净水技术 2023,42(9):15-29

黄磊,胡斌,刘刚,等. 全氟及多氟烷基化合物在土壤-地下水系统多介质界面行为研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(9): 15-29. HUANG L, HU B, LIU G, et al. Research progress on the interfacial behavior of perfluro and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in soil-groundwater system[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(9): 15-29.

全氟及多氟烷基化合物在土壤-地下水系统多介质界面行为研 究进展

黄 磊^{1,2,3},胡 斌^{2,3,4},刘 刚^{2,3},李艳红¹,潘 丽^{5,*}

(1.桂林理工大学环境科学与工程学院,广西桂林 541004;2.中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室,北 京 100085;3.中国科学院大学,北京 100049;4.生物地质与环境地质国家重点实验室,中国地质大学,湖北武汉 430074; 5.枣庄市市中生态环境监控中心,山东枣庄 277100)

摘 要 近年来,全氟和多氟烷基化合物(PFASs)在全球范围内受到广泛关注,其在多种环境介质中均有不同程度检出。其中,土壤既是 PFASs 污染的重要受体,也会在吸附-解吸、淋溶等作用影响下成为释放 PFASs 的污染源,从而对受纳水体造成持续污染,尤其是对土壤下覆地下水系统的影响持久而深远。因此,理解 PFASs 在土壤-地下水系统中的迁移转化过程是预测其环境归趋和风险控制的重要任务。文中总结了近年来国内外的相关研究,对土壤-地下水系统中 PFASs 的污染来源和界面行为进行了综述,并对现存问题和未来需求进行了展望,以期为 PFASs 在土壤-地下水系统的监测与控制提供参考和支撑。 关键词 全氟及多氟烷基化合物 土壤-地下水系统 多介质 多界面行为 新污染物 中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)09-0015-15 DOI: 10.15890/j. cnki. jsjs. 2023. 09.003

Research Progress on the Interfacial Behavior of Perfluro and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Soil-Groundwater System

HUANG Lei^{1,2,3}, HU Bin^{2,3,4}, LIU Gang^{2,3}, LI Yanhong¹, PAN Li^{5,*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

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

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4. State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

5. Zaozhuang Shizhong Ecological Environment Monitoring Center, Zaozhuang 277100, China)

Abstract In recent years, perfluro and polyfluoroalkyl substances (PFASs) have received widespread attention globally, and they have been detected to varying degrees in various environmental media. Among them, soil is not only an important receptor of PFASs pollution, but also becomes a source of pollution that releases PFASs under the effects of adsorption-desorption, leaching, and other processes, which will cause continuous pollution on the water body, especially the long-lasting and far-reaching impact on the groundwater system under the soil. Therefore, understanding the migration and transformation process of PFASs in soil-groundwater system is an important task for predicting their environmental fate and risk control. This article summarizes relevant research both domestically and internationally in recent years, reviews the pollution sources and interface behaviors of PFASs in soil-groundwater systems, and looks forward to existing problems and future demand, in order to provide reference and support for the monitoring and control of PFASs in the soil-groundwater system.

[[]收稿日期] 2023-05-26

[[]基金项目] 国家自然科学基金(42207264);"一带一路"国际科学组织联盟资助项目(ANSO-CR-KP-2020-05);中国地质大学生物地质与环 境地质国家重点实验室开放基金(GBL22105)

[[]作者简介] 黄磊(1998—),男,硕士,研究方向为岸滤系统内新污染物环境行为,E-mail:2120210458@ glut. edu. cn。

[[]通信作者] 潘丽(1972—),女,高级工程师,主要从事环境监测、监控工作,E-mail:15192114168@163.com。

Keywords perfluro and polyfluoroalkyl substances (PFASs) soil-groundwater system multi-medium multi-interface behavior emerging contaminants

全氟及多氟烷基化合物 (perfluro and polyfluoroalkyl substances, PFASs)是近二十多年来备受关注 的一类新型持久性有机污染物。PFASs 具有高稳定 性、表面活性、疏水疏油性、耐高温等特性,被广泛应 用于工业生产和生活消费相关领域^[1]。PFASs 可在 环境和生物体内积累,通过直接或间接暴露摄入人 体,对肝脏、免疫、内分泌系统等均具有潜在的毒性 和致癌性,是人类健康的重大威胁^[2]。2009年,全 氟辛基磺酸(PFOS)类化合物受到《关于持久性有 机污染物的斯德哥尔摩公约》(以下简称《POPs公 约》)的限制;全氟辛基羧酸(PFOA)类化合物于 2019 年被纳入《POPs 公约》附录 A。此外,美国、英 国、德国、荷兰、瑞典等国家已出台相应的政策^[3], 规定了 PFOA、PFOS 等长链 PFASs(全氟取代的碳 原子数目≥7)在环境中的浓度阈值。我国在 2022 年更新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 附录 A 中, 规定了 PFOA (80 ng/L) 和 PFOS (40 ng/L)的阈值。随着对长链 PFASs 生物积累性与毒 性的不断揭示,国际社会纷纷限制或停止了长链 PFASs 的生产,并使用全氟己烷磺酸(PFHxS)等短 链 C6 泡沫作为替代品^[4]。短链 PFASs 用以代替长 链 PFASs 的生产和使用量显著升高,可能引发新一 轮的污染风险。相较于长链 PFASs,环境中短链 PFASs 的持久性、稳定性与迁移性更显著,从而导致 其在土壤-地下水系统中的赋存与分布范围更大。

PFASs 通过降水、灌溉、径流等方式,浸出和向 下迁移到达含水层,在地下水和地表水中被不同程 度地检出,且短链 PFASs 的浓度占比大于长链 PFASs^[5-6]。瑞典饮用水源区的地表水样品中检测 到全氟羧酸盐(PFCA)(54%)占主导地位,其次是 全氟磺酸(PFSA)(34%)和 PFASs 前体(11%)^[7]; 英格兰南部经过污水处理出水的水体中,观察到全 氟丁磺酸(PFBS)的含量比长链 PFASs 高 1.4~1.7 倍^[8];我国东部地区地表水中总 PFASs 质量浓度为 7.0~489.1 ng/L,全氟己酸(PFHxA)和全氟丁酸 (PFBA)为主要污染物。地下水中短链 PFASs 比长 链 PFASs 的赋存更为普遍^[9]。天津市地下水中 PFASs 以 PFOA 和 PFBS 为主,质量浓度分别为 1.1 ng/L和 0.81 ng/L^[10];阜新氟化工业园附近地下水 中 PFBS 检出质量浓度为 872 ng/L^[11]。

土壤既可受到 PFASs 生产、使用、运输和产品 废弃等过程的直接污染,也可受到大气干湿沉降、地 表径流入渗等环境过程中 PFASs 迁移的间接污 染[12]。近十年来,我国研究者通过对不同城市和地 区的土壤和沉积物进行检测,发现长链 PFASs 的含 量高于短链 PFASs.有异于地下水中的 PFASs 构成。 陈舒等[13] 在我国东部 8 个农村的土壤中检出 PFASs,以PFOA(0.34~14.5 ng/g)和PFOS(0.02~ 0.08 ng/g)为主。黄河沉积物中 PFASs 以长链为 主,总质量分数可达 8.19~17.40 ng/g^[14]。Wang 等^[15]通过对 PFASs 制造工厂附近的土壤分析,发现 距离工厂3 km 以内,土壤中 PFOA、PFHxS 和 PFOS 含量随距离增加而下降。这个结果与 Strynar 等^[16] 对美国、日本和墨西哥农区土壤的 13 种 PFASs 分 析结果相似,可知大气沉降和远距离迁移对 PFASs 在土壤-地下水系统分布具有影响。同时,PFASs 在 土壤-地下水系统中的迁移转化过程涵盖了气-液、 固-液、非水相液体(NAPL)-液等多相微界面的环 境行为。在吸附、解吸、淋溶等作用影响下,土壤中 的 PFASs 将随入渗水进入含水层中,驱动 PFASs 在 土壤-地下水系统中的迁移转化过程,导致地下水 的 PFASs 污染。

因此,探究 PFASs 在土壤-地下水系统中的多 介质界面行为对土壤-地下水系统中的 PFASs 污染 监测与管控有重要意义。本文从土壤-地下水系统 中 PFASs 污染来源、多介质界面行为及其关键影响 因素等角度入手,综述了已取得的研究进展,总结了 当前存在的问题,并展望了今后的研究重点,以期为 PFASs 在土壤-地下水系统迁移行为的环境监测与 污染控制提供参考与支撑。

1 土壤-地下水系统 PFASs 污染来源

土壤-地下水系统中的 PFASs 污染主要分为直 接和间接两种(图1)。直接污染是指 PFASs 直接排 放至土壤-地下水系统中,包括全氟制品的生产、使 用、运输和产品废弃等过程的直接污染,以及水成膜 泡沫灭火器(aqueous fire-fighting foam, AFFF)的应 用和意外释放等^[17]。据报道^[18],我国环境中 87% 的 PFOA 来自于工业废水排放。此外,AFFF 在消防

— 16 —



图 1 土壤-地下水系统 PFASs 污染来源和空间分布

Fig. 1 Sources and Spatial Distribution of PFASs Contamination in Soil-Groundwater Systems

工作中被广泛应用,这也成为了土壤-地下水中 PFASs 的重要来源之一^[19]。2016年之前,全球主要 使用长链 PFASs,如电化学氟化(ECF)等,制造含氟 调聚物泡沫,ECF泡沫主要由 PFOS、其他 PFASs 及 其前体组成^[20]。例如,内华达州法伦的海军航空 站,每次练习使用 1 200~3 200 L(3%~6%)的 AFFF,AFFF的废水处置与地面残留物的入渗均会 对区域内地下水造成污染^[21];2016年,在美国许多 民用机场和军事消防训练区周围的地下水和地表水 中检出 PFASs,浓度比美国环境保护署(EPA)的饮 用水健康咨询水平高 3~4 个数量级^[22]。

间接污染主要包括化合物的类型转化和污染路

为了土壤-地下水中 2016年之前,全球主要 化(ECF)等,制造含氟 PFOS、其他PFASs及 达州法伦的海军航空 200L(3%~6%)的 面残留物的入渗均会 引围的地下水和地表水 境保护署(EPA)的饮 数量级^[22]。 如的类型转化和污染路 \mathbf{z} 1 对 PFASs 具有生物转化与积累效应的微生物统计

微生物种属	反应过程	反应 条件	降解 效率	目标 PFASs 类型 与初始浓度	降解产物	反应 时间/d	文献来源
Acidimicrobium sp. strain A6	脱氟作用/ 生物降解	厌氧	60%	PFOA,100 mg/L	较短链的 PFCA (PFBA 、 PFPeA 等)	100	Huang 等 ^[26]
Gordonia sp. strain NB4- 1Y	生物降解	限硫	70%	6:2 FTAB/ 6:2 FTSA,26.7 mol/L	6:2 FTCA、6:2 FTUA 和 5:2 含氟调聚物酮	7	Shaw 等 ^[27]
Pseudomonas aeruginosa strain HJ4	生物降解	好氧	67%	PFOS,1 400~1 800 μg/L	PFBS、PFHxS	2	Kwon 等 ^[28]
Pseudomonas parafulva	生物降解	好氧	32%	PFOA,500 mg/L	3-OH-7-3 酸、7-2 FT 酮、2H-PFOA	4	Yi 等 ^[29] 和 Wang 等 ^[30]
Pseudomonas plecoglossi- cida 2. 4-D	生物降解	好氧	75%	PFOS,1 g/L	PFHpA	6	Chetverikov 等 ^[31]
Pseudomonas sp. strain PDMF10	生物积累	好氧	28%	PFHxS,200 ng/L	PFOS	10	Presentato 等 ^[32]
Pseudomonas sp. strain PS27	生物积累	好氧	32%	PFHxS,200 ng/L	PFOS/PFOA	10	

Tab 1	Statistics	of Microor	agnieme i	with	Biotransformation	and	Accumulation	Effects of	n PFAS
1 a.b. 1	Statistics	or microorg	gamismis v	vitti	Diotransionnation	anu	necumulation	Luccus of	1 1 1 1.03

注:全氟戊酸(PFPeA)、6:2氟调聚磺酰胺烷基甜菜碱(6:2 FTAB)、6:2氟调聚磺酸(6:2 FTSA)、6:2氟调聚羧酸(6:2 FTCA)、2H-全氟-2-癸烯酸(6:2 FTUA)、全氟癸烷磺酸(2H-PFOA)、全氟庚酸(PFHpA)。

至土壤-地下水系统中。目前,研究[33]发现,具有挥 发性的 PFASs 经过大气干湿沉降进入土壤中,由于风 向和风速的高度分散性以及 PFASs 独特的稳定性,大 气迁移和沉积过程可能导致广泛的 PFASs 污染,并在 陆地生态系统中形成区域"背景"水平。例如,2015 年在美国大都市地区历史处置场附近检测的 PFOS、 PFOA 质量分数分别高达 5 500、125 700 ng/kg^[34]。 此外,污水也是PFASs 重要的污染源。污水中不仅携 带单体 PFASs,还含有氟化聚合物,且氟化聚合物很 难被去除,多氟前体物会进一步转化成 PFASs^[35]。 金一和等[36]研究发现,我国部分城市生活和工业污 水中 PFOS 质量浓度为 1.50~44.6 ng/L。马洁等[37] 在我国的17个不同污水厂中检出6种目标短链 PFASs 质量浓度为 0.19~274.72 ng/L。Loganatan 等[38]在肯塔基州污水处理设施的水样、污泥中检出 PFOS、质量浓度分别为 7.0~149、8.2~990 ng/L。研 究发现,疏水性 PFASs 会倾向于吸附在固体颗粒并积 聚在残余污泥^[39],并伴随着污泥回收应用在养分回 收与土壤肥力改善等领域,致使 PFASs 转移至农田 中,污染浅层地下水渗流区。

2 PFASs 在土壤-地下水系统中的界面行为

PFASs 在土壤-地下水系统中的多介质界面行 为(图 2)主要包括吸附-解吸、对流-弥散、分配、电 子传递、降解转化以及未知的生物地球化学过 程^[40]。其中,PFASs 在界面间吸附-解吸过程的相 关研究远高于其他界面行为。该过程不仅决定了 PFASs 在土壤-地下水中的潜在累积,而且是判断系 统内 PFASs 二次释放的重要依据,是影响 PFASs 环 境归趋行为的重要因素。因此,本文将着重探讨 PFASs 在包气带和饱水带气-液、固-液、NAPL-液 界面的吸附行为,兼顾不同界面间对流-弥散过程、 分配行为所引发的阻滞现象,以及潜在转化过程对 PFASs 在土壤-地下水系统中多介质界面间迁移行 为的影响。



图2 土壤-地下水系统多介质界面和多相界面行为

Fig. 2 Multimedium Interface and Multiphase Interface Behavior in Soil-Groundwater System

PFASs 在土壤-地下水系统中的吸附通常通过 线性吸附和非线性吸附(Freundlich 和 Langmuir)等 温线方程拟合其吸附行为^[41]。

(1)线性等温方程。线性等温线表征如式(1)。

$$S_{\rm e} = K_{\rm x} C_{\rm w} \tag{1}$$

其中: K_x ——分布或分配系数,mL/g;

 S_{e} ——固相平衡时的 PFASs 质量分数, $\mu g/g;$

 $C_{\rm w}$ ——水相平衡时的 PFASs 质量浓度, $\mu g/mL_{\circ}$

(2)Freundlich 方程。一般来说, PFASs 吸附是

非线性的,因为 K_x 随着 PFASs 浓度的增加而降低^[42]。为了描述非线性吸附,经常使用 Freundlich 方程,如式(2)。

$$S_{\rm e} = K_{\rm F} C_{\rm w}^{\rm N} \tag{2}$$

其中: K_{F} 、N——Freundlich 常数, 与 K_{x} 类似, K_{F} 随特定 PFASs 和吸附剂的特性变化很大^[43]。

(3) Langmuir 方程。与以前的经验等温线不同, Langmuir 方程说明了吸附容量, 该吸附容量因土 壤-PFASs 相互作用和土壤表面特征而异。表征方 程如式(3)。

— 18 —

$$S_{\rm e} = \frac{b_{\rm L} S_{\rm m} C_{\rm w}}{1 + b_{\rm I} C_{\rm w}}$$
(3)

其中:S_m-----最大吸附容量,μg/g; b_L----常数。

由于 Langmuir 方程考虑了吸附容量,适用于多种 PFASs 共存^[44]。

2.1 气-液界面

气-液界面主要是指非饱和带中气体和液体接触具有一定厚度的过渡段。目前关于 PFASs 的气-

液界面行为主要关注 PFOA 和 PFOS 在包气带中的 吸附-解吸、富集、迁移等。因为 PFASs 的表面活性 剂性质,有助于吸附到气-液界面,已有研究^[45]表明,气-液界面吸附是 PFASs 在非饱和介质中迁移转化的重要保留机制。其中,气-液界面吸附系数 *K*_{aw} 被定义为气-液界面 PFASs 表面过量和水相浓度的比值^[46]。用于确定气-液界面吸附对 PFASs 在土壤-地下水迁移转化过程保留贡献的方法如表 2 所示。

表 2	确定气-液界面吸附对 PFASs 在土壤-地下水迁移转化过程保留贡献的方法	

Tab. 2 Determination of Retention Contribution of Gas-Liquid Interface Adsorption for PFASs in Soil-Groundwater Transformation

试验对象、方法	优势	劣势	适用范围
PFOA、混相驱替试验 ^[47-48]	结合定量结构/性质关系(QSPR)、 表面张力测量和 Gibbs 吸附方程预 测非饱和砂土柱中的 K _{aw}	孔隙水速度较高,影响 界面流动性	PFOA>1 mg/L
PFOA/PFOS、建立总溶解固体的表面过 量方程和 Szyszkowski 方程 ^[49]	预测 78% PFOA 和 PFOS 质量吸附 在空气-水界面	PFASs 会被溶解的固体 吸附	PFOA:0.1~25 mg/L PFOS:1~90 mg/L
PFCA、Langmuir-Szyskowski 模型 ^[50]	很好拟合 PFCA 测量的表面张力等 温线	PFCA 表面过量随浓度 增大而减小,与考虑条 件相反	PFCA:1 mg/L
PFOA/PFOS、Freundlich 模型 ^[51]	对环境浓度下的 PFASs 在非饱和 土壤中的迁移具有重要意义	不适用于去离子水界面 系统	PFOA<0.02 mg/L, PFOS<0.1 mg/L

此外,PFOA、PFOS等 PFASs 在气-液界面的吸附、溶解和挥发等传质行为均与气-液界面面积(air-water interface area, AWIA)密切相关。受 PFASs 的表面活性剂性质影响,其在气-液界面的吸附会改变表面张力和毛细压力,进而导致水流影响 溶质的对流-弥散迁移,并最终影响 AWIA^[52]。 PFASs 气-液界面吸附模型中毛细压力和渗透率等 参数的取值通常取决于 AWIA^[53],所以通过模型表征 PFASs 在非饱和带的迁移与富集过程时,需掌握AWIA。获取非饱和多孔介质 AWIA 的方法包括 X射线显微断层扫描(XMT)、各种水相和气相界面示踪测试(ITT)方法,以及基于热力学的估计方法等^[54-56]。本文系统对比了两种常用的包含上述方法的 PFASs 在气-液界面间迁移模型(表 3)。

表3 常用的 PFASs 在气-液界面间迁移模型对比分析

Tab. 3 Comparison and Analysis of Commonly Used PFASs Migration Models at Gas-Liquid Interface

分析要素	Guo 模型 ^[57]	Brusseau 模型 ^[58]
模拟情境	模拟限速固相吸附和非对流域系统中的优先流动和扩散传 质影响的溶质迁移	AFFF 长期浸出场地模拟
建模条件	假设水流和溶质的平流-分散迁移仅发生在平流域中,而 扩散传质发生在平流域和非平流域之间	包括非稳态流动和表面活性剂诱导流动的可能,以及非 线性、限速的固相吸附和空气-水界面吸附
AWIA 测定	ITT、XMT、热力学方法	ITT XMT
影响因素	非理想迁移,NAPL-水分配系数(K_{nw})从文献来源获得值	非理想迁移、存在影响或改变 AWIA 的因素
准确性	在不同 PFASs 浓度和一系列水饱和度下获得一致结果	比较得出最适测量 AWIA 的方法,降低对渗流带 PFASs 浸出的预测误差
不足	试验条件和现实环境存在差异,现实意义较小	现实环境数据获取有限,试验具有不确定性

PFASs 在气-液界面间的迁移过程可通过一维 迁移模型刻画,常用的模型包括多过程限速传质模型(MPMT)^[59]和基于瞬态可变饱和流的耦合模型。

(1) MPMT 主要用于模拟 PFOA 运输数据 集^[60-61],且每个参数都是独立的,缺少模型校准和 对突破曲线的拟合,其计算如式(4)。

$$R = 1 + K_{\rm d} \frac{\rho_{\rm b}}{\theta_{\rm w}} + K_{\rm in} \frac{A}{\theta_{\rm a}}$$
(4)

其中:*R*——吸附到固-液和空气-水界面进行 保留的溶质水相迁移的延迟因子;

A----空气-水界面比表面积, cm⁻¹;

 K_d ——固-液界面吸附系数, cm³/g;

 K_{in} ——气水吸附系数, cm;

 $\rho_{\rm b}$ ——多孔介质体积密度,g/cm³;

 θ_{w} ——含水体积分数;

θ_a——空气体积分数。

模型预测 PFOA(水相质量浓度 *c* = 10、100 μg/L 及 1 mg/L、水相平衡时的 PFASs 质量分数 *S_w* = 0.8%、0.87%)和 PFOS(10 mg/L)的延迟因子 *R*分别为 2.80、2.40、2.00、1.85、1.88、3.20。

(2)基于瞬态可变饱和流的耦合模型^[62]。该模型针对具有代表性的 AFFF 应用场景,通过 Richards 方程的混合形式来描述包气带垂向上的一维可变饱 和流,即通过具有吸附项的对流-弥散方程,表征 PFASs 或其他表面活性剂化合物在包气带垂向上的 迁移过程^[63-66]。

2.2 固-液界面

2.2.1 吸附

(1)固-液界面吸附系数 K_{d}

固-液界面吸附系数可以通过线性吸附和非线 性吸附(Freundlich 和 Langmuir)等温线方程表示。 土壤-地下水环境中 PFASs 含量很低,因此,线性吸 附方程适用于大多数情况^[67]。然而,对于 Freundlich 和 Langmuir 等温线在描述 PFASs 在固-液界面的非线性吸附的准确性尚无定论^[40]。

(2) 吸附动力学

考虑土壤表面的异质性,固-液界面吸附本质 上是动力学的。当存在两种或多种类型的结合位点 时,对每个位点的吸附可描述为一级过程^[68],如式 (5)。

$$F_{w} = F_{0} + F_{1} e^{-k_{1}t} + F_{2} e^{-k_{2}t}$$
(5)

其中:*F*_w——在*t*时留在水溶液中的 PFASs 的 质量分数,μg/g;

 F_0 ——当 t 接近无穷大时, PFASs 在水溶 液中处于平衡状态的质量分数, $\mu g/g$;

*F*₁ 和 *F*₂——与 1 型和 2 型位置相关的 PFASs 吸附分数:

t——时间,h;

 k_1 和 k_2 ——相应的速率系数。

用于 PFASs 吸附的其他动力学模型还包括伪一级、伪二级和粒子内扩散模型^[43,69-71]。

(3)吸附机制

①扩散。PFASs 扩散到固-液界面可以通过吸附-孔隙填充,将吸附质分布到孔隙中或进入非碳化部分(分区)的有机质基质中^[72]。目前,一般用粒子内扩散模型描述扩散过程^[73]。Chen 等^[74]和Xiao 等^[75]研究发现,与长链 PFASs 相比,短链PFASs 更符合粒子内扩散动力学模型。

②静电相互作用。土壤-地下水系统相关的 pH导致大多数 PFASs 的 pKa 低,往往以阴离子形 式存在,其阴离子官能团容易被吸附剂表面带正电 荷的质子化基团通过静电相互作用而吸附^[76]。目 前已有研究^[77]发现,吸附剂带正电时,通过静电吸 引促进 PFASs 吸附;当吸附剂带负电时,会通过静 电排斥作用对阴离子 PFASs 产生排斥力,可能阻止 阴离子 PFASs 吸附。尽管存在静电排斥,阴离子 PFASs 仍可被带负电荷的吸附剂吸附。

③疏水相互作用。PFASs包含一个带有疏水尾部的亲水性官能团^[78],由于疏水相互作用,PFASs的吸附可以由带负电荷的疏水性氟化尾部与吸附剂疏水官能团或其表面带有疏水性的大型有机质(NOM)之间的疏水相互作用控制,而忽视静电排斥力。土壤-地下水系统中PFASs通过疏水相互作用而促进吸附的强度与键长呈正相关关系^[79]。此外,长 C-F键可能通过 C-F键疏水聚合形成半胶束和胶束,或者在极性溶剂(例如水)中因 PFASs的双重特性导致自缔合或胶束化,从而促进 PFASs 在固-液界面吸附^[80]。当吸附剂表面带正电荷或者具有疏水性官能团会促进 PFASs 的吸附,也促进了 PFASs 在吸附剂内表面形成半胶束或胶束,从而阻碍 PFASs 在内表面的扩散,影响后续的吸附^[81]。

-20 -

④配体和离子交换。PFASs 分子的头部可能通 过交换反应被某些吸附剂(例如金属氧化物和离子 交换树脂)上的功能配对基团吸附^[78]。研究^[82-84] 发现,PFASs 分子可通过阴离子或配体交换与离子 交换树脂上的单键-Cl、-CO₃等官能团吸附,也可能 通过配体交换取代金属氧化物上的羟基官能团被吸 附。

⑤氢键。PFASs 在固-液界面吸附的另一种可能机制是氢键^[78-79]。在这种吸附机制下, PFASs 官能团中的氧原子可能作为受体与氢原子结合吸附剂 在高溶液 pH下的羟基^[85-86]。目前的研究^[87-88]发现,水分子的竞争吸附和疏水相互作用会影响氢键的作用。

2.2.2 降解

在微生物活动介导作用下,通过化学(例如水 解)和生物降解反应(好氧和低程度厌氧环境下), 部分长链 PFASs 可降解为短链 PFASs 或转化为具 有不同官能团的 PFASs^[89]。为了深入刻画土壤-地 下水系统中 PFASs 在固-液界面间的降解机制,相 关学者^[42,90]提出伪一级(SFO)降解模型和双一级 并行(DFOP)降解动力学模型来描述 PFASs 的生物 降解。

① SFO 降解模型如式(6)。

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = -t \log_{\frac{C_w}{C_w}} 2$$
(6)

其中:*k*——速率常数, h⁻¹, PFASs 特性和环境 因素(即 pH、氧化还原条件、温度等)的 函数;

> C_{wo} ——t = 0时的 PFASs 质量浓度, µg/mL;

②DFOP 降解动力学模型如式(7)。

$$C_{\rm w} = C_{\rm w0} f_1 {\rm e}^{-\lambda_1 t} + C_{\rm w0} (1 - f_1)^{-\lambda_2 t}$$
(7)

其中: λ_1 、 λ_2 ——退化常数; f_1 、 f_2 ——与 λ_1 、 λ_1 相关的退化分数; $t_{1/2}$ ——半衰期, h_o

但通过室内试验^[91]发现,线性、支化和高度支 化的 PFASs 单体在生物降解和脱氟率等方面的差 异随着时间推移进一步加剧,表明 SFO 具有一定的 局限性。DFOP 意味着 PFASs 通过两个或多个过程 协同降解,在描述试验数据时具有更高的统计学意 义。DFOP 比 SFO 更好地描述含氟磷酸二酯 (diPAPs)浓度快速下降,但随着分子量和辛醇-水 分配系数增加,全氟烷基链聚合物的顽固性相应增 加,所以两个模型都无法描述 diPAPs 的缓慢下降趋 势。考虑目前研究状况,牺牲预测 PFASs 微生物稳 定性的准确性,检查应用 SFO 和 DFOP 是否合适是 谨慎的做法,虽然目前没有测试替代方案,但是可以 借鉴改进其他替代模型,例如预测土壤中杀虫剂的 稳定性方面建立的替代模型^[92]。

2.3 NAPL-液界面

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 NAPL 的形式存在。PFASs 的两亲 特性,易在界面积累,故 NAPL 的存在可能影响 PFASs 在土壤-地下水系统的迁移转化。Silva 等^[50]根据合成地下水中三氯乙烯(TCE)或煤油与 同系 PFASs 之间的界面张力测量值,获得了界面吸 附与 PFASs 碳数之间的对数线性关系。Chen 等^[93] 通过对 PFOS 和被原油污染的土壤进行了一系列间 歇式反应器试验,发现被油污染的土壤对 PFOS 的 吸附比单独的土壤有机质高大约1个数量级。 Guelfo 等^[94]和 Mckenzie 等^[95]试验发现,当 TCE 存 在时,几种 PFASs(碳链长度>6)的保留增加,但没 有直接研究特定的保留机制(NAPL分配和界面吸 附)。虽然目前 NAPL 分配和吸附没有明显的定量 区分,但 Bouchard 等^[96]报告分配至 NAPL 对有机溶 质水相传输影响的初步调查; Brusseau 等^[97-98]在以 TCE 为溶质的基于 NAPL-水界面的线性吸附假设 模型试验中发现,延迟因子随着 NAPL 的存在从 2 增加到17,并进行 NAPL 饱和度的分配示踪剂测试 方法研究:Liao 等^[99]开发基于非线性界面吸附过程 的数学模型,以解释 PFASs 在 NAPL-水界面的积 累、在固相上的吸附和分配到 NAPL 中,并用于模拟 PFASs 柱流出物突破曲线等都证明了 NAPL 分配对 现场规模溶质运移的影响。

目前,对于确定 NAPL-液界面吸附系数 K_{nw} 方 法大体分为两种。第一种是将 NAPL-液界面的吸 附类似于气-液界面的吸附^[100],即将 K_{aw} 等效 K_{nw} 。 Brusseau 等^[101]在综合保留模型试验中使用过这种 等效替代。考虑到 PFASs 独特的理化性质, PFASs 的 K_{aw} 和 K_{nw} 会表现出一定差异, 如 Silva 等^[50]研究

-21 -

发现 PFCA 的 $\lg K_{nw}$ 比 $\lg K_{aw}$ 低约 1 个数量级。第二 种是通过建模和风险表征 K_{nw} ,现有的测量方法主 要基于线性自由能关系(LFER)、QSPR 或其他化学 性质估计模型(OPERA 和 COSMOtherm)。Brusseau 等^[102]用 QSPR 模型对 PFASs 在 NAPL-液界面的吸 附进行定量分析时,通过测量确定表面/界面张力函 数,利用 Gibbs 方程表征 K_{nw} 。模型测量全氟庚酸钠 (Na-PFHpA)和全氟壬烷-1-油酸钠(Na-PFNA)的 K_{nw} 为分别 5.8×10⁻⁵ cm 和 9.3×10⁻⁴ cm。

对于 NAPL-液界面分配系数 K_{ne} 的确定,目前都是具体模型具体分析,较全面的还是来自 Liao 等^[99]的数学模型里面的参数公式,如式(8)。

$$\theta_{\rm w} \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} + \theta_{\rm nw} \frac{\mathrm{d}\Gamma}{\mathrm{d}t} + \rho_{\rm b} \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} + \theta_{\rm w} K_{\rm nw} \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\theta_{\rm w} D_{\rm H} \frac{\partial C}{\partial x} \right] - \frac{\partial qC}{\partial x}$$
(8)

其中:
$$C$$
——PFASs 水相质量浓度,mg/L;
 θ_{nw} ——NAPL-水比界面面积,m⁻¹;
 Γ ——PFASs 表面过量,mg/m²;
 S ——固相吸附质量浓度,mg/L;
 θ_{w} ——NAPL 体积分数;
 K_{nw} ——NAPL-水分配系数;
 D_{H} ——流体动力分散系数,m²/h;
 x ——距离,m;

q----达西速度,m/h。

2.4 多介质界面

PFASs 在土壤-地下水系统迁移转化过程,不仅 包括地下环境中的平流、分散、扩散和吸附,还包括 多介质界面延迟作用。模拟不同环境介质中 PFASs 传输的模型有两点模型(TSM)^[103]、连续分布多速 率模型(CDMR)^[66]、改进型 HYDRUS 模型^[104]、 MPMT-1D 模型和 MPMT-3D 模型^[105]。

TSM 在 PFASs 传输中结合了对流、分散和固相 吸附过程,通常用于描述 PFASs 在具有实验室规模 饱和系统的简单多孔介质中的传输。由于限速吸 附,对 PFHpA、PFOA 和 PFNA 在土壤中的非平衡传 输模拟结果不理想。这些结果表明,TSM 不是表征 PFASs 在非线性和限速吸附影响下在土壤系统中传 输的合适模型。CDMR 考虑了基于 TSM 的非线性 限速吸附过程,结合包括水相、固相和气相,但不包 括分配到 NAPL-液界面的隔室的方法,模拟 PFASs 在非均质土壤介质中的多界面传输。CDMR 仅关注 保留和延迟,而不关注运输,默认系统处于平衡条 件,对每个单独保留过程进行验证。利用 CDMR 模 拟 PFOS 在土壤-地下水系统中的运移过程,与 TSM 相比,CDMR 模拟曲线与观测结果更加一致^[66]。

改进型 HYDRUS 模型耦合非线性空气-水界面 吸附和固相吸附与 TSM。修改后的模型还保留了 其原始的非平衡污染物流动和传输能力和土壤吸附 动力学建模能力,模拟 AWI 吸附对不饱和系统中 PFASs 传输的影响^[104]。MPMT-1D 模型结合了固相 和空气-水界面上的对流扩散过程和吸附,考虑了 可变流量和表面活性剂引起的流动的影响,可用于 模拟现场条件下 PFASs 的一维长期浸出。MPMT-3D 模型在 MPMT-1D 模型的基础上考虑了地下非 均质性的影响,可用于模拟 PFASs 在多维空间中的 浸出^[105]。

综上,TSM 和 CDMR 分别适用于模拟 PFASs 在 实验室规模的饱和均质介质和饱和非均质介质中的 传输。MPMT 系列模型适用于模拟长期浸出 PFASs 在现场条件下(例如 AFFF 污染场地)中的 PFASs 传输。

3 PFASs 在多介质界面行为影响因素

3.1 PFASs 的理化性质

PFASs 的理化性质是影响其在土壤-地下水系 统中多介质界面行为的重要因素之一。虽然各类 PFASs 的全氟烷基部分提供了共同的化学性质和热 稳定性以及疏水和疏油特性^[106],但是其在链长、支 化程度、官能团取代、电离状态和其他特性方面具有 特异性,致使每种 PFASs 具有特定的反应机制。由 于 C-F 键的存在,碳链越长的 PFASs,其疏水性越 强。例如,对于全氟磺酸盐和 PFCA,每个 CF₂ 部分 将分布系数增加了 0.5log~0.6log^[42]。研究^[107] 指 出,PFASs 的固相吸附亲和力与有机碳对数(lg K_{ac}) 值与其碳链长度呈正相关关系。例如,全氟烷基乙 醇(FTOHs)中每增加一个 CF₂ 组分,水溶解度降低 约 0.78log,并使 K_{ac} 增加约 0.87log,同时 K_{ac} 与辛 醇-水分配系数和溶解度之间具有良好的对数线性 相关关系。

官能团通过其一定的疏水性、疏油性和静电效应,影响 PFASs 的吸附。例如,土壤对 PFOS 的吸附 程度比 PFOA 更高,主要原因是 PFOS 链端磺酸基

— 22 —

团比 PFOA 链端羧酸基团尺寸小,具有更强的疏水 性^[42]。同时,PFASs 的电荷、电离状态等性质同样 会影响其吸附系数。Brusseau 等^[108]研究表明,两性 离子 PFASs 对表面活性剂的影响会使 QSPR 模型测 量 PFASs 的流体-流体界面吸附系数对数(lgK_i)值 低于预测平均值。

此外,直链和支链异构等其他因素的影响同样 不容忽视。直链和支链异构体的混合物,在对环境 基质中的许多 PFASs 进行准确定量方面提出了挑 战。例如,现在使用的 PFOS 技术标准(即包含 PFOS 异构体的混合物)只能对其进行定性测量,对 于表征异构体特异性量化的分析准确性仍有待商 榷^[109]。

3.2 土壤-地下水系统的环境因素

PFASs 在土壤-地下水系统的迁移机制还取决 于土壤性质与基质组成,包括含水率、有机碳、pH、 共溶质、离子强度等[110]。其中,土壤含水率与 PFASs 在气-液界面的吸附量呈负相关关系,较高的 土壤含水率会减少可用 AWIA,进而降低气-液界面 对 PFASs 的吸附效果^[107]; 土壤有机碳含量与 PFASs 吸附能力呈正相关关系,当土壤中有机碳含 量极低时,无机组分对 PFASs 吸附起主要作用^[111]。 不同水体 pH 会改变部分无机组分(如金属氧化物) 的表面电荷数和电性,进而影响对 PFASs 的静电作 用^[112]。DOM 不仅可通过与 PFASs 的共沉淀作用, 增加 PFASs 在土壤介质中的积累,还可与介质颗粒 表面吸附的 PFASs 发生竞争,降低 PFASs 的吸附效 率。同时,DOM 可直接吸收紫外(UV)光产生活性 氧,激发 PFASs 的光降解;在水中可与铁形成络合 物,进一步增强电子转移从而促进 PFASs 降解;还 可直接刺激植物根系,改善PFASs 的吸附-解吸行 为。此外,DOM 降解会释放大量的有机和无机营养 物质,影响 PFASs 的生物利用度,从而改变其生物 降解效果^[113]。Huang 等^[114]使用 Acidimicrobium sp. 生物降解 PFASs 时,发现 PFOA 和 PFOS 在厌氧氨 氧化过程中有显著降解效果,其中 NH4 的厌氧共代 谢为促进 PFASs 生物降解提供能源。

土壤-地下水系统中多种化合物互相影响造成 的共溶质作用,也会影响 PFASs 的环境行为。例 如,共存的无机阴离子和阳离子对 PFOA 和 PFOS 在各种介质上的吸附具有不同影响^[78]。无机离子 的存在会导致双电层压缩(EDL)在吸附介质的带电 表面位点,影响吸附剂表面和吸附阴离子之间的亲和力^[115]。在高离子强度下,盐析效应会略微增加 疏水性化合物的吸附^[116];在低盐浓度下,会促进竞 争性吸附发生。Zhang等^[76]研究发现,SO²⁻ 可能会 降低 PFOS 阴离子在交联壳聚糖珠粒上(带正电)的 吸附能力。此外,土壤基质组成会对特定的界面环 境产生影响,在固-液界面,较大的多孔介质孔隙密 度会增加对 PFASs 的吸附;在 NAPL-液界面,较大 的粒度会增加界面吸附面积,从而增加对 PFASs 的 吸附^[117-118]。

除了非生物影响外,还需考虑生物转化因素。 根据降解产物的差异, PFASs 的生物转化归纳为两 大类:C-F 键裂解与 C-F 键不发生裂解^[43]。在土 壤-地下水系统好氧和低程度厌氧环境下,长链 PFASs 通过微生物转化作用,可降解为短链 PFASs 或具有不同官能团的 PFASs^[119-120]。例如,6:2 氟调 聚乙醇(6:2 FTOH,中性 PFASs)经过生物降解的最 终产物为6:2 不饱和氟调酸(6:2 FTUCA)、PFHxA、 PFBA 等; Huang 等^[121] 从土壤中分离出 Acidimicrobium sp. strain A6, 通过培养试验发现该 菌株对 PFOA 和 PFOS 降解率可达 60%, 且降解产 物主要为 PFHxA 和 PFBS 等短链 PFASs。然而,现 有研究主要是从环境基质(土壤和地下水)中分离 出特征降解菌,并在纯菌环境下揭示特征菌株对目 标 PFASs 生物积累和转化行为,尚未关注实际场地 中复杂微生物群落对 PFASs 多组分体系的转化作 用,仍有待进一步研究。

4 总结与展望

随着我国对新污染物治理的持续高度重视, PFASs 在土壤-地下水系统中迁移行为的过程机制 与精细刻画逐渐成为了环境领域的研究前沿与热 点。PFASs 在多介质界面间的选择性吸附行为决定 了其在土壤-地下水系统中的赋存和迁移。现有研 究大多通过室内吸附批试验、一维柱试验及数值模 拟相结合的手段,探究目标 PFASs 在不同介质界面 间的吸附过程。其中,长链 PFASs 在土壤-地下水 系统中多介质界面上的降解转化过程也正逐渐引起 关注。然而,对于 PFASs 在土壤-地下水系统多介 质界面间的环境行为研究仍十分匮乏,尤其缺乏对 短链 PFASs 与其他替代品的关注,尚未实现对 PFASs 在土壤-地下水系统多介质界面间迁移转化

-23 -

过程的精准刻画。因此,为进一步强化 PFASs 在土 壤-地下水系统多介质界面环境行为机制研究,积 极配合新污染物治理工作,建议在以下几个方面开 展深入研究。

(1)基于实际场地条件的动态吸附模型。现有 吸附模型普遍是基于室内试验所建立的理论模型, 无法直接用于解释实际场地土壤-地下水系统内 PFASs 的动态吸附过程,今后需将相关研究扩展到 具有环境意义的实际场地中,重点关注多组分 PFASs 在土壤-地下水系统中多介质界面的动态吸 附过程。

(2)短链 PFASs 的多介质界面行为与影响因素。当前研究对象主要针对以 PFOA、PFOS 等为代表的长链 PFASs,缺乏对 PFHxS、PFBA 等短链 PFASs 的关注。在长链 PFASs 生产受限或禁止,以及短链 PFASs 替代品不断兴起的趋势下,未来应加强对短链 PFASs 的多介质界面行为与影响因素的相关研究。

(3) PFASs 在多介质界面迁移转化过程的精准 刻画。现有研究主要是针对目标 PFASs 的某单一 环境过程,然而 PFASs 在多介质界面迁移转化过程 实际上是多过程的耦合结果。受多因素协同影响, 今后应进一步识别不同反应机制对整个界面行为的 定量贡献与主控因子,厘定反应速率,实现对多组分 PFASs 在多介质界面上迁移转化行为的精准刻画。

参考文献

[1] 刘勋涛,李春阳,陈汐昂,等.全氟化合物控制政策、识别控制技术及生态风险评估进展[J].农业环境科学学报:1-32.
 [2023-05-26]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/12.1347.
 S. 20230224.1518.002.html.

LIU X T, LI C Y, CHEN X A, et al. Development progress of perfluorinated compounds in control policy, identification and control technology, and ecological risk assessment [J]. Journal of Agro-Environment Science: 1 - 32. [2023 - 05 - 26]. http://kns. cnki. net/kcms/detail/12.1347. S. 20230224.1518.002. html.

- [2] 姚谦,田英.中国人群全氟化合物健康风险评估研究进展
 [J].上海交通大学学报(医学版),2021,41(6):803-808.
 YAO Q, TIAN Y. Research progress in health risk assessment of perfluorinated compounds among Chinese population[J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University (Medical Science), 2021,41
 (6):803-808.
- [3] LALLAS P L. The stockholm convention on persistent organic

pollutants[J]. American Journal of International Law, 2001, 95
(3): 692-708.

- [4] WANG Y, CHANG W G, WANG L, et al. A review of sources, multimedia distribution and health risks of novel fluorinated alternatives[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 182: 109402. DOI: 10.1016/j.ecoenv. 2019.109402.
- [5] 翟树玉,李廷玉,刘洋,等. 短链全氟化合物污染现状研究
 [J]. 环境保护与循环经济, 2022, 42(9): 21-24, 41.
 ZHAI S Y, LI T Y, LIU Y, et al. Study on pollution status of short chain perfluorinated compounds [J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2022, 42(9): 21-24, 41.
- [6] 武倩倩,吴强,宋帅,等.天津市主要河流和土壤中全氟化 合物空间分布、来源及风险评价[J].环境科学,2021,42
 (8):3682-3694.
 WUQQ,WUQ,SONGS, et al. Distribution, sources, and

risk assessment of polyfluoroalkyl substances in main rivers and soils of Tianjin [J]. Environmental Science, 2021, 42(8): 3682-3694.

- [7] GOBELIUS L, HEDLUND J, DUERIG W, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in swedish groundwater and surface water: Implications for environmental quality standards and drinking water guidelines [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(7): 4340-4349.
- [8] WILKINSON J L, HOODA P S, SWINDEN J, et al. Spatial distribution of organic contaminants in three rivers of Southern England bound to suspended particulate material and dissolved in water[J]. Science of the Total Environment, 2017, 593/594: 487-497. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2017. 03. 167.
- [9] WEI C L, WANG Q, SONG X, et al. Distribution, source identification and health risk assessment of PFASs and two PFOS alternatives in groundwater from non-industrial areas [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 152: 141-150. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.01.039.
- [10] 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.
 ZHANG M, LOU Q T, SHAO Q W, et al. Research progress of perfluorinated compounds pollution status and risk assessment [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2019, 14(3): 30-53.
- [11] BAO J, YU W J, LIU Y, et al. Perfluoroalkyl substances in groundwater and home-produced vegetables and eggs around a fluorochemical industrial park in China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 171: 199-205. DOI: 10.1016/j. ecoenv. 2018. 12. 086.
- [12] 周健.新型全氟化合物在黄土高原水环境中的污染特征及在 植物中富集转化机制研究[D].咸阳:西北农林科技大学, 2020.

ZHOU J. The pollution characteristics of emering per- and polyfluoroalkyl substances in water environment in the Loess Plateau and mechanism of bioaccumulation and transformation in

— 24 —

plants [D]. Xianyang: Northwest A&F University, 2020.

- [13] 陈舒, 焦杏春, 盖楠, 等. 中国东部农村地区土壤及水环境中全氟化合物的组成特征和来源初探[J]. 岩矿测试, 2015, 34(5): 579-585.
 CHEN S, JIAO X C, GAI N, et al. Composition and source of perfluorinated compounds in soil and waters from the rural areas in Eastern China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34 (5): 579-585.
- [14] ZHAO P J, XIA X H, DONG J W, et al. Short- and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a turbid river[J]. Science of the Total Environment, 2016, 568: 57 - 65. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2016. 05. 221.
- [15] WANG Y, FU J J, WANG T, et al. Distribution of perfluorooctane sulfonate and other perfluorochemicals in the ambient environment around a manufacturing facility in China [J]. Environmental Science Technology, 2010, 44(21): 8062– 8067.
- [16] STRYNAR M J, LINDSTROM A B, NAKAYAMA S F, et al. Pilot scale application of a method for the analysis of perfluorinated compounds in surface soils [J]. Chemosphere, 2012, 86(3): 252-257.
- [17] NICKERSON A, MAIZEL A C, KULKARNI P R, et al. Enhanced extraction of AFFF-associated PFASs from source zone soils[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(8): 4952-4962.
- [18] 吕雪艳,孙媛媛,于志国,等. 全氟辛酸在沉积物-水界面污染及吸附迁移行为研究进展[J].应用生态学报,2021,32
 (11):4147-4155.

LÜ X Y, SUN Y Y, YU Z G, et al. Research progress on the pollution, adsorption, and transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) at the sediment-water interface [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2021, 32(11): 4147-4155.

- [19] ANDERSON R H, LONG G C, PORTER R C, et al. Occurrence of select perfluoroalkyl substances at U.S. Air Force aqueous film-forming foam release sites other than fire-training areas: Field-validation of critical fate and transport properties
 [J]. Chemosphere, 2016, 150: 678-685. DOI: 10.1016/j. chemosphere. 2016. 01.014.
- [20] 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 AFFFimpacted groundwater [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(4): 2047-2057.
- [21] 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.
- [22] HU X C, ANDREWS D Q, LINDSTROM A B, et al. Detection

of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in U.S. drinking water linked to industrial sites, military fire training areas, and wastewater treatment plants [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2016, 3(10): 344-350.

- [23] PREVEDOUROS K, COUSINS I T, BUCK R C, et al. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(1): 32-44.
- [24] GROTTENMÜLLER R, KNAUP W, PROBST A, et al. Process for the preparation of perfluorocarboxylic acids: 20020147357
 [P]. 2003-02-04.
- [25] SHAHSAVARI E, ROUCH D, KHUDUR L S, et al. Challenges and current status of the biological treatment of PFAScontaminated soils [J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2021, 8: 602040. DOI: 10.3389/fbioe. 2020.602040.
- [26] HUANG S, JAFFÉ P R. Characterization of incubation experiments and development of an enrichment culture capable of ammonium oxidation under iron-reducing conditions [J]. Biogeosciences, 2015, 12: 769-779. DOI: 10.5194/bg-12-769-2015.
- [27] SHAW D M J, MUNOZ G, BOTTOS E M, et al. Degradation and defluorination of 6:2 fluorotelomer sulfonamidoalkyl betaine and 6:2 fluorotelomer sulfonate by *Gordonia* sp. strain NB4-1Y under sulfur-limiting conditions [J]. Science of the Total Environment, 2019, 647: 690 - 698. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2018. 08. 012.
- [28] KWON B G, LIM H J, NA S H, et al. Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant [J]. Chemosphere, 2014, 109: 221-225. DOI: 10.1016/j. chemosphere. 2014. 01.072.
- YI L B, CHAI L Y, XIE Y, et al. Isolation, identification, and degradation performance of a PFOA-degrading strain [J]. Genetics and Molecular Research, 2016, 15(2): 15028043.
 DOI:10.4238/gmr.15028043.
- [30] WANG N, SZOSTEK B, BUCK R C, et al. 8-2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields [J]. Chemosphere, 2009, 75 (8): 1089 – 1096.
- [31] CHETVERIKOV S P, SHARIPOV D A, KORSHUNOVA T Y, et al. Degradation of perfluorooctanyl sulfonate by strain pseudomonas plecoglossicida 2. 4-D [J]. Applied Biochemistry and Microbiology, 2017, 53(5): 533-538.
- [32] PRESENTATO A, LAMPIS S, VANTINI A, et al. On the ability of perfluorohexane sulfonate (PFHxS) bioaccumulation by two *Pseudomonas* sp. strains isolated from pfas-contaminated environmental matrices[J]. Microorganisms, 2020, 8(1): 92. DOI: 10.3390/microorganisms8010092.
- [33] 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140017.

- [34] 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. DOI: 10.1016/j.watres.2014.09.052.
- [35] 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.
- [36] 金一和,刘晓,秦红梅,等.我国部分地区自来水和不同水体中的 PFOS 污染[J].中国环境科学,2004(2):39-42.
 JIN Y H, LIU X, QIN H M, et al. The status quo of perfluorooctane sulfonate (PFOS) pollution in tap water and different waters in partial areas of China [J]. China Environmental Science, 2004(2): 39-42.
- [37] 马洁,陈红瑞,王娟,等.4种短链全氟化合物替代物在城市污水处理厂的污染特征研究[J].生态毒理学报,2017,12(3):191-202.
 MA J, CHEN H R, WANG J, et al. Pollution characteristics of

four short chain perfluorinated compound substitutes in municipal wastewater treatment plant [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2017, 12(3): 191–202.

- [38] LOGANATHAN B G, SAJWAN K S, SINCLAIR E, et al. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia [J]. Water Research, 2007, 41(20): 4611-4620.
- [39] MILINOVIC J, LACORTE S, RIGOL A, et al. Sorption of perfluoroalkyl substances in sewage sludge [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(9): 8339-8348.
- [40] ZHANG D Q, ZHANG W L, LIANG Y N. Adsorption of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from aqueous solution-A review [J]. Science of the Total Environment, 2019, 694: 133606. DOI: 10.1016/j. scitotenv. 2019.133606.
- [41] SIMA M W, JAFFÉ P R. A critical review of modeling poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the soil-water environment [J]. Science of the Total Environment, 2021, 757: 143793.
 DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143793.
- [42] HIGGINS C P, LUTHY R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(23): 7251-7256.
- [43] ZHANG D, HE Q, WANG M, et al. Sorption of perfluoroalkylated substances (PFASs) onto granular activated carbon and biochar [J]. Environmental Technology, 2021, 42 (12): 1798-1809.
- [44] 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. DOI: 10.1016/j.watres. 2019. 115381.

- [45] KIM H, ANNABLE M D, RAO P S C. Influence of air-water interfacial adsorption and gas-phase partitioning on the transport of organic chemicals in unsaturated porous media [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(9): 1253 – 1259.
- [46] LÜ 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.154905.
- [47] LÜ 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.
- [48] ABRAHAM J E F, MUMFORD K G, PATCH D J, et al. Retention of PFOS and PFOA mixtures by trapped gas bubbles in porous media[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(22): 15489-15498.
- [49] COSTANZA J, ARSHADI M, ABRIOLA L M, et al. Accumulation of PFOA and PFOS at the air-water interface [J]. Environmental Science & Technology Letters, 2019, 6(8): 487-491.
- [50] 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. DOI: 10.1016/j. jconhyd. 2019. 03. 004.
- [51] 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.
- BRUSSEAU M L, GUO B, HUANG D, et al. Ideal versus nonideal transport of PFAS in unsaturated porous media [J].
 Water Research, 2021, 202: 117405. DOI: 10.1016/j.watres. 2021.117405.
- [53] BRADFORD S A, LEIJ F J. Estimating interfacial areas for multi-fluid soil systems [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1997, 27(1/2): 83-105. DOI: 10.1016/S0169-7722(96) 00048-4.
- [54] BRUSSEAU M L, POPOVICOVA J, SILVA J A K. Characterizing gas-water interfacial and bulk water partitioning for gas phase transport of organic contaminants in unsaturated porous media [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31 (6): 1645-1649.
- [55] KIM H, RAO P S C, ANNABLE M D. Determination of effective air-water interfacial area in partially saturated porous media using surfactant adsorption [J]. Water Resources

-26 -

Research, 1997, 33(12): 2705-2711.

- [56] ANWAR A, BETTAHAR M, MATSUBAYASHI U. A method for determining air-water interfacial area in variably saturated porous media[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, 43 (2): 129-146.
- [57] JIANG H, GUO B, BRUSSEAU M L. Pore-scale modeling of fluid-fluid interfacial area in variably saturated porous media containing microscale surface roughness [J]. Water Resources Research, 2020, 56(1): 20. DOI: 10.1029/2019WR025876.
- [58] BRUSSEAU M L, GUO B. Air-water interfacial areas relevant for transport of per and poly-fluoroalkyl substances [J]. Water Research, 2021, 207: 117785. DOI: 10.1016/j. watres. 2021.117785.
- [59] BRUSSEAU M L, JESSUP R E, RAO P S C. Modeling solute transport influenced by multiprocess nonequilibrium and transformation reactions [J]. Water Resources Research, 1992, 28(1): 175-182.
- [60] LÜ 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. DOI: 10.1016/j.envpol.2020.115343.
- [61] LI Z Y, LÜ X Y, GAO B, et al. Effects of ionic strength and cation type on the transport of perfluorooctanoic acid (PFOA) in unsaturated sand porous media [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403; 123688. DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2020.123688.
- [62] GUO B, ZENG J, 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); 77. DOI: 10.1029/2019WR026667.
- [63] 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. DOI:10.1016/j.scitotenv. 2021.145427.
- [64] ANDERSON R H. The case for direct measures of soil-togroundwater contaminant mass discharge at AFFF-impacted sites
 [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55 (10): 6580-6583.
- [65] REEVES P C, CELIA M A. A functional relationship between capillary pressure, saturation, and interfacial area as revealed by a pore-scale network model [J]. Water Resources Research, 1996, 32(8): 2345-2358.
- BRUSSEAU M L, YAN N, GLUBT V S, et al. Comprehensive retention model for PFAS transport in subsurface systems [J].
 Water Research, 2019, 148: 41-50. DOI: 10.1016/j. watres. 2018. 10.035.
- [67] 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.

- [68] LI F, FANG X L, ZHOU Z M, et al. Adsorption of perfluorinated acids onto soils: Kinetics, isotherms, and influences of soil properties [J]. Science of the Total Environment, 2019, 649: 504-514. DOI:10.1016/j.scitotenv. 2018.08.209.
- [69] MIAO Y, GUO X T, DAN P, et al. Rates and equilibria of perfluorooctanoate (PFOA) sorption on soils from different regions of China [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 139: 102-108. DOI: 10.1016/j.ecoenv. 2017. 01.022.
- [70] WEI C L, SONG X, WANG Q, et al. Sorption kinetics, isotherms and mechanisms of PFOS on soils with different physicochemical properties[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2017, 142: 40-50. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.03. 040.
- [71] COURTIER-MURIAS D, MICHEL E, RODTS S, et al. Novel experimental modeling approach for characterizing perfluorinated surfactants in soils [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(5): 2602-2610.
- [72] INYANG M, DICKENSON E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review [J]. Chemosphere, 2015, 134: 232 240. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.072.
- [73] YANG X Y, AL-DURI B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 287(1): 25-34.
- [74] CHEN X, XIA X, WANG X, et al. A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes [J]. Chemosphere, 2011, 83 (10): 1313-1319.
- [75] XIAO X, ULRICH B A, CHEN B, et al. Sorption of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) relevant to aqueous filmforming foam (AFFF)-impacted groundwater by biochars and activated carbon [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(11): 6342-6351.
- [76] ZHANG Q, DENG S, 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.
- [77] ZHOU Q, DENG S, YU Q, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites [J]. Chemosphere, 2010, 78(6): 688-694.
- [78] DU Z W, DENG S B, BEI Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents-A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 274: 443-454. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.038.
- [79] 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. DOI: 10.1016/ j. envpol. 2012. 03. 048.

- [80] DOMINGUEZ A, FERNANDEZ A, GONZALEZ N, et al. Determination of critical micelle concentration of some surfactants by three techniques[J]. Journal of Chemical Education, 1997, 74(10): 1227-1231.
- [81] ANACKER E W, GHOSE H M. Counterions and micelle size. i. light scattering by solutions of dodecyltrimethylammonium salts¹
 [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1963, 67(8): 1713–1716.
- [82] LI K X, ZENG Z X, XIONG J J, et al. Fabrication of mesoporous Fe₃O₄ @ SiO₂ @ CTAB-SiO₂ magnetic microspheres with a core/shell structure and their efficient adsorption performance for the removal of trace PFOS from water [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 465: 113 – 123. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2014. 10. 044.
- [83] WANG F, LIU C, SHIH K. Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite[J]. Chemosphere, 2012, 89(8): 1009– 1014.
- [84] GAO X, CHOROVER J. Adsorption of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid to iron oxide surfaces as studied by flow-through ATR-FTIR spectroscopy [J]. Environmental Chemistry, 2012, 9(2): 148-157.
- [85] CAO F, WANG L, TIAN Y, et al. Synthesis and evaluation of molecularly imprinted polymers with binary functional monomers for the selective removal of perfluorooctanesulfonic acid and perfluorooctanoic acid[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1516: 42-53. DOI: 10.1016/j.chroma.2017.08.023.
- [86] XU C M, CHEN H, JIANG F. Adsorption of perflourooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on polyaniline nanotubes [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 479: 60-67. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.03.045.
- [87] LI J, LI Q, LI L S, et al. Removal of perfluorooctanoic acid from water with economical mesoporous melamine-formaldehyde resin microsphere [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320; 501-509. DOI: 10.1016/j.cej.2017.03.073.
- [88] YANG K, XING B. Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(10): 5989-6008.
- [89] HAMID H, LI L Y, GRACE J R. Review of the fate and transformation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in landfills[J]. Environmental Pollution, 2018, 235: 74 - 84. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.12.030.
- [90] LIU C, LIU J X. Aerobic biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in soil[J]. Environmental Pollution,

2016, 212: 230-237. DOI: 10.1016/j.envpol.2016.01.069.

- [91] ILLMAN W A, ALVAREZ P J. Performance assessment of bioremediation and natural attenuation [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009, 39(4): 209-270.
- [92] LEI Y J, TIAN Y, SOBHANI Z, et al. Synergistic degradation of PFAS in water and soil by dual-frequency ultrasonic activated persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124215. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124215.
- [93] CHEN H, CHEN S, QUAN X, et al. Sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on oil and oil-derived black carbon: Influence of solution pH and Ca²⁺ [J]. Chemosphere, 2009, 77 (10): 1406-1411.
- [94] 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.
- [95] 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. DOI: 10. 1016/j. watres. 2016. 01. 025.
- [96] BOUCHARD D C, MRAVIK S C, SMITH G B. Benzene and naphthalene sorption on soil contaminated with high-molecularweight residual hydrocarbons from unleaded gasoline [J]. Chemosphere, 1990, 21(8): 975-989.
- [97] BRUSSEAU M L. Rate-limited mass-transfer and transport of organic solutes in porous-media that contain immobile immiscible organic liquid[J]. Water Resources Research, 1992, 28(1): 33-45.
- [98] BRUSSEAU M L, NELSON N T, COSTANZA-ROBINSON M S. Partitioning tracer tests for characterizing immiscible-fluid saturations and interfacial areas in the vadose zone [J]. Vadose Zone Journal, 2003, 2(2): 138-147.
- [99] LIAO S, 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.
- BRUSSEAU M L, GLUBT V S. The influence of surfactant and solution composition on PFAS adsorption at fluid-fluid interfaces
 Water Research, 2019, 161: 17–26. DOI: 10.1016/j. watres. 2019. 05. 095.
- [101] 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. DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2017. 09.065.
- [102] 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,

-28 -

2019, 254: 113102. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.113102.

- [103] XING Y N, LI Q, CHEN X, et al. Different transport behaviors and mechanisms of perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in saturated porous media[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 402: 123435. DOI: 10.1016/ j. jhazmat. 2020. 123435.
- [104] SILVA J A K, SIMUNEK J, MCCRAY J E. A modified HYDRUS model for simulating pfas transport in the vadose zone
 [J]. Water, 2020, 12 (10): 2758. DOI: 10. 3390/ w12102758.
- [105] ZENG J, GUO B. Multidimensional simulation of PFAS transport and leaching in the vadose zone: Impact of surfactantinduced flow and subsurface heterogeneities [J]. Advances in Water Resources, 2021, 155: 104015. DOI: 10. 1016/j. advwatres. 2021. 104015.
- [106] 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.
- [107] LETCHER R J, CHU S G, SMYTH S A. Side-chain fluorinated polymer surfactants in biosolids from wastewater treatment plants
 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 388: 122044.
 DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2020. 122044.
- [108] 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. DOI: 10.1016/j.watres. 2018. 12.057.
- [109] RIDDELL N, ARSENAULT G, BENSKIN J P, et al. Branched perfluorooctane sulfonate isomer qantification and characterization in blood serum samples by HPLC/ESI-MS (/ MS) [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (20): 7902-7908.
- [110] 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. DOI: 10.1016/j. jconhyd. 2020.103731.
- [111] 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 and Engineering Data, 2007, 52(4): 1165–1170.
- [112] CAMPOS-PEREIRA H, KLEJA D B, SJOSTEDT C, et al. The

adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) onto ferrihydrite is governed by surface charge [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(24): 15722-15730.

- [113] QI Y W, CAO H M, PAN W J, et al. The role of dissolved organic matter during Per- and Polyfluorinated Substance (PFAS) adsorption, degradation, and plant uptake: A review
 [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 436: 129139.
 DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2022. 129139.
- [114] HUANG S, SIMA M, LONG Y, et al. Anaerobic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) in biosolids by *Acidimicrobium* sp. strain A6[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424: 127699. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2021. 127699.
- [115] 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.
- [116] YU Q, DENG S, YU G. Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents [J]. Water Research, 2008, 42 (12): 3089-3097.
- [117] PENG S, BRUSSEAU M L. Impact of soil texture on air-water interfacial areas in unsaturated sandy porous media[J]. Water Resources Research, 2005, 41 (3): 69. DOI: 10. 1029/ 2004WR003233.
- [118] BRUSSEAU M L, NARTER M, SCHNAAR S, et al. Measurement and estimation of organic-liquid/water interfacial areas for several natural porous media [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(10): 3619-3625.
- [119] LIU J X, AVENDAÑO S M. Microbial degradation of polyfluoroalkyl chemicals in the environment: A review [J]. Environment International, 2013, 61: 98 - 114. DOI: 10. 1016/j. envint. 2013. 08. 022.
- [120] DASU K, LEE L S. Aerobic biodegradation of toluene-2, 4-di (8:2 fluorotelomer urethane) and hexamethylene-1, 6-di (8:22 fluorotelomer urethane) monomers in soils [J]. Chemosphere, 2016, 144: 2482 - 2488. DOI: 10. 1016/j. chemosphere. 2015. 11. 021.
- [121] HUANG S, JAFFÉ P R. Defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) by Acidimicrobium sp. strain A6 [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53 (19): 11410-11419. DOI: 10.1021/ acs. est. 9b04047.