

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.424



# 纳米材料对水体中 PFCs 的去除行为及机制

许 骥<sup>1,2</sup>, 周 琴<sup>1\*</sup>, 王乐阳<sup>1,3</sup>, 刘红梅<sup>4</sup>, 潘 纲<sup>1</sup>

1. 中国科学院生态环境研究中心环境纳米技术与健康效应重点实验室, 北京 100085
2. 中国科学院大学资源与环境学院, 挥发性有机物污染控制材料与技术国家工程实验室, 北京 100049
3. 常州大学环境与安全工程学院, 江苏常州 213164
4. 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东广州 510640

**摘要:**全氟化合物(Perfluorinated Compounds, PFCs)是一类含有强极性碳氟键的阴离子表面活性剂。由于 PFCs 的高稳定性、高生物累积性和潜在毒性,其在水环境中的广泛存在已经对人类的生命健康造成了极大的威胁。近年来,研究者不断寻找有效的材料和处理技术去除水体中的 PFCs。纳米材料因其特殊的结构和效应,比一般材料有更高的反应活性。总结了如碳纳米管、改性粘土矿物、纳米二氧化钛、氧化铜、氧化镓等新型纳米材料在物理吸附、光化学及电化学法去除 PFCs 中的应用,并比较了上述各材料去除 PFCs 的优缺点及各自的去除机制,分析了目前纳米材料去除水体中 PFCs 存在的主要问题并展望了今后的发展趋势。

**关键词:**全氟化合物; 纳米材料; 纳米矿物; 吸附; 催化。

中图分类号: P66

文章编号: 1000-2383(2018)05-1725-12

收稿日期: 2017-11-09

## Removal Behavior and Mechanism of Perfluorinated Compounds from Water by Nano-Materials

Xu Qi<sup>1,2</sup>, Zhou Qin<sup>1\*</sup>, Wang Leyang<sup>1,3</sup>, Liu Hongmei<sup>4</sup>, Pan Gang<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Environmental Nano-Technology and Health Effect, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China
2. National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Material and Technology, College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China
4. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Chinese Academy of Sciences, Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Guangzhou 510640, China

**Abstract:** Perfluorinated compounds (PFCs) are one type of anionic surfactants containing strong-polar carbon-fluorine bonds. PFCs widely exist in aqueous environment because of their high solubility and stability, which has potential risk to human health due to the high bioaccumulation and potential toxicity. Recently, various methods have been developed to remove PFCs from aquatic environment. Compared with bulk materials, nano-materials have higher reactivity because of their special structure. In this paper, it presents some nano-materials such as carbon nanotube, modified clay minerals, nano-TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc., which have been applied for adsorption, nanofiltration, photochemistry, electrochemistry, etc. Their advantages, disadvantages and mechanism are compared in detail. Besides, it also discusses the issues and prospects for PFCs removal from

**基金项目:**国家自然科学基金项目(No.41573114);广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室开放基金项目(No.GLMPM-20151110);中国科学院矿物学与成矿学重点实验室开放基金项目(No.KLMM20150106)。

**作者简介:**许骥(1994-),硕士研究生,主要从事纳米材料的制备及 PFCs 去除机理的研究。ORCID:0000-0001-7157-9337。

E-mail: qixu\_st@rcees.ac.cn

\* 通讯作者:周琴, ORCID:0000-0002-5280-0259. E-mail: qinzhou@rcees.ac.cn

**引用格式:**许骥,周琴,王乐阳,等,2018.纳米材料对水体中 PFCs 的去除行为及机制.地球科学,43(5): 1725-1736.

water by nanomaterials.

**Key words:** perfluorinated compound; nano-material; nano-mineral; adsorption; catalysis.

## 0 引言

由于全氟化合物(Perfluorinated Compounds, PFCs)极高的生化及热稳定性,其被广泛应用于各个领域(Midasch *et al.*, 2006; Olsen *et al.*, 2007).全氟辛酸羧酸盐(PFOA)和全氟辛酸磺酸盐(PFOS)是多种 PFCs 前驱体在环境中最终的转化产物,也是最具代表性的 2 种 PFCs(So *et al.*, 2004).随着 PFCs 在全球范围内的环境和人体血液中的频繁检出(Saito *et al.*, 2003; Boulanger *et al.*, 2005; Pan and You, 2010; Pan *et al.*, 2014),其对人类健康的潜在危害及环境效应引起了相关人员的高度关注(Fujii *et al.*, 2007; 周启星和胡献刚, 2007; Pan *et al.*, 2014).不同于一般的烷烃化合物, PFCs 在水体中溶解度较高,如 PFOS 水中的溶解度为 570 mg/L, PFOA 为 3.4 g/L(Fujii *et al.*, 2007),使得其在水体中能长期稳定存在,造成海水、地下水甚至饮用水水源污染(Yamashita *et al.*, 2005; Skutlarek *et al.*, 2006).水体的污染将进一步增加人体暴露的危险.因此,如何有效控制/去除水体中 PFCs 的污染已成为环境领域研究的热点(周琴等, 2012; Zhou *et al.*, 2013a, 2013b; 栾萱等, 2014; Zhu *et al.*, 2015; Ololade *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016),也是关乎人类自身安全的问题之一.

纳米材料不同于传统的块体材料,当尺寸进入纳米量级时,材料具有量子尺寸效应、小尺寸效应及表/界面效应等,这些特有的性质使纳米材料具有大的比表面积,且表面原子尤其是处于边角的原子周围缺少相邻的原子,具有不饱和性,易与其他原子相结合,具有较高的化学活性,这些原子正是催化剂的活性中心,也是吸附剂的活性位点.因此纳米材料是一类优良的吸附剂和催化剂.本文详细对比分析了近年来新型纳米材料用于去除水体中 PFCs 的新技术和新方法及各自的特点,并对该研究领域的发展趋势进行了展望.

## 1 物理去除行为及机制

### 1.1 吸附

由于全氟化合物(PFCs)分子中氟元素是所有元素中电负性最强的元素,在其取代了碳链上的氢

原子后,键能增加了约 73 kJ/mol,致使 C-F 键的键能较高( $\geq 450$  kJ/mol).氟原子的范德华半径比氢原子略大,但比其他所有元素的原子半径都要小,因此氟原子取代氢原子后会使得 C-C 键被完全紧密的保护而形成致密的保护层,导致整个分子链比较硬并且呈现螺旋型,还可以抵制其他原子的进攻.同时氟原子的极化率又是最低的,形成的 C-F 键的极性很强, C-F 原子的共用电子对大大偏向氟原子而导致氟原子带负电荷,这层负电荷保护层能够阻碍带负电的亲核试剂接近碳原子而发生化学反应.因此这些特点使得 PFOS 和 PFOA 具有异常的热稳定性和化学惰性、抗强酸强碱、抗光解及抗生物降解等特性,生物降解、化学氧化和还原等常规的污染处理技术很难将其有效去除(Lemal, 2004; Zhou *et al.*, 2010, 2013a).吸附技术由于具有简单易行、经济高效等优点,被应用于水中 PFCs 的去除.目前,作为去除环境污染物的吸附剂有很多,例如活性炭、离子交换树脂、壳聚糖、有机改性蒙脱石等,而纳米材料例如碳纳米管、纳米粘土矿物、纳米金属氧化物和其他纳米材料(Yu *et al.*, 2016a, 2016b),具有粒径小、比表面积大、吸附位点多、在水中有较好的分散性等优点,越来越多地被应用于吸附去除污染物的研究中(Karn *et al.*, 2009),下面就对近年来纳米材料在吸附去除水体中 PFCs 的研究进行总结和展望.

(1)碳纳米管(CNTs).碳纳米管是 1991 年由日本科学家 Iijima(1991)通过电镜首次发现的,其具有一维中空纳米结构及很强的化学稳定性.另外,因其具有大的比表面积、高吸附容量和强疏水性,成为优异的吸附材料(Pan and Xing, 2008; Chen *et al.*, 2009, 2011; Yang and Xing, 2010).研究发现,碳纳米管在吸附有机污染物方面相比于传统的吸附剂(石墨和活性炭等)有明显的优势(Chakrapani *et al.*, 2003; Pan *et al.*, 2009).

Chen *et al.*(2011)通过对比焦炭、灰分和单壁碳纳米管(SWCNT)对 PFOS 的吸附能力发现, SWCNT 仅用 2 h 就达到吸附平衡,吸附速率远高于焦炭(384 h)和灰分(48 h).疏水作用是 SWCNT 吸附 PFOS 的主要驱动力,由于 SWCNT 有更大的比表面积,其平衡吸附量高达 700 mg/g,灰分表面带正电荷,除了疏水作用外,静电作用也参与吸附过程,且胶团的形成也有利于 PFOS 的吸附,其对

PFOS的平衡吸附量为 600 mg/g,而焦炭只有 170 mg/g.虽然 SWCNT 的吸附量较高,但由于其不具成本优势,因此在确保 SWCNT 的高吸附量的同时如何降低制备成本也是一个难题.

周艳萍等(2012)利用阳离子表面活性剂四丁基溴化铵(TBA)和聚乙烯亚胺(PEI)对碳纳米管进行改性,研究 PFCs 在改性碳纳米管上的吸附行为和机理.结果表明,与原碳纳米管相比,TBA 改性后的碳纳米管吸附系数增加 2 倍,疏水作用是吸附去除 PFCs 的主要机制;而 PEI 改性后的碳纳米管对 PFCs 的吸附系数增加了 2~3 倍,主要吸附机制为疏水作用和静电引力作用.

Bei *et al.*(2014)发现 pH 值及共存离子影响多壁碳纳米管(MWCNTs)对 PFOS 的吸附.高 pH 值条件下 MWCNTs 对 PFOS 的吸附量很低,这是由于高 pH 导致 MWCNTs 表面带负电,与同样带负电荷的 PFOS 发生静电排斥作用,从而抑制了 PFOS 在 MWCNTs 上的吸附.水中阴离子的存在一方面与 PFOS 形成竞争吸附,另一方面会改变纳米尺寸的 MWCNTs 的聚集状态,从而影响 MWCNTs 对 PFOS 的吸附效果.而水中共存的阳离子对 PFOS 的影响却有相反的趋势:低浓度的铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )和铅离子( $\text{Pb}^{2+}$ )会抑制 PFOS 的吸附,但在高浓度条件下,由于金属离子在 MWCNTs 和 PFOS 之间起到了架桥作用,PFOS 在 MWCNTs 上的吸附量会迅速上升.

另外,水中共存的几类常见有机物如苯酚、苯甲酸、萘酚、腐殖酸等对 PFCs 在多壁碳纳米管上的吸附也存在不同的影响(Deng *et al.*, 2015).MWCNTs 对不同链长和不同官能团的 PFCs 具有不同的吸附效果,如全氟丁基磺酸(PFBS) < 全氟己烷磺酸( $\text{PFH}_x\text{S}$ ) < 全氟辛酸(PFOA) < 全氟辛烷磺酸(PFOS),结合 PFCs 各自的物化性质,进一步体现了疏水作用是其吸附的主要驱动力.

在此基础上,研究者采用电吸附技术拟实现碳纳米管对 PFCs 吸附量的突破.Li *et al.*(2011)通过电沉积法将 MWCNT 负载到钛电极表面,仅需 0.6 V 的电压,即可使 MWCNT 对初始浓度为 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  的 PFOA 和 PFOS 的平衡吸附量分别提高 60 倍和 41 倍,而最大吸附量分别提高了 150 倍和 94 倍.该研究不仅提供了吸附去除水相 PFCs 的新方法,同时拓宽了碳纳米管材料在水处理中的应用.

(2)粘土矿物.粘土矿物具有很强的亲水性,其中结合水的形成与脱出,也是自然界水循环的一部

分(Ma *et al.*, 2017),粘土矿物对水中污染物的吸附解吸在水体污染物的迁移转化过程中起到了重要作用.粘土矿物价廉质优,具有天然的纳米结构、大的比表面积、高的离子交换能力,是一类天然的优良吸附剂.

Zhou *et al.*(2010)通过十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)对层状硅酸盐矿物蒙脱石进行插层改性,该方法既扩大了蒙脱石的层间距,增加了反应场所,又提高了蒙脱石的有机碳含量,同时使蒙脱石的性质由亲水性转变成疏水性.插层后的有机蒙脱石对 PFOS 的吸附量激增至 1.71 mmol/g,而对比未插层改性蒙脱石,其对 PFOS 的吸附量仅为 0.24 mmol/g.吸附量的显著提升主要归因于有机蒙脱石中有机碳含量的增加,PFOS 通过疏水作用分配至有机蒙脱石的层间.对吸附 PFOS 之后的样品进行 X 射线衍射分析(XRD),结果发现吸附的 PFOS 使有机蒙脱石层间的 HDTMAB 发生了重排.也就是说,PFOS 首先通过疏水作用分配至蒙脱石的层间,然后层间的 PFOS 阴离子和 HDTMAB 阳离子间的静电引力作用使 HDTMAB 发生了重排,且将 PFOS 阴离子紧密包裹其间(图 1).

在上述研究的基础上,Zhou *et al.*(2013a)进一步利用半胱胺盐酸盐(AET)和十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)共同对蒙脱石进行改性,得到新型吸附剂 AET-HDTMAB-Mt,同步吸附电镀废水中的 PFOS 和六价铬  $\text{Cr}(\text{VI})$ ,去除效果显著,对

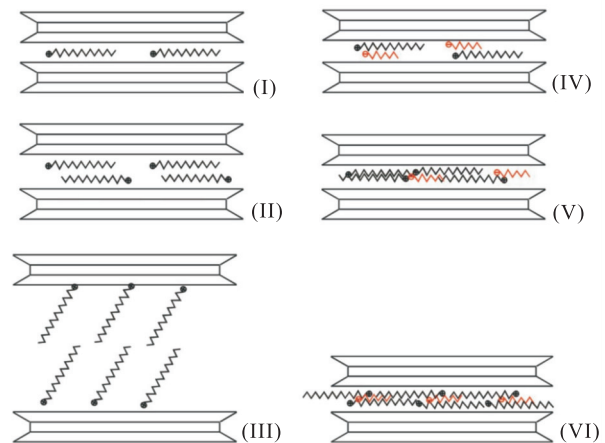


图 1 不同 HDTMAB 负载量的有机蒙脱石吸附 PFOS 前后的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram for the arrangements of HDTMAB in the different organo-Mts before and after PFOS adsorption

据 Zhou *et al.*(2010)



PFOS 和 Cr(VI) 的吸附量分别达到了 890 mg/g 和 14 mg/g。疏水性分配作用是 AET-HDTMAB-Mt 吸附 PFOS 的主要驱动力,胶束/半胶束的形成也进一步促进了 PFOS 的吸附。

高岭土也是广泛存在于土壤和沉积物中的一种粘土矿物。Xiao *et al.* (2011) 研究了高岭土对 PFCs 的吸附机理和一价阳离子( $\text{Na}^+$ )与 PFCs 间的竞争吸附机制。研究表明,随着钠离子浓度的升高,PFCs 的吸附量上升,这是由于高浓度的钠离子压缩了高岭土表面的双电层,导致表面所带负电荷减少,从而降低了与 PFCs 间的排斥力,间接提高了对 PFCs 的吸附。这对研究高浓度钠离子水体(如高盐地下水、入海口、海水等)中 PFCs 的迁移和转化有重要意义。

除对 PFCs 的宏观吸附实验外,研究者(Zhang *et al.*, 2014) 利用衰减全反射红外光谱(ATR-FT-IR)、X 射线衍射(XRD)、近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)等表征方法对高岭土和蒙脱石吸附 PFOS 进行了微观层面的解析,即 PFOS 的磺酸基与粘土矿物表面的羟基发生化学吸附作用。由于粘土矿物结构的差异,高岭土对 PFOS 主要是外层吸附,蒙脱石除了外层吸附外还有层间吸附。但高岭土对 PFOS 的吸附量仍然比蒙脱石高,在高岭土表面,PFOS 的吸附量为  $7.4 \times 10^{-3}$  mol/nm<sup>2</sup>,而蒙脱石仅有  $0.7 \times 10^{-3}$  mol/nm<sup>2</sup>。另外,天然水体中普遍存在的腐殖酸对粘土矿物吸附 PFOS 也有显著影响,腐殖酸会占据粘土矿物表面的吸附位点,且表面所带负电荷对 PFOS 形成静电排斥作用,大大降低粘土矿物对 PFOS 的吸附能力。

但这些对 PFCs 的吸附去除仅是实验室规模,若将纳米粘土矿物应用于实际水处理,还需要进一步研究与其他有机污染物的竞争吸附、相互作用等问题。

(3) 其他材料。除上述材料外,开发其他新型纳米级吸附剂选择性吸附去除 PFCs 也是目前研究的热点之一。

壳聚糖是一种具有纳米孔径的天然有机高分子聚合物,其原料价格低且来源广泛,在吸附去除环境污染物质方面有很高的应用前景。Yu *et al.* (2008) 利用壳聚糖制备了具有纳米结构的分子印迹材料(MIP),在去除 PFOS 模板分子后,壳聚糖小球内留下了 PFOS 分子印迹的纳米级孔,能够排除其他共存离子的干扰而选择性地吸附 PFOS,其对 PFOS 的吸附量高达 560  $\mu\text{mol/g}$ ,而没有经过模板处理的壳聚糖小球(NIP)不具有这种特殊结构,其对 PFOS

的吸附量仅为 258  $\mu\text{mol/g}$ ,说明 MIP 中的印迹纳米孔结构大大提升了壳聚糖对 PFOS 的选择性吸附能力。

贾大伟等(2012)研究了共沉淀法制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米磁性颗粒对水中 PFCs 的吸附性能,发现在 pH=3, PFOS 初始浓度为 4 mg/L 的条件下,反应 24 h 后 PFOS 的去除率高达 90%。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米磁性微粒对 PFOS 的吸附符合 Freundlich 吸附方程。

Wu *et al.* (2016) 利用分子印迹技术制备了平均管径为 10 nm 的二氧化钛纳米管(MIP-TiO<sub>2</sub> NTs),该材料对 PFOA 的吸附量高达 0.812 5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ,且紫外光照产生的表面空穴可以氧化降解 PFOA,对 PFOA 的降解率和脱氟率分别达到 84% 和 30.2%。值得一提的是,在污水处理厂的二级出水中使用 MIP-TiO<sub>2</sub> NTs,对 PFOA 依然有很高的选择性去除能力,降解率达到了 81.1%,也就是说,出水水质的变化对 PFOA 降解的影响很小,该材料有较高的实际应用价值。

有机金属框架结构,简称 MOFs,是由有机配体和金属离子或团簇通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙的有机-无机杂化材料(Batten *et al.*, 2013)。由于其多孔性和结构/功能的多样性,近年来在环境领域得到了越来越多的关注。Liu *et al.* (2015) 以铬离子为中心金属离子与有机配体结合构造 MOFs 材料,用以吸附 PFOS,在 60 min 内即达到最大吸附量 1.89 mmol/g。由密度泛函理论计算和实验结果可知,其吸附机制主要有阴离子交换作用、路易斯酸碱配对和静电吸引力。然而,用这种方法去除水相中 PFOS 有一定风险,因为中心金属为重金属元素铬,一旦脱离有机配体进入水体,就会造成二次污染;虽然实验所用为三价铬元素,但很容易被水体中的氧化性物质如溶解氧等氧化为强毒性的六价铬,威胁水体生物安全,给人类健康带来潜在风险。

Lu *et al.* (2016) 研究了纳米氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  对 PFOS 的吸附作用,除了静电引力作用外,纳米氧化物材料表面所带的大量羟基与 PFOS 的磺酸基形成氢键,进一步促进了 PFOS 的吸附。水相中其他共存金属离子如铜离子 Cu(II) 的存在对纳米氧化物吸附 PFOS 起到了静电吸引和架桥作用,形成双分子层吸附,PFOS 的存在也加强了纳米氧化物对 Cu(II) 的吸附,两者互相促进,且 pH 值为 5 时效果最好。值得注意的是,由于无机氧化物在自然界中的广泛存在,尤其是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  是多种无机矿物的主要成分,因此,纳

米氧化物对 PFOS 和金属离子的共吸附和解吸机理将对研究 PFCs 在环境中的可生化性、迁移和归趋有重要意义(成东等,2016; Yu *et al.*, 2016a, 2016b).

## 1.2 纳滤

近年来,膜过滤技术包括微滤(MF)、超滤(UF)、纳滤(NF)和反渗透(RO)被广泛应用于海水淡化及水中污染物的去除,其原理是利用半透膜使小分子如水分子能透过,而大分子物质如无机颗粒、有机物和微生物等被截留,从而使水质得到净化.纳滤作为一种用途广泛的膜滤技术,对受污染水体中低分子量的溶质如盐类、糖类等微污染物有较好的去除效果(van der Bruggen *et al.*, 1999; Kiso *et al.*, 2001).

Zhao *et al.*(2013)发现水溶液的 pH 值及钙离子的存在会影响 NF270 纳滤膜对 PFOS 的去除效果,随着钙离子浓度的升高,  $\text{Ca}^{2+}$  沉积在膜表面,在膜和 PFOS 之间起架桥作用,使 PFOS 的截留率高达 99.3%.由他们对膜表面形态及性质的分析可知,膜表面的沉积物增加了膜表面粗糙度,从而降低了膜通量,增加能耗.

Wang *et al.*(2015)以聚间苯二甲酰间苯二胺(PMIA)为制膜原材料,采用干、湿相转化法制备出具有不对称结构的、平均孔径为 0.4 nm 的 PMIA 中空纤维纳滤膜,并考察了其对 PFOS 的截留率.随着 PFOS 初始浓度的升高,截留率提高.另外,研究者发现水溶液的 pH 值及钙离子的存在同样会影响 PFOS 的截留率.当 pH 值从 3.2 上升到 9.5 时,截留率明显提高;而  $\text{Ca}^{2+}$  的存在也可使 PFOS 的截留率提高至 99% 以上.但在膜使用的过程中也同样出现了膜孔堵塞的问题.因此,如何筛选体系条件,使其既能提高对 PFOS 的截留率,又能不损耗过多能量,也即效、能之间的平衡是纳滤膜得以实际应用的关键因素之一.

Yu *et al.*(2016b)研究了混凝预处理对纳滤去除 PFOS 的影响.结果证明经过  $\text{AlCl}_3$  混凝剂的预处理后,部分 PFOS 形成絮体沉淀,从而降低了纳滤膜的负荷,提高了膜的通量,也使 PFOS 的截留率从 55% 提高至 86%,说明混凝预处理能够有效提高膜对 PFOS 的去除率.

## 2 化学去除行为及机制

### 2.1 光化学

自 1972 年日本学者在 n 型半导体  $\text{TiO}_2$  上发

现水的光催化分解制氢以来(Fujishima and Honda, 1972),多相光催化技术引起了人们极大的兴趣.光催化反应是指当半导体材料吸收一个能量大于或等于半导体禁带宽度的光子时,价带电子( $e_{\text{CB}}^-$ )被激发跃迁至导带的同时产生空穴( $h_{\text{VB}}^+$ ),并从导带迁移至催化剂表面,被  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{O}_2$  捕获生成羟基自由基( $\text{OH}\cdot$ )或超氧自由基( $\text{O}_2\cdot^-$ );生成的  $\text{OH}\cdot$  或  $\text{O}_2\cdot^-$  可氧化或还原有机物,从而使有机物矿化(Hoffmann *et al.*, 1995).PFCs 的光催化机制主要是通过被电子亲核进攻或被  $h_{\text{VB}}^+$  抽取电子而实现光催化降解(Park *et al.*, 2009; Shao *et al.*, 2013).由于 PFOA 结构中 F 取代碳链上所有的 H,其吸电子效应极强,从而使 PFOA 分子易与亲核试剂(如水合自由电子  $e_{\text{aq}}^-$ 、价带电子  $e_{\text{CB}}^-$  等)反应(Qu *et al.*, 2010).目前用于光催化降解污染物的材料有很多,如二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、氧化铟( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、氧化镓( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )等.本文将对近年来纳米材料在光催化去除 PFCs 中的研究进行总结和展望.

(1)二氧化钛( $\text{TiO}_2$ ). $\text{TiO}_2$  由于其较大的比表面积、合适的禁带宽度和易改性等特征,被广泛用作光催化剂.Sansotera *et al.*(2014)利用纳米二氧化钛光催化降解 PFOA,他们发现,在  $\text{TiO}_2$  浓度为 0.66 g/L,紫外光灯功率为 95  $\text{W}/\text{m}^2$ ,PFOA 浓度为 0.004 mol/L 时,4 h 后 PFOA 矿化率仅为 32%.经 XPS 和 XRD 分析,在光催化反应前后,粉末  $\text{TiO}_2$  中锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  粒径一直保持在 25 nm,而金红石型  $\text{TiO}_2$  粒径由 47 nm 降低到了 33 nm,这可能是由于 PFOA 的酸性和表面活性剂特性使部分  $\text{TiO}_2$  转化成非晶相.XPS 结果进一步显示,部分  $\text{TiO}_2$  经过氟化和羟基化反应形成了  $\text{TiO}_{(2-x/2-y/2)}\text{OH}_y\text{F}_x$  类物质,失去了光催化活性,这可能是限制 PFOA 光催化降解的重要因素.Gatto *et al.*(2015)在 Sansotera *et al.*(2014)的基础上进一步揭示  $\text{TiO}_2$  光催化降解 PFOA 的反应机理,反应最初的 4 h 内发生的是  $\beta$  键断裂,也是在 PFOA 矿化过程中释放氟化物速率最快的阶段;紧接着是光氧化还原阶段,逐步脱去一个  $\text{CF}_2$ ,直至完全矿化;但通过 F-NMR(核磁共振)分析可知,在经历 9 h 光催化反应后,溶液中仍然存在 PFOA,表明 PFOA 并未被完全矿化分解.

原始的纳米  $\text{TiO}_2$  光催化剂有较多缺陷,例如其禁带宽度较宽,只能吸收紫外光,产生的光生电子和空穴易复合,导致反应时间长,能量消耗大等.Chen *et al.*(2015)利用过渡金属对  $\text{TiO}_2$  进行掺杂改性,UV/Fe- $\text{TiO}_2$  和 UV/Cu- $\text{TiO}_2$  对 PFOA 的降

解速率分别为  $0.0015 \text{ min}^{-1}$  和  $0.0031 \text{ min}^{-1}$ , 而  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  只有  $0.0001 \text{ min}^{-1}$ , 说明过渡金属掺杂的  $\text{TiO}_2$  表现出更高的催化活性. 进一步研究显示,  $\text{UV}/\text{Fe-TiO}_2$  和  $\text{UV}/\text{Cu-TiO}_2$  会产生捕获光生电子  $e_{\text{CB}}^-$  的陷阱, 减少空穴和光生电子的复合几率, 从而使更多的电子和空穴参与反应, 提高了光催化效率和 PFOA 的降解率, 且  $\text{UV}/\text{Cu-TiO}_2$  在反应 12 h 后对 PFOA 的降解率和脱氟率分别达到了 91% 和 19%.

贵金属纳米颗粒对  $\text{TiO}_2$  进行修饰后, 催化效率也有明显提升. Li *et al.* (2016) 通过化学还原法将贵金属纳米颗粒 (Pt, Pd, Ag) 负载到  $\text{TiO}_2$  表面, 通过 SEM 和 TEM 等表征手段, 发现贵金属颗粒均匀分布在  $\text{TiO}_2$  表面且平均粒径为 5 nm; Pt, Pd 和 Ag 修饰的  $\text{TiO}_2$  对 PFOA 的降解速率分别为纯  $\text{TiO}_2$  的 12.5 倍、5 倍和 2.2 倍. 经过贵金属修饰后的  $\text{TiO}_2$  有更强的光催化效率是因为贵金属纳米颗粒充当了电子库的功能, 将  $\text{TiO}_2$  价带产生的过剩光生电子储存起来, 使得价带能够不断产生空穴与 PFOA 反应.

(2) 氧化铟 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). 虽然  $\text{TiO}_2$  基光催化剂对卤代有机物的矿化去除有较强效果, 但对于 PFOA 的降解率和矿化率都很低, 因此, 研究高效光催化剂降解 PFOA 的需求仍然迫切和具有挑战性. Li *et al.* (2012a) 首次发现了  $\text{In}_2\text{O}_3$  在紫外光下能够催化降解 PFOA, 且催化反应速率是  $\text{TiO}_2$  的 8.4 倍.

他们通过 NMR、NSR (核自旋-转动) 等分析手段揭示了氧化铟催化反应的机理: 在紫外光照射下  $\text{In}_2\text{O}_3$  价带电子被激发, 产生空穴, 而 PFOA 中的羧基通过双配位和架桥形式吸附在  $\text{In}_2\text{O}_3$  表面, 继而与空穴直接发生反应被氧化降解 (图 2a). 对比 PFOA 在  $\text{TiO}_2$  表面的催化反应: 紫外光照射下  $\text{TiO}_2$  价带电子被激发, 产生空穴, 由于 PFOA 没有牢牢吸附在  $\text{TiO}_2$  表面, 所以空穴先夺取水或羟基反应中的电子生成  $\text{OH}\cdot$ , 而后  $\text{OH}\cdot$  进攻 PFOA (图 2b), 但水中存在其他的基团会消耗  $\text{OH}\cdot$ , 且羧基中氧原子的空间位阻效应和氟离子的强电负性使得  $\text{OH}\cdot$  难以进攻 PFOA, 导致实际与 PFOA 反应的自由基数量大大降低, 反应速率很慢.

Li *et al.* (2012b) 以  $\text{InOOH}/\text{In}(\text{OH})_3$  为前驱体, 制备了平均孔径为 6 nm 的纳米氧化铟球 (NPNSs), 其比表面积为  $39.0 \text{ m}^2/\text{g}$ . 在同等条件下, NPNSs 对 PFOA 的降解速率分别是  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的 9 倍和 54.6 倍. 研究发现, NPNSs 高效的光催化降解率主要归功于其纳米孔结构和大的比表面积,

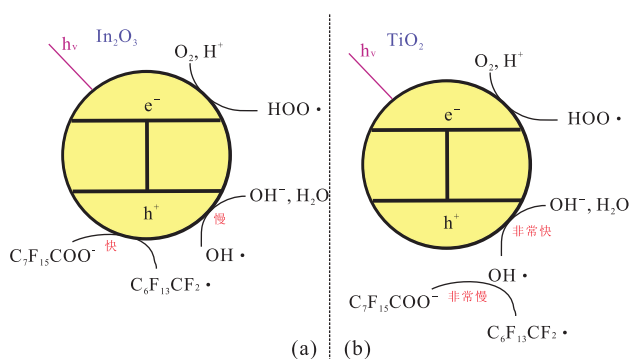


图 2 PFOA 在  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  表面可能的降解机理  
Fig.2 Possible degradation mechanism of PFOA on surfaces of  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$

据 Li *et al.* (2011)

PFOA 吸附在  $\text{In}_2\text{O}_3$  表面与光生空穴直接反应, 这之前 Li *et al.* (2013a) 得出的  $\text{In}_2\text{O}_3$  催化降解 PFOA 反应机理一致, 但反应速率和能量消耗相比之前的光催化剂都有提升. 在此研究的基础上, Li *et al.* (2013a) 以  $\text{In}(\text{OH})_3$  为前驱体, 利用不同溶剂, 制备出了 3 种不同纳米结构的  $\text{In}_2\text{O}_3$ ——多孔微球、纳米立方体和纳米片, 三者对 PFOA 的催化降解速率分别是 P25  $\text{TiO}_2$  的 74.7 倍、41.9 倍和 17.3 倍; 且多孔微球  $\text{In}_2\text{O}_3$  催化下的 PFOA 半衰期只有 5.3 min,  $\text{TiO}_2$  催化下 PFOA 的半衰期却长达 391 min; 而介孔氧化铟纳米片 (PNPs) 进一步提高了光催化降解 PFOA 的效率, 使得 PFOA 的半衰期缩短至 4.4 min (Li *et al.*, 2014).

Li *et al.* (2013b) 还利用声波辅助, 将石墨烯负载到  $\text{In}_2\text{O}_3$  的表面, 制备了新型催化剂  $\text{In}_2\text{O}_3$ -graphene. 其中, 石墨烯作为传递电子的载体, 将光生电子持续不断传递给 PFOA, 促进了光生电子和空穴的分离, 进而提高催化效率. Jiang *et al.* (2016) 制备了含质量分数为 0.86%  $\text{CeO}_2$  掺杂的纳米  $\text{In}_2\text{O}_3$  光催化剂降解 PFOA,  $\text{CeO}_2$  能够有效抑制光生电子和空穴的复合, 反应 60 min 后 54.8% 的 PFOA 被完全矿化, 显示出优异的光催化活性.

(3) 氧化镓 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ). 氧化镓 ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) 是一种宽禁带半导体, 其主要应用在光电领域 (Zheng *et al.*, 2007).  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  有 5 种同分异构体:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ , 其中最稳定的是  $\beta$ -异构体, 即  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . 由于  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (4.8 eV) 比  $\text{TiO}_2$  (3.2 eV) 有更宽的禁带宽度, 且  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  导带电位 (ECB = -2.95 eV) 也高于  $\text{TiO}_2$  (ECB = -4.21 eV), 理论上的光生电子还原性强于  $\text{TiO}_2$  (Xu and Schoonen, 2000).



Zhao and Zhang(2009)首次以  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  为光催化剂催化降解 PFOA.通过 XRD、SEM 和 BET 等分析手段,他们发现 PFOA 能够吸附在  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  表面并被光生电子还原降解,在溶液中同时检测到氟离子,进一步证明了  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  对 PFOA 具有催化降解效果.Zhao *et al.*(2012)进一步优化实验条件,第一次在缺氧条件下以  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  为光催化剂催化降解 PFOA;在存在硫代硫酸盐和氮气的溶液中辐照 3 h 后,PFOA 的降解率和脱氟率分别达到了 98.8%和 31.6%;对降解产物进行分析,发现了氟离子和短链全氟羧酸 PFCAs,由此可推测 PFOA 在以  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  为光催化剂条件下可能的降解机理: $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  价带上电子吸收光的能量后被激发到导带,光生电子作为亲核试剂进攻 PFOA 中的羧基并使其脱去而形成  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\cdot$ ,之后  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\cdot$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{OH}$ ,接着与 HF 反应生成  $\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{COOH}$ ,如此循环反应,直到  $n=1$ .

Shao *et al.*(2013)对  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  结构进行优化,通过聚乙烯醇调控的水热法制备了纳米束结构的  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ,生成了大量直径在 10 nm 以下的小孔,比表面积达到  $36.1\text{ m}^2/\text{g}$ .由于纳米束  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  独特的纳米结构,使得  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  与 PFOA 结合紧密;在 254 nm 紫外光照条件下,其反应速率常数达到  $4.85\text{ h}^{-1}$ ,分别是商用  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的 16 倍和 44 倍.在 185 nm 真空紫外光照射下,纳米束  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  对污水处理厂二级出水中的 PFOA 同样有很高的降解率,且不受水中其他天然有机物和碳酸盐的影响,这对于  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  实际应用有重要意义.然而,其苛刻的反应条件及较高的处理成本,是其实际污水处理应用的制约因素.

## 2.2 电化学

近年来,利用电化学氧化有机污染物逐渐引起了人们的关注,例如用电化学法处理污水厂二级出水中的新兴有机污染物(苯并芘,二苯并呋喃等)(Pérez *et al.*, 2010; Urriaga *et al.*, 2013)和工业废水中的难降解有机污染物等(Urriaga *et al.*, 2014).该技术具有无污泥产生、易于管理、无需或需少量化学药剂、无二次污染、处理效果好等优点(Anglada *et al.*, 2009).在电化学氧化过程中,电极材料起到了关键作用.目前,硼掺杂金刚石(BDD)、氧化锡( $\text{SnO}_2$ )、氧化铅( $\text{PbO}_2$ )等纳米级电极材料被用于降解 PFCs,且取得了较好的效果.

BDD 基电极材料由于已经商品化且在电极表面易产生高密度羟基自由基,以及对不同种 PFCs

都有脱氟效果,引起人们广泛关注(Enache *et al.*, 2009; Trautmann *et al.*, 2015). Urriaga *et al.*(2015)利用超纳米晶态掺杂的金刚石电极电化学降解 PFOA,在以恒定电流密度  $200\text{ A}/\text{m}^2$  反应 6 h 后,PFOA 的去除率达到了 93%,经过对反应前后总有机碳(TOC)的分析可得出矿化率为 95%,进一步分析得出电流密度越大,产生的羟基自由基越多,对 PFOA 的去除速率越快.

然而 PFOA 和 PFOS 在 BDD 电极表面的降解机理还存在争议,部分研究者认为 PFOA 和 PFOS 在电极表面直接降解,而与羟基自由基的反应过程并不是速率控制步骤(Carter and Farrell, 2008; Ochiai *et al.*, 2011);但另一部分研究者认为,电极表面产生的羟基自由基在 PFOA/PFOS 的降解过程中起主要作用,且为速率控制步骤(Niu *et al.*, 2013; Urriaga *et al.*, 2015).然而,这些研究都是在 PFOA/PFOS 浓度大于  $100\text{ mg}/\text{L}$  的条件下进行的,比天然水体中的 PFOA/PFOS 含量( $<1\text{ mg}/\text{L}$ )高几个数量级(Backe *et al.*, 2013; Pan *et al.*, 2014),所以“烧杯实验”并不能完全反映真实水体中电化学降解 PFCs 的机理.此外,在天然水体中,还存在天然有机质、碳酸盐、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和其他污染物等(周帆等, 2017),会与 PFOA/PFOS 竞争羟基自由基,影响其降解反应速率.

Niu *et al.*(2012)利用电沉积法制备硒掺杂改性的多孔纳米  $\text{PbO}_2$  晶体薄膜电极,对 PFOA 进行电化学降解,90 min 后,PFOA 的矿化指数达到了 0.95;通过观察反应过程的中间产物氟离子和短链全氟化物的浓度变化,推测电化学降解 PFOA 的机理.但是以  $\text{PbO}_2$  为电极材料可能会在电极反应过程中释放  $\text{Pb}^{2+}$  到水中,为了避免这种情况的发生,应在阳极加保护电流,防止  $\text{Pb}^{2+}$  释放造成二次污染.在此基础上,Niu *et al.*(2013)利用密度泛函理论(DFT)模拟了 PFOA 在硒掺杂改性的多孔纳米  $\text{PbO}_2$  晶体薄膜电极上的降解机理,证明羟基自由基与 PFOA 的反应为主要降解途径,且水溶液中存在的溶解氧有效促进了该反应的发生,经过 DFT 计算,PFOA 的降解过程包括电子转移、脱羧反应、自由基反应、脱氢反应和碳链裂解反应等.目前,就我们所知,电化学降解 PFCs 都是在实验室条件下进行的,而实际的水处理过程中水质情况复杂,会发生多种竞争反应,能耗也会相应上升.因此,在实际水体中如何高效吸附/降解 PFCs 是今后需要解决的一个技术难题.

### 3 总结与展望

本文以新型持久性有机污染物 PFCs 为研究对象,讨论了纳米材料通过物理吸附、过滤、光化学、电化学等技术去除水体中 PFCs 的应用.虽然纳米材料在环境保护中的应用越来越受到人们的重视,但纳米材料的制备技术还处于实验室小批量生产向工业化发展的阶段,距大规模应用还有较长的路要走.全氟化合物的去除技术在发达国家已经进行了一定的研究,而我国的研究起步较晚,尚处在快速发展阶段,尽管其中一些技术在降解和转移 PFCs 方面有一定的效果,但要实现 PFCs 的完全无害化去除还有诸多挑战.另外,相比传统的单一的物理或化学去除,今后可考虑多技术联用法如吸附—光催化、吸附—电化学等,从而优化 PFCs 的去除率和去除成本.

### References

- Anglada, Á., Urtiaga, A., Ortiz, I., 2009. Contributions of Electrochemical Oxidation to Waste-Water Treatment: Fundamentals and Review of Applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84 (12): 1747–1755. <https://doi.org/10.1002/jctb.2214>
- Backe, W. J., Day, T. C., Field, J. A., 2013. Zwitterionic, Cationic, and Anionic Fluorinated Chemicals in Aqueous Film Forming Foam Formulations and Groundwater from U.S. Military Bases by Nonaqueous Large-Volume Injection HPLC-MS/MS. *Environmental Science & Technology*, 47 (10): 5226–5234. <https://doi.org/10.1021/es3034999>
- Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., et al., 2013. Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85 (8): 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/pac-rec-12-11-20>
- Bei, Y., Deng, S., Du, Z., et al., 2014. Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate on Carbon Nanotubes: Influence of pH and Competitive Ions. *Water Science and Technology*, 69 (7): 1489–1495. <https://doi.org/10.2166/wst.2014.049>
- Boulanger, B., Vargo, J. D., Schnoor, J. L., et al., 2005. Evaluation of Perfluorooctane Surfactants in a Wastewater Treatment System and in a Commercial Surface Protection Product. *Environmental Science & Technology*, 39 (15): 5524–5530. <https://doi.org/10.1021/es050213u>
- Carter, K. E., Farrell, J., 2008. Oxidative Destruction of Perfluorooctane Sulfonate Using Boron-Doped Diamond Film Electrodes. *Environmental Science & Technology*, 42 (16): 6111–6115. <https://doi.org/10.1021/es703273s>
- Chakrapani, N., Zhang, Y. M. M., Nayak, S. K., et al., 2003. Chemisorption of Acetone on Carbon Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (35): 9308–9311. <https://doi.org/10.1021/jp034970v>
- Chen, H., Chen, S., Quan, X., et al., 2009. Sorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) on Oil and Oil-Derived Black Carbon: Influence of Solution pH and Ca<sup>2+</sup>. *Chemosphere*, 77 (10): 1406–1411. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.008>
- Chen, M. J., Lo, S. L., Lee, Y. C., et al., 2015. Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid by Transition-Metal Modified Titanium Dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 288: 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.004>
- Chen, X., Xia, X. H., Wang, X. L., et al., 2011. A Comparative Study on Sorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by Chars, Ash and Carbon Nanotubes. *Chemosphere*, 83 (10): 1313–1319. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.018>
- Cheng, D., Liao, P., Yuan, S. H., 2016. Effect of FeS Colloids on Desorption of As(V) Adsorbed on Ferric Ion. *Earth Science*, 41 (2): 325–330 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2016.024>
- Deng, S., Bei, Y., Lu, X., et al., 2015. Effect of Co-Existing Organic Compounds on Adsorption of Perfluorinated Compounds onto Carbon Nanotubes. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 9 (5): 784–792. <https://doi.org/10.1007/s11783-015-0790-1>
- Enache, T. A., Chiorcea-Paquim, A. M., Fatibello-Filho, O., et al., 2009. Hydroxyl Radicals Electrochemically Generated In-Situ on a Boron-Doped Diamond Electrode. *Electrochemistry Communications*, 11 (7): 1342–1345. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.04.017>
- Fujii, S., Polprasert, C., Tanaka, S., et al., 2007. New POPs in the Water Environment: Distribution, Bioaccumulation and Treatment of Perfluorinated Compounds—A Review Paper. *Journal of Water Supply Research and Technology—AQUA*, 56 (5): 313–326. <https://doi.org/10.2166/aqua.2007.005>
- Fujishima, A., Honda, K., 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (5358): 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Gatto, S., Sansotera, M., Persico, F., et al., 2015. Surface Fluorination on TiO<sub>2</sub> Catalyst Induced by Photodegradation of Perfluorooctanoic Acid. *Catalysis Today*, 241:



- 8—14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.04.031>
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W.Y., et al., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95(1): 69—96.
- Iijima, S., 1991. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature*, 354(6348): 56—58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
- Jia, D.W., Tian, B.H., Zhang, G.Z., et al., 2012. Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 6(2): 389—392 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, F., Zhao, H., Chen, H., et al., 2016. Enhancement of Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid on CeO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *RSC Advances*, 6(76): 72015—72021. <https://doi.org/10.1039/C6RA09856H>
- Karn, B., Kuiken, T., Otto, M., 2009. Nanotechnology and In-Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. *Environmental Health Perspectives*, 117(12): 1813—1831. <https://doi.org/10.1289/ehp.0900793>
- Kiso, Y., Sugiura, Y., Kitao, T., et al., 2001. Effects of Hydrophobicity and Molecular Size on Rejection of Aromatic Pesticides with Nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, 192(1—2): 1—10. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00411-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00411-2)
- Lemal, D.M., 2004. Perspective on Fluorocarbon Chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 69(1): 1—11. <https://doi.org/10.1021/jo0302556>
- Li, M., Yu, Z., Liu, Q., et al., 2016. Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid by Noble Metallic Nanoparticles Modified TiO<sub>2</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 286: 232—238. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.037>
- Li, X., Chen, S., Quan, X., et al., 2011. Enhanced Adsorption of PFOA and PFOS on Multiwalled Carbon Nanotubes under Electrochemical Assistance. *Environmental Science & Technology*, 45(19): 8498—8505. <https://doi.org/10.1021/es202026v>
- Li, X., Zhang, P., Jin, L., et al., 2012a. Efficient Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid by Indium Oxide and Its Mechanism. *Environmental Science & Technology*, 46(10): 5528—5534. <https://doi.org/10.1021/es204279u>
- Li, Z., Zhang, P., Shao, T., et al., 2012b. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoporous Nanosphere: A Highly Efficient Photocatalyst for Decomposition of Perfluorooctanoic Acid. *Applied Catalysis B—Environmental*, 125: 350—357. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.017>
- Li, Z., Zhang, P., Li, J., et al., 2013a. Synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Graphene Composites and Their Photocatalytic Performance towards Perfluorooctanoic Acid Decomposition. *Journal of Photochemistry and Photobiology A—Chemistry*, 271: 111—116. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.08.012>
- Li, Z., Zhang, P., Shao, T., et al., 2013b. Different Nanostructured In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid (PFOA). *Journal of Hazardous Materials*, 260: 40—46. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.04.042>
- Li, Z., Zhang, P., Li, J., et al., 2014. Synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Porous Nanoplates for Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid (PFOA). *Catalysis Communications*, 43: 42—46. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.09.004>
- Liu, K., Zhang, S., Hu, X., et al., 2015. Understanding the Adsorption of PFOA on MIL-101-Based Anionic-Exchange Metal-Organic Frameworks: Comparing DFT Calculations with Aqueous Sorption Experiments. *Environmental Science & Technology*, 49(14): 8657—8665. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00802>
- Lu, X., Deng, S., Wang, B., et al., 2016. Adsorption Behavior and Mechanism of Perfluorooctane Sulfonate on Nanosized Inorganic Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 474: 199—205. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.04.032>
- Luan, X., Zhou, Q., Bi, L., et al., 2014. Sorption Behavior and Mechanism of Perfluorooctanesulfonate (PFOS) on *Chlorella* and *Chlorella* Residues. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 8(3): 897—902 (in Chinese with English abstract).
- Ma, R., Shi, J., Shi, X., 2017. Spatial Variation of Hydraulic Conductivity Categories in a Highly Heterogeneous Aquifer: A Case Study in the North China Plain (NCP). *Journal of Earth Science*, 28(1): 113—123.
- Midasch, O., Schettgen, T., Angerer, J., 2006. Pilot Study on the Perfluorooctanesulfonate and Perfluorooctanoate Exposure of the German General Population. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 209(6): 489—496. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2006.06.002>
- Niu, J., Lin, H., Gong, C., et al., 2013. Theoretical and Experimental Insights into the Electrochemical Mineralization Mechanism of Perfluorooctanoic Acid. *Environmental Science & Technology*, 47(24): 14341—14349. <https://doi.org/10.1021/es402987t>
- Niu, J., Lin, H., Xu, J., et al., 2012. Electrochemical Mineraliza-

- tion of Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) by Ce-Doped Modified Porous Nanocrystalline  $\text{PbO}_2$  Film Electrode. *Environmental Science & Technology*, 46 (18): 10191 – 10198. <https://doi.org/10.1021/es302148z>
- Ochiai, T., Iizuka, Y., Nakata, K., et al., 2011. Efficient Electrochemical Decomposition of Perfluorocarboxylic Acids by the Use of a Boron-Doped Diamond Electrode. *Diamond and Related Materials*, 20 (2): 64 – 67. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.12.008>
- Ololade, I. A., Zhou, Q., Pan, G., 2016. Influence of Oxidative/Anoxic Condition on Sorption Behavior of PFOS in Sediment. *Chemosphere*, 150: 798 – 803. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.068>
- Olsen, G. W., Burris, J. M., Ehresman, D. J., et al., 2007. Half-Life of Serum Elimination of Perfluorooctanesulfonate, Perfluorohexanesulfonate, and Perfluorooctanoate in Retired Fluorochemical Production Workers. *Environmental Health Perspectives*, 115 (9): 1298 – 1305. <https://doi.org/10.1289/ehp.10009>
- Pan, B., Lin, D., Mashayekhi, H., et al., 2009. Adsorption and Hysteresis of Bisphenol A and 17 Alpha-Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 43 (2): 5480 – 5485. <https://doi.org/10.1021/es803362b>
- Pan, B., Xing, B., 2008. Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 42 (24): 9005 – 9013. <https://doi.org/10.1021/es801777n>
- Pan, G., You, C., 2010. Sediment-Water Distribution of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) in Yangtze River Estuary. *Environmental Pollution*, 158 (5): 1363 – 1367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.01.011>
- Pan, G., Zhou, Q., Luan, X., et al., 2014. Distribution of Perfluorinated Compounds in Lake Taihu (China): Impact to Human Health and Water Standards. *Science of the Total Environment*, 487: 778 – 784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.100>
- Park, H., Vecitis, C. D., Cheng, J., et al., 2009. Reductive Defluorination of Aqueous Perfluorinated Alkyl Surfactants: Effects of Ionic Headgroup and Chain Length. *Journal of Physical Chemistry A*, 113 (4): 690 – 696. <https://doi.org/10.1021/jp807116q>
- Pérez, G., Fernández-Alba, A. R., Urtiaga, A. M., et al., 2010. Electro-Oxidation of Reverse Osmosis Concentrates Generated in Tertiary Water Treatment. *Water Research*, 44 (9): 2763 – 2772. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.017>
- Qu, Y., Zhang, C., Li, F., et al., 2010. Photo-Reductive Defluorination of Perfluorooctanoic Acid in Water. *Water Research*, 44 (9): 2939 – 2947. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.019>
- Saito, N., Sasaki, K., Nakatome, K., et al., 2003. Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 45 (2): 149 – 158.
- Sansotera, M., Persico, F., Pirola, C., et al., 2014. Decomposition of Perfluorooctanoic Acid Photocatalyzed by Titanium Dioxide: Chemical Modification of the Catalyst Surface Induced by Fluoride Ions. *Applied Catalysis B—Environmental*, 148: 29 – 35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.038>
- Shao, T., Zhang, P., Jin, L., et al., 2013. Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid in Pure Water and Sewage Water by Nanostructured Gallium Oxide. *Applied Catalysis B—Environmental*, 142: 654 – 661. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.074>
- Skutlarek, D., Exner, M., Farber, H., 2006. Perfluorinated Surfactants in Surface and Drinking Water. *Environmental Science and Pollution Research*, 13 (5): 299 – 307.
- So, M. K., Taniyasu, S., Yamashita, N., et al., 2004. Perfluorinated Compounds in Coastal Waters of Hong Kong, South China, and Korea. *Environmental Science & Technology*, 38 (15): 4056 – 4063. <https://doi.org/10.1021/es049441z>
- Trautmann, A. M., Schell, H., Schmidt, K. R., et al., 2015. Electrochemical Degradation of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Groundwater. *Water Science and Technology*, 71 (10): 1569 – 1575. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.143>
- Urtiaga, A., Fernández-Castro, P., Gómez, P., et al., 2014. Remediation of Wastewaters Containing Tetrahydrofuran. Study of the Electrochemical Mineralization on BDD Electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 239: 341 – 350. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.028>
- Urtiaga, A., Fernández-González, C., Gómez-Lavín, S., et al., 2015. Kinetics of the Electrochemical Mineralization of Perfluorooctanoic Acid on Ultrananocrystalline Boron Doped Conductive Diamond Electrodes. *Chemosphere*, 129: 20 – 26. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.090>
- Urtiaga, A. M., Pérez, G., Ibáñez, R., et al., 2013. Removal of Pharmaceuticals from a WWTP Secondary Effluent by Ultrafiltration/Reverse Osmosis Followed by Electrochemical Oxidation of the RO Concentrate. *Desalination*, 331: 26 – 34. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.08.011>

- 2013.10.010
- van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D., et al., 1999. Influence of Molecular Size, Polarity and Charge on the Retention of Organic Molecules by Nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 156 (1): 29 – 41. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00326-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00326-3)
- Wang, T., Zhao, C., Li, P., et al., 2015. Fabrication of Novel Poly(m-Phenyleneisophthalamide) Hollow Fiber Nanofiltration Membrane for Effective Removal of Trace Amount Perfluorooctane Sulfonate from Water. *Journal of Membrane Science*, 477: 74 – 85. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.12.038>
- Wu, Y., Li, Y., Tian, A., et al., 2016. Selective Removal of Perfluorooctanoic Acid Using Molecularly Imprinted Polymer-Modified TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. *International Journal of Photoenergy*, 1 – 10. <https://doi.org/10.1155/2016/7368795>
- Xiao, F., Zhang, X., Penn, L., et al., 2011. Effects of Monovalent Cations on the Competitive Adsorption of Perfluoroalkyl Acids by Kaolinite; Experimental Studies and Modeling. *Environmental Science & Technology*, 45 (23): 10028 – 10035. <https://doi.org/10.1021/es202524y>
- Xu, Y., Schoonen, M.A.A., 2000. The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals. *American Mineralogist*, 85(3–4): 543 – 556. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>
- Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., et al., 2005. A Global Survey of Perfluorinated Acids in Oceans. *Marine Pollution Bulletin*, 51(8–12): 658 – 668. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.04.026>
- Yang, K., Xing, B., 2010. Adsorption of Organic Compounds by Carbon Nanomaterials in Aqueous Phase: Polanyi Theory and Its Application. *Chemical Reviews*, 110 (10): 5989 – 6008. <https://doi.org/10.1021/cr100059s>
- Yu, M., Wang, Y., Kong, S., et al., 2016a. Adsorption Kinetic Properties of As(III) on Synthetic Nano Fe-Mn Binary Oxides. *Journal of Earth Science*, 27 (4): 699 – 706. <https://doi.org/10.1007/s12583-016-0714-4>
- Yu, Y., Zhao, C., Yu, L., et al., 2016b. Removal of Perfluorooctane Sulfonates from Water by a Hybrid Coagulation-Nanofiltration Process. *Chemical Engineering Journal*, 289: 7 – 16. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.048>
- Yu, Q., Deng, S., Yu, G., 2008. Selective Removal of Perfluorooctane Sulfonate from Aqueous Solution Using Chitosan-Based Molecularly Imprinted Polymer Adsorbents. *Water Research*, 42 (12): 3089 – 3097. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.02.024>
- Zhang, R., Yan, W., Jing, C., 2014. Mechanistic Study of PFOS Adsorption on Kaolinite and Montmorillonite. *Colloids and Surfaces A—Physicochemical and Engineering Aspects*, 462: 252 – 258. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.09.019>
- Zhang, T.L., Pan, G., Zhou, Q., 2016. Temperature Effect on Photolysis Decomposing of Perfluorooctanoic Acid. *Journal of Environmental Sciences*, 42: 126 – 133. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.008>
- Zhao, B., Lü, M., Zhou, L., 2012. Photocatalytic Degradation of Perfluorooctanoic Acid with  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Anoxic Aqueous Solution. *Journal of Environmental Sciences*, 24(4): 774 – 780. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60818-8](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60818-8)
- Zhao, B., Zhang, P., 2009. Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid with Beta-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Wide Bandgap Photocatalyst. *Catalysis Communications*, 10 (8): 1184 – 1187. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.01.017>
- Zhao, C., Zhang, J., He, G., et al., 2013. Perfluorooctane Sulfonate Removal by Nanofiltration Membrane the Role of Calcium Ions. *Chemical Engineering Journal*, 233: 224 – 232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.027>
- Zheng, J. F., Tsai, W., Lin, T. D., et al., 2007. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Dual-Layer Gate Dielectric for InGaAs Enhancement Mode Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor with Channel Inversion. *Applied Physics Letters*, 91 (22): 223502. <https://doi.org/10.1063/1.2817742>
- Zhou, F., Zhu, J., Zhang, P., et al., 2017. Effect of Groundwater Components on Hydroxyl Radical Production by Fe(II) Oxygenation. *Earth Science*, 42(6): 1039 – 1044 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.082>
- Zhou, Q., Deng, S.B., Yu, Q., et al., 2010. Sorption of Perfluorooctane Sulfonate on Organo-Montmorillonites. *Chemosphere*, 78 (6): 688 – 694. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.005>
- Zhou, Q., Luan, X., Pan, G., 2012. Sorption of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Water. *Chinese Science Bulletin*, 57(17): 1526 – 1532 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Q., Pan, G., Shen, W., 2013a. Enhanced Sorption of Perfluorooctane Sulfonate and Cr(VI) on Organo-Montmorillonite: Influence of Solution pH and Uptake Mechanism. *Adsorption—Journal of the International Adsorption Society*, 19 (2–4): 709 – 715. <https://doi.org/10.1007/s10450-013-9496-5>
- Zhou, Q., Pan, G., Zhang, J., 2013b. Effective Sorption of Per-



- fluorooctane Sulfonate (PFOS) on Hexadecyltrimethylammonium Bromide Immobilized Mesoporous  $\text{SiO}_2$  Hollow Sphere. *Chemosphere*, 90 (9): 2461 – 2466. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.009>
- Zhou, Q. X., Hu, X. G., 2007. Researching Progresses in Environmental Pollution Behavior, Toxic Effects and Mechanisms of PFOS/PFOA. *Environmental Science*, 28 (10): 2153–2162 (in Chinese with English abstract).
- Zhou, Y. P., Wen, B., Hu, X. Y., et al., 2012. Adsorption of Perfluorinated Compounds on Cationic Surfactant Coated Multi-walled Carbon Nanotubes. *Environmental Chemistry*, 31 (1): 43–49 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, Z. B., Zhou, Q., Zhang, M. Y., et al., 2015. Simultaneous Multifunctional Sorption of PFOS and Cr(VI), on Activated Carbon Prepared by One-Step Microwave Activation. *Water Air and Soil Pollution*, 226 (8): 259 – 267. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2496-1>
- ### 附中文参考文献
- 成东, 廖鹏, 袁松虎, 2016. FeS 胶体对三价铁吸附态 As(V) 的解吸作用. *地球科学*, 41(2): 325–330.
- 贾大伟, 田秉晖, 张国珍, 等, 2012.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米磁性微粒对全氟辛烷磺酸盐的吸附. *环境工程学报*, 6(2): 389–392.
- 栾萱, 周琴, 毕磊, 等, 2014. 全氟辛烷磺酸盐 (PFOS) 在藻渣/小球藻上的吸附行为及机理. *环境工程学报*, 8(3): 897–902.
- 周帆, 朱健, 张鹏, 等, 2017. 地下水化学组成对  $\text{Fe}^{2+}$  氧化产生羟自由基的影响. *地球科学*, 42(6): 1039–1044.
- 周琴, 栾萱, 潘纲, 2012. 水中典型全氟化合物的吸附行为. *科学通报*, 57(17): 1526–1532.
- 周启星, 胡献刚, 2007. PFOS/PFOA 环境污染行为与毒性效应及机理研究进展. *环境科学*, 28(10): 2153–2162.
- 周艳萍, 温蓓, 胡晓宇, 等, 2012. 全氟化合物在阳离子表面活性剂改性碳纳米管上的吸附. *环境化学*, 31(1): 43–49.