

技术总结

净水厂污泥对 PFCs 的吸附特征研究

鲍俊信^{1,2}, 孙敏^{1,2}, 刘小燕³

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098; 3. 华航环境发展有限公司, 北京 100071)

摘要: 以南京市某净水厂平流式沉淀池和 V 型滤池的污泥为研究对象, 考察其对全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟壬酸(PFNA)和全氟癸酸(PFDA)4种全氟化合物(PFCs)的吸附特征, 分析不同污泥粒径、pH 值及离子强度等因素对 PFCs 吸附效果的影响。结果表明, 沉淀池和 V 型滤池的污泥对 PFCs 的吸附规律相似, 沉淀池污泥对 4 种 PFCs 的吸附容量均大于 V 型滤池污泥; PFCs 碳链越长, 吸附量越大, 平衡时间越短, 相同碳链长度的 PFOS 的吸附量大于 PFOA; 污泥吸附 PFCs 过程均符合 Freundlich 模型($R^2 = 0.9037 \sim 0.9990$); 污泥粒径越小、比表面积越大, PFCs 的吸附量越高; 吸附过程中, 随着溶液 pH 值的降低、离子强度的增大, PFCs 的吸附量均增大, 表明静电作用在吸附过程中起重要作用。

关键词: 净水厂污泥; 全氟化合物; 平流式沉淀池; V 型滤池; 吸附

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)21-0039-06

Adsorption Characteristics of PFCs by Sludge from Water Supply Plant

BAO Jun-xin^{1,2}, SUN Min^{1,2}, LIU Xiao-yan³

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China; 3. China Aerospace Environmental Development Co. Ltd., Beijing 100071, China)

Abstract: The adsorption characteristics of perfluorinated compounds (PFCs) including perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorodecanoic acid (PFNA) and fluoroantimonic acid (PFDA) by sludge from sedimentation tank and V-type filter of one water supply plant in Nanjing City were investigated. The impacts of sludge particle size, pH and ionic strength on the adsorption of PFCs were analyzed. The results showed that the adsorption of PFCs using sedimentation tank sludge and V-type filter sludge had similar patterns. The adsorption capacity of four PFCs by sedimentation tank sludge was greater than that by V-type filter sludge. The adsorption amount was positively correlated to the carbon chain length of PFCs, and shorter saturation adsorption time was required for PFCs with longer chain. For same chain length with different functional groups, the adsorption amount for PFOS was larger than that of PFOA. Meanwhile, PFCs adsorption isotherm was fitted well by the Freundlich equation ($R^2 = 0.9037 - 0.9990$). Smaller particle size sludge, which

had larger specific surface area, contributed to the larger adsorption amount of PFCs. The PFCs adsorption amount of sludge increased with the decrease of solution pH or the increase of ionic strength, indicating that electrostatic interaction played an important role in the adsorption process.

Key words: sludge from water supply plant; perfluorinated compounds (PFCs); horizontal sedimentation tank; V-type filter; adsorption

全氟化合物(PFCs)是具有可离子化的亲水官能团和疏水性碳氟长链的有机物,碳氟键(C—F)的键能高达460 kJ/mol,具有很高的化学稳定性,广泛应用于纺织品、纸制品、皮革以及化妆品等^[1],成为水环境中分布最广的持久性有机污染物(POPs),对人类健康产生影响^[2]。目前已有研究主要集中在河流、湖泊、海洋等的沉积物和土壤对PFCs的吸附特征^[3-6],以及它们对单一PFCs的吸附行为^[7-10],但对净水厂污泥中PFCs的吸附特性却鲜见报道。由于目前国内外净水厂采用最多的节能降耗措施是排泥水的回用,受PFCs污染的污泥在净水厂排泥水回用过程中可能会对出厂水水质产生影响。因此,选取南京某净水厂平流式沉淀池和V型滤池的排泥为研究对象,考察PFCs在净水厂污泥上的吸附特征,探究污泥粒径、溶液pH值和离子强度对吸附的影响。

1 材料与方法

1.1 目标污染物和试验样品

目标污染物为水环境中浓度最高的全氟辛烷磺酸(PFOS)、全氟辛酸(PFOA)、全氟壬酸(PFNA)和全氟癸酸(PFDA)4种PFCs^[11-12]。试验污泥(见表1)分别取自南京市某净水厂平流式沉淀池和V型滤池的排泥水,静沉15 min,经固液分离、自然风干后得到。

表1 净水厂污泥的理化性质

Tab.1 Physicochemical properties of sludge from water supply plant

项 目	粒径分 级/ μm	粒径占 比/%	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	有机碳质 量分数/%
沉淀池 污泥	>250	15	20.68	0.058 0	6.74
	63~250	19	21.78	0.106 7	7.29
	<63	66	26.94	0.133 8	10.07
V型滤 池污泥	63~250	24	22.54	0.118 1	6.88
	<63	76	27.32	0.145 7	9.39

污泥粒径根据Udden-Wentworth标准^[13],分为>250、63~250和<63 μm ,其中V型滤池污泥不含粒径>250 μm 的组分。初始PFCs浓度为200

ng/L和2 000 ng/L;pH值为3、4、5、6、7、8和9;溶液离子强度为0、0.005、0.01、0.025和0.05 mol/L。

1.2 主要试剂、仪器及测试方法

4种PFCs标准样品分别为全氟辛烷磺酸(PFOS,95%)、全氟辛酸(PFOA,96%)、全氟壬酸(PFNA,97%)、全氟癸酸(PFDA,98%);氯化钙(CaCl_2 ,分析纯);甲醇(HPLC级);乙腈(HPLC级)。主要仪器为UPLC-MS/MS Agilent 6460、Milli-Q plus超纯水仪、SUPELCO固相萃取装置及Waters固相萃取柱Oasis WAX。

UPLC-MS/MS Agilent 6460的PFCs检测参数设定如下:色谱柱温为35 $^{\circ}\text{C}$;流动相A为2 mmol/L的乙酸铵、B为乙腈;流动相的流速为0.2 mL/min,进样量为5 μL ;梯度洗脱程序为0~7 min、20%~100%的流动相B。质谱系统:电喷雾离子源(ESI),负离子模式下以多反应离子监测(MRM)扫描方式分析。ESI/MS/MS的主要工作参数:干燥器温度为300 $^{\circ}\text{C}$;干燥器流量为8 L/min;喷雾器压力为45 psi (1 psi=6.896 kPa);鞘气温度为250 $^{\circ}\text{C}$;鞘气流量为11 L/min;毛细管电压为3 500 V;喷嘴电压为500 V^[14]。

1.3 质量控制与保证

4种PFCs的加标回收率为80.1%~130.0%,相对标准偏差范围为5.7%~13.7%。PFCs提取过程中避免使用聚四氟乙烯材质的容器,试验器皿均采用聚丙烯材质,并设置溶剂空白及过程空白。标准曲线在1.0~50.0 $\mu\text{g/L}$ 浓度范围的线性相关系数(R^2)为0.991 3~0.999 5,满足分析要求。

2 结果与讨论

2.1 PFCs在污泥上的吸附动力学

4种PFCs在沉淀池和V型滤池污泥上的吸附过程均包括初始0~4 h的快速吸附阶段和4~20 h的慢速吸附阶段,并均在接近24 h后达到动态平衡(见图1),沉淀池污泥对4种PFCs的最大吸附量均大于V型滤池污泥,这与Higgins^[15]、Zhao^[5]等的研究一致。在两个吸附阶段内,4种PFCs的最大吸附

量均是 PFDA > PFNA > PFOS > PFOA, 到达吸附平衡所需时间则正好相反。沉淀池和 V 型滤池污泥中的有机物包括酸性溶解态的胡敏酸(HA)、富里酸(FA)和“黑碳粒子”等低聚碳^[16], 快速吸附阶段, 污泥颗粒表面有机质含量高、吸附位点多, PFCs 的吸附量快速增加; 随着时间的延长, 污泥表面上较易吸附 PFCs 的位点逐步被占据, 吸附速率开始减慢, 并最终达到吸附平衡。由于沉淀池污泥的有机碳质量分数高于 V 型滤池污泥(见表 1), 故它对 PFCs 各个单体的吸附量高于 V 型滤池污泥。PFCs 单体在同一污泥上的吸附量随碳链长度的增加而增加, 同碳链长的 PFOS 的吸附量高于 PFOA, 说明 PFCs 的吸附行为与其自身理化性质也有关。

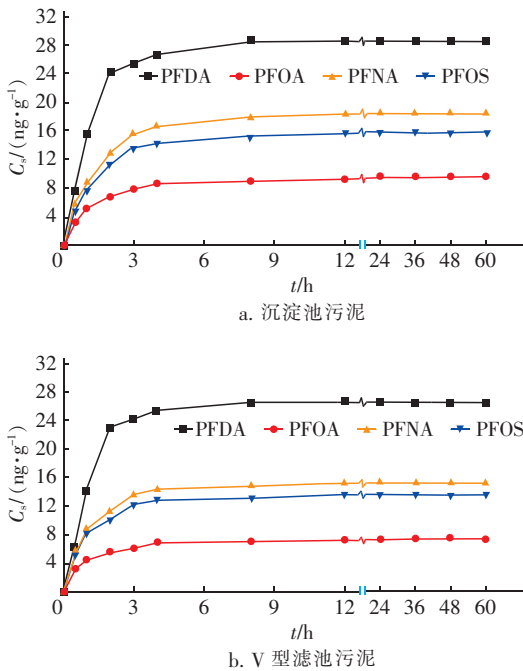


图 1 沉淀池污泥和 V 型滤池污泥对 4 种 PFCs 的吸附动力学曲线(25 °C)

Fig. 1 Adsorption kinetics of four PFCs by sedimentation tank sludge and V-type filter sludge at 25 °C

2.2 PFCs 在污泥上的吸附等温线

在试验浓度为 100 ~ 2 000 ng/L 范围内, Freundlich 吸附模型均可以较好地拟合沉淀池及 V 型滤池污泥对 4 种 PFCs 的等温吸附行为, 除 PFOA (相关系数 R^2 分别为 0.934 2 和 0.903 7) 外, 其余 3 种 PFCs 的 R^2 值均在 0.98 以上(见表 2), 沉淀池污泥较 V 型滤池污泥表现出更强的吸附能力, 这与吸附动力学中的结果一致。在沉淀池和 V 型滤池污泥中, PFDA 的容量因子 K_F 值均最大, 分别为 0.773 4

和 0.673 3, 随着 PFCs 碳链长度的增加, 其 K_F 值和吸附率 S 增大, 说明疏水作用在吸附过程中起重要作用, Higgins^[15] 和包怡梦^[17] 等的研究也得到了相似的结果。对于同一 PFCs 单体, 沉淀池污泥的 K_F 值高于 V 型滤池污泥, 故沉淀池污泥对各 PFCs 单体的吸附量高于 V 型滤池污泥。Freundlich 等温线方程中 n (n 为非线性因子, $n = 1$ 为线性模型, $n < 1$ 为非线性模型) 的范围为 0.783 4 ~ 0.927 2, 污泥对 PFCs 的吸附均为非线性等温吸附, 表明 PFCs 在污泥上的吸附不是简单的分配作用, 吸附不只受疏水作用的控制, 同时存在静电吸附和氢键作用等多种吸附机制^[17]。

表 2 4 种 PFCs 在沉淀池污泥和 V 型滤池污泥上的等温吸附拟合参数

Tab. 2 Constants of Freundlich equations for adsorption of four PFCs on sludge

项 目		吸附率 $S/\%$		Freundlich 模型参数		
		S_{min}	S_{max}	R^2	n	$K_F/(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}) \cdot (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})^{-n}$
沉淀池污泥	PFDA	74.02	78.68	0.996 0	0.927 2	0.773 4
	PFNA	49.03	58.86	0.994 0	0.884 0	0.368 9
	PFOA	20.72	37.59	0.934 2	0.783 4	0.255 0
	PFOS	43.17	53.78	0.993 1	0.883 8	0.282 0
V 型滤池污泥	PFDA	65.66	75.72	0.988 7	0.900 1	0.673 3
	PFNA	42.83	52.79	0.999 0	0.861 1	0.329 3
	PFOA	17.16	32.60	0.903 7	0.825 9	0.152 5
	PFOS	35.77	46.68	0.997 8	0.862 7	0.239 5

2.3 污泥粒径及水质条件对吸附 PFCs 的影响

2.3.1 污泥粒径的影响

在高浓度(2 000 ng/L)和低浓度(200 ng/L)的 PFCs 溶液中, 沉淀池污泥和 V 型滤池污泥对 4 种 PFCs 的吸附规律相似, 吸附量均随污泥粒径的增大而减小(见图 2), 在高 PFCs 浓度下, 同一单体 PFCs 在不同污泥粒径中的吸附量变化幅度小于低浓度下的; 在低 PFCs 浓度下, 沉淀池中粒径 $< 63 \mu\text{m}$ 污泥对 PFOA 的吸附量是粒径 $> 250 \mu\text{m}$ 污泥吸附量的 2.4 倍, 对于 PFNA、PFDA 和 PFOS 则均约为 1.3 倍。这是由于沉淀池中粒径 $< 63 \mu\text{m}$ 污泥的比表面积比粒径 $> 250 \mu\text{m}$ 污泥的大 $6.26 \text{ m}^2/\text{g}$ (见表 1), 对 PFCs 的表面吸附能力强; 同时结构相对致密的有机质易与细粒径污泥结合, 使得沉淀池中粒径 $< 63 \mu\text{m}$ 污泥的有机碳质量分数比粒径 $> 250 \mu\text{m}$ 污泥的大 3.33%(见表 1), 对 PFCs 的吸附能力也增

强。此外,PFOA的溶解度为3.4 g/L(20℃),极性远高于其余3种PFCs,表面吸附作用对污泥吸附PFOA的影响则更大,故粒径大小对其影响最大。

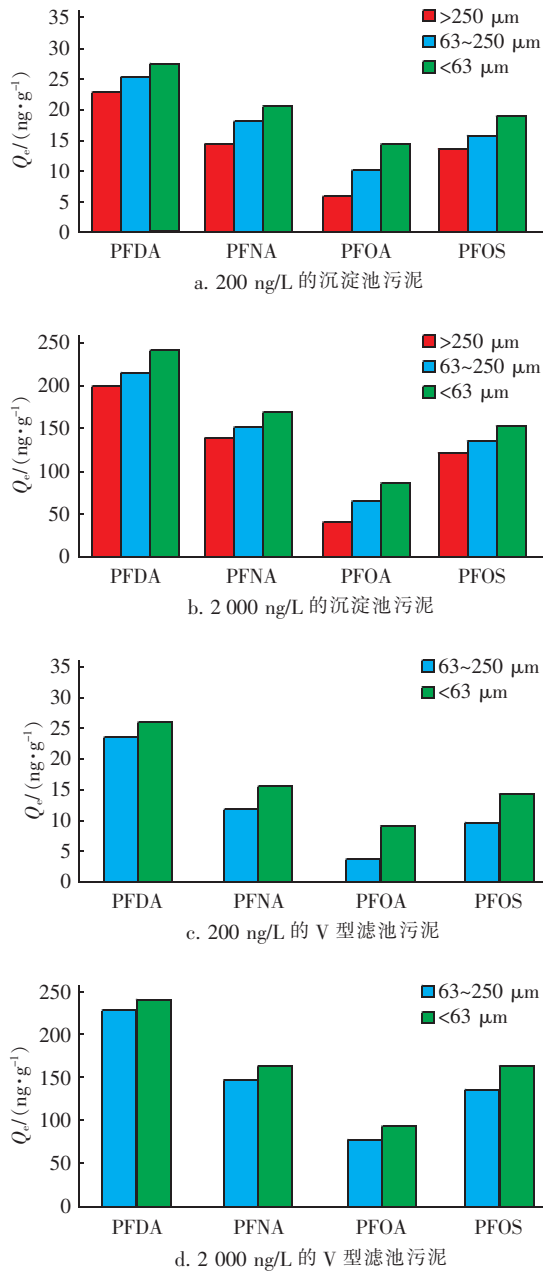


图2 不同粒径沉淀池污泥和V型滤池污泥对4种PFCs的吸附量

Fig. 2 Adsorption capacity of four PFCs by different size fractions of sludge

2.3.2 溶液pH值的影响

当溶液pH值为3~9时,pH值高于4种PFCs的酸度系数值(PFOA、PFNA、PFDA、PFOS的pKa分别为2.50、-0.21、-0.22、-3.27),PFCs在溶液中

主要以去质子化(阴离子)形式存在。4种PFCs在沉淀池和V型滤池污泥中的吸附量均随溶液pH值的升高而降低(见图3),其中PFCs吸附量的变化为PFOA > PFOS > PFNA > PFDA,这与You^[3]和Tang^[10]等的研究结果一致。PFDA的吸附量随pH值的变化较小,表明PFDA分子与污泥间存在非静电作用;同时酸性条件下由于PFOA、PFOS和PFNA易与污泥表面形成表面络合和氢键作用,增强了污泥对其的吸附能力,故其在污泥表面的吸附随pH值变化较为明显。溶液pH值为3~6时,由于溶液中大量存在的H⁺会中和污泥表面的负电荷,甚至会使污泥表面带正电,减弱了污泥与PFCs之间的静电斥力,加强了污泥对PFCs的吸附;同时,当溶液pH值较低时,PFCs阴离子和污泥上质子化的羧基和酚基形成氢键,也会增加PFCs的吸附量^[5]。当溶液pH值为6~8时,溶液中H⁺较少,对污泥表面的电荷分布影响较小,PFCs的吸附量随着pH值的升高仅有小幅度下降,所以吸附量变化不大。当溶液pH值>8时,污泥表面带负电,与PFCs之间存在静电斥力,同时污泥表面的羧基和酚基逐渐去质子化,氢键作用也逐渐消失,故污泥对PFCs的吸附能力减弱。

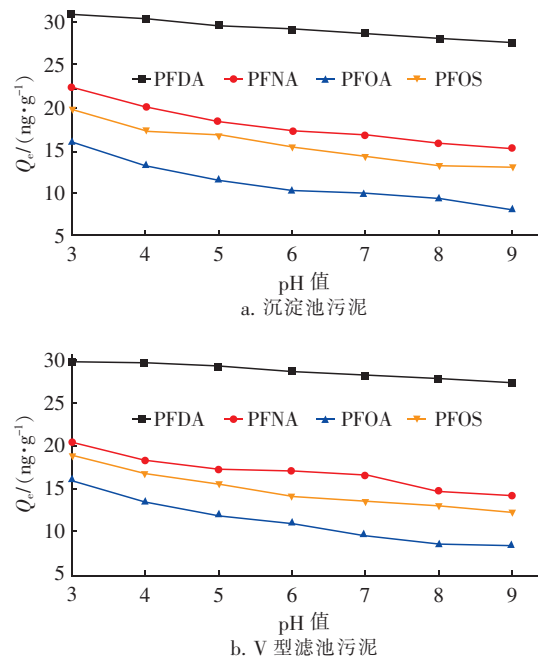


图3 pH值对沉淀池污泥和V型滤池污泥吸附4种PFCs的影响

Fig. 3 Effect of pH on adsorption of four PFCs by sedimentation tank sludge and V-type filter sludge

2.3.3 溶液离子强度的影响

4 种 PFCs 在沉淀池和 V 型滤池污泥上的吸附随溶液中离子强度的增大而增强, CaCl_2 浓度从零增加到 0.05 mol/L 时, PFOS 的吸附量变化最大, PFOA、PFNA 和 PFDA 的吸附量增加幅度不大(见图 4)。溶液中 Ca^{2+} 浓度的增大,会中和污泥表面的部分电荷,压缩双电层的厚度,减弱了污泥与 PFCs 阴离子之间的静电排斥作用,同时带负电的 PFCs 分子之间的静电排斥也受到抑制,故促进了污泥对 PFCs 的吸附。同时,在有溶解态离子存在的情况下,溶液中水分子变得更有序和可压缩,用于容纳 PFCs 的空腔体积减少^[3],使得 PFCs 的溶解度随溶解态离子浓度的升高而降低,故更易吸附在污泥中。溶液中 CaCl_2 浓度的增大,还可能引起 PFCs 与黏土矿物表面发生络合作用,由于 PFOS 的磺酸基活性明显高于羧酸基活性,故 PFOS 在污泥中的吸附更加显著。

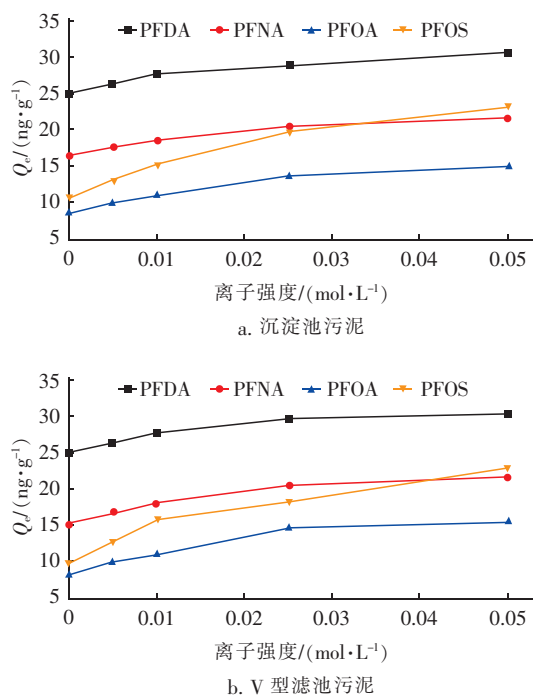


图 4 离子强度对沉淀池污泥和 V 型滤池污泥吸附 4 种 PFCs 的影响

Fig. 4 Effect of ionic strength on adsorption of four PFCs by sedimentation tank sludge and V-type filter sludge

3 结论

① 沉淀池污泥对 PFCs 的吸附容量高于 V 型滤池污泥,4 种 PFCs 的平衡吸附量大小为 $\text{PFDA} > \text{PFNA} > \text{PFOS} > \text{PFOA}$,平衡时间为 $\text{PFDA} < \text{PFNA} <$

$\text{PFOS} < \text{PFOA}$;Freundlich 模型能较好地拟合这两种污泥对 4 种 PFCs 的吸附。

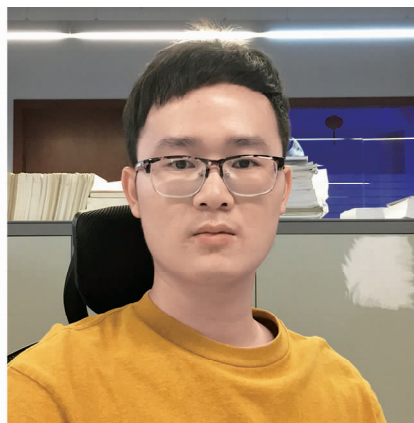
② 净水厂沉淀池污泥和 V 型滤池污泥对 PFCs 的吸附量大小受污泥比表面积、有机碳质量分数的影响,且均随着污泥粒径的减小而增大。低 PFCs 浓度下污泥粒径大小对 4 种 PFCs 吸附的影响大于高 PFCs 浓度下的,且粒径大小对吸附 PFOA 的影响较大。

③ PFCs 在净水厂沉淀池污泥和 V 型滤池污泥上的吸附量均随溶液中 pH 值的增大而降低,随离子强度的增大而增大,表明静电作用在吸附过程中起重要作用;pH 值对污泥吸附 PFDA 的影响最小;离子强度的变化对污泥吸附 PFOS 的影响较大。

参考文献:

- [1] Prevedouros K, Cousins I, Buck R C, *et al.* Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(1): 32–44.
- [2] Du Z W, Deng S B, Bei Y, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review[J]. J Hazard Mater, 2014, 274: 443–454.
- [3] 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[J]. Environ Pollut, 2010, 158(5): 1343–1347.
- [4] Pereira H C, Ullberg M, Kleja D B, *et al.* Sorption of perfluoroalkyl substances (PFASs) to an organic soil horizon—Effect of cation composition and pH[J]. Chemosphere, 2018, 207: 183–191.
- [5] Zhao L X, Zhu L Y, Yang L P, *et al.* Distribution and desorption of perfluorinated compounds in fractionated sediments[J]. Chemosphere, 2012, 88(11): 1390–1397.
- [6] Zhao L X, Bian J N, Zhang Y H, *et al.* Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals[J]. Chemosphere, 2014, 114: 51–58.
- [7] Wang F, Liu C S, Shih K. Adsorption behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on boehmite[J]. Chemosphere, 2012, 89(8): 1009–1014.
- [8] Qian J, Shen M M, Wang P F, *et al.* Adsorption of perfluorooctane sulfonate on soils: Effects of soil characteristics and phosphate competition[J].

- Chemosphere, 2017, 168: 1383 – 1388.
- [9] 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]. Environ Pollut, 2009, 157(1): 325 – 330.
- [10] Tang C Y, Fu Q S, Gao D, *et al.* Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces [J]. Water Res, 2010, 44(8): 2654 – 2662.
- [11] Lu Z B, Song L N, Zhao Z, *et al.* Occurrence and trends in concentrations of perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface waters of eastern China [J]. Chemosphere, 2015, 119: 820 – 827.
- [12] 魏立娥. 双台子河口水体全氟化合物污染分布及风险评估研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2015.
Wei Li'e. Distribution and Risk Assessment of Perfluorinated Compounds in Water of Shuangtaizi Estuary [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2015 (in Chinese).
- [13] 孙敏, 周园. 净水厂污泥中多环芳烃和金属的分布特征[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2015, 46(1): 366 – 371.
Sun Min, Zhou Yuan. Distribution characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and metal in sludge from drinking water plant [J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2015, 46(1): 366 – 371 (in Chinese).
- [14] 周浩, 孙敏. 净水厂中全氟化合物分布特征及 UV/ SO_3^{2-} 的去除机理[J]. 中国给水排水, 2017, 33(19): 6 – 10, 15.
Zhou Hao, Sun Min. Distribution of perfluorinated compounds in water supply plant and its reductive degradation by UV/ SO_3^{2-} [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(19): 6 – 10, 15 (in Chinese).
- [15] Higgins C P, Luthy R G. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments [J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(23): 7251 – 7256.
- [16] 王兴荣, 蒋煜峰, 王拯, 等. 黄河兰州段底泥对硝基苯的吸附行为[J]. 中国环境科学, 2017, 37(4): 1523 – 1529.
Wang Xingrong, Jiang Yufeng, Wang Zheng, *et al.* Adsorption behavior of nitrobenzene onto sediment in Lanzhou section of the Yellow River [J]. China Environmental Science, 2017, 37(4): 1523 – 1529 (in Chinese).
- [17] 包怡梦, 赵璞君, 夏星辉, 等. 土壤对全氟化合物的吸附作用[J]. 中国科技论文, 2015, 10(3): 270 – 274, 279.
Bao Yimeng, Zhao Pujun, Xia Xinghui, *et al.* Sorption of perfluoroalkyl substances on soils [J]. China Sciencepaper, 2015, 10(3): 270 – 274, 279 (in Chinese).



作者简介: 鲍俊信(1993 –), 男, 浙江杭州人, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术。

E-mail: 976972760@qq.com

收稿日期: 2019 – 02 – 13