

DOI:10.11784/tdxbz202410030

全氟和多氟烷基物质化学降解机制与研究进展

李 轶¹, 栗婷婷¹, 李玉清¹, 杨文静¹, 展思辉²

(1. 天津大学理学院, 天津 300350;

2. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘要: 全氟和多氟烷基物质(PFAS)是一类高度稳定的人造化学物质,在化学结构上由全氟烷基分子(C_nF_{2n+1})连接到不同官能团的完全或部分氟化碳链组成,自1940年首次合成以来得到了广泛的应用。PFAS中的C—F键具有优异的热稳定性和化学稳定性,使其在环境中具有高度的持久性和生物累积性,因此成为全球关注的微量污染物。未受监管的PFAS排放到水环境中,对生态系统和人类健康构成了严重威胁,亟需采取有效措施来应对PFAS污染。近年来,针对水中PFAS去除的多种技术得到了广泛评估,其中化学处理方法在PFAS的降解和矿化方面表现出良好的前景。PFAS的降解取决于C—C键和C—F键的断裂。本文系统综述了电化学、光化学和过硫酸盐活化这3种技术去除PFAS的最新进展,详细阐述了这3种技术的降解机制和反应路径。此外还总结了关键参数对PFAS化学降解的影响,从催化材料、去除效率和能耗等方面分析对比了不同去除技术的优点和不足之处。最后,指出了目前研究中存在的主要问题、面临的挑战以及未来的发展前景,特别强调了耦合工艺在克服传统技术效率低下和高能耗问题方面的重要应用潜力。本综述对PFAS降解机制的深入研究将对未来实现其完全降解或矿化提供重要参考。

关键词: 全氟和多氟烷基物质; 电化学氧化; 光催化; 过硫酸盐; 降解机制

中图分类号: O64

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2025)06-0551-16

Mechanisms of Chemical Degradation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Research Progress

Li Yi¹, Li Tingting¹, Li Yuqing¹, Yang Wenjing¹, Zhan Sihui²

(1. School of Science, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a group of highly stable, man-made chemicals. Their structure consists of perfluoroalkyl molecules (C_nF_{2n+1}) related to fully or partially fluorinated carbon chains containing various functional groups. PFAS has been widely used since their synthesis in 1940. The C—F bond in PFAS exhibits excellent thermal and chemical stability, contributing to their persistence and bioaccumulation in the environment, making them a significant global environmental concern. Unregulated releases of PFAS into aquatic environments pose serious threats to the ecosystem and human health. Effective measures are urgently needed to address PFAS contamination. In recent years, various technologies for PFAS removal from water have been extensively evaluated, and chemical treatment methods have shown promising potential for PFAS degradation and mineralization. The degradation of PFAS mainly depends on the cleavage of C—C and C—F bonds. This review focuses on the latest advancements in PFAS removal through electrochemical, photochemical, and persulfate activation methods, providing a detailed explanation of the degradation mechanisms and reaction pathways associated with these three technologies. In addition, it summarizes the influence of key parameters on the chemical degradation of PFAS. The advantages and limitations of different removal technologies are compared and analyzed in terms of catalytic materials, removal effi-

收稿日期: 2024-10-31; 修回日期: 2024-12-05.

作者简介: 李 轶 (1979—), 女, 博士, 教授, liyi@tju.edu.cn.

通信作者: 展思辉, shzhan@tju.edu.cn.

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2024YFC3908500).

Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2024YFC3908500).

ciency, and energy consumption. Finally, the existing challenges and future prospects of current research are discussed, with particular emphasis on the potential of coupled processes to address the inefficiencies and high energy consumption associated with traditional methods. An in-depth study of the degradation mechanisms of PFAS will provide important insights for achieving its complete degradation or mineralization in the future.

Keywords: per- and polyfluoroalkyl substances; electrochemical oxidation; photocatalysis; persulfate; degradation mechanism

全氟和多氟烷基物质(PFAS)是指含有一个或多个碳原子的高度氟化脂肪族化合物,其中与碳原子相连的氢原子全部或部分被氟原子取代。PFAS 是一组复杂的物质,已确定的化学物质超过 4 700 种,虽然它们的性质各不相同,但都具有极其牢固且稳定的 C—F 键(约 485 kJ/mol),难以被分解^[1]。根据氟化碳链的长度,可以区分为短链和长链 PFAS^[2]。此外,PFAS 分子末端可连接极性 or 可电离的官能团,如羧酸和磺酸。全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)是常见的两种 PFAS 代表物质,其结构由疏水性碳氟链和亲水性官能团(PFOA 为羧基,PFOS 为磺酸)组成。凭借其突出的表面活性和热稳定性,被广泛应用于消防泡沫、化妆品、含氟聚合物、工业添加剂和涂料等领域^[3-5]。由于 C—F 键的极高稳定性,PFAS 在自然环境中几乎不会降解,被称为“永远的化学物质”。

PFAS 降解难度极大,通过工业排放、农业活动和生活污水等途径进入自然环境中^[6-8],导致其在水体和土壤中长期存在,引发严重的环境污染。PFAS 不仅会对水生生物产生毒害作用,抑制其生长和繁殖能力^[9],还易在生物体内积累,通过食物链传递,对生态系统造成威胁^[10]。此外,PFAS 可通过饮用水、食物和空气进入人体,影响人体健康,增加患癌风险,如甲状腺癌、睾丸癌、肾癌等^[11-12],还会干扰人体内分泌系统,影响激素平衡,对肝脏和肾脏功能造成损害,同时影响人体免疫系统,降低人体对疫苗的响应能力^[13]。考虑到 PFAS 对生态环境和人体健康的危害,全球对其监管力度不断加强。许多国家的政府和监管机构已采取措施,监测环境中的 PFAS 水平,并制定安全接触准则,规范含 PFAS 产品的使用和处置。如美国环境保护署将饮用水中 PFAS 的含量限制在万亿分之四^[14]。

鉴于 PFAS 的环境持久性、生物累积性和毒性^[15],开发高效的降解方法迫在眉睫^[16]。目前,现有的 PFAS 去除技术主要包括物理、化学和生物处理法^[17-19]。物理方法(如活性炭吸附和离子交换树脂吸附)操作简单,但易受反应条件影响,可能会造成二次污染^[20-21]。生物方法(如共代谢生物转化)相对环

保,但降解效率较低,反应周期较长^[22]。相比之下,化学降解方法不仅能有效破坏 PFAS 中高度稳定的 C—F 键,而且比其他两种方法效率更高,因此具有良好的发展前景。降解 PFAS 的化学方法主要有电化学氧化(electrochemical oxidation, EO)^[23]、光催化降解^[24]和过硫酸盐(persulfate, PS)活化^[25]。Hwang 等^[26]通过采用负载 Au/Ag 纳米颗粒的 PAA/PAH 电极在 2 h 内对 PFOA 和 PFOS 的去除率分别达到 72% 和 91%。Tenorio 等^[27]利用亚硫酸盐作为光敏剂与紫外光发生化学反应产生还原物质对 PFOA 和 PFOS 进行降解,5 h 后 PFOA 和 PFOS 的降解率分别达到了 93% 和 98%。Liu 等^[28]研究了在不同温度下活化过硫酸盐对 PFOA 去除率的影响,结果表明反应温度为 85 °C,反应 30 h 后,PFOA 的去除率达到 93.5%,说明温度的升高促进了硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)的产生。尽管这些方法对 PFAS 的处理显示出优势,但仍存在局限性。因此,迫切需要进一步改进和优化这些降解 PFAS 的技术。

尽管目前已有关于 PFAS 降解方法的相关综述,但对降解机制的系统总结仍显不足。因此,本综述将重点阐述 3 种化学方法去除 PFAS 的机制,包括电化学氧化降解机制、光催化降解机制以及通过不同方式活化过硫酸盐的降解机制和应用效果,对比分析不同降解技术的特点和局限性,最终探讨 PFAS 化学降解方法所面临的挑战以及未来的研究方向。本文旨在概述用于降解 PFAS 的化学方法及其相关机制,引导更多研究者关注不同 PFAS 污染物的化学降解研究,为该领域的发展提供参考和支持。

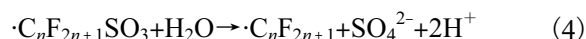
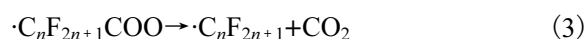
1 电化学氧化降解

电化学氧化是一种利用电极表面发生电化学反应,将污染物转化为无害物质的技术。该技术因其氧化效率高、反应速率快、环境友好性及操作简便等优点,已广泛应用于 PFAS 这一类难降解有机污染物^[29-30]。对于 EO,施加的电流密度在 20 ~ 350 mA/cm² 范围内,以优化 PFAS 降解的动力学速率^[31]。研究表明,电流密度为 50 mA/cm²,电化学处理 8 h 后,PFOS 和

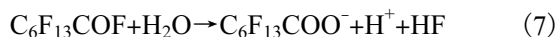
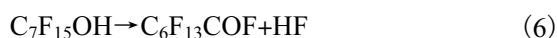
PFOA 的去除效率均超过 99%^[32]. 处理 PFAS 所需的接触时间直接受到多个因素的影响, 包括电极性能和表面积、PFAS 初始浓度、共存污染物、效率目标和电压. PFAS 在电极表面的降解与电子(e⁻)转移反应密切相关^[33-34]. PFAS 的降解可以通过直接氧化(也称为阳极氧化)和间接氧化两种途径实现. 在直接氧化过程中, e⁻从 PFAS 化合物转移到阳极, 直接依靠阳极的氧化作用. 间接氧化则是利用电极表面产生的高价金属离子、羟基自由基(·OH)、过氧化氢(H₂O₂)等具有强氧化性的活性物质氧化降解 PFAS^[35]. 因此本节从氧化机制的角度出发, 重点讨论直接氧化和间接氧化机制的具体过程及其在 PFAS 处理中的应用效果.

1.1 直接氧化降解机制

在 PFAS 的降解过程中, EO 技术展现出了强大的潜力, 其中直接氧化是关键降解途径之一. 以下化学反应方程式(1)~(4)简要描述了与阳极相关的 PFAS 降解机制. 在电场的作用下, PFAS 的头部基团首先向阳极转移一个 e⁻, 形成全氟羧酸自由基(·C_nF_{2n+1}COO)或全氟磺酸自由基(·C_nF_{2n+1}SO₃) (式(1)和(2)). 这些自由基进一步通过脱羧或脱磺反应, 分解为全氟自由基(·C_nF_{2n+1}) (式(3)和(4)), 生成的·C_nF_{2n+1}与体系中的·OH 或 O₂ 反应, 逐步水解并去除—CF₂—单元^[36-37].

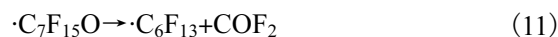


PFOA 的电化学降解包含两种途径. 第 1 种途径是将 PFOA 转化为全氟庚酸(PFHpA 的—CF₂—小于 PFOA)^[38-39]. 如式(5)所示, 降解机制由大量的·OH 引发, 增加了电解过程中的化学反应活性^[40]. 随后, HF 从 C₇F₁₅OH 中消除, 生成酰氟 C₆F₁₃COF (式(6)), C₆F₁₃COF 与 H₂O 通过水解反应生成 C₆F₁₃COO⁻ (式(7))^[39]. 在这些途径中, 生成的 C₆F₁₃COO⁻ 中间体将经历与 PFOA 相似的—CF₂—提取过程, 转化为全氟己酸(PFHxA, C₅F₁₁COOH).

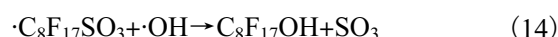
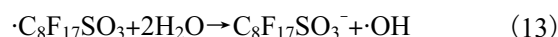


另一种降解途径是·C₇F₁₅ 首先与 H₂O 电解产生的 O₂ 反应生成全氟烷基过氧自由基(·C₇F₁₅OO) (式(8)). 随后·C₇F₁₅OO 与另一个·R_FCOO 结合, 形成全

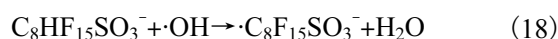
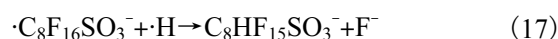
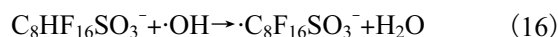
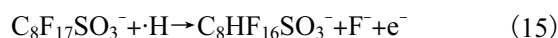
氟烷氧自由基(·C₇F₁₅O) (式(9))^[39]. ·C₇F₁₅O 有两种潜在的反应途径: ①与·HO₂ 反应生成 C₇F₁₅OH; ②分解生成全氟烷基自由基(·C₆F₁₃)和碳酰氟(COF₂). 生成的 COF₂ 完全分解成 CO₂ 和 HF (式(10)~(12)). 该途径也符合 Niu 等^[41]报道的 PFOA 在 Ce 掺杂改性多孔纳米晶体 PbO₂ 薄膜电极上的阳极氧化降解机制, 始于端基的消除, 羧酸的 e⁻ 转移到阳极上, 产生·C₇F₁₅COO, 随后·C₇F₁₅ 可以与电解质中的·OH、O₂ 和 H₂O 反应. 通过重复这种—CF₂—解链循环, PFOA 可以最终分解为 CO₂ 和 HF.



PFOS 在电化学反应器中的降解可能是由于自由 e⁻ 流失到阳极形成·C₈F₁₇SO₃ 引起(式(2)). Shi 等^[42] 提出, ·C₈F₁₇SO₃ 可以通过水解反应再生 PFOS (式(13)), 因此必须与·OH 反应, 才能导致 PFOS 的降解(式(14)).



由于不稳定性, C₈F₁₇OH 先被分解, 然后快速水解, 以与式(5)~(7)所述的相同方式失去—CF₂—单元. Pierpaoli 等^[43] 提出了通过电化学反应降解 PFOS 的不同途径, 包括自由基反应、Kolbe 脱羧、水解和羟基化反应. 具体如下, 通过 H—F 取代, 游离氢自由基从全氟磺酸或磺化自由基中除去氟原子(式(15)和(17)), 随后与·OH 反应夺氢, 转化为新的磺化产物(式(16)、式(18)和式(19)).



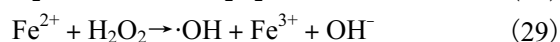
式(19)中羟基化后的产物(HOC₈F₁₅SO₃⁻)通过释放氟化物在尾部进行氟化(式(20)), 然后进行水解反应, 生成具有羧基尾和磺酸头的新产物(式(21)). 随后, 发生 Kolbe 脱羧反应, 产生较短链的磺化产物(式(22)).



率达到 98.9%, 是原始 Ti_4O_7 电极对 PFOS 降解率的 2 倍以上. Zhao 等^[47]首次提出了一种基于碳气凝胶的 $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电极, 如图 2(c) 所示, 由于其具有高比表面积和良好导电性而显示出较高的 PFOA 降解效率 (91.0%) 和总有机碳 (TOC) 去除率 (86.0%). Xu 等^[48]在不同温度下制备了 Zr 掺杂 PbO_2 薄膜电极, 在 75 °C 掺杂的 Zr- PbO_2 电极比其他电极具有更好的氧化性能. 如图 2(d) 所示, 电解 90 min 后, 初始质量浓度为 100 mg/L 的 PFOA 的降解率和脱氟率分别达到 97.0% 和 88.1%. 这些研究表明, 电极的化学性质对 PFAS 的 EO 性能有很大的影响. 因此, 可以使用不同的策略开发高性能电极.

1.2 间接氧化降解机制

在间接氧化过程中, 氧化性物种 (如 $\cdot\text{OH}$ 、 H_2O_2 和高价金属离子等) 通过反应器中的前体物质生成, 并扩散至电解质中, 主导污染物的矿化过程. 与直接氧化相比, 间接氧化依赖于这些活性物种在电极附近的生成和传递, 通过与溶液中的 PFAS 污染物反应, 逐步破坏其稳定的 C—F 键, 最终将其降解为无害的小分子产物. $\cdot\text{OH}$ (2.8 V vs. SHE) 作为主要氧化剂, 通常在阳极表面通过 H_2O 的电解产生 (式 (27)). 此外, 在阴极附近清除 O_2 可以原位产生 H_2O_2 (式 (28)), 这可以在其他高级氧化过程 (如 Fenton 反应) (式 (29) 和 (30)) 中加以利用.



在实际应用中, 由于 PFAS 中的 C—F 键具有极高的键能, 且 F 原子具有较高的还原电位, 单一依赖间接氧化的降解效率存在一定局限性. 为克服这一问题, EO 的直接氧化常与间接氧化协同作用, 以实现更高效的 PFAS 矿化和全面降解. 在高于 3.0 V vs. SHE 的电势下, PFAS 的氧化还原始于 PFAS 与阳极表面之间的直接电子转移, 这一步被称为限速步骤^[49]. 随后是间接途径, 阳极表面产生的活性物种会分解溶液中生成的 PFAS 自由基, 其中阳极 H_2O 氧化产生的 $\cdot\text{OH}$ 被认为是间接降解 PFAS 自由基的主要氧化剂. Wang 等^[49]验证了全氟烷基酸 (PFAA) 在 Ti_4O_7 阳极的主要氧化作用发生在电位高于 2.87 V vs. SHE, 这是通过 H_2O 电解产生 $\cdot\text{OH}$ 所需的电位. Wang 等^[30]进一步阐明了 $\cdot\text{OH}$ 在不同清除剂 (如甲醇 (MeOH) 和烯丙醇) 存在下的参与情况. 烯丙醇可以清除本体溶液中以及附着在阳极表面的 $\cdot\text{OH}$, 而 MeOH 仅负责清除本体溶液中的自由基^[50]. 研究结果表明, 加入

MeOH 后, PFAS 的降解效率没有发生显著变化, 而在烯丙醇存在的情况下, PFAS 的降解效率显著降低, 这证实了阳极表面形成的 $\cdot\text{OH}$ 对 PFAS 高效降解起着重要作用.

近年来, EO 降解技术在 PFAS 去除方面取得了显著的进展. 研究者们提出了多种创新方法以提升降解效率并扩大应用范围. Sinha 等^[51]报道了一种分子铜电催化剂, 在阴极控制电流电解作用下, 4 h 内能够降解 93% 的 PFOA. 这是由于富电子 $[\text{CuT2}]^+$ 与 C_7F_{14} 中间体相互作用, 促使 C—C 键和 C—F 键的断裂, 最终实现高达 99% 的脱氟率. Ma 等^[52]制备了一种新型 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{MXene}$ 电催化剂, PFOA 在该电极上的降解速率为 $2.21 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 是纯 Ti_4O_7 电极的 3 倍. 此外, 在连续运行 30 h 后, $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{MXene}$ 电极对 PFOA 的降解效率仍能保持在 98.1%, 这得益于 $\text{Ti}_4\text{O}_7/\text{MXene}$ 对 PFOA 的较强电荷转移能力以及对 $\cdot\text{OH}$ 的较低吸附能, 从而促进了自由基的扩散以及与 PFOA 的氧化反应. Liang 等^[34]研究了不同间歇反应器装置对 EO 处理 PFAS 性能的影响, 包括单侧 (一个阳极和一个阴极) 与双侧 (一个阳极和两个阴极) 装置. 研究结果表明, 在相同电流密度 (10 mA/cm^2) 条件下, 单侧装置的反应器在运行 8 h 后 PFAS 浓度几乎未发生变化, 而双侧装置的反应器在 4 h 内实现了 PFAS 的完全降解. 双侧反应器配置显著提高了降解效率, 这可能归因于阳极可用面积的增加, 从而促进了电化学反应的进行. 该装置已广泛应用于工业废水处理中的 EO 反应器设计.

EO 在 PFAS 的降解中展示出广阔的应用潜力. 通过优化电极材料与电解条件, 可以有效提高降解效率, 并减少副产物的生成. 然而该过程仍面临能耗较高、降解路径复杂、中间产物的毒性及其环境风险等挑战. 对 EO 的未来研究应聚焦于: ①在电极上负载或掺杂具有高电催化活性的材料, 并改进制备方法, 以提高 EO 过程中对 PFAS 的降解选择性和持久性; ②深入研究中间产物的生成机制及其生态影响, 确保降解过程对环境整体友好性; ③将 EO 与其他技术相结合, 通过提高自由基产量、传质速率和吸附能力等来实现协同效应, 进一步提高 PFAS 的降解率和降解程度.

2 光催化降解

光催化降解是利用光催化剂在光照条件下产生的 e^- -空穴 (h^+) 对引发的氧化还原反应, 将有机污染物等有害物质转化为无害物质的过程. 光催化过程一般包括 3 个步骤: 首先, 光催化剂吸收特定波长的

光,产生 e^- 和 h^+ ;其次, e^- 和 h^+ 转移到光催化剂表面;最后, e^- 和 h^+ 分别与吸附在表面的电子受体和供体反应. 以 Samuel 等^[53]开发的双功能三金属氧化物(f-TMO)杂化光催化剂为例,该催化剂能产生 h^+ 、 e^- 、 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot SO_4^-$ 等多种自由基,对 PFOA、PFOS、PFHpA、PFHxA 等一系列全氟化合物展现出优异的吸附能力和高脱氟率. 光催化降解因其反应条件温和、能耗低、稳定性高、无化学残留且适用范围广等优点,已成为目前研究 PFOA 和 PFOS 降解的主要方法之一^[54-56]. 光催化降解 PFAS 主要涉及两种机制:光催化氧化降解机制主要是利用 h^+ 和氧化自由基进行降解,而光催化还原降解机制则通过 e^- 和还原自由基实现降解^[55]. 因此,本节将重点阐述光催化氧化和光催化还原的降解机制,总结光催化在 PFAS 降解中的应用.

2.1 光催化氧化降解机制

在光催化氧化降解 PFAS 机制中, h^+ 可与 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 和 $\cdot SO_4^-$ 等强氧化性自由基相互作用,从而有效降解 PFAS. 在光化学中,通常采用紫外光照射 TiO_2 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 等催化剂获得 h^+ (式(31))^[57].



以常见的半导体光催化剂 TiO_2 为例,图 3 展示了光催化氧化降解 PFOA 的机制. 在紫外线照射下, TiO_2 表面产生 e^- 和 h^+ (式(31)), $C_7F_{15}COO^-$ 被 h^+ 氧化生成 $\cdot C_7F_{15}COO$ (式(32)), $\cdot C_7F_{15}COO$ 不稳定, $\cdot C_7F_{15}$ -和 $-COO$ 之间的 C—C 键裂解发生脱羧反应,产生 $\cdot C_7F_{15}$ 和 CO_2 (式(33)), $\cdot C_7F_{15}$ 末端的 C 原子具有较高的电子密度,容易与 $\cdot OH$ 反应生成 $C_7F_{15}OH$ (式(5)), $C_7F_{15}OH$ 是一种不稳定的化合物,可进一步消除 HF 生成 $C_6F_{13}COF$ (式(6)),其进一步水解生成 $C_6F_{13}COO^-$ (式(7)). 该降解途径通常被称为脱羧-羟基化-消除-水解 (DHEH) 机制,通过这一循环过程,可逐步降解 PFOA,直至完全矿化^[58].

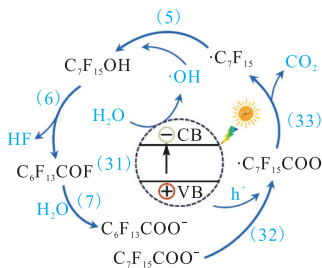
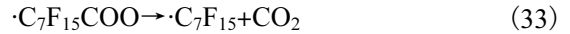
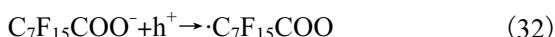


图 3 光催化氧化降解 PFOA 的可能机制

Fig.3 Possible mechanism of photocatalytic oxidation degradation of PFOA



如图 4 所示,光催化氧化降解 PFOS 同样遵循 DHEH 机制. 首先, h^+ 攻击 C—S 键,导致其裂解, $C_8F_{17}SO_3^-$ 被氧化为 $\cdot C_8F_{17}$ (式(34)), 随后, $\cdot C_8F_{17}$ 通过羟基化、消除和水解反应得到 $C_7F_{15}COO^-$, 后续降解步骤可通过 DHEH 机制来进行 (式(35) ~ (37))^[55].

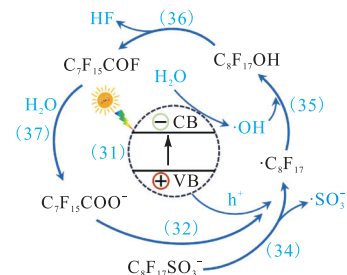
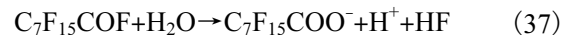
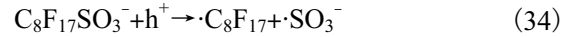
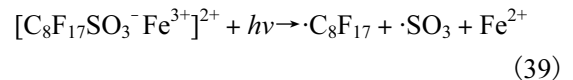
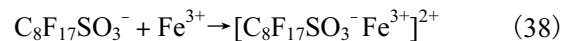


图 4 光催化氧化降解 PFOS 的可能机制

Fig.4 Possible mechanism of photocatalytic oxidation degradation of PFOS

对于光催化氧化降解 PFOS 机制, Jin 等^[59]还提出了一种紫外- Fe^{3+} 体系氧化降解 PFOS 的新途径. Fe^{3+} 与 PFOS 分子中的磺酸基 ($-SO_3H$) 发生络合, 形成 Fe^{3+} -PFOS 络合物 (式(38)). 在紫外线的激发下, 通过配体与金属之间的电荷转移, 络合物光解为 Fe^{2+} 和 $\cdot C_8F_{17}SO_3$, $\cdot C_8F_{17}SO_3$ 不稳定脱硫形成 $\cdot C_8F_{17}$ (式(39)), 后续反应同 DHEH 机制. 与此同时, Fe^{2+} 易与空气中的 O_2 发生反应生成 Fe^{3+} (式(40)), Fe^{3+} 又可继续与 PFOS 络合, 从而重复上述降解机制, 完成 PFOS 的降解.

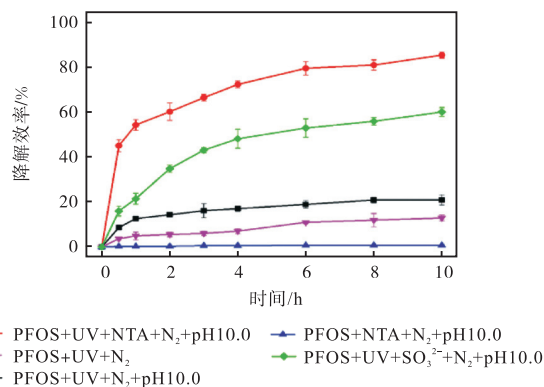


在光生 h^+ 氧化降解 PFAS 的机制中, 延长 h^+ 的寿命和实现 e^- - h^+ 对的有效分离是提高光催化性能的关键^[60]. Panchangam 等^[61]将 TiO_2 与具有优异电子捕获能力和导电性能的石墨烯材料相结合, 通过减少电荷复合来延长 e^- - h^+ 对的寿命. 合成的 TiO_2 -石墨烯纳米复合材料可降解 90% 以上的难分解 PFOA, 而单一的商用 TiO_2 仅能降解 16% 的 PFOA. 卤氧化铋 ($BiOX$, $X = F, Cl, Br, I$) 是一类具有潜力的光催化剂, 其独特的二维层状结构为相关原子和轨道极化提供了充分的空间, 以促进卤素层和 $[Bi_2O_2]$ 层之间形成

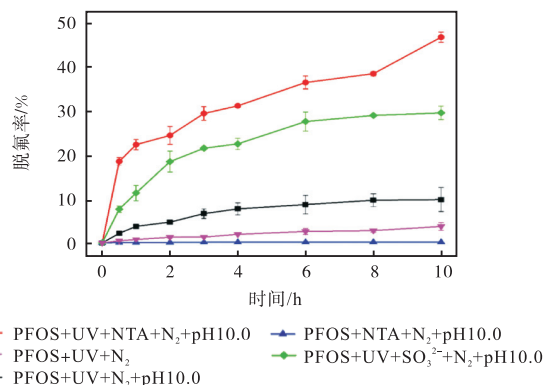


在光催化还原降解机制中, e_{aq}^- 的数量是影响 PFAS 降解率的关键因素, 因此, 可以通过向体系中添加光敏剂或还原剂等手段来提高 e_{aq}^- 产率, 促进 PFAS 的降解. 如 Sun 等^[68]利用次氨基三乙酸(NTA)作为光敏剂和·OH 猝灭剂, 诱导水光解的同时抑制·OH 与 e_{aq}^- 的复合反应. 如图 6(a)和(b)所示, 在 NTA 存在和缺氧条件下反应 10h 后, PFOS 的降解率和脱氟率分别达到 85.4%和 46.8%. 基于 e_{aq}^- 的光催化还原降解机制, 影响 PFAS 降解率的其他因素还包括 pH、PFAS 初始浓度和共存离子等. Juve 等^[69]制备了一种具有双功能吸附-光催化的沸石材料, 通过调节孔隙结构和掺杂过渡金属, 实现了对 PFOA 的选择性吸附与降解. 研究表明, pH 对 Fe-BEA150 催化剂降解 PFOA 的性能有显著影响. 在酸性和中性 pH 条件下, 氧化铁通过静电相互作用局部吸引 PFOA 分子头部的羧酸基团, 提高了降解效率. 然而, 在较高 pH(9.5 ~ 11.0)条件下, 颗粒表面带有更强的负电荷, 对 PFOA 阴离子产生静电排斥, 导致脱氟速率降低. 此外, 在碱性环境中, OH⁻可能攻击去质子化的[Al-O-Si]结构, 部分或完全破坏沸石的原始结构, 进而抑制脱氟反应的进行. 许杰尧等^[70]探讨了真空紫外/KI 体系中 PFOS 初始浓度对降解效率的影响, 在一定范围内, PFOS 的初始浓度越高, 其降解率越低, 这可能是由于 PFOS 浓度越大, 与单个 PFOS 分子反应的 e_{aq}^- 数量越少, 从而降低了 PFOS 降解率. 此外, Gu 等^[71]探究了在真空紫外/亚硫酸盐系统中共存离子对 PFOS 降解效果的影响, 图 6(c)显示在最初的 120 min 内, 腐殖酸(HA)的添加明显延缓了 PFOS 的降解, PFOS 的降解随 HA 浓度的增加而降低, 可能是由于 HA 可以吸收光子产生活性氧, 从而猝灭 e_{aq}^- , 抑制 PFOS 的降解过程.

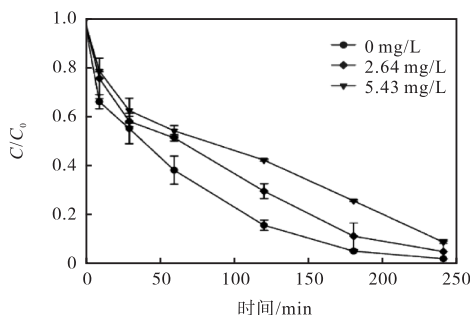
综上, 光催化降解作为一种前景广阔的 PFAS 处理技术, 展现出优良的降解效率和环境友好性. 然而, 该技术在实际应用中也面临诸多限制因素, 如 e_{aq}^- 在环境状态下不稳定, 极易被 O₂ 等氧化性物质猝灭. 此外光催化降解一般需要满足较强的碱性环境和厌氧氛围, 这些条件制约了其实际应用的广泛性. 为了进一步推动光催化降解技术的应用, 需对以下问题进行重点探究, 以增强其在环境治理中的效能: ①开发高效的 e_{aq}^- 还原技术; ②延长光生 e^- - h^+ 对的寿命; ③提高光催化剂比表面积, 使其具有更多的活性位点. 这些研究方向将对提升光催化降解技术的有效性和实际应用潜力起到积极推动作用.



(a) 不同条件下 PFOS 降解的时间曲线^[68]



(b) 不同条件下 PFOS 脱氟的时间曲线^[68]



(c) PFOS 在不同浓度 HA 下的分解情况^[71]

图 6 光催化还原降解 PFAS 的影响因素

Fig.6 Factors influencing the photocatalytic reduction degradation of PFAS

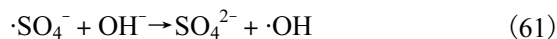
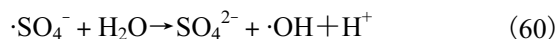
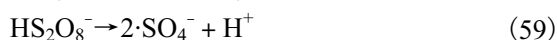
3 过硫酸盐活化降解

PS 作为一种广泛应用于水处理的高级氧化技术, 因其高氧化还原电位、高稳定性、高反应性及低成本, 逐渐成为研究者关注的热点^[72]. 在常规体系中, PS 的相对稳定性要求采用特定的活化方式, 以产生具有强氧化性的·SO₄⁻, 从而有效降解水中的有机污染物. 在该体系中, 活化 PS 形成活性自由基和调控自由基的性质是降解 PFAS 的关键^[28,73-74]. 目前常用的活化方法包括热活化^[28]、过渡金属活化^[73,75]及

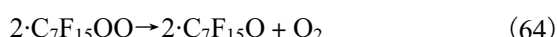
超声(US)活化等^[25]. 本节重点阐述这3种活化方式降解PFAS的机制, 总结各自的应用特点.

3.1 热活化降解机制

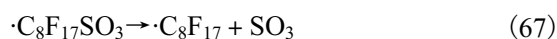
热活化法通过将PS加热至一定温度(>50℃), 引发O—O键裂解, 生成两个 $\cdot\text{SO}_4^-$ (式(57)), 实现对PFAS的降解. 在酸性环境下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 转化为 $\cdot\text{SO}_4^-$ (式(58)和式(59)), 在中性条件下, SO_4^{2-} 和 $\cdot\text{OH}$ 共存(式(60)), 当 $\text{pH} > 7.0$ 时, 大量的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 会迅速转化为 $\cdot\text{OH}$, 使得 $\cdot\text{OH}$ 成为碱性条件下主要的自由基(式(61))^[74].



在热活化PS降解PFOA的机制中, $\cdot\text{SO}_4^-$ 通过攻击 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-$ 发生电子转移, 形成 $\cdot\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}$ (式(62)), $\cdot\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}$ 不稳定发生脱羧反应, 生成 $\cdot\text{C}_7\text{F}_{15}$ (式(63)), $\cdot\text{C}_7\text{F}_{15}$ 有多种反应途径, 可在羟基化、消除和水解反应后依据DHEH机制实现降解^[74]. 此外, Kutsuna等^[76]提出了另一种反应途径, $\cdot\text{C}_7\text{F}_{15}$ 可与 O_2 结合生成 $\cdot\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OO}$ (式(8)), $\cdot\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OO}$ 经过双分子衰变生成 $\cdot\text{C}_7\text{F}_{15}\text{O}$ 和 O_2 (式(64)). 在酸性条件下, $\cdot\text{C}_7\text{F}_{15}\text{O}$ 与 HSO_4^- 反应生成 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ (式(65)), $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OH}$ 进一步消除水解得到 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$, 并通过循环DHEH机制逐步降解, 直至完全矿化为 CO_2 和HF.

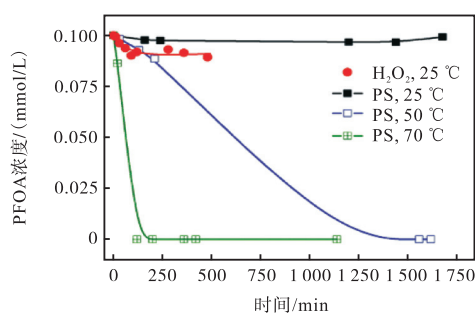


关于热活化PS降解PFOS的机制, Kim等^[77]提出 $\cdot\text{SO}_4^-$ 首先攻击C—S键. 如式(66)和(67)所示, 在 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的作用下, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 转化为不稳定的自由基 $\cdot\text{C}_8\text{F}_{17}$, 随后 $\cdot\text{C}_8\text{F}_{17}$ 经羟基化、消除和水解反应(式(35~37)), 循环DHEH机制直至完全降解.

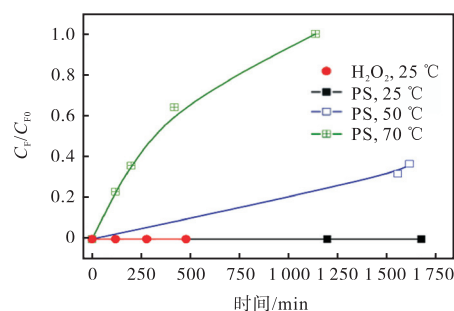


由于操作简便, 热活化PS技术常用于PFAS的降解研究^[78-79]. Santos等^[80]探究了不同温度对热活化PS降解PFOA效率的影响. 如图7(a)和(b)所示, 在25℃时, PFOA的降解率和脱氟率可以忽略不计. 当温度升高至50℃时, 反应1080min可完全去除污染物, 但此时脱氟率仅为30%. 进一步将温度提升至

70℃时, PFOA的完全降解时间缩短至120min, 且在1200min后实现完全脱氟. 这些结果表明, 加热可以促进PS活化产生 $\cdot\text{SO}_4^-$, 这些高活性物种在高于50℃条件下能够有效破坏C—F键, 验证了上述降解机制. 此外, 温度对PS降解PFOA过程具有显著影响, 适当提高反应温度有助于促进 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的生成, 从而提高降解效率.



(a) 不同温度下PFOA降解的时间曲线

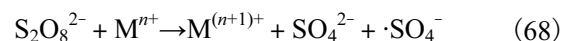


(b) 不同温度下脱氟率随时间变化曲线

图7 类Fenton试剂和PS氧化降解PFOA的时间曲线^[80]
Fig.7 Time profiles of PFOA degradation with Fenton-like reagent and PS oxidation^[80]

3.2 过渡金属活化降解机制

过渡金属可作为电子供体, 促使PS获得一个 e^- , 导致O—O键断裂生成 $\cdot\text{SO}_4^-$, 反应机制如式(68)所示. 由于该过程简单高效并且不需要额外能量, 在常温下即可利用 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等金属离子活化PS产生 $\cdot\text{SO}_4^-$, 过渡金属成为活化PS产生活化基团的最常用方法^[73,81].



铁是一种研究最广泛的金属催化剂, 具有相对无毒和环保的特点, 并且比其他过渡金属更具成本效益, 常被用于活化PS(式(69)). 该过程中产生的 $\cdot\text{SO}_4^-$ 攻击 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-$, 发生电子转移得到 SO_4^{2-} 和 $\cdot\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}$ (式(62)). 随后, $\cdot\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}$ 按照DHEH反应机制进行降解.



尽管过渡金属在活化PS表现出较高的活性, 但其可能造成二次污染的问题不容忽视. 金属和特定

化合物的复合材料不仅可以调节催化剂的比表面积,还可以增强金属的吸附能力和稳定性. 因此可通过金属与其他物质的组合形成复合材料,提升其降解性能. Yu 等^[82]以木屑为前驱体,通过水热法制备了一种双金属(Fe, Co)和 N 共掺杂的生物炭(BC)催化剂,并通过聚四氟乙烯(PTFE)改性显著提高其活化 PS 的能力. 研究表明, P-Fe/Co/N@BC 催化剂中存在 FeN_x、CoN_x、Fe—Co 和 C=O 等活性位点,这些活性位点有效促进了 PS 的活化和单线态氧(¹O₂)的生成,从而实现对 PFOA 的高效降解. 实验结果显示, P-Fe/Co/N@BC-PMS 体系在 180 min 内对 PFOA 的去除率达到 99%. He 等^[83]构建了一种负载铁卟啉的生物炭(Fe(TPFPP)/BC)催化剂,用于活化 PS 降解 PFOA,同时向体系中引入抗坏血酸(AA)作为电子循环剂. 如图 8 所示, Fe(TPFPP)/BC-PS-AA 体系可以快速有效地降解 PFOA,在 12 h 内降解率达到 90.88%. 金属基复合材料不仅克服了单一金属的局限性,还实现了成分之间的协同相互作用. 然而金属基材料降解 PFAS 的机制较为复杂,尚需进一步的研究.

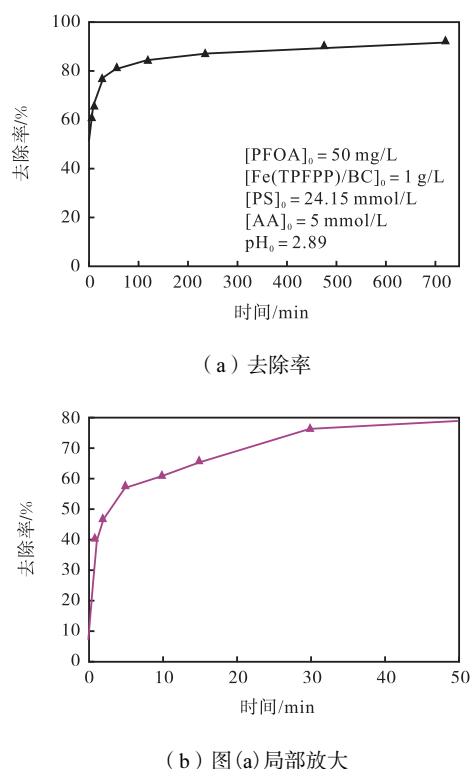


图 8 时间对 PFOA 降解的影响^[83]

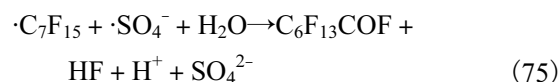
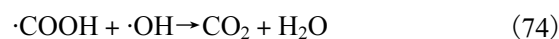
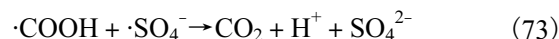
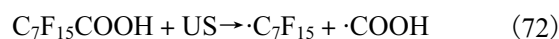
Fig.8 Influence of time on PFOA degradation^[83]

3.3 US 活化降解机制

US 是通过在气泡界面内部或附近产生极高温度(4 000 ~ 10 000 °C)和压力破坏 PS 中的 O—O 键生成·SO₄⁻(式(70)),同时还会分解 H₂O 得到·OH(式

(71)). 由于不会造成二次污染,US 活化已被广泛应用于水处理领域^[84].

US 活化 PS 对 PFAS 的降解机制被认为是自由基诱导反应和热分解的协同作用^[85]. 以 US 活化 PS 降解 PFOA 机制为例,气泡空化热解不仅能活化 PS,还会诱导 PFOA 脱羧,生成·C₇F₁₅和·COOH(式(72)). ·COOH 易被·SO₄⁻和·OH 氧化为 CO₂(式(73)和式(74)). ·C₇F₁₅ 同样会与这两种自由基发生反应,生成 C₆F₁₃COF(式(75)、式(5)和式(6)). C₆F₁₃COF 在水中不稳定,水解生成 C₆F₁₃COO⁻(式(7)). C₆F₁₃COO⁻以类似方式逐步降解为 CO₂和 HF. 图 9 汇总了 PS 活化降解 PFAS 的不同机制.



迄今为止,US 活化 PS 技术已被广泛应用于 PFAS 的降解研究. 如 Lei 等^[25]将双频 US 和 PS 联合用于 PFAS 降解,研究表明,双频 US 能够产生更多自由基,从而通过自由基主导的间接氧化机制显著增强 PFOA 的降解效率. 双频 US 与 PS 的协同作用可有效降解水和土壤中的 PFAS,包括 PFOA、PFOS 和 1H, 1H, 2H, 2H-PFOS (6 : 2 FTS). 如图 10 所示,在水中反应 6 h 后,脱氟率从高到低依次为 PFOA > 6 : 2 FTS > PFOS. Hori 等^[86]报道了 US/PS 体系在降解全氟醚酸中的应用,结果显示,与未加入 PS 的体系相比,加入 PS 后底物的降解准一级速率常数提高了 2.5 倍 ~ 3.9 倍,这可归因于 PS 活化后产生的·SO₄⁻加速了底物的脱羧. 经过 24 h 反应后,全氟醚酸的降解率和脱氟率分别达到 93.5% 和 84.8%. 上述研究结果表明,US 活化 PS 技术在 PFAS 去除中展现出优异的降解性能.

此外,初始 PS 浓度和溶液 pH 是影响 PFAS 降解率的重要因素. Hori 等^[78]报道,在 PS 浓度为 0 ~ 50 mmol/L 范围内,PFOA 降解的准一级速率常数随着浓度增加而增大,表明较高的 PS 浓度能够加速氧化过程. 此外, Lee 等^[87]研究发现,在酸性条件下 PS 可以有效降解 PFOA. 在 pH = 2、反应温度为 50 °C 的条件下,反应 100 h 后,活化 PS 对 PFOA 的降解率可达 89.9%. 这一现象可能与质子催化过程促进

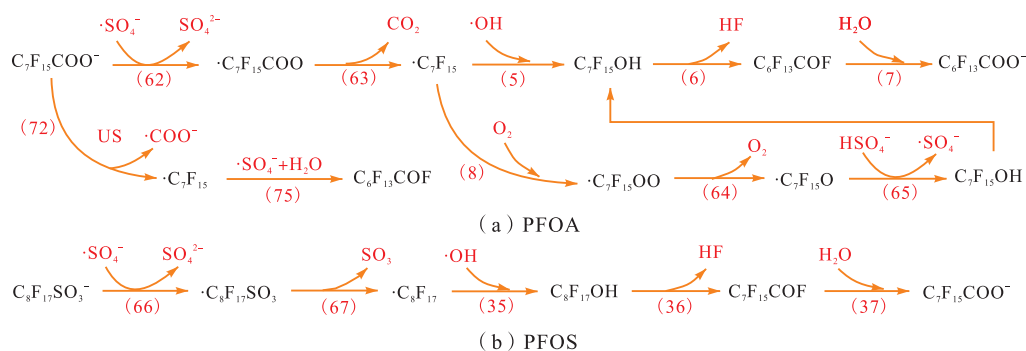
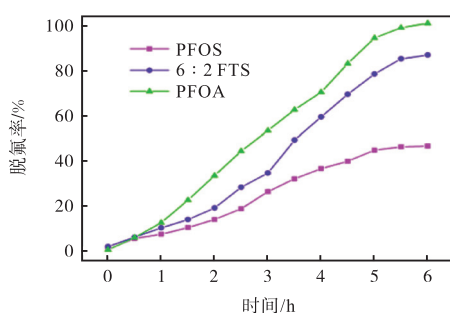


图9 PS活化降解PFAS的可能机制

Fig.9 Possible mechanisms of PS activation for the degradation of PFAS

图10 双频 US/PS 对 PFOA、PFOS 和 6:2 FTS 的脱氟效果^[25]Fig.10 Defluorination effects of dual-frequency US/PS on the degradation of PFOA, PFOS, and 6:2 FTS^[25]

·SO₄⁻的生成有关。

综上,活化 PS 是一种有前景的 PFAS 降解技术,具有氧化还原电位高、无选择性等优点。然而该技术也存在一定的局限性,易受反应条件的影响,导致降解性能不稳定,限制了其大规模应用。基于此,后续研究可重点关注以下方面:①将不同活化 PS 方法相结合,以提高对 PFAS 的降解效率;②充分考虑实际水体的复杂性,进行共存离子对 PFAS 降解率影响的相关研究;③寻找合适的催化剂,以增强·SO₄⁻电子传递能力,实现 PFAS 的高效降解;④深入探究金属基材料在活化 PS 降解 PFAS 过程中的机制,为优化降解体系提供理论支持。

4 不同去除技术对比

表 1 从催化材料、去除效果、反应时间、能耗、成本、适用范围以及优缺点等方面对 EO、光催化和 PS 活化 3 种处理技术进行了总结与对比。

在这 3 种技术中,EO 是较为成熟的处理技术,其依靠在电极表面生成的·OH 和其他氧化性物质对 PFAS 进行降解和矿化。该技术反应条件温和,操作灵活且可控性强。除污染物种类、污染物浓度、电流

密度、pH、温度等基本参数外,电极材料的电导率、析氧电位以及电极表面自由基的产生效率也会影响 PFAS 的去除效果。尽管 EO 技术具有较高的降解能力,但其能耗较高,尤其在处理高浓度或复杂水质时,通常需要较高的电流密度以产生活性氧物种,导致较大的电能消耗。此外,电极材料的选择和维护也是影响成本的重要因素,特别是高活性的电极材料(如 Ti₄O₇ 和 MXene 等),价格昂贵且使用寿命较短。因此,为实现大规模应用,仍需进一步优化能效,以降低整体运行成本。

光催化技术通过光生 e⁻和 h⁺的分离,以及 e_{aq}⁻的生成,实现对 PFAS 的氧化或还原降解。该技术可以实现较高的降解率,但 e_{aq}⁻的生成需要引入额外的化学试剂,导致二次污染,此外 e_{aq}⁻的活性还受溶液的酸碱度、反应温度及水中共存离子的影响。光催化技术的效率受到催化剂材料特性、光吸收效率以及光生载流子复合速率的限制,可以通过掺杂过渡金属或非金属元素以优化催化剂的能带结构,从而提高 e⁻-h⁺对的分离效率。该技术在光照充足的条件下能耗较低,适合作为降解 PFAS 的低能耗处理方法。催化剂(如 TiO₂)成本相对较低且可回收,但其活性随时间会逐渐衰减,需要定期更换。光催化技术适用于中低浓度 PFAS(数微克每升至几百微克每升)水体的处理,特别是在有充足阳光或低能耗光源下效果较好。然而,光催化的效率受光源强度的限制,导致其在处理大面积或深层水体时受到制约。

PS 活化技术依靠热、金属离子或 US 的激发,产生具有高氧化还原电位的·SO₄⁻,有效攻击 PFAS 分子中的 C—F 键,实现对 PFAS 的去除。该技术的能耗相对较低,主要能量来源于 PS 的激活过程,但反应速率受到温度和激活方式的影响。在适当的温度范围内,温度的升高会促进·SO₄⁻的产生;当温度过高或过低时,会引发·SO₄⁻的自解形成副产物(如 SO₄²⁻)或

产量受到限制,影响降解效率.此外,PS活化过程中易形成短链PFAS中间体,这些中间体往往更难进一步降解,影响最终的矿化效果.高纯度的PS成本较高,且激活过程通常需要额外的能量输入(如紫外光、电流或热源),增加了操作成本.但与传统化学降解方法相比,PS活化技术具有较高的去除效率,并且在工业废水和土壤修复等领域展现出较强的实际应用潜力.因此需要精确控制激活条件,以避免过硫酸盐的过度消耗或副反应的发生,确保该技术在实际应用中的可行性和效果.

总体而言,EO、光催化和PS活化技术各有优缺点.EO绿色环保,反应条件温和,能够实现PFAS的完全矿化,但选择性差,电极材料的稳定性不能保证;光催化技术直接利用太阳能,展现出优良的矿化效果,但反应条件严苛、反应速率较慢;而PS活化由于 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的强氧化性,去除效果好、实际应用性强,但短链中间体难降解,脱氟效果较差.因此,在实际应用中,应结合污染物特性和处理需求,选择合适的技术或多种方法联用以提高PFAS的去除效率.

表 1 不同 PFAS 去除技术对比

Tab.1 Comparison among different PFAS treatment techniques

去除技术	催化材料	去除效果/%	反应时间/h	能耗/ ((kW·h)/m ³)	成本	适用范围	优点	缺点	参考文献
电化学氧化	Pt、C、BDD、SnO ₂ 、PbO ₂ 、改性电极等	91.0 ~ 99.0	0.5 ~ 5.0	5.1 ~ 48.0	较高	适用于中高浓度水体,特别是工业废水	绿色环保,反应条件温和,能够实现PFAS的完全矿化	选择性差,电极材料的稳定性不能保证	[34,45-48,51-52]
光催化	TiO ₂ 、In ₂ O ₃ 、Ga ₂ O ₃ 、BiOX等	85.4 ~ 100.0	0.17 ~ 10.00	2.1 ~ 34.3	较低	适用于低浓度水体	直接利用太阳能,降解率高	反应条件严苛,反应速率较慢	[61-62,68-71]
PS活化	$\cdot\text{SO}_4^-$	90.9 ~ 100.0	2.0 ~ 24.0	1.7 ~ 21.6	较高	适用于高浓度或难降解污染物	降解效率高,实际应用性强	短链中间体难降解,脱氟效果较差	[25,78,80,82-83,86-87]

5 结 论

PFAS在航空航天、化工、家具、食品加工等领域的广泛使用使其普遍存在于全球环境中.高度稳定的化学结构使PFAS在自然环境中难以降解,形成了全球性污染问题,对生态系统和人类健康构成严重威胁.目前,EO、光催化和PS活化等多种化学技术已显示出良好的去除效果.然而这些技术在处理PFAS的过程中,不可避免地会产生大量短链氟化物,这些短链氟化物与长链氟化物具有相似的结构和化学性质,因此中间体的生物毒性、脱氟率和TOC去除率成为评价降解方法有效性的主要依据.随着PFAS在土壤和水体中频繁被检测出,传统处理技术面临着新的挑战 and 机遇,为应对日益严峻的水污染问题,亟需开发更高效、更环保的治理技术.探索PFAS治理不仅减少生态危害,还促进经济可持续发展,实现人与自然和谐共生.

在未来处理PFAS的研究中,应重点关注以下方面.

(1) 提升现有技术的有效性与安全性.化学降解技术在去除PFAS(尤其是长链PFAS)方面展现出良好的前景,但对短链PFAS及其前体的研究仍需进一步深化.此外,针对降解产物和副产品的识别应进

行系统评估,特别是它们的毒性和生态风险,以减少有害物质的生成.

(2) 优化反应体系的实用性.PFAS修复技术主要集中在实验室规模的理想条件下进行的短期研究,缺乏真实废水的中试及大规模现场应用的验证.这是因为实际水体环境中pH值、温度的变化以及其他离子和天然有机物的存在,都会影响PFAS的去除效率.因此,在为特定地点选择实施处理方案时,必须全面评估和认真考虑所有相关因素,以确保所选技术的可持续性.

(3) 与其他处理技术联用.开发多种处理技术的联用方案,如先通过物理过程浓缩PFAS溶液,再结合高级氧化或还原技术降解矿化PFAS,能克服其固有的缺点,有效提高去除效率.通过这种综合处理方法,有望实现对PFAS的彻底去除和无害化处理.

(4) 开发环境友好型替代品.寻找具有相似应用价值但毒性更低、易于降解的替代材料是应对PFAS污染的重要方向.通过替代品的研发,不仅可以减少PFAS的使用,还能提高现有去除技术的有效性,使其更易于处理.

参考文献:

- [1] Scheringer M. Innovate beyond PFAS[J]. Science, 2023, 381(6655): 251.

- [2] Evich M, Davis M, McCord J, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment[J]. *Science*, 2022, 375(6580): 9065.
- [3] Vierke L, Staude C, Biegel-Engler A, et al. Perfluorooctanoic acid (PFOA)—Main concerns and regulatory developments in Europe from an environmental point of view[J]. *Environmental Sciences Europe*, 2012, 24: 16.
- [4] Wang Z Y, Cousins I, Scheringer M, et al. Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFASs) and their potential precursors[J]. *Environment International*, 2013, 60: 242-248.
- [5] Giesy J, Kannan K. Peer reviewed: Perfluorochemical surfactants in the environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(7): 146A-152A.
- [6] Lenka S P, Kah M, Padhye L P. A review of the occurrence, transformation, and removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants[J]. *Water Research*, 2021, 199: 117187.
- [7] An X P, Lei H J, Lu Y L, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in water and sediment from a temperate watershed in China: Occurrence, sources, and ecological risks[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 890: 164207.
- [8] Jiao E, Larsson P, Wang Q, et al. Further insight into extractable (organo) fluorine mass balance analysis of tap water from Shanghai, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(38): 14330-14339.
- [9] Améduri B, Hori H. Recycling and the end of life assessment of fluoropolymers: Recent developments, challenges and future trends[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52: 4208-4247.
- [10] Dong H K, Lu G H, Yan Z H, et al. Distribution, sources and human risk of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in a receiving riverine environment of the Nanjing urban area, East China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120911.
- [11] Jian J M, Chen D, Han F J, et al. A short review on human exposure to and tissue distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 1058-1069.
- [12] Li X R, Fatowé M, Cui D N, et al. Assessment of per- and polyfluoroalkyl substances in Biscayne Bay surface waters and tap waters from South Florida[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150393.
- [13] Kannan K, Corsolini S, Falandysz J, et al. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(17): 4489-4495.
- [14] Saha D, Steger S, McCullough C, et al. Photolytic decomposition of PFOS by electrospun nanofiber composites of Fe(III)/PVDF under UV-C light[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 52: 104990.
- [15] Miralles-Marco A, Harrad S. Perfluorooctane sulfonate: A review of human exposure, biomonitoring and the environmental forensics utility of its chirality and isomer distribution[J]. *Environment International*, 2015, 77: 148-159.
- [16] Liu Y M, Chen S, Quan X, et al. Efficient mineralization of perfluorooctanoate by electro-Fenton with H₂O₂ electro-generated on hierarchically porous carbon[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(22): 13528-13533.
- [17] Song Z, Tang H Q, Wang N, et al. Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by hydrated electrons in a sulfite-mediated UV photochemical system[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 332-338.
- [18] Lin H, Niu J F, Liang S T, et al. Development of macroporous magnéli phase Ti₄O₇ ceramic materials: As an efficient anode for mineralization of poly- and perfluoroalkyl substances[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 1058-1067.
- [19] Xu B T, Zhou J L, Altaee A, et al. Improved photocatalysis of perfluorooctanoic acid in water and wastewater by Ga₂O₃/UV system assisted by peroxymonosulfate[J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124722.
- [20] Meng P P, Fang X L, Maimaiti A, et al. Efficient removal of perfluorinated compounds from water using a regenerable magnetic activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 187-194.
- [21] Higgins C, Luthy R. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7251-7256.
- [22] Berhanu A, Mutanda I, Taolin J, et al. A review of microbial degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Biotransformation routes and enzymes [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 859: 160010.
- [23] Schaefer C, Andaya C, Burant A, et al. Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate: Insights into mechanisms and application to groundwater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 424-432.
- [24] Wang J Z, Cao C S, Zhang Y, et al. Underneath mechanisms into the super effective degradation of PFOA

- by BiOF nanosheets with tunable oxygen vacancies on exposed(101) facets[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119911.
- [25] 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.
- [26] Hwang J, Yuen Y, Kim K, et al. Nanoparticle-embedded hydrogel synthesized electrodes for electrochemical oxidation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) [J]. *Chemosphere*, 2022, 296: 134001.
- [27] Tenorio R, Liu J Y, Xiao X, et al. Destruction of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in aqueous film-forming foam (AFFF) with UV-sulfite photoreductive treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(11): 6957-6967.
- [28] Liu C S, Higgins C, Wang F, et al. Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 91: 46-51.
- [29] 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.
- [30] Wang L, Lu J H, Li L, et al. Effects of chloride on electrochemical degradation of perfluorooctanesulfonate by magnéli phase Ti_4O_7 and boron doped diamond anodes[J]. *Water Research*, 2020, 170: 115254.
- [31] Soriano A, Schaefer C, Urtiaga A. Enhanced treatment of perfluoroalkyl acids in groundwater by membrane separation and electrochemical oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020, 4: 100042.
- [32] Maldonado V, Becker M, Nickelsen M, et al. Laboratory and semi-pilot scale study on the electrochemical treatment of perfluoroalkyl acids from ion exchange still bottoms[J]. *Water*, 2021, 13(20): 2873.
- [33] Soriano Á, Gorri D, Urtiaga A. Efficient treatment of perfluorohexanoic acid by nanofiltration followed by electrochemical degradation of the NF concentrate[J]. *Water Research*, 2017, 112: 147-156.
- [34] Liang S, Pierce R, Lin H, et al. Electrochemical oxidation of PFOA and PFOS in concentrated waste streams[J]. *Remediation Journal*, 2018, 28: 127-134.
- [35] Panizza M, Bocca C, Cerisola G. Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants[J]. *Water Research*, 2000, 34: 2601-2605.
- [36] Lin H, Niu J F, Xu J L, et al. Highly efficient and mild electrochemical mineralization of long-chain perfluoro-carboxylic acids (C9-C10) by Ti/SnO₂-Sb-Ce, Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂, and Ti/BDD electrodes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(22): 13039-13046.
- [37] Su Y M, Rao U, Khor C M, et al. Potential-driven electron transfer lowers the dissociation energy of the C—F bond and facilitates reductive defluorination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(37): 33913-33922.
- [38] Zhuo Q F, Deng S B, Yang B, et al. Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO₂-Sb-Bi anode[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(7): 2973-2979.
- [39] Deng Y, Liang Z H, Lu X W, et al. The degradation mechanisms of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) by different chemical methods: A critical review[J]. *Chemosphere*, 2021, 283: 131168.
- [40] Ahmed M, Alam M, Zhou J L, et al. Advanced treatment technologies efficacies and mechanism of per- and poly-fluoroalkyl substances removal from water[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 136: 1-14.
- [41] Niu J F, Lin H, Gong C, et al. Theoretical and experimental insights into the electrochemical mineralization mechanism of perfluorooctanoic acid[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(24): 14341-14349.
- [42] Shi H H, Wang Y Y, Li C G, et al. Degradation of perfluorooctanesulfonate by reactive electrochemical membrane composed of magnéli phase titanium suboxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(24): 14528-14537.
- [43] Pierpaoli M, Szopińska M, Wilk B, et al. Electrochemical oxidation of PFOA and PFOS in landfill leachates at low and highly boron-doped diamond electrodes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123606.
- [44] Zhuo Q F, Luo M Q, Guo Q W, et al. Electrochemical oxidation of environmentally persistent perfluorooctane sulfonate by a novel lead dioxide anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 213: 358-367.
- [45] Saleh L, Remot M, Remaury Q, et al. PFAS degradation by anodic electrooxidation: Influence of BDD electrode configuration and presence of dissolved organic matter[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151355.

- [46] Lin H, Xiao R L, Xie R Z, et al. Defect engineering on a Ti_4O_7 electrode by Ce^{3+} doping for the efficient electrooxidation of perfluorooctanesulfonate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(4): 2597-2607.
- [47] Zhao H Y, Gao J X, Zhao G H, et al. Fabrication of novel SnO_2 -Sb/carbon aerogel electrode for ultrasonic electrochemical oxidation of perfluorooctanoate with high catalytic efficiency[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 136/137: 278-286.
- [48] Xu Z S, Yu Y X, Liu H, et al. Highly efficient and stable Zr-doped nanocrystalline PbO_2 electrode for mineralization of perfluorooctanoic acid in a sequential treatment system[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 579: 1600-1607.
- [49] Wang Y Y, Pierce R, Shi H H, et al. Electrochemical degradation of perfluoroalkyl acids by titanium suboxide anodes[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6: 144-152.
- [50] Barazesh J, Prasse C, Sedlak D. Electrochemical transformation of trace organic contaminants in the presence of halide and carbonate ions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(18): 10143-10152.
- [51] Sinha S, Chaturvedi A, Gautam R, et al. Molecular Cu electrocatalyst escalates ambient perfluorooctanoic acid degradation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(50): 27390-27396.
- [52] Ma Q Q, Gao J N, Cheng K, et al. Electrooxidation of perfluorocarboxylic acids by an interfacially engineered magnéli phase titanium oxide(Ti_4O_7)electrode with MXene[J]. *ACS ES&T Engineering*, 2024, 4(5): 1102-1112.
- [53] Samuel M, Shang M, Niu J. Photocatalytic degradation of perfluoroalkyl substances in water by using a dual-functional tri-metallic-oxide hybrid catalyst[J]. *Chemosphere*, 2022, 293: 133568.
- [54] Gu M B, Liu L Q, Yu G, et al. Deeper defluorination and mineralization of a novel PFECA (C_7 HFPO-TA) in vacuum UV/sulfite: Unique mechanism of H/OCF₃ exchange[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(40): 15288-15297.
- [55] 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.
- [56] Wang B, Chen Y, Samba J, et al. Surface hydrophobicity of boron nitride promotes PFOA photocatalytic degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 483: 149134.
- [57] Xu B T, Ahmed M, 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.
- [58] Zelekew O, Wang Z Q, Gu Y F, et al. Recent progress on photoactive heterogeneous photocatalysts for the degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Mechanisms, DFT calculations, limitations, and future prospects[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113323.
- [59] Jin L, Zhang P Y, Shao T, et al. Ferric ion mediated photodecomposition of aqueous perfluorooctane sulfonate (PFOS) under UV irradiation and its mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 271: 9-15.
- [60] Wang M R, Cai Y P, Zhou B H, et al. Removal of PFASs from water by carbon-based composite photocatalysis with adsorption and catalytic properties: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 836: 155652.
- [61] Panchangam S, Yellatur C, Yang J S, et al. Facile fabrication of TiO_2 -graphene nanocomposites (TGNCs) for the efficient photocatalytic oxidation of perfluorooctanoic acid (PFOA) [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5): 6359-6369.
- [62] Song Z, Dong X L, Fang J D, et al. Improved photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid on oxygen vacancies-tunable bismuth oxychloride nanosheets prepared by a facile hydrolysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 377: 371-380.
- [63] Alalm M, Boffito D. Mechanisms and pathways of PFAS degradation by advanced oxidation and reduction processes: A critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138352.
- [64] Chen Y H, Ma H, Zhu J X, et al. New insights into ferric iron-facilitated UV254 photolytic defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA): Combined experimental and theoretical study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 128865.
- [65] Gu P F, Zhang C J, Sun Z Y, et al. Enhanced photoreductive degradation of perfluorooctanesulfonate by UV irradiation in the presence of ethylenediamine-tetraacetic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122338.
- [66] Khan M, So S, Silva G. Decomposition kinetics of perfluorinated sulfonic acids[J]. *Chemosphere*, 2020, 238: 124615.
- [67] Gu Y R, Dong W Y, Luo C, et al. Efficient reductive decomposition of perfluorooctanesulfonate in a high photon flux UV/sulfite system[J]. *Environmental*

- Science & Technology, 2016, 50(19): 10554-10561.
- [68] Sun Z Y, Zhang C J, Xing L, et al. UV/nitritotriacetic acid process as a novel strategy for efficient photoreductive degradation of perfluorooctanesulfonate [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(5): 2953-2962.
- [69] Juve J, González X, Bai L, et al. Size-selective trapping and photocatalytic degradation of PFOA in Fe-modified zeolite frameworks[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 349: 123885.
- [70] 许杰尧, 江敏, 吴昊, 等. 全氟辛酸磺酸的紫外光降解及降解机理[J]. 环境科学研究, 2022, 35(3): 780-788.
Xu Jieyao, Jiang Min, Wu Hao, et al. Ultraviolet light degradation of perfluorooctane sulphonate and degradation mechanism[J]. Research of Environmental Sciences, 2022, 35(3): 780-788(in Chinese).
- [71] Gu Y R, Liu T Z, Wang H J, et al. Hydrated electron based decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in the VUV/sulfite system[J]. Science of the Total Environment, 2017, 607/608: 541-548.
- [72] Waclawek S, Lutze H, Grübel K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 44-62.
- [73] Tran T, Abrell L, Brusseau M, et al. Iron-activated persulfate oxidation degrades aqueous perfluorooctanoic acid (PFOA) at ambient temperature[J]. Chemosphere, 2021, 28: 130824.
- [74] Zhang L Y, Si C Q, Zeng F, et al. Persulfate activation for efficient remediation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in water: Mechanisms, removal efficiency, and future prospects[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(1): 111422.
- [75] Sühnhholz S, Gawel A, Kopinke F, et al. Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate-FeS as adsorber and activator[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423: 130102.
- [76] Kutsuna S, Hori H. Rate constants for aqueous-phase reactions of SO_4^- with $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ and $\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ at 298 K[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2007, 39(5): 276-288.
- [77] Kim T, Lee S, Kim H, et al. Decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) using a hybrid process with electron beam and chemical oxidants[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 1363-1370.
- [78] Hori H, Nagaoka Y, Murayama M, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(19): 7438-7443.
- [79] Chen H, Choi Y, Lee L. Sorption, aerobic biodegradation, and oxidation potential of PFOS alternatives chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acids[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(17): 9827-9834.
- [80] Santos A, Rodríguez S, Pardo F, et al. Use of Fenton reagent combined with humic acids for the removal of PFOA from contaminated water[J]. Science of the Total Environment, 2016, 563/564: 657-663.
- [81] Zhang T T, Lü Z J, Zhao Q B, et al. Deep insights into the enhanced waste active sludge lysis by MoS_2 and Fe^{2+} co-activated persulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497: 154423.
- [82] Yu F K, Xiao Y R, Tao L. The activation of PMS for PFOA degradation by adjustable metal stripping Fe/Co/N@BC catalysts: Degradation performance with single-line oxygen and high-valent metal oxides as the main active substances[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 351: 127589.
- [83] He W Z, Zhu Y, Zeng G M, et al. Efficient removal of perfluorooctanoic acid by persulfate advanced oxidative degradation: Inherent roles of iron-porphyrin and persistent free radicals[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123640.
- [84] Wang B W, Wang Y. A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater[J]. Science of the Total Environment, 2022, 831: 154906.
- [85] Yang L, He L Y, Xue J M, et al. Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: Review on influences, mechanisms and prospective[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122405.
- [86] Hori H, Nagano Y, Murayama M, et al. Efficient decomposition of perfluoroether carboxylic acids in water with a combination of persulfate oxidant and ultrasonic irradiation[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2012, 141: 5-10.
- [87] Lee Y, Lo S, Chiueh P, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate[J]. Water Research, 2009, 43(11): 2811-2816.

(责任编辑: 田军)