

常宇, 刘德浩, 李伟英, 等. 水环境中全氟和多氟烷基物质检测与分析研究进展[J]. 净水技术, 2026, 45(7): 20-28, 45.

Chang Y, Liu D H, Li W Y, et al. Advances in research of determination and analysis for per- and polyfluoroalkyl substances in water environment[J].

Water Purification Technology, 2026, 45(7): 20-28, 45.

水环境中全氟和多氟烷基物质检测与分析研究进展

常宇¹, 刘德浩¹, 李伟英^{2,3,*}, 陈钰达¹, 卢青¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 3. 上海市污染控制与生态安全研究所, 上海 200092)

摘要 【目的】全氟和多氟烷基物质(PFAS)因其优异的防水、防油及耐高温特性,被广泛应用于多个领域。目前,已知的PFAS超过700万种,且不断有新型化合物[如全氟醚羧酸(PFECA)]出现,提升传统的色谱-质谱法对PFAS的检测能力已成为当前技术发展的迫切需求。【方法】本文系统梳理了最新的PFAS检测分析技术,包括自动化固相萃取系统和机器学习辅助的非靶向筛查,并结合可氧化前体、可萃取/可吸附有机氟、总有机氟等补充性评价指标,对PFAS的检测技术进行多维度归纳与总结。【结果】本文概括了PFAS检测技术的前沿进展,包括样品前处理优化、分析仪器选择以及补充性指标的应用对比,旨在为水环境中的PFAS检测与风险管理提供科学依据。【结论】色谱-质谱联用是水中PFAS检测的核心技术。串联质谱稳定性好,适用于已知PFAS的定量;高分辨质谱灵敏度高、精度高,适合非靶向筛查。但谱图解析复杂、耗时长且假阳性率高;机器学习通过自动特征提取与模式识别提升了未知PFAS筛查效率,仍处于技术迭代阶段。

关键词 全氟和多氟烷基物质; 非靶向筛查; 自动化固相萃取; 机器学习辅助筛查; 多指标综合评价

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)07-0020-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.07.003

Advances in Research of Determination and Analysis for Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Water Environment

Chang Yu¹, Liu Dehao¹, Li Weiying^{2,3,*}, Chen Yuda¹, Lu Qing¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China)

Abstract [Objective] Per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) have been used in various fields due to their excellent properties of water-repellent, oil-resistant and high-temperature resistant properties. Currently, there are over seven million known PFAS, and new compounds [such as perfluoroether carboxylic acid (PFECA)] are constantly emerging. Enhancing the detection capabilities of traditional chromatography-mass spectrometry for PFAS has become an urgent need for current technological development. [Methods] This paper systematically reviews the latest PFAS detection techniques, including automated solid-phase extraction systems and machine learning-auxiliary non-targeted screening. It also combines supplementary evaluation indices, such as oxidizable precursors, extractable/adsorbable organic fluorine, and total organic fluorine to conduct multi-dimensional summaries and overviews of PFAS detection technologies. [Results] This paper summarizes the cutting-edge progress in PFAS detection technologies, including sample pretreatment optimization, analytical instrument selection, and the application comparison of supplementary indices, aiming to provide a scientific basis for the detection and risk management of PFAS in water environments. [Conclusion] Chromatography-mass spectrometry coupling serves as the core technology for detecting PFAS in water. Tandem mass spectrometry offers excellent stability and is suitable for quantifying known PFAS. High-resolution mass spectrometry provides high

[收稿日期] 2025-09-05

[基金项目] 国家自然科学基金(52470012);国家重点研发计划(2024YFC3810901-03)

[作者简介] 常宇(1998—),女,博士研究生,研究方向为饮用水中PFAS的检测与处理,E-mail:ChangY@tongji.edu.cn。

[通信作者] 李伟英(1968—),女,教授,研究方向为新污染物在供水系统中的归趋及控制,E-mail:123lwyktz@tongji.edu.cn。

sensitivity and precision, making it ideal for non-targeted screening. However, it involves complex, time-consuming spectral analysis and exhibits a high false-positive rate. Machine learning enhances the efficiency of screening unknown PFAS through automated feature extraction and pattern recognition, though it remains in a phase of ongoing technological iteration.

Keywords per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS); non-targeted screening; automated solid phase extraction; machine learning-auxiliary screening; comprehensive evaluation of multiple indices

全氟和多氟烷基物质 (PFAS) 因强持久性和生物累积性, 已造成全球污染, 广泛存在于多种环境介质中, 威胁生态与人类健康。水环境中, 美国、欧洲多国的饮用水源及我国长江、珠江流域和部分水库均检出 PFAS^[1-3], 个别区域浓度超健康风险限值。由于 PFAS 具有稳定性极高的 C—F 键^[4-7], 使其在环境中具备抗高温、耐酸碱、防水和阻燃等特性, 因而广泛应用于消防、纺织、医疗等领域^[8-10]。环境中的 PFAS 通过介质迁移富集后, 可通过食物链在人体内蓄积^[11]。其生物危害性已证实会损害肝肾功能、干扰神经与生殖系统, 诱发心血管病变, 同时会破坏免疫调节功能, 导致代谢紊乱并提高癌症发生率^[12-15]。

水是人类暴露于 PFAS 的主要途径^[16-17], 这一现状促使世界各国加强对 PFAS 的监管, 其中美国国家环境保护局 (US EPA) 在 2024 年发布了饮用水中 PFAS 立法强制限制标准, 即设定全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛烷磺酸 (PFOS) 强制限值为 4 ng/L, 全氟壬酸 (PFNA) 等 PFAS 限值为 10 ng/L。我国在《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 中规定: PFOA 和 PFOS 的参考值分别为 80 ng/L 和 40 ng/L。实施有效管控需准确识别环境中的 PFAS 种类与浓度。目前, 全球最大的化学信息库——PubChem 中收录的 PFAS 已超过 700 万种, 并且数量还在持续增加^[18], 众多 PFAS 的环境共存的特性显著提升了检测难度^[19]。长链 PFAS 在迁移过程中可能因环境因素降解为短链 PFAS 或 PFAS 前体物, 这种转化既加速了迁移速率又增强其潜在毒性^[20]。

鉴别水环境中的 PFAS 主要方法是对样品进行固相萃取, 随后利用色谱-质谱技术进行检测和分析^[21]。在此过程中面临诸多挑战, 主要包括固相萃取流程复杂、操作要求高, 且需严格执行质量控制程序; PFAS 的定性分析受限于检测仪器的精度与稳定性; 此外, PFAS 图谱的解析对分析人员的专业能力以及数据库的完整性均具有较高要求。PFAS 分

析程序分为靶向分析和非靶向分析 2 类, 其中非靶向分析流程更为复杂、任务繁重且结果具有不确定性^[22]。面对这些挑战, PFAS 的检测和分析有了新的选择。自动化固相萃取系统能够高效完成大规模样品前处理^[23]; 高分辨率质谱 (HRMS) 不断提高的分辨率和精度促进了 PFAS 的分离检出; 机器学习代替人工进行 PFAS 的分析鉴别, 可以显著节约筛查时间并降低错误率^[24]。新技术虽发展迅速, 但仍存在不足与缺陷; 尽管如此, 全流程自动化检测分析的蓝图已初步显现。由于色谱-质谱检测难以全面鉴别水体中所有的 PFAS, 特别是短链或新型 PFAS, 因此有必要引入更多补充性指标以实现更全面的综合评价^[25]。常用的补充指标包括总可氧化前体 (TOP)、可萃取/可吸附有机氟 (EOF/AOF) 和总有机氟 (TOF) 等^[26]。通过这些补充指标, 可以更全面地评估水体中 PFAS 的存在情况。

如今, PFAS 的识别和分析技术仍在不断发展。随着多种传统 PFAS 被禁用, 新型 PFAS 不断进入工业领域, PFAS 的检测与鉴别难度进一步增大^[27-28]。为此, 研究人员致力于开发新型分析技术与方法, 以提升 PFAS 检测的灵敏度、选择性和覆盖范围。针对技术演进与挑战并存的现状, 本文系统综述了水环境中 PFAS 从样品前处理、目标物筛查到确证分析的全过程检测技术进展, 并整合现有综合评价指标的研究成果, 旨在为提升 PFAS 检测能力提供科学依据。本文从 PFAS 鉴定技术出发, 梳理水中 PFAS 分析流程的研究动态、探讨其污染状况的综合评价策略, 以期为水中 PFAS 的风险评估与管控提供理论支持与方法参考。

1 色谱-质谱分析

日常生活中最常接触的水体主要包括地表水 (如河流、湖泊和水库) 以及地下水。在这些实际水体中, 多种 PFAS 共存, 且多数化合物不易挥发、化学性质稳定, 因此液相色谱法在检测水环境中 PFAS 方面具有明显优势^[29]。质谱法的检出限低于色谱法, 且更适合分析复杂基质中的痕量化合物。因此,

在饮用水中 PFAS 质量浓度多处于 ng/L 或 $\mu\text{g/L}$ 水平的情况下,色谱-质谱法成为最广泛使用的 PFAS 检测方法。该方法基于化合物在液相色谱柱中因分配系数不同而实现分离,随后进入质谱仪离子化,并通过检测其质荷比(m/z)进行定性和定量分析。在有标准品的情况下,可直接对 PFAS 进行准确定量^[29],若缺乏标准品,则可通过自主合成标准品的方式实现定量。例如,可以使用全氟烷基化合物制备高纯度(>98%)的相应盐类标准品^[30]。PFAS 的检测种类主要根据法规要求、污染源特征,或通过 HRMS 鉴定出具有潜在健康风险的氟化物来确定。有标准品支持的分析称为靶向分析,无标准品的则称为非靶向分析。2 种方法在样品富集流程上相同,区别主要在于所用检测仪器和 PFAS 的鉴定方式。

1.1 样品前处理流程

1.1.1 手动固相萃取

测定水中 PFAS 的步骤通常包括样品采集、富

集和浓缩等。固相萃取步骤如图 1 所示。将水样收集在聚丙烯(PP)样品瓶中。PP 瓶中可以预先加入乙酸铵或抗坏血酸等化合物作为防腐剂,以消除水中的游离氯^[31]。若未预先加入防腐剂,则需通过乙酸/氨水调节水样的 pH 值至 7 ± 1 。随后,向水样中加入提取内标($^{13}\text{C}_x$ -PFAS 混合标准品,包含所有靶向的 PFAS)。使用超纯水和甲醇活化固相萃取柱后,加入水样进行富集。待样品完全通过后,加入超纯水进行淋洗,并在高度真空状态下抽干。接着,向固相萃取柱中加入甲醇或氨水-甲醇溶液进行洗脱,洗脱液收集至离心管中。通过氮气吹扫仪将洗脱液吹至近干,再加入进样内标($^{13}\text{C}_y$ -PFAS),用甲醇定容至 1 mL,保存待测^[10,32-33]。该过程需要建立严格的质量控制体系,例如使用标准物质、开展空白试验与加标回收试验、进行方法验证等。此外,还应定期对检测人员的操作技能、仪器设备性能以及检测方法的执行情况进行内部审核和质量控制考核。

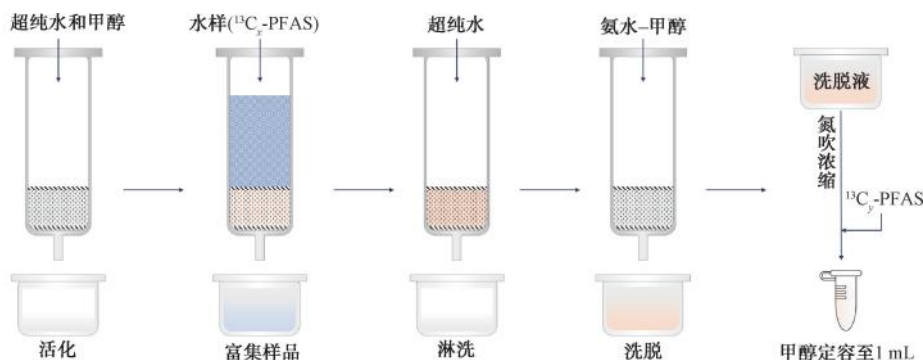


图 1 PFAS 固相萃取流程

Fig. 1 Solid Phase Extraction Process for PFAS

1.1.2 自动化固相萃取

自动化固相萃取的提取和洗脱步骤与手动程序保持一致,在标准化处理大批量样品时具有显著优势。Kaboré 等^[34]在对来自 9 个国家 41 个城市自来水中的 PFAS 含量进行大规模分析时,采用 Dionex/Thermo Autotrace 280 系统,通过离线自动固相萃取对样品进行了富集处理;Tisler 等^[23]在对饮用水水源的地下水中 PFAS 进行检测时,采用自动化固相萃取装置处理样品,并通过多层固相萃取技术替代传统的单层固相萃取方法。自动化固相萃取的发展能够有效缓解传统固相萃取流程复杂繁琐的问题,为 PFAS 的全流程自动化处理和分析提供了有利

条件。

1.2 液相色谱串联质谱(LC-MS/MS)

LC-MS/MS 是水环境中鉴定 PFAS 的基准分析技术,在水体 PFAS 的靶向分析中具有关键作用^[3]。该方法通过 LC-MS/MS 检测,将环境样品中的检出峰与标准品对比,从而确定 PFAS 种类并实现定量分析。但由于标准品有限,目前能通过靶向分析鉴定的 PFAS 不足 120 种^[35]。对于水体基质而言,靶向分析能够对水体中近 50 种 PFAS 予以精准鉴别与定量^[36],并且该分析方式具备较高的精确度,分析难度也相对较低,故而适用于大规模的 PFAS 检测工作。

Neuwald 等^[6]运用 LC-MS/MS 技术针对德国 13 个饮用水水源,包括 8 条河流及其流域与地下水样品展开同步分析,成功检测出 43 种 PFAS; Munoz 等^[37]则借助超高效液相色谱串联质谱(UHPLC-MS/MS)对法国进行全国性的 PFAS 调查,在 115 个河流采样点以及 18 个湖泊采样点中,通过靶向鉴定手段确定了 19 种 PFAS 的存在;Junttila 等^[38]采用 UHPLC-MS/MS 技术用于检测芬兰的 11 条河流,对 23 种 PFAS 进行靶向分析,最终在水体中鉴定出 16 种 PFAS;Paige 等^[39]使用 UHPLC-MS/MS 对澳大利亚墨尔本地区的 65 处地表水(湿地和溪流)进行靶向分析,所涉 PFAS 涵盖 8 类共 33 种,实际检出并定量了 21 种 PFAS;Silver 等^[40]运用 LC-MS/MS 在美国威斯康星州 450 户的井水中开展检测,在 44 种靶向 PFAS 中检测到 22 种。研究实践充分证明,在进行水体中 PFAS 的系统性和大规模筛查时,LC-MS/MS 技术已成为最关键且应用最广泛的分析方法。

1.3 HRMS

实际水体中的 PFAS 分析较为复杂,LC-MS/MS 只能检测有限种类,难以识别未知 PFAS。HRMS 因其对 m/z 的高精度测定能力,在未知 PFAS 的鉴定中具有明显优势,因此广泛应用于水体中 PFAS 的非靶向分析^[30]。非靶向分析通过 HRMS 的全扫模式将环境样品中的物质一并检出,将质谱图与数据库进行对比鉴定得到可能的 PFAS 种类。水环境中分析未知 PFAS 的 HRMS 包括飞行时间质谱(TOF-MS)、轨道阱质谱和傅里叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR-MS)。

1.3.1 TOF-MS

TOF-MS 通过离子在无电场的飞行管中因质量与 m/z 不同而产生不同的飞行时间,从而实现离子分离。当离子被加速进入真空飞行管后,质量较小的离子速度更快,因此更早到达检测器。该技术是目前应用最广的 HRMS 之一,常与三重四极杆质谱联用,可同时完成 PFAS 的定性和定量分析。TOF-MS 在 PFAS 的非靶向研究中广泛使用,例如 Strynar 等^[41]使用 TOF-MS 对自然水体进行非靶向分析,证明了新型全氟醚羧酸和磺酸的存在;Xiao 等^[42]利用 TOF-MS 鉴定出 47 种新型和 43 种鲜有报道的 PFAS;Smalling 等^[21]使用液相色谱-四极杆飞行时间质谱(LC-QTOF-MS)联用仪对美国 716 个自来水

进行检测,检测出 17 种 PFAS;Wang 等^[22]在饮用水中进行非靶向分析,筛查出 50 个潜在的 PFAS,其中 15 个高置信度,并且有 7 个在饮用水系统中首次报道;Amorim 等^[43]在欧洲的地表水中提取并定量 9 种 PFAS。

1.3.2 轨道阱质谱

轨道阱质谱的灵敏度和质量精度高于飞行时间质谱。它通过静电场捕获离子,并根据其在中心电极与外电极间振荡频率测定 m/z 。由于 PFAS 鉴别较为复杂,为提高分析准确性,轨道阱质谱的应用日益增多。Munoz^[9]等对加拿大 376 个市的自来水进行 PFAS 分析,在靶向和非靶向分析中分别发现 31 种和 23 种 PFAS;Weed 等^[44]在北卡罗来纳州居民饮用水中进行 PFAS 检测,非靶向分析出 45 种 PFAS,溯源其中几种 PFAS 为当地化工厂独有;Yao 等^[30]在我国太湖中非靶向鉴定出 83 种 PFAS,其中 22 种为首次报道。随着 PFAS 种类的增加和鉴别难度的提升,对更高精度和 HRMS 的需求日益增长,轨道阱质谱的使用频率也因此逐渐增加。

1.3.3 FT-ICR-MS

与前 2 种 HRMS 相比,FT-ICR-MS 具有更高的分辨率^[1],但其操作复杂、维护成本也更高,因此目前仅在极少数研究中使用。例如,Young 等^[45]使用 FT-ICR-MS 靶向筛选出 163 种已知 PFAS 和 134 种新型 PFAS,并通过综合分析指出,FT-ICR-MS 在复杂 PFAS 鉴定中具有独特优势;Sherman-Bertinetti 等^[46]也使用 FT-ICR-MS 对美国的 43 处地表水中的 PFAS 进行分析。尽管 FT-ICR-MS 在检测水体中 PFAS 的应用目前仍有限,但其极高的分辨率使其在未来深度研究中具有巨大的应用潜力。

HRMS 支持的非靶向分析虽然工作量大、鉴定结果存在一定不确定性,且难以实现准确定量,但在环境风险评估和预判中具有不可替代的作用。它不仅能为污染治理技术提供方向,也为政策制定提供预警和数据支持。尽管流程复杂、任务繁重,非靶向分析仍是全面评估 PFAS 环境影响不可或缺的工具。

综上所述,通过对 LC-MS/MS 与 HRMS 在检出限、回收率、分析时间、成本、技术优缺点及适用场景等方面进行系统对比,其分析结果汇总如表 1 所示。检出限和分析时间主要受仪器性能影响,回收率则受水体基质类型的影响。不同基质中 PFAS 回收率差异显著:地下水经地层过滤,基质简单、干扰少,回

收率高且稳定;地表水含较多溶解性有机质(DOM)、悬浮颗粒物和少量无机离子,DOM与长链PFAS竞争吸附位点,悬浮颗粒物吸附导致PFAS损

失,所以短链回收率较稳定,长链波动较大;废水基质最复杂,含高浓度DOM、表面活性剂和重金属等,回收率最低且波动最大。

表 1 分析仪器对比
Tab. 1 Comparison of Analytical Instruments

项目名称	LC-MS/MS	HRMS		
		TOF-MS	轨道阱质谱	FT-ICR-MS
检出限级别	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L ~ μg/L
回收率	80%~110%		70%~130%	
分析时间	5~15 min	8~20 min	15~40 min	30~60 min
设备成本	200万~400万元	300万~500万元	500万~800万元	1 000万~2 000万元
技术优缺点	优点:特异性强,定量准确度高、方法成熟、操作门槛低,经培训可熟练使用 缺点:仅能检测已知PFAS,无法识别新型或未知PFAS同源物,复杂基质中需逐一优化目标物参数、方法开发周期长	优点:高分辨率,可通过精确 m/z 识别未知PFAS、支持非靶向筛查,可一次性识别多种PFAS、能提供碎片离子的精确 m/z ,辅助PFAS结构解析 缺点:非靶向定量准确度低于LC-MS/MS、数据分析复杂,对人员技能要求高、仪器稳定性受环境影响较大		
适用场景	已知PFAS定量检测,环境/食品样品的日常批量检测	环境/生物样品中高 通量PFAS筛查与 应急监测	复杂基质中未知 PFAS鉴定与新型 PFAS的结构解析	超高分辨率需求的 PFAS同源物分析

1.4 图谱分析程序

1.4.1 人工筛查

鉴定PFAS的关键和难点在于对获得的质谱图进行分析。通常从2个方面入手:一是与基于标准品建立的内部数据库比对;二是与公开数据库(如

NORMAN、MoNA或OECD的PFAS数据库)中的数据对比。最终通过置信度评估鉴定结果的可靠性^[22,47-48],常规的鉴定流程如图2所示。PFAS的鉴定通常需达到3级置信水平,以确保结果的可靠性。

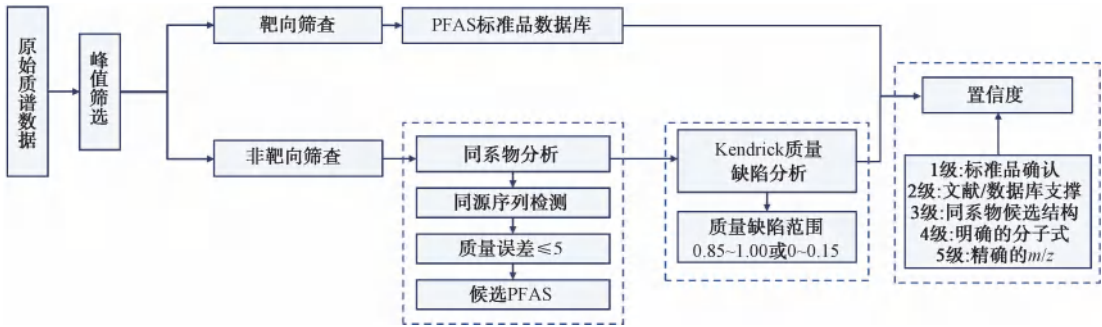


图 2 PFAS 的鉴定程序
Fig. 2 Identification Procedures for PFAS

1.4.2 机器学习辅助筛查

目前,PFAS筛查主要依赖研究人员按照既定的流程进行人工分析,该流程仍在不断完善中。然而,人工分析过程复杂、耗时,且对专业能力要求较高。随着技术进步,机器学习辅助筛查正逐渐成为新的研究方向^[2]。尽管尚处于起步阶段,但已在PFAS筛查中取得初步进展^[49]。例如,Wang等^[24]开发的PFAS自动鉴定平台(APP-ID),该平台在未

知PFAS鉴定中的准确率达到58.3%,并将假阳性率降低至0.7%。在实际废水样本中,该平台成功鉴定了733种PFAS,其中包括39种此前未见报道的PFAS。对于非靶向分析的置信水平也可以使用机器学习进行统一评估。Alygizakis等^[50]开发了一种机器学习方法,用于评估识别置信度分类的可靠性,该方法不仅提高了鉴别的精度,还展示出良好的可重复性。2项研究均以HRMS为技术核心,采用

“算法+数据库+机器学习”的策略提升非靶向筛查效率;均强调多维度证据整合与结果的可重复性,并支持自动化分析以减少人工干预。在研究目的方面,Alygizakis 等^[50]的研究侧重于构建通用型化合物识别评分体系,具有对多种污染物的兼容性;Wang 等^[24]的研究则聚焦于 PFAS 专属识别平台的开发,旨在应对 PFAS 在结构多样性与未知性方面的挑战。从算法逻辑来看,Alygizakis 等^[50]以“证据量化评分”为核心方法,强调系统性评估;而 Wang 等^[24]则以“分子网络+结构预测”为核心框架,更注重未知化合物的发现能力。综上所述,机器学习模型可以通过数据库的扩展和算法的不断优化,逐步突破传统 PFAS 筛查流程的技术局限性,为实现大规模高效鉴定 PFAS 提供新的机遇。尽管色谱-质谱法在鉴别水中 PFAS 方面具有重要作用,但其机器学习筛查技术在数据处理、特征提取和模型应用方面仍存在差异,由此带来的局限性包括对训练数据质量与数量的依赖导致新型 PFAS 易被漏检;难以完全避免假阳性(受非 PFAS 化合物干扰)和假阴性(复杂结构未被识别);对水样中有机物、盐类等基质干扰敏感,影响检测准确性;且由于缺乏统一的算法、模型及评价标准,研究结果可比性较差,制约了技术的推广应用,致使部分 PFAS 未能被识别。为全面评估水体中 PFAS 的存在情况,通常会结合特定氟化组分进行补充分析,以揭示那些难以检测或尚未归类的氟化物含量。

2 特定氟组分分析

水是 PFAS 主要存在和迁移的介质。在水中的迁移和转化过程中,原有的 PFAS 种类会发生变化,例如长链 PFAS 的 C—C 键断裂生成短链 PFAS。与长链 PFAS 相比,短链 PFAS 种类更为多样,鉴别难度更大^[51]。此外,PFAS 前体物在特定条件下可氧化生成 PFAS,但由于缺乏标准品且种类复杂,进一步增加了鉴别难度^[52]。对于仅含—CF₃—或—CF₂—结构单元的氟化物,其种类更加广泛,进一步加大了分析的复杂性。鉴于此,检测水中的不同氟组分被提出作为全面评估 PFAS 存在水平的补充方法。

2.1 TOP

TOP 的检测旨在推测水中能够形成 PFAS 的可氧化前体物质的含量。通常在碱性条件下加热活化过硫酸盐,使其产生羟基自由基等多种自由基,

进而快速氧化 PFAS 前体物质^[53-54]。氧化反应的终点一般以氧化剂浓度不再变化或目标产物(PFAS)浓度趋于稳定作为判定依据。随后,对氧化后的水样和未氧化的样品进行相同的固相萃取处理,利用色谱-质谱联用技术定量分析氧化前后 PFAS 的浓度变化,最终确定 PFAS TOP 的含量^[35]。测定 TOP 的含量可用于评估潜在 PFAS 的存在水平。该方法的局限性在于需要能够准确鉴定氧化达到终点的 PFAS,若无法实现这一鉴定,则可能导致部分 PFAS 氧化前体被忽略。

2.2 EOF/AOF

EOF/AOF 是指通过不同方法从水中分离的有机氟化物。水中的可萃取有机氟通常通过固相萃取获得,而可吸附有机氟则是使用活性炭作为吸附剂从水中吸附得到。由于 2 种基质对有机氟的选择性差异,其吸附效果有所不同。对通过 2 种方法分离的有机氟进行高温燃烧,通过离子色谱测定释放的氟含量,可以估算水中的 EOF/AOF 总量^[55-56]。其中,可萃取有机氟包括所有可以通过色谱-质谱法检测到的 PFAS,无论是否能够鉴定。但是 2 种方法存在一定的局限性,例如无法对混合的有机氟进行分类定量分析,并且结果易受吸附基质的影响。

2.3 TOF

TOF 是最常用的全面评估水中 PFAS 含量的指标,许多研究中将 EOF/AOF 作为 TOF 的近似分析。TOF 的测定通常采用燃烧-离子色谱法,如图 3 所示。首先,使用离子色谱法测定原始水样中的无机氟含量。然后,将水样或固相萃取的洗脱液进行高温燃烧,产生的含氟气体用吸附溶液吸收,并再次使用离子色谱法检测。最后,通过检测值与原始水样中无机氟含量的差值,确定水中的 TOF 含量^[25,56-57]。

Forster 等^[58]对燃烧-离子色谱法进行了优化,例如,使用包含阴离子交换相和石墨化炭黑的堆叠固定相固相萃取柱替代常规固相萃取柱等,以提高可萃取有机氟的回收率。检测结果显示,色谱-质谱法可检出的 PFAS 仅占 TOF 含量的 2%。Müller 等^[59]使用原始水样直接进行高温燃烧测定 TOF 含量,结果显示,PFAS 浓度显著增加。与可萃取有机氟相比,识别出的 PFAS 提高了 17~19 百分点。TOF 的测定能够全面展示水中的有机氟含量,涵盖 PFAS 色谱-质谱法无法检测到的部分,为 PFAS 全

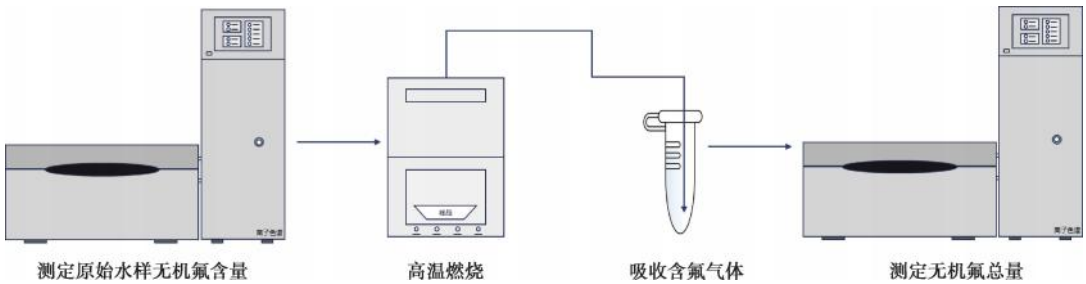


图 3 燃烧-离子色谱法

Fig. 3 Combustion-Ion Chromatography

面鉴别提供了重要补充。

法、检测目的及适用场景方面的对比分析结果如表 2 所示。

综上所述,针对特定氟组分在检测仪器、分析方

表 2 特定氟组分对比
Tab. 2 Comparison of Specific Fluorine Components

项目名称	TOP	EOF/AOF	TOF
检测仪器	色谱-质谱联用	色谱-质谱联用	离子色谱
检测方法	测定样品在碱性条件下加热活化过硫酸盐处理前后的 TOF 含量,其差值为 TOP	对样品进行提取/吸附(如固相萃取),测试洗脱液中有机氟含量;	测定燃烧前后样品中氟离子的含量,其差值为 TOF
检测目的	前体物质在自然环境或生物体内可通过氧化和降解过程转化为具有毒性的全氟羧酸(PFCAs)或全氟磺酸(PFSAs)。通过分析测试 TOP,评估该介质中 PFAS 的长期释放潜力	测定材料中可提取或吸附的有机氟含量,评估其对有机氟化物的吸附性能	全面掌握氟赋存形态(有机/无机)及潜在释放风险
适用场景	工业排放的含氟废水;长期监测水质安全的水体	评价食品级包装的安全性或固相萃取柱的质量等;与 TOF 结合可以评价吸附材料对 PFAS 吸附效果	疑似 PFAS 污染样品快速排查;未知有机氟总量评估

3 结论

目前,色谱-质谱联用是水中 PFAS 检测的核心技术,已形成“靶向监测-非靶向筛查”互补模式。串联质谱稳定性好,用于已知 PFAS 定量检测;高分辨质谱灵敏度高、精度高,适用于非靶向筛查,但谱图解析复杂、耗时长、假阳性率高。机器学习通过自动特征提取和模式识别提高了未知 PFAS 筛查效率,尚处技术迭代阶段。为应对新型 PFAS 不断出现、现有方法覆盖不足的问题,行业引入 TOP、AOF 等替代指标,完善检测体系。

实际应用面临 3 大挑战:设备与试剂成本高、分析流程和数据标准不统一,结果可比性差、水体杂质干扰提取和信号,影响低浓度检测准确性。未来需从 2 方面推进:技术上,提升新型 PFAS 识别能力,融合 HRMS 与机器学习构建预测模型,开发纳米富集技术以突破检测限;政策上,加快制定非靶向分析国标,建立 PFAS 污染分级管控机制,支持低成本技术研发,推动基层应用。

参考文献

[1] Zhang B, Liu J B, Qing S S, et al. Accurate detection and high throughput profiling of unknown PFAS transformation products for elucidating degradation pathways[J]. Water Research, 2025, 282: 123645. DOI: 10. 1016/j. watres. 2025. 123645.

[2] Vitale D S, Reeves D M, Coffin E S, et al. Naturally occurring surface water foams as a PFAS sampling matrix[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 496: 139456. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2025. 139456.

[3] Gaillard L, Barouki R, Blanc E, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances as persistent pollutants with metabolic and endocrine-disrupting impacts[J]. Trends in Endocrinology & Metabolism, 2025, 36(3): 249-261.

[4] Xie X W, Lu Y L, Wang P, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances in a subtropical river-mangrove estuary-bay system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, 464: 132937. DOI: 10. 1016/j. jhazmat. 2023. 132937.

[5] 刘浩然,邢静怡,任文杰. 中国土壤中全氟和多氟烷基物质的分布、迁移及管控研究进展[J]. 环境科学, 2024, 45(1): 376-385.

- Liu H R, Xing J Y, Ren W J. Research progress on distribution, transportation, and control of per- and polyfluoroalkyl substances in Chinese soils[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(1): 376–385.
- [6] Neuwald I J, Hübner D, Wiegand H L, et al. Ultra-short-chain PFASs in the sources of German drinking water: Prevalent, overlooked, difficult to remove, and unregulated [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(10): 6380–6390.
- [7] Zhao L H, Teng M M, Zhao X L, et al. Insight into the binding model of per- and polyfluoroalkyl substances to proteins and membranes [J]. *Environment International*, 2023, 175: 107951. DOI: 10.1016/j.envint.2023.107951.
- [8] Zhang Y, Qü Z, Wang J W, et al. Natural biofilm as a potential integrative sample for evaluating the contamination and impacts of PFAS on aquatic ecosystems[J]. *Water Research*, 2022, 215: 118233. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118233.
- [9] Munoz G, Liu M, Vo Duy S, et al. Target and nontarget screening of PFAS in drinking water for a large-scale survey of urban and rural communities in Québec, Canada [J]. *Water Research*, 2023, 233: 119750. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119750.
- [10] Xia C J, Capozzi S L, Romanak K A, et al. The ins and outs of per- and polyfluoroalkyl substances in the great lakes: The role of atmospheric deposition [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(21): 9303–9313.
- [11] Chen H T, Reinhard M, Yin T R, et al. Multi-compartment distribution of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in an urban catchment system[J]. *Water Research*, 2019, 154: 227–237. DOI: 10.1016/j.watres.2019.02.009.
- [12] 王菟, 包一翔, 钟金魁, 等. 水中 PFAS 吸附去除技术研究进展[J]. *中国环境科学*, 2023, 43(12): 6413–6434.
Wang T, Bao Y X, Zhong J K, et al. Research progress on adsorption technologies for PFAS removal from water[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(12): 6413–6434.
- [13] Antoniou E, Colnot T, Zeegers M, et al. Immunomodulation and exposure to per- and polyfluoroalkyl substances: An overview of the current evidence from animal and human studies [J]. *Archives of Toxicology*, 2022, 96(8): 2261–2285.
- [14] Cserbik D, Redondo-Hasselerharm P E, Farré M J, et al. Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances and other emerging contaminants in drinking water[J]. *npj Clean Water*, 2023, 6: 16. DOI: 10.1038/s41545-023-00236-y.
- [15] Zheng J, Liu S, Yang J J, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and cancer: Detection methodologies, epidemiological insights, potential carcinogenic mechanisms, and future perspectives[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 953: 176158. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.176158.
- [16] Teymoorian T, Munoz G, Vo Duy S, et al. Tracking PFAS in drinking water: A review of analytical methods and worldwide occurrence trends in tap water and bottled water[J]. *ACS ES&T Water*, 2023, 3(2): 246–261.
- [17] Andrews D Q, Naidenko O V. Population-wide exposure to per- and polyfluoroalkyl substances from drinking water in the United States[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(12): 931–936.
- [18] Schymanski E L, Zhang J, Thiessen P A, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in PubChem: 7 million and growing[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(44): 16918–16928.
- [19] 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. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129276.
- [20] Lenka S P, Kah M, Padhye L P. Occurrence and fate of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in urban waters of New Zealand [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428: 128257. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128257.
- [21] Smalling K L, Romanok K M, Bradley P M, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in United States tapwater: Comparison of underserved private-well and public-supply exposures and associated health implications [J]. *Environment International*, 2023, 178: 108033. DOI: 10.1016/j.envint.2023.108033.
- [22] Wang Y Q, Hu L X, Liu T, et al. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking water system: Target and non-target screening and removal assessment [J]. *Environment International*, 2022, 163: 107219. DOI: 10.1016/j.envint.2022.107219.
- [23] Tisler S, Mrkajic N S, Reinhardt L M, et al. A non-target evaluation of drinking water contaminants in pilot scale activated carbon and anion exchange resin treatments [J]. *Water Research*, 2025, 271: 122871. DOI: 10.1016/j.watres.2024.122871.
- [24] Wang X B, Yu N Y, Jiao Z Y, et al. Machine learning-enhanced molecular network reveals global exposure to hundreds of unknown PFAS [J]. *Science Advances*, 2024, 10(21): eadn1039. DOI: 10.1126/sciadv.adn1039.
- [25] Pelch K E, McKnight T, Reade A. 70 analyte PFAS test method highlights need for expanded testing of PFAS in drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 876: 162978. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.162978.
- [26] Peter L G, Lee L S. Sources and pathways of PFAS occurrence in water sources: Relative contribution of land-applied biosolids in an agricultural dominated watershed [J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(2): 1344–1353.
- [27] Arp H P H, Gredelj A, Glüge J, et al. The global threat from

- the irreversible accumulation of trifluoroacetic acid (TFA) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(45): 19925–19935.
- [28] Chen H, Munoz G, Duy S V, et al. Occurrence and distribution of per- and polyfluoroalkyl substances in Tianjin, China: The contribution of emerging and unknown analogues [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(22): 14254–14264.
- [29] Perera D, Scott W, Smolinski R, et al. Techniques to characterize PFAS burden in biological samples: Recent insights and remaining challenges [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2024, 41: e00224. DOI: 10.1016/j.teac.2023.e00224.
- [30] Yao J Z, Sheng N, Guo Y, et al. Nontargeted identification and temporal trends of per- and polyfluoroalkyl substances in a fluorochemical industrial zone and adjacent Taihu Lake [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 7986–7996.
- [31] Smalling K L, Romanok K M, Bradley P M, et al. Mixed contaminant exposure in tapwater and the potential implications for human-health in disadvantaged communities in California[J]. *Water Research*, 2024, 267: 122485. DOI: 10.1016/j.watres.2024.122485.
- [32] Sherman-Bertinetti S L, Gruber K J, Remucal C K. Preferential partitioning of per- and polyfluoroalkyl substances in freshwater ice[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(29): 13099–13109.
- [33] Shu Y L, Wang Q, Hong P, et al. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances surveillance in *Bufo gargarizans* from inlet watersheds of Chaohu Lake, China: Tissue distribution and bioaccumulation potential [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(35): 13148–13160.
- [34] Kaboré H A, Vo Duy S, Munoz G, et al. Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 616: 1089–1100. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.210.
- [35] Shojaei M, Kumar N, Guelfo J L. An integrated approach for determination of total per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(20): 14517–14527.
- [36] Szabo D, Moodie D, Green M P, et al. Field-based distribution and bioaccumulation factors for cyclic and aliphatic per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in an urban sedentary waterbird population[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8231–8244.
- [37] Munoz G, Giraudel J L, Botta F, et al. Spatial distribution and partitioning behavior of selected poly- and perfluoroalkyl substances in freshwater ecosystems: A French nationwide survey [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 517: 48–56. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.02.043.
- [38] Junttila V, Vähä E, Perkola N, et al. PFASs in Finnish Rivers and fish and the loading of PFASs to the Baltic Sea[J]. *Water*, 2019, 11(4): 870. DOI: 10.3390/w11040870.
- [39] Paige T, De Silva T, Buddhadasa S, et al. Background concentrations and spatial distribution of PFAS in surface waters and sediments of the greater Melbourne area, Australia [J]. *Chemosphere*, 2024, 349: 140791. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.140791.
- [40] 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.
- [41] Strynar M, Dagnino S, McMahon R, et al. Identification of novel perfluoroalkyl ether carboxylic acids (PFECAs) and sulfonic acids (PFESAs) in natural waters using accurate mass time-of-flight mass spectrometry (TOFMS) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11622–11630.
- [42] Xiao F, Golovko S A, Golovko M Y. Identification of novel non-ionic, cationic, zwitterionic, and anionic polyfluoroalkyl substances using UPLC-TOF-MSE high-resolution parent ion search[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 988: 41–49. DOI: 10.1016/j.aca.2017.08.016.
- [43] Amorim V E, Silva Ferreira A C, Cruzeiro C, et al. Enhancement of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) quantification on surface waters from marinas in the Douro river, Portugal [J]. *Environmental Research*, 2024, 262: 119805. DOI: 10.1016/j.envres.2024.119805.
- [44] Weed R A, Campbell G, Brown L, et al. Non-targeted PFAS suspect screening and quantification of drinking water samples collected through community engaged research in north Carolina's cape fear river basin [J]. *Toxics*, 2024, 12(6): 403. DOI: 10.3390/toxics12060403.
- [45] Young R B, Pica N E, Sharifan H, et al. PFAS analysis with ultrahigh resolution 21T FT-ICR MS: Suspect and nontargeted screening with unrivaled mass resolving power and accuracy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(4): 2455–2465.
- [46] Sherman-Bertinetti S L, Kostelnik E G, Gruber K J, et al. Preferential partitioning of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and dissolved organic matter in freshwater surface microlayer and natural foam [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(29): 13099–13109.
- [47] Fu Y, Ji Y Y, Tian Y W, et al. Unveiling priority emerging PFAS in Taihu Lake using integrated nontarget screening, target analysis, and risk characterization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(42): 18980–18991.

(下转第 45 页)

- modeling, and implications for potable reuse [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 454: 131454. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131454.
- [16] Masjouidi M, Mohseni M. Photochemical properties of free chlorine and inorganic chloramines at 185 nm for VUV/UV/chlorine advanced oxidation [J]. *ACS ES&T Water*, 2022, 2 (5): 769–777.
- [17] 孙昕, 张焱, 史路肖, 等. 真空紫外/氯处理饮用水典型致嗅物质 [J]. *环境科学*, 2018, 39(4): 1654–1660.
Sun X, Zhang Y, Shi L X, et al. Removing typical odorants in drinking water by vacuum ultraviolet combined with chlorine [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(4): 1654–1660.
- [18] Kutschera K, Börnick H, Worch E. Photoinitiated oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by irradiation with 254 nm and 185 nm UV light [J]. *Water Research*, 2009, 43(8): 2224–2232.
- [19] Zoschke K, Dietrich N, Börnick H, et al. UV-based advanced oxidation processes for the treatment of odour compounds: Efficiency and by-product formation [J]. *Water Research*, 2012, 46(16): 5365–5373.
- [20] 陈德放, 李梅, 张华军, 等. 投加二氧化碳控制出厂水铝含量的生产性试验 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(23): 9–14.
Chen D F, Li M, Zhang H J, et al. Controlling aluminum content in finished water of waterworks by dosing carbon dioxide [J]. *China Water & Wastewater*, 2021, 37(23): 9–14.
- [21] 王旭晨, 汪琳, 徐凤州, 等. 原水 pH 值升高导致出厂水余铝含量升高的应对措施 [J]. *中国给水排水*, 2019, 35(23): 58–61.
Wang X C, Wang L, Xu F Z, et al. Control of increase of residual aluminum in finished water caused by abnormal pH increase in raw water [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(23): 58–61.
- [22] 张焱. 真空紫外/氯技术去除饮用水致嗅物质 2-MIB 和 GSM 的研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018.
Zhang Y. Study on removing odorants of 2-MIB and GSM in drinking water by vacuum ultraviolet combined with chlorine [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [23] Guo K H, Wu Z H, Chen C Y, et al. UV/chlorine process: An efficient advanced oxidation process with multiple radicals and functions in water treatment [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(3): 286–297.
- (上接第 28 页)
- [48] Charbonnet J A, McDonough C A, Xiao F, et al. Communicating confidence of per- and polyfluoroalkyl substance identification *via* high-resolution mass spectrometry [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(6): 473–481.
- [49] Zhang X X, Wang D F, Wang K M, et al. Legacy and novel per- and polyfluoroalkyl substances in tap water from East China: Impact from water sources and risk mitigation by household purifiers [J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(32): 17210–17221.
- [50] Alygizakis N, Lestremay F, Gago-Ferrero P, et al. Towards a harmonized identification scoring system in LC-HRMS/MS based non-target screening (NTS) of emerging contaminants [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 159: 116944. DOI: 10.1016/j.trac.2023.116944.
- [51] Wang Y Q, Darling S B, Chen J H. Selectivity of per- and polyfluoroalkyl substance sensors and sorbents in water [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(51): 60789–60814.
- [52] Glover C M, Quiñones O, Dickenson E R V. Removal of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in potable reuse systems [J]. *Water Research*, 2018, 144: 454–461. DOI: 10.1016/j.watres.2018.07.018.
- [53] Jiao E M, Larsson P, Wang Q, et al. Further insight into extractable (organo)fluorine mass balance analysis of tap water from Shanghai, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(38): 14330–14339.
- [54] Houtz E F, Higgins C P, Field J A, et al. Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8187–8195.
- [55] Koch A, Kärman A, Yeung L W Y, et al. Point source characterization of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and extractable organofluorine (EOF) in freshwater and aquatic invertebrates [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2019, 21(11): 1887–1898.
- [56] Liu Y N, Dos Santos Pereira A, Martin J W. Discovery of C₅-C₁₇ Poly- and perfluoroalkyl substances in water by in-line SPE-HPLC-orbitrap with in-source fragmentation flagging [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(8): 4260–4268.
- [57] Rehman A U, Crimi M, Andreescu S. Current and emerging analytical techniques for the determination of PFAS in environmental samples [J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2023, 37: e00198. DOI: 10.1016/j.teac.2023.e00198.
- [58] Forster A L B, Geiger T C, Pansari G O, et al. Identifying PFAS hotspots in surface waters of South Carolina using a new optimized total organic fluorine method and target LC-MS/MS [J]. *Water Research*, 2024, 256: 121570. DOI: 10.1016/j.watres.2024.121570.
- [59] Müller V, Kindness A, Feldmann J. Fluorine mass balance analysis of PFAS in communal waters at a wastewater plant from Austria [J]. *Water Research*, 2023, 244: 120501. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120501.