

doi: 10.19969/j.fxcxb.22022006

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

王振聚^{1,2}, 罗 忻^{2*}, 梁生康¹, 汤志旭², 叶曦雯², 马 强³, 牛增元^{2*}

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 青岛海关技术中心, 山东 青岛 266109;
3. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100176)

摘要: 全氟多氟化合物(PFAS)是工业生产和日常生活中应用普遍的一类化合物, 由于其可能会对人类和环境带来一定的威胁而被广泛研究, 已在全球许多环境和生物基质中检出, 相关法规的演变是趋向对PFAS进行大类或整类列管。目前研究PFAS的传统方法主要采用质谱技术, 其中基于低分辨质谱的目标物分析存在一定的局限性, 而高分辨质谱因其分辨率高、质量精度高等特点在高通量和未知物分析上更具优势, 可以同时实现目标物和非目标物的测定, 满足和应对法规的不断更新和加严。该文主要综述了高分辨质谱在PFAS分析中的研究进展, 包括相关的前处理方法, 并通过环境样品、食品、消费品、人体样品等基质分别对其应用进行介绍, 阐述了非靶向分析的流程, 最后对未来发展进行了展望。

关键词: 全氟多氟化合物(PFAS); 高分辨质谱; 综述

中图分类号: O657.63; O629.5 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2022)06-0931-10

Research Progress on Application of High-resolution Mass Spectrometry in Analysis of PFAS

WANG Zhen-ju^{1,2}, LUO Xin^{2*}, LIANG Sheng-kang¹, TANG Zhi-xu², YE Xi-wen²,
MA Qiang³, NIU Zeng-yuan^{2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;
2. Technology Center of Qingdao Customs District, Qingdao 266109, China; 3. Chinese Academy of
Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

Abstract: Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are widely used in industrial production and daily life. PFAS have been widely studied and consequently been detected in various environmental and biological matrices around the world due to their potential threats to humans and the environment. The development trend of relevant regulations is to manage PFAS as a chemical class. To date, mass spectrometry (MS) has been a traditional technique for PFAS analysis, among which the low-resolution MS is only limited for target analysis, while high-resolution MS with advantages of high resolution and high mass accuracy, could realize the high throughput analysis for both targets and non-targets at the same time, so as to meet and respond to the requirements for continuous updating and stricter of regulations. The research progress on high-resolution MS in PFAS analysis, including related pretreatment methods are reviewed in this paper. Furthermore, the applications of high-resolution MS in environmental samples, food, consumer goods, human samples and other matrix are also introduced, and the process of non-targeted analysis is described. Finally, knowledge gaps and future perspectives are identified.

Key words: perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS); high-resolution mass spectrometry; review

根据经合组织(OECD)的最新定义, 全氟多氟化合物(PFAS)是指至少含有一个完全氟化甲基($-\text{CF}_3$)或氟化亚甲基($-\text{CF}_2-$)(且该碳原子上未连接H/Cl/Br/I原子)的氟化物^[1]。这类化合物家族成员庞大, 全球市场上已有4 700多种具有化学文摘号(CAS)的PFAS, 包括全氟烷基酸(PFAA)、PFAA

收稿日期: 2022-02-20; 修回日期: 2022-04-26

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFF0203702); 海关总署科研项目(2019HK070)

* 通讯作者: 罗 忻, 硕士, 研究员, 研究方向: 污染物残留分析及风险识别, E-mail: rossi612@hotmail.com
牛增元, 博士, 研究员, 研究方向: 消费品化学安全检测及属性鉴定, E-mail: zyniuqd@163.com

前体物、含氟聚合物、全氟聚醚及其它 PFAS 等^[2-3], 其国际上最受关注的是全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)。PFAS 由于其稳定性、表面活性、疏水疏油等特性, 已广泛应用于化工、纺织品、食品接触材料、涂料、建筑产品和医疗保健产品等工业和消费品领域^[4]。自 2000 年以来, 在全球的水^[5]、沉积物^[6]、水成膜泡沫^[7]和人类血液^[8]等介质中均检出不同种类和浓度的 PFAS, 由于 PFAS 在环境中的广泛分布, 人们越来越担心接触到这些化学品会对健康造成不利影响^[9]。已有的毒理研究表明: PFAS 会对实验动物造成肝脏毒性、发育和生殖毒性、遗传和免疫毒性以及致癌性^[10-11]。2002 年美国氟化物主要生产商不再生产和使用 PFOS, 2009 年 PFOS 及其盐被列为“斯德哥尔摩公约”规定的持久性有机污染物(POPs), 2018 年 PFOA 及其盐和相关物质也被纳入 POPs^[12]。2020 年 6 月 15 日, 欧盟发布新 POPs 法规(EU)2019/1021 的修订案(EU)2020/784, 将 PFOA 及其盐和相关物质增加到法规附录 I^[13]。2022 年国际环保纺织和皮革协会更新的 Standard 100 by OEKO-TEX®新规中, 规定了 PFOA 及其盐在纺织品的限量值为 0.025 mg/kg, 而 PFOA 相关物质的限量值为 1.0 mg/kg^[14]。

由于对 PFOA 和 PFOS 等传统 PFAS 的持续管控, 目前已相继出现了与受监管化合物类似性质的替代品, 常见的有氯代多氟烷醚磺酸盐(Cl-PFESA)、4, 8-二氧-3H-全氟壬酸(ADONA)和 2, 3, 3, 3-四氟-2-(1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-七氟丙氧基)丙酸(Gen-X)等^[15]。这些新型的 PFAS 可能也会存在一定毒性, 对人类和环境带来危害^[16]。此外, 众多环保或消费品法规对 PFAS 的监管并非简单限制具体的几种物质, 而是限制可降解成某种或某几种 PFAS 的一大类数量巨大的物质(如 PFOA 及其相关物质), 考虑到所有 PFAS 均存在高持久性的环境特点, 近年来已有学者提出了对 PFAS 进行“整类规管”^[2, 17-18]。

目前 PFAS 的痕量分析方法主要基于质谱技术, 因较出色的选择性和灵敏度, 三重四极杆串联质谱(QqQ-MS/MS)在 PFAS 的分析中占据主导地位^[19-21]。QqQ 为单位分辨质谱, 通常采取目标物分析的策略, 其缺点在于无法检测研究对象中可能存在的未被事先预料的化合物^[22], 并且方法的定性与定量需借助已有的标准物质。PFAS 的化合物繁多, 其中很多物质不是有意生产, 而可能是代谢或转化产物, 采用目标分析既不能同时检测上千种物质, 也无法购置所有的标准物质进行准确定性定量, 同时也无法有效发现潜在有害的未知 PFAS。另外, 某些短链 PFAS 在 QqQ 仪器的多重反应监测(MRM)模式下仅可碰撞产生一个特征离子, 定性能力存在不足, 易受到基质干扰^[21]。在 PFAS 分析中应用高分辨质谱技术(HRMS), 如傅里叶变换离子回旋共振质谱(FTICR)、飞行时间质谱(TOF)或轨道阱质谱(Orbitrap), 不仅可以进行高灵敏度、高选择性、高通量的目标物分析, 同时也可进行可疑物筛查和未知物鉴定, 有效解决上述难点。笔者团队前期已使用液相色谱-高分辨质谱对纺织品中的 PFAS 进行了分析研究^[23-24], 并将所建立的方法成功应用于纺织品中 PFAS 的筛查。本文主要介绍了高分辨质谱在 PFAS 分析中的应用研究进展。

1 前处理方法

样品前处理在分析检测中是至关重要的一环, 其占据整个过程总时间的 60% 以上, 而且大部分的分析误差也是来自前处理部分。高分辨质谱对 PFAS 进行分析时, 常用的前处理方法主要有超声辅助萃取(UAE)、固相萃取(SPE)等。

UAE 在土壤^[25]、肉类食品^[26]、玩具^[27]等固体基质样品中提取 PFAS 应用较为广泛, 其利用超声波的空化作用、机械效应和热效应等多级效应增大分子的运动频率和速度, 增加溶剂的穿透力, 从而加速目标成分进入溶剂, 促进了提取的进行^[28]。郭萌萌等^[29]使用 UAE 技术提取鱼肉中的 18 种全氟化合物(PFCs)及其 21 种前体物质, 优化了提取溶剂, 并采用通过式 SPE 技术对提取液进行净化, 39 种目标物的基质加标回收率为 61.7%~122%。对于肉类食品等含有蛋白质的基质, 由于 PFAS 具有亲蛋白的特性, 在萃取时可加入适量的氢氧化钠或氢氧化钾等碱性化合物破坏蛋白质结构, 从而提高溶剂的萃取效率^[30]。

SPE 是从海水^[31]、地表水^[32]、饮用水^[33]等水基质样品中提取 PFAS 的有效方法, 基于液-固相色谱理论, 将被检测物选择性吸附于填料上, 再进行选择性洗脱的方法, 主要用于样品的分离、纯化和富集。在对 PFAS 进行 SPE 时常用的萃取柱有石墨炭黑柱(如 Envi-Carb)、弱阴离子交换柱(WAX)、亲水亲脂平衡柱(HLB)等, WAX 柱对于短链 PFAS 有较高的萃取富集能力, 而 HLB 柱和 Envi-Carb 柱更适

合长链PFAS的提取^[34-35]。Wang等^[36]采用SPE同时对污水及污水处理厂附近的长江中的水样进行提取,污水样品采用混合阴离子固相萃取柱(MAX)、混合阳离子固相萃取柱(MCX)和HLB柱串联使用,以尽可能多的富集未知PFAS,而长江水则通过WAX柱萃取。在污水中检测出15类90种PFAS,其中有18种PFAS在长江水中被检出。

随着环保意识的提高,对前处理技术的要求越来越高,绿色前处理方法的应用逐渐增多,如聚焦超声固液萃取(FUSLE)^[37]、固相微萃取(SPME)^[38]、超分子溶剂(SUPRAS)微萃取^[39]等。其中FUSLE是基于空化现象,通过将聚焦的超声微尖端直接浸泡在萃取液中进行,是一种新颖、简单、廉价、快速的萃取技术。Zabaleta等^[40]采用FUSLE对爆米花袋中的PFAS进行提取,经Envi-Carb柱净化后,结合高分辨质谱成功应用于不同地区爆米花袋中24种PFAS的定量分析。SPME是集采样、萃取、浓缩和进样于一体,无需复杂的净化步骤,可以避免使用有机溶剂的技术。Ayala-Cabrera等^[38]基于顶空固相微萃取(HS-SPME)结合高分辨质谱分析水样中的12种PFAS,并对萃取纤维、萃取温度、萃取时间等进行优化,验证了该方法的有效性。超分子溶剂微萃取是以超分子溶剂为萃取剂的新型萃取技术,Deng等^[41]在饮用水等样品中加入十一烷醇和四氢呋喃自组装形成超分子溶剂,并加入氯化钠提高提取效率,优化加入十一烷醇和四氢呋喃的体积及氯化钠浓度,在最优条件下,4种PFAS的回收率为81.3%~105.9%。在线SPE是在离线SPE的基础上发展起来的一种前处理技术,其自动化程度高、消耗样品和试剂量少,适合样品量较少的样品分析。Liu等^[42]基于在线SPE并结合高分辨质谱分析废水中的PFAS,一次进样不超过5 mL,非目标分析检出36种PFAS。

2 HRMS在PFAS分析中的应用

较为常用的高分辨质谱为飞行时间质谱和轨道阱质谱,这两种高分辨质谱检测器可单独使用或其他低分辨质谱串联组合后对相关化合物进行分析。而傅里叶变换离子回旋共振质谱由于造价和维护成本较高,使用率相对较低,在PFAS的分析应用中仅检索到1篇文献,即Zhao等^[43]采用负电喷雾电离的FTICR-MS全扫描模式(m/z 150~1 500),在随机选择的3个海水和3个河水样品中识别新型的PFAS,根据精确分子质量以及同位素峰筛查该研究中的非目标PFAS,在样品中共发现了29种非目标化合物。在检测复杂基质中的PFAS时,一般会结合色谱技术对化合物进行分离,以有效提高分析的准确度。弱极性或非极性的PFAS如氟调聚物烯烃(FTOs)、氟调聚物醇(FTOHs)等较常见的仪器分析方法是GC-MS,而LC-MS是分析离子型PFAS如全氟羧酸(PFCAs)、全氟磺酸(PFSAs)等的主流技术。PFAS存在范围广泛,在环境样品、食品、消费品、人体样品等基质中均发现其踪迹。表1显示了2010年至今的高分辨质谱技术在PFAS分析中的典型应用。

2.1 环境水样

该类样品基质主要包括饮用水、地下水、地表水、废水和海水等,涉及地面水、地下水、海洋等水体,在对这些水体的研究中均有不同种类的PFAS检出,固相萃取是从这些基质中提取PFAS的有效方法,常用的固相萃取小柱有HLB、WAX等^[47, 67]。高分辨质谱因其相对较高的分辨率而在分析这些样品中的PFAS时更具优势。飞行时间质谱一般和四极杆质谱串联使用,再结合液相色谱出色的分离能力,可以更加准确的对化合物进行定性、定量分析。Fagbayigbo等^[51]通过超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱分析地表水中的9种PFCs,采用HLB柱固相萃取,根据化合物的保留时间、母离子同位素丰度比和碎片离子鉴定化合物,该方法成功用于南非某一河流中PFCs的测定。PFAS数量众多,且一些PFAS相继出现了新型的替代物,其结构复杂,存在很多同分异构体。McCord等^[68]采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱技术非目标分析河水中的PFAS,采用Poroshell 120 EC-C₈色谱柱进行分离,通过ProFinder软件分析实验数据,进行特征过滤,发现了58个PFAS色谱峰,推导出37个分子式,其中15个分子式存在同分异构体现象,手动检查每个化合物的二级碎片离子,结合质量亏损以确定化合物结构。

轨道阱质谱和飞行时间质谱相比,价格相对昂贵,但分辨率更高。Guardian等^[67]采用超高效液相色谱-四极杆轨道阱质谱技术测定菲律宾和泰国的饮用水和源水中PFAS的含量。使用HLB和WAX柱串联提取样品,以捕获所有的阴离子、阳离子和中性的PFAS,并通过目标分析和可疑筛查

对样品进行检测。结果表明, 这些水样中共检出 21 种 PFAS, 且以短链 PFAS 为主, 原因是该类物质在环境中具有较高的迁移率。环境样品中未知有机氟化合物的存在促使了进一步开发能够检测新型 PFAS 的非目标分析方法。Chen 等^[69]通过超高效液相色谱-四极杆轨道阱质谱对天津地区水环境中的 PFAS 进行分析研究, 不仅对河水、地下水、海水和沉积物样品中的 53 种阴离子、阳离子和两性离子的 PFAS 进行目标物分析, 同时也对这些环境介质进行了 PFAS 可疑物分析, 共筛查出 15 类 50 种 PFAS, 表明受石油、电镀等工业生产的影响在城市水环境中存在大量的新型 PFAS。Wang 等^[70]对污水处理厂中的废水进行 PFAS 的可疑物分析, 同时也采用基于同系物和特征碎片的未知物分析, 共鉴定出 63 种 PFAS。

表 1 高分辨质谱在 PFAS 分析中的典型应用

Table 1 Typical application of high-resolution MS for the analysis of PFAS

Category	Sample	Compound	Extraction method	Analytical instrument	Recovery (%)	RSD (%)	LOD	Reference
环境水样	河水	22 种*: 包括 PFCAs, PFSA, PFAA 前体物	LIAE	SALDI-TOF	-**	7.29 ~ 7.74	10 ng/L	44
及环境非生物固体样品	自来水、河水、污水	6 种: 包括 C ₈ ~ C ₁₀ PFCAs, C ₄ , C ₆ , C ₈ PFSA	SPE(C ₁₈)	MALDI-TOF	88 ~ 111	< 16	0.015 ~ 0.15 ng/L	45
	河水	12 种: 包括 FTOs, FTOHs, FOSAs, FOSEs	HS-SPME	GC-APPI-Q-Orbitrap	-	< 11	0.02 ~ 15 ng/L	38
	自来水、饮用水、河水	21 种: 包括 C ₄ ~ C ₁₄ PFCAs, C ₄ , C ₆ , C ₇ , C ₈ , C ₁₀ PFSA, FOSAs	超分子溶剂微萃取	HPLC-HESI-Orbitrap	72.5 ~ 117.8	-	10 ~ 80 ng/L	46
	地下水	54 种: 包括 C ₃ ~ C ₁₇ PFCAs, C ₄ ~ C ₁₁ PFSA, PFPIAs, FOSAs, FOSEs, FTSs, FTCAs	SPE(HLB)	UHPLC-HESI-Q-Orbitrap	63 ~ 148	1.4 ~ 11.4	0.0005 ~ 0.25 ng/L	47
	饮用水、自来水、废水	4 种: 包括 C ₈ , C ₁₁ ~ C ₁₃ PFCAs	超分子溶剂微萃取	HPLC-ESI-Q-Orbitrap	81.3 ~ 105.9	2.1 ~ 6.9	125 ~ 250 ng/L	41
	海水	5 种: 包括 PFOA, PFOS, FOSAs	涡旋辅助液液微萃取	HPLC-ESI-LTQ-Orbitrap	95 ~ 105	4 ~ 10	0.22 ~ 3.0 ng/L	48
	地表水、废水、沉积物、污泥	PFOA, PFOS	含水样品: SPE (WAX + Enviro-Clean) 固体样品: UAE	HPLC-HESI-Orbitrap	88 ~ 116	日内: 1.0 ~ 5.9 日间: 1.5 ~ 7.3	-	49
	河水	8 种: 包括 C ₄ , C ₆ , C ₈ PFSA, 6: 2Cl-PFESA, FTSs	SPE(WAX)	UHPLC-HESI-Orbitrap	63 ~ 103	2 ~ 17	0.0071 ~ 0.062 ng/L	50
	污泥	7 种: 包括 C ₇ ~ C ₁₂ PFCAs, PFOS	FUSLE	UHPLC-ESI-Q-TOF	69 ~ 104	< 8	< 0.2 ng/g	37
	饮用水	15 种: 包括 C ₅ ~ C ₁₂ PFCAs, C ₄ , C ₆ , C ₈ , C ₁₀ PFSA, C ₆ , C ₈ , C ₁₀ PFPA	SPE (CUQAX256 柱)	HPLC-ESI-Q-TOF	40 ~ 97	-	0.014 ~ 0.17 ng/L	33
	地表水、沉积物	9 种: 包括 C ₄ , C ₆ ~ C ₁₁ PFCAs, C ₄ , C ₄ , C ₈ PFSA	地表水: SPE (HLB) 沉积物: UAE	UHPLC-ESI-Q-TOF	56 ~ 112	-	地表水: 0.008 ~ 0.064 ng/L 沉积物: 0.007 ~ 0.09 ng/L	51
	土壤	42 种*: 包括 C ₄ ~ C ₁₂ PFCAs, C ₄ , C ₆ , C ₈ , C ₁₀ PFSA, Cl-PFSA	超声辅助提取	UHPLC-ESI-Q-TOF	60 ~ 125	-	-	61
环境生物样品和食品	鱼肉	39 种: 包括 C ₄ ~ C ₁₈ PFCAs, C ₄ , C ₆ ~ C ₈ , C ₁₀ PFSA, FTCAs, FOSAs	UAE + SPE (HLB) 净化	LC-HESI-Q-Orbitrap	61.7 ~ 122	6.9 ~ 18.8	0.02 ~ 0.50 ng/g	29
	饮料	19 种: 包括 C ₇ ~ C ₁₄ PFCAs, C ₄ , C ₆ ~ C ₈ , C ₁₀ PFSA, FOSAs	磁性固相萃取	HPLC-ESI-Orbitrap	71.9 ~ 117.6	< 10	3 ~ 15 ng/L	52
	鳊鱼	16 种: 包括 C ₄ ~ C ₁₄ , C ₁₆ , C ₁₈ PFCAs, C ₄ , C ₆ , C ₈ PFSA	UAE + SPE (WAX) 净化	HPLC-HESI-Orbitrap	80 ~ 101	-	0.005 ~ 0.035 ng/g	53

(续表1)

Category	Sample	Compound	Extraction method	Analytical instrument	Recovery (%)	RSD (%)	LOD	Reference
消费品和工业产品	猪肉	17种：包括C ₄ ~C ₁₄ 、C ₁₆ 、C ₁₈ PFCAs, C ₄ 、C ₆ 、C ₈ 、C ₁₀ PFSAAs	UAE + SPE (WAX)净化	HPLC – HESI – Q – Orbitrap	80 ~ 117	≤20	0.005 ~ 0.05 ng/g	26
	贻贝	10种：包括C ₇ ~C ₁₂ PFCAs, C ₄ 、C ₆ 、C ₈ 、C ₁₀ PFSAAs	乙腈提取 + SPE (HLB)净化	HPLC – ESI – TOF	90 ~ 106	–	–	54
	动物肝脏	33种：包括C ₄ ~C ₁₄ 、C ₁₆ 、C ₁₈ PFCAs, C ₄ ~C ₁₀ 、C ₁₂ PFSAAs, FTSs, FOSAA	UAE + SPE (WAX)净化	HPLC – HESI – Q – Orbitrap	35 ~ 93	<20	0.002 ~ 0.05 ng/g	55
	西红柿、橙子和婴儿食品	10种：包括C ₃ ~C ₅ PFCAs, C ₇ ~C ₁₂ PFCAs, PFOS	QuEChERS	UHPLC – ESI – Q – TOF	–	–	–	56
	纺织品	14种：包括C ₅ ~C ₁₄ 、C ₁₆ PF-CAs, C ₄ 、C ₈ PFSAAs, PFOSA	UAE + SPE(C ₁₈)净化	HPLC – ESI – IT – TOF	49.2 ~ 101.4	1.1 ~ 14.0	1 ~ 10 ng/g	24
	塑料玩具	14种：包括C ₅ ~C ₁₄ 、C ₁₆ 、C ₁₈ PFCAs, C ₄ 、C ₈ PFSAAs	UAE	UHPLC – ESI – Q – TOF	61.2 ~ 119.2	2.5 ~ 11.8	10 ~ 970 ng/g	27
	爆米花包装	10种：包括C ₄ ~C ₁₂ PFCAs, PFOS	FUSLE	UHPLC – ESI – Q – TOF	80 ~ 106	<16	0.2 ~ 0.4 ng/g	57
	食品包装	7种：包括C ₇ ~C ₁₂ PFCAs, PFOS	FUSLE	UHPLC – ESI – Q – TOF	94 ~ 118	<15	0.5 ~ 2.2 ng/g	58
	爆米花包装	7种：包括C ₇ ~C ₁₂ PFCAs, PFOS	加速溶剂萃取	UHPLC – ESI – Q – TOF	95 ~ 114	<8	0.6 ~ 16 ng/g	59
	防雾产品	10种*：FTOHs、FTEOs	UAE	GC – CI – Orbitrap、HPLC – ESI – Orbitrap	–	–	–	60
人体样品	母乳	12种：包括C ₅ ~C ₁₂ PFCAs, C ₄ 、C ₆ 、C ₈ 、C ₁₀ PFSAAs	QuEChERS	UHPLC – HESI – Orbitrap	70 ~ 120	6 ~ 24	–	62
	血清	12种：包括C ₇ ~C ₁₂ PFCAs, C ₄ 、C ₆ ~C ₈ 、C ₁₀ PFSAAs, PFOSA	SPE(HLB)净化	UHPLC – Q – TOF	77.0 ~ 127.0	1 ~ 17	10 ~ 100 ng/L	63
	血浆	PFOA、PFOS	SPE(C ₁₈)	HPLC – ESI – TOF	78.9、97.2	–	–	64
	母乳	14种：包括C ₄ ~C ₁₂ PFCAs, C ₄ 、C ₆ ~C ₈ PFSAAs	LLE+SPE (HLB+Envi – Carb)净化	HPLC – ESI – LTQ – Orbitrap	50 ~ 105	<18	1 ~ 50 ng/L	65
	卵泡液	25种*：包括C ₇ ~C ₁₃ PFCAs, C ₄ 、C ₆ 、C ₈ PFSAAs, PFESA、PFECAs	QuEChERS	UHPLC – ESI – Orbitrap	45 ~ 95	4 ~ 34	–	66

FOSAs: 全氟辛烷磺酰胺类, FOSEs: 全氟辛烷磺酰胺乙醇, PFPIAs: 多氟磷酸酯, FTSs: 氟调聚物磺酸盐, PFPAs: 全氟烷基膦酸, FTCAs: 氟调聚物羧酸, FOSAA: 全氟辛烷磺酰胺基乙酸, PFOSA: 全氟辛烷磺酰胺, FTEOs: 氟调聚物聚氧乙烯醚, Cl – PF – SAs: 氯化全氟烷基磺酸盐, PFECAs: 全氟烷基磺羧酸, SALDI – TOF: 表面辅助激光解吸电离 – 飞行时间质谱, MALDI – TOF: 基质辅助激光解吸电离 – 飞行时间质谱, *: indicates the number of compounds detected by non-targeted analysis(*表示非靶向分析检出化合物的数量); **: no data(无数据)

2.2 环境非生物固体样品

该类样品类型主要包括沉积物、土壤、污泥、粉尘等基质, 样品成分较为复杂, 且异质性程度较高, 从环境非生物固体基质中提取PFAS最常用的方法是固液萃取法, 包括机械振荡萃取^[71]、超声辅助萃取^[49]等, 开发这些样品中各类PFAS的分析方法, 对于环境中PFAS的长期监测工作具有重要意义。Padilla – Sánchez等^[72]在分析室内灰尘中多种PFAS时, 采用超高效液相色谱 – 飞行时间质谱技术, 选择固液萃取作为提取方式, 优化了提取溶剂体积, 将该方法应用于7个灰尘样品的分析, 发现PFAS的浓度范围为0.02 ~ 132 ng/g, 证明了该方法的适用性。大气颗粒物在吸入性暴露中起着重要作用, 其存在的PFAS的类型尚不明确, Yu等^[73]采用高效液相色谱 – 四极杆飞行时间质谱联用技术鉴别大气颗粒物中的PFAS, 在我国5个城市分别采集了室内和室外大气颗粒物样品, 加入甲醇超声辅助提取, 然后使用Envi – Carb固相萃取柱净化, 通过PFAS同系物分析和质量亏损过滤, 鉴定出34种新型的PFAS。Baduel等^[61]使用液相色谱 – 四极杆飞行时间质谱分析火灾训练场土壤中的PFAS, 通过质量亏损和同系物搜索对PFAS进行未知物筛查, 共检出42种PFAS, 其中包括新型的氯化全氟烷基磺酸盐、全氟烷基磺酰胺等。

一些研究数据表明,对于许多阳离子型和两性离子型PFAS来说,目前用于阴离子和中性PFAS的提取程序可能会出现效果不佳的现象^[4, 69],所以Munoz等^[74]优化前处理方法,并结合超高效液相色谱-四极杆轨道阱质谱联用技术对土壤中的86种PFAS进行分析。通过对提取溶剂的优化,选择含有较高浓度(400 mmol/L)乙酸铵的甲醇对样品进行萃取,提取效果最优,该方法与传统使用的含有低浓度碱性溶液的甲醇提取相比,对于两性离子和阳离子PFAS的提取效果更佳。

2.3 环境生物样品和食品

环境生物样品相比于水体和环境非生物固体样品更为复杂,环境中存在的PFAS通过食物链在动物体内放大富集,并有可能被人类食用而带来潜在危害。Crimmins等^[75]采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱技术测定鳟鱼中的PFAA,对样品进行超声辅助萃取,并在液相色谱柱进样器之前安装一个延迟色谱柱,有效避免了背景干扰,采用水和含有0.1%甲酸的甲醇梯度洗脱,通过一次进样便可获得相关的结构信息。Pérez-Ortega等^[56]开发了一种精确质量数多残留筛查方法,通过超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱测定食品中的630种食品污染物,其中包括对10种全氟烷基酸的测定。该法使用精确母离子质量、保留时间和特征碎片离子进行可靠鉴定,结合安捷伦MassHunter软件进行数据处理。采用QuEChERS方法对样品进行提取,并对3种代表性基质(西红柿、橙子和婴儿食品)的线性、基质效应和定量限进行了验证。

Liu等^[76]通过高效液相色谱-轨道阱质谱技术非靶标分析长江和汤逊湖中鱼类样品中的PFAS,分别收集鱼类样品,并对鱼肝脏进行提取净化,采用乙腈提取,固相萃取净化。将源内碎裂标记扫描(In-source fragmentation flagging scan)、全扫描、MS²扫描相结合,检测和表征未知的PFAS。对每类发现的PFAS进行了结构解析与讨论。除检出传统的PFAS外,还发现了10类330多种非靶标的PFAS,其中有4类165种以上是首次报道。郭萌萌等^[29]采用通过式固相萃取-液相色谱-四极杆轨道阱质谱联用技术快速筛查鱼肉中18种PFCs以及21种前体物质,在样品中加入乙腈进行超声辅助提取,并在HLB固相萃取柱上进行净化。通过一级全扫描进行定量,二级数据依赖子离子扫描进行定性。方法实现了18种PFCs及其21种前体物质的同时确证和测定,拓展了生物基质中PFCs的检测种类,为PFCs前体物质的生物转化研究提供了技术基础。

色谱-质谱联用是分析众多样品中PFAS的主流技术,而新兴的技术-原位电离质谱是一种只需较少的样品前处理或无需样品前处理便可在常温常压下直接进行质谱分析的强大工具,包括解吸电喷雾电离(DESI)、介质阻挡放电电离(DBDI)、实时直接分析(DART)等,具有快速、无损、原位现场分析等优点^[77-78]。原位电离结合高分辨质谱,可利用HRMS优异的选择性,弥补无传统色谱-质谱联用可能带来化合物或基质分离度不足的问题。Wang等^[79]使用DESI-QTOF考察了湿地植物对PFOA和PFOS的吸收和转运,获得了8种植物的根和茎的PFAS组织分布。Xiao等^[80]开发了一种液滴萃取表面分析(LESA)-Orbitrap高分辨质谱方法,用于快速和原位分析PFOA和PFOS在暴露后斑马鱼体内的空间分布,该技术具有良好的定量能力和高效灵敏的成像能力。

2.4 消费品和工业产品

PFAS因其疏水、疏油等特性被广泛应用于纸张、餐具、食品包装、纺织品、玩具等消费品中,其可能通过皮肤接触或口腔接触进入人体,给人类健康带来危害。这些样品的基质相对较为简单,前处理方法一般采用在样品中加入有机溶剂后,通过超声波进行辅助提取。该方法具有萃取效率高、操作简单、萃取设备易获取等优点^[27]。Schneider等^[16]对美国的快餐包装纸、包装袋中的PFAS进行筛查,以超声提取化合物,液相色谱-飞行时间质谱进行未知物分析,采用质量亏损和同系物搜索处理数据,在多个样品中不仅检出传统PFAS(如PFOA),同时也筛查出新型PFAS(如ADONA、GenX)。Moreta等^[57-58]采用聚焦超声固液萃取-四极杆飞行时间质谱测定食品包装中的PFAA,该前处理方法简单、快速、安全、廉价,10 s内即可有效提取出所选的PFAA。

PFAS在纺织品工业中应用广泛,主要用作织物中的整理剂、防水和防污处理剂以及抗紫外线、抗菌等功能性助剂。王美玲等^[24]采用高效液相色谱-离子阱飞行时间质谱技术快速筛查与确证纺织品中的PFCs,构建了14种PFCs的多级碎片离子质谱图数据库。样品经甲醇超声辅助提取,分散固相萃取净化,考察了吸附剂种类和用量对回收率的影响,优化了净化条件。Herkert等^[60]通过气相色谱-高分

辨质谱和液相色谱 – 高分辨质谱对防雾布中的FTOHs和FTEOs进行分析,结果显示,每种防雾布中均检出FTOHs和FTEOs,其中6:2 FTOH和6:2 FTEO系列是最主要的检出物。由于大多FTOHs和FTEOs无标准品,对检出的这些物质进行了定性或半定量分析,虽然在这些防雾布中也检出了传统离子型的PFAS,但其含量比FTOHs和FTEOs低几个数量级。在某个防雾布样品中,可定量的FTOH和FTEO(即有标准品的)只占总有机氟(TOF)的1%。

水成膜泡沫(AFFF)是由多种含烃和含氟表面活性剂配制而成的混合物,被广泛用作消防灭火剂,人们对由AFFF摄入导致的PFAS暴露了解甚少。McDonough等^[81]以含电化学氟化法的PFOA和PFOS的AFFF喂食小鼠,收集其尿液及血清,并通过液相色谱 – 四极杆飞行时间质谱分析。可疑物筛查和未知物筛查的结果显示, C_6 和 C_7 全氟烷基磺酸盐在小鼠血清中富集,表明磺酰胺前体在体内转化,并确定了几类潜在的具有生物蓄积性的新型PFAS。离子淌度质谱也可用于PFAS的分析,其在复杂体系中化合物的分离方面具有强大优势,可以根据离子的形状、大小和电荷来区分,计算出离子的碰撞横截面积(CCS),提供额外的识别能力,提高了鉴定的置信度^[82]。Luo等^[83]采用液相色谱 – 离子淌度 – 四极杆飞行时间质谱对7个品牌10种水成膜泡沫配方中的PFAS进行快速表征,使用数据库匹配、质量亏损、同系物搜索、碰撞横截面积等多维信息进行化合物鉴定,共检出33种PFAS同系物。

2.5 人体样品

近年来,人们特别关注尿液、血浆或母乳等生物基质中暴露的标志物,以评估这些环境污染物对身体产生的危害。人体样品较于水样等液态基质相对复杂,固相萃取同样被广泛应用于该基质中PFAS的富集和净化,但在使用固相萃取小柱提取这些化合物之前,一般需要除去蛋白质和其他大分子杂质以防止固相萃取小柱堵塞,通常可通过碱消解或有机试剂(如乙腈)沉淀蛋白质^[64]。Miaz等^[84]基于液相色谱 – 轨道阱质谱对血清中的PFAS进行了目标物分析和可疑物分析,并研究了这些化合物浓度随时间的变化趋势,在血清样品中加入乙腈沉淀蛋白质,并使用Envi – Carb柱富集和净化,分析结果显示所有的目标PFAS及可疑物分析发现的全氟乙基环己烷磺酸(PFECHS)浓度均随时间趋势而下降。QuEChERS前处理方法同样适用于人体样品的分析,Beser等^[62]开发了基于QuEChERS方法提取和液相色谱 – 高分辨质谱联用对母乳样品中PFAS进行分析的方法,通过优化HCD碰撞能量,获得最优碎片离子。使用该方法对20个母乳样品进行分析,其中全氟戊酸、全氟辛酸、全氟辛烷磺酸的检出率均高于50%。对哺乳期婴儿的暴露水平进行评估,PFAS的摄入量低于每日可耐受摄入量。PFAS对女性的生殖毒性也引起了人们广泛关注,Kang等^[66]通过使用超高效液相色谱 – 四极杆轨道阱质谱联用技术非目标鉴定卵泡液中的PFAS,对收集的卵泡液样品采用QuEChERS方法提取,并通过色谱结合高分辨质谱对其进行分析,采用特征碎片离子对数据进行提取。从这些样品中检测到15种新型的PFAS以及10种传统的PFAS,其中新型的PFAS具有相对较高的浓度。这项研究是人类卵母细胞暴露于新型PFAS的第一份报告,这种潜在的暴露风险应该引起人们对女性生殖毒性的关注。

3 非靶向分析

与靶向分析不同,非靶向分析无需购置标准物质,即可识别样品中的未知化合物。通过合适的色谱 – 质谱方法,前处理过程提取出来的全部化合物可被无偏差检测。PFAS数量众多,且仍有众多未被发现的新型PFAS,非靶向分析对研究新型PFAS具有重要意义,其工作流程如下^[73, 85–86]:(1)全扫描(Full – scan)。通过高分辨质谱进行采集,获得全部母离子信息。(2)特征鉴定。首先对背景信号进行扣除;然后通过软件(如Compound discoverer)对全部化合物进行提取,获得包括分子质量、保留时间、峰强度等信息的清单;再通过质量亏损(合理的质量亏损范围为:0 ~ 0.15, 0.85 ~ 1.0)和同系物搜索(如使用MATLAB搜索质量差为49.996 81(CF_2)的峰)进行过滤,同时也可根据总结的特征碎片(如 $C_2F_5^-$)或中性丢失(如HF)搜索。(3)分子式拟合。可以通过分子式生成软件(如Xcalibur)计算化合物的分子式。(4)未知PFAS结构确证。通过推导的分子式以及结合相应的碎片离子对未知PFAS的结构进行表征,同时也可通过软件(如Mass Frontier)对其进行碎片离子结构模拟。(5)确定置信度^[87]。置信度分为5个水平,代表了对化合物结构确证的等级。Yu等^[88]采用本方法对大气颗粒物中的PFAS进行非靶向分析,共发现117种PFAS,并首次报道了5类15种氯化全氟聚醚类物质。

4 总结与展望

高分辨质谱在对PFAS的筛查分析方面取得飞速进展,尤其是高分辨质谱的非靶向分析使我们对当前环境和人类的PFAS暴露有了更深入的了解,但许多鉴定仍处于试探性阶段。(1)PFAS尤其是新型PFAS在环境和生物体等样品基质中的浓度处于痕量水平,开发高效的前处理方法尽可能提取出样品中的全部PFAS至关重要,同时也需要高灵敏方法对这些化合物进行准确定性、定量分析。(2)这些新型PFAS通常缺乏有效的标准品,文献多以定性和半定量工作为主,准确定量的数据偏少^[60],辅助定性和定量的模型有待开发。(3)目前的PFAS缺乏完整全面的高分辨质谱数据库,未知PFAS的结构鉴定仍然是一项艰巨而耗时的工作。(4)虽然非靶向分析已经确定了许多新型的PFAS,但是非靶向分析的前处理方法和数据处理流程尚未标准化,开发一种能够定量非靶向分析的综合技术仍是未来的发展目标^[89]。随着离子淌度质谱、原位电离质谱等新型技术的发展,其与高分辨质谱相结合,在PFAS同分异构体的有效分离、复杂样品中数量众多的新型PFAS鉴定表征、生物样品中PFAS的空间分布成像和无损快速分析等方面将会取得更大的进展。

参考文献:

- [1] Wang Z, Buser A M, Cousins I T, Demattio S, Drost W, Johansson O, Ohno K, Patlewicz G, Richard A M, Walker G W, White G S, Leinela E. *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55(23): 15575 – 15578.
- [2] Kwiatkowski C F, Andrews D Q, Birnbaum L S, Bruton T A, DeWitt J C, Knappe D R U, Maffini M V, Miller M F, Pelch K E, Reade A, Soehl A, Trier X, Venier M, Wagner C C, Wang Z, Blum A. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2020**, 7(8): 532 – 543.
- [3] Xie L N, Wang X C, Diao X J, Su L Q, Zhu H J, Wang C, Zhang D P, Liu F Y, Hou S S, Dong B, Shan G Q, Zhang X, Zhu Y. *Environ. Int.*, **2021**, 146: 106166.
- [4] Kabore H A, Vo Duy S, Munoz G, Meite L, Desrosiers M, Liu J, Sory T K, Sauve S. *Sci. Total Environ.*, **2018**, 616/617: 1089 – 1100.
- [5] Strynar M, Dagnino S, McMahan R, Liang S, Lindstrom A, Andersen E, McMillan L, Thurman M, Ferrer I, Ball C. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49(19): 11622 – 11630.
- [6] Newton S, McMahan R, Stoeckel J A, Chislock M, Lindstrom A, Strynar M. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(3): 1544 – 1552.
- [7] Tenorio R, Liu J Y, Xiao X, Maizel A, Higgins C P, Schaefer C E, Strathmann T J. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(11): 6957 – 6967.
- [8] Rotander A, Karrman A, Toms L M, Kay M, Mueller J F, Gomez Ramos M J. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49(4): 2434 – 2442.
- [9] Xiao F, Golovko S A, Golovko M Y. *Anal. Chim. Acta*, **2017**, 988: 41 – 49.
- [10] Ruan T, Lin Y F, Wang T, Liu R Z, Jiang G B. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, 49(11): 6519 – 6527.
- [11] Kotlarz N, McCord J, Collier D, Lea C S, Strynar M, Lindstrom A B, Wilkie A A, Islam J Y, Matney K, Tarte P, Polera M E, Burdette K, DeWitt J, May K, Smart R C, Knappe D R U, Hoppin J A. *Environ. Health Perspect.*, **2020**, 128(7): 77005.
- [12] Yukioka S, Tanaka S, Suzuki Y, Echigo S, Karrman A, Fujii S. *Water Res.*, **2020**, 184: 116207.
- [13] (EU) Regulation 2019/1021 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2019 on Persistent Organic Pollutants. Official Journal of the European Union.
- [14] Standard 100 by OEKO – TEX®. International Association for Research and Testing in the Field of Textile and Leather Ecology, **2022**.
- [15] Song X W, Vestergren R, Shi Y L, Huang J, Cai Y Q. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(17): 9694 – 9703.
- [16] Schaidler L A, Balan S A, Blum A, Andrews D Q, Strynar M J, Dickinson M E, Lunderberg D M, Lang J R, Peaslee G F. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2017**, 4(3): 105 – 111.
- [17] Cousins I T, DeWitt J C, Gluge J, Goldenman G, Herzke D, Lohmann R, Ng C A, Scheringer M, Wang Z. *Environ. Sci. Process Impacts*, **2020**, 22(12): 2307 – 2312.
- [18] Balan S A, Mathrani V C, Guo D F, Algazi A M. *Environ. Health Perspect.*, **2021**, 129(2): 25001.
- [19] Zhang S J, Sheng C C, Zhang J C Z, Li Y X, You J M. *Food Anal. Methods*, **2017**, 10: 1164 – 1171.
- [20] Van der Veen I, Weiss J M, Hanning A C, de Boer J, Leonards P E G. *Talanta*, **2016**, 147: 8 – 15.
- [21] Zabaleta I, Bizkarguenaga E, Bilbao D, Etxebarría N, Prieto A, Zuloaga O. *Talanta*, **2016**, 152: 353 – 363.
- [22] Picó Y, Farré M, Barceló D. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2015**, 407(15): 4247 – 4259.

- [23] Zhang L, Luo X, Niu Z Y, Ye X W, Tang Z X, Yao P. *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1386: 22–30.
- [24] Wang M L, Dai J Y, Cheng J, Zhao X Y, Niu Z Y, Yan H F, Li Y J. *J. Instrum. Anal.* (王美玲, 戴洁芸, 成婧, 赵晓亚, 牛增元, 颜鸿飞, 李拥军. 分析测试学报), **2016**, 35(3): 257–263.
- [25] Bugsel B, Zwiener C. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2020**, 412(20): 4797–4805.
- [26] Chiesa L M, Lin S K, Ceriani F, Panseri S, Arioli F. *Food Addit. Contam. A*, **2018**, 35(12): 2414–2423.
- [27] Meng X S, Zhang N, Sun X J, Niu Z Y, Deng Y L, Xu J Q, Bai H, Ma Q. *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1617: 460830.
- [28] He J C, Zhang S Y, Su Y Y, Song J Y, Wu F H. *Chin. J. Chromatogr.* (贺锦灿, 张诗韵, 苏榆媛, 宋嘉怡, 毋福海. 色谱), **2020**, 38(1): 86–94.
- [29] Guo M M, Guo J, Wu H Y, Tan Z J, Zhai Y X, Wang Z, Li Z X, Li F L. *Chin. J. Anal. Chem.* (郭萌萌, 国佼, 吴海燕, 谭志军, 翟毓秀, 王智, 李兆新, 李凤铃. 分析化学), **2016**, 44(10): 1504–1513.
- [30] Ye T, Chen Y, Fu J, Zhang A Q, Fu J J. *Chin. J. Chromatogr.* (叶童, 陈雨, 符杰, 张爱茜, 傅建捷. 色谱), **2020**, 39(2): 184–196.
- [31] Tian Z Y, Peter K T, Gipe A D, Zhao H, Hou F, Wark D A, Khangaonkar T, Kolodziej E P, James C A. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(2): 889–901.
- [32] Neuwald I J, Zahn D, Knepper T P. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2020**, 412(20): 4881–4892.
- [33] Ullah S, Alsberg T, Berger U. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218(37): 6388–6395.
- [34] He S S, Shi Y L, Cai Y Q, Zhang C H. *Chin. J. Chromatogr.* (贺思思, 史亚利, 蔡亚岐, 张春晖. 色谱), **2020**, 38(3): 287–296.
- [35] Li P P, Long J, Fang Y, Yan Z Y, Zhang X J. *Phys. Test. Chem. Anal.: Chem. Anal.* (李佩佩, 龙举, 方益, 严忠雍, 张小军. 理化检验—化学分册), **2020**, 56(6): 735–744.
- [36] Wang Y, Yu N Y, Zhu X B, Guo H W, Jiang J G, Wang X B, Shi W, Wu J C, Yu H X, Wei S. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(19): 11007–11016.
- [37] Marti'nez-Moral M P, Tena M T. *Talanta*, **2013**, 109: 197–202.
- [38] Ayala-Cabrera J F, Contreras-Llin A, Moyano E, Santos F J. *Anal. Chim. Acta*, **2020**, 1100: 97–106.
- [39] Li G P, Lü Y G, Chen M, Ye X W, Niu Z Y, Bai H, Lei H M, Ma Q. *Anal. Chem.*, **2021**, 93(3): 1771–1778.
- [40] Zabaleta I, Negreira N, Bizkarguenaga E, Prieto A, Covaci A, Zuloaga O. *Food Chem.*, **2017**, 230: 497–506.
- [41] Deng H L, Wang H B, Liang M H, Su X G. *Microchem. J.*, **2019**, 151: 104250.
- [42] Liu Y N, Pereira Ados S, Martin J W. *Anal. Chem.*, **2015**, 87(8): 4260–4268.
- [43] Zhao Z, Cheng X H, Hua X, Jiang B, Tian C G, Tang J H, Li Q L, Sun H W, Lin T, Liao Y H, Zhang G. *Environ. Pollut.*, **2020**, 263: 114391.
- [44] Li C Y, Geng H C, Zhu X Q, Gao C, Jiang N, Qiao Y, Cai Q Y. *Microchem. J.*, **2020**, 152: 104294.
- [45] Cao D, Wang Z D, Han C G, Cui L, Hu M, Wu J J, Liu Y X, Cai Y Q, Wang H L, Kang Y H. *Talanta*, **2011**, 85(1): 345–352.
- [46] Liang M, Xian Y P, Wang B, Hou X C, Wang L, Guo X D, Wu Y L, Dong H. *Environ. Pollut.*, **2020**, 263: 114389.
- [47] Liu S Q, Junaid M, Zhong W, Zhu Y C, Xu N. *Chemosphere*, **2020**, 251: 126327.
- [48] Concha-Grana E, Fernandez-Martinez G, Lopez-Mahia P, Prada-Rodriguez D, Munategui-Lorenzo S. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1555: 62–73.
- [49] Zacs D, Bartkevics V. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1473: 109–121.
- [50] Lin Y F, Liu R Z, Hu F B, Liu R R, Ruan T, Jiang G B. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1435: 66–74.
- [51] Fagbayigbo B O, Opeolu B O, Fatoki O S, Olatunji O S. *Environ. Monit. Assess.*, **2018**, 190(6): 346–363.
- [52] Xian Y P, Liang M, Wu Y L, Wang B, Hou X C, Dong H, Wang L Y. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 723: 138103.
- [53] Chiesa L M, Nobile M, Pasquale E, Balzaretti C, Cagnardi P, Tedesco D, Panseri S, Arioli F. *Chemosphere*, **2018**, 193: 358–364.
- [54] Wille K, Kiebooms J A, Claessens M, Rappe K, Vanden Bussche J, Noppe H, Van Praet N, De Wulf E, Van Caeter P, Janssen C R, De Brabander H F, Vanhaecke L. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, 400(5): 1459–1472.
- [55] Barola C, Moretti S, Giusepponi D, Paoletti F, Saluti G, Cruciani G, Brambilla G, Galarini R. *J. Chromatogr. A*, **2020**, 1628: 461442.
- [56] Pérez-Ortega P, Lara-Ortega F J, Gilbert-López B, Moreno-González D, García-Reyes J F, Molina-Díaz A. *Food Anal. Methods*, **2016**, 10(5): 1216–1244.
- [57] Moreta C, Tena M T. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1355: 211–218.
- [58] Moreta C, Tena M T. *J. Chromatogr. A*, **2013**, 1302: 88–94.
- [59] Martínez-Moral M P, Tena M T. *Talanta*, **2012**, 101: 104–109.

- [60] Herkert N J, Kassotis C D, Zhang S, Han Y L, Pulikkal V F, Sun M, Ferguson P L, Stapleton H M. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(2): 1162 – 1173.
- [61] Baduel C, Mueller J F, Rotander A, Corfield J, Gomez-Ramos M J. *Chemosphere*, **2017**, 185: 1030 – 1038.
- [62] Beser M I, Pardo O, Beltran J, Yusa V. *Anal. Chim. Acta*, **2019**, 1049: 123 – 132.
- [63] Xu H F, Zhou Q J, Zhang J M, Chen X N, Zhao H Q, Lu H Q, Ma B, Wang Z, Wu C H, Ying C M, Xiong Y, Zhou Z J, Li X T. *Environ. Int.*, **2020**, 143: 105952.
- [64] Eom J, Choi J, Kim J, Kim Y. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2014**, 11(7): 7231 – 7241.
- [65] Kadar H, Veyrand B, Barbarossa A, Pagliuca G, Legrand A, Boshier C, Boquien C Y, Durand S, Monteau F, Antignac J P, Le Bizec B. *Chemosphere*, **2011**, 85(3): 473 – 480.
- [66] Kang Q Y, Gao F M, Zhang X H, Wang L, Liu J Y, Fu M, Zhang S Y, Wan Y, Shen H, Hu J Y. *Environ. Int.*, **2020**, 139: 105686.
- [67] Guardian M G E, Boongaling E G, Bernardo – Boongaling V R R, Gamonchuan J, Boontongto T, Burakham R, Arnok P, Aga D S. *Chemosphere*, **2020**, 256: 127115.
- [68] McCord J, Strynar M. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(9): 4717 – 4727.
- [69] Chen H, Munoz G, Duy S V, Zhang L, Yao Y M, Zhao Z, Yi L X, Liu M, Sun H W, Liu J X, Sauve S. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(22): 14254 – 14264.
- [70] Wang X B, Yu N Y, Qian Y L, Shi W, Zhang X W, Geng J J, Yu H X, Wei S. *Water Res.*, **2020**, 183: 115989.
- [71] Couderc M, Poirier L, Zalouk-Vergnoux A, Kamari A, Blanchet-Letrouve I, Marchand P, Venisseau A, Veyrand B, Mouneyrac C, Le Bizec B. *Sci. Total Environ.*, **2015**, 505: 199 – 215.
- [72] Padilla-Sánchez J A, Haug L S. *J. Chromatogr. A*, **2016**, 1445: 36 – 45.
- [73] Yu N Y, Guo H W, Yang J P, Jin L, Wang X B, Shi W, Zhang X W, Yu H X, Wei S. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(15): 8205 – 8214.
- [74] Munoz G, Ray P, Mejia-Avendano S, Vo Duy S, Tien Do D, Liu J X, Sauve S. *Anal. Chim. Acta*, **2018**, 1034: 74 – 84.
- [75] Crimmins B S, Xia X Y, Hopke P K, Holsen T M. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2014**, 406(5): 1471 – 1480.
- [76] Liu Y N, Qian M L, Ma X X, Zhu L, Martin J W. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, 52(10): 5830 – 5840.
- [77] Wang C, Li W T, Lü Y G, Bai H, Zhao P, Wen L H, Wang C H, Ma Q. *Microchem. J.*, **2020**, 155: 104773.
- [78] Cody R, Maleknia S D. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2020**, 34(23): 8946.
- [79] Wang T T, Ying G G, Shi W J, Zhao J L, Liu Y S, Chen J, Ma D D, Xiong Q. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(10): 6009 – 6020.
- [80] Xiao Y P, Deng J W, Fang L, Tu L Y, Luan T G. *Talanta*, **2021**, 231: 122377.
- [81] McDonough C A, Choyke S, Ferguson P L, DeWitt J C, Higgins C P. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(9): 5700 – 5709.
- [82] Yukioka S, Tanaka S, Suzuki Y, Echigo S, Fujii S. *J. Chromatogr. A*, **2021**, 1638: 461899.
- [83] Luo Y S, Aly N A, McCord J, Strynar M J, Chiu W A, Dodds J N, Baker E S, Rusyn I. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(23): 15024 – 15034.
- [84] Miaz L T, Plassmann M M, Gyllenhammar I, Bignert A, Sandblom O, Lignell S, Glynn A, Benskin J P. *Environ. Sci. Process Impacts*, **2020**, 22(4): 1071 – 1083.
- [85] Liu Y N, D'Agostino L A, Qu G B, Jiang G, Martin J W. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2019**, 121: 115420.
- [86] Jacob P, Barzen-Hanson K A, Helbling D E. *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55(4): 2346 – 2356.
- [87] Schymanski E L, Jeon J, Gulde R, Fenner K, Ruff M, Singer H P, Hollender J. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48(4): 2097 – 2098.
- [88] Yu N Y, Wen H Z, Wang X B, Yamazaki E, Taniyasu S, Yamashita N, Yu H X, Wei S. *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54(6): 3103 – 3113.
- [89] Nakayama S F, Yoshikane M, Onoda Y, Nishihama Y, Iwai-Shimada M, Takagi M, Kobayashi Y, Isobe T. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2019**, 121: 115410.

(责任编辑: 龙秀芬)