

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022030404

郑宏斌, 程静, 王玲, 等. 水环境中全氟及多氟烷基化合物的吸附去除研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(8): 2505-2524.

ZHENG Hongbin, CHENG Jing, WANG Ling, et al. A critical review for removal of per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous by adsorption[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (8): 2505-2524.

水环境中全氟及多氟烷基化合物的吸附去除研究进展*

郑宏斌 程静 王玲 周珍** 梁勇

(江汉大学环境与健康学院, 武汉, 430056)

摘要 全氟及多氟烷基化合物 (Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 具有优异的物化性能, 在生产 and 生活的各个领域广泛应用. PFAS 普遍具有持久性、生物累积性和潜在生物毒性, 长期应用已造成全球范围内水环境的污染. 吸附技术作为有效的 PFAS 处理技术具有成本低、易操作、高效等优势. 本文对近年来所报道的各种吸附剂对 PFAS 的吸附性能以及吸附行为进行了介绍, 总结了 PFAS 在吸附剂上的主要吸附作用及其机理, 讨论了几种影响吸附剂吸附性能的主要因素. 结合当前水环境中 PFAS 的吸附去除的进展, 浅谈目前所存在挑战, 以期为进一步开发更加高效、安全、实用的 PFAS 吸附去除手段提供参考.

关键词 全氟及多氟烷基化合物 (PFAS), 吸附, 水, 吸附机理.

A critical review for removal of per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous by adsorption

ZHENG Hongbin CHENG Jing WANG Ling ZHOU Zhen** LIANG Yong

(School of Environment and Health, Jianghan University, Wuhan, 430056, China)

Abstract Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) have been widely used in various fields of industry and daily life due to their excellent physicochemical properties. Because of their general persistence, bioaccumulation and potential bio-toxicity, long-term application of PFAS has resulted in global water contamination. Adsorption technology is an effective PFAS disposal technology, with advantages of low cost, easy operation and high efficiency. In this paper, the adsorption performance and behavior of PFAS on various adsorbents reported in recent years were introduced, primary adsorption effect and underlying mechanisms were concluded, several main factors affecting the adsorption performance of adsorbents were also discussed. By summarizing current research progress, this review has brought up the existing challenges for adsorbing PFAS in aquatic environment, and provided an insight into further development of a more efficient, safe and practical PFAS-adsorbent.

Keywords per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), adsorption, aqueous, adsorption mechanism.

全氟及多氟烷基化合物 (per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) 是一类人工合成的有机氟化合物, 其结构通常由强极性的头部官能团和其烷基链上的每个 (或大部分) 氢原子被氟原子取代发弱极性

2022年3月4日收稿 (Received: March 4, 2022).

* 湖北省教育厅科学技术研究计划指导性项目 (B2018255) 资助.

Supported by Scientific Research Project of Education Department of Hubei Province (B2018255).

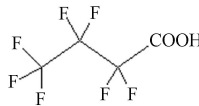
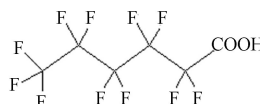
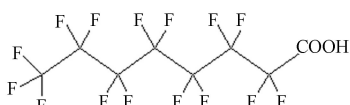
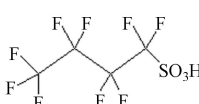
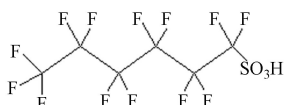
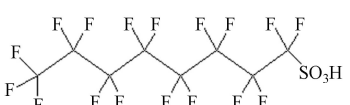
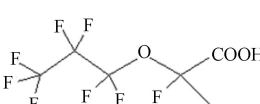
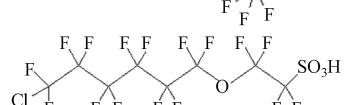
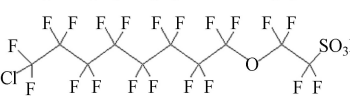
** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: zhouzhen86@jhun.edu.cn

烷烃尾链所构成^[1]. 典型 PFAS 如全氟辛基磺酸 (PFOS) 和全氟辛酸 (PFOA) 的 C-F 链具有疏水性, 末端官能团磺酸基团或羧酸基团具有亲水性^[2], 独特的两性结构使其被广泛应用于防火泡沫、镀铬和防污涂层等领域^[3]. C—F 链上的 C—F 键键能高达 460 kJ·mol⁻¹, 具有较高的化学和热稳定性^[4], 使得 PFAS 在环境中持久不易降解^[5-8].

一些研究报道, 地下水和地表水中 PFAS 的污染水平高达数百 ng·L⁻¹ 至数个 μg·L⁻¹, 工业废水中 PFAS 水平可达数十 mg·L⁻¹^[9-11], 在一些人类及工业活动较为稀少的区域如北极圈冰雪中依然能检测到一定浓度的 PFAS^[12]. 尽管典型的 PFOS 与 PFOA 已经被列入斯德哥尔摩公约, 其生产和使用被限制, 但是过去数十年的使用已经对人类健康和生态造成了许多负面影响^[13-15]. 2016 年, 美国环境保护署 (EPA) 颁布了关于 PFAS 的饮用水健康报告水平: 饮用水中 PFOS 和 PFOA 浓度 (单个或综合浓度) 安全阈值为 70 ng·L⁻¹^[16]. 但仍有不少地区的水域中 PFAS 浓度超过该阈值^[17]. 目前, 中国已将 PFOS 和 PFOA 列入《优先控制化学品名录》中^[18-19]. 一些新型 PFAS, 如全氟-2-丙氧基丙酸 (GenX)、氯代全氟烷基醚磺酸 (F53B)、氟调聚磺酸 (FTS) 及短链 PFAS (C4-7 PFSA 和 PFCA), 作为典型 PFAS 的替代品逐渐被广泛使用, 也引起研究人员的关注^[20-21]. 虽然目前这些物质的毒性和持久性尚不明确, 但是它们的使用在一定程度上也增加了环境中 PFAS 的总量. 开发高效的治理技术去除水环境中传统和新型 PFAS, 将在未来成为水环境治理的重点之一. 表 1 列出了一些目前常见的 PFAS 及其基本性质.

表 1 常见 PFAS 结构及其物化性质

Table 1 Common PFAS structures and their physicochemical properties

中文名 Chinese name	英文名 English name	缩写 Abbreviation	分子量 Mass	化学结构 Chemical structure	lg <i>K</i> _{ow}	p <i>K</i> _a
全氟丁酸	Perfluorobutyric acid	PFBA	214.04		1.43	0.4 ^[22]
全氟己酸	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	314.05		2.85	-0.16 ^[22]
全氟辛酸	Perfluorooctanoate acid	PFOA	414.07		3.10	-0.2 ^[22]
全氟丁基磺酸	Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	300.09		2.79	0.14 ^[22]
全氟己基磺酸	Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	400.11		2.20	0.14 ^[22]
全氟辛基磺酸	Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	500.13		5.61	-3.27 ^[22]
全氟-2-全氟丙氧基丙酸	Perfluoro-2-propoxypropanoic acid	GenX	331.34		1.25	2.84 ^[23]
6:2氯代全氟烷基醚磺酸	6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonate	6:2 Cl-PFAES	532.58		6.93	-5.01 ^[24]
8:2氯代全氟烷基醚磺酸	8:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonate	8:2 Cl-PFAES	632.59		8.44	0.14 ^[20]

续表 1

中文名 Chinese name	英文名 English name	缩写 Abbreviation	分子量 Mass	化学结构 Chemical structure	$\lg K_{ow}$	pK_a
6:2 氟调聚磺酸	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid	6:2 FTS	428.16		3.39	-4.2 ^[25]
8:2 氟调聚磺酸	8:2 Fluorotelomer sulfonic acid	8:2 FTS	528.18		5.22	—
8:2 氟调聚磺酰胺基 N,N-二甲基胺	8:2 Fluorotelomer sulfonamido N,N-dimethyl amine	8:2 FtSaAm	613.35		5.94	9.18 ^[20]
6:2 氟调聚磺酰胺基甜菜碱	6:2 Fluorotelomer sulfonamide betaine	6:2 FTAB	570.37		2.22	2.26 ^[26]

$\lg K_{ow}$ 数据来源于美国环境保护署旗下的CompTox Chemicals Dashboard: comptox.epa.gov/dashboard/

采用吸附技术治理水环境中 PFAS 具有成本低、操作简便,对水中 PFAS 去除效率高的优势,已受到研究人员的广泛关注^[27]。目前大量文献报道了各种吸附剂对于 PFAS 的吸附去除,包括活性炭、阴离子交换树脂、碳纳米管、生物材料等,同时也研究了吸附剂对 PFAS 的吸附机理及其主要影响因素^[22]。近年一些研究也根据 PFAS 的特性开发了高选择性的吸附剂,如氟化吸附剂、环糊精聚合物等^[28-29]。为了更好地提高应用性能,针对实际所处的水环境不同,各种实际水样中 PFAS 吸附去除研究也越来越受到关注^[26,30]。

本文聚焦近年 PFAS 吸附去除的相关研究,综述不同类型的吸附剂对 PFAS 的吸附性能,归纳吸附 PFAS 的主要机理和影响因素;针对当前的研究进展,总结了目前应用吸附技术来治理 PFAS 所存在的挑战并做出了展望,旨在为未来新型吸附剂的开发以及水环境中 PFAS 的处理提供新的方向与思路。

1 吸附剂及其性能(Adsorbents and their performance)

1.1 活性炭

活性炭(ACs)是典型的商品化吸附剂之一,其高吸附性能归因于内部丰富的孔隙结构和高比表面积,由于来源广泛、生产廉价且性能良好而被广泛应用于工业与生活污水的处理^[31-32]。AC 的尺寸直接影响其表面积的大小和吸附位点的多少。Yu 等研究指出,颗粒活性炭(GAC, $712 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和粉末活性炭(PAC, $812 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)对 PFOS 和 PFOA 的吸附容量分别为 $185 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $161 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $520 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $277 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[33]。AC 尺寸越小比表面积越大,使得内部原本难以获得的吸附位点暴露出来,吸附能力也随之提高。与 GAC 相比,PAC 更小的尺寸和更大的比表面积缩短了 PFAS 到达吸附位点的时间,提升了吸附效率^[30]。通常,GAC 吸附缓慢是因为其多孔结构的粒内扩散作用所导致^[34]。Zhi 等通过不同孔隙度的 ACs 吸附实验表明,粒内扩散是吸附的限速步骤之一,其孔隙越大扩散距离越大因而吸附速率越慢^[35]。此外,不同材料来源的 ACs 基质对 PFAS 的吸附作用也不同。孙博等研究了不同基质的活性炭对全氟羧酸(PFCA)的吸附性能,结果发现木材和椰壳基质的 ACs 具有最佳的吸附能力^[36]。Deng 等制备的竹制 GAC 对水中 PFOS 和 PFOA 的最大吸附容量分别为 $1100 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $426 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,远高于其他类型的 ACs^[37]。这些差异可能由于不同基质制备的 AC 具有不同的表面化学特性。Zhi 等通过制备不同基质的 ACs 研究了表面化学特性对 PFOS 和 PFOA 吸附的影响,表明 ACs 表面的碱度和等电点与目标吸附质的吸附显著相关^[35]。一般 ACs 在水中是疏水的,不论是 PAC 还是 GAC 都对长链的 PFAS(如 PFOS 和 PFOA)具有良好的去除效果,但对短链 PFAS(如 PFBS 和 PFBA)的去除能力有限^[22,38]。长链 PFAS 具有较强的疏水性,而短链 PFAS 具有一定的亲水性,难以在 GAC 疏水表面形成聚集^[21]。此外,

在中试规模的饮用水处理系统中,短链 PFAS 在 GAC 柱床上的饱和时间更快 [38–39]。由于缓慢的吸附动力学及 DOC 的竞争,用于去除 PFAS 的 GAC 过滤器寿命比预期更短,保持较高的再生频次会给整个系统的运行成本带来巨大的压力 [38]。因而,越来越多研究人员着眼于其他可替代的吸附剂如新型吸附剂的开发。表 2 汇总了本文中 ACs 对 PFAS 的吸附参数与结果。

表 2 ACs 的 PFAS 吸附参数与结果汇总

Table 2 Summary of PFAS adsorption parameters and results on ACs in this paper

吸附剂 Adsorbent	尺寸/ μm Size	吸附剂剂量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Adsorbent dose	PFAS	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Initial concentration	水样基质 Water matrix	pH	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) Adsorption capacity	评价模式 Evaluation mode	参考文献 Reference						
PAC	>74	5000	PFOS	10000	纯水	—	>1	2.897	静态	[10]						
BAC	600—850	200	PFOA PFHpA PFHxA	120060 40040 31400	工业洗 涤废水	4	>33.5 12.5 12.5	—	静态	[11]						
ACs	10—1700	10—60	20种混合 PFAS	0.5	地下水	7—8	—	—	静态	[30]						
PAC	<100	100	PFOS PFOA	50000	纯水	5	4	520 277	静态	[33]						
GAC	900—1000	100	PFOS PFOA				>168 161									
F400(烟煤GAC)	850—1000	200	PFOS	500	纯水	7	48—240	2.59	静态	[35]						
BPL(烟煤PAC)	~44		PFOA				48—240	2.52								
1240C(椰壳GAC)	850—1000		PFOS				<2	2.48								
			PFOA				<2	2.49								
WVB(木质GAC)	850—1000		PFOS				48—240	2.53								
			PFOA				48—240	2.58								
BioNC(木质GAC)	850—1000		PFOS				48—240	2.44								
			PFOA				48—240	2.34								
AquaNC(木质PAC)	45—150		PFOS				48—240	2.57								
			PFOA				48—240	2.21								
		PFOS	<2	2.48												
		PFOA	<2	2.46												
椰壳PAC	—	15	C4-8 PFCA	0.5	纯水 地表水	7.2	>0.25	—	静态	[36]						
烟煤PAC	—		PFHxA				>0.25	—								
木质PAC	—		PFHxA				>0.25	—								
褐煤PAC	—		PFHxA				>0.25	—								
椰壳S-PAC	1.2		PFHxA				<0.25	—								
烟煤S-PAC	1.2		PFHxA				<0.25	—								
木质S-PAC	1.2		PFHxA				<0.25	—								
褐煤S-PAC	1.2		PFHxA				<0.25	—								
BAC	600—850		100				PFOS PFOA	100000 81000			纯水	—	<24	1100 426	静态	[37]
GAC	250—500		10				PFOA	5			自来水	—	—	—	动态	[40]
PAC	>150	100	GenX	50160	纯水	4	48	261	静态	[23]						
GAC	425—850						48	261								
GAC	—	500	PFOS	1000— 1000000	模拟的 电镀废水	—	—	1434.2	静态	[41]						

1.2 离子交换树脂

传统的 PFAS 在水环境中主要以阴离子形式存在,采用阴离子交换树脂从水环境中分离出 PFAS 是一种高效有前景的方法。目前广范应用的商品化阴离子交换树脂可根据其自身的材料性质来进行划分,如官能团(季铵或叔胺、仲胺、伯胺)、聚合物基质(丙烯酸或苯乙烯)及其交联的情况(凝胶型树脂或大孔型树脂)等 [42]。不同特性的树脂有着不同的吸附性能。Deng 等研究了 6 种阴离子交换树脂(IRA67、IRA 96、IRA 400、IRA 410、IRA 900 和 IRA 958)对 PFOS 的吸附性能,发现相较于苯乙烯

基的树脂, 丙烯酸基的树脂表现出更高的初始吸附速率; 随着 pH 值的上升, 叔胺树脂 (IRA67) 对 PFOS 的吸附量下降, 而季铵树脂 (IRA958) 对 PFOS 的吸附量不受影响^[43]. Zaggia 等利用 3 种不同疏水性的树脂 (疏水程度: A532E > A520E > A600E) 研究了疏水性与 PFAS (PFOS、PFOA、PFBS 和 PFBA) 吸附之间的关系, 结果表明吸附去除效果随疏水程度增加而增加^[44]. 离子交换树脂吸附水中 PFAS 具有吸附容量高的特点. IRA67 和 IRA958 树脂对 PFOS 的吸附容量分别为 2850 mg·g⁻¹ 和 2430 mg·g⁻¹ ^[43], IRA67 树脂对 F53B 的吸附容量为 1934 mg·g⁻¹ ^[45]. Schuricht 等对比研究了离子交换树脂 AS-F 520 和 AW-F 100 与 GAC 对 PFOS 的吸附, 相较于 GAC (1434.2 mg·g⁻¹), AS-F 520 (1988 mg·g⁻¹) 和 AW-F 100 (1930 mg·g⁻¹) 具有更高的吸附容量^[41]. Wang 等报道的 IRA67、IRA400 树脂与 PAC、GAC 对 GenX 也具有相似的结果, 离子交换树脂吸附容量更高^[23]. 由于人们对 PFAS 问题的广泛关注, 一些厂商开始生产 PFAS 专用的树脂, Dixit 等将一种 PFAS 专用树脂 (A592) 与可再生有机质清除树脂 (A860) 的性能进行了比较, 在模拟水样和自然水条件下 A592 对多种 PFAS (包括前体 PFAS 和新型 PFAS) 具有更快的去除动力学^[46]. 表 3 汇总了本文中阴离子交换树脂对 PFAS 的吸附参数与结果.

表 3 阴离子交换树脂的 PFAS 吸附参数与结果汇总

Table 3 Summary of PFAS adsorption parameters and results on anion exchange resin

吸附剂 Adsorbent	尺寸/ μm Size	吸附剂剂量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Adsorbent dose	PFAS	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Initial concentration	水样基质 Water matrix	pH	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) Adsorption capacity	评价模式 Evaluation mode	参考文献 Reference
IRA 67	300—1200	100	PFOA PFHpA PFHxA	120060 40040 31400	PFOSF洗涤废水	4	<33.5 <33.5 <33.5	—	静态	[11]
PFA694E	675	10	PFBS PFOS PFBA PFOA FBSA FOSA	1	纯水、地下水	5.5 7.5 8.5	—	—	静态	[26]
AI 400	300—1200	50	PFOS PFOA	50000	纯水	3 7	168	210 1209	静态	[33]
IRA 67	300—1180	100	GenX	50160	纯水	4	48	1063	静态	[23]
IRA 400	300—1180						48	917		
AW-F 100								1930.9		
AS-F 520	—	500	PFOS	10 ³ —10 ⁶	模拟的 电镀废水	—	—	1988.3	静态	[41]
AS-LK6362								314.9		
IRA67	300—1180	50	PFOS	200000	纯水	3	48	2850	静态	[43]
IRA96	300—1180						168	1910		
IRA400	300—1180						168	265		
IRA410	300—850						168	365		
IRA900	300—1180						168	2100		
IRA958	300—1180						48	2430		
A520E								PFBS PFOS PFBA		
A532E	—	1000	PFOA PFBS PFOS PFBA PFOA	1000000	纯水、饮用水	—	50—60	134.7 109.2 260.5 52.3 142.1	动态 静态	[44]
A600E			PFBS PFOS PFBA PFOA				70—80	34.6 186.2 19.1 125.2		
IRA67	300—1180	50	PFOS F53B	189000 200000	纯水	3	20 >48	2221 1934	静态	[45]

续表 3

吸附剂 Adsorbent	尺寸/ μm Size	吸附剂剂量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Adsorbent dose	PFAS	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Initial concentration	水样基质 Water matrix	pH	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) Adsorption capacity	评价模式 Evaluation mode	参考文献 Reference
A592 A860	—	0.4 $\text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$	13种混合 PFAS	0.1—10	纯水、天然有机 质模拟水样、河 流水	7.2	0.167—0.667 0.333—2.333	—	动态 静态	[46]
MIEX	—	4 $\text{ml}\cdot\text{L}^{-1}$	8种混合 PFAS	1	纯水、地下水	—	0.333	—	静态	[47]

1.3 生物吸附材料

以生物质为来源通过一系列的物化改性制备的生物吸附材料具有来源广泛、易得、成本低廉等优势。以棉花为原料通过原子转移自由基聚合制备季铵化棉吸附剂,对 PFOS 和 PFOA 的吸附平衡时间分别为 12 h 和 4 h,最大吸附容量分别为 $3.3 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $3.1 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ [48]。胺化稻壳吸附剂分别在 3 h、5 h 和 9 h 内达到了 PFBA、PFOA 和 PFOS 的吸附平衡,吸附容量分别为 1.70 、 $2.49 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $2.65 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ [49]。以生物质废弃物如秸秆、木头等通过热解制备生物炭吸附剂对 PFAS 也表现出优良的吸附性能,有望成为商业化 ACs 的替代品。玉米秸秆在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下热解获得的灰分吸附 PFOS 高达 $812 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,高于单壁碳纳米管(SWCNT)($711 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[50]。对 PFOA 的吸附研究显示,硬木(分配系数 $K_d = 41 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$)和松木衍生的生物炭($K_d = 49 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$)具有最佳的吸附性能,对 PFOA 的亲和能力与 GAC($K_d = 41 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$)相当^[51]。以自然界中最丰富的天然聚合物——纤维素作为基质,通过聚乙酰亚胺进行胺化改性制备的聚乙酰亚胺功能化纤维素微晶(PEI-*f*-CMC)吸附剂,在地表水环境条件下对 22 种 PFAS 去除效果良好^[52]。壳聚糖具有丰富的胺基,被广泛应用于污染物的吸附去除,交联壳聚糖球对 PFOS 的吸附容量高达 $5.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[53]。此外,壳聚糖易于掺杂的特性使其能与其他材料复合从而进一步提升其性能^[54-55]。Elanchezhyan 等制备了一种由壳聚糖球珠(CB)固定还原氧化石墨烯改性的铁酸锌吸附剂(rGO-ZF@CB),通过 CB 的固定有效减缓铁酸锌的尺寸局限性,复合吸附和磁分离性能,应用于吸附去除 PFOS 和 PFOA^[55]。

β -环糊精(β -CD)是由 7 个葡萄糖单体构成的具有大环结构的不溶性聚合物,其内部的疏水空腔能包裹污染物形成主-客体络合物^[56],但传统的交联方式比表面积较低吸附去除性能差。由四氟对苯二甲腈作为交联剂交联而成多孔 β -CD 聚合物(P-CDPs)对多种有机微污染物(MPs)的去除性能优于目前广泛使用的 ACs,且成本低廉,表现出了巨大的应用前景^[57]。但是 P-CDPs 对 PFAS 的吸附亲和力相对较弱,主要是由于 β -CD 周围的负电荷对阴离子 PFAS 产生的静电斥力阻碍了 P-CDPs 对阴离子 PFAS 的吸附^[58]。由十氟联苯交联而成的 β -CD 聚合物吸附剂(DFB-CDP)有效改善了 β -CD 对 PFAS 的有效络合,能将水中 PFOA 浓度从 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $10 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$,远低于 EPA 的建议浓度水平($70 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[29]。为了改善 P-CDPs 吸附剂的电荷环境, Klemes 等将 P-CDPs 交联剂中苯环上的对位二甲腈还原为二甲基胺制备胺化 β -CD 聚合物(胺化-CDP)^[59],在 91 种微有机化合物(包括 10 种 PFAS)共存条件下,胺化-CDP 对 PFAS 表现出最高的亲和力。值得一提的是, Cyclopure 公司(USA)将这类吸附剂商品化,推出两种 β -CD 基吸附剂 DEXSORB 和 DEXSORB⁺^[26]。Wang 等比较了 β -CD 基吸附剂、阴离子交换树脂及活性炭对实际受污染地下水中 68 种 PFAS 的去处效果,其中 DEXSORB⁺最适合用于去除阴离子 PFAS,同时对部分非离子和两性 PFAS 也具有快速的去除效果^[60]。表 4 汇总了本文中生物材料对 PFAS 的吸附参数与结果。

1.4 氟化吸附剂

氟化材料上的全氟化烷烃部分具有独特的亲氟性, C-F 链通过氟-氟相互作用与 PFAS 的氟尾相结合,特异性吸附 PFAS^[28,61-63]。此类氟化吸附剂与其它如活性炭、阴离子交换树脂等吸附剂相比具有更高的选择性,降低对其他物质的共吸附^[63]。目前,已经报道了多种材料通过改性获得 C-F 链以氟-氟相互作用吸附水中的 PFAS 分子。Niu 等报道了一种基于纳米金粒子的双功能化材料能有效吸附水中多种 PFAS,其在纳米金表面枝接的聚乙二醇链提高该粒子的水基分散性,全氟烷基链则是主要的吸附位点^[61]。将 N, N, N-三甲基-3-(全氟辛烷磺酰胺)丙烷-1-碘化铵(PFQA)通过阳离子交换修饰到蒙脱石

上制备一种新型的吸附剂——氟化蒙脱石(F-MT),与模拟的竞争吸附质(苯酚、吡啶、十二烷基苯磺酸钠及菲)相比,F-MT对PFOS和PFOA具有远高于其他化合物的吸附容量,在共存条件下不受其他化合物的干扰,通过泛函密度理论计算证实了F-MT能优先通过氟-氟相互作用吸附PFOS和PFOA^[28]。进一步以PFQA制备Fe₃O₄负载的氟化蛭石(MF-VT),与F-MT相比,MF-VT对PFOS具有更高的吸附容量(1127 mg·g⁻¹,F-MT为116.3 mg·g⁻¹),吸附动力学也更快(<4 h,F-MT在21 h以内)^[63]。与商品化的吸附剂(阴离子交换树脂IRA67和PAC)相比,在AFFF废水中去除PFOS,随着吸附剂剂量的增加MF-VT在150 mg·L⁻¹能达到95%以上的去除效果,而IRA67和PAC在所研究的吸附剂剂量内去除率均不超过60%。Quan等制备了氟-核纳米颗粒嵌入的水凝胶(FCH),首次将PFAS的吸附范围扩展至非离子、阳离子和两性离子PFAS,该材料对PFAS具有很强的选择性吸附,在环境浓度下不受背景离子和pH值的影响^[64]。Verduzco等指出“以PFAS对抗PFAS”是一种有效去除水体中PFAS的策略,基本思路是,模拟全氟烷基酸的化学性质制备含氟化官能团和带电荷的亲水基团的水凝胶或者聚合物网络,通过氟化区段吸引氟化分子排斥非氟化分子,带电荷的亲水有机官能团吸引带相反电荷的PFAS离子^[65]。Kumarasamy等制备了含有三甲基铵和氟化区段的离子化氟凝胶聚合物,在污水处理厂的水样环境基质及环境相关浓度的条件下吸附多种不同PFAS(各1 μg·L⁻¹),结果表现出了高选择性和高亲和力,大部分PFAS的去除率在90%以上^[62]。表5汇总了本文中氟化吸附剂对PFAS的吸附参数与结果。

表4 生物材料的PFAS吸附参数与结果汇总

Table 4 Summary of PFAS adsorption parameters and results on biomaterials

吸附剂 Adsorbent	尺寸/μm Size	吸附剂剂量/ (mg·L ⁻¹) Adsorbent dose	PFAS	初始浓度/ (μg·L ⁻¹) Initial concentration	水样基质 Water matrix	pH	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ (mg·g ⁻¹) Adsorption capacity	评价模式 Evaluation mode	参考文献 Reference
DFB-CDP	—	10	PFOA	1	纯水	7	13	33	静态	[29]
MA	—	5—30	PFOS	100000	纯水	7	72	811	静态	[50]
季铵化棉	—	100	PFOS	230000	纯水	5	12	1650	静态	[48]
			PFOA	190000			4	1283		
胺化稻壳	500—800	100	PFOS	186000	纯水	5	9	1325	静态	[49]
			PFBA	80000			5	364		
			PFOA	154000			3	1031		
			PFBA	—			24	—		
松木生物炭	350—1000	333	PFOA	1	纯水、湖水、 废水处理厂 出水	7.2	168	—	静态	[51]
PFBA			24							
PFBA			24							
PFOA			168							
PEI-f-CMC	10—50	25	PFOA	1	纯水	6.5	0.25	2.32	静态	[52]
			22种混合 PFAS				—	—		
交联壳聚糖	400—5000	76	PFOS	186000	纯水	3	100	2500	静态	[53]
			PFHxS	148800			35			
			PEBS	111600			11			
rGO-ZF@CB	1280	1000	PFOS	20000	纯水	3	2	21.6	静态	[55]
			PFOA				16.1			
胺化-CDP	—	25	10种混合 PFAS	2	纯水	7.5	—	—	静态	[59]
DEXSORB	<150	10	68种混合 PFAS	0.009—14.75	受AFFF污染 地下水	6.7	—	—	静态	[60]
DEXSORB ⁺	<63						—	—		

表5 氟化吸附剂的PFAS吸附参数与结果汇总

Table 5 Summary of PFAS adsorption parameters and results on fluorinated adsorbent

吸附剂 Adsorbent	尺寸/μm Size	吸附剂剂量/ (mg·L ⁻¹) Adsorbent dose	PFAS	初始浓度/ (μg·L ⁻¹) Initial concentration	水样基质 Water matrix	pH	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ (mg·g ⁻¹) Adsorption capacity	评价模式 Evaluation mode	参考文献 Reference
F-MT	<74	10	PFOS	2500	纯水	5	<21	124300	静态	[28]
			PFOA	2070				80896		

续表 5

吸附剂 Adsorbent	尺寸/ μm Size	吸附剂剂量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Adsorbent dose	PFAS	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Initial concentration	水样基质 Water matrix	pH	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) Adsorption capacity	评价模式 Evaluation mode	参考文献 Reference
双功能化纳 米金	4.7—5.3	—	PFOS	20	纯水、废水	6 11	<2	—	静态	[62]
F-VT	<74	50	PFBS PFOS PFBA PFOA	25000	纯水、 AFFF废水	6	— 4 — —	— 262000 1127000 166000 681000	静态	[63]
FCH	—	3600	PFOA	1 10000	纯水	—	—	3.5— 10.5	<2	2.47—3.56
		1800	PFOS PFNA PFOS-NH ₄ PFOSAmS PFOSNO	10000				2.84 2.78 2.51 2.41 2.58	静态	[64]
		10 100	GenX	1 200				278	静态	[66]
离子氟凝胶	75—125	100	11种混合 PFAS	1				纯水 污水厂出水	9.7 6.2	<0.5 —

1.5 碳纳米管

碳纳米管(CNTs)具有中空管状纳米结构,高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^[67]. CNTs通常分为单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT),SWCNT比MWCNT具有更大比表面积,对PFAS具有更高的吸附容量;随以外径逐渐增大,对PFAS的吸附量逐渐减小^[50].对不同外径的CNTs吸附PFOA的吸附容量进行均一化处理,发现各个CNTs单位面积下PFOA吸附量无显著差异^[68].CNTs的表面化学性质是影响吸附性能的重要因素之一.CNTs在水中易团聚,可以采用氧化碳纳米管提高分散性^[69].Li等研究了不同含氧量的CNTs对PFOS和PFOA的吸附,吸附容量随着含氧量的增加明显下降^[70].不同含氧官能团的CNT(MWCNT、MWCNT-OH、MWCNT-COOH)对PFOA的吸附也表现出同样的规律^[68].通过化学氧化自组装制备聚苯胺纳米管(PANT),与常规的CNTs相比PANT含有大量胺基,在水环境中形成质子化胺基带正电荷,通过静电相互作用吸附PFOS和PFOA,吸附容量分别高达 $1651\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1100\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[71].此外,基于CNTs良好的导电性和电化学稳定性,在电化学辅助条件下能显著提高CNT对PFAS的吸附容量^[72-73].与单一MWCNT吸附过程相比,MWCNT在电化学辅助下对PFOS和PFOA的最大吸附容量分别增加94倍和150倍,其吸附效率也被极大地提升^[72],碳纳米管和20%石墨复合电极对PFOS和PFOA的吸附容量分别提高88.2倍和205倍^[73].表6汇总了本文中CNTs对PFAS的吸附参数与结果.

表6 本文CNTs的PFAS吸附参数与结果汇总

Table 6 Summary of PFAS adsorption parameters and results on CNTs in this paper

吸附剂 Adsorbent	尺寸/ μm Size	吸附剂剂量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Adsorbent dose	PFAS	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Initial concentration	水样基质 Water matrix	pH	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) Adsorption capacity	评价模式 Evaluation mode	参考文献 Reference
SWCNT	0.001—0.002						2	237		
MWCNT10	0.01—0.02	200—1200	PFOS	100000	纯水	7	2	196	静态	[50]
MWCNT50	>0.05						2	149		
SWCNT	0.002		PFBS PFHxS PFOS PFBA PFHxA PFOA	150 200 250 107 157 207	纯水	7	—	—	静态	[68]
MWCNT-100	0.056									
MWCNT-OH	0.061		PFOA	82.8			<15			
MWCNT-COOH	0.064						<15			

续表 6

吸附剂 Adsorbent	尺寸/ μm Size	吸附剂剂量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Adsorbent dose	PFAS	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Initial concentration	水样基质 Water matrix	pH	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) Adsorption capacity	评价模式 Evaluation mode	参考文献 Reference
M-O (3.84%)							10	355		
M-O (10.08%)	<0.008	83	PFOS PFOA PFOSA	50000	纯水	5	10	132.5	静态	[70]
M-O (18.01%)							3	683.6		
M-O (22.8%)							—	—		
							2—	—		
							10	—		
PASNTs	0.2	200	PFOS PFOA	250000	纯水	—	—	1651	静态	[71]
PABNTs							<40	1100 1540 1111		
MWCNT(电化 学辅助)	—	50	PFOS PFOA PFOS PFOA	100	纯水	7	2	470	静态	[72]
							3	406		
MWCNT							8	5 2.7		
CNTs-20%石墨 烯(电化学辅 助)	—	—	PFOS PFOA	50000 41400	纯水	3.6	2 4	555.8 491.4	静态	[73]

1.6 金属有机骨架

金属有机骨架(MOFs)属于无机-有机杂化材料,是以金属离子或金属氧化物为配位中心、有机连接剂(如对苯二甲酸)作为配体形成的配位聚合物^[74]。MOFs具有高比表面积、高孔隙率以及易于功能化等特征,在水中PFAS吸附去除的研究中表现出良好的性能^[75]。例如, MIL-101(Cr)比表面积高达 $2560\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,吸附PFOA在60 min达到平衡,吸附容量为 $460\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[76]; Fe-BTC比表面积为 $1051\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,对PFOA吸附容量为 $548\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[77]。MOFs具有配位不饱和位点(CUS),金属配位中心能够形成缺电子结构,易于通过静电相互作用吸附阴离子PFAS,是MOF吸附剂的主要吸附位点之一^[76, 78–79]。Clark等用不同含量的HCl作为调制剂制备具有高度缺陷的UiO-66,与无缺陷的UiO-66相比,由10%和25%的HCl构造的缺陷UiO-66具有更大的比表面积和更多的CUS,对PFOS和PFBS的具有更高的吸附^[79]。Barpaga等比较了MIL-101-Cr和MIL-101-Fe对PFOS的吸附, MIL-101-Cr表现出更高的亲和力^[80]。配体作为体系的连接部分,其选择与制备方式使得最终的MOFs具有不同的三维拓补结构或空腔,同时配体的化学性质也会影响PFAS吸附^[76, 81–83]。Chen等研究了三种MOFs(ZIF-7、ZIF-8和ZIF-L)对PFOA的吸附性能,其中ZIF-7和ZIF-8分别由苯并咪唑和2-甲基咪唑作为有机配体但具有相同的三维拓补结构,ZIF-8和ZIF-L由相同的有机配体构成但其晶体结构不同,结果显示三者的吸附能力:ZIF-L ($244\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > ZIF-8 ($177\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) > ZIF-7 ($22\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)^[81]。作者指出在pH = 5的实验条件下,苯并咪唑($\text{pK}_a = 5.3$)主要为中性不带电荷,而2-甲基咪唑($\text{pK}_a = 7.9$)携带正电荷,能与PFOA产生静电相互作用使得ZIF-L与ZIF-8的表现远优于ZIF-7;由于ZIF-8三维结构上具有柱状微孔,内部传质阻力高于ZIF-L层间的传质阻力,使得PFOA能够更快更容易地向ZIF-L内部的吸附位点传递。此外,通过在配体上改性引入特定的官能团形成吸附位点,能够进一步提高MOFs的吸附性能。Liu等在MIL-101(Cr)有机配体上进行不同官能化修饰,包括MIL-101(Cr)- NH_2 、MIL-101(Cr)- NMe_3 、MIL-101(Cr)-DMEN和MIL-101(Cr)-QDMEN^[76],额外的静电相互作用和离子交换能进一步提高MIL-101(Cr)的吸附能力。但是,并非所有的改性都能尽善尽美。Mohd等引入水解的聚丙烯酰胺对MIL-96(Al)进行改性,尽管吸附容量有所提升,但是由于孔隙度和比表面积降低使得传质阻力增加,吸附平衡大大延长(186 h),限制其实际应用能力^[84]。表7汇总了本文中MOFs对PFAS的吸附参数与结果。

表 7 本文 MOFs 的 PFAS 吸附参数与结果汇总

Table 7 Summary of PFAS adsorption parameters and results on MOFs in this paper

吸附剂 Adsorbent	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) Specific surface area	吸附剂剂量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Adsorbent dose	PFAS	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Initial concentration	水样基质 Water matrix	pH	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) Adsorption capacity	评价模式 Evaluation mode	参考文献 Reference
MIL-101(Cr)	2560							480.2		
MIL-101(Cr) NH ₂	1195							372.6		
MIL-101(Cr) NMe ₃	445	100	PFOA	100000	纯水	5	<1	500.9	静态	[76]
MIL-101(Cr) DMEN	1692							597.4		
MIL-101(Cr) QDMEN	1530							790.7		
Fe-BTC	1051							548.2		
MIL-100-Fe	1237	1000	PFOA	500000	纯水	3.3	>1	426.6	静态	[77]
MIL-101-Fe	1811							490.1		
UiO-66-10	1423	500	PFBS				<1	522		
			PFOS				<1	620		
UiO-66-25	1404		PFBS				<1	—		
			PFOS	500000	纯水	5	<1	410	静态	[79]
UiO-66-50	687	125—3000	PFOS				—	95		
UiO-66-DF	1121		PFOS				—	—		
ZIF-7	14						—	22		
ZIF-8	1291	200	PFOA	4140—207000	纯水	5	—	177	静态	[81]
ZIF-L	12						—	244		
UiO-66	—	1000	PFOS				1	160		
			PFOA	500000	纯水	4	—	388	静态	[82]
UiO-66-(F4)	682		PFOS				—	254		
			PFOA				1	467		
UiO-66	—	1000	PFOS				>1	160		
			PFOA	500000	纯水	4	—	388	静态	[83]
UiO-67	—		PFOS				>1	580		
			PFOA				—	700		
MIL-96- RHPAM2	75	1000	PFOA	1000000	纯水	—	186	340	静态	[84]

1.7 其他吸附剂

其他吸附剂包括磁性吸附剂、分子印迹聚合物(MIP)等. 磁性吸附剂通常以铁氧化物为磁性来源, 将磁性颗粒固定到其他材料上, 或者在磁性颗粒表面原位修饰功能化合物. 通过溶胶-凝胶法与选择性刻蚀技术制备的新型介孔溴化十六烷基三甲铵(CTAB)功能化磁性微球(介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{CTAB}-\text{SiO}_2$)吸附去除水中痕量 PFOS, 这种吸附剂以 CTAB 为主要吸附位点, 介孔使其具有更多暴露的吸附位点, 表现出更强的吸附去除能力^[85]. 由淀粉固定的磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒可以通过络合作用对 PFOA 进行吸附, 其中淀粉的修饰能有效减少 Fe_3O_4 纳米颗粒的团聚^[86]. 由胍基杯^[5]芳烃与氧化铁纳米颗粒共组装形成的磁性吸附剂(MNP@GC5A-12C)对水中的 PFOS 和 PFOA 具有独特的分子识别能力, 在与其他干扰物共存时仍能有效吸附 PFOA 和 PFOS, 去除率分别达到 99.6% 和 98.5%^[87].

用于去除 PFAS 的 MIP 因其独特的特异性吸附位点能选择性的吸附目标 PFAS, 这类聚合物通常在含有一定的干扰物质时仍能保持对目标 PFAS 的有效吸附^[88-89]. 此外 Ateia 等报道了一种聚(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵水凝胶吸附剂, 该吸附剂对 16 种 PFAS 快速去除(动力学在 2 h 以内), 与在去离子水环境中的去除率相比, 在地表水环境(湖水和污水处理厂出水)中对 16 种 PFAS 仅受到轻微的干扰(<15%)^[90]. 其他相关吸附剂汇总于表 8.

表 8 其他相关吸附剂的 PFAS 吸附参数与结果汇总

Table 8 Summary of PFAS adsorption parameters and results on other relevant adsorbents

吸附剂 Adsorbent	尺寸/ μm Size	吸附剂剂量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Adsorbent dose	PFAS	初始浓度/ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) Initial concentration	水样基质 Water matrix	pH	平衡时间/h Equilibrium time	吸附容量/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) Adsorption capacity	评价模式 Evaluation mode	参考文献 Reference
介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{C}$ TAB- SiO_2	0.3—0.4	50—500	PFOS	0.5	纯水	3	0.167	—	静态	[85]
淀粉固定的磁性 纳米颗粒	0.295	8	PFOA	0.2	纯水	6.8	0.5	62.52	静态	[86]
MNP@GC5A- 12C	0.213	—	PFOS PFOA	1	纯水	7.4	—	— 6.27 6.42	静态	[87]
二元功能单体- MIPs	—	666.67	PFOS PFOA PFHxS PFOS PFHxS PFOA	1000	纯水 湖水	—	<24 —	0.530 1.108 0.166 1.225	静态	[88]
MIP-CMSs	0.73	250	PFOS	50000	纯水	3	1	75.99	静态	[89]
聚(3-丙烯酰胺丙 基)三甲基氯化 铵水凝胶	—	70	16种混合 PFAS	1	纯水、地表水、 污水处理厂出 水、处理过的 废水	6.5	<2	—	静态	[90]

2 吸附机理(Adsorption mechanism)

吸附剂在对 PFAS 的吸附过程中, 吸附机理主要包括疏水相互作用、气泡作用、静电相互作用、离子交换等. 此外, 随着越来越多新型吸附剂的开发, 一些对 PFAS 具有独特选择性吸附的作用机理也慢慢受到研究人员的关注, 如氟-氟相互作用. 本文着重介绍以下几种当前主要的吸附作用力. 图 1 归纳了 PFAS 在吸附剂上的吸附机理.

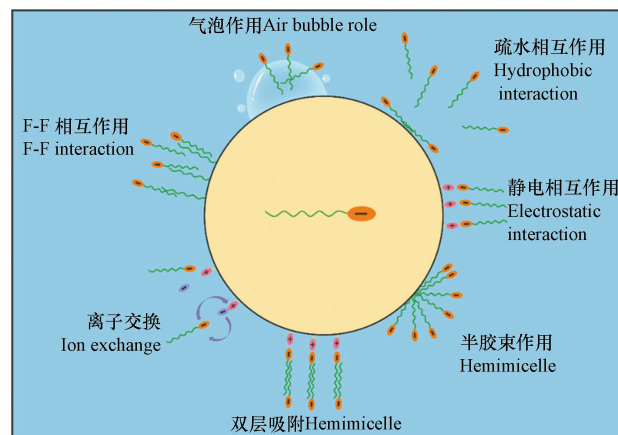


图 1 常见阴离子 PFAS 在吸附剂上的吸附机理

Fig.1 Adsorption mechanism of typical anionic PFAS on adsorbents

2.1 微孔扩散

多孔型吸附剂(如 ACs 和 MOFs)内部的微孔(<2 nm)在 PFAS 的吸附过程中具有重要作用. 丰富的微孔提供了较大的比表面积和孔容积, 促进吸附剂容纳更多的 PFAS^[91]. Inyang 等指出, 扩散到吸附剂中的 PFAS 可通过吸附-孔隙-填充的方式分布到吸附剂微孔内部^[92]. Park 等研究发现, ACs 的微孔表面积越大, 对亲水的短链 PFAS 吸附能力越强^[93]. 虽然 ACs 对疏水性更强的长链 PFAS 具有更强的吸附能力, 但是与短链 PFAS 相比, 长链 PFAS 需要更长的吸附平衡时间^[30]. 这可能是由于长链 PFAS 分子尺寸较大, 易于在孔内产生半胶束造成堵塞, 而短链 PFAS 的分子尺寸更小, 更易于向内部扩散, 不易聚集而形成半胶束^[33]. 值得注意的是, 多项研究指出 ACs 对 PFOS 和 PFOA 的吸附通常需要数个甚至数百小时, MOFs 一般在 1 h 内完成吸附(表 2 与表 7). Liu 等将此现象归结于 MOFs 规整的孔隙结

构更有助于 PFAS 向内部扩散从而具有更快的吸附速率^[76]。一些研究人员发现 MOFs 孔隙的扩大更有利于 PFAS 的吸附^[79, 82]。Clark 等研究发现有缺陷的 UiO-66(孔径 0.8—2 nm)比无缺陷的 UiO-66(孔径 0.8—1.1 nm)吸附了更多的 PFOS^[79]。虽然在吸附过程中孔隙的大小和体积对 PFAS 的扩散具有关键作用,但大多数对多孔型吸附剂的研究表明,孔隙的大小和体积并非吸附能力的决定因素,因为这些结构属性无法很好地解释 ACs 及具有相似结构的 MOFs 在吸附能力上的显著差异^[35, 91]。研究人员一致认为,吸附剂的表面化学性质才是吸附剂将 PFAS 固定在其内部的关键,如富含胺基的吸附剂易于质子化而携带正电荷,构成 PFAS 的静电结合位点与离子交换位点^[35, 76, 91]。

2.2 静电相互作用

典型的 PFAS(PFCA 与 PFSA)及一些新型的 PFAS(如 GenX、F53B 及氟调聚磺酸(FTS)等)在水中主要以阴离子形式存在,表面携带正电荷的吸附剂(如阴离子交换树脂、壳聚糖等)能通过静电吸引对 PFAS 进行吸附^[20, 42, 53]。就目前而言,绝大部分能通过静电相互作用吸附 PFAS 的吸附剂都是含胺/铵吸附剂^[9]。利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)可以得到胺基对阴离子 PFAS 吸附作用的证据。例如,交联壳聚糖吸附剂在吸附 PFOS 前后的红外光谱分析显示, N—H 在 3429 cm^{-1} 的伸缩振动峰在吸附 PFOS 后位移至 3470 cm^{-1} , 而 N—H 在 1649 cm^{-1} 处的弯曲振动峰位移至 1635 cm^{-1} , 表明胺基与吸附质产生了相互作用^[53]。胺基通过质子化的作用带上正电荷以静电相互作用吸引阴离子 PFAS。Du 等通过在两种不同 pH 条件下得到相反 Zeta 电位证实胺基的两种不同电荷状态,即质子化和去质子化状态^[63]。另外,通过 X-射线光电子能谱仪(XPS)证实季铵阳离子对阴离子 PFAS 的吸附作用。季铵化棉对 PFOS 和 PFOA 吸附前后的 XPS 表征显示, C—N⁺ 的结合能由 401.4 eV 分别位移至 401.6 eV 和 401.3 eV , 其 C—N⁺ 峰面积占总氮取代基总峰面积的比例由 0.91 降至 0.85 和 0.87^[48]。与大多数低电荷密度的吸附剂(如 ACs 和 CNTs)相比,含胺/铵吸附剂通常能表现出更高的吸附亲和力,一些研究通过额外引入的胺/铵基进一步提升了吸附剂的吸附性能^[22, 48, 49, 76]。

2.3 离子交换

阴离子 PFAS 头部的离子基团(磺酸基团和羧酸基团)能通过离子交换的方式将一些吸附剂上阳离子基团的配对阴离子(如氯离子)置换下来,通过正负电荷间的静电吸引而被吸附。这些阴离子的释放量能被用来评价吸附剂的离子交换能力,典型的吸附剂则为阴离子交换树脂^[33, 42, 48, 76]。由于离子交换过程主要发生在阴离子 PFAS 的头部官能团,值得注意的是,虽然预计离子交换会主导其吸附过程,但是 PFAS 被吸附后可能会进一步产生半胶束作用以及双层吸附,这对后续的 PFAS 的吸附具有重要的贡献^[27]。

2.4 疏水相互作用与气泡作用

疏水相互作用是由疏水性吸附剂(如 ACs、CNTs 等)与 PFAS 中疏水部分形成的一种非极性部分间的相互聚集,这种吸引主要是由熵驱动的水分子间相互聚集,使得疏水物质对水排斥而有相互吸引的趋势^[94-95]。由于典型的 PFAS 是由亲水头部和疏水氟尾组成的两性物质,通常表现为 PFAS 的疏水性随着碳链的增加而增加,氟尾的疏水程度影响吸附剂对其的吸附能力^[47, 68]。Deng 等研究了 4、6 和 8 碳链 PFCA 和 PFSA 的疏水性与 SWCNT 吸附容量的相关性,发现两者存在明显的正相关^[68]。由于长链的 PFAS 如 PFOS 和 PFOA 通常具有较强的疏水性,这使得一些表面带负电荷的吸附剂在吸附过程中尽管存在对阴离子 PFAS 的静电斥力,仍能通过疏水相互作用有效吸附 PFAS^[11, 68]。但对于短链的 PFAS(如 PFBS 和 PFBA)而言,其性质上是亲水的,通过疏水性吸附剂难以吸附^[22]。

对疏水性吸附材料而言,其对疏水 PFAS(如 PFOS 和 PFOA)的吸附通常会被粗略的归结于疏水相互作用^[96-97]。但由于 PFAS 独特的分子特性,其 C-F 链既是疏水又是疏油的,因而简单的疏水相互作用或许不能很好的描述 PFAS 在疏水材料上的吸附过程^[96, 98]。Meng 等揭露了气泡对碳质疏水材料在吸附 PFOS 过程中具有的重要贡献,在真空脱气与不脱气的对比性试验中,脱气条件下 PFOS 在 CNTs、石墨(GI)、石墨烯(GR)和 PAC 的吸附水平都有不同程度的下降,其中最为显著的是 CNTs(下降 79%)和 GI(下降 74%)^[96]。可能是由于在水中这些疏水碳材料表面存在着大量的纳米气泡,而 PFOS 倾向于分布在气泡界面上。为了进一步提供直接的证据来阐明纳米气泡在疏水碳基材料上的作用机理, Jiang 等以石墨烯、氧化石墨烯(GR-OH, 富含羟基)及胺化的石墨烯(GR-NH₂)作为模型吸附剂,借助泛

函密度理论(DFT)和分子动力学等手段来研究纳米气泡富集 PFAS 的吸附机理^[97], 结果表明, 由于 C-F 链的疏油性, 疏水作用难以使 PFAS 直接通过附着在疏水碳材料的表面被吸附, 而是通过其表面的纳米气泡来富集。

2.5 氟-氟相互作用

研究认为, 氟-氟相互作用是由于富含氟元素的化合物因其自身较低的极化率与折射率, 化合物分子之间产生了类似于“相似相容”的相互作用而相互吸引, 表现为特异性的结合^[99], 其代表性的吸附剂为氟化吸附剂。氟化吸附剂上修饰的 C-F 链长度对长链 PFAS 表现出的吸附能力随所修饰的 C-F 链长度增加而增加^[62]。在自然水环境中, PFAS 的浓度相对于水环境中的背景基质往往是痕量的^[1, 9]。与常见的疏水相互作用、静电相互作用或者离子交换相比, 氟-氟相互作用具有对 PFAS 特异性选择性吸附的优势^[28, 61-63, 66]。Kumarasamy 等报道的氟凝胶吸附剂在 $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 初始浓度及高背景干扰 ($200 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 和 $20 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 腐殖酸) 条件下依旧保持对 PFOA、PFHxA 和 GenX 具有出色的去除效果 ($> 80\%$)^[66]。值得注意的是, 同长链 PFAS 一样, 氟化吸附剂也会表现为疏水性, 但在一些研究中氟化吸附剂对辛基磺酸(与 PFOS 具有相同的碳链长度和官能团)的去除远远低于对 PFOS 的去除, 这似乎能为氟-氟相互作用区别于疏水相互作用提供了有力支撑^[28, 63]。但是, 其背后的机理仍有待进一步的研究。

3 PFAS 的吸附动力学(Adsorption kinetics of PFAS)

吸附动力学是研究吸附剂对 PFAS 的吸附行为和吸附性能的基础。目前广泛使用的吸附动力学模型为准一级吸附动力学模型和准二级吸附动力学模型^[27, 100]。Wang 等指出, 准一级模型用来描述吸附质的扩散动力学, 准二级模型用来描述吸附质与活性位点作用的吸附过程^[100]。在一些吸附相关的文献中, 准一级模型常被用来代表物理吸附过程, 准二级模型代表着化学吸附过程^[10, 33, 50, 101]。基于拟合的相关系数(R^2), 不同吸附剂的 PFAS 去除研究揭示了准二级吸附动力学模型描述 PFAS 在吸附剂上的吸附过程具有更好的拟合效果^[33, 42, 50, 82]。这表明基于 PFAS 与吸附位点的相互作用可能更适合描述吸附剂对 PFAS 的吸附过程。此外, 对于一些多孔型吸附剂, 其粒径和孔隙影响 PFAS 的动力学。与 GAC 相比, PAC 具有更小的粒径, PFAS 在向内部吸附位点扩散的时间更短, 具有更快的吸附速率和更短的平衡时间^[30, 33]。而与尺寸较大的长链 PFAS 相比, 吸附剂对短链 PFAS 具有更快的吸附速率^[33, 53]。除了准一级和准二级吸附动力学模型, 另一个常用的动力学模型为粒内扩散模型, 通常, 吸附剂对 PFAS 的吸附过程可以归结为外扩散、边界层扩散和粒内扩散。该模型以粒内扩散是唯一限速步骤作为假设前提, 用于评价吸附过程中的限速步骤, 了解主要的传质机理^[33, 100]。 q_t 与 $t^{0.5}$ 之间良好的线性关系和 $C = 0$ 是颗粒内扩散作为主要限速步骤的基本条件^[23, 100]。Yu 等研究了 GAC、PAC 和 AI 400 吸附 PFOS 和 PFOA 的传质过程表明其主要的限速步骤为粒内扩散, 而 PAC 由于粒径较小, 吸附质更易于扩散到内部孔隙中, 粒内扩散并非其限速步骤^[33]。Wang 等对 GenX 在 PAC 和 GAC 上的传质研究也得到了一致的结论^[23]。

4 水环境中影响吸附的主要因素(Main factors affecting adsorption in water)

4.1 PFAS 的性质

PFAS 最主要的特征是全氟或多氟取代的烷基结构, 一些链长较长的 PFAS ($C > 7$) 通常具有较低的水溶性和疏水性^[21]。一个重要的吸附现象被广泛报道: 吸附剂对 PFAS 的吸附能力随链长的增加而增加^[52, 59, 66, 68, 90, 102]。由于随着 C-F 链的增加, PFAS 的疏水性质也在增加, 疏水型吸附剂更易于通过疏水相互作用去除长链的 PFAS^[102]。此外, 基于全氟或多氟取代的烷基结构, 相关研究表明通过氟-氟相互作用对于多种具有不同头部官能团的 PFAS 具有良好的亲和力^[64]。当前, 研究人员主要关注的仍旧是阴离子 PFAS, 包括典型的 PFCA 与 PFSA, 还有一些新型的 PFAS 如 GenX、F53B 及 FTS 等。其头部的亲水官能团是阴离子性质的主要来源, 已有诸多吸附剂的研究结果显示相比于对 PFCA 的吸附, 对同等链长的 PFSA 具有更强的吸附能力^[27, 47, 90]。Ateia 等通过 DFT 计算了聚(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵水凝胶吸附剂上季铵阳离子对 PFOS、PFOA、PFBS 和 PFBA 的吸附势能, 结果表明其对 PFOS、PFBS 的吸附势能 ($-79.95 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-82.59 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 显著高于 PFOA 与 PFBA 的吸附势能 ($-15.16 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和

-28.27 kJ·mol⁻¹)^[90]. Park 等阐明了这一现象的重要原因,在计算的原子负电荷分布上,PFSA 头部的氧原子上分布有更高的负电荷和更多的氧原子,使得带正电荷的吸附对 PFSA 表现出更高的亲和力^[47].虽然 PFAS 的氟尾通常表现为疏水性,但氟元素是电负性最强的元素,由氟原子诱导负偶极矩,氟尾部分能很大程度上受到弱电荷的吸引^[22].为此, Park 等通过定量构效的手段揭示了 PFAS 在基于电荷间相互作用的吸附过程中,氟尾中的三氟甲基和二氟亚甲基对吸附产生的重要贡献^[47].

4.2 pH

溶液的 pH 值变化对吸附剂表面所携带的电荷性质具有显著影响^[10, 11, 48, 53], pH 是影响吸附剂对 PFAS 吸附过程的重要参数之一.当溶液的 pH 值低于吸附剂的等电点(pH_{PZC})时,吸附剂倾向带正电,通过静电吸引有利于阴离子 PFAS 的吸附,随着溶液 pH 值的升高吸附剂对 PFAS 的吸附能力逐渐降低^[10].这种现象主要出现在 pK_a 较低的化合物中,尤其是 PFOS(pK_a 为-3.27)和 PFOA(pK_a 为-0.2),它们在所研究的 pH 范围内主要以阴离子形式存在.但是, IRA 67 对 GenX 的吸附表现出完全不同的现象,在 pH 2—4 范围内去除率随着 pH 的增加而增加,在 pH 4—10 范围内去除率随着 pH 的增加而降低^[23].这可能是由于 GenX 的 pK_a 为 2.84,在 pH 2 时 GenX 质子化而主要以非离子态存在于水中,IRA 67 对其的去除近乎为 0;随着 pH 的增加阴离子态的 GenX 逐渐增多,去除率逐渐增加;而随着 pH 的进一步增加(pH 4—10),IRA 67 上的氨基(pK_a 为 9.5)开始逐渐去质子化,离子交换能力不断减弱导致去除率逐步降低至接近 0%.

4.3 水的背景基质

4.3.1 共存有机质

水环境中普遍存在大量的有机物质包括共存有机污染物和天然有机质(NOM,如腐殖酸(HA)、溶解性有机碳(DOC)),这些有机质能与 PFAS 竞争吸附剂上的吸附位点,从而影响吸附剂对 PFAS 的亲和力^[26, 46, 63]. Du 等报道,在实际的 AFFF 废水中,由于共存的有机污染物癸基糖苷(0.89 g·L⁻¹)、二乙二醇丁醚(1.2 g·L⁻¹),PAC 和 IRA67(吸附剂量为 60 mg·L⁻¹)对于 PFOS 的去除能力下降了 80% 以上^[63].有研究发现,松木生物炭和硬木生物炭在废水中对 PFOA 吸附量(27.7 mg·L⁻¹ 和 31.7 mg·L⁻¹)低于在湖水中对 PFOA 吸附量(41.3 mg·L⁻¹ 和 41.2 mg·L⁻¹),可能因为废水 DOC(4.9 mg·L⁻¹)较高,容易阻塞生物炭上的孔隙导致 PFOA 吸附量下降.由于这种阻塞效应,吸附剂对吸附质的吸附动力学也会受到延长^[51].此外,相关研究也报道了在天然水环境条件下,DOC 对吸附剂同时去除多种 PFAS 有抑制作用^[90].有机质分子量大小及其化学性质可能是其影响吸附效果的重要因素. Yu 等研究了污水处理厂出水有机质的分子量对 ACs 去除 PFAS 的影响,结果表明小分子(<1 kDa)的竞争能力远大于大分子(>30 kDa),与 PFAS 分子大小相当的有机物会显著降低 PFAS 的吸附^[103].由于 NOM 存在丰富的羧基、羰基等官能团,一些研究观察到吸附剂对 NOM 的吸附能显著降低吸附剂的 pH_{PZC}^[104—105].这意味着受 NOM 的影响,吸附剂可能更易于对 PFAS 产生静电斥力从而降低了对 PFAS 的吸附能力.

4.3.2 离子

除了共存的有机质,水环境中普遍存在各种无机阴阳离子,这些离子对吸附剂吸附 PFAS 会产生复杂的影响.一些研究报道了无机离子的添加会降低吸附剂对 PFAS 的吸附能力^[43, 86, 88, 90].同时,也有研究报道了 PFAS 的吸附会随着无机离子的添加而增加^[11, 106].总体来说,无机离子对吸附 PFAS 的影响有竞争性吸附、双电层压缩、阳离子架桥效应以及盐析效应等.对于一些主要通过静电相互作用和离子交换吸附 PFAS 的吸附剂,无机阴离子的存在能够对阴离子 PFAS 形成竞争性的吸附而降低 PFAS 在吸附剂上的吸附^[43, 90].值得注意的是,在自然水环境条件下 PFAS 浓度水平是痕量的(数百 ng·L⁻¹ 至数个 μg·L⁻¹),而其中的无机阴离子的浓度(数十 mg·L⁻¹)要比 PFAS 高几个数量级^[26, 66, 90].无机阴离子可能会大量占据吸附剂的正电荷吸附位点,从而屏蔽吸附剂表面的正电荷对阴离子 PFAS 的静电吸引.相对于长链 PFAS,短链 PFAS 受到的影响会更为显著.自然水环境中存在的阴离子主要包括 Cl⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻等,这 3 种阴离子对 PFASs 吸附去除影响的大小顺序为 SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₃⁻^[90]. Du 等模拟研究了全氟辛基磺酰氟洗废水中几种无机盐(MgCl₂、CaCl₂、NaF、NaNO₃、KCl、NaCl 和 Na₂SO₄)对竹制 GAC 吸附 PFOA、PFHpA 和 PFHxA 的影响,结果显示,几种无机盐的存在均不同程度地提高了竹制 GAC 对三种化合物的吸附^[11].可能由于高浓度的无机盐压缩了吸附剂的电双层,降低了竹制

GAC 表面负电荷对 PFCA 的排斥. 其中 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 对吸附效果的提升最显著, 主要因为二价阳离子额外的架桥作用使得二价阳离子中和了竹制 GAC 表面的负电荷并与目标吸附质相互作用, 在吸附剂与吸附质之间形成桥梁促进了吸附^[8, 107]. 此外, 一些研究报道了高浓度无机盐的存在会使 PFAS 的溶解度降低而出现盐析效应, 促使更多的 PFAS 从溶液主体分离到吸附剂上, 进而促进吸附过程^[11, 63, 106]. 在研究 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 、 NaF 、 $NaNO_3$ 、 KCl 、 $NaCl$ 和 Na_2SO_4 等对 IRA 67 吸附 PFCA 的影响的报道中, 预计这些阴离子的存在会产生竞争性吸附显著降低吸附剂的去除率, 但结果显示仅有二价的 SO_4^{2-} 对吸附产生了显著降低的影响^[11]. 作者将这一现象归结为盐析效应的存在抵消了无机阴离子对吸附过程的抑制. 需要注意的是, 这种盐析效应可能仅出现在 PFAS 浓度较高的情况下, 而对于自然水环境下存在的痕量 PFAS (数百 $ng \cdot L^{-1}$ 至数个 $\mu g \cdot L^{-1}$), 盐析效应可能难以起作用.

5 当前存在的挑战与展望(Current challenges and prospects)

5.1 吸附剂的评价模式

对于吸附剂吸附 PFAS 的性能, 其评价的方式有动态吸附(吸附剂填充进吸附柱上吸附连续流水样中的吸附质考察吸附柱的穿透曲线与穿透点)和静态吸附(吸附剂在水样中与吸附质充分接触至吸附平衡)(表 2—表 7). 静态吸附通常是实验室研究的首选方法, 因为从性能评估的角度来看这是必不可少的, 它能够提供吸附剂的吸附动力学、吸附容量、吸附质在吸附剂-水上的分配能力等信息. 但在实际的废水处理过程中, 吸附剂大规模的分离回收困难, 静态吸附处理 PFAS 的方式在实际应用中受到限制. 因而从实用和经济的角度来看, 在实际应用过程中吸附剂通常填入吸附床在连续流动的水中去除 PFAS, 其在单位时间内吸附剂处理的水量会更高且更有利于回收与再生. 因此, 动态吸附更能反映实际应用中吸附剂的性能. 但目前而言, 动态吸附的评价方式仅在 GAC 和阴离子交换树脂的相关研究中采用, 其他类型吸附剂的报道仍旧采用动态吸附实验来对其性能进行评估, 因而在未来应更加重视动态吸附的方式对吸附剂性能的评价(表 2—表 8). 其次, 虽然小尺寸的吸附剂具有更强吸附性能, 但当吸附剂的粒径较小时(nm — μm 尺寸), 动态吸附的方式可能难以应用^[9]. 因而为了更好的在实际条件下证明吸附剂的性能与实用性, 仍旧需要改进吸附剂在吸附柱内固定的方法, 确保吸附剂的高效性与实用性.

5.2 短链 PFAS 的去除

近年来, PFOS 和 PFOA 相继被列入斯德哥尔摩 POPs 名录当中, 它们的使用已经受到了相关法令的限制. 为了减少长链 PFAS 所带来的影响, 制造商把目光转向了结构与性质相似的短链替代物(C4—C7 的 PFCA 和 PFSA), 尤其是全氟丁基磺酸(PFBS)和全氟丁酸(PFBA). 然而, 由于短链 PFAS 的使用愈加广泛, 在部分水域中短链 PFAS 已经成为 PFAS 的主要成分^[21, 108—109]. 与长链 PFAS 相比, 尽管短链 PFAS 可能具有更低的生物累积性和毒性, 但它们仍然具有环境持久性, 这表明相关替代品的应用仍然在为水环境中的 PFAS 总量产生贡献^[110], 越来越多的研究开始涉及到短链 PFAS 的去除. 然而, 由于其亲水性, 短链 PFAS 更易于保留在水中, 目前绝大部分的吸附剂都难以去除水中的短链 PFAS, 表现为较低的吸附亲和力. 虽然少部分的吸附剂表现出了较高的吸附亲和力, 但仍需要在更复杂的环境下进一步研究这些吸附剂对短链 PFAS 的去除性能或是在动态吸附实验下表征吸附剂的吸附性能^[59, 66].

5.3 实际水样的去除研究

由于 PFAS 应用的广泛性, 产生废水的来源与类型是多种多样的, 吸附剂评价应尽可能的在实际水样中考察吸附剂在真实水环境中对 PFAS 的去除能力, 但在本研究中仅有 35% 的文献涉及到了实际水样的去除. 其中, 水成膜泡沫灭火剂(AFFF)广泛用于生活与工业领域, 大量研究报道了在受 PFAS 污染的水体中, AFFF 是重要的污染来源^[111]. 目前, 已有多种新型 PFAS 在 AFFF 废水中被发现, 除新型阴离子 PFAS 外还有 8:2 FtSaAm、6:2 FTAB 这类阳离子和两性离子的 PFAS^[20]. 当前针对 PFAS 的去除主要集中在阴离子 PFAS 的去除研究上, 未来的研究应当充分考虑 PFAS 存在的多样性, 重点关注多种不同类型 PFAS 的同时去除. 考虑到实际水样中背景基质复杂多样, 基质对吸附的干扰可能是显著的. 尤其是在自然水环境下对 PFAS 的去除, 因为相对于 PFAS 来说, 水样中的背景基质浓

度通常要比 PFAS 高几个数量级. 而根据相关部门给出的饮用水终生安全建议标准(单个或综合浓度 $70 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), 要求未来开发的新型吸附剂需要具备对 PFAS 吸附的高选择性和高亲和力, 能将痕量的 PFAS 在吸附剂-水的分配过程中尽可能将 PFAS 分配到吸附剂上. 其次, 目前的研究中 NOM 对吸附 PFAS 的影响主要关注水样中的 DOC 指标或考察 HA 的影响, 但实际水样中的 NOM 还包括亲水性酸、蛋白质、游离的氨基酸等物质, 未来应更进一步考察这些物质对吸附的影响. 此外, 吸附剂对 PFAS 的吸附研究也应考虑到 NOM 与 PFAS 之间的相互作用对吸附的影响.

6 总结(Conclusion)

本文详细综述了当前不同类型的吸附对 PFAS 的吸附研究, 包括相关 PFAS 在这些吸附剂上的吸附行为和机理, 介绍了水环境中主要影响吸附的因素. 总体而言, 目前对于 GAC 和阴离子交换树脂的研究相对较为全面, 但其在实际应用的过程中存在不足之处. 这促使许多研究人员在吸附处置 PFAS 水污染的问题上做出了大量的探索, 包括新型吸附剂的开发及其吸附行为的阐明. 虽然已有诸多报道显示一些新型吸附剂具有出色的 PFAS 去除能力, 可以预见, 在未来对这些新型吸附剂在实际水样条件下通过动态吸附来评价吸附性能将会是一个富有挑战性的领域. 考虑到不同的吸附剂具有不同的物化特性, 与静态吸附实验不同的是, 研究人员应根据吸附剂的特性来确定动态吸附实验中的关键参数, 如吸附柱的空间参数、水力负荷、空床接触时间等. 此外, 进一步开发制备简单、成本低廉、原料来源广泛的用以同时去除水中的多种 PFAS 将会是一个有意义的研究方向. 综上所述, 本文通过总结当前的吸附研究进展, 对吸附法去除水环境中的 PFAS 提出深刻的见解, 希望能为将来在应对水环境中 PFAS 带来的环境挑战上提供重要参考价值.

参考文献 (References)

- [1] BUCK R C, FRANKLIN J, BERGER U, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins [J]. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011, 7(4): 513-541.
- [2] KISSA E. Fluorinated surfactants and repellents [J]. *Textile Research Journal*, 2001, 71(8): 750c.
- [3] FUJII S, POLPRASERT C, TANAKA S, et al. New POPs in the water environment: Distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds—a review paper [J]. *Journal of Water Supply:Research and Technology-Aqua*, 2007, 56(5): 313-326.
- [4] RENNER R. Growing concern over perfluorinated chemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(7): 154A-160A.
- [5] KWOK K Y, TANIYASU S, YEUNG L W Y, et al. Flux of perfluorinated chemicals through wet deposition in Japan, the United States, and several other countries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(18): 7043-7049.
- [6] XIAO F, HALBACH T R, SIMCIK M F, et al. Input characterization of perfluoroalkyl substances in wastewater treatment plants: Source discrimination by exploratory data analysis [J]. *Water Research*, 2012, 46(9): 3101-3109.
- [7] CUI Q Q, PAN Y T, ZHANG H X, et al. Elevated concentrations of perfluorohexanesulfonate and other per- and polyfluoroalkyl substances in Baiyangdian Lake (China): Source characterization and exposure assessment [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 241: 684-691.
- [8] ARVANITI O S, STASINAKIS A S. Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 524/525: 81-92.
- [9] ATEIA M, ALSBAIEE A, KARANFIL T, et al. Efficient PFAS removal by amine-functionalized sorbents: Critical review of the current literature [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(12): 688-695.
- [10] QIAN J, SHEN M M, WANG P F, et al. Perfluorooctane sulfonate adsorption on powder activated carbon: Effect of phosphate (P) competition, pH, and temperature [J]. *Chemosphere*, 2017, 182: 215-222.
- [11] DU Z W, DENG S B, CHEN Y G, et al. Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 136-143.
- [12] SPAAN K M, van NOORDENBURG C, PLASSMANN M M, et al. Fluorine mass balance and suspect screening in marine mammals from the Northern Hemisphere [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 4046-4058.
- [13] UNEP. Fourth meeting of the conference of the parties to the Stockholm Convention[EB/OL]. [2022-03-02]. www.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP4/tabid/404/mctl/ViewDetails/EventModID/870/EventID/23/xmid/1673/Default.aspx.
- [14] UNEP. Ninth meeting of the conference of the parties to the Stockholm Convention[EB/OL]. [2022-03-02]. www.pops.int.

- int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP9/tabid/7521/Default.aspx.
- [15] LIU Y N, PEREIRA A, MARTIN J W. Discovery of C5-C17 poly- and perfluoroalkyl substances in water by in-line SPE-HPLC-Orbitrap with in-source fragmentation flagging [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(8): 4260-4268.
- [16] USEPA. Drinking Water Health Advisories for PFOA and PFOS [EB/OL]. [2022-03-02]. www.epa.gov/sites/default/files/2016-06/documents/drinkingwaterhealthadvisories_pfoa_pfos_updated_5.31.16.pdf.
- [17] GUELFO J L, ADAMSON D T. Evaluation of a national data set for insights into sources, composition, and concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in US drinking water [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 505-513.
- [18] 优先控制化学品名录(第一批)[EB/OL]. [2022-03-02]. www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgg/201712/t20171229_428832.htm.
- [19] 优先控制化学品名录(第二批)[EB/OL]. [2022-03-02]. www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk01/202011/t20201102_805937.html.
- [20] XIAO F. Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature [J]. *Water Research*, 2017, 124: 482-495.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] WANG W, MAIMAITI A, SHI H L, et al. Adsorption behavior and mechanism of emerging perfluoro-2-propoxypropanoic acid (GenX) on activated carbons and resins [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 364: 132-138.
- [24] WANG S W, HUANG J, YANG Y, et al. First report of a Chinese PFOS alternative overlooked for 30 years: Its toxicity, persistence, and presence in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10163-10170.
- [25] ZHANG Y Y, LIU J X, MOORES A, et al. Transformation of 6: 2 fluorotelomer sulfonate by cobalt(II)-activated peroxydisulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(7): 4631-4640.
- [26] CHING C, KLEMES M J, TRANG B, et al. β -cyclodextrin polymers with different cross-linkers and ion-exchange resins exhibit variable adsorption of anionic, zwitterionic, and nonionic PFASs [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12693-12702.
- [27] ZHANG D Q, ZHANG W L, LIANG Y N. Adsorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from aqueous solution - A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 694: 133606.
- [28] DU Z W, DENG S B, ZHANG S Y, et al. Selective and high sorption of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate by fluorinated alkyl chain modified montmorillonite [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(30): 16782-16790.
- [29] XIAO L L, LING Y H, ALSBAIEE A, et al. β -cyclodextrin polymer network sequesters perfluorooctanoic acid at environmentally relevant concentrations [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(23): 7689-7692.
- [30] 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.
- [31] AHMED M J. Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2017, 50: 1-10.
- [32] JEGUIRIM M, BELHACHEMI M, LIMOUSY L, et al. Adsorption/reduction of nitrogen dioxide on activated carbons: Textural properties versus surface chemistry - A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 493-504.
- [33] 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.
- [34] WANG W, DENG S B, LI D Y, et al. Sorption behavior and mechanism of organophosphate flame retardants on activated carbons [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 286-292.
- [35] ZHI Y, LIU J X. Adsorption of perfluoroalkyl acids by carbonaceous adsorbents: Effect of carbon surface chemistry [J]. *Environmental Pollution*, 2015, 202: 168-176.
- [36] 孙博, 马军. 水中全氟化合物的活性炭吸附特性研究 [J]. *给水排水*, 2017, 53(2): 14-18.
SUN B, MA J. Study on adsorption characteristics of perfluorinated compounds on activated carbon [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2017, 53(2): 14-18(in Chinese).
- [37] DENG S B, NIE Y, DU Z W, et al. Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282: 150-157.
- [38] 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.
- [39] MDH. Public Health Assessment: Perfluorochemical Contamination in Lake Elmo and Oakdale, Washington County, Minnesota[EB/OL]. [2022-03-02]. www.health.state.mn.us/communities/environment/hazardous/docs/sites/washington/phaelmoakdale.pdf

- [40] 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.
- [41] SCHURICHT F, BOROVINSKAYA E S, RESCHETILOWSKI 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*, 2017, 54: 160-170.
- [42] DIXIT F, DUTTA R, BARBEAU B, et al. PFAS removal by ion exchange resins: A review [J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129777.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] GAO Y X, DENG S B, DU Z W, et al. Adsorptive removal of emerging polyfluoroalkyl substances F-53B and PFOS by anion-exchange resin: A comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323: 550-557.
- [46] DIXIT F, BARBEAU B, MOSTAFAVI S G, et al. PFAS and DOM removal using an organic scavenger and PFAS-specific resin: Trade-off between regeneration and faster kinetics [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 754: 142107.
- [47] PARK M, DANIELS K D, WU S M, et al. Magnetic ion-exchange (MIEX) resin for perfluorinated alkyl substance (PFAS) removal in groundwater: Roles of atomic charges for adsorption [J]. *Water Research*, 2020, 181: 115897.
- [48] DENG S B, ZHENG Y Q, XU F J, et al. Highly efficient sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on a quaternized cotton prepared by atom transfer radical polymerization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 193/194: 154-160.
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 2265-2271.
- [54] LIU M Y, XIE Z F, YE H, et al. Magnetic cross-linked chitosan for efficient removing anionic and cationic dyes from aqueous solution [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 193: 337-346.
- [55] ELANCHEZHIAN S S, PREETHI J, RATHINAM K, et al. Synthesis of magnetic chitosan biopolymeric spheres and their adsorption performances for PFOA and PFOS from aqueous environment [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 267: 118165.
- [56] MORIN-CRINI N, CRINI G. Environmental applications of water-insoluble β -cyclodextrin-epichlorohydrin polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(2): 344-368.
- [57] ALSBAIEE A, SMITH B J, XIAO L L, et al. Rapid removal of organic micropollutants from water by a porous β -cyclodextrin polymer [J]. *Nature*, 2016, 529(7585): 190-194.
- [58] XIAO L L, CHING C, LING Y H, et al. Cross-linker chemistry determines the uptake potential of perfluorinated alkyl substances by β -cyclodextrin polymers [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(10): 3747-3752.
- [59] KLEMES M J, LING Y H, CHING C, et al. Reduction of a tetrafluoroterephthalonitrile- β -cyclodextrin polymer to remove anionic micropollutants and perfluorinated alkyl substances from water [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(35): 12049-12053.
- [60] WANG R, CHING C, DICHTEL W R, et al. Evaluating the removal of per- and polyfluoroalkyl substances from contaminated groundwater with different adsorbents using a suspect screening approach [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(12): 954-960.
- [61] NIU H Y, WANG S H, ZHOU Z, et al. Sensitive colorimetric visualization of perfluorinated compounds using poly(ethylene glycol) and perfluorinated thiols modified gold nanoparticles [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(9): 4170-4177.
- [62] LIU Y, SU G X, WANG F, et al. Elucidation of the molecular determinants for optimal perfluorooctanesulfonate adsorption using a combinatorial nanoparticle library approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 7120-7127.
- [63] 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.
- [64] QUAN Q Z, WEN H J, HAN S T, et al. Fluorous-core nanoparticle-embedded hydrogel synthesized via tandem photo-controlled

- radical polymerization: Facilitating the separation of perfluorinated alkyl substances from water [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(21): 24319-24327.
- [65] VERDUZCO R, WONG M S. Fighting pfas with pfas [J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(4): 453-455.
- [66] KUMARASAMY E, MANNING I M, COLLINS L B, et al. Ionic fluorogels for remediation of per- and polyfluorinated alkyl substances from water [J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(4): 487-492.
- [67] YANG K, XING B S. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(10): 5989-6008.
- [68] 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.
- [69] DATSYUK V, KALYVA M, PAPAGELIS K, et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2008, 46(6): 833-840.
- [70] LI X N, ZHAO H M, QUAN X, et al. Adsorption of ionizable organic contaminants on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 407-415.
- [71] XU C M, CHEN H, JIANG F. Adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on polyaniline nanotubes [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 479: 60-67.
- [72] LI X N, CHEN S, QUAN X, et al. Enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes under electrochemical assistance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8498-8505.
- [73] NIU Z J, WANG Y J, LIN H, et al. Electrochemically enhanced removal of perfluorinated compounds (PFCs) from aqueous solution by CNTs-graphene composite electrode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 228-235.
- [74] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2013, 341(6149): 1230444.
- [75] KHAN N A, HASAN Z, JHUNG S H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244/245: 444-456.
- [76] LIU K, ZHANG S Y, HU X Y, et al. Understanding the adsorption of PFOA on MIL-101(Cr)-based anionic-exchange metal-organic frameworks: Comparing DFT calculations with aqueous sorption experiments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14): 8657-8665.
- [77] YANG Y Q, ZHENG Z H, JI W Q, et al. Insights to perfluorooctanoic acid adsorption micro-mechanism over Fe-based metal organic frameworks: Combining computational calculation with response surface methodology [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122686.
- [78] HONG D Y, HWANG Y K, SERRE C, et al. Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(10): 1537-1552.
- [79] CLARK C A, HECK K N, POWELL C D, et al. Highly defective UiO-66 materials for the adsorptive removal of perfluorooctanesulfonate [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7): 6619-6628.
- [80] BARPAGA D, ZHENG J, HAN K S, et al. Probing the sorption of perfluorooctanesulfonate using mesoporous metal-organic frameworks from aqueous solutions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(13): 8339-8346.
- [81] CHEN M J, YANG A C, WANG N H, et al. Influence of crystal topology and interior surface functionality of metal-organic frameworks on PFOA sorption performance [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 236: 202-210.
- [82] SINI K, BOURGEOIS D, IDOUHAR M, et al. Metal-organic framework sorbents for the removal of perfluorinated compounds in an aqueous environment [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(22): 17889-17894.
- [83] SINI K, BOURGEOIS D, IDOUHAR M, et al. Metal-organic frameworks cavity size effect on the extraction of organic pollutants [J]. *Materials Letters*, 2019, 250: 92-95.
- [84] MOHD AZMI L H, WILLIAMS D R, LADEWIG B P. Polymer-assisted modification of metal-organic framework MIL-96 (Al): Influence of HPAM concentration on particle size, crystal morphology and removal of harmful environmental pollutant PFOA [J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 128072.
- [85] LI K X, ZENG Z X, XIONG J J, et al. Fabrication of mesoporous Fe₃O₄@SiO₂@CTAB-SiO₂ magnetic microspheres with a core/shell structure and their efficient adsorption performance for the removal of trace PFOS from water [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 465: 113-123.
- [86] GONG Y Y, WANG L, LIU J C, et al. Removal of aqueous perfluorooctanoic acid (PFOA) using starch-stabilized magnetite nanoparticles [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 562: 191-200.
- [87] ZHENG Z, YU H J, GENG W C, et al. Guanidinocalix[5]Arene for sensitive fluorescence detection and magnetic removal of perfluorinated pollutants [J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 5762.
- [88] CAO F M, WANG L, TIAN Y, et al. Synthesis and evaluation of molecularly imprinted polymers with binary functional monomers for the selective removal of perfluorooctanesulfonic acid and perfluorooctanoic acid [J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1516:

- 42-53.
- [89] GUO H Q, LIU Y, MA W T, et al. Surface molecular imprinting on carbon microspheres for fast and selective adsorption of perfluorooctane sulfonate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348: 29-38.
- [90] 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.
- [91] 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.
- [92] INYANG M, DICKENSON E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review [J]. *Chemosphere*, 2015, 134: 232-240.
- [93] 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.
- [94] MEYER E E, ROSENBERG K J, ISRAELACHVILI J. Recent progress in understanding hydrophobic interactions [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(43): 15739-15746.
- [95] CHANDLER D. Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly [J]. *Nature*, 2005, 437(7059): 640-647.
- [96] MENG P P, DENG S B, LU X Y, et al. Role of air bubbles overlooked in the adsorption of perfluorooctanesulfonate on hydrophobic carbonaceous adsorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13785-13792.
- [97] 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.
- [98] VINCENT J M. Noncovalent associations in fluorinated fluids [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2008, 129(10): 903-909.
- [99] DALEY A B, XU Z P, OLESCHUK R D. Fluorous monolith specificity: The effects of polymer density and secondary interactions on column performance and amenability to biological samples [J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(5): 1688-1695.
- [100] WANG J L, GUO X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 390: 122156.
- [101] GUO L Y, LU H Q, RACKEMANN D, et al. Quaternary ammonium-functionalized magnetic chitosan microspheres as an effective green adsorbent to remove high-molecular-weight invert sugar alkaline degradation products (HISADPs) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129084.
- [102] 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.
- [103] 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.
- [104] FAIREY J L, SPEITEL G E Jr, KATZ L E. Impact of natural organic matter on monochloramine reduction by granular activated carbon: The role of porosity and electrostatic surface properties [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(13): 4268-4273.
- [105] WANG F, SHIH K, LECKIE J O. Effect of humic acid on the sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorobutane sulfonate (PFBS) on boehmite [J]. *Chemosphere*, 2015, 118: 213-218.
- [106] 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.
- [107] CHEN H, ZHANG C, YU Y X, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on marine sediments [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(5): 902-906.
- [108] ZHOU Z, LIANG Y, SHI Y L, et al. Occurrence and transport of perfluoroalkyl acids (PFAAs), including short-chain PFAAs in Tangxun Lake, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 9249-9257.
- [109] JOERSS H, SCHRAMM T R, SUN L T, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in Chinese and German River water - Point source- and country-specific fingerprints including unknown precursors [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 267: 115567.
- [110] BLUM A, BALAN S A, SCHERINGER M, et al. The Madrid statement on poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2015, 123(5): A107-A111.
- [111] HOUTZ E F, HIGGINS C P, FIELD J A, et al. Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8187-8195.