

全氟和多氟化合物与其他污染物共存时在地下环境中迁移行为研究进展^{*}

刘贺婕^{1,2} 阎妮^{1,2#}

(1.中国海洋大学环境科学与工程学院,海洋环境科学与生态教育部重点实验室,山东 青岛 266100;

2.中国海洋大学山东省海洋环境与地质工程重点实验室,山东 青岛 266100)

摘要 全氟和多氟化合物(PFAS)是从 20 世纪 40 年代开始使用的一系列持久性有机化合物,因其具有高流动性且对生物和环境有害而备受关注。PFAS 在全球范围内的各种环境介质中均有检出,在地下环境中可达到 mg/kg 或 mg/L 量级。在某些污染场地土壤或地下水中,PFAS 与其他无机(如重金属)或有机污染物(如非水相液体(NAPL)、碳氢表面活性剂)共存,使得这些污染场地中 PFAS 的迁移行为比单一 PFAS 体系更为复杂。分别综述了 PFAS 与重金属、NAPL、碳氢表面活性剂等污染物共存时在地下环境中的迁移行为,阐明共存污染物对 PFAS 迁移的影响机制,并对影响共存污染物与 PFAS 相互作用的因素进行总结。目前,共存污染物对 PFAS 迁移行为影响的研究仍处于初步阶段,这可能是由分析方法的局限所致,后续还需针对复杂场地 PFAS 迁移机制进行深入研究。

关键词 全氟和多氟化合物 地下环境 共存污染物 迁移行为

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2023.10.019

Research progress on transport of PFAS coexisting with other contaminants in subsurface environment LIU Hejie^{1,2}, YAN Ni^{1,2}. (1. Key Lab of Marine Environmental Science and Ecology, Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong 266100; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Marine Environment and Geological Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong 266100)

Abstract: PFAS are a series of persistent organic compounds that have been used since 1940s, which have attracted much attention due to their high mobility, biological and environmental hazards. PFAS have been detected in various environmental media worldwide, and can reach the concentration of mg/kg or mg/L level in subsurface environment. The coexistence of PFAS with other inorganic contaminants (e.g. heavy metals) or organic contaminants (e.g. NAPL and hydrocarbon surfactants) in soil or groundwater at some contaminated sites makes the transport behavior of PFAS at these contaminated sites more complex than that of single PFAS system. This paper reviewed the transport behavior of PFAS in the subsurface environment when coexisting with heavy metals, NAPL and hydrocarbon surfactants, respectively, elucidated the influence mechanism of coexisting contaminants on PFAS transport, and summarized the factors affecting the interaction between coexisting contaminants and PFAS. At present, the study of the effect of coexisting contaminants on the transport behavior of PFAS was still in their infancy, which might be due to the limitation of the analytical methods, and the subsequent in-depth study on the PFAS transport in complex sites was needed.

Keywords: PFAS; subsurface environment; coexisting contaminants; transport

全氟和多氟化合物(PFAS)是一系列自 20 世纪 40 年代开始使用的化合物^[1],由于具有良好的表面活性、热稳定性以及防水防油性质,已被广泛应用于工业、农业、家用产品领域^[2-3]。目前,已有超 5 000 种 PFAS 被生产并使用,其中,全氟辛酸(PFOA)与全氟辛烷磺酸(PFOS)应用和研究最为广泛。

多项研究表明,PFAS 会对人类以及动物的肝

脏、生殖器官等产生不良影响,甚至诱发肿瘤和癌症^[4-6]。2019 年,有学者发现中国 13 个研究城市的居民血清中 PFOA 和 PFOS 平均值分别为 4.1、5.2 μg/L^[7]。PFAS 由于分布广泛且具有高毒性和远距离迁移特性而引起了全球关注。PFOS 和 PFOA 分别于 2009 年和 2019 年被《斯德哥尔摩公约》附件 B 和附件 A 列为持久性有机污染物(POPs)^[8]。2022

第一作者:刘贺婕,女,1997 年生,硕士研究生,研究方向为污染水土修复。# 通讯作者。

^{*} 国家自然科学基金面上项目(No.42277052);国家自然科学基金青年科学基金项目(No.41907161)。

年,美国环境保护署(USEPA)最新发布的饮用水中 PFOA 和 PFOS 的健康建议限值分别为 0.004、0.02 ng/L^[9],远低于大多数其他类型污染物。

近年来 PFAS 在全球范围内的地下环境中广泛检出。美国开普菲尔河支流附近地下水中 PFAS 总质量浓度为 20~4 773 ng/L^[10]。中国东部农村地区土壤和地下水中 PFAS 总质量浓度分别为 0.34~65.80 ng/g 和 5.3~615.0 ng/L^[11]。BRUSSEAU 等^[12]对世界各地约 42 个 PFAS 污染源场地(消防训练区、PFAS 制造厂等)土壤中 PFAS 浓度进行了综述,发现 PFOA 和 PFOS 的最大量级达到 mg/kg 水平。类似地,JOHNSON 等^[13]总结归纳了全球 20 个国家的 PFAS 制造厂、军事基地和机场等污染场地地下水中 PFAS 浓度,PFOA 和 PFOS 的最大量级达到 mg/L 水平。由于 PFAS 具有不易断裂的 C—F,难以自然衰减,也难以通过生物和化学途径进行转化,因此会长期存在于地下环境中。

PFAS 有很强的移动性,含 PFAS 的废水排放到地表水体中,会进一步进入包气带。作为 PFAS 重要地下储层的包气带可成为污染源向地下水长期释放污染,造成大规模地下水 PFAS 污染羽。多相分配过程(如吸附过程)是影响 PFAS 在地下环境中迁移的关键因素^[14],这也是过去十几年 PFAS 相关研究的热点。现有研究普遍认为 PFAS 特性(如碳链长度和官能团)^[15-16]、介质表面物理和化学性质(如有机质和矿物含量)^[17]、地下水环境(如离子强度和 pH)^[18-19]、固相-水^[20]或空气-水界面面积^[21]等因素会在一定程度上影响 PFAS 的吸附过程。

在 PFAS 污染场地,由于农业喷洒、机械制造废水排放、消防培训等活动的进行,往往会导致 PFAS 与其他无机或有机污染物共存。了解不同污染物存在时 PFAS 在地下环境中的迁移行为,有助于明晰 PFAS 在天然地下环境中的归趋,为地下环境污染控制奠定基础。

1 相关文献概述

近 25 年关于 PFAS 与其他污染物在地下环境中共存及相互影响的文献约 90 篇,图 1 展示了关键词聚类网络。表 1 为使用 CiteSpace 分析得到的不同时间段的文献数量与关键词,从 1999 年至今,文献数量呈明显增加趋势;相关研究重点从固相吸附逐渐拓展到多界面吸附和迁移;关注的污染范围由地下水扩大到地下水和包气带;研究的共存污染物已包含有机污染物(如 AFFF、NAPL、碳氢表面活性



图 1 PFAS 与其他污染物在地下环境中共存的文献关键词聚类
 Fig.1 Keyword clustering for literature analysis of PFAS coexistence with other contaminants in the subsurface environment

剂)和无机污染物(如重金属、微塑料)等。已有研究表明重金属、NAPL 和碳氢表面活性剂等物质与 PFAS 可在污染场地共存,且这些共存污染物的存在会影响 PFAS 的地球化学过程,各种污染物对 PFAS 迁移过程的影响机制概括于图 2。

2 PFAS 与重金属共存时的迁移行为

过去几十年重金属使用逐渐增加,导致地下环境中重金属频繁检出,且在一些污染地点 PFAS 与铬、铜等重金属同时检出。Cr(VI)易被人体吸收且具有致癌作用,其主要来源之一是镀铬工业中产生的铬酸雾。铜是人体必需微量元素,但过量摄入会对鼻、眼黏膜和胃肠道等产生不良影响。为减少镀铬工艺中 Cr(VI)气溶胶的产生,常使用 PFOS 及其代替品——6:2 氯化多氟醚磺酸盐(F-53B)作为抑雾剂^[22-23]。在镀铬废水污染场地所取的 14 个土壤样本中,除 1 个样本未检测到 F-53B 外,其他所有样本均同时检出 Cr(VI)、PFOS 和 F-53B^[24]。中国南部大雁河沉积物中也发现 PFAS 和铜、锌、铅等重金属共存^[25]。

2.1 PFAS 与 Cr(VI)共存时的迁移行为

2.1.1 Cr(VI)对 PFAS 迁移行为的影响及机制
 目前关于 Cr(VI)对 PFAS 迁移影响的研究只限于饱和条件,PFAS 与 Cr(VI)共存时在饱和介质中的阻滞系数如表 2 所示,在地下多孔介质中,PFOS 在共污染体系中迁移能力较单体系有所增大^[26]。

Cr(VI)对 PFAS 迁移行为的影响是通过改变 PFAS 在介质上的吸附实现的。相比只存在 0.1 mg/LPFOS 的体系,30 mg/LCr(VI)和 0.1 mg/L

表 1 各时间段文献数量与关键词统计
Table 1 Statistic on the number of documents and keywords for each time period

时间	文献数量	关键词
1999—2008 年	2	扩散、分解
2009—2018 年	26	吸附、地下水、沉积物、水成膜泡沫(AFFF)、表面活性剂、非水相液体(NAPL)
2019—2023 年	58	迁移、空气-水界面吸附、NAPL-水界面吸附、地下水、土壤、AFFF、碳氢表面活性剂、重金属、微塑料、生物降解

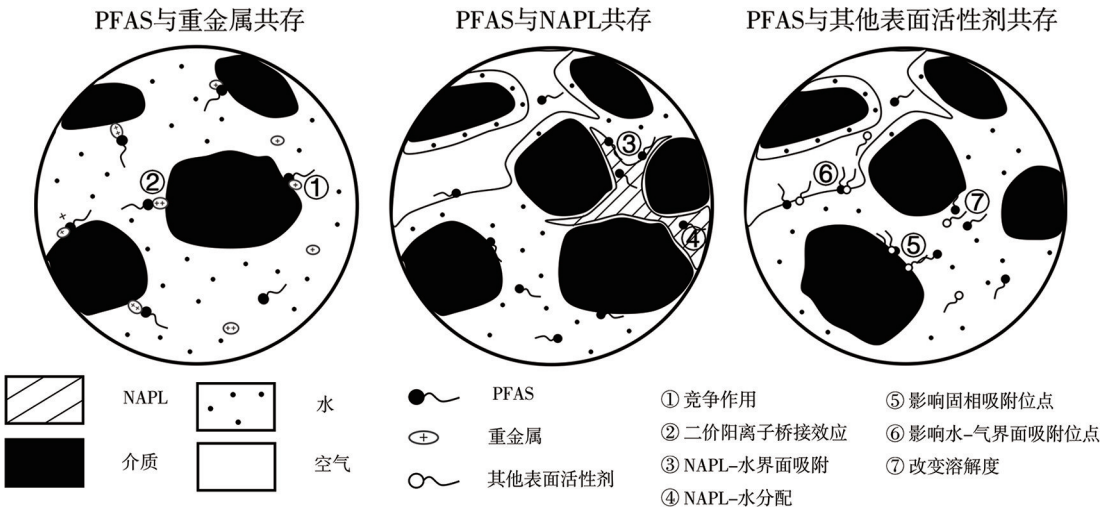


图 2 PFAS 与其他污染物共存时的环境行为
Fig.2 Environmental behavior of PFAS coexisting with other contaminants

表 2 PFAS 与Cr(VI)共存时在多孔介质中迁移的阻滞系数¹⁾
Table 2 Retardation factor for PFAS transport in porous media when coexisting with Cr(VI)

类型	质量浓度/(mg/L)	共存Cr(VI)/(mg/L)	介质	阻滞系数
PFOS	0.1	0	沉积物	5.80
		30		3.20
		0	土壤 1	6.20
		0.3		4.00
	30	30	土壤 2	3.50
		0		10.10
		30	土壤 2	7.90
		0		3.00
PFOA	30	30	土壤 2	2.20
		0		1.50
		30		1.50

注：¹⁾数据均源自文献[26]，表中的 3 种介质沉积物、土壤 1 和土壤 2 具有不同的矿物和有机质含量。

PFOS 共存体系中 PFOS 在 3 种介质上的固相吸附系数(K_d)分别降低了 53%、26% 和 56%^{[26]3}。另有吸附实验研究表明,1~20 倍 F-53B 浓度的Cr(VI)存在时,F-53B 在研究所用 6 种土壤上的吸附量相比单 F-53B 体系减少约 30%~50%^{[27]513}。与此类似,RUAN 等^{[28]4} 进行的研究表明,20 倍 F-53B 浓度的Cr(VI)的存在减少了 F-53B 在黄壤(含铝 40.1 mg/kg、含铁 57.4 mg/kg)上的吸附;但相同浓度的Cr(VI)增加了 F-53B 在红壤(含铝 63.3 mg/kg、含铁 83.2 mg/kg)上的吸附。

PFAS 能与介质上吸附的有机质发生疏水相互作用^[29],还可通过表面络合、静电吸引、氢键以及疏

水相互作用等吸附在矿物表面^[30-31]。Cr(VI)能和土壤有机质、矿物等发生络合^[32-33]从而与 PFAS 竞争介质表面的吸附位点,因此Cr(VI)的存在导致 PFAS 吸附减少;但在铝和铁氧化物含量较高的红壤中,Cr(VI)直接与 F-53B 发生络合,生成的络合物进一步与氧化物结合,从而促进 F-53B 在土壤上的吸附^{[28]8}。

2.1.2 影响Cr(VI)与 PFAS 相互作用的因素

对现有研究总结发现,Cr(VI)对 PFAS 吸附和迁移的影响与Cr(VI)和 PFAS 相对浓度以及介质性质(有机质、金属氧化物、黏土矿物含量)有关。

3、300 倍 PFOS 浓度的Cr(VI)对 PFOS 的阻滞

效果没有明显差别,两种情形下 PFOS 的 K_d 分别降低了 47% 和 53%^{[26]3}。Cr(VI) 质量浓度不超过 F-53B 的 4 倍时,F-53B 在土壤上的吸附量减少,且 Cr(VI) 浓度越高 F-53B 的吸附量越少;当添加 Cr(VI) 的浓度高于 F-53B 浓度的 4 倍时,F-53B 吸附量不再发生明显变化^{[27]513}。上述学者认为添加到土壤中的 Cr(VI) 较高时会发生非特异性吸附,因此不会与 F-53B 竞争特定吸附位点。

有学者认为相比有机质,Cr(VI) 和 PFAS 对矿物表面吸附位点的竞争可能更强,因此矿物对 Cr(VI) 与 PFAS 相互作用的影响比有机质更显著。Cr(VI) 存在时,PFOS 在矿物含量较高、有机质含量较低介质中的阻滞系数和 K_d 降低幅度均大于在矿物含量较低、有机质含量较高介质^{[26]3}。WANG 等^[34] 开发了三组分分布吸附模型模拟各种介质组分对 PFOS 在介质上吸附的相对贡献,结果显示,在矿物和有机质含量不同的两种含水介质中,淤泥、黏土和金属氧化物对吸附的总贡献分别为 61% 和 81%,有机质对吸附的贡献分别为 39% 和 19%,证实了矿物对 PFOS 在介质上吸附的贡献更大。在铁氧化物和铝氧化物总含量最高的两种土壤中,Cr(VI) 对 F-53B 吸附量的影响比在其他 4 种土壤中更显著^{[27]513}。

2.2 PFAS 与 Cu(II) 共存时的吸附和迁移行为

Cu(II) 能影响 F-53B 在土壤上的吸附从而影响其迁移行为,Cu(II) 与 F-53B 竞争吸附位点或为 F-53B 提供额外的吸附位点取决于 Cu(II) 与 F-53B 的相对浓度。当 Cu(II) : F-53B (质量比,下同) 小于 1 : 1 时,Cu(II) 的存在会降低 F-53B 在土壤上的吸附,此时 Cu(II) 通过与铝和铁矿物表面的羟基发生络合反应而与 F-53B 竞争吸附位点。随着 Cu(II) : F-53B 逐渐增大,F-53B 吸附量反而出现略微增大的现象^{[27]512}。F-53B 吸附量的增大可能由于 Cu(II) 的二价阳离子桥接效应为阴离子 PFAS 提供更多带正电的吸附位点^[35]。然而,当 Cu(II) : F-53B 大于 6 : 1 时,F-53B 吸附量随着 Cu(II) 浓度增加而再次下降,最终,在 Cu(II) : F-53B 大于 10 : 1 后保持稳定^{[27]512}。推测添加到土壤中的 Cu(II) 浓度较高时,可能会发生非特异性吸附,不会与 F-53B 竞争特定吸附位点,这与较高浓度 Cr(VI) 的影响机制一致。

3 PFAS 与 NAPL 共存时的迁移行为

合成有机污染物如燃料、氯代有机溶剂等排放

或泄漏后可能以 NAPL 形式存在于地下环境中。NAPL 可分为密度小于水的轻非水相液体(LNAPL) 和密度大于水的重非水相液体(DNAPL) 两类。含有 PFAS 的 AFFF 常用于扑灭燃料火灾,导致在消防训练区等场地观察到 PFAS 与 NAPL 共存^[36-37]。

3.1 NAPL 对 PFAS 迁移行为的影响及机制

文献报道的 PFAS 与 NAPL 共存时在多孔介质中的阻滞系数见表 3。对于大部分 PFAS,NAPL 的存在抑制了其迁移。但 NAPL 的存在使得较低浓度(质量浓度 $\leq 1 \mu\text{g/L}$) 长链 PFAS 的迁移增强。饱和度为 0.25 的三氯乙烯可以通过增加 PFBA、PFPeA 和 PFHxA 等短链 PFAS 在土壤上的吸附从而抑制其迁移^{[38]4167}。类似地,在饱和度约为 0.3 的三氯乙烯的饱和砂柱中,不同链长 PFAS 的阻滞系数相较无 NAPL 填充柱中有不同程度增大^[39]。除此之外,饱和度为 0.28~0.42 的 DNAPL(三氯乙烯) 和饱和度为 0.29~0.54 的 LNAPL(癸烷) 的存在均会增加 PFOS 的阻滞^{[40]49,[41]3710}。地下环境中以 DNAPL 形式存在的氯代挥发性有机化合物(cVOCs) 也能增强 PFAS 在含水层介质上的吸附^[42]。

NAPL 能够对 PFAS 的迁移行为产生影响是因为 PFAS 和 NAPL 之间存在复杂的相互作用。以往研究表明,NAPL 的存在能提供潜在的界面或额外吸附位点。在含有机碳较低(质量分数 1.7%) 的土壤中,对于短链 PFAS 以及较高浓度长链 PFAS,NAPL 的存在能通过 NAPL-水界面吸附以及使 PFAS 从水相转移到 NAPL 相(也称为 NAPL-水分配) 来增加 PFAS 吸附,从而抑制其迁移;但 NAPL 会因为堵塞有机物吸附位点,减少较低浓度长链 PFAS 的吸附。在含有机碳较高(质量分数 4.5%) 的土壤中,由于该土壤中亲和力较高的吸附位点更为丰富,NAPL 没有提供额外的吸附能力,PFAS 的吸附并不会受到影响。

3.2 影响 NAPL 与 PFAS 相互作用的因素

NAPL-水界面吸附和 NAPL-水分配作为 NAPL 影响 PFAS 迁移的关键途径,它们的贡献越大,PFAS 阻滞越强。这两种效应引起的阻滞对总阻滞的相对贡献受到 PFAS 类型、NAPL 饱和度等的影响。BRUSSEAU^[43] 使用预测模型模拟饱和度为 0.02 的 NAPL 和 PFAS 共存的包气带条件,计算各阻滞过程(固相吸附、空气-水分配、空气-水界面吸附、NAPL-水分配和 NAPL-水界面吸附) 对

表 3 PFAS 与 NAPL 共存时在多孔介质中迁移的阻滞系数¹⁾
Table 3 Retardation factor for PFAS transport in porous media when coexisting with NAPL

类型	质量浓度/(μg/L)	共存 NAPL	介质	阻滞系数	参考文献
PFOS	1	0	土壤	18.47	[38]
		三氯乙烯(0.25)		9.54	[38]
	500	0	土壤	5.27	[38]
		三氯乙烯(0.25)		9.95	[38]
	10 000	0	石英砂	1.30	[41]
		三氯乙烯(0.28)		2.50	[41]
		三氯乙烯(0.42)		3.30	[41]
		癸烷(0.29)		2.60	[41]
		癸烷(0.54)		4.00	[41]
		0		1.20	[40]
		癸烷(0.38)		2.00	[40]
PFOA	1	0	土壤	3.18	[38]
		三氯乙烯(0.25)		4.27	[38]
	500	0	土壤	2.06	[38]
		三氯乙烯(0.25)		2.70	[38]
	10 000	0	石英砂	1.20	[41]
		三氯乙烯(0.31)		1.50	[41]
PFBA	1	0	土壤	2.67	[38]
		三氯乙烯(0.25)		4.06	[38]
	500	0	土壤	1.33	[38]
		三氯乙烯(0.25)		2.91	[38]
PFPeA	1	0	土壤	1.67	[38]
		三氯乙烯(0.25)		4.06	[38]
	500	0	土壤	1.25	[38]
		三氯乙烯(0.25)		2.57	[38]
PFHxA	1	0	土壤	1.52	[38]
		三氯乙烯(0.25)		1.64	[38]
	500	0	土壤	1.39	[38]
		三氯乙烯(0.25)		2.04	[38]
PFHpA	1	0	土壤	2.26	[38]
		三氯乙烯(0.25)		1.75	[38]
	500	0	土壤	1.77	[38]
		三氯乙烯(0.25)		2.08	[38]
PFNA	1	0	土壤	7.54	[38]
		三氯乙烯(0.25)		6.40	[38]
	500	0	土壤	2.99	[38]
		三氯乙烯(0.25)		3.73	[38]
PFDA	1	0	土壤	32.82	[38]
		三氯乙烯(0.25)		18.80	[38]
	500	0	土壤	5.42	[38]
		三氯乙烯(0.25)		9.45	[38]
PFBS	1	0	土壤	3.34	[38]
		三氯乙烯(0.25)		2.78	[38]
	500	0	土壤	1.72	[38]
		三氯乙烯(0.25)		2.43	[38]
PFHxS	1	0	土壤	4.25	[38]
		三氯乙烯(0.25)		2.93	[38]
	500	0	土壤	1.95	[38]
		三氯乙烯(0.25)		2.71	[38]

注:¹⁾共存 NAPL 括号里数字为 NAPL 饱和度;PFBA 指全氟丁酸,PFPeA 指全氟戊酸,PFHxA 指全氟己酸,PFHpA 指全氟庚酸,PFNA 指全氟壬酸,PFDA 指全氟癸酸,PFBS 指全氟丁烷磺酸,PFHxS 指全氟己烷磺酸。

PFAS 总阻滞的贡献,在研究条件下,NAPL-水界面吸附和 NAPL-水分配引起的阻滞均占 PFOA 和 PFOS 总阻滞的 15% 左右。但对于同浓度的一种 PFAS 前体——氟调聚醇(FTOH),由于其表面活性更小,流体-流体界面吸附较弱,NAPL-水分配占其总阻滞的 98%,而 NAPL-水界面吸附几乎没有贡献;在 NAPL 饱和度为 0.38 的饱和带中,PFOS 在 NAPL-水界面上的吸附对其总阻滞的贡献超过 70%,NAPL-水分配的贡献可忽略^{[40]41}。VAN GLUBT 等^{[41]3711}的研究验证了上述结论,当实验所用 NAPL 饱和度为 0.28~0.54 时,NAPL-水界面吸附贡献 PFOS 总阻滞的 70%~77%,固相吸附贡献 22%~29%,NAPL-水分配的贡献不超过 4%,NAPL 引起的总阻滞效应随其饱和度增加而增大。除 NAPL 饱和度外,NAPL-水界面吸附和 NAPL-水分配引起的阻滞对 PFOS 总阻滞的贡献还受到 NAPL 类型的影响。例如,三氯乙烯饱和度升高,NAPL-水界面吸附贡献减小,NAPL-水分配贡献增大;而癸烷饱和度升高,这两部分贡献均增大^{[41]3711}。

4 PFAS 与其他表面活性剂共存时的迁移行为

4.1 PFAS 与碳氢表面活性剂共存时的迁移行为

AFFF 配方中同时含有碳氟表面活性剂和碳氢表面活性剂^[44-45],其作为灭火剂在全球范围内的军事基地、机场和消防训练区等场地被广泛使用。AFFF 的大量使用及无序排放导致地下环境中 PFAS 与碳氢表面活性剂共污染问题^[46-47]。

4.1.1 碳氢表面活性剂对 PFAS 迁移行为的影响及机制

碳氢表面活性剂对 PFAS 迁移行为的影响已被证实,其影响效果取决于碳氢表面活性剂类型。阴离子碳氢表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)可抑制 PFOA 在饱和及非饱和砂柱中的迁移^{[48]10483}。1、10 倍 PFOA 浓度的 SDS 的存在使得 PFOA 的 K_d 相比单 PFOA 体系增加均约 1 倍,空气-水界面吸附系数(K_{ia})分别增加 28% 和 139%,说明 SDS 通过增加 PFOA 的固相吸附和空气-水界面吸附来抑制其迁移。阴离子碳氢表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)显著促进了 PFOA 在饱和天然土壤中的迁移^{[49]24675}。这是因为 SDBS 与土壤吸附亲和力比 PFOA 更强,它能够与 PFOA 竞争土壤表面的有限吸附位点。SDBS 甚至可以取代土壤表面原本吸附的 PFOA,导致 PFOA 流出浓度高于输入浓度。除此之外,SDBS (21.7、43.4 mg/L) 能够强烈增加

PFOS(5 mg/L)溶解度,导致其在沉积物上的吸附减少,迁移增强^{[50]328}。1.47、14.7 倍 PFOA 浓度的 SDBS 均能促进 PFOA 在非饱和石英砂柱中的迁移,这是因为表面活性更强的 SDBS 与 PFOA 竞争空气-水界面的有限吸附位点,从而抑制了 PFOA 吸附^{[51]5}。阳离子碳氢表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)是通过其带正电荷的铵基团和沉积物负电荷表面之间的静电相互作用吸附在沉积物表面,再通过疏水作用吸附 PFOS,从而增加 PFOS 的吸附^{[50]328}。

由以上研究和分析可知,碳氢表面活性剂会通过影响 PFAS 的固相吸附、空气-水界面吸附以及 PFAS 溶解度来影响 PFAS 的迁移行为。阴离子表面活性剂可以增加 PFAS 的吸附来抑制其迁移,也可以与 PFAS 竞争有限吸附位点从而促进其迁移,抑制或促进 PFAS 迁移主要取决于阴离子 PFAS 与阴离子表面活性剂之间的土壤吸附亲和力和表面活性强弱关系;除此之外,阴离子表面活性剂还能通过增加 PFAS 溶解度影响其迁移,影响程度与表面活性剂浓度有关。阳离子表面活性剂能吸附在沉积物表面,再通过疏水作用吸附 PFAS,抑制其迁移。

4.1.2 影响碳氢表面活性剂与 PFAS 相互作用的因素

表面活性剂类型作为影响其与 PFAS 相互作用最关键的因素,已在 4.1.1 节中详细论述。除此之外,表面活性剂浓度、PFAS 浓度及链长、介质性质、离子类型及强度的影响也不可忽视。

一般来说,碳氢表面活性剂与 PFAS 浓度比值越高,PFAS 迁移行为变化越显著^{[48]10483,[50]327}。某些碳氢表面活性剂对 PFAS 吸附的影响与 PFAS 链长或土壤性质有关。SDS 存在时,短链 PFAS 在土壤上的吸附增加,增加幅度随着 PFAS 链长增加而减少;长链 PFAS 的吸附不受 SDS 影响,但 PFOS、PFNA、PFDA 例外,SDS 的存在导致它们在同一土壤上的吸附减少^{[38]4169}。两性表面活性剂二甲基十二胺氧化物(AO)的加入导致 PFPeA 和 PFHxA 在两种带不同电荷土壤上的吸附增加,但 AO 对 PFDA 吸附的影响因土壤性质而异^{[38]4169}。SDBS 对 PFOA 在铝氧化物和铁氧化物总量以及淤泥和黏土含量更高的土壤中迁移的影响更弱^{[49]24676}。这可能是由于该土壤所带正电荷更多,能为阴离子 PFOA 和 SDBS 的吸附提供足够位点,从而减少它们之间的竞争;同时,由于尺寸排斥效应,一些 SDBS 半胶束可能无法进入该土壤的孔隙,

导致其与 PFOA 之间的竞争较弱。

溶液离子强度增大,碳氢表面活性剂与 PFAS 相互作用增强;二价阳离子的影响比一价阳离子更明显。在含有 30 mmol/L Ca^{2+} 的溶液中,SDBS 对 PFOA 在饱和土壤中迁移的影响比在含有相同离子强度 Na^+ 的溶液中强^{[49]24677}。对于同一种离子类型(1.5、30 mmol/L NaCl),在较高的离子强度下,SDBS 对 PFOA 迁移的促进作用更强烈^{[51]5}。离子强度增大,SDBS 和 PFOA 表面活性差异变大,因此 SDBS 与 PFOA 对介质吸附位点的竞争作用增强。值得注意的是,在 1.5 mmol/L NaCl 背景溶液中,SDBS 对 PFOA 迁移的影响程度只与 SDBS 和 PFOA 浓度比值有关,而与 SDBS 和 PFOA 的浓度绝对值没有显著相关性;然而,在 30 mmol/L NaCl 背景溶液中,在同一 SDBS 和 PFOA 浓度比值下,SDBS 和 PFOA 浓度绝对值更高的实验中 SDBS 对 PFOA 迁移的促进作用更加明显。

4.2 PFAS 在多 PFAS 混合体系中的吸附和迁移行为

PFAS 广泛应用于表面活性剂、消防泡沫等的生产,这些商业产品配方中常包含多种 PFAS,PFAS 污染土壤和地下水中也能同时检出多种 PFAS^[52-55]。

共存 PFAS(co-PFAS)会对某一 PFAS 的迁移行为产生影响主要归因于各组分之间的竞争吸附。混相驱替实验表明,10 mg/L PFOS 在与 PFOA、PFBA 和全氟十三酸(PFTrDA)(总质量浓度为 0.3 mg/L)共存条件下,其固相吸附并没有受到影响^{[56]4}。PFOS 在混合体系中的 K_{ia} 较单体系降低了约 60%,这说明 co-PFAS 与 PFOS 在空气-水界面处的竞争促进了 PFOS 的迁移。现有研究表明,长链 PFAS 能够提前占据土壤表面的活性吸附位点,从而抑制短链 PFAS 的吸附^[57]。表面活性更高的 PFAS 组分在空气-水界面处的优先吸附可能限制混合物中表面活性较低组分的界面吸附^[58-59]。co-PFAS 对某一 PFAS 的迁移行为影响程度与混合溶液中组分的相对摩尔分数和组分表面活性差异密切相关^{[56]5}。

5 总结与展望

PFAS 广泛存在于环境中,具有很强的流动性,在地下环境中的迁移主要受固相吸附和空气-水界面吸附的影响。在一些污染场地的土壤或地下水中,PFAS 与其他无机或有机污染物共存。通过研

究 PFAS 与其他污染物共存时的迁移行为,可以深入了解 PFAS 在真实地下环境中的行为和归趋,为其污染控制提供有力支持。

近年来,一些关于共存污染物对 PFAS 迁移行为影响的研究正在开展,本研究总结了常见共存污染物对 PFAS 在地下环境中迁移行为的影响。重金属能与 PFAS 竞争介质表面的吸附位点导致 PFAS 吸附减少,或者由于二价阳离子桥接效应为 PFAS 提供更多吸附位点。NAPL 影响 PFAS 迁移的关键途径是 NAPL-水界面吸附和 NAPL-水分配。与 PFAS 性质相似的碳氢表面活性剂或共存 PFAS 主要通过竞争有限吸附位点从而促进 PFAS 迁移,也可以通过增加吸附或者增加溶解度影响迁移。然而,由于分析测试方法等的限制,目前研究所涉及的影响机制仍不够明确,并且还有许多潜在共存污染物对 PFAS 迁移行为影响未被研究。此外,现有研究大多限于室内吸附实验和一维柱实验,对于场地尺度研究及物理模型的建立与完善,仍需进一步努力。

参考文献:

- [1] WANG Z Y,DEWITT J C,HIGGINS C P, et al.A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)[J]. Environmental Science & Technology,2017,51(5):2508-2518.
- [2] BUCK R C,FRANKLIN J,BERGER U, et al.Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment;terminology,classification,and origins[J].Integrated Environmental Assessment and Management,2011,7(4):513-541.
- [3] YAO Y M,CHANG S,ZHAO Y Y, et al.Per- and poly-fluoroalkyl substances (PFASs) in the urban,industrial,and background atmosphere of Northeastern China coast around the Bohai Sea; occurrence,partitioning,and seasonal variation[J]. Atmospheric Environment,2017,167:150-158.
- [4] SHENG N,PAN Y T,GUO Y, et al.Hepatotoxic effects of hexafluoropropylene oxide trimer acid (HFPO-TA), a novel perfluorooctanoic acid (PFOA) alternative, on mice[J]. Environmental Science & Technology,2018,52(14):8005-8015.
- [5] 张美,楼巧婷,邵倩文,等.全氟化合物污染现状及风险评估的研究进展[J].生态毒理学报,2019,14(3):30-53.
- [6] CRAWFORD N M,FENTON S E,STRYNAR M, et al.Effects of perfluorinated chemicals on thyroid function,markers of ovarian reserve,and natural fertility[J]. Reproductive Toxicology,2017,69:53-59.
- [7] ZHANG S Y,KANG Q Y,PENG H, et al.Relationship between perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate blood concentrations in the general population and routine drinking water exposure[J]. Environment International,2019,126:54-60.
- [8] LIU L Q,QU Y X,HUANG J, et al.Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Chinese drinking water; risk assess-

- ment and geographical distribution[J].Environmental Sciences Europe,2021,33:6.
- [9] USEPA.Drinking water health advisories for PFAS fact sheet for communities[R].Washington,D.C.;USEPA,2022.
- [10] PETRE M A,GENEREUX 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.
- [11] CHEN S,JIAO X C,GAI N,et al.Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in Eastern China[J].Environmental Pollution,2016,211:124-131.
- [12] BRUSSEAU M L,ANDERSON R H,GUO B.PFAS concentrations in soils: background levels versus contaminated sites [J].Science of the Total Environment,2020,740:140017.
- [13] JOHNSON G R,BRUSSEAU M L,CARROLL K C,et al. Global distributions, source-type dependencies, and concentration ranges of per- and polyfluoroalkyl substances in groundwater[J]. Science of the Total Environment, 2022, 841: 156602.
- [14] MAHINROOSTA R,SENEVIRATHNA L.A review of the emerging treatment technologies for PFAS contaminated soils [J]. Journal of Environmental Management, 2020, 255: 109896.
- [15] WANG F,LIU C S,SHIH K.Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite[J].Chemosphere,2012,89(8):1009-1014.
- [16] 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.
- [17] HELLSING M S,JOSEFSSON S,HUGHES A V,et al.Sorption of perfluoroalkyl substances to two types of minerals[J].Chemosphere,2016,159:385-391.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] LYU X Y,LIU X,SUN Y Y,et al.Transport and retention of perfluorooctanoic acid (PFOA) in natural soils: importance of soil organic matter and mineral contents, and solution ionic strength[J].Journal of Contaminant Hydrology, 2019, 225: 103477.
- [21] 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.
- [22] USEPA.PFOS chromium electroplater study[R].Washington,D.C.;USEPA,2009.
- [23] ZHANG K L,CAO Z G,HUANG J,et al.Mechanochemical destruction of Chinese PFOS alternative F-53B[J].Chemical Engineering Journal,2016,286:387-393.
- [24] LI B X,BAO Y X,XU Y N,et al.Vertical distribution of microbial communities in soils contaminated by chromium and perfluoroalkyl substances[J].Science of the Total Environment,2017,599/600:156-164.
- [25] ZHENG H,HU G C,XU Z C,et al.Characterization and distribution of heavy metals, polybrominated diphenyl ethers and perfluoroalkyl substances in surface sediment from the Dayan River, South China[J].Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology,2015,94(4):503-510.
- [26] HUANG D D,KHAN N A,WANG G C,et al.The co-transport of PFAS and Cr(VI) in porous media[J].Chemosphere, 2022,286.
- [27] WEI C L,SONG X,WANG Q,et al.Influence of coexisting Cr(VI) and sulfate anions and Cu(II) on the sorption of F-53B to soils[J].Chemosphere,2019,216.
- [28] RUAN J Q,TANG T H,ZHANG M,et al.Interaction mechanism between chlorinated polyfluoroalkyl ether potassium sulfonate (F-53B) and chromium on different types of soil surfaces[J].Environmental Pollution,2022,311.
- [29] BRUSSEAU M L,KHAN N,WANG Y K,et al.Nonideal transport and extended elution tailing of PFOS in soil[J].Environmental Science & Technology, 2019, 53 (18): 10654-10664.
- [30] MUKHOPADHYAY R,SARKAR B,PALANSOORIYA K N,et al.Natural and engineered clays and clay minerals for the removal of poly- and perfluoroalkyl substances from water: state-of-the-art and future perspectives [J]. Advances in Colloid and Interface Science,2021,297:102537.
- [31] ALVES A V,TSIANOU M,ALEXANDRIDIS P.Fluorinated surfactant adsorption on mineral surfaces: implications for PFAS fate and transport in the environment [J].Surfaces, 2020,3(4):516-566.
- [32] BRADL H B.Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents[J].Journal of Colloid and Interface Science, 2004,277(1):1-18.
- [33] ZHANG J,CHEN L P,YIN H L,et al.Mechanism study of humic acid functional groups for Cr(VI) retention: two-dimensional FTIR and ¹³C CP/MAS NMR correlation spectroscopic analysis[J].Environmental Pollution,2017,225:86-92.
- [34] WANG Y K,KHAN N,HUANG D D,et al.Transport of PFOS in aquifer sediment: transport behavior and a distributed-sorption model[J].Science of the Total Environment, 2021, 779:146444.
- [35] LU X Y,DENG S B,WANG B,et al.Adsorption behavior and mechanism of perfluorooctane sulfonate on nanosized inorganic oxides[J].Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 474:199-205.
- [36] MOODY C A,FIELD J A.Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity[J].Environmental Science & Technology, 1999, 33 (16): 2800-2806.
- [37] MCGUIRE M E,SCHAEFER C,RICHARDS T,et al.Evidence of remediation-induced alteration of subsurface poly- and perfluoroalkyl substance distribution at a former fire-fighter training area[J].Environmental Science & Technology,2014,48(12):6644-6652.

- [38] 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).
- [39] 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.
- [40] 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] 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).
- [42] DING X Y, SONG X, XU M M, et al. Co-occurrence and correlations of PFASs and chlorinated volatile organic compounds (cVOCs) in subsurface in a fluorochemical industrial park: Laboratory and field investigations[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 814: 152814.
- [43] 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.
- [44] MOODY C A, FIELD J A. Perfluorinated surfactants and the environmental implications of their use in fire-fighting foams[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(18): 3864-3870.
- [45] SCHULTZ M M, BAROFSKY D F, FIELD J A. Quantitative determination of fluorotelomer sulfonates in groundwater by LC MS/MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(6): 1828-1835.
- [46] PLACEI B J, FIELD J A. Identification of novel fluorochemicals in aqueous film-forming foams used by the US military[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13): 7120-7127.
- [47] GARCIA R A, CHIAIA HERNANDEZ A C, LARA MARTIN P A, et al. Suspect screening of hydrocarbon surfactants in afffs and afff-contaminated groundwater by high-resolution mass spectrometry[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 8068-8077.
- [48] JI Y F, YAN N, BRUSSEAU M L, et al. Impact of a hydrocarbon surfactant on the retention and transport of perfluorooctanoic acid in saturated and unsaturated porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(15).
- [49] ZHANG Q, WU X L, LYU X Y, et al. Effects of anionic hydrocarbon surfactant on the transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) in natural soils[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(17).
- [50] 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).
- [51] LYU X Y, LI Z Y, WANG D J, et al. Transport of perfluorooctanoic acid in unsaturated porous media mediated by SDBS[J]. *Journal of Hydrology*, 2022, 607.
- [52] 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.
- [53] BACKE W J, DAY T C, FIELD J A. Zwitterionic, cationic, and anionic fluorinated chemicals in aqueous film forming foam formulations and groundwater from U.S. military bases by nonaqueous large-volume injection HPLC-MS/MS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(10): 5226-5234.
- [54] BARZEN HANSON K A, ROBERTS S C, CHOYKE S, et al. Discovery of 40 classes of per- and polyfluoroalkyl substances in historical aqueous film-forming foams (AFFFs) and AFFF-impacted groundwater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(4): 2047-2057.
- [55] HØISÆTER Å, PFAFF A, BREEDVELD G D. Leaching and transport of PFAS from aqueous film-forming foam (AFFF) in the unsaturated soil at a firefighting training facility under cold climatic conditions[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2019, 222: 112-122.
- [56] 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.
- [57] LIU G H, STEWART B A, YUAN K, et al. Comprehensive adsorption behavior and mechanism of PFOA and PFCs in various subsurface systems in China[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 794: 148463.
- [58] 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.
- [59] SILVA J A K, MARTIN W A, MCCRAY J E. Air-water interfacial adsorption coefficients for PFAS when present as a multi-component mixture[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2021, 236: 103731.

编辑:徐婷婷 (收稿日期:2022-12-17)