

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

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

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

Abstract

The strong environmental persistence of perfluoro and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and the limitations of traditional treatment technologies have prompted interdisciplinary research to become a breakthrough in pollution control. Computational chemistry, as an interdisciplinary field, precisely analyzes the electronic structure, reaction mechanism, and molecular motion laws of PFAS at the atomic and molecular scales through core methods such as density functional theory (DFT), molecular dynamics (MD) simulations, and machine learning. This article reviews the methodological breakthroughs of computational chemistry in PFAS research, including the application of molecular simulation technology advancements, molecular mechanism analysis of environmental behavior, data-driven material design, and intelligent analysis of degradation pathways. It also looks forward to the development prospects of its integration with multiple disciplines, providing theoretical support for the research and development of efficient PFAS treatment technologies and pollution prevention and control.

Keywords

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS); computational chemistry; environmental fate; Degradation mechanism; interdisciplinary

计算化学在 PFAS 降解机制解析与治理技术创新中的应用

吴晓佩 曹梅娟* 宋巧乐 李莎莎 杨霁 裴璐尧

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

摘要

全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 的强环境持久性与传统治理技术的局限, 促使跨学科研究成为污染治理的突破口。计算化学作为多学科交叉领域, 通过密度泛函理论 (DFT)、分子动力学 (MD) 模拟及机器学习等核心方法, 从原子分子尺度精准解析 PFAS 的电子结构、反应机理与分子运动规律。本文综述计算化学在 PFAS 研究中的方法论突破, 包括分子模拟技术进展、环境行为分子机制解析、数据驱动材料设计及降解路径智能解析等方面的应用, 展望其与多学科融合的发展前景, 为 PFAS 高效治理技术研发与污染防控提供理论支撑。

关键词

全氟和多氟烷基物质 (PFAS); 计算化学; 降解机制; 学科交叉

1 引言

PFAS 的 C-F 键具有极高键能, 在自然环境中极难降解, 传统治理技术面临机制局限、效率瓶颈与经济环境权衡等多重挑战。计算化学凭借原子分子尺度的精准分析能力, 突

破传统实验的高成本、低通量局限, 为 PFAS 的分子机制解析、材料设计与降解路径优化提供了全新研究范式。目前, 计算化学已初步应用于揭示 PFAS 分子电子结构、阐明 C-F 键断裂路径、探究与环境基质相互作用等方面, 但现有研究缺乏系统性整合, 数据驱动型材料设计、降解路径智能解析等前沿方向的潜力尚未充分挖掘。本文系统梳理计算化学在 PFAS 研究中的核心方法论与应用进展, 为新型治理技术创新提供科学参考。

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

【作者简介】吴晓佩 (2001-), 女, 中国河北保定人, 硕士, 从事轻工技术与工程研究。

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

2 计算化学方法论突破

2.1 核心计算方法与多尺度协同

2.1.1 核心技术原理

密度泛函理论 (DFT) 通过求解薛定谔方程, 精准计

算 PFAS 分子的轨道能量、电荷密度及电子转移趋势,揭示其极性特征与化学反应活性,可定位降解过渡态结构、计算反应能垒与产物能量差,预测反应路径与产物选择性。例如,西湖大学团队利用 DFT 绘制了羟基引发的 6:2 氟调聚物磺酸盐(6:2FTSA)降解为全氟烷基羧酸盐(PFCA)的反应网络,明确了最优反应路径与优势降解产物。分子动力学(MD)模拟专注于 PFAS 分子的动态行为研究,通过追踪其与环境基质的结合位置与构象变化,解释氢键、静电作用等动态演化过程,可模拟 PFAS 在不同环境条件下的扩散行为,分析温度、pH 等因素对其构象变化及扩散速率的影响。例如,Luff 等人^[1]通过 MD 量化了叶腊石和腐殖质对 PFAS 的吸附能力,普林斯顿大学团队利用 MD 阐明了 PFAS 在水-气界面的分配机制。

2.1.2 多尺度协同模拟

DFT 与 MD 的协同整合成为揭示 PFAS 反应机制的关键范式: DFT 从量子力学尺度,计算电子结构、分析反应能垒来实现热力学精准描述, MD 则从经典力学尺度,借助原子动态轨迹捕捉完成动力学过程模拟,如基于 DFT 获取 C-F 键解离能、反应过渡态能垒等电子结构数据,与 MD 记录的键断裂时序,产物扩散路径等动态信息,共同构建热力学-动力学协同模拟,实现 PFAS 降解中从电子转移、化学键断裂到产物转移的全过程解析。以光催化体系为例,通过 DFT 确定羟基自由基攻击 C-F 键的最优位点(如能垒为 2.1 eV 的 C7-F 键),再结合 MD 模拟光照激发下键断裂的实时动态过程,形成理论预测与机制验证的闭环研究^[2]。

此外,多尺度模拟技术还需实现从纳米尺度分子行为到宏观尺度传输现象的精准描述,通过整合纳米尺度模拟结果与宏观尺度建模,开发更准确的达西尺度传输方程,为 PFAS 污染场地的管理和修复提供理论支持^[3]。

2.2 机器学习与分子模拟融合

机器学习与分子模拟的深度融合显著提升了 PFAS 研究的效率与预测精度。其一,借助机器学习算法挖掘海量模拟数据,构建高精度代理模型,替代耗时的量子化学计算,实现催化剂、反应路径的高通量筛选;其二,结合物理化学原理与数据驱动模型,突破传统分子模拟在复杂动态过程中的局限,精准捕捉 PFAS 降解机制与环境迁移规律;其三,构建模拟-学习-预测的闭环体系,使研究从经验驱动转向数据智能驱动。

例如,重庆三峡学院宋先雨课题组结合机器学习、DFT、MD 和实验验证,建立了预测 PFAS 环境命运和生物累积潜力的综合框架^[4];Joel Fabregat-Palau 等人构建的 PFASorptionML 模型,整合 PFAS 特异性描述符与土壤特异性描述符,预测性能优于现有工具,尤其在中性、阳离子 PFAS 和新兴 PFAS 的预测中表现突出。

3 计算化学在 PFAS 研究中的核心应用

3.1 环境行为分子机制解析

3.1.1 环境基质作用与分子运动机制

基于多尺度模拟技术与机器学习驱动模型优化,计算化学揭示了 PFAS 与环境基质的跨尺度作用机制。MD 模拟可动态展示 PFAS 与土壤颗粒、水体有机物、生物大分子间的氢键、范德华力、静电相互作用等复杂结合模式,实时追踪结合位置与动态演化过程。例如,Loganathan N 等人通过多组分 MD 模型,发现长链 PFAS 因疏水链聚集形成纳米簇,导致其在介孔中的扩散系数较短链 PFAS 降低近 70%,建立了“基质表面化学-分子聚集形态-迁移动力学”的定量关联模型^[5]。Ke 等人揭示了环境基质表面化学异质性对 PFAS 吸附的关键影响:通过 MD 研究发现,PFAS 在高岭石羟基表面以氢键、静电作用吸附,需克服水化能垒且扩散受限;在硅氧烷表面则因碳氟链疏水作用吸附,范德华力主导且稳定性更高。该研究突破均质表面假设,建立了基质表面化学与分子运动的关联方法^[6]。

DFT 从电子结构层面提供互补视角,通过计算辛醇-水分配系数、键能、过渡态能垒等参数,揭示 PFAS 的电子结构与反应机制。MD 与 DFT 的协同应用,实现了从分子动态行为到电子结构机制的跨尺度整合,为评估 PFAS 迁移、分配及降解等环境行为提供了全面理论支撑。

3.1.2 吸附机制解析

PFAS 在环境中的吸附依赖物理吸附(范德华力、疏水作用等)和化学吸附(配位作用、氢键形成等),计算化学精准量化了吸附过程的关键参数与微观机制。对于活性炭、沸石、金属氧化物等天然环境介质,计算模拟显示表面改性可增强其对 PFAS 的吸附能力,沸石的孔道尺寸、硅铝比及阳离子类型显著影响吸附效率,金属氧化物表面可与 PFAS 发生静电吸附和表面络合作用。

对于 MOFs 等人工设计吸附材料,DFT 计算可分析 PFAS 在其孔道内的吸附能、吸附位点分布及电子转移情况,具有合适孔径和高比表面积的 MOFs 可实现高效吸附,通过金属节点或有机配体修饰可提升吸附容量与选择性。MD 模拟则揭示了 PFAS 在土壤和粘土矿物孔隙及表面的扩散行为、吸附位点和吸附动力学参数^[7],为吸附材料的理性设计提供了分子层面的指导。

3.2 数据驱动材料设计

3.2.1 吸附材料筛选与优化

数据驱动材料设计整合高通量实验数据、理论计算与机器学习模型,加速了 PFAS 处理材料的研发。高通量筛选技术通过构建涵盖千种材料关键结构参数的数据库,计算材料与 PFAS 的结合能等指标,快速筛选出强吸附或高效降解的候选材料,极大缩短了材料发现周期。机器学习通过训练

PFAS 分子描述符与材料特征相关模型, 实现吸附容量的精准预测, 例如 Erika Karbassiyazdi 等人利用 XGBoost 模型成功预测 PFAS 去除效率并推断吸附机制。

3.2.2 降解催化剂设计

计算化学为 PFAS 降解催化剂设计提供了定向指导。活性位点优化方面, 借助 DFT 计算探究催化剂表面活性位点与 PFAS 分子的相互作用机制, 通过调控活性位点的几何配位环境和电子性质, 增强吸附能力并活化 C-F 键, 降低降解能垒。例如, Fe₂O₃ 辅助的双功能单原子催化剂 Co-N₂, 通过 Co 位点与 PFOA 分子中 α -C 位 F 原子的强配位作用, 显著降低了 C-F 键断裂能垒。

掺杂改性方面, 奥胡斯大学团队通过 DFT 计算证实铁掺杂可与沸石骨架形成协同作用, 定向制备的铁掺杂沸石催化剂降解 PFOA 效率较未掺杂样品提升 52%, 循环 5 次后活性保留率达 89%。异质结构方面, 双功能三金属氧化物杂化催化剂通过形成内建电场, 延长光生电子-空穴复合寿命, 降低 C-F 键断裂能垒, 光催化降解效率较单组分提升 47%。

3.3 降解机制与路径智能解析

3.3.1 PFAS 结构破坏机制

MD 模拟能实时追踪 PFAS 分子破坏过程中的原子运动轨迹和化学键演变规律, 揭示动力学特征与反应机制。例如, ReaxFF-MD 模拟显示, PFAS 在超声空化气泡高温 (超 5000K) 环境下, 先发生碳链扭曲, 随后出现头尾断裂和尾尾断裂两种途径, 头尾断裂因活化能更低, 在反应初期占比超 70%。MD 还可模拟温度对降解的调控作用, 发现 PFAS 降解速率随温度升高呈指数增长, 温度每升高 200K, 速率提升约 3.2 倍。

DFT 从电子层面解释 C-F 键断裂的热力学可能性与微观路径。例如, 以 Pt-Bi₂O₄ 为催化剂时, DFT 计算发现羧基端 Bi³⁺ 的配位作用会降低 C-F 键电子云密度, 羟基自由基优先攻击末端 C-F 键; 针对全氟磺酸的热解, DFT 构建了包含单分子分解、氢化氟化等反应的网络, 明确了转化优先级。量子力学/分子力学 (QM/MM) 方法则整合二者优势, 系统研究酶降解 PFAS 的热力学可行性与动态作用过程。

3.3.2 生物积累机制与降解干扰

分子对接技术可预测 PFAS 与生物大分子的结合位点和结合模式, MD 模拟则弥补其静态局限, 揭示结合机制的时间依赖性。例如, 曹慧明等人利用 MD 和机器学习发现, 长链 PFAS 与人体血清蛋白的结合自由能更低、结合分数更高, 更难接触肝脏代谢酶, 降解半衰期比短链长 3-5 倍, 形成“结合越强降解越慢”的规律。

PFAS 与过氧化物酶体增殖物激活受体 α (PPAR α) 的相互作用研究显示, 二者通过羧基端形成氢键结合, 稳定结合后会激活受体, 干扰脂质代谢相关酶功能, 抑制 PFAS 体内代谢降解效率。此外, 计算模拟还可通过建立生态模型, 结合理化性质与生物动力学参数, 预测 PFAS 在食物链中的

传递和生物放大效应, 为评估生态风险与降解路径变化提供宏观参考。

4 结语

尽管计算化学在 PFAS 研究中取得显著进展, 但仍面临诸多挑战: 新型 PFAS 及复杂环境场景下高质量数据缺乏, 制约模型泛化能力; 深度学习模型的“黑箱”特性限制降解机理理解, 复杂环境下计算精度有待提高。未来需加强跨学科合作, 通过虚拟数据生成技术补充数据资源; 构建融合多尺度模拟的全尺度预测平台, 提升模型的准确性、可解释性及工程应用指导价值。展望未来, 计算化学与环境科学、生物学、材料科学等多学科深度融合, 将推动智能监测技术与高效治理材料的创新发展。通过实验验证校准模型精度, 完善模拟-实验-应用闭环体系, 拓展对 PFAS 混合物及复杂场景的研究, 有望开发出更高效、经济、安全且无二次污染的治理技术和管理策略, 为 PFAS 污染的有效控制提供核心支撑。

参考文献

- [1] Luft C M, Schutt T C, Shukla M K. Properties and mechanisms for PFAS adsorption to aqueous clay and humic soil components[J]. *Environmental science & technology*, 2022, 56(14): 10053-10061.
- [2] Zhang Y, Liu J, Ghoshal S, et al. Density functional theory calculations decipher complex reaction pathways of 6: 2 fluorotelomer sulfonate to perfluoroalkyl carboxylates initiated by hydroxyl radical[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(24): 16655-16664.
- [3] Sookhak Lari K, Davis G B, Kumar A, et al. The dynamics of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) at interfaces in porous media: A computational roadmap from nanoscale molecular dynamics simulation to macroscale modeling[J]. *ACS omega*, 2024, 9(5): 5193-5202.
- [4] Hu J, Yang X, Song X, et al. Elucidating environmental fate and toxicological mechanisms of ultrashort- and short-chain PFAS: Integrating machine learning, molecular modeling, and experimental validation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 390: 126277.
- [5] Loganathan N, Wilson A K. Adsorption, structure, and dynamics of short- and long-chain PFAS molecules in kaolinite: molecular-level insights[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8043-8052.
- [6] Ke Z W, Wei S J, Shen P, et al. Mechanism for the adsorption of Per- and polyfluoroalkyl substances on kaolinite: Molecular dynamics modeling[J]. *Applied Clay Science*, 2023, 232: 106804.
- [7] Goeminne R, Vanduyfhuys L, Van Speybroeck V, et al. DFT-Quality adsorption simulations in metal-organic frameworks enabled by machine learning Potentials[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2023, 19(18): 6313-6325.