



龚利强, 李志鸿, 周波, 等. 地下水中全氟与多氟烷基化合物分析方法研究进展[J]. 岩矿测试, 2025, 44(4): 562-575. DOI: [10.15898/j.ykcs.202412310279](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202412310279).

GONG Liqiang, LI Zhihong, ZHOU Bo, et al. A Review of Research Progress on the Preparation and Analytical Methods of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Groundwater[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(4): 562-575. DOI: [10.15898/j.ykcs.202412310279](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202412310279).

## 地下水中全氟与多氟烷基化合物分析方法研究进展

龚利强<sup>1</sup>, 李志鸿<sup>2</sup>, 周波<sup>2</sup>, 周正元<sup>1\*</sup>

(1. 常熟市疾病预防控制中心, 江苏 苏州 215500;

2. 未名环境分子诊断有限公司, 江苏 苏州 215500)

**摘要:** 全氟与多氟烷基化合物 (PFAS) 是一类人工合成的化学品, 属于典型的持久性有机污染物 (POPs) 和新兴污染物, 在全球范围内的水环境中被广泛检出, 对人体健康及生态系统构成潜在威胁。地下水中的 PFAS 浓度通常为痕量水平, 这对现有监测方法的灵敏度和准确性提出了严峻挑战。然而, 现有的主流监测方法仍存在样品代表性不足、成本高昂、操作复杂等问题, 难以全面满足实际需求, 亟需进一步优化和创新。针对研究现状, 本文系统梳理了近年来地下水中典型 PFAS 监测涉及的样品采集、样品前处理及分析检测技术研究最新进展。在样品采集领域, 被动采样技术的兴起为地下水低成本持续监测提供了可能; 在样品前处理领域, 膜式固相萃取、分散固相萃取等新技术的引入有效地缩短了现今固相萃取法的样品前处理时间, 提高了分析效率; 在检测方法领域, 高灵敏度的液相色谱-串联质谱法仍是 PFAS 定量检测的主流手段, 高分辨质谱非靶向筛查使地下水中 PFAS 的定性识别不再依赖标准品, 而传感检测等技术的运用则为地下水现场快检提供了新的手段。未来相关研究应重点关注高通量、自动化的前处理方法及灵敏、准确、特异的 PFAS 定性、定量检测方法的开发与完善。

**关键词:** 全氟与多氟烷基化合物; 地下水; 新污染物; 样品前处理; 检测方法; 质谱法

**要点:**

- (1) PFAS 在全球地下水中浓度较低、种类繁多, 需要灵敏、特异的监测方法。
- (2) 固相萃取-液相色谱-串联质谱法是地下水 PFAS 定量分析的最常用方法, 但在自动化、现场实时监测等方面仍存在局限性。
- (3) 被动采样、分散固相萃取萃取、非靶向筛查、传感检测等一系列高通量、自动化、高效准确的新技术是 PFAS 测试的未来发展方向。

中图分类号: X52; O657.63

文献标识码: A

全氟与多氟烷基化合物 (PFAS) 是一类人工合成的含多氟取代烷基的有机物, 家族成员多达数千种, 其分子结构中至少存在一个完全氟化的甲基碳 ( $-\text{CF}_3$ ) 或亚甲基碳 ( $-\text{CF}_2-$ )<sup>[1]</sup>。由于 PFAS 分子中的 C—F 键化学键能极高, 这类物质具有高表面活性, 高化学稳定性 (耐酸、碱、氧化剂), 高热稳定性,

疏水疏油等优异性能, 因而在泡沫灭火剂、衣物整理剂、铬雾抑制剂等领域得到了广泛应用<sup>[2]</sup>。然而, 由于 PFAS 的高稳定性, 这些物质在环境中半衰期非常长, 极难降解, 进入生物体后可长期累积, 并造成破坏甲状腺功能、抑制免疫反应、增加出生缺陷的风险、诱发睾丸癌等诸多健康危害, 被称为“永久的化

收稿日期: 2024-12-31; 修回日期: 2025-01-23; 接受日期: 2025-01-31

基金项目: 江苏省常熟市农业科技计划项目 (CN202211)

第一作者: 龚利强, 硕士, 主任医师, 主要从事传染病防控及环境卫生学研究。E-mail: [106652399@qq.com](mailto:106652399@qq.com)。

通信作者: 周正元, 硕士, 主任医师, 主要从事环境卫生学研究。E-mail: [cscdczzy@163.com](mailto:cscdczzy@163.com)。

学品”,是典型的持久性有机污染物(POPs)<sup>[3]</sup>。随着PFAS在水体、大气、土壤等环境介质及动物和人体血清、尿液、母乳中大量检出,这类化合物已成为全球范围内备受关注的环境新污染物之一。

对于以PFAS为代表的新污染物,地下水既是其重要的储存库,又是其多介质迁移的关键环节<sup>[4]</sup>。地下水中PFAS主要来源是土壤-地下水物质交换,因此消防训练场、氟化工园区和垃圾填埋场邻近区域是地下水受PFAS污染较严重的地区<sup>[5]</sup>。而其他地区的地下水中虽然PFAS含量较低,但仍有部分超出了饮用水的PFAS安全限值<sup>[6]</sup>。并且,由于PFAS具有持久性和累积性,对以地下水作为饮用水的人群经长期膳食暴露造成的潜在健康风险不容小觑<sup>[7]</sup>。目前,地下水PFAS监测分析方法体系已日臻成熟,但仍面临一系列挑战:对于地下水样品采集,传统的采样方法的高成本、瞬时性导致难以对地下水开展长时间连续监测;对于地下水样品前处理,现有的固相萃取法耗时较长,自动化程度偏低,严重制约了分析效率;对于PFAS检测,目前的液相色谱-串联质谱法过度依赖标准品和大型仪器,难以满足未知PFAS鉴别、实时监测和应急响应的需求。为解决上述问题,被动采样法、分散固相萃取法、高分辨质谱法、传感检测法等一系列技术方法得到了发展,但在运用于PFAS监测时,由于地下水中PFAS的浓度多为痕量甚至超痕量水平,且检测到的新型PFAS替代物、衍生物的种类越来越多,加之不同种类PFAS的结构、性质差异极大,对于监测方法的灵敏度、通量、特异性、准确性均提出了较高的要求,导致这些新技术方法仍需克服自身存在的诸多缺陷<sup>[8]</sup>。

本文总结了近年来地下水PFAS分析方法,对地下水样品采集、前处理和检测方法的研究进展,优缺点以及发展趋势进行评述,以期对PFAS的赋存分布规律相关研究及大规模地下水监测调查提供参考。

## 1 地下水PFAS分析中样品采集方法

### 1.1 常规采样法

地下水中PFAS的监测通常采集瞬时水样,可遵照《地下水环境监测技术规范》(HJ 164)进行,采样过程中应注意防止采样器具带来的PFAS污染。采样时应设置合理的监测点,监测点的布设应当反映监测区域内的地下水环境质量状况。对于地下水饮用水源地的布设,以开采层为监测重点;对于氟化工相关生产加工企业以及垃圾填埋场所在地区,应在

地下水污染源的上游、中心、两侧及下游区分别布设监测点,以浅层地下水为主。由于PFAS广泛存在,使用的采样工具(采样管、采样瓶等)应彻底清洗,以确保工具和容器表面不含任何PFAS。需要注意的是,聚四氟乙烯(PTFE)材料中含有较多PFAS残留,PFAS监测项目应避免选用任何含有PTFE材质或内衬的采样工具及容器。由于玻璃瓶在水相中对长碳链的PFAS具有显著的吸附作用,地下水采样过程中不能使用玻璃容器,而应当使用聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)材质的容器。Hepburn等<sup>[9]</sup>采集了来自13个浅层监测孔的地下水样品用于PFAS分析,使用带专用低密度聚乙烯(LDPE)管的低流量泵将样品收集到250mL聚丙烯(PP)瓶中。在样品采集之前,使用超纯水对所有采样设备进行清洗。Pétre等<sup>[10]</sup>使用500mL高密度聚乙烯(HDPE)瓶作为采样容器,采集地下水样品用于PFAS分析,采样时以5~10mL甲醇润洗采样瓶,然后在样品采集前晾干。在样品采集过程中,每个地下水采样瓶用20mL地下水冲洗3次,将采样瓶装满后盖上盖子收集。常规采样法的优势在于可采集大体积水样用于分析,并通过一系列措施避免外源PFAS干扰。然而,常规采样法需要耗费较多人力、物力,导致成本高昂。此外,常规采样法仅能采集瞬时样本,无法准确反映一段时间区间内水体的PFAS平均浓度情况。

### 1.2 被动采样法

为克服常规采样法的缺陷,近年来被动采样技术作为一种廉价、绿色、使用方便、可原位采样的新型采样技术得以迅速发展,并开始用于环境水样中各类新污染物的采集。被动采样技术的原理是待测物从环境介质中通过分子的自由扩散进入到另一介质(被动采样器)中。根据菲克一级扩散定律,被动采样器与地下水的交换动力学可用以下一级动力学方程表示:

$$C_s(t) = C_w \times k_1 / k_2 (1 - e^{-k_2 t})$$

式中: $C_s(t)$ 表示采样器暴露在水中 $t$ 时间内目标物在吸附剂上的浓度; $C_w$ 是地下水环境中目标物的浓度; $k_1$ 和 $k_2$ 是目标物在被动采样器吸附剂的吸附与脱附速率常数; $k_1/k_2$ 为分配系数(注:目前被动采样技术作为新兴技术,物理量采用的计量单位尚未统一,在此不特别注明单位)。

根据采样进程的特性,可以将目标物质在被动采样器中的积累过程划分为三个阶段:线性富集阶段、曲线富集阶段和平衡富集阶段<sup>[11]</sup>。

在地下水 PFAS 监测领域,被动采样技术目前仍处于研究起步阶段。Kaltenberg 等<sup>[12]</sup>设计了一种专门用于采集水中 PFAS 的被动采样器 INSIGHT<sup>®</sup>,并成功用于地下水中 15 种碳链长度 4~12 的 PFAS 的监测,与常规采样方法在水样中测量的 PFAS 浓度之间存在良好的一致性,其中 35% 被动采样监测结果与常规采样测得浓度差别在 2 倍以内,71% 在 5 倍以内。

McDermott 等<sup>[13]</sup>开发了一种高分辨扩散平衡被动采样器 (HRPPs),可用于采集地下 10m 深度的地下水和沉积物样品中 PFAS。采样器通过在尼龙膜或钢化膜上的扩散过程采集地下水中的 PFAS。加标测试结果表明,除了长碳链的全氟十二酸 (PFDoA) 以外 16 种羧酸、磺酸类 PFAS 类化合物,均可在 28 天内达到采样器与地下水间浓度平衡(采样器 PFAS 浓度高于地下水 PFAS 浓度 90%),展现出良好的地下水 PFAS 监测应用前景。图 1 展示了三种地下水 PFAS 被动采样器的场景模拟、实物及其装置示意图。

与传统采样法相比,被动采样法拥有许多无可替代的优势。被动采样技术的驱动力为待测分子在两个不同相之间的化学势能,不需要施加额外的能量来完成样品采集,同时又能够起到预富集作用,故被动采样被称为一种“绿色采样技术”。同时由于其独特的吸附平衡机制,被动采样能够更加真实地反映自由溶解态的污染物在一段时间内地下水中的平均浓度,更接近环境生物的真实暴露浓度,可与毒性试验结合更为准确地评估污染物的生态风险,减少了现场采样的工作时间和成本。然而,被动采样法目前仍面临着一系列亟待解决的问题。例如,在污

染物浓度波动事件中,被动采样器富集过程可能会出现时滞效应 (Lag Effect) 或瞬时浓集效应 (Burst Effect)<sup>[11]</sup>,进而导致对污染物浓度的错误估计。此外,不完善的质量控制方法是被动采样法的另一缺陷,这导致了不同研究之间变异性较大,难以为地下水水质管理提供高质量数据。

## 2 地下水 PFAS 分析中样品前处理方法

样品前处理是地下水 PFAS 分析的关键环节,对于分析方法的灵敏度、准确度至关重要。目前常规前处理方法有衍生化、直接进样法和固相萃取法,但这些方法均存在不足之处。基于此,在线固相萃取、膜式固相萃取、固相微萃取、分散固相萃取等新兴样品前处理技术开始应用于地下水 PFAS 监测工作。

### 2.1 直接进样法

通常,地下水中 PFAS 含量低、基质干扰大,如果未经富集浓缩和净化处理直接测定,则分析方法灵敏度和准确性难以得到保障。然而,随着液相色谱-串联质谱仪器的不断迭代升级,其灵敏度和抗基质干扰能力不断提高,直接进样法因其样品前处理方法简单、高效快捷、减少 PFAS 损失、引入外源干扰较少等优势,仍不失为一种可选的方案。对于短链、中链 PFAS(含碳数 $\leq 8$ ),直接进样法通常采用加入同位素内标后通过 0.22 $\mu\text{m}$  亲水针式过滤器过滤(弃去 1mL 初滤液)的方法测定。而对于一些长碳链、亲脂性较强的 PFAS 及其替代物,由于存在过膜损失及吸附问题,通常会在前处理过程中加入一定量的甲醇稀释,以提高其回收率。刘明睿等<sup>[15]</sup>使用直接进样法快速测定地下水中 16 种 PFAS,该方法使

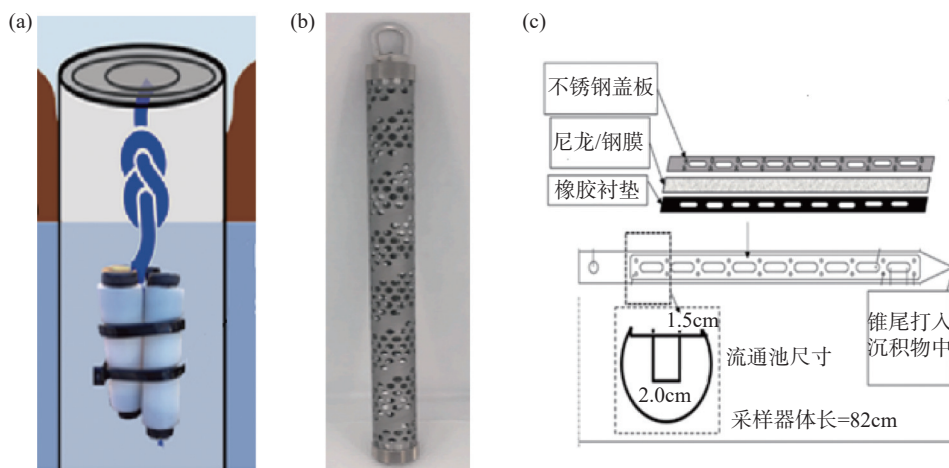


图1 地下水 PFAS 分析被动采样器: (a) 应用场景模拟图<sup>[14]</sup>; (b) 实物图<sup>[12]</sup>; (c) 装置示意图<sup>[13]</sup>

Fig. 1 Passive sampler of PFAS analysis in groundwater: (a) Application simulation<sup>[14]</sup>; (b) Product<sup>[12]</sup>; (c) Device<sup>[13]</sup>.

用 Altus A-30 液相色谱-QSight 220 质谱仪, 进样量 5 $\mu$ L, 方法检出限为 0.06 ~ 1.07 $\mu$ g/L。朱晓玲等<sup>[16]</sup>采用直接进样法使用 Agilent 1290 infinity II 液相色谱仪与 Agilent 6470B 三重四极杆质谱联用系统测定地下水中的 PFOA 与 PFOS, 进样量 5 $\mu$ L, 方法检出限为 0.01 $\mu$ g/L, 低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 中的饮用水 PFAS 限值, 可满足实际监测需求。

尽管如此, 由于直接进样法无法实现对地下水中 PFAS 的浓缩富集, 并且杂质去除有限, 致使其方法检出限较高, 达不到 ng/L 级别, 且易产生基质干扰, 影响测定结果的准确性, 在复杂基质地下水痕量 PFAS 定量测定及新型 PFAS 识别中难以适用。

## 2.2 固相萃取法

固相萃取 (SPE) 基于液-固相色谱理论, 采用选择性吸附-洗脱的方式对样品中待测物进行浓缩富集、分离净化。目前, SPE 法是地下水中 PFAS 分析的标准前处理方法。其标准流程是: 样品加入同位素内标、过滤后进行固相萃取。如图 2 所示, SPE 过程经过活化、上样、淋洗、吹干、洗脱五个步骤, 以去除地下水中的杂质并浓缩富集待测 PFAS。这些步骤是由手动固相萃取装置或全自动固相萃取仪完成。洗脱液经氮吹浓缩至近干, 用甲醇复溶并定容后分析。

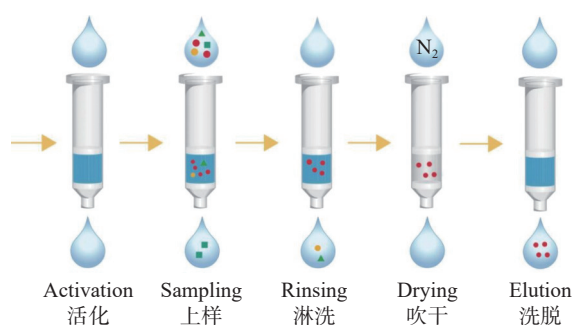


图2 固相萃取法 (SPE) 操作过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of solid phase extraction (SPE) procedure.

在环境水样 PFAS 分析中, 常用的固相萃取柱主要有混合型弱阴离子交换小柱 (WAX)、亲水亲脂平衡小柱 (HLB) 以及两种小柱串联的组合<sup>[17]</sup>。其中, HLB 小柱填料为二乙烯基苯和 N-乙烯基吡咯烷酮共聚物, 对于大部分 PFAS 有较好的富集能力, 但对短链、强亲水性 PFAS 例如全氟丁酸 (PFBA) 等物质富集效果不佳; 而混合型弱阴离子交换 (WAX) 小

柱填料为键合哌嗪基团的聚合物, 通过离子交换与反相保留双重作用力对短链/中链/长链全氟烷基羧酸、全氟烷基磺酸均具有较好的富集能力, 已成为目前公认的水环境中全氟化合物分析的标准前处理富集材料<sup>[18]</sup>。使用 WAX 小柱 SPE 富集 PFAS 时, 需要使用乙酸铵缓冲液淋洗除杂, 采用碱性甲醇作为洗脱剂, 洗脱剂的用量略高于同等规格的 HLB 小柱<sup>[19]</sup>。总之, 固相萃取法具有溶剂使用量少、可同步实现富集浓缩和净化除杂的优势, 方法可靠性好; 但由于操作相对复杂, 耗时相对较长, 不适用于现场快速检测。

## 2.3 在线固相萃取法

传统 SPE 法前处理耗时过长, 制约了分析检测效率。在线固相萃取 (OSPE) 是一种全新的自动化样品前处理技术, 使用一根 SPE 柱在四元泵系统进样富集后, 通过阀切换至二元泵系统, 通过流动相将目标分析物洗脱入分析柱分离后进行质谱检测。同时, 另一根 SPE 柱同步进行阀切换, 由二元泵系统通过切换至四元泵系统进行再生, 以备下一样品进样、富集使用, 由此往复 SPE 柱交替使用<sup>[20]</sup>。Getzinger 等<sup>[21]</sup>发展了一种峰聚焦 OSPE 萃取方法, 使用液相色谱-高分辨质谱分析, 用于环境水体中 PFAS 的可疑筛选分析。所实现的方法仅需使用 6mL 样品, 对于 5 大类 45 种常检出的模型 PFAS 其方法检出限为 0.1 ~ 4ng/L, 具有良好的准确度和精密度。王巧环等<sup>[22]</sup>开发了一种 OSPE-HPLC-MS/MS 法, 用于检测地表水中 8 种 PFAS, 该方法使用 2mL 样品上样, 方法检出限在 0.20 ~ 2.43ng/L 之间, 实际河水样品加标回收率为 82.1% ~ 103%。

与经典 SPE 方法相比, OSPE 技术精简了环境水样前处理操作, 将样品净化、浓缩富集与进样一体化自动进行, 有效地节省了预处理时间和手工操作, 大大提高了分析效率, 减少了手工操作引起的误差, SPE 柱可重复使用, 所需水样仅 1 ~ 10mL。在线固相萃取法的缺点必须配备专用的 SPE 柱和阀切换通道; 另外, 由于样品直接洗脱至色谱柱, 会造成一定的谱峰展宽问题。

## 2.4 膜式固相萃取法

传统 SPE 法前处理耗时较长, 原因之一是水样的上样速度受到限制, 如果通过速度过快易发生穿透, 致使 PFAS 的加标回收率显著下降, 因此在分析 500 ~ 2000mL 大体积地下水样品时上样时间很长。膜式固相萃取也称膜片固相萃取、圆盘固相萃取, 作为传统 SPE 的改进方法, 有效地解决了上样速度慢

这一问题。该方法通过将吸附剂颗粒捕获在聚合物惰性基质上,制成固相萃取膜片,与SPE小柱一样具备提取、净化、富集目标物的作用。膜式固相萃取最大的优势在于横截面积大、样品流速快、前处理时间有效缩短。对于相同质量的填料,固相萃取膜的横截面积约是SPE柱的10倍,上样速度可达100mL/min,可应用于大体积水样的富集浓缩。姚志建等<sup>[23]</sup>制备了一种亲水性弱阴离子交换固相萃取膜,用于环境水样中痕量PFAS的测定,流速在5~100mL/min范围时4种典型的PFAS加标回收率基本不变。Ng等<sup>[24]</sup>使用47mm HLB-M固相萃取膜片搭配HORIZON SPE-DEX 4790型自动膜式固相萃取仪,对地下水、河水、污水处理厂入口及出口水中的56种PFAS开展靶向分析,得益于膜式固相萃取技术的采用,地下水的取样体积达到了4L。

膜式固相萃取的优势在于可支持地下水样品大体积上样,有效地缩短了前处理时间,通过增大浓缩富集倍数降低了方法检出限,并且易于实现自动化;其缺陷是商业化程度仍不完善,目前市售的固相萃取膜材料大多为C18及HLB填料,缺乏针对PFAS的WAX膜片产品。

## 2.5 固相微萃取法

固相微萃取(SPME)是近年来发展的一种环境样品前处理新技术。SPME是在SPE基础上发展起来的,它保留了SPE的优点,摒弃了其需要柱填充物和使用溶剂进行解吸等弊端,仅需一支类似进样器的固相微萃取装置即可完成全部前处理和进样工作。Aparicio等<sup>[25]</sup>通过乙二醇修饰硅基包裹的搅动棒萃取井水样品中5种全氟烷基羧酸(PFCAs)及PFOS,经过24h萃取后,搅动棒经超声解吸,解吸液经液相色谱-串联质谱检测,其方法检出限可低至6.0ng/L。Olomukoro等<sup>[26]</sup>建立了一种可分析地表水、生活饮用水样品中PFOA等4种PFAS的离子交换固相微萃取分析方法,使用亲水亲脂-弱阴离子交换/聚丙烯腈(HLB-WAX/PAN)作为SPME涂层,样品取样量为1.5mL,经过20min萃取和20min解吸过程后分析,方法检出限为1.0~2.5ng/L。Bach等<sup>[27]</sup>开发并验证了顶空-固相微萃取-气相色谱/质谱(HS-SPME-GC/MS)测定水和沉积物样品中14种挥发性PFAS的方法,该方法可同时分析3种氟调聚醇(FTOHs),2种全氟烷基碘化物(PFIs),3种碘化氟调聚物(PTIs),4种多氟烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯(FTACs,FTMACs),2种全氟烷基磺酰胺。

SPME最大的优势在于使用的有毒有害有机溶

剂量极少,绿色环保;其缺陷是样品前处理时间较长,富集浓缩倍数受到一定限制,萃取头成本较高,商业化水平较低。

## 2.6 分散固相萃取法

分散固相萃取(dSPE)技术是在SPE的基础上发展起来的一种新型固相萃取技术,是将纳米级固相萃取材料作为吸附剂对待测物进行富集浓缩。得益于纳米材料的比表面积大、扩散距离短、易于功能化等特性,dSPE的萃取效率较传统SPE更高,仅需使用少量的吸附剂和较短的平衡时间就能实现对环境水样目标物的高效萃取,操作简便,水样无需预先过滤,大大缩短了前处理时间,避免了传统SPE易堵塞等缺点。经典dSPE法不足之处在于样品前处理需要手工操作,自动化程度较低。宋新力等<sup>[28]</sup>以碳纳米管-二氧化硅棒复合材料为吸附剂,基于分散固相萃取法和液相色谱-串联质谱法建立了一种高灵敏、快速分析环境水样中6种痕量PFAS的方法,方法检出限为0.10~0.26ng/L。Petromelidou等<sup>[29]</sup>合成了一种新型铁基金属有机框架(MOF)复合材料作为吸附剂,建立了dSPE快速高效萃取环境水样中18种PFAS的方法,通过优化实验条件,该方法的最佳提取时间为15min,洗脱时间为5min,洗脱体积为750 $\mu$ L,水样的取样量为10mL,吸附剂用量为10mg。

磁性固相萃取(MSPE)是一项以磁性或可磁化的纳米材料作为吸附剂基质的绿色、高效、快捷的新型dSPE技术,能够快速、简便地富集复杂基质中的微量目标化合物,与经典dSPE方法相比更加易于实现自动化。Zhou等<sup>[30]</sup>以制备的磁性纳米复合材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2\&\text{F}_{13}$ )为吸附剂,建立了简便、快速、高效的磁固相萃取方法,用于环境水样中9种PFAS的选择性分离与富集,采用超高效液相色谱-串联质谱法测定,方法检出限为0.029~0.099ng/L。

dSPE方法的优势在于水样无需过滤,有机溶剂使用量少,可兼容各种新型纳米吸附材料,通过磁性修饰等方法可实现全自动化;其缺陷在于水样最佳取样量为1~20mL,难以应用于50mL以上大体积地下水样品,致使该方法的浓缩富集倍数受到限制。

## 2.7 样品前处理不同方法的比较

各种适用于地下水PFAS分析的样品前处理方法的适用范围及其优缺点详见表1。SPE作为一种通用、可靠的方法,目前仍是地下水样品前处理的主流方法。而近年来兴起的分散固相萃取等方法,有望显著提升样品前处理的效率及自动化水平。

表 1 样品前处理不同方法的优缺点比较

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of sample pretreatment methods.

样品前处理方法 Methods	方法原理/关键过程 Mechanism/Key process	适用范围 Application scope	优势 Advantages	不足 Disadvantages	参考文献 References
衍生化方法 (Derivatization)	烷基化、酰胺化或硅烷化 Alkylation, amidation, or silanization	分析仪器为气相色谱或 气相色谱-质谱联用仪 GC or GC-MS analysis	分析仪器成本相对低廉 Low-cost instrument	适用的 PFAS 种类受限, 操作繁琐, 干扰因素多 Limited PFAS species, complicated operation and mass interference	[ 27, 31 ]
直接进样法 (Direct injection)	过滤除杂 Filtration	分析仪器为液相色谱- 质谱联用仪 LC-MS/MS analysis	前处理过程简单 Simple pretreatment	方法检出限偏高, 易受基质干扰 High MDL and susceptible matrix interference	[ 15-16 ]
固相萃取法 (SPE)	液-固色谱分离 Liquid-solid chromatography	通用 (50 ~ 1000mL 水样) General (50-1000mL water sample)	可靠, 同步实现净化和富集 Reliable, synergetic purification and concentration	时间冗长, 步骤繁琐 Lengthy process and complicated operation	[ 35-42 ]
在线固相萃取法 (OSPE)	阀切换 Valve switching	小体积水样 (1 ~ 10mL) Water samples with small volume (1-10mL)	分析时间短, 绿色, 全自动 Short analysis time, green, fully automatic	使用专用耗材, 谱峰展宽 Special consumables and broadened spectrum peak	[ 21-22 ]
膜式固相萃取法 (Membrane SPE)	液-固色谱分离 Liquid-solid chromatography	大体积水样 (500 ~ 4000mL) Water samples with large volume (500-4000mL)	上样速度快, 易于自动化 Fast sampling and easy to automate	商业化程度不够高, 缺乏 WAX 膜 Poor commercialization, lack of WAX membrane	[ 23-24 ]
固相微萃取法 (MSPE)	萃取头吸附-解吸 SPME head adsorption- desorption	小体积水样 Water samples with small volume	溶剂使用量极少, 绿色环保 Low solvent consumption, green	成本高, 耗时长, 商业化程度低 High cost, time-consuming, poor commercialization	[ 25-27 ]
分散固相萃取法 (dSPE)	纳米材料选择性 吸附-解吸 Selective adsorption- desorption of nanomaterials	小体积水样 (0.5 ~ 20mL) Water samples with small volume (0.5-20mL)	水样无需过滤, 兼容各类 新材料, 易于自动化 Free of filtration, compatible with new materials, easy to automate	浓缩富集倍数受限制 Restricted concentration rate	[ 28-30 ]

### 3 地下水 PFAS 分析检测方法

#### 3.1 色谱-质谱联用法

##### 3.1.1 气相色谱-质谱法

气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 集合了柱效高、分辨率好、仪器设备成本适中等优点, 可对目标物进行定性定量分析。GC-MS 法的适用分析对象是沸点较低、具有一定挥发性、在高温下能汽化的物质, 而 PFAS 家族中仅有全氟烷基磺酰胺、氟调聚醇等少数种类具有挥发性, 适合 GC-MS 法检测。Ayala-Cabrera 等<sup>[31]</sup>开发了一种检测水中 12 种挥发性 PFAS 的 GC-MS 检测方法, 该方法可用于定量分析氟调聚物烯烃 (FTOs)、氟调聚物醇 (FTOHs)、全氟烷基磺酰胺 (FOSAs) 和磺酰胺基乙醇 (FOSEs) 四大类 PFAS, 方法使用 DB-624 色谱柱分离, 化学电离源 (CI) 检测。

然而, 大部分 PFAS 为羧酸、磺酸类强极性、高沸点、难挥发的物质, 需要衍生化处理后才能用 GC-MS 法分析<sup>[32]</sup>。常用的衍生化方法包括烷基化、酰

胺化或硅烷化, 常用的衍生剂包括碘甲烷、重氮甲烷、三氟化硼-甲醇、二氯亚砷-丁醇、2, 4-二氟苯胺、3, 4-二氯苯胺、三甲基氯硅烷、氯甲酸异丁酯等<sup>[33]</sup>。王晓研等<sup>[34]</sup>开发了一种气相色谱-负化学源-质谱 (GC-NCI-MS) 检测水中 10 种全氟羧酸化合物的分析方法, 使用硅烷衍生化试剂 N-甲基-N-三甲基硅基三氟乙酰胺 (MSTFA) 对全氟羧酸化合物进行衍生化处理, 方法检出限为 0.5 ~ 1.5 $\mu\text{g/L}$ 。衍生化 GC-MS 法具有较明显的缺陷, 需要使用有毒的衍生化试剂, 能够用于检测的 PFAS 类型受限 (多数只能应用于羧酸类 PFAS 检测, 难以用于磺酸类 PFAS), 衍生化过程因受多种因素影响, 方法重现性差, 且方法检出限偏高, 因此逐渐趋于淘汰。

##### 3.1.2 液相色谱-串联质谱法

液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS) 兼具液相色谱优异的分離能力与质谱高灵敏度、高选择性、强抗干扰的检测能力, 适用于极性、难挥发或半挥发物质的定性、定量分析, 是目前 PFAS 检测最常用的分

析方法,也是美国环境保护署(EPA)指定的环境样品中PFAS定量分析检测方法(EPA Method 1633)。其中液相色谱可以使用高效液相色谱(HPLC),也可使用超高效液相色谱(UPLC)。LC-MS/MS法的优势在于物质定性准确可靠、灵敏度高、检测通量大、可搭配同位素内标定量分析,但由于LC-MS/MS分析需要将采集的地下水样品运送至分析实验室进行多步前处理后上机检测,其检测周期长,所用仪器较昂贵,需要专业技术人员进行仪器操作及维护,因此现场PFAS快速检测等场景其应用受到极大限制。近年来LC-MS/MS在地下水中PFAS定量分析中的典型应用案例见表2。

### 3.1.3 液相色谱-高分辨质谱法

随着PFOA等PFAS的逐步禁用,市面上出现了大量新合成的PFAS作为替代品被生产使用,废弃后进入地下水环境。一些PFAS替代品如F-53B、Gen-X、ADONA已被研究证实同样具有持久性、累积性及毒性,而其他新型未知的PFAS在地下水中种类不清,数量不明,毒性及安全性不详<sup>[44-45]</sup>。传统的LC-MS/MS使用的三重四极杆质谱不具备未知物识别和筛查的功能,在面对水环境中新型、未知的PFAS物种时无能为力。液相色谱-高分辨质谱使用高分辨的飞行时间质谱(TOF)或轨道阱质谱(Orbitrap),可精确测定分析物的分子量,并结合二级

谱图、保留时间、数据库等信息推测分子结构,实现地下水中未知的、新型的PFAS非靶向识别和筛查<sup>[46]</sup>。高分辨质谱的优点是质量分辨率高、通量高、无需使用标准物质,缺点是仪器价格昂贵,定量分析能力不如三重四极杆串联质谱,因此多用于环境样品中未知PFAS定性筛查识别<sup>[47-48]</sup>。

Ng等<sup>[24]</sup>使用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(UPLC-QTOF-MS)对多瑙河流域地下水中4777种PFAS进行了疑似筛查,与LC-MS/MS靶向分析相比,额外筛查到72种PFAS。Gorji等<sup>[14]</sup>通过UPLC-Q-Orbitrap-MS可疑和非靶筛查,在受电化学氧化工艺(EO)处理的垃圾渗滤液影响的地下水中鉴定出21种PFAS类别和53个PFAS物质,并发现了两类新的PFAS(FASHN和MeOH-FASA)。非靶向筛查结果表明,在EO处理过程中可形成氢取代PFAS和醚代PFAS。

随着仪器技术发展,兼具高分辨质谱和三重四极杆质谱功能的组合型质谱,例如四极杆-轨道阱质谱(Qtrap)弥补了高分辨质谱的定量分析能力不足之处,同时具备已知PFAS定量分析和未知PFAS筛查识别功能。Liu等<sup>[49]</sup>使用UPLC-Qtrap-HRMS高分辨液相色谱-质谱联用仪定量分析了地下水中12类别总计54种PFAS,该分析方法定量限低至0.5~250pg/L。

表2 LC-MS/MS在地下水中PFAS定量分析中的应用案例

Table 2 Application cases of LC-MS/MS in quantitative analysis of PFAS in groundwater samples.

采样地点 Sampling area	采样时间 Sampling time	定量分析地下水中PFAS种类 Quantitative PFAS species in groundwater	样品前处理方法 Pretreatment methods	分析仪器 Analytical instrument	参考文献 References
Fishermans Bend, Australia	2016	14	SPE 稀释后直接进样	HPLC-MS/MS	[9]
Airports, Canada	2016—2017	38	Direct injection after dilution	UPLC-HRMS	[35]
Wisconsin, USA	2022	44	SPE	HPLC-MS/MS	[36]
Georgia Branch, USA	2020	37	SPE	HPLC-MS/MS	[37]
Michigan, USA	2020	42	96孔板SPE 96-Well SPE	UPLC-MS/MS	[38]
Tucson, USA	2016—2019	16	SPE	HPLC-MS/MS	[39]
Rockford, USA	2023	24	SPE	UPLC-MS/MS	[40]
珠江流域, 中国 Pearl River Basin, China	—	24	SPE	HPLC-MS/MS	[41]
Utrechtse Heuvelrug, Netherlands 上海浦东新区临港, 中国	2021	53	SPE	UPLC-HRMS	[42]
Lingang, Pudong New Area, Shanghai, China 北京再生水灌区, 中国	—	2	直接进样 Direct injection	HPLC-MS/MS	[16]
Reclaimed water irrigated area, Beijing, China	2020	10	SPE	HPLC-MS/MS	[43]

### 3.2 传感及光谱检测方法

传感检测通过敏感元件及转换元件将特定的被测物质,按照一定规律转换成某种可用信号并输出显示,以此来获得所需信息<sup>[50]</sup>。传感检测所使用的装置被称为传感器,具有微型化、数字化、智能化、多功能化、系统化、网络化等特点。PFAS 检测用到的传感器有电化学传感器和光学传感器<sup>[51]</sup>。传感检测的优势在于仪器轻便、耗时短、操作简单,非常适合野外现场检测;其缺点是方法特异性不佳,难以区分不同的 PFAS 物种,且受到真实水样复杂基质干扰可能出现假阳性/假阴性结果。此外,目前 PFAS 检测传感器制备成本较高,商品化程度低,距离实际应用仍有较大距离。

#### 3.2.1 光学传感法

光学传感法,是基于光学原理,利用传感器将光学信号转化成可识别信号并显示出来,从而实现目标物质的检测。光学传感方法主要包括荧光传感、共振光散射传感、比色传感等类型。Niu 等<sup>[52]</sup>将含有疏基末端的聚乙二醇和全氟烷烃同时修饰到金颗粒表面,得到 Au@PEG-F 纳米颗粒探针比色传感器。PFAS 通过氟-氟相互作用吸附到颗粒表面,导致颗粒的疏水性增加,从溶液中沉淀出来,致使上层溶液的紫外吸光度下降,通过测定紫外吸光度与 PFCs 浓度之间的相关实现了对水中 PFAS 的识别检测,该方法可应用于水样中 PFOA 等 10 种 PFAS 的识别检测,对于长碳链的 PFAS 其方法检测限可低至 10 $\mu$ g/L。李晶等<sup>[53]</sup>制备了具有低毒性、较高荧光稳定性、良好水溶性的 NaYF<sub>4</sub>:Yb, Er 稀土上转换发光粒子,经过 N, O-双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺修饰后作为荧光探针与 PFOS 等 3 种 PFAS 相互作用,建立了水中 PFAS 的荧光传感分析检测方法,其原理是通过氟-氟相互作用与 PFAS 快速结合导致荧光淬灭。该方法对水中常见金属离子和无机阴离子基本无响应,对 PFOS 的方法检出限为 2.43nmol/L,具有识别检测水中 PFAS 的应用潜力。Chen 等<sup>[54]</sup>制备了三种水相稳定的钆卟啉金属有机骨架(MOF)荧光探针(PCN-222、PCN-223、PCN-224),建立了荧光传感阵列方法检测水环境中的 PFAS。这三种荧光探针均可以发射稳定的红色荧光,PFAS 与探针发生吸附作用,导致探针的荧光强度下降。由于三种探针的拓扑结构不同,可以对多种 PFAS 产生不同的吸附亲和力,进而呈现多种荧光淬灭响应模式。通过线性判别分析(LDA)和层次聚类分析(HCA),对传感阵列的信号进行处理,可以区分并检测水中

6 种不同的 PFAS(PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFOS)。通过实际地下水加入标准溶液进行加标回收检测,验证了该传感阵列对地下水检测的应用潜力。Harrison 等<sup>[55]</sup>构建了荧光传感器阵列,用于区分检测自来水样品中不同 PFAS 物种及其各种混合物,该方法是一种高通量分析技术,允许多个样品在一个平板阅读器上同时分析,是首例在 nmol/L 浓度下工作的高通量荧光 PFAS 传感器阵列。目前,光化学传感法面临的最大挑战是,如何精准识别并准确测定含有不同种类 PFAS 的环境水样中各物质的浓度,此外提高灵敏度、降低材料制备成本、提高检测通量也是其未来需要优化的方向。

#### 3.2.2 电化学传感法

电化学传感法检测,是依赖传感器上的敏感元件与被测溶液建立的线性关系,产生可识别电信号,从而确定目标物的含量。电化学传感方法主要包括伏安传感、电位传感、阻抗传感、光电化学传感和电化学发光传感等类型<sup>[56]</sup>。PFAS 检测传感器一般通过对电极表面进行修饰改性,使 PFAS 吸附到界面处时,可以导致电位、电流、电阻等多种电信号发生改变,实现对 PFAS 的定量分析。Karimian 等<sup>[57]</sup>通过在金电极上修饰分子印迹聚合物(MIP),建立了一种电化学伏安传感方法用于 PFOS 的选择性检测。当 PFOS 结合到印迹识别位点时,二茂铁羧酸的伏安信号会下降,基于该信号的变化实现水样中 PFOS 检测,方法检测限为 0.04nmol/L。Cheng 等<sup>[58]</sup>采用多孔的 MOF 材料 Cr-MIL-101 作为识别探针,将其嵌入到微流体通道内,形成微流控平台。当在通道内注入 PFOS 时,探针与 PFOS 发生相互作用可以产生电化学响应,导致电荷转移电阻增大,根据电荷转移电阻与 PFOS 浓度之间的相关性,实现了对 PFOS 的定量检测,方法检出限为 0.5ng/L。Lu 等<sup>[59]</sup>基于金纳米星(AuNS)分子印迹聚合物(MIP)薄层修饰的玻璃碳电极(GCE),制备了 PFOS 检测的差分脉冲伏安传感器,其中 AuNS 涂层有助于增强二茂铁羧酸(FcCOOH)氧化还原探针 Fe<sup>2+</sup>氧化的伏安响应,而经过优化的 MIP 层提供了更高的峰值变化。该传感器对于自来水中的 PFOS,方法检测限可低至 0.015nmol/L。

电化学传感法的优势是灵敏度比光化学传感更高,其缺点是电极的制备过程较为繁琐,方法的重现性容易受到影响。此外,与光化学传感法类似,电化学传感法还面临着对 PFAS 识别不够精准的问题。

### 3.2.3 拉曼光谱法

拉曼光谱法因其痕量分析的指纹识别能力、低操作成本和适用于现场监测等优势而受到研究者关注。PFAS 的关键拉曼谱带与氟代烷基链有关,通过主成分分析(PCA)不同光谱范围可区分 PFAS 与非 PFAS 以及不同结构的 PFAS。Cho 等<sup>[60]</sup>提出了一种简单的滴涂沉积拉曼(DCDR)光谱方法,并建立了 PFAS 的拉曼光谱库,为 PFAS 鉴定提供了基础。DCDR 方法可浓缩甲醇溶液中 PFAS 并确保光谱重现性。

表面增强拉曼散射光谱(SERS)是一种新型光谱技术,它利用金属纳米颗粒(NPs)的表面等离子激元(SPs)共振,使吸附在 NPs 上的分子的拉曼信号增强  $10^8$  倍甚至更多,从而实现单分子 SERS 检测。SER 具有高灵敏度、高分辨率、无需标记、快速、简便和多功能等优点。Park 等<sup>[61]</sup>利用自组装的对苯二纳米颗粒(SAp-PD)和银衬底放大器开发了针对 PFOA 的 SERS 传感器,实现了对自来水中 PFOA 的超灵敏检测,其基本原理是 SAp-PD 在其与 PFOA 反应时 SERS 强度降低。该方法对蒸馏水中 PFOA 的检出限达到 1.28pmol/L。

拉曼光谱法的优势在于灵敏度较高,操作简便,可分析三氟乙酸等超短链 PFAS,具有现场检测的应用潜力;其缺陷在于对于水环境样品中的复杂基质干扰,目前仍缺乏消除手段,且定量分析能力欠佳,因此目前应用范围仍局限于 PFAS 的定性鉴别。

### 3.2.4 不同分析检测方法的比较

表 3 比较了各种 PFAS 分析检测方法的特点。质谱法因灵敏度高、特异性好,目前是地下水 PFAS 分析检测的主流方法。而传感器法、光谱法等新兴检测方法仍面临着特异性差、抗基质干扰能力弱等缺陷,但在 PFAS 现场快检、定性识别等领域具有良好的应用潜力。

## 4 结语与展望

PFAS 作为一类在环境中广泛检出且备受关注的典型持久性有机污染物,对全球范围内地下水及居民饮用水源构成重大威胁。完善地下水中 PFAS 监测技术体系,是后续开展 PFAS 环境及健康风险评估、统筹推动多环境介质 PFAS 协同治理、建立健全新污染物管理机制的重要保障。近年地下水中

表 3 地下水样中 PFAS 分析检测方法的比较

Table 3 Comparison of PFAS analytical methods in groundwater samples.

分析方法 Analytical method	分析仪器 Analytical instrument	灵敏度 Sensitivity	定量分析 准确度 Quantitation accuracy	仪器成本 Instrument cost	假阳性/假阴性率 Rate of false positive/false negative	优势 Advantages	缺陷 Disadvantages
气相色谱-质谱法 (GC-MS)	GC-EI-MS, GC-NCI-MS, GC-MS/MS	一般 Moderate	一般 Moderate	中等 Moderate	低 Low	可分析挥发性 PFAS Suitable for volatile PFAS	分析 PFAS 种类受限,需要衍生化 Limited PFAS species, relying on derivatization
液相色谱-串联质谱法 (LC-MS/MS)	HPLC-MS/MS, UPLC-MS/MS	极高 Extremely high	高 High	高 High	低 Low	多种 PFAS 同时定量分析 Simultaneous quantitative analysis of multiple PFAS	不适用现场监测 Not suitable for field monitoring
液相色谱-高分辨质谱法 (LC-HRMS)	TOF-MS/ TRAP-MS	较高 High	一般 Moderate	高 High	较低 Low	未知、新型 PFAS 非靶向筛查,无需标准品 Unknown and novel PFAS non-targeted screening without standard substances	仪器昂贵,定量分析能力不足 Expensive, lack of quantitative capacity
光学传感法 (Optical sensing)	分光光度计 Spectrophotometer	低 Low	低 Low	低 Low	中等 Moderate	适合现场快速检测 Suitable for rapid field monitoring	特异性较差,商业化程度低 Poor specificity and commercialization
电化学传感法 (Electrochemical sensing)	电化学工作站 Electrochemical workstation	一般 Moderate	一般 Moderate	低 Low	中等 Moderate	适合现场快速检测 Suitable for rapid field monitoring	特异性较差,商业化程度低 Poor specificity and commercialization
拉曼光谱法 (Raman spectrometry)	拉曼光谱仪 Raman spectrometer	较高 High	中等 Moderate	中等 Moderate	较高 High	灵敏度高,操作简便 High sensitivity, easy to operate	定量能力不足,易受复杂基质干扰 Lack of quantitative capacity, susceptible to complex matrix

PFAS 样品采集、前处理及分析检测方法均取得较大进展。目前地下水 PFAS 分析主要采用传统采样、SPE 前处理结合 LC-MS/MS 分析方法,这得益于整套方法涉及的技术成熟,灵敏度高,干扰去除能力强,可同时定性定量检测多种 PFAS;但整套方法自动化程度较低,成本及技术门槛较高,难以满足现场实时监测的需求。而被动采样、全自动分散固相萃取、传感/光谱检测等新技术的发展弥补了这些缺陷,也为未来地下水中 PFAS 的监测提供了新的可能。

可以预见的是,未来地下水中 PFAS 的监测分析方法发展趋势主要体现在以下方面。

(1) 高通量、特异性。随着 PFAS 替代物的出现,地下水中检出的 PFAS 种类越来越多,PFAS 分析测试不再局限于 PFOA、PFOS 等少数化合物。以质谱法为例,分析对象从经典的全氟烷基磺酸、羧酸,拓展为多种传统 PFAS 及新型 PFAS 替代物一针进样

同时检测。

(2) 自动化、高效。目前地下水等环境水样中 PFAS 监测的前处理方法逐渐由传统的手工离线 SPE 转向在线 SPE、膜式 SPE、全自动 MSPE 等自动化样品前处理方法,有效地缩短了样品前处理时间,而传感器法、光谱法可有效地缩短分析测试时间。这些新技术、新方法未来有望应用于长期监测、应急监测、现场监测等地下水 PFAS 监测工作。

(3) 灵敏、准确。随着质谱、表面增强拉曼光谱等分析仪器不断发展,水中 PFAS 方法检出限由最初的  $\mu\text{g/L}$  发展至  $\text{ng/L}$  甚至  $\text{pg/L}$  级别,可检出超痕量的 PFAS。此外,随着样品前处理方法的改进以及仪器抗基质干扰能力的不断增强,PFAS 定量分析结果的重现性越来越好。同时,高分辨质谱库的建立和人工智能(AI)、机器学习等技术的发展为地下水中新型 PFAS 替代物的精准识别奠定基础。

## A Review of Research Progress on the Preparation and Analytical Methods of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Groundwater

GONG Liqiang<sup>1</sup>, LI Zhihong<sup>2</sup>, ZHOU Bo<sup>2</sup>, ZHOU Zhengyuan<sup>1\*</sup>

(1. Changshu Center for Disease Control and Prevention, Suzhou 215500, China;

2. Weiming Environmental Molecular Diagnostics Inc., Suzhou 215500, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) Due to the low concentration and varied species of PFAS in groundwater worldwide, the analysis methods of PFAS are supposed to be sensitive and specific.
- (2) Solid phase extraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry is the most commonly used method for PFAS analysis in groundwater, whereas it is limited on automation and real-time monitoring.
- (3) A series of high-throughput, automated, and efficient technologies such as passive sampling, dispersive solid phase extraction, non-targeted screening and sensor detection have been developed, revealing the trends of PFAS monitoring.

**ABSTRACT:** Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are a class of synthetic chemicals listed as persistent organic pollutants (POPs) and emerging contaminants, drawing critical environmental concern globally. PFAS have been widely detected in aquatic environments worldwide, posing potential risks to aquatic organisms, human health, and ecological safety. The trace-level concentrations of PFAS in groundwater present significant challenges for the sensitivity and accuracy of current monitoring methods. However, existing techniques suffer from insufficient sensitivity and high operational complexity, making them inadequate for comprehensive monitoring and necessary for further optimization. To address these issues, this review reports the recent advancements in monitoring methods for typical PFAS in groundwater, focusing on sample collection, sample preparation, and analytical detection

techniques. For groundwater sampling, newly developed passive sampling provides the possibility of low-cost continuous monitoring of groundwater. For groundwater sample pretreatment, new automatic technologies such as membrane solid phase extraction and dispersive solid phase extraction have greatly reduced the preparation time compared with the current SPE method. For detection methods, liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) is still the major option for quantitative detection of PFAS while non-targeted screening of HR-MS allows the identification of PFAS in groundwater without standards. Meanwhile, application of sensor detection provides new means for the rapid detection of groundwater in the field. Future research should focus on the development and improvement of high-throughput and automatic pretreatment methods combined with sensitive, accurate and specific detection methods for PFAS.

**KEY WORDS:** per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS); groundwater; emerging pollutants; sample pretreatment; detection methods; mass spectrometry

## 参考文献

- [1] Evich M G, Davis M J, McCord J P, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment[J]. *Science*, 2022, 375(6580): 9065.
- [2] 吴晓妍, 廖佳. 全氟化合物的环境污染及检测方法[J]. *化学世界*, 2021, 62(1): 6.  
Wu X Y, Liao J. Environment pollution and detection of perfluorochemicals[J]. *Chemical World*, 2021, 62(1): 6.
- [3] 陈绩, 李彤, 吴限好, 等. 全氟与多氟烷基化合物暴露特征与健康效应研究进展[J]. *环境与职业医学*, 2023, 40(8): 958-964.  
Chen J, Li T, Wu X H, et al. Review on exposure characteristics and health effects of per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Journal of Environmental and Occupational Medicine*, 2023, 40(8): 958-964.
- [4] 朱清禾, 钱佳浩, 杨洁. 中国土壤与地下水中全氟与多氟烷基化合物分布现状[J]. *环境污染与防治*, 2024, 46(6): 908-916.  
Zhu Q H, Qian J H, Yang J. Current status of PFAS distribution in soil and groundwater across China[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2024, 46(6): 908-916.
- [5] 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.
- [6] Tang Z W, Hamid F S, Yusoff I, et al. A review of PFAS research in Asia and occurrence of PFOA and PFOS in groundwater, surface water and coastal water in Asia[J]. *Groundwater for Sustainable Development*, 2023, 22: 100947.
- [7] 王伟杰, 王洪涛. 全氟与多氟烷基化合物的生态风险现状与分析技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2025, 44(2): 174-186.  
Wang W J, Wang H T. Research progress on the ecological risk status and analytical techniques of per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2025, 44(2): 174-186.
- [8] 贺锦灿, 张诗韵, 苏榆媛, 等. 典型全氟有机酸类化合物的样品前处理与分析方法研究进展[J]. *色谱*, 2020, 38(1): 86-94.  
He J C, Zhang S Y, Su Y Y, et al. Progress on the sample techniques and analytical methods for typical perfluorinated organic acids[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2020, 38(1): 86-94.
- [9] Hepburn E, Madden C, Szabo D, et al. Contamination of groundwater with per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from legacy landfills in an urban re-development precinct[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 24: 101-113.
- [10] Pétré M A, Genereux D P, Koropecyk-Cox L, et al. Per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) transport from groundwater to streams near a PFAS manufacturing facility in North Carolina, USA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(9): 5848-5856.
- [11] 蒋沛瑀, 许宜平, 马梅, 等. 被动采样技术在水环境暴露监测评估中的应用与挑战[J]. *生态毒理学报*, 2022, 17(4): 59-71.  
Jiang P Y, Xu Y P, Ma M, et al. Passive sampling in aquatic exposure assessment: Applications and challenges[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2022, 17(4): 59-71.
- [12] Kaltenberg E M, Dasu K, Lefkowitz L F, et al. Sampling of freely dissolved per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in surface water and groundwater using a newly developed passive sample[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 318: 120940.
- [13] McDermett K S, Guelfo J, Anderson T A, et al. The

- development of diffusive equilibrium, high-resolution passive samplers to measure perfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater[J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 134686.
- [14] Gorji S G, Ramos M J G, Dewapriya P, et al. New PFASs identified in AFFF impacted groundwater by passive sampling and nontarget analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(3): 1690–1699.
- [15] 刘明睿, 汪伶俐, 陈亮. 超高效液相色谱串联质谱法快速测定地下水和含水层介质中 16 种全氟烷基酸[J]. *地学前缘*, 2019, 26(4): 307–314.
- Liu M R, Wang L L, Chen L. Quick analysis of sixteen PFAAs in groundwater and aquifer by ultra-performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Earth Science Frontiers*, 2019, 26(4): 307–314.
- [16] 朱晓玲, 赵颖, 白立雯. 超高效液相色谱-质谱法测定地下水中全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛基磺酸 (PFOS)[J]. *化学研究与应用*, 2022, 34(12): 3004–3008.
- Zhu X L, Zhao Y, Bai L W. Determination of perfluorooctane acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater by ultra-high performance liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Chemical Research and Application*, 2022, 34(12): 3004–3008.
- [17] Bautista A, Björnsdotter M, Sáez C, et al. Determination of persistent and mobile organic compounds in the river-groundwater interface of the Besòs River Delta, Spain, using a wide extraction approach[J]. *Chemosphere*, 2024, 368: 143673.
- [18] 孙腾飞, 向垒, 陈雷, 等. 环境水样及固相样品中全氟化合物分析方法研究进展[J]. *分析化学*, 2017, 45(4): 601–610.
- Sun T F, Xiang L, Chen L, et al. Research progresses of determination of perfluorinated compounds in environmental water and solid samples[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(4): 601–610.
- [19] 杨愿愿, 李偲琳, 赵建亮, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定水、沉积物和生物样品中 57 种全/多氟化合物[J]. *分析化学*, 2022, 50(8): 1243–1251, 139–144.
- Yang Y Y, Li S L, Zhao J L, et al. Determination of 57 kinds of per- and polyfluoroalkyl substances in waters, sediments and biological samples by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2022, 50(8): 1243–1251, 139–144.
- [20] 陈永艳, 吕佳, 张岚, 等. 在线固相萃取-超高效液相色谱-三重四极杆质谱法测定水源水和饮用水中 107 种典型农药及代谢产物[J]. *色谱*, 2022, 40(12): 1064–1075.
- Chen Y Y, Lyu J, Zhang L, et al. Determination of 107 typical pesticides and metabolites in raw water and drinking water by online-solid phase extraction coupled with ultra performance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2022, 40(12): 1064–1075.
- [21] Getzinger G J, Ferguson P L. High-throughput trace-level suspect screening for per- and polyfluoroalkyl substances in environmental waters by peak-focusing online solid phase extraction and high-resolution mass spectrometry[J]. *ACS ES&T Water*, 2021, 1(5): 1240–1251.
- [22] 王巧环, 熊满艳, 孟龄, 等. 在线固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法测定地表水中 8 种全氟化合物[J]. *环境化学*, 2023, 42(2): 388–398.
- Wang Q H, Xiong M Y, Meng L, et al. Determination of 8 perfluorinated compounds in surface water by on-line solid phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(2): 388–398.
- [23] 姚志建, 顾凯丽, 李涛, 等. 基于膜式固相萃取的水体全氟化合物检测方法研究[J]. *环境科技*, 2024, 37(2): 40–45.
- Yao Z J, Gu K L, Li T, et al. Study on detection method of PFASs in water based on membrane solid phase extraction[J]. *Environmental Science and Technology*, 2024, 37(2): 40–45.
- [24] Ng K, Alygizakis N, Androulakakis A, et al. Target and suspect screening of 4777 per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in river water, wastewater, groundwater and biota samples in the Danube River Basin[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129276.
- [25] Aparicio I, Martín J, Santos J L, et al. Stir bar sorptive extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry determination of polar and non-polar emerging and priority pollutants in environmental waters[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1500: 43–52.
- [26] Olumukoro A A, Emmons R V, Godage N H, et al. Ion exchange solid phase microextraction coupled to liquid chromatography/laminar flow tandem mass spectrometry for the determination of perfluoroalkyl substances in water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1651: 462335.
- [27] Bach C, Boiteux V, Hemard J, et al. Simultaneous determination of perfluoroalkyl iodides, perfluoroalkane

- sulfonamides, fluorotelomer alcohols, fluorotelomer iodides and fluorotelomer acrylates and methacrylates in water and sediments using solid-phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1448: 98–106.
- [28] 宋新力, 王宁, 何飞燕, 等. 碳纳米管复合材料结合分散固相萃取-高效液相色谱-串联质谱法检测环境水样中痕量全氟化合物[J]. *色谱*, 2023, 41(5): 409–416.  
Song X L, Wang N, He F Y, et al. Determination of trace perfluorinated compounds in environmental water samples by dispersive solid-phase extraction-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using carbon nanotube composite materials[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2023, 41(5): 409–416.
- [29] Petromelidou S, Zoi T, Alampanos V, et al. Dispersive solid phase extraction of 18 PFAS from environmental water samples using a novel MOF-polymeric monolith composite followed by high-resolution mass spectrometry analysis[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 207: 111795.
- [30] Zhou Y S, He Z Y, Tao Y, et al. Preparation of a functional silica membrane coated on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle for rapid and selective removal of perfluorinated compounds from surface water sample[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 156–166.
- [31] Ayala-Cabrera J F, Moyano E, Santos F J. Gas chromatography and liquid chromatography coupled to mass spectrometry for the determination of fluorotelomer olefins, fluorotelomer alcohols, perfluoroalkyl sulfonamides and sulfonamido-ethanols in water[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1609: 460463.
- [32] Trojanowicz M, Koc M. Recent developments in methods for analysis of perfluorinated persistent pollutants[J]. *Microchimica Acta*, 2013, 180: 957–971.
- [33] 吴建刚, 龙强, 肖文, 等. 环境水样中全氟磺酸类和全氟羧酸类化合物分析方法研究进展[J]. *环境化学*, 2018, 37(8): 1851–1859.  
Wu J G, Long Q, Xiao W, et al. Analytical methods of perfluorosulfonic acids (PFSA) and perfluorocarboxylic acids (PFCAs) in environmental water samples[J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(8): 1851–1859.
- [34] 王晓研, 沈伟健, 王红, 等. 气相色谱-负化学源-质谱法检测水中10种全氟羧酸化合物[J]. *色谱*, 2019, 37(1): 32–39.  
Wang X Y, Shen W J, Wang H, et al. Determination of 10 perfluorinated carboxylic acid compounds in water by gas chromatography-mass spectrometry coupled with negative chemical ionization[J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 2019, 37(1): 32–39.
- [35] Liu M, Munoz G, Vo D S, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in contaminated soil and groundwater at airports: A Canadian case study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(2): 885–895.
- [36] Silver M, Phelps W, Masarik K, et al. Prevalence and source tracing of PFAS in shallow groundwater used for drinking water in Wisconsin, USA[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(45): 17415–17426.
- [37] Jensen C R, Genereux D P, Solomon D K, et al. Forecasting and hindcasting PFAS concentrations in groundwater discharging to streams near a PFAS production facility[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(40): 17926–17936.
- [38] Geiger M J, Morrison J M, Carmack D J, et al. A high-throughput small volume matrix based calibration using isotope dilution liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis for 42 per and polyfluoroalkyl substances in groundwater[J]. *Journal of Chromatography A*, 2024, 1716: 464633.
- [39] Cádiz T T, Guo B, McIntosh J C, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater at a reclaimed water recharge facility[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 791: 147906.
- [40] McFarlan E L, Lemke L D. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) fate and transport across a groundwater-surface water interface[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 951: 175672.
- [41] Zeng J, Liu K, Liu X, et al. Driving factor, source identification, and health risk of PFAS contamination in groundwater based on the self-organizing map[J]. *Water Research*, 2024, 267: 122458.
- [42] Sadia M, Kunz M, Ter L T, et al. Forever legacies? Profiling historical PFAS contamination and current influence on groundwater used for drinking water[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 890: 164420.
- [43] 陈典, 张照荷, 赵微, 等. 北京市再生水灌区地下水中典型全氟化合物的分布现状及生态风险[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(3): 499–510.  
Chen D, Zhang Z H, Zhao W, et al. The occurrence, distribution and risk assessment of typical perfluorinated compounds in groundwater from a reclaimed wastewater irrigation area in Beijing[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(3): 499–510.
- [44] Xu B, Liu S, Zhou J L, et al. PFAS and their substitutes in groundwater: occurrence, transformation and remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,

- 412: 125159.
- [45] Zhao Z, Li J, Zhang X, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater: current understandings and challenges to overcome[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(33): 49513–49533.
- [46] 王振聚, 罗忻, 梁生康, 等. 高分辨质谱技术在全氟多氟化合物分析中的应用研究进展[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(6): 931–940.
- Wang Z J, Luo X, Liang S K, et al. Research progress on application of high-resolution mass spectrometry in analysis of PFAS[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2022, 41(6): 931–940.
- [47] Rehnstam S, Czeschka M B, Ahren L. Suspect screening and total oxidizable precursor (TOP) assay as tools for characterization of per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS)-contaminated groundwater and treated landfill leachate[J]. *Chemosphere*, 2023, 334: 138925.
- [48] Rehnstam S, Smith S J, Ahrens L. Suspect and non-target screening of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and other halogenated substances in electrochemically oxidized landfill leachate and groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 480: 136316.
- [49] Liu S, Junaid M, Zhong W, et al. A sensitive method for simultaneous determination of 12 classes of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater by ultrahigh performance liquid chromatography coupled with quadrupole orbitrap high resolution mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126327.
- [50] 韩亚萌, 郭丽莉, 王蓓丽, 等. 水环境中全氟化合物的传感检测方法研究进展[J]. *环境化学*, 2023, 42(9): 3112–3124.
- Han Y M, Guo L L, Wang B L, et al. Research progress on sensing methods for the detection of perfluorinated compounds in water environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(9): 3112–3124.
- [51] 于开宁, 王润忠, 刘丹丹. 水环境中新污染物快速检测技术研究进展[J]. *岩矿测试*, 2023, 42(6): 1063–1077.
- Yu K N, Wang R Z, Liu D D. A review of rapid detections for emerging contaminants in groundwater [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2023, 42(6): 1063–1077.
- [52] Niu H, Wang S, Zhou Z, et al. Sensitive colorimetric visualization of perfluorinated compounds using poly (ethylene glycol) and perfluorinated thiols modified gold nanoparticles[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(9): 4170–4177.
- [53] 李晶, 刘璐, 郭会琴, 等. 基于氟-氟相互作用的上转换荧光法快速测定水中的全氟辛烷磺酸[J]. *分析化学*, 2019, 47(3): 380–387.
- Li J, Liu L, Guo H Q, et al. An upconversion fluorescent method for rapid detection of perfluorooctane sulfonate in water samples based on fluorine-fluorine interaction[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(3): 380–387.
- [54] Chen B, Yang Z, Qu X, et al. Screening and discrimination of perfluoroalkyl substances in aqueous solution using a luminescent metal-organic framework sensor array[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(40): 47706–47716.
- [55] Harrison E E, Waters M L. Detection and differentiation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water using a fluorescent imprint-and-report sensor array[J]. *Chemical Science*, 2023, 14(4): 928–936.
- [56] 王宝丽, 张逸君, 张宇航, 等. 生物炭基材料及其在电化学传感领域的应用[J]. *岩矿测试*, 2024, 43(6): 967–981.
- Wang B L, Zhang Y J, Zhang Y H, et al. Research progress of biochar based materials and their applications using electrochemical sensors[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2024, 43(6): 967–981.
- [57] Karimian N, Stortini A M, Moretto L M, et al. Electrochemosensor for trace analysis of perfluorooctanesulfonate in water based on a molecularly imprinted poly (*o*-phenylenediamine) polymer[J]. *ACS Sensors*, 2018, 3(7): 1291–1298.
- [58] Cheng Y H, Barpaga D, Soltis J A, et al. Metal-organic framework-based microfluidic impedance sensor platform for ultrasensitive detection of perfluorooctanesulfonate[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9): 10503–10514.
- [59] Lu D, Zhu D Z, Gan H, et al. An ultra-sensitive molecularly imprinted polymer (MIP) and gold nanostars (AuNS) modified voltammetric sensor for facile detection of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in drinking water[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 352: 131055.
- [60] Cho S, Remucal C K, Wei H. Common and distinctive Raman spectral features for the identification and differentiation of per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *ACS ES&T Water*, 2024, 5(1): 300–309.
- [61] Park H, Park J, Kim W, et al. Ultra-sensitive SERS detection of perfluorooctanoic acid based on self-assembled *p*-phenylenediamine nanoparticle complex [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 453: 131384.