

环境水样及固相样品中全氟化合物分析方法研究进展

孙腾飞¹ 向奎¹ 陈雷¹ 肖滔¹ 莫测辉^{*1} 李彦文¹
蔡全英¹ 胡国成² 贺德春²

¹(暨南大学环境学院广东省环境污染控制与修复材料工程中心, 广州 510632)

²(环境保护部华南环境科学研究所, 广州 510655)

摘要 全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)是一类持久性有机污染物,在环境中普遍检出,严重危害人体健康,已成为环境科学和毒理学研究的热点之一。PFCs含有较多同系物及同分异构体,且在环境中通常为痕量水平(ng/g 或 $\mu\text{g/L}$),迫切需要建立灵敏可靠的样品前处理和检测技术。国内外已针对环境样品基质中痕量PFCs的检测开展了大量研究,但有关复杂环境样品中PFCs前处理方法、分析方法、基质效应等方面的系统评述还相对较少。本文综述了环境样品(水、沉积物/污泥、土壤、植物)中PFCs的前处理方法、检测方法(尤其是同分异构体)及环境样品基质效应对其检测的影响,以期对相关研究提供参考。

关键词 全氟化合物; 环境样品; 样品前处理; 基质效应; 同分异构体; 评述

1 引言

全氟化合物(Perfluorinated compounds, PFCs)是指化合物分子中与碳原子连接的氢原子全部被氟原子所取代的一类有机化合物,根据其所含官能团的不同,主要可分为全氟羧酸类化合物(Perfluoroalkyl carboxylic acids, PFCAs)、全氟磺酸类化合物(Perfluoroalkyl sulfonic acids, PFSA)、全氟调聚醇类化合物(Perfluorinated telomeric alcohol compounds, FTOHs)及全氟酰胺类化合物(Perfluorooctane sulfonamides, PFOSAs)^[1-3]。由于具有较高的热稳定、化学稳定及表面活性等性质,PFCs被广泛用作聚合物、表面活性剂、润滑剂等,应用于工业、农业等领域^[4,5],并随之持续大量地进入环境^[6-9]。目前已在饮用水^[10,11]、地表水^[6,12,13]、地下水^[11,14]、沉积物^[6,15,16]、土壤^[6,17]等各种环境介质中普遍检出PFCs。

PFCs含有大量化学键能较高的C—F键,进入环境后很难被降解,其中PFCA和PFSA生物降解性能最差,特别是全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)在自然环境中几乎不发生降解^[15,18,19],只有通过人工化学手段(如超声波辐照或紫外光催化氧化等)下才能被降解^[18]。环境介质中的PFCs可发生迁移扩散,在远离排放点的边远地区甚至南北极地区都能检出^[20]。同时PFCs可进入生物体内累积,并最终通过食物链或其它途径进入人体^[15,21,22],在血液、母乳中普遍检出^[15,23-25]。进入人体的PFCs,具有肝脏毒性、胚胎毒性、生殖毒性、神经毒性、内分泌干扰毒性,甚至致癌性等,严重威胁人类健康^[26-28]。因此PFCs环境污染与人体健康问题已成为近年来环境科学和毒理学研究的国际前沿课题^[15,29]。

PFCs含有较多同系物和支链异构体(仅PFOA和PFOS的异构体就达数十种),且其在环境中通常为痕量水平(ng/g 或 $\mu\text{g/L}$ 数量级),因此开展PFCs环境及其健康问题研究时,需要可靠灵敏的样品前处理和检测技术。目前国内外已针对环境样品中痕量PFCs的检测开展了大量研究^[7,30-34],但有关环境样品尤其是沉积物、土壤、植物等复杂环境样品中PFCs前处理、分析方法的系统评述,以及PFCs样品基质效应及其同分异构体检测方法的系统总结还相对较少。本文综述了环境水样和固相样品(沉积

2016-11-10 收稿;2017-02-12 接受

本文系国家自然科学基金项目(Nos. 41573093, U1501233),广东省自然科学基金研究团队项目(No. 2016A030312009),广东省应用型科技研发专项项目(Nos. 2016B020242005, 2015B020235008),广东省科技计划产学研合作项目(Nos. 2015B090903070, 2013B0906001)资助

* E-mail: tchmo@jnu.edu.cn

物/污泥、土壤、植物)中PFCs前处理方法、检测方法(尤其是同分异构体)以及基质效应对PFCs测定的影响,以期对PFCs环境及其健康问题的研究提供参考。

2 样品前处理

2.1 样品萃取

2.1.1 水样萃取 水样中PFCs的萃取主要采用固相萃取法(SPE),该方法具有萃取耗时短、有机溶剂使用少,且可同步进行萃取和净化的特点^[35,36]。常用的固相萃取柱主要包括弱离子交换柱(WAX)、亲水亲脂平衡柱(HLB)和碳-18柱(C₁₈)。其中WAX柱萃取效果最好,对PFCA_s、PFSA_s和FOSA_s均有较高的萃取富集能力,而HLB柱只对长碳链的PFCA_s和PFSA_s具有较高萃取富集能力^[37],C₁₈柱则因其填料中含有一定量的PFCs填料(46 pg/L PFOA和12 pg/L PFOS)^[38],对痕量PFCs测定有较大干扰,近年已较少应用。固相微萃取法(SPME)是在SPE法基础上发展起来的新型微萃取分离技术,具有萃取过程无需使用溶剂、回收率高等优点,但主要针对挥发或半挥发性有机物,因此采用该方法萃取PFCs时,需进行衍生化^[20,39]。Monteleone等^[40]以氯甲醇丙酯-丙醇混合溶剂对水样中PFCA_s进行衍生化,后在顶空模式下进行固相微萃取,萃取效果良好(回收率为84.4%~116.8%,RSD为0.4%~14.5%)。

2.1.2 土壤样品萃取 目前固相基质(土壤、植物、沉积物、污泥等)中PFCs的萃取主要采用超声萃取法(UAE),该方法具有萃取效率高、用时短、萃取设备容易获得的优点^[41,43~45],潘媛媛等^[45]以甲醇为萃取剂,以UAE法萃取土壤中PFCs获得理想回收率(81.5%~119.2%)。除了UAE法外,加速溶剂萃取(ASE)法也被用于固相基质中PFCs萃取,该方法是在高温、高压条件下萃取固体基质中有机污染物的方法,具有耗时短、自动化程度高、消耗有机溶剂少的特点。Wang等^[42]以ASE法萃取土壤中PFCA_s(C₆~C₁₂,C₁₄)和PFSA_s(C₄,C₆,C₈)的回收率为71.2%~119.2%,RSD<10%。然而,由于设备成本相对较高,ASE法在普通实验室中难以应用。

2.1.3 植物样品萃取 与土壤相比,植物基质(色素、纤维素、糖类等)更为复杂,PFCs可通过氢键、疏水作用力及色散力等与这些基质成分吸附、络合,导致单一溶剂萃取效果较差^[46]。因此,植物样品中PFCs需选用混合溶剂萃取。以二氯甲烷-(醋酸铵-甲醇(99:1,V/V))混合溶剂(50:50,V/V)超声萃取不同蔬菜(生菜、西红柿)各部位(根、茎、叶)PFCA_s(C₄~C₁₀)和PFSA_s(C₄,C₆~C₈,C₁₀)均获得良好结果(平均回收率为85%)^[47]。乙腈/水及混合溶液也能有效萃取蔬菜(土豆、四季豆、生菜、菠菜)中的PFCA_s(C₄~C₁₂)及PFSA_s(C₄,C₆,C₈,C₁₀),其回收率为70%~105%,RSD为1%~21%^[33]。PFCs在碱性条件下可解离为阴离子化合物,并与阳离子配对试剂四丁基硫酸氢氨(TBA)通过强静电作用形成疏水离子缔合物,该物质可通过较弱极性溶剂有效萃取。目前,以NaOH为解离剂,以TBA为离子配对剂,以甲基叔丁基醚(MTBE)为萃取剂,通过离子配对法进行超声萃取,已成为植物样品中PFCs萃取的重要方法^[48~50]。Felizeter等^[50]以该方法萃取不同蔬菜(生菜、西红柿、南瓜、卷心菜)中PFCA_s(C₄~C₁₄)和PFSA_s(C₄,C₆,C₈)的回收率在70%~97%之间,PFCA(C₄)回收率较低(48%)与基质残留成分对其检测有抑制作用及缺少适合内标化合物有关。

2.1.4 污泥、沉积物样品萃取 与植物样品不同,污泥、底泥的异质性程度较高,离子配对法不适用于这类基质。为测定这类基质中的PFCs,往往采用混合溶剂交替萃取^[4]。文献[4,43]以1%乙酸及乙酸酸化甲醇(甲醇-1%乙酸,90:10,V/V)交替超声萃取沉积物、活性污泥中13种PFCs,其回收率大多为70%~115%,个别化合物(PFTeA)回收率较低(41%),与该化合物碳链较长(C>10)。不易从固相萃取柱洗脱及残留基质成分的抑制效应有关。值得注意的是,由于PFCs在四氢呋喃(THF)-水混合溶液中有较强的溶解和分配能力,因此以该混合溶液(THF:水=75:25,V/V)为萃取剂,超声萃取河流沉积物(荷兰)、活性污泥(荷兰市政污泥)^[44]及植物(菠菜、胡萝卜、橘子、苹果)^[46]中PFCs均获得良好效果(回收率为88%~110%,RSD<10%)。表1列出了近年来有关环境样品(水、土壤、沉积物、污泥、植物)中PFCs的萃取和检测的方法。

表 1 环境样品中全氟化合物检测方法
Table 1 Analytical procedures for determining perfluorinated compounds (PFCs) in environmental samples

分析物 Analyte	基质 Matrix	萃取方法 Extraction method	萃取剂 Extraction agent	检测方法 Detection method	回收率 Recovery (%)	检出限 Detection limit	文献 Ref.
PFCAs (C4 ~ C14, C16, C18), PFSA (C4, C6, C8, C10)	水样 Water	固相萃取 Solid phase extraction	—	HPLC-MS/MS (QqQ)	90 ~ 112 RSD<20%	0.012 ~ 0.073 ng/L	[36]
4:2, 6:2, 8:2, 10:2 FTOH, N-MeFOSAA, N-EiFOSAA, N-MeFOSE, N-EiFOSE	水样 Water	固相萃取 Solid phase extraction	—	GC-MS/MS (Q-Trap)	80 ~ 97 RSD<10%	1 ~ 5 ng/L	[51]
PFCAs (C2 ~ C13), PFSA (C4, C6, C8)	土壤 Soil	超声萃取 Ultrasonic extraction	1% 酸化甲醇-1% 乙酸 1% acidic methanol-1% acetic acid (9:1, V/V)	HPLC-MS/MS (Q-Trap)	73 ~ 112 RSD: 1% ~ 19%	0.03 ~ 0.3 ng/g	[4]
PFCAs (C6 ~ C14), PFSA (C6, C8), PFAS (NMeFO-SA, NEiFOSAA)	土壤 Soil	超声萃取 Ultrasonic extraction	甲醇 Methanol	HPLC-MS/MS (Q-Trap)	91.3 ~ 108.5 RSD<20%	0.012 ~ 0.875 ng/g	[52]
6:2 ~ 14:2, 8:1, 9:1, 10:1, 13:1, 15:1, 17:1 FTOHs, 7Me FTOH, 9MeFTOH	土壤 Soil		甲基叔丁基醚 MTBE	GC-MS		1.6 ~ 8.3 pg/g	[61]
PFSA (C6, C8, C10), FOSSA, N-EiFOSAA, PFCAs (C8 ~ C14), N-MeFOSAA,	沉积物 Sediment	超声萃取 Ultrasonic extraction	1% 酸化甲醇/1% 乙酸 1% Acidic methanol-1% acetic acid (9:1, V/V)	HPLC-MS/MS (Q-Trap)	73 ~ 98 RSD: 2% ~ 7%	0.041 ~ 0.246 ng/g	[43]
PFCAs (C6 ~ C14), PFSA (C6, C8), NMeFOSAA, NEiFOSAA	沉积物 Sediment	超声萃取 Ultrasonic extraction	甲醇 Methanol	HPLC-MS/MS (QTrap)	85.3 ~ 119.3 RSD<20%	0.004 ~ 0.743 ng/g	[52]
PFOS	沉积物 Sediment	振荡萃取 Vibration extraction	四氢呋喃-水 Tetrahydrofuran-water (3:1, V/V)	HPLC-MS/MS (QqQ)	95	0.01 ng/g	[44]
PFCAs (C7 ~ C12, C14) 8:2 POEA, 8:2 FOUEA, PFOS, PFHxS, FOSA	沉积物 Sediment	超声萃取 Ultrasonic extraction	甲醇 Methanol	HPLC-MS/MS (QqQ)	55.5% ~ 130%	0.01 ~ 0.1 ng/g	[45]
PFSA (C6, C8, C10), PFCAs (C8 ~ C14), FOSSA, N-MeFOSAA, N-EiFOSAA	活性污泥 Suldge	超声萃取 Ultrasonic extraction	1% 酸化甲醇/1% 乙酸 1% Acidic methanol-1% acetic acid (9:1, V/V)	HPLC-MS/MS (Q-Trap)	41 ~ 87 RSD: 1% ~ 3%	0.7 ~ 2.2 ng/g	[43]
PFCAs (C4 ~ C10), PFSA (C4, C6, C7, C8, C10)	蔬菜 Vegetables	超声萃取 Ultrasonic extraction	二氯甲烷/甲醇 Dichloromethane-acidic methanol	HPLC-MS/MS (Q-Trap)	Average 85%	0.01 ~ 1.5 ng/g, dw	[47]
PFCAs (C6 ~ C12), PFSA (C6, C8)	蔬菜 Vegetables	超声萃取 Ultrasonic extraction	TBA * / MTBE	UPLC-MS-MS	50 ~ 69 RSD<15%	0.3 ~ 3.3 pg/g, fw	[48]
PFCAs (C4 ~ C14), PFSA (C6, C8, C10)	蔬菜 Vegetables	超声萃取 Ultrasonic extraction	TBA/MTBE	HPLC-MS/MS (Q-Trap)	66 ~ 95	0.001 ~ 0.054 ng/g, fw	[49]
PFCAs (C4 ~ C14), PFSA (C4, C6, C8)	蔬菜 Vegetables	超声萃取 Ultrasonic extraction	TBA/ MTBE	HPLC-MS/MS (Q-Trap)	48 ~ 97	0.001 ~ 0.053 ng/g, fw	[50]
PFPAs (C6, C8, C10), PFCAs (C4 ~ C12), PFSA (C4, C6, C8, C10)	蔬菜 Vegetables	超声萃取 Ultrasonic extraction	乙腈/水、乙腈 Acetonitrilei-water, acetonitrile	HPLC-MS/MS (Q-ToF-HRMS)	70 ~ 105 RSD: 1% ~ 21%	1.8 ~ 20 pg/g, fw	[33]
PFCAs (C4 ~ C14), PFAS (C4 ~ C8)	蔬菜、水果 Vegetables, fruits	超声萃取 Ultrasonic extraction	四氢呋喃/水 Tetrahydrofuran-water (3:1, V/V)	HPLC-MS/MS (QQQ)	88% ~ 110% RSD: 5% ~ 10%	1 ~ 30 pg/g, fw	[46]
6:2, 7:2, 8:2, 9:2, 10:2, 11:2, 12:2, 13:2, 14:2 FTOHs	杂草 Weeds	超声萃取 Ultrasonic extraction	乙酸乙酯 Ethyl acetate	GC-MS	92 ~ 103 RSD: 1% ~ 10%	0.1 ~ 0.35 ng/g, dw	[54]

* : 四丁基硫酸氢氨 Tetraabutyl ammonium hydrogen sulfate

2.2 样品净化和基质效应

2.2.1 样品净化 水样中 PFCs 萃取后,通常可直接浓缩、进样。固体基质(土壤、植物、沉积物、污泥等)由于具有复杂的基质成分,PFCs 萃取过程中,基质成分往往被同时萃取,这些残留成分会改变 PFCs 的离子化率,从而严重影响其分析定量,因此固体基质萃取后还需进行净化处理^[4,43,45]。固相萃取(SPE)法是 PFCs 样品前处理过程中最为常用的净化方式,所用净化柱包括 HLB 柱、WAX 柱、C8/季胺盐混合柱和硅酸镁载柱(Florisil 柱)^[33,35,43,48~51]。其中 WAX 柱对多数 PFCs 均具有良好净化效果,被广泛应用于土壤^[4,52]、植物^[46]和沉积物^[44,52]样品的净化。

2.2.2 基质效应及其评价 经过固相萃取柱净化后,大部分样品基质成分被去除,但残留的基质成分(如叶绿素、纤维素、脂质等)会造成基质效应,即残留基质成分改变目标化合物离子化效率,导致其测定时分析信号增强或减弱的现象^[41,55]。基质效应程度可用目标化合物基质信号强度与其溶剂信号强度之比($S_{\text{matrix}}/S_{\text{solvent}}$)或基质标线与其溶剂标线斜率之比($K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}}$)评价,通常认为,当 $S_{\text{matrix}}/S_{\text{solvent}}$ 或 $K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}} < 0.9$ 时为抑制效应,当 $S_{\text{matrix}}/S_{\text{solvent}}$ 或 $K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}} > 1.1$ 时为增强效应,当 $0.9 < S_{\text{matrix}}/S_{\text{solvent}}$ 或 $K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}} < 1.1$ 时,基质效应可忽略^[55]。

2.2.3 植物样品基质效应 基质效应的程度与植物样品种类、部位及 PFCs 化合物性质等因素有关。卷心菜根、茎、叶残留基质成分对 PFCAs(C4、C5、C10~C12)及 PFSA(C8)测定有抑制效应($K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}}$ 为 0.19~0.90),而其根、茎残留基质成分对 PFCAs(C8)及 PFSA(C6)测定有增强效应($K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}}$ 为 1.11~1.12)^[50];南瓜根、叶基质残留成分均对 PFCAs(C4~C12)及 PFSA(C8)有抑制效应($K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}}$ 为 0.19~0.89),而其茎残留基质成分对 PFSA(C6)测定有增强效应($K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}}$ 为 1.11)^[50];西红柿叶、果实残留基质成分对 PFCAs(C4、C8、C10~C12)测定均有抑制效应($K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}}$ 为 0.34~0.84),除此之外其根、茎残留基质成分对 PFCAs(C4)也有抑制效应^[50]。本研究组最近的研究显示,总溶解性糖是影响作物可食部分(胡萝卜、生菜、南瓜和大米)中全氟己磺酸 PFSA(C6)测定的主要基质成分^[56]。

2.2.4 土壤样品基质效应 与植物样品相比,有关土壤残留基质成分对 PFCs 检测基质效应的报道较少,Li 等^[4]研究显示,土壤残留基质可对 PFCAs(C2、C4)检测信号造成抑制效应,而对 PFCAs(C10、C11)检测信号造成增强效应,其 $S_{\text{matrix}}/S_{\text{solvent}}$ 或 $K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}}$ 在 0.85~1.41 之间。

2.2.5 污泥、沉积物样品基质效应 污泥、沉积物等样品基质成分变异性较高,其对 PFCs 的基质效应受样品来源影响较大^[4,43]。Li 等^[4]发现黄浦江干流采样点沉积物残留基质成分对 PFCAs(C2~C13)的测定主要表现为抑制效应($K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}}$ 为 0.73~0.87),而其支流(苏州河)采样点沉积物残留基质成分则主要表现为增强效应($K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}}$ 为 1.10~1.35);还发现初沉池污泥及化学(混凝等)污泥残留基质成分对 PFCAs(C2~C13)测定的基质效应相对较小($K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}}$ 为 0.84~1.03),而曝气池活性污泥残留基质成分则可表现出明显的抑制或增强效应($K_{\text{matrix}}/K_{\text{solvent}}$ 为 0.66~0.99 或 1.06~1.37)。值得注意的是,曝气池活性污泥的抑制效应主要发生于较短碳链 PFCAs(C2~C6),而增强效应则主要发生于较长碳链 PFCAs(C10~C13),说明碳链长度也与基质效应大小有关,并显著影响污泥等样品中 PFCs 的检测。

2.2.6 基质效应控制 石墨碳粉(ENVI-Carb 粉)具有空间层状结构,其 π 电子可有效吸附、去除具有芳环或杂环结构的残留基质成分(如叶绿素等),但却难以与具有高电负性氟原子的 PFCs 相互作用^[45,48]。石墨碳粉净化基质成分的过程绘制示意图见图 1。为减少或控制 PFCs 测定过程中的基质效应,一些研究在样品(蔬菜、土壤)萃取液经过固相萃取净化后,还进一步采用石墨碳粉进行净化^[45,48,57]。经石墨碳粉净化后,植物、土壤样品残留基质成分对 PFCs 的基质效应明显降低,降低幅度可达 30%~50%^[57]。为进一步减少基质效应的干扰,提高分析方法的稳定性和重现性,在测定环境样品 PFCs 时,通常采用基质标线进行内标法定量^[56],其中短碳链 PFCAs(C6~C9)、长碳链 PFCAs(C10~C14)以及 PFSA(C6~C8)可分别以碳同位素标记的 MPFOA($^{13}\text{C}_4$ -PFOA)、MPFDA($^{13}\text{C}_2$ -PFDA)、MPOS($^{13}\text{C}_4$ -PFOS)作为内标化合物。需要说明的是,样品的基质效应与其前处理及检测方法密切相关。因此,选择恰当的前处理和检测方法是有效减少或去除基质效应的前提。研究人员发现 PFCs 检测过程

中,大气压化学电离源(APCI)对基质效应的敏感程度显著低于电喷雾离子源(ESI),因此以前者代替后者可有效减少样品残留基质成分产生的基质效应^[32,58,59]。Takino 等^[58]采用 APCI 测定河水样品中 PFCs 时,基质效应可忽略($S_{\text{matrix}}/S_{\text{solvent}}$ 为 0.958 ~ 0.997)。目前有关环境样品 PFCs 检测基质效应问题的研究已引起研究者的重视,很多研究评估了样品测定过程中基质效应的大小程度,并通过基质标线内标法控制基质效应,但有关基质效应的主要影响因素、作用机理等方面还需深入研究,以期获得低基质效应甚至无基质效应的高效分析方法。

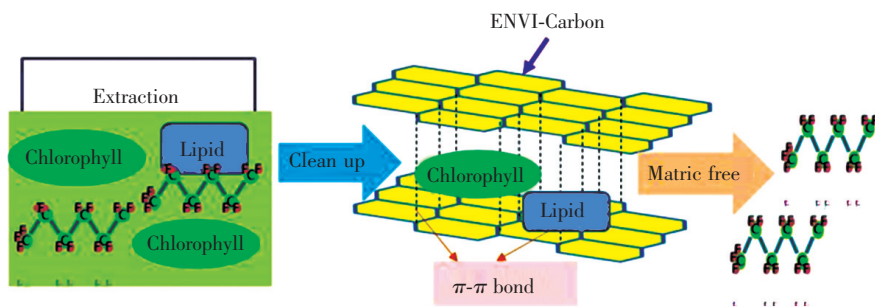


图1 石墨化碳粉(ENVI-Carbon)对提取液基质成分的去除

Fig. 1 Removal of matrix contents by ENVI-Carbon in extracts

3 仪器分析

3.1 高效液相色谱-串联质谱(HPLC-MS/MS)法测定直链PFCs

由于不同质量分析器的优势不同,且串联质谱分析器(MS/MS)的选择性和灵敏度显著高于单级质谱分析器(MS)^[20],因此,目前普遍采用高效液相色谱-串联质谱仪(HPLC-MS/MS)测定环境样品中的痕量PFCs,其中以高效液相色谱-串联三重四极杆质谱仪HPLC-MS/MS(QqQ)和高效液相色谱-串联四极杆线性离子阱质谱仪HPLC-MS/MS(Q-Trap)应用最广^[36,43,47]。采用HPLC-MS/MS(QqQ)测定环境样品中PFCs的检出限可达pg/L或pg/g数量级,其中水样、土壤、沉积物/污泥及蔬菜样品PFCs的检出限分别为12~73 pg/L^[36]、10~100 pg/g^[45]、10 pg/g^[44]及1~30 pg/g^[46]。Q-Trap分析器对PFCs具有较高的选择性,但灵敏度较QqQ分析器略低。以HPLC-MS/MS(Q-Trap)检测水样、土壤、沉积物/污泥及蔬菜样品中PFCs的检出限分别为15~472 pg/L^[52]、30~300 pg/g^[45]、41~246 pg/g^[43]及1~1500 pg/g^[47,49]。与QqQ和Q-Trap相比,四极杆飞行时间质谱(Q-TOF)分析器分析范围和分辨率较高,可给出PFCs的精确分子量(精确至小数点后4位),并可对非目标分析物定性分析,但其线性范围较窄、灵敏度较低且分析成本较高,目前多用于PFCs结构鉴定,在常规实验室或日常定量检测中使用相对有限。最近的研究显示,高效液相色谱-串联Q-TOF分析器及高分辨检测器(HRMS)后,其测定土豆、四季豆、生菜等蔬菜中PFCs的检出限可达pg/g级(1.8~20 pg/g)^[33]。考虑到Q-TOF分析器的高选择性,相信未来其将逐渐成为复杂环境基质样品中痕量PFCs测定的重要工具。

另外,近年出现的超高效液相色谱技术(UPLC-MS/MS)和毛细管液相色谱-质谱联用技术(CLC-MS/MS)也可显著提高复杂环境基质样品中痕量PFCs的分析能力。Yoo^[54]和 Onghena 等^[60]以UPLC-MS/MS和CLC-MS/MS分别测定河水样品中PFCs,其回收率与传统HPLC-MS/MS相当,但灵敏度提高数倍甚至上百倍。另有研究以UPLC-MS/MS测定蔬菜中PFCs的检出限可达pg/g(0.3~3.3 pg/g),且分析速度较传统HPLC-MS/MS提高数倍^[48]。

3.2 气相色谱-串联质谱(GC-MS)法测定直链PFCs

GC-MS法可直接测定具有挥发性的PFCs(如FOSAs和FTOHs等),测定时通常采用正化学电离(PCI)或大气化学电离(APCI)作为离子源。Ellington 等^[61]以PCI为离子源,采用GC-MS测定土壤中FTOHs(6:2~14:2 FTOHs, 8:1~17:1 FTOHs, 7Me FTOH和9Me FTOH)的检出限为1.6~8.3 pg/g;以同样条件测定植物(牛毛草、大麦、早熟禾及狗牙草)中FTOHs(6:2~14:2 FTOHs)的检出限为0.1~

0.35 ng/g(dw)^[54]。另有研究表明,以 APCI 为离子源,采用 GC-MS/MS(Q-Trap)测定水样中 FTOHs(4:2~10:2)和 FOSAs(N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSE 及 N-EtFOSE)的检出限为 1~5 ng/L^[51]。

与 PFOSAs 和 FTOHs 不同,由于 PFCAs 和 PFSAAs 较难挥发,采用 GC-MS 法测定二者时通常需进行衍生化,衍生化的方法包括烷基化、酰胺化或硅烷化^[53,62]。其中常用的衍生剂包括碘甲烷、重氮甲烷和三氟化硼-甲醇等(烷基化剂),2,4-二氟苯胺、3,4-二氯苯胺等(酰胺化剂)及三甲基氯硅烷和 *N,O*-双三甲基硅基乙酰胺(硅烷化剂)等。前人以 2,4-二氟苯胺进行酰胺化衍生,测定水样中 PFCAs(C2~C9)的检出限为 0.5 ng/g^[64],而以三氟化硼-甲醇烷基化衍生,测定沉积物中 PFCAs(C7~C10)的检出限为 0.5~0.8 ng/g^[62]。然而,由于衍生过程较为复杂且部分衍生化产物不稳定性,GC-MS 在检测非挥发性 PFCs 方面的应用相对较少^[59,65]。

3.3 PFCs 同分异构体的测定

除直链产物外,PFCs 生产过程中(尤其是电氟化法)会产生较多的同分异构体,包括支链异构体(单甲基和二甲基异构体)和对映异构体等^[63]。由于存在结构方面的差异,PFCs 不同同分异构体间的生物富集效应、毒性效应等也存在明显差异,例如 PFOS 支链异构体(1~5 m,iso-PFOS)在胎盘的转移速率大于其直链异构体(*n*-PFOS),从而导致支链 PFOS 优先进入婴儿体内,而直链异构体在母体比例较高^[66]。因此准确测定环境中不同 PFCs 同分异构体的含量及组成分布对于全面、客观评估该类化合物的环境健康效应以及其源解析等方面有重要意义。

PFCs 同分异构体也主要采用 HPLC-MS/MS 法和 GC-MS 法测定,但在分析条件、分析时间等方面与直链 PFCs 分析存在差异。为了提高对 PFCs 同分异构体的分离度,采用 HPLC-MS/MS 法测定时,常采用与目标 PFCs 具有亲和作用的固定相(五氟苯基、全氟辛基或五氟苯丙基等)反相色谱柱(表 2)。Houde 等^[67]以全氟辛基反相色谱柱,通过 HPLC-MS/MS 测定了水及沉积物中多种 PFOS 同分异构体(6~7 种),分析时间为 20 min。Chen 等^[68]则通过 LC-MS/MS,以全氟辛基反相色谱柱同时分离测定了水样中 4 种 PFOA 同分异构体及 6 种 PFOS 同分异构体、2 种 FOSA 同分异构体及 8 种直链 PFCs,但分

表 2 有关环境水样和固相样品中全氟化合物同分异构体的分析方法
Table 2 Analytical methods for the isomer of perfluorinated compounds (PFCs) in Environmental water and solid samples

分析物 Analytes	检测方法 Detection method	固定相 Solid phase	基质 Matrix	衍生化试剂 Derivatization reagent	运行时间 Analysis time (min)	Ref.
4 kinds PFOA (isomer), 4 kinds PFNA (isomer), PFCs(C6, C7, C10~C13)	GC-MS	聚乙二醇 Polyethylene glycol	降水、沉积物 Water, sediment	2,4-二氟苯胺 2,4-Difluoroaniline	40	[71]
4 kinds PFOA (isomer)	GC-MS	DB-5MS, 手性色谱柱	土壤、沉积物、 植物 Soil, sediment, plant	叠氮甲醇 Azide methanol	300	[72]
7 kinds PFOS (isomer)	HPLC-MS/MS	全氟辛基 Perfluorinated octyl	水、沉积物 Water, sediment	—	20	[67]
6 kinds PFOS (isomer) and 5 kinds PFOA (isomer)	HPLC/MS/MS	五氟苯基 Pentafluorinated phenyl	水、沉积物 Water, sediment	—	60	[69]
19 kinds PFCAS (C6~C11) (i- somer), 24 kinds FFSAs (C6, C8, C10), (isomer), 5 kinds POSAS (isomer), 26 kinds FOSAA (isomer)	HPLC-MS/MS	五氟苯丙基 Pentafluorinated phenylpropyl	垃圾渗滤液 Landfill leachate	—	23	[73]
8 kinds PFOS(isomer), 8 kinds PFOA (isomer)	UPLC-MS/MS	C ₁₈	水、土壤、沉积物 Water, soil, sediment	—	23	[74]
4 kinds PFOA (isomer), 6 kinds PFOS (isomer) 2 kinds FOSAs (isomer), PFCAs (C6, C7, C9~C12) PFSAAs (C4, C6)	HPLC-MS/MS	全氟辛基 Perfluorinated octyl	水样 Water	—	90	[68]

析时间长达 90 min。最近,牛夏梦等^[69]利用五氟苯基反相色谱柱,通过 HPLC-MS/MS 同时测定了水及沉积物中 PFOS (6 种) 和 PFOA (5 种) 的同分异构体,方法回收率为 90.8% ~ 127% (水样)、74% ~ 124% (沉积物),检出限分别为 0.05 ~ 1.1 ng/L 和 0.025 ~ 0.56 ng/g,分析时间达 60 min。值得注意的是,PFCs 同分异构体取代基的数目和位置可显著改变其疏水性,从而影响了其在反相色谱柱中的分离。一般而言,取代基数目越多,PFCs 疏水性越弱,反之亦然。因此,支链 PFCs 出峰通常快于直链 PFCs,且其分支位点越多,出峰越快(图 2)^[70]。

熔融核色谱柱技术的应用显著提高了 HPLC-MS/MS 法对 PFCs 同分异构体的测定效率。Benskin 等^[72]利用五氟苯丙基反相熔融核色谱柱,在 23 min 内同时分离测定了垃圾渗滤液中 19 种 PFCA (C6 ~ C11)、24 种 PFSA (C6, C8, C10)、5 种 FOSA 和 26 种 FOSAAs 的同分异构体。UPLC 技术也可进一步提高 LC-MS/MS 测定 PFCs 同分异构体的能力。Kärman 等^[74]利用 UPLC-MS/MS,以 C₁₈ 反相色谱柱,在 23 min 内测定了环境样品(水、土壤和沉积物)中 8 种 PFOA 同分异构体及 8 种 PFOS 同分异构体。

由于气相色谱毛细管柱分离能力较强,可有效分离 PFCs 同分异构体,因此 GC-MS 法也是环境样品中 PFCs 同分异构体测定的重要方法。de Silva 等^[71]以 2,4-二氟苯胺为衍生化剂,并以聚乙二醇为填料的强极性色谱柱,通过 GC-MS 测定了降水及沉积物中 4 种 PFOA 同分异构体及其他 6 种直链全氟羧酸化合物 PFCA (C6, C7, C10 ~ C13)。最近,Naile 等^[72]以叠氮甲醇为衍生剂,以 DB-5MS (30 m) 和手性色谱柱 (BGB-172, 30 m) 串联,通过 GC-MS 测定了土壤、沉积物、植物中 4 种 PFOA 异构体,但该方法分析时间较长,部分样品仅色谱分离时间就长达 300 min 以上。

与普通直链 PFCs 同系物分析方法相比,目前 PFCs 同分异构体分析方法还存在灵敏度低、稳定性差、可检测同分异构体化合物少(主要为 PFOA 和 PFOS 异构体)、可检测环境样品基质范围较窄等问题,未来尚需开发灵敏度高、稳定性好及应用范围广的新技术。

4 结论与展望

全氟化合物是一类新型持久性有机污染物,在环境中普遍检出,其对环境污染与人体健康的威胁已成为全球关注的热点问题。灵敏可靠的样品分析技术是研究这一问题的前提。目前,已针对复杂环境样品基质(沉积物/底泥、土壤以及植物等)中痕量 PFCs 的分析开展了大量研究,建立了高效、成熟、灵敏的环境样品 PFCs 前处理方法和检测技术,并探讨了样品基质效应对 PFCs 分析的影响和控制方法,但有关基质效应的主要影响因素、形成机理等方面还需要进一步研究,以获得高效测定复杂的环境基质样品中 PFCs 的低基质效应或无基质效应的分析方法。另一方面,与普通直链 PFCs 同系物相比,现有 PFCs 同分异构体分析方法存在灵敏度低、稳定性差、耗时长、应用范围窄等诸多问题。这些问题的研究和解决有助于进一步建立复杂环境样品中高效、灵敏、稳定的 PFCs 及其同分异构体分析方法,客观评价 PFCs 在环境中的污染特征、污染来源、环境行为、毒性效应、品种差异、健康风险及其影响因素等,这将成为今后 PFCs 分析技术领域研究的热点和趋势。

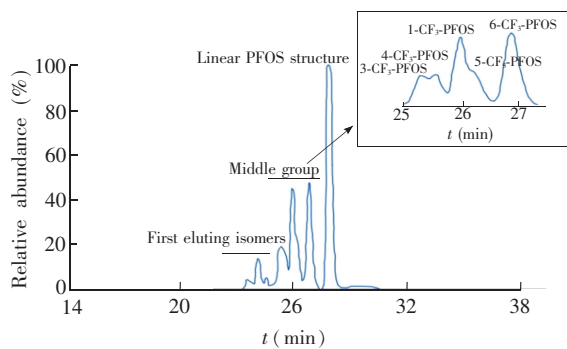


图 2 PFOS 同分异构体在全氟苯基柱 (PFP) 的色谱分离^[69]

Fig. 2 ESI (-IT-MS2) base peak chromatogram of technical perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) separated on a perfluorinated phenyl (PFP) phase^[69]

References

- 1 Ding G, Wouterse M, Baerselman R, Peijnenburg W J. *Arch. Environ. Con. Toxicol.*, **2012**, 62(1): 49–55
- 2 Theobald N, Caliebe C, Gerwinski W, Huhnerfuss H, Lepom P. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2012**, 19(2): 313–324

- 3 Arsenault G, Chittim B, McAlees A, McCrindle R, Riddell N, Yeo B. *Chemosphere*, **2008**, 70(4): 616–625
- 4 Li F, Zhang C, Qu Y, Chen J, Chen L, Liu Y, Zhou Q. *Sci. Total. Environ.*, **2010**, 408(3): 617–623
- 5 Sepulvado J G, Blaine A C, Hundal L S, Higgins C P. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(19): 8106–8112
- 6 Wang Y W, Fu J J, Wang T, Liang Y, Pan Y Y, Cai Y Q, Jiang G B. *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, 44(21): 8062–8067
- 7 Zareitalabad P, Siemens J, Hamer M, Amelung W. *Chemosphere*, **2013**, 91(6): 725–732
- 8 Zheng H, Li J L, Li H H, Hu G C, Li H S. *J. Food. Sci.*, **2014**, 79(6): 1123–1129
- 9 Pan C G, Zhao J L, Liu Y S, Zhang Q Q, Chen Z F, Lai H J, Peng F J, Liu S S, Ying G G. *Ecotoxicol. Environ. Safe*, **2014**, 107(7): 192–199
- 10 Post G B, Cohn P D, Cooper K R. *Environ. Res.*, **2012**, 116(5): 93–117
- 11 Eschauzier C, Raat K J, Stuyfzand P J, de Voogt P. *Sci. Total. Environ.*, **2013**, 458–460(5): 477–485
- 12 YAO Yao, DENG Jie-Wei, YANG Yun-Yun, FANG Ling, ZHOU Hai-Yun, LIU Hong-Tao, WANG Xiao-Wei, LUAN Tian-Gang. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2015**, 43(7): 1053–1057
姚瑶, 邓洁薇, 杨运云, 方玲, 周海云, 刘洪涛, 王晓玮, 栾天罡. *分析化学*, **2015**, 43(7): 1053–1057
- 13 Lu Z, Song L, Zhao Z, Ma Y, Wang J, Yang H, Ma H, Cai M, Codling G, Ebinghaus R, Xie Z, Giesy J P. *Chemosphere*, **2015**, 119(9): 820–827
- 14 Yao Y, Zhu H, Li B, Hu H, Zhang T, Yamazaki E, Taniyasu S, Yamashita N, Sun H. *Ecotoxicol. Environ. Safe*, **2014**, 108(8): 318–328
- 15 SHI Ya-Li, PAN Yuan-Yuan, WANG Jie-Ming, CAI Ya-Qi. *Prog. Chem.*, **2009**, 21(2/3): 369–376
史亚利, 潘媛媛, 王杰明, 蔡亚岐. *化学进展*, **2009**, 21(2/3): 369–376
- 16 Zheng H, Hu G, Xu Z, Li H, Zhang L, Zheng J, Chen L, He D B. *Environ. Contam. Toxicol.*, **2015**, 94(4): 503–510
- 17 HU Guo-Cheng, ZHENG Hai, ZHANG Li-Juan, XU Zheng-Cheng, CHEN Lai-Guo, HE De-Chun, LI Hua-Shou. *J. Environ. Sci-China*, **2013**, 33(S1): 37–42
胡国成, 郑海, 张丽娟, 许振成, 陈来国, 贺德春, 黎华寿. *中国环境科学*, **2013**, 33(S1): 37–42
- 18 Liu J, Mejia Avendano S. *Environ. Int.*, **2013**, 61(10): 98–114
- 19 Stahl T, Riebe R A, Falk S, Failing K, Brunn H. *J. Agric. Food. Chem.*, **2013**, 61(8): 1784–1793
- 20 SHI Ya-Li, CAI Ya-Qi. *Prog. Chem.*, **2014**, 26(4): 665–681
史亚利, 蔡亚岐. *化学进展*, **2014**, 26(4): 665–681
- 21 Noorlander C W, van Leeuwen S P, te Biesebeek J D, Mengelers M J, Zeilmaker M J. *J. Agric. Food. Chem.*, **2011**, 59(13): 7496–7505
- 22 Müller C E, De Silva A O, Small J, Williamson M, Wang X, Morris A, Katz S, Gamberg M, Muir D C. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(20): 8665–8673
- 23 Barbarossa A, Masetti R, Gazzotti T, Zama D, Astolfi A, Veyrand B, Pession A, Pagliuca G. *Environ. Int.*, **2013**, 51(11): 27–30
- 24 Antignac J P, Veyrand B, Kadar H, Marchand P, Oleko A, Le Bizec B, Vandentorren S. *Chemosphere*, **2013**, 91(6): 802–808
- 25 Karrman A, Domingo J L, Llebaria X, Nadal M, Bigas E, van Bavel B, Lindstrom G. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2010**, 17(3): 750–758
- 26 Perez F, Llorca M, Kock-Schulmeyer M, Skrbic B, Oliveira L S, da Boit Martinello K, Al-Dhabi N A, Antic I, Farre M, Barcelo D. *Environ. Res.*, **2014**, 135(10): 181–189
- 27 Cornelis C, D'Hollander W, Roosens L, Covaci A, Smolders R, van den Heuvel R, Govarts E, van Campenhout K, Reynders H, Bervoets L. *Chemosphere*, **2012**, 86(3): 308–314
- 28 Qu B C, Zhao H X, Zhou J T. *Chemosphere*, **2010**, 79(5): 555–560
- 29 Wang T, Wang Y T, Liao C Y, Cai Y Q, Jiang G B. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(14): 5171–5175
- 30 Clarke B O, Smith S R. *Environ. Int.*, **2011**, 37(1): 226–247
- 31 Wang P, Wang T, Giesy J P, Lu Y. *Chemosphere*, **2013**, 91(6): 751–757
- 32 Valsecchi S, Rusconi M, Polesello S. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2013**, 405(1): 143–157
- 33 Ullah S, Alsberg T, Vestergren R, Berger U. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2012**, 404(8): 2193–2201

- 34 YU Yu-Cheng, XU Dun-Ming, LUO Chao, ZHOU Yu, PENG Tao, YUE Zhen-Feng. *J. Food Safe Qual.*, **2014**, (8): 2550–2559
余宇成, 徐敦明, 罗超, 周昱, 彭涛, 岳振峰. 食品安全质量检测学报, **2014**, (8): 2550–2559
- 35 González-Barreiro C, Martínez-Carballo E, Sitka A, Scharf S, Gans O. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 386(7-8): 2123–2132
- 36 Boone J S, Guan B, Vigo C, Boone T, Byrne C, Ferrario J. *J. Chromatogr. A*, **2014**, 1345(4): 68–77
- 37 WANG Chao, LYU Yi-Bing, CHEN Hai-Jun, TAN Li, TENG En-Jiang. *Chinese Journal of Chromatography*, **2014**, 32(9): 919–925
王超, 吕怡兵, 陈海君, 谭丽, 滕恩江. 色谱, **2014**, 32(9): 919–925
- 38 Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, Horii Y, Okazawa T, Petrick G, Gamo T. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38(21): 5522–5528
- 39 Li X J, Gan P S, Peng R F, Huang C, Yu H. *J. Chromatogr. Sci.*, **2010**, 48(3): 183–187
- 40 Monteleone M, Naccarato A, Sindona G, Tagarelli A. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1251(6): 160–168
- 41 Li Y W, Zhan X J, Xiang L, Deng Z S, Huang B H, Wen H F, Sun T F, Cai Q Y, Li H, Mo C H. *J. Agric. Food Chem.*, **2014**, 62(49): 11831–11839
- 42 WANG Yi, KONG De-Yang, SHAN Zheng-Jun, TAN Li-Chao. *Environ. Chem.*, **2012**, 31(1): 113–119
王懿, 孔德洋, 单正军, 谭丽超. 环境化学, **2012**, 31(1): 113–119
- 43 Higgins C P, Field J A, Criddle C S, Luthy R G. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, 39(11): 3946–3956
- 44 Esparza X, Moyano E, de Boer J, Galceran M T, van Leeuwen S P. *Talanta*, **2011**, 86(9): 329–336
- 45 PAN Yuan-Yuan, SHI Ya-Li, CAI Ya-Qi. *Environ. Chem.*, **2010**, 29(3): 519–523
潘媛媛, 史亚利, 蔡亚岐. 环境化学, **2010**, 29(3): 519–523
- 46 Ballesteros-Gómez A, Rubio S, van Leeuwen S. *J. Chromatogr. A*, **2010**, 1217(38): 5913–5921
- 47 Blaine A C, Rich C D, Hundal L S, Lau C, Mills M A, Harris K M, Higgins C P. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, 47(24): 14062–14069
- 48 Vestergren R, Ullah S, Cousins I T, Berger U. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1237(3): 64–71
- 49 Felizeter S, McLachlan M S, de Voogt P. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46(21): 11735–11743
- 50 Felizeter S, McLachlan M S, De Voogt P. *J. Agric. Food. Chem.*, **2014**, 62(15): 3334–3342
- 51 Portoles T, Rosales L E, Sancho J V, Santos F J, Moyanol E. *J. Chromatogr. A*, **2015**, 1413(9): 107–116
- 52 LIU Qing, HE De-Chun, XU Zhen-Cheng, LI Jie, ZHANG Su-Kun, PAN Lang. *Environmental Monitoring in China*, **2014**, 30(4): 134–139
刘庆, 贺德春, 许振成, 李杰, 张素坤, 潘浪. 中国环境监测, **2014**, 30(4): 134–139
- 53 SHAN Guo-Qiang, SUN Huai-Hua, HOU Zheng, ZHU Ling-Yan. *Prog. Chem.*, **2012**, 24(10): 2019–2027
单国强, 孙怀华, 侯征, 祝凌燕. 化学进展, **2012**, 24(10): 2019–2027
- 54 Yoo H, Washington J W, Jenkins T M, Ellington J J. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 45(19): 7985–7990
- 55 Xiang L, Wang X K, Li Y W, Huang X P, Wu X L, Zhao H M, Li H, Cai Q Y, Mo C H. *J. Agric. Food Chem.*, **2015**, 63(30): 6689–6697
- 56 Xiang L, Sun T F, Chen Lei, Xiao T, Cai Q Y, Li H, He D C, Mong M H, Li Y W, Mo C H. *Food Anal. Method*, **2017** (accepted DOI: 10.1007/s12161-017-0807-4)
- 57 Powley C R, George S W, Ryan T W, Buck R C. *Anal. Chem.*, **2005**, 77(19): 6353–6358
- 58 Takino M, Daishima S, Nakahara T. *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, **2003**, 17(5): 383–390
- 59 Jahnke A, Berger U. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(3): 410–421
- 60 Onghena M, Moliner-Martinez Y, Picó Y, Campíns-Falcó P, Barceló D. *J. Chromatogr. A*, **2012**, 1244(5): 88–97
- 61 Ellington J J, Washington J W, Evans J J, Jenkins T M, Hafner S C, Neill M P. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(28): 5347–5354
- 62 Alzaga R, Salgado-Petinal C, Jover E, Bayona J. *J. Chromatogr. Sci.*, **2005**, 1083(1): 1–6
- 63 Benskin J P, Ahrens L, Muir D C, Scott B F, Spencer C, Rosenberg B, Tomy G, Kylin H, Lohmann R, Martin J W. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, 46(2): 677–685

- 64 Scott B F, Moody C A, Spencer C, Small J M, Muir D C, Mabury S A. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(20): 6405–6410
- 65 Trojanowicz M, Koc M. *Microchim. Acta*, **2013**, 180(11-12): 957–971
- 66 Beesoon S, Webster G M, Shoeib M, Harner T, Benskin J P, Wartin J W. *Environ. Health. Persp.*, **2011**, 119(11): 1659–1664
- 67 Houde M, Czub G, Small J M, Backus S, Wang X, Alaee M, Muir D C. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42(24): 9397–9403
- 68 Chen X W, Zhu L Y, Pan X Y, Fang S H, Zhang Y F, Yang L P. *Water Res.*, **2015**, 80(5): 235–244
- 69 NIU Xia-Meng, SHI Ya-Li, ZHANG Chun-Hui, CAI Ya-Qi. *Environ. Chem.*, **2015**, 34(8): 1453–1459
牛夏梦, 史亚利, 张春晖, 蔡亚岐. 环境化学, **2015**, 34(8): 1453–1459
- 70 Langlois I, Oehme M. *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.*, **2006**, 20(5): 844–850
- 71 de Silva A O, Muir D C, Mabury S A. *Environ. Toxicol. Chem.*, **2009**, 28(9): 1801–1814
- 72 Naile J E, Garrison A W, Avants J K, Washington J W. *Chemosphere*, **2016**, 144(11): 1722–1728
- 73 Benskin J P, Ikonomou M G, Woudneh M B, Cosgrove J R. *J. Chromatogr. A*, **2012**(5), 1247: 165–170
- 74 Kärrman A, Elgh-Dalgren K, Lafossas C, Mørskeland T. *Environ. Chem.*, **2011**, 8(4): 372–380

Research Progresses of Determination of Perfluorinated Compounds in Environmental Water and Solid Samples

SUN Teng-Fei¹, XIANG Lei¹, CHEN Lei¹, XIAO Tao¹, MO Ce-Hui^{*1}, LI Yan-Wen¹,
CAI Quan-Ying¹, HU Guo-Cheng², HE De-Chun²

¹(Guangdong Provincial Research Center for Environment Pollution Control and Remediation Materials,
School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

²(South China Institute of Environmental Science, Guangzhou 510655, China)

Abstract Perfluorinated compounds (PFCs), a group of persistent organic pollutants, have been widely detected in environmental media and posed great threat to human health. The researches on environmental pollution and health concern of PFCs are the hotspot areas. Because PFCs contain lots of homologs and isomers which are detected at trace levels (ng/g or µg/L) in environment, advanced and reliable analytical methods for determination of PFCs in environment are urgently needed. At present, studies on analytical methods of trace PFCs in environmental samples have been widely carried out in China and abroad. However, systematic review on the sample pretreatment, analytical method, and matrix effect of PFCs determination in complex environmental matrixes is relatively scarce. Therefore, this paper reviews the pretreatment methods, matrix effects, and detection techniques (especially isomers) of PFCs in environment samples (water, sediment/sludge, soil and plant). We hope that this review may provide valuable reference for the environmental researches on PFCs.

Keywords Perfluorinated compound; Environmental sample; Sample pretreatment; Matrix effects; Isomers; Review

(Received 10 November 2016; accepted 12 February 2017)

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41573093, U1501233).