Fe³⁺ 诱导全氟羧酸的光化学降解: pH 值及链长的影响

王媛^{*,a} 石晓燕^b

(^a 贵州大学化学与化工学院 贵阳 550025)

(^b 中国科学院生态环境研究中心 北京 100085)

摘要 以全氟辛酸(PFOA)为代表的全氟化合物是环境水体中新出现的一类持久性有机污染物, Fe³⁺的存在促进了其在254 nm紫外光下的有效降解. 在此基础上, 主要考察了溶液初始pH值对Fe³⁺诱导PFOA光化学降解的影响, 并以全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)和全氟庚酸(PFHpA)为对象, 研究了Fe³⁺诱导短链全氟羧酸(PFCAs)的降解, 通过对降解中间产物的分析, 进而推断了其降解机理. 结果表明, 强酸性条件有利于PFOA的降解, 弱酸性或中性反应条件下, PFOA的降解和脱氟均受到明显地抑制, 进一步证实PFOA的降解主要是溶解性铁作用的结果, 此时Fe(OH)²⁺则是铁(III)-羟基配合物的主要分配形态. Fe³⁺诱导PFCAs的降解表明: 当碳原子数大于5, 长链的PFCAs更易降解, 但对于碳原子数小于6的PFCAs, 其降解没有明显的规律. 降解中间产物主要是链更短的PFCAs, 由此推断, PFCAs的降解遵循逐级降解的规律.

关键词 全氟辛酸; 短链全氟羧酸; 铁离子; 紫外光; 降解机理

Photochemical Degradation of Perfluorocarboxylic Acids Induced by Ferric Ion: Effects of pH and Carbon Chain

Wang, Yuan^{*,a} Shi, Xiaoyan^b

(^a School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025)

(^b Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085)

Abstract Perfluorooctanoic acid (PFOA), as a typical perfluorinated compounds, is one kind of emerging persistent pollutants appearing in natural water. The existence of ferric ion in aquatic system improves the degradation of PFOA under the irradiation of 254 nm UV light. pH is an important factor for not only the distribution of photo activity species of ferric ion but also the degradation of PFOA. When the initial pH of reaction solution was 2.53, 3.04 and 3.71, respectively, PFOA was decomposed effectively and no obvious difference was observed whether for the degradation ratio of PFOA or for its corresponding defluorination ratio. On the contrary, when pH was 4.92 and 7.05, respectively, the degradation and defluorination of PFOA was inhibited markedly, which further confirmed that dissoluble iron played a key role in the decomposition of PFOA. And Fe(OH)²⁺ was the dominant species of the hydroxy complexes of Fe³⁺. At the same time, the degradation of short chain PFCAs bearing C₄~C₇ caused by ferric ions under the irradiation of 254 nm UV light was also investigated. As for PFCAs with C₆~C₈, the degradation ratio at 240 min was as follows: PFOA>PFHpA>PFHxA, which showed that the longer the carbon chain was, the easier the degradation of PFCAs was. While, for PFCAs with the number of carbon element less than 6, their degradation ratio at 240 min was as follows: PFHxA>PFBA>PFPeA. The relationship between the degradation of PFCAs and the length of carbon chain of PFCAs was not clear. More short chain PFCAs were identified by LC/MS as the primary intermediates of these short chain PFCAs. Based on these, it was proposed that the degradation of PFCAs bearing C₄~C₈ was mainly caused by the formation of complexes between ferric ion and PFCAs, and then hydroxyl radical formed from photolysis of Fe(OH)²⁺ and the redox cycle of Fe²⁺/Fe³⁺ further improved their degradation. As a result, PFCAs were decomposed step by step.

Keywords perfluorooctanoic acid; short-chain perfluorocarboxylic acid; ferric ion; UV light; decomposition mechanism

1 引言

以全氟辛酸(PFOA)为代表的全氟取代化合物是一类新兴的环境持久性有机污染物, 因对人体健康存在潜

在的危害, 近年来, 已成为人们关注的焦点. 大量的环境监测数据表明, PFOA 广泛存在于多种环境水体中, 浓度水平从 pg/L 至 μg/L, 而在某些点源污染的水体中

* E-mail: wangyuan08@tsinghua.org.cn

Received February 13, 2014; published May 27, 2014.

Project supported by Guizhou University Talent Introduction Project (No. 2010009), Natural Science Foundation of Guizhou Province (No. 20112066), State Environmental Protection Key Laboratory of Sources and Control of Air Pollution Complex (No. SCAPC201302) and National Natural Science Foundation of China (No. 21267006).

项目受贵州大学引进人才项目(No. 贵大人基合字(2010)009 号)、贵州省自然科学基金(No. 黔科合 J 字[2011]2066 号)、国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室开放基金(No. SCAPC201302)和国家自然科学基金(No. 21267006)资助.

为 ng/L , 在污水中则可高达 mg/L 甚至 g/L ^[1], 主要通过饮用水摄入的方式进入人体, 其污染水平与当地居民血浆和血清中的浓度水平直接相关^[2,3]. 为此, 美国环保署(EPA)发布了饮用水中 PFOA 的临时短期健康预警值为 400 ng/L ^[4]. 迄今为止, 尚未发现它们自然降解的途径, 而常规的高级氧化技术, 如 O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 也不能使其发生降解^[5]. 因此, 开展水体中 PFOA 有效降解技术/方法的研究对于应对 PFOA 的全球性污染及确保饮用水安全具有重要的意义.

基于紫外光作用下的光化学降解(包括光催化降解)是实现温和条件下 PFOA 降解的有效手段^[6~11]. 254 nm 的紫外光是目前人们研究和应用较为普遍的紫外光, 属于短波紫外区(UVC, $200\sim 280 \text{ nm}$), 广泛应用于日常杀菌和医疗保健. 主波长为 254 nm 的低压汞灯是目前规模化生产的商业化产品. 笔者的研究表明: Fe^{3+} 的存在促进了 PFOA 在 254 nm 紫外光下的有效降解^[10], 而且硫酸根(SO_4^{2-})、硝酸根(NO_3^-)以及氯离子(Cl^-)等无机阴离子, 羟基自由基捕获剂一异丙醇和二氧化钛(TiO_2)不同程度地影响其降解和脱氟^[12]. 此外, 反应体系的 pH 值也是影响 PFOA 降解的一个重要因素^[13~15]. 如, Dillert 等^[13]发现以二氧化钛为光催化剂, 强酸性反应条件($\text{pH} 1.5$)有利于 PFOA 的光催化降解; Panchangam 等^[14]认为氧气气氛下, pH 值 < 3 的反应溶液有利于二氧化钛表面光生空穴的产生, 进而促进了 PFOA 的降解. Lee 等^[15]的研究表明微波激发过硫酸盐降解 PFOA 的过程中, 低 pH 值(2.5)有助于其降解, 而高 pH 值(10.5)条件下, 因反应活性物种一硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$)与氢氧根(OH^-)反应而消耗, 使得 PFOA 几乎未发生降解. 另一方面, 对水溶液中 Fe(III) 而言, pH 值影响其在溶液中的物种分配形态, 而不同形态的铁物种呈现出不同的光谱特性和光反应活性^[16].

目前的研究表明短链全氟羧酸(PFCAs)是 PFOA 降解过程中被普遍识别的降解中间产物^[6~11, 13~15]. 由于其生物富集性小于长链的 PFCAs^[17]有望在氟化表面活性剂的生产和使用中取代长链全氟化合物^[18]. 近年来的环境调查也指出在地表水和污水中^[19~21]甚至自来水中^[22]也常常检出短链 PFCAs. 这些全氟取代化合物毕竟是人工合成的一类物质, 在环境介质中的频繁出现应予以重视, 有必要研究它们的降解方法并揭示其降解规律. 但迄今为止, 相关的研究报道非常有限. 基于此, 本文主要研究了 254 nm 紫外光下, 溶液初始 pH 值对 Fe^{3+} 诱导 PFOA 降解的影响, 进而以碳原子数为 $4\sim 7$ 的短链 PFCAs, 即全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPa)、全氟己酸(PFHxA)和全氟庚酸(PFHpA)为研究对象, 考察了 254 nm 紫外光下, Fe^{3+} 对它们降解的影响. 根据降解结果得出 Fe^{3+} 诱导 PFCAs 降解与其链长($\text{C}_4\sim\text{C}_8$)之间的关系, 通过对降解中间产物的识别, 推断铁诱导 PFCAs 的降解机理.

2 结果与讨论

2.1 初始溶液 pH 值对 PFOA 降解和脱氟的影响

首先研究了溶液初始 pH 值对 PFOA 降解的影响. 由于碱性条件下有氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 沉淀生成, 因此选择考察了 pH 为 2.53 、 3.04 、 3.71 、 4.92 和 7.05 时, PFOA 的降解和脱氟, 结果如图 1 所示. 当 pH 值为 2.53 、 3.04 、 3.71 时, 经过 4 h 的反应, PFOA 的降解率分别为 75.1% 、 72.7% 和 71.4% , 并没有表现出显著的差别, 其相应的脱氟率分别为 34.2% 、 33.0% 、 30.8% . 而当 pH 值分别为 4.92 和 7.05 时, PFOA 的降解则受到明显地抑制, 降解率分别为 10.5% 和 8.3% , 反应中没有相应的氟离子检出. 由于溶液 $\text{pH} > 4$ 时, Fe(III) 物种中出现氢氧化铁沉淀, 这进一步证实, PFOA 的降解主要来自于溶解性铁的贡献^[12]. 此外, 氢氧化铁沉淀对氟离子具有一定的吸附^[23], 从而干扰了少量氟离子的测定. 因此, 尽管 pH 为 4.92 和 7.05 时, PFOA 有一定程度的降解, 但降解过程中脱出的少量氟离子几乎未检测到. 此外, 在弱酸性或中性溶液中, PFOA 以分子和离子形态($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-$)共存,

图 1 初始溶液 pH 值对 PFOA 降解(a)和脱氟(b)的影响, $[\text{PFOA}]_0$: $48 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]_0$: $25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 Figure 1 Effect of initial pH of reaction solution on degradation (a) and defluorination (b) of PFOA, $[\text{PFOA}]_0$: $48 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]_0$: $25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

而在强酸性条件下主要以分子形态存在. 因此, PFOA 存在形态的不同也可能在一定程度上影响其降解.

与弱酸性或中性条件相比, 酸性或强酸性条件更有利于 PFOA 的降解和脱氟, 但在所考察的三个 pH 值 (2.53、3.04 和 3.71) 条件下, PFOA 的降解和脱氟并没有明显的区别. 为了进一步探讨酸性条件下 PFOA 降解的情况, 测定了不同 pH 值 PFOA 和 Fe^{3+} 混合溶液的紫外-可见扫描谱图. 由图 2 数据可见 PFOA 对波长小于 220 nm 的紫外光有较强的吸收, 而在 220~270 nm 的区域则吸收较弱. Fe^{3+} 离子的加入, 使溶液对小于 400 nm 的紫外光具有较强的吸收, 并在 290 nm 处出现吸收峰, 可能是由于 PFOA 与 Fe^{3+} 形成了配合物, 在 254 nm 紫外光的辐照下, 所形成的配合物成为主要的吸光物质, 从而诱导了 PFOA 的降解和脱氟^[10]. 当 pH 为 2.53、3.04 和 3.71 时, 混合溶液的光谱图上虽然均出现了吸收峰 (pH 为 2.53, 吸收峰出现在 302 nm, pH 为 3.04 和 3.71, 吸收峰均出现在 290 nm), 但相邻吸收峰处吸光度的差值 ≤ 0.01 . 因此, PFOA 的降解和脱氟没有显著的差异. 然而, 当反应溶液的 pH 值大于 4.0 时, 即 pH 值为 4.92 和 7.05, 紫外-可见吸收谱没有明显的吸收峰出现; 且在实验过程中观察到: pH 为 4.92 时, 反应溶液呈现出明显的淡黄色; pH 为 7.05 时, 反应溶液逐渐变得混浊, 表明此时已有氢氧化铁沉淀生成. 这些不溶物的出现不但减少了溶液中 Fe^{3+} 数量, 而且减少了 PFOA 和 Fe^{3+} 形成配合物的机会. 同时, 形成的颗粒沉淀物对紫外光也有一定的散射作用, 从而影响了 PFOA 的降解. 图 2 中的插图表明初始反应溶液 pH 值为 3.04 时, PFOA 和 Fe^{3+}

图 2 PFOA 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 反应混合溶液在不同 pH 值下的紫外-可见扫描谱, 插入图为反应混合溶液初始 pH 值为 3.04 的紫外-可见扫描谱图随反应时间的变化

Figure 2 UV-vis spectra of mixture solution of PFOA ($48 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) with different pH. The insert figure shows the change of UV-vis spectra of mixture solution of PFOA ($48 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) and $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($25 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) at pH 3.04 with the reaction time

混合溶液的紫外-可见扫描谱图. 随着反应的进行, 290 nm 波长处的吸光度逐渐减小. 相应地, PFOA 逐渐被降解. 由此可推断, 290 nm 可能是 PFOA 和 Fe^{3+} 形成配合物的特征吸收波长.

如果排除 PFOA 的影响, 水溶液中不同 Fe(III) 物种的形成实际上是由于 Fe^{3+} 发生了水解反应, 即它同 OH^- 配合产生了不同形态的物种分配形式. 假设在水溶液中铁离子以 Fe^{3+} , FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_3^0(\text{aq})$ 四种形态存在. 设铁离子的总浓度为 $[\text{Fe}]_{\text{总}}$, OH^- 的总浓度为 $[\text{OH}^-]_{\text{总}}$, 根据 Fe^{3+} 与 OH^- 之间发生的逐级配位反应及其相应的累积生成常数 (表 1) 和物料平衡, 得出铁离子及其各种羟基配合物平衡分配系数的计算式 [Eq. (1)~Eq. (4)].

表 1 铁(III)-羟基配合物的累积生成常数^[24]

Table 1 Cumulative formation constants for Ferric complexes with hydroxide ligands

配合反应	累积生成常数 $\log \beta$
$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$\log \beta_1 = 11.87$
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\log \beta_2 = 21.17$
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3^0$	$\log \beta_3 = 29.67$

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}]_{\text{总}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3} \quad (1)$$

$$\frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Fe}]_{\text{总}}} = \frac{\beta_1[\text{OH}^-]}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3} \quad (2)$$

$$\frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Fe}]_{\text{总}}} = \frac{\beta_2[\text{OH}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3} \quad (3)$$

$$\frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^0]}{[\text{Fe}]_{\text{总}}} = \frac{\beta_3[\text{OH}^-]^3}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3} \quad (4)$$

由于各种形态的分配系数仅是 OH^- 浓度的函数, 相当于 pH 值的函数. 因此以 pH 值为横坐标, 分配系数为纵坐标, 利用 OriginPro 8.0 软件可以绘制出其物种分配形态随 pH 值变化的曲线图 (图 3).

结果表明, pH 在 2~4 之间变化时, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 是 Fe(III) 的主要物种分配形态^[16], $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 在紫外光的作用下产生羟基自由基 ($\text{OH}^\bullet$) [Eq. (5)], 它虽然不是引发 PFOA 降解的主要物种, 但参与了 PFOA 的降解^[25,26]. 因此, 此时 PFOA 的降解最为有效. 随着反应初始溶液 pH 值的变化, PFOA 的降解和脱氟保持相同的变化趋势, 即 PFOA 降解的越多, 脱氟率或形成的氟离子也越多.

图3 PFOA降解和脱氟以及计算的Fe(III)物种分配随pH值的变化
Figure 3 Degradation ratio and defluorination ratio of PFOA and the distribution of species of Fe(III) with pH

2.2 Fe^{3+} 诱导短链 PFCAs 的降解

FeCl_3 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 对铁诱导 PFOA 的降解和脱氟没有显著的影响^[12], 但以硫酸铁作为铁源, 市售药品 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 中有效铁含量仅为 21%~23%, 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)则为分析纯试剂, 为了避免杂质可能引起的干扰, 考察 Fe^{3+} 诱导短链 PFCAs 的降解时, 选择 FeCl_3 作为铁源. 全氟丁酸(PFBA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟己酸(PFHxA)和全氟庚酸(PFHpA)在 254 nm 紫外光下非常稳定, 经过 4 h 的辐照, 降解率分别为 3.18%、3.56%、3.28% 和 3.24%, 均未检出氟离子. 当反应体系中加入 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$, 反应混和溶液的初始 pH 值分别为 3.73、3.59、3.55 和 3.90 ($48 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PFOA 与 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 混和溶液的 pH 值为 3.66), 均小于 4.0, 处于溶解铁的有效 pH 范围内, 因此未调节反应溶液的 pH 值. 反应结果如图 4 所示. 经过 4 h 的反应, PFHpA 的降解率达到 16.96%, 并检测到氟离子, 其相应的脱氟率为 4.16%. 而 PFBA、PFPeA 和 PFHxA 的降解率分别为直接光解的 1.6、1.2 及 1.8 倍, 即分别为 5.13%、4.12% 和 5.95%, 但仍未检测到氟离子, 而 PFOA 的降解率和脱氟率分别为 78.02% 和 31.66% (以 FeCl_3 作为铁源的结果).

为了进一步解释上述实验结果, 我们比较了 FeCl_3 ($50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液、PFCAs ($\text{C}_4 \sim \text{C}_8$, $48 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液以及 FeCl_3 和 PFCAs 混合溶液的紫外-可见扫描谱图(图 5). 由图 5 可知, PFCAs ($\text{C}_4 \sim \text{C}_7$) 的紫外-可见扫描谱图(图 5b~图 5e)非常类似于 PFOA 的紫外-可见扫描谱图(图 5a), 即它们对波长 $< 220 \text{ nm}$ 的紫外光吸收较强, 对 $220 \sim 270 \text{ nm}$ 范围内的紫外光吸收非常弱, 当波长 $> 270 \text{ nm}$ 时几乎没有吸收. 因此 PFCAs ($\text{C}_4 \sim \text{C}_7$) 在 254 nm 紫外光下的降解非常缓慢, 这与实验结果相吻合. FeCl_3 溶液对波长 $< 550 \text{ nm}$ 的光均有吸收, 且随着波长的减小, 吸光度逐渐增大. 但混合溶液的吸光度却不等于 FeCl_3 与 PFCAs 吸光度的简单相加, 它介于两者之

图4 Fe^{3+} 诱导 PFCAs 的降解和脱氟与碳链长度之间的关系
Figure 4 The relationship between the degradation and defluorination of PFCAs and the length of carbon chain

图5 FeCl_3 溶液、PFCAs ($\text{C}_4 \sim \text{C}_8$) 溶液及 FeCl_3 与 PFCAs ($\text{C}_4 \sim \text{C}_8$) 混合溶液的紫外-可见扫描谱图: a. PFOA, b. PFHpA, c. PFHxA, d. PFPeA, e. PFBA. 溶液中 $[\text{PFCAs}]$: $48 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{FeCl}_3]$: $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Figure 5 UV-vis spectra of mixture solution of FeCl_3 , PFCAs ($\text{C}_4 \sim \text{C}_8$) and mixture of FeCl_3 and PFCAs ($\text{C}_4 \sim \text{C}_8$): a. PFOA, b. PFHpA, c. PFHxA, d. PFPeA and e. PFBA. Among of them, $[\text{PFCAs}]$: $48 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{FeCl}_3]$: $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

间. PFOA 与 FeCl_3 的混合溶液, 在 296 nm 附近出现一明显的吸收峰[PFOA 与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 混合溶液的吸收峰出现在 290 nm], 由此可进一步推断 PFOA 与 FeCl_3 混合后出

现了新的物种. 根据 Fe^{3+} 与有机羧酸可以形成对光有一定响应的配合物的特性, 296 nm 可能是 PFOA 与 FeCl_3 形成配合物的一个特征吸收波长. 随着 PFCAs 链长的缩短, 该吸收峰逐渐变得平缓, 随之, 混合溶液的紫外-可见吸收谱越来越接近 FeCl_3 的紫外-可见吸收谱, 且形状也越来越相似. 由此也可以推断, 碳链越短的 PFCAs 与 Fe^{3+} 形成配合物的可能性变小, 图 5d 和 5e 的谱图非常相似. 因此, PFOA 和 PFHpA 发生了有效的降解, PFBA、PFPeA 和 PFHxA 的降解很缓慢, 降解程度类似, 与实验结果相一致.

根据图 4, 还可以得出 Fe^{3+} 诱导 PFCAs 光化学降解过程中, PFCAs 的降解和脱氟与碳链长度之间的关系: 对于碳原子数大于 5 的 PFCAs, 随着 PFCAs 中碳链长度的增加, Fe^{3+} 的诱导作用越显著. 相同的反应条件下, PFOA(C_8) 的降解率分别是 PFHpA(C_7)、PFHxA(C_6)、PFPeA(C_5) 和 PFBA(C_4) 降解率的 4.6、13.1、18.9 和 15.2 倍, PFHpA 的降解率几乎是 PFHxA 的 3 倍, 即降解遵循如下的规律: $\text{PFOA} > \text{PFHpA} > \text{PFPeA}$. Niu 等^[27] 以铈 (Ce) 掺杂改性多孔纳米晶 PbO_2 薄膜电极对 $\text{C}_4 \sim \text{C}_7$ 的 PFCAs 进行电化学矿化研究, 也发现长链的 PFCAs 更易于降解: $\text{PFHpA} > \text{PFHxA} > \text{PFPeA} > \text{PFBA}$. Zhuo 等^[28] 以硼掺杂石英为工作电极开展 PFBA、PFHxA、PFOA 和 PFDA(全氟癸酸, C_{10}) 的电化学降解, 同样得到类似的变化规律. 有趣的是 Taniyasu 等^[29] 发现 PFOA、PFNA(全氟壬酸, C_9) 和 PFDA(C_{10}) 在高海拔山区太阳光下的自然光解仍然遵循链长与光解呈负相关的规律. 相比而言, $\text{C}_4 \sim \text{C}_6$ 的 PFCAs 在本研究体系中并没有表现出这样的规律: $\text{PFHxA} > \text{PFBA} > \text{PFPeA}$, 这可能是基于降解方法和降解机理的不同所致. 但与 Hori 等^[30] 研究铁诱导 PFPrA(全氟丙酸, C_3)、PFBA(C_4) 和 PFPeA(C_5) 的降解体系得到的结论相似: $\text{PFPeA} > \text{PFPrA} > \text{PFBA}$. 所不同的是 Hori 等^[30] 的研究条件较为苛刻: 反应溶液的 $\text{pH} < 1.5$, 压力为 0.49 MPa, 光源为氙-汞灯(220~460 nm), 从而导致 PFPrA、PFBA 和 PFPeA 的降解更为显著, 降解速率常数是直接光解速率常数的 3.6~5.3 倍.

2.3 降解产物及降解机理

LC/MS 和 IC 对 PFHpA 降解产物的分析表明: PFPrA、PFBA、PFPeA、PFHxA 等短链 PFCAs 以及氟离子为其可识别的降解产物, 它们在反应过程中随时间的变化如图 6 所示. 生成的短链 PFCAs 的含量变化遵循以下的规律: $\text{PFHxA} > \text{PFPeA} > \text{PFBA} > \text{PFPrA}$, 即 PFHxA 的含量分别是 PFPeA、PFBA 和 PFPrA 的 4.75、9.50 和 28.5 倍, 说明长链 PFCAs 的含量远远高于短链 PFCAs, 这与 PFOA 的降解呈现出相似的变化规律^[10,11]. PFHxA、PFPeA 以及 PFBA 的降解产物虽未检出氟离子, 但也有短链 PFCAs 生成, 而且其含量的变化也与上述变化类似, 呈现出逐级被降解的趋势. 此外, 由降解产物对于氟回收率的贡献(图 7)可知, PFBA、PFPeA、

PFHxA 和 PFOA(FeCl_3 作为铁源) 的氟回收平衡过程中均出现了少量($< 5\%$)未知的产物, 还有待于进一步识别.

图 6 全氟庚酸及其降解产物随时间的变化, $[\text{PFHpA}]_0: 48 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{FeCl}_3]_0: 50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Figure 6 Change of PFHpA and its degradation intermediates with reaction time, $[\text{PFHpA}]_0: 48 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{FeCl}_3]_0: 50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 7 反应 240 min 铁诱导 PFCAs 的氟回收率

Figure 7 Fluorine element mass balances of PFCAs at 240 min

此外, 反应中有 Fe^{2+} 生成, 图 8 反映了 FeCl_3 和 PFOA 混合反应体系中 Fe^{2+} 的生成浓度随时间的变化. Fe^{2+} 的浓度在 4 min 达到最大, 随后迅速下降, 120 min 后逐渐变得平缓, 表明反应过程中出现了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的转换.

综合以上数据及相关的讨论^[10,12], 可以推断铁离子诱导 PFCAs($\text{C}_4 \sim \text{C}_8$) 的光化学降解, 按照以下的反应途径进行: Fe^{3+} 与 PFCAs 首先形成配合物, 在 254 nm 紫外光的激发下发生光解, 实现了一个电子向配体的转移 (LCMT 转移)[Eq. (6)~(7)]:

图8 FeCl₃与PFOA混合反应体系中Fe²⁺浓度的变化

Figure 8 Change of concentration of ferrous iron formed with reaction time in the mixture of FeCl₃ and PFOA

形成的C_nF_{2n+1}COO[•]自由基[Eq. (7)]迅速与水反应, 发生脱羧基反应, 生成C_{n-1}F_{2n-1}COOH(PFCAs脱除一个CF₂单元的产物)、甲酸和氟离子:

在氧气存在的条件下还原产物Fe²⁺通过与O₂或羟基自由基的作用重新形成Fe³⁺, 实现了Fe²⁺/Fe³⁺的氧化还原循环, 进而促进了PFCAs的降解:

按照相同的方式, PFCAs最后逐级转化为含有不同碳原子数的短链PFCAs和氟离子。

3 结论

254 nm紫外光下, Fe³⁺诱导PFOA的降解受到pH值的影响: pH<4.0的强酸性条件有利于PFOA的降解和脱氟, 但没有显著的差别, 而pH为4.92的弱酸性或pH为7.05的中性条件下PFOA的降解和脱氟受到明显地抑制, 表明溶解性铁对PFOA起到决定性的作用, 此时, Fe(OH)²⁺是铁(III)-羟基配合物的优势分配形态。Fe³⁺对水溶液中PFCAs降解与其碳链长度有关。对于C₆~C₈的PFCAs, Fe³⁺的诱导作用随着碳原子数的增加则增强。在相同的反应条件下, 碳链越短的PFCAs越难以被降解。对于碳原子数为4~6的PFCAs, 其降解与碳原子数之间并没有明显的规律。LC/MS以及IC对降解产物的鉴别和分析表明, 短链的PFCAs是主要的降解产物, 铁离子诱导PFCAs的降解遵循逐级降解的规律。

4 实验部分

4.1 试剂

全氟辛酸(PFOA·H₂O, 96%)、全氟庚酸(PFHpA, 96%)、全氟戊酸(PFPeA, 97%)、全氟丁酸(PFBA, 99%)以及全氟丙酸(PFPrA, 97%)购于Aldrich化学试剂公司(美国, 新泽西), 全氟己酸(PFHxA, 97%)和三氟乙酸(TFA, 99%)购于Sigma-Aldrich化学试剂公司(日本, 东京)。[Fe₂(SO₄)₃·xH₂O]中Fe(III)的有效含量为22%~23%, FeCl₃·6H₂O为分析纯。用0.1 mol·L⁻¹ HCl或0.1 mol·L⁻¹ NaOH调节溶液的pH值。

4.2 仪器和分析方法

光化学反应在内置式光反应器中进行^[10~12], 反应气氛为氧气。

PFOA及短链PFCAs(C₄~C₇)的浓度采用配置有电导检测器(Shimazu, CDD-10AVP)的高效液相色谱仪(Shimazu, LC-10AD)测定, 外标法定量。分离柱为SupelcosilTM C18 column (25 cm length×4.6 mm i.d., 5 μm packing, Supelco, Japan), 柱温和电导池温度设置为40℃。最低检测限分别为0.5 mg·L⁻¹(PFBA)、0.5 mg·L⁻¹(PFPeA)、0.3 mg·L⁻¹(PFHxA)、0.2 mg·L⁻¹(PFHpA)和0.1 mg·L⁻¹(PFOA)。

PFCAs降解产物的鉴别与定量分析采用岛津LC/MS分析仪(Shizuma 2010EV LCMS), PFCAs降解中间产物的分离采用Discovery® C18分离柱(150 mm length×2.1 mm i.d., 5 μm packing, Supelco, USA), 柱温设置为40℃。5 mmol·L⁻¹的乙酸胺和甲醇的混合溶液作为流动相, 流速为0.2 mL·min⁻¹, 梯度洗脱程序如下: 在10 min内甲醇由初始浓度为30%升至100%, 保持2 min, 然后迅速在2 min内降到初始浓度为30%, 最后平衡6 min。质谱分析采用ESI源的负离子检测模式, 根据不同碳原子数PFCAs的分子离子峰[M-H]⁻(表2), 采用外标法SIM模式进行定性和定量分析, 其它参数的设置如下: 界面电压-2 kV, CDL电压12 V, 雾化气体流速1.5 L·min⁻¹。TFA的最低检测限为0.01 mg·L⁻¹, 其余均为0.001 mg·L⁻¹。

表2 全氟羧酸相应的分子离子峰及其质荷比

Table 2 Parent and daughter peak and m/z of PFCAs

名称	分子式	分子离子	m/z
全氟辛酸	C ₇ F ₁₅ COOH	[C ₇ F ₁₅ COO] ⁻	413
全氟庚酸	C ₆ F ₁₃ COOH	[C ₆ F ₁₃ COO] ⁻	363
全氟己酸	C ₅ F ₁₁ COOH	[C ₅ F ₁₁ COO] ⁻	313
全氟戊酸	C ₄ F ₉ COOH	[C ₄ F ₉ COO] ⁻	263
全氟丁酸	C ₃ F ₇ COOH	[C ₃ F ₇ COO] ⁻	213
全氟丙酸	C ₂ F ₅ COOH	[C ₂ F ₅ COO] ⁻	163
三氟乙酸	CF ₃ COOH	[CF ₃ COO] ⁻	113

氟离子浓度采用离子色谱仪(Metrohm 761 compact IC)测定。淋洗液为 Na_2CO_3 ($3.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 NaHCO_3 ($1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的混合溶液, 流速为 $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。最低检测限为 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

References

- [1] Rayne, S.; Forest, K. *J. Environ. Sci. Heal. C* **2009**, *44*, 1145.
- [2] Holzer, J.; Midasch, O.; Rauchfuss, K.; Kraft, M.; Reupert, R.; Angerer, J.; Kleeschulte, P. P.; Marschall, N.; Wilhelm, M. *Environ. Health Persp.* **2008**, *116*, 651.
- [3] Lynda, A. N.; John, M. N.; Frances, S. S.; Nancy, V. R.; Edward, A. E. *Reprod. Toxicol.* **2009**, *27*, 231.
- [4] Lindstrom, A. B.; Strynar, M. J.; Libelo, E. L. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 7954.
- [5] Schroder, H. F.; Meesters, R. J. W. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1082*, 110.
- [6] Dillert, R.; Bahnemann, D.; Hidaka, H. *Chemosphere* **2007**, *67*, 785.
- [7] Song, C.; Chen, P.; Wang, C.; Zhu, L. *Chemosphere* **2012**, *86*, 853.
- [8] Park, H.; Vecitis, C. D.; Cheng, J.; Choi, W.; Mader, B. T.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 690.
- [9] Yamamoto, T.; Noma, Y.; Sakai, S.; Shibata, Y. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 5660.
- [10] Wang, Y.; Zhang, P. Y.; Pan, G.; Chen, H. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *160*, 181.
- [11] Wang, Y.; Zhang, P. Y. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 1869.
- [12] Wang, Y.; Zhang, P. Y. *Acta Chim. Sinica* **2010**, *68*, 345. (王媛, 张彭义, 化学学报, **2010**, *68*, 345).
- [13] Dillert, R.; Bahnemann, D.; Hidaka, H. *Chemosphere* **2007**, *67*, 785.
- [14] Panchangam, S. C.; Lin, A. Y. C.; Shaik, K. L.; Lin, C. F. *Chemosphere* **2009**, *77*, 242.
- [15] Lee, Y. C.; Lo, S. I.; Kuo, J.; Hsieh, C. H. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2012**, *6*, 17.
- [16] Deng, N. S.; Wu, F. *Environmental Photochemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **2003**, pp. 83~101. (邓南圣, 吴锋, 环境光化学, 化学工业出版社, 北京, **2003**, pp. 83~101).
- [17] Martin, J. W.; Mabury, S. A.; Solomon, K. R.; Muir, D. C. G. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *22*, 189.
- [18] Rebecca, R. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 12.
- [19] Sun, H. W.; Li, F. S.; Zhang, T.; Zhang, X. Z.; He, N.; Song, Q.; Zhao, L. J.; Sun, L. N.; Sun, T. H. *Water Res.* **2011**, *45*, 4483.
- [20] Quinete, N.; Wu, Q.; Zhang, T.; Yun, S. H.; Moreira, I.; Kannan, K. *Chemosphere* **2009**, *77*, 863.
- [21] Naile, J. E.; Khim, J. S.; Wang, T. Y.; Chen, C. L.; Luo, W.; Kwon, B.; Park, J.; Koh, C. H.; Jones, P. D.; Lu, Y. L.; Giesy, J. P. *Environ. Pollut.* **2010**, *158*, 1237.
- [22] Mak, Y. L.; Taniyasu, S.; Yeung, L. W. Y.; Lu, G. H.; Jin, L.; Yang, Y. L.; Lam, P. K. S.; Kannan, K.; Yamashita, N. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 4824.
- [23] Stefansson, A. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 6117.
- [24] Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill Inc., New York, **1999**, p. 1195.
- [25] Vecitis, C. D.; Park, H.; Cheng, J.; Mader, B. T.; Hoffmann, M. R. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2009**, *3*, 129.
- [26] Niu, J. F.; Lin, H.; Gong, C.; Sun, X. M. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 14341.
- [27] Niu, J. F.; Lin, H.; Gong, C.; Sun, X. M. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 10191.
- [28] Zhuo, Q. F.; Deng, S. B.; Yang, B.; Huang, J.; Wang, B.; Zhang, T. T.; Yu, G. *Electrochim. Acta* **2012**, *77*, 17.
- [29] Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Yamazaki, E.; Petrick, G.; Kannan, K. *Chemosphere* **2013**, *90*, 1686.
- [30] Hori, H.; Yamamoto, A.; Koike, K.; Kutsuna, S.; Osaka, I.; Arakawa, R. *Chemosphere* **2007**, *68*, 572.

(Cheng, B.)