科学通报 2015 年 第 60 卷 第 17 期: 1574 ~ 1591
特邀评述 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

全氟辛酸(PFOA)降解和矿化方法评述

张提亮, 潘纲*

中国科学院生态环境研究中心环境纳米材料研究室, 北京 100085
* 联系人, E-mail: gpan@rcees.ac.cn

2015-03-20 收稿, 2015-04-20 接受, 2015-05-07 网络版发表
中国科学院生态环境研究中心科技创新项目(YSW2013B05)资助

摘要 全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)是环境中广泛存在的一类持久性有机污染物, 具有生物蓄积和难降解的特征. PFOA的降解和矿化是当前环境技术研究的热点之一. 本文针对不同的PFOA降解技术, 以PFOA的矿化和无害化处理为目标, 详细分析了不同技术的化学过程机制. 在此基础上讨论各技术的影响因素, 从降解效率、矿化能力(脱氟效率)、二次污染、能耗和成本等因素讨论了各技术的优势和局限. 最后总结了PFOA降解的一般化学过程, 讨论了当前研究的一些不足之处, 并提出了PFOA降解技术的发展方向和趋势.

关键词
全氟辛酸
降解
光催化降解
超声热解
矿化

全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)是全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)的一种, 是一种人工合成的有机物, 其分子式为$CF_3(CF_2)_6COOH$. 碳氟键是一种键能极强的化学键(485 kJ mol^{-1}), PFOA中含有1个非极性的氟碳脂肪链, 因此增加了这种化合物的稳定性. PFOA常用于生产聚四氟乙烯、氟聚合物和氟橡胶等含氟化合物, 广泛应用于生产不沾涂层、防水膜、透气衣服、电线套管、耐火耐油管、管道螺纹密封胶等生活生产用品[1~3]. 从20世纪50年代以来, 随着这些产品的广泛使用, PFOA不断扩散到各种环境介质中[4]. 虽然一些国家和工厂开始逐渐取缔PFOA的生产和使用, 但是这些含氟产品仍然在使用, 在各种环境介质中仍然不断地检测出PFOA, 甚至在饮用水和人体中[4~9]. PFOA是一种持久性有机污染物, 人体内的半衰期达3.8年[10]; PFOA对人体的激素分泌[11]、免疫[12]、基因表达[13]和胎儿发育[14]等方面具有不同程度的影响; 此外, PFOA还具有生物蓄积性, 但是不同于其他持久性有机污染物易蓄积在脂肪的特征, PFOA更倾向于分布在肝脏和血清内, 对人类健康产生更大的威胁[15]. 近年来, 作为一种新兴的持久性有机污染物, PFOA, 尤其是其污染控制技术愈发受到人们的关注, 成为环境领域研究的热点之一.

一些传统的环境技术, 如反渗透、纳滤和活性炭吸附等, 可以有效底从水体中去除PFOA, 但是这些技术需要后续的降解处理, 如高温热解, 才能彻底消除PFOA[16,17]. PFOA分子结构中所有氢元素均被氟元素取代, 因此具有更好的热稳定性、抗氧化性和弱极化性, 至今未见自然界微生物降解PFOA的报道, 是一种难降解的持久性有机污染物[17,18]. 但是, 科研人员仍然开发出很多PFOA的降解技术, 这些降解技术涵盖了不同的化学过程: 主要包括直接光解[19~21]; 氧化降解, 如氧化剂氧化[22]、光催化氧化[23~26]、光化学氧化[27~30]、电化学氧化[31,32]; 还原降解[33~35]; 高温裂解, 如焚烧[36]和超声热解[37~40]. 目前PFOA的降解技术研究已经成为环境技术领域的新热点. 这些技术有些获得了较大的进展, 一些联合技术也开始尝试, 如微波辅助光催化降解[41,42]、光电联合[43]等. 但是PFOA降解技术研究比较零散且缺乏系统性, 不同的降解技术具有各自独特的优势、适用性、不确定性

引用格式: 张提亮, 潘纲. 全氟辛酸(PFOA)降解和矿化方法评述. 科学通报, 2015, 60: 1574–1591
Zhang T L, Pan G. The degradation pathways and mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1574–1591, doi: 10.1360/N972015-00148

和局限性. 本文针对不同的PFOA降解技术, 以PFOA的矿化和无害化处理为目标, 详细分析了不同技术的化学过程机制, 在此基础上讨论各技术的影响因素, 从降解效率、矿化能力(脱氟效率)、二次污染、能耗和成本等因素讨论了各技术的优势和局限, 最后总结了PFOA降解的一般化学过程, 讨论了当前研究的一些不足之处, 并展望了今后的研究方向和发展趋势, 希望能为PFOA的降解工作提供有益的借鉴和参考.

1 直接光降解

在光解污染物的过程中, 污染物吸收光子的能量后, 跃迁至激发状态, 经过一系列变化最终转化为无害的物质. 直接光解的基本要求是污染物的吸收与发射光谱要有重叠. PFOA在深紫外区到600 nm的波长范围内均有吸收, 193 nm处具有强烈的最大吸收, 238 nm也具有1个吸收峰, 270~600 nm的区域内吸收较弱(图1). Hori等人[21]率先研究了PFOA的直接光解, 220~460 nm的紫外可见光具有降解PFOA的能力, 但是其降解效率较低. 发射主波长为185 nm的真空紫外光在120 min内可以达到62%的降解率(PFOA初始浓度25 mg L^{-1}), 同样条件下, 254 nm的短波紫外光降解率则较小[28]. 而185和254 nm的复合光在240 min内可以达到100%的降解率[44]. 微波无极灯(MDELs)是用微波辐射密封在壳体内的稀有气体和可蒸发金属混合物产生等离子体, 其获得的光具有更高的发光效率, 而且可以放在反应溶液中, 因此也可以提高PFOA的降解效率[42].

PFOA直接光解的化学过程机制为: 在PFOA的

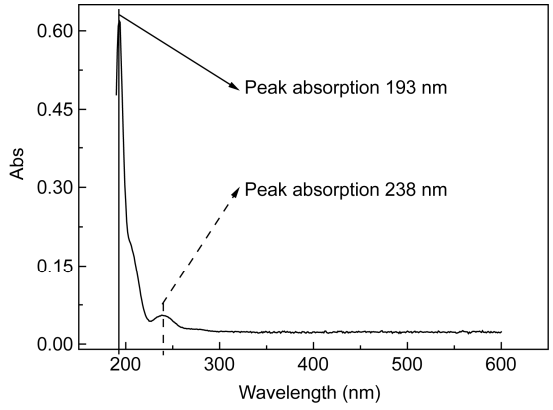


图 1 PFOA 的吸收光谱
Figure 1 Absorption spectra of PFOA

分子结构中, C–F键(键能485 kJ mol^{-1})比C–C键(键能348 kJ mol^{-1})稳定; 由于氟原子电子诱导能力的影响, PFOA骨架中的C–C键比末端位于C_7F_{15}和COOH的C–C键稳定[45], 因此, PFOA的光解开始于其末端C–C键的裂解(式(1))[21]; 所生成的C_7F_{15}·自由基末端的碳原子具有较高的电荷密度, 极易与氧化剂反应生成热不稳定全氟代醇类物质$C_7F_{15}OH$; $C_7F_{15}OH$脱去HF而生成酰基氟$C_6F_{13}COF$(式(2))[46], $C_6F_{13}COF$极易水解, 生成少1个CF_2单元的全氟羧酸PFHpA($C_6F_{13}COO^-$)(式(3))[47]. 光解生成的PFHpA(C7)经过与PFOA(C8)降解类似的途径生成少1个CF_2单元的PFHxA(C6). 如果降解时间足够长, 短链的全氟羧酸降解中间产物PFHxA(C6), PFPeA(C5), PFBA(C4), PFPrA(C3)和TFA(C2)会依次产生, 并且会经过与PFOA类似的光解, 水解步骤脱去1个CF_2单元[28,48]. 最终, PFOA经过一步脱去1个CF_2单元的方式逐步降解成氟离子和二氧化碳.

$$C_7F_{15}COO^- \xrightarrow{h\nu} C_7F_{15}\cdot + CO_2 + e \quad (1)$$

$$C_7F_{15}OH \rightarrow C_6F_{13}COF + H^+ + F^- \quad (2)$$

$$C_6F_{13}COF \rightarrow C_6F_{13}COO^- + 2H^+ + F^- \quad (3)$$

降解效率与污染物吸收光谱、光的量子效率和光强密切相关. 本研究组正展开的工作表明, 在复合光(200~600 nm)照射下, 提高PFOA溶液的反应温度可以提高光解的量子效率, 85℃光量子效率比常温高约12倍(式(1)); 此外, 反应温度的升高加快了反应(2)和(3), 从而提高了PFOA的降解效率, 60 min内可以降解99%的PFOA(初始浓度30 mg L^{-1}). 由于温度效应循环作用在PFOA的每1次脱去CF_2单元的过程中, 使得PFOA降解为氟离子和二氧化碳的速度也加快, 从而提高了脱氟效率, 即矿化能力, 180 min内脱氟率达到72%.

综上所述, 影响直接光解的主要因素为发射光的波长、光量子效率和发射光强度, 这其中复合光具有更高的降解效率, 也更贴近实际光源情况; 光量子效率可以通过升高反应温度提高; 而光强则需要提高光源的功率, 也需要更多的能耗. 直接光解技术具有清洁、不产生二次污染的优势, 但是其降解效率相对较低, 虽然反应温度升高可以加快PFOA的降解, 但是脱氟效率还需要提高. 其中, C_7F_{15}·自由基到全氟代醇类物质$C_7F_{15}OH$的化学过程还不明确: 虽然Hori等人[21]用$H_2{}^{18}O$同位素示踪, 通过质谱对比分析

了氧气和氩气氛围下PFOA降解中间产物$C_6F_{13}COOH$中氧的来源都来自于$H_2{}^{18}O$, 但是一些观点认为C_7F_{15}·自由基在水中倾向于聚合反应; 也有观点认为C_7F_{15}·自由基直接与水分子反应; 还有一些观点认为C_7F_{15}·自由基与光解产生的氧气或羟基自由基反应生成$C_7F_{15}OH$.

2 氧化降解

PFOA链状分子结构C–F骨架中C–F键(485 kJ mol^{-1})比C–O键(326 kJ mol^{-1})稳定, 因而不能自发的通过氧化或亲核取代断裂C–F键; 其离子端的羧基($–COO^-$)因受到吸电子基团($-CF_2-$)的影响, 电荷密度较低, 也不易被氧化. 尽管PFOA具有较强的抗氧化性, 一些氧化能力强的方法仍然被开发出来, 实现了PFOA的降解.

2.1 氧化剂氧化

2.1.1 过硫酸根($S_2O_8^{2-}$)

水溶液中$S_2O_8^{2-}$可以通过加热的方式产生具有较强的氧化能力的硫酸根自由基(SO_4^{-}·). 即使在较低的反应温度下(20~40 ℃), 过硫酸体系也可以降解PFOA, 升高温度和降低pH可以加快PFOA的降解; 初始pH 2.5, 过硫酸盐(200 mmol L^{-1})在30℃下完全氧化降解PFOA(241.5 μmol L^{-1})需要215 h; 而在40℃下仅需要大约72 h, 其脱氟率可达到67%[22,49]. 在80℃条件下, $S_2O_8^{2-}$在6 h内可以完全降解PFOA, 其脱氟率达到了76%; 但是温度升高到150℃后, 其降解率和脱氟率反倒下降[50]. 过硫酸氧化体系还可以降解微量浓度的PFOA(0.5 μmol L^{-1}), 过量的过硫酸盐, 在水温85℃的反应条件下, 30 h内能去除94%的PFOA, 脱氟率为44%[51].

其反应机理为$S_2O_8^{2-}$在加热条件下产生SO_4^{-}·(式(4)), SO_4^{-}·与PFOA反应生成C_7F_{15}·自由基(式(5)), C_7F_{15}·自由基经由与直接光解类似的过程生成热不稳定全氟代醇类物质$C_7F_{15}OH$, 其后经历式(2)和(3)生成少1个CF_2单元的PFHpA($C_6F_{13}COO^-$). 过高的反应温度, 如150℃, 则使得硫酸根自由基与水分子或过硫酸根反应, 从而消耗了SO_4^{-}·; 另一方面150℃可能使一部分PFOA分布在气相中, 减少了SO_4^{-}·与PFOA的接触, 从而降低了PFOA的降解效率[50].

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{80℃} 2SO_4^{-}\cdot \quad (4)$$

$$C_7F_{15}COO^- + SO_4^{-}\cdot \rightarrow C_7F_{15}\cdot + SO_4^{2-} + CO_2 \quad (5)$$

$S_2O_8^{2-}$降解PFOA的关键因素为反应温度和$S_2O_8^{2-}$的用量, 反应温度过高则过量消耗SO_4^{-}·, 过低影响降解效率; 在此体系中, $S_2O_8^{2-}$的用量越多, 降解效率越高. 该方法可以获得较高的PFOA去除率和脱氟率, 但是需要消耗试剂, 有可能会产生二次污染.

2.1.2 含氧类氧化剂

一些研究考察了传统的高级氧化技术经过工艺改进后对PFOA的降解能力. 高浓度的过氧化氢和三价铁离子、铁螯合物或者矿物引发剂可以启动过氧化氢催化增殖反应(catalyzed H_2O_2 propagation, CHP), 如式(6)~(9)所示, 产生活性氧化物质, 包括羟基自由基(·OH)、过氧化氢阴离子(HO_2^-)和超氧阴离子(O_2^{-}·). 1 mol的H_2O_2和0.5 mmol的三价铁离子, 150 min内可降解89%的PFOA, 其中, 3种氧化物质对PFOA降解的贡献是不同的: 在只有羟基自由基的体系内, 未观察到PFOA降解; 只有O_2^{-}·的体系在150 min内降解68%的PFOA; 只有HO_2^-的体系在150 min内降解80%的PFOA; 虽然在反应溶液中测到了相应化学计量的氟离子, 并由此推断PFOA被矿化成无机的氟离子和碳化合物, 但是却未测到降解的中间产物, 其化学过程有待进一步研究[52].

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot \quad (6)$$

$$H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow H_2O + HO_2\cdot \quad (7)$$

$$HO_2\cdot \rightarrow O_2^{-}\cdot + H^+ \quad (8)$$

$$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^- \quad (9)$$

臭氧具有较强的氧化能力因此被广泛应用于水处理. Lin等人[53]通过调节臭氧投加工艺和pH, 4 h内可去除99%的PFOA. 其工艺流程为在1 L溶液中(pH 4~5)持续通入大剂量O_3(8.7 g h^{-1}), 以保证水体中O_3饱和度(3.5 mg L^{-1}), 15 min后再将pH调至11. 虽然该技术可获得较高的降解效率, 但是羟基自由基的作用与其他文献报道存在争议.

强氧化性氧化剂氧化需要产生大量的活性氧化物质, 这就需要大量的牺牲试剂, 如H_2O_2或O_3; 此外还需要调整投加工艺以达到较高的降解效率. 该方法的优势在于降解效率相对较高, 但是需要大量的牺牲试剂, 还需要调整工艺; 其降解化学过程机理尚不明确.

2.2 光生活性氧化剂

2.2.1 过硫酸根($S_2O_8^{2-}$)

$S_2O_8^{2-}$不是光催化剂, 但是它可以被光解成SO_4^{-}·,

在水体中$SO_4^{-}\cdot$可以作为强氧化剂[54]. $SO_4^{-}\cdot$经常在二氧化钛催化体系内作电子俘获剂来阻碍光生空穴-电子对的复合[55]. 光生$SO_4^{-}\cdot$在4 h内可以完全降解PFOA[27]. 光生$SO_4^{-}\cdot$与同样条件下的直接光解相比, 其降解率可以提高11倍, 其中光生$SO_4^{-}\cdot$降解PFOA所占比例较大, 而直接光解所占比例较小[28]. 但是, $S_2O_8^{2-}$用量存在一个饱和量, 继续增加用量并不能促进PFOA降解. 其主要反应过程为$S_2O_8^{2-}$在紫外光下生成2个$SO_4^{-}\cdot$(式(10)), 硫酸根自由基($SO_4^{-}\cdot$)夺取PFOA的1个电子, 脱羧生成生成$C_7F_{15}\cdot$自由基(式(5)), $C_7F_{15}\cdot$自由基经由与直接光解类似的过程生成热不稳定全氟代醇类物质$C_7F_{15}OH$, 其后经历式(2)和(3)生成少1个CF_2单元的PFHpA($C_6F_{13}COO^{-}$).

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{h\nu} 2SO_4^{-}\cdot \quad (10)$$

光生$SO_4^{-}\cdot$自由基除了受$S_2O_8^{2-}$用量的影响外, 还受光照的影响, 主要表现为$S_2O_8^{2-}$用量存在一个饱和量, 这可能是因为高浓度的$S_2O_8^{2-}$会阻碍光的穿透度, 或者一定的光照条件只能够产生一定量的$SO_4^{-}\cdot$自由基. 该方法不仅需要牺牲试剂, 还需要光照条件.

2.2.2 铁离子

铁是地球上储量最丰富的过渡金属之一, 获得成本低. 铁离子与羧酸的配合物具有明显的光化学活性[56]. Hori等人[57]设计了Fe^{3+}/Fe^{2+}的光催化体系用于降解一些短链全氟羧酸(PFCAs, C3~C5). Wang等人[30]证实该体系可以有效地降解PFOA. 该体系中, Fe^{3+}与PFOA的配合物在紫外光照下生成$C_7F_{15}COO\cdot$自由基(式(11)), 该自由基经过脱羧过程形成$C_7F_{15}\cdot$自由基(式(12)), $C_7F_{15}\cdot$自由基经由与直接光解类似的过程生成热不稳定全氟代醇类物质$C_7F_{15}OH$, 其后经历式(2)和(3)生成少1个CF_2单元的PFHpA($C_6F_{13}COO^{-}$).

$$\left[C_7F_{15}COO\text{-}Fe\right]^{2+} \xrightarrow{h\nu} C_7F_{15}COO\cdot + Fe^{3+} \quad (11)$$

$$C_7F_{15}COO\cdot \rightarrow C_7F_{15}\cdot + CO_2 \quad (12)$$

在酸性条件下, Fe^{2+}可以与氧或者羟基自由基反应生成Fe^{3+}(式(13)和(14)). 当增加铁离子的用量到80 μmol, PFOA在240 min内的降解率和脱氟率可以分别达到80%和48%[58]. UV-Fenton反应使得PFOA在240 min内的降解率达到88%, 但是其脱氟率仅为36%; 在300 min时其降解率可达95%, 脱氟率也达到了53%[59]. PFOA经历一个双态降解过程, 一方面是H_2O_2生成的羟基自由基促进了PFOA的脱羧反应(式(15)); 另一方面主要是Fe^{3+}与PFOA络合, 经历了式(11)和(12)所示的降解过程, 从而提高其脱氟率. 其中羟基自由基的作用存在争议[58].

$$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + O_2^{-}\cdot \quad (13)$$

$$Fe^{2+} + \cdot OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \quad (14)$$

$$C_7F_{15}COO^{-} + \cdot OH \rightarrow C_7F_{15}COO\cdot + OH^{-} \quad (15)$$

该方法主要受限于所需Fe的用量和光照条件, 但是目前并没有相关的研究报道. 值得注意的是, 在有H_2O_2和Fe的UV-Fenton反应体系中, 存在着二者的协同作用, 因为二者单独存在的体系并不能获得这样的降解效率脱氟率; 但是其不仅需要牺牲试剂, 还需要光照条件, 其中一些反应体系的化学过程仍存在争议.

2.3 光催化剂氧化

2.3.1 二氧化钛

作为一种半导体催化材料, 二氧化钛具有良好的近紫外吸收、化学和光学稳定性好、绿色无毒, 而且具有较高的光催化活性. 近年来在降解有机污染物方面得到了广泛的应用[60]. 二氧化钛能够降解大部分有机污染物, 主要是因为其在紫外光照射下较易产生强氧化性的羟基自由基[61]. 虽然很多卤化物可以被二氧化钛光催化降解, 但是二氧化钛却不能降解三氟乙酸[62]. 但是, Dillert等人[62]发现在强酸性的反应条件下, 二氧化钛可以通过光生空穴直接氧化降解PFOA. 其反应机理过程为: 光生电子空穴夺取PFOA中的1个电子, 生成$C_7F_{15}COO\cdot$自由基(式(16)), 该自由基经过脱羧过程形成$C_7F_{15}\cdot$自由基(式(12)), $C_7F_{15}\cdot$自由基经由与直接光解类似的过程生成$C_7F_{15}OH$, 其后经历式(2)和(3)生成少1个CF_2单元的PFHpA($C_6F_{13}COO^{-}$). 在二氧化钛在酸性反应溶液中, 不断充入氧气可以生成超氧阴离子(O_2^{-}), O_2^{-}与$C_7F_{15}\cdot$自由基反应, 生成少1个CF_2单元的PFHpA($C_6F_{13}COO^{-}$)(式(17)), 在超声辅助下, 该方法在480 min内可以降解64%的PFOA, 其中超声加快了反应物质的传质过程[39].

$$C_7F_{15}COO^{-} + h^{+} \rightarrow C_7F_{15}COO\cdot \quad (16)$$

$$C_7F_{15}\cdot + O_2^{-} + H^{+} + 2e^{-} \rightarrow C_6F_{13}COOH + 2F^{-} \quad (17)$$

一些研究探索了二氧化钛改性后的催化性能. 相对于未改性的二氧化钛, 铁镍掺杂改性的二氧化钛比表面积大、晶体粒径小、紫外可见光谱的吸收增

强, 其中铁元素起到了降低能带间距的作用, 而镍作为电子陷阱可以阻碍电子-空穴对的复合[63]. 钛纳米管结构增大了比表面积, 增强了对PFOA的吸附能力[64]. 碳纳米管与二氧化钛复合, 不仅增强了对PFOA吸附, 还可阻碍电子-空穴对的复合[26]. 这些催化材料改性了二氧化钛的表面结构, 增强了对PFOA吸附, 提高了光生空穴直接降解PFOA的概率, 一定程度上提高了降解效率. 但是, 二氧化钛类材料在水溶液中倾向于生成羟基自由基特性并未改变, 而羟基自由基并不能有效降解PFOA[52].

在真空紫外光下, 二氧化钛酸性溶液(pH<4), 360 min内可以降解98%的PFOA, 脱氟率可达52%[65]. 其中, 酸性条件有利于二氧化钛的光生空穴直接夺取PFOA的1个电子生成$C_7F_{15}COO\cdot$自由基(式(16)); 而真空紫外光则可产生超氧阴离子(O_2^-), O_2^-与$C_7F_{15}\cdot$自由基反应, 生成少1个CF_2单元的PFHpA($C_6F_{13}COO^-$)(式(17)). 在二氧化钛光降解体系中加入草酸试剂, 可以提高PFOA降解效率[66]. 其中, 二氧化钛光解草酸生成$CO_2^-\cdot$自由基(式(18)), 而$CO_2^-\cdot$自由基可以直接氧化PFOA, 生成$C_7F_{15}\cdot$自由基(式(19)), $C_7F_{15}\cdot$自由基经由与直接光解类似的过程生成$C_7F_{15}OH$, 其后经历式(2)和(3)生成少1个CF_2单元的PFHpA($C_6F_{13}COO^-$).

$$C_2O_4^{2-}\cdot+h^+\rightarrow CO_2^-\cdot+CO_2 \quad (18)$$

$$C_7F_{15}COO^-+CO_2^-\cdot+H^+\rightarrow C_7F_{15}\cdot+HCOOH+CO_2 \quad (19)$$

Gatto等人[67]在用二氧化钛粉末(P25, Evonik®)降解PFOA的过程中发现, 在反应后期, 离子色谱所测得氟离子的浓度基本保持不变. 通过对比分析中间产物的综合变化趋势, 推断出二氧化钛降解PFOA除了如前所述的途径外, 还存在一种β裂解(图2(i)). β裂解在反应前期是PFOA降解的主要反应途径, 随着氟离子的增加, 二氧化钛表面状态被氟离子改变, β裂解反应对PFOA降解的贡献逐渐下降.

二氧化钛光催化剂具有成本低的优势, 要获得较高的降解效率需要酸性条件, 或者添加牺牲试剂; 二氧化钛光催化体系倾向于优先产生羟基自由基, 而羟基自由基并不能有效降解. 降解产生的氟离子会改变二氧化钛催化剂的表面状态, 从而影响PFOA的化学降解过程. 二氧化钛光催化降解PFOA的化学过程情况比较复杂, 应采用先进的技术手段对其降解化学过程进行探究.

2.3.2 氧化铟

相比二氧化钛, 一些半导体催化材料在持久性有机污染物降解方面展现出来较强的光催化活性[68~70], 其中氧化铟表现优异, 常用来改善其他半导体催化材料的光催化效率[71,72]. 在PFOA降解方面, 氧化铟展现出了优异的紫外光催化活性[24]. 氧化铟粉末对PFOA具有较高的吸附容量, 且与PFOA紧紧的以双齿和桥接的方式结合在一起(图3), 这有利于光生空穴直接氧化降解PFOA, 该材料的降解速率常

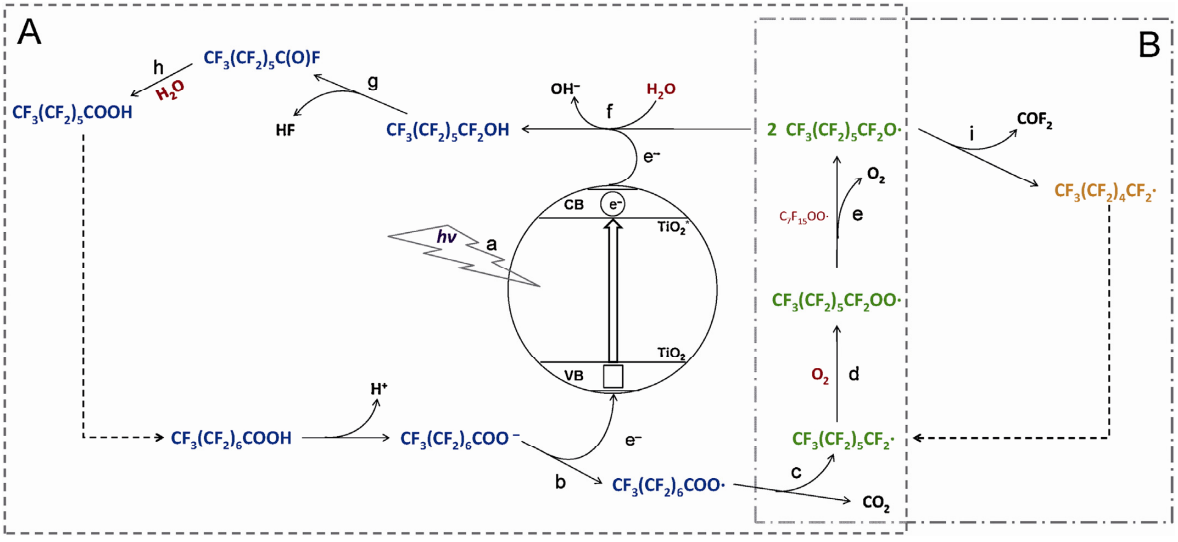


图 2 (网络版彩色)二氧化钛降解 PFOA 的 2 个途径[67]

Figure 2 (Color online) Reaction mechanism of PFOA degradation in the presence of TiO_2 photocatalyst, comprehensive of both photo-redox (A) and β-scission (B) pathways

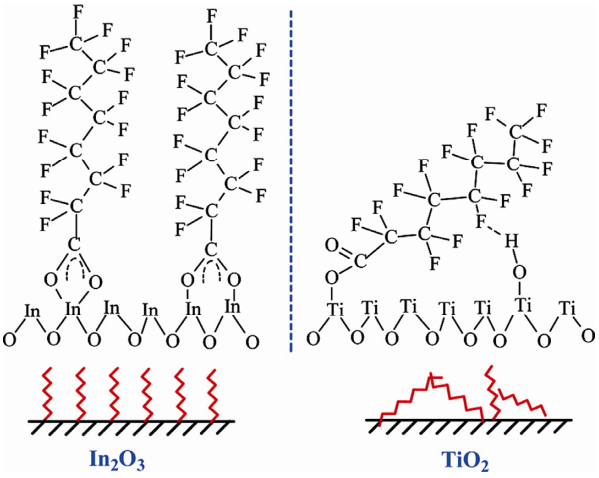


图 3 (网络版彩色)PFOA 在氧化铟和二氧化钛材料的上吸附构型[25]
Figure 3 (Color online) Schematic diagram of PFOA configurations adsorbed on In_2O_3 and TiO_2[25]

数约是二氧化钛的8.4倍. 其降解机理与二氧化钛类似: 光生空穴夺取PFOA的1个电子(式(16)), 生成$C_7F_{15}COO\cdot$自由基, 该自由基经过脱羧过程形成$C_7F_{15}\cdot$(式(12)), $C_7F_{15}\cdot$自由基生成热不稳定$C_7F_{15}OH$, 其后经历式(2)和(3)生成少1个CF_2单元的PFHpA($C_6F_{13}COO^-$). 虽然PFOA在240 min的降解率可以达到83%, 但是其脱氟率相对来说比较低. 氟离子等反应产物对氧化铟纳米材料的表面活性催化位点的影响需要进一步探索[67].

纳米孔结构的半导体催化材料减少了体相内光生空穴-电子对的再复合, 促进了表面空穴-电子对的分离, 加快了电荷载体的传导, 提高了电荷载体的捕捉[73]. 氧化铟多孔纳米球具有较大的比表面积, 提高了光生空穴直接氧化PFOA的概率, 大大提高了降解效率, 30 min内可以全部降解PFOA, 但是脱氟率需要180 min才达到71%[25]. 氧化铟纳米晶、纳米盘和纳米微球具有不同的比表面积和反应活性位点, 在PFOA降解方面具有不同的表现, 其中氧化铟纳米微球具有最好的光催化反应活性. 氧化铟纳米微球不仅具有较大的比表面积, 在其表面还有很多氧空穴缺陷, 这有利于PFOA末端羧基的氧原子进入氧空穴位点, 方便了光生空穴直接夺取PFOA的电子, 从而更进一步提高了PFOA的光降解效率, 实现了20 min内PFOA的全部降解[74].

氧化铟纳米材料在降解PFOA方面具有优异的表现, 其纳米结构和表面氧空穴位点是提高光降解效率的关键, 比表面积越大, 表面氧空穴位点越多, 降解效率越高; 作为一种高效降解PFOA的材料, 氧化铟纳米材料, 具有广阔的应用前景, 但是其光化学稳定性、再生能力和矿化能力需要进一步研究. 降解产物是否会影响氧化铟纳米材料的表面结构也需要探索.

2.3.3 磷钨杂多酸

磷钨杂多酸具有多电子的氧化还原能力, 在酸性条件下较为稳定, 在紫外可见光照射下可以有效的降解三氟乙酸(TFA)和五氟丙酸(PFPrA)[75,76]. 磷钨杂多酸降解PFOA的主要反应途径为[21]: 处于基态的$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$在紫外光的照射下, 生成具有配体金属电荷转移特性的激发态$[PW_{12}O_{40}]^{3-}\cdot$(式(20)); 激发态$[PW_{12}O_{40}]^{3-*}$夺取PFOA的1个电子, 生成$C_7F_{15}COO\cdot$自由基(式(21)); 还原配合物$[PW_{12}O_{40}]^{4-}$被水溶液中的氧气氧化成$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$(式(21)), 而$C_7F_{15}COO\cdot$经过1个脱羧反应生成$C_7F_{15}\cdot$自由基(式(22))[77]; $C_7F_{15}\cdot$自由基经由与直接光解类似的过程生成$C_7F_{15}OH$, 其后经历式(2)和(3)生成少1个CF_2单元的PFHpA-($C_6F_{13}COO^-$).

$$[PW_{12}O_{40}]^{3-} \xrightarrow{h\nu} [PW_{12}O_{40}]^{3-}\cdot \quad (20)$$

$$C_7F_{15}COO^- + [PW_{12}O_{40}]^{3-}\cdot \rightarrow C_7F_{15}COO\cdot + [PW_{12}O_{40}]^{4-} \quad (21)$$

$$[PW_{12}O_{40}]^{4-} + O_2 \rightarrow [PW_{12}O_{40}]^{3-} + O_2^- \quad (22)$$

磷钨杂多酸在254 nm下具有强烈的吸收, 比PFOA的吸收强了10000倍, 因此光化学反应过程中氙汞灯的发射大部分被杂多酸吸收. 这使得与同样辐射条件下的直接光解相比, PFOA的降解效率得到了极大的提高, 24 h内基本完全降解, 脱氟率也提高了4.8倍, 但是磷钨杂多酸要求极端酸性的反应条件(pH约为0.8), 而且其需要不断向水体中补充氧以恢复催化活性[21].

2.4 电化学氧化

2.4.1 硼掺杂钻石电极

硼掺杂钻石电极(boron-doped diamond electrodes, BDD电极)广泛应用于有机污染物的电解, 也被用于降解持久性有机污染物PFOS[78]. BDD电极对PFOA的降解机理为: 电极夺取PFOA的1个电子生成$C_7F_{15}COO\cdot$自由基, 而$C_7F_{15}COO\cdot$经过1个脱羧反应生成$C_7F_{15}\cdot$自由基, $C_7F_{15}\cdot$自由基经由与直接光解类似的过程生成热不稳定全氟代醇类物质$C_7F_{15}OH$, 其后经历式

(2)和(3)生成少1个CF_2单元的PFHpA($C_6F_{13}COO^-$)[79]. BDD电极对不同PFCAs(C7~C2)的降解研究发现: PFCAs(C7~C2)链长的增加增强了其疏水性, 促进了其在电极表面的分配, 从而提高了PFCAs的降解速率[80]. BDD电极氧化能力强, 具有较好的稳定性. 相关的研究加深了对PFOA的电化学降解的机理认识.

2.4.2 钛基锡锑系(Ti/SnO_2-Sb)电极

在诸多Ti/RuO_2, Ti/IrO_2, Ti/SnO_2 和Ti/PbO_2形稳电极中, Ti/SnO_2-Sb析氧电位较高、矿化能力强、化学性质稳定和价格便宜. 金属Bi掺杂制备的Ti/SnO_2-Sb-Bi电极保持了较高的氧化能力, 也具备了较好的稳定性, 该电极在120 min内可以完全降解PFOA(初始浓度50 mg L^{-1})[31]; PbO_2掺杂制备的Ti/SnO_2-Sb/PbO_2电极在90 min内可获得92%的降解率和77%的脱氟率(初始浓度100 mg L^{-1})[81]; Ce掺杂的多孔PbO_2纳米晶修饰的Ti/SnO_2-Sb电极, 90 min内可以获得97%的降解率和82%的脱氟率(初始浓度100 mg L^{-1})[32].

钛基锡锑系电极降解PFOA的机理为: PFOA被阳极夺取1个电子, 生成$C_7F_{15}COO\cdot$自由基, 随后发生Kolbe脱羧反应生成$C_7F_{15}\cdot$自由基(式(23)和(24)); Zhuo等人[31]采用$H_2{}^{18}O$示踪, 利用质谱分析了$C_7F_{15}\cdot$自由基到$C_7F_{15}OH$的过程: 一种途径是$C_7F_{15}\cdot$与电解$H_2{}^{18}O$产生的羟基自由基$\cdot{}^{18}OH$生成$C_7F_{15}{}^{18}OH$(式(25)); 另一种途径是$C_7F_{15}\cdot$与电解$H_2{}^{18}O$产生的$^{18}O_2$反应生成$C_7F_{15}{}^{18}O_2\cdot$(式(26)), $C_7F_{15}{}^{18}O_2\cdot$与其他类似的自由基反应生成$C_7F_{15}{}^{18}O\cdot$(式(27)), $C_7F_{15}{}^{18}O\cdot$脱去$C^{18}OF_2$生成$C_6F_{13}\cdot$(式(28)), $C^{18}OF_2$与$H_2{}^{18}O$反应生成$C^{18}O_2$和HF(式(29)), $C_6F_{13}\cdot$自由基经历类似的降解过程生成$C_6F_{13}OH$或$C_5F_{11}\cdot$; Niu等人[82]用密度泛函理论(DFT)计算并实验验证了还有可能存在$C_7F_{15}\cdot$与H_2O的反应途径(图4); $C_7F_{15}OH$经历式(2)和(3)生成少1个CF_2单元的PFHpA($C_6F_{13}COO^-$).

$$C_7F_{15}C^{16}O^{16}O^- + M \rightarrow C_7F_{15}C^{16}O^{16}O\cdot + M \quad (23)$$

$$C_7F_{15}C^{16}O^{16}O\cdot \rightarrow C_7F_{15}\cdot + C^{16}O_2 \quad (24)$$

$$C_7F_{15}\cdot + H^{18}O\cdot \rightarrow C_7F_{15}{}^{18}OH \quad (25)$$

$$C_7F_{15}\cdot + {}^{18}O_2 \rightarrow C_7F_{15}{}^{18}O^{18}O\cdot \quad (26)$$

$$C_7F_{15}{}^{18}O^{18}O\cdot + RF^{18}O^{18}O\cdot \rightarrow C_7F_{15}{}^{18}O\cdot + RF^{18}O\cdot + {}^{18}O_2 \quad (27)$$

$$C_7F_{15}{}^{18}O\cdot \rightarrow C_6F_{13}\cdot + CF_2{}^{18}O \quad (28)$$

$$H^{18}O_2 + CF_2{}^{18}O \rightarrow C^{18}O_2 + 2HF \quad (29)$$

电化学降解PFOA的决定性因素在于电极的析氧电位是否足够降解PFOA, 此外, 电极的稳定性和表面结构组成、电化学参数如电流密度和电极间距、PFOA的初始浓度和pH均不同程度上影响降解效率. Ti/SnO_2-Sb改性电极在高效降解和矿化PFOA方面表现突出, 其化学过程机理比较明确. 未来应探索实际应用过程中的潜在影响因素, 如共存物质等.

3 光化学还原降解

全氟化合物还可以通过还原脱氟的方式降解. 一些试剂或光催化剂在紫外光照的条件下可以生成水合电子, 水合电子具有高反应活性和强还原性, 可以有效地降解水体中的全氟芳香族有机物[83].

3.1 试剂类

光照高碘酸钠($NaIO_4$)、铁氰化钾($K_4Fe(CN)_6$)或碘化钾(KI)可以生成水合电子(e_{aq}, $E_{aq/e0}$=−2.9 V). 污染物的分子结构影响水合电子的降解效率[29,33,35,84], 水合电子与PFOA(C7, $C_7F_{15}COO^-$), PFBA(C4, $C_3F_7COO^-$)和TFA(2C, CF_3COO^-)的反应速率常数随着链长的降低从1.7×10^7减少到1.9×10^6 mol^{-1} s^{-1}. 这是因为水合电子与全氟羧酸的反应类似于亲核取代, 而在全氟

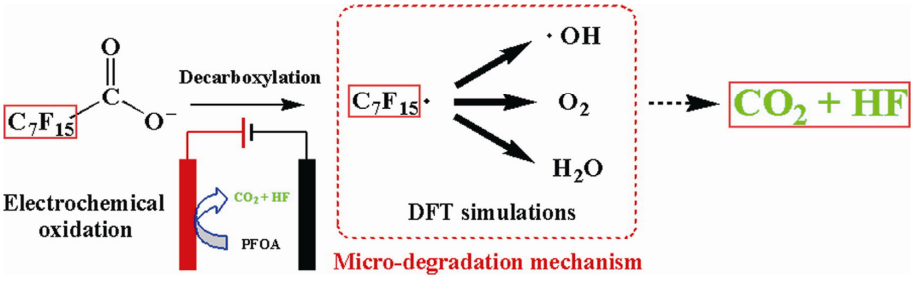


图 4 (网络版彩色)PFOA 的电化学降解途径[82]

Figure 4 (Color online) The proposed possible reaction pathways of $C_7F_{15}COO^-$ in electrochemical degradation process

羧酸的分子结构中，氟原子是亲核取代的反应中心，长链的全氟羧酸具有较多的氟原子反应位点，因此反应速率常数较大. 同CCl_3COO^-相比，CF_3COO^-的速率常数要低3个数量级，这是因为C–F键能也是决定水合电子与全氟羧酸反应的主要参数，氟原子电负性较大，吸电子能力强. 另外，链长对不同全氟化合物光化学还原降解的影响不同，全氟磺酸的降解速率和脱氟率随着链长的增加而加快的趋势更为明显，而全氟羧酸的链长对降解速率和脱氟率影响相对较小.

试剂类光生水合电子降解PFOA的机理过程为：在PFOA的分子结构中，氟原子具有最大的电子亲和力(3.40 eV)，同时由于PFOA末端羧基的诱导作用，使得α位置的C–F键更容易被亲核试剂攻击，脱去2个F原子形成$C_7F_{13}H_2COOH$(式(30)~(33))，$C_7F_{13}H_2COOH$经一系列反应生成$C_6F_{13}COOH$(式(34)和(35))．在该体系中还存在直接光解的途径，其整个反应过程如图5所示．值得注意的是，在高碘酸盐与185 nm的辐照体系中，产生的水合电子并未起到降解PFOA的作用，而是被IO_4^-清除[29].

$$C_7F_{15}COOH + e_{aq}^- \rightarrow \cdot C_7F_{14}COOH + F^- \quad (30)$$

$$H_2O + \cdot C_7F_{14}COOH \rightarrow C_7F_{14}HCOOH + \cdot OH \quad (31)$$

$$C_7F_{14}HCOOH + e_{aq}^- \rightarrow \cdot C_7F_{13}HCOOH + F^- \quad (32)$$

$$\cdot C_7F_{13}HCOOH + H_2O \rightarrow C_7F_{13}H_2COOH + \cdot OH \quad (33)$$

$$C_7F_{13}H_2COOH \rightarrow C_6F_{13}\cdot + \cdot COOH + \cdot CH_2 \quad (34)$$

$$C_6F_{13}\cdot + \cdot COOH \rightarrow C_6F_{13}COOH \quad (35)$$

3.2 催化剂

相对于二氧化钛(TiO_2，3.2 eV)而言，氧化镓(β-Ga_2O_3)具有较宽的禁带(4.8 eV)，而且其相对于真空能级的导带位置(E_{CB}=−2.95 eV)比二氧化钛(E_{CB}=−4.21 eV)高．因此β-Ga_2O_3光生电子具有更强的还原性．β-Ga_2O_3在180 min内可以获得39%的降解率和13%的脱氟率[34,85]．其反应机理为，吸附在氧化铟材料表面的PFOA分子与水合电子反应生成$C_7F_{15}COO^{2-}\cdot$(式(36))，$C_7F_{15}COO^{2-}\cdot$与H^+反应生成$C_7F_{15}CO\cdot$(式(37))，$C_7F_{15}CO\cdot$脱去CO生成$C_7F_{15}\cdot$自由基(式(38))，$C_7F_{15}\cdot$自由基经由与直接光解类似的过程生成热不稳定全氟代醇类物质$C_7F_{15}OH$，其后经历式(2)和(3)生成少1个CF_2单元的PFHpA($C_6F_{13}COO^-$).

$$C_7F_{15}COO^- + e_{aq}^- \rightarrow C_7F_{15}COO^{2-}\cdot \quad (36)$$

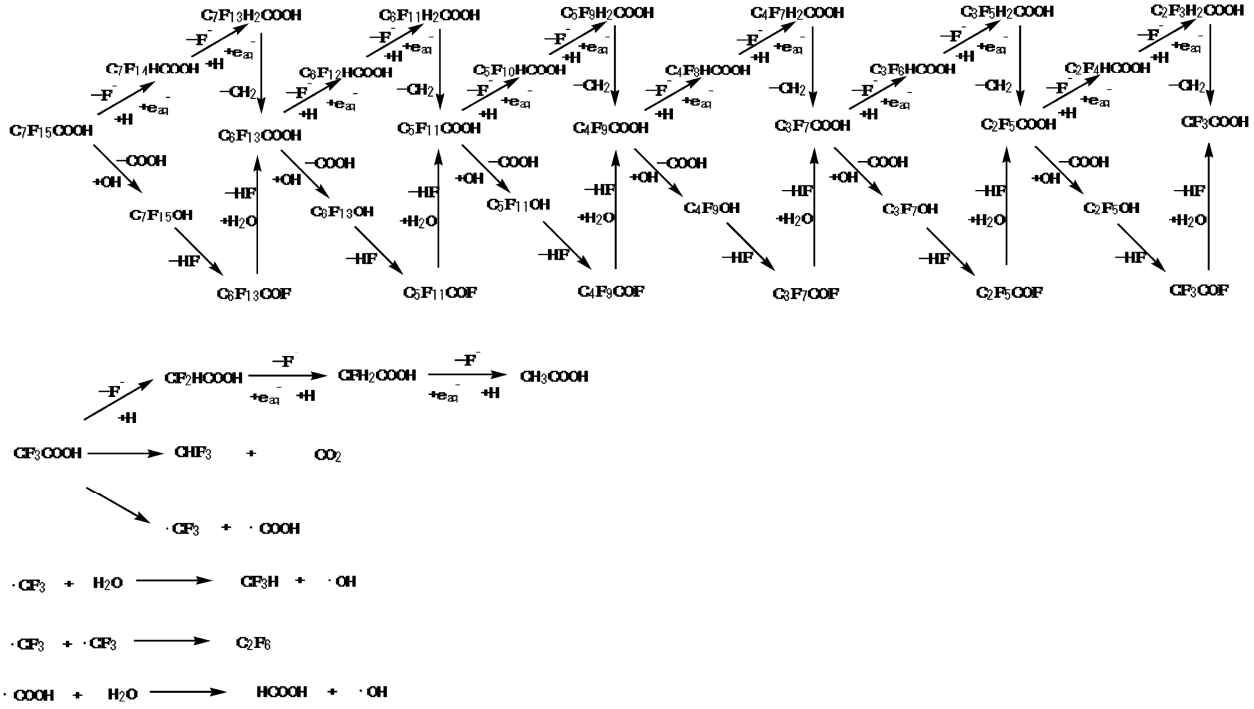


图 5 光还原降解 PFOA 中可能的脱氟过程[35]

Figure 5 Possible photo-induced reductive defluorination pathways of PFOA[35]

$$C_7F_{15}COO^{2-}\cdot + H^+ \rightarrow C_7F_{15}CO\cdot + HO^- \quad (37)$$

$$C_7F_{15}CO\cdot \rightarrow C_7F_{15}\cdot + CO \quad (38)$$

还原降解PFOA的关键因素是水合电子的浓度, 水合电子的产生受光照和试剂浓度的影响. 目前还原降解PFOA的研究相对较少, 其降解化学过程存在争议.

4 热降解

4.1 一般热解

PFOA的热解是在高温缺氧条件下的降解, 焚烧是有机物在有氧条件下降解为二氧化碳和HF[36]. 固态或气态PFOA在高温条件下的热解产物与成盐离子有关, 对于H^+和NH_4^+基本生成1H-全氟烷烃(式(39)), 而对于Na^+, K^+和Ca^{2+}, 产物分别为全氟烯烃、酰基氟和酸酐(式(40)). 随着反应的进行, 上述过程产生的1*H*-全氟烷烃或全氟烯烃将进一步热解并最终生成C_2F_6和C_2F_4. 在有水和/或氧存在的条件下, 反应的最终产物主要是CO, CO_2和HF[86]. 常规高温热解装置由于设备成本高、加热能耗大, 适用于规模化处理, 不适用于去除水体中的PFOA.

$$C_7F_{15}COO^-NH_4^+(\text{sorg}) \rightarrow C_7F_{15}H(g) + CO_2(g) + NH_3(g) \quad (39)$$

$$C_7F_{15}COO^-K^+(\text{sorg}) \rightarrow C_5F_{11}CF_2{=}CF_2 + CO_2(g) + KF(g) \quad (40)$$

4.2 超声热解

高功率的超声作用于液体可以产生声空化现象, 例如气泡的形成, 生长和破裂, 同时伴随着局部的高温高压和活性自由基的形成[87,88]. 一般有机物是通过空化气泡热解水产生的羟基自由基来降解, 而挥发性和疏水有机物可以直接通过空化气泡热解. 因此, 空化气泡界面提供的高温和高浓度的活性自由基愈发受到关注, 尤其是在降解持久性有机污染物方面[89]. Vectis等人[37]研究了超声空化气泡对POFA和PFOS的降解机制: 首先PFOA和PFOS吸附在气泡-水的界面; 气泡-水界面热解断开末端的C–C和C–S键; SO_3和CO_2分布在水相中, 并转化为无机物; 氟中间产物进入气泡内部, 并裂解掉含1个碳的氟化物自由基(图6); 所生成的氟中间产物在1 ns内热解成含1个碳的氟化物自由基(图7); 这些自由基继续转化为CO, CO_2和HF(图8).

水体中的离子类型和溶解物质影响PFOA的超声降解. 其中挥发性有机物(VOCs)会影响水体中PFOA的超声热解, 而溶解性有机物(DOM)基本对其降解

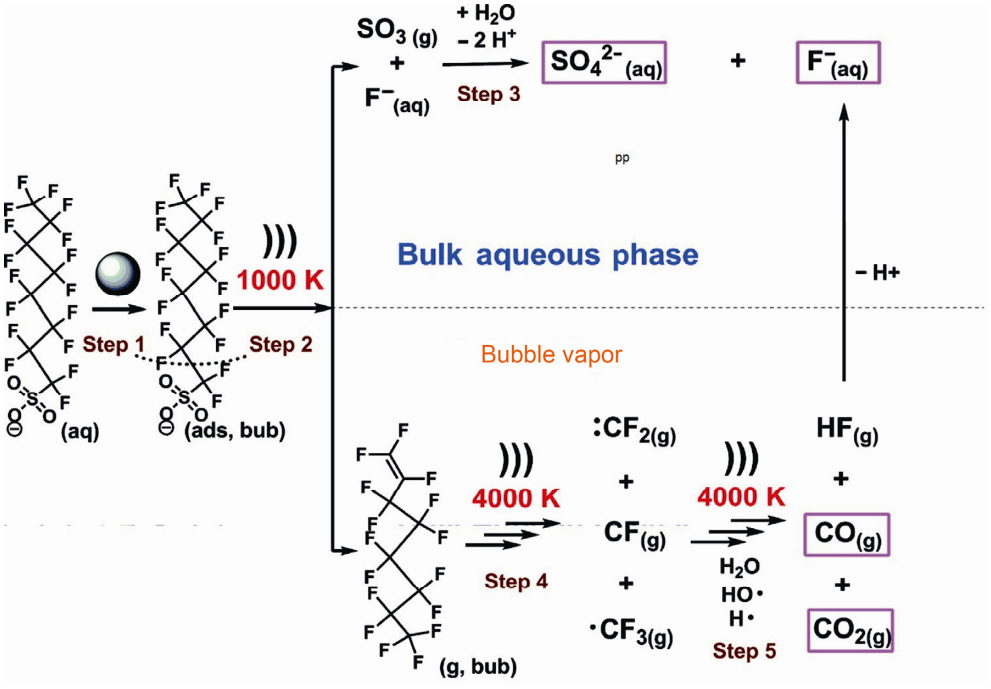


图 6 (网络版彩色)超声降解 PFOA 和 PFOS 的机理[37]

Figure 6 (Color online) Representative scheme of the sonochemical degradation of PFOS and transformation into its inorganic constituents

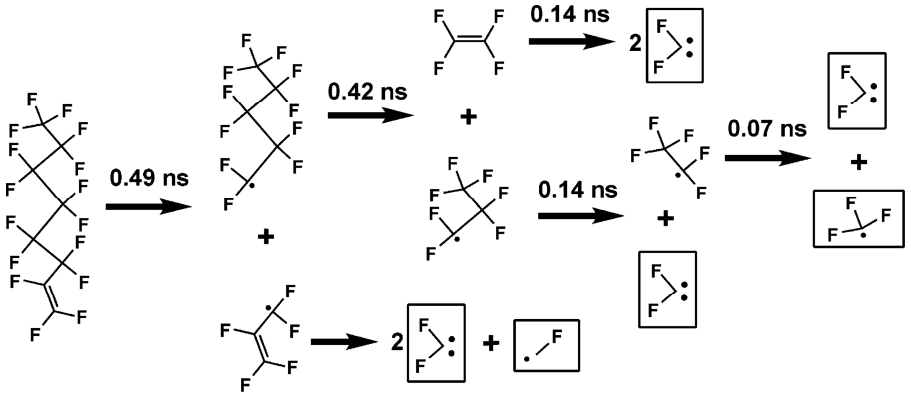


图 7 氟中间产物的降解机理[37]

Figure 7 Representative scheme of a fluoro-intermediate unimolecular decomposition mechanism yielding C_1 fluoro-radicals

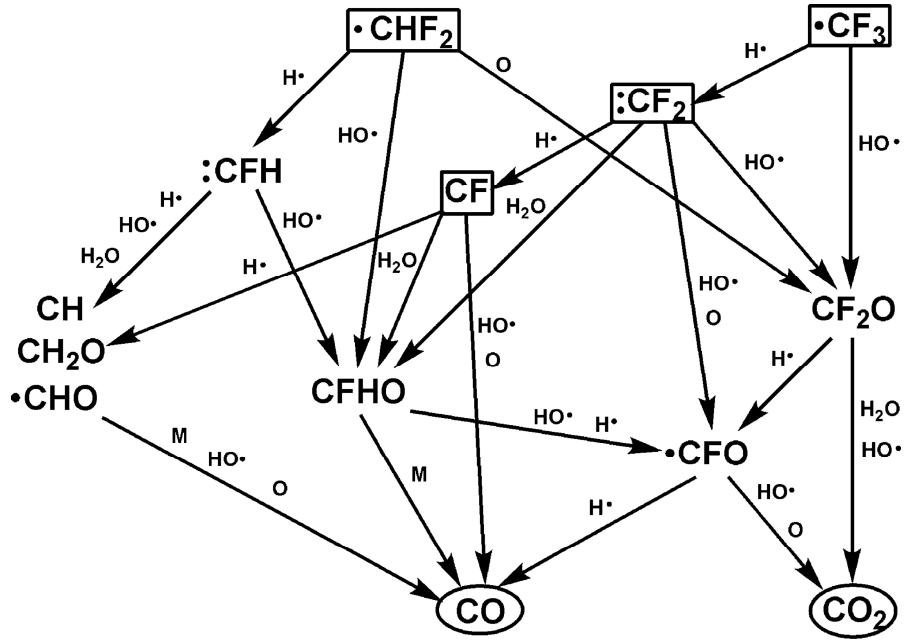


图 8 含 1 个碳的氟化物自由基降解成无机物的所有途径[37]

Figure 8 Detailed representation of possible C_1 fluoro-radical transformation pathways that may occur in the transiently cavitating bubble vapor

基本不产生影响[38]. 这是因为VOCs更容易分布在空化界面和气泡内, 从而抑制了PFOA的降解反应. 表面活性剂对PFOA降解影响较小, 这是因为PFOA可以优先分配到空化气泡表面[90]. 当水体中无机阴离子在1~10 mmol L^{-1}时, PFOA的超声降解速率常数呈现出$k(ClO_4^-)>k(NO_3^-)\sim k(Cl^-)\geqslant k$(Milli-Q water)$>k(HCO_3^-)\sim k(SO_4^{2-})>k(HCO_3^-)\sim k(SO_4^{2-})$的规律, 这主要归因于不同阴离子导致不同的霍夫迈斯特效应, 影响了PFOA在空化气泡表面的分配和向气泡内的迁移; 而常见的阳离子, 如H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}和NH_4^+在5 mmol L^{-1}基本不影响水体中PFOA的降解[40].

超声热解PFOA的主要影响因素是超声设备的功率. 超声热解简洁方便, 降解效率和脱氟效率都比较高. 其中一些研究已经开始考察实际应用过程中干扰因素的影响.

5 联合技术

为了提高PFOA的降解效率, 一些研究考察了多种技术的协同作用, 或者一些物理作用的促进效应.

5.1 微波加热辅助氧化降解

微波能量不足以打断化学键引发化学反应, 但

是微波可以使水等极性溶剂分子高频振动而发热, 也可以通过偏振、介电效应和核自旋等来影响反应进程, 因此常被用来辅助有机合成[91,92]. 近年来, 微波辅助其他氧化试剂, 光催化剂处理有机污染物的研究逐渐受到关注[93]. Lee等人[41]使用微波加热, 考察了$S_2O_8^{2-}$在不同温度60, 90和130℃降解PFOA的情况. 虽然$S_2O_8^{2-}$在27℃下生成的SO_4^{-}·也可以降解PFOA, 但是随着温度的升高, $S_2O_8^{2-}$生成SO_4^{-}·的速率加快, 从而提高了PFOA的降解效率. 过高的温度(130℃), 使得SO_4^{-}·之间或者与$S_2O_8^{2-}$发生反应(式(41)和(42)), 降低了SO_4^{-}·的浓度, 从而影响了降解效率. 在上述反应体系中加入零价铁(zero-valent iron, ZVI), 可以减少反应时间, 这是因为零价铁的加入不仅可以降解PFOA, 也可以降低$S_2O_8^{2-}$形成SO_4^{-}·的活化能, 从而在较低的温度下就可以生成高浓度的SO_4^{-}·, 提高PFOA的降解效率[94]. 在微波辅助$S_2O_8^{2-}$氧化体系中, pH也起着重要作用, pH(2.5)越低, PFOA的降解效率越高, 而在碱性条件下基本没有降解[22].

$$SO_4^{-}\cdot + SO_4^{-}\cdot \rightarrow S_2O_8^{2-} \quad (41)$$

$$SO_4^{-}\cdot + S_2O_8^{2-} \rightarrow S_2O_8^{-}\cdot + SO_4^{2-} \quad (42)$$

5.2 热液增强电氧化降解

Xiao等人[95]考察了BDD膜电极在20, 40, 80, 100和120℃的反应溶液中对PFOA的降解情况. 相比与常温下电氧化降解, 热液增强电氧化(HTEO)降解PFOA的效率提高了1.1倍. 在热液条件下, 电极的电导率和离子迁移速率分别提高了约540%和60%, 羟基自由基产生的浓度提高2倍, 这是导致PFOA降解效率提高的内在因素. 密度泛函理论计算表明, PFOA分子结构中的非末端的C–C键在热液中更容易被破坏. 在热液条件下, 其机理如图9所示, $C_7F_{15}COOH$在羟基的攻击下生成$C_5F_{11}COOH$和HOOCCOOH, $C_5F_{11}COOH$逐步脱去1个CF_2单元生成C_4F_9COOH, C_3F_7COOH, C_2F_5COOH, CF_3COOH和一些二元羧酸(草酸和不明的其他酸).

5.3 其他

光催化的效率在超声辅助的条件下会有所提升, 这是因为超声加快了反应物和产物在相之间的传递过程, 同时也分散了光催化剂, 增加了光催化的表面积. 在超声辅助条件下, 溶胶凝胶二氧化钛对PFOA的降解速率常数从0.0342 h^{-1}增加到0.0866 h^{-1}, 其中传质过程的增强和光催化剂的分散是提高光催化效率的主要因素[39].

在光催化和电降解的混合反应体系中, PFOA的降解速率常数比仅有电降解体系和仅有光催化降解体系的常数总和还要高[43]. 这是因为二者协同作用的体系中, 所生成的自由基可以促进光降解或电化学降解的某些步骤, 其降解途径如图10所示.

目前, 联合技术应用于PFOA的降解还处于探索阶段. 未来应尝试有前景的PFOA降解技术, 如氧化铟纳米材料光催化、钛基锡锑系(Ti/SnO_2-Sb)改性电

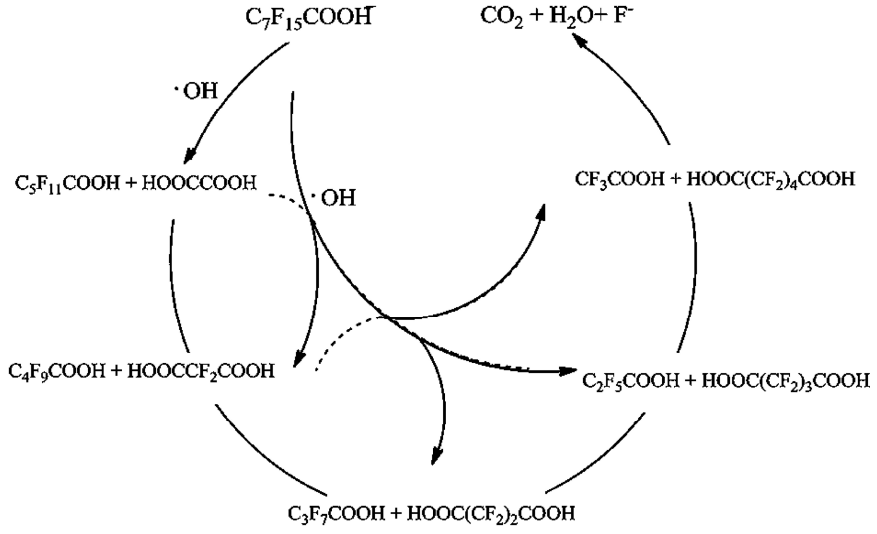


图 9 热液条件下电氧化降解 PFOA 的机理[95]

Figure 9 Mechanism of PFOA degradation in the HTEO process

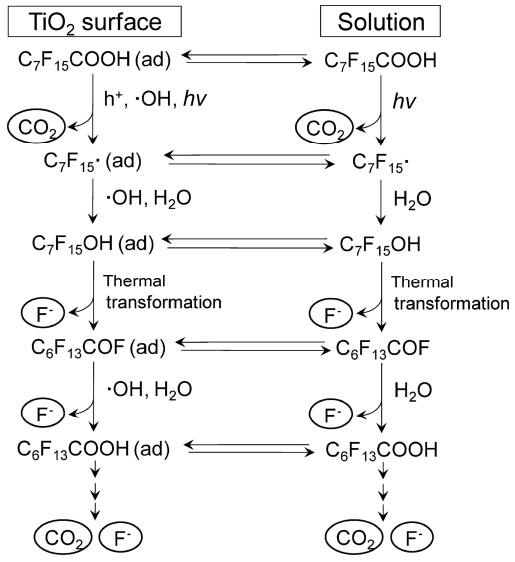


图 10 光电复合降解 PFOA 的机理[98]

Figure 10 Representative scheme of the photocatalytic and electrochemical decomposition of PFOA and formation of carbon dioxide and fluoride on TiO_2 and BDD surface

极电化学降解和超声热解等, 之间的协同作用. 在分析其反应化学过程的基础上, 探索各技术之间协同作用的可能性.

6 讨论与展望

6.1 PFOA降解矿化途径

综上所述, PFOA的降解途径主要可以分为3类: 氧化类降解、还原类降解和热裂解.

氧化类降解, 包括直接光解、氧化剂氧化、电化学氧化、光化学氧化和光催化氧化等, 其共同特征为PFOA的降解是从末端的C–C键的断裂开始的. 其一般反应途径为: 一些氧化剂、电极和光催化剂夺取PFOA分子中的1个电子, 使得PFOA生成$C_7F_{15}COO$·自由基; $C_7F_{15}COO$·自由基经历1个脱羧反应生成C_7F_{15}·自由基, 这其中直接光解则由光子直接打断C_7F_{15}-和-COO-之间的C–C键, 生成二氧化碳和C_7F_{15}·自由基; C_7F_{15}·自由基末端的碳原子具有较高的电荷密度, 易被氧化剂攻击, 例如反应溶液中的水分子[21]、溶液中电解生成或者溶解的氧[31]、电解产生的羟基自由基[32], 生成不稳定的烃基醇$C_7F_{15}OH$; $C_7F_{15}OH$脱去1个HF生成酰基氟$C_6F_{13}COF$, 酰基氟$C_6F_{13}COF$易于水解脱去1个HF生成少个CF_2单元的$C_6F_{13}COO^-$. 此外还存在一些其他的反应途径, 如式(27)~(29). 这其中PFOA生成$C_7F_{15}COO$·自由基是关键的速率控制步骤, 高效降解PFOA技术的一个重要特征是PFOA分子与氧化性物质充分接触, 例如具有较大比表面积的氧化铟纳米微球显著提高了PFOA的降解[74], 增加过硫酸盐的用量也显著提高了PFOA的降解[27]; 此外, 后续的C_7F_{15}·自由基与氧化类物质的反应, 尤其是与水溶液中的水分子的反应, 以及热不稳定的羟基醇$C_7F_{15}OH$和酰基氟$C_6F_{13}COF$, 受反应溶液的温度影响较大[95]; 因此, 高效氧化降解PFOA的技术2个重要特征是: (1) PFOA与氧化剂表面的结合状态; (2) 适当的提高反应溶液温度可以提高降解速率.

还原类降解, 其主要特征为一些试剂, 如碘盐、铁氰化钾、高碘酸盐和氧化镓等在光照条件下生成水合电子; 水合电子直接攻击PFOA分子结构的氟原子, 从而获得了比氧化类降解方法较高的脱氟率. 但是其降解步骤存在一些争议: 一种看法是, 水合电子攻击PFOA分子α位置的C–F键, 使得$C_7F_{15}COOH$脱去2个F原子形成$C_7F_{13}H_2COOH$, $C_7F_{13}H_2COOH$经脱去CH_2生成$C_6F_{13}COOH$; 另一种看法认为, 水合电子攻击PFOA分子末端羧基上的氧原子, 生成$C_7F_{15}COO^{2-}$·, $C_7F_{15}COO^{2-}$·与H^+反应生成$C_7F_{15}CO$·, $C_7F_{15}CO$·脱去CO生成C_7F_{15}·自由基, 所生成的C_7F_{15}·自由基经由与直接光解类似的过程最终生成$C_6F_{13}COOH$. 因此还原类降解过程需要进一步的研究, 以便为PFOA的无害化处理奠定基础.

超声热解的特征为, 具有疏水长链和亲水末端的PFOA分子倾向于分布在超声形成的空化气泡界面; 在空化气泡的界面上PFOA末端的C–C键被此区域的局部高温裂解; 生成的碳氟中间产物进入空化气泡, 而COO则进入液相形成无机物; 进入空化气泡的碳氟中间产物在气泡高温下很快断裂成1碳的氟化物; 1碳的氟化物很容易与超声产生的羟基自由基反应生成二氧化碳和氟离子. 该方法主要优势在于提供局部高温将C–F键断开从而脱去氟原子, 因此具有较高的脱氟率, 具有较强的无害化处理PFOA的能力.

6.2 现有技术的不足

PFOA降解研究涵盖了电化学、光化学和超声化学等领域, 一些方法取得了较高的降解率和脱氟率, 例如氧化铟纳米材料光催化、钛基锡锑系(Ti/SnO_2-Sb)改性电极电化学降解和超声降解等. 但是就

表 1 PFOA 降解代表性研究总结

Table 1 Summary of representative reports for PFOA degradation

降解技术	反应条件[a)]	功率(W)/体积(mL)	速率常数($\tau_{1/2}$)	产物[b)]	能耗(kJ μmol^{-1})[c)]	参考文献
紫外光直接光解	C_0: 1.35 mmol L^{-1}; UV: 220~460 nm	200/22	0.69 d^{-1}/1440 min	33% F^- 65% Re.	1170	[21]
85℃紫外光直接光解	C_0: 0.725 mmol L^{-1}; UV: 200~600 nm	500/500	0.0771 min^{-1}/9 min	72% F^- 99% Re.	10	
真空紫外光光解	C_0: 50 mmol L^{-1}; UV: 185 nm	23/1000	0.017 min^{-1}/41 min	10% F^- 90% Re.	1	[28]
TiO_2光催化降解	C_0: 1.0 mmol L^{-1}; UV: 310~400 nm; pH 2~3; C_{catal}: 0.1 g	75/50	0.69 d^{-1}/1440 min	50% F^-	265	[96]
过硫酸盐光解	C_0: 50 mmol L^{-1}; UV: 254nm; 1.5 mmol L^{-1} $S_2O_8^{2-}$	23/1000	0.012 min^{-1}/58 min	5% F^- 95% Re.	1.2	[28]
碱性-O_3-H_2O_2氧化降解	C_0: 0.012 mmol L^{-1}	85/1000	0.072 min^{-1}/9.68 min	99% Re.	49.36	[53]
In_2O_3光催化降解	C_0: 0.1 mmol L^{-1}; UV: 254 nm, 0.2 g	23/400	5.89 h^{-1}/7.1 min	71% F^- 99% Re.	2.7	[24]
In_2O_3纳米微球降解	C_0: 0.725 mmol L^{-1}; UV: 254nm; C_{catal}: 0.05 g	15/100	7.94 h^{-1}/5.3 min	100% Re.	0.66	[74]
Ti/SnO_2-Sb-Bi电解	C_0: 0.1207 mmol L^{-1}	3.3/25	1.94 h^{-1}/45 min	64% F^- 93% Re.	5.9	[31]
Ti/SnO_2-Sb-Bi Ce-PbO_2电解	C_0: 0.2415 mmol L^{-1}	–/100	0.037 min^{-1}/18.7 min	81.7% F^- 96.7% Re.	5.5	[32]
超声热解	C_0: 0.020 mmol L^{-1}	150/600	0.018 min^{-1}/39 min	95% F^-	67	[97]

a) C_0为PFOA初始浓度, UV为光催化所用紫外光波段, C_{catal}为催化剂用量; b) 去除1 μmol PFOA 的能耗根据降解PFOA至其一半初始浓度的能耗除以所去除的PFOA摩尔量计算; 值得注意的是, 该方法计算的能耗和初始浓度密切相关, 初始浓度越大, 能耗越大, 仅供参考; b) F^-指脱氟率, Re.指PFOA的去除率

PFOA无害化处理的目标来说, PFOA的降解研究还存在一些需要提高的方面: (1) PFOA降解技术缺少成熟的评价体系, Vectis等人[17]根据所用技术的反应条件, 包括所用的能量来源、反应体系的体积和初始浓度以及PFOA降解反应的动力学参数和半衰期计算了各技术在降解初始浓度一半时所需的能量. 据此, 表1总结了近年来文献报道的主要降解PFOA的工艺条件和降解效能, 虽然具有一定的参考价值, 但是此方法计算的能量与初始浓度有着直接关系, 初始浓度越高, 此方法计算所需的能量越少. 此外该方法并未考虑各技术实现的成本, 如催化剂、氧化剂、实验装置的成本. 因此需要根据实际应用的需求, 进一步完善PFOA降解技术的评价体系. (2) 某些降解技术研究还处于初级阶段, 一些降解化学机理过程还不明确, 关键影响因素还不清楚, 还有一些降解技术的降解化学过程存在争议. (3) PFOA的降解技术经历了从具有降解能力到追求高效降解的过程, PFOA降解产物包括一些短链的全氟羧酸, 这些全氟羧酸具有类似的物化性质, 毒理和危害, 因此需要加强研究实现PFOA矿化为氟离子和二氧化碳的技术. (4) PFOA降解技术大部分是在室内纯净实验体系内发展起来的, 在实际工程中的应用研究相对较少, 共存体系内的有机污染物, 例如印染废水、垃圾渗滤液、氟化工废水等更易于被这些方法降解, 从而大大降低了这些技术在实际工程中降解效率; 此外, 共存的无机离子等其他水体中的物质对现有PFOA降解技术的影响研究也较少, 例如, 虽然微波无极灯直接放在反应溶液中, 但是极性溶剂或电解质容易吸收微波, 从而限制了其光解污染物的能力[42].

6.3 发展方向

在分析PFOA降解矿化研究现状和当前不足的基础上, 今后PFOA降解的研究需要从以下几个方面着手: (1) 评价体系: 建立并完善PFOA降解技术的综合评价方法, 主要以无害化处理为目标, 从能耗成本、装置成本和材料成本等方面着手, 以方便对比各技术的优劣. (2) 基础研究: 随着原位表征技术的发展, 一些存在争议的降解过程需要进一步核实, 例如水合电子对PFOA的降解机理、光化学方法降解PFOA过程中C_7F_{15}·到$C_7F_{15}OH$的具体化学过程, 以及其与电化学降解过程的异同, 需要进一步研究. (3) 联合技术开发: 研究不同技术协同降解PFOA的能力, 开发出高效经济的PFOA无害化耦合技术, 例如, 超声热解过程中额外加入羟基自由基可以提高1碳氟化物

的降解, 因此可以考虑超声热解与二氧化钛光生羟基自由基结合. (4) 实际应用研究: 高浓度的PFOA具有较高的降解效率, 因此可以考虑设计新型的纳米材料, 该材料不仅具有较高的吸附能力富集PFOA, 而且具有光催化降解PFOA的能力, 或者进行富集之后异地处理; 探索高效PFOA降解技术在实际水体中的应用, 考察环境水体中常见的有机物、金属离子等对PFOA降解的影响; 纳米结构的氧化铟材料具有较高的降解能力和降解速率, 可以进一步考察其再生活化能力以便获得较高的矿化能力, 实现PFOA的无害化处理. 围绕实现PFOA的无害化处理展开的工作是今后发展的重点方向.

参考文献

1 Goss K U, Bronner G. What is so special about the sorption behavior of highly fluorinated compounds? J Phys Chem A, 2006, 110: 9518–9522

2 Goss K U, Bronner G, Harner T, et al. The partition behavior of fluorotelomer alcohols and olefins. Environ Sci Technol, 2006, 40: 3572–3577

3 Goss K U. The p*K*a vlues of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids. Environ Sci Technol, 2007, 42: 456–458

4 Lindstrom A B, Strynar M J, Libelo E L. Polyfluorinated compounds: Past, present, and future. Environ Sci Technol, 2011, 45: 7954–7961

5 Lange F T, Wenz M, Schmidt C K, et al. Occurrence of perfluoroalkyl sulfonates and carboxylates in German drinking water sources compared to other countries. Water Sci Technol, 2007, 56: 151–158

6 Quinones O, Snyder S A. Occurrence of perfluoroalkyl carboxylates and sulfonates in drinking water utilities and related waters from the United States. Environ Sci Technol, 2009, 43: 9089–9095

7 Post G B, Louis J B, Cooper K R, et al. Occurrence and potential significance of perfluorooctanoic acid (PFOA) detected in New Jersey public drinking water systems. Environ Sci Technol, 2009, 43: 4547–4554

8 Harada K, Koizumi A, Saito N, et al. Historical and geographical aspects of the increasing perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate contamination in human serum in Japan. Chemosphere, 2007, 66: 293–301

9 Post G B, Cohn P D, Cooper K R. Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: A critical review of recent literature. Environ Res, 2012, 116: 93–117

10 Olsen G W, Burris J M, Ehresman D J, et al. Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. Environ Health Persp, 2007, 115: 1298–1305

11 White S S, Fenton S E, Hines E P. Endocrine disrupting properties of perfluorooctanoic acid. J Steroid Biochem, 2011, 127: 16–26

12 DeWitt J C, Peden-Adams M M, Keller J M, et al. Immunotoxicity of perfluorinated compounds: Recent developments. Toxicol Pathol, 2012, 40: 300–311

13 Fletcher T, Galloway T S, Melzer D, et al. Associations between PFOA, PFOS and changes in the expression of genes involved in cholesterol metabolism in humans. Environ Int, 2013, 57-58: 2–10

14 Lee Y J, Kim M K, Bae J, et al. Concentrations of perfluoroalkyl compounds in maternal and umbilical cord sera and birth outcomes in Korea. Chemosphere, 2013, 90: 1603–1609

15 Lau C, Anitole K, Hodes C, et al. Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. Toxicol Sci, 2007, 99: 366–394

16 Zhou Q, Luan X, Pan G. Sorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from water (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2012, 57: 1526–153 [周琴, 栾萱, 潘纲. 水中典型全氟化合物的吸附行为. 科学通报, 2012, 57: 1526–1532]

17 Vecitis C D, Park H, Cheng J, et al. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). Front Environ Sci Eng, 2009, 3: 129–151

18 Zhang C, Yu Q, Zeng G M, et al. Photochemical degradation of PFOA using UV irradiation: A critical review (in Chinese). Sci Sin Chim, 2011, 41: 964–975 [张长, 于茜, 曾光明, 等. 全氟辛酸(PFOA)紫外光化学降解特性与机理. 中国科学: 化学, 2011, 41: 964–975]

19 Chen J, Zhang P Y, Liu J. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light. J Environ Sci China, 2007, 19: 387–390

20 Vaalgamaa S, Vahatalo A V, Perkola N, et al. Photochemical reactivity of perfluorooctanoic acid (PFOA) in conditions representing surface water. Sci Total Environ, 2011, 409: 3043–3048

21 Hori H, Hayakawa E, Einaga H, et al. Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches. Environ Sci Technol, 2004, 38: 6118–6124

22 Lee Y, Lo S L, Kuo J, et al. Decomposition of perfluorooctanoic acid by microwaveactivated persulfate: Effects of temperature, pH, and chloride ions. Front Environ Sci Eng, 2012, 6: 17–25

23 Wang Y, Zhang P Y. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by TiO_2 in the presence of oxalic acid. J Hazard Mater, 2011, 192: 1869–1875

24 Li X Y, Zhang P Y, Jin L, et al. Efficient photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by indium oxide and its mechanism. Environ Sci Technol, 2012, 46: 5528–5534

25 Li Z M, Zhang P Y, Shao T, et al. In_2O_3 nanoporous nanosphere: A highly efficient photocatalyst for decomposition of perfluorooctanoic acid. Appl Catal B Environ, 2012, 125: 350–357

26 Song C, Chen P, Wang C Y, et al. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by synthesized TiO_2-MWCNT composites under 365 nm UV irradiation. Chemosphere, 2012, 86: 853–859

27 Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. Environ Sci Technol, 2005, 39: 2383–2388

28 Chen J, Zhang P. Photodegradation of perfluorooctanoic acid in water under irradiation of 254 nm and 185 nm light by use of persulfate. Water Sci Technol, 2006, 54: 317–325

29 Cao M H, Wang B B, Yu H S, et al. Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation. J Hazard Mater, 2010, 179: 1143–1146

30 Wang Y, Zhang P, Pan G, et al. Ferric ion mediated photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by 254 nm UV light. J Hazard Mater, 2008, 160: 181–186

31 Zhuo Q, Deng S, Yang B, et al. Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO_2-Sb-Bi anode. Environ Sci Technol, 2011, 45: 2973–2979

32 Niu J F, Lin H, Xu J L, et al. Electrochemical mineralization of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by Ce-doped modified porous nanocrystalline PbO_2 film electrode. Environ Sci Technol, 2012, 46: 10191–10198

33 Huang L, Dong W, Hou H. Investigation of the reactivity of hydrated electron toward perfluorinated carboxylates by laser flash photolysis. Chem Phys Lett, 2007, 436: 124–128

34 Zhao B X, Zhang P Y. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid with β-Ga_2O_3 wide bandgap photocatalyst. Cataly Commun, 2009, 10: 1184–1187

35 Qu Y, Zhang C J, Li F, et al. Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. Water Res, 2010, 44: 2939–2947

36 Krusic P J, Marchione A A, Roe D C. Gas-phase NMR studies of the thermolysis of perfluorooctanoic acid. J Fluor Chem, 2005, 126: 1510–1516

37 Vecitis C D, Park H, Cheng J, et al. Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products. J Phys Chem A, 2008, 112: 4261–4270

38 Cheng J, Vecitis C D, Park H, et al. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects. Environ Sci Technol, 2008, 42: 8057–8063

39 Panchangam S C, Lin A Y C, Tsai J H, et al. Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid. Chemosphere, 2009, 75: 654–660

40 Cheng J, Vecitis C D, Park H, et al. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: Kinetic effects of matrix inorganics. Environ Sci Technol, 2010, 44: 445–450

41 Lee Y C, Lo S L, Chiueh P T, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate. Water Res, 2009, 43: 2811–2816

42 Horikoshi S, Tsuchida A, Sakai H, et al. Microwave discharge electrodeless lamps (MDELs). VI. Performance evaluation of a novel microwave discharge granulated electrodeless lamp (MDGEL)-photoassisted defluorination of perfluoroalkoxy acids in aqueous media. J Photochem Photobiol A, 2011, 222: 97–104

43 Ochiai T, Moriyama H, Nakata K, et al. Electrochemical and photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid with a hybrid reactor using a boron-doped diamond electrode and TiO_2 photocatalyst. Chem Lett, 2011, 40: 682–683

44 Giri R R, Ozaki H, Morigaki T, et al. UV photolysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution. Water Sci Technol, 2011, 63: 276–282

45 Blondel C, Cacciani P, Delsart C, et al. High-resolution determination of the electron affinity of fluorine and bromine using crossed ion and laser beams. Phys Rev A, 1989, 40: 3698–3701

46 Nohara K, Toma M, Kutsuna S, et al. Cl atom-initiated oxidation of three homologous methyl perfluoroalkyl ethers. Environ Sci Technol, 2000, 35: 114–120

47 Wallington T J, Hurley M D, Fracheboud J M, et al. Role of excited CF_3CFHO radicals in the atmospheric chemistry of HFC-134a. J Phys Chemi, 1996, 100: 18116–18122

48 Chen J, Zhang P Y, Liu J. Photodegradation of perfluorinated carboxylic acids by 185 nm VUV light (in Chinese). Environ Sci, 2007, 28: 4772–4776 [陈静, 张彭义, 刘剑. 全氟羧酸在185 nm真空紫外光下的降解研究. 环境科学, 2007, 28: 4772–4776]

49 Lee Y C, Lo S L, Kuo J, et al. Persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid under the temperatures of 20–40℃. Chem Eng J, 2012, 198: 27–32

50 Hori H, Nagaoka Y, Murayama M, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water. Environ Sci Technol, 2008, 42: 7438–7443

51 Liu C S, Higgins C P, Wang F, et al. Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water. Sep Purif Technol, 2012, 91: 46–51

52 Mitchell S M, Ahmad M, Teel A L, et al. Degradation of perfluorooctanoic acid by reactive species generated through catalyzed H_2O_2 propagation reactions. Environ Sci Technol Lett, 2013, 1: 117–121

53 Lin A Y C, Panchangam S C, Chang C Y, et al. Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate via ozonation under alkaline condition. J Hazard Mater, 2012, 243: 272–277

54 Dogliotti L, Hayon E. Flash photolysis of per[oxydi]sulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions. J Phys Chem, 1967, 71: 2511–2516

55 Yamazaki S, Matsunaga S, Hori K. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO_2 pellets. Water Res, 2001, 35: 1022–1028

56 Šima J, Makáňová J. Photochemistry of iron (III) complexes. Coord Chem Rev, 1997, 160: 161–189

57 Hori H, Yamamoto A, Koike K, et al. Photochemical decomposition of environmentally persistent short-chain perfluorocarboxylic acids in water mediated by iron(II)/(III) redox reactions. Chemosphere, 2007, 68: 572–578

58 Hori H, Nagaoka Y, Yamamoto A, et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals using zerovalent iron in subcritical water. Environ Sci Technol, 2006, 40: 1049–1054

59 Tang H Q, Xiang Q Q, Lei M, et al. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV-Fenton process. Chem Eng J, 2012, 184: 156–162

60 Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chem Rev, 1995, 95: 69–96

61 Nakata K, Fujishima A. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. J Photochem Photobiol C Photochem Rev, 2012, 13: 169–189

62 Dillert R, Bahnemann D, Hidaka H. Light-induced degradation of perfluorocarboxylic acids in the presence of titanium dioxide. Chemosphere, 2007, 67: 785–792

63 Estrellan C R, Salim C, Hinode H. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by iron and niobium co-doped titanium dioxide. J Hazard Mater, 2010, 179: 79–83

64 Chen Y C, Lo S L, Kuo J. Effects of titanate nanotubes synthesized by a microwave hydrothermal method on photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid. Water Res, 2011, 45: 4131–4140

65 Cho I H. Degradation and reduction of acute toxicity of environmentally persistent perfluorooctanoic acid (PFOA) using VUV photolysis and TiO_2 photocatalysis in acidic and basic aqueous solutions. Toxicol Environ Chem, 2011, 93: 925–940

66 Wang Y, Zhang P. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by TiO_2 in the presence of oxalic acid. J Hazard Mater, 2011, 192: 1869–1875

67 Gatto S, Sansotera M, Persico F, et al. Surface fluorination on TiO_2 catalyst induced by photodegradation of perfluorooctanoic acid. Catal Today, 2015, 241: 8–14

68 Chen X, Xue H, Li Z, et al. Ternary wide band gap p-block metal semiconductor $ZnGa_2O_4$ for Photocatalytic benzene degradation. J Phys Chem C, 2008, 112: 20393–20397

69 Yan T, Long J, Chen Y, et al. Indium hydroxide: A highly active and low deactivated catalyst for photoinduced oxidation of benzene. Comptes Rendus Chim, 2008, 11: 101–106

70 Di Quarto F, Sunseri C, Piazza S, et al. Semiempirical correlation between optical band gap values of oxides and the difference of electronegativity of the elements. Its importance for a quantitative use of photocurrent spectroscopy in corrosion studies. J Phys Chem B, 1997, 101: 2519–2525

71 Lv J, Kako T, Li Z, et al. Synthesis and photocatalytic activities of $NaNbO_3$ rods modified by In_2O_3 nanoparticles. J Phys Chem C, 2010, 114: 6157–6162

72 Mu J, Chen B, Zhang M, et al. Enhancement of the visible-light photocatalytic activity of In_2O_3-TiO_2 nanofiber heteroarchitectures. ACS Appl Mater Interfaces, 2011, 4: 424–430

73 Bao N, Shen L, Takata T, et al. Self-Templated synthesis of nanoporous CdS nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen production under visible light. Chem Mater, 2007, 20: 110–117

74 Li Z, Zhang P, Shao T, et al. Different nanostructured In_2O_3 for photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA). J Hazard Mater, 2013, 260: 40–46

75 Hori H, Takano Y, Koike K, et al. Decomposition of environmentally persistent trifluoroacetic acid to fluoride ions by a homogeneous photocatalyst in water. Environ Sci Technol, 2003, 37: 418–422

76 Hori H, Takano Y, Koike K, et al. Photochemical decomposition of pentafluoropropionic acid to fluoride ions with a water-soluble heteropolyacid photocatalyst. Appl Catal B Environ, 2003, 46: 333–340

77 Kraeutler B, Bard A J. Photoelectrosynthesis of ethane from acetate ion at an n-type titanium dioxide electrode. The photo-Kolbe reaction. J Am Chem Soc, 1977, 99: 7729–7731

78 Carter K E, Farrell J. Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. Environ Sci Technol, 2008, 42: 6111–6115

79 Ochiai T, Iizuka Y, Nakata K, et al. Efficient electrochemical decomposition of perfluorocarboxylic acids by the use of a boron-doped diamond electrode. Diam Relat Mater, 2011, 20: 64–67

80 Zhuo Q F, Deng S B, Yang B, et al. Degradation of perfluorinated compounds on a boron-doped diamond electrode. Electrochim Acta, 2012, 77: 17–22

81 Lin H, Niu J F, Ding S Y, et al. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO_2-Sb, Ti/SnO_2-Sb/PbO_2 and Ti/SnO_2-Sb/MnO_2 anodes. Water Res, 2012, 46: 2281–2289

82 Niu J, Lin H, Gong C, et al. Theoretical and experimental insights into the electrochemical mineralization mechanism of perfluorooctanoic acid. Environ Sci Technol, 2013, 47: 14341–14349

83 Shoute L C T, Mittal J P. Formation of radical anions on the reduction of carbonyl-containing perfluoroaromatic compounds in aqueous solution: A pulse radiolysis study. J Phys Chem, 1996, 100: 14022–14027

84 Park H, Vecitis C D, Cheng J, et al. Reductive defluorination of aqueous perfluorinated alkyl surfactants: Effects of ionic headgroup and chain length. J Phys Chem A, 2009, 113: 690–696

85 Zhao B X, Lv M, Zhou L. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid with β-Ga_2O_3 in anoxic aqueous solution. J Environ Sci China, 2012, 24: 774–780

86 Lazerte J D, Hals L J, Reid T S, et al. Pyrolyses of the salts of the perfluoro carboxylic acids. J Am Chem Soc, 1953, 75: 4525–4528

87 Suslick K S. Sonochemistry. Science, 1990, 247: 1439–1445

88 Yim B, Okuno H, Nagata Y, et al. Sonolysis of surfactants in aqueous solutions: An accumulation of solute in the interfacial region of the cavitation bubbles. Ultrason Sonochem, 2002, 9: 209–213

89 Moriwaki H, Takagi Y, Tanaka M, et al. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. Environ Sci Technol, 2005, 39: 3388–3392

90 Vecitis C D, Wang Y J, Cheng J, et al. Sonochemical degradation of perfluorooctanesulfonate in aqueous film-forming foams. Environ Sci Technol, 2010, 44: 432–438

91 Kappe C O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 6250–6284

92 Lidström P, Tierney J, Wathey B, et al. Microwave assisted organic synthesis—A review. Tetrahedron, 2001, 57: 9225–9283

93 Hong J, Sun C, Yang S G, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in TiO_2 aqueous suspensions using microwave powered electrodeless discharge lamps. J Hazard Mater, 2006, 133: 162–166

94 Lee Y C, Lo S L, Chiueh P T, et al. Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation. Water Res, 2010, 44: 886–892

95 Xiao H S, Lv B Y, Zhao G H, et al. Hydrothermally enhanced electrochemical oxidation of high concentration refractory perfluorooctanoic acid. J Phys Chem A, 2011, 115: 13836–13841

96 Kutsuna S, Nagaoka Y, Takeuchi K, et al. TiO_2-induced heterogeneous photodegradation of a fluorotelomer alcohol in air. Environ Sci Technol, 2006, 40: 6824–6829

97 Vecitis C D, Park H, Cheng J, et al. Enhancement of perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate activity at acoustic cavitation bubble interfaces. J Phys Chem C, 2008, 112: 16850–16857

98 Ochiai T, Iizuka Y, Nakata K, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous suspensions of a TiO_2 photcatalyst with medium-pressure ultraviolet lamp irradiation under atmospheric pressure. Ind Eng Chem Res, 2011, 50: 10943–10947

The degradation pathways and mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA)

ZHANG TiLiang & PAN Gang

Department of Environmental Nanomaterials, Research Center for Eco-environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

Perfluorooctanoic acid (PFOA) is an anthropogenic contaminant different from most other organic pollutants. Notably, PFOA is water soluble, does not bind well to soil or sediments, and bio-accumulates in serum rather than in fat. PFOA thus enhances the health risks, including endocrine disrupting properties, immunotoxicity and developmental effects etc. In addition, PFOA is extremely resistant to environmental degradation processes and thus persists indefinitely. Reducing treatment technologies such as reverses osmosis, nano-filtration and activated carbon can remove PFOA from water. However, incineration of the concentrated waste is required for complete PFOA destruction. Unlike most other persistent and bioaccumulative organic pollutants, PFOA is oxidatively recalcitrant and resistant to most conventional treatment technologies. The related studies on the exploration and establishment of the effective degradation techniques for PFOA have become the new hotspot to the degradation of organic pollutants in the field of environmental technology. Recently, a number of chemical technologies for PFOA decomposition have been reported. This study briefly classifies the PFOA degradation techniques, including direct photolysis, oxidation, photochemical oxidation, photocatalysis degradation, electrochemical degradation, reducing degradation, high temperature pyrolysis and several coupling technology. Based on the classification, different PFOA degradation techniques are compared in terms of removal efficiency and the defluorination rate. The degradation mechanisms of different techniques are explored and the general laws of PFOA degradation and the inspiration for future techniques are summarized. The latest research progress are introduced. The most promising treatment alternatives to degrade PFOA efficiently, such as sonochemical, electrochemical and photochemical degradation are comprehensively discussed. Transient bubble collapses generate average vapor temperatures near 5000 K and could thermolysis PFOA quickly. Electrochemical decomposition of PFOA in aqueous solution performed well over several anodes, including Ti/SnO_2-Sb-Bi, Ti/SnO_2-Sb/PbO_2 and Ti/SnO_2-Sb/MnO_2. PFOA molecule tightly configured on the In_2O_3 surface could be decomposed by photogenerated holes under UV irradiation. Nanostructured In_2O_3 with greater oxygen vacancy defects shows higher photocatalytic activity to degrade PFOA. Finally, The current problems are discussed and the future trends for the development to degrade PFOA in terms of the harmless treatment are prospected.

perfluorooctanoic acid, degradation, photodegradation, sonolysis, mineralization

doi: 10.1360/N972015-00148