



水中典型全氟化合物的吸附行为

周琴^①, 栾莹^{①②}, 潘纲^{①*}

① 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085;

② 中国科学院南京地理与湖泊研究所, 南京 210008

* 联系人, E-mail: gpan@rcees.ac.cn

2011-12-01 收稿, 2012-03-19 接受

国家自然科学基金(41103076)、中国科学院优秀博士学位论文、院长奖获得者科研启动专项资金(312B11YBLWYZJ2011001)、中国科学院青年创新促进会和环境模拟与污染控制国家重点联合实验室(环境水质学实验室)人才启动课题(10Y10ESPCR)资助

摘要 以全氟辛烷磺酸/羧酸盐(PFOS/PFOA)为代表的全氟化合物(PFCs)以不同的污染水平广泛分布于全球范围的环境介质和生物体内, 已经严重危害到人类健康. 相对于大气环境的污染, 水相中 PFOS 和 PFOA 的污染受到更多的关注. 由于 PFOS/PFOA 较高的化学稳定性, 传统的微生物降解及光降解等技术都无法有效去除水相中的 PFOS/PFOA, 这也给其控制技术的研发带来了一定程度的困难. 因此, 如何有效控制和去除 PFCs 的污染已经成为亟待解决的热点问题. 吸附技术由于其低成本、高效率、易操作和可再生循环利用等特点, 已经被证明是去除水相中 PFOS/PFOA 的有效方法. 因此, 本文结合本研究组前期的研究成果及其他研究组已有的报道, 较全面地综述了近年来国内外针对 PFOS/PFOA 在不同吸附材料上的吸附行为的研究进展, 包括自然沉积物和土壤对 PFOS/PFOA 的吸附-解吸行为及其影响因素, 以及商业、人工制备吸附剂对 PFOS/PFOA 的吸附性能和机理, 并对该领域的发展前景进行了展望.

关键词

全氟辛酸
全氟辛烷磺酸
吸附剂
吸附机理

全氟化合物(perfluorochemicals, PFCs)具有极高的化学、生物及热稳定性, 被广泛用于与人类生产生活关系密切的工业用品和消费用品^[1,2]. 近年来, 以全氟辛烷磺酸盐(PFOS)和全氟辛烷羧酸盐(PFOA)为代表的 PFCs 在全球范围内的环境和人体血液中频繁检出, 引起了相关人员的高度关注^[3~5]. 研究报道, PFOS/PFOA 在人体血清内的半衰期分别长达 5.4 年和 3.8 年之久^[6], 它们可能引起生物各个层次的毒性效应, 对人类健康产生很大的威胁^[7,8].

由于 PFCs 能在水体中大量长期存在(水中的溶解度 PFOS 为 570 mg/L, PFOA 为 3.4 g/L^[9]), 造成海水、地下水和饮用水水源污染, 其中 PFOS/PFOA 污染最为严重^[10,11]. 据报道, Steinbecker River 和 River Alz 中 PFOA 的浓度分别高达 33.9 和 56 $\mu\text{g/L}$ ^[11]; 而受泡沫灭火剂污染的多伦多 Etobicoke 河中 PFOS 高

达 2.2 mg/L, 为目前报道的 PFOS 含量最高的水体^[12]. 地表水的污染将进一步增加人体暴露的危险, 因而, 如何控制和去除水体中 PFCs 的污染已经成为环境保护领域研究的热点, 同时也是关乎人类自身安全的问题之一.

目前, 针对该类污染物质的治理措施主要是物理分离法和化学降解法. 超声降解^[13,14]、微生物降解^[9,15]和光化学分解^[16]等已获得初步的研究进展, 但这些技术均不同程度地存在能耗高、操作条件复杂、二次污染等弊端, 且需要极端或苛刻条件的配合, 不利于规模化地去除 PFCs. 而吸附技术由于操作简单、低成本、高效率, 是去除水中全氟化合物的有效方法. 一方面, 可再生利用的吸附剂可使高成本的 PFOS/PFOA 等物质的回收和重复使用成为可能. 另一方面, 它们在沉积物或土壤等自然环境介质中的

英文引用格式: Zhou Q, Luan X, Pan G. Sorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from water (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2012, 57: 1526–1532, doi: 10.1360/972011-2464

吸附-解吸作用为研究者了解其在环境中的迁移转化途径提供了有价值的参考. 本文主要针对水相中 PFOS/PFOA 的吸附-解吸行为进行综述, 总结 PFOS/PFOA 吸附-解吸作用的影响因素及各类吸附剂的作用机理, 分析目前研究中存在的问题, 并展望今后的研究方向和发展趋势, 为研制针对 PFOS/PFOA 的特效吸附剂提供依据.

1 无机非金属类吸附剂

1.1 碳材料

活性炭(AC)具有发达的孔隙结构、良好的吸附性能, 其机械强度高, 易反复再生. 目前, 已有多个研究组对活性炭处理水体中的 PFCs 进行了探索研究. Ochoa-Herrera 等人^[17]研究了颗粒活性炭(GAC)对水中 PFOS、PFOA 和全氟丁基磺酸盐(PFBS)的吸附去除效果. 结果表明, 颗粒活性炭对 PFOS 的吸附能力要高于 PFOA 和 PFBS. Tanaka 等人^[18]发现粉末活性炭(PAC)对实际水体中的 PFOS/PFOA 的吸附去除率要明显低于超纯水中的 PFOS/PFOA. 这是因为实际水体中含有大量的其他污染物和竞争吸附质.

Chen 等人^[19]报道了溶液 pH 和 Ca^{2+} 浓度对油中提取的黑炭(BC)吸附 PFOS 的影响. 研究发现, 当固定溶液的 pH 和 Ca^{2+} 浓度时, PFOS 的疏水性在吸附过程中起主导作用, BC 对 PFOS 的吸附优于其他有机碳, 而 BC 的吸附能力却没有普通碳高; 但在 pH 降低, Ca^{2+} 浓度增大时, BC 对 PFOS 的吸附能力明显增强, 这可能是由于 BC 对低浓度 PFOS 的静电引力作用. 该现象对利用静电作用吸附去除存在二价阳离子的实际水体中 PFOS 的应用具有一定的指导意义.

Yu 等人^[20]比较了 PAC 和 GAC 对 PFOS 和 PFOA 的吸附行为. 具有更大的外比表面的 PAC 比 GAC 对 PFOS 和 PFOA 的饱和吸附量更高; 由于 PAC 具有更细微的粒径, 其比 GAC 更快的达到吸附平衡, 这表明吸附剂的粒径大小是影响吸附动力学过程的重要因素. 研究证实了活性炭对 PFOS 和 PFOA 的吸附主要是通过静电作用实现, 但不排除在该过程中存在疏水作用. 另外, 高浓度的 PFOS 和 PFOA 可能以半胶束的形式吸附在活性炭上. 该研究进一步证明了静电引力作用对活性炭吸附去除 PFOS 和 PFOA 的重要性.

Qu 等人^[21]系统地研究了 PAC 对 PFOA 的吸附

动力学和热力学行为. 结果表明, 1 h 即可达到吸附平衡, 且随着 PAC 用量的增加, 对 PFOA 的去除效果增强. 相比于 Freundlich, Temkin 和 Redlich-Peterson (R-P) 3 种吸附等温线模型, Langmuir 模型能更好地拟合该实验数据. 从热力学角度讲, 焓变、熵变值分别是 198.5 kJ/mol 和 0.709 kJ/(mol K), 吉布斯自由能为负值, 说明该吸附过程是自发和可行的吸热过程. 从动力学角度分析, 吸附更符合假二级动力学模型, 粒径大小及粒子内扩散速度是影响吸附动力学过程的因素.

Senevirathna 等人^[22]对低浓度 PFOS(100~1000 ng/L)在离子交换聚合物、非离子交换聚合物及颗粒活性炭(Filtersorb400)上的吸附动力学和吸附等温线进行了比较研究. 结果表明, 颗粒活性炭在 4 h 内即可达到吸附平衡, 而聚合物 AmbXAD4 需 10 h, DowV493 和 DowL493 则至少需要 80 h 才可达到吸附平衡. 然而, GAC 对低浓度 PFOS 的吸附量要远低于聚合物吸附剂. 某德国饮用水处理厂将 GAC 应用于去除水中低浓度 PFOS 的失败案例^[23]也证明了这一点. 因此, 如何快速高效地去除水体中低浓度 PFOS 也成为了亟待解决的问题之一.

他们的另一项研究证实^[24], GAC 表现出比其他 3 种非离子交换聚合物吸附剂(Dow V493, Dow L493, Amb XAD)较慢的脱附速率, 这意味着 GAC 表面与 PFOS 之间的静电引力可能比聚合物与 PFOS 之间的作用力强. 此外, 孔隙扩散的作用也不容忽视. 由于 GAC 的微孔数量相对较高, PFOS 倾向于扩散到 GAC 较深的孔道中, 因此, 将 PFOS 解吸到有机溶剂中需要时间. 对于非离子交换聚合物吸附剂, PFOS 则主要吸附在它的外表面, 表现为最低孔隙扩散. 总之, 非离子交换聚合物的再生能力比 GAC 更好更灵活, PFOS 可以更容易回收、重复利用.

Hansen 等人^[25]测定了活性炭对地下水中 PFOS 和 PFOA 的吸附等温线. PAC 对 PFOS 和 PFOA 吸附的 Freundlich 常数($\log K_{\text{IF}}$)分别为 4.0 和 3.8 (ng/g) (ng/L)⁻ⁿ, 而 GAC 对两者的 Freundlich 常数分别是 2.7 和 2.3 (ng/g)(ng/L)⁻ⁿ. 结果表明, 全氟化合物的链长影响 PAC 和 GAC 的吸附常数 K_{IF} , 即随着碳链的增长 K_{IF} 增大, 且 PFOS 比 PFOA 影响更大. 短时间(10 min)吸附实验表明, GAC 能够去除 20%~40% 的 PFCs, PAC 能去除 60%~90% 的 PFCs. 该结果也与上述 GAC 去除低浓度 PFOS 的结果^[22]相吻合.

1.2 矿物材料

利用价廉质优的矿物作为吸附剂的研究由来已久,其中沸石是一种广泛使用于该领域的重要的铝硅酸盐类矿物. Ochoa-Herrera 等人^[17]研究并比较了三种具有不同 Si/Al 比,即 13X 沸石(Si/Al=2.8), NaY (Si/Al=5.5)和 NaY80 (Si/Al=80)的八面沸石对于 PFOS 的吸附性能. 结果表明,相比较于 13X 型和 NaY 型沸石, Si/Al 比较高的 NaY80 型沸石对 PFOS 具有强烈的吸附作用. NaY80 型沸石对 PFOS 的吸附常数 K 值为 31.8, 然而 13X 型和 NaY 型沸石的 K 值仅为 0.73 和 0.01. 这说明,沸石的硅铝含量影响 PFOS 的吸附过程. 不同 Si 含量的沸石对于十二烷基苯磺酸钠的吸附实验也观察到类似的趋势. 相比较于低硅含量 NaY 型沸石,高硅 NaY 型沸石对十二烷基苯磺酸钠的吸附显著增强. 由于沸石的疏水性主要是由二氧化硅含量决定的,疏水性最强的沸石对 PFOS 的吸附能力最高,这也说明,疏水作用对 PFOS 吸附过程发挥着重要作用.

虽然目前普遍认为 PFOS/PFOA 的吸附机制主要为静电引力作用和疏水性的分配作用,但理论上,疏水性的分配作用机制与 PFOS/PFOA 的疏水疏油特性相矛盾. 因此, Zhou 等人^[26]制备了十六烷基三甲基溴化铵(HDTMAB)改性的有机蒙脱石(organo-Mts)作为吸附剂,针对性地改变该吸附剂的有机碳含量,并研究了其从水相中吸附去除 PFOS 的效果. 等温吸附实验结果表明,对 PFOS 的饱和吸附量随负载在蒙脱石上的 HDTMAB 量的增加而增加,说明疏水作用在吸附过程中有重要的影响. 具有不同 C-F 链长及官能团的其他 PFCs 的吸附进一步表明疏水作用是 PFCs 在 organo-Mts 上吸附的主要作用力. 对吸附 PFOS 后 organo-Mts 的 X 射线衍射(XRD)结果表明,吸附 PFOS 后的有机蒙脱石层间距显著下降,这表明 HDTMAB 分子在有机蒙脱石的夹层发生了重排. 即 PFOS 首先通过疏水作用扩散到有机蒙脱石层间,然后在两个表面活性剂分子之间的静电作用下发生重排,从而导致有机蒙脱石层间分子(离子)排列的改变.

Tang 等人^[27]研究了不同溶液组分下 PFOS 在针铁矿和 SiO_2 上的吸附行为. 结果表明,PFOS 在 SiO_2 上的吸附几乎不受溶液 pH 和 Ca^{2+} 离子强度的影响,这是因为该吸附过程中静电引力作用为非主要作用力. 相比之下,当 H^+ 和 Ca^{2+} 增加时,PFOS 在针铁矿上的吸附量显著增加,这是由于带负电的 PFOS 分子

与带正电的针铁矿表面之间的静电吸引增强的缘故. 另外,在较高离子强度下,由于双电层的压缩, pH 对 PFOS 吸附的影响并不显著,这可以归因于 PFOS 与针铁矿表面的静电引力和 PFOS 分子间的斥力之间的竞争作用.

Johnson 等人^[28]研究了高岭石、渥太华砂、合成的针铁矿、密歇根湖沉积物及弗吉尼亚州 Mappsville 采集的覆盖铁的沙土对 PFOS 的吸附特性. 实验结果表明,上述各材料对 PFOS 的吸附能力如下: 针铁矿 < 高岭石 < 高铁沙 < 渥太华砂. 这证明有机碳在吸附过程中发挥了重要作用,而静电引力可能是在有机碳不存在条件下才发挥作用.

2 高分子聚合物吸附剂

2.1 离子交换聚合物

碳氟键长比其他的碳卤键、碳氮键和碳氧键都短. 键长短、电负性高的氟使得碳氟键有极性/偶极矩,电子云主要集中在氟附近,使得碳相对缺电子. 因而离子交换聚合物对带负电荷的 PFOS 分子表现出较好的吸附性^[29]. Senevirathna 等人^[22]研究发现离子交换聚合物(DowMarathonA 和 AmbIRA400)在 $1\text{ }\mu\text{g/L}$ 的 PFOS 平衡溶液中的吸附能力要大于非离子交换聚合物(DowV493, DowL493 和 AmbXAD4)和 GAC,并认为 AmbIRA400 是去除 PFOS 平衡浓度大于 $1\text{ }\mu\text{g/L}$ 的最好的过滤材料. 然而在 PFOS 平衡浓度相对较低时(100 ng/L),非离子交换聚合物较之其他吸附剂有更高的吸附容量.

Carter 等人^[30]也报道了离子交换树脂(Amberlite®IRA-458)和 GAC(Filtrisorb®400)对 PFOS 和 PFBS 的去除效果. 动力学研究表明,树脂吸附平衡时间(10 h)要远小于传统的 GAC(50 h). 吸附等温线表明,疏水作用是 GAC 吸附 PFCs 的主要作用力;而离子交换树脂对 PFOS 和 PFBS 的吸附则包含了疏水作用和离子交换作用. 脱附实验表明,PFOS 和 PFBS 在树脂上的吸附是滞后和不可逆的,传统方法不能使之再生.

Yu 等人^[20]通过离子交换树脂 AI400 和活性炭对 PFOS 和 PFOA 的吸附实验发现 AI400 达到吸附-脱附平衡的时间(>168 h)要远大于 PAC(~4 h),这是由于吸附剂粒径对吸附速率的影响. 通常人们认为离子交换树脂的吸附机理应以离子交换为主,但如果离

子交换是主要机理,并且所有交换位点对吸附质均可用,则 AI400 对 PFOA 和 PFOS 的吸附能力相当.然而他们的研究发现, AI400 对 PFOA 的饱和吸附量约是 PFOS 的 5 倍,因此他们推测吸附过程可能还涉及其他因素,比如临界胶束浓度和分子大小的不同. PFOS 比 PFOA 粒径大,更难扩散,临界胶束浓度低,易形成胶束和半胶束从而阻止其他吸附质离子内扩散,导致在离子交换树脂上的吸附量更低.研究还发现, GAC 对 PFOS 的吸附能力优于 PFOA,表明疏水作用是其主要作用机理.

2.2 非离子交换聚合物

非离子交换聚合物吸附的特点之一是吸附质与吸附剂之间的结合力通常比活性炭的小,因此可以通过一些简单无损方式提供潜在的吸附质再生^[31,32]. Senevirathna 等人^[22]发现与离子交换聚合物和 GAC 比较,非离子交换聚合物的吸附量与平衡浓度线性相关.当平衡 PFOS 浓度为 100 ng/L 时,非离子交换聚合物表现出比离子交换聚合物和 GAC 更高的吸附量.而非离子交换聚合物 AmbXAD4 和 DowV493 在 PFOS 平衡浓度为 1 $\mu\text{g/L}$ 时的吸附量大约是离子交换聚合物吸附量的 80%.

马睿等人^[33]研究了去除水中 PFOS 的纳米吸附剂的制备方法,并对其性能进行表征.研究结果表明,单体(4-乙烯基吡啶)含量对吸附剂去除 PFOS 的效果影响显著;而聚合状态、聚合液含水率、有机溶剂和交联剂的种类仅对吸附剂形态和比表面积有一定影响,但对吸附剂去除 PFOS 的效果影响不大.红外光谱揭示了单体和交联剂的有效聚合, Zeta 电位的测定则证实了单体和 PFOS 是由于静电作用而结合.

2.3 其他类型聚合物

Yu 等人^[34]报道了一种利用 PFOS 模板合成的新型壳聚糖分子印迹聚合物(MIP).在 MIP 吸附剂的制备过程中,模板数量和交联剂(环氧氯丙烷, ECH)显著地影响着印迹效果.实验结果表明, MIP 对 PFOS 有很好的吸附选择性,其对 PFOS 的最大吸附量可达到 560 $\mu\text{mol/g}$,而非印记聚合物(NIP)的仅为 258 $\mu\text{mol/g}$.其他具有不同结构的阴离子污染物对 PFOS 的吸附亦有微小的影响.研究发现,在吸附过程中,静电引力作用对目标物的识别有重要的影响.加之, MIP 能够至少被循环利用五次,并且吸附能力不会下降.因

此, MIP 吸附剂在选择性去除水或废水中的 PFOS 方面具有很大应用潜力.

Zhang 等人^[35]研究发现交联壳聚糖珠作为一种高效生物吸附剂,具有比传统吸附剂更为高效的吸附能力. PFOS 的平衡浓度为 0.33 mmol/L 时,交联壳聚糖珠对 PFOS 的吸附量可高达 5.5 mg/L.吸附机理表明,除了静电引力和疏水作用对 PFOS 吸附的重要影响外,高浓度的 PFOS 在其孔结构中形成的胶束和半胶束,也对吸附能力的提高起重要作用.

3 天然沉积物与活性污泥

Higgins 等人^[36]研究了不同链长全氟化合物在自然沉积物上的吸附.结果表明,沉积物和溶液的理化性质均对该类化合物的吸附产生影响.相比较于沉积物中的铁氧化物,其有机碳含量是影响吸附行为的主要因素,这证明了疏水作用的重要性.另外,钙离子浓度的增加及 pH 的减小均使得吸附作用增强,表明吸附过程中包含了静电引力作用.研究还发现,全氟化合物自身的链长及官能团也是影响吸附作用的因素之一.

贾成霞等人^[37]研究了沉积物的理化性质(总有机碳含量、阳离子交换容量、粒度、比表面积)及溶液 pH 和离子强度对 PFOS 吸附解吸行为的影响.对沉积物的理化参数和水-沉积物分配系数 K_d 进行的修正分析表明,有机碳含量和 K_d 具有显著正相关性,而 K_d 值与比表面积、沉积物颗粒性、阳离子交换容量(CEC)没有明显的相关性,其结果与 Higgins 和 Luthy^[36]的报道是一致的.另外,研究者还发现,在中性环境中沉积物有机质含量与 PFOS 吸附量呈正相关性, PFOS 在沉积物有机质中的分配作用是影响其吸附行为的重要机制.溶液离子强度也对吸附作用产生一定的影响,即随着离子强度的增强, PFOS 在沉积物中的吸附量明显增大,解吸滞后现象更加明显. pH 对 PFOS 吸附解吸行为的影响在酸性和碱性条件下(pH 4~8.5)呈现出不同的特点:在酸性条件下随 pH 增加, PFOS 在沉积物中的吸附量减少;在 pH 接近中性时达到最小值;在碱性条件下随 pH 增加,吸附量增加.

Pan 等人^[38]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 CTAB 明显增强了

PFOS 在沉积物上的吸附, 而 SDBS 对于 PFOS 吸附的影响具有浓度依赖性. 这种现象是由两个截然不同的原因造成的. 一是沉积物对于 CTAB 本身的吸附增强了 PFOS 的吸附; 另一是沉积物对 SDBS 的吸附能力低, SDBS 的加入增加了 PFOS 的溶解度, 因此削弱了 PFOS 在沉积物上的吸附. SDBS 浓度越高, 沉积物对于 PFOS 的吸附量越少. 这些结果意味着, 阳离子和阴离子表面活性剂对 PFOS 的环境分布及迁移具有相反的影响.

You 等人^[39]研究了溶液的盐度、pH 和沉积物特性对于 PFOS 吸附解吸作用的影响. 结果表明, 在 pH=7 时, 随着 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. 该研究指出, 不可逆热力学指数随着 CaCl_2 浓度的增加而增加. 其最大值出现在 CaCl_2 浓度为 0.5 mol/L 的吸附体系中. 实验结果表明, 随着盐浓度的增加 PFOS 能够从水中大量去除, 并且不可逆地吸附到沉积物上. 该现象体现了盐析和钙架桥作用, 但总有机碳含量仍然是沉积物吸附 PFOS 过程中的主导作用.

Zhou 等人^[40]研究了污水处理厂不同活性污泥对 PFOS 和 PFOA 的吸附行为, 并阐述其吸附机理. 动力学研究表明, 吸附在 11 h 内达到平衡. pH 和 Zeta 电位的实验结果表明, 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. 综合等温吸附的结果及其他不同碳氟键长不同官能团的 PFCs 的吸附实验, 发现疏水作用对吸附行为有很大的影响. 此外, 该研究证实了 PFOS 比 PFOA 更易于吸附在活性污泥中.

4 其他吸附剂

若吸附剂本身吸附效果不佳, 可以针对性地对其表面进行改性以提高其吸附能力. 比如, 研究者常通过引入多种基团(硫酸基、磷酸基、羧基、氨基等)对原菌丝体进行表面改性^[41,42]. 其中, 氨基易质子化能有效地通过静电引力作用吸附去除水中的阴离子污染物, 因此是最有效且常用的改性基团. 马睿等人^[33]对氨化改性后的菌丝体吸附 PCP, 2,4-D 和 PFOS 进行了研究. 由 Langmuir 方程拟合结果可知, 改性吸附剂在 15℃ 时吸附 PCP, 2,4-D 和 PFOS 的最大吸附量分别为 342.9, 234.1 和 1725.6 mg/g, 而原菌丝体

的最大吸附量分别为 94.3, 79.7 和 414.8 mg/g, 分别增加了 2.6, 1.9 和 3.2 倍. 这是因为大分子的聚乙烯亚胺(PEI)嫁接到菌丝体表面后, 使得表面的氨基密度大大提高, 即有效吸附位点大大增加, 因此吸附量有所增加.

Deng 等人^[43]研究了絮凝剂聚氯化铝(PACl)去除模拟地表水中 PFOA 的絮凝效果. 实验发现, 水中 PFOA 浓度随着 PACl 的增加从 0.0212 降低到 0.0058 mg/L. 这是由于带负电的 PFOA 与带正电的 PACl 通过静电吸引而聚合在一起, 然后以沉淀物的形式被去除, 也就是说, 在絮凝过程中, 部分 PFOA 从水相转移至固相. 根据实验结果, 絮凝法可以去除水中大部分 PFOA, 但水中剩余 PFOA 的浓度依然很高, 甚至高达 0.11 mg/L. 该结果证明水处理厂中传统的絮凝法无法完全去除一些被高浓度 PFCs 所污染的地表水. 在这种情况下, 则需要在絮凝之前使用活性炭(PAC)进行预处理. 因此, 该研究组进一步评价了吸附和絮凝综合作用去除水中 PFOA 的效率. 结果表明, 添加的 PAC 通过静电引力作用和疏水作用有效地降低了水中 PFOA 的剩余浓度, 使其低于 0.001 mg/L. 因此, 采用 PAC 吸附和 PACl 絮凝的综合方法, 可以有效地去除地表水中高浓度 PFOA, 具有一定的现实意义.

综上所述, 诸多因素影响吸附材料对 PFOS/PFOA 的吸附行为和效率, 包括吸附材料自身的性质如粒径大小、组成成分、存在形态等. 溶液的理化性质如不同的 pH 值、离子种类及浓度等均对 PFOS/PFOA 的吸附效率产生一定的影响, 以致试验规模的超纯水体系和实际水体的效果相去甚远. 另外, PFOS/PFOA 不同的链长和不同的官能团, 甚至不同的浓度也决定了其不一样的吸附机制, 如疏水性的分配作用为主抑或静电引力作用为主. 该类研究为处理实际环境中不同水体中 PFOS/PFOA 的污染提供了理论基础.

5 结论与展望

在目前众多的处理全氟化合物的方法中, 吸附法以其特有的低能耗、易操作等特点脱颖而出, 成为一种较为适宜和有效的处理全氟化合物的方法, 具有很好的发展前景. 今后需要在以下几个方面开展相关研究:

(1) 借助现代先进的分析表征手段来深入研究

吸附去除机制,为人们进一步理解其界面化学过程提供理论基础。

(2) 进一步探索针对不同浓度(微/痕量)的 PFOS/PFOA 的高效吸附剂,根据不同的吸附机制指导有效

的脱附实验,以实现该类化合物的回收再利用。

(3) 吸附法治标不治本,因此需要发展吸附与其他控制技术联用的水处理工艺,以实现该类物质的有效矿化,以期大幅推动其实用化进程。

参考文献

- Kissa E. Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, and Applications. New York: Marcel Dekker, 1994
- Midasch O, Schettgen T, Angerer J. Pilot study on the perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate exposure of the German general population. *Int J Hyg Environ Health*, 2006, 209: 489–496
- Giesy J P, Kannan K. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 1339–1342
- Taniyasu S, Kannan K, Horii Y, et al. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 2634–2639
- Boulanger B, Vargo J D, Schnoor J L, et al. Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product. *Environ Sci Technol*, 2005, 39: 5524–5530
- Olsen G W, Burris J M, Ehresman D J, et al. Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environ Health Perspect*, 2007, 115: 1298–1305
- So M K, Yamashita N, Taniyasu S, et al. Health risks in infants associated with exposure to perfluorinated compounds in human breast milk from Zhoushan, China. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 2924–2929
- 周启星, 胡献刚. PFOS/PFOA 环境污染行为与毒性效应及机理研究进展. *环境科学*, 2007, 28: 2154–2162
- Fujii S, Polprasert C, Tanaka S, et al. New POPs in the water environment: Distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds-A review paper. *J Water Supply: Res Technol*, 2007, 56: 313–326
- Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, et al. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Mar Pollut Bull*, 2005, 51: 658–668
- Skutlarek D, Exner M, Farber H. Perfluorinated surfactants in surface and drinking water. *Environ Sci Pollut Res*, 2006, 13: 299–307
- Moody C A, Hebert G N, Strauss S H, et al. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *J Environ Monit*, 2003, 5: 341–345
- Cheng J, Vecitis C D, Park H, et al. Sonochemical Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Groundwater: Kinetic Effects of Matrix Inorganics. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 445–450
- Cheng J, Vecitis C D, Park H, et al. Sonochemical Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Landfill Groundwater: Environmental Matrix Effects. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 8057–8063
- Rayne S, Forest K. Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. *J Environ Sci Health Part A*, 2009, 44: 1145–1199
- Vecitis C D, Park H, Cheng J, et al. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Front Environ Sci Engin China*, 2009, 3: 129–151
- Ochoa-Herrera V, Sierra-Alvarez R. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere*, 2008, 72: 1588–1593
- Tanaka S, Fujii S, Kimura K, et al. Removal characteristics of PFOS and PFOA by granular and powder activated carbons in composite samples. *Organohalogen Compd*, 2007, 69: 2820–2823
- Chen H, Chen S, Quan X, et al. Sorption of polar and nonpolar organic contaminants by oil-contaminated soil. *Chemosphere*, 2008, 73: 1832–1837
- Yu Q, Zhang R Q, Deng S B, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Res*, 2009, 43: 1150–1158
- Qu Y, Zhang C J, Li F, et al. Equilibrium and kinetics study on the adsorption of perfluorooctanoic acid from aqueous solution onto powdered activated carbon. *J Hazard Mater*, 2009, 169: 146–152
- Senevirathna S, Tanaka S, Fujii S, et al. A comparative study of adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto granular activated carbon, ion-exchange polymers and non-ion-exchange polymers. *Chemosphere*, 2010, 80: 647–651
- Schaefer A. Perfluorinated surfactants contaminate German waters. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7108–7109
- Senevirathna S, Tanaka S, Fujii S, et al. Adsorption of perfluorooctane sulfonate (n-PFOS) onto non ion-exchange polymers and granular activated carbon: Batch and column test. *Desalination*, 2010, 260: 29–33
- Hansen M C, Borresen M H, Schlöbach M, et al. Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon. *J Soil Sediment*, 2010, 10: 179–185

- 26 Zhou Q, Deng S B, Yu Q, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites. *Chemosphere*, 2010, 78: 688–694
- 27 Tang C Y, Fu Q S, Gao D W, et al. Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces. *Water Res*, 2010, 44: 2654–2662
- 28 Johnson R L, Anschutz A J, Smolen J M, et al. The adsorption of perfluorooctane sulfonate onto sand, clay, and iron oxide surfaces. *J Chem Eng Data*, 2007, 52: 1165–1170
- 29 O'Hagan D. Understanding organofluorine chemistry: An introduction to the C-F bond. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 308–319
- 30 Carter K E, Farrell J. Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon adsorption and ion exchange. *Sep Sci Technol*, 2010, 45: 762–767
- 31 Busca G, Berardinelli S, Resini C, et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *J Hazard Mater*, 2008, 160: 265–288
- 32 Lin A Y C, Panchangam S C, Lo C C. The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. *Environ Pollut*, 2009, 157: 1365–1372
- 33 马睿, 邓述波, 余刚. 新型氨基菌丝体吸附剂的制备及吸附典型内分泌干扰物的研究. *环境科学*, 2008, 29: 714–720
- 34 Yu Q, Deng S B, Yu G. Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents. *Water Res*, 2008, 42: 3089–3097
- 35 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. *Bioresour Technol*, 2011, 102: 2265–2271
- 36 Higgins C P, Luthy R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7251–7256
- 37 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. *环境科学学报*, 2006, 26: 1611–1617
- 38 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. *Environ Pollut*, 2009, 157: 325–330
- 39 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. *Environ Pollut*, 2010, 158: 1343–1347
- 40 Zhou Q, Deng S B, Fan Q, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge. *Chemosphere*, 2010, 81: 453–458
- 41 Deng S B, Ting Y P. Fungal biomass with grafted poly(acrylic acid) for enhancement of Cu(II) and Cd(II) biosorption. *Langmuir*, 2005, 21: 5940–5948
- 42 Loukidou M X, Matis K A, Zouboulis A I, et al. Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass. *Water Res*, 2003, 37: 4544–4552
- 43 Deng S B, Zhou Q, Yu G, et al. Removal of perfluorooctanoate from surface water by polyaluminum chloride coagulation. *Water Res*, 2011, 45: 1774–1780

Sorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) from water

ZHOU Qin¹, LUAN Xuan^{1,2} & PAN Gang¹

¹ State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China;

² Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China

Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) as the typical perfluorinated compounds (PFCs) are detected in various environmental compartments and organisms throughout the world. These compounds are persistent, toxic and bio-accumulative, which had potential threaten on the human's health. Since PFOS and PFOA are very stable, it is difficult to decompose them in ambient environments using the conventional methods. Obviously, it is crucial to control and remove this kind of compounds from water. Sorption has been proved to be an alternative technology to effectively remove PFOS and PFOA from water. This paper briefly discussed the species of sorbents and the effect of sorbents characteristic, solution chemistry, etc. on the sorption behavior and mechanism of PFOS and PFOA on some special sorbents basing on the previous reports. Finally, the potential prospects of developing and future research trends in this field are put forward.

perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), sorbents, sorption mechanism

doi: 10.1360/972011-2464