研究论文

DOI：10.11949/0438−1157.20260033

# 腐殖酸吸附PFAS的分子模拟研究：结构多样性与吸附剂异质性效应

苗永涛[1]，吕笑云[1]，聂余湘[1]，赖睿鹏[1]，梁克中[1]，姜骉麟[1]，宋先雨[1]，杨明成[2]，赵双良[3]

（[1]重庆三峡科技大学环境与化学工程学院，三峡库区水环境演变与污染防治重庆市重点实验室，重庆 404020；[2]四川文理学院化学化工学院，四川 达州 635000；[3]广西大学化学化工学院，广西石化资源加工与过程强化技术重点实验室，广西 南宁 530004）

**摘要：** 天然有机物的吸附行为显著影响污染物在水环境中的迁移、转化及去除效果。结合分子动力学模拟与化学信息学，探究了天然腐殖酸对22种不同结构全氟及多氟烷基物质（PFAS）的吸附行为。结果表明，PFAS在腐殖酸上的吸附能在−40.5~−108.0 kJ/mol，吸附率最高达85%。全氟羧酸的吸附强度随碳链长度增加呈先降后升的趋势，而全氟磺酸的吸附强度则随碳链增长持续下降。在高浓度条件下观察到竞争吸附现象。腐殖酸不同官能团吸附PFAS的贡献存在显著差异：芳香羧酸≈醌类>酪氨酸残基≈连接基团>糖类≈芳香羟基。其中，芳香羧酸上的羟基基团通过范德华作用与静电相互作用的协同效应，构成关键吸附位点。本研究从分子尺度揭示了PFAS在天然有机物表面的吸附机制，为高效吸附剂的理性设计提供了理论依据。

**关键词：** 吸附；全氟及多氟烷基物质；分子动力学；腐殖酸；扩散；氢键

**中图分类号：** TQ 028.8　　**文献标志码：** A

**文章编号：** 0438−1157（2026）10−6342−10

# Molecular dynamics simulation of PFAS adsorption by humic acid: effects of structural diversity and adsorbent heterogeneity

**MIAO Yongtao[1], LYU Xiaoyun[1], NIE Yuxiang[1], LAI Ruipeng[1], LIANG Kezhong[1], JIANG Biaolin[1], SONG Xianyu[1], YANG Mingcheng[2], ZHAO Shuangliang[3]**

([1]*Chongqing Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir, School of Environmental and Chemical Engineering, Chongqing Sanxia University of Science and Technology, Chongqing* 404020, *China*; [2] *School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou* 635000, *Sichuan, China*; [3] *Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, Guangxi University, Nanning* 530004, *Guangxi, China*)

**Abstract:** The adsorption behavior of natural organic matter plays a critical role in regulating the transport, transformation, and engineered removal of contaminants in aquatic environments. This paper investigates the adsorption behavior of natural humic acid on 22 per− and polyfluoroalkyl substances (PFAS) with different

**收稿日期：** 2026−01−08　　**修回日期：** 2026−04−07

**通信作者：** 宋先雨（1989—），男，博士，副教授，xianyusong@sanxiau.edu.cn

**第一作者：** 苗永涛（2000—），男，硕士研究生，miaoyt623@163.com

**基金项目：** 国家自然科学基金项目（22478045，22178072）；重庆市自然科学基金项目（CSTB2024NSCQ−QCXMX0099，CSTB2025NSCQ−LZX0099）；重庆市教育委员会科技项目（KJZD−K202301202）；四川省科技教育联合基金面上项目（2025NSFSC2066）；重庆市教育委员会科学技术研究项目（KJQN202201201）

**引用本文：** 苗永涛, 吕笑云, 聂余湘, 赖睿鹏, 梁克中, 姜骉麟, 宋先雨, 杨明成, 赵双良. 腐殖酸吸附PFAS的分子模拟研究：结构多样性与吸附剂异质性效应[J]. 化工学报, 2026, 77(10): 6342−6351

**Citation:** MIAO Yongtao, LYU Xiaoyun, NIE Yuxiang, LAI Ruipeng, LIANG Kezhong, JIANG Biaolin, SONG Xianyu, YANG Mingcheng, ZHAO Shuangliang. Molecular dynamics simulation of PFAS adsorption by humic acid: effects of structural diversity and adsorbent heterogeneity[J]. CIESC Journal, 2026, 77(10): 6342−6351

structures, combining molecular dynamics simulations and cheminformatics. The results indicate that the adsorption energies of PFAS on HA range from −40.5 to −108.0 kJ/mol, with maximum adsorption efficiencies reaching up to 85%. Perfluoroalkyl carboxylic acids show an initial decrease followed by an increase with increasing chain length, whereas perfluoroalkyl sulfonic acids decrease consistently. Competitive adsorption emerges at high concentrations. Distinct HA functional moieties contribute unequally to PFAS adsorption, following the order: aromatic carboxylic acids ≈ quinone groups > tyrosine-like residues ≈ linker regions > saccharides ≈ aromatic hydroxyls. Notably, hydroxyl groups on aromatic carboxylic acids act as key adsorption sites through the synergistic effects of van der Waals and electrostatic interactions. This molecular-scale insight elucidates the adsorption mechanisms of PFAS on natural organic matter and provides a theoretical foundation for the rational design of high-efficiency adsorbents.

**Keywords:** adsorption; PFAS; molecular dynamics; humic acid; diffusion; hydrogen bonds

## 引　言

全氟及多氟烷基物质(per- and polyfluoroalkyl substances,PFAS)是一类合成有机污染物,广泛应用于工业和消费领域,例如消防泡沫、不粘锅涂层和防水纺织品[1-2]。由于其广泛的应用,以及强C—F键能和独特的疏水/疏油特性,PFAS普遍存在于水、土壤和生物系统中[3-4]。其环境持久性和迁移性导致了全球污染,在地下水、饮用水甚至人体血清中均可检测到PFAS[5-6]。因此,高效、快速去除PFAS的功能材料的开发日益受到关注。

吸附法作为一种可逆且节能的处理方式,能够有效移除水体和土壤中的污染物,同时避免产生有害副产物[7]。Wang等[8]研究表明,氧化石墨烯对全氟辛酸表现出强效且可调控的吸附性能。Choudhary等[9]的研究表明,用氟化连接剂交联的β-环糊精网络可通过阳离子-环糊精相互作用和疏水尾部结合吸附长链全氟辛酸。近年来,利用天然材料制备功能吸附剂已成为环境治理研究的一个重要趋势,改性天然材料对污染物的吸附性能有显著提升[10-11]。例如,庞煜霞等[12]结合实验表征与分子模拟,阐明了羧甲基化碱木质素因亲水性较弱、疏水性与π-π相互作用更强,相较磺化碱木质素在农药吸附和分散性能上表现出优势。此外,Khodabakhshloo等[13]以天然沸石和硅藻土为基材,通过油胺改性制备复合吸附剂,显著提升了其对水中PFOS的吸附性能,其中改性硅藻土和沸石的吸附容量分别提高至14.1 mg/g和25.5 mg/g,明显优于未改性材料。这些研究表明,通过调控天然材料的表面化学性质或孔结构,可以实现对不同污染物的高效、选择性吸附,为环境污染治理提供多样化策略。然而,针对PFAS的系统研究仍然相对有限。

腐殖酸(humic acid,HA)是天然有机质的主要成分之一,因其低成本、环境友好,可作为疏水性和阴离子污染物的吸附剂而备受关注[14]。腐殖酸具有显著的化学异质性,包含芳香族、脂肪族、羧基和酚类结构单元[15]。这种固有的化学异质性意味着腐殖酸可以通过多种非共价相互作用对PFAS进行广谱吸附。然而,PFAS种类繁多,其分子结构和官能团多样,关于腐殖酸对不同结构PFAS的广谱性吸附研究仍然有限。现有研究多集中于少数长链PFAS分子,通常忽略了短链或功能多样化的化合物,难以全面反映实际水环境中PFAS的复杂性[16]。前期研究表明,腐殖酸对污染物具有广谱吸附能力,但针对PFAS的相关研究相对有限[17]。由于腐殖酸结构具有显著的化学异质性,其表面官能团在吸附过程中的作用机制尚缺乏系统性认识。此外,PFAS分子结构特征(官能团、链长、极性)与腐殖酸异质活性位点之间的结构-位点互作机制及其对吸附行为的影响亟待阐明。

本研究将分子动力学模拟与化学信息学分析相结合,深入探究全氟及多氟烷基物质在腐殖酸表面的分子识别与吸附过程。本文提出一种基于片段水平相互作用的分析方法,用于量化由17个分子描述符定量解析的构-效关系。研究结果表明,富含羧基的结构域优先通过静电相互作用吸附短链、高极性的PFAS,而长链和支链PFAS的吸附则主要受疏水效应和与芳香区域的π-π堆积作用的影响。重要的是,这些分子尺度的机制为设计具有高亲和力的腐殖酸吸附材料用于吸附天然和人工系统中的PFAS提供了关键理论基础。

## 1　分子动力学模拟

### 1.1　化学结构

图1展示了选取的22种具有代表性结构的

PFAS分子，其结构涵盖不同的链长、官能团类型及分子构型，体现了PFAS的结构多样性。图1还给出了腐殖酸的天然来源（如土壤有机质和水生沉积物）及其代表性分子模型。该模型包含芳香族羧酸、糖类、醌类、芳香族羟基、酪氨酸残基，以及连接基团等多种结构单元，这些官能团共同构成了腐殖酸的化学异质性，决定了其与PFAS之间的分子相互作用。本工作采用Stevenson腐殖酸模型[18]，该模型以天然土壤腐殖酸实验表征为依据，红外表征结果表明该结构反映了天然腐殖酸的平均化学组成与官能团特征[19]。为验证模型可靠性，对密度性质进行了对比。如图2(a)所示，腐殖酸模拟密度为1.38 g/cm$^3$，与实验值（1.38~1.52 g/cm$^3$）一致[20]；水的模拟密度为1.0 g/cm$^3$，与实验值（0.9973 g/cm$^3$）高度吻合。选择PFCA（$N_{cf}$=3~10）用于评估链长依赖性吸附，其分子含羧基头基和全氟碳骨架；选择PFSA（$N_{cf}$=4~12）用于研究强酸性磺酸基团及其比羧基更高的极性影响。FTCA和FTOH代表含羧基或烯烃基团的部分氟化前体[21-22]，用于探索非离子结合机制。此外，还选取了具有醚键或氯代等新兴结构特征的PFAS[23]（如HFPO-DA/GenX、PFMOAA、PFMOPrA和F-53B），以研究其吸附行为。腐殖酸分子模型包含多个带羧基和酚羟基取代基的芳香环，以及位于关键位置的醌单元，以刻画酸性官能团分布并捕获氧化还原活性[19]。

### 1.2 分子动力学模拟

分子动力学模拟采用全原子GROMOS 54A7力场[24]描述PFAS和腐殖酸模型分子，溶剂采用SPC/E水模型[25]。腐殖酸和PFAS的原子电荷通过密度泛函理论（DFT）方法在B3LYP/6-31G水平下进行计算。前期研究表明，GROMOS 54A7力场能够合理描述非共价相互作用主导的迁移行为，并较好再现实验趋势，在PFAS类似体系中具有良好可靠性[26]。初始系统配置使用Packmol软件将70个腐殖酸分子随机分布在一个5 nm×5 nm×5 nm的模拟盒子中[27]。该构型经过能量最小化处理，然后在298.15 K和1.0 bar（1 bar=0.1 MPa）压力下进行受控压缩。随后，构建了包含腐殖酸致密层的三明治式模拟体系，其中腐殖酸层夹置于两个5 nm×5 nm×8 nm的周期性水盒子之间，水相中随机分布一定数量的PFAS分子以模拟目标体相浓度。同时，以0.1 mol/L的NaCl调节溶液离子强度[28]。考虑到现实环境中PFAS浓度通常较低且存在显著空间变异，例如，在青岛河流中，PFAS浓度范围为28.3~292.2 ng/L[29]。为在有限模拟时间尺度内充分观察吸附动力学、竞争效应及界面结构演变，本研究采用了较高的初始

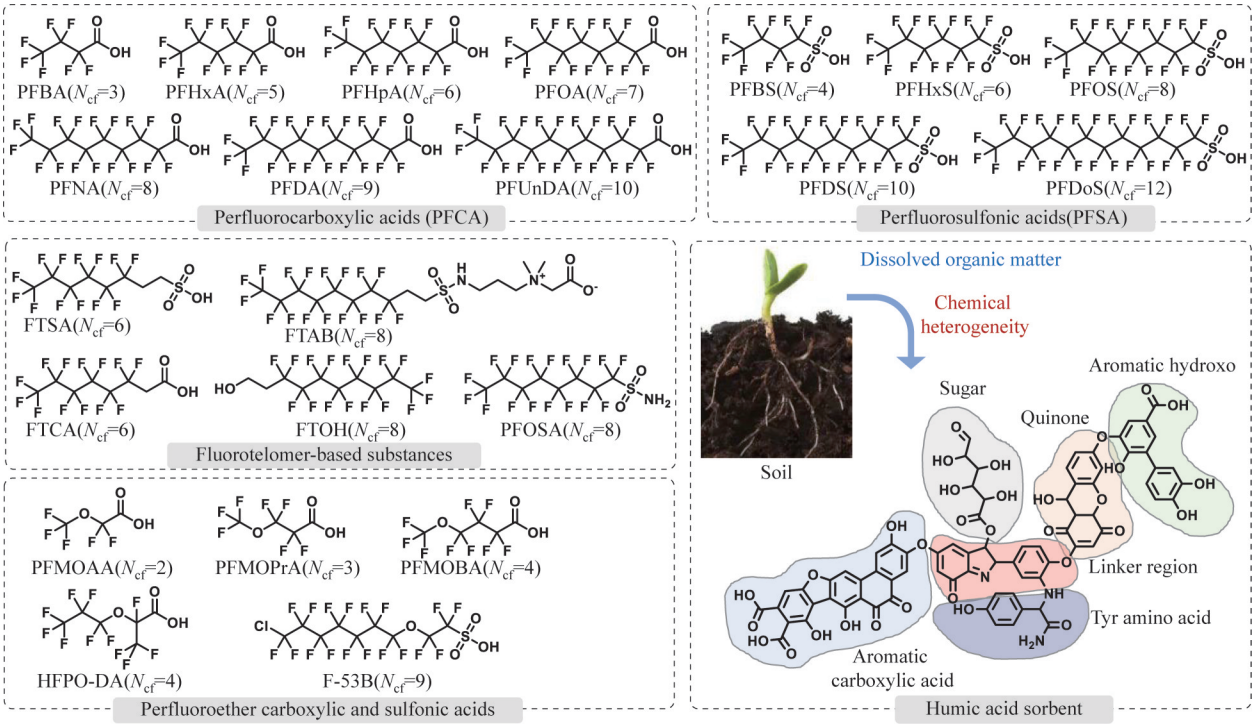



图1 PFAS和腐殖酸结构组分的分子示意图

Fig.1 Molecular schematics of PFAS and HA structural components

PFAS/HA摩尔比。尽管浓度(0.415 mol/L)高于实际环境,但这种设置有助于提高统计可重复性,并可揭示低浓度条件下吸附趋势和微观机制,为理解环境行为提供参考。

模拟采用GROMACS 2020.5软件[30]进行动力学模拟。系统先进行构型优化,以消除原子间的不合理重叠和高能位阻。随后系统在NVT系综下进行动力学模拟,使用V-rescale恒温器($\tau_T$=0.1 ps)将温度控制为298.15 K,同时对重原子施加约束。随后,在NPT平衡阶段,采用Parrinello-Rahman恒压器($\tau_p$=2.0 ps)稳定系统压力,并使用半各向同性压力耦合以适应膜的几何形状。分子动力学运行延长至200 ns,时间步长为2 fs,所有键约束均采用LINCS算法。长程静电相互作用采用粒子网格Ewald(PME)方法处理,傅里叶空间网格间距设为0.12 nm,并使用四阶B-spline插值进行计算。

### 1.3 分子描述符及片段尺度的作用

本文将腐殖酸划分为不同结构片段(图1),并系统分析各片段对PFAS吸附行为的贡献。分子动力学模拟用于获取吸附过程的关键物理描述符,包括吸附能、接触数、氢键数量和扩散系数等。与此同时,借助RDKit软件[31]计算PFAS分子及腐殖酸片段的化学信息学特征,涵盖拓扑描述符、电子与空间参数(如拓扑极性表面积)、结构特征(如可旋转键数和芳香环系),以及三维分子形状参数(如主惯性矩)。通过整合分子动力学结果与化学信息学描述符,构建了系统的结构-性质关联模型,用以揭示PFAS结构特征与腐殖酸片段级吸附偏好之间的内在联系。据此,进一步绘制了热图和桑基图,揭示了PFAS结构、物理化学性质与腐殖酸片段级吸附偏好之间的复杂关系。

## 2 结果与讨论

### 2.1 链长与头基结构的影响

为揭示腐殖酸吸附PFAS的吸附行为,图2(b)以PFNA为代表开展动力学分析。在初始阶段,PFNA分子分散于水相中,并因PFAS疏水链相互作用自发形成类胶束聚集体[32]。在60 ns时,聚集体向腐殖酸界面迁移并发生接触,伴随部分解体。在200 ns时,多数PFNA分子稳定吸附于腐殖酸表面,少量仍以动态聚集体形式滞留于水相。图2(c)展示了PFAS沿模拟盒子$z$轴的质量密度分布。短链PFBA和PFHxA在体系中分布较为均匀,仅在界面附近出现弱富集;而长链PFDA和PFUnDA在腐殖酸界面处形成明显的吸附峰,表明其界面亲和力更强,这主要源于增强的疏水作用及更大的接触面积。PFNA和PFOA则表现出过渡行为,同时发生界面吸附和水相聚集,反映其吸附过程受链长与溶剂化效应的协同调控。总之,PFCA在腐殖酸上的吸附动力学由链长主导,长链和短链分子更易在界面富集,而中等链长PFAS则在界面吸附与溶液聚集之间保持动态平衡。

图3(a)、(d)展示了由静电作用和范德华作用构成的总吸附能,其中,PFCA和PFSA的静电相互作用主导整体吸附,尤其在短链PFAS(如PFBA和PFBS)中更为显著,源于其高极性头基与腐殖酸官能团之间的强库仑吸引。随着链长增加(如PFUnDA和PFDoS),范德华作用的贡献显著增强,凸显了疏水效应在长链PFAS吸附中的关键作用[9]。图3(b)展示了PFCA($N_{cf}$=3~10)的吸附率随链长呈现

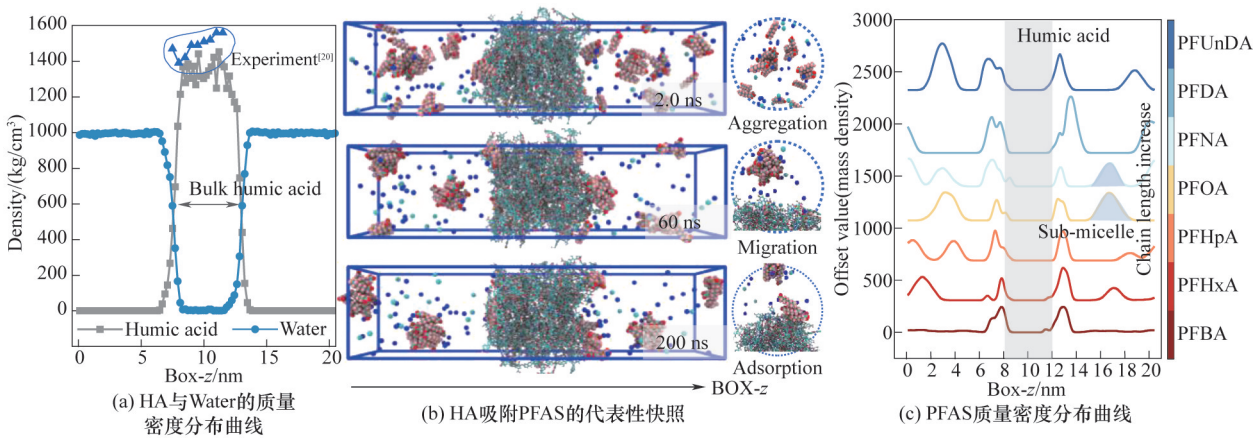



图2 不同链长PFNA及其他PFAS在腐殖酸上的吸附行为

Fig.2 Adsorption behavior of PFNA and other PFAS with varying chain lengths on HA

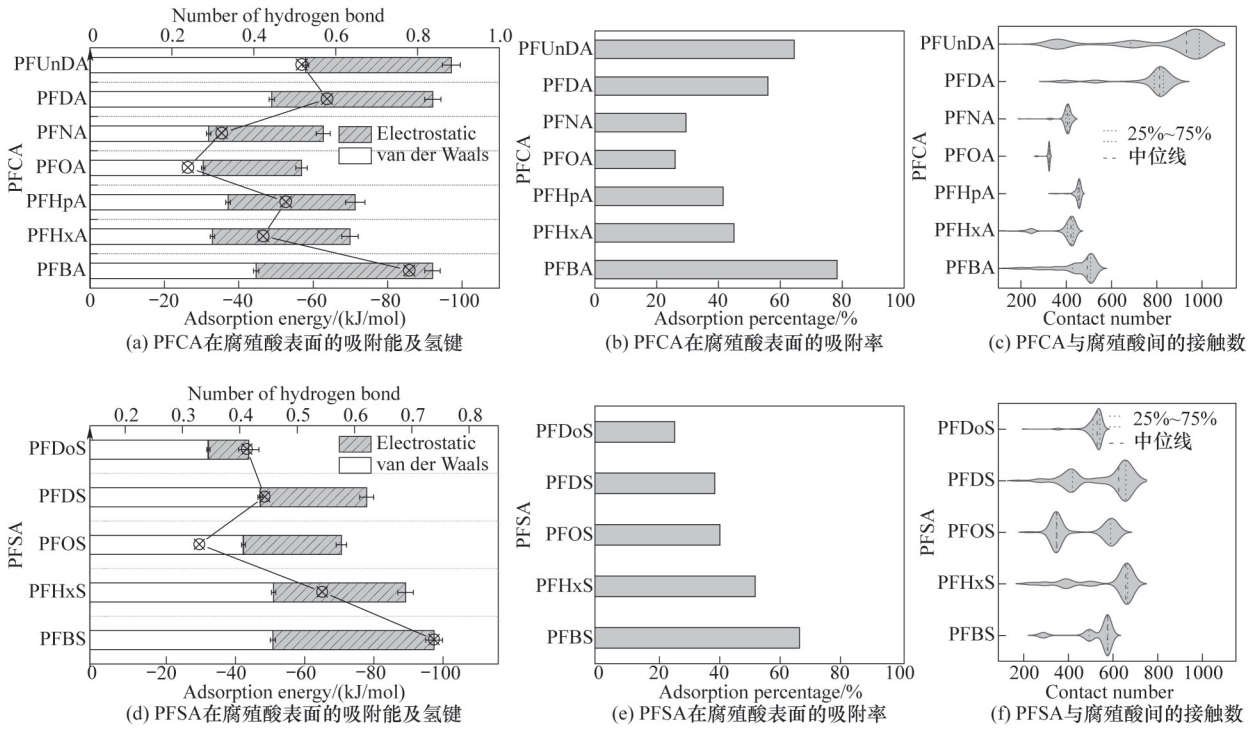



图3 PFAS在腐殖酸表面的吸附能、氢键数量、吸附率及接触数

Fig.3 Adsorption energies, number of hydrogen bonds, adsorption percentages, and contact numbers of PFAS on the surface of HA

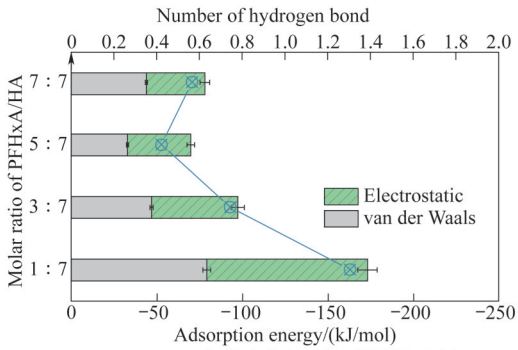
非单调变化，从PFBA（$N_{cf}$=3）到PFHpA（$N_{cf}$=6）逐渐降低，而从PFOA（$N_{cf}$=7）到PFUnD（$N_{cf}$=10）则再次回升。短链PFCA主要受静电作用驱动而高效吸附，中等链长分子（如PFHpA）因溶解度提高和疏水作用不足而吸附减弱，长链PFAS（PFNA及以上）则因增强的疏水性和范德华相互作用在腐殖酸界面形成更稳定的接触，从而显著提高吸附率[33-34]。

对于全氟磺酸（PFSA），PFBS（$N_{cf}$=4）表现出最高的吸附量，而随链长增加（PFHxS、PFOS、PFDS、PFDoS）吸附量逐渐下降，如图3(e)所示。该趋势源于磺酸基团强酸性和高极性与长链疏水作用之间的竞争，限制了长链PFSA向腐殖酸疏水域的嵌入。图3(c)、(f)展示的接触数结果进一步表明：随链长增加（如PFNA、PFDA、PFDoS），其与腐殖酸的接触分布更宽、中位数更高，反映吸附稳定性增强但空间分布异质性增大。短链PFAS则因扩散快、界面驻留时间短而接触有限。总的来说，PFAS与腐殖酸的吸附受静电吸引、范德华力、分子尺寸及疏水自组装协同调控，静电作用主导初始吸附，而疏水相互作用则显著影响长链PFAS在界面的长期滞留行为。

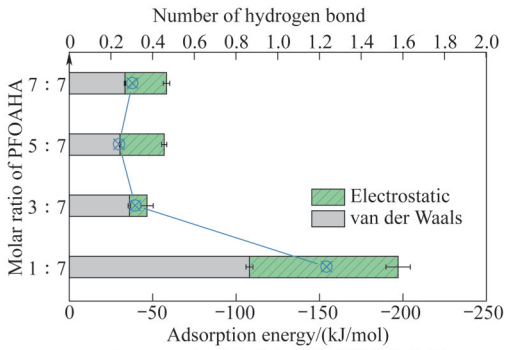
## 2.2 摩尔比及温度对吸附的影响

为探讨PFAS浓度对吸附行为的影响，本研究选取3种代表性PFAS分子[PFHxA（$N_{cf}$=5）、PFOA（$N_{cf}$=7）、PFDA（$N_{cf}$=9）]，系统考察了不同PFAS/HA（摩尔比，1∶7~7∶7）下的吸附特性，如图4(a)~(c)所示。结果显示，低浓度PFAS更早发生吸附并更快达到界面平衡。在各摩尔比下，静电与范德华相互作用共同主导吸附，对PFHxA和PFOA的影响尤为显著。随着PFAS浓度升高至吸附饱和，单位吸附能逐渐下降。典型吸附构型分析表明，PFHxA与腐殖酸间可形成氢键[图4(d)]，并发生疏水缔合[图4(e)]；而长链PFDA则通过增强的疏水相互作用与腐殖酸结合，如图4(f)所示。对于长链PFAS（如PFDA），随着浓度增加，范德华作用减弱，如图4(c)所示。这与图4(f)所示的代表性构型一致，其中延伸的PFAS通过疏水缔合沿腐殖酸疏水区域堆叠。相比PFHxA，PFDA更强的疏水性和分子刚性削弱了其氢键结合能力，但增强了非极性稳定作用[9]。在较高摩尔比下，PFAS分子间竞争主要发生于同类吸附位点，优先占据可用活性位点，导致可利用位点减少。同时，分子拥挤会促进链的堆积和自缔合，引发局部界面结构的调整，如链间交错和有序聚集。

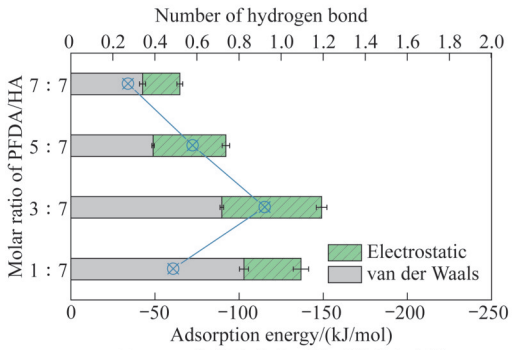
为揭示PFAS的环境迁移性，计算了不同温度条件下PFAS的扩散系数。如图5(a)所示，在285~



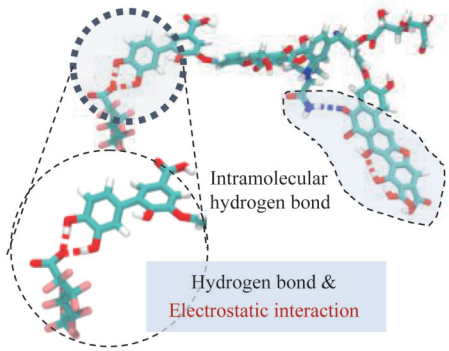

(a) PFHxA在腐殖酸表面的吸附能与氢键



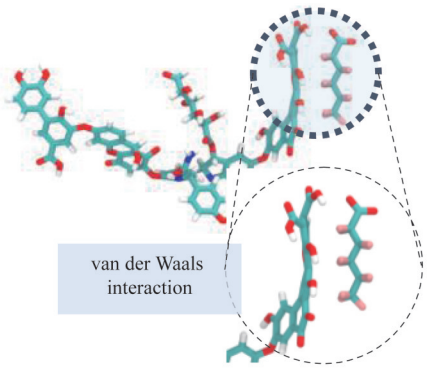

(b) PFOA在腐殖酸表面的吸附能与氢键



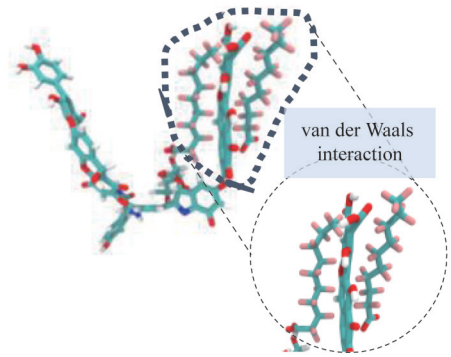

(c) PFDA在腐殖酸表面的吸附能与氢键




(d) 腐殖酸与PFHxA形成氢键示意图




(e) 腐殖酸与PFHxA形成的疏水缔合示意图




(f) 腐殖酸与PFDA形成的疏水缔合示意图

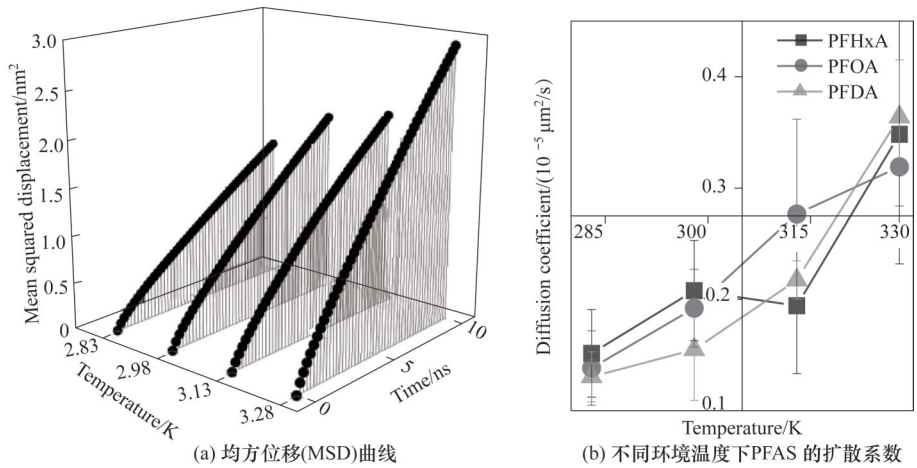
图4 PFAS与腐殖酸的摩尔比对吸附的影响

Fig.4 Effect of PFAS-to-HA molar ratio on adsorption

330 K，均方位移（mean squared displacement，MSD）曲线均呈现线性时间依赖，验证了扩散机制并可通过爱因斯坦关系可靠地计算扩散系数。图5(b)表明，3种PFAS的扩散系数均随温度升高而增大，符合温度主导的扩散行为。其中，PFHxA的迁移率最高，其次是PFOA和PFDA，这反映了分子链长与扩散系数之间的反比关系。结果表明，由于表面迁移率更高，短链PFAS更易在自然环境中发生长距离迁移。

### 2.3 腐殖酸吸附构-效关系

对22种结构各异的PFAS进行了分子动力学模拟，分析了腐殖酸异质化学组成对吸附能和接触数的影响。图6(a)和图6(b)桑基图显示，PFAS在腐殖酸表面的吸附并非均匀分布，而是受腐殖酸空间和化学异质性的控制。吸附能与各结构片段的相关性强度依次递减：连接基团>芳香羧酸≈芳香羟基≈酪氨酸残基>醌类≈糖类。这表明柔性脂肪链（连接基团）主要通过范德华力主导PFAS-腐殖酸相互作用，而极性芳香结构则通过氢键及π-π作用补充。相较之下，醌类与糖类的相关性较弱，对PFAS的吸附贡献有限。结果凸显了腐殖酸结构异质性对PFAS吸附行为的关键调控作用[8, 35]。图6(c)能量分



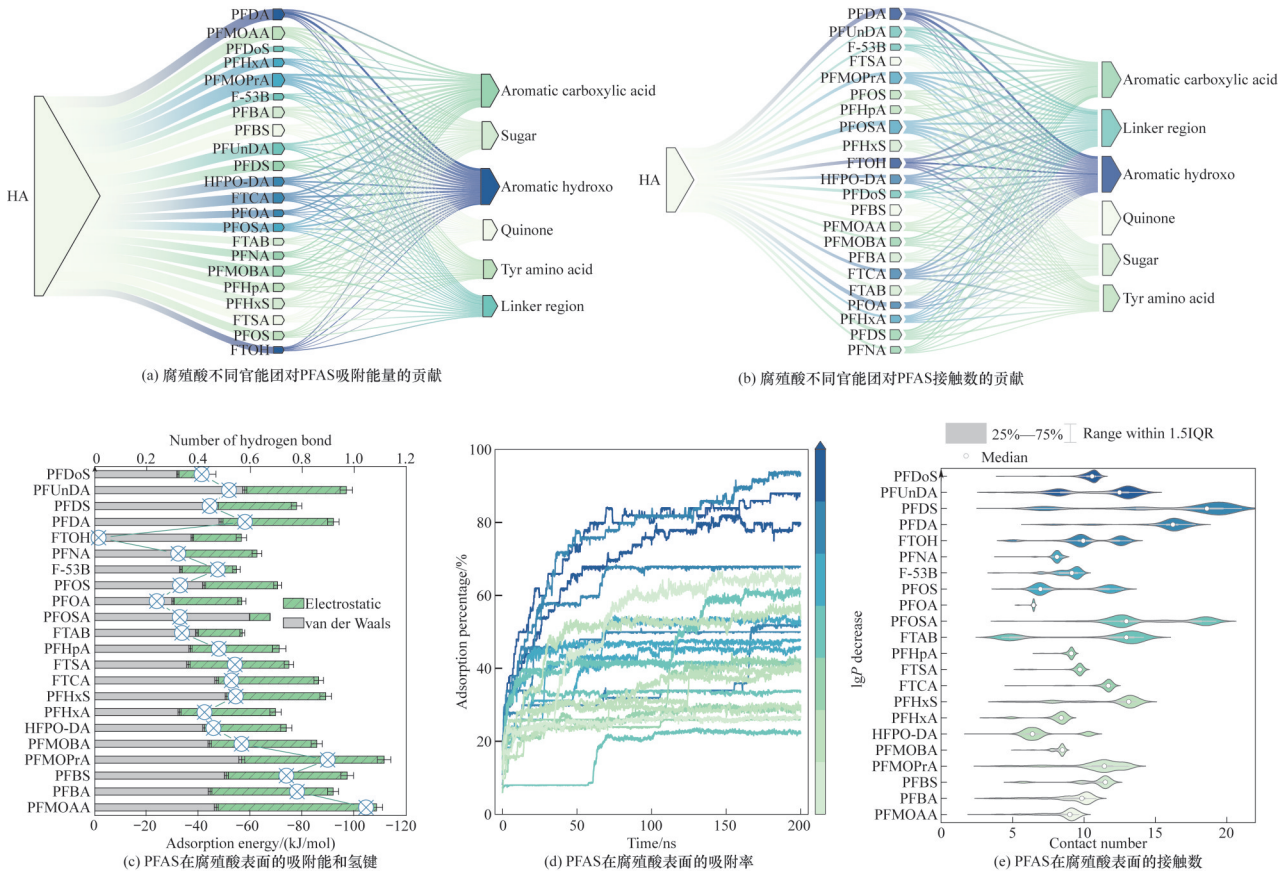

(a) 均方位移(MSD)曲线 (b) 不同环境温度下PFAS 的扩散系数

图5 PFAS在腐殖酸表面的迁移行为

Fig.5 Migration behavior of PFAS on the surface of HA

解进一步证实,静电作用在高极性的离子化PFAS(如PFCA或PFSA)与酸性腐殖酸区域间占主导,而疏水性PFAS则主要通过范德华力与芳香族或脂肪族腐殖酸结构域相互作用。lg*P*(辛醇-水分配系数)值较高的PFAS表现出更大的范德华贡献,表明疏水性增强了其对非极性或富π基团腐殖酸区域的亲和力。

图6(d)显示了PFAS动态吸附行为,其结合量在前20 ns内迅速上升,随后达到饱和。时间分辨吸附分数表明,lg*P*较低的短链PFAS(如PFMOPrA)吸附效率更高,这与增强的静电相互作用和范德华相互作用结果一致。图6(e)接触数分布也进一步验证了这一结果,lg*P*较低的PFAS倾向于与腐殖酸形成更广泛的界面接触,表明分子静电相互作用促进了与




(a) 腐殖酸不同官能团对PFAS吸附能量的贡献 (b) 腐殖酸不同官能团对PFAS接触数的贡献

(c) PFAS在腐殖酸表面的吸附能和氢键 (d) PFAS在腐殖酸表面的吸附率 (e) PFAS在腐殖酸表面的接触数

图6 腐殖酸中化学基团对分子间吸附的影响

Fig.6 Influence of chemical groups in HA on intermolecular adsorption

吸附剂有机结构域之间更稳定和多价的相互作用。相反，lg*P*较高的PFAS（如长链酸）的接触数较少，吸附能也较低，这反映了其在水相中较弱的相互作用和更高的流动性。腐殖酸官能团多样性使其能够吸附具有广泛理化性质的PFAS，凸显其作为一种广谱高效天然吸附剂的潜力。

基于分子动力学与化学信息学描述符构建了Pearson相关矩阵，如图7所示。分子动力学计算的描述符包括范德华能量、静电能、总相互作用能、氢键数量、接触数和扩散系数。RDKit衍生的描述符包括：辛醇-水分配系数、分子量、拓扑极性表面积（TPSA）、可旋转键数（num rotatable）、分子复杂度指数（BertzCT）、溶解度、羧酸和卤素基团的存在情况，以及主惯性矩（PMI1~PMI3）。结果显示，PFAS-腐殖酸接触数与范德华相互作用能之间存在显著的负相关（$r$=-0.8），这与分子接触增加会增强色散相互作用从而降低总非键能的观点相符[36]。相比之下，接触数与静电相互作用能之间的相关性较弱（$r$≈0.1），表明极性相互作用对整体接触稳定性的贡献较小。总吸附能与氢键数、扩散系数和水溶性均呈现中等负相关（$r$=-0.6~-0.5），表明与腐殖酸结合力更强的PFAS倾向于形成更多的氢键，扩散速度更慢，且溶解度更低，这些特征多见于长链或高氟化合物。相反，总吸附能与疏水性、分子量、卤素含量以及分子几何描述符（如主惯性矩PMI1~PMI3）呈正相关，凸显了疏水效应和分子形状在PFAS-腐殖酸缔合中的主导作用。PFAS的扩散系数与氢键能力和溶解度均呈显著正相关，这反映了小分子极性PFAS在水性环境中具有更高的迁移性。而与静电能、lg*P*值、分子量、卤素取代度（halogen）、PMI描述符、可旋转键数和BertzCT指数呈负相关，表明疏水性更强、分子量更大、刚性更高的分子因与腐殖酸结合增强或自聚集而迁移性降低。Pearson相关矩阵结合分子动力学模拟与RDKit描述符计算框架，揭示了PFAS-腐殖酸相互作用的关键分子决定因素[32]。

## 3 结 论

本研究结合分子动力学模拟与化学信息学分析，系统揭示了不同链长、温度和浓度条件下，多种全氟烷基物质（PFAS）在天然腐殖酸表面的吸附机理。基于RDKit计算的分子描述符建立了PFAS疏水性等理化性质与其吸附亲和力和作用模式的定量关联。结果表明，腐殖酸多种官能团通过范德华力与静电协同作用主导吸附过程；链长更短、lg*P*更低的PFAS因静电相互作用增强而具有更强的结合力；高温会削弱分子间的相互作用，降低吸附效率；浓度升高引发竞争吸附，表现为吸附饱和，与桑基图中的动态重分布一致。本文提出的方法从分子层面阐明了PFAS的吸附机制，为天然及工程吸附剂的理性设计提供了理论依据，并为研究其他污染物在复杂环境界面的行为建立了可推广的框架。尽管本研究从分子层面揭示了PFAS与代表性腐殖酸模型的相互作用机制，但真实环境为多污染物共存且腐殖酸结构高度异质的复杂体系。未来研究仍需进一步考虑竞争吸附、多污染物协同效应及不同类型腐殖酸复合界面等因素，以更全面预测PFAS在真实环境中的迁移、转化与环境归趋。

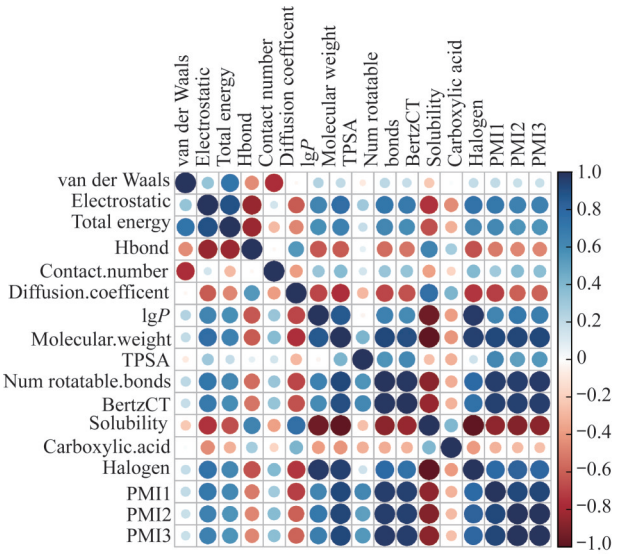



图7 PFAS结构与性质分子描述符间的Pearson相关系数矩阵

Fig.7 Pearson correlation coefficient matrix among molecular descriptors characterizing PFAS structure and properties

## 符 号 说 明

FTAB——fluorotelomer sulfonamide alkylbetaine，氟调磺胺烷基甜菜碱

FTCA——fluorotelomer carboxylic acid，氟调聚物羧酸

FTOH——fluorotelomer alcohol，氟调聚醇

FTSA——fluorotelomer sulfonic acid，氟调聚物磺酸

HFPO-DA(GenX)——hexafluoropropylene oxide dimer acid，六氟环氧丙烷二聚酸

PFBA——perfluorobutanoic acid，全氟丁酸
PFBS——perfluorobutanesulfonic acid，全氟丁烷磺酸
PFCAs——perfluorocarboxylic acids，全氟羧酸
PFDA——perfluorodecanoic acid，全氟癸酸
PFDoDA——perfluorododecanoic acid，全氟十二酸
PFDoS——perfluorododecanesulfonic acid，全氟十二烷磺酸
PFDS——perfluorodecanesulfonic acid，全氟癸烷磺酸
PFHpA——perfluoroheptanoic acid，全氟庚酸
PFHxA——perfluorohexanoic acid，全氟己酸
PFHxS——perfluorohexanesulfonic acid，全氟己烷磺酸
PFMOAA——perfluoro-2-methoxyacetic acid，全氟-2-甲氧基乙酸
PFMOBA——perfluoro-4-methoxybutanoic acid，全氟-4-甲氧基丁酸
PFMOPrA——perfluoro-3-methoxypropanoic acid，全氟-3-甲氧基丙酸
PFNA——perfluorononanoic acid，全氟壬酸
PFOA——perfluorooctanoic acid，全氟辛酸
PFOS——perfluorooctanesulfonic acid，全氟辛烷磺酸
PFOSA——perfluorooctane sulfonamide，全氟辛烷磺酰胺
PFSAs——perfluorosulfonic acids，全氟磺酸
PFUnDA——perfluoroundecanoic acid，全氟十一酸
F-53B——6∶2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonate，氯化多氟醚磺酸盐

## 参考文献


[1] Bao Y X, Deng S S, Cagnetta G, et al. Role of hydrogenated moiety in redox treatability of 6∶2 fluorotelomer sulfonic acid in chrome mist suppressant solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, **408**: 124875.

[2] Siriwardena D P, James R, Dasu K, et al. Regeneration of per- and polyfluoroalkyl substance-laden granular activated carbon using a solvent based technology[J]. Journal of Environmental Management, 2021, **289**: 112439.

[3] Barraud E, Dalmazzone C, Mouret A, et al. A coarse-grained model describing the critical micelle concentration of perfluoroalkyl surfactants in ionic aqueous phase[J]. Langmuir, 2025, **41**(11): 7272-7282.

[4] Evich M G, Davis M J B, McCord J P, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment[J]. Science, 2022, **375**(6580): eabg9065.

[5] 吕笑云, 姜骉麟, 袁果, 等. 融合自适应证据的深度学习框架预测PFAS环境迁移性质[J]. 化工学报, 2026, **77**(4): 2023-2033.
Lyu X Y, Jiang B L, Yuan G, et al. Adaptive evidential deep learning framework for predicting PFAS environmental transport properties[J]. CIESC Journal, 2026, **77**(4): 2023-2033.

[6] 杨悦锁, 王园园, 宋晓明, 等. 土壤和地下水环境中胶体与污染物共迁移研究进展[J]. 化工学报, 2017, **68**(1): 23-36.
Yang Y S, Wang Y Y, Song X M, et al. Co-transport of colloids and facilitated contaminants in subsurface environment[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(1): 23-36.

[7] 郑宏斌, 程静, 王玲, 等. 水环境中全氟及多氟烷基化合物的吸附去除研究进展[J]. 环境化学, 2023, **42**(8): 2505-2524.
Zheng H B, Cheng J, Wang L, et al. A critical review for removal of per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous by adsorption [J]. Environmental Chemistry, 2023, **42**(8): 2505-2524.

[8] Wang X, Zhang H W, Ham S, et al. Graphene oxide and its derivatives as adsorbents for PFOA molecules[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2023, **127**(44): 9620-9629.

[9] Choudhary A, Dong D P, Tsianou M, et al. Adsorption mechanism of perfluorooctanoate on cyclodextrin-based polymers: probing the synergy of electrostatic and hydrophobic interactions with molecular dynamics simulations[J]. ACS Materials Letters, 2022, **4** (5): 853-859.

[10] 余谟鑫, 李忠, 夏启斌, 等. 活性炭表面负载金属离子对其吸附苯并噻吩的影响[J]. 化工学报, 2006, **57**(8): 1943-1948.
Yu M X, Li Z, Xia Q B, et al. Effects of different metal ions loaded onto activated carbon on adsorption of benzothiophene[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2006, **57**(8): 1943-1948.

[11] 马林峰, 欧爱彤, 李志远, 等. $Na_2S$改性生物炭高效吸附重金属离子: 制备及吸附机理[J]. 化工学报, 2024, **75**(7): 2594-2603.
Ma L F, Ou A T, Li Z Y, et al. High-efficiency adsorption of heavy metal ions by $Na_2S$ modified biochar: preparation and adsorption mechanism[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(7): 2594-2603.

[12] 庞煜霞, 李媛, 周明松, 等. 羧甲基化碱木质素对农药的吸附分散作用机理[J]. 化工学报, 2016, **67**(11): 4858-4865.
Pang Y X, Li Y, Zhou M S, et al. Influence of carboxymethylated lignin as pesticide dispersant on adsorption and dispersion[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(11): 4858-4865.

[13] Khodabakhshloo N, Biswas B. Adsorption of aqueous perfluorooctane sulfonate by raw and oleylamine-modified Iranian diatomite and zeolite: material and application insight[J]. Applied Clay Science, 2023, **244**: 107101.

[14] 谢水波, 段毅, 刘迎九, 等. 交联海藻酸钠固定化的腐殖酸多孔性薄膜对铀(Ⅵ)的吸附性能及机理[J]. 化工学报, 2013, **64**(7): 2488-2496.
Xie S B, Duan Y, Liu Y J, et al. Characteristics and mechanism of uranium(Ⅵ)adsorption on glutaraldehyde crosslinked humic acid-immobilized sodium alginate porous membrane[J]. CIESC Journal, 2013, **64**(7): 2488-2496.

[15] Song X Y, Liu H C, Hu J B, et al. Bioinspired humic acid-based membranes for water desalination: mechanistic insights from molecular simulations[J]. Desalination, 2024, **571**: 117092.

[16] 黄柳青, 王雯冉, 张浴暄, 等. 地表水中全氟及多氟烷基化合物(PFASs)的污染现状研究进展[J]. 环境化学, 2024, **43**(3): 693-710.
Huang L Q, Wang W R, Zhang Y T, et al. Research progress on the pollution status of per- and polyfluoroalkyl substances(PFASs) in surface water: a review[J]. Environmental Chemistry, 2024, **43** (3): 693-710.

[17] Song X Y, Yang X, Lai R P, et al. Molecular insights into organophosphate-humic acid interactions from density functional theory and molecular dynamics simulations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2025, **440**: 128970.

[18] Stevenson F J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions [J]. Journal of Chemical Education, 1995, **72**(4): A93.

[19] Lan T, Wu P, Liu Z Y, et al. Understanding the effect of pH on the solubility and aggregation extent of humic acid in solution by combining simulation and the experiment[J]. Environmental Science & Technology, 2022, **56**(2): 917-927.

[20] Dinar E, Mentel T F, Rudich Y. The density of humic acids and humic like substances (HULIS) from fresh and aged wood burning and pollution aerosol particles[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, **6**(12): 5213-5224.

[21] 马春萌, 张昱, 尚巍, 等. 氟调酸在我国典型城市污水处理厂中的浓度分布及排放[J]. 环境化学, 2024, **43**(7): 2236-2246.
Ma C M, Zhang Y, Shang W, et al. Occurrence and discharge of fluorotelomer carboxylic acids(FTCAs) in typical municipal WWTPs in China[J]. Environmental Chemistry, 2024, **43**(7): 2236-2246.

[22] 张宏娜, 温蓓, 张淑贞. 全氟烷基羧酸前体物氟调醇的污染水平与生物转化研究进展[J]. 环境化学, 2021, **40**(1): 65-82.
Zhang H N, Wen B, Zhang S Z. Environmental occurrence and biotransformation of perfluoroalkyl carboxylic acid precursors: fluorotelomer alcohols[J]. Environmental Chemistry, 2021, **40**(1): 65-82.

[23] 来冠铮, 戴家银, 盛南. 新型全氟及多氟聚醚羧酸识别、分布特征及毒理效应研究进展[J]. 科学通报, 2024, **69**(6): 774-786.
Lai G Z, Dai J Y, Sheng N. Recognition, distribution, and toxicities of novel per- and polyfluoropolyether carboxylic acids [J]. Chinese Science Bulletin, 2024, **69**(6): 774-786.

[24] Schmid N, Eichenberger A P, Choutko A, et al. Definition and testing of the GROMOS force-field versions 54A7 and 54B7[J]. European Biophysics Journal, 2011, **40**(7): 843-856.

[25] Mark P, Nilsson L. Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, **105**(43): 9954-9960.

[26] Song X Y, Duan X L, Xiang W J, et al. Noncovalent interaction thresholds control translocation and cytotoxicity: a combined computational – experimental study[J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2025, **68**(14): 15015-15025.

[27] Martínez L, Andrade R, Birgin E G, et al. PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations[J]. Journal of Computational Chemistry, 2009, **30**(13): 2157-2164.

[28] Chen Y, Tang H, Cheng Y, et al. Interaction between microplastics and humic acid and its effect on their properties as revealed by molecular dynamics simulations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, **455**: 131636.

[29] Lu G H, Shao P W, Zheng Y, et al. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in rivers and drinking waters from Qingdao, China[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022, **19**(9): 5722.

[30] Abraham M J, Murtola T, Schulz R, et al. GROMACS: high performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers[J]. SoftwareX, 2015, **1/2**: 19-25.

[31] Bento A P, Hersey A, Félix E, et al. An open source chemical structure curation pipeline using RDKit[J]. Journal of Cheminformatics, 2020, **12**: 51.

[32] Hu J B, Yang X, Song X Y, et al. Elucidating environmental fate and toxicological mechanisms of ultrashort- and short-chain PFAS: integrating machine learning, molecular modeling, and experimental validation[J]. Journal of Environmental Management, 2025, **390**: 126277.

[33] Wang Y B, Zhang F, Li C Y, et al. Long-chain alkyl groups enhance the water-repellent properties of short-chain perfluoroalkyl compounds: an experimental and computer simulation study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, **698**: 134513.

[34] Zhang M R, Yazaydin A O. The effect of perfluoroalkyl chain length and the type of acid group on PFAS adsorption from water [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **499**: 155851.

[35] Ilango A K, Mekkat R, Jeyalakshmi V, et al. Enhanced removal of PFAS in water using activated ZIF-8 carbons: high adsorption efficiency, repeatable regenerability and reusability[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **507**: 160192.

[36] Choudhary A, Bedrov D. Interaction of short-chain PFAS with polycationic gels: how much fluorination is necessary for efficient adsorption?[J]. ACS Macro Letters, 2022, **11**(9): 1123-1128.