论 文

土壤性质对其吸附短链全氟羧酸的影响

于路伟¹, 李飞^{1*}, 杨志敏², 杨宁¹, 曹威¹, 马红芳¹, 苑宝玲¹

1. 华侨大学土木工程学院, 厦门 361021

2. 华侨大学分析测试中心, 厦门 361021

*通讯作者, E-mail: lflxyz@hqu.edu.cn

收稿日期: 2019-01-16; 接受日期: 2019-03-28; 网络版发表日期: 2019-04-28

国家自然科学基金(编号: 51878300, 51878301, 51678255)、福建省自然科学基金(编号: 2017J01096)、泉州市科技计划项目(编号: 2018C084R)和华侨大学中青年教师科研提升资助计划(编号: ZQN-YX602)资助项目

摘要 本文研究了土壤理化性质对其吸附短链全氟羧酸(PFCAs)的影响. 研究表明, Freundlich和Virial吸附等温线均可对吸附数据进行较完美的拟合, 相关系数(R^2)分别介于0.9651~0.9989和0.8670~0.9985. 各种土壤性质与短链PFCAs固液分配系数(K_d)的线性回归分析结果表明, 蛋白质含量、阴离子交换容量(AEC)、铁氧化物含量和黏粒含量是影响土壤吸附短链PFCAs的关键性因素; 土壤总有机碳(TOC)、胡敏酸、富里酸、糖类、阳离子交换容量和比表面积等因素对吸附的影响并不显著. 多元线性回归分析结果表明, 土壤因素对其吸附短链PFCAs影响的重要程度依次为: AEC>蛋白质>黏粒含量>铁氧化物.

关键词 短链全氟羧酸, 土壤性质, 吸附, 影响因素, 吸附等温线

1 引言

全氟有机酸(PFAs)是一类人工合成的表面活性剂, 具有疏水疏油抗污性等非常独特的理化性质, 被广泛地应用到工业、商业和个人消费品中. 生态毒理学研究表明, PFAs对食物链各个层级生物均具有健康风险, 是疑似“三致物”, 且具有神经毒性, 能破坏人类荷尔蒙系统和免疫系统^[1~3]. 近年来, 随着PFAs在土壤和地下水中的普遍检出^[4,5], 人们越来越关注其环境行为及迁移归趋^[6], 而这又必然涉及其固液分配问题.

尽管现已对土壤等环境固体吸附PFAs的吸附行为进行了广泛研究^[7~22], 但是这些研究基本上全部针对中长链PFAs, 特别是其典型代表全氟辛酸

(PFOA)^[23~25]和全氟辛磺酸(PFOS)^[25~33], 而鲜见对三氟乙酸(TFA)和五氟丙酸(PFPrA)等短链PFAs的报道. 然而, 随着对中长链PFAs的使用限制越来越严格, 短链PFAs会逐步代替中长链PFAs而成为主要的全氟类有机污染物. 此外, 现有对土壤性质影响其吸附行为的研究一般仅考察土壤总有机物含量, 而鲜见对其不同有机组分(如蛋白质、糖类、胡敏酸和富里酸等)影响的探讨. 由此可见, 目前亟需系统研究各种土壤性质对其吸附短链PFAs的影响, 以掌握短链PFAs在土壤-地下水系统的环境行为, 为防治土壤和地下水中短链PFAs的污染扩散提供理论依据和技术支持.

因此, 本文在分别采用Freundlich和Virial模型对土壤吸附短链全氟羧酸(PFCAs, C1~C6)数据进行拟合

引用格式: Yu L, Li F, Yang Z, Yang N, Cao W, Ma H, Yuan B. Influence of soil properties on the adsorption of short-chain perfluorocarboxylates onto soil. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 906–916, doi: 10.1360/SSC-2019-0004

的基础上, 重点研究土壤各种有机组分、离子交换容量(阳离子交换容量和阴离子交换容量等)和铁氧化物含量、比表面积及黏粒含量等土壤性质对其吸附短链PFCAs的影响, 并采用多重线性回归分析确定各种土壤因素对吸附影响的相对重要性。

2 实验部分

2.1 标准和试剂

TFA (C1, 99%)、PFPrA (C2, 97%)、全氟丁酸(C3, PFBA, 98%)、全氟戊酸(C4, PFPeA, 97%)、全氟己酸(C5, PFHxA, 97%)和全氟庚酸(C6, PFHpA, 99%)等全氟羧酸以及氢氧化铵(28%水溶液, $\geq 99.99\%$)、甲醇($\geq 99.9\%$)、异丙醇(99.9%)、甲酸($\geq 96\%$)和醋酸铵($\geq 98\%$)均购自美国Sigma-Aldrich公司。同位素(^{13}C)标记内标 $^{13}\text{C}_4$ -全氟丁酸(MPFBA, $50 \pm 2.5 \mu\text{g/mL}$, $>99\%$)购自加拿大Wellington Laboratories公司。

固相萃取柱(Oasis[®] WAX柱, 6 cc, 150 mg, 30 μm)购自美国Waters公司, 分散石墨碳吸附剂(Envi-Carb, 100 m^2/g , 120/400目)购自美国Supelco公司。其他无机试剂均购自上海国药(中国), 纯度均不低于分析纯。

2.2 吸附实验

吸附用土壤均采自厦门市农田或公路绿化带的表层土壤(0~20 cm)。土壤被运回实验室后, 在室温下风干, 用陶瓷研钵碾碎并过2 mm不锈钢筛, 按照已有报道的方法检测其理化性质^[9], 结果见表1。将处理过的土壤在 -20°C 下保存, 并在吸附实验前按照Li等^[34,35]报

道的方法检测其PFCAs本底浓度。

称取5.0 g过筛土壤于50 mL聚丙烯(PP)离心管中, 加入40 mL叠氮化钠水溶液(0.01 mol/L)后, 再分别添加100 μL 不同浓度的PFCAs甲醇储备液, 使各种PFCAs的初始水相浓度分别约为50、100、200、500和1000 nmol/L。旋紧离心管盖并用封口膜密封后, 将其置于温度和转速分别设定在 25°C 和150 r/min的恒温空气摇床中, 直至48 h后达到平衡^[9]。

2.3 样品预处理及仪器分析

将离心管移出摇床并在10615 $\times g$ 的相对离心力(RCF)下离心15 min后, 上层清液用于测定吸附平衡时的pH值及水相PFCAs浓度, 而离心残渣则按照Li等^[9]报道方法进行预处理, 以用于测定PFCAs的固相吸附平衡浓度。

PFCAs的定性定量分析采用高效液相色谱(HPLC, Agilent 1260, 美国)-串联质谱(MS/MS, AB SCIEX Triple Quad[™] 3500三重四级杆质谱)法, 其接口采用负电喷雾电离源。具体的仪器分析方法和质谱参数详见Li等^[36]的报道。

2.4 质量保证(QA)与质量控制(QC)

为了避免仪器分析过程中样品交叉污染的影响, 每隔10个样品, 就加进一个仪器空白样, 即用Milli-Q水代替样品上清液或用1%氢氧化铵甲醇溶液代替离心残渣萃取液。当背景污染使仪器空白中各种PFCAs的信噪比(S/N) >3 时, 则使用10%的甲酸异丙醇溶液(I/I)过夜清洗液质系统。

表 1 吸附用土壤的理化性质

Table 1 Physiochemical properties of soil used for adsorption

土壤	pH	$\text{pH}_{\text{zpc}}^{\text{a}}$	SSA (m^2/g) ^{b)}	铁氧化物 (mg/g)	有机物 (mg/g)					离子交换容量 (cmol/kg)		机械组成 (%)		
					TOC ^{c)}	蛋白质	多糖	富里酸	胡敏酸	AEC ^{d)}	CEC ^{e)}	沙粒	粉粒	黏粒
S1	8.48	5.01	15.7	6.14	8.19	0.448	0.923	0.590	0.0679	0.168	5.10	60.6	27.7	11.7
S2	7.56	4.32	82.4	12.2	5.40	0.273	0.555	0.138	0.107	0.592	6.84	42.0	31.0	27.0
S3	8.19	4.83	61.1	15.6	26.5	1.60	1.58	2.10	0.268	1.17	4.06	32.5	22.2	45.3
S4	8.36	4.67	6.96	1.44	9.53	0.200	0.310	5.29	0.225	0.0654	13.4	48.9	42.3	8.8
S5	8.08	4.94	33.3	2.61	22.0	0.133	2.61	1.79	0.107	0.440	7.09	66.6	8.3	25.1
S6	7.39	4.11	55.9	7.77	15.1	0.683	0.0680	4.61	0.00500	0.0764	14.8	15.7	52.7	31.6

a) 土壤等电点时的pH值; b) 比表面积; c) 总有机碳; d) 阴离子交换容量; e) 阳离子交换容量

为了监测吸附实验过程中的潜在污染和容器壁吸附等因素的影响, 平行于吸附样而制备一系列控制样: (1) 向离心管内添加40 mL 0.01 mol/L叠氮化钠溶液, 并用100 μ L甲醇代替PFCAs储备液, 制备污染控制样; (2) 将100 μ L不同浓度的PFCAs甲醇储备液添加至盛有40 mL 0.01 mol/L的叠氮化钠溶液的离心管内, 但不添加土壤, 制备初始水相浓度各不相同的容器壁吸附控制样; (3) 向盛有5.0 g污泥的离心管内添加40 mL 0.01 mol/L的叠氮化钠溶液, 并用100 μ L甲醇代替PFCAs储备液, 制备析出控制样。

为了分析潜在降解和不可逆吸附等因素的影响, 根据式(1)计算各吸附样中PFCAs的回收率:

$$R = \frac{C_{se}m_{se} + C_{ae}V_{ae}}{C_{s0}m_{s0} + C_eV_e} \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_{se} 和 C_{ae} 分别为实验结束时PFCAs的固相浓度(nmol/kg)和水相浓度(nmol/L); m_{s0} 和 m_{se} 分别为实验开始和结束时土壤的干重, kg; C_{s0} 为土壤中PFCAs背景浓度, nmol/kg; V_{ae} 为实验结束时的水相体积, L; C_e 和 V_e 分别为添加的PFCAs甲醇储备液的浓度(nmol/ μ L)和体积(μ L)。其中, C_{se} 、 C_{ae} 和 C_{s0} 等是其采用相应分析方法回收率校正后的浓度。

3 结果与讨论

3.1 QA/QC

(1) 对污染控制样而言, 各种PFCAs的S/N均小于3, 即均未检出目标分析物, 这表明在吸附实验、样品预处理和仪器分析过程中均没有发生污染。(2) 对容器壁吸附控制样而言, 各种PFCAs回收率介于90.7%~111%, 这表明容器壁吸附或其他损失(如降解、挥发等)不是导致吸附样中水相PFCAs浓度下降的主要原因。(3) 对析出控制样而言, 只有TFA的水相析出浓度较高(2.91~6.48 ng/L), 但一般也低于相应土壤吸附样平衡水相浓度最低值(即初始水相浓度为50 nmol/L的吸附样)的1/5, 而其他PFCAs的水相浓度一般比其相应土壤吸附样水相浓度的最低值要低一个数量级以上, 这可能与吸附用土壤中PFCAs的背景浓度较低有关。检测结果表明, 本研究吸附用土壤中TFA是污染水平最高的PFCAs, 浓度介于12.4~21.6 ng/g, 而其他PFCAs背景浓度均较低, 介于未检出至2.13 ng/g之间。对吸附

样而言, 除S3号土壤吸附TFA (65.5%)外, 其他所有PFCAs的回收率均大于70%, 介于70.4%~122%, 这表明所有吸附样都能达到较好的质量平衡。

3.2 吸附等温线

由图1和图S1(网络版补充材料)可知, 土壤对短链PFCAs的吸附均不是线性等温线。因此, 为了更好地对其进行分析, 本研究分别采用Freundlich和Virial等温线对实验结果进行拟合。

Freundlich等温线是描述水相中吸附质吸附到固相表面的经验模型, 其假设吸附剂中具有较强结合力的吸附位点首先被利用, 并且随着吸附量的增加, 吸附位点的结合力逐渐下降^[37], 公式如式(2)所示:

$$C_s = K_F \cdot C_w^n \quad (2)$$

其中, C_s 和 C_w 分别是吸附平衡时的固相浓度(nmol/kg)和水相浓度(nmol/L); K_F 为Freundlich固液分配系数, [$L^n \text{ nmol}^{(1-n)}/\text{kg}$]; n 为Freundlich指数, 一般<1。

Virial等温线如式(3)所示, 与线性吸附等温线相

图1 Freundlich和Virial吸附等温线(2号土壤) (网络版彩图)
Figure 1 Freundlich and Virial isotherms of Soil 2 (color online).

比, 其多一个指数项, 而该指数项可看作对非均质吸附界面的修正或是静电吸附作用力的校正^[38]:

$$C_s = K \cdot C_w \cdot e^{-b \cdot C_s} \quad (3)$$

其中, K 为Virial吸附分配系数, L/kg; b 为调整因子(kg/nmol), 可用来评估吸附过程中静电作用力的强弱^[9,39], 即可用于式(4)以计算土壤的界面电容:

$$C = \frac{F^2}{RTbs} \times 10^9 \quad (4)$$

其中, C 为土壤的界面电容, F/m²; R 为通用气体常数, J/(mol K); T 为温度, K; s 为土壤比表面积, m²/kg.

Freundlich和Virial吸附等温线的参数拟合结果详见表S1(网络版补充材料). 由表S1可知, Freundlich等温线和Virial等温线拟合的相关系数(R^2)分别介于0.9651~0.9989和0.8670~0.9985, 由此可见, 二者对土壤吸附短链PFCAs的数据均可以进行较完美的拟合, 但总体而言Freundlich等温线的适配度更高一些(见表S1), 这和Li等^[9]对土壤吸附中长链全氟有机酸(PFAs)的研究结果类似.

由表S1可知, 每种土壤利用超短链PFCAs($\leq C4$)调整因子计算得到的界面电容一般不存在显著性差异($p>0.05$). 由此可见, 土壤对这类PFCAs的吸附作用力可能主要源自静电引力, 这和沉积物吸附直链烷基苯磺酸盐(LAS)的研究结果类似^[38]. 然而, 随着PFCAs碳链长度的增加($>C4$), 每种土壤利用其调整因子计算得到的界面电容均迅速下降(表S1), 这表明静电引力对吸附作用力的贡献有所下降, 即随着全氟碳链的增长, 疏水作用^[39]和氢键^[11]等可能逐渐取代静电引力, 成为土壤吸附PFCAs的主要作用力, 这类似于Li等^[9]利用土壤吸附中长链PFAs的研究结果.

3.3 土壤特性对吸附的影响

尽管Freundlich等温线被广泛用于描述不同环境固体对各种有机污染物的吸附行为, 但是由于其分配系数(K_F)的单位对每个土壤样品并不一致(见表S1), 故不能直接用于研究土壤性质对吸附的影响. 因此, 本研究固定PFCAs水相浓度($C_w=50$ nmol/L), 采用内插法计算其相应的固相浓度(C_s), 进而确定各种PFCAs的固液分配系数(K_d), 详见式(5)^[9,39]:

$$K_d = C_s / C_w = \frac{K_F \cdot C_w^n}{C_w} = K_F \cdot C_w^{n-1} \quad (5)$$

为了研究各种土壤因素对其吸附短链PFCAs的影响, 则将每种PFCAs的 K_d 对各种土壤性质分别进行线性回归分析. 若回归分析的 $p<0.05$, 则认为该土壤因素会对其吸附该PFCAs产生显著性影响^[9,26].

3.3.1 土壤有机物含量及其特定组分的影响

尽管有机物含量对各种环境固体(如土壤、沉积物、污泥等)吸附PFAs的影响现已得到广泛研究, 但是研究结论却并不一致. 譬如, 绝大多数研究者认为TOC可显著影响环境固体对PFOA等PFCAs的吸附^[10,14,19,24,39,40], 但也有研究者认为有机物中的蛋白质才是影响PFCAs吸附的关键性因素之一^[9,21,41]. 因此, 本研究在分析TOC影响的基础上, 着重探讨其各种组分的影响, 包括蛋白质、糖类、富里酸和胡敏酸等.

(1) TOC. TOC含量对土壤吸附短链PFCAs的影响如图2和表S2所示. 由图2和表S2可知, 各种短链PFCAs的固液分配系数(K_d)与土壤TOC含量线性回归的相关系数(R^2)介于0.3406~0.4919, 且 p 值均 >0.05 (介于0.1205~0.2240), 表明土壤TOC含量并不是影响其吸附短链PFCAs的关键性因素. 尽管该结果与大多数吸附实验结果并不一致, 但是却和某些现场采样分析结果类似, 即环境固体中PFCAs污染浓度和其有机物含量并不总是存在正相关性^[42-44]. 此外, Zhang等^[21]的研究结果表明污水处理厂污泥中TOC含量不会显著影响其对短链PFCAs($<C5$)的吸附. 有机碳主要通过疏水作用

图2 土壤TOC含量对其吸附短链PFCAs的影响(网络版彩图)

Figure 2 Influence of total organic carbon (TOC) on the adsorption of short-chain PFCAs onto soil (color online).

影响环境固体对PFCAs等PFAs的吸附, 当PFCAs链长较短时, 其疏水性较弱而离子性较强, 从而弱化了土壤TOC含量对吸附的影响。

(2) 蛋白质. 土壤蛋白质含量对其吸附短链PFCAs的影响如图3(a)和表S2所示. 对超短链TFA(C1)和PFPrA(C2)而言, 其 K_d 与土壤蛋白质含量线性回归的 p 值分别为0.0882和0.1631, 均大于0.05, 且 R^2 分别为0.5574和0.4213 (见表S2), 这表明蛋白质含量不是影响土壤吸附这两种超短链PFCAs的关键性因素. Zhang等^[21]也曾报道污水厂污泥胞外聚合物中蛋白质含量不会显著影响其对TFA的吸附. 由图3(a)和表S2可知, 当PFCAs的全氟碳链链长 ≥ 3 时, 土壤蛋白质含量与各种PFCAs的 K_d 之间具有显著的正相关性($R^2=0.7214\sim 0.8282$ 且 $p<0.05$), 即蛋白质含量会显著影响土壤对这类PFCAs的吸附, 这和已有的研究结果类似^[9,21,41].

尽管PFAs具有很强的亲蛋白特性^[45], 但是当全氟碳链过短时($<C3$), PFCAs的亲蛋白特性可能并不显著, 从而导致蛋白质含量不能显著影响土壤对超短链PFCAs($\leq C2$, 即TFA和PFPrA)的吸附. 然而, 随着全氟碳链的增加, PFCAs($\geq C3$)的亲蛋白特性开始显现, 从而导致蛋白含量会显著影响土壤对其的吸附(见图3(a)和表S2). 此外, 尽管有研究者认为蛋白质中某些带正电的氨基和酰胺基团能够通过静电引力吸附负离子型PFCAs^[9,21,41], 但是若考虑到本研究中蛋白质对离子性更强的超短链PFCAs影响较弱, 这种作用可能并不显著. 由此可见, 导致蛋白质含量影响土壤吸附PFCAs的主要原因应该是亲蛋白特性, 而非静电引力。

(3) 糖类. 土壤糖类含量对其吸附短链PFCAs的影响如图3(b)和表S2所示. 鉴于各种短链PFCAs的 K_d 与土壤多糖含量线性回归的 R^2 较小(介于0.0577~0.2461)且 p 值均远远大于0.05 (介于0.3169~0.6468), 这说明土壤糖类含量与其对各种PFCAs吸附之间均不存在显著性相关性, 即糖类含量应该不是影响土壤吸附短链PFCAs的关键性因素. 这类似于土壤吸附中长链PFCAs^[9]和污泥吸附PFAs^[21]的研究结果。

(4) 富里酸. 各种PFCAs的 K_d 与土壤富里酸含量线性回归的 p 值远大于0.05(介于0.2303~0.7370)且 R^2 较小(介于0.0314~0.3332, 见图3(c)和表S2), 这表明富里酸含量不会显著影响土壤吸附离子性较强的短链PFCAs, 这和Li等^[9]的研究结果类似. 然而, 富里酸的水溶性较好, 在实验过程中容易迁移至水相中, 从而会对

土壤吸附离子性较强的污染物产生不利影响^[9]. 但是在本研究中, 富里酸含量对土壤吸附离子性较强短链PFCAs的影响几乎可以忽略(p 值远远大于0.05), 目前导致这种不一致的原因尚不清楚, 亟待进一步研究。

(5) 胡敏酸. 胡敏酸含量对土壤吸附短链PFCAs的影响如图3(d)和表S2所示. 各种短链PFCAs的 K_d 与土壤胡敏酸含量线性回归的 R^2 介于0.1308~0.3494, 且 p 值远远大于0.05(介于0.2166~0.4812, 见表S2), 表明胡敏酸含量不会显著影响土壤吸附短链PFCAs, 这和Li等^[9]利用土壤吸附中长链PFCAs的研究结果类似。

尽管Jia等^[46]和Zhao等^[47]研究胡敏酸吸附PFAs性能及其影响因素时发现胡敏酸结构中某些带正电的区域可以通过静电引力或末端官能团特异性作用吸附PFAs^[45], 且有研究表明采用胡敏酸包埋矿物材料也可强化其对PFAs的吸附^[31,48], 但是在本研究中短链PFCAs的吸附却和土壤中胡敏酸的含量没有显著相关性, 这可能是因为土壤中胡敏酸的吸附作用被弱化, 即被吸附的短链PFCAs和土壤胡敏酸之间可能无法产生显著的相互作用^[49]。

3.3.2 土壤离子交换容量的影响

鉴于短链PFCAs的离子属性较强, 其可能会与土壤发生离子交换而被吸附. 此外, 由Virial吸附等温式计算得到的土壤界面电容可知, 静电引力可能是土壤吸附短链PFCAs的主要作用力之一, 因此所有能够影响土壤颗粒表面带电性质的因素都可能会影响其吸附行为^[10], 而离子交换则可能改变土壤颗粒表面带电性质. 因此, 本文考察了土壤阴离子交换容量(AEC)和阳离子交换容量(CEC)对其吸附短链PFCAs的影响, 结果如图4和表S3所示。

(1) 阴离子交换容量(AEC). 各种短链PFCAs的 K_d 与土壤AEC线性回归的 R^2 介于0.8125~0.9133, 且 p 均远小于0.05, 介于0.0029~0.0141 (图4(a)和表S3), 说明土壤AEC与其对短链PFCAs的吸附之间具有非常显著的正相关性, 这可能是因为短链PFCAs具有很强的离子特性, 能够和土壤中含有的某些阴离子发生交换, 从而增强了土壤的吸附性能. 该结果与Li等^[9]采用土壤吸附中长链PFAs的研究结果一致, 但是却和Zhang等^[21]采用污水处理厂污泥吸附短链PFCAs的研究结果不完全一致. Zhang等^[21]认为污泥AEC只影响其吸附链长 $<C5$ 的PFCAs, 且因分子尺寸效应而不包含

图 3 土壤蛋白质(a)、糖类(b)、富里酸(c)和胡敏酸(d)含量对其吸附短链PFCAs的影响(网络版彩图)

Figure 3 Influence of protein (a), Saccharide (b), Fulvic acid (c) and humic acid (d) on the adsorption of short-chain PFCAs onto soil (color online).

TFA. 目前, 导致这种不一致的原因还不明确, 可能是由土壤和污泥组分差别过大导致的.

(2) 阳离子交换容量. 由于短链PFCAs的 pK_a 较低^[50], 其在实验pH值下(7.11~8.36, 见表S5)均应以阴离子形式存在, 所以土壤吸附量与其CEC之间理论上应具有负相关性. 然而, 由图4(b)和表S3可知, 土壤CEC对其吸附短链PFCAs却无显著性影响(回归分析的 R^2 和 p 分别介于0.2041~0.6291和0.0598~0.3685), 且和已有的研究结果类似^[9,10]. 目前, 导致理论分析和实际研究结果不一致的原因尚不明确.

3.3.3 土壤其他特性的影响

(1) 铁氧化物含量. 土壤铁氧化物含量对其吸附短链PFCAs的影响如图5(a)和表S4所示. 由图5(a)和表S4可知, 各种短链PFCAs的 K_d 与土壤铁氧化物含量线性回归的 R^2 介于0.6798~0.8134且 p 均小于0.05(介于0.0140~0.0435, 见表S4), 说明铁氧化物含量会显著影

响土壤对短链PFCAs的吸附, 这和已有的研究结果相一致.

在本研究所涉及的pH范围内(7.11~8.36, 见表S5), 短链PFCAs均以带负电的阴离子存在, 而铁氧化物表面带正电, 因此铁氧化物可因静电引力而强化土壤对短链PFCAs的吸附^[9,51,52]. 此外, 铁氧化物水合表面与被吸附的短链PFCAs之间可能还存在氢键、配体交换和表面络合等相互作用^[9,11,30,32,51,53], 从而进一步强化了土壤的吸附. 例如, Feng等^[11]认为铁氧化物水合界面中的氢原子可与全氟碳链中的氟原子形成氢键, 而Gao和Chorover^[53]则认为铁氧化物水合表面的羟基可与PFCAs末端官能团中的氧原子形成氢键.

(2) 比表面积. 各种短链PFCAs的 K_d 与土壤SSA线性回归的 R^2 介于0.3078~0.5759, 且 p 值均大于0.05(介于0.0802~0.2532, 见表S4), 表明SSA不是影响土壤吸附短链PFCAs的关键性因素之一, 这和土壤吸附中长链PFCAs的研究结果相一致^[9].

图4 土壤阴离子交换容量(a)和阳离子交换容量(b)对其吸附短链PFCAs的影响(网络版彩图)

Figure 4 Influence of anion exchange capacity (AEC, a) and cation exchange capacity (CEC, b) on the adsorption of short-chain PFCAs onto soil (color online).

由于实验前后吸附样的pH值介于7.11~8.36 (见表S5), 且土壤的等电点pH值则在4.11~5.01的范围内(见表1), 所以土壤颗粒表面在实验条件下应带负电。同时, 短链PFCAs的 pK_a 较低, 在实验pH值下其也应该带负电。由此可见, 被吸附的短链PFCAs因静电斥力不能平铺在土壤颗粒表面, 而可能是黏附在土壤的某些特定组分所形成的吸附活性位点上, 如铁氧化物和蛋白质等^[9]。因此, 土壤SSA的大小不会显著影响其对短链PFCAs的吸附。

(3) 黏粒含量。黏粒含量虽然不能直接衡量土壤颗粒界面的带电性质, 但是却可以作为指示潜在静电引力结合位点的指标^[10], 因此本文研究了黏粒含量对土壤吸附短链PFCAs的影响, 结果如图5(c)和表S4所示。由图5(c)和表S4可知, 除TFA(C1)外, 其他短链PFCAs(C2~C6)的 K_d 值与土壤黏粒含量线性回归的 R^2 介于0.7505~0.9185, 且 p 值均小于0.05 (介于0.0026~

图5 土壤铁氧化物含量(a)、比表面积(b)和黏粒含量(c)对其吸附短链PFCAs的影响(网络版彩图)

Figure 5 Influences of iron oxides (a), specific surface area (SSA, b) and clay on the adsorption of short-chain PFCAs onto soil (color online).

0.0256), 表明黏粒含量可以显著影响土壤对这些PFCAs (C2~C6)的吸附。对TFA而言, 尽管黏粒含量可能不是影响土壤对其吸附的关键性因素, 但是若考虑到其 K_d 与土壤黏粒含量线性回归的 R^2 高达0.6433, 且 p 值仅为0.0549, 已非常接近 $p=0.05$ 的显著水平, 表明黏粒含量在一定程度上也会影响土壤对它的吸附能力。

然而, 有研究者总结分析了已发表的数据, 认为黏粒含量仅影响环境固体对PFPeA的吸附, 而对其他PFAs则无显著影响^[10].

3.4 多重线性回归分析

本研究采用多重线性回归进一步分析各关键性土壤因素(包括蛋白质含量、AEC、铁氧化物含量和黏粒含量等)对影响其吸附短链PFCAs的重要性, 结果如表2所示.

由表2可知, 各种土壤因素的方差膨胀因子(VIF)均较小, 表明不存在共线性影响, 从而可以利用多重线性回归方法获得相应的标准化系数, 进而推知其相

对重要性. 由表2可知, 除PFHxA外, 土壤AEC的标准化系数最大, 应该是影响土壤吸附短链PFCAs的关键性因素. 此外, 随着碳链长度由C1 (TFA)增加至C6 (PFHpA), 土壤AEC的标准化系数也有下降的趋势(见表2), 这表明其对吸附影响的重要性有所下降. 导致这种现象可能是因为本研究所涉及PFCAs的阴离子特性随着碳链长度的增加而降低, 从而弱化了土壤AEC对其吸附的影响.

如表2所示, 除超短链的TFA和PFPrA外, 蛋白质含量的影响一般仅次于AEC, 这可能和PFCAs中的全氟碳链具有亲蛋白特性有关; 而黏粒含量的影响一般又弱于蛋白质含量, 虽然在某些特定情况下其甚至可以

表 2 多重线性回归分析结果

Table 2 Results of multiple linear regression analysis

全氟羧酸	相关系数		土壤性质	未标准化系数	SE ^{b)}	标准化系数	VIF ^{c)}
	R^2	Adj R^2 ^{a)}					
TFA	0.930	0.884	铁氧化物	0.119	0.136	0.218	3.749
			蛋白质	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	3.049
			AEC ^{e)}	5.543	3.146	0.783	3.317
			黏粒	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	3.828
PFPrA	0.958	0.895	铁氧化物	0.00994	0.0780	0.0339	3.749
			蛋白质	— ^{d)}	— ^{d)}	— ^{d)}	3.049
			AEC ^{e)}	2.551	0.996	0.672	3.317
			黏粒	0.0391	0.0317	0.327	3.828
PFBA	0.989	0.945	铁氧化物	−0.0119	0.0904	−0.0268	3.749
			蛋白质	1.929	0.818	0.432	3.049
			AEC ^{e)}	3.281	1.103	0.568	3.317
			黏粒	0.0188	0.0374	0.103	3.828
PFPeA	0.996	0.981	铁氧化物	−0.0209	0.0545	−0.0460	3.749
			蛋白质	1.907	0.493	0.419	3.049
			AEC ^{e)}	2.737	0.665	0.465	3.317
			黏粒	0.0460	0.0225	0.248	3.828
PFHxA	0.999	0.993	铁氧化物	0.143	0.0483	0.220	3.749
			蛋白质	0.713	0.436	0.109	3.049
			AEC ^{e)}	2.198	0.588	0.260	3.317
			黏粒	0.131	0.0199	0.493	3.828
PFHpA	0.999	0.996	铁氧化物	0.234	0.0753	0.162	3.749
			蛋白质	3.960	0.681	0.273	3.049
			AEC ^{e)}	7.532	0.918	0.402	3.317
			黏粒	0.153	0.0311	0.258	3.828

a) 调整后的 R^2 ; b) 标准误差; c) 方差膨胀因子; d) 多重线性回归时未考虑该因素影响; e) 阴离子交换容量

成为影响土壤吸附某些PFCAs (如PFHxA, 见表2)的关键性因素. 尽管铁氧化物的表面带正电, 可以通过静电引力强化土壤对阴离子型PFCAs的吸附, 但是其影响却是最弱的(表2), 这可能和静电引力本身就远远弱于氢键及其他化学作用力有关.

由此可见, 土壤各因素对影响其吸附短链PFCAs的强弱顺序依次为: AEC>蛋白质>黏粒>铁氧化物.

4 结论

(1) Freundlich和Virial吸附等温线均可以很好地描

述土壤对短链PFCAs的吸附; (2) 影响土壤吸附短链PFCAs的关键性因素包括蛋白质、AEC、铁氧化物和黏粒含量, 但TOC、胡敏酸、富里酸、糖类、CEC和比表面积等土壤因素的影响则并不显著; (3) 多重线性回归分析结果表明, 土壤因素对其吸附短链PFCAs影响的重要程度依次为: AEC>蛋白质>黏粒含量>铁氧化物. (4) 由Virial吸附等温式计算得到的土壤界面电容可知, 静电引力应该是土壤吸附短链PFCAs的主要作用力之一. 此外, 离子交换和配位络合等化学作用力及氢键等也可能是土壤吸附短链PFCAs的作用力.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 DeWitt JC, Blossom SJ, Schaider LA. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 2019, 29: 148–156
- 2 Jian JM, Chen D, Han FJ, Guo Y, Zeng L, Lu X, Wang F. *Sci Total Environ*, 2018, 636: 1058–1069
- 3 Jian JM, Guo Y, Zeng L, Liang-Ying L, Lu X, Wang F, Zeng EY. *Environ Int*, 2017, 108: 51–62
- 4 Washington JW, Rankin K, Libelo EL, Lynch DG, Cyterski M. *Sci Total Environ*, 2019, 651: 2444–2449
- 5 Liu Y, Ma L, Yang Q, Li G, Zhang F. *Chemosphere*, 2018, 211: 1203–1211
- 6 Hamid H, Li LY, Grace JR. *Environ Pollut*, 2018, 235: 74–84
- 7 Zhi Y, Liu J. *Chem Eng J*, 2018, 346: 682–691
- 8 Pereira HC, Ullberg M, Kleja DB, Gustafsson JP, Ahrens L. *Chemosphere*, 2018, 207: 183–191
- 9 Li F, Fang X, Zhou Z, Liao X, Zou J, Yuan B, Sun W. *Sci Total Environ*, 2019, 649: 504–514
- 10 Li Y, Oliver DP, Kookana RS. *Sci Total Environ*, 2018, 628–629: 110–120
- 11 Feng H, Lin Y, Sun Y, Cao H, Fu J, Gao K, Zhang A. *Water Res*, 2017, 114: 144–150
- 12 Shafique U, Dorn V, Paschke A, Schüürmann G. *Chem Commun*, 2017, 53: 589–592
- 13 Milinovic J, Lacorte S, Rigol A, Vidal M. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23: 8339–8348
- 14 Milinovic J, Lacorte S, Vidal M, Rigol A. *Sci Total Environ*, 2015, 511: 63–71
- 15 Wang F, Shih K, Ma R, Li X. *Chemosphere*, 2015, 131: 178–183
- 16 Arvaniti OS, Andersen HR, Thomaidis NS, Stasinakis AS. *Chemosphere*, 2014, 111: 405–411
- 17 Zhao L, Bian J, Zhang Y, Zhu L, Liu Z. *Chemosphere*, 2014, 114: 51–58
- 18 Du Z, Deng S, Bei Y, Huang Q, Wang B, Huang J, Yu G. *J Hazard Mater*, 2014, 274: 443–454
- 19 Chen YC, Lo SL, Li NH, Lee YC, Kuo J. *Desalin Water Treatment*, 2013, 51: 7469–7475
- 20 Punyapalakul P, Suksomboon K, Prarat P, Khaothiar S. *Separ Sci Tech*, 2013, 48: 775–788
- 21 Zhang C, Yan H, Li F, Hu X, Zhou Q. *J Hazard Mater*, 2013, 260: 689–699
- 22 Yu J, Lv L, Lan P, Zhang S, Pan B, Zhang W. *J Hazard Mater*, 2012, 225–226: 99–106
- 23 Yang KH, Lin YC, Fang MD, Wu CH, Panchangam SC, Hong PKA, Lin CF. *Separ Sci Tech*, 2013, 48: 1473–1478
- 24 Miao Y, Guo X, Dan Peng X, Fan T, Yang C. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2017, 139: 102–108
- 25 Zhang D, Luo Q, Gao B, Chiang SYD, Woodward D, Huang Q. *Chemosphere*, 2016, 144: 2336–2342
- 26 Wei C, Song X, Wang Q, Hu Z. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2017, 142: 40–50

- 27 Qian J, Shen M, Wang P, Wang C, Li K, Liu J, Lu B, Tian X. *Chemosphere*, 2017, 182: 215–222
- 28 Qian J, Shen M, Wang P, Wang C, Hou J, Ao Y, Liu J, Li K. *Chemosphere*, 2017, 168: 1383–1388
- 29 Ololade IA, Zhou Q, Pan G. *Chemosphere*, 2016, 150: 798–803
- 30 Lu X, Deng S, Wang B, Huang J, Wang Y, Yu G. *J Colloid Interface Sci*, 2016, 474: 199–205
- 31 Wang F, Shih K, Leckie JO. *Chemosphere*, 2015, 118: 213–218
- 32 Zhang R, Yan W, Jing C. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2014, 462: 252–258
- 33 Chen H, Zhang C, Yu Y, Han J. *Mar Pollut Bull*, 2012, 64: 902–906
- 34 Li F, Zhang C, Qu Y, Chen J, Chen L, Liu Y, Zhou Q. *Sci Total Environ*, 2010, 408: 617–623
- 35 Li F, Zhang C, Qu Y, Chen J, Hu X, Zhou Q. *Int J Environ Anal Chem*, 2011, 91: 1117–1134
- 36 Li F, Su Q, Zhou Z, Liao X, Zou J, Yuan B, Sun W. *Chemosphere*, 2018, 200: 124–132
- 37 Qu Y, Zhang C, Li F, Bo X, Liu G, Zhou Q. *J Hazard Mater*, 2009, 169: 146–152
- 38 Westall JC, Chen H, Zhang W, Brownawell BJ. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 3110–3118
- 39 Higgins CP, Luthy RG. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 7251–7256
- 40 Johnson RL, Anschutz AJ, Smolen JM, Simcik MF, Penn RL. *J Chem Eng Data*, 2007, 52: 1165–1170
- 41 Zhou Q, Deng S, Zhang Q, Fan Q, Huang J, Yu G. *Chemosphere*, 2010, 81: 453–458
- 42 Zhu Z, Wang T, Wang P, Lu Y, Giesy JP. *Mar Pollut Bull*, 2014, 85: 619–627
- 43 Pan G, You C. *Environ Pollut*, 2010, 158: 1363–1367
- 44 Becker AM, Gerstmann S, Frank H. *Environ Pollut*, 2008, 156: 818–820
- 45 Rayne S, Forest K. *J Environ Sci Health Part A*, 2009, 44: 1374–1387
- 46 Jia C, You C, Pan G. *J Environ Sci*, 2010, 22: 355–361
- 47 Zhao L, Zhang Y, Fang S, Zhu L, Liu Z. *J Environ Sci*, 2014, 26: 2517–2525
- 48 Jeon J, Kannan K, Lim BJ, An KG, Kim SD. *J Environ Monit*, 2011, 13: 1803–1810
- 49 Zhao L, Zhu L, Zhao S, Ma X. *Sci Total Environ*, 2016, 572: 169–176
- 50 Goss KU. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 456–458
- 51 Wang F, Liu C, Shih K. *Chemosphere*, 2012, 89: 1009–1014
- 52 Xiao F, Zhang X, Penn L, Gulliver JS, Simcik MF. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 10028–10035
- 53 Gao X, Chorover J. *Environ Chem*, 2012, 9: 148

Influence of soil properties on the adsorption of short-chain perfluorocarboxylates onto soil

Luwei Yu¹, Fei Li^{1*}, Zhimin Yang², Ning Yang¹, Wei Cao¹, Hongfang Ma¹, Baoling Yuan¹

¹ College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China

² Analytical and Testing Center of Huaqiao University, Xiamen 361021, China

*Corresponding author (email: lfflxyz@hqu.edu.cn)

Abstract: The influence of soil properties on the adsorption of short-chain perfluorocarboxylates (PFCAs) onto soil was investigated. The results showed that the adsorption data could be well described by both Freundlich and Virial isotherms as their correlation coefficients ranged from 0.9651 to 0.9989 and from 0.8670 to 0.9985, respectively. The linear regressions between individual soil property and distribution coefficient were conducted for determination of the dominant soil properties affecting the adsorption of short-chain PFCAs onto soil. The results indicated that the content of protein, anion exchange capacity (AEC), iron oxides and clay were the dominant soil properties, while there were no effects of the content of total organic carbon (TOC), humic acid, fulvic acid, saccharide, cation exchange capacity, and specific surface area on the adsorption. The results of multiple linear regression analysis showed that the importance of soil properties on the adsorption of short-chain PFCAs was according to the following orders, AEC>protein>clay>iron oxides.

Keywords: short-chain perfluorocarboxylates, soil properties, adsorption, influence factors, adsorption isotherm

doi: [10.1360/SSC-2019-0004](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0004)