陈铃心,杨志敏,刘淑坡,等.直链全氟己磺酸(L-PFHxS)仿生降解特性 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4620-4627.
Chen L X, Yang Z M, Liu S P, et al. Biomimetic degradation characteristics of linear perfluorohexanesulfonate (L-PFHxS) [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4620-4627.

直链全氟己磺酸(L-PFHxS)仿生降解特性

陈铃心[1],杨志敏[2],刘淑坡[1],周真明[1],李 飞[1*] (1.华侨大学土木工程学院,福建 厦门 361021;2.华侨大学分析测试中心,福建 厦门 361021)

摘要：在确定直链全氟己磺酸(L-PFHxS)可仿生降解脱氟的基础上,定性分析了同位素(^{13}C)标记 L-PFHxS(MPFHxS)的降解产物,以明确 L-PFHxS 仿生降解机理.研究结果表明,仿生降解 MPFHxS 可生成两种 ^{13}C 标记全氟羧酸类(PFCAs,即 $^{13}C_3$-全氟己酸和 $^{13}C_3$-全氟壬酸)、8 种非 ^{13}C 标记 PFCAs 类 (全氟碳链长度 C1～C8)和 7 种非 ^{13}C 标记全氟磺酸类(全氟碳链长度 C3～C8,含两种 PFHxS 异构体,即直链和支链 PFHxS)降解产物.L-PFHxS 降解途径如下:L-PFHxS 分子中的 C-S 键首先断裂生成 C_6F_{13}•,C_6F_{13}•自由基经一系列水解生成 PFHxA;然后,C_6F_{13}•自由基或 L-PFHxS 分子在不同位置断裂 C-C 键生成 C_nF_{2n+1}•自由基(n = 1,2 或 3),C_nF_{2n+1}•自由基(n = 1,2 或 3)逐步增加 0～2 个 C_3F_6 基团,后经一些列水解生成不同全氟链长 PFCAs 或与•SO_3H 自由基结合生成不同全氟链长 PFSAs.

关键词：直链全氟己磺酸(L-PFHxS)；仿生降解；降解产物；降解途径
中图分类号：X131 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4620-08

Biomimetic degradation characteristics of linear perfluorohexanesulfonate (L-PFHxS). CHEN Ling-xin[1], YANG Zhi-min[2], LIU Shu-po[1], ZHOU Zhen-ming[1], LI Fei[1*] (1.Collge of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China；2.Analytical and Testing Center of Huaqiao University, Xiamen 361021, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4620~4627

Abstract：Based on confirming that the linear perfluorohexanesulfonate (L-PFHxS) could be degraded and defluorinated in a biomimetic system, the degradation products of isotope-labelled (^{13}C) L-PFHxS (MPFHxS) were qualitatively analyzed, and the degradation mechanisms of L-PFHxS were then clarified. Two ^{13}C-labeled perfluorocarboxylates (PFCAs, i.e. $^{13}C_3$-perfluorohexanoate and $^{13}C_3$-perfluorononanoate), eight native PFCAs (perfluorocarbon chain length ranged from C1 to C8), and seven native perfluoroalkylsulfonates (PFSAs, perfluorocarbon chain length ranging from C3 to C8, including linear and branched PFHxS), had been identified as the biomimetic degradation products of MPFHxS. The degradation pathways of L-PFHxS were proposed as follows: L-PFHxS were firstly reduced to C_6F_{13}• radical by cleavage of C-S bond, and then transformed to perfluorohexanoate through a series of hydrolysis. C_6F_{13}• radical or/and L-PFHxS were further reduced to form C_nF_{2n+1}• (n = 1, 2or 3) radicals, and these radicals were chain-lengthened by stepwise addition of 0 ~ 2C_3F_6 moieties and eventually transformed to various degradation products with different perfluorocarbon chain length via a series of hydrolysis (PFCAs) or combination reaction with sulfonyl hydroxide radical (PFSAs).

Key words：L-PFHxS；biomimetic degradation；degradation products；degradation pathways

全氟化合物(PFCs)具有疏水疏油抗污性等非常独特的物理化学性质,被广泛的应用于工业、商业和个人消费品中[1].然而,PFCs 具有持久性、生物积累性和毒性,对食物链各个营养水平生物均具有健康风险[2-6],所以全氟碳链长度介于 C8~C14 之间的长链 PFCs 被严格控制[7],其代表化合物全氟辛磺酸(PFOS)等于 2009 被列入《斯德哥尔摩公约》附录 B,并于 2019 年和全氟辛酸(PFOA)等一起被列入附录 A[7].因此,短链 PFCs 被大量生产和使用以替代 PFOS 和 PFOA 等长链 PFCs.其中,为满足电镀行业需求,全氟己磺酸(PFHxS)的生产和使用量尤其大[3].从而导致 PFHxS 常常是环境和生物样品中仅次于 PFOS 和 PFOA 的第三大 PFCs 类污染物[8].生态毒理学研究结果表明,PFHxS 的生物积累性和毒性甚至高于 PFOS[5,8-9],因此其于 2021 年也被增列入《斯德哥尔摩公约》附录 A,并于 2023 年被我国列入《重点管控新污染物清单》.由此可见,目前亟需研究开发 PFHxS 降解技术,以降低其环境污染和生态风险.

收稿日期：2025-01-03
基金项目：厦门市自然科学基金资助项目(3502Z202473046);国家自然科学基金资助项目(51878300);福建省教育教学改革项目(FBJG20220095)
* 责任作者, 教授, lfflxyz@hqu.edu.cn

氟原子的强电负性导致 PFHxS 等 PFCs 非常稳定,极难采用常规技术将其降解去除[10-16].然而, 强电负性也同样导致 PFHxS 等 PFCs 易受亲核试剂进攻而被还原降解[17-19].维生素 B_{12}(VB_{12})在还原态时咕啉环 Co(I)具有强亲核特性,能通过进攻卤碳键实现卤代化合物降解脱卤[17-19].VB_{12} 可由土壤微生物合成[19],因此由其构建的 PFCs 仿生降解体系因具有原位修复应用潜力而逐渐引起了人们的关注.尽管基于密度泛函理论(DFT)的热力学计算结果表明支链 PFCs 的稳定性更高[20-21],但是大多数研究者认为仿生降解只能实现 PFCs 支链异构体的去除和脱氟,却对其直链异构体无效[17,22-25].然而,无论采用电化学氟化还是调聚作用生产 PFHxS,直链 PFHxS (L-PFHxS)的占比均超过 95%,且 L-PFHxS 比其支链异构体(Br-PFHxS)具有更强的毒性和生物积累性[26-27].由此可见,实现直链 PFCs 的仿生降解和脱氟,是其能够应用于 PFCs 污染原位修复的重要前提和保障.纳米零价金属被广泛应用于污染物的原位修复,且其能将 VB_{12} 咕啉环 Co(III)还原成强亲核 Co(I)[17].因此本课题组利用 VB_{12} 和纳米零价金属等构建仿生降解体系并对其进行了优化,结果表明当采用 VB_{12}+nZn^0 组合时工业级 PFHxS 的整体表观去除率最高可达 57.1%,这远高于其标准品中 Br-PFHxS 的含量(约 22.1%),故认为实现了 L-PFHxS 的仿生降解和去除[28],然而却缺少直接证据.

因此,本文采用 VB_{12}+nZn^0 构建的仿生降解体系,在定量分析 L-PFHxS 仿生降解去除和脱氟的基础上,利用同位素标记技术,定性分析 ^{13}C 标记 L-PFHxS 的降解产物,以确定其降解机理和降解途径.

1　材料与方法

1.1　标准与试剂

L-PFHxS(钠盐,(50.0±2.5) μg/mL,>99%直链)和[1,2,3-$^{13}C_3$]-全氟己磺酸钠(MPFHxS, (50.0±2.5) μg/mL,>99%直链,>99%$^{13}C_3$)均购自加拿大 Willington Lab 公司.氨水(~25%)、氟化钠(≥99%)、纳米零价锌(nZn^0,99.0%,40~60nm)和 HPLC 级甲醇均购自美国 Sigma-Aldrich 公司.固相萃取柱(Oasos® WAX 柱,6cc,150mg,30μm)和分散石墨碳吸附剂(Envi-Carb,100m^2/g,120/400 目)分别购自美国 Waters 公司和 Supelco 公司.乙酸铵(99.0%)购自阿拉丁公司.氰钴胺(95.0%)和纯度均不低于分析纯的其他无机试剂均购自国药集团.本研究用水均为 Milli-Q 水,且在使用前用高纯氮(99.999%)曝气 30min,以尽量降低溶解氧含量.

1.2　实验方法

按照曾煜源等[28]报道的方法制备 L-PFHxS 降解样(L-PFHxS+VB_{12}+nZn^0)、VB_{12} 控制样(L-PFHxS+VB_{12})、nZn^0 控制样(L-PFHxS+ nZn^0)、吸附控制样(仅 L-PFHxS)和背景控制样(VB_{12}+nZn^0),其中 L-PFHxS、VB_{12} 和 nZn^0 初始投加量分别为 0.94μmol/L、200 μmol/L 和 1.0g/L.在反应液配置过程中,使用 1mol/L 氢氧化钠或稀盐酸溶液调节 pH 值至 9.0,并用 0.1mol/L 的碳酸盐缓冲液定容.MPFHxS 降解样及其各种控制样的制备过程与 L-PFHxS 完全相同,且各种药品的初始投加量也完全相同.

将所有样品移出厌氧手套箱后,置于设定转速为 90r/min 和温度为 75℃的摇床上反应.

1.3　样品预处理及仪器分析

在每个取样时间点将顶空瓶移出水浴摇床后,按照杨宁等[29]和 Li 等[19]报道的方法进行样品预处理.采用液相色谱(HPLC,Agilent 1260)-三重四级杆质谱(MS/MS,AB SCIE Triple Quad™ 3500)定量分析 L-PFHxS 浓度,采用超高压液相色谱(UPLC, Agilent 1290Infinity)-四级杆飞行时间质谱(QTOF, Agilent 6545)定性分析 MPFHxS 及其稳态降解产物,液相及质谱参数详见杨宁等[29]和 Li 等[19]的报道.同时,采用体积比为 1:1 的甲醇水溶液作为两类液质分析的仪器背景样,用来监测含氟化合物的管路溶出及其仪器背景污染情况.采用离子色谱(Metrohm 930Compact IC Flex)测定降解溶液中的氟离子浓度.

1.4　数据处理

采用 Microsoft Excel 2019 求重复实验的平均值和标准偏差,并在 $p = 0.05$ 显著水平上进行单因素方差分析.数据拟合和绘图等则采用 SigmaPlot 12.5.

2　结果与讨论

液质联用检测结果表明,在所有背景控制样(VB_{12} + nZn^0)中,均未检出除 PFOA 外的其它含氟有机物.实际上,PFOA 在所有背景控制样中的信噪比均小于 10,即其浓度均小于仪器定量限(MQL),且其

峰面积也和仪器控制样(V/V = 1:1 甲醇水溶液)无显著性差异(P>0.05),由此可见,背景控制样中检出的PFOA均应来自液质系统中聚四氟乙烯配件的溶出,而非样品污染.

离子色谱检测结果表明,所有控制样在整个实验过程中均未检出氟离子,这说明不存在氟离子背景干扰,且降解样(L-PFHxS + VB_{12} + nZn^0)中检出的氟离子应来源于 L-PFHxS 仿生降解脱氟.

2.1 L-PFHxS 仿生降解及脱氟

L-PFHxS 在其降解样和各种控制样中的回收比如图 1 所示.由图 1 可知,吸附控制样(仅 L-PFHxS)中 L-PFHxS 的残留比介于 0.968±0.044~1.05±0.06 之间,且和 VB_{12} 控制样(L-PFHxS + VB_{12})、nZn^0 控制样(L-PFHxS + nZn^0)无显著性差异(P>0.05),这说明降解样中 L-PFHxS 回收比的降低应源自其被仿生降解,而不是因为 L-PFHxS 挥发或容器壁等的不可逆吸附.

类似于仿生降解工业级 PFHxS[28]和工业级 PFOS[19],L-PFHxS 的仿生降解过程也可以采用指数衰减模型进行拟合(图 1 和表 1),这说明初始投加至体系内的 L-PFHxS 被分成了降解性完全不同的两部分,即可降解部分和不可降解部分.工业级 PFHxS 和工业级 PFOS 内同时含有其支链和直链异构体,它们具有不同的稳定性,从而导致了不同的仿生可降解性[19,28].然而,本研究投加的是 L-PFHxS,具有相同的稳定性,因此导致其可降解性不同的原因尚不明确,可能是因为容器壁和 nZn^0 对部分 L-PFHxS 产生了可逆吸附,进而影响了其仿生可降解性.由表 1 可知,可降解 L-PFHxS 的比例约为 37.8%,相应的降解速率系数约为 0.723d^{-1},均明显小于类似仿生系统内更低温度下(T = 60℃)工业级 PFHxS 的可降解部分占比(54.6%)及其降解速率系数(1.01d^{-1})[28].导致这种现象的原因可能是工业及 PFHxS 中含有大量支链异构体,而支链 PFCs 较其直链异构体更易被仿生降解[17,22-25],尽管支链 PFCs 热稳定性更高[20-21].

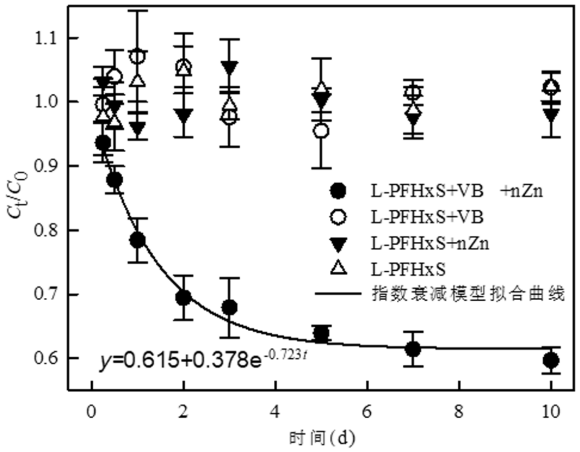


图 1 L-PFHxS 回收比变化趋势

Fig.1 The variation trend of L-PFHxS recovery ratio

表 1 指数衰减模型拟合参数

Table 1 Fitted parameters of an exponential decay model

参数	拟合值	标准误差	t	P	95% Conf-L	95% Conf-U
y_0	0.615	0.010	58.652	<0.0001	0.588	0.642
a	0.378	0.021	18.054	<0.0001	0.324	0.431
k(d^{-1})	0.723	0.099	7.283	0.0008	0.468	0.979
相关系数		R		R^2	调整后 R^2	标准误差
		0.994		0.988	0.983	0.016

注: 指数衰减模型$y = y_0 + a \cdot e^{-kt}$,式中$y_0$、$a$和$k$分别表示不可降解部分比例、可降解部分比例及其降解速率系数;95% Conf-L和95% Conf-U分别表示95%置信区间内的下限值和上限值;实验条件:$[L-PFHxS]_0$ = 0.94 μmol/L,$[VB_{12}]_0$ = 200 μmol/L,$[nZn^0]_0$ = 1.0g/L,pH = 9.0,T = 75ºC.

脱氟是 L-PFHxS 等 PFCs 降解去除的最直接证据,因此利用离子色谱检测 L-PFHxS 降解样中氟离子浓度,并用式(1)计算去除 L-PFHxS 脱氟率(DF),结果如图 2 所示:

$$\mathrm{DF} = \frac{C_{\mathrm{Ft}} - C_{\mathrm{F0}}}{13 \cdot (C_0 - C_t)} \times 100\% \quad (1)$$

式中:DF 表示去除 L-PFHxS 脱氟率,%; C_{Ft} 和 C_{F0} 分别表示培养时间为 t 时和初始时降解样中氟离子浓度,μmol/L;C_t 和 C_0 分别表示培养时间为 t 时和初始投加的 L-PFHxS 浓度,μmol/L.由图 2 可知,降解样中氟离子浓度和去除 L-PFHxS 脱氟率均随着培养时间的增加而快速增加,由 0.25d 时的(1.07±0.18) μg/L 增加至 10d 时的(14.4±0.4) μg/L,去除 L-PFHxS 脱氟率则相应的由 7.22%±0.93%增加至 15.3%±0.5%,从

而进一步说明 VB_{12} 可仿生催化降解 L−PFHxS 等 PFCs 并脱氟.然而,去除 L−PFHxS 脱氟率远远低于类似仿生体系下 Br−PFHxS[17,23]、支链 PFOS[17,23-25]和其它支链 PFCs[23]的脱氟率,甚至也低于类似条件下工业级 PFHxS[28]、PFOS[19,29]和 PFOA[18]的脱氟率.考虑到工业级 PFCs 标准品中一般含有较高比例的支链异构体,说明 L−PFHxS 较支链 PFCs 更难仿生降解脱氟.此外,由图 2 可知,去除 L−PFHxS 脱氟率最高也不超过 16%,这说明被去除的 L−PFHxS 不能被完全矿化,即在仿生降解 L−PFHxS 过程中应该生成了大量含氟降解产物.

2.2　降解产物

为了确定 L−PFHxS 仿生降解机理,采用 UPLC−QTOF 定性分析 75℃和初始 pH = 10.0 条件下培养 3d 的 MPFHxS 降解样,结果如表 2 所示.由于标准品中可能含有杂质化合物[19,29],从而影响降解产物的判断,因此对各种添加 MPFHxS 的控制样也进行 UPLC−QTOF 定性分析,结果如表 3 所示. 由表 3 可知,在所有添加 MPFHxS 标准品的控制样中均可检出 L−PFHxS、Br−PFHxS、$^{13}C_3$−H−PFHxS(H−MPFHxS)、$^{13}C_3$−全氟己酸($^{13}C_3$−PFHxA)、PFHxA、PFOA、$^{13}C_2$−H−全氟戊烷、H−全氟戊烷和 H−全氟庚烷.上述化合物在各相应控制样中峰面积不存在显著性差异(P>0.05),且均未在背景控制样(VB_{12}+nZn^0)中检出,这说明其应该是 MPFHxS 标准品中的杂质.本研究中,杂质化合物在降解样中的峰面积若达到其在各控制样中峰面积的 2 倍及以上时,则被判定为降解产物;若仅显著大于其在控制样中的峰面积(P<0.05)但尚未达到 2 倍及以上时,则被判定为疑似降解产物[19].

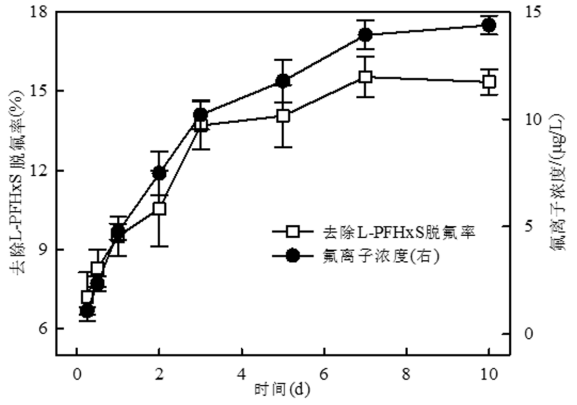


图 2　L−PFHxS 仿生脱氟情况

Fig.2　Biomimetic defluorination trends of L−PFHxS

表 2　UPLC−QTOF 定性分析 MPFHxS 仿生降解产物

Table 2　Qualitative analysis of biomimetic degradation products of MPFHxS using UPLC−QTOF

降解产物		[M−H]⁻分子式	保留时间(min)	同位素分布情况							
				实测质荷比(Da)	丰度(cps)	理论质荷比(Da)	DE/($\times10^{-6}$)	实测同位素分子质荷比(Da)	丰度(cps)	理论同位素分子质荷比(Da)	DE/($\times10^{-6}$)
全氟羧酸类降解产物	TFA (C1)	$C_2F_3O_2^-$	1.291	112.9858	23136	112.9856	−1.88	113.9893	528	113.9890	−2.88
	PFPrA (C2)	$C_3F_5O_2^-$	1.345	162.9820	16525	162.9824	2.42	163.9851	558	163.9858	4.08
	PFBA (C3)	$C_4F_7O_2^-$	2.850	212.9797	78108	212.9792	−2.35	213.9827	3406	213.9826	−0.61
	PFPeA (C4)	$C_5F_9O_2^-$	3.181	262.9757	54771	262.9760	1.17	263.9797	3009	263.9794	−1.24
	PFHxA (C5)	$C_6F_{11}O_2^-$	3.363	312.9733	9748	312.9728	−1.56	313.9766	690	313.9762	−1.34
	$^{13}C_3$−PFHxA (C5)	$C_3[^{13}C]_3F_{11}O_2^-$	3.363	315.9829	7897	315.9829	−0.07	316.9865	269	316.9863	−0.78
	PFHpA (C6)	$C_7F_{13}O_2^-$	3.545	362.9699	159971	362.9696	−0.77	363.9739	12037	363.9730	−2.52
	PFOA (C7)	$C_8F_{15}O_2^-$	3.761	412.9660	396391	412.9664	1.03	413.9683	33604	413.9698	3.59
	PFNA (C8)	$C_9F_{17}O_2^-$	4.018	462.9637	57455	462.9632	−1.01	463.9667	5536	463.9666	−0.23
	$^{13}C_3$−PFNA (C9)	$C_6[^{13}C]_3F_{17}O_2^-$	4.017	465.9738	36359	465.9733	−1.08	466.9762	2448	466.9767	0.99
全氟烷基磺酸类降解产物	PFPrS (C3)	$C_3F_7SO_3^-$	2.839	248.9458	16363	248.9462	1.55	249.9485	685	249.9488	1.24
	PFBS (C4)	$C_4F_9SO_3^-$	3.216	298.9435	13476	298.9430	−1.70	299.9463	713	299.9458	−1.78
	PFPeS (C5)	$C_5F_{11}SO_3^-$	3.365	348.9402	157448	348.9398	−1.15	349.9421	9834	349.9427	1.64
	L−PFHxS (C6)	$C_6F_{13}SO_3^-$	3.529	398.9366	61484	398.9366	0.01	399.9391	4503	399.9395	1.12
	Br−PFHxS (C6)		3.444	398.9363	7762		0.76	399.9404	576		−2.13
	PFHpS (C7)	$C_7F_{15}SO_3^-$	3.747	448.9337	44980	448.9334	−0.64	449.9370	3709	449.9364	−1.32
	PFOS (C8)	$C_8F_{17}SO_3^-$	3.996	498.9308	63350	498.9302	−1.17	499.9337	6156	499.9333	−0.89
多氟代酸类降解产物	H−MPFHxS	$C_3[^{13}C]_3HF_{12}SO_3^-$	3.237	383.9559	9870	383.9561	0.50	384.9595	745	384.9587	−2.01

续表 2

降解产物		[M−H]⁻分子式	保留时间(min)	同位素分布情况							
				实测质荷比(Da)	丰度(cps)	理论质荷比(Da)	DE/($\times10^{-6}$)	实测同位素分子质荷比(Da)	丰度(cps)	理论同位素分子质荷比(Da)	DE/($\times10^{-6}$)
H−全氟烷烃类降解产物	三氟甲烷	CF_3^-	1.291	68.9959	20272	68.9958	−2.06	69.9990	228	69.9991	1.61
	五氟乙烷	$C_2F_5^-$	1.345	118.9928	28143	118.9926	−1.98	119.9962	637	119.9959	−2.34
	七氟丙烷	$C_3F_7^-$	2.850	168.9895	155289	168.9894	−0.76	169.9924	5131	169.9927	1.92
	九氟丁烷	$C_4F_9^-$	3.181	218.9867	71356	218.9862	−2.39	219.9891	3189	219.9895	1.96
	H−全氟戊烷	$C_5F_{11}^-$	3.363	268.9824	16183	268.9830	2.17	269.9867	875	269.9863	−1.34
	$^{13}C_2$−H−全氟戊烷	$C_3[^{13}C]_2F_{11}^-$	3.364	270.9899	15079	270.9897	−0.76	271.9933	499	271.9930	−0.93
	H−全氟己烷	$C_6F_{13}^-$	3.545	318.9792	172805	318.9798	1.85	319.9835	11015	319.9831	−1.11
	H−全氟庚烷	$C_7F_{15}^-$	3.761	368.9762	138217	368.9766	1.07	369.9796	10763	369.9800	0.95
	H−全氟辛烷	$C_8F_{17}^-$	4.018	418.9740	101345	418.9734	−1.42	419.9762	8566	419.9768	1.33
	$^{13}C_3$−H−全氟辛烷	$C_5[^{13}C]_3F_{17}^-$	4.018	421.9829	64133	421.9835	1.34	422.9862	4162	422.9868	1.47

注:培养时间3d;括号内的数据表示该化合物的全氟碳链长度;DE为差异误差;丰度为在该化合物理论质荷比差异误差(DE)±15×10−6内的提取值;实验条件:$[MPFHxS]_0$ = 0.94 μmol/L,$[VB_{12}]_0$ = 200 μmol/L,$[nZn^0]_0$ = 1.0g/L,pH_0 = 9.0,T = 75ºC.

表 3 MPFHxS 标准品中杂质化合物在降解样和各控制样中的峰面积

Table 3 Peak areas of impurity compounds in decomposition treatments and various controls

化合物	[M−H]⁻分子式	理论质荷比(Da)	降解样		nFe^0 控制样		VB_{12} 控制样		吸附控制样	
			RT(min)	峰面积	RT(min)	峰面积	RT(min)	峰面积	RT(min)	峰面积
L−PFHxS	$C_6F_{13}SO_3^-$	398.9366	3.529	855986	3.529	105640	3.529	99878	3.529	101396
Br−PFHxS			3.443	68063	3.443	21547	3.444	20223	3.443	22019
H−MPFHxS	$C_3[^{13}C]_3HF_{12}SO_3^-$	383.9559	3.237	14346	3.237	13827	3.237	14139	3.237	13937
MPFHxA	$C_3[^{13}C]_3F_{11}O_2^-$	315.9829	3.363	48728	3.363	6212	3.363	6710	3.363	6605
PFHxA	$C_6F_{11}O_2^-$	312.9728	3.363	82464	3.363	12125	3.363	12209	3.363	11091
PFOA	$C_8F_{15}O_2^-$	412.9664	3.761	2431508	3.762	97305	3.761	96826	3.762	97983
$^{13}C_2$−H−全氟戊烷	$C_3[^{13}C]_2HF_{10}^-$	270.9897	3.364	32933	3.363	3277	3.363	3135	3.363	3201
H−全氟戊烷	$C_5HF_{10}^-$	268.9830	3.363	56124	3.364	4021	3.364	3879	3.364	4115
H−全氟庚烷	$C_7HF_{14}^-$	368.9766	3.761	1147301	3.762	41013	3.761	40652	3.762	38355

注:培养时间3d;RT为保留时间;峰面积为在该化合物理论质荷比差异误差(DE)±15×10⁻⁶内提取的色谱峰面积;实验条件:$[MPFHxS]_0$ = 0.94μmol/L,$[VB_{12}]_0$ = 200μmol/L,$[nZn^0]_0$ = 1.0g/L,pH_0 = 9.0,T = 75ºC.

由表 2 和表 3 可知,仿生降解 MPFHxS 仅生成了 5 种 ^{13}C 标记降解产物,分别是 $^{13}C_3$−PFHxA、$^{13}C_3$−全氟壬酸($^{13}C_3$−PFNA)、$^{13}C_2$−H−全氟戊烷和 $^{13}C_3$−H−全氟辛烷;但却生成了大量非 ^{13}C 标记降解产物,包括 7 种全氟磺酸类(PFSAs)、8 种全氟羧酸类(PFCAs)和 8 种 H−全氟烷烃类.

MPFHxS 的 PFSAs 类降解产物全部为非 ^{13}C 标记化合物,全氟碳链长度介于 C3 ~ C8 之间,分别是全氟丙磺酸(PFPrS,C3)、PFBS(C4)、全氟戊磺酸(PFPeS,C5)、L−PFHxS(C6)、Br−PFHxS(C6)、全氟庚磺酸(PFHpS,C7)和 PFOS(C8),这说明仿生降解 MPFHxS 过程中,全氟碳链长度不仅能够减少 1 ~ 3 个 CF_2 基团,而且还可以增加 1 ~ 2 个 CF_2 基团.同时,由于未检出 ^{13}C 标记 PFSAs 类降解产物,说明生成更短链长 PFSAs 并不是通过逐步去除 CF_2 基团实现的,这和前人利用高级还原技术降解 PFOA 或 PFOS 的结果并不一致[30-36],但却和 Li 等[19]利用类似仿生体系还原降解 PFOS 的结果类似.同样,生成更长链长 PFSAs 也应该不是通过逐步增加 CF_2 基团实现的.

MPFHxS 的 PFCAs 类降解产物分为 ^{13}C 标记和非 ^{13}C 标记产物.^{13}C 标记 PFCAs 产物仅 2 种,分别是 $^{13}C_3$−PFHxA(C5)和 $^{13}C_3$−PFNA(C8),但同时也检出了其非 ^{13}C 标记分子,即 PFHxA 和 PFNA(表 2 和表 3),这说明仿生降解 PFOS 过程中每种降解产物可能具有多种生成路径.非 ^{13}C 标记 PFCAs 产物的全氟碳链长度介于 C1~C8 之间,除 PFHxA(C5)和 PFNA (C8)外,还包括三氟乙酸(TFA,C1)、五氟丙酸(PFPrA,C2)、全氟丁酸(PFBA,C3)、全氟戊酸(PFPeA, C4)、全氟庚

酸(PFHpA,C6)和 PFOA(C7)等(表 2 和表 3).

由表 2 和表 3 可知,MPFHxS 降解样中共检出 10 种 H−全氟烷烃,其全氟碳链长度介于 C1 ~ C8 之间,并可与 PFCAs 一一对应(表 2).虽然 Yamamoto 等[30]将 H−全氟烷烃认定为 PFOS 的光降解产物,但考虑到其极难溶于水,并总能在具有相同全氟链长 PFCAs 的标准品中检出[19],且其保留时间(RT)又与相应的 PFCAs 几乎完全一致(表 2),因此 Li 等[19]和杨宁等[29]认为其是 PFCAs 在 QTOF 电喷雾电离源(ESI)的脱羧产物,而不是 PFOS 的降解产物.

虽然在 MPFHxS 降解样中可以检出 H−MPFHxS,但其峰面积和各种控制样无显著性差异(p>0.05,表 3),这表明 H−MPFHxS 不是 MPFHxS 的仿生降解产物.

2.3　降解途径

根据降解产物,推测仿生降解 MPFHxS 的途径如图 3 所示.首先,MPFHxS 分子中的 C−S 键断裂,生成 $C_3[^{13}C]_3F_{13}$•自由基,$C_3[^{13}C]_3F_{13}$•自由基再通过一系列水解反应生成 $^{13}C_3$−PFHxA,这和降解 PFOS 生成 PFOA 的途径类似[19,31,33,35-36].$^{13}C_3$−PFHxA 的羧基应该是 ^{13}C 标记的,因为其在 QTOF ESI 中的脱羧产物是 $^{13}C_2$−H−全氟戊烷($C_3[^{13}C]_2HF_{11}$)而不是 $^{13}C_3$−H−全氟戊烷($C_2[^{13}C]_3HF_{11}$).$^{13}C_3$−PFNA 可能是 $C_3[^{13}C]_3F_{13}$•自由基通过直接增加 C_3F_6 基团并经一系列水解生成,而不是通过逐步增加 CF_2 基团生成,因为在 MPFHxS 降解样中并未检出 $^{13}C_3$−PFHpA 和 $^{13}C_3$−PFOA 等降解产物.因为 $^{13}C_3$−PFNA 在 QTOF ESI 中的脱羧产物是 $^{13}C_3$−H−全氟辛烷($C_5[^{13}C]_3HF_{17}$)而不是 $^{13}C_2$−H−全氟辛烷($C_6[^{13}C]_2HF_{17}$),所以 $^{13}C_3$−PFNA 的羧基不是 ^{13}C 标记的,即碳链延长过程中 C_3F_6 基团应该直接连接在 $C_3[^{13}C]_3F_{13}$•自由基的末端 ^{13}C 原子位(图 3).尽管 PFHxA 和 PFNA 也是 MPFHxS 的仿生降解产物(表 2),但其生成途径应该与 $^{13}C_3$−PFHxA 和 $^{13}C_3$−PFNA 完全不同(图 3).

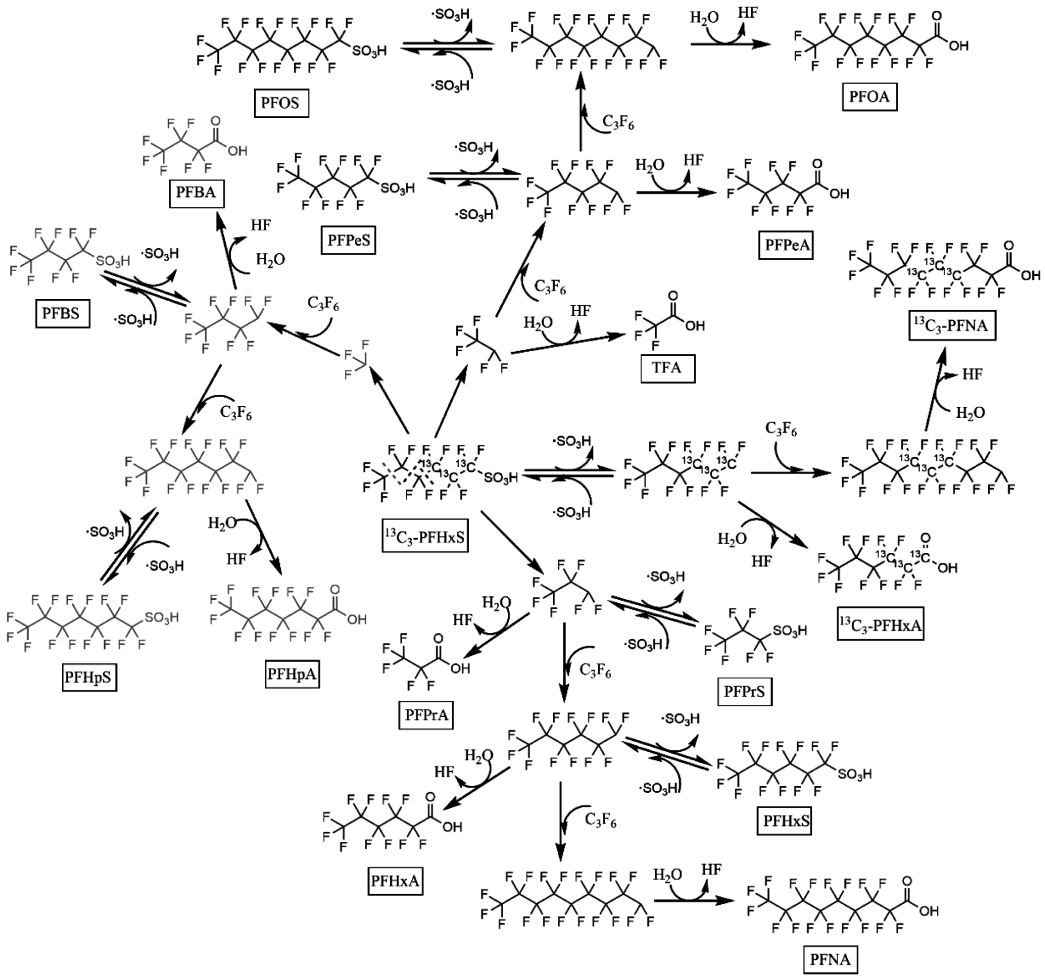


图 3　L−PFHxS 降解途径

Fig.3　Proposed degradation pathways of L−PFHxS

如表 2 所示,除 $^{13}C_3$-PFHxA 外,全氟碳链长度小于 MPFHxS(C6)的 PFCAs 类降解产物均为非 ^{13}C 标记化合物,这说明这些降解产物应该不是通过逐步去除 $C_3[^{13}C]_3F_{13}$•自由基或 MPFHxS 分子中 CF_2 基团生成的,这和前人采用高级还原法降解 PFOS 或 PFOA 的研究结果并不一致[30-37],但可能和 Li 等[19]采用 VB_{12} 催化柠檬酸钛(III)仿生降解直链 PFOS 的途径类似.如图 3 所示,仿生降解过程中, MPFHxS 分子或 $C_3[^{13}C]_3F_{13}$•自由基的碳碳键在不同位置断裂,从而生成 CF_3•、C_2F_5•和 C_3F_7•自由基.由于 $C_3[^{13}C]_3F_{13}$•自由基不是逐步增加 CF_2 基团而是直接增加 C_3F_6 基团生成 $^{13}C_3$-PFNA(图 3),故 CF_3•、C_2F_5•和 C_3F_7•自由基应该也不能逐步增加 CF_2 基团,而应该是直接增加 C_3F_6 基团生成更长链长自由基,并经过一系列水解生成各种链长 PFCAs 或与•SO_3H 结合生成各种链长 PFSAs.由表 2 和表 3 可知,仿生降解 MPFHxS 可同时生成 L-PFHxS 和 Br-PFHxS,这说明 C_6F_{13}•自由基的结构可能能够发生自重组[22].在 MPFHxS 降解样中并未检出三氟甲磺酸(CF_3SO_3H),说明 CF_3•自由基无法与•SO_3H 自由基结合,目前导致这种现象的原因尚不明确,可能与其结合反应热太低有关[19].CF_3•也可能直接发生一系列水解反应,完全矿化而生成 CO_2 和 HF 等.MPFHxS 降解样中并未检出全氟碳链长度大于 C8 的降解产物,这说明 CF_3•、C_2F_5•和 C_3F_7•自由基最多仅可增加 2 个 C_3F_6 基团,而 Li 等[19]在仿生降解直链 PFOS 过程中发现这些自由基最多可增加 3 个 C_4F_8 基团.仿生降解 MPFHxS 过程中应该没有生成 $C_3[^{13}C]F_9$•和 $C_3[^{13}C]_2F_{11}$•自由基,因为在降解样中并未检出含 1 个或 2 个 ^{13}C 的降解产物(表 2),这进一步说明仿生降解过程不是通过逐步去除 CF_2 基团来缩短全氟碳链的.

3 结论

3.1 VB_{12} 可仿生催化降解 L-PFHxS 并脱氟,其过程可采用指数衰减模型进行拟合.

3.2 仿生降解 MPFHxS 可生成 ^{13}C 标记 PFCAs 类产物 2 种(即 $^{13}C_3$-PFHxA 和 ^{13}C-PFNA)、非 ^{13}C 标记 PFCAs 类产物 8 种(即 TFA、PFPrA、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA 和 PFNA)和非 ^{13}C 标记 PFSAs 产物 7 种(即 PFPrS、PFBS、PFPeS、L-PFHxS、Br-PFHxS、PFHpS 和 PFOS),L-PFHxS 和 Br-PFHxS 的生成表明降解过程中应该存在自由基结构的自重组.

3.3 L-PFHxS 降解途径:L-PFHxS 分子中的 C-S 键首先断裂生成 C_6F_{13}•,C_6F_{13}•自由基经一系列水解生成 PFHxA;C_6F_{13}•自由基或 L-PFHxS 分子在不同位置断裂 C-C 键生成 C_nF_{2n+1}•自由基(n = 1,2 或 3),C_nF_{2n+1}•自由基(n = 1,2 或 3)逐步增加 0 ~ 2 个 C_3F_6 基团后,经一些列水解后生成不同链长 PFCAs 或与•SO_3H 自由基结合生成不同链长 PFSAs.

参考文献:

[1] Kissa E. Fluorinated Surfactants and Repellents [M]. Second Edition ed. New York: Marcel Dekker Inc., 2001.

[2] Liu W, Wu J, He W, et al. A review on perfluoroalkyl acids studies: Environmental behaviors, toxic effects, and ecological and health risks [J]. Ecosystem Health and Sustainability, 2019,5(1):1-19.

[3] Ateia M, Maroli A, Tharayil N, et al. The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review [J]. Chemosphere, 2019,220:866-882.

[4] Costello E, Rock S, Stratakis N, et al. Exposure to per- and polyfluoroalkyl substances and markers of liver injury: A systematic review and meta-analysis [J]. Environmental Health Perspectives, 2022,130(4):046001.

[5] Kreychman M, Ivantsova E, Lu A, et al. A comparative review of the toxicity mechanisms of perfluorohexanoic acid (PFHxA) and perfluorohexanesulphonic acid (PFHxS) in fish [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology, 2024,279:109874.

[6] Ru H, Lee A L, Rappazzo K M, et al. Systematic review and meta-analysis of birth weight and perfluorohexane sulfonate exposures: Examination of sample timing and study confidence [J]. Occupational and Environmental Medicine, 2024,81(5):266-276.

[7] Zhong H, Liu W, Li N, et al. Assessment of perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS)-related compounds degradation potential: Computational and experimental approaches [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022,436:129240.

[8] Knight E R, Bräunig J, Janik L J, et al. An investigation into the long-term binding and uptake of PFOS, PFOA and PFHxS in soil – plant systems [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,404:124065.

[9] Li D, Zhang J, Liu X, et al. Are PFBS, PFHxS, and 6:2FTSA more friendly to the soil environment compared to PFOS? A new insight based on ecotoxicity study in soil invertebrates (*Eisenia fetida*) [J]. Science of the Total Environment, 2023,904:166689.

[10] Li Z, Luo Z M, Huang Y, et al. Recent trends in degradation strategies of PFOA/PFOS substitutes [J]. Chemosphere, 2023,315:137653.

[11] Kucharzyk K H, Darlington R, Benotti M, et al. Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review [J]. Journal of Environmental Management, 2017,204:757-764.

[12] Banks D, Jun B, Heo J, et al. Selected advanced water treatment

technologies for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances: A review [J]. Separation and Purification Technology, 2020,231:115929.

[13] Cao H, Zhang W, Wang C, et al. Sonochemical degradation of poly− and perfluoroalkyl substances – A review [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020,69:105245.

[14] Lu D, Sha S, Luo J, et al. Treatment train approaches for the remediation of per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A critical review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,386:121963.

[15] Esfahani E B, Zeidabadi F A, Zhang S, et al. Photo−chemical/catalytic oxidative/reductive decomposition of per−and poly−fluoroalkyl substances (PFAS), decomposition mechanisms and effects of key factors: A review [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2022,8(4):698−728.

[16] Luo P, Zhang Y, Peng Z, et al. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) from water: A mini review [J]. Environmental Pollution, 2024,343:123212.

[17] Park S, de Perre C, Lee L S. Alternate reductants with VB12to transform C8and C6perfluoroalkyl sulfonates: Limitations and insights into isomer−specific transformation rates, products and pathways [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(23):13869−13877.

[18] Lee Y, Chen Y, Chen M, et al. Reductive defluorination of perfluorooctanoic acid by titanium (III) citrate with vitamin B_{12} and copper nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017,340: 336−343.

[19] Li F, Yang N, Yang Z, et al. Biomimetic degradability of linear perfluorooctanesulfonate (L−PFOS): Degradation products and pathways [J]. Chemosphere, 2020,259:127502.

[20] Giroday T, Montero−Campillo M M, Mora−Diez N. Thermodynamic stability of PFOS: M06−2X and B3LYP comparison [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2014,1046:81−92.

[21] Rayne S, Forest K. Comparative semiempirical, ab initio, and density functional theory study on the thermodynamic properties of linear and branched perfluoroalkyl sulfonic acids [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2010,941:107−118.

[22] Ochoa−Herrera V, Sierra−Alvarez R, Somogyi A, et al. Reductive Defluorination of Perfluorooctane Sulfonate [J]. Environmental Science & Technology, 2008,42(9):3260−3264.

[23] Liu J, Van Hoomissen D J, Liu T, et al. Reductive defluorination of branched per− and polyfluoroalkyl substances with cobalt complex catalysts [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2018,5(5): 289−294.

[24] Sun Z, Geng D, Zhang C, et al. Vitamin B12 (CoII) initiates the reductive defluorination of branched perfluorooctane sulfonate (br−PFOS) in the presence of sulfide [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,423:130149.

[25] Sun J, Jennepalli S, Lee M, et al. Efficient reductive defluorination of branched PFOS by metal–porphyrin complexes [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(12):7830−7839.

[26] Schulz K, Silva M R, Klaper R. Distribution and effects of branched versus linear isomers of PFOA, PFOS, and PFHxS: A review of recent literature [J]. Science of the Total Environment, 2020,733:139186.

[27] Londhe K, Lee C, Mcdonough C A, et al. The need for testing isomer profiles of perfluoroalkyl substances to evaluate treatment processes [J]. Environmental Science & Technology, 2022,56(22):15207−15219.

[28] 曾煜源,陈铃心,杨志敏,等.过渡金属辅酶催化降解全氟己磺酸的仿生体系优化 [J]. 中国环境科学, 2024,10(44):5576−5583.
Zeng Y, Chen L, Yang Z, et al. Catalytic degradation of perfluorohexanesulfonate (PFHxS) by transition−metal coenzymes: Optimization of the biomimetic systems [J]. China Environmental Science, 2024,44(10):5576−5583.

[29] 杨 宁,李 飞,杨志敏,等.维生素 B12 催化纳米零价铁仿生降解全氟辛磺酸 [J]. 中国环境科学, 2020,40(11):4770−4778.
Yang N, Li F, Yang Z, et al. Biomimetic degradation of PFOS catalyzed by vitamin B_{12} using nanoscale zero−valent iron as reductants [J]. China Environmental Science, 2020,40(11):4770−4778.

[30] Yamamoto T, Noma Y, Sakai S, et al. Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2−propanol [J]. Environmental Science & Technology, 2007,41(16): 5660−5665.

[31] Gu Y, Dong W, Luo C, et al. Efficient reductive decomposition of perfluorooctanesulfonate in a high photon flux UV/sulfite system [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(19):10554−10561.

[32] Huang D, Yin L, Niu J. Photoinduced hydrodefluorination mechanisms of perfluorooctanoic acid by the SiC/graphene catalyst [J]. Environmental Science & Technology, 2016,50(11):5857−5863.

[33] Gu Y, Liu T, Wang H, et al. Hydrated electron based decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in the VUV/sulfite system [J]. Science of the Total Environment, 2017,607−608:541−548.

[34] Gu Y, Liu T, Zhang Q, et al. Efficient decomposition of perfluorooctanoic acid by a high photon flux UV/sulfite process: Kinetics and associated toxicity [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,326:1125−1133.

[35] Kim T, Yu S, Choi Y, et al. Profiling the decomposition products of perfluorooctane sulfonate (PFOS) irradiated using an electron beam [J]. Science of the Total Environment, 2018,631−632:1295−1303.

[36] Singh R K, Fernando S, Baygi S F, et al. Breakdown products from perfluorinated alkyl substances (PFAS) degradation in a plasma−based water treatment process [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(5):2731−2738.

[37] Ma S, Wu M, Tang L, et al. EB degradation of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in aqueous solution [J]. Nuclear Science and Techniques, 2017,28(9):137.

作者简介：陈铃心(2004−),女,福建厦门人,本科生,主要从事持久性有机污染物控制.发表论文 3 篇.296805415@qq.com.