PFCA的存在,其中PFHpA和PFOS分别在15 min和30 min内被降解,短链PFAS在实验1 h内持续增加,并且表现出较高的抗性.为了进一步确定短链PFAS对声降解的抵抗,Campbell^[126]发现,在358 kHz时声化学降解速率遵循PFOA>PFHxA>PFBA和PFOS≈PFHxS>PFBS的顺序.这可能是因为短链PFAS的表面活性较低,亲水性也较强,因此在气泡寿命期内难以在界面上形成稳定的表面薄膜.同样地,Abad等^[127]发现与之一致的规律,即声化学降解率会随着链长的缩短而降低.这种碳链长度依赖性的降解归因于两个因素,一是具有高疏水性的长链PFAS更容易被吸附在气泡-水界面上进行热解或氧化降解(PFCA和PFSA的平衡气泡-水界面分配系数随着链长的增加而增加);二是短链PFAS比长链同源物更耐去氟化.此外,他们还观察到全氟烷基化合物比多氟烷基化合物更容易声解,这可能是由于多氟烷基的分子尺寸较大,扩散速率缓慢所致.除此之外,声化学气泡的降解速率还受声波频率的影响.频率越高,去除效果越好^[128].当频率范围为202—1060 kHz时,0.23 μmol·L⁻¹PFHxS和0.3 μmol·L⁻¹PFBS的声化学降解率分别在358 kHz和610 kHz时达到最大^[126].

为了加速降解过程,学者发现可以将其与其他处理方法相结合,如与过硫酸盐等活性物质相结合,过硫酸盐形成SO₄^{·-},有助于攻击PFAS,从而提高体系的降解性能^[129].Lei等^[129]发现双频超声系统产生的合成波振幅大于单频超声系统,将双频US与过硫酸盐(PS)结合可协同降解PFAS.对于双频US/PS反应,PFPeA出现在降解过程的早期,2 h后可以观察到PFBA,这应该是PFPeA进一步降解的产物.在降解6 h后,脱氟百分比从高到低分别为PFOA(100%)>6:2 FTS(86.9%)>PFOS(46.5%).总的来说,声化学降解在去除短链PFAS上仍存在短板,并且在实际运用过程中产生的噪声污染也无法避免,因此尚未大规模地运用于实际污水的处理.

2.5 生物降解

不同于其他的物理化学降解方法,生物处理具有一些固定优势,如环境友好性和成本效益,不会进一步破坏土壤和水环境.根据前人的研究,得知微生物可有效降解长链PFAS.Kwon等^[130]通过培养铜绿假单胞菌,12 h对PFOS的去除率为67%.酸性亚胺菌科菌株A6是一种厌氧自养细菌,与PFAS接触18 d后PFOA浓度显著降低^[131].在另一篇文献中也观察到A6菌种对PFOS和PFOA高达60%的去除^[132],但其孵化时间较长,需要100 d.除此之外,研究人员还观察到在生物转化过程中短链PFAS的积累^[133-134].然而,短链PFAS很难被生物降解,对各种活性污泥体系也具有较高程度的抗性^[134].Che等^[135]研究了活性污泥群落对C3—C5不同结构(包括支链、氢原子取代、双键)的氟化羧酸(fluorinated carboxylic acids, FCAs)在好氧脱氟过程中结构与反应的关系,发现有4种结构的脱氟率>20%,其中3,3,3-三氟丙酸几乎完全脱氟.含有类似于CF₃(CH₂)_{n-2}COOH奇数链结构的氟化物的脱氟程度优于偶数链结构,并且氟化程度越高(氢原子取代越少),其脱氟效果越差,比如对五氟丙酸的脱氟效果几乎为0.到目前为止,还没有关于微生物能有效降解短链PFAS的文献.

在植物体系中,一些PFAS有着明显的积累趋势,尤其是短链PFAS.如PFOA的短链替代物GenX和4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸铵(Ammonium 4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate, ADONA)均不同程度地在植物枝条上被发现^[136].PFAS的吸收和影响在物种之间和物种内部都有所不同.基于玉米对PFAS的摄取和分布的研究表明^[137],植物对PFAs的吸附和分布依赖于链长、官能团和植物组织.PFAS分子的异位因子(TF)会随着链长的增加而减少,支链的TF较大,这归因于PFAS分子的疏水性.因此,短链PFAS一般积累于植物的地上部分,而长链PFAS则主要集中于根茎.

总之, PFAS 污染会对土壤微生物的数量和物种多样性产生不利影响. 随着短链 PFAS 的不断增
加, 有必要继续扩大在土地应用介质中量化 PFAS 清单, 并评估其在植物中的积累潜力^[138].

2.6 其他技术

2.6.1 等离子体技术

等离子体是带电粒子和中性粒子的集合, 这些粒子包括电子、离子、自由基和质子等. 等离子体技
术可以引发溶液中的多种物理和化学效应, 包括冲击波、强紫外线辐射、高电场, 以及产生强还原和氧
化反应物种($\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 、 H_2O_2 和 e_{aq}^- 等)^[139], 这些活性物种进而再矿化污染物. 当使用等离子体
技术处理 PFAS 时, 先将母体 PFAS 还原成中间产物, 进一步再氧化短链中间产物和全氟烷基自由基
等成为氟离子和 CO_2 ^[140]. 在相对较短的时间内(0.5 h), 等离子体技术在受污染的地下水中有有效解离
PFAS, 将约 90% PFOA 和 PFOS 进行了矿化, 并且 Cl^- 和 NO_3^- 等共污染物的存在并不影响等离子体处
理过程中 PFAS 的降解率^[139]. 然而, 在这过程中仍有部分降解成为短链 PFAS, 难以彻底消除. 总的来
说, 等离子体处理技术是一个可持续的过程, 因为它排除了需要大量的化学品输入, 并产生了广泛的活
性物质.

2.6.2 泡沫分离技术

泡沫分离是一种基于无需固体型吸附剂的吸附分离方法. 当大量气泡从容器底部产生时, PFAS 因
趋向减少系统的吉布斯自由能而被吸附在气液界面^[141]. 随后吸附了 PFAS 的气泡薄膜慢慢变得稳定,
聚集在液体表面形成泡沫或浮渣^[142]. McCleaff 等^[143]研究了泡沫分离技术在处理瑞典垃圾渗滤液中
PFOS、PFOA、PFHxS、PFHpA、和 6:2 FTS 的有效性, 发现其去除效率均超过 90%, 但废物流中存在的
其他短链 PFAS 的去除效率仅在 80% 到 20% 之间. 为了提高对短链 PFAS 的去除效果, Burns 等^[141]报
道了在澳大利亚陆军航空中心的一项实地研究. 在该地建立了一个由泡沫分离系统和阴离子交换树脂
组成的水处理厂来修复受污染的地下水. 当仅通过泡沫分离过程, 超过 99.5% 的 PFAS(PFOS、
PFOA 和 PFHxS)被去除. 然而只有当进水中短链 PFAS 较多时, 才需要阴离子交换树脂, 因为泡沫分离
不能有效地去除它们. 同样地, 利用泡沫分离技术和等离子体技术的协同效应也可以增强垃圾渗滤液
中短链 PFAS 的去除^[142]. 总之, 泡沫分离是一个非常具有吸引力的替代手段, 拥有快速高速去除长链
PFAS 的特点, 更重要的是, 不需要制造和更换吸附剂, 最大限度地减少固体废物的产生. 然而, 对短链
PFAS 的去除效果十分微弱.

如前所述, 各种工艺和技术已被用于处理水质中的 PFAS. 表 5 总结了对各工艺的总体比较, 回
顾了不同技术所用的材料、优势和劣势, 并对其在实际应用的成熟度进行了评估.

表 5 短链 PFAS 处理技术的对比
Table 5 Comparison of short chain PFAS processing technologies

技术 Technique	材料 Materials	优点 Advantage	缺点 Disadvantage	成熟度 Maturity	参考文献 Reference
吸附	树脂、ACs	成本低、能耗低、操作方便; 理化性质无 变化; 浓度宽, 微量的短链PFAS可以处理	吸附时间长, 吸附剂再生能力不佳; 洗脱溶剂的二次污染	实际应用	[58]
膜分离	NF、RO	低碳和低能源消耗, 其余杂质也被去除	膜的成本和易发生膜污染	实际应用	[144]
电化学氧化	SnO_2 、 PbO_2 、 BDD	能耗低, 时间短, 短链PFAS处理效果尚佳	昂贵的电极材料; 不适合用于微量污染; 容易发生二次污染和产生的中间体	实际应用	[145]
光催化降解	UV 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 Fe^{3+} 、 TiO_2	时间短, 高脱氟率和矿化率	附加催化剂; 低降解效率; 复杂的副产品	中试	[146]
热解和声解	高温、超声波	矿化率高	时间长; 能耗大	中试	[147]
生物降解	微生物、植物	低碳环保, 可吸附部分PFAS	时间长; 效率低; 需专门培育	实际应用	[148]
等离子体	活性自由基	时间短	高能耗, 矿化效率低; 生成中间产物	实际应用	[145]
泡沫分离	气泡	能耗低, 时间短	难以吸附短链	实际应用	[141]

3 结论与展望(Conclusions and prospects)

短链 PFAS 具有持久性和远距离迁移能力, 已形成了全球污染, 严重影响人类的健康安全. 本文通
过对各种处理手段的比较, 主要发现如下: (1) 物理去除如吸附、膜过滤等方法可以去除部分短链

PFAS, 成本低, 耗能少, 操作方法简便, 对处理浓度宽泛, 且无理化性质的改变. 吸附是目前有效去除短链 PFAS 中最广泛的应用技术, 已投入工厂实际运用许多年, 满足低碳经济策略. 但其效果不如长链同源物, 处理时间长, 材料再生效率差, 工艺废料和洗脱溶剂仍需二次处理. (2) 热解和声化学降解可以实现对短链 PFAS 的有效矿化, 但其处理时间较长, 且耗能高, 成本消耗大, 产生环境和噪音污染. (3) 光催化和电化学催化可以完全降解长链 PFAS, 处理时间短, 但其产生的短链中间体难以降解, 并且还会产生其他丰富的有机副产物和 CO_2 , 尤其不适合消除微量的短链 PFAS. 目前为止, 实际应用最广泛、最有效的方法是吸附, 其次是高级氧化/还原技术. 但无论何种技术, 在 $\text{C}1\text{—C}4$ 的 PFAS 去除上仍存在局限, 尤其是存在复杂背景基质干扰的情况下. 这是因为在物理去除手段中, 长链 PFAS 可通过静电吸引、疏水作用、胶束作用和气泡吸附等多种手段进行去除, 而短链 PFAS 因疏水性较差, 很难突破固液界面, 一般只能通过静电吸引进行去除; 在化学降解技术中, 短链 PFAS 比长链更稳定, 可克服外来能量对它们的作用, 难以去除. 因此, 希望可以根据不同水域的特性来选择合适的处理技术, 探索新的吸附材料、电极材料和催化剂, 开发具有成本效益优势且有效的短链 PFAS 处理技术, 以提高对环境中短链 PFAS 污染的修复.

参考文献 (References)

- [1] DU Z W, DENG S B, BEI Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274: 443-454.
- [2] VECITIS C D, PARK H, CHENG J, et al. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA)[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2009, 3(2): 129-151.
- [3] ZAGGIA A, CONTE L, FALLETTI L, et al. Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants[J]. *Water Research*, 2016, 91: 137-146.
- [4] 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.
- [5] LIND P M, LIND L, SALIHOVIC S, et al. Serum levels of perfluoroalkyl substances (PFAS) and body composition - A cross-sectional study in a middle-aged population[J]. *Environmental Research*, 2022, 209: 112677.
- [6] COPERCHINI F, CROCE L, RICCI G, et al. Thyroid disrupting effects of old and new generation PFAS[J]. *Frontiers in Endocrinology*, 2021, 11: 612320.
- [7] HUANG K H, LI Y L, BU D, et al. Trophic magnification of short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in a terrestrial food chain from the Tibetan Plateau[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(2): 147-152.
- [8] BOUCHER J M, COUSINS I T, SCHERINGER M, et al. Toward a comprehensive global emission inventory of $\text{C}4\text{—C}10$ perfluoroalkanesulfonic acids (PFASs) and related precursors: Focus on the life cycle of $\text{C}6\text{—}$ and $\text{C}10\text{—}$ based products[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(1): 1-7.
- [9] 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.
- [10] MOODY C A, FIELD J A. Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity[J]. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(16): 2800-2806.
- [11] STOCK N L, FURDUI V I, MUIR D C G, et al. Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: Evidence of atmospheric transport and local contamination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(10): 3529-3536.
- [12] SO M K, MIYAKE Y, YEUNG W Y, et al. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(11): 2085-2095.
- [13] AHRENS L, FELIZETER S, EBINGHAUS R. Spatial distribution of polyfluoroalkyl compounds in seawater of the German Bight[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(2): 179-184.
- [14] MÖLLER A, AHRENS L, SURM R, et al. Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed[J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(10): 3243-3250.
- [15] KIM J, XIN X Y, MAMO B T, et al. Occurrence and fate of ultrashort-chain and other per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants[J]. *ACS ES&T Water*, 2022, 2(8): 1380-1390.
- [16] YAN H, ZHANG C J, ZHOU Q, et al. Short- and long-chain perfluorinated acids in sewage sludge from Shanghai, China[J]. *Chemosphere*, 2012, 88(11): 1300-1305.
- [17] ZHAO P J, XIA X H, DONG J W, et al. Short- and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a turbid river[J]. *The Science of the Total Environment*, 2016, 568: 57-65.
- [18] CAI M H, ZHAO Z, YIN Z G, et al. Occurrence of perfluoroalkyl compounds in surface waters from the North Pacific to the Arctic Ocean[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(2): 661-668.
- [19] HEPBURN E, MADDEN C, SZABO D, et al. Contamination of groundwater with per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from

- legacy landfills in an urban re-development precinct[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 101-113.
- [20] DAUCHY X, BOITEUX V, BACH C, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam concentrates and water samples collected near sites impacted by the use of these foams[J]. *Chemosphere*, 2017, 183: 53-61.
- [21] BANZHAF S, FILIPOVIC M, LEWIS J, et al. A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs)[J]. *Ambio*, 2017, 46(3): 335-346.
- [22] CHOW S J, OJEDA N, JACANGELO J G, et al. Detection of ultrashort-chain and other per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in U. S. bottled water[J]. *Water Research*, 2021, 201: 117292.
- [23] LI J F, HE J H, NIU Z G, et al. Legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and alternatives (short-chain analogues, F-53B, GenX and FC-98) in residential soils of China: Present implications of replacing legacy PFASs[J]. *Environment International*, 2020, 135: 105419.
- [24] WANG X P, SCHUSTER J, JONES K C, et al. Occurrence and spatial distribution of neutral perfluoroalkyl substances and cyclic volatile methylsiloxanes in the atmosphere of the Tibetan Plateau[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(12): 8745-8755.
- [25] LIU S Y, JIN B, ARP H P H, et al. The fate and transport of chlorinated polyfluorinated ether sulfonates and other PFAS through industrial wastewater treatment facilities in China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(5): 3002-3010.
- [26] PÉTRÉ M A, SALK K R, STAPLETON H M, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in river discharge: Modeling loads upstream and downstream of a PFAS manufacturing plant in the Cape Fear watershed, North Carolina[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 831: 154763.
- [27] BAI X L, SON Y. Perfluoroalkyl substances (PFAS) in surface water and sediments from two urban watersheds in Nevada, USA[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 751: 141622.
- [28] WANG R M, ZHANG J, YANG Y Y, et al. Emerging and legacy per-and polyfluoroalkyl substances in the rivers of a typical industrialized province of China: Spatiotemporal variations, mass discharges and ecological risks[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 2022, 10: 986719.
- [29] YAMAZAKI E, TANIYASU S, WANG X H, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in surface water, gas and particle in open ocean and coastal environment[J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129869.
- [30] HAN T Z, CHEN J H, LIN K, et al. Spatial distribution, vertical profiles and transport of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances in the Indian Ocean[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 437: 129264.
- [31] WANG Q, TSUI M M P, RUAN Y F, et al. Occurrence and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the seawater and sediment of the South China Sea coastal region[J]. *Chemosphere*, 2019, 231: 468-477.
- [32] HAO S L, REARDON P N, CHOI Y J, et al. Hydrothermal alkaline treatment (HALT) of foam fractionation concentrate derived from PFAS-contaminated groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(44): 17154-17165.
- [33] LIU T, HU L X, HAN Y, et al. Non-target and target screening of per- and polyfluoroalkyl substances in landfill leachate and impact on groundwater in Guangzhou, China[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 844: 157021.
- [34] WANG X P, CHEN M K, GONG P, et al. Perfluorinated alkyl substances in snow as an atmospheric tracer for tracking the interactions between westerly winds and the Indian Monsoon over Western China[J]. *Environment International*, 2019, 124: 294-301.
- [35] PÉTRÉ M A, GENEUREUX D P, KOROPECKYJ-COX L, et al. Per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) transport from groundwater to streams near a PFAS manufacturing facility in north Carolina, USA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(9): 5848-5856.
- [36] BRANDSMA S H, KOEKKOEK J C, van VELZEN M J M, et al. The PFOA substitute GenX detected in the environment near a fluoropolymer manufacturing plant in the Netherlands[J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 493-500.
- [37] CAI M H, YANG H Z, XIE Z Y, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in snow, lake, surface runoff water and coastal seawater in Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 209/210: 335-342.
- [38] COUSINS I T, JOHANSSON J H, SALTER M E, et al. Outside the safe operating space of a new planetary boundary for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(16): 11172-11179.
- [39] YAO Y M, SUN H W, GAN Z W, et al. Nationwide distribution of per- and polyfluoroalkyl substances in outdoor dust in mainland China from eastern to western areas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(7): 3676-3685.
- [40] CHEN M K, WANG C F, WANG X P, et al. Release of perfluoroalkyl substances from melting glacier of the Tibetan Plateau: Insights into the impact of global warming on the cycling of emerging pollutants[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2019, 124(13): 7442-7456.
- [41] WANG Z Y, COUSINS I T, SCHERINGER M, et al. Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions[J]. *Environment International*, 2015, 75: 172-179.
- [42] WANG Z Y, DeWITT J C, HIGGINS C P, et al. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(5): 2508-2518.
- [43] HUANG M C, DZIERLENGA A L, ROBINSON V G, et al. Toxicokinetics of perfluorobutane sulfonate (PFBS), perfluorohexane-1-sulphonic acid (PFHxS), and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in male and female Hsd: Sprague Dawley SD rats after intravenous and gavage administration[J]. *Toxicology Reports*, 2019, 6: 645-655.
- [44] KUDO N, SUZUKI E, KATAKURA M, et al. Comparison of the elimination between perfluorinated fatty acids with different carbon chain length in rats[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2001, 134(2): 203-216.

- [45] JIA X, JIN Q, FANG J L, et al. Emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances in an elderly population in Jinan, China: The exposure level, short-term variation, and intake assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 7905-7916.
- [46] CHEN F J, WEI C Y, CHEN Q Y, et al. Internal concentrations of perfluorobutane sulfonate (PFBS) comparable to those of perfluorooctane sulfonate (PFOS) induce reproductive toxicity in *Caenorhabditis elegans*[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 158: 223-229.
- [47] CRUTE C E, HALL S M, LONDON C D, et al. Evaluating maternal exposure to an environmental per and polyfluoroalkyl substances (PFAS) mixture during pregnancy: Adverse maternal and fetoplacental effects in a New Zealand White (NZW) rabbit model[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 838(Pt 4): 156499.
- [48] WEATHERLY L M, SHANE H L, LUKOMSKA E, et al. Systemic toxicity induced by topical application of heptafluorobutyric acid (PFBA) in a murine model[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2021, 156: 112528.
- [49] FENG X J, CAO X Y, ZHAO S S, et al. Exposure of pregnant mice to perfluorobutanesulfonate causes hypothyroxinemia and developmental abnormalities in female offspring[J]. *Toxicological Sciences*, 2017, 155(2): 409-419.
- [50] RERICA Y, CAO D P, TRUONG L, et al. Sulfonamide functional head on short-chain perfluorinated substance drives developmental toxicity[J]. *iScience*, 2022, 25(2): 103789.
- [51] NIAN M, LUO K, LUO F, et al. Association between prenatal exposure to PFAS and fetal sex hormones: Are the short-chain PFAS safer?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(13): 8291-8299.
- [52] CAI D, LI Q Q, CHU C, et al. High trans-placental transfer of perfluoroalkyl substances alternatives in the matched maternal-cord blood serum: Evidence from a birth cohort study[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 705: 135885.
- [53] YU Q, ZHANG R Q, DENG S B, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study[J]. *Water Research*, 2009, 43(4): 1150-1158.
- [54] HANSEN M C, BØRRESEN M H, SCHLABACH M, et al. Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(2): 179-185.
- [55] PAULETTO P S, BANDOSZ T J. Activated carbon versus metal-organic frameworks: A review of their PFAS adsorption performance[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127810.
- [56] WU C Y, KLEMES M J, TRANG B, et al. Exploring the factors that influence the adsorption of anionic PFAS on conventional and emerging adsorbents in aquatic matrices[J]. *Water Research*, 2020, 182: 115950.
- [57] MURRAY C C, VATANKHAH H, McDONOUGH C A, et al. Removal of per- and polyfluoroalkyl substances using super-fine powder activated carbon and ceramic membrane filtration[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 366: 160-168.
- [58] INYANG M, DICKENSON E R V. The use of carbon adsorbents for the removal of perfluoroalkyl acids from potable reuse systems[J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 168-175.
- [59] LIU N, WU C, LYU G F, et al. Efficient adsorptive removal of short-chain perfluoroalkyl acids using reed straw-derived biochar (RESCA)[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 798: 149191.
- [60] ZHANG W L, ZHANG D Q, LIANG Y N. Nanotechnology in remediation of water contaminated by poly- and perfluoroalkyl substances: A review[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 266-276.
- [61] CHEN X, XIA X H, WANG X L, et al. A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(10): 1313-1319.
- [62] DENG S B, ZHANG Q Y, NIE Y, et al. Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 168: 138-144.
- [63] DENG S B, BEI Y, LU X Y, et al. Effect of co-existing organic compounds on adsorption of perfluorinated compounds onto carbon nanotubes[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2015, 9(5): 784-792.
- [64] PARK M, WU S M, LOPEZ I J, et al. Adsorption of perfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater by granular activated carbons: Roles of hydrophobicity of PFAS and carbon characteristics[J]. *Water Research*, 2020, 170: 115364.
- [65] ZHANG D Q, ZHANG W L, LIANG Y N. Adsorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from aqueous solution - A review[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 694: 133606.
- [66] RAYNE S, FOREST K. Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods[J]. *Journal of Environmental Science and Health. Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2009, 44(12): 1145-1199.
- [67] JIANG X Z, WANG W, YU G, et al. Contribution of nanobubbles for PFAS adsorption on graphene and OH- and NH₂-functionalized graphene: Comparing simulations with experimental results[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(19): 13254-13263.
- [68] 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.
- [69] MURRAY C C, MARSHALL R E, LIU C J, et al. PFAS treatment with granular activated carbon and ion exchange resin: Comparing chain length, empty bed contact time, and cost[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 44: 102342.
- [70] BRUMOVSKÝ M, BEČANOVÁ J, KARÁSKOVÁ P, et al. Retention performance of three widely used SPE sorbents for the extraction of perfluoroalkyl substances from seawater[J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 259-269.
- [71] CHULARUEANGAKSORN P, TANAKA S, FUJII S, et al. Adsorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) onto anion exchange resin, non-ion exchange resin, and granular-activated carbon by batch and column[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(34/35/36): 6542-6548.

- [72] SCHURICHT F, BOROVINSKAYA E S, RESCHETIŁOWSKI W. Removal of perfluorinated surfactants from wastewater by adsorption and ion exchange - Influence of material properties, sorption mechanism and modeling[J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2017, 54: 160-170.
- [73] DENG S B, YU Q, HUANG J, et al. Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry[J]. *Water Research*, 2010, 44(18): 5188-5195.
- [74] BOYER T H, SINGER P C. Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(2): 608-613.
- [75] DIXIT F, DUTTA R, BARBEAU B, et al. PFAS removal by ion exchange resins: A review[J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129777.
- [76] DENG S B, NIU L, BEI Y, et al. Adsorption of perfluorinated compounds on aminated rice husk prepared by atom transfer radical polymerization[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(2): 124-130.
- [77] ATEIA M, ATTIA M F, MAROLI A, et al. Rapid removal of poly- and perfluorinated alkyl substances by poly(ethylenimine)-functionalized cellulose microcrystals at environmentally relevant conditions[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(12): 764-769.
- [78] WEISS-ERRICO M J, O'SHEA K E. Detailed NMR investigation of cyclodextrin-perfluorinated surfactant interactions in aqueous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329: 57-65.
- [79] YANG A N, CHING C, EASLER M, et al. Cyclodextrin polymers with nitrogen-containing tripodal crosslinkers for efficient PFAS adsorption[J]. *ACS Materials Letters*, 2020, 2(9): 1240-1245.
- [80] WEISS-ERRICO M J, O'SHEA K E. Enhanced host-guest complexation of short chain perfluoroalkyl substances with positively charged β -cyclodextrin derivatives[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2019, 95(1): 111-117.
- [81] LLORCA M, SCHIRINZI G, MARTÍNEZ M, et al. Adsorption of perfluoroalkyl substances on microplastics under environmental conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 235: 680-691.
- [82] JI W, XIAO L L, LING Y H, et al. Removal of GenX and perfluorinated alkyl substances from water by amine-functionalized covalent organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(40): 12677-12681.
- [83] ATEIA M, ARIFUZZAMAN M, PELLIZZERI S, et al. Cationic polymer for selective removal of GenX and short-chain PFAS from surface waters and wastewaters at ng/L levels[J]. *Water Research*, 2019, 163: 114874.
- [84] YU J, LV L, LAN P, et al. Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 225/226: 99-106.
- [85] LEE T E, SPETH T F, NADAGOUDA M N. High-pressure membrane filtration processes for separation of Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134023.
- [86] ZENG C H, TANAKA S, SUZUKI Y, et al. Rejection of trace level perfluorohexanoic acid (PFHxA) in pure water by loose nanofiltration membrane[J]. *Journal of Water and Environment Technology*, 2017, 15(3): 120-127.
- [87] FRANKE V, McCLEAF P, LINDEGREN K, et al. Efficient removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: Nanofiltration combined with active carbon or anion exchange[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, 5(11): 1836-1843.
- [88] FRANKE V, ULLBERG M, McCLEAF P, et al. The price of really clean water: Combining nanofiltration with granular activated carbon and anion exchange resins for the removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water production[J]. *ACS ES&T Water*, 2021, 1(4): 782-795.
- [89] WANG J X, WANG L, XU C Q, et al. Perfluorooctane sulfonate and perfluorobutane sulfonate removal from water by nanofiltration membrane: The roles of solute concentration, ionic strength, and macromolecular organic foulants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 787-797.
- [90] ZHANG J H, HUANG Z, GAO L, et al. Study of MOF incorporated dual layer membrane with enhanced removal of ammonia and per-/ poly-fluoroalkyl substances (PFAS) in landfill leachate treatment[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 806(Pt 4): 151207.
- [91] LIU Y, LI T Y, BAO J, et al. A review of treatment techniques for short-chain perfluoroalkyl substances[J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(4): 1941.
- [92] NIU J F, LIN H, XU J L, et al. Electrochemical mineralization of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by ce-doped modified porous nanocrystalline PbO₂ film electrode[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(18): 10191-10198.
- [93] LOW C T J, WALSH F C, CHAKRABARTI M H, et al. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications[J]. *Carbon*, 2013, 54: 1-21.
- [94] BARISCI S, SURI R. Electrooxidation of short- and long-chain perfluoroalkyl substances (PFASs) under different process conditions[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105323.
- [95] NIU J F, LI Y, SHANG E X, et al. Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water[J]. *Chemosphere*, 2016, 146: 526-538.
- [96] LIAO Z H, FARRELL J. Electrochemical oxidation of perfluorobutane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(10): 1993-1999.
- [97] LEUNG S C E, SHUKLA P, CHEN D C, et al. Emerging technologies for PFOS/PFOA degradation and removal: A review[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 827: 153669.
- [98] 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.
- [99] BANAYAN ESFAHANI E, MOHSENI M. Fluence-based photo-reductive decomposition of PFAS using vacuum UV (VUV) irradiation: Effects of key parameters and decomposition mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(1): 107050.
- [100] GIRI R R, OZAKI H, MORIGAKI T, et al. UV photolysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution[J]. *Water Science and Technology*, 2011, 63(2): 276-282.
- [101] RAO U, SU Y M, KHOR C M, et al. Structural dependence of reductive defluorination of linear PFAS compounds in a UV/electrochemical system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(17): 10668-10677.
- [102] HORI H, YAMAMOTO A, KOIKE K, et al. Photochemical decomposition of environmentally persistent short-chain perfluorocarboxylic acids in water mediated by iron(II)/(III) redox reactions[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(3): 572-578.
- [103] XU B T, 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.
- [104] CHEN M J, LO S L, LEE Y C, et al. Decomposition of perfluorooctanoic acid by ultraviolet light irradiation with Pb-modified titanium dioxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 303: 111-118.
- [105] LI M J, YU Z B, LIU Q, et al. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by noble metallic nanoparticles modified TiO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 232-238.
- [106] LI Z M, ZHANG P Y, SHAO T, et al. Different nanostructured In₂O₃ for photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 40-46.
- [107] BAO Y X, DENG S S, JIANG X S, et al. Degradation of PFOA substitute: GenX (HFPO-DA ammonium salt): Oxidation with UV/persulfate or reduction with UV/sulfite?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(20): 11728-11734.
- [108] QIAN Y J, GUO X, ZHANG Y L, et al. Perfluorooctanoic acid degradation using UV-persulfate process: Modeling of the degradation and Chlorate formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2): 772-781.
- [109] LIU Z K, CHEN Z H, GAO J Y, et al. Accelerated degradation of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylates by UV/sulfite + iodide: Reaction mechanisms and system efficiencies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(6): 3699-3709.
- [110] KONG J Y, ZHANG F, ZHANG C X, et al. An efficient electrochemical oxidation of C(sp³)-H bond for the synthesis of arylketones[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 530: 112633.
- [111] LIU G S, FENG C J, SHAO P H. Degradation of perfluorooctanoic acid with hydrated electron by a heterogeneous catalytic system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(10): 6223-6231.
- [112] BANAYAN ESFAHANI E, ASADI ZEIDABADI F, ZHANG S Y, et al. Photo-chemical/catalytic oxidative/reductive decomposition of per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS), decomposition mechanisms and effects of key factors: A review[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2022, 8(4): 698-728.
- [113] 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.
- [114] WINCHELL L J, ROSS J J, WELLS M J M, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances thermal destruction at water resource recovery facilities: A state of the science review[J]. *Water Environment Research*, 2021, 93(6): 826-843.
- [115] SOLO-GABRIELE H M, JONES A S, LINDSTROM A B, et al. Waste type, incineration, and aeration are associated with per- and polyfluoroalkyl levels in landfill leachates[J]. *Waste Management*, 2020, 107: 191-200.
- [116] ELLIS D A, MABURY S A, MARTIN J W, et al. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment[J]. *Nature*, 2001, 412(6844): 321-324.
- [117] GARCÍA A N, VICIANO N, FONT R. Products obtained in the fuel-rich combustion of PTFE at high temperature[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 80(1): 85-91.
- [118] KRUSIC P J, MARCHIONE A A, ROE D C. Gas-phase NMR studies of the thermolysis of perfluorooctanoic acid[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005, 126(11/12): 1510-1516.
- [119] 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 International*, 2018, 25(8): 7200-7205.
- [120] KESWANI M, RAGHAVAN S, DEYMIER P. Characterization of transient cavitation in gas sparged solutions exposed to megasonic field using cyclic voltammetry[J]. *Microelectronic Engineering*, 2013, 102: 91-97.
- [121] WU T Y, GUO N Q, TEH C Y, et al. Theory and fundamentals of ultrasound[M]// *Advances in Ultrasound Technology for Environmental Remediation*. Dordrecht: Springer, 2013: 5-12.
- [122] WEI Z S, WEAVERS L K. Combining COMSOL modeling with acoustic pressure maps to design sono-reactors[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 31: 490-498.
- [123] SIDNELL T, WOOD R J, HURST J, et al. Sonolysis of per- and poly fluoroalkyl substances (PFAS): A meta-analysis[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022, 87: 105944.
- [124] NZERIBE B N, CRIMI M, MEDEDOVIC THAGARD S, et al. Physico-Chemical Processes for the Treatment of Per- And

- Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, 49(10): 866-915.
- [125] MORIWAKI H, TAKAGI Y, TANAKA M, et al. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(9): 3388-3392.
- [126] CAMPBELL T Y, VECITIS C D, MADER B T, et al. Perfluorinated surfactant chain-length effects on sonochemical kinetics[J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2009, 113(36): 9834-9842.
- [127] ABAD FERNANDEZ N, RODRIGUEZ-FREIRE L, KESWANI M, et al. Effect of chemical structure on the sonochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs)[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2016, 2(6): 975-983.
- [128] RODRIGUEZ-FREIRE L, ABAD-FERNÁNDEZ N, SIERRA-ALVAREZ R, et al. Sonochemical degradation of perfluorinated chemicals in aqueous film-forming foams[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 317: 275-283.
- [129] LEI Y J, TIAN Y, SOBHANI Z, et al. Synergistic degradation of PFAS in water and soil by dual-frequency ultrasonic activated persulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124215.
- [130] KWON B G, LIM H J, NA S H, et al. Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant[J]. *Chemosphere*, 2014, 109: 221-225.
- [131] RUIZ-URIGÜEN M, SHUAI W T, HUANG S, et al. Biodegradation of PFOA in microbial electrolysis cells by Acidimicrobiaceae sp. strain A6[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133506.
- [132] HUANG S, JAFFÉ P R. Defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) by Acidimicrobium sp. strain A6[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11410-11419.
- [133] 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.
- [134] OCHOA-HERRERA V, FIELD J A, LUNA-VELASCO A, et al. Microbial toxicity and biodegradability of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and shorter chain perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs)[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2016, 18(9): 1236-1246.
- [135] CHE S, JIN B S, LIU Z K, et al. Structure-specific aerobic defluorination of short-chain fluorinated carboxylic acids by activated sludge communities[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8(8): 668-674.
- [136] FITZGERALD N J M, TEMME H R, SIMCIK M F, et al. Aqueous film forming foam and associated perfluoroalkyl substances inhibit methane production and Co-contaminant degradation in an anaerobic microbial community[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, 21(11): 1915-1925.
- [137] KRIPPNER J, BRUNN H, FALK S, et al. Effects of chain length and pH on the uptake and distribution of perfluoroalkyl substances in maize (*Zea mays*)[J]. *Chemosphere*, 2014, 94: 85-90.
- [138] COSTELLO M C S, LEE L S. Sources, fate, and plant uptake in agricultural systems of per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Current Pollution Reports*, 2020, 164, doi. org/10.1007/s40726-020-00168-y.
- [139] STRATTON G R, DAI F, BELLONA C L, et al. Plasma-based water treatment: Efficient transformation of perfluoroalkyl substances in prepared solutions and contaminated groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(3): 1643-1648.
- [140] 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.
- [141] BURNS D J, STEVENSON P, MURPHY P J C. PFAS removal from groundwaters using Surface-Active Foam Fractionation[J]. *Remediation Journal*, 2021, 31(4): 19-33.
- [142] BUCKLEY T, XU X Y, RUDOLPH V, et al. Review of foam fractionation as a water treatment technology[J]. *Separation Science and Technology*, 2022, 57(6): 929-958.
- [143] MCCLEAF P, KJELLGREN Y, AHRENS L. Foam fractionation removal of multiple per- and polyfluoroalkyl substances from landfill leachate[J]. *AWWA Water Science*, 2021, 3(5): 1238.
- [144] DAS S, RONEN A. A review on removal and destruction of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by novel membranes[J]. *Membranes*, 2022, 12(7): 662.
- [145] BLOTEVOGEL J, THAGARD S M, MAHENDRA S. Scaling up water treatment technologies for PFAS destruction: Current status and potential for fit-for-purpose application[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2023, 41: 100944.
- [146] LIU F Q, GUAN X H, XIAO F. Photodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances in water: A review of fundamentals and applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129580.
- [147] SHIELDS E P, KRUG J D, ROBERSON W R, et al. Pilot-scale thermal destruction of per- and polyfluoroalkyl substances in a legacy aqueous film forming foam[J]. *ACS ES& T Engineering*, 2023, 3(9): 1308-1317.
- [148] EBRAHIMI F, LEWIS A J, SALES C M, et al. Linking PFAS partitioning behavior in sewage solids to the solid characteristics, solution chemistry, and treatment processes[J]. *Chemosphere*, 2021, 271: 129530.