



UV/H₂O₂/GAC 工艺去除水中全氟化合物

郝明明^{1,2}, 郝昊天¹, 石宝友^{1,2}, 胡永珍³, 王庆³, 薛重华^{4,5}, 黄鑫^{1,✉}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 乌鲁木齐建筑市场运行服务中心, 乌鲁木齐 830002; 4. 北京建筑大学, 城市雨水系统与水环境教育部重点实验室, 北京 100044; 5. 北京建筑大学, 北京节能减排与城乡可持续发展省部共建协同创新中心, 北京 100044

摘要 全氟化合物 (PFCs) 持久存在于水环境中, 难以通过传统的水处理工艺去除, 提高水中 PFCs 的去除性能具有重要意义。本研究采用快速小柱实验探究了 UV、H₂O₂ 和颗粒活性炭 (GAC) 组合工艺对水中 4 种 PFCs 的去除效果, 并探究了 UV 照射时长和 H₂O₂ 质量浓度对 PFCs 的直接去除效果及其对后续 GAC 吸附的影响。结果表明: 不同工艺条件下, 长链全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 始终表现出较短链全氟丁酸 (PFBA) 和全氟丁烷磺酸 (PFBS) 更高的去除率。单独 GAC 吸附对长链全氟 PFOA 和 PFOS 去除率为 59.6% 和 64.3%, 但对短链 PFBA 和 PFBS 去除率仅为 11.7% 和 13.1%。单独 UV 或单独 H₂O₂ 分别与 GAC 联用时, 随着 UV 照射时长和 H₂O₂ 质量浓度的增加, 4 种 PFCs 的去除率略有增加, 且 UV 照射的增益效果较 H₂O₂ 更优。UV/H₂O₂/GAC 联用工艺对水中 4 种 PFCs 的去除效果最佳, 30 min UV/H₂O₂ 处理后经 GAC 吸附可去除 90% 以上的 PFOA 和 PFOS, 短链 PFBA 和 PFBS 去除率也达到 50% 以上。UV/H₂O₂/GAC 联工艺的良好效果是由于 UV/H₂O₂ 高级氧化过程产生的羟基自由基氧化反应降低了水中大分子有机物的含量, 从而减弱了有机物对 PFCs 的竞争吸附作用。本研究可为水中 PFCs 的高效处理提供技术参考。

关键词 水处理; 高级氧化技术; 活性炭; 全氟化合物

全氟化合物 (perfluorinated compounds, PFCs) 是消防泡沫、石油勘探、食品包装、服装和纺织品等生产活动的常见排放物。近年来, 由于我国氟化工产业迅速发展造成其在多种水体中频繁检出^[1-3]。SUN 等^[4] 调查了上海市 39 个地表水样品中 17 种 PFCs 的污染状况, 发现有 10 种 PFCs 检出。QI 等^[5] 在天津市地下水中检测到 13 种全氟辛烷磺酸, 其中全氟辛酸 (perfluorooctanoic acid, PFOA) 和全氟丁烷磺酸 (perfluorobutane sulfonic acid, PFBS) 含量最高。LI 等^[6] 调研了中国 79 个城市饮用水中 17 种 PFCs 的含量, 总浓度为 4.49~174.93 ng·L⁻¹, 平均值为 35.13 ng·L⁻¹。PFCs 通过呼吸、饮水和饮食等途径进入人体后, 对肝脏功能、脂肪代谢和遗传发育均有不良影响, 可能导致哮喘, 肝肿瘤和慢性肾病等^[7]。因此, 亟需研发水中 PFCs 的高效去除技术。

PFCs 分子具有高能 C—F 键, 其结构性质稳定且极难被氧化或微生物降解。吸附是目前去除水 PFCs 最为经济可行的技术, 常用的吸附剂主要有活性炭、树脂等。其中活性炭作为一种具有发达孔隙结构及高比表面积的广谱吸附剂, 因其相对低廉的成本而被广泛应用。大量研究表明活性炭在去除 PFCs 方面, 尤其是长链 PFCs, 具有较好的应用潜能。例如, 孙博等^[8] 发现采用椰壳粉末炭实现了超纯水中 90% 以上长链 PFOA 的去除, 但对于短链全氟丁酸 (perfluorobutyric acid, PFBA) 去除效果不佳 (低于 10%)。SON 等^[9] 研究也发现煤质和椰壳粉末活性炭对长链全氟辛烷磺酸 (perfluorooctanesulfonic acid, PFOS) 和 PFOA 去除率分别可达 50%~95% 和 30%~90%, 但对短链 PFBS 去除率仅为 20%~40%。因此, 活性炭吸附是目前去除水中 PFCs 最为可行处理技术工艺, 然而如何将活性炭吸附与其他工艺组合提升 PFCs, 尤其是短链 PFCs 的处理效能, 仍需进一步深入研究。

在目前的净水工艺中, 尤其在农村净水工艺中, 普遍采用高级氧化与吸附技术相结合。基于 UV 的高级

收稿日期: 2023-10-24; 录用日期: 2024-01-08

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFC3203703)

第一作者: 郝明明 (1996—), 男, 硕士, haomingming@163.com; ✉通信作者: 黄鑫 (1991—), 女, 博士, 副研究员, xinhuang@rcees.ac.cn

氧化技术操作简单、氧化能力强、且二次污染较小,得到了广泛应用。该过程主要通过光化学反应激发氧化剂产生高反应活性的自由基实现污染物的高效去除,其中UV与 H_2O_2 的组合是最常见的高级氧化过程。JAVED等^[10]的研究表明在UV体系中 H_2O_2 对水中PFOA去除率的提高没有明显作用,UV的直接光降解是PFOA的主要降解机制。然而TANG等^[11]的研究得出了不同的结果,报道显示UV-Fenton高级氧化在1h内可实现87.9%的PFOA去除率,且UV照射时长和氧化剂质量浓度对PFOA的去除有一定影响,氧化剂质量浓度增加对PFOA的去除有一定增益,但超过 $20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,PFOA的去除率会降低。此外,PFCs的初始质量浓度对高级氧化对其的降解效率有一定影响,质量浓度较高时PFCs降解速率受到抑制,因此研究人员建议PFCs的高级氧化降解探究应采用 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 质量浓度水平^[12]。目前关于高级氧化降解PFCs的研究主要集中在PFOA和PFOS上,PFOS可以经自由基反应转化为PFOA,最后转化为氟离子、甲酸和二氧化碳等^[13-14]。虽然对于高级氧化技术去除PFCs有了一定的研究进展,然而高价氧化处理污染水体,会存在矿化不完全的问题,易形成毒性较高的中间产物,因此需要与活性炭吸附技术联用,消除中间产物的潜在环境风险。此外,目前对于高级氧化与活性炭吸附联合处理PFCs的报道较少,且已有研究存在一定的分歧,因此针对水中PFCs去除的UV高级氧化与吸附联用处理技术的进一步探究是有必要的。

因此,本研究利用快速小柱实验法(rapid small-scale column tests, RSSCT),对比分析了UV/GAC、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{GAC}$ 和UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{GAC}$ 3种组合工艺对水中不同链长的PFCs包括PFBA、PFBS、PFOA和PFOS的去除效果和影响机制,以期水中PFCs去除的工艺选择提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验水样

实验用水是在西北黄土高原地区偏远乡镇水窖水中加入PFBA、PFBS、PFOA和PFOS混合2h得到的。为了避免提取和浓缩过程的偏差,实验水中4种PFCs的质量浓度分别达到 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。原水的水质参数如下:浊度为0.74 NTU; $\text{pH}=7.76$; UV_{254} 为0.038; TOC为 $2.609\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;总溶解固体为 $110.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;溶解氧为 $8.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Zeta电位为 $-7.47\sim-11.2\text{ mV}$;氧化还原电位为 250.5 mV 。

1.2 实验试剂

亚硫酸钠(Na_2SO_3 , 国药集团化学试剂有限公司)、过氧化氢(H_2O_2 , 30%, 北化)、盐酸、氢氧化钠;颗粒活性炭(椰壳50~100目,碘值 $1050\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,强度97%,用抽滤装置洗至 pH 为 7.0 ± 0.2 ;紫外灯(254 nm):10 W,平均光强 $1.87\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (通过阿特拉津化学辐射剂量法测定);全氟丁酸(PFBA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)储备液质量浓度 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。为了避免富集前处理过程产生的测量误差,实验中使各反应器中4种PFCs的初始质量浓度均为 $200\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。4种PFCs储备液加入500 mL水窖烧杯中,通过磁力搅拌器,搅拌2h实现PFCs混合均匀。UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{GAC}$ 工艺去除水中4种PFCs的探究中, H_2O_2 的质量浓度均为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 实验仪器

分析天平; pH 计(FE28, 梅克托, 瑞士);磁力搅拌器;蠕动泵(兰格, 中国河北);紫外-可见分光光度计(MAPADA, 中国上海);三重四极杆液相色谱质谱联用仪(安捷伦6460, 美国)。

1.4 实验装置

UV定制透明石英圆柱形水桶直径100 mm、高度200 mm、孔径8 mm,出水口管道30 mm。为保证UV辐射输出保持稳定状态,实验前对UV灯预热10 min,实验在 $(25\pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行。实验装置示意图见图1。

1.5 实验方法

小型化快速柱式反应实验(rapid small scale column tests, RSSCT)被广泛应用于实验室中,可以准确预测中试规模的大柱吸附污染物的过程,具

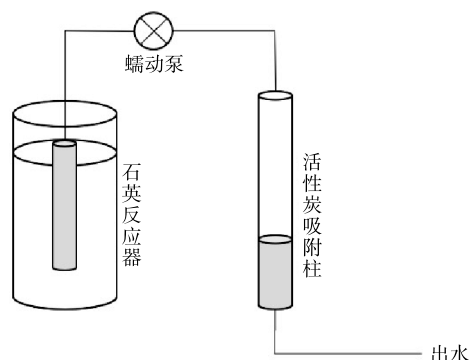


图1 实验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

有水量需求小, 实验时间短等优点。本章根据 PD-RSSCT 设计法^[15](式 (1))。

$$\frac{E_x}{E_d} = \frac{R_x}{R_d} = \frac{t_x}{t_d} \quad (1)$$

其中: E_x 和 E_d 分别表示设计小柱和大柱的空床接触时间, min; R_x 和 R_d 分别表示设计小柱和大柱的半径, cm; t_x 和 t_d 分别表示设计小柱和大柱的运行时间, min。

采用高 20 cm, 内径 2 cm 的层析柱作为小柱子, 填充 100~50 目 (150~300 μm) 的 GAC。GAC 填充高度为 4 cm, 内径 2 cm, 空床体积 12.6 cm^3 , 设计空床接触时间 (EBCT) 为 2.5 min, 进水流量 5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

模拟大柱设计流量为 3 000 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 模拟 GAC 粒度 24~12 目 (710 1400 μm), 设计空床接触时间 (empty bed contact time, EBCT) 为 10 min, 大柱滤床体积 30 L, 直径 0.37 m, 高 0.56 m。

UV/H₂O₂ 和 UV/H₂O₂/GAC 2 个体系的出水经 0.45 μm 滤膜过滤后进行三维荧光的检测, 利用 matlab 对三维荧光光谱进行积分, 得到各区组分含量。三维荧光光谱表示的 5 类物质^[16]如表 1 所示。

表 1 三维荧光光谱 5 个分区

Table 1 Five regions of three-dimensional fluorescence spectra

荧光区域	有机物名称	激发波长(Ex)/nm	发射波长(Em)/nm
I	酪氨酸类	Ex<250	Em<330
II	色氨酸类	Ex<250	330<Em<380
III	富里酸类	Ex<250	Em>380
IV	微生物产物类	250<Ex<280	Em<380
V	腐殖酸类	Ex>280	Em>380

出水 4 种 PFCs 样品中的 4 种 PFCs 采用外标法在电喷雾离子源负离子模式 (ESI-) 下用美国安捷伦公司 1290 Infinity HPLC 系统与 Agilent 6460 三重四极杆质谱系统联用的高效液相色谱串联质谱仪进行检测。气源温度 350 $^{\circ}\text{C}$; 气源流速 10 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 雾化器压力 35 psi; 毛细管电压 3 500 V。检测中使用的色谱柱为 ZORBAX RR Eclipse Plus C18, 2.1 $\text{mm}\times 100\text{ mm}$, 3.5 μm (Agilent, USA); 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$; 进样量 5 μL ; 流速 0.4 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 洗脱程序: 0~0.3 min 内乙腈:超纯水=30%:70%, 0.5~2.5 min 内乙腈:超纯水=90%:10%, 3.6~6.0 min 内乙腈:超纯水=30%:70%, 4 种 PFCs 的质谱分析条件如表 2 所示。

表 2 目标 PFCs 的质谱分析条件

Table 2 Target analytes and the MS/MS parameters used in this study

目标物	母离子	子离子	破碎电压/V	碰撞能/V
PFBA	213	169.1	57	10
PFBS	299	80	135	32
PFOA	413	368.9	82	4
PFOS	498.85	79.97	80	40

2 结果与讨论

2.1 UV/GAC 对 4 种 PFCs 的去除效果

不同 UV 照射时长 (0、5、10、15、20、30 min) 对于 GAC 吸附水中 4 种 PFCs 效果的影响如图 2 所示。水样实测表示的是不经任何处理的 4 种 PFCs 实测值, 0 表示不经 UV 照射仅进行 GAC 吸附处理, 横坐标其他数值表示经相应时间 UV 照射再进行 GAC 吸附处理。结果表明, 仅进行 GAC 吸附时, PFBA 和 PFBS 去除率分别为 11.7% 和 13.1%。随着 UV 照射时间的增加, PFBA 和 PFBS 去除率均有一定的增加, 最高去除率分别达到 19.8% 和 17.1%。相比 PFBA 和 PFBS, PFOA 和 PFOS 具有更显著的去除效果, 仅 GAC 单独吸附就可达到 59.6% 和 64.3%。UV 照射 20 min 后, PFOA 和 PFOS 去除率分别增加至 68.3% 和 85.7%。PFCs 的去除主要受疏水性的影响, 而官能团种类和链长是影响其在水中疏水性的重要原因。对于 PFOA 和 PFOS, 其分子中均含

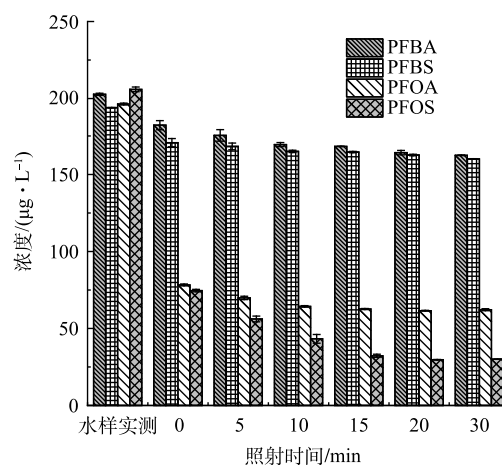


图 2 单 UV 光降解照射时长对 4 种 PFCs 去除效果的影响

Fig. 2 Effect of UV photodegradation time on the removal efficiency of four types of PFCs

有8个碳原子较分子中含有4个碳原子的PFBA和PFBS有更长的链长,疏水性更强,去除率更高^[17]。此外,虽然PFOA和PFOS有相同的C-F链长度,但实验中带有磺酸基团的PFOS去除率始终高于带有羧酸基团的PFOA,表明活性炭上的吸附位点更容易被磺酸基团占据。羧酸基团中的C=O键易于受到质子化的影响具有更强的共振效应,基团中的羟基更易于失去氢而使整个羧基成为羧酸根阴离子,具有更强的酸性和亲水性。而磺酸基团中的S=O键极性大,结构更稳定不易发生电离,疏水性相对于羧酸基团更强^[18]。总体来说,254 nm UV灯照射一定程度上可以增益GAC去除水中4种PFCs的效果,但增益效果较弱。

根据已有研究中单独UV降解PFCs的报道结果,在超纯水、自来水、河水和污水处理厂出水等多种不同背景水质条件下均显示单独UV无法有效去除PFCs,如CAO等^[19]用254 nm的紫外灯降解水溶液中的PFOA,发现照射2 h后仅观察到9%的PFOA降解,只有与其他处理技术联用才会取得良好的PFCs去除效果^[20-21]。光解效率取决于化合物吸收发射光的能力和紫外光对溶液的透过率,254 nm属于低压汞灯的发射波长,PFCs在190~280 nm紫外照射区域吸收率非常低,降解效果不明显,而在200 nm以下的真空紫外照射区域有更显著的吸收且对溶液的透过率有所增加,对PFCs的降解效果明显增强,185 nm紫外灯照射2 h后,PFOA去除率和脱氟率分别达到79%和18%^[22]。然而,真空紫外的经济性和安全性是在实际应用中要考虑的重要问题。此外,相关研究表明,PFCs的去除效果与水中天然有机物的存在形态和含量有一定关系,紫外光照射一定程度上改变了天然有机物的化学和生物性质,天然有机物的存在可能影响紫外光对反应溶液的透过率,有研究表明,在大量有机物基质存在的情况下用于PFCs光降解的能量比例急剧下降^[23-24]。

2.2 H₂O₂/GAC对4种PFCs的去除效果

在考察了UV光直接降解与GAC联用去除水中4种PFCs后,本节探讨了H₂O₂直接氧化与GAC联用对4种PFCs的去除效果,结果如图3所示。H₂O₂质量浓度增加对PFBA、PFBS、PFOA和PFOS的去除均无明显增强效果,甚至在高质量浓度下会降低PFCs的去除效果,这可能与H₂O₂对水中天然有机物的去除有关。高质量浓度H₂O₂下体系中羟基自由基的产生量反而有所降低,有研究表明,腐殖酸的H₂O₂最佳降解浓度为0.003 2~0.016 3 mol·L⁻¹^[25]。本实验中,水样经2 mg·L⁻¹ H₂O₂处理后,PFBS、PFOA和PFOS的去除率从13.1%、59.6%和64.3%分别降为12.9%、59%和59.4%,H₂O₂直接氧化较254 nm UV直接光降解对PFCs的去除效果更差,这可能是由于两者对PFCs攻击位置不同所致。根据光子能量值和平均键能,PFOA中的C—C键的键能为347.0 kJ·mol⁻¹,而C—F键的键能为552.0 kJ·mol⁻¹,相对于C—C键,C—F难以作为UV攻击位点而被断裂,因此UV作用的是PFCs分子中的C—C键^[26]。而对于PFCs的氧化来说,由于F原子周围高电子云密度强屏蔽效应钝化了活性氧诱导的氧化过程,氧化效率相对较低^[27]。此外,有研究^[28]表明,仅用紫外照射或者H₂O₂直接氧化时水中天然有机物去除效果也并不显著。然而,与H₂O₂直接氧化不同,直接光降解对UV₂₅₄指标有一定的降低。UVA照射时的最大吸光度损失为270~410 nm、UVB照射时吸光度损失为260~370 nm和UVC照射时为230~300 nm。水中天然有机物对UVC的照射损失明显高于UVA和UVB^[29]。因此,紫外光降解实现了一些大分子有机物向小分子有机物的转化,对PFCs的去除有一定促进作用。相反,当使用过高浓度的H₂O₂时,可能会对羟基自由基产生清除作用,反而会降低体系中PFCs的去除效果。

2.3 UV/H₂O₂/GAC对4种PFCs的去除效果

首先考察了仅经过UV/H₂O₂处理,不采用GAC吸附对水中4种PFCs的去除效果,实验中H₂O₂投加量均为10 mg·L⁻¹。如图4所示,在0~30 min内,PFBA的去除率为19.3%~24.4%,PFBS的去除率为14.6%~19.1%,PFOA的去除率为30%~55.3%,PFOS的去除率为56.6%~77.3%。PFBA和PFBS去除率在10 min内达到平台期,10~30 min内去除率未有

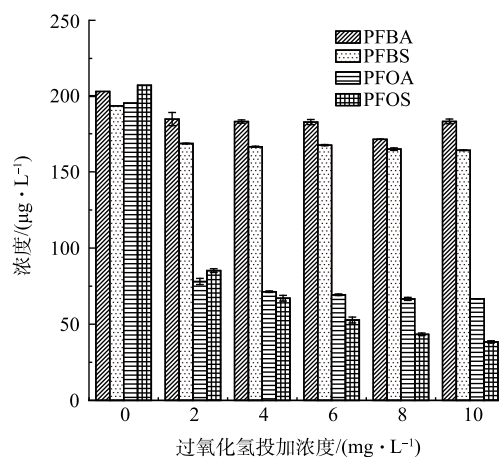


图3 H₂O₂质量浓度对直接氧化4种PFCs的影响

Fig. 3 Effect of H₂O₂ concentration on the direct oxidation of four types of PFCs

明显增加, PFOA 和 PFOS 去除率在 0~20 min 内均有一定的增加的趋势。有研究表明, 对于 PFOA 的降解来说, 无论基质差异和有效辐照剂量如何变化, 直接紫外光降解是 PFOA 降解的主要机制, 而羟基自由基贡献不大。在 0、0.5 和 5 g·L⁻¹ 的 H₂O₂ 质量浓度条件下, PFOA 的降解效果均无明显差异, 且过量的 H₂O₂ 会阻碍紫外光的渗透进而影响 PFOA 的降解。这表明不经过 GAC 吸附时, UV/H₂O₂ 对 PFCs 的去除主要是 UV 照射贡献。然而, UV/H₂O₂ 对水中天然有机物的降解被证明是有效的, 且随着投加 H₂O₂ 质量浓度的增加, 水中有机物的粒径逐渐减小, 在紫外线照射 120 min 后, 分子质量大于 30 kDa 的腐植酸类产物明显减少, 其浓度降低了 90%。另一方面, 在 120 min 时体系中天然有机物粒径基本小于 10 kDa。由此可见, UV/H₂O₂ 基础上引入 GAC 吸附可强化 PFCs 的去除效果^[25]。

将 UV/H₂O₂ 出水泵入 GAC 吸附柱, 进一步探究了 UV/H₂O₂/GAC 对水中 4 种 PFCs 的去除效果。如图 5 所示, 经 UV/H₂O₂ 处理 20 min 后, GAC 吸附柱出水中 PFBA 去除率达到最高 55.3%; UV/H₂O₂ 处理 30 min 后 GAC 吸附柱出水中 PFBS、PFOA 和 PFOS 去除率达到最高为 60%、91.6% 和 97.4%。相比于仅 UV 处理后经过 GAC 吸附柱出水, PFBA、PFBS、PFOA、PFOS 的去除率分别提高了 35.5%、42.9%、23.3%、11.7%。相比于仅经 H₂O₂ 处理后再经过 GAC 吸附柱出水, PFBA、PFBS、PFOA、PFOS 的去除率分别提高了 42.8%、46.9%、32%、16.3%。

鉴于单独 UV/H₂O₂ 对于水中 PFCs 去除效果并不明显, 推测 UV/H₂O₂/GAC 对 PFCs 较好的去除效果是由于 UV/H₂O₂/高级氧化体系改变了水中有机基质的结构和形态, 从而有利于 GAC 的吸附。其中 PFBA 和 PFBS 去除率平台期的出现很可能是与两种化合物结合的大分子有机物经过了充分降解后达到了相对稳定的状态。因此, 对 UV/H₂O₂ 处理后的水样进行了三维荧光检测, 并利用 matlab 进行了区域积分, 量化了高级氧化前后天然有机物组成和种类的变化。图 6 为 UV/H₂O₂ 前后三维荧光光谱图。可以看到, 相比于超纯水的三维荧光光谱, 在加药原水中, 代表酪氨酸类、富里酸类和腐殖酸类的 I、III 和 V 区荧光强度较高。UV/H₂O₂ 处理 5 min 和 30 min 后, I、III 和 V 区荧光强度明显降低。对各区域积分标准化得到了各部分的表征含量, 如图 7 所示, 随着 UV/H₂O₂ 处理时长的增加, 除酪氨酸增加 39.8% 外, 色氨酸、富里酸、腐殖酸和微生物产物的标准化体积去除率均有下降趋势, 在处理 30 min 后去除率分别达到 27.3%、19.3%、54.5% 和 33.4%。

水中的天然有机物是活性炭吸附 PFCs 的主要竞争者且天然有机物的形态大小对 PFCs 在活性炭上的吸附有显著影响。大分子有机物具有很强的疏水性, 易于吸附在 GAC 上与 PFCs 形成竞争吸附, GAC 上的吸附位点大大减少, 产生空间位阻效应, 从而影响了 PFCs 在 GAC 上的吸附。有研究^[30]表明, 有机物质量浓度较高时, 有机物大分子的空间位阻效应以及竞争吸附作用会使 PFOA 和 PFOS 的吸附速率降低 20%~44%。此外, 腐殖酸等天然有机物的羧酸类基团可以在水中解离而使整个有机物分子带有负电, 这使得天然有机物与同样带负电的 PFCs 产生静电斥力, 天然有机物吸附在颗粒活性炭上后阻止了 PFCs 的进一步

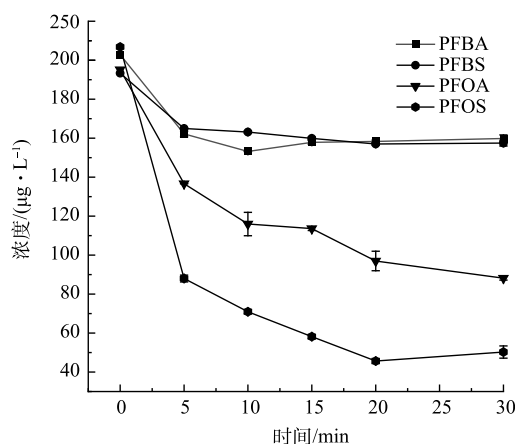


图 4 仅 UV/H₂O₂ 处理对 4 种 PFCs 去除的影响

Fig. 4 Effect of UV/H₂O₂ treatment alone on the removal of four types of PFCs

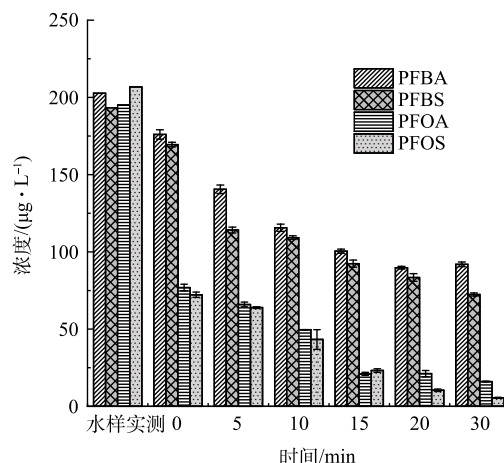
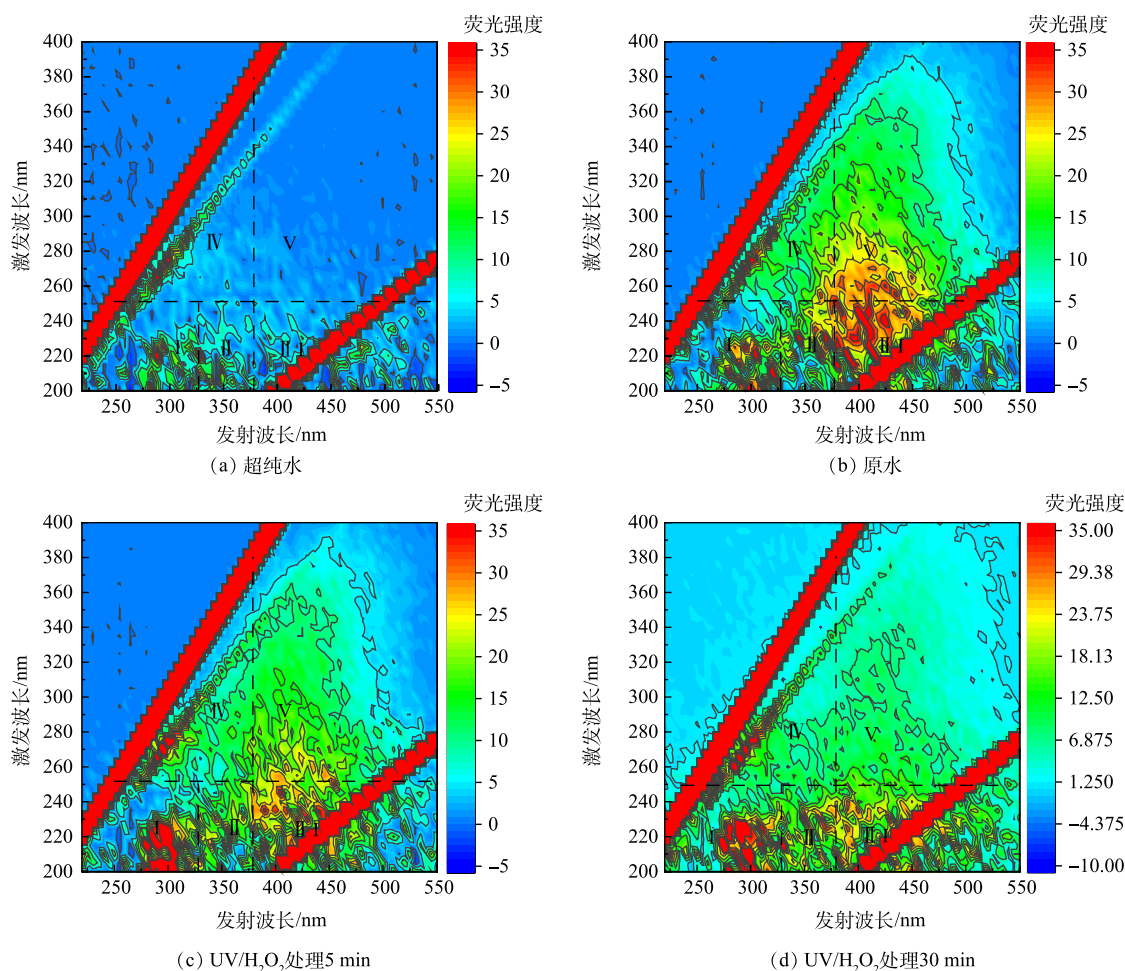


图 5 AOP 时间对 GAC 吸附 PFCs 的影响

Fig. 5 Effect of AOP time on PFCs adsorption onto GAC

图6 UV/H₂O₂前后三维荧光光谱图Fig. 6 Three-dimensional fluorescence spectra before and after UV/H₂O₂

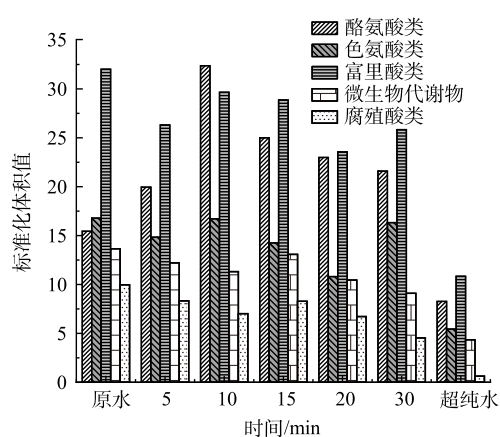
吸附。经过高级氧化处理后,大分子有机物被氧化成分子质量更小的有机物,因而疏水性下降,且不会导致孔结构堵塞,更利于GAC吸附PFCs,因此,UV/H₂O₂对GAC吸附PFCs具有一定的增强效果^[31-35]。

GAC相对粉末活性炭(PAC)来说成本并不高,具有一定经济性,而UV/H₂O₂/GAC联用对水中4种PFCs的削减效果最强,因此,相比UV/GAC、H₂O₂/GAC和UV/H₂O₂,UV/H₂O₂/GAC是更佳的处理工艺。

3 结论

1) UV/GAC联用去除水中4种PFCs时,PFBA、PFBS、PFOA和PFOS去除率随着UV照射时间的延长略有增加,最高去除率分别为19.8%、17.1%、68.3%和85.7%。链长较PFBA和PFBS更长的PFOA和PFOS更易于在体系中去,具有磺酸基的PFOS相较于羧酸基的PFOA更易于在体系中去。

2) H₂O₂/GAC联用去除水中4种PFCs时,H₂O₂质量浓度增加对PFBA、PFBS、PFOA和PFOS的去

图7 UV/H₂O₂处理时间对水中天然有机物的影响Fig. 7 Effect of UV/H₂O₂ treatment time on NOM in water

除效果均无明显的影响,甚至在高质量浓度下 PFCs 的去除效果有所降低。经 2 mg·L⁻¹ H₂O₂ 处理后, PFBS、PFOA 和 PFOS 的去除率由 13.1%、59.6% 和 64.3% 分别降为 12.9%、59% 和 59.4%。

3) UV/H₂O₂ 产生的羟基自由基使水中大分子有机物含量降低,色氨酸、富里酸、腐殖酸和微生物产物的标准化体积均有下降趋势,经过 30 min 处理,各组分分别下降了 27.3%, 19.3%、54.5% 和 33.4%。

4) UV/H₂O₂/GAC 联用对 4 种 PFCs 的去除效果最好,仅需 30 min UV/H₂O₂ 处理,经过 GAC 吸附柱的出水中含有 50% 以上的 PFBA 和 PFBS 得以去除,90% 以上的 PFOA 和 PFOS 得以去除,这表明该方法对 PFCs 处理具有较好的应用前景。

参考文献

- [1] LI F, SUN H, HAO Z, et al. Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagu drainage canal in Tianjin, China[J]. *Chemosphere*, 2011, 84(2): 265-271.
- [2] CHEN S, JIAO X, GAI N, et al. Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in eastern China[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 211: 124-131.
- [3] YIN H, CHEN R, WANG H, et al. Co-occurrence of phthalate esters and perfluoroalkyl substances affected bacterial community and pathogenic bacteria growth in rural drinking water distribution systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 856: 158943.
- [4] SUN R, WU M, TANG L, et al. Perfluorinated compounds in surface waters of Shanghai, China: Source analysis and risk assessment[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 149: 88-95.
- [5] QI Y, HUO S, HU S, et al. Identification, characterization, and human health risk assessment of perfluorinated compounds in groundwater from a suburb of Tianjin, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75: 1-12.
- [6] LI Y, LI J, ZHANG L, et al. Perfluoroalkyl acids in drinking water of China in 2017: distribution characteristics, influencing factors and potential risks[J]. *Environment International*, 2019, 123: 87-95.
- [7] SUNDERLAND E M, HU X C, DASSUNCAO C, et al. A review of the pathways of human exposure to poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects[J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2019, 29(2): 131-147.
- [8] 孙博, 马军. 水中全氟化合物的活性炭吸附特性研究[J]. *给水排水*, 2017, 53(2): 14-18.
- [9] SON H, KIM T, YOON H, et al. The adsorption selectivity of short and long per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from surface water using powder-activated carbon[J]. *Water*, 2020, 12(11): 3287.
- [10] JAVED H, LYU C, SUN R, et al. Discerning the inefficacy of hydroxyl radicals during perfluorooctanoic acid degradation[J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125883.
- [11] TANG H, XIANG Q, LEI M, et al. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV-Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184: 156-162.
- [12] CHENG J, LIANG X, YANG S, et al. Photochemical defluorination of aqueous perfluorooctanoic acid(PFOA) by VUV/Fe³⁺ system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 239: 242-249.
- [13] ANUNO T, DAGNINO S, VANDERVORT D R, et al. Transformation of polyfluorinated compounds in natural waters by advanced oxidation processes[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1780-1787.
- [14] YANG S, CHENG J, SUN J, et al. Defluorination of aqueous perfluorooctanesulfonate by activated persulfate oxidation[J]. *Plos One*, 2013, 8(10): e74877.
- [15] 胡晋博, 李梦凯, 严群, 等. 小型化快速柱式反应试验应用于饮用水吸附技术中的研究进展[J]. *给水排水*, 2021, 57(3): 17-24.
- [16] 鲁智礼, 张堯, 黄俊亮, 等. 多相芬顿-活性炭工艺强化饮用水消毒效果[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(4): 792-799.
- [17] MENG P, FANG X, MAIMAITI A, et al. Efficient removal of perfluorinated compounds from water using a regenerable magnetic activated carbon[J]. *Chemosphere*, 2019, 224: 187-194.
- [18] GRASSESCHI D, SILVA W C, DE SOUZA PAIVA R, et al. Surface coordination chemistry of graphene: Understanding the coordination of single transition metal atoms[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 422: 213469.
- [19] 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]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3): 1143-1146.
- [20] QU Y, ZHANG C, LI F, et al. Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water[J]. *Water Research*, 2010, 44(9): 2939-2947.
- [21] 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[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(3): 572-578.
- [22] JING C, ZHANG P, JIAN L I U. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2007, 19(4): 387-390.
- [23] GIRI R R, OZAKI H, OKADA T, et al. Water matrix effect on UV photodegradation of perfluorooctanoic acid[J]. *Water Science and Technology*, 2011, 64(10): 1980-1986.
- [24] MATILAINEN A, SILAN M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(4): 351-365.
- [25] WANG G S, LIAO C H, CHEN H W, et al. Characteristics of natural organic matter degradation in water by UV/H₂O₂ treatment[J]. *Environmental Technology*, 2006, 27(3): 277-287.
- [26] LIU X, WEI W, XU J, et al. Photochemical decomposition of perfluorochemicals in contaminated water[J]. *Water Research*, 2020, 186: 116311.
- [27] CHEN Z, TENG Y, MI N, et al. Highly efficient hydrated electron utilization and reductive destruction of perfluoroalkyl substances induced by intermolecular interaction[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 3996-4006.
- [28] PARK H, VECITIS C D, CHENG J, et al. Reductive defluorination of aqueous perfluorinated alkyl surfactants: Effects of ionic headgroup and chain length[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(4): 690-696.

- [29] PARKINSON A, RODDICK F A, HOBDAI M D. UV photooxidation of NOM: issues related to drinking water treatment[J]. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, 2003, 52(8): 577-586.
- [30] YU J, LV L, LAN P, et al. Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 225: 99-106.
- [31] MATSUI Y, KNAPPE D R, IWAKI K, et al. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(15): 3432-3438.
- [32] MATAFONVA G, BATOEV V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review[J]. *Water Research*, 2018, 132: 177-189.
- [33] APPLEMAN T D, DICKENSON E R, BELLONA C, et al. Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 740-746.
- [34] MCCLEAF P, ENFLUND S, ÖSTLUND A, et al. Removal efficiency of multiple poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) column tests[J]. *Water Research*, 2017, 120: 77-87.
- [35] SGROI M, ANUMOLT, ROCCARO P, et al. Modeling emerging contaminants breakthrough in packed bed adsorption columns by UV absorbance and fluorescing components of dissolved organic matter[J]. *Water Research*, 2018, 145: 667-677.

(责任编辑: 曲娜)

Removal of PFCs from water by UV/ H₂O₂/GAC process

HAO Mingming^{1,2}, HAO Haotian¹, SHI Baoyou^{1,2}, HU Yongzhen³, WANG Qing³, XUE Chonghua^{4,5}, HUANG Xin^{1,*}

1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Urumqi Construction Market Operation Service Center, Wulumuqi 830002, China; 4. Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment, Ministry of Education, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 5. Beijing Energy Conservation & Sustainable Urban and Rural Development Provincial and Ministry Co-construction Collaboration Innovation Center, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China

*Corresponding author, E-mail: xinhuang@rcees.ac.cn

Abstract Perfluorinated compounds (PFCs) are persistently found in aquatic environment, which are difficult to be removed by the conventional water treatment process. Improving the removal effect of PFCs in water is of great significance. The removal efficacies of four kinds of PFCs in water by the combined process of UV, H₂O₂ and GAC were studied using the rapid small-scale column tests (RSSCT), and the effects of UV irradiation duration and H₂O₂ concentration on the direct oxidation of PFCs and the subsequent GAC adsorption were also explored. The results showed that long-chain perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) consistently exhibited higher removal rates than short-chain perfluorobutyric acid (PFBA) and perfluorobutane sulfonic acid (PFBS) under different process conditions. The removal rates of long chain perfluorinated PFOA and PFOS by GAC adsorption alone were 59.6% and 64.3%, respectively, but the removal rates of short chain perfluorinated PFBA and PFBS were only 11.7% and 13.1%, respectively. When UV or H₂O₂ were combined with GAC, the removal rates of the four PFCs slightly increased with the increase of UV irradiation time and H₂O₂ concentration, and the gain effect of UV irradiation was better than that of H₂O₂. The combined process of UV/H₂O₂/GAC presented the best removal effect of the four PFCs in water. After 30 minutes of UV/H₂O₂ treatment, GAC adsorption could remove higher than 90% of PFOA and PFOS, and the removal rates of short chain perfluorinated PFBA and PFBS were over 50%. After 30 min UV/H₂O₂/GAC treatment, more than 50% PFBA and PFBS were removed, and more than 90% of PFOA and PFOS can be removed. The excellent effect of the UV/H₂O₂/GAC combined process was due to the hydroxyl radical oxidation reaction generated by the advanced oxidation process of UV/H₂O₂, which weakened the competitive adsorption of organic matter on PFCs. This study can provide a technical guidance for the treatment of PFCs in water.

Keywords water treatment; advanced oxidation process; activated carbon; perfluorinated compounds