

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024091806 CSTR:32061.14.hjhx.2024091806

权佳雨, 俞泽臣, 张海燕, 等. 全氟酮类和酰氟类化合物大气过程及环境气候影响研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(3): 721-731.

QUAN Jiayu, YU Zechen, ZHANG Haiyan, et al. Progress in the study of atmospheric processes and environmental climate impacts of perfluorinated ketones and acyl fluorinated compounds[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (3): 721-731.

全氟酮类和酰氟类化合物大气过程及环境气候影响研究进展*

权佳雨^{1,2,3} 俞泽臣^{2 **} 张海燕² 傅建捷^{1,2,3 **} 江桂斌^{1,2,3}

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境化学与生态毒理学国家重点实验室, 北京, 100085; 2. 国科大杭州高等研究院环境学院, 杭州, 310024; 3. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京, 100049)

摘要 全氟化合物作为新污染物的一类, 广泛存在并分布于全球环境中, 其中全氟酮类化合物(PFKs)和酰氟类化合物(AFCs)作为一类挥发性全氟化合物具有一定的大气反应活性和环境降解能力而备受关注。然而, PFKs 和 AFCs 的环境降解产物仍然存在难降解、可远距离迁移、具有一定的环境持久性和较强气候影响等特点。本文总结了 PFKs 和 AFCs 的主要特征和环境污染来源, 重点讨论了大气中 PFKs 和 AFCs 的迁移转化过程, 并综述了两类全氟化合物及相关产物的环境气候影响, 最后提出在新型挥发性全氟化合物的研究过程中亟待解决的问题。

关键词 全氟酮类化合物, 全氟化合物, 新污染物, 温室气体, 气候变化。

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Progress in the study of atmospheric processes and environmental climate impacts of perfluorinated ketones and acyl fluorinated compounds

QUAN Jiayu^{1,2,3} YU Zechen^{2 **} ZHANG Haiyan² FU Jianjie^{1,2,3 **} JIANG Guibin^{1,2,3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Chemistry and Ecotoxicology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. School of Environment, Hangzhou Institute for Advanced Study, UCAS, Hangzhou, 310024, China; 3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract Perfluorinated compounds, as a class of emerging contaminants, are widely distributed and observed in global environment, among which the volatile perfluorinated ketones (PFKs) and acyl fluorinated compounds (AFCs) have attracted much attention for their atmospheric reactivity and environmental degradation ability. However, the environmental degradation products of PFKs and AFCs are still characterized by difficult degradation, long-range transport, environmental persistence and strong climatic effects. This study summarizes the main characteristics and sources of PFKs and AFCs, focuses on the transport and reaction of PFKs and AFCs in the atmosphere, and reviews the environmental and the climate impacts of two perfluorinated compounds as well as

2024年9月18日收稿(Received: September 18, 2024).

* 国家自然科学基金(42305093, 92143201), 国科大杭州高等研究院自主立项项目(2022ZZ01016, 2022ZZ01007), 国科大杭州高等研究院人才科研启动项目和国家重大科技基础设施项目“地球系统数值模拟装置”资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (42305093, 92143201), Hangzhou Institute for Advanced Study of UCAS (2022ZZ01016, 2022ZZ01007), Advanced Study of UCAS Talent Research Start-Up Project, National Major Science and Technology Infrastructure Project “Earth System Numerical Simulation Device”.

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: yuzechen@ucas.ac.cn; jifu@rcees.ac.cn

related products. Finally, the problems that need to be solved in the research of volatile perfluorinated compounds are proposed.

Keywords perfluorinated ketones, perfluorinated compounds, emerging contaminants, greenhouse gases, climate change.

全氟化合物是一系列非天然人工合成的含氟有机化合物,由于人类活动而广泛存在并分布于自然环境中,且已经成为目前关注度最高的新污染物之一^[1]. 其中,挥发性全氟化合物是一类具有较强的挥发性,能够通过工业生产、消费品的使用、回收处置和环境转化,直接或间接地进入大气环境中,并借助大气的流动性和光化学环境,实现迁移和转化的化合物. 传统的挥发性全氟化合物主要包括短链全氟羧酸和全氟磺酸类化合物、全氟碳化物(PFCs)等^[2],这些化合物由于具有不易分解等特点,在大气中可以存在较长时间且进行远距离传输,对大气环境造成较多的负面影响^[3]. 近年来,作为传统全氟化合物的替代品,新型挥发性全氟化合物受到了越来越多的关注. 在众多新型挥发性全氟化合物中,全氟酮类和酰氟类化合物($C_nF_{2n}O_m$)由于结构中含有羰基官能团,且通常具有比全氟烷烃等传统的挥发性全氟化合物更活泼的化学性质和独特的物理特性,作为新型环境友好型全氟材料受到了广泛的关注^[4-6].

然而,全氟酮类和酰氟类化合物在进入大气环境中后会发生一系列的化学反应,其反应产物的环境影响仍然有待研究. 本文总结了全氟酮类和酰氟类化合物的理化性质及主要来源,重点讨论了大气中全氟酮类和酰氟类化合物的迁移转化过程以及相关产物的环境影响,以期为新型挥发性全氟化合物的后续开发及科学使用提供支持.

1 全氟酮类和酰氟类化合物的理化性质及主要来源(Physicochemical properties and primary sources of perfluorinated ketones and acyl fluorinated compounds)

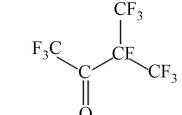
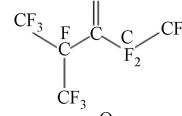
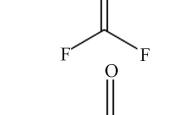
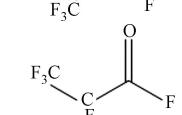
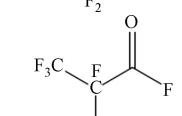
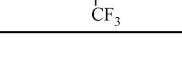
全氟酮类化合物及酰氟类化合物具有较强的挥发性,其在大气环境中的来源主要为生产和使用过程中的直接排放及间接排放. 全氟酮类化合物中,应用较为广泛的有全氟-2-甲基-3-戊酮(全氟己酮, $C_6F_{12}O$)和全氟-3-甲基-2-丁酮(全氟戊酮, $C_5F_{10}O$). 其中,全氟己酮由于具有不导电、灭火效率高、臭氧层消耗潜势为零且全球增温潜势(GWP)值低等特点,被认为是哈龙类物质的重要新型替代品^[7],目前已在世界范围内作为新型灭火材料得到广泛的关注和使用^[8]. 全氟戊酮则由于具有不可燃、不消耗臭氧层且具有超低的GWP值和高介电强度等特性,主要应用于高压行业相关产品中的多功能绝缘气体,包括气体绝缘线路、气体绝缘开关设备等^[5,8-9],并已在世界范围内得到广泛关注. 由于羰基官能团的反应活性,全氟酮类化合物在进入大气中后具有较高的大气化学反应活性和光分解活性^[10],因此具有更短的大气寿命,从而对大气环境影响更小.

酰氟类化合物是指含有—C(O)F官能团的化合物,是羧酸中的羟基被氟原子取代后形成的化合物. 由于酰氟类化合物独特的稳定性和反应性,近年来受到了国内外研究人员的积极关注^[11]. 目前,酰氟类化合物中应用和研究较为广泛的有碳酰氟(COF₂)、三氟乙酰氟(CF₃COF)、五氟丙酰氟(全氟丙酰氟, CF₃CF₂COF)和全氟异丁酰氟(C₃F₇COF). 其中,碳酰氟和三氟乙酰氟可作为半导体制造和液晶制造工序中的刻蚀和清洗气体使用,且由于具有大气寿命小、GWP值低等特点被认为是传统的PFCs及三氟化氮(NF₃)类清洗剂的重要替代品^[6,12-13]. 除此之外,酰氟类化合物还可作为含氟医药、含氟农药、灭火材料、电子和精密仪器等领域化合物的合成原料. 如五氟丙酰氟可用于制备五氟丙酸、全氟己酮、全氟正丙基乙烯基醚(PPVE)等^[14-15]. 全氟异丁酰氟则可用于合成全氟异丁基甲醚、全氟己酮、全氟异丁腈等^[16]. 全氟酮类及酰氟类化合物的理化性质见表1.

由于全氟酮类和酰氟类化合物具有较强的挥发性,在使用过程中会直接或间接地排放进入大气环境中,以全氟酮类化合物为例,仅消防系统每年就可向大气中释放多达30吨的全氟己酮^[19],因此有必要对其进入大气后的一系列化学反应和相应的气候效应进行研究. 本文将总结国内外关于全氟酮类和酰氟类化合物在进入大气中后的系列反应以及气候效应的研究进展,以期为后续的相关研究提供参考.

表 1 全氟酮类及酰氟类化合物的理化性质

Table 1 Physicochemical properties of perfluorinated ketones and acyl fluorinated compounds

物质名称 Substance	分子式 Formula	分子量 Molecular weight	CAS	沸点/℃ Boiling point	蒸气压/MPa Vapour pressure	结构式 Structure	参考文献 References
全氟戊酮	$\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$	266	756-12-7	27	0.09		[5]
全氟己酮	$\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$	316	756-13-8	49	0.03		[17]
碳酰氟	COF_2	66	353-50-4	-85	5.61		[18]
三氟乙酰氟	CF_3COF	116	354-34-7	-59	—		[13]
五氟丙酰氟	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$	166	422-61-7	-30	0.21		[15]
全氟异丁酰氟	$\text{C}_3\text{F}_7\text{COF}$	216	335-42-2	8	—		[16]

2 全氟酮类和酰氟化合物在大气中的迁移转化过程(Migration and transformation processes in atmosphere of perfluorinated ketones and acyl fluorinated compounds)

与其他的挥发性有机物类似,全氟酮类及酰氟类化合物在大气中的迁移转化过程主要包括光解、与大气中主要氧化剂发生气相化学反应、水解和沉积等反应^[10]。

2.1 全氟己酮在大气中的迁移转化过程

由于全氟己酮的使用目的主要是用作灭火材料,其次是用作一些高压设备的绝缘保护材料^[20,21]。在用作灭火材料时,全氟己酮直接接触火焰高温;而在用作绝缘保护材料时,在高电场浓度区域容易发生局部放电,从而产生大量热量^[22-23],因此研究全氟己酮的热分解特性十分重要^[24]。Yin 等^[24]借助反应力场动力学和密度泛函理论(density functional theory, DFT)分别在单分子模拟^[25]和多分子模拟中研究了全氟己酮的热分解机理和产物分布。结果显示,在高温下发生热分解反应时,全氟己酮最先断裂的是C—C键,而不同的C—C键之间反应能量的微小差异不会对其断裂时间产生明显的影响。研究结果显示分解产物为自由基和小分子,其中·CF₃、·CF₂、·CF、F·、C·和O·是主要的自由基,而CF₄、CO和COF₂则是主要的小分子,且反应产物的分布会受到压力的影响。

Taniguchi 等^[26]首次研究了全氟己酮的大气反应特性。研究人员使用一个由耐热玻璃制成的7.6 L容量的腔体作为吸收池,并在其中放置波长为254 nm的汞灯作为光源来研究全氟己酮的光解反应,在反应前后使用傅里叶变换光谱仪测定反应前后的物质浓度以计算全氟己酮的光解反应速率。结果显示,在没有臭氧存在的条件下,全氟己酮在254 nm的紫外灯下的光解反应速率常数约为 $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。研究人员通过比较在温度为296 K的条件下,存在·OH时,相对于CH₄和CH₃Cl的全氟己酮的损耗率,确定了全氟己酮和·OH的最大反应速率为 $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[26]。在研究全氟己酮与臭氧的反应时,研究人员将全氟己酮和臭氧混合后在黑暗条件下反应6 h,在反应结束后未观测到全氟己酮有明显的浓度损失,研究人员根据实验结果推测在温度为296 K的条件下,全氟己酮与臭氧的最大反应速率为 $4 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[26]。·OH的产生路径为:臭氧分子在254 nm紫外灯下光解产生O(¹D)自由基,后O(¹D)自由基和水分子反应从而生成·OH^[27]。

D'ANNA 等^[28]则首次研究了全氟己酮在自然光条件下的光解反应,通过烟雾箱实验方法得到全

氟己酮在自然光下的光解反应速率常数约 $(6.4\pm0.3)\times10^{-6}\text{ s}^{-1}$. Díaz-de-Mera 等^[29]通过在自然光下放置一个容量为 400 L 的特氟龙气袋作为反应器以研究全氟己酮在自然光下的光解反应. 研究结果显示全氟己酮的大气光解反应速率常数约为 $(2.1\pm0.8)\times10^{-6}\text{ s}^{-1}$.

Jackson 等^[19]则通过实验测定和计算化学相结合的方法研究了全氟己酮的具体光解反应途径. 研究人员使用三重四极杆液相色谱质谱联用仪对全氟己酮的光解产物进行了定性分析测定, 并使用 DFT 和 B3LYP 泛函, 应用高斯程序对全氟己酮的光解反应途径进行了计算, 结果如图 1. 其中, 由于反应速率很小($8.2\times10^{-7}\text{--}3.1\times10^{-6}\text{ s}^{-1}$)导致反应产物的浓度较低, 因此大部分反应产物并未通过实验方法直接检测到.

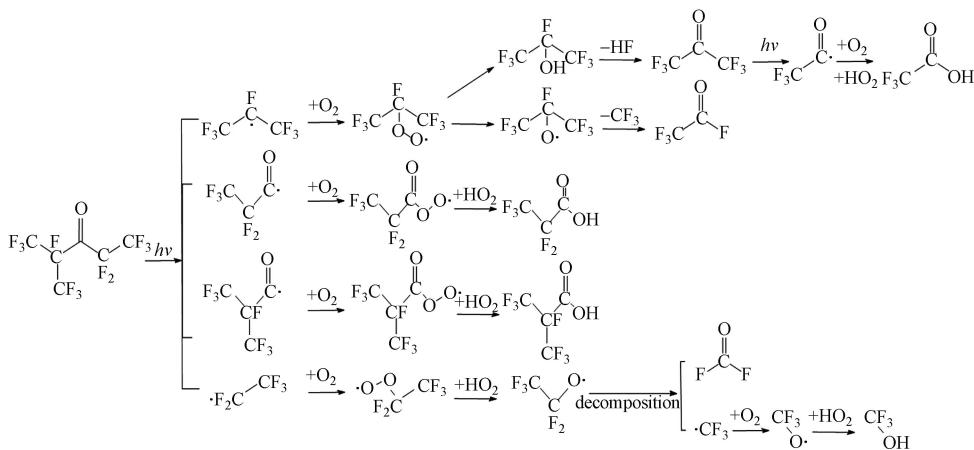
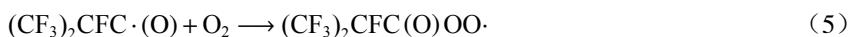
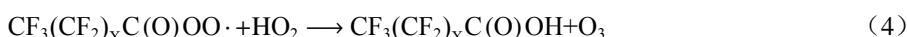
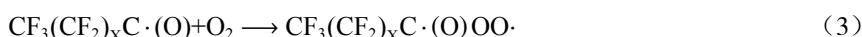
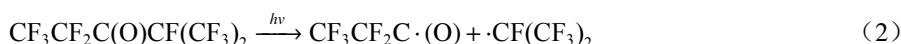


图 1 在没有 NO_x 参与反应的情况下全氟己酮的光解反应途径^[19]

Fig.1 Photolytic reaction pathway of $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ in the absence of NO_x participation in the reaction^[19]

Jackson 等^[19]在文章中给出了具体的反应机制如式(1—8):



研究发现全氟己酮的光解产物中有全氟异丁酸、全氟丙酸、三氟乙酸(TFA)这几种全氟羧酸类物质, 这为大气中这几种物质的来源提供了一定的可能性^[30]. 除此之外, Jackson 等^[19]的研究还指出全氟己酮可以通过水解反应产生全氟丙酸和七氟丙烷(HFC-227ea), 但反应速率较慢. pH=5.6 时, 反应速率常数为 $(1.9\times10^{-4}\pm1\times10^{-5})\text{ s}^{-1}$; pH=8.5 时, 反应速率常数为 $(3.1\times10^{-4}\pm3\times10^{-5})\text{ s}^{-1}$, 因此可能不是全氟己酮的主要降解路径.

2.2 全氟戊酮在大气中的迁移转化过程

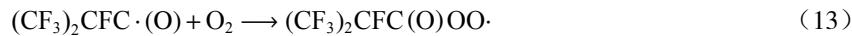
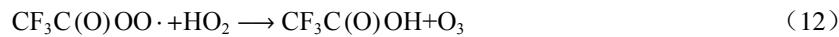
全氟戊酮主要用于高压应用中的多功能绝缘保护. 在绝缘设备的使用过程中, 由于设备的密封性和使用故障等问题, 绝缘物质可能会发生放电分解的反应从而产生各种分解产物并通过无组织排放进入大气环境^[31]. Zhang 等^[8]首次对全氟戊酮的放电分解过程进行了研究, 使用气相色谱-质谱法对放电后的气体成分进行了定性分析, 同时基于 DFT 分析了全氟戊酮的分解机理. 结果显示, 电场中的电子是导致全氟戊酮分解的主要原因, 在高电场的作用下, 全氟戊酮分子中的化学键断裂从而形成自由基

和其他碎片。结果显示,在放电环境下,全氟戊酮的主要分解产物包括自由基和小分子,其中 $\text{CF}_3\text{CO}\cdot$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\cdot$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}\cdot$ 、 $\text{CF}_3\cdot$ 为主要的自由基产物, CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_6 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 为主要的小分子产物。

此外,研究表明全氟戊酮也会通过大气化学过程发生降解。Ren 等^[10]使用室外模拟箱实验方法研究了全氟戊酮的光解反应特性,通过 90 m³ 的室外模拟箱模拟全氟戊酮的大气氧化过程,使用气相色谱-质谱联用仪测定反应前后的物质浓度来计算全氟戊酮的光解反应速率。结果显示,在太阳辐射的条件下,全氟戊酮的光解反应速率常数为 $(9 \pm 5) \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ 。研究人员还使用 TUV 模型^[32]计算了全氟戊酮在一年内不同时期的光解速率,结果显示其光解反应速率常数范围为 $2 \times 10^{-7} - 1.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。Yu 等^[33]则是借助计算化学的方法首次详细阐述了全氟戊酮在大气中的降解机理。研究人员借助 DFT^[34] 和多组态自洽场方法(multiconfiguration self-consistent-field, MCSCF)^[35]对全氟戊酮的光解特性进行了研究。理论计算结果显示全氟戊酮在 260—360 nm 范围内具有宽紫外吸收带,其中最大吸收波长为 302 nm,在紫外光下的最大光解反应速率常数为 $8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。在进行光解反应时,主要发生的是 α -CC 键的断裂过程,因此全氟戊酮会光解生成全氟烷基、全氟乙酰自由基和全氟异丁酰自由基,具体反应机制见式(9—10):



而全氟乙酰自由基和全氟异丁酰自由基在大气中被 O_2 和 HO_2 自由基氧化则会生成 TFA 和全氟异丁酸这两种全氟羧酸类物质,具体反应机制见式(11—14):



全氟戊酮与 $\cdot\text{OH}$ 的反应是直接通过羰基的加成反应发生的,随后有一个烷基迅速发生了位移。研究人员还计算了全氟戊酮和 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数,计算得到在 298 K 的条件下,全氟戊酮与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率约为 $3.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$, 小于之前研究中得到的全氟己酮与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率($5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$)^[26]。

2.3 酰氟类化合物在大气中的迁移转化过程

由于碳酰氟结构的稳定性,使得其通过热解、光解以及与气相自由基反应等方式降解是极为困难的^[36-37],而已有的研究均表明,水解反应是清除大气中碳酰氟的重要途径^[38]。已有的实验结果表明,碳酰氟的亨利定律常数和水解速率均较大,因此通过与大气中的水分子发生水解反应可以达到很好的去除效果^[39-40]。Francisco 等^[41]首次使用理论计算的方法研究了碳酰氟在气相中的水解反应机理如式(15—17):



由上述研究结果可知,碳酰氟在气相中发生水解反应的主要产物为 CO_2 和 HF。而 HF 极易溶于水从而生成氢氟酸,氢氟酸则具有极强的腐蚀性,可能会对环境造成一定的负面影响^[42]。

三氟乙酰氟主要被用作半导体制造和液晶制造工序中的刻蚀和清洗气体,由于挥发性极强,因此在生产和使用过程中不可避免地直接或间接排放进入大气环境^[13]。除此之外,Bierbrauer 等^[43]的研究中还指出,三氟乙酰氟可由 CHFCICF_3 (HCFC-124)和 CH_2FCF_3 (HFC-134a)降解形成,因此研究三氟乙酰氟的大气反应具有重要意义。Aslanidi 等^[44]在脉冲 CO_2 激光辐射下研究了 $(0.3 - 5.2) \times 10^{-4} \text{ MPa}$ 压力

区域内三氟乙酰氟的裂解通道,结果显示三氟乙酰氟在脉冲 CO₂ 激光辐射下的分解速率与压力有关,并确定了分解产物包括碳酸氟(CF₂O)、六氟乙烷(C₂F₆)和四氟化碳(CF₄),其中 C₂F₆ 和 CF₄ 均为强温室气体^[45]。Weibel 等^[46]则研究了三氟乙酰氟在 232 nm 及 240 nm 波长的光照条件下的光解反应,在反应产物中检测到了 C₂F₆、CO 和 CF₂O 这几种物质,并且提出在三氟乙酰氟的光解过程中可能有·CF₃ 和·COF 两种自由基的生成。Bierbrauer 等^[43]研究了三氟乙酰氟在不同波长下的光解,并在 240 nm 波长下测量了三氟乙酰氟的光解反应速率。结果显示三氟乙酰氟的光解产物为 C₂F₆、CO 和 CF₂O,光解反应速率常数为 $(8.2 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,并指出具体反应机制如式(18—20):



除光解反应外,三氟乙酰氟在大气中还会发生水解反应^[47]生成 TFA 和 HF。Song 等^[48]通过理论计算的方法研究了三氟乙酰氟在气相中的水解反应机理。结果表明三氟乙酰氟在气相中发生水解反应生成 TFA 的过程有两条反应路径,分别为两步反应路径(公式 21、22)和一步反应路径(公式 23)。



五氟丙酰氟主要被用作合成含氟医药、农药、弹性体和灭火剂等的关键原料或中间体,且由于具有较强的挥发性,因此在生产和使用过程中会直接和间接地进入大气环境中^[15]。除此之外,Altarawneh^[49]的研究中指出,全氟丁酸的分解产物中有全氟丙酰氟的存在,因此研究全氟丙酰氟的大气反应具有一定的必要性。Cariati 等^[50]在 $(1.72 \pm 0.11) \times 10^{-3} \text{ MPa}$ 压力范围内研究了五氟丙酰氟在 232 nm 和 240 nm 光下的光解反应,结果显示五氟丙酰氟的主要光解产物为全氟丁烷(C₄F₁₀)、CF₂O 和 CO,并计算得到五氟丙酰氟分解的量子产率为 (0.4 ± 0.06) ,提出具体反应机制如式(24—26):



3 全氟酮类和酰氟类化合物气候效应 (Climate effects of perfluorinated ketones and acyl fluorinated compounds)

全氟酮类化合物和酰氟类化合物目前主要作为哈龙类灭火材料以及 NF₃、六氟化硫(SF₆)和 PFCs 的替代品^[8,9,51,52]。其中,哈龙灭火材料由于对臭氧层具有很强的破坏作用而被《蒙特利尔议定书》要求对其生产和排放加以限制并进行逐步淘汰^[53]; NF₃、SF₆ 和 PFCs 则均属于强温室气体并被《京都议定书》要求对这些气体的排放加以限制^[45,54,55]。作为上述物质的替代品,研究全氟酮类和酰氟类化合物的气候效应具有十分重要的意义。

根据已有研究,全氟己酮与·OH 反应的最大速率为 $5 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$,和臭氧反应的最大速率为 $4 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[26],全氟戊酮与·OH 反应的最大速率为 $3.2 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[33]。大气中·OH 的浓度约为 $2 \times 10^6 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[56],臭氧的浓度约为 $7 \times 10^{11} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[20],结合反应速率计算可得,通过与这些氧化剂反应以达到清除全氟酮类化合物的效果需要的时长大于 30 年,因此全氟酮类化合物在大气中的主要损失路径为光解^[33]。

Taniguchi 等^[26]的研究结果显示全氟己酮通过光解反应的方式从大气中清除的时间约为 1—2 周。Ren 等^[10]在 Taniguchi 等研究的基础上进一步精确了全氟己酮在大气中可以存在的时长,并补充研究了全氟戊酮的大气寿命。结果显示,全氟己酮的大气寿命约为 3—11 d,全氟戊酮的大气寿命约为 13 d,

均为短寿命化合物^[57]。结合上述数据计算得全氟己酮的 GWP 值小于 0.21, 全氟戊酮的 GWP 值约为 0.29。这一结果则表明全氟己酮和全氟戊酮本身对于全球变暖几乎不会造成任何影响。目前, 大气中全氟己酮和全氟戊酮的浓度水平尚无任何观测研究。我国主要使用的含氟消防灭火气体(六氟丙烷和七氟丙烷)年均排放量从 2011 年的 4.9×10^5 kg 快速升至 2017 年的 1.53×10^6 kg^[58], 而随着全氟己酮等新型阻燃气体越来越多地进入市场后, 相应化学品的环境浓度将快速升高, 相关的大气浓度水平和排放数据需要在后续研究中加以补充。

酰氟类化合物被认为 PFCs 及 NF₃ 的重要替代品而得到广泛关注。其中, 应用较多的碳酰氟通过水解反应可以快速从大气中清除, 张怀等^[59]指出, 即使考虑碳酰氟水解反应会生成的 CO₂, 其 GWP 值也仅为 1 左右, 对全球变暖几乎不会造成影响。三氟乙酰氟、五氟丙酰氟等酰氟类化合物在大气中主要通过光解反应去除, 尽管目前仍然缺乏对其 GWP 值的研究和计算, 但是由于其在大气中可以通过光解反应快速清除, 且大气中的浓度含量较低, 因此可以推测其本身对全球变暖的影响也较小。

但根据已有的研究, 全氟酮类化合物在大气中发生光解反应时会产生全氟烷基和全氟羧酸类物质^[19,26,33], 包括 TFA^[19,33]、全氟丙酸^[19]、全氟异丁酸^[33], 而在使用过程中通过热解或者在放电环境中分解则会产生全氟烷烃类物质 CF₄、C₂F₆、C₃F₆^[8] 以及 CO^[24]。碳酰氟在气相中发生水解反应则会生成 CO₂ 和 HF^[37,41], 三氟乙酰氟和全氟丙酰氟光解反应则会产生全氟烷烃类物质 CF₄、C₂F₆、C₄F₁₀ 以及 CO^[43,44,46,50], 且三氟乙酰氟水解也会生成 TFA^[47,48]。全氟己酮、全氟戊酮、碳酰氟以及部分反应产物的 GWP 值见表 2。

表 2 全氟己酮、全氟戊酮、碳酰氟以及全氟烷烃类产物的 GWP 值

Table 2 GWP values of C₆F₁₂O, C₅F₁₀O, CF₂O and perfluoroalkane

物质名称及化学式 Substance name and chemical formula	GWP值 GWP value	参考文献 References
全氟己酮/C ₆ F ₁₂ O	<0.21	[10]
全氟戊酮/C ₅ F ₁₀ O	0.29	[10]
碳酰氟/COF ₂	1	[6]
四氟化碳/CF ₄	7390	[55]
六氟乙烷/C ₂ F ₆	12200	[55]
六氟丙烯/C ₃ F ₆	2	[57]
全氟丙烷/C ₃ F ₈	8830	[45]
全氟丁烷/C ₄ F ₁₀	8860	[45]

TFA 是大气中一种常见的全氟羧酸类物质, 已有的研究表示, 当环境中 TFA 的浓度达到 222.1—10000 mg·L⁻¹ 时会对大多数植物产生影响^[60]。除此之外, Lu 等^[61]的研究表明, TFA 可以促进大气中的硫酸—二甲基胺(SA-DMA)成核, 从而促进大气中纳米粒子的形成。其中, SA-DMA-H₂O 团簇已被证明是中国某特大城市新颗粒物形成的重要原因之一, 而高层大气细颗粒物对高空云过程和热辐射均会产生一定的环境影响。

由表 2 可知, CF₄、C₂F₆、C₄F₁₀ 的 GWP 值分别为 7390、12200、8860, 均处于极高的水平, 属于强温室效应物质^[55], 而根据目前对温室气体排放量及排放趋势的预测, 预计到 2100 年, 全球平均气温将上升超过 4℃^[62]。因此, 虽然全氟酮类及酰氟类化合物本身具有较小的气候负面影响, 但由于其在环境中的分解产物中含有强温室气体以及对环境有害的物质, 因此在具体应用时需要结合实际使用情况对其进行环境效应进行科学合理的评估。

4 结论及展望(Conclusions and Prospect)

由于传统含氟温室气体的高臭氧层消耗和强温室效应, 在《蒙特利尔议定书》和《京都议定书》等一系列管控下, 新型环境友好型含氟气体将逐渐进入市场并成为消防灭火和阻燃制冷等行业的主要化合物。全氟己酮由于具有阻燃效率高、臭氧层消耗为零且 GWP 值低等特点, 作为新型替代品而备受关注。全氟戊酮具有不可燃、高介电特性及 GWP 值低等特点, 成为绝缘气体的新型替代品。酰氟类化合

物是半导体和液晶制造行业中的新一代环境友好型气体,主要应用于晶圆刻蚀和清洗等关键环节,直接影响芯片制造的品质和良品率。随着人工智能大数据、芯片制造和新能源储能等行业在消费和工业领域的高速增长,相应行业的灭火、阻燃、制冷和保护气体的使用量也将高速增加。挥发性全氟化合物由于具有强挥发性,使得在生产及使用过程中存在较多的无组织排放。然而,现有的研究对于这一类新型挥发性全氟化合物的环境浓度、直接和间接排放因子均缺乏系统分析方法和评估手段,因此在后续过程中应当加强对其排环境浓度水平和放量的研究,以进一步评估相应的环境水平,为相关管控政策提供数据支撑。

此外,大量研究表明挥发性全氟酮类化合物在进入大气环境中将经历一系列的迁移和转化过程。全氟酮类化合物在大气中的主要转化路径为光解,而酰氟类化合物在大气中的主要转化路径是水解反应。其中,全氟己酮的大气寿命约为3—11 d, GWP值小于0.21;而全氟戊酮的大气寿命约为13 d, GWP值约为0.29;碳酰氟的GWP值约为1。这些新型挥发性全氟化合物的大气寿命和GWP值均显著低于传统含氟温室气体,其化合物本身的气候效应影响较小。然而,部分研究发现这些化合物的反应产物中却存在着GWP值极高的全氟烷烃类物质,因此在后续的研究中应当结合实际使用情况对于全氟酮类及酰氟类化合物全生命周期的气候效应进行评估。

现有研究发现,TFA等全氟羧酸类物质是全氟酮类和酰氟类化合物的关键产物之一。TFA具有一定的环境毒性,并且可能影响大气新粒子的形成,对人类健康和气候效应均可能产生一定的影响,因此在后续研究及使用过程中应当对此过程加以重视。此外,全氟己酮、全氟戊酮和相关转化产物作为广义的PFAS全氟和多氟化合物,在进入环境中后可能存在一定的神经毒性、遗传毒性、生殖毒性和发育毒性,且进入生物体后难降解、易累积,具有一定食物链生态风险。而挥发性化合物通常具有更强的全球迁移性,因此在研发和使用过程中,需要重点关注其潜在的健康风险,并加以防范。

对于六氟丙烷等传统含氟气体,尽管已经在生产和使用过程中加以控制,但是由于其较长的大气寿命和已有产品的缓慢排放,其大气浓度仍将保持一定水平。这些传统含氟气体通过大气化学过程发生氧化、热解或光化学反应转化成短链全氟化合物后,可能会形成如短链全氟温室气体等转化产物,并对生态环境产生持续影响。因此,针对传统含氟气体的大气浓度和环境转化过程需要持续的关注和研究。

参考文献 (References)

- [1] O'CONNOR J, BOLAN N S, KUMAR M, et al. Distribution, transformation and remediation of poly- and per-fluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater sources[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 164: 91-108.
- [2] 宋洋洋. 含氟尾玻璃纤维棉对典型挥发性全氟化合物的吸附研究 [D]. 武汉: 江汉大学, 2023.
- SONG Y Y. Study on adsorption of typical volatile perfluorinated compounds by fluorine-containing glass fibers[D]. Wuhan: Jianghan University, 2023(in Chineses).
- [3] 谢刘伟. 珠江三角洲大气中全氟化合物污染特征分析 [D]. 深圳: 深圳大学, 2015.
- XIE L W. Analysis on pollution characteristics of perfluorinated compounds in the air of Pearl River delta [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2015(in Chinese).
- [4] 朱海林. 国外哈龙替代物的替代技术概况 [J]. 化工劳动保护, 1996(5): 16-17.
- ZHU H L. General situation of substitution technology of halon substitutes abroad [J]. Safety Health & Environment, 1996(5): 16-18(in Chinese).
- [5] 汤桥永, 姚素梅. 环保型绝缘气体全氟五碳酮的应用及生产工艺 [J]. 有机氟工业, 2018(4): 37-40.
- TANG Q Y, YAO S M. Technology and application of C5 perfluorinated ketone.[J]. Organo-Fluorine Industry, 2018(4) : 37-40(in Chinese).
- [6] 金小贤, 夏致远, 金向华. 碳酰氟的研究进展 [J]. 低温与特气, 2017, 35(1): 1-3,6.
- JIN X X, XIA Z Y, JIN X H. Research progress of carbonyl fluoride[J]. *Low Temperature and Specialty Gases*, 2017, 35(1) : 1-3,6(in Chinese).
- [7] 江长楠. 全氟己酮灭火剂的应用及展望 [J]. 山东化工, 2023, 52(21): 163-164,167.
- JIANG Z N. Application and prospect of perfluorohexanone fire extinguishing agent[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2023, 52(21) : 163-164,167(in Chinese).
- [8] ZHANG H, MENG X, YANG Q, et al. Toward Better Halon Substitutes: Theoretical and Experimental Studies on the Pyrolysis

- Mechanism and Fire-Suppressing Performance of $C_5F_{10}O$ (Perfluoro-3-methyl-2-butanone)[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(3): 1272-1285.
- [9] 周文俊, 郑宇, 杨帅, 等. 替代 SF_6 的环保型绝缘气体研究进展与趋势 [J]. 高压电器, 2016, 52(12): 8-14.
ZHOU W J, ZHENG Y, YANG S, et al. Research progress and trend of SF_6 alternative with environment friendly insulation gas[J]. High Voltage Apparatus, 2016, 52(12): 8-14(in Chinese).
- [10] REN Y G, BERNARD F, DAËLE V, et al. Atmospheric fate and impact of perfluorinated butanone and pentanone[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(15): 8862-8871.
- [11] 乐炳均. 酰氟化合物的合成与反应研究 [D]. 上海: 上海应用技术大学, 2021.
LE B J. Study on synthesis and reaction of acyl fluoride compounds[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2021(in Chinese).
- [12] 柴华, 李峰, 赵新堂, 等. 碳酰氟研究的最新进展 [J]. 低温与特气, 2018, 36(1): 4-9.
CHAI H, LI F, ZHAO X T, et al. Recent progress in the study of carbonyl fluoride[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2018, 36(1): 4-9(in Chinese).
- [13] 周永言, 欧阳洪生, 李丽, 等. 三氟乙酰氟的制备研究进展 [J]. 浙江化工, 2019, 50(12): 1-3.
ZHOU Y Y, OUYANG H S, LI L, et al. Progress in preparation of trifluoroacetyl fluoride[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2019, 50(12): 1-3(in Chinese).
- [14] 白智勇, 姚素梅. 全氟丙酰氟的合成及用于该反应催化剂的制备 [J]. 有机氟工业, 2023(3): 5-7.
BAI Z Y, YAO S M. Synthesis of perfluoropropionyl fluoride and preparation of catalyst for the reaction[J]. Organo-Fluorine Industry, 2023(3): 5-7(in Chinese).
- [15] 张超, 陈建, 王焜, 等. 五氟丙酰氟的制备及应用 [J]. 浙江化工, 2024, 55(2): 1-5.
ZHANG C, CHEN J, WANG K, et al. Preparation and application of pentafluoropropionyl fluoride[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2024, 55(2): 1-5(in Chinese).
- [16] 任章顺, 苗成才, 张金彪, 等. 全氟异丁酰氟的制备及应用 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2021, 19(5): 27-30.
REN Z S, MIAO C C, ZHANG J B, et al. Preparation and application of perfluoroisobutryl fluoride[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2021, 19(5): 27-30(in Chinese).
- [17] 李诗涵. 全氟己酮灭火浓度测试技术研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
LI S H. Study on testing technology of perfluorohexanone fire extinguishing concentration[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018(in Chinese).
- [18] 邱堪辉. 碳酰氟制备研究进展 [J]. 浙江化工, 2023, 54(3): 1-5.
QIU K H. Research progress in preparation of carbonyl fluoride[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2023, 54(3): 1-5(in Chinese).
- [19] JACKSON D A, YOUNG C J, HURLEY M D, et al. Atmospheric degradation of perfluoro-2-methyl-3-pentanone: Photolysis, hydrolysis and hydration[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(19): 8030-8036.
- [20] MONKS P S, GRANIER C, FUZZI S, et al. Atmospheric composition change-global and regional air quality[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(33): 5268-5350.
- [21] MAIZE K, CHRISTOFFERSON J, SHAKOURI A. Transient thermal imaging using thermoreflectance[C]//2008 Twenty-fourth Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium. March 16-20, 2008, San Jose, CA. IEEE, 2008: 55-58.
- [22] FU Y W, RONG M Z, YANG K, et al. Calculated rate constants of the chemical reactions involving the main byproducts SO_2F , SOF_2 , SO_2F_2 of SF_6 decomposition in power equipment[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49(15): 155502.
- [23] ONO R, ODA T. Measurement of gas temperature and OH density in the afterglow of pulsed positive corona discharge[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008, 41(3): 035204.
- [24] YIN H, GAO G, LIU K, et al. Decomposition properties of two phase immersion cooling medium $C_6F_{12}O$: A computational study[J]. Chemical Physics Letters, 2022, 794: 139505.
- [25] LU X, WANG X L, LI Q M, et al. A ReaxFF-based molecular dynamics study of the pyrolysis mechanism of polyimide[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 114: 72-80.
- [26] TANIGUCHI N, WALLINGTON T J, HURLEY M D, et al. Atmospheric chemistry of $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$: photolysis and reaction with Cl atoms, OH radicals, and ozone[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2003, 107(15): 2674-2679.
- [27] ADI M A, ALTARAWNEH M. Atmospheric oxidation of unsaturated hydrofluoroethers initiated by OH radicals[J]. Atmospheric Environment, 2023, 307: 119843.
- [28] D'ANNA B, SELLEVÅG S R, WIRTZ K, et al. Photolysis study of perfluoro-2-methyl-3-pentanone under natural sunlight conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(22): 8708-8711.
- [29] DÍAZ-DE-MERA Y, ARANDA A, NOTARIO A, et al. Photolysis study of fluorinated ketones under natural sunlight conditions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(35): 22991-22998.
- [30] SCOTT B F, SPENCER C, MABURY S A, et al. Poly and perfluorinated carboxylates in North American precipitation[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(23): 7167-7174.

- [31] TATARINOV A V, BILERA I V, AVTAEVA S V, et al. Dielectric barrier discharge processing of trans-CF₃CH=CHF and CF₃C(O)CF(CF₃)₂, their mixtures with air, N₂, CO₂ and analysis of their decomposition products[J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2015, 35(5): 845-862.
- [32] 严晓瑜, 杨苑媛, 纳丽, 等. 银川紫外辐射特征及TUV模式适用性研究[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(9): 3735-3744.
- YAN X Y, YANG Y Y, NA L, et al. Research on the characteristics of ultraviolet radiation in Yinchuan and applicability of TUV model[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(9): 3735-3744(in Chinese).
- [33] YU X J, HOU H, WANG B S. Atmospheric chemistry of perfluoro-3-methyl-2-butanone[CF₃C(O)CF(CF₃)₂]: Photodissociation and reaction with OH radicals[J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2018, 122(45): 8840-8848.
- [34] ADAMO C, JACQUEMIN D. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory[J]. *Chemical Society. Reviews*, 2013, 42(3): 845-856.
- [35] WERNER H J, KNOWLES P J. A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 82(11): 5053-5063.
- [36] 鲁有松. 碳酰氟(CF₂O)酸碱催化水解机理的量子化学及分子动力学模拟[D]. 西安: 陕西师范大学, 2021.
- LU Y S. Quantum chemistry and molecular dynamics simulation of the acid-base catalytic hydrolysis mechanism of carbonyl fluoride (CF₂O)[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2021(in Chinese).
- [37] UCHIMARU T, TSUZUKI S, SUGIE M, et al. Ab initio study of the hydrolysis of carbonyl difluoride (CF₂O): Importance of an additional water molecule[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 396(1/2/3): 110-116.
- [38] ZANDER R, RINSLAND C P, MAHIEU E, et al. Increase of carbonyl fluoride (COF₂) in the stratosphere and its contribution to the 1992 budget of inorganic fluorine in the upper stratosphere[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1994, 99(D8): 16737-16743.
- [39] GEORGE C, SAISON J Y, PONCHE J L, et al. Kinetics of mass transfer of carbonyl fluoride, trifluoroacetyl fluoride, and trifluoroacetyl chloride at the air/water interface[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(42): 10857-10862.
- [40] de BRUYN W J, SHORTER J A, DAVIDOVITS P, et al. Uptake of haloacetyl and carbonyl halides by water surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(5): 1179-1185.
- [41] FRANCISCO J S. A study of the gas-phase reaction of carbonyl fluoride with water[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1993, 16(3): 285-292.
- [42] HU Y X, JIANG C X, FANG L, et al. Effect of HF treatment on the photoelectrochemical properties of a hematite thin film photoanode for water splitting[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(6): 1099-1106.
- [43] BIERBRAUER K L, CHIAPPERO M S, MALANCA F E, et al. Photochemistry of perfluoroacetyl fluoride Kinetics of the reaction between CF₃ and FCO radicals[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, 122(2): 73-78.
- [44] ASLANIDI E B, ZARUBIN V T, TURISHCHEV Y S. The investigation of dissociation of trifluoroacetyl fluoride in the field of pulsed CO₂ laser[J]. *Laser Chemistry*, 1986, 6(6): 373-380.
- [45] ROEHL C M, BOGLU D, BRÜHL C, et al. Infrared band intensities and global warming potentials of CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₄F₁₀, C₅F₁₂, and C₆F₁₄[J]. *Geophysical Research Letters*, 1995, 22(7): 815-818.
- [46] WEIBEL D E, de VÖHRINGER C M, STARICCO E H, et al. Quantum yield of photolysis of perfluoroacetyl fluoride vapour: Possible source of CF₃ radicals[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1992, 63(1): 1-6.
- [47] FRANCISCO J S. Gas-phase hydrolysis of trifluoromethyl carbonyl halides to trifluoroacetic acid[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96(12): 4894-4899.
- [48] SONG X L. Catalytic hydrolyses of trifluoroacetyl fluoride by water[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 713: 137-144.
- [49] ALTARAWNEH M. A theoretical study on the pyrolysis of perfluorobutanoic acid as a model compound for perfluoroalkyl acids[J]. *Tetrahedron Letters*, 2012, 53(32): 4070-4073.
- [50] CARIATI S A, WEIBEL D E, STARICCO E H. Gas phase photochemistry of perfluoropropyl fluoride and perfluoropropyl chloride[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1999, 123(1/2/3): 1-5.
- [51] 余明高, 廖光煊, 张和平, 等. 哈龙替代产品的研究现状及发展趋势[J]. *火灾科学*, 2002, 11(2): 108-112,125.
- YU M G, LIAO G X, ZHANG H P. Research situation and development tendency of halon substitutes[J]. *Fire Safety Science*, 2002, 11(2): 108-112,125(in Chinese).
- [52] Tapscott R E, Moore T A, Mather J D, et al. Halon replacement research - A historical review of technical progress and regulatory decision points[J]. *Halon Options Technical Working Conference*, 1998, 1: 17-22.
- [53] BENEDICK. Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer[J]. *International Negotiation*, 1996, 1(2): 231-246.
- [54] 张艳利, 黄晓晴, 王仪, 等. 中国消耗臭氧层物质和含氟温室气体研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2024, 43(5): 896,921-945.
- ZHANG Y L, HUANG X Q, WANG Y, et al. A review of ozone-depleting substances and fluorinated greenhouse gases in China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2024, 43(5): 896,921-945(in Chinese).

- [55] GUO L Y, YANG Y, FRASER P J, et al. Projected increases in emissions of high global warming potential fluorinated gases in China[J]. *Communications Earth & Environment*, 2023, 4: 205.
- [56] HEIN R, CRUTZEN P J, HEIMANN M. An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1997, 11(1): 43-76.
- [57] HODNEBROG Ø, ETMINAN M, FUGLESTVEDT J S, et al. Global warming potentials and radiative efficiencies of halocarbons and related compounds: A comprehensive review[J]. *Reviews of Geophysics*, 2013, 51(2): 300-378.
- [58] YAO B, FANG X K, VOLLMER M K, et al. China's hydrofluorocarbon emissions for 2011–2017 inferred from atmospheric measurements[J]. *Environmental Science & Technology Letters*. 2019, 6, 8, 479–486.
- [59] 张怀, 赵纪峰, 张景利. 碳酰氟的制备研究进展 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2011, 9(4): 27-33,38.
ZHANG H, ZHAO J Z, ZHANG J L. Research progress in preparation of carbonyl fluoride[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(4): 27-33,38(in Chinese).
- [60] 杨墨, 张超杰, 曲燕, 等. 三氟乙酸的环境影响来源及其降解 [J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(6): 5-10.
YANG M, ZHANG C J, QU Y, et al. Environmental impacts, sources and decomposition of trifluoroacetic acid[J]. *Environmental Science& Technology*, 2010, 33(6): 5-10(in Chinese).
- [61] LU Y Q, LIU L, NING A, et al. Atmospheric sulfuric acid-dimethylamine nucleation enhanced by trifluoroacetic acid[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(2): e85627.
- [62] OBAMA B. The irreversible momentum of clean energy[J]. *Science*, 2017, 355(6321): 126-129.