



全氟辛酸(PFOA)紫外光化学降解特性与机理

张长, 于茜, 曾光明*, 陈朝猛, 蒋敏, 余健

环境生物与控制教育部重点实验室; 湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082

*通讯作者, E-mail: zgming@hnu.cn

收稿日期: 2010-06-28; 接受日期: 2010-12-23

doi: 10.1360/032010-480

摘要 全氟辛酸(PFOA)因其在环境介质中的稳定性、持久性和生物累积性, 常规方法很难将其降解, 或必须付出昂贵的代价. 近几年, 一些研究者利用紫外光化学降解环境介质中的 PFOA, 显示出了优良的应用前景. 本文结合国内外研究者近年来的工作, 介绍了紫外光化学降解 PFOA 的原理与特性, 对各体系中关键介质的作用与机理进行了讨论, 针对紫外光化学降解 PFOA 存在的问题提出了见解, 并对该领域研究的趋势进行了展望.

关键词
全氟辛酸
紫外光
直接光解
氧化降解
还原降解

1 引言

全氟类化合物(PFCs)自问世以来就因其优良的稳定性、表面活性以及疏水、疏油性被广泛用于民用和工用产品, 绝大部分此类污染物易蓄积在环境水体中与生物体内, 近年来在世界各地采集的环境样品、多种野生动物血清及组织样品(包括北极圈的生物)和人类体内都已检测到多种 PFCs^[1~4], 此类物质造成的环境污染问题逐渐引起环境工作者的关注. 2009 年 5 月, 《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(POPs 公约)第四次缔约方大会上, PFCs 中的全氟辛酸、全氟辛磺酸盐和全氟辛基磺酰氟被列入《斯德哥尔摩公约》附录 B.

已有的研究表明, PFCs 中的全氟辛酸(PFOA)能对实验动物和人类造成多种脏器毒害^[5], 美国国家环保局(EPA)科学顾问委员会报告中已将其描述为“可能的(likely)致癌物”或者“提示性(suggestive)致癌物”^[6]. 早在 2006 年 12 月 27 日, 欧洲议会和部长理事会联合发布了《关于限制全氟辛烷磺酸销售及使用的指令》, 怀疑全氟辛酸(PFOA)及其盐类有类似于全氟辛烷磺酸的风险水平, 因此委员会将继续审查风险评估活动, 并提供更安全的替代物和确定减少风

险的措施(包括限制销售和使用)^[7]. 同年, EPA 发起了一项全球行动, 3M/Dyneon 等 8 家公司积极响应, 承诺到 2010 年将 PFOA 的排放及其在产品中的含量减少 95%, 到 2015 年将其完全消除^[8]. 2009 年 12 月 30 日, EPA 发布了首个“化学品行动计划”, 将对包括全氟辛酸(PFOA)在内的长链全氟化合物引起的健康和环境问题予以处理.

如图 1 所示, PFOA 因其分子结构中的高能 C-F 键使其非常稳定, 在环境中具有很强的持久性, 迄今为止, 没有发现其自然降解的途径. 传统的处理方法也很难使其通过脱氟作用而降解, 如表 1 所示. 有学者研究了用生物法降解 PFOA, 但因 PFOA 对微生物有严重的毒害导致收效甚微^[9]. 传统的化学氧化剂($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ^[10, 11], O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)也不能使其有效降解^[12]. Krusic^[13]等尝试了高温热解 PFOA, 虽在

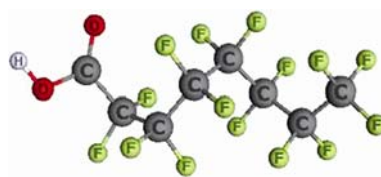


图 1 PFOA 分子结构图

一系列复杂反应后可以获得 PFOA 的部分降解, 但必须辅以高温高压等较苛刻的反应条件, 且多存在较复杂的碳-氟中间体. Moriwaki 等^[14]研究发现 PFOA 在超声辐射产生的空化气泡和本体溶液界面的高温区发生热裂解. Hoffmann 研究组^[15-17]则对超声降解 PFOA 的动力学和空化气泡驱动的降解机理进行了深入的研究, 得出下离子官能团的热裂解是速率限制步骤.

有研究者尝试着在温和条件下将紫外光引入 PFOA 降解体系, 2004 年 9 月 *Environ. Sci. Technol.* 上率先刊登了日本国家产业技术研究院 Hori^[18]课题组在此方面的研究成果, 随后几年, PFOA 的紫外光化学降解研究汇聚了越来越多的环境工作者的目光. 他们利用紫外光直接光解 PFOA, 或利用紫外光将多种氧化剂和还原剂激活来促使 PFOA 部分或全部降解生成 F⁻ (见表 1), 这种紫外光高级氧化方法为有效消除环境介质中的 PFOA 污染开辟了一个新的思路.

国内外关于紫外光高级氧化技术降解 PFOA 类持久性有机物的较为全面的综述尚未见报道. 本文侧重于对紫外光辐射下 PFOA 的直接光解、氧化降解、还原降解领域中的最新研究进展进行综述, 并对各体系中关键介质的作用与机理进行了讨论.

2 PFOA 的紫外光直接光解

PFOA 的吸收带与紫外吸收光谱有重叠区域, 这让 PFOA 在紫外光下直接光解成为可能, 但辐射紫外波长对其直接光解效能影响较大. 陈静等^[28]研究了 15 W 低压汞灯不同波长紫外光辐射下 PFOA 的降解, 发现其在 185 nm 辐射下能显著光解, 2 h 内降解率>90%, 脱氟率>20%, 而在 254 nm UV 辐射下光解行为十分微弱, 类似的报道也出现在 Cao 等^[24]的研究中. 这与 PFOA 在深紫外区(150~200 nm)吸收显著, 而在>200 nm 区吸收微弱直接相关^[28]. Wang 等^[23]计算出 254 nm 紫外光(23 W 低压汞灯)辐射下 PFOA 的有氧直接光解半衰期($t_{1/2}$)为 4333 min.

在 PFOA 紫外光直接光解过程中不存在能夺取或给予电子的介质, 目前对其紫外光直接光解途径的认识主要集中于: (1)PFOA 的不同波长紫外光直接光解产物相似, 为短链全氟羧酸(PFCA_s)、F⁻和 CO₂, 但因深紫外区波长辐射能量更高, PFOA 在此区域的降解脱氟效率明显优于其他区域; (2)PFOA 的直接光解始于激发态 PFOA 的中 C₇F₁₅ 和 COOH 间的 C-C 键断开, 经过水解脱氟形成短链 PFCA_s, 如式(1)~(4)所示^[28]:

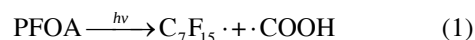
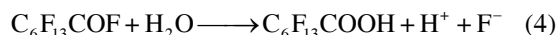
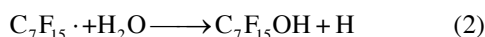


表 1 已报道的 PFOA 降解技术

降解方法	介质	半衰期	副产物	PFOA 降解率 (%)	PFOA 脱氟率 (%)
热解 高温热解 ^[19]	碎硼硅酸钠玻璃	1.3 h (307℃)	PFOA; CF ₃ (CF ₂) ₅ CF ₂ H; CF ₃ (CF ₂) ₄ CF=CF ₂ ; NaF; CO ₂ (4.5 h)	90	—
		5 d (307℃)	PFOA; CF ₃ (CF ₂) ₅ CF ₂ H; CF ₃ (CF ₂) ₄ CF=CF ₂ ; SiF ₄ ; CO ₂ (65 h)	30	—
	被零价铁激活的 S ₂ O ₈ ²⁻	0.79 h (90℃)	C _n F _{2n+1} COOH (n=2~7); F ⁻ ; CO ₂ (8 h)	73.1	24.3
		22 min (高压)	C _n F _{2n+1} COOH (n=1~7); F ⁻ ; CO ₂ (1 h)	85	57
		16.9 min (600~1000 K; 高压)	F ⁻ ; CO ₂ (2 h)	100	>90
水解 ¹⁾	pH 为 5~9	超过 92 年	—	—	—
生物降解 ²⁾	活性污泥	2 个半月后仍没有被生物降解的迹象	—	—	—
紫外光化学降解 ^[18, 21-27]	TiO ₂ ; H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ; S ₂ O ₈ ²⁻ ; Fe ³⁺ ; IO ₄ ⁻ ; K ₄ Fe(CN) ₆ ; KI; β-Ga ₂ O ₃ 等	最短 1.58 h	短链全氟羧酸(PFCA _s); CO ₂ ; F ⁻ 等	≤100	≤98.9

1) 3M Environmental Laboratory. Hydrolysis reactions of perfluorooctanoic acid (PFOA) [EB/OL]. (2001-03-30) [2007-04-16]. <http://www.regulations.gov/fdmspublic/component/main?main=DocumentDetail&o=09000064800b3c81>

2) 3M Environmental Laboratory. Biodegradation(ASS/LAS Shake Culture Test) for perfluorooctanoic acid, ammonium salt [EB/OL]. (1978-07-19) [2007-04-25]. <http://www.regulations.gov/fdmspublic/component/main?main=DocumentDetail&o=09000064800b3cb2>



但也有研究指出,短链 PFCA_s 紫外吸收带窄于长链 PFCA_s^[29-31],产物中全氟丁酸(HFBA)比长链产物 PFCA_s 难以紫外直接光解^[28],因此产物中短链 PFCA_s 是否均遵循类似于 PFOA 的逐步脱 CF₂ 尚不能定论.

3 PFOA 紫外光氧化降解

在 PFOA 分子结构中 C 原子已经处于较高的价态, 要想通过取代与之相连的 F 来使之氧化, 这在理论上不可行. 目前已知的氧化途径是使 C-C 键断裂, 即: 将 C 原子替换为更高电负性的原子, 如 O 原子. TiO_2 、磷钨杂多酸、 IO_4^- 等介质受紫外光辐射所产生具有氧化性的基团能夺取 PFOA 的一个电子使 C_7F_{15} 与 COOH 间的 C-C 键断裂^[18, 21, 24], 从而实现 PFOA 的氧化降解. 此外, Fe^{3+} 与 PFOA 形成的复合物经紫外光辐射也能促使 PFOA 氧化降解^[23].

3.1 二氧化钛(TiO_2)

TiO₂ 具有良好的近紫外吸收性能、能带电位适当、耐化学腐蚀及光腐蚀、无毒、光催化活性较高等优点,近年来在降解持久性有机物领域得到了广泛的应用^[32-37]。目前,应用于 PFOA 紫外光氧化降解的 TiO₂ 多见于未经修饰的 TiO₂ 粉末,粒径在 30~200 nm 之间。

控制溶液 pH 对于 TiO_2 紫外光降解 PFOA 尤为重要, 因不同 pH 环境下 TiO_2 存在形式、离散程度及氧化基团差异较大. Panchangam 等^[38]系统研究了以 $\text{TiO}_2\text{-O}_2$ 为介质 PFOA 在 254 nm 紫外光(16 W 低压汞灯)辐射下的氧化降解与溶液 pH 的关系.

PFOA 自身 pK_a 值为 2.8, 当溶液 $\text{pH} > 2.8$ 时, 溶液中 PFOA 以自身解离后的 PFOA^- 形式存在(见图 2)。当溶液 pH 4 和 10 时, 溶液中起主要氧化作用的物质分别是超氧离子 O_2^- 和羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。不仅 $\cdot\text{OH}$ 的氧化性强于超氧离子 O_2^- ^[39, 40], 且在低 pH 溶液中, 溶液中积累的 F^- 会吸附在 TiO_2 带正电的表面上, 表现为酸性溶液 PFOA 的降解效率劣于碱性溶液。在酸性溶液中, PFOA 阴离子虽易于吸附在 TiO_2 表面, 但

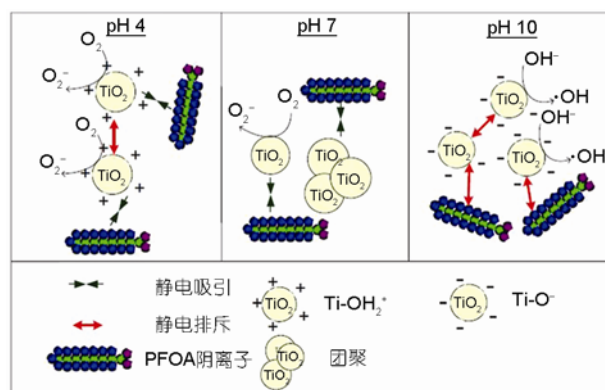


图2 溶液 pH>2.8 时 $\text{TiO}_2\text{-O}_3$ 紫外光氧化降解 PFOA 机理^[38]

也同时降低了 O_2^- 生成的机率, 而上述静电吸引作用在碱性溶液中并不存在. 在 pH 7 的中性溶液中, TiO_2 主要以 Ti-OH 形式存在, 它们在溶液中易团聚, 有效氧化面积减小, 对 PFOA 的降解效率最低.

在强酸性环境($\text{pH} < 2.8$)下 PFOA 难以实现自身电离, 但能被溶液中某些弱碱根离子化, 并显示出不同的降解规律. 例如, Panchangam 等^[21]利用 ClO_4^- 离子化 PFOA (溶液 pH 0.9~1.2), 以 $\text{TiO}_2\text{-O}_2$ 为介质 254 nm 紫外光(16 W 低压汞灯)辐射 7 h 后, PFOA 的降解率和脱氟率分别可达 97% 和 38%, 检出的中间降解产物为 $\text{C}_3\text{-C}_7$ 的短链 PFCA_s, 强酸溶液中 TiO_2 以 Ti-OH_2^+ 形式存在, 静电作用使 PFOA 离子吸附至 Ti-OH_2^+ 价带空穴, PFOA 的氧化降解始于空穴夺取 PFOA 上的一个电子, 过程如图 3 所示.

O_2 接受 TiO_2 导带电子, 生成超氧离子 O_2^- , 而价带空穴氧化吸附在 TiO_2 表面的 H_2O , 使之形成 $\cdot\text{OH}$. 因溶液的 pH 0.9~1.2, O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$ 难以发挥氧化 C_7F_{15} 的作用, O_2 则扮演双重角色, 体现在: (1) 作为导带电子捕获剂抑制 TiO_2 电子空穴的复合; (2) 发挥

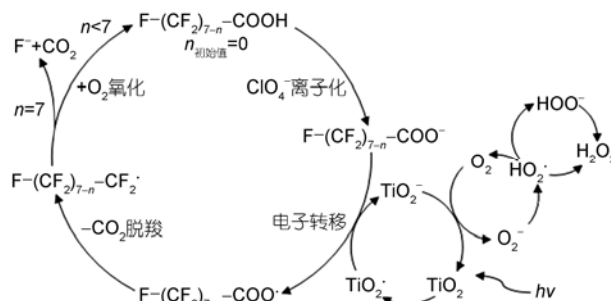


图3 以 $\text{TiO}_2\text{-O}_2\text{-HClO}_4$ 为介质 PFOA 紫外光解途径($\text{pH}<2.8$; n 为脱去羧基的数量) [21]

氧化 $C_7F_{15}\cdot$ 的作用。

值得我们关注的是: (1)酸性溶液中分散的 TiO_2 颗粒表面带正电, 而溶液中某些阴离子(如: $F^{-[41]}$ 、 ClO_4^- 、 Cl^-)由于静电引力被吸附至 TiO_2 表面, 造成表面正电荷减少, 分散的 TiO_2 间斥力减小, 容易发生团聚。此外, 我们课题组在研究中发现, 酸性溶液中 Cl^- 会导致光催化反应速率下降, 光催化剂不仅会因对 Cl^- 的静电吸附而钝化^[42], Cl^- 对某些氧化性物质(如, $\cdot OH$)还具有很强的捕获能力^[43], 均能抑制有机物的降解反应速率。(2) TiO_2 部分表面积的导带电子难以被 O_2 捕获, 从而和空穴复合, 这会抑制 PFOA 的氧化脱氟速率。由此, 提高紫外光下 TiO_2 量子产率和如何阻止电子空穴的复合成为亟待解决的问题。有研究者应用 C- TiO_2 纳米管阵列^[44]、过渡金属离子的掺杂^[36](Au/ TiO_2 ^[45], Co-Ag-Pt/ TiO_2 ^[46])、半导体复合^[37](Cu₂O/ TiO_2 ^[47])等 TiO_2 表面修饰手段对于解决上述问题进行了有效尝试。此外, 有研究表明将 TiO_2 粒径减小至 30~50 纳米^[38]或者将超声波用于分散 TiO_2 颗粒^[38]能适度提高紫外光下 PFOA 氧化脱氟效率。

我们课题组前期制备出了磁性多壁碳纳米管^[48, 49], 已对有机染料表现出了良好的吸附性能, 并且还发现碳纳米管因其良好的导电性可作为协同氧化还原反应的介质, 并可放大输出的电信号。在此基础上, 我们利用化学气相沉积技术在 TiO_2 纳米管阵列内壁修饰碳层, 将 Pt 纳米颗粒电沉积在 C- TiO_2 纳米管阵列上^[50], 结果表明, 经碳修饰的 TiO_2 纳米管阵列具有强吸附性和大比表面积, 不仅有利于 Pt 纳米颗粒的分散, 且纳米管碳层所具有的高导电性和内层无序碳吸附大量的 -OH 生成 C-OH 加快了有机物电催化氧化降解速率。

3.2 磷钨杂多酸($H_3PW_{12}O_{40}$)

杂多酸是一种宽禁带材料, 其 HOMO-LUMO 能隙差 E_{gap} 为 3.1~4.6 eV, 在紫外光辐射下有较高的响应活性而易发生电子空穴的分离^[29, 30], 通过自氧化或 $\cdot OH$ 的产生能实现对某些持久性有机物的氧化降解^[31, 51]。

Hori 等^[18]采用磷钨杂多酸在有氧条件下研究了 PFOA 的紫外光氧化特性, 发现在 254 nm 紫外光

下 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的吸光度是 PFOA 的 10^4 倍, 此条件下 PFOA 24 h 内可完全降解, 48 h 后 F^- 产率可达 97%, 检出的产物为 $C_2\sim C_5$ 的短链 PFCA_s^[3](见图 4)。

在上述 PFOA 降解过程中氧化性物质不可或缺。例如, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 受紫外光辐射转变为激发态的 $[PW_{12}O_{40}]^{3-*}$, 其夺取 PFOA 的一个电子后被还原成 $[PW_{12}O_{40}]^{4-}$, O_2 是维持体系中的基质 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 浓度的必要条件(见图 4)。此外, 有研究发现^[29] PFOA 降解产物中的 TFA 在缺氧条件下易产生具有强烈温室效应的气体 CF_3H , 而 O_2 能促进其脱氟且气体产物仅为 CO_2 。溶液 pH 也是降解过程控制的一个重要因素, 当溶液 $pH < 2$ 时, $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 才能稳定存在。

研究者虽然通过 ^{18}O 示踪发现产物 CO_2 中的 O 大部分来自 H_2O 中的 O, 表明 PFOA 脱羧后 $C_7F_{15}\cdot$ 降解过程中确实包含了水解, 并认为产物 PFHpA、PFHxA 迅速降解而未被检出, 但对于这两种产物的转化途径与机理尚不清楚。此外, 在对检出产物 TFA、PFPA、NFPA 的独立降解研究中^[29~31], 虽然对 $PFPA \rightarrow TFA$ 并最终矿化为 F^- 和 CO_2 的路径已经明确, 但对于 PFPA、NFPA 如何产生和 HFBA、NFPA 脱氟、脱碳机理仍未阐明(见图 4 中虚线部分)。对于液相介质的回收同样值得关注。Hori 等利用改进的乙醚萃取法对 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 进行了萃取回收, 实现了 78% 的回收率。

3.3 过硫酸盐($S_2O_8^{2-}$)

$S_2O_8^{2-}$ 经活化后能产生具有一个孤对电子的 $SO_4^{\cdot -}$, 其氧化还原电位 $E^0 = +2.6$ V, 高于 $S_2O_8^{2-}$

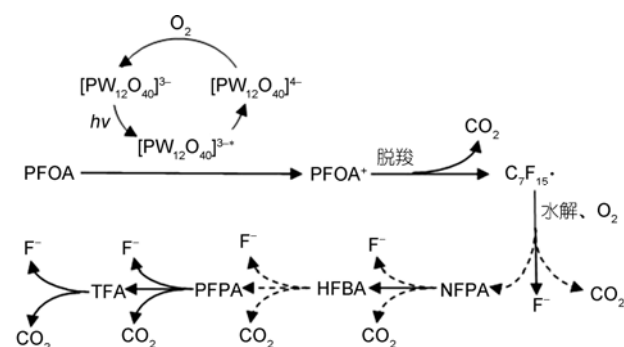


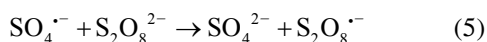
图 4 以 $H_3PW_{12}O_{40}-O_2$ 为介质 PFOA 紫外光解关键机理^[18]

3) $C_1\sim C_7$ 的短链 PFCA_s 分别为 CF_3COOH (TFA), C_2F_5COOH (PFPA), C_3F_7COOH (HFBA), C_4F_9COOH (NFPA), $C_5F_{11}COOH$ (PFHxA)和 $C_6F_{13}COOH$ (PFHpA)。

($E^0 = +2.01 \text{ V}$), 接近于羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ($E^0 = +2.8 \text{ V}$)^[52], 具有较强的氧化能力. 作为一种新型高级氧化技术过硫酸盐活化(activated persulfate)近年来被应用于土壤、地下水有机物污染的原位化学修复^[53-55], 活化手段包括热激活^[56, 57]、紫外光激活^[58, 59]和过渡金属离子(Fe^{2+} ^[54, 55, 60]、 Ag^{+} ^[61]等)催化等.

Hori 等^[22]研究发现在酸性($\text{pH} < 2$)溶液中 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在紫外可见光辐射活化产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能捕获 PFOA 的一个电子使之氧化降解, 12 h 内 PFOA 可完全降解, 脱氟率可达 73.8%, 被检出到的 PFOA 降解产物为 $\text{C}_2\sim\text{C}_7$ 短链 PFCA_s.

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 初始浓度影响 PFOA 降解速率. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 受紫外光辐射活化产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 除了能夺取 PFOA 电子作用外, 在酸性溶液中还存在以下两个反应过程:



其中, 反应(5)中的反应速率常数 $1.47 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, 反应(6)中的反应速率常数为 460 s^{-1} , 可忽略不计, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在溶液中主要过程为反应(5). 而反应(5)发生的必要条件是溶液中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的累积至饱和浓度. Hori 等^[22]的研究证实了这一规律, 随着 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的继续增加, 积累的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 逐渐进行反应(5)中过程, 此时 PFOA 的降解速率不再增长. 因此, 为使 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 对 PFOA 光解的贡献值持续增加, 必须控制其初始浓度.

目前对以 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 为介质紫外光氧化降解 PFOA 机理的认识仅停留在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 能捕获 PFOA 的一个电子, 对其后降解途径仍是未知. 有研究者认为^[62], 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的相互作用是 PFCA_s 阴离子在对流层中的主要过程之一, 因此系统研究紫外光下 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 作用于 PFOA 降解的机理还有助于理解大气对流层中 PFCA_s 的迁移转化与行为归趋.

最近有研究者发现^[53], $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在强碱的催化作用下水解也能实现 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 且伴随有 OH^- 被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 氧化生成 $\cdot\text{OH}$ 的反应发生. 我们已知, $\cdot\text{OH}$ 对 PFOA 脱羧后的 $\text{C}_7\text{F}_{15}\cdot$ 的氧化降解有贡献, 这为我们提高 PFOA 降解效率提供了一个新的思路, 但 PFOA 被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 夺取电子后是否同样遵循脱羧反应生成 $\text{C}_7\text{F}_{15}\cdot$, 仍需大量的实验工作进行验证.

3.4 三价铁离子(Fe^{3+})

与前述介质直接夺得电子的特性不同, Fe^{3+} 易于

和羧酸类物质先形成配合物并表现出明显的光化学特性^[63], 配合物受紫外光辐射发生电子迁移, 使有机物发生氧化降解.

Wang 等^[23]采用 254 nm 紫外光(23 W 低压汞灯)辐射 Fe^{3+} 和 PFOA 的混合液, PFOA 有氧降解 4 h 后分别可获得 78.9% 和 38.7% 的降解率和脱氟率. 被检出的中间降解产物为 HCOOH 、 F^- 和短链 PFCA_s($\text{C}_2\sim\text{C}_7$), 并认为 HCOOH 是由脱去的 CF_2 失去两个 F^- 生成, HCOOH 在有氧化剂存在的条件下可进一步被氧化为 CO_2 (见图 5). 研究者认为, 只要光照时间足够长, PFOA 和其生成的短链 PFCA_s 就能完全被矿化.

介质 Fe^{3+} 浓度的升高有助于提高 PFOA 脱氟率、缩短其半衰期. Wang^[23]等用一级反应动力学方程拟合了上述过程, 并比较了 Fe^{3+} 初始浓度对 PFOA 降解速率常数 k_1 和脱氟速率常数 k_2 的影响, 发现随着 Fe^{3+} 初始浓度的增加 k_2 增加快过 k_1 . Hori 等^[64]对短链 PFCA_s(PFPA、HFBA、NFPA)的独立降解研究结果表明, 随着 Fe^{3+} 初始浓度的增加, 上述 PFCA_s 脱氟率增加的倍数均大于降解率增加的倍数.

在选择合适的铁盐作为介质时, 我们不能忽视酸根离子对 Fe^{3+} 与 PFOA 配合的抑制效益. 研究者已发现^[64], 相对于 ClO_4^- 与 SO_4^{2-} 来说, 溶液中 Cl^- 可造成对 NFPA 的紫外光解效率降低 50% 以上, 我们认为这种情况的出现与 Cl^- 与 Fe^{3+} 形成配合物 $[\text{FeCl}_4]^-$ 有关.

介质 Fe^{3+} 在此环境下的消耗基本可忽略不计, 配合物 $[\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO-Fe}]^{2+}$ 受紫外光辐射后, Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} , 但 PFOA 降解过程中 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}\cdot$ 水解会生成强氧化剂 $\cdot\text{OH}$, 且伴随有 O_2 的存在, 这些氧化性物质立刻将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 使之继续参与到 PFOA

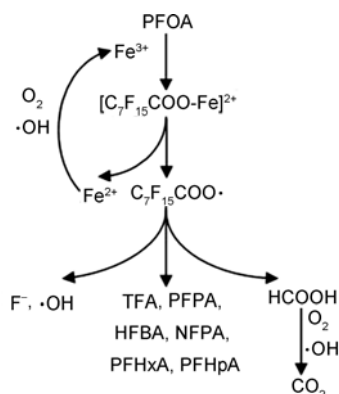


图 5 以 Fe^{3+} - O_2 为介质 PFOA 紫外光解关键机理^[23]

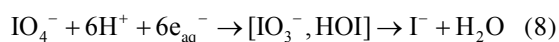
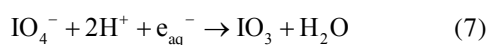
的降解中去. 但是, 对降解液中 Fe^{3+} 的回收与利用问题是值得关注的. 若用传统加碱、加酸方法对其分离回收, 不仅过程繁琐, 重复使用性也会大打折扣. 将 Fe^{3+} 负载良好吸附性能的黏土^[65]或催化剂^[66]上将更易于分离, 并保持优良的重复使用性. 将 Fe^{3+} 掺杂的 TiO_2 颗粒用于 PFOA 的降解除了便于回收和重复使用, 更将发挥两种介质的双重氧化作用, 这样的复合催化介质最近已有研究者将其应用于对 4-氯苯酚 (4-NP) 的高效紫外光解^[66].

3.5 高碘酸根(IO_4^-)

在早期的研究中 IO_4^- 只是作为 TiO_2 的电子捕获剂抑制电子空穴的复合、使 $\cdot\text{OH}$ 的产量增加而参与有机物降解过程^[67-69], 直到 1996 年 Weavers^[70] 在 IO_4^- -UV 体系中发现了 IO_4^- 能直接降解三乙醇胺 (TEA), IO_4^- 经紫外光活化能产生氧化性物质 $\text{IO}_3\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的特性才逐渐引起人们的关注. 近年来, 紫外光活化 IO_4^- 这种高级氧化方法被一些研究者应用于染料 (RB5) 的脱色^[71]、化学战剂水解有机物 (硫双乙醇、3,3-丙二硫醇^[72, 73]等) 的降解.

Cao 等^[24]采用 23 W 低压汞灯 (发射 254 nm 波长紫外光) 为光源、 IO_4^- 为氧化剂研究了 PFOA 的紫外光解, 发现 PFOA 光解速率常数比直接光解高一个数量级, 并用假一级反应动力学方程表征了其氧化光解过程, 检出的产物为 PFHpA 和 PFHxA.

在不同波长紫外光下 IO_4^- 对 PFOA 的降解显示出不同的特性. 例如, 研究者发现^[24], 深紫外波长辐射 IO_4^- 降解 PFOA 降解率和脱氟率均低于未添加 NaIO_4 . 这是因为溶液中的 H_2O 分子在深紫外光的辐射下生成的水合电子 e_{aq}^- 具有还原性, 它能在溶液中能发生如下 (7)、(8) 反应而消耗 IO_4^- :



研究者认为, 在不同波长紫外光辐射下 IO_4^- 均通过两种途径使 PFOA 氧化降解: $\text{IO}_3\cdot$ 可以夺得 PFOA 一个电子或者直接脱去 PFOA 的一个 F^- , 然后它们的中间产物在 $\cdot\text{OH}$ 的协同作用下进一步脱氟. 研究者在深紫外波长辐射下检出的产物除 PFHpA 和 PFHxA 外, 还有更短链的 HFBA 和 NFPA. 可是, IO_4^- 紫外光降解 PFOA 过程中, 对于产物 PFHpA、PFHxA 如何消除, 如何转化为产物 HFBA 和 NFPA,

以及 HFBA 和 NFPA 如何矿化并没有给出直接证据, 尚需进一步研究.

4 PFOA 紫外光还原降解

相比紫外光氧化降解, 目前已报道的关于缺氧条件下的紫外光还原降解 PFOA 的研究工作较少, 但却突显了迅速发展的潜力. 由于 C-F 键的键能大, 氟原子的电负性强, 具有接受电子的倾向. 早在 1996 年, Shoute 等^[74]就发现利用脉冲辐射水产生的水合电子 e_{aq}^- 可有效降解水中的全氟芳香族化合物 PFA、PFB. 最近几年, 一些学者发现某些介质 (如: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、KI、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) 在水溶液中受紫外光辐射也能产生 e_{aq}^- , 并将其应用于还原降解 PFOA 的研究^[25-27].

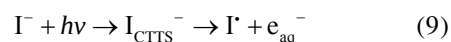
4.1 亚铁氰化钾($\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$)和碘化钾(KI)

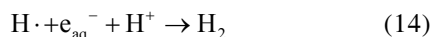
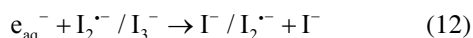
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 自身具备良好的电子转移特性^[75-77], 而在水溶液中受紫外光辐射能发生电离, 电子易从离子化物质 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 脱离后进一步被紫外光激发生成 CTTS 态电子, 即发生了电子转移到水溶液生成 e_{aq}^- 的反应. 溶液中 KI 受紫外光辐射产生 e_{aq}^- 的机理与 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 类似.

2007 年, Huang^[25]等利用紫外光辐射 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液获得 e_{aq}^- , 并计算出 e_{aq}^- 与 TFA、HFBA、PFOA 反应二级速率常数分别为 $(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $(8.8 \pm 0.2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $(1.7 \pm 0.5) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 越长, e_{aq}^- 与其降解速率常数越大. 研究者认为, 氟原子是 e_{aq}^- 与 PFOA 发生降解反应的中心, $-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ 链越长, 氟原子越多, 被 e_{aq}^- 攻击的位点就越多. 而早期 Shoute 等^[74]研究表明 e_{aq}^- 降解 PFA、PFB 时反应中心是碳原子.

随后, Hoffmann 研究组^[78]报道了 KI-Ar 介质中全氟羧酸 (PFOA、PFHxA、HFBA) 在 254 nm 紫外光辐射下的降解, 发现三种全氟羧酸的降解速率常数、脱氟程度、KI 光解生成 e_{aq}^- 的量子产率对其还原降解的贡献均相似, 但与全氟磺酸因反应位点、头部官能团的不同使它们表现出不同的降解特性.

KI 溶液在紫外光辐射下的反应过程如式 (9)~(14) 所示. 值得关注的是, 研究者发现^[78] KI 生成的 e_{aq}^- 中仅约 0.1% 贡献于对 PFOA 还原降解, 溶液中还存在大量消耗 e_{aq}^- 的反应, 如式 (12)~(14) 所示:





在此基础上, 最近 Qu 等^[26]进一步研究了厌氧碱性(pH 9)条件下 e_{aq}^- 对 PFOA 的还原降解. 他们同样以 KI 为还原剂, 辅以 254 nm 紫外光辐射. 测得 PFOA 降解速率常数高达 $7.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 是 Hoffmann 等获得的降解速率常数($2.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, pH 6~8)的近 2.5 倍, 还观察到 PFOA 几乎完全脱氟的现象(14 h 后脱氟率达 98.8%). 研究者认为高 pH 值是造成 PFOA 降解速率增加的主要因素. 我们认为低 pH 值的溶液中存在 e_{aq}^- 被 H^+ 消耗的反应是其因素之一, 但 pH 对于 e_{aq}^- 降解 PFOA 的确切影响机制仍需进一步研究.

Qu 等^[26]还通过对 H_2O 中 ^{18}O 示踪发现: 脱去一个 CF_2 的 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COO}^-$ 中的 O 少部分来自水中的 O, 大部分以 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^-$ 形式存在, 说明 e_{aq}^- 导致的还原降解是 PFOA 降解的主要途径, PFOA 的直接紫外光解也对其降解产生贡献但并不大. PFOA 的降解途径包括 C-C 键和 C-F 键的同时断裂, 如图 6 所示. 14 h 后检到的 PFOA 降解中间产物包括微量 C2~C7、甲酸、醋酸, 此外还发现少量气体产物 CF_3H 和 C_2F_6 , CF_3H 引起温室效应的几率比 CO_2 高出 9400 倍^[22], 因此对于 CF_3H 气体的有效控制不容忽视.

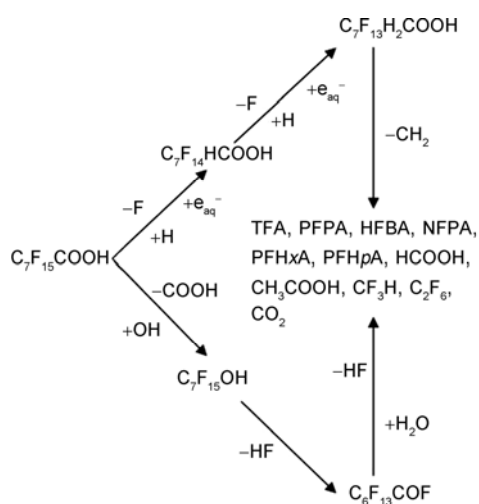


图 6 以 KI- N_2 为介质 PFOA 紫外光解关键机理^[26]

4.2 β -三氧化二镓($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$)

Ga_2O_3 导体催化剂常被用来光催化水裂解反应产 H_2 ^[79, 80], 其单斜晶系结构 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 因具有较大禁带宽度、透明导电性和优异的表面特性在光解有机物方面也越来越受到关注^[81~83].

$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 是受紫外光辐射产生导带电子, 导带电子和水结合产生水合电子 e_{aq}^- . Zhao 等^[27]对比了缺氧条件下 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 、 TiO_2 在 254 nm 紫外光(15 W 低压汞灯)辐射降解 PFOA 的效能, 发现以 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 为介质 PFOA 紫外光降解率是 TiO_2 的 4 倍. 紫外光辐射 TiO_2 产生的氧化性物质会立刻被 e_{aq}^- 清除, 所以只能依靠导带电子的还原性对 PFOA 进行还原降解, 而 TiO_2 导带的势能($E_{\text{CB}} = -4.21 \text{ eV}$)低于 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ ($E_{\text{CB}} = -2.95 \text{ eV}$). 但也有研究者指出^[81], 在有 O_2 条件下, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 对某些有机物的光降解效能也优于 TiO_2 .

研究表明缺氧条件下以 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 为介质紫外光还原 PFOA 显示出了良好的效能, 研究者也用假一级反应动力学表征了其过程, 但对其中间产物累积程度、脱氟效能及降解途径的研究尚未有研究.

5 小结与展望

近几年来, 针对于 PFOA 的紫外光化学降解, 诸多研究者围绕于紫外光直接光解、有介质参与的紫外光氧化和还原降解开展了大量研究工作. 已有的研究工作让我们认识到: (1)诸多介质均是先受紫外光辐射生成激发态物质, 再氧化还原降解 PFOA, 但也有介质(如: Fe^{3+})先与 PFOA 形成配合物, 再被紫外光激发降解; (2)在紫外光辐射下, 某些介质对 PFOA 的降解途径与直接光解途径类似, 均包括脱羧、水解、脱 HF(如: TiO_2 、 IO_4^- 、KI), 其中 IO_4^- 、KI 还可以直接夺取 PFOA 一个 F 使其脱氟、降解; (3)紫外光降解 PFOA 的中间产物均含有短链 PFCA_s, 但因介质氧化或还原特性不同而呈现不同程度的累积.

温和条件下利用紫外光化学降解 PFOA, 诸多介质均能实现其 100% 的降解, 但 PFOA 脱氟率均远低于降解率, 目前仅 Qu 等^[26]报道的方法可实现 98.8% 脱氟率. 由此, 如何使累积产物迅速脱氟而实现无害化应是我们最为关注的问题. 已有的研究多集中于对 PFOA 表观降解效能的探索, 对于一些关键基团(如: SO_4^{2-} 、 IO_4^-)作用机理和产物转化机制仍需进一步研究. 目前还缺乏充分的证据用以阐明各种介质

条件下 PFOA 累积产物脱氟难易程度, 从而影响我们对方法的合理选择与应用. 今后更多的研究应着眼于如何改善微界面条件以提高关键基团对 PFOA 及其产物脱氟的贡献效率, 且不能忽视环境不友好产物的生成.

通过对产物的定性定量检测, 认知 PFOA 降解产物的累积规律和阐明其降解转化规律, 已有的研究在这方面的工作显然不足. ESI(电喷雾电离源)为 PFOA 降解中间产物质谱(MS)定性检测中较为常用的离子源, 而研究者多采用纯度>95%的 PFOA 及产物标样, 这对于 ESI 模式的基质效应明显会控制不足, 进而不能提供准确的中间产物离子峰谱图. 我们认为, 固相萃取法(SPE)和内标法进行预处理是解决这一问题的有效方法. 最近, 本课题组发现离子对试剂(如: 丁基氢氧化铵)与 PFOA 降解中间产物形成的离子对经超声波震荡后形成的缔合物可以降低中间产物的极性, 更容易被 C18 固相柱保留. 我们尝试用离子对萃取与固相萃取的联用实现了部分短链 PFCA_s 缔合物从固相柱上洗脱以及短链 PFCA_s 从缔合物中分离. 近年来, 用稳定同位素标定的内标物对于消除基质效应已表现出优势, 但目前利用 PFCA_s 及其降解产物的同位素作为内标物消除 ESI 模式产生基质效应的研究还比较缺乏. 此外, 只有为数不多的研究者通过探查给出了 PFOA 在降解周期内部分产物的定量信息, 其中部分短链 PFCA_s 及其他产物含量因低于色谱检测下限(最小 0.2 ng/L, 最大仅为

0.81 mg/L)而无法将其准确定量^[22-24]. 因此, 科学地掌握持久性有机物在环境过程中的转化归趋, 更精准快速的检测手段的开发尤为重要. 我们课题组将生物传感技术应用于难降解有机物光降解产物的定量分析, 前期已实现了免疫及酶-生物传感器对环境样品中痕量毒蒽定、对苯二酚等的精确原位定量(检测下限最小可达 0.01 ng/L)^[77, 84-86], 近期对于 7 种短链 PFCA_s(C₁~C₇)的检测下限为 0.02~0.08 ng/L, 有望合理解决上述 PFOA 光降解产物结构质谱确认后的定量分析瓶颈, 这对于传统色谱-质谱检测光降解产物体系来说也是很得力的补充手段.

诸多研究表明 PFOA 可在人体、生物体内富集并可可通过食物链放大, 相比而言, 短链 PFCA_s 生物毒性与生态毒理方面的研究相对较少. 有研究者发现 NFPA、PFHxA、PFHpA 等短链 PFCA_s 生物富集能力低, 随着氟代碳原子的增多, PFCA_s 在食物网上的生物放大能力有增大的趋势^[87]. PFOA 比 PFPA 更易于和牛的血清蛋白的 α 螺旋体结构减少^[88]. 雌雄食蟹猴对 PFBA、PFHxA、PFOA 的清除速度不同, 引起这种种属和性别差异的机制还不清楚^[89]. 而以单一成分的效应来推测产物综合效应是不科学的, 迄今为止, 尚无任何研究涉及 PFOA 是否会通过光修饰而产生光致毒性, 或通过光解使其解毒. 在此基础上, 研究 PFOA 紫外光化学降解产物的复合暴露生态毒理特征对于客观评价降解方法的效能也极其重要.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(50708032 & 51039001)和国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07212-001-02)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Paul AG, Jones KC, Sweetman AJ. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 386-392
- 2 Quiñones O, Snyder SA. Occurrence of perfluoroalkyl carboxylates and sulfonates in drinking water utilities and related waters from the United States. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 9089-9095
- 3 Gebbink WA, Hebert CE, Letcher RJ. Perfluorinated carboxylates and sulfonates and precursor compounds in herring gull eggs from colonies spanning the Laurentian great lakes of North America. *Environ Sci Technol*, 2009, 43, 7443-7449
- 4 Ye XB, Strynar MJ, Nakayama SF, Varns J, Helfant L, Lazorchak J, Lindstrom AB. Perfluorinated compounds in whole fish homogenates from the Ohio, Missouri, and Upper Mississippi Rivers, USA. *Environ Pollut*, 2008, 156: 1227-1232
- 5 周启星, 胡献刚. PFOS/PFOA 环境污染行为与毒性效应及机理研究进展. *环境科学*, 2007, 28: 2153-2162
- 6 Hogue C. PFOA called likely human carcinogen-EPA science advisers say agency needs to assess cancer risk from compound. *Chem Eng News*, 2005, 83: 5
- 7 World Trade Organization (WTO). G/TBT/N/SWE/51. Proposal for an Ordinance Concerning Amendment of the Ordinance on Prohibition

- etc. in Certain Cases in Connection with Handling, Importation and Exportation of Chemical Products (1998:944), 2005, Sweden
- 8 Hogue C. Pledges on PFOA-eight companies agree to cut releases of perfluorochemicals. *Chem Eng News*, 2006, 84:10
- 9 Remde A, Debus R. Biodegradability of fluorinated surfactants under aerobic and anaerobic conditions. *Chemosphere*, 1996, 32: 1563–1574
- 10 Wang XY, Zeng GM, Zhu JL. Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation. *J Hazard Mater*, 2008, 153: 810–815
- 11 Li RX, Yang CP, Chen H, Zeng GM, Yu GL, Guo JY. Removal of triazophos pesticide from wastewater with Fenton reagent. *J Hazard Mater*, 2009, 167: 1028–1032
- 12 Schroder HF, Meesters RJW. Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes—A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry. *J Chromatog A*, 2005, 1082: 110–119
- 13 Krusic PJ, Marchione AA, Roe DCJ. Estimation of atmospheric lifetimes of hydrofluorocarbons, hydrofluoroethers, and olefins by chlorine photolysis using gas-phase NMR spectroscopy. *Fluorine Chem*, 2005, 126: 1510–1516
- 14 Moriwaki H, Takagi Y, Tanaka M, Tsuruho K, Okitsu K, Maeda Y. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 3388–3392
- 15 Vecitis CD, Park H, Cheng J, Mader BT, Hoffmann MR. 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
- 16 Vecitis CD, Park H, Cheng J, Mader BT, Hoffmann MR. Enhancement of perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate activity at acoustic cavitation bubble interfaces. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 16850–16857
- 17 Cheng J, Vecitis CD, Park H, Mader BT, Hoffmann MR. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in Landfill groundwater: environmental matrix effects. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 8057–8063
- 18 Hori H, Hayakawa E, Einaga H, Kustuna S, Koike K, Ibusuki T, Kiatagawa H, Arakawa R. Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 6118–6124
- 19 Krusic PJ, Marchione AA, Roe DCJ. estimation of atmospheric lifetimes of hydrofluorocarbons, hydrofluoroethers, and olefins by chlorine photolysis using gas-phase NMR spectroscopy. *Fluorine Chem*, 2005, 126: 1510–1516
- 20 Lee YC, Lo SL, Chiueh PT, Liou YH, Chen ML. Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation. *Water Res*, 2010, 44: 886–892
- 21 Panchangam SC, Lin YAC, Shaik KL, Lin CF. Decomposition of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by heterogeneous photocatalysis in acidic aqueous medium. *Chemosphere*, 2009, 77: 242–248
- 22 Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, Taniyasu S, Yanmashita N, Kutsuna S. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 2383–2388
- 23 Wang Y, Zhang PY, Pan G, Chen H. Ferric ion mediated photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by 254 nm UV light. *J Hazard Mater*, 2008, 60: 181–186
- 24 Cao MH, Wang BB, Yu HS, Wang LL, Yuan SH, Chen J. Photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in aqueous periodate with VUV and UV light irradiation. *J Hazard Mater*, 2010, 179: 1143–1146
- 25 Huang L, Dong WB, Hou HQ. Investigation of the reactivity of hydrated electron toward perfluorinated carboxylates by laser flash photolysis. *Chem Phys Lett*, 2007, 436: 124–128
- 26 Qu Y, Zhang CJ, Li F, Chen J, Zhou Q. Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. *Water Res*, 2010, 44: 2939–2947
- 27 Zhao BX, Zhang PY. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid with β -Ga₂O₃ wide bandgap photocatalyst. *Catal Commun*, 2009, 10: 1184–1187
- 28 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, 8: 772–776
- 29 Hori H, Takano Y, Koike K, Takeuchi K, Einaga H. Decomposition of environmentally persistent trifluoroacetic acid to fluoride ions by a homogeneous photocatalyst in water. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 418–422
- 30 Hori H, Takano Y, Koike K, Kutsuna S, Einaga H, Ibusuki T. Photochemical decomposition of pentafluoropropionic acid to fluoride ions with a water-soluble heteropolyacid photocatalyst. *Appl Catal B: Environ*, 2003, 46: 333–340
- 31 Hori H, Hayakawa E, Koike K, Einaga H, Ibusuki T. Decomposition of nonafluoropentanoic acid by heteropolyacid photocatalyst H₃PW₁₂O₄₀ in aqueous solution. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 211: 35–41
- 32 Choi W, Yeo J, Ryu J, Tachikawa T, Majima T. Photocatalytic oxidation mechanism of As(III) on TiO₂: Unique role of As(III) as a charge recombinant species. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 9099–9104

- 33 Johnston BD, Scown TM, Moger J, Cumberland SA, Baalousha M, Linge K, Aerle RV, Jarvis K, Lead JR, Tyler CR. Bioavailability of nanoscale metal oxides TiO_2 , CeO_2 , and ZnO to fish. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 1144–1151
- 34 Auffan M, Pedeutour M, Rose J, Masion A, Ziarelli F, Borschneck D, Chaneck C, Botta C, Chaurand P, Labille J, Bottero JY. Structural degradation at the surface of a TiO_2 -based nanomaterial used in cosmetics. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 2689–2694
- 35 Hou Y, Li XY, Zhao QD, Quan X, Chen GH. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by ZnFe_2O_4 -modified TiO_2 nanotube array electrode under visible light irradiation. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(13): 5098–5103
- 36 Chen H, Chen S, Quan X, Zhang YB. Structuring a TiO_2 -based photonic crystal photocatalyst with schottky junction for efficient photocatalysis. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 451–455
- 37 Qu JH, Zhao X. Design of BDD- TiO_2 hybrid electrode with P-N function for photoelectroalytic degradation of organic contaminants. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 4934–4939
- 38 Panchangam SC, Lin YCA, Tsai JH, Lin CF. Sonication-assisted photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid. *Chemosphere*, 2009, 75: 654–660
- 39 Key BD, Howell RD, Criddle CS. Fluorinated organics in the biosphere. *Environ Sci Technol*, 1997, 31: 2445–2454
- 40 Lair A, Ferronato C, Chovelon JM, Herrmann JM. Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *Photochem Photobiol A: Chem*, 2008, 193: 193–203
- 41 Dillert R, Bahnemann D, Hidaka H. Light-induced degradation of perfluorocarboxylic acids in the presence of titanium dioxide. *Chemosphere*, 2007, 67: 785–792
- 42 Zhu HY, Jiang R, Xiao L, Chang YH, Guan YJ, Li XD, Zeng GM. Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation. *J Hazard Mater*, 2009, 169: 933–940
- 43 Yang LX, Xiao Y, Liu SH, Li Y, Cai QY, Luo SL, Zeng GM. Photocatalytic reduction of Cr(VI) on WO_3 doped long TiO_2 nanotube arrays in the presence of citric acid. *Appl Catal B Environ*, 2010, 94: 142–149
- 44 Yang LX, Luo SL, Liu SH, Cai QY. Graphitized carbon nanotubes formed in TiO_2 nanotube arrays: A novel functional material with tube-in-tube nanostructure. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 8939–8943
- 45 Yang LX, Luo SL, Su F, Xiao Y, Chen YF, Cai QY. Carbon-nanotube-guiding oriented growth of gold shrubs on TiO_2 nanotube arrays. *J Phys Chem C*, 2010, 14(17): 7694–7699
- 46 Yang LX, He DM, Cai QY, Grimes CA. Fabrication and catalytic properties of Co-Ag-Pt nanoparticle-decorated titania nanotube arrays. *J Phys Chem C*, 2007, 111(23): 8214–8217
- 47 Yang LX, Luo SL, Li Y, Xiao Y, Kang Q, Cai QY. high efficient photocatalytic degradation of p-nitrophenol on a unique $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ p-n heterojunction network catalyst. *Environ Sci Technol*, 2010, 44(19): 7641–7646
- 48 Gong JL, Wang B, Zeng GM, Yang CP, Niu CG, Niu QY, Zhou WJ, Liang Y. Removal of cationic dyes from aqueous solution using magnetic multi-wall carbon nanotube nanocomposite as adsorbent. *J Hazard Mater*, 2009, 164: 1517–1522
- 49 Liu JX, Zhou WJ, Gong JL, Tang L, Zhang Y, Yu HY, Wang B, Xu XM, Zeng GM. An electrochemical sensor for detection of laccase activities from *Penicillium simplicissimum* in compost based on carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 8748–8751
- 50 Yang LX, Xiao Y, Zeng GM, Luo SL, Kuang SY, Cai QY. Fabrication and characterization of Pt/C- TiO_2 nanotube arrays as anode materials for methanol electrocatalytic Oxidation. *Energy Fuels*, 2009, 23: 3134–3138
- 51 Yamamoto T, Noma Y, Sakai SI, Shibata Y. photodegradation of perfluorooctane sulfonate by uv irradiation in water and alkaline 2-propanol. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(16): 5660–5665
- 52 Aksoy YY, Khodadoust AP, Reddy KR. Destruction of PCB 44 in spiked subsurface soils using activated persulfate oxidation. *Water Air Soil Poll*, 2010, 209(1-4): 419–427
- 53 Furman O, Teel A, Watts RJ. Mechanism of base activation persulfate. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 6423–6428
- 54 Chen KF, Kao CM, Wu LC, Surampalli RY, Liang SH. Methyl tert-butyl ether (MTBE) degradation by ferrous ion-activated persulfate oxidation: Feasibility and kinetics studies. *Water Environ Res*, 2009, 81(7): 687–694
- 55 Oh SY, Kang SG, Chiu PC. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Sci Total Environ*, 2010, 408(16): 3464–3468
- 56 Yang S, Wang P, Yang X, Wei G, Zhang W, Shan L. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J Environ Sci*, 2009, 21(9): 1175–1180
- 57 Uslu MO, Balcioglu IA. Simultaneous removal of oxytetracycline and sulfamethazine antibacterials from animal waste by chemical oxidation processes. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(23): 11284–11291

- 58 Yeber MC, Díaz L, Fernández J. Catalytic activity of the $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radical for photodegradation of the azo dye Cibacron Brilliant Yellow 3 and 3,4-dichlorophenol: optimization by application of response surface methodology. *J Photoch Photobio A*, 2010, 215(1): 90–95
- 59 Yang SY, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang WY, Shao XT, Niu R. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *J Hazard Mater*, 2010, 179(1-3): 552–558
- 60 Xu XR, Li XZ. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep Purif Technol*, 2010, 72(1): 105–111
- 61 Li SX, Wei D, Mak NK, Cai ZW, Xu XR, Li HB, Jiang Y. Degradation of diphenylamine by persulfate: Performance optimization, kinetics and mechanism. *J Hazard Mater*, 2009, 164(1): 26–31
- 62 Wine PH, Tang Y, Thorn RP, Wells JR, Davis DD. Kinetics of aqueous phase reactions of the $\text{SO}_4^{\cdot-}$ radical with potential importance in cloud chemistry. *J Geophys Res*, 1989, 94: 1085–1094
- 63 Hutzinger O. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 2 Reactions and Processes Part M. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 2005, 266–267
- 64 Hori H, Yamamoto A, Koike K. Photochemical decomposition of environmentally persistent short-chain perfluorocarboxylic acids in water mediated by iron(II)/(III) redox reactions. *Chemosphere*, 2007, 68: 572–578
- 65 Zhang GK, Gao YY, Zhang YL, Guo YD. Fe_2O_3 -pillared rectorite as an efficient and stable fenton-like heterogeneous catalyst for photodegradation of organic contaminants. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 6384–6389
- 66 Zhao BX, Mele G, Pio I, Li J, Palmisano L, Vasapollo G. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *J Hazard Mater*, 2010, 176: 569–574
- 67 Martin ST, Lee AT, Hoffmann MR. Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/UV process: increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons. *Environ Sci Technol*, 1995, 29(10): 2567–2573
- 68 Pelizzetti E, Carlin V, Minero C, Graetzel M. Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on titanium(IV) oxide of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin, and atrazine by inorganic oxidizing species. *New J Chem*, 1991, 15: 351–359
- 69 Halmann M. Photodegradation of di-n-butyl ortho-phthalate in aqueous solutions. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 1992, 66(2): 215–223
- 70 Weavers LK, Hua I, Hoffmann MR. Degradation of triethanolamine and chemical oxygen demand reduction in wastewater by photoactivated periodate. *Water Environ Res*, 1997, 69(6): 1112–1119
- 71 Lee CH, Yoon JY. Application of photoactivated periodate to the decolorization of reactive dye: reaction parameters and mechanism. *J Photoch Photobio A: Chem*, 2004, 165(1-3): 35–41
- 72 Tang XM, Weavers LK. Decomposition of hydrolysates of chemical warfare agents using photoactivated periodate. *J Photoch Photobio A: Chem*, 2007, 187(2-3): 311–318
- 73 Tang XM, Weavers LK. Using photoactivated periodate to decompose TOC from hydrolysates of chemical warfare agents. *J Photoch Photobio A: Chem*, 2008, 194(2-3): 212–219
- 74 Shoute LCT, Mittal JP. 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
- 75 Li J, Xiao LT, Zeng GM, Huang GH, Shen GL, Yu RQ. Amperometric immunosensor based on polypyrrole/poly(m-phenylenediamine) multilayer on glassy carbon electrode for cytokinin N⁶-(Δ^2 -isopentenyl) adenosine assay. *Anal Biochem*, 2003, 321: 89–95
- 76 李庭, 曾光明, 汤琳, 章毅, 黎媛萍. 基于电聚合作用的脂质体免疫传感器检测水体中毒菊定的实验研究. *环境科学*, 2008, 29(6): 1660–1665
- 77 Chen LJ, Zeng GM, Zhang Y, Tang L, Huang DL, Liu C, Pang Y, Luo J. Trace detection of picloram using an electrochemical immunosensor based on three-dimensional gold nanoclusters. *Anal Biochem*, 2010, 407: 172–179
- 78 Park H, Vecitis CD, Cheng J, Choi WY, Mader BT, Hoffmann MR. Reductive defluorination of aqueous perfluorinated alkyl surfactants: effects of ionic headgroup and chain length. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 690–696
- 79 Kudo A, Mikami I. Photocatalytic activities and photophysical properties of $\text{Ga}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_3$ solid solution. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1998, 94: 2929–2932
- 80 Yanagida T, Sakata Y, Imamura H. Photocatalytic decomposition of H₂O into H₂ and O₂ over Ga₂O₃ loaded with NiO. *Chem Lett*, 2004, 33: 726–727
- 81 Hou YD, Wang XC, Wu L, Ding ZG, Fu XZ. Efficient decomposition of benzene over a β -Ga₂O₃ photocatalyst under ambient conditions. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 5799–5803
- 82 Hou YD, Wu L, Wang XC, Ding ZX, Li ZH, Fu XZ. Photocatalytic performance of α -, β -, and γ -Ga₂O₃ for the destruction of volatile

- aromatic pollutants in air. *J Catal*, 2007, 250(1): 12–18
- 83 Kou JH, Gao J, Li ZS, Zou ZG. Research on photocatalytic degradation properties of organics with different new photocatalysts. *Curr Org Chem*, 2010, 14(7): 728–744
- 84 Zhang Y, Zeng GM, Tang L, Huang DL, Jiang XY, Chen YN. A hydroquinone biosensor using modified core-shell magnetic nanoparticles supported on carbon paste electrode. *Biosens Bioelectron*, 2007, 22: 2121–2126
- 85 Tang L, Zeng GM, Shen GL, Li YP, Zhang Y, Huang DL. Rapid detection of picloram in agricultural field samples using a disposable immunomembrane-based electrochemical sensor. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 1207–1212
- 86 Zhang Y, Zeng GM, Tang L, Niu CG, Pang Y, Chen LJ, Feng CL, Huang GH. Highly sensitive fluorescence quantification of picloram using immunorecognition liposome. *Talanta*, 2010, 83: 210–215
- 87 吴江平, 管运涛, 李明远, 靳军涛, Yoshijima M. 全氟化合物的生物富集效应研究进展. *生态环境学报*, 2010, 19(5): 1246–1252
- 88 Qin P, Liu R, Pan X, Fang XY, Mou Y. Impact of carbon chain length on binding of perfluoroalkyl acids to bovine serum albumin determined by spectroscopic methods. *J Agric Food Chem*, 2010, 58: 5561–5567
- 89 Wilhelm M, Bergmann S, Dieter H. Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4–C7 PFCs. *Int J Hyg and Envir Heal*, 2010, 213: 224–232

Photochemical degradation of PFOA using UV irradiation: A critical review

ZHANG Chang, YU Qian, ZENG GuangMing, CHEN ZhaoMeng, JIANG Min & YU Jian

Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control, Ministry of Education; College of Environmental Science & Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

Abstract: The persistence and bioaccumulative properties of perfluorooctanoic acid (PFOA) make it difficult to degrade via conventional methods. In recent years, some good progress has been made on photochemical degradation of PFOA using UV irradiation. This paper reviews the existing literature on the brief information and characteristics of UV photochemical degradation, with particular focus on the detailed mechanisms of the key media involved in these processes. The current status of the field and recommendations for further research are also proposed.

Keywords: perfluorooctanoic acid (PFOA), UV, direct photochemical degradation, oxidative degradation, reductive degradation