

Research progress on environmental fate and traditional treatment technologies of perfluorinated and polyfluoroalkyl substances (PFAS)

Meijuan Cao Xiaopei Wu Qiaole Song Shasha Li Ji Yang Luyao Pei

School of Graphic Communication and Packaging Engineering, International Science and Technology Cooperation Base for Green Printing and Publishing Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China

Abstract

Perfluoro and polyfluoroalkyl substances (PFAS) have been widely used in industrial production and daily life due to their strong chemical and thermal stability of C-F bonds and their oleophobic and hydrophobic properties. However, they have become global pollutants due to their environmental persistence. This article systematically reviews the environmental fate characteristics of PFAS, including the pollution history since industrialization in the mid-20th century, the spatial distribution patterns in different regions of the world, and their migration mechanisms and key influencing factors in multiple media such as water bodies, soil, atmosphere, and organisms. It comprehensively analyzes the core limitations of traditional physical, chemical, and biological treatment technologies in terms of treatment efficiency, operating costs, secondary pollution, and technical operability, providing basic support for understanding the current status of PFAS pollution and the development of new treatment technologies in the future.

Keywords

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS); Computational chemistry; Environmental fate

全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 的环境归趋与传统治理技术研究进展

曹梅娟 吴晓佩 宋巧乐 李莎莎 杨霁 裴璐尧

北京印刷学院印刷与包装工程学院绿色印刷与出版技术国际科技合作基地, 中国·北京 102600

摘要

全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 因 C-F 键的强化学与热稳定性及疏油疏水特性, 被广泛应用于工业生产与日常生活, 却因环境持久性成为全球性污染物。本文系统梳理 PFAS 的环境归趋特征, 包括 20 世纪中叶工业化以来的污染历史、全球不同区域的空间分布规律, 以及其在水体、土壤、大气、生物等多介质中的迁移机制与关键影响因素; 全面剖析传统物理、化学、生物治理技术在处理效率、运行成本、二次污染及技术可操作性等方面的核心局限, 为理解 PFAS 污染现状及后续新型治理技术研发提供基础支撑。

关键词

全氟和多氟烷基物质 (PFAS); 计算化学; 环境归趋

1 引言

PFAS 是一类含碳-氟键 (C-F 键能约 485 kJ/mol) 的人工合成有机化合物, 核心结构含至少一个全氟烷基链段, 凭借极端的化学和热稳定性及独特的疏水疏油特性, 广泛应

用于不粘锅涂层、消防泡沫、食品包装、电子元件等领域。然而, 强稳定性导致 PFAS 在自然环境中难以降解, 成为典型的“永久化学物质”, 其污染已蔓延至全球大气、水体、土壤, 甚至极地、青藏高原等偏远区域。PFAS 具有显著的生物累积效应与食物链放大特性, 可在动植物及人体组织中富集, 与肥胖、内分泌紊乱、免疫系统损伤及多种癌症密切相关, 同时还会破坏生态系统结构与功能, 引发严峻的环境与健康危机。

国内外学者已围绕 PFAS 环境归趋开展大量研究, 厘清了其污染历史与空间分布特征, 明确了多介质迁移规律, 但传统治理技术仍面临诸多瓶颈。本文旨在系统总结 PFAS 的

【基金项目】国家重点研发计划政府间国际科技创新合作专项 (项目编号: 2023YFE0113800)。

【作者简介】曹梅娟 (1980—), 女, 中国山东宁津人, 博士, 副教授, 从事功能高分子导电油墨, 导电高分子与电子标签 (RFID), 仿生 (绿色) 催化, 量子化学计算研究。

环境归趋核心特征与传统治理技术的局限性,为后续污染防治与技术创新提供理论参考。

2 PFAS 的环境归趋特征

2.1 时空分布规律

2.1.1 时间演变

PFAS 污染可追溯至 20 世纪中叶大规模工业化时期,当时其被广泛应用于矿业、运输业、建筑业、半导体行业等多个领域,但由于对其环境危害认识不足,生产、使用及废弃过程中的无序排放导致其持续进入环境。例如,美国杜邦公司 1946 年合成全氟辛酸(PFOA)并用于制造氟龙,1947 年便发现其潜在健康风险却未公开,导致 PFAS 在全球范围内长期广泛使用;日本二战后经济高速发展时期大量引入含 PFAS 化学品,如今约两成自来水企业检测出 PFAS,部分地区出现致癌超标事件。随着研究深入与公众认知提升,各国逐步出台法规限制其使用,但历史排放与环境持久性仍使其污染问题持续存在。

2.1.2 空间格局

PFAS 污染在全球呈现显著地域差异:工业化程度高、人口密集的欧美发达国家及日本、韩国等亚洲国家污染更为严重。美国 Volk Field 空军国民警卫队基地地下水 PFAS 浓度达 23,000 ng/L,超标 1150 倍,64 个军事基地地下水浓度超 100,000 ng/L;日本东京、大阪等 81 个地点的河流和地下水全氟辛烷磺酸(PFOS)、PFOA 浓度超标,44 处“专用水道”存在污染。中国珠三角、长三角等经济发达、工业密集区域污染突出,电镀园区废水中 PFOS 检出率达 100%。即使在青藏高原等偏远或生态脆弱地区,受大气沉降等迁移过程影响,湖泊等环境介质中已检出 PFAS,且高脆弱性湖泊中其组成、浓度和多样性存在明显差异。2024 年研究显示^[1],全球超 5% 水源(部分地区超 50%)PFAS 浓度超标,澳、中、欧美为污染热点区域。

2.2 多介质迁移机制

PFAS 的污染扩散与其在水体、土壤、大气、生物等多介质间的迁移过程密切相关,迁移行为受自身分子结构、介质理化性质及环境条件共同调控。

2.2.1 水体迁移

PFAS 在水环境中具有持久性,通过微观吸附-溶解行为与宏观水动力过程实现迁移。微观层面,部分 PFAS 可吸附于悬浮颗粒或沉积物表面,随颗粒物沉降再悬浮迁移;全氟羧酸盐(PFCAs)、全氟磺酸盐(PFSAs)等因含极性官能团,可与水分子形成氢键,以溶解态扩散。沉积物/水分配系数(K_d)和有机碳归一化分配系数(K_{oc})影响其在水-固相间的分配,高 K_{oc} 值会限制其地下水迁移。宏观层面,PFAS 通过地下水流对流、弥散扩散实现水平与垂直迁移,在河流、海洋等水体中通过沿岸流等进行跨区域扩散,潮汐作用也会影响局部水体中的迁移。迁移过程受多重因素调控:短链 PFAS 因分子体积小,迁移能力强于长链;pH 值

升高会增强 PFAS 解离度,提升迁移能力;水体有机质通过与 PFAS 相互作用,改变其在界面的分配行为,进而影响迁移路径与速率。

2.2.2 土壤迁移

PFAS 进入土壤后,通过吸附、解吸、扩散和淋溶等过程迁移,核心影响因素包括土壤性质、自身结构及环境条件。土壤酸碱度通过改变 PFAS 电离程度影响静电作用,酸性条件下土壤颗粒表面正电荷增加,与带负电的 PFAS 静电斥力增强,促进迁移^{2[2]};短链 PFAS 因分子体积小,易穿过胶体孔隙并结合活性位点,垂向扩散能力显著高于长链;羧酸类 PFAS 在土壤固相吸附占比更高,源于其与土壤颗粒表面的氢键作用强度更高。环境条件方面,大量降雨或灌溉会增强淋溶作用,促进 PFAS 向深层土壤或地下水迁移;温度升高会提升其解吸速率与扩散速度,影响迁移进程。

2.2.3 大气迁移

PFAS 在大气中的迁移涉及气-粒分配、传输与沉降等过程,温度是气-粒分配的关键影响因素,高温会降低气粒分配系数,促使更多 PFAS 以气相形式存在,且长链 PFAS 的温度依赖性更为显著。PFCAs 浓度与颗粒物表面有机质含量呈显著正相关(R²=0.72),且在细粒径(<2.5 μm)颗粒中富集程度更高,源于细颗粒更大的比表面积与有机质的吸附作用。传输过程中,PFAS 呈现城市-农村梯度分布,城市群大气中浓度约为周边农村地区的 3-4 倍;沉降包括干沉降与湿沉降,湿沉降贡献度更大,雨水可吸附或溶解 PFAS,使大气浓度瞬时降低 60%-85%,且降雨初期高湿度可能促进颗粒物表面 PFAS 前体物非均相降解,导致其浓度短时间升高后再被清除。此外,海浪可将海中 PFAS 抛至大气,海洋喷雾气溶胶能将其从海洋传输至数百公里外的内陆,大气环流与局地风场是长距离传输的重要驱动因素。

2.2.4 生物迁移

PFAS 在生物体中的迁移分为植物、动物和微生物三个方向。植物中,PFAS 通过根系从土壤或水体吸收,或经叶面气孔渗透、表皮吸附进入体内,再通过木质部随蒸腾流向上运输,部分经韧皮部再分配;短链 PFAS 亲水性强,在木质部汁液中浓度高、扩散快,长链 PFAS 疏水性强,易被有机质或细胞壁吸附,运输效率较低。食物链中,PFAS 呈现生物放大效应,如中国海岸带海洋生物中,PFOS 浓度从低营养级到高营养级逐渐上升,哺乳纲生物体内浓度显著高于其他纲。微生物可通过静电吸附或络合作用富集 PFAS,部分厌氧微生物还能产生还原性物质,促进 PFAS 脱氟降解,影响其在污泥相和水相间的分配^{3[3]}。

3 传统治理技术的核心局限

针对 PFAS 污染,目前已形成物理、化学、生物三类传统处理技术,但受限于 PFAS 强化学稳定性、复杂环境行为及技术本身的固有缺陷,三类技术均存在显著瓶颈,难以满足污染治理中高效性、经济性与环境友好性的综合需求,无

法从根本上解决全球性 PFAS 污染危机。

3.1 物理处理技术

物理处理技术以活性炭吸附法、膜分离技术为核心, 辅以沉淀、离心分离等手段, 核心原理是通过相转移分离 PFAS 与污染介质, 未破坏污染物分子结构, 存在诸多固有限制。

活性炭吸附法因孔隙发达、比表面积大, 广泛应用于水处理及土壤原位修复, 对 PFOA、PFOS 有一定吸附能力, 但短板突出: 一是选择性差, 短链 PFAS (如 PFBA、PFPA) 疏水性弱、分子体积小, 与活性炭疏水作用弱且易穿透孔隙, 吸附效果远差于长链; 二是吸附容量有限, 常规颗粒活性炭对 PFOS 饱和吸附量仅 50-150 mg/g, 高浓度场景下易达平衡, 如电镀园区废水处理中, 活性炭更换周期仅 15-20 天, 成本激增; 三是再生难度大, 高温 (800-1000°C) 或化学再生不仅能耗高, 还可能导致 PFAS 二次释放, 废弃活性炭处置不当亦会引发二次污染。膜分离技术中, 反渗透 (RO)、纳滤 (NF) 截留 PFAS 效率较高, RO 截留率超 95%, 但挑战重重: 膜易被悬浮颗粒、有机物污染及无机离子结垢, 需定期化学清洗, 缩短 2-3 年的使用寿命并增加成本; RO 需 1-6 MPa 高压驱动, 能耗为传统砂滤的 5-8 倍, 膜材料昂贵限制大规模应用; 会产生 5%-10% 的高浓度浓缩液, 需进一步处理否则易形成新污染点。此外, 超滤 (UF) 等低压膜因孔径大, 对短链 PFAS 截留率不足 60%, 难达排放标准。综上, 物理处理技术仅实现 PFAS 转移而非降解, 污染物仍留存于环境中, 在处理效率、运行成本及二次污染防治上均难达理想效果。

3.2 化学处理技术

化学处理技术通过破坏 PFAS 化学结构实现降解, 主要包括高级氧化技术 (AOPs)、焚烧法、还原脱氟技术等。但受 PFAS 中 C-F 键高键能 (约 485 kJ/mol) 限制, 这类技术普遍存在反应条件苛刻、成本高昂、二次污染风险大等问题。AOPs 是目前研究热点, 核心为生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 攻击 C-F 键, 涵盖光催化、电催化、臭氧、超声氧化等。其显著短板的: 一是反应条件严苛, 需依赖特定设备, 如光催化需 254 nm 以下紫外光, 电催化需 50-100 mA/cm² 高电流密度, 超声氧化需 20-100 kHz 设备, 投资成本高; 二是能耗与试剂消耗大, 电催化降解 1 g PFOA 需耗电 30-50 kWh, 部分工艺还需持续投加氧化剂或催化剂; 三是中间产物风险, 长链 PFAS 易分解为 PFBA 等短链产物, 水溶性与迁移性更强, 部分毒性更高, 处理不彻底会加剧污染。焚烧法理论可将 PFAS 矿化为二氧化碳、氟化氢等, 但实际应用受限: 需 850°C 以上高温及 ≥ 2 秒停留时间, 普通焚烧炉难达标, 温度不足易产生剧毒副产物; 焚烧生成 HF、多环芳烃等, 需复杂尾气处理系统, 小型设施难配套, 易造成大气污染; 仅适用于高浓度废物集中处理, 受运输、选址限制, 难以推广至低浓度水体及偏远场地。还原脱氟技术可在温和条件下断键, 但依赖零价铁等强还原剂, 这类还原剂易氧化失活、需持续补充, 且反应速率慢, 无法满足大规模治理需求。

3.3 生物处理技术

生物处理技术依托微生物代谢降解 PFAS, 兼具环境友好、成本低、无二次污染等潜在优势, 是极具前景的治理方向, 但目前仍停留在实验室阶段, 未实现规模化工程应用, 核心瓶颈集中在降解效率、微生物适应性及机制认知等方面。PFAS 的化学惰性是生物降解的首要障碍, 高键能 C-F 键难以被微生物常规酶系识别断裂, 仅假单胞菌属、芽孢杆菌属等少数微生物被证实有潜在降解能力, 且代谢效率极低。实验室数据显示, 即便在碳氮比 20:1、pH 7.0-7.5 的优化条件下, 微生物对 PFOS 的降解率仅 15%-25%, 半衰期长达 30-60 天, 远不能满足实际治理需求。同时, 微生物对环境适应性极差, 自然环境中的温度波动 (低于 10°C 或高于 35°C)、pH 变化 (酸性土壤 pH<5.5) 及重金属、有机溶剂等共存污染物, 都会显著抑制其活性甚至致其死亡, 难以稳定发挥作用。降解机制不明进一步制约技术发展。目前仅初步发现部分微生物可通过脱氟酶断裂 C-F 键, 但该酶催化效率低、底物特异性强, 仅能作用于短链全氟羧酸, 对长链及 GenX 等新型 PFAS 降解效果甚微。此外, 微生物降解常需甲烷、乙酸等共代谢底物, 投加会增加成本, 过量还可能引发水体富营养化。

规模化应用的工程难题亦未解决。实验室研究多基于批次反应器, 难以直接放大, 生物反应器设计、微生物固定化及反应条件调控等均需突破。例如, 污水处理厂生物单元中 PFAS 降解率通常不足 5%, 核心原因是功能微生物占比极低 (<0.1%), 易受其他微生物竞争抑制, 难以形成优势菌群 [5]。综上, 生物处理技术虽具潜力, 但受限于微生物特性、环境适应性及机制认知不足, 短期内难成主流治理技术, 需大量基础研究与工程试验支撑。

4 结语

PFAS 的环境归趋呈现跨介质、跨尺度、跨物种的特征, 其污染历史悠久、空间分布广泛, 多介质迁移机制复杂, 受自身结构与环境条件的协同调控。传统物理、化学、生物治理技术在机制、效率、成本等方面存在诸多局限, 难以有效解决 PFAS 污染危机。因此, 亟需研发兼具高效性、经济性与环境友好性的新型治理技术, 而深入理解 PFAS 的环境归趋特征与传统技术瓶颈, 是后续技术创新的重要基础。

参考文献

- [1] Ackerman Grunfeld, Diana, et al. "Underestimated burden of per-and polyfluoroalkyl substances in global surface waters and groundwaters." *Nature Geoscience* 17.4 (2024): 340-346
- [2] Abou-Khalil C, Sarkar D, Braykaa P, et al. Mobilization of per-and polyfluoroalkyl substances (pfas) in soils: a review[J]. *Current Pollution Reports*, 2022, 8(4): 422-444.
- [3] Berhanu A, Mutanda I, Taolin J, et al. A review of microbial degradation of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Biotransformation routes and enzymes[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 859: 160010.