

# 土壤/沉积物中全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS) 吸附-解吸行为研究进展<sup>①</sup>

汤 婕<sup>1,2</sup>, 张银龙<sup>1\*</sup>

(1 南京林业大学森林资源与环境学院, 南京 210037; 2 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

**摘 要:**全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)在土壤/沉积物-水中分配、吸附-解吸作用是影响其在环境中的残留浓度、迁移、转化及生物可利用性、毒性等的重要因素之一。本文对土壤/沉积物中 PFOA、PFOS 吸附-解吸行为影响因素, 吸附-解吸机理, 常用的土壤/沉积物中 PFOA、PFOS 吸附/解吸等温线方程、常数及参数等的研究情况进行综述, 吸附-解吸过程 Freundlich 方程的相关系数为 0.74 ~ 0.99, 线性方程的相关系数为 0.91 ~ 0.99。PFOS 在土壤/沉积物中吸附常数  $\log K_{oc}$  的平均值为 3.0, 变异系数为 23.3%; 解吸常数  $\log K_{oc}$  的平均值为 1.8, 变异系数为 15.4%。PFOA 在土壤/沉积物中吸附常数  $\log K_{oc}$  的平均值为 2.1, 变异系数为 45.6%; 解吸常数  $\log K_{oc}$  的平均值为 5.4, 变异系数为 52.3%。实验室基础上计算所得吸附常数  $\log K_{oc}$  比野外条件下实测数据计算值 (PFOA 为 3.7, PFOS 为 4.2) 小, 野外条件下土壤/沉积物中 PFOA 和 PFOS 吸附-解吸过程和土壤-植物共生系统对其污染控制效应有待于进一步研究。

**关键词:**土壤/沉积物; 全氟辛酸(PFOA); 全氟辛烷磺酸(PFOS); 吸附; 解吸

**中图分类号:** X131.3

作为 20 世纪最重要的化工产品之一, 氟化有机物在工业生产和生活消费领域有着广泛的应用。近年来, 随着相关研究的日益深入, 人们逐渐认识到全氟化合物的难降解性、环境持久性及生物蓄积性, 并在海洋、大气、水等不同的环境介质中<sup>[1-3]</sup>, 不同国家和地区的人体血液<sup>[2-4]</sup>及印度洋、南大西洋、南太平洋、北太平洋中的海豚, 地中海意大利海岸鱼类、鸬鹚, 撒丁岛的海豹和波罗地海海岸白尾鹰等野生动物体内均检测到不同浓度的全氟化合物<sup>[5-7]</sup>。以全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)为代表的全氟类化合物现已成为继有机氯农药、二噁英之后的一种新型持久性有机污染物, 被认为是 21 世纪的“PCBs”<sup>[8]</sup>。由于具有较长的 C-F, PFOA 和 PFOS 具有水解、自然光降解半衰期时间长, 微生物降解极为缓慢等特点<sup>[9]</sup>; 由于 PFOS 和 PFOA 分别含有磺酸和羧酸等亲水基团并且通常以阴离子的形式存在, 具有较低的蒸汽压和较高的水溶性, 挥发性极低。PFOS 具有亲脂性和亲水性, PFOA 属于强酸, 在水中几乎全部电离<sup>[10]</sup>。

因此, 传统用来预测有机污染物分配系数和生物富集系数的参数、辛醇-水分配系数并不适用于 PFOA、PFOS, 以疏水性有机污染物为基础的传统吸附模型难以应用于解释 PFOA 和 PFOS 环境界面行为<sup>[11]</sup>。而 PFOA 和 PFOS 在土壤/沉积物-水中分配、吸附-解吸作用是影响其在环境中的残留浓度、迁移、转化及生物可利用性、毒性等的重要因素之一。PFOA 和 PFOS 在土壤/沉积物中吸附-解吸过程、机理对评估其对地下和地表饮用水的急性和上期影响有着非常重要的作用, 其在土壤/沉积物中的环境行为对田地农作物和食物链产生重要影响, 进而成为对人体产生影响的主要来源<sup>[12-16]</sup>。PFOA 和 PFOS 具有一定的水溶性<sup>[9]</sup>, 但是同样也能吸附并富集在土壤、沉积物、植物和动物体内<sup>[17]</sup>。因此研究土壤/沉积物对 PFOA 和 PFOS 的吸附和解吸特性, 对土壤/沉积物中 PFOA 和 PFOS 污染的防治与修复具有重要意义。文章主要对 PFOA 和 PFOS 在土壤/沉积物中吸附解吸影响因素、机理、吸附常数及吸附等温线类型的研究进展进行了综述。

基金项目: 国家林业局 948 引进项目(2011-04-81)、南京林业大学 2011 年度优秀博士学位论文创新基金项目、江苏省 2011 年度普通高校研究生科研创新计划项目(CXZZ11\_0511)和江苏省高校优势学科建设工程资助项目。

\* 通讯作者(ecoenstylz@163.com)

作者简介: 汤婕(1978—), 女, 安徽铜陵人, 讲师, 硕士研究生, 主要从事环境科学与有机污染物环境毒理学研究。E-mail: tangjie@ahau.edu.cn

## 1 PFOA 和 PFOS 在土壤/沉积物中吸附-解吸影响因素

PFOA 和 PFOS 在土壤/沉积物中吸附影响因子研究一直是环境生态学中研究的热点,化合物本身的性质,土壤/沉积物的种类、性质、总有机碳(TOC)、pH、表面活性剂、无机盐( $\text{Ca}^{2+}$ )含量都是影响其在土壤/沉积物上吸附的主要因素。

### 1.1 PFCs 类化合物分子量及官能团

PFCs 化合物在自然土壤和沉积物中吸附解吸特性是用于评价化合物环境风险和特征的一个重要参数,因此化合物自身的特性就对吸附解吸特性有着重要的影响。Rasmus 等<sup>[18]</sup>研究了 6 种 PFCs 类化合物在土壤中吸附特性,采用了 SPE-LC-MS/MS 不间断分析了 6 种化合物的吸附和解吸的量,采用 Freundlich 等温曲线对其进行拟合,结果表明吸附特性随土壤类型和化合物性质发生着变化,  $K_{oc}$  与化合物的分子量有相关性,吸附和解吸的  $K_d$  值分别为 0.1 ~ 33 和 0.3 ~ 65 L/kg。文中的数据表明了该研究土壤的高吸附、低解吸率,应该说该土壤对 6 种 PFCs 类化合物起到了储存的作用,对于防止地下水的污染起到了保护的作用。Ahrens 等<sup>[19]</sup>研究了不同的 PCFs 在水和沉积物中迁移行为,短链的 PCFs 化合物主要分布在水中,而长链的主要分布在沉积物中,化合物的富集随着有机碳和 pH 的增加而增加,该类化合物的碳链长度被认为是影响其迁移分布的主导因素。Higgins 等<sup>[20]</sup>系统地研究了不同碳链长度的全氟羧酸和全氟磺酸类化合物在一系列沉积物上的吸附行为,研究发现沉积物的有机质含量是影响吸附的主要因素,且吸附能力随着全氟烷酸化合物的碳链长度的增加而增大。研究表明每增加一个  $-\text{CF}_2$  键分布有机碳吸附系数  $K_{oc}$  增加 0.5 ~ 0.8 log 单位<sup>[21-22]</sup>。

Higgins 等<sup>[23]</sup>的研究表明了 PFCs 的功能基团硫酸根尽管不可能结合金属离子形成更为复杂的化合物,但是硫酸根比羧酸根具有更强的吸附性,这种特异性的相互作用不会对吸附产生影响。

### 1.2 表面活性剂

全氟烷基既疏水又疏油,因此有些全氟化合物与碳氢化合物和水混合时会出现三相互不相溶的现象;而羧基、磺酸基、铵基等带电基团的引入,又赋予其一定亲水性和表面活性,使 PFOA、PFOS 比相应的烃类表面活性剂的表面张力要小<sup>[24]</sup>。因此在表面活性剂存在下,有机污染物的疏水性是影响其吸附/解

吸行为的重要因素<sup>[25-26]</sup>,不仅可以为预测 PFOS 和 PFOA 在天然环境中的迁移和归宿提供必要的信息,而且对于全氟类有机污染土壤的修复提供理论依据。Pan 等<sup>[27]</sup>系统比较研究了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸盐(SDBS)对 PFOS 在水-沉积物界面的吸附-解吸作用的影响。结果表明十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)阳离子表面活性剂提高 PFOS 在沉积物上的吸附,烷基苯磺酸钠(SDBS)阴离子表面活性剂则依赖浓度,CTAB 是由于自身活性吸附作用提高 PFOS 吸附,而 SDBS 则是由于提高了 PFOS 的溶解度。

### 1.3 土壤/沉积物类型和理化性质

土壤/沉积物的物理化学性质,包括有机碳含量、比表面、粒度、阳离子交换容量等可以显著影响有机污染物的吸附/解吸行为。对于具有疏水基团和亲水基团全氟类化合物,理化性质对其吸附/解吸行为影响更是值得关注。Ramona 等<sup>[28]</sup>研究了 PFOS 在砂土、黏土和氧化铁表面的吸附作用,试验结果表明随着平衡浓度的增加吸附量也在增加,吸附等温线表明 PFOS 有着显著的吸附但比分子量相近的烃类化合物或有机化合物要小,随着吸附表面的不同 PFOS 吸附式针铁矿 < 高岭土 < 高铁砂 < 渥太华砂,有机碳在吸附上起到很重要的作用,次要因子就是静电吸引。

Zhou 等<sup>[29]</sup>研究了污水处理厂不同活性污泥对 PFOS 和 PFOA 的吸附行为,动力学研究表明:吸附在 11 h 内达到平衡。综合吸附等温线的结果及其他不同碳氟键长的 PFCs 的吸附试验证实了 PFOS 比 PFOA 更易于吸附在活性污泥中。

Higgins 和 Luthy<sup>[20]</sup>研究了 4 种 PFCs 化合物在沉积物上的吸附作用,结果表明其吸附作用受到沉积物性质、溶液性质的影响,而沉积物上有机碳的含量是影响其吸附的主导因素而非氧化铁的含量。Becker 等<sup>[30]</sup>研究了河流沉积物中 PFOS 和 PFOA 的含量与进水流的关系,结果表明沉积物中富集与 TOC 有关。贾成霞<sup>[31]</sup>通过平衡振荡试验,探讨了沉积物的理化性质(总有机碳含量、粒度、阳离子交换容量、比表面积)、离子强度和 pH 对全氟辛烷磺酸盐(PFOS)吸附-解吸行为的影响。结果表明,在试验浓度范围内 PFOS 在 15 种沉积物上的吸附均很好地符合线性吸附方程。PFOS 的  $K_d$  值与沉积物中有机碳含量  $f_{oc}$  的相关性分析表明,PFOS 在沉积物-水体系中的  $K_d$  值与沉积物中总有机碳含量呈显著正相关( $r = 0.96$ ,  $P < 0.01$ ,  $n = 15$ ),水体沉积物上的吸附行为主要受

沉积物中有机碳含量的影响。贾成霞<sup>[31]</sup>的研究结果与 Higgins 和 Luthy<sup>[20]</sup>的报道一致。

#### 1.4 离子浓度和 pH

PFOS 和 PFOA 是以阴离子形式存在的,环境因子的改变影响可离子化有机物在土壤/沉积物中吸附/解吸行为。因此对于离子型有机化合物,pH 的影响不容忽视<sup>[32-33]</sup>,溶液中的二价离子也会促进离子化有机物与土壤/沉积物表面羟基的结合。Higgins 和 Luthy<sup>[20]</sup>研究的 4 种 PFCs 化合物在沉积物上的吸附量会随着  $\text{Ca}^{2+}$  含量和 pH 的增加而增加。贾成霞<sup>[31]</sup>研究了不同  $\text{CaCl}_2$  溶液浓度下 PFOS 吸附密度随 pH 的变化,根据实验结果绘制了当 pH 为 7.0 和 8.0 时,分别在 0.005、0.05 和 0.5 mol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液中 PFOS 在 MY1 沉积物上的吸附等温线。研究表明在 pH 7.0 和 8.0 时,随离子强度增加,PFOS 的吸附量均明显增加,pH 为 8.0 时吸附量大于 pH 7.0 时的吸附量;PFOS 呈现出明显的解吸滞后现象,解吸滞后随离子强度的增加呈增加趋势。在 pH 对 PFOS 在沉积物上吸附影响规律的研究则表明在 pH 为 4.0~8.5 范围内,PFOS 初始浓度为 2 mg/L、溶液介质为 0.005 mol/L  $\text{CaCl}_2$  时,PFOS 在沉积物 MY1 和 TH5 上的吸附密度随 pH 的升高呈先降低后增加趋势,吸附量在中性范围最低,碱性和酸性范围升高。

Chen 等<sup>[34]</sup>研究了溶液中  $\text{Ca}^{2+}$ 、pH 和沉积物特性对于 PFOS 吸附解吸作用的影响。结果表明:当 pH=7 时, $\text{CaCl}_2$  的浓度从 0.005 mol/L 增至 0.5 mol/L,PFOS 在沉积物上的吸附量增加了 3 倍;当 pH=8 时,吸附量增加近 6 倍。解吸滞后现象在所有解吸过程中均存在。该研究表明不可逆热力学指数随着  $\text{CaCl}_2$  浓度的增加而增加,其最大值出现在 0.5 mol/L  $\text{CaCl}_2$  溶液吸附体系中。

Zhou 等<sup>[29]</sup>研究了污水处理厂不同活性污泥对 PFOS 和 PFOA 吸附行为中 pH 和 Zeta 电位的试验结果表明:静电斥力可能会阻碍吸附的进行,但污泥表面的蛋白质组分却对吸附有一定的促进作用。

郝晓霞<sup>[35]</sup>研究了 4 个不同 pH 下 PFOS 在沉积物上的吸附等温线,自然状态 (pH = 7.96) 下,PFOS 的吸附量最低;酸性和碱性都会使 PFOS 吸附量增加,并且酸性(碱性)越强,吸附量越大;不同离子强度下 PFOS 在沉积物上的吸附量随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加(分别为 0、0.005、0.01 和 0.02 mol/L)而增加。Wang 和 Shih<sup>[36]</sup>的研究表明在 10 g/L 氧化铝中添加 100 mg/L PFOS 或 PFOA,吸附平衡时间均为 72 h,随着 pH 的增加,氧化铝中 PFOS 或 PFOA 的吸附量

显著下降;随着溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加 PFOS 在氧化铝中吸附增加,随着  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  浓度的增加 PFOA 在氧化铝中吸附增加。

## 2 PFOA 和 PFOS 在土壤/沉积物中吸附-解吸动力学

土壤和天然的沉积物中含有大量的有机质,Pignatello 和 Xing<sup>[37]</sup>提出下面的假设:同玻璃聚合物一样,土壤有机质实际上也是一个双模式的吸附剂,因而可将土壤有机质分为溶解相(dissolution or partition domain)和孔隙填充相(hole filling domain)两个部分,这两部分都会对吸附产生影响,但机理却完全不同。有机污染物在溶解相上的吸附是一个分配过程,在此相中具有较大的扩散系数,吸附和解吸的速率都很快,不会发生滞后现象;在孔隙填充相中的吸附则服从 Langmuir 吸附等温模型,有机污染物在此相中的扩散比溶解相中要慢得多,而扩散速率的快慢将直接决定吸附达到平衡的时间,这可能就是造成慢吸附的主要原因,非极性的有机污染物更容易在有机质中产生分配作用。Hermosin 和 Covnejo<sup>[38]</sup>的研究表明对于极性较大或可离子化的有机污染物而言,矿物质对吸附的贡献明显增大。金属氧化物(如铁锰氧化物)也对极性有机污染物的吸附起到重要作用。极性有机污染物在土壤/沉积物上的吸附机理包括:离子键(离子交换)、配体交换、氢键、共价键、范德华力、偶极键以及疏水性分配作用等。对于 PFOA 和 PFOS 既具有极性也具有非极性污染物的特性,其环境界面的行为机理需要更为全面的了解,作为特殊有机物的吸附-解吸过程变化机理一直以来作为人们研究的热点,以便正确理解和描述有机污染物的宏观吸附行为。

根据上述对影响 PFOS/PFOA 在沉积物/土壤中吸附-解吸因子研究的文献资料可以看出 pH 和离子浓度的变化可以改变吸附剂的静电库仑力从而改变吸附剂对 PFOS/PFOA 的吸附作用<sup>[21]</sup>。影响沉积物中 PFOA 吸附的主要因素为黑碳、氧化铁、黏土含量和比表面积大小,因此建议 PFOA 吸附可以看成是一个熵驱动过程。贾成霞等<sup>[39]</sup>的研究表明 PFOS 在天然沉积物中的吸附/解吸机理主要是由于其同时具有疏水性基团和亲水性基团,在吸附过程中,除了疏水键力外,同时存在偶极键力和范德华力的作用。此外,带负电的 PFOS 还可与有机质中带正电的基团,如 -NH- 形成离子键。由于腐殖酸中 -NH- 含量低,因此对总反应焓变的贡献小。吸附过程的  $S$  为正值,表明 PFOS 分子倾向于优先选择在沉积物表面上吸

附,其吸附过程也是一个熵驱动过程。

### 3 PFOA 和 PFOS 在土壤/沉积物中吸附-解吸等温线

在测试 PFOA 和 PFOS 性质的同时,实验室内采用批量平衡试验测试 PFOA 和 PFOS 在土壤/沉积物中吸附-解吸动力学实验结果也给出了非常重要的信息(表 1、表 2)。研究结果表明 PFOS/PFOA 的吸附-解吸模型多为非线性模型,主要用 Freundlich 或者 Langmiur 吸附等温曲线对其进行表征,也有线性模型的拟合方程<sup>[40,43,45]</sup>,吸附-解吸过程 Freundlich 方程的相关系数为 0.74 ~ 0.99,线性方程的相关系数为

0.91 ~ 0.99。

由表 1、表 2 中数据可知,PFOS 在土壤/沉积物中吸附常数  $\log K_{oc}$  的平均值为 3.0,变异系数为 23.3%,解吸常数  $\log K_{oc}$  的平均值为 1.8,变异系数为 15.4%,可见从文献中收集到的数据较为接近。PFOA 在土壤/沉积物中吸附常数  $\log K_{oc}$  的平均值为 2.1,变异系数为 45.6%,解吸常数  $\log K_{oc}$  的平均值为 5.4,变异系数为 52.3%。

除表 2 列出结果外,只有 Welsh<sup>[46]</sup>测定了 PFOA 的铵盐在 Brill 含沙沃土土壤中的迁移率,结果表明其具有高迁移率, $\log K_d$  为 0.21, $\log K_{oc}$  为 14。从表 1、表 2 列出结果可知,参考文献[43,45]中研究对象

表 1 PFOS 在土壤/沉积物中吸附-解吸常数及等温线方程参数  
Table 1 Adsorption and desorption coefficient of PFOS to soils/sediments and isotherms parameters

土壤/沉积物	吸附动力学				解吸动力学				参考文献
	土壤吸附常数 $\log K_d$ (log(L/kg))	有机碳标化吸附常数 $\log K_{oc}$	吸附等温线系数 $K_F^{ads}$ (L/kg)	吸附等温线类型	土壤解吸常数 $\log K_{des}$ (log(L/kg))	有机碳标化解吸常数 $\log K_{oc}$	吸附等温线系数 $K_F^{des}$ (L/kg)	吸附等温线类型	
黏土	18.3	2.8	25.1	Freundlich(-)	47.1	-	105	Freundlich(-)	[41]
黏质壤土	9.72	2.6	14.0	Freundlich(-)	15.8	-	60.2	Freundlich(-)	[41]
砂壤土	35.3	3.1	28.2	Freundlich(-)	34.9	-	94	Freundlich(-)	[41]
河流沉积物	7.42	2.8	8.7	Freundlich(-)	10.0	-	44.6	Freundlich(-)	[41]
城市污泥	< 120.0	2.5	338	Freundlich(-)	< 237	-	3 130	Freundlich(-)	[41]
土壤	15.0	1.2	-	Freundlich(0.85)	36	1.6	-	Freundlich(0.74)	[18]
土壤	17.0	1.6	-	Freundlich(0.96)	46	2.0	-	Freundlich(0.87)	[18]
自然沉积物		2.6		Freundlich(0.93)	-	-	-	-	[20]
沉积物 (密云、太湖)	0.27 ~ 1.37	2.9 ~ 3.20	-	线性吸附等温式 (0.91 ~ 0.99)	-	-	-	Freundlich (0.93~0.98)	[39]
壤土	-	-	21.38	Freundlich(0.99)	-	-	-	-	[35]
沉积物 1	1.20	4.7	-	线性(0.98)	-	-	-	-	[40]
沉积物 2	1.20	3.0	-	线性(0.98)	-	-	-	-	[40]
沉积物 3	1.90	3.8	-	线性(0.98)	-	-	-	-	[40]
渥太华砂	2.81	-	-	Langmiur(-)	-	-	-	-	[36]
高岭石	5.31	2.4	-	Langmiur(-)	-	-	-	-	[36]
针铁矿	7.88	-	-	Langmiur(-)	-	-	-	-	[36]
高铁砂	8.92	-	-	Langmiur(-)	-	-	-	-	[36]
密西根湖沉积物	7.50	2.4 ~ 2.6	-	Langmiur(-)	-	-	-	-	[36]
水稻土	-	3.3	-	Freundlich(0.98)	-	-	-	-	[42]
含原油土壤	-	4.2 ~ 4.4	-	Freundlich(0.98)	-	-	-	-	[42]
原油衍生黑碳	-	3.0~3.1	-	Freundlich(0.98)	-	-	-	-	[42]
含水层沉积物 (t=0d)	0.1	2.5	-	线性(0.98)	-	-	-	-	[43]
含水层沉积物 (t=574d)	-0.7	2.8	-	线性(0.98)	-	-	-	-	[43]
平均 PFOS (log(L/kg))		3.0				1.8			
变异系数		23.3				15.4			

注:括号内数据为吸附等温线方程相关系数,下表同。

表 2 PFOA 在土壤/沉积物中吸附-解吸常数及等温线方程参数  
Table 2 Adsorption and desorption coefficient of PFOA to soils/sediments and isotherms parameters

土壤/沉积物	吸附动力学				解吸动力学				参考文献
	土壤吸附常数 logK <sub>d</sub> (logL/kg)	有机碳标化 吸附常数 logK <sub>oc</sub>	吸附等温线系 数 K <sub>F</sub> <sup>ads</sup> (L/kg)	吸附等温线类型	土壤解吸常 数 logK <sub>des</sub> (logL/kg)	有机碳标化 解吸常数 logK <sub>oc</sub>	吸附等温线 系数 K <sub>F</sub> <sup>des</sup> (L/kg)	吸附等温线类型	
土壤	1.1	1.1	-	Freundlich(0.99)	1.8	1.8	-	Freundlich(0.95)	[18]
土壤	1.5	3.6	-	Freundlich(0.89)	4.1	9.8	-	Freundlich(0.86)	[18]
自然沉积物	-	2.06	-	Freundlich(0.93)	-	-	-	-	[20]
土壤	-	1.90~2.17	-	Freundlich(-)	-	-	-	-	[44]
沉积物 1	0.96	4.5	-	线性(0.99)	-	-	-	-	[40]
沉积物 2	0.67	2.5	-	线性(0.99)	-	-	-	-	[40]
含水层沉积物 ( <i>t</i> =0d)	-0.01	3.5	-	线性(0.98)	-	-	-	-	[43]
含水层沉积物 ( <i>t</i> =574d)	-1.16	2.3	-	线性(0.98)	-	-	-	-	[43]
长江沉积物(CQ)	-0.77	1.5	-	线性(0.99)	-	-	-	-	[45]
长江沉积物(ZG)	-0.62	1.4	-	线性(0.99)	-	-	-	-	[45]
长江沉积物(WH)	-0.72	1.3	-	线性(0.99)	-	-	-	-	[45]
长江沉积物(NJ)	-0.89	1.3	-	线性(0.99)	-	-	-	-	[45]
长江沉积物(CMW)	-0.82	1.3	-	线性(0.99)	-	-	-	-	[45]
长江沉积物(CME)	-0.92	1.6	-	线性(0.99)	-	-	-	-	[45]
平均 PFOA (log(L/kg)) 变异系数	-	2.1				5.4			
	-	45.6				52.3			

为放射性标记的 PFOA，实验结果表明标记的 PFOA 在土壤/沉积物中吸附和解吸常数小，导致常数平均值的变化幅度大，但目前尚不能确定是否由于采用了不同实验方法而导致 PFOA 吸附常数的变化。

Zareitalabada 等<sup>[47]</sup>根据实际检测地表水、沉积物、污水处理废水和污水污泥中 PFOS 和 PFOA 浓度平均值分别为 3、0.54、11、69 ng/g 和 3、0.27、24、37 ng/g 可以推算出土壤/沉积物中吸附常数 logK<sub>oc</sub> 分别为 4.2 和 3.7。

#### 4 结论与展望

(1) 从文献总结中可知，PFCs 不是亲脂性化合物而是亲蛋白质化合物<sup>[50-51]</sup>。Li 等<sup>[45]</sup>在其研究中发现上海土壤中 PFCs 的浓度与土壤的有机质含量不相关，而与有机质中的蛋白质含量有关。其吸附-解吸的主要机理是随着影响因子变化吸附剂表面的库仑电势和压缩双电层厚度发生变化从而产生驱动力，该斥力是导致 PFOS 和 PFOA 从水相向有机相迁移的主要原因。

(2) 从文献总结可知 PFOA 和 PFOS 在土壤/沉积物中吸附-解吸过程研究是为评估其在土壤/沉积物中分配进而向植物体内转移和地下水淋溶提供基础研究。通过考虑土壤/沉积物的有机碳含量构建结构

性能关系为进一步探讨 PFOA 和 PFOS 在其吸附-解吸过程和机理和环境转归建模提供重要依据，根据实验室结果计算所得的 PFOS 在土壤/沉积物中吸附常数 logK<sub>oc</sub> 为 3.0，野外条件下测得的 logK<sub>oc</sub> 为 4.2，因此根据实验室测得值推算出土壤中 PFOS 浓度从 100 ng/g 减少到 10 ng/g 大约需要 50 年，在野外条件下则需要大约 650 年，PFOA 在土壤/沉积物中吸附常数 logK<sub>oc</sub> 为 2.1，野外条件下测得的 logK<sub>oc</sub> 为 3.7，因此根据实验室测得值推算出土壤中 PFOA 浓度从 100 ng/g 减少到 10 ng/g 大约需要 30 年，在野外条件下则需要大约 230 年。

上述数据均来源于实验室吸附-解吸实验，得出了变异系数较小 logK<sub>oc</sub>，野外条件下 logK<sub>oc</sub> 大于实验室数据，表明实验室条件下吸附常数低估了野外条件下土壤/沉积物中 PFCs 的实际吸附情况，真实环境下土壤/沉积物中 PFOA 和 PFOS 吸附常数有待于进一步研究，为客观评估 PFOA 和 PFOS 在土壤/沉积物/水体之间的迁移转化提供依据。

(3) 全氟类有机污染物具有水解、自然光降解半衰期时间长，微生物降解极为缓慢等特点，因而成为一种新型的全球性持久有机污染物。土壤与植物的共生系统中全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)迁移规律及污染控制机理，将成为环境土壤学研究的新

热点,对阐述土壤-植物共生系统在全氟类有机污染物削减机理和控制效应上都有着极其重要的意义。

#### 参考文献:

- [1] Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, Horii Y, Petrick G, Gamo T. A global survey of perfluorinated acids in oceans[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 51 (8-12): 658-668
- [2] Stock NL, Furdui VI, Muir DC, Mabury SA. Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: Evidence of atmospheric transport and local contamination[J]. *Environmental Science Technology*, 2007, 41(10): 3 529-3 536
- [3] Kallenborn R, Berger U, Järnberg U. Perfluorinated alkylated substances (PFAS) in the Nordic environment [DB/OL]. 2004, <http://assets.panda.org/downloads/nordicstudyseals.pdf>. 46-58
- [4] Yeung LWY, So MK, Jiang GB, Taniyasu S, Yamashita N, Song MY, Wu YN, Li JG, Giesy JP, Guruge KS, Lam PKS. Perfluorooctanesulfonate and related fluoro chemicals in human blood samples from China[J]. *Environmental Science Technology*, 2006, 40(3): 715-720
- [5] De Silva AO, Mabury SA. Isomer Distribution of perfluorocarboxylates in human blood: Potential correlation to source[J]. *Environmental Science Technology*, 2006, 40(9): 2 903-2 909
- [6] Tao L, Kurunthachalam K, Natsuko K, Mônica MC, Gilberto F, Shin T, Shinsuke T. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in albatrosses, elephant seals, penguins, and polar skuas from the southern ocean[J]. *Environmental Science Technology*, 2006, 40(24): 7 642-7 648
- [7] Kurunthachalam K, Simonetta C, Jerzy F, Günter O, Silvano F, Giesy JP. Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean seas[J]. *Environmental Science Technology*, 2002, 36(15): 3 210-3 216
- [8] Betts KS. Potential explanation for fluorinated compounds persistence[J]. *Environmental Science Technology*, 2003, 37(17): 312A-313A
- [9] Kissa. *E1 Fluorinated Surfactants and Repellents*[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 2001: 1-28
- [10] Konstantinos P, Ian TC, Robert CB, Stephen HK. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates[J]. *Environmental Science Technology*, 2006, 40(1): 32-44
- [11] Renner R. Growing concern over perfluorinated chemicals[J]. *Environmental Science Technology*, 2001, 135(7): 154-160
- [12] Ingrid E, Marti N, Bert van B, Gunilla L, José LD. Levels of perfluorochemicals in water samples from Catalonia, Spain: is drinking water a significant contribution to human exposure[J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2008, 15: 614-619
- [13] Ericson IJ, Gemma P, Xavier L, Esther B, Roser MC, Anna K, José LD. Exposure to perfluorinated compounds in Catalonia, Spain, through consumption of various raw and cooked foodstuffs, including packaged food[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2009, 47: 1 577-1 583
- [14] Frommea H, Sheryl AT, Wolfgang V, Michael W, Dorothee T. Perfluorinated compounds – exposure assessment for the general population in western countries[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2009, 212: 239-270
- [15] Trudel D, Horowitz L, Wormuth M, Scheringer M, Cousins IT, Hungerbühler K. Estimating consumer exposure to PFOS and PFOA[J]. *Risk Analysis*, 2008, 28: 251-269
- [16] Dietz R, Bossi R, Rig é t FF, Sonne C, Born EW. Increasing perfluoroalkyl contaminants in east Greenland polar bears (*Ursus maritimus*): A new toxic threat to the Arctic bears[J]. *Environmental Science Technology*, 2008, 42: 2 701-2 707
- [17] Jason MC, Robert AH, Watze W, Mark HR, Robert CB. Are PFCA's bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds[J]. *Environmental Science Technology*, 2008, 42: 995-1 003
- [18] Rasmus E, René KJ. Perfluorinated compounds (PFCs) in groundwater and aqueous soil extracts: Using inline SPE-LC-MS/MS for screening and sorption characterization of perfluorooctane sulphonate and related compounds[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 398: 1 161-1 172
- [19] Ahrens L, Yamashita N, Yeung LWY, Taniyasu S, Horii Y, Paul KSL, Ebinghaus R. Partitioning behavior of per- and polyfluoroalkyl compounds between pore water and sediment in two sediment cores from Tokyo Bay, Japan[J]. *Environmental Science Technology*, 2009, 43(18): 6 969-6 975
- [20] Higgins CP, Luthy RG. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments[J]. *Environmental Science Technology*, 2006, 40(23): 7 251-7 256
- [21] Ahrens L, Taniyasu S, Yeung LWY, Yamashita N, Paul KSL, Ebinghaus R. Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan[J]. *Chemosphere*, 2010, 79: 266-272
- [22] Labadie P, Chevreuil M. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orange River (nearby Paris, France) [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159: 391-397
- [23] Higgins CP, Luthy RG. Modeling sorption of anionic surfactants onto sediment materials, an a priori approach for perfluoroalkyl surfactants and linear alkylbenzene sulfonates [J]. *Environmental Science Technology*, 2007, 41: 3 254-3 261
- [24] Giesy JP, Kannan K. Peer reviewed: Perfluorochemical surfactants in the environment[J]. *Environmental Science Technology*, 2002, 36(7): 146A-152A
- [25] Sanchez CM, Rodriguez CS, Sanchez MMJ. Evaluation of component characteristics of soil-surfactant-herbicide system that affect enhanced desorption of linuron and atrazine preadsorbed by soils[J]. *Environmental Science Technology*, 2003, 37: 2 758-2 766
- [26] Rodriguez CS, Sanchez MMJ, Sanchez CM. Surfactant enhanced desorption of atrazine and linuron residues as affected by aging of herbicides in soil[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2006, 50: 128-137

- [27] Pan G, Jia CX, Zhao DY, You C, Chen H, Jiang GB. 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
- [28] Ramona LJ, Amy JA, Jean M, SMatt FS, Lee PR. The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces[J]. *Journal of Chemistry and Engineering Data*, 2007, 52 (4): 1 165–1 170
- [29] Zhou Q, Deng SB, Zhang QY, Fan Q, Huang J, Yu G. Sorption of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge[J]. *Chemosphere*, 2010, 81(1): 453–458
- [30] Becker AM, Gerstmann S, Frank H. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany[J]. *Environment Pollution*, 2008, 156(3): 818–820
- [31] 贾成霞. 全氟辛烷磺酸化合物(PFOS)在天然沉积物上吸附/解吸研究[D]. 北京：中国科学院研究生院, 2007: 56–62
- [32] Pusino A, Liu W, Gessa CI. Effect of metal-binding ability on the adsorption of acifluorfen on soil[J]. *Agricultural Food Chemistry*, 1993, 41(2): 502–505
- [33] Weber JB, Perry PW, Upchurch RP. Influence of temperature and time on the adsorption of paraquat, diquat, 2,4-D and prometon by clays, charcoal and an anion-exchange resin[J]. *Soil Science Society of America Proceedings*, 1965, 29(1): 678–688
- [34] Chen Y, Jia CX, 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): 1 343–1 347
- [35] 郝晓霞. 全氟辛烷磺酸盐在沉积物上的吸附及对其他有机污染物吸附的影响[D]. 大连：大连理工大学, 2010: 45–52
- [36] Wang F, Shih K. Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina, influence of solution pH and cations[J]. *Water Research*, 2011, 45: 2 925–2 930
- [37] Pignatello JJ, Xing B. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles[J]. *Environmental Science Technology*, 1996, 30(1): 1–10
- [38] Hermosin MC, Covnejo J. In *Proceedings of the 5th International Workshop on Environmental Behaviour of Pesticides and Regulatory Aspects*[M]. Belgium: Copin, A.; Ed; ESS Rixensart, 1994: 206
- [39] 贾成霞, 潘纲, 陈灏. 全氟辛烷磺酸盐在天然水体沉积物中的吸附-解吸行为[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(10): 1 611–1 617
- [40] Ahrens L, Yeung LWY, Taniyasu S, Paul KSL, Yamashita N. Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment[J]. *Chemosphere*, 2011, 85: 731–737
- [41] 3M Company. *Soil Adsorption/Desorption Study of Potassium Perfluorooctane Sulfonate (PFOS)* [R]. Laboratory Project Number E00–1311, EPA Docket AR226-1030a030, 2001
- [42] Chen H, Chen S, Quan X, Zhao YZ, Zhao HM. Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on oil and oil-derived black carbon, influence of solution pH and  $[Ca^{2+}]$ [J]. *Chemosphere*, 2009, 77(10): 1 406–1 411
- [43] Ferrey ML, Adair C, Wilson JT. Sorption of PFOA and PFOS to aquifer sediment[J]. *Reproductive Toxicology*, 2009, 27(3–4): 409–416
- [44] Dupont. *Adsorption study of Ammonium perfluorooctanoate to soil (OECD106)*[R]. E.I.dupont de Nemours and Company: Wilmington, DE, 2003, U.S. Environmental Protection Agency Docket OPPT-2003-2212-040
- [45] Li CL, Ji R, Schäffer A, Sequaris JM, Amelung W, Vereecken H, Klumpp E. Sorption of a branched nonylphenol and perfluorooctanoic acid on Yangtze river sediments and their model components[J]. *Journal of Environmental Monitor*, 2012, 14(10): 2 653–2 658
- [46] Welsh SK. *Technical Report Summary-Adsorption of FC-95 and FC-143 on Soil* [R]. Project No. 9907612633, EPA Docket No. AR 226–0489, 1978
- [47] Zareitalabada P, Siemensa J, Hamer M, Amelung W. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients[J]. *Chemosphere*, 2013, 91(6): 725–732
- [48] Li F, Zhang CJ, Qu Y, Chen J, Chen L, Liu Y, Zhou Q. Quantitative characterization of short- and long-chain perfluorinated acids in solid matrices in Shanghai, China[J]. *Science Total Environment*, 2010, 408(3): 617–623
- [49] Strynar MJ, Lindstrom AB, Nakayama SF, Peter PE, Laurence JH. Pilot scale application of a method for the analysis of perfluorinated compounds in surface soils[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(5): 252–257
- [50] Rayne S, Forest K. Perfluoroalkylsulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels, and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods[J]. *Environmental Science Health*, 2009, 44: 1 145–1 199
- [51] Rayne S, Forest K. Congener specific organic carbon normalized soil and sediment–water partitioning coefficients for the C1 through C8 perfluorinated alkylsulfonic and alkylcarboxylic acids[J]. *Environmental Science Health*, 2009, 44: 1 374–1 387

## Advance in Studies of PFOA and PFOS Adsorption and Desorption in Soils/Sediments

TANG Jie<sup>1,2</sup>, ZHANG Yin-long<sup>1\*</sup>

(1 *College of Forest Resources and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;*  
2 *School of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China*)

**Abstract:** PFOA and PFOS on soil/sediment - water distribution affect the concentration of residues in the environment, migration, transformation, and biological availability, toxicity, etc. The research of PFOA and PFOS adsorption/desorption on soil/sediment help us to prevent the pollution and repair the environment. PFOA and PFOS sorption and desorption on soils/sediments were reviewed in this paper. Some factors affecting PFOA and PFOS adsorption and desorption including pH, soil characteristics (clay minerals and organic matter),  $[Ca^{2+}]$ , surfactant. The mechanism in adsorption-desorption models were distribution function and entropy-driven sorption of adsorption. The research of PFOA and PFOS adsorption/desorption isotherm equation, constant, parameters were summarized. Correlation coefficient of Freundlich equation was from 0.74 to 0.99, the correlation coefficient of linear equation from 0.91 to 0.99. The average  $\log K_{oc}$  of PFOS in soil/sediment was 3.0, the variation coefficient was 23.3%; while the desorption of constant  $\log K_{oc}$  mean value was 1.8, the variation coefficient was 15.4%. The average  $\log K_{oc}$  of PFOA in soil/sediment adsorption constants was 2.1, the variation coefficient was 45.6%; while the desorption of constant  $\log K_{oc}$  mean value was 5.4, the variation coefficient was 52.3%. As lab-based  $\log K_{oc}$  was lower than ones under field condition ( $\log K_{oc(PFOA)}$  3.7,  $\log K_{oc(PFOS)}$  4.2), the process of adsorption-desorption in soil/sediment under field condition and the control in soil-plant systems of PFOA and PFOS should to be further research.

**Key words:** Soils/sediments, PFOA, PFOS, Adsorption, Desorption