

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022111007

陈森, 王新皓, 徐翊宸, 等. 市政污水处理系统中不同工艺段多氟/全氟烷基化合物 (PFASs) 的赋存、转化和去除[J]. 环境化学, 2023, 42(7): 2228-2241.

CHEN Sen, WANG Xinhao, XU Yichen, et al. Review on the occurrence, transformation and removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in different process segments of sewage wastewater treatment systems[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (7): 2228-2241.

市政污水处理系统中不同工艺段多氟/全氟烷基化合物 (PFASs) 的赋存、转化和去除*

陈森^{1#} 王新皓^{2#} 徐翊宸² 黄柳青² 王雯冉²
张浴瞳² 谷成² 俞学如^{1**} 陈张浩^{2**}

(1. 南京市生态环境保护科学研究院, 南京, 210013; 2. 南京大学环境学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 南京, 210023)

摘要 全氟烷基化合物 (per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs) 是一类由有机氟疏水烷基链和亲水端基组成的人工合成化合物. 由于它们在工业生产和生活中的广泛使用, 在过去的几十年中, 它们在全球污水处理厂中均被检出. 目前, 关于市政污水处理系统中 PFASs 的研究主要包括赋存水平、转化过程和去除技术三方面. 本文系统概括了多种 PFASs 在市政污水处理系统不同工艺段中的赋存、转化和去除情况, 并对不同工艺段 PFASs 的赋存和转化规律进行了深入讨论. 分析了 PFASs 的结构特征对于其在市政污水处理系统不同工艺段赋存、转化和去除的影响机制. 基于此, 提出了目前研究所面临的问题和未来研究需要重点考虑的方向. 同时, 总结归纳了不同水处理技术对 PFASs 的去除效率, 以及现有技术所存在的问题、面临的挑战以及未来的发展前景, 以为后续研究提供参考.

关键词 全氟烷基化合物, 污水处理厂, 赋存, 生物转化, 去除技术.

Review on the occurrence, transformation and removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in different process segments of sewage wastewater treatment systems

CHEN Sen^{1#} WANG Xinhao^{2#} XU Yichen² HUANG Liuqing² WANG Wenran²
ZHANG Yutong² GU Cheng² YU Xueru^{1**} CHEN Zhanghao^{2**}

(1. Nanjing Municipal Academy of Ecological and Environment Protection Science, Nanjing, 210013, China; 2. School of Environment, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are a class of synthetic compounds composed of organofluorine hydrophobic alkyl chain and a hydrophilic ionic functional group. Due to their widespread use in industry production and our lives, PFASs have been detected in sewage treatment plants around the world. At present, the research on PFASs in municipal sewage plants mainly focuses occurrence concentrations, transformation processes and removal technologies. In this

2022年11月10日收稿(Received: November 10, 2022).

* 国家自然科学基金(22206078), 中国博士后科学基金(2021M701662)和江苏省卓越博士后项目资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (22206078), the China Postdoctoral Science Foundation (2021M701662) and the Outstanding Postdoctoral Program of Jiangsu Province.

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: Njyuxueru@163.com; zhchen@nju.edu.cn

#陈森和王新皓对本文具有同等贡献.

study, we systematically summarize the fate, transformation and removal of various PFASs municipal sewage treatment plants, and the PFASs occurrence and transformation in different process segments were also discussed. The influence from the PFASs structure characteristics on their occurrence, transformation and removal in sewage treatment plants were also analyzed. Based on these, we summarized the major problems in current studies and the further studying directions were also proposed for next studies. At the same time, the PFASs removal efficiency in different water treatment technologies were summarized, as well as the problems, challenges and the future development prospects of the existing technologies. We expected this study could provide a reference for the subsequent research.

Keywords Per- and polyfluoroalkyl substances, sewage treatment plants, occurrence concentrations, transformation processes, removal technologies.

全氟和多氟烷基化合物(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是一类新污染物(POPs),由有机氟疏水烷基链和离子官能团组成.近半个世纪以来,PFASs因其独特的物理化学特性(热稳定性、抗氧化性等)而被广泛应用于表面活性剂、消防泡沫和食品包装纸^[1].长期生产使用使得大量PFASs被释放到环境^[2].PFASs具有环境持久性和生物累积性,可以通过饮用水、食物链传递等途径进入动物和人体^[3].全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)和全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)是两种主要的PFASs,在人体内的半衰期分别达到8年和5.4年^[4].进入人体的PFASs可能会对婴幼儿的生长发育造成损伤,还可能造成男性生育障碍、女性更年期提前、癌症和甲状腺功能失调等健康问题^[5].

至今,全世界有超过4000种PFASs被生产和使用,包括传统的和替代性PFASs(主要包括全氟羧酸(PFCAs);全氟磺酸(PFASs);全氟烷基醚羧酸(PFECAs);全氟二羧酸(PFdiCAs);氟调聚羧酸(FTCAs);氟调聚磺酸(FTSAs)等)^[6].由于PFASs对人体的潜在健康危害^[7],多个国家先后制定了相应的法律法规,对PFOA和PFOS这类典型PFASs做出了严格限制(如美国环保局对饮用水中PFOA和PFOS的限值 $70 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$),因此传统PFASs被逐渐淘汰^[8].尽管如此,大量研究发现,市政污水中的PFASs浓度依然可高达 $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.同时还存在大量新型替代PFASs,浓度高达 $100 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[9].

统计发现,自2015年以来,关于污水处理厂中PFASs的赋存研究多达100余项,不仅包括市政污水中PFASs的浓度调查,污水处理厂不同处理工艺(图1)^[10]对PFASs去除效率的影响,同时还包括污水处理过程中PFASs前体向全氟烷基酸(PFAAs)的转化过程研究.Ulrika等发现在废水处理中,水中大多数PFCAs和PFASs显著增加,证明了前体化合物的降解是污水处理厂出水中PFASs的来源^[11].李怀波^[12]对PFCs、部分已知前体和未知前体在三座污水处理厂各阶段的分布特征分析后发现,生化阶段对前体的降解,导致PFASs浓度升高.这些研究加深了对PFASs在污水处理厂中迁移转化过程的理解.

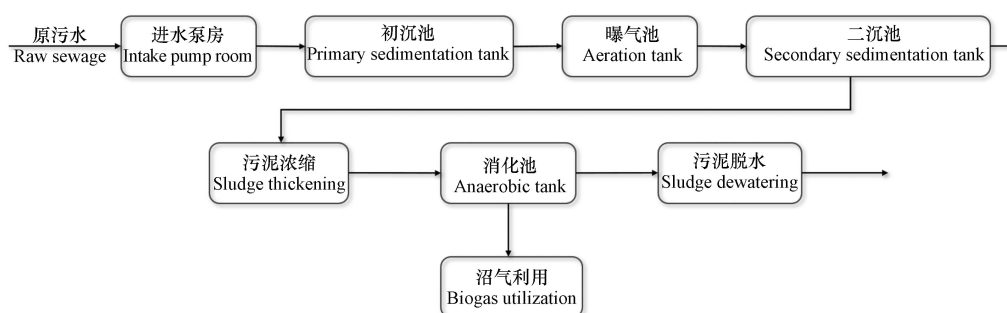


图1 典型污水处理厂处理工艺流程图^[10]

Fig.1 Flow chart of each treatment process in a typical wastewater treatment plant^[10]

本文系统总结了近年来不同污水处理工艺中PFASs的相关研究,旨在厘清有关污水处理厂中PFASs的赋存、转化、归趋和去除规律,为后续更准确的评估市政水体中PFASs毒性以及开发相关去除工艺提供理论支撑.

1 污水处理厂中 PFASs 的赋存情况(Occurrence of PFASs in wastewater treatment plants)

1.1 各地区市政污水处理厂中 PFASs 赋存现状

根据文献中的汇总数据,在废水和污泥样品中检测到的 PFASs 浓度分别高达几百 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和几千 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重.在未经处理的污水中,PFOS、PFOA 和全氟辛烷磺酰胺(PFOSA)的最高浓度分别为 $465.4\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $638.2\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $615\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [13].其他 PFASs,包括全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)、全氟壬酸(PFNA)、全氟癸酸(PFDA)、全氟正十三酸(PFTrDA)和全氟癸烷磺酸(PFDS)也被检测到,总浓度高达 $453.0\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [14].在污泥中,PFOS 是最主要的污染物,浓度高达 $7304.9\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重[15],PFOA 的浓度最高为 $241\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重[13],而具有更长碳链的全氟烷基羧酸(如全氟正十一酸,PFUdA)的浓度更高($3209\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 干重)[16],这可能是由于其更强的疏水性造成的污泥分配系数更高.对不同地区的污水处理厂样品检测发现,来自新加坡、韩国、中国台湾、希腊和美国的一些污水处理厂样品中含有较高浓度的 PFOA[17];而在中国香港、中国台湾、日本、新加坡、泰国、瑞士和美国的市政污水中 PFOS 浓度更高[18].不同地区市政污水的 PFASs 种类和浓度差异可能与当地人口密度、人群生活方式以及当地主要发展产业有关.表 1 列出了不同地区市政污水处理系统中多种 PFASs 的赋存水平.图 2 统计了近年来在监测研究中不同种类 PFASs 的出现次数占研究总数的比例分布(A),以及全球各国家的研究统计(B)[32].图 A 中的 Emerging 为新出现的替代性全氟化合物,包括全氟烷基醚酸和氟代烷烃酸等,Precursors 为 PFASs 前体物质,包括全氟烷基磺酰胺和氟调聚醇等.

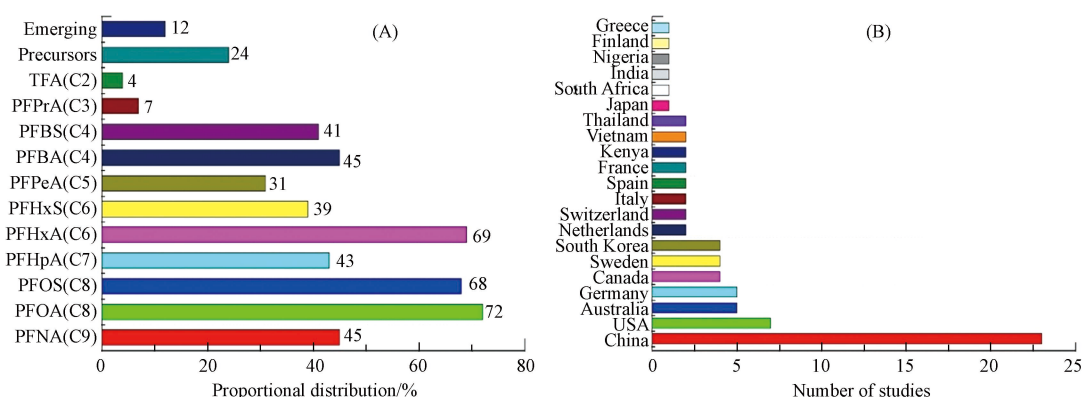


图 2 (A)在监测研究中不同种类 PFASs 的出现次数占研究总数的比例分布图; (B)全球各国家的研究数量统计图[32]
Fig.2 (A) Proportional distribution of selected PFASs found in monitoring studies; (B) Global statistics on the number of studies by country[32]

目前的研究主要关注 PFCAs 和 PFASs 两类 PFASs[33].过去二十年中,在多个国家和国际组织的共同努力下,长链 PFASs 的生产和使用受到严格管控[34].但由于 PFASs 在生产生活中的不可替代性,短链(C4—C6)PFASs 的生产和使用规模不断扩大,从而使其在市政污水中的浓度不断增高[35].最近的调查发现,短链 PFASs 与长链 PFASs 具有相似的环境持久性、生物累积性和毒性[36].随着需求增加,短链 PFASs 向环境的释放量也在不断增加,尽管在发达国家的城市污水中短链(C4—C6)PFASs 的浓度水平已有较多研究,而目前在世界其他地区,特别是发展中国家,对于这类物质的相关研究依然有限,因此需要增加有关全球废水中短链 PFASs 浓度水平的调查研究[8].

此外,为了满足生产和生活需要,一些传统 PFASs 的前体物质被不断生产应用,如全氟烷基醇和全氟烷基酰胺[33].其中,氟调聚醇(FTOHs)广泛用于制造各种产品,如织物、纸张、表面活性剂、防水防污产品和消防泡沫[37],在生产和使用过程中造成 PFASs 的释放,随后进入市政污水处理系统[16],并转化为全氟烷基羧酸类化合物(PFAAs)[9].近期的一项研究,对采集自加拿大污水处理厂中的污泥样品进行检测分析,首次发现了两种新型侧链聚合物(全氟辛烷磺酰胺-聚氨酯聚合物和全氟丁烷磺酰胺-聚氨酯聚合物),它们在生物代谢作用下可以转化为全氟磺酰胺(如全氟丁烷磺酰胺,PFBSA 和全氟辛烷磺酰胺,PFOSA),进一步转化为短链 PFASs(如全氟丁烷磺酸,PFBS),测得的最大浓度分别为 $105\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $2051\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 干重[33].

表 1 不同地区污水处理厂进水、二沉池出水($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)以及污泥($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)中检测到的PFASs浓度汇总
 Table 1 Summary of PFASs concentrations detected in influent, secondary treated wastewater ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), and in sewage sludge ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$), and in sewage Treatment Plants worldwide.

位置 Location	PFASs														PFASs PFOSA	文献 Ref.	
	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C4	C6	C7	C8			C10
北美																	
二沉池出水(美国, 纽约)	—	—	—	66—398	4—376	<2.5—47	<2.5—10	未检出	—	未检出	—	<2.5—39	—	4.0—68	—	未检出	[13]
进水(美国)	—	8.3—31	<25	1.7—49	<7.3	<1.7	—	—	—	<27	2.3—12	—	—	1.4—400	<9.3	<5.5	[19]
二沉池出水(美国)	—	<18	<23	2.5—97	<6.1	<28	—	—	—	<20	<17	—	—	1.1—130	未检出	<10	
进水(美国, 肯塔基)	—	—	—	22—184	2.7—6.2	0.17—1.4	<0.5—1.9	<0.5	—	—	2.6—6.1	—	—	7.0—16	—	0.29—1.9	[20]
二沉池出水(美国, 肯塔基)	—	—	—	122—183	2.4—9.5	0.64—7.9	<0.5	<0.5	—	—	6.3—9.5	—	—	8.0—28	—	1.7—2.5	
污水污泥(美国, 肯塔基)	—	—	—	8.3—219	<2.5—4.4	<2.5—34	<2.5—7.7	<2.5—10	—	—	<2.5	—	—	8.2—110	—	<2.5—34	
二沉池出水(美国, 加州)	—	—	5.6—21	12—180	<10—32	<11	—	—	—	—	6.5—24	—	—	20—190	—	2.1—4.8	[21]
二沉池出水(加拿大)	—	—	—	5.8—180	<4.2	<3.2	—	<0.085	—	—	—	—	—	<72	—	—	[22]
欧洲																	
进水(丹麦)	—	—	—	<2.0—23.5	<0.8—8.4	<1.6	—	—	—	—	<0.2—32.8	—	—	<1.5—10.1	—	<0.2—1.0	[23]
二沉池出水(丹麦)	—	—	—	<2.0—24.4	<0.8—3.1	<1.6—3.6	—	—	—	—	<0.2—2.7	—	—	<1.5—18.1	—	<0.2—2.1	
污水污泥(丹麦)	—	—	—	0.7—19.7	0.4—8.0	1.2—32.0	—	—	—	—	0.4—10.7	—	—	4.8—74.1	—	0.5—3.6	
二沉池出水(德国)	1.5—40.9	3.7—57.4	1.6—15.7	12.3—77.6	1.0—18.6	0.9—34.5	<0.04—8.8	<0.01—0.5	<0.02—0.4	—	1.8—25.9	0.6—6.3	<0.08—0.5	<0.6—82.2	—	0.3—1.1	[24]
污水污泥(瑞士)	—	<5	未检出	<17	1.0—2.0	1.0—13	1.0—6	1.0—12	<9	<8	未检出	—	—	15—600	<35	—	[25]
进水(希腊)	8.4—52.5	未检出	<5.2	<6.3	未检出	<33.5	<55.2	<82.6	<453.0	未检出	未检出	<20.7	<19.6	1.0—6.3	<107.4	<14.0	[26]
二沉池出水(希腊)	3.2—160.3	<2.2	<4.4	<12.7	未检出	未检出	<5.9	未检出	未检出	未检出	未检出	<2.3	<0.45	<0.45	1.1—4.6	<2.5	
进水(西班牙)	9.35	1.07	13.0	22.4	21.2	0.58	12.9	13.8	13.2	0.02	19.1	41.9	8.83	78.1	未检出	615	[27]
二沉池出水(西班牙)	14.5	17.5	7.48	14.9	33.7	21.6	5.62	13.3	0.02	0.02	57.9	37.7	2.91	91.0	未检出	0.2	
污水污泥(瑞士)	0.6—14	0.6—14	0.6—22	0.9—29	0.9—23	0.9—73	—	—	—	—	—	—	—	4.0—2440	—	—	[28]
亚洲																	
进水(韩国)	—	<13.4	<6.9	2.3—37.4	<25	<5.1	未检出	未检出	—	—	<23	<8.2	<40	—	—	—	[29]

续表 1

位置 Location	PFCAs										PFASs							PFSA 文献 Ref.	
	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C4	C6	C7	C8	C10	C10	PFSA	Ref.	
二沉池出水(韩国)	—	1.1—14.8	<16.1	3.4—49.2	<15.8	<4.2	未检出	未检出	—	—	—	未检出	<10.5	<0.8	0.9—8.9	—	—	—	
进水(中国香港)	6.3—8.7	1.0	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	1.1—2.8	未检出	未检出	未检出	29.4—49.9	未检出	未检出	[15]	
二沉池出水(中国香港)	未检出	0.7—1.2	未检出	<4.1	<0.6	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	1.3—1.5	未检出	未检出	未检出	19—28.8	未检出	未检出	—	
污水污泥(中国香港)	0.5—0.1	0.3—27.8	<4.0	<15.7	<23	0.3—15.2	<7.8	<8.6	0.2—19	<46	0.6—6.4	未检出	<106.6	3.1—704.9	未检出	未检出	未检出	—	
进水(中国台湾)	—	80.1—348.3	0.8—1.9	17.6—236	0.4—10.6	1.2—20.6	<0.1—83.5	<0.1	—	—	3.3—16.3	6.4—14.9	—	175—216.7	—	—	—	[18]	
二沉池出水(中国台湾)	—	71.1—180.7	<0.1—14.5	19.3—480.3	<0.1—10.4	1.4—22.6	<0.1—4.8	<0.1—2.8	—	—	2.6—960	6.3—226.7	—	162.7—563.3	—	—	—	—	
进水(泰国)	14.4	70.0	32.2	142.1	15.3	63.1	3.1	10.0	—	—	—	31.7	—	465.4	—	—	—	[14]	
二沉池出水(泰国)	26.2	84.9	43.5	149.8	21.4	81.4	3.8	7.6	—	—	—	28.8	—	296.2	—	—	—	—	
污水污泥(泰国)	2.9	99.9	52.6	136.0	5.1	327.7	45.2	310.6	—	—	—	157.7	—	396.9	—	—	—	—	
进水(中国)	—	—	<0.04—32.7	0.05—54.0	<0.06—23.8	<0.06—1.6	<0.06—1.5	—	—	—	—	<0.03—1.3	—	0.03—12.0	—	—	—	[30]	
二沉池出水(中国)	—	—	0.03—55.2	0.09—26.2	<0.01—16.2	<0.06—2.1	<0.01—3.0	—	—	—	—	<0.03—3.4	—	0.03—7.3	—	—	—	—	
进水(韩国)	—	41	4.7	30	3.5	3.3	1.0	<0.8	<0.5	—	7.4	7.3	—	9.0	<0.7	—	—	[17]	
二沉池出水(韩国)	—	35	5.3	28	3.2	4.2	0.7	<0.8	<0.5	—	6.1	5.0	—	6.3	<0.7	—	—	—	
污水污泥(韩国)	—	未检出	<1.0	5.9	1.9	19	18	13	5.0	—	<1.1	<1.1	—	15	<1.5	—	—	—	
大洋洲																			
二沉池出水(澳大利亚)	4—5.7	4.4—6.3	1.2—1.5	6.7—16	1.1—1.2	1.0—1.1	—	—	—	—	未检出	1.5—2.1	—	2.2—5.0	—	—	—	[31]	

—: 无数据, no data

除此之外,全氟烷基醚酸(全氟烷基醚磺酸(PFESAs)、全氟烷基醚羧酸(PFECAs))和氟代烷烃酸(氟调磺酸(FTSAs)、氟调羧酸(FTCAs))是另两类传统PFASs的替代品^[38],研究发现,这类替代物相比PFOA和PFOS半衰期更长,毒性更强^[39].尽管传统PFASs在污水处理厂各工艺段的迁移转化研究较多,目前对市政污水中这类新型前体和替代性化合物的迁移转化过程研究还非常有限.作为多种污染物重要的源和汇,对市政污水处理厂中替代性PFASs的赋存和转化过程展开研究具有重要意义.

1.2 进水PFASs浓度

表1总结了不同地区污水处理厂进水中不同种类PFASs的浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$).相对于其他类别的PFASs,全氟烷基酸类化合物(PFAAs)在污水处理厂进水中具有种类多、浓度高的特点.Filipovic等^[40]研究认为,工业废水是污水处理厂中PFAAs的主要来源,并且以PFOA和PFHxA为主.Dauchy等调查发现,在一个以氟化工厂原始废水为主要处理对象的污水处理厂进水中,PFOA的浓度可高达 $4000\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[41].市政污水中PFHxA浓度较高,可能是由于短链PFASs通常需要添加更高浓度的短链PFHxA来获得与长链PFOA类似的使用性能^[7],从而增加了PFHxA的生产和释放量^[42].除了短链(C₆—C₄)和长链(C>6)PFCAs,在污水处理厂进水中还检测到大量的全氟磺酸类化合物(PFASs)(C₉—C₄)(表1).目前针对传统长链PFASs的研究相对较多,而对超短链PFAS的研究还非常有限.仅有的几项调查发现,在中国的一个污水处理厂的进水中检测到PFPrA($17\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[43].而在另一个工业污水处理厂附近的地下水样本中监测到高浓度TFA(C₂)和PFPrA(C₃),浓度高达 $53000\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[44].目前相关研究依然缺乏,亟需对市政污水处理系统开展更全面的调查,以阐明市政污水处理系统中PFHxA赋存浓度较高的原因,并追踪其在污水处理厂的来源.

除了传统PFAAs和PFASs浓度较高,在一些污水处理厂的进水中还检测到较高浓度的PFASs前体物质(表1).与PFAAs不同的是,前体物质的浓度从进水到出水不断下降,甚至在出水中检测不到^[45],可能是由于它们在处理过程中转化为PFASs或其他化合物^[46].尽管目前部分研究已经逐步涉及一些PFASs前体的监测,但是由于PFASs前体物质的种类繁多,大量已被使用的PFASs前体物质尚未被关注,因此开展新型PFASs及其前体物质更全面的监测研究,对全面把握市政污水处理系统中的PFASs赋存状况、转化过程都至关重要.

1.3 出水PFASs浓度

对污水处理厂出水中PFASs的浓度进行监测,不仅有利于评估市政污水处理系统中PFASs的转化过程,还可建立排放到环境中的污染物清单.研究发现,经过市政污水处理系统后,出水中部分PFASs的浓度并没有降低甚至更高(表1).例如,最近的一项研究中,Shigei等发现3种PFASs,PFPeA、PFOA和PFNA的总体浓度从进水到出水增加了6倍.而短链PFASs在出水中的浓度升高现象更加明显,如PFBA、PFPeA和PFHxA^[45,47],这是由于前体物质转化为难降解的短链PFASs^[46].与此相反,污水中长链PFASs(C>9)和前体的浓度下降,污水中长链PFASs和前体浓度降低的原因可能是活性污泥吸附^[48],或者转化为短链PFAAs^[43].

此外,在一些特定情况下,某些前体物质只在进水中出现,如Houtz等在中国9个城市的12个污水处理厂进水样品中检测到两类新的氟代尔硫醚表面活性剂(FTSHCs)和氟代尔硫醚烷氧基羧酸盐(FTSAHCs),但在出水中未检出^[45].在对另一个以氟化工生产废水为处理对象的污水处理厂的进水进行监测时发现,进水中含有高浓度6:2氟调聚物磺酰胺烷基甜菜碱(6:2 FTAB)和6:2氟调聚物磺酰胺丙基N,N-二甲胺(M4),而出水中并未检测到^[41].研究人员认为FTSHCs和FTSAHCs在污泥上的吸附和降解是造成其去除率较高的主要原因.然而,Houtz等发现另一种PFASs前体物质6:2氟调磺酸(6:2 FTS),出水时的浓度比进水时高了一倍^[45].因此,目前对一些新发现的PFASs前体物质在市政污水处理系统中的转化过程尚不清晰,详细转化机制还需进一步探究,这将有助于更深入地理解PFASs在市政污水处理系统中的转化机制.

2 生化处理过程中PFASs的去除与转化(Removal and fate of perfluorinated compounds during biological wastewater treatment)

目前,针对污水处理厂进水和出水中的PFASs研究主要集中在监测领域,对不同工艺段PFASs去

除效率和转化过程的研究相对较少。研究显示,大多数 PFASs 在二级生物处理过程中无法被去除^[16]。而一些氟调聚醇、氟聚醚醇等新型 PFASs 或替代物在经过生化阶段的处理后会转化成短链 PFASs,造成出水中短链 PFASs 的浓度高于进水^[26]。下面将讨论生化过程对 PFASs 生成和转化的作用,以及在不同类型污泥上的吸附作用。

2.1 生物转化的作用

到目前为止,针对前体化合物,例如 8:2 氟调聚醇(8:2 FTOH)、6:2 氟调聚醇(6:2 FTOH)、6:2 氟调聚磺酸(6:2 FTS)等,在活性污泥中的转化过程研究较少^[49]。Wang 等研究发现,8:2 FTOH 的主要转化产物是 PFOA,在活性污泥中培养 28 d 后,其摩尔转化率高达 2.1%^[50]。Wang 和 Zhao 等进一步研究发现,6:2 FTOH 和 6:2 FTS 可经过生化作用转化为短链的 PFCAs,包括 PFPeA 和 PFHxA。实验室研究发现,6:2 FTOH 降解产生的 PFPeA 摩尔转化率在 2 个月后高达 4.4%。在经过活性污泥的培养后,PFHxA 的平均摩尔产量为最初 6:2 FTOH 的 11% 和 6:2 FTS 的 1.1%^[49,51]。

由于 PFASs 分子中极强的碳氟键,自然环境条件下,PFASs 具有极强的持久性和稳定性^[1]。目前,PFOA 和 PFOS 在好氧和厌氧微生物群中生物降解和生物转化的研究有限。在一项早期研究中,Key 等使用纯细菌培养物,发现 PFOS 在有氧条件下具有微生物惰性^[52]。近年来,Kwon 等发现,经过 48 h 的培养,PFOS 可以被活性污泥中的特定微生物(铜绿假单胞菌)分解,分解率高达 67%。在这项研究中,没有观察到 PFOS 降解生成的氟离子,但检测到 PFBS 和 PFHxS 的生成^[53]。基于此,研究人员认为 PFOA 都没有生物活性。

2.2 吸附作用

除生化作用,吸附过程也会影响到污水处理厂出水中的 PFASs 浓度。其中,活性污泥吸附是将 PFASs 从污水处理厂水相中去除的主要机制^[54]。分配系数(K_d)是评估污水处理过程中 PFASs 在污泥(吸附在污泥上)和废水(液相)之间分配水平的一个重要参数^[55]。在近年的研究中^[56-57],污水的不同参数如 pH 值、温度、离子强度和阳离子类型对 PFASs 在活性污泥上的吸附影响均被考虑。研究发现,随着 pH 值的降低(9 到 2),PFASs 在污泥上的分配增加,导致在酸性条件下污泥的吸附量提高^[58]。PFASs 的化学结构,特别是碳链的长度,决定了 PFASs 在水相和污泥上的分配行为^[59]。长链 PFASs 含有强疏水性的全氟链,可以通过疏水吸引作用与污泥相结合。PFASs 的疏水特性随着碳链长度的增加而增强,因此活性污泥对长链 PFASs 的吸附更高^[60]。除了疏水作用,PFASs 也可以通过静电吸引作用与污泥表面相结合。此外, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子也会促进活性污泥对 PFASs 的吸附,这可能是因为二价阳离子在带负电的 PFASs 和污泥之间充当离子桥。此外,PFAs 中的官能团类型也会影响污泥对其的吸附。

上述研究大多集中在 PFOA 和 PFOS 这两种常见的 PFASs 上^[61]。对于短链、超短链和前体 PFASs 在污泥-废水之间的分配行为以及不同处理工艺对其分配的影响研究还较少。进一步对不同结构 PFASs 污泥-污水体系 K_d 的研究可以帮助我们更好地理解 PFASs 在活性污泥以及其他吸附剂上的吸附和迁移过程。

3 高级处理技术去除 PFASs(Removal of PFASs using advanced treatment technologies)

由于生化过程几乎不能去除 PFASs,一些针对 PFASs 的物理化学处理方法被相继开发,包括吸附、膜过滤、高级氧化和高级还原等。这些研究目前大多停留在实验室研究阶段,针对实际废水的处理研究依然缺乏。

3.1 吸附

目前,包括活性污泥、活性炭、碳纳米管和天然矿物等多种吸附材料对 PFASs 的吸附去除被研究(表 2)。主要针对的目标污染物为 PFOA 和 PFOS,而对其他 PFASs 的研究十分有限^[71]。研究中,大部分实验在纯水中进行,少数利用污水处理厂的真实废水模拟真实反应环境^[72-73]。与颗粒活性炭(GAC)相比,粉末活性炭(PAC)对 PFOA 和 PFOS 的去除率更高、吸附速率更快。具体来说,在 PAC 处理过程中,6 h 即可就达到吸附平衡^[72-74],而 GAC 对 PFASs 的吸附需要更长的平衡时间(最长 168 h)^[75]。这一现象可能是由于 PAC 的颗粒直径和孔径较小;相同体积的 PAC 具有更高的表面积,更短的内部扩散距离,以及更多可用的表面官能团^[76-77]。Yu 和 Hu 研究了污水有机物(EfOM)对 PFOA 和 PFOS 在

PAC 上吸附的影响^[73]. 与没有有机物的情况比较, 在 EfOM 存在下目标化合物的吸附量低一个数量级 (表 2), 这可能是由于有机物和微污染物之间存在吸附位点竞争.

表 2 吸附作用去除 PFASs 汇总

Table 2 Summary of PFASs removal by adsorption processes

吸附剂类型 Type of sorbent	目标化合物 Target PFASs	规模 Scale	初始浓度 Initial Concentration	吸附机理 Mechanism	吸附时间 Time	吸附效率 Efficiency	参考文献 References
壳聚糖基分子印迹聚合物(MIP)	FPOS	实验室	100 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	静电作用	36 h	560 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$	[62]
交联壳聚糖微球	PFOS	实验室	372 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	静电作用, 疏水作用	180 h	5.5 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	[63]
DMAPAA-Q水凝胶聚合物	PFOA, PFOS, PFBA, PFBS, GenX	实验室	1000 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	静电作用, 疏水作用	<2 h	100%	[36]
聚丙烯酸树脂	PFOS	实验室	372 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	离子交换	160 h	4—5 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	[64]
阴离子交换树脂(IX)	PFOA, PFOS, PFBA, PFBS	实验室	10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	离子交换	—	>99%	[65]
碳纳米管(CNTs)	PFOS	实验室	186 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	疏水作用	60 h	1.3 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	[66]
生物炭滤膜(BF)	C3-C11 PFFCAs、C4,C6,C8 PFASAs、PFOS	实验室	3—5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	疏水作用, 亲水官能团作用	22 周	73—168 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	[67]
PAC	PFOA, PFOS	实验室	300 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	疏水作用	25 h	0.9—1.1 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	[68]
GAC	PFOA, PFOS, PFPeA, PFHxA	实验室	4—18 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	疏水作用	30 h	2.0—2.2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	[69]
污泥	PFOS	污水厂	146 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	活性污泥吸附	—	94%	[54]
污泥	PFHpA, PFHxS	实验室	5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	污水厂污泥	180 h	—	[70]

—: 无数据, no data; PAC: 粉末活性炭, powdered activated carbon; GAC: 颗粒活性炭, granular activated carbon.

除了 AC, 其他类型的商业吸附剂如树脂^[64, 78]、沸石^[68]、矿物材料(氧化铝、硅石、针铁矿)^[51, 79]、交联壳聚糖^[63]、碳纳米管^[66, 78]和分子印迹聚合材料^[62]也被用于去除纯水中的 PFOA 和 PFOS(表 2). 其中, 离子交换树脂对 PFASs 的去除效率 $\geq 99\%$ ^[80], Wang 等发现, 在 pH=4.3 时, PFOA 和 PFOS 在氧化铝上的吸附能力分别为 $0.252 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $0.157 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ^[51]. Tang 等报道, 针铁矿对 PFOS 的吸附明显受到 pH 值、离子强度等环境参数的影响, 静电相互作用越强吸附量越大^[79]. 在另一项研究中, 研究人员比较了 PFOA 和 PFOS 在几种商业吸附剂上的吸附行为, 包括 GAC、PAC、多壁碳纳米管、双壁碳纳米管、阴离子交换树脂、非离子交换聚合物、氧化铝和硅石. 结果显示, GAC 和阴离子交换树脂对 PFOA 和 PFOS 的去除效率最高, 去除率超过 98%^[78]. 其他新型吸附剂, 如水凝胶聚合物和磁性氟化物吸附剂, 对 PFOA 和 PFOS 具有高选择性, 在最短的时间内(2—4 h)表现出优异的效果, 去除率均超过 99%^[7, 81].

3.2 过滤

净水过程中单纯的砂滤并不能实现对 PFASs 的去除^[82], 而使用先进的过滤技术, 如纳滤(NF)和反渗透(RO)可以实现对自来水和污水中 PFASs 的显著去除^[7, 83]. 文献报道, 使用 NF 对废水中的 PFASs 的去除率在 90% 到 99% 之间^[54, 84], 而 RO 技术对 PFASs 的去除率比 NF 更高, 这是因为 RO 膜的孔隙更小, 排斥层更厚^[85]. 在另一项研究中, 使用 4 种类型的 NF 膜对短链和长链的 PFASs 进行了测试^[86], 研究发现, 在最佳实验条件下, 使用去离子水可以较好地去除摩尔质量高于 $300 \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的 PFASs. Appleman 等评估了 NF 在去除去离子水和人工模拟地下水中的几种 PFASs 的有效性, 结果显示, NF 对所有目标 PFASs 的去除率都超过了 93%^[87].

3.3 高级氧化工艺

高级氧化工艺(AOPs)被广泛应用于持久性有机污染物的处理. 该工艺一般利用辐射、加热或催化剂对氧化剂激活, 原位生成活性氧物种. 常用的氧化剂主要有过氧化氢(H_2O_2), 过硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)、和过氧单硫酸盐(HSO_5^-)^[88-89]. 被活化后, 这些氧化剂可以产生大量羟基自由基和硫酸根自由基, 随后将目标污染物降解^[88-89].

目前已有一系列高级氧化技术被研究用于 PFASs 的降解处理,包括过氧化氢光解^[90]、过硫酸盐光解^[91]、光催化材料催化^[92]、碱性异丙醇光解^[93]、光-芬顿反应^[94]、热活化过硫酸盐氧化^[87]和微波活化过硫酸盐氧化^[95]等.在上述体系中,PFASs 受到活性氧物质进攻后可转化为氟离子、二氧化碳和短链 PFCAs. Mitchell 等利用 Fe^{3+} 催化过氧化氢产生的羟基自由基和超氧阴离子等活性物质降解 PFOA, 反应 2.5 h 后, PFOA 的降解率达到 89 %^[96]. Liu 等利用热活化过硫酸盐降解 PFOA, 在 85 °C 的反应条件下, $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 PFOA 在 30 h 内可完全被降解, 降解产物为 F 和 CO_2 ^[95]. Qian 等利用 UV 活化过硫酸盐(PS)降解 PFOA, 反应 8 h 后, 85.6 % 的 PFOA 被降解, 降解速率是单独 UV 体系的 10 倍以上^[97]. Lee 等研究了微波水热法活化过硫酸盐降解 PFOA, 结果表明体系中产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是降解的活性物种, 反应 2 h 后, PFOA 降解率达 100 %^[98]. 另外, 超声处理^[99] 也被用于降解污水中的 PFOA 和 PFOS, 在实验室条件下使这些化合物的矿化率达到 100%. 上述的一些工艺几乎可以实现对水中 PFASs 的完全去除或降解. 然而, 值得注意的是, 这些研究大多是在实验室条件下进行的(例如, 高 PFASs 浓度、高辐射源、高温和高压). 目前, 这类技术对实际 PFASs 污染水体的去除效果研究依然有限, 因此亟需在上述技术体系中开展更多在实际浓度($<1000 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)以及真实自然环境条件下的研究^[8], 此外, 降解技术的应用成本问题也需被考虑在内. 而且, 目前主要研究对象为 PFOA 和 PFOS, 而对 PFASs 前体物质的关注较少, 在后续的研究中 PFASs 前体物质在上述氧化工艺中的转化和归趋也应被关注和研究.

3.4 还原工艺

由于氟原子具有极高的电负性, 很难被氧化性自由基进攻降解, 但可以通过吸收一个电子发生还原降解, 从而通过还原反应实现 PFASs 的高效降解. 近年来, 还原技术对 PFASs 的降解效率和机制被广泛研究, 主要利用水合电子(e_{aq}^-), 零价铁等强还原性活性物种降解污染物. 水合电子(e_{aq}^-)是目前研究较多的体系, Song 等利用紫外(254 nm)激发亚硫酸盐还原降解 PFOA, 反应 24 h, PFOA 的降解率达到 100%, 脱氟率达到 88.5%, 并且 PFOA 的降解脱氟速率随着亚硫酸盐浓度的增加而增加^[100]. Michael 等研究了 34 种代表性 PFASs 在紫外线产生的水合电子作用下发生脱氟的构效关系, 发现大多数 PFASs 不能完全脱氟, 但 TFA 的脱氟率达到 100%, 由此阐明了 PFASs 的降解机制^[101]. 该课题组进一步研究发现, 在 pH=12 的紫外/亚硫酸盐体系下, C3—C9 的 PFCAs 的脱氟率可提高至 73%—93%^[102]. Tian 和 Chen 等利用 UV/吡啶乙酸(IAA)/阳离子表面活性剂改性的蒙脱石体系成功实现了对 PFASs 的先吸附后降解, 反应至 5 h, 即可实现 PFOA 的完全降解, 反应至 10 h, 即可以实现 90% 以上的脱氟率^[103], 并且由于有机黏土的保护作用, 该体系可以直接在好氧、中性条件下应用. 在此基础上, Chen 等开发了一种三元自组装胶束体系, 该体系中, 研究人员使用 CTAB 将 IAA 和 PFASs 组装到一起, 实现了在较宽 pH 范围(4—10)内的 PFASs 高效降解和脱氟^[104]. 进一步简化该体系, Chen 等研发了一种更为简单的二元复合体系, 即直接利用可与 PFASs 形成氢键作用的水合电子源物质吡啶直接降解 PFASs, 在环境状态及较宽的 pH 范围(4—10)内均实现了对 PFASs 的高效降解脱氟^[104]. 除了水合电子, 零价铁(ZVI)对 PFASs 的还原降解过程也被研究. 在近年的一项研究中, Arvaniti 等研究了商用纳米 ZVI(nZVI)、无涂层和有镁-氨基黏土涂层的 nZVI 对水中几种 PFASs 的去除情况. 在酸性条件(pH=3)、低温(20 °C)条件下, 有镁-氨基黏土涂层的 nZVI 存在时, 观察到较高的 PFASs 去除率(38%—96%). 质量平衡实验表明, 包覆的 nZVI 对 PFASs 的去除是由于吸附和降解两种机制^[105].

以上主要总结归纳了 PFASs 的物理(吸附、过滤)和化学(氧化、还原)去除技术, 尽管已报导的实验模拟结果较好, 但距离实际应用还有一段很长的路要走. 物理吸附技术因成本低廉、能耗较低、操作简单且适用于较宽浓度范围的 PFASs 而被广泛研究, 但吸附时间较长、选择性差、再生能力弱、吸附后的污染物仍需二次处理等问题也限制了其进一步的实际应用; 使用纳滤或反渗透可以几乎完全去除溶液中的 PFASs, 但对于工艺要求较高, 膜过滤技术也会产生大量尾水, 含污染物的尾水也需要进一步处理; 由于 C—F 键的高键能以及 F 的高电负性, PFASs 对多数化学氧化技术表现出排斥性, 且技术本身也易受复杂环境的干扰, 超声、微波等技术能否应用于实际场地修复还有待优化研究; 化学还原技术作为一种新型污水处理技术, 能够对 PFASs 进行矿化处理, 但目前应用最多的水合电子还原技术极易被氧化, 需要控制碱性、厌氧等严苛的反应条件, 大多数技术无法满足实际场地修复的要求. 因此开发在污水处理厂量级的处理规模下以及自然温和条件下, 高效稳定去除 PFASs 的方法至关重要.

4 总结与展望(Conclusion and prospect)

本文总结归纳了污水处理厂进水、出水和活性污泥中PFASs的赋存和浓度水平,以及多种工艺技术对PFASs的去除效率.目前关于市政污水处理系统中不同处理段PFASs监测研究较多,但它们在废水处理过程中的转化形成机制研究较少,特别是对于一些新型PFASs和PFASs前体物质浓度水平、生化转化过程的研究依然匮乏.此外,针对这类物质在污水处理厂中发生的二次转移的研究目前尚未开展,如活性污泥在浓缩、消化和脱水过程中PFASs的浸出、残留和迁移规律尚不清楚.因此,进一步研究污泥处理过程中PFASs的迁移转化规律对于更好地理解PFASs在市政污水处理过程中的生命周期变化具有重要意义.

长链PFASs倾向于积累到污泥中,但目前研究仅关注PFASs在活性污泥中的吸附,而对于其在污泥厌氧消化和其他稳定化过程中的转化研究依然缺乏,未来的研究可更多关注并寻找能够降解这些化合物的厌氧微生物上.

尽管一些先进技术已用于去除水体中的PFASs,但目前为还无法从经济和技术效率等多方面对这类技术进行全面评估.此外,还需要进一步开发在污水处理厂量级的处理规模下以及自然温和条件下,高效稳定去除PFASs的方法.在真实的自然环境中,存在各种有机物(如腐殖质、脂类和蛋白质、天然有机物)和无机离子(阳离子、阴离子和共聚物),而且存在多种不同种类PFASs和前体物质,这些因素对去除技术的综合影响需要进一步研究.同时,在降解过程中,目前只鉴定出部分生成的副产物,而针对一些挥发性和非挥发性副产物的研究非常有限.因此,后续研究应该更多关注不同工艺中PFASs的转化产物及其毒性.

参考文献 (References)

- [1] 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.
- [2] HERZKE D, OLSSON E, POSNER S. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway - A pilot study [J]. *Chemosphere*, 2012, 88(8): 980-987.
- [3] RUAN Y F, LALWANI D, KWOK K Y, et al. Assessing exposure to legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances via hair - The first nationwide survey in India [J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 366-373.
- [4] Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain [J]. *EFSA Journal*, 2008, 6(7): 1-131.
- [5] POOTHONG S, PAPAPOPOULOU E, PADILLA-SÁNCHEZ J A, et al. Multiple pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs): From external exposure to human blood [J]. *Environment International*, 2020, 134: 105244.
- [6] PAN Y T, WANG J H, YEUNG L W Y, et al. Analysis of emerging per- and polyfluoroalkyl substances: Progress and current issues [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 124: 115481.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] BRENDÉL S, FETTER É, STAUDE C, et al. Short-chain perfluoroalkyl acids: Environmental concerns and a regulatory strategy under REACH [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2018, 30(1): 9.
- [10] ZHENG K K, LI H B, WANG S, et al. Enhanced proteins and amino acids production based on ammonia nitrogen assimilation and sludge increment by the integration of bioadsorption with anaerobic-anoxic-oxic (AAO) process [J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130721.
- [11] ERIKSSON U, HAGLUND P, KÄRRMAN A. Contribution of precursor compounds to the release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from waste water treatment plants (WWTPs) [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 61: 80-90.
- [12] 李怀波. 污水处理厂中全/多氟化合物分布特征、吸附及转化过程研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
LI H B. Distribution characteristics, adsorption and transformation process of per-and polyfluorinated substances in wastewater treatment plants[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021 (in Chinese).
- [13] SINCLAIR E, KANNAN K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(5): 1408-1414.
- [14] KUNACHEVA C, TANAKA S, FUJII S, et al. Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants

- of industrial zones in Thailand [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(6): 737-744.
- [15] MA R W, SHIH K. Perfluorochemicals in wastewater treatment plants and sediments in Hong Kong [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1354-1362.
- [16] STASINAKIS A S, THOMAIDIS N S, ARVANITI O S, et al. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 463/464: 1067-1075.
- [17] KIM S K, IM J K, KANG Y M, et al. Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 201/202: 82-91.
- [18] LIN A Y C, PANCHANGAM S C, CIOU P S. High levels of perfluorochemicals in wastewater treatment plants and downstream rivers pose great risk to local aquatic ecosystems [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(10): 1167-1174.
- [19] SCHULTZ M M, BAROFSKY D F, FIELD J A. Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry-characterization of municipal wastewaters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1): 289-295.
- [20] LOGANATHAN B G, SAJWAN K S, SINCLAIR E, et al. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia [J]. *Water Research*, 2007, 41(20): 4611-4620.
- [21] PLUMLEE M H, LARABEE J, REINHARD M. Perfluorochemicals in water reuse [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1541-1547.
- [22] D'EON J C, CROZIER P W, FURDUI V I, et al. Perfluorinated phosphonic acids in Canadian surface waters and wastewater treatment plant effluent: Discovery of a new class of perfluorinated acids [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(10): 2101-2107.
- [23] BOSSI R, STRAND J, SORTKJÆR O, et al. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments [J]. *Environment International*, 2008, 34(4): 443-450.
- [24] AHRENS L, FELIZETER S, STURM R, et al. Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2009, 58(9): 1326-1333.
- [25] SUN H W, GERECKE A C, GIGER W, et al. Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in Switzerland [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(2): 654-662.
- [26] ARVANITI O S, VENTOURI E I, STASINAKIS A S, et al. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 239/240: 24-31.
- [27] CAMPO J, MASIÁ A N, PICÓ Y, et al. Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in Mediterranean Spanish sewage treatment plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 912-922.
- [28] ALDER A C, van der VOET J. Occurrence and point source characterization of perfluoroalkyl acids in sewage sludge [J]. *Chemosphere*, 2015, 129: 62-73.
- [29] GUO R, SIM W J, LEE E S, et al. Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2010, 44(11): 3476-3486.
- [30] PAN Y Y, SHI Y L, WANG J M, et al. Evaluation of perfluorinated compounds in seven wastewater treatment plants in Beijing urban areas [J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54(3): 552-558.
- [31] THOMPSON J, EAGLESHAM G, REUNGOAT J, et al. Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(1): 9-17.
- [32] 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.
- [33] LETCHER R J, CHU S G, SMYTH S A. Side-chain fluorinated polymer surfactants in biosolids from wastewater treatment plants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 388: 122044.
- [34] ASKELAND M, CLARKE B O, CHEEMA S A, et al. Biochar sorption of PFOS, PFOA, PFHxS and PFHxA in two soils with contrasting texture [J]. *Chemosphere*, 2020, 249: 126072.
- [35] PHONG VO H N, NGO H H, GUO W S, et al. Poly-and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: A comprehensive review from sources to remediation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 36: 101393.
- [36] ATEIA M, MAROLI A, THARAYIL N, et al. The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review [J]. *Chemosphere*, 2019, 220: 866-882.
- [37] LEWIS M, KIM M H, WANG N, et al. Engineering artificial communities for enhanced FTOH degradation [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 572: 935-942.
- [38] WANG Y, CHANG W G, WANG L, et al. A review of sources, multimedia distribution and health risks of novel fluorinated alternatives [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 182: 109402.
- [39] SHENG N, PAN Y T, GUO Y, et al. Hepatotoxic effects of hexafluoropropylene oxide trimer acid (HFPO-TA), A novel

- perfluorooctanoic acid (PFOA) alternative, on mice [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(14): 8005-8015.
- [40] FILIPOVIC M, BERGER U. Are perfluoroalkyl acids in waste water treatment plant effluents the result of primary emissions from the technosphere or of environmental recirculation? [J]. *Chemosphere*, 2015, 129: 74-80.
- [41] DAUCHY X, BOITEUX V, BACH C, et al. Mass flows and fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the wastewater treatment plant of a fluorochemical manufacturing facility [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 576: 549-558.
- [42] SHAN G Q, WEI M C, ZHU L Y, et al. Concentration profiles and spatial distribution of perfluoroalkyl substances in an industrial center with condensed fluorochemical facilities [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490: 351-359.
- [43] ZHANG C J, YAN H, LI F, et al. Occurrence and fate of perfluorinated acids in two wastewater treatment plants in Shanghai, China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(3): 1804-1811.
- [44] BJÖRNSDOTTER M K, YEUNG L W Y, KÄRRMAN A, et al. Ultra-short-chain perfluoroalkyl acids including trifluoromethane sulfonic acid in water connected to known and suspected point sources in Sweden [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11093-11101.
- [45] HOUTZ E, WANG M M, PARK J S. Identification and fate of aqueous film forming foam derived per- and polyfluoroalkyl substances in a wastewater treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13212-13221.
- [46] CHEN H R, PENG H, YANG M, et al. Detection, occurrence, and fate of fluorotelomer alcohols in municipal wastewater treatment plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(16): 8953-8961.
- [47] LORENZO M, CAMPO J, MORALES SUÁREZ-VARELA M, et al. Occurrence, distribution and behavior of emerging persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean wetland protected area [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1009-1020.
- [48] ZHOU Y Q, MENG J, ZHANG M, et al. Which type of pollutants need to be controlled with priority in wastewater treatment plants: Traditional or emerging pollutants? [J]. *Environment International*, 2019, 131: 104982.
- [49] ZHAO L J, McCAUSLAND P K, FOLSOM P W, et al. 6: 2 Fluorotelomer alcohol aerobic biotransformation in activated sludge from two domestic wastewater treatment plants [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(4): 464-470.
- [50] WANG N, SZOSTEK B, FOLSOM P W, et al. Aerobic biotransformation of 14C-labeled 8-2 telomer B alcohol by activated sludge from a domestic sewage treatment plant [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(2): 531-538.
- [51] WANG F, SHIH K. Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: Influence of solution pH and cations [J]. *Water Research*, 2011, 45(9): 2925-2930.
- [52] KEY B D, HOWELL R D, CRIDDLE C S. Defluorination of organofluorine sulfur compounds by *Pseudomonas* Sp. strain D2 [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(15): 2283-2287.
- [53] 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.
- [54] KIBAMBE M G, MOMBA M N B, DASO A P, et al. Evaluation of the efficiency of selected wastewater treatment processes in removing selected perfluoroalkyl substances (PFASs) [J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 255: 109945.
- [55] LI Y J, BRÄUNIG J, ANGELICA G C, et al. Formation and partitioning behaviour of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in waste activated sludge during anaerobic digestion [J]. *Water Research*, 2021, 189: 116583.
- [56] ZHANG S, SZOSTEK B, McCAUSLAND P K, et al. 6: 2 and 8: 2 fluorotelomer alcohol anaerobic biotransformation in digester sludge from a WWTP under methanogenic conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4227-4235.
- [57] ARVANITI O S, ANDERSEN H R, THOMAIDIS N S, et al. Sorption of Perfluorinated Compounds onto different types of sewage sludge and assessment of its importance during wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2014, 111: 405-411.
- [58] 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.
- [59] MUSSABEK D, AHRENS L, PERSSON K M, et al. Temporal trends and sediment-water partitioning of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in lake sediment [J]. *Chemosphere*, 2019, 227: 624-629.
- [60] COGGAN T L, MOODIE D, KOLOBARIC A, et al. An investigation into per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in nineteen Australian wastewater treatment plants (WWTPs) [J]. *Heliyon*, 2019, 5(8): e02316.
- [61] LIU Y Q, ZHANG Y, LI J F, et al. Distribution, partitioning behavior and positive matrix factorization-based source analysis of legacy and emerging polyfluorinated alkyl substances in the dissolved phase, surface sediment and suspended particulate matter around coastal areas of Bohai Bay, China [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 34-44.
- [62] YU Q, DENG S B, YU G. Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents [J]. *Water Research*, 2008, 42(12): 3089-3097.
- [63] ZHANG Q Y, DENG S B, YU G, et al. Removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution by crosslinked chitosan beads: Sorption kinetics and uptake mechanism [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(3): 2265-2271.
- [64] 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.

- [65] DIXIT F, BARBEAU B, MOSTAFAVI S G, et al. Removal of legacy PFAS and other fluorotelomers: Optimized regeneration strategies in DOM-rich waters [J]. *Water Research*, 2020, 183: 116098.
- [66] 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.
- [67] DALAHMEH S S, ALZIQ N, AHRENS L. Potential of biochar filters for onsite wastewater treatment: Effects of active and inactive biofilms on adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances in laboratory column experiments [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 155-164.
- [68] PUNYAPALAKUL P, SUKSOMBOON K, PRARAT P, et al. Effects of surface functional groups and porous structures on adsorption and recovery of perfluorinated compounds by inorganic porous silicas [J]. *Separation Science and Technology*, 2013, 48(5): 775-788.
- [69] 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.
- [70] WANG F, SHIH K, MA R W, et al. Influence of cations on the partition behavior of perfluoroheptanoate (PFHpA) and perfluorohexanesulfonate (PFHxS) on wastewater sludge [J]. *Chemosphere*, 2015, 131: 178-183.
- [71] 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.
- [72] RATTANAODOM R, VISVANATHAN C, BOONTANON S. Removal of concentrated PFOS and PFOA in synthetic industrial wastewater by powder activated carbon and hydrotalcite [C]. *Rattanaoudom 2012 Removal*, 2012
- [73] YU J, HU J Y. Adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon and activated sludge [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2011, 137(10): 945-951.
- [74] LIANG X Q, GONDAL M A, CHANG X F, et al. Facile preparation of magnetic separable powdered-activated-carbon/Ni adsorbent and its application in removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) from aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2011, 46(13): 1482-1490.
- [75] SENEVIRATHNA S T M L D, TANAKA S, FUJII S, et al. A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers [J]. *Chemosphere*, 2010, 80(6): 647-651.
- [76] 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.
- [77] RAHMAN M F, PELDSZUS S, ANDERSON W B. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review [J]. *Water Research*, 2014, 50: 318-340.
- [78] YAO Y, VOLCHEK K, BROWN C E, et al. Comparative study on adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) by different adsorbents in water [J]. *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2014, 70(12): 1983-1991.
- [79] TANG C Y, SHIANG FU Q, GAO D W, et al. Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces [J]. *Water Research*, 2010, 44(8): 2654-2662.
- [80] DIXIT F, DUTTA R, BARBEAU B, et al. PFAS removal by ion exchange resins: A review [J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129777.
- [81] DU Z W, DENG S B, ZHANG S Y, et al. Selective and fast adsorption of perfluorooctanesulfonate from wastewater by magnetic fluorinated vermiculite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(14): 8027-8035.
- [82] DIXIT F, BARBEAU B, MOSTAFAVI S G, et al. Efficient removal of GenX (HFPO-DA) and other perfluorinated ether acids from drinking and recycled waters using anion exchange resins [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121261.
- [83] WANG Q N, LIU M Y, ZHAO H Y, et al. Efficiently degradation of perfluorooctanoic acid in synergic electrochemical process combining cathodic electro-Fenton and anodic oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122071.
- [84] WANG P, ZHANG M, LU Y L, et al. Removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) through fluorochemical industrial and domestic wastewater treatment plants and bioaccumulation in aquatic plants in river and artificial wetland [J]. *Environment International*, 2019, 129: 76-85.
- [85] TANG C Y, FU Q S, CRIDDLE C S, et al. Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(6): 2008-2014.
- [86] STEINLE-DARLING E, REINHARD M. Nanofiltration for trace organic contaminant removal: Structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14): 5292-5297.
- [87] APPLEMAN T D, DICKENSON E R V, BELLONA C, et al. Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 740-746.
- [88] ANTONIOU M G, ANDERSEN H R. Comparison of UVC/S₂O₈²⁻ with UVC/H₂O₂ in terms of efficiency and cost for the removal of micropollutants from groundwater [J]. *Chemosphere*, 2015, 119: S81-S88.
- [89] ANTONIOU M G, SHOEMAKER J A, deLA CRUZ A A, et al. Unveiling new degradation intermediates/pathways from the

- photocatalytic degradation of microcystin-LR [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(23): 8877-8883.
- [90] HORI H, HAYAKAWA E, EINAGA H, et al. Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(22): 6118-6124.
- [91] CHEN J, ZHANG P. Photodegradation of perfluorooctanoic acid in water under irradiation of 254 nm and 185 nm light by use of persulfate [J]. *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2006, 54(11/12): 317-325.
- [92] Da SILVA F L, LAITINEN T, PIRILÄ M, et al. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) from wastewaters by TiO_2 , In_2O_3 and Ga_2O_3 catalysts [J]. *Topics in Catalysis*, 2017, 60(17): 1345-1358.
- [93] YAMAMOTO T, NOMA Y, SAKAI S I, et al. Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(16): 5660-5665.
- [94] TANG H Q, XIANG Q Q, LEI M, et al. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV-Fenton process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184: 156-162.
- [95] LIU C S, HIGGINS C P, 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.
- [96] MITCHELL S M, AHMAD M, TEEL A L, et al. Degradation of perfluorooctanoic acid by reactive species generated through catalyzed H_2O_2 propagation reactions [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1(1): 117-121.
- [97] 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.
- [98] LEE Y C, LO S L, CHIUEH P T, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate [J]. *Water Research*, 2009, 43(11): 2811-2816.
- [99] LIN J C, LO S L, HU C Y, et al. Enhanced sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid by sulfate ions [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 22: 542-547.
- [100] 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.
- [101] BENTEL M J, YU Y C, XU L H, et al. Defluorination of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) with hydrated electrons: Structural dependence and implications to PFAS remediation and management [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(7): 3718-3728.
- [102] BENTEL M J, LIU Z K, YU Y C, et al. Enhanced degradation of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by UV/sulfite treatment: Reaction mechanisms and system efficiencies at pH 12 [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(5): 351-357.
- [103] TIAN H T, GAO J, LI H, et al. Complete defluorination of perfluorinated compounds by hydrated electrons generated from 3-indole-acetic-acid in organomodified montmorillonite [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 32949.
- [104] CHEN Z H, TENG Y, MI N, et al. Highly efficient hydrated electron utilization and reductive destruction of perfluoroalkyl substances induced by intermolecular interaction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 3996-4006.
- [105] ARVANITI O S, HWANG Y, ANDERSEN H R, et al. Reductive degradation of perfluorinated compounds in water using Mg-aminoclay coated nanoscale zero valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 133-139.