

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022071804

刘世洋, 武婉璐, 金彪, 等. PFASs在地下水中的界面吸附行为研究进展[J]. 环境化学, 2023, 42(6): 1771-1783.

LIU Shiyang, WU Wanlu, JIN Biao, et al. Research advances on interphase adsorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42 (6): 1771-1783.

PFASs在地下水中的界面吸附行为研究进展*

刘世洋^{1,2,3#} 武婉璐^{1,2,3#} 金彪^{1,2,3**} 张干^{1,2}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广州, 510640; 2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州, 510640; 3. 中国科学院大学, 北京, 100049)

摘要 全氟及多氟烷基化合物 (PFASs) 是全球关注的一类新污染物, 理解 PFASs 在环境中的迁移、分配、转化过程是预测其环境归趋和风险的重要任务. 近年来, 越来越多的研究开始关注地下水中 PFASs 的运移和分配行为. 本文系统总结了新近的研究成果和文献, 重点总结、归纳了 PFASs 在地下水中的界面吸附行为, 包括固-水界面、空气-水界面和非水相液体 (non-aqueous phase liquid, NAPL)-水界面. 针对 PFASs 在 3 种界面吸附过程以及主控要素进行了详细论述, 并得出了相关结论. 虽然固-水界面吸附最为重要, 但其他两个界面过程也不容忽视. 对于不同种类 PFASs 及不同碳链长度的同类 PFASs 在界面分配行为各异, 直接影响其在地下水中的迁移和分布. 影响 PFASs 多界面过程的要素主要包括吸附介质的性质、PFASs 自身的物理化学性质及水化学要素等. 最后, 立足现有研究成果和盲点, 对未来相关研究进行了展望.

关键词 全氟及多氟烷基化合物 (PFASs), 地下水, 界面吸附, 吸附系数, 新污染物.

Research advances on interphase adsorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater

LIU Shiyang^{1,2,3#} WU Wanlu^{1,2,3#} JIN Biao^{1,2,3**} ZHANG Gan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou, 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) are emerging contaminants of global concerns. Understanding their transport, distribution and transformation processes in environment is essential to predict the environmental fate and risk of PFAS. Recently, an increasing number of studies has focused on transport and distribution of PFAS in groundwater. Thus, our study summarizes the relevant literature and recent outcomes, and mainly addresses PFAS adsorption phenomenon at different interfaces associated with groundwater environment, including solid-water interface, air-water interface and NAPL-water interface. Specifically, we demonstrated adsorption behaviors of PFASs and corresponding influential factors, and thus concluding that 1) Even the solid-water interface adsorption has been considered the most important, the other interfacial processes should not be ignored; 2) The distribution of PFASs with different functional groups as well as

2022年7月18日收稿(Received: July 18, 2022).

* 国家重点研发计划重点专项 (2019YFC1805500) 资助.

Supported by National Key Research and Development Plan (2019YFC1805500).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: jinbiao@gig.ac.cn; Tel: +86-20-83274209

#具有同等贡献 Contribution equally.

PFASs of different carbon-chain length might vary at individual interfaces, and thus directly influencing their migration and distribution in groundwater; 3) The factors controlling PFASs interfacial behavior could be properties of adsorption medium, physiochemical properties of PFAS molecules and water chemistry. To end, we provided outlook for future research based on the current knowledge and blind spots on this topic.

Keywords PFASs, groundwater, interface adsorption, adsorption coefficient, emerging contaminants.

全氟/多氟烷基化合物(perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances, 以下简称 PFASs)是一类人工合成的脂肪族有机化合物,这类化合物包含一个或多个特殊的碳原子,特征为与该碳原子相连的氢原子被氟原子取代,形成全氟烷基团 $[C_nF_{2n+1}]^1$. 当全部碳原子上的氢原子都被取代时称作全氟烷基化合物(perfluoroalkyl substances),若部分碳原子上的氢原子被取代则称作多氟烷基化合物(polyfluoroalkyl substances). PFASs 主要可以分为离子型和中性,离子型 PFASs 主要包括全氟烷基磺酸(perfluoroalkane sulfonic acids, PFASAs)和全氟烷基羧酸(perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs);中性 PFASs 则涵盖氟调醇(fluorotelomer alcohols, FTOHs),氟调丙烯酸酯(fluorotelomer acrylates, FTACs),全氟烷基磺酰胺(perfluoroalkyl sulfonamides, FASAs)和全氟烷基磺酰胺基乙醇(perfluoroalkyl sulfonamidoethanols, FASEs)等.

由于 PFASs 具有优良的化学稳定性、热稳定性、疏水疏油性能和高表面活性等特点,被广泛应用于不粘涂层、表面活性剂、食品包装材料、灭火泡沫等^[1-2]. 在这些化合物的生产、污水处理或垃圾填埋过程中,PFASs 可通过渗滤液排放到江河、湖泊中,也可通过土壤迁移至地下水并长时间存在于其中,研究者们已在多个地区的地下水中检测到 PFASs^[2-6]. 作为人类重要的饮用水源,地下水的水质安全至关重要,当具有生物富集性和毒性的 PFASs 通过饮用水等途径进入人体后,能够在体内富集并且极难分解,还会诱发多种疾病^[7-8]. 考虑到 PFAS 对环境及人体造成的巨大危害,自 20 世纪初以来,北美和欧洲的许多国家已经限制了几种长链 PFASs 的生产.

鉴于其分布广、毒性大,PFASs 逐渐成为了国内外环境科学领域研究的焦点. 由于 PFASs 可溶于降水、灌溉、径流等带来的水溶液中,通过淋滤进入地下水,越来越多的研究开始关注 PFASs 在地下水中的运移机制,包括扩散和吸附过程等. 在非均匀体系中,扩散传质对污染物溶质运输与污染羽衰减的影响已获较多关注^[9-11],因此研究者们对于地下水中 PFASs 运移研究开始逐渐关注以吸附为主的相分配过程,具体包括固-水、空气-水、NAPL-水等界面吸附(如图 1).

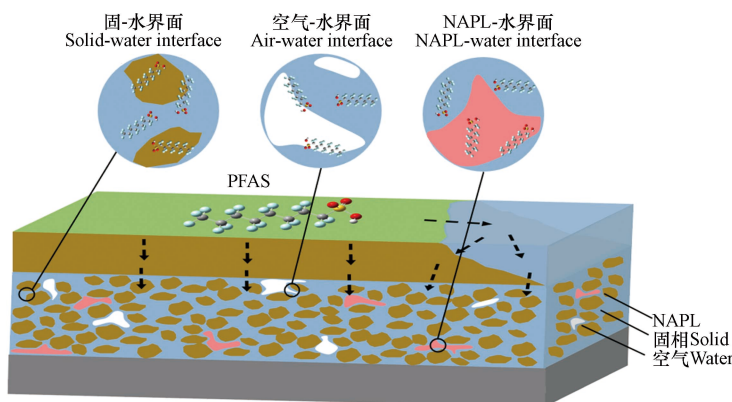


图 1 PFAS 在地下水中的界面吸附

Fig.1 Interface adsorption of PFAS in groundwater

表 1 列举了近 5 年来针对地下水中 PFASs 界面吸附研究的部分重要文献,可以看出,虽然固-水界面一直是研究重点,但近年来部分研究者已经将目光逐渐转移到空气-水界面与 NAPL-水界面. 有关 PFASs 在地下水中运移的模型也在不断改进,Brusseau 等^[21]提出了包括固相吸附、空气-水界面吸附、吸附到 NAPL 中及 NAPL-水界面吸附在内的多过程综合滞留模型. Guo 等^[26]开发了一种新的数学模

型,该模型涵盖了包气带中 PFAS 在瞬变饱和流下的一系列迁移滞留过程,考虑了固-水、空气-水界面在活性剂诱导下的非线性限速吸附. Zeng 等^[27] 提供了一种用于研究非均质包气带中优先流和活性剂诱导流动对 PFAS 影响的三维数学模型.

表 1 近 5 年地下水中 PFASs 界面吸附的重要文献

Table 1 Important literature of PFASs interface adsorption in groundwater in recent five years

界面过程 Interface process	作者 Author	主要结论 Main conclusion	发表时间 Published time
固-水界面	LV Xueyan等 ^[12]	在相同的溶液化学条件下, PFOA在石灰岩柱中的吸附量高于沙柱.	2018.05
	XIAO Feng等 ^[13]	阳离子和两性离子PFAS在天然土壤中的吸附是高度非线性的.	2019.09
	NGUYEN T M H等 ^[14]	PFASs的固-水分配系数($\lg K_d$ 值)的范围从小于0到大约为3,其大小与链长相关,且与分子质量 $M_w > 350 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的PFASs具有显著的线性相关性($R^2=0.94, P<0.0001$).	2020.11
	ZENG Jicai等 ^[15]	PFAS在固-水界面的吸附量随着链长和孔隙水离子强度的增加而增加,随着PFAS浓度的增大而减小.	2021.11
	LOGANATHAN N, WILSON A K. ^[16]	首次从分子角度出发,使用经典分子动力学(MD)模拟短链和长链PFAS分子在高岭石粘土的水饱和和介孔中的吸附,界面结构和动态变化.	2022.05
空气-水界面	LYU Ying等 ^[17]	在水饱和度较低和颗粒直径较小的条件下, PFAS在空气-水界面的吸附量更大.	2018.06
	COSTANZA Jed等 ^[18]	PFOA、PFOS在空气-水界面的吸附量与界面面积成正比.	2019.07
	BRUSSEAU M L ^[9]	首次描述了流体-流体界面吸附对于PFAS在多孔介质中运移的潜在速率限制.	2020
	HUANG Dandan等 ^[19]	当多种PFAS同时存在且浓度较高时, PFOS在空气-水界面的吸附减弱.	2022
	LYU Ying等 ^[20]	长链PFCAs主要吸附在空气-水界面,而短链PFCAs更易吸附于固相.	2022.03
NAPL-水界面	BRUSSEAU M L ^[21]	提出了包括固相吸附、空气-水界面吸附、NAPL-水界面吸附等在内的综合概念模型,以用来评估各个吸附过程在PFAS(PFOS、PFOA和PTOH)运移中的重要性.	2018
	SILVA J A K等 ^[22]	随着水饱和度的降低, PFOA在NAPL-水界面的吸附增强.	2019.03
	BRUSSEAU M L, TAGHAP H ^[23]	首次使用界面分区示踪试验(IPTT)来测量不同饱和度下的 NAPL-水界面面积.	2020.07
	GLUBT Sarah and BRUSSEAU M L ^[24]	首次使用QSPR分析方法对PFAS在NAPL-水界面的吸附系数(k_{ni})进行预测.	2021.03
	LIAO Shuchi等 ^[25]	当水相中的共污染物浓度大致低于 $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,竞争吸附效应不大可能影响PFAS在NAPL-水界面上的吸附.	2022.06

本文聚焦目前国内外对地下水中 PFASs 多界面过程的研究成果,针对地下水中 PFASs 在固-水界面、空气-水界面和 NAPL-水界面过程进行了综述,明确了现有研究存在的不足,并对今后的研究工作进行了展望.

1 固-水界面吸附(Solid-water interface adsorption)

PFASs 在地下水环境中的运移很大程度上取决于它与周围介质的相互作用,其中,地质介质(固相)作为地下水系统的重要组成,是影响 PFASs 运移的关键因素. 目前已发表的关于 PFASs 在地下水中的保留和运移的相关文章着重研究了固相吸附. 因此,描述 PFASs 在固-水界面的吸附及其滞留机制是 PFASs 地下水运移的研究重点.

1.1 固-水分配系数 K_d

利用固-水分配系数(K_d)可以评价 PFASs 在地下环境中的运移潜力. $K_d(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$ 的计算公式如下:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (1)$$

其中, C_s 为固相中 PFASs 的浓度,单位($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$); C_w 为水相中 PFASs 的浓度,单位($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$).

1.2 吸附等温方程

在达到吸附平衡后,常用吸附等温线来描述 PFASs 在固-水界面的分布. 常见的吸附等温线有:线性等温线、Freundlich 等温线和 Langmuir 等温线.

线性等温线表示为:

$$S_e = K_d C_w \quad (2)$$

其中, K_d 为固-水分配系数($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$), 吸附过程 $K_d \geq 0$, 解析过程 $K_d \leq 0$; S_e 为平衡时固相中 PFASs 的浓度, 单位($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); C_w 为平衡时水相中 PFASs 的浓度, 单位($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$).

Freundlich 等温线表示为:

$$S_e = K_F C_w^N \quad (3)$$

其中, K_F 和 N 为常量, 与 K_d 类似, K_F 随 PFASs 和吸附剂的特性变化显著^[28].

Langmuir 等温线表示为:

$$S_e = \frac{b_L S_m C_w}{1 + b_L C_w} \quad (4)$$

其中, S_m 为最大吸附能力, 单位($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$); b_L 为常数; C_w 为平衡时水相中 PFASs 的浓度, 单位($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$).

由于天然固-水系统中 PFASs 浓度极低, 因此线性吸附等温线适用于大多数情况^[29]. 对于非线性吸附, 尚没有研究对比得出 Freundlich 与 Langmuir 等温线描述 PFASs 在固-水界面吸附的准确性^[28].

1.3 固-水界面吸附的影响因素

PFASs 在固-水界面的吸附不仅会受到地质介质固相性质的影响, 静电和疏水相互作用、自身理化性质(包括链长、分子量、分子结构和疏水性等特性)等因素也能够影响 PFASs 的分配和吸附过程^[14, 30].

(1) 固相性质

天然地下系统中的地质介质固相以多孔介质为主, 包括土壤、沙子和碳酸盐岩(即石灰岩和白云岩)等. 由于多孔介质表面电荷和粗糙度的明显差异以及阳离子桥的存在, 其物理化学性质(包括介质类型^[12], 矿物含量及类型^[17], 多孔性分布^[31-32]等)已被证实对包括 PFASs 在内的多种有机污染物的运移有着重要影响.

在众多影响因素中, 介质类型又是最关键因素. 研究发现^[12], PFOA 在石英砂中的保留率很低, 在石灰石中则较高, 这是因为石灰石表面负电荷较少, 表面积较大. 除了多孔介质以外, 地下环境中的矿物也会对 PFASs 的运移产生影响. Mejia-Avendano 等^[33]发现, 当土壤中含有蒙脱石时, 可通过阳离子交换作用保留阳离子型 PFASs. Lyu 等^[17]对比了 PFOA 在 3 种理化性质不同的土壤中的保留, 发现矿物含量最高的红壤对 PFOA 的保留最大. 此外, 介质多孔性分布的影响也十分重要, Punyapalakul 等^[32]发现相比于微孔材料, 中孔材料对 PFAS 的吸附力更强. 总的来说, 多孔介质有效表面积越大, 对 PFASs 的吸附越强; 表面电荷越多, 对相应种类 PFASs 的吸附作用越大.

(2) 水化学因素

除了地质介质固相的理化性质外, 地下水中 PFASs 的固相吸附程度还与水化学因素有关, 如 pH 值, 离子强度/盐度以及离子类型等.

pH 值 水溶液 pH 值可以通过改变 PFASs 的形态和土壤的化学性质, 从而影响吸附. 当溶液 pH 降低时, PFASs 的 K_d 值会随着 pH 的降低而升高, 且短链 PFASs 对溶液 pH 的敏感度低于长链 PFASs^[14]. 有研究^[34-35]显示, 地质介质中的常见矿物(如针铁矿, 高岭石, 蒙脱石和赤铁矿等)在降低溶液 pH 时能显著增强其对 PFOS 的吸附; 类似的研究^[36-37]也发现, 在较低的 pH 值下, PFOS 在沉积物、活性炭和树脂上的吸附会有所增加.

无机离子强度/盐度 离子强度对 PFASs 吸附的影响也是不可忽视的^[37-41]. 有研究显示, 其对 PFASs 吸附的影响在不同的介质/矿物表面有显著差异. 比如, 在氧化铝/薄水铝石表面, PFOS 和 PFOA 的吸附能力随离子强度(如 NaCl、KCl、 MgCl_2 和 CaCl_2)的升高而降低^[40-42]. 在某些矿物(如蒙脱石、针铁矿、高岭石、赤铁矿), 沉积物和石英砂上, PFOS 和 PFOA 的吸附量随着离子强度(NaCl 和 CaCl_2)的升高显著增加^[36-37, 43-45].

此外, Lyu 等^[46]发现, 在正电荷砂中, 提高离子强度能够显著抑制 PFOA 的保留程度; 而在负电荷砂中, 较高的离子强度则对 PFOA 的阻滞作用略有增强. 这可能是由于在正电荷砂中, 随着离子强度的

提高,水中 Cl⁻对 PFOA 的竞争吸附作用增强,而在负电荷砂中,较高的离子强度使静电相互作用占优势.

无机离子类型除了 pH、离子强度的影响外,无机离子类型也会对 PFASs 的吸附产生影响^[47].前面提到,PFASs 的吸附量通常随溶液 pH 的增大而减小,这也与大多数其他阴离子污染物类似.但当溶液中存在一定数量的二价阳离子(如 Ca²⁺或 Mg²⁺)时,pH 的影响就不同了.有研究^[48-49]发现,当水溶液中存在 Ca²⁺或 Mg²⁺时,升高溶液的 pH 会使 PFASs 的吸附能力增强,这可能是因为当 pH 升高时,吸附剂表面产生了更多能够与二价阳离子结合的位点,即通过二价阳离子桥接作用使水溶液对 PFASs 的吸附增强.除了二价阳离子与 pH 的共同影响外,也有研究^[17,50-52]发现在溶液中加入单价阳离子会使表面活性剂在沉积物、活性炭、合成材料(PAF-45)、树脂和高岭石上的吸附增强.特别是短链 PFAS(即 PFHxA 和 PFBA),在较高的 Na⁺浓度下,由于双电层的压缩,会导致 PFAS 和高岭石表面之间的静电排斥力降低,从而增加吸附^[52].但是,与溶液中的阳离子相比,无机阴离子(Cl⁻、SO₄²⁻或 Cr₂O₇²⁻)可以与阴离子型 PFASs 争夺吸附位点,从而阻碍吸附材料对 PFASs 的吸附导致吸附量下降^[40,47,53-54].

(3) PFASs 自身物理化学性质

显然,PFASs 自身的物理化学性质也会影响其在固-水界面的吸附,包括末端官能团类型、碳链长度等.由于地下水中的 PFASs 大多以离子形式存在,全氟羧酸盐(PFCAs)和全氟磺酸盐(PFSAs)便成为了相关研究关注的重点.下表列出了文献中使用的一些具有不同官能团和 C—F 链长的 PFASs 的物理化学性质.

在过去,研究者们通常通过测量醇/水混合物中的滴定曲线并将结果外推到纯水来确定 PFASs 的 pK_a 值.但在醇-水系统中测定的 pK_a 值会随着醇类体积分数的增加而增加,且 PFAS 可能会吸附到水面或玻璃器皿表面,这都会导致实验值高于实际值,因此,学者们都利用 SPARC 等软件对 pK_a 值进行预测^[55-56].对于水溶度与临界胶束浓度(CMC),利用定量结构性质关系(QSPR)模型可以对其进行合理预测^[57].

从表 2 可以看到,PFCAs 和 PFSAs 的 pK_a 值极低,这也是它们在正常水生环境中通常以阴离子形式存在的原因.此外,有研究^[36,52,58]显示 PFSAs 与具有相同碳链长的 PFCAs 在面对同一固相吸附剂(如沉积物,活性炭,高岭石及粘土颗粒等)时,前者要表现出更强的吸附亲和力,这意味着 PFCAs 更容易从沉积物中浸出,并在地下水中进行长距离迁移.除了 PFASs 种类的影响外,有大量研究^[36,52-54,59]表明 C—F 链长是影响 PFASs 吸附的主要结构性质,地质介质中各种固相吸附剂对具有相同官能团(磺酸或羧基)的 PFASs 的吸附量随着 C—F 链长度的增加而增加.使得长链 PFASs 通常存在于包气带表面,浓度沿深度呈指数下降,而短链 PFASs 则在更深处,浓度沿深度增加^[15].输入浓度也会在一定程度上影响吸附,Lv 等^[12]发现,较高的初始浓度会导致 PFOA 产生相对较低的吸附率.这可能是由于在较高浓度下,吸附位点被占据从而产生阻塞效应,使得 PFOA 在固相吸附剂上的附着率降低.

表 2 地下水中几种常见 PFASs 的理化性质

Table 2 Physicochemical properties of several common PFASs in groundwater

化合物 Compounds	化学式 Chemical formula	含C数 C-Length	分子量/ (g·mol ⁻¹) Molecular weight	lgCMC / (mol·L ⁻¹) ^a	水溶度/ (g·L ⁻¹) ^b Water solubility	pK _a ^b	
Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs)							
Perfluorobutanoic acid	全氟丁酸 (PFBA)	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH	4	214.04	-0.20	214(25 °C)	1.07
Perfluoropentanoic acid	全氟戊酸 (PFPeA)	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH	5	264.05	NA ^c	NA ^c	0.34
Perfluorohexanoic acid	全氟己酸 (PFHxA)	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH	6	314.05	-1.15	15.7(25 °C)	-0.16
Perfluoroheptanoic acid	全氟庚酸 (PFHpA)	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH	7	364.06	-1.63	3.65·10 ⁻³ (25 °C)	-2.29
Perfluorooctanoic acid	全氟辛酸 (PFOA)	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	8	414.07	-2.11	2.29(24 °C)	-0.5—4.2
Perfluorononanoic acid	全氟壬酸 (PFNA)	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH	9	464.08	-2.58	NA ^c	-0.21
Perfluorodecanoic acid	全氟癸酸 (PFDA)	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH	10	514.08	-3.07	NA ^c	-5.2

续表 2

化合物 Compounds	化学式 Chemical formula	含C数 C-Length	分子量/ (g·mol ⁻¹) Molecular weight	lgCMC/ (mol·L ⁻¹) ^a	水溶度/ (g·L ⁻¹) ^b Water solubility	pK _a ^b	
Perfluoroundecanoic acid	全氟十一烷酸(PFUnDA)	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH	11	564.09	-3.55	NA ^c	-5.2
Perfluorododecanoic acid	全氟十二烷酸(PFDoDA)	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH	12	614.1	-4.03	NA ^c	-5.2
Perfluorotridecanoic acid	全氟十三烷酸(PFTrDA)	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ COOH	13	664.1	-4.52	NA ^c	-5.2
Perfluorotetradecanoic acid	全氟十四烷酸(PFTeDA)	CF ₃ (CF ₂) ₁₂ COOH	14	714.11	-5.00	NA ^c	-5.2
Perfluoroalkyl sulfonic acids (PFASs)							
Perfluorobutane sulfonic acid	全氟丁烷磺酸(PFBS)	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ K	4	300.1	NA ^c	0.344(25 °C)	-3.31
Perfluorohexane sulfonic acid	全氟己烷磺酸(PFHxS)	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ K	6	400.12	-1.74	0.0062(25 °C)	0.14
Perfluorooctane sulfonic acid	全氟辛烷磺酸(PFOS)	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ K	8	500.13	-2.62	3.2·10 ⁻⁶ (25 °C)	-3.27 ^d
Perfluorodecane sulfonic acid	全氟癸烷磺酸(PFDS)	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ H	10	600.15	NA ^c	NA ^c	-3.24

^a lgCMC, 即临界胶束浓度, 数值从Bhatarai and Gramatica^[57]的报道中获得; ^b 水溶度和pK_a(酸解离常数)的数值从Gagliano等^[1]的报道中获得; ^c NA即Not available, 表示未测得; ^d PFOS水溶度的数据来自Deng等^[59].

1.4 固-水界面吸附机理研究

PFASs 在固-水界面的吸附及影响因素逐渐清晰的同时, 越来越多的学者开始致力于探究其相关过程的吸附机理. 现有研究显示, 可能造成 PFASs 在固-水界面吸附的主要作用力是静电相互作用和疏水相互作用.

(1) 静电相互作用

静电相互作用是影响 PFASs 在固-水界面吸附的主要作用力之一^[60], 由于地下水中 PFASs 的 pK_a 往往很低, 通常情况下以阴离子形式存在, 所以当吸附剂在一定条件下带正电荷时, 就会产生静电吸引, 从而发生吸附^[1, 54, 61].

有研究^[52, 62]表明, 阴离子型 PFASs(如 PFOA 和 PFOS)在吸附剂上的静电吸附过程分别如下: 当吸附剂表面带正电荷时, 在静电作用力下, 其官能团(质子化基团)会吸引 PFASs 分子的阴离子官能团, 从而发生吸附; 当吸附剂表面带负电荷时, 会对 PFASs 分子产生静电排斥作用, 阻碍吸附. 除了带电吸附剂表面与 PFASs 之间的直接吸附外, 被吸附物质在吸附剂表面产生的静电相互作用也起着重要作用. 在吸附剂吸附 PFASs 分子后, 会携带更多的净负电荷, 从而使已吸附的 PFASs 分子对溶液中或吸附剂表面的其他阴离子型 PFASs 产生排斥力, 阻止吸附, 并影响分布.

静电相互作用可以很好地解释前文提到的溶液 pH 和离子强度/类型对 PFASs 吸附的影响. 具体来说, 溶液 pH 值的变化可以导致吸附剂表面官能团的质子化和去质子化, 通过改变吸附剂的表面电荷来影响吸附^[59]. 随着 pH 的增加, 吸附剂表面的负电荷增加/正电荷减少, 从而使吸附剂对阴离子型 PFASs 的静电排斥作用增强/吸引作用减弱. 而增加溶液离子强度则可以通过压缩吸附剂的双电层, 使吸附剂表面与 PFASs 之间的静电相互作用(吸引/排斥)减弱, 这也是造成离子强度在不同介质/矿物表面对 PFASs 吸附过程造成不同程度影响的主要原因^[37].

(2) 疏水相互作用

疏水相互作用是由于非极性疏水分子在水溶液中发生熵性聚集, 排斥水分子而产生的亲和作用. 一般来讲, 通过分布在疏水性吸附剂表面, 疏水性物质可以最大程度地减少非极性分子对液态水分子间动态氢键的破坏. 目前普遍认为, 地下水中 PFASs 因疏水相互作用被吸附主要是由于 PFASs 的 C—F 键具有疏水性, 所以当吸附剂表面官能团同样具有疏水性时, 就有可能产生疏水相互作用, 迫使 PFASs 紧密地贴近吸附剂表面, 同时其分子长轴与吸附剂表面保持平行, 从而造成吸附^[35]. 除了疏水性吸附剂表面与 PFASs 之间的直接吸附外, 吸附剂表面的大型天然有机质(NOM)分子往往也是疏水性的, 也可以与 PFASs 发生疏水相互作用. 据报道^[47], 分子质量分数较小(<1 kDa=1 kg·mol⁻¹)比分子质量分数较大(>30 kDa=30 kg·mol⁻¹)的 NOM 对吸附的影响更大. 因为分子质量分数较小的 PFAS(PFOA=

414 g·mol⁻¹, PFOS=538 g·mol⁻¹)主要占据微孔,而较小的 NOM 分子与 PFAS 大小相似,可能会存在与 PFAS 分子竞争微孔的现象.此外,PFASs 的疏水尾部有聚集在一起的趋势,从而形成半胶束、胶束甚至是多层结构.当吸附剂表面带正电荷时,上述集合体结构就会在静电相互作用下吸附在固相吸附剂表面,使吸附剂对 PFASs 的吸附量增大.但该过程也有可能阻碍 PFASs 在吸附剂内表面的扩散,造成堵塞,从而影响后续吸附.当吸附剂表面带负电荷时,阴离子型 PFASs 与其之间的静电排斥可以通过氟化链的疏水相互作用来克服^[63].当两个相互作用的表面都具有疏水性时,还会存在疏水吸引,疏水吸引有利于 PFASs 与地下环境中的疏水物质结合,如有机碳和有机污染物(碳纳米管和氯化溶剂等)^[46,64].

疏水相互作用是对静电相互作用的一个补充,可以用来解释为什么 PFASs 可以克服静电斥力,吸附在带负电荷吸附剂的表面,以及为什么疏水性越强的 PFASs 的吸附量越大等问题.对于其强弱,有研究^[1,59]显示,由于静电负性起源于 PFAS 的官能团,而疏水相互作用与 C—F 链相连,因此静电相互作用似乎在短链 PFAS 中占主导地位,而较长的 PFAS 则通过疏水相互作用被吸附.

2 空气-水界面吸附(Adsorption at air-water interface)

在过去的十多年中,大量学者对 PFASs 在固-水界面的吸附行为进行了详尽的研究.但在实验模拟中,他们发现模拟结果与实际观测数值始终存在差距,因此有学者推断,还存在其他的保留过程共同影响着 PFASs 在地下水中的运移,比如空气-水界面吸附.

包气带是 PFASs 的主要地下储集层,是地下水的长期污染源.有大量研究^[26,65-68]显示,PFASs 从地面渗透到浅层地下,通过包气带污染地下水,且长时间停留于包气带.而水不饱和和多孔介质又是大部分水在包气带中运移的媒介,因此,研究 PFASs 在水不饱和多孔介质中的滞留和运移行为就显得至关重要^[69-70].此外,由于地下水中广泛存在的离子型 PFASs(PFOA 和 PFOS 等)是典型的表面活性剂,因此,空气-水界面吸附可能是 PFASs 在水不饱和多孔介质中运移的重要保留机制^[71].已有研究^[17,21,53]表明,空气-水界面吸附可以显著增加 PFASs 在不饱和多孔介质中的保留程度,这种额外的保留会影响 PFASs 的质量分布与其通过包气带的迁移率.

2.1 空气-水界面吸附系数 k_{aw}

空气-水界面吸附对 PFASs 在地下水中运移过程的影响可以用界面吸附系数 k_{aw} 来量化, k_{aw} 定义为界面上 PFAS 的摩尔浓度(mol·m⁻²)除以水相中的摩尔浓度(mol·m⁻³),单位为米(m)^[21].目前,已有研究^[17,72]成功利用定量结构性质关系(QSPR)分析方法,结合界面张力测量和 Gibbs 吸附方程预测非饱和砂土柱中的 k_{aw} 值.但是,该方法仅适用于 PFOA 或 PFOS 浓度高于 1 mg·L⁻¹ 的情况,因为 PFOA 或 PFOS 的表面张力只有在浓度约为 1—5 mg·L⁻¹ 以上时才会减弱^[17,22],预测浓度低于 1 mg·L⁻¹ 时的 k_{aw} 时,需要对界面张力行为进行大量的外推.鉴于实际地下水中 PFASs 的浓度通常低于 1 mg·L⁻¹,仍需要采用其他更合理的界面吸附模型来预测 PFASs 在可测量浓度范围以下的空气-水界面吸附.近年来,有一些研究^[22,73-74]尝试使用基于 Langmuir 等温线的模型来预测单个 PFCA 的 k_{aw} 值.Langmuir 模型是一种常见的界面吸附预测模型,它描述了 PFASs 在空气-水界面上单层覆盖时的最大表面吸收率和远低于单层覆盖浓度下的线性吸附行为,即认为在一定范围内 k_{aw} 是恒定的.但是,Brusseau^[21]在结合界面张力数据使用经验对数吸附模型预测 k_{aw} 时,发现当 PFOS 的浓度从 1 mg·L⁻¹ 下降到 0.01 mg·L⁻¹ 时, k_{aw} 从 0.76 m 增加到了 76 m;Lyu 等^[17]进行的土柱实验也表明,随着 PFOA 浓度的降低,对应的阻滞因子升高, k_{aw} 也随之升高.相关实验结果与 Langmuir 模型的预测结果不符.鉴于上述问题,Schaefer 等^[75]尝试使用基于 Freundlich 等温线的模型来预测 PFOS 的 k_{aw} 值.Freundlich 等温线一般被用来描述稀溶液在空气-水界面的吸附,认为即使在远低于单层覆盖的浓度下,界面吸附也是非线性的,并且 k_{aw} 值会随溶质浓度的降低而增加.因此,这项工作提出 Freundlich 模型相比于 Langmuir 模型能更好地预测 PFOA 和 PFOS 在野外相关浓度下的空气-水界面吸附过程.目前,不同研究结果尚未行成一致结论.

2.2 空气-水界面吸附影响因素

空气-水界面吸附是不饱和多孔介质中 PFASs 保留的一个重要过程,其对 PFASs 运移的阻滞作用受到多种因素的影响,包括离子强度,系统条件(水饱和度和介质直径),PFASs 自身物理化学性质及浓

度等.

(1) 离子强度

大量研究^[17, 18, 22, 29, 71, 76]表明, 离子强度的变化是影响 PFASs 在空气-水界面吸附的主要因素. 一般来讲, 随着离子强度的增大, 空气-水界面和 PFASs 离子头部基团之间的静电斥力减小, 同时溶液中 PFASs 的疏水尾部活性增大, 使得 PFASs 表面活性增加, 从而增强界面吸附^[29]. 但是, 也有研究发现, 在 PFASs 浓度较高时, 由于非线性吸附作用, 随着 PFASs 链长和孔隙水离子强度的增加, 使滞留强度下降^[15].

(2) 系统条件(水饱和度和介质直径)

水饱和度和介质直径可以通过引起空气-水界面面积大小的改变, 从而使界面吸附能力发生变化^[77]. 研究^[17, 26]表明, 随着水饱和度的降低, 总空气-水界面面积会不断增加, 使得界面对 PFASs 的吸附不断增强. 而在等效水饱和状态下, 大直径的介质往往包含较小的空气-水界面面积, 从而导致界面吸附能力降低.

(3) PFASs 自身物理化学性质及浓度

研究^[1, 22, 29, 78]表明, 在其他条件保持不变时, 全氟烷基酸(PFAAs)在空气-水界面的吸附量随着碳链长度的增长而增加, 水溶性随着碳链长度的减小而增加, 附着在氟烷基链上的末端官能团也会增加 PFASs 的化学稳定性. PFASs 自身浓度同样会对界面吸附产生影响, 研究发现^[12], 在一定的水饱和度下, PFOA 输入浓度较低时, 界面保留作用更强.

3 非水相液体(NAPL)-水界面吸附(Non-aqueous phase liquid (NAPL) - water interface adsorption)

有机污染物, 如苯系物、氯化有机溶剂等, 进入地下以后通常以非水相液体(NAPLs)的形式存在于地下水中. 根据密度的差异, NAPLs 可以分为轻非水相液体(light non-aqueous phase liquids, LNAPLs)和重非水相液体(dense non-aqueous phase liquids, DNAPLs), 其中密度比水小的叫做轻非水相液体(LNAPLs), 密度比水大的叫做重非水相液体(DNAPLs). 目前关于 PFASs 在地下水中运移的大多数研究都集中在固-水界面吸附与空气-水界面吸附, 然而在多个地点也观察到其与非水相液体(NAPLs)存在共污染, 特别是在使用水成膜泡沫(AFFFs)的消防训练区域^[24].

已有多个研究^[24, 79-80]表明, PFASs 可以保留在 NAPL 中或吸附在 NAPL-水界面. Brusseau 等^[21]通过研究全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)及氟调醇(FTOH)的保留过程, 发现空气-水和 NAPL-水界面吸附是 PFOS 和 PFOA 的主要滞留途径, 约占总保留量的 65%, FTOH 主要保留在 NAPL 中, 约占总保留量的大约 98%. Glubt 等^[24]也通过研究 NAPL 对 PFAS(PFOS)运移的影响, 发现 NAPL-水界面的吸附约占总保留量的 70% 以上.

3.1 非水相液体(NAPL)-水界面吸附系数 k_{ni}

现有 PFASs 在 NAPL-水界面吸附系数的研究还没有很明确, 只在一部分文章^[21-23, 81-82]中提到. Brusseau^[21]在参数模型中基于对碳氢表面活性剂吸附系数的辅助观察, 通过假设 NAPL-水界面吸附系数(k_{ni})和空气-水界面吸附系数(k_{aw})近似相等, 来解决 NAPL-水界面吸附问题. 然而, 等效 NAPL-水界面吸附系数和空气-水界面吸附系数的假设并不完全可行. 有研究^[22]显示, NAPL-水界面吸附对碳氢化合物表面活性剂(十二烷基硫酸钠)和 PFCA 表面活性剂在非极性 NAPL 表面上的吸附比在空气-水界面观察到的吸附量要小. 此外, 与空气-水界面吸附相比, $\lg k_{ni}$ 表现出更大的线性相关性, 这表明 PFCA 在空气-水界面观察到的潜在静电屏蔽效应对 NAPL-水界面吸附影响不大. Silva 等^[22]还观察到, 对于 PFCA 的所有同源物, k_{ni} 比 k_{aw} 大约小 1 个数量级. 这可能是由于在空气-水界面 PFCA 疏水疏油的全氟碳尾部朝向空气相, 使系统的总自由能最小, 而在 NAPL-水界面其朝向却并不那么清楚.

除了等效 k_{ni} 与 k_{aw} 外, 有研究提出了其他测量方法, Brusseau^[82]在文章中提到, 确定界面吸附系数 k_{ni} 的标准方法是通过测量表面/界面张力, 将其作为含水浓度的函数, 而后应用 Gibbs 吸附方程求出. Glubt 等^[24]提出了第一个针对 PFAS 在 NAPL-水界面吸附的定量结构性质关系(QSPR)分析. 该研究使用了两种不同的 NAPL, NAPL 饱和度和孔隙水速率进行运移实验, 研究结果显示, 对于电解质和去离子水, PFAS 和两种碳氢化合物表面活性剂的 k_{ni} 值可由相同的回归分析充分表达.

3.2 非水相液体(NAPL)-水界面吸附影响因素

PFASs 在 NAPL-水界面的吸附与空气-水界面类似, 且与后者影响因素相同^[21]. 目前, 对于影响 NAPL-水界面吸附的具体方式及机理还有待进一步研究.

(1) NAPL 及水饱和度

首先, NAPL-水界面吸附的程度可能受到水饱和度的影响. Brusseau 等^[23]首次使用界面分区示踪试验(IPTT)来测量 NAPL-水界面区域与水饱和度的关系, 该研究以四氯甲烷作为代表性 NAPL, 对天然石英砂进行多次测量, 观察到界面区域随着水饱和度的降低而线性增加. Silva 等^[22]也通过实验得到这一结论. 另外, Glubt 等^[24]发现, 随着 NAPL 饱和度的增加和水饱和度的降低, 更多的 NAPL-水界面区域可用于吸附, 从而使 PFASs 的保留增强, NAPL 也可能会阻碍溶液进入某些孔隙, 从而降低固相吸附的程度.

(2) PFASs 物理化学性质

作为表面活性剂, PFAS 也会对 NAPL 的吸附产生许多潜在影响, 从而改变其在 NAPL-水界面吸附的程度. 例如, 它们的存在可能会影响 NAPL 的溶解速率, 增强 NAPL 成分的水溶性, 改变 NAPL 的分布等^[24].

通过对全氟辛烷磺酸(PFOS), 全氟辛酸(PFOA)和全氟戊酸(PFPeA)溶液的 NAPL-水界面张力进行测量, Glubt 等^[24]观察到, 最长链 PFAS(PFOS)的界面活性最大, 最短链(PFPeA)的界面活性最小. McKenzie 等^[83]使用含有残余三氯乙烯(TCE)的饱和多孔介质进行一维柱实验, 发现 PFAA 极大程度的吸附到 TCE NAPL 中, 且吸附能力随着 PFAA 链长的增加而增大. 其他研究^[22]发现, 随着 PFCAs 碳原子数量的增加, 空气-水界面(AWI)和 NAPL-水界面(NWI)对单个 PFCAs 吸附的保留强度增大, 且 NWI 吸附的增幅总体上低于 AWI, 这可能是由较低的界面吸附系数以及 NAPL-水界面面积造成的.

NAPL 对 PFASs 的吸附还受 PFASs 种类及浓度的影响. Guelfo 等^[79]以三氯乙烯(TCE)为代表性 NAPL, 通过实验发现土壤条件不变时, 在较低的 PFAA 浓度下吸附不受影响或略有减少, 而在较高浓度下吸附增加. PFBA, PFPeA 和 PFHxA 与之不同, 当有 TCE 存在时, 这些化合物的吸附在整个浓度范围内增强. 此外, 由于全氟辛烷磺酸(PFOS)与全氟辛酸(PFOA)的酸解离常数(pK_a)很小, 据报道一般小于 3, 在常规地下水 pH 环境下, 主要以离子形态存在于水中, 这一特性也可能会影响其在 NAPL-水界面的吸附^[1, 24, 55].

4 总结与展望(Conclusion and outlook)

本文对 PFASs 在地下水中多介质分配行为的相关研究进展进行了总结. 重点阐述了针对 PFASs 在固-水界面、空气-水界面及非水相液体(NAPL)-水界面的分配行为和主控因素. 具体而言, 固-水界面吸附的研究开始较早, PFASs 的固-水界面行为较为明确, 主要是在静电作用和疏水作用的共同影响下发生吸附. 针对空气-水界面吸附的研究近年逐渐增加, 但是, 由于空气-水界面吸附过程较难量化, 研究人员引入了界面吸附系数 k_{aw} , 通过测量不同条件下的界面吸附系数 k_{aw} , 预测其分配行为. 目前, 对于 NAPL-水界面吸附的研究仍处于初步研究阶段, 主要通过注入 TCE 为 NAPL, 针对 PFOS 和 PFOA 等常规 PFAS 进行实验研究, 并采用 NAPL-水界面吸附系数(k_{ni})来定量描述界面吸附行为. 有研究尝试通过假设 k_{ni} 与 k_{aw} 近似相等来解决 NAPL-水界面吸附问题. 然而, 其他研究者通过对比发现, 与空气-水界面吸附相比, PFCA 的 $\log k_{ni}$ 表现出更大的线性相关性. 有关影响因素的研究显示, 地质介质固相的物理化学性质(介质类型, 矿物含量及类型, 多孔性分布等)、水化学因素(pH 值, 离子强度/类型等)及 PFASs 自身的理化性质都会影响固-水界面吸附的程度. 对于空气-水界面与 NAPL-水界面, 其影响因素存在诸多相同, 比如 PFASs 的碳链长度、界面面积等, 研究 NAPL-水界面吸附时还要考虑 NAPL 性质对吸附的影响. 由于 NAPL-水界面的相关研究还较少, 现有针对 NAPL-水界面吸附的研究大都依据空气-水界面的相关经验(包括界面吸附系数、影响因素等)展开, 主要对 PFAS 的碳链长度、种类、水饱和度的影响进行了研究, 仅有极少实验考虑了 NAPL 成分、饱和度等因素的影响, 且尚没有研究明确得出 PFAS 在 NAPL-水界面吸附的主要作用机理. 未来应加强对 NAPL 吸附 PFAS 的主要作用力及造成吸附的主要官能团等方向的探讨, 同时还需更多地考虑 PFAS 与 NAPL 对彼此产生的影响

(例如, NAPL 的存在对 PFAS 分布的影响, PFAS 对 NAPL 理化性质的影响等)。

相比氯代烯烃及苯系物等分布较广的地下水有机污染物, 地下水中 PFAS 的相关研究起步较晚, 但进展迅速, 且存在较多“盲点”。1) 目前研究多以 PFOA 或 PFOS 作为目标 PFAS。尽管 PFOA 和 PFOS 是目前为止产量最大、分布最广的 PFAS, 但是我们应同时关注生产和使用量迅速飙升的 PFBS 等短链全氟化合物以及 F53B 等新型替代品。2) PFASs 的环境风险评估仍需要大量基础数据支撑, 但是高质量实验数据匮乏, 这阻碍了对新型 PFAS 环境行为的预测, 亟需借助机器学习等数学模型工具进行预测。3) 实验室模拟条件不同于复杂的地下水环境, 一方面, PFASs 在地下水中的运移不是受单一界面过程影响, 而是受到包括固-水、空气-水、NAPL-水等在内的多个界面过程共同作用, PFASs 在动态胶体或悬浮颗粒物表面的吸附等重要过程也尚未被探明。因此, 为精细刻画复杂地下水环境中 PFAS 的迁移和分配行为, 亟需建立一个多过程耦合模型; 另一方面, 地下水中通常含有多种 PFASs 及其他有机污染物, 目前相关研究多限于简化的单溶质体系, 但是仅有少数研究涉及多溶质混合体系, 未来工作应加强对此类复杂体系中 PFASs 的迁移和分配行为研究, 这将为准确预测地下水环境中 PFAS 的归趋和分布提供重要科学依据。

参考文献 (References)

- [1] GAGLIANO E, SGROI M, FALCIGLIA P P, et al. Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration [J]. *Water Research*, 2020, 171: 115381.
- [2] HEPBURN E, MADDEN C, SZABO D, et al. Contamination of groundwater with per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from legacy landfills in an urban re-development precinct [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 248: 101-113.
- [3] LIU L Q, QU Y X, HUANG J, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Chinese drinking water: Risk assessment and geographical distribution [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2021, 33(1): 1-12.
- [4] YONG Z Y, KIM K Y, OH J E. The occurrence and distributions of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater after a PFAS leakage incident in 2018 [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115395.
- [5] SHARMA B M, BHARAT G K, TAYAL S, et al. Perfluoroalkyl substances (PFAS) in river and ground/drinking water of the Ganges River Basin: Emissions and implications for human exposure [J]. *Environmental Pollution*, 2016, 208: 704-713.
- [6] GUELFO J L, ADAMSON D T. Evaluation of a national data set for insights into sources, composition, and concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in US drinking water [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 236: 505-513.
- [7] HAGSTROM A L, ANASTAS P, BOISSEVAIN A, et al. Yale School of Public Health Symposium: An overview of the challenges and opportunities associated with per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 778: 146192.
- [8] GHISI R, VAMERALI T, MANZETTI S. Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review [J]. *Environmental Research*, 2019, 169: 326-341.
- [9] BRUSSEAU M L. Simulating PFAS transport influenced by rate-limited multi-process retention [J]. *Water Research*, 2020, 168: 115179.
- [10] BRUSSEAU M L, JESSUP R E, RAO P S C. Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium [J]. *Water Resources Research*, 1989, 25(9): 1971-1988.
- [11] PÉTRÉ M A, GENEUREUX D P, KOROPECKYJ-COX L, et al. Per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) transport from groundwater to streams near a PFAS manufacturing facility in north Carolina, USA [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(9): 5848-5856.
- [12] LV X Y, SUN Y Y, JI R, et al. Physicochemical factors controlling the retention and transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) in saturated sand and limestone porous media [J]. *Water Research*, 2018, 141: 251-258.
- [13] XIAO F, JIN B S, GOLOVKO S A, et al. Sorption and desorption mechanisms of cationic and zwitterionic per- and polyfluoroalkyl substances in natural soils: Thermodynamics and hysteresis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(20): 11818-11827.
- [14] NGUYEN T M H, BRÄUNIG J, THOMPSON K, et al. Influences of chemical properties, soil properties, and solution pH on soil-water partitioning coefficients of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(24): 15883-15892.
- [15] ZENG J C, BRUSSEAU M L, GUO B. Model validation and analyses of parameter sensitivity and uncertainty for modeling long-term retention and leaching of PFAS in the vadose zone [J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 603: 127172.
- [16] 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.

- [17] LYU Y, BRUSSEAU M L, CHEN W, et al. Adsorption of PFOA at the air-water interface during transport in unsaturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(14): 7745-7753.
- [18] COSTANZA J, ARSHADI M, ABRIOLO L M, et al. Accumulation of PFOA and PFOS at the air-water interface [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(8): 487-491.
- [19] HUANG D D, SALEEM H, GUO B, et al. The impact of multiple-component PFAS solutions on fluid-fluid interfacial adsorption and transport of PFOS in unsaturated porous media [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150595.
- [20] LYU Y, WANG B H, DU X Q, et al. Air-water interfacial adsorption of C4-C10 perfluorocarboxylic acids during transport in unsaturated porous media [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 831: 154905.
- [21] BRUSSEAU M L. Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 613/614: 176-185.
- [22] SILVA J A K, MARTIN W A, JOHNSON J L, et al. Evaluating air-water and NAPL-water interfacial adsorption and retention of Perfluorocarboxylic acids within the Vadose zone [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2019, 223: 103472.
- [23] BRUSSEAU M L, TAGHAP H. NAPL-water interfacial area as a function of fluid saturation measured with the interfacial partitioning tracer test method [J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127562.
- [24] van GLUBT S, BRUSSEAU M L. Contribution of nonaqueous-phase liquids to the retention and transport of per and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 3706-3715.
- [25] LIAO S C, ARSHADI M, WOODCOCK M J, et al. Influence of residual nonaqueous-phase liquids (NAPLs) on the transport and retention of perfluoroalkyl substances [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 7976-7985.
- [26] GUO B, ZENG J C, BRUSSEAU M L. A mathematical model for the release, transport, and retention of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the vadose zone [J]. *Water Resources Research*, 2020, 56(2): e2019WR026667.
- [27] ZENG J C, GUO B. Multidimensional simulation of PFAS transport and leaching in the vadose zone: Impact of surfactant-induced flow and subsurface heterogeneities [J]. *Advances in Water Resources*, 2021, 155: 104015.
- [28] ZHANG D Q, ZHANG W L, LIANG Y N. Distribution of eight perfluoroalkyl acids in plant-soil-water systems and their effect on the soil microbial community [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 697: 134146.
- [29] BRUSSEAU M L, van GLUBT S. The influence of surfactant and solution composition on PFAS adsorption at fluid-fluid interfaces [J]. *Water Research*, 2019, 161: 17-26.
- [30] ZHOU Z, LIANG Y, SHI Y L, et al. Occurrence and transport of perfluoroalkyl acids (PFAAs), including short-chain PFAAs in Tangxun Lake, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(16): 9249-9257.
- [31] DENG S B, NIE Y, DU Z W, et al. Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 282: 150-157.
- [32] PUNYAPALAKUL P, SUKSOMBOON K, PRARAT P, et al. Effects of surface functional groups and porous structures on adsorption and recovery of perfluorinated compounds by inorganic porous silicas [J]. *Separation Science and Technology*, 2013, 48(5): 775-788.
- [33] MEJIA-AVENDAÑO S, ZHI Y, YAN B, et al. Sorption of polyfluoroalkyl surfactants on surface soils: Effect of molecular structures, soil properties, and solution chemistry [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(3): 1513-1521.
- [34] UWAYEZU J N, YEUNG L W Y, BÄCKSTRÖM M. Sorption of PFOS isomers on goethite as a function of pH, dissolved organic matter (humic and fulvic acid) and sulfate [J]. *Chemosphere*, 2019, 233: 896-904.
- [35] JOHNSON R L, ANSCHUTZ A J, SMOLEN J M, et al. The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2007, 52(4): 1165-1170.
- [36] HIGGINS C P, LUTHY R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7251-7256.
- [37] TANG C Y, SHIANG FU Q, GAO D W, et al. Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces [J]. *Water Research*, 2010, 44(8): 2654-2662.
- [38] JIA C X, YOU C, PAN G. Effect of temperature on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate on humic acid [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(3): 355-361.
- [39] WANG D J, ZHANG W, ZHOU D M. Antagonistic effects of humic acid and iron oxyhydroxide grain-coating on biochar nanoparticle transport in saturated sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5154-5161.
- [40] WANG F, LIU C S, SHIH K. Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(8): 1009-1014.
- [41] WANG F, SHIH K. Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: Influence of solution pH and cations [J]. *Water Research*, 2011, 45(9): 2925-2930.
- [42] SHIH K, WANG F. Adsorption behavior of perfluorochemicals (PFCs) on boehmite: Influence of solution chemistry [J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, 18: 106-113.
- [43] ZHAO L X, BIAN J N, ZHANG Y H, et al. Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and

- perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals [J]. *Chemosphere*, 2014, 114: 51-58.
- [44] SCHULTZ M M, HIGGINS C P, HUSET C A, et al. Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7350-7357.
- [45] WU D, TONG M P, KIM H. Influence of perfluorooctanoic acid on the transport and deposition behaviors of bacteria in quartz sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2381-2388.
- [46] LYU X Y, LIU X, WU X L, et al. Importance of Al/Fe oxyhydroxide coating and ionic strength in perfluorooctanoic acid (PFOA) transport in saturated porous media [J]. *Water Research*, 2020, 175: 115685.
- [47] SIRIWARDENA D P, CRIMI M, HOLSEN T M, et al. Influence of groundwater conditions and co-contaminants on sorption of perfluoroalkyl compounds on granular activated carbon [J]. *Remediation Journal*, 2019, 29(3): 5-15.
- [48] YOU C, JIA C X, PAN G. Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1343-1347.
- [49] KWADIJK C J A F, VELZEBOER I, KOELMANS A A. Sorption of perfluorooctane sulfonate to carbon nanotubes in aquatic sediments [J]. *Chemosphere*, 2013, 90(5): 1631-1636.
- [50] DU Z W, DENG S B, CHEN Y G, et al. Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 136-143.
- [51] LUO Q, ZHAO C W, LIU G X, et al. A porous aromatic framework constructed from benzene rings has a high adsorption capacity for perfluorooctane sulfonate [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 20311.
- [52] XIAO F, ZHANG X R, PENN L, et al. Effects of monovalent cations on the competitive adsorption of perfluoroalkyl acids by kaolinite: Experimental studies and modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23): 10028-10035.
- [53] DENG S B, YU Q, HUANG J, et al. Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry [J]. *Water Research*, 2010, 44(18): 5188-5195.
- [54] ZHANG Q Y, DENG S B, YU G, et al. Removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution by crosslinked chitosan beads: Sorption kinetics and uptake mechanism [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(3): 2265-2271.
- [55] GOSS K U. The pK_a values of PFOA and other highly fluorinated carboxylic acids [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(2): 456-458.
- [56] XIAO F. Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature [J]. *Water Research*, 2017, 124: 482-495.
- [57] BHHATARAI B, GRAMATICA P. Prediction of aqueous solubility, vapor pressure and critical micelle concentration for aquatic partitioning of perfluorinated chemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(19): 8120-8128.
- [58] JEON J, KANNAN K, LIM B J, et al. Effects of salinity and organic matter on the partitioning of perfluoroalkyl acid (PFAs) to clay particles [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(6): 1803-1810.
- [59] DENG S B, ZHANG Q Y, NIE Y, et al. Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 168: 138-144.
- [60] SHARIFAN H, BAGHERI M, WANG D, et al. Fate and transport of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the vadose zone [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 771: 145427.
- [61] SHEN C Y, JIN Y, ZHUANG J, et al. Role and importance of surface heterogeneities in transport of particles in saturated porous media [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, 50(3): 244-329.
- [62] PAN G, JIA C X, ZHAO D Y, et al. Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(1): 325-330.
- [63] ZAGGIA A, CONTE L, FALLETTI L, et al. Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants [J]. *Water Research*, 2016, 91: 137-146.
- [64] LYU X Y, LIU X, SUN Y Y, et al. Importance of surface roughness on perfluorooctanoic acid (PFOA) transport in unsaturated porous media [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115343.
- [65] XIAO F, SIMCIK M F, HALBACH T R, et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in soils and groundwater of a US metropolitan area: Migration and implications for human exposure [J]. *Water Research*, 2015, 72: 64-74.
- [66] WEBER A K, BARBER L B, LEBLANC D R, et al. Geochemical and hydrologic factors controlling subsurface transport of poly- and perfluoroalkyl substances, cape cod, Massachusetts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4269-4279.
- [67] HUNTER ANDERSON R, ADAMSON D T, STROO H F. Partitioning of poly- and perfluoroalkyl substances from soil to groundwater within aqueous film-forming foam source zones [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2019, 220: 59-65.
- [68] SHIN H M, VIEIRA V M, RYAN P B, et al. Environmental fate and transport modeling for perfluorooctanoic acid emitted from the Washington Works Facility in West Virginia [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4): 1435-1442.
- [69] KIM H, ANNABLE M D, RAO P S. Gaseous transport of volatile organic chemicals in unsaturated porous media: Effect of water-partitioning and air-water interfacial adsorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(22): 4457-4462.

- [70] COSTANZA-ROBINSON M S, CARLSON T D, BRUSSEAU M L. Vapor-phase transport of trichloroethene in an intermediate-scale vadose-zone system: Retention processes and tracer-based prediction [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2013, 145: 82-89.
- [71] BRUSSEAU M L. Estimating the relative magnitudes of adsorption to solid-water and air/oil-water interfaces for per- and poly-fluoroalkyl substances [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 113102.
- [72] BRUSSEAU M L. The influence of molecular structure on the adsorption of PFAS to fluid-fluid interfaces: Using QSPR to predict interfacial adsorption coefficients [J]. *Water Research*, 2019, 152: 148-158.
- [73] BRUSSEAU M L, YAN N, van GLUBT S, et al. Comprehensive retention model for PFAS transport in subsurface systems [J]. *Water Research*, 2019, 148: 41-50.
- [74] VECITIS C D, PARK H, CHENG J, et al. Enhancement of perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate activity at acoustic cavitation bubble interfaces [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(43): 16850-16857.
- [75] SCHAEFER C E, CULINA V, NGUYEN D, et al. Uptake of poly- and perfluoroalkyl substances at the air-water interface [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(21): 12442-12448.
- [76] LYU Y, BRUSSEAU M L. The influence of solution chemistry on air-water interfacial adsorption and transport of PFOA in unsaturated porous media [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 713: 136744.
- [77] BRUSSEAU M L, GUO B, HUANG D D, et al. Ideal versus nonideal transport of PFAS in unsaturated porous media [J]. *Water Research*, 2021, 202: 117405.
- [78] PSILLAKIS E, CHENG J, HOFFMANN M R, et al. Enrichment factors of perfluoroalkyl oxoanions at the air/water interface [J]. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 2009, 113(31): 8826-8829.
- [79] GUELFO J L, HIGGINS C P. Subsurface transport potential of perfluoroalkyl acids at aqueous film-forming foam (AFFF)-impacted sites [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4164-4171.
- [80] MCKENZIE E R, SIEGRIST R L, MCCRAY J E, et al. Effects of chemical oxidants on perfluoroalkyl acid transport in one-dimensional porous media columns [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1681-1689.
- [81] BRUSSEAU M L, JANOUSEK H, MURAO A, et al. Synchrotron X-ray microtomography and interfacial partitioning tracer test measurements of napl-water interfacial areas [J]. *Water Resources Research*, 2008, 44(1): W01411.
- [82] BRUSSEAU M L. Examining the robustness and concentration dependency of PFAS air-water and NAPL-water interfacial adsorption coefficients [J]. *Water Research*, 2021, 190: 116778.
- [83] MCKENZIE E R, SIEGRIST R L, MCCRAY J E, et al. The influence of a non-aqueous phase liquid (NAPL) and chemical oxidant application on perfluoroalkyl acid (PFAA) fate and transport [J]. *Water Research*, 2016, 92: 199-207.