

李飞, 沈春花, 曾庆玲, 等. 2012. 污水厂污泥中全氟烷基表面活性剂的高灵敏检测方法优化[J]. 环境科学学报, 32(7):1620-1630
Li F, Shen C H, Zeng Q L, et al. 2012. Optimization of sensitive determination of perfluoroalkyl surfactants in sewage sludge[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(7):1620-1630

污水厂污泥中全氟烷基表面活性剂的高灵敏检测方法优化

李飞*, 沈春花, 曾庆玲, 赵志领

华侨大学土木工程学院, 厦门 361021

收稿日期: 2011-09-03 修回日期: 2011-11-27 录用日期: 2011-12-01

摘要: 为了保证短链和长链全氟烷基表面活性剂(PASs)均具有较高的回收率, 并尽量提高方法的选择性、灵敏度和精密度, 对污泥中 PASs 的检测方法进行了优化. 在选择合适固相萃取柱的基础上, 对超声波辅助溶剂萃取进行优化, 以解决全氟十四烷酸(PFTA)等长链 PASs 回收率低的问题. 同时, 改造液质系统以减弱全氟辛酸(PFOA)的溶出干扰, 并优化仪器检测方法以获取更佳的方法检出限(MDL)和方法定量限(MQL). 研究表明, 各种 PASs 的 MDL 和 MQL 分别在 $0.05 \sim 0.20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.20 \sim 0.40 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的范围内, 回收率介于 $81\% \pm 10\% \sim 118\% \pm 11\%$ 的范围内, 相对标准偏差(RSD)介于 $3\% \sim 17\%$ 的范围内, 这说明优化后的检测方法在检测污泥样品时具有较高的灵敏度、准确性和精密度.

关键词: 全氟烷基表面活性剂; 污水污泥; 检测方法优化

文章编号: 0253-2468(2012)07-1620-11 中图分类号: X832 文献标识码: A

Optimization of sensitive determination of perfluoroalkyl surfactants in sewage sludge

LI Fei*, SHEN Chunhua, ZENG Qingling, ZHAO Zhiling

College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021

Received 3 September 2011; received in revised form 27 November 2011; accepted 1 December 2011

Abstract: The analysis method for determination of perfluoroalkyl surfactants (PASs) in sewage sludge was optimized in order to simultaneously get the better recoveries of short- and long-chain PASs and to improve the methodological selectivity, sensitivity, and precision. Based on selection of suitable cartridges for solid phase extraction (SPE), the sonication solvent extraction was optimized to overcome the low recoveries of long-chain PASs such as perfluorotetradecanoic acid (PFTA). Meanwhile, the liquid chromatography tandem mass spectrometry system was improved to mitigate the influence of perfluorooctanoic acid (PFOA) leachate on qualitative and quantitative analysis, and then the instrumental analysis method was optimized for better method detection limits (MDL) and method quantification limits (MQL). The results indicated that the MDL and MQL of all PASs ranged from $0.05 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ to $0.20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ and from $0.20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ to $0.40 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, while the PASs recoveries and their relative standard deviations (RSD) were in the range of $81\% \pm 10\% \sim 118\% \pm 11\%$ and $3\% \sim 17\%$, respectively. These data strongly indicated that this specific-method was sensitive, precise, and accurate enough for determination of PASs in sewage sludge.

Keywords: perfluoroalkyl surfactants; sewage sludge; analytical method optimization

1 引言(Introduction)

全氟烷基表面活性剂(PASs)具有疏水疏油抗

污性等非常独特的理化性质, 被广泛地应用在工业、商业和个人消费品中(Kissa, 2001; Benskin et al., 2010). 目前, PASs 污染范围宽广, 可以在世

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 51108197); 福建省自然科学基金项目(No. 2011J05135, 2011J01318); 国务院侨务办公室科研基金项目(No. 10QZR08, 11QZR08); 华侨大学引进高层次人才科研启动金项目(No. 10BS213)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51108197), the Natural Science Foundation of Fujian Province (No. 2011J05135, 2011J01318), the Scientific Research Foundation of Overseas Chinese Affairs Office of the State Council (No. 10QZR08, 11QZR08) and the Scientific Research Foundation for Advanced Talents, Huaqiao University (No. 10BS213)

作者简介: 李飞(1981—), 男, 讲师(博士), E-mail: lfflyz@gmail.com; * 通讯作者(责任作者)

Biography: LI Fei (1981—), male, lecturer (Ph. D.), E-mail: lfflyz@gmail.com; * **Corresponding author**

界范围内的地表水 (Ju *et al.*, 2008)、地下水 (Murakami *et al.*, 2009)、沉积物 (Ma *et al.*, 2010)、污泥 (Sun *et al.*, 2011)、土壤 (Li *et al.*, 2010) 和食物链各级营养水平 (Powley *et al.*, 2008; Loi *et al.*, 2011) 及人体 (Liu *et al.*, 2010) 内检出, 包括南极、北极和其他偏远地区 (Benskin *et al.*, 2010; Shi *et al.*, 2010). PASs 不仅污染了人类赖以生存的自然环境, 而且具有生物积累性, 其生态毒理学研究结果表明, PASs 的环境积累已经严重威胁到人类健康和整个生态环境的安全, 例如, 改变生态系统的生物多样性, 破坏生态平衡等 (Peng *et al.*, 2010; Giesy *et al.*, 2010; Loi *et al.*, 2011). 因此, PASs 已成为当前研究的热点问题之一.

污水处理厂 (WWTP) 出水是 PASs 进入生态环境的主要途径之一 (Yamashita *et al.*, 2005; Boulanger *et al.*, 2005), 且在污水处理过程中 PASs 能够吸附到污泥中 (Zhou *et al.*, 2010). 若将 WWTP 污泥农用, 则会引起或加重土壤、地表水和地下水的 PASs 污染问题 (Washington *et al.*, 2010; Lindstrom *et al.*, 2011; Sepulvado *et al.*, 2011). 因此, 为了研究污水处理过程乃至整个生态环境中 PASs 迁移、转化和归趋, 就需要精确测定污泥中 PASs 含量. 但 PASs 的污染水平较低, 且污泥中含有大量的有机污染物和其他杂质, 会严重影响检测的选择性、灵敏度、准确性和精密度, 从而阻碍了研究的顺利进行.

Schröder (2003) 首次报道了污泥中 PASs 检测方法, 他采用复杂的预处理方法, 虽然获得了较好的回收率 (>90%), 但方法的灵敏度较低, 全氟辛酸 (PFOA) 和全氟辛磺酸 (PFOS) 的方法检出限 (MDL) 高达 $6 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, 方法定量限 (MQL) 则达 $10 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. 为了提高方法的灵敏度, Higgins 等 (2005) 采用超声波辅助溶剂萃取法提取污泥中的 PASs, 并采用固相萃取 (SPE) 浓缩超声波提取液, 可将污泥中中长链 PASs 的 MDL 和 MQL 分别降低到 $0.6 \sim 2.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1 \sim 10 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的范围内, 但该方法对短链 PASs 无效, 且由于存在严重的基质效应, PFTA 等长链 PASs 的回收率较低. 为了消除基质效应的影响, Powley 等 (2005) 采用分散石墨碳吸附剂净化 SPE 洗脱液, 对中长链全氟烷基羧酸 (PFCAs) 而言取得了较好的效果.

到目前为止, Higgins 等 (2005) 所开发的方法或其改进方法应用最为广泛, 特别是其改进方法,

可以获得较好的选择性、灵敏度、准确性和精密度, 但该类方法最大的缺点是无法检测污泥中的短链 PASs (Sinclair *et al.*, 2005; Schultz *et al.*, 2006; Loganathan *et al.*, 2007; Yu *et al.*, 2009; Guo *et al.*, 2010; Navarro *et al.*, 2011; Pan *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2011). 此后, 尽管有不同的研究者开发出不同的检测方法并进行了优化, 但对短链特别是超短链 (< C4) PASs 依然无效 (Guo *et al.*, 2008; Yoo *et al.*, 2009; Ma *et al.*, 2010; Shivakoti *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010; 潘媛媛等, 2010; 章涛等, 2010; Kunacheva *et al.*, 2011; Llorca *et al.*, 2011; 汪磊等, 2011). 然而, 有研究表明, 三氟乙酸 (TFA) 具有植物毒性 (Smit *et al.*, 2009), 对其它短链 PASs 而言, 虽然缺乏毒理学研究数据, 但随着环境积累的加剧, 最终也会达到影响生态安全的水平.

因此, 为了检测污泥中短链 PASs 的污染水平, Li 等 (2010; 2011) 将 Higgins 等 (2005) 和 Powley 等 (2005) 所开发的方法相结合并进行优化, 采用弱阴离子交换柱 (WAX) 代替非极性柱 (如 C18、HLB 等) 进行固相萃取 (SPE), 同时检测污泥内短链和中长链 PASs, 但该方法对全氟十四烷酸 (PFTA) 等长链 PASs 的回收率依然不高.

基于此, 为优化污泥中 PASs 检测方法, 本文在保证短链和长链 PASs 均具有较好回收率 (>80%) 的同时, 尽量提高方法的灵敏度、选择性和精密度, 即在选择合适 SPE 柱的基础上, 对超声波辅助萃取进行优化, 以解决 PFTA 等长链 PASs 回收率低的问题. 同时, 优化仪器检测方法, 降低 PFOA 溶出干扰, 以获取最佳的 MDL 和 MQL.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 标准与试剂

三氟乙酸 (TFA, 98%) 和全氟十一烷酸 (PFUnA, 95%) 购自 Sigma-Aldrich 公司; 五氟丙酸 (PFPrA, 97%)、全氟丁酸 (PFBA, 99%)、全氟庚酸 (PFHpA, 99%)、全氟癸酸 (PFDA, 98%)、全氟十二烷酸 (PFDoA, 95%) 和全氟丁磺酸钾 (PFBS, 98%) 购自 Aldrich 公司; 全氟戊酸 (PFPeA, $\geq 94\%$)、全氟己酸 (PFHxA, $\geq 97\%$)、全氟辛酸 (PFOA, $\geq 90\%$)、全氟壬酸 (PFNA, $\geq 95\%$) 和全氟己磺酸钾 (PFHxS, $\geq 98\%$) 购自 Fluka 公司; 全氟十四烷酸 (PFTA, 96%) 购自 Alfa Aesar 公司; 全氟辛磺酸 (PFOS,

98%)购自 ABCR 公司. 同位素(^{13}C)标记内标[1, 2, 3, 4- $^{13}\text{C}_4$]全氟辛酸(MPFOA, $(50.0 \pm 2.5) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 直链 > 99%, $^{13}\text{C}_4$ > 99%)和[1, 2, 3, 4- $^{13}\text{C}_4$]全氟辛磺酸钠(MPFOS, $(50.0 \pm 2.5) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 直链 > 99%, $^{13}\text{C}_4$ > 99%)购自 Wellington Laboratories Inc. 公司.

Oasis[®] WAX 柱(6 mL, 150 mg, 30 μm)和 HLB 柱(6 mL, 150 mg, 30 μm)购自 Waters 公司, Supelclean[™] Envi-18 柱(C18, 3 mL, 500 mg)和 Envi-Carb 分散石墨碳吸附剂购自 Supelco 公司. 高效液相色谱(HPLC)级甲酸(96%)、冰醋酸(99.7%)和醋酸铵(97.0%)购自美国 TEDIA 公司;氨水(25%)购自 Fluka 公司;HPLC 级甲醇($\geq 99.9\%$)购自 Sigma-Aldrich 公司.

2.2 样品采集与处理

2009年3月,使用 PE 自封袋采集某 UASB 反应器剩余厌氧颗粒污泥和某市政 WWTP 脱水污泥,在 2 h 内运回实验室.将样品用 γ 射线($4 \times 10^{-5} \text{ Gy}$, 15 min)灭活后平铺在不锈钢盘内,并置于紫外线杀菌的培养箱内,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下风干.将风干后的样品碾碎,过 60 目筛并装入 PE 自封袋,在 -20 $^{\circ}\text{C}$ 下保存备用.其中,厌氧颗粒污泥用于检测分析方法的优化,而脱水污泥用于验证方法的有效性.

准确称量 1.00 g 污泥样品于 50 mL 聚丙烯(PP)离心管内,加入 30 mL 1% 醋酸溶液,涡流搅拌均匀后,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的水浴内超声波酸化 15 min;酸化完成后,在 2450 g 的相对离心力(RCF)下离心 5 min,将上清液移入 250 mL PP 高速离心瓶内,再向 50 mL 离心管内加入 7.5 mL 90% 甲醇/醋酸溶液($V_{\text{甲醇}}:V_{1\% \text{ 醋酸溶液}}=90:10$),涡流搅拌使其重新悬浮后,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴内超声波辅助萃取 15 min,在 2450 g 的 RCF 下离心 5 min,并将上清液移入上述离心瓶内(Li *et al.*, 2011).重复以上超声波酸化/超声波辅助萃取的步骤,直至将污泥中的 PASs 全部转移到液相(以后称之为污泥提取液)中为止.最后,为了防止堵塞固相萃取柱,将污泥提取液在 23665 g 的 RCF 下离心 15 min,以去除其中的悬浮固体.

采用 Waters 公司生产的 WAX 柱或 HLB 柱或 Supelco 公司生产的 Envi-18 柱进行固相萃取(SPE).在上样前,依次用 1% 氨水/甲醇溶液($V_{25\% \text{ 氨水}}:V_{\text{甲醇}}=1:99$)、甲醇和 1% 醋酸溶液各 10 mL 活化 WAX 柱,先后用甲醇和 1% 醋酸溶液各 10 mL 活化 HLB 和 Envi-18 柱.使用大体积进样器将离

心后的污泥提取液导入 SPE 柱内.上样完成后,用 10 mL (20%) 甲醇甲酸溶液($V_{\text{甲醇}}:V_{1\% \text{ 甲酸溶液}}=20:80$, WAX 柱)或 20% 甲醇溶液(HLB 或 Envi-18 柱)冲洗 SPE 柱,以去除某些共萃取杂质.最后,将 SPE 柱在真空下至少干燥 1 h,并分别用 5 mL 1% 氨水/甲醇溶液(WAX 柱)或甲醇(HLB 或 Envi-18 柱)洗脱目标分析物.在整个过程中,均将流速控制在每秒 1~2 滴内.

为了尽量消除基质效应的影响,使用分散石墨碳吸附剂净化 SPE 洗脱液(Li *et al.*, 2011, Powley *et al.*, 2005);准确移取 1.00 mL SPE 洗脱液至 1.7 mL PP 离心管内,并依次加入 25 mg Envi-Carb 分散石墨碳吸附剂和 100 μL 冰醋酸,涡流搅拌 30 s 后,在 17800 g 的 RCF 下离心 15 min.准确吸取 400 μL 高速离心上清液于 1 mL PP 自动进样小瓶内,并加入 100 μL ($20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)的内标,以进行仪器分析.

2.3 仪器分析与定量

PASs 的分离采用美国 ThermoFisher 公司生产的 Accela HPLC 系统,该系统由自动进样系统和超高压液相色谱泵组成.液相色谱柱采用美国 Agilent 公司生产的 ZORBAX Eclipse Plus C18 柱(2.1 mm \times 150 mm, 3.5 μm 孔径),进样量为 10 μL .流动相采用甲醇和 2 mmol $\cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸铵溶液,流速设为 250 $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.初始甲醇比例为 10%,在 1 min 时升高到 60%,在 10 min 时升高到 95%,并保持此比例至 12 min,然后在 12.5 min 时下降到 10%,并保持此比例直至 18 min.

PASs 的定性定量分析采用 ThermoFisher 公司生产的 Finnigan TSQ[™] Quantum Access[™] 三重四级杆质谱仪(MS),其中,MS 和 HPLC 的接口采用负电喷雾电离源(ESI),喷雾电压为 -3200 V,鞘气压力、离子吹扫气压力和辅气压力分别设为 25、0 和 5 arb,毛细管温度设为 320 $^{\circ}\text{C}$,碰撞气体压力设为 1.5 mTorr (1 Torr = 133.3 Pa).三重四级杆 MS 在选择反应监测模式(SRM)下运行,各种 PASs 的母离子、定性离子、定量离子和碰撞能量见相关文献报道(Li *et al.*, 2011).

采用逆加权($1/X$)内标校准曲线法对各种 PASs 进行定量,且校准曲线均不强制过原点.为了保证较好的线性($R^2 > 0.99$),在 0.01~100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度范围内将校准曲线分成两条,其中,低浓度曲线范围为 0.01~1 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,高浓度曲线范围为 1~100 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.每条校准曲线至少包含 5 个有效点,

所有有效点的计算值均应该在其预期值的 $\pm 30\%$ 以内. 对低浓度校准曲线而言, 若某些目标分析物在低浓度端达不到上述标准时, 就需要将该点舍弃. 同时, 为了达到每条曲线至少含有 5 个有效点的要求, 将此物质低浓度校准曲线的高浓度端顺延至 $5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 甚至 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. 在这种情况下, 若该物质的实际含量恰好处于这两条校准曲线的交叉范围内, 则用两条曲线计算出来的浓度必须具有非常好的一致性, 否则需重新做校准曲线后再进行检测.

为了防止仪器漂移 (instrument draft), 在每个样品序列开始和结束时, 均应该做校准曲线. 同时, 每隔 5 针实际样品加一针校准曲线确认样 (CVS),

其计算值应该在其理论值的 $\pm 30\%$ 以内. 当 CVS 达不到该标准时, 就需要重新做校准曲线. 低浓度和高浓度范围校准曲线的 CVS 浓度分别为 $0.25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3 结果 (Results)

3.1 固相萃取柱选择

为了选择合适的 SPE 柱, 分别向高速离心后的污泥提取液中添加 100 ng TFA 和 2.5 ng 其他 PASs 后进行 SPE, 使用 WAX 柱、HLB 柱和 Envi-18 柱时各种 PASs 的回收率如图 1 所示.

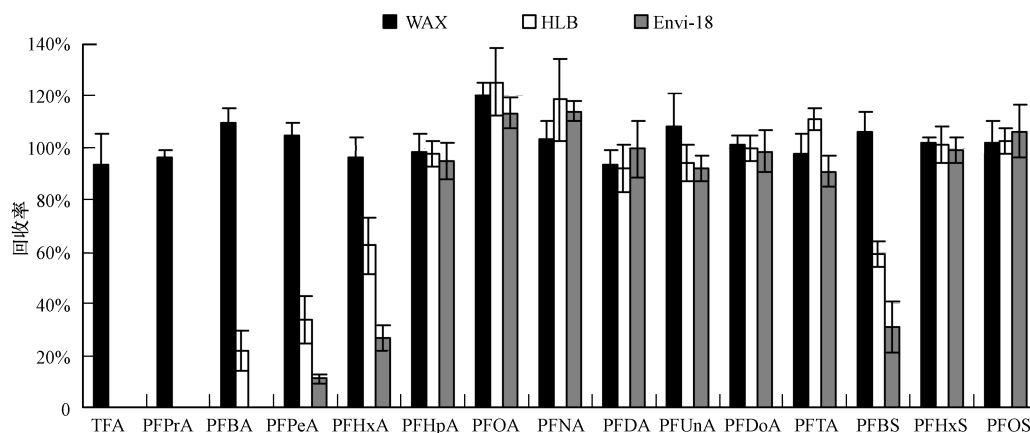


图 1 采用 WAX、Envi-18 和 HLB 柱时各种 PASs 的回收率 (n=5)

Fig. 1 Recoveries of PASs using WAX, Envi-18, and HLB cartridges, respectively (n=5)

由图 1 可知, 无论使用何种 SPE 柱, 中长链 PASs (C7 ~ C14) 的均获得较好的回收率 ($92\% \pm 5\% \sim 125\% \pm 13\%$). 但当使用 HLB 或 Envi-18 柱, 短链 PASs (C2 ~ C6) 回收率较低甚至为 0. 尽管这和 Higgins 等 (2005) 的研究结果一致, 但对部分短链 (C4 ~ C6) 而言, 该结果却和某些已报道的研究结果相矛盾 (Ma *et al.*, 2010; Navarro *et al.*, 2011). 当使用 WAX 柱时, 不仅中长链 PASs 拥有较好的回收率 ($96\% \pm 8\% \sim 120\% \pm 5\%$), 而且短链 PASs 的回收率也显著优于 HLB 柱或 Envi-18 柱 ($p < 0.05$), 介于 $94\% \pm 12\% \sim 110\% \pm 5\%$ 的范围内. 因此, 为了保证所有 PASs 均具有较好的回收率, 本研究采用 WAX 柱.

尽管 Higgins 等 (2005) 认为, PFTA 较低的回收率源于 ESI 源液质检测时较强的电离抑制, 但在消除基质效应影响的前提下, PFTA 等长链 PASs 的回收率依然不高, 仅为 60% 左右 (Li *et al.*, 2011). 若向超声波辅助溶剂萃取液中直接加标, 其回收率则

可以高达 90% (图 1). 由此可见, 超声波溶剂辅助萃取步骤才是导致长链 PASs 回收率较低的真正原因.

3.2 超声波辅助溶剂萃取污泥中的 PASs

由于本研究涉及的 PASs 种类较多, 所以在优化超声波辅助溶剂萃取时分别用 TFA、PFOA 和 PFTA 代表短链 (< C7)、中等链长 (C7 ~ C10) 和长链 (> C10) PFCA_s, 用 PFOS 代表全氟烷基磺酸 (PFSA_s). 向风干的污泥中添加 $100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 TFA 和 $2.5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 PFOA、PFTA 和 PFOS, 重新风干后备用. 对加标污泥进行超声波辅助溶剂萃取时, 将每次超声波酸化/超声波辅助萃取的混合液单独进行 SPE, 并计算各种 PASs 的回收率, 结果如图 2 所示.

由图 2 可知, 除了 PFTA 以外, 对污泥进行 3 次超声波酸化/超声波辅助萃取后, 可将 $\geq 96\%$ 的目标分析物从污泥相转移到污泥提取液中. 对 PFTA 而言, 尽管经过 3 次超声波酸化/超声波辅助萃取

后,其回收率仅为 $64\% \pm 21\%$,但若再进行超声波酸化/超声波辅助萃取的步骤,PFTA 的浓度却低于仪器检出限(IDL).有研究表明,固体物质对 PASs 的吸附势随着全氟烷基碳链长度的增加而增强(Higgins *et al.*, 2006),在采用分散石墨碳吸附剂净

化 SPE 洗脱液以消除基质效应影响(Li *et al.*, 2011)的前提下,造成 PFTA 等长链 PASs 较低回收率的原因可能是超声波辅助溶剂萃取不能有效将其从污泥相转移到液相中.

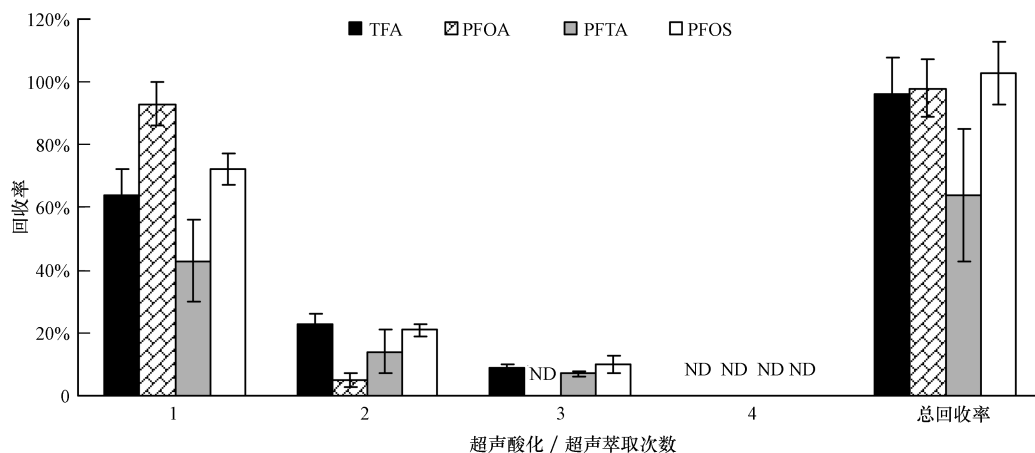


图2 超声波辅助溶剂萃取有效性 ($n=5$, ND 表示低于仪器检出限)

Fig. 2 The validity of sonication solvent extraction ($n=5$, ND denotes below instrumental detection limits)

为了验证超声波辅助溶剂萃取对 PFTA 的有效性,将加标污泥经 3 次超声波酸化/超声波辅助萃取后,再采用 Llorca 等(2011)的方法分别用 15 mL 甲醇进行两次加压溶剂萃取.然后,将加压溶剂萃取液稀释到 120 mL(1%)醋酸溶液中,单独进行 SPE,但并没有检出 PFTA.这说明超声波辅助溶剂萃取可以完全将污泥相中的 PFTA 等长链 PASs 转移到超声波溶剂萃取液中.

PFTA 作为本研究中全氟碳链最长的 PASs,具有较强的吸附势,在样品预处理过程中可能会吸附到容器壁及离心去除的悬浮固体上,从而造成较低的回收率.为了尽量提高 PFTA 等长链 PASs 的回收率,将污泥提取液的高速离心残渣重新悬浮在 7.5 mL 的甲醇中,并连续进行 3 次超声波辅助萃取.将 22.5 mL 甲醇萃取液稀释到 120 mL(1%)醋酸溶液后单独进行 SPE,结果表明,在此步骤中 PFTA 的回收率为 $19\% \pm 11\%$.若加上 3 次超声波酸化/超声波辅助萃取的回收率($64\% \pm 21\%$),则 PFTA 的最终回收率可高达 $83\% \pm 33\%$.由此可见,样品预处理过程中的吸附损失才是造成 PFTA 等长链 PASs 较低回收率的原因.

有研究表明,固体介质中有机物含量是影响

PASs 吸附的主要因素之一(Higgins *et al.*, 2006),而取自不同污水处理厂的不同种类污泥,有机物含量可能存在较大差别,因此,为了保证能够将所有 PASs 从污泥相转移到污泥提取液中,对污泥均进行 4 次超声波酸化/超声波辅助萃取.同时,为了尽量保证 PFTA 等长链 PASs 具有较高的回收率,均使用甲醇将超声波辅助溶剂萃取液的高速离心残渣重新悬浮后,再进行 2 次超声波辅助萃取.

3.3 液质检测过程中 PFOA 的溶出监测及消除

在液质系统内流动相会接触到大量含有 PTFE 类物质的部件,如流动相管线、真空脱气机等,而 PTFE 会溶出 PFOA 等目标分析物(见图 3a),干扰 PASs 的定性定量分析.为了消除 PFOA 溶出的影响,采用聚醚醚酮(PEEK)管代替 PTFE 管,同时短接 HPLC 系统中含 PTFE 材质的真空脱气机,以尽量避免流动相接触含 PTFE 材质的配件.为了稳定 PASs 的保留时间(RT),使用高纯氦气对流动相进行脱气.最后,使用 10%的甲酸/异丙醇溶液($V/V=10:90$)过夜清洗整个液质系统,以尽量降低背景噪音.经改造后,仪器空白样的分析结果如图 3b 所示,在 PFOA 的 RT 处信噪比(S/N) < 3 ,即仪器溶出 PFOA 问题得到了有效解决.

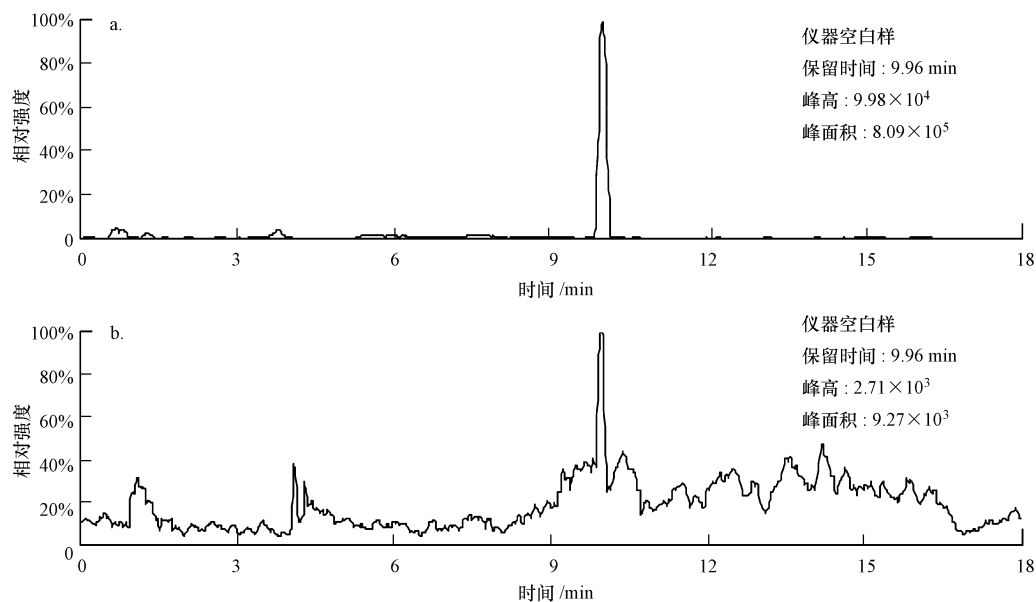


图3 液质检测时 PFOA 的溶出(a)及其消除(b)

Fig. 3 Leachate of PFOA (a) and its elimination (b) during HPLC-MS/MS analysis

3.4 质量控制与质量保证

在整个采样和实验过程中,要避免使用 PTFE 材质的瓶子和材料,以防止溶出 PFOA 类物质而污染样品.同时,也要避免使用玻璃材质的瓶子和材料,因为玻璃能够不可逆转地吸附 PFOS 等 PASs.

由于在室内和室外的灰尘中均检出了较高浓度的 PASs 及其前驱物 (Murakami *et al.*, 2008; Haug *et al.*, 2011),所以为了避免大气降尘污染,将污泥置于紫外消毒的培养箱内风干.

为了监测超声波辅助溶剂萃取、SPE 和 SPE 洗脱液净化等步骤的样品污染问题,在样品预处理的同时,采用相同的步骤和方法制备空白样.结果表明,若液质检测前不添加内标,则在方法空白内没有检出任何目标分析物,这说明在所有样品预处理过程中均不存在样品污染的问题.

为了避免共萃取杂质影响液质检测的定性定量分析,确保检测数据的准确性和重现性,三重四极杆质谱仪在选择反应监测模式 (SRM) 下运行 (MS/MS),以便同时监测各种目标分析物的母离子、定量离子和定性离子.在检测实际样品时,定量离子的峰面积与定性离子的峰面积的比值 ($A_{定量}/A_{定性}$) 应该在该目标分析物标样的两种离子峰面积比值的 $\pm 30\%$ 以内.同时,当定性和定量离子的 S/N 均 ≥ 10 时,采用两种离子获得的 PASs 浓度必须具有非常好的一致性,即采用定性离子获得的浓度必须在定量离子获得浓度的

$\pm 30\%$ 以内.若达不到上述标准,则说明在此 PASs 的 RT 处存在共萃取杂质干扰了其定性定量分析.此时,可以改变流动相条件,在液相分离时使目标分析物和共萃取杂质具有不同的保留时间,从而避免共萃取杂质的干扰.在本研究所采用的流动相条件下,没有发现共萃取杂质干扰 PASs 定性定量分析的现象.厌氧颗粒污泥中各种 PASs 的色谱图如图 4 所示.

在检测实际样品时,采用仪器空白监测仪器污染和仪器背景等问题.正常情况下,对改造后的液质系统而言,在仪器空白中不会检出任何目标分析物.若背景污染将仪器空白的 S/N 增加到大于 3:1 或标线低浓度端某些 PASs 的 S/N 降低到小于 10:1 时,则使用 10% 甲酸/异丙醇溶液 ($V/V = 10:90$) 过夜清洗液质系统.

为了避免仪器分析时进样针造成样品的交叉污染,一般按照样品浓度由低到高的顺序检测,并且在每次进样完成后分别用 1mL 50% 异丙醇/甲醇 ($V/V = 50:50$) 溶液清洗进样针的内壁和外壁.

3.5 方法检出限和方法定量限

将净化后的 SPE 洗脱液稀释不同倍数后进行液质检测,根据 $S/N \geq 3$ 确定各种 PASs 的仪器检出限,根据 $S/N \geq 10$ 或者校准曲线上低浓度端计算值在其实际值 $\pm 30\%$ 内的点确定各种 PASs 的仪器定量限 (IQL),且选择二者中值较大者.然后,根据式 (1) 和式 (2) 分别计算出相应的方法检出限 (MDL)

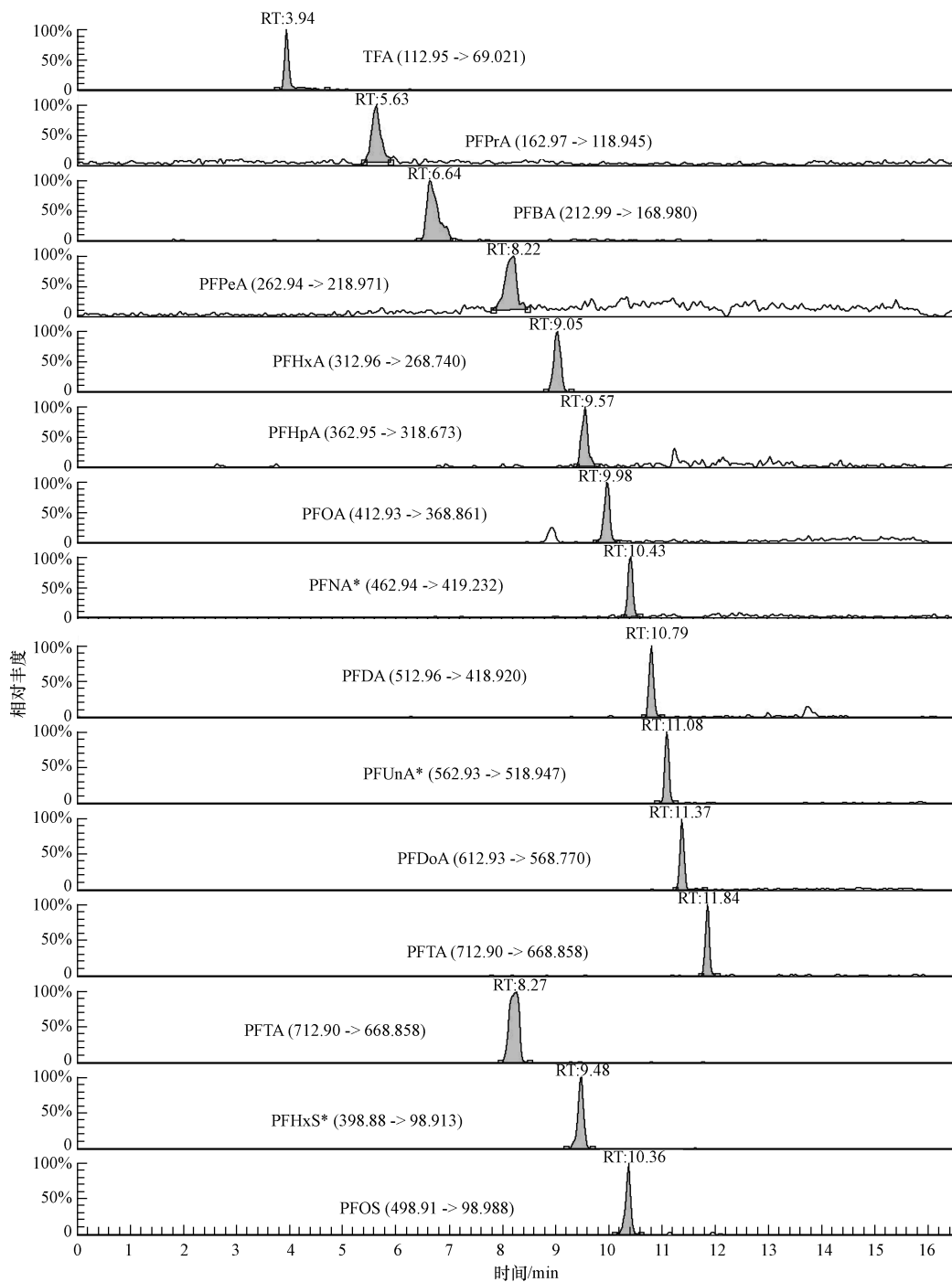


图 4 厌氧颗粒污泥中各种 PASs 的色谱图 (* 表示在厌氧颗粒污泥中未检出,为了获得色谱图,其添加浓度均为 $5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig. 4 Chromatograms of all PASs in anaerobic granular sludge (* These analytes were spiked at $5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ because they were not detected in anaerobic granular sludge)

和方法定量限(MQL)(Li *et al.*, 2011),结果如表 1 所示.

$$\text{MDL} = \frac{\text{IDL} \times V_{\text{SPE}}}{M_{\text{Sludge}}} \quad (1)$$

$$\text{MQL} = \frac{\text{IQL} \times V_{\text{SPE}}}{M_{\text{Sludge}}} \quad (2)$$

式中,MDL、MQL 分别为方法检出限和定量限 ($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$);IDL、IQL 分别表示仪器检出限和定量限 ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$), V_{SPE} 表示 SPE 洗脱液体积(mL), M_{Sludge} 表示污泥样品量(g).

表 1 各种 PASs 的方法检出限 (MDL) 和定量限 (MQL)

Table 1 Method detection limits (MDL) and quantitation limits (MQL) of PASs

PASs	MDL/(ng·g ⁻¹)	MQL/(ng·g ⁻¹)	PASs	MDL/(ng·g ⁻¹)	MQL/(ng·g ⁻¹)
TFA	0.10	0.25	PFDA	0.05	0.20
PFPrA	0.10	0.25	PFUnA	0.05	0.20
PFBA	0.10	0.30	PFDoA	0.05	0.20
PFPeA	0.15	0.30	PFTA	0.05	0.20
PFHxA	0.05	0.20	PFBS	0.10	0.25
PFHpA	0.10	0.25	PFHxS	0.10	0.25
PFOA	0.13	0.40	PFOS	0.20	0.40
PFNA	0.05	0.20			

显然,当存在基质效应时并不能采用式(1)和式(2)计算污泥中各种 PASs 的 MDL 和 MQL,因为稀释 SPE 洗脱液能够降低液质检测时基质效应的影响(Higgins *et al.*, 2005).然而,本研究及其他研究(Powly *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2011)均证明,采用分散石墨碳吸附剂净化 SPE 洗脱液能够有效消除液质检测时的基质效应。

此外,采用厌氧颗粒污泥中未检出的 PFNA、PFUnA、PFBS 和 PFHxS 进一步验证式(1)和式(2)计算污泥中各种 PASs 的 MDL 和 MQL 的适用性:向厌氧颗粒污泥中添加一系列不同浓度的 PFNA、PFUnA、PFBS 和 PFHxS,按照前述方法预处理后进行液质检测,当 S/N ≥ 3 和 S/N ≥ 10 时所对应的加标量即分别为该 PASs 的 MDL 和 MQL.同时,配制与净化后 SPE 洗脱液成分类似的溶液,添加一系列不同浓度的 PFNA、PFUnA、PFBS 和 PFHxS 后进行液质检测,当 S/N ≥ 3 和 S/N ≥ 10 时所对应的浓度即分别为该 PASs 的 IDL 和 IQL,然后根据式(1)和式(2)计算其相应的 MDL 和 MQL.研究结果表明,采用这两种方法获得的 PFNA、PFUnA、PFBS 和 PFHxS 的 MDL 和 MQL 均不存在统计意义上的差异性($p > 0.05$).该研究结果进一步说明,采用分散石墨碳吸附剂净化 SPE 洗脱液能够有效消除基质效应的影响,且采用式(1)和式(2)计算各种 PASs 的 MDL 和 MQL 是可行的。

当使用 MPFOA 和 MPFOS 作为内标时,因为其分别含有 <1% 的非¹³C₄标记的 PFOA 和 PFOS,所以不能采用上述方法确定 PFOA 和 PFOS 的 MDL 和 MQL.若能够找到较低污染水平的污泥样品,则 PFOA 和 PFOS 的 MDL 可按式(3)确定(Washington *et al.*, 2007).

$$\text{MDL} = t_{df=n-1}^{p=0.99} s / \sqrt{n} \quad (3)$$

式中, t 表示单尾 t 检验中自由度为 $n-1$ 且置信度为0.99的 t 分布函数值; n 表示重复分析次数,且需要 ≥ 7 ,一般取7; s 表示 n 次重复分析的标准偏差.由于 MDL 一定要小于 MQL,所以使用式(3)确定 MDL 时,样品中含有的目标分析物最佳浓度应该介于 1MDL ~ 5MDL 之间(Glaser *et al.*, 1981),同时为了能够进行定量分析,该浓度一般还要大于 MQL.然而,目前很难找到含有如此低浓度 PFOA 和 PFOS 的污泥样品,因此,在本研究中使用某 UASB 反应器的厌氧颗粒污泥样品来确定 PFOA 和 PFOS 的 MDL.通过七重分析,该颗粒污泥中分别含有 $(2.27 \pm 0.11) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(2.98 \pm 0.17) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 PFOA 和 PFOS,则 PFOA 和 PFOS 的 MDL 分别为 $0.13 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

向与净化后 SPE 洗脱液成分类似的溶液内添加内标以配制溶剂空白.若溶剂空白中 PFOA 和 PFOS 产生的峰面积分别为 A_{PFOA} 和 A_{PFOS} ,则将其 IQL 分别定义为产生峰面积至少为 $2A_{\text{PFOA}}$ 和 $2A_{\text{PFOS}}$ 所需的浓度,并按照式(2)计算出 PFOA 和 PFOS 的 MQL,结果如表 1 所示。

由表 1 可知,各种 PASs 的 MDL 和 MQL 分别在 $0.05 \sim 0.20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.20 \sim 0.40 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的范围内,因此,该分析方法具有较高的灵敏度,可以检测较低污染水平的污泥样品。

3.6 实际样品检测

为了验证整个检测方法的有效性和精密度,对某市政 WWTP 的脱水污泥进行了加标回收试验.向污泥中添加 $100 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的 TFA 和 $25 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的其它目标分析物后,重新风干.将原污泥和加标污泥按照上述方法进行 7 重分析,则污泥中各种 PASs 的污染水平、回收率及其相对标准偏差(RSD)如表 2 所示。

由表 2 可知,污泥中各种 PASs 的回收率一般在 $81\% \pm 10\% \sim 118\% \pm 11\%$ 的范围内, RSD 则在 $3\% \sim 17\%$ 的范围内,这说明使用该方法检测 WWTP 污泥中 PASs 的污染水平具有较高的精密度和可靠

性.此外,由表 2 可知,该脱水污泥内 PASs 含量较高,总 PASs 含量高达 $(308 \pm 23) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,这说明该污水处理厂接纳的污水中可能含有较高污染水平的 PASs 或其前体物.

表 2 某市政污水处理厂脱水污泥中各种 PASs 含量及整个分析方法的有效性验证 ($n=7$)

Table 2 PASs concentrations in dewatered sludge from one municipal wastewater treatment plant and validity examination of the whole analytical method ($n=7$)

PASs	含量 $\text{/(ng} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	方法有效性验证		PASs	含量 $\text{/(ng} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	方法有效性验证	
		回收率	RSD			回收率	RSD
TFA	119.0 ± 13.0^a	$109\% \pm 9\%$	8%	PFDA	35.4 ± 3.7	$99\% \pm 17\%$	17%
PFPPrA	20.9 ± 0.9	$96\% \pm 6\%$	6%	PFUnA	< MQL ^c	$86\% \pm 4\%$	5%
PFBA	ND ^b	$118\% \pm 11\%$	9%	PFDoA	1.82 ± 0.08	$87\% \pm 3\%$	3%
PFPeA	ND	$105\% \pm 6\%$	6%	PFTA	1.37 ± 0.15	$81\% \pm 10\%$	12%
PFHxA	10.4 ± 0.3	$101\% \pm 3\%$	3%	PFBS	0.677 ± 0.053	$99\% \pm 2\%$	2%
PFHpA	10.1 ± 1.2	$114\% \pm 15\%$	13%	PFHxS	ND	$102\% \pm 9\%$	9%
PFOA	61.8 ± 1.6	$106\% \pm 7\%$	7%	PFOS	29.4 ± 1.6	$98\% \pm 8\%$	8%
PFNA	16.8 ± 0.8	$125\% \pm 7\%$	6%				

注:a. 平均值 \pm 标准偏差;b. 未检出;c. 已检出,但含量低于 MQL.

脱水污泥中污染水平最高的 PASs 为 TFA,高达 $(119 \pm 13) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,尽管这类似于 Li 等(2010)的研究结果,但为了验证 TFA 液质检测结果的准确性,同时采用离子色谱(Dionex ICS 2000)法进行检测.结果表明,液质检测结果和离子色谱检测结果并不存在统计意义上的差异性($p > 0.05$).同时,由方法空白和仪器空白检测结果可知,在样品预处理和仪器检测过程中并不存在 TFA 污染问题(图 5).然而,该 TFA 浓度可能并不能真实反映其在污泥中的

污染水平,因为脱水污泥在风干前的含水率较高($75.6\% \pm 5.8\%$),而在污水中可以检出较高污染水平的 TFA (Rayne *et al.*, 2009). TFA 的 $\text{p}K_a$ 较低 (Namazian *et al.*, 2008),在脱水污泥的 pH 值 (7.14 ± 0.05) 条件下几乎全部以离子状态存在,蒸汽压较小,在污泥风干过程中不存在挥发性损失.因此,污水可能对污泥中 TFA 污染水平具有较大贡献.

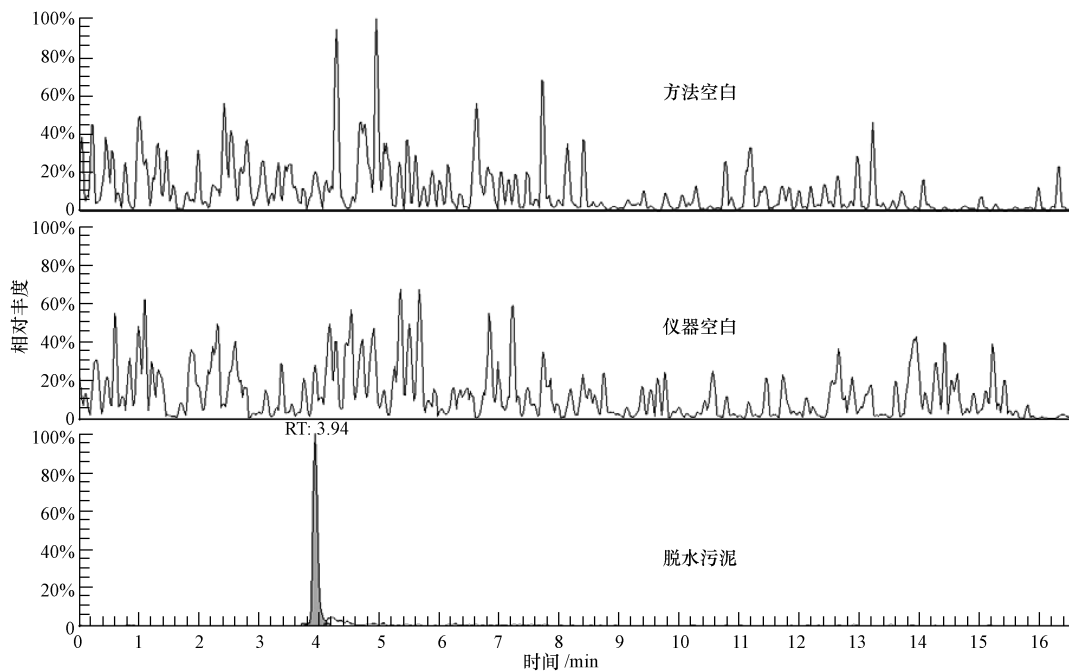


图 5 方法空白、仪器空白和脱水污泥中的 TFA 色谱图

Fig. 5 Chromatogram of TFA in method blank, instrumental blank and dewatered sludge

尽管 PFOS 的含量低于 PFDA ($(35.4 \pm 3.7) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$), 但类似于其他研究者所报道的结果 (Llorca *et al.*, 2011; Kunacheva *et al.*, 2011; 陈春丽等, 2011; Pan *et al.*, 2011), PFOA 和 PFOS 依然是 WWTP 污泥中较为主要的 PASs 类污染物, 含量分别为 $(61.8 \pm 0.8) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $(29.4 \pm 1.6) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

4 结论 (Conclusions)

在检测 WWTP 污泥中 PASs 的含量时, 为了保证所有目标分析物均具有较高的回收率, 应优先选择 WAX 柱进行 SPE. 在超声波辅助溶剂萃取时, 为了保证将不同污泥样品中的 PASs 全部转移到污泥提取液中, 采用 4 次超声波酸化/超声波辅助萃取. PFTA 等长链 PASs 回收率低的原因是样品预处理过程中容器壁和超声波溶剂萃取液中悬浮固体对长链 PASs 的吸附势较高, 该问题可以通过反复萃取超声波溶剂萃取液的高速离心残渣得以解决. 在液质检测时更换和短接液质系统中 PTFE 材质的配件, 以避免 PFOA 的溶出干扰, 同时尽量降低各种 PASs 的 MDL 和 MQL, 以增加方法的灵敏度. 通过方法优化, 在检测实际污泥样品时, 各种 PASs 的 MDL 和 MQL 分别在 $0.05 \sim 0.20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.20 \sim 0.40 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 的范围内, 回收率介于 $81\% \pm 10\% \sim 118\% \pm 11\%$ 的范围内, RSD 介于 $3\% \sim 17\%$ 的范围内. 以上数据说明该检测方法在测定污泥样品中 PASs 时具有较高的灵敏度、准确性和精密度.

责任作者简介: 李飞 (1981—), 男, 工学博士, 讲师, 主要研究方向为水污染控制与持久性有机污染物控制. E-mail: lflxyz@gmail.com.

参考文献 (References):

- Benskin J P, Silva A O, Martin J W. 2010. Isomer profiling of perfluorinated substances as a tool for source tracking: A review of early findings and future applications//Whitacre D M. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology: Perfluorinated Alkylated Substances [M]. New York: Springer Science + Business Media. 111-160
- Boulangier B, Peck A M, Schnoor J L, *et al.* 2005. Mass budget of perfluorooctane surfactant in lake Ontario [J]. Environ Sci Technol, 39(1): 74-79
- 陈春丽, 王铁宇, 吕永龙, 等. 2011. 河流及污水处理厂全氟化合物排放估算 [J]. 环境科学, 32(4): 1073-1080
- Chen C L, Wang T Y, Lü Y L, *et al.* 2011. Estimation of perfluorinated compounds emissions from major rivers and wastewater treatment plants in China [J]. Environmental Science, 32(4): 1073-1080 (in Chinese)
- Giesy J P, Naile J E, Khim J S, *et al.*, 2010. Aquatic toxicology of perfluorinated chemicals//Whitacre D M. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology [M]. New York: Springer Science + Business Media. 1-52
- Glaser J, Foerst D, McKee G, *et al.* 1981. Trace analyses for wastewaters [J]. Environ Sci Technol, 15(12): 1426-1435
- Guo R, Zhou Q F, Cai Y Q, *et al.* 2008. Determination of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid in sewage sludge samples using liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. Talanta, 75(5): 1394-1399
- Guo R, Sim W, Lee E, *et al.* 2010. Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants [J]. Water Res, 44(11): 3476-3486
- Haug L S, Huber S, Schlabach M, *et al.* 2011. Investigation on per- and polyfluorinated compounds in paired samples of house dust and indoor air from Norwegian homes [J]. Environ Sci Technol, 45(19): 7991-7998
- Higgins C P, Field J A, Criddle C S, *et al.* 2005. Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge [J]. Environ Sci Technol, 39(11): 3946-3956
- Higgins C P, Luthy R G. 2006. Sorption of perfluorinated surfactants on sediments [J]. Environ Sci Technol, 40(23): 7251-7256
- Ju X, Jin Y, Sasaki K, *et al.* 2008. Perfluorinated surfactants in surface, subsurface water and microlayer from Dalian coastal waters in China [J]. Environ Sci Technol, 42(10): 3538-3542
- Kissa E. 2001. Fluorinated Surfactants and Repellants [M]. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Kunacheva C, Tanaka S, Fujii S, *et al.* 2011. Mass flows of perfluorinated compounds (pfcs) in central wastewater treatment plants of industrial zones in Thailand [J]. Chemosphere, 83(6): 737-744
- Li F, Zhang C J, Qu Y, *et al.* 2010. Quantitative characterization of short- and long-chain perfluorinated acids in solid matrices in Shanghai, China [J]. Sci Total Environ, 408(3): 617-623
- Li F, Zhang C J, Qu Y, *et al.* 2011. Method development for analysis of short- and long-chain perfluorinated acids in solid matrices [J]. Int J Environ Anal Chem, 91(12): 1117-1134
- Lindstrom A B, Strynar M J, Delinsky A D, *et al.* 2011. Application of WWTP biosolids and resulting perfluorinated compounds contamination of surface and well water in Decatur, Alabama, USA [J]. Environ Sci Technol, 49(19): 8015-8021
- Liu J Y, Li J G, Zhao Y F, *et al.* 2010. The occurrence of perfluorinated alkyl compounds in human milk from different regions of China [J]. Environ Int, 36(5): 433-438
- Llorca M, Farré M, Picó Y, *et al.* 2011. Analysis of perfluorinated compounds in sewage sludge by pressurized solvent extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 1218(30): 4840-4846
- Loganathan B G, Sajwan K S, Sinclair E, *et al.* 2007. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia [J]. Water Res, 41(20): 4611-4620
- Loi E I H, Yeung L W Y, Taniyasu S, *et al.* 2011. Trophic

- magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web [J]. *Environ Sci Technol*, 45(13): 5506-5513
- Ma R, Shih K. 2010. Perfluorochemicals in wastewater treatment plants and sediments in Hong Kong [J]. *Environ Pollut*, 158(5): 1354-1362
- Murakami M, Kuroda K, Sato N, *et al.* 2009. Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo [J]. *Environ Sci Technol*, 43(10): 3480-3486
- Murakami M, Takada H. 2008. Perfluorinated surfactants (PFCs) in size-fractionated street dust in Tokyo [J]. *Chemosphere*, 73(8): 1172-1177
- Namazian M, Zakery M, Noorbala M R, *et al.* 2008. Accurate calculation of the pK_a of trifluoroacetic acid using high-level ab initio calculations [J]. *Chem Phys Lett*, 451(1/3): 163-168
- Navarro I, Sanz P, Martínez. 2011. Analysis of perfluorinated alkyl substances in Spanish sewage sludge by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 40(5): 1277-1286
- Pan Y Y, Shi Y L, Wang J M, *et al.* 2011. Evaluation of perfluorinated compounds in seven wastewater treatment plants in Beijing urban areas [J]. *Sci China-Chem*, 54(3): 552-558
- 潘媛媛, 史亚利, 蔡亚岐. 2010. 土壤、底泥和活性污泥中全氟化合物的高效液相色谱-串联质谱分析方法 [J]. *环境化学*, 29(3): 519-523
- Pan Y Y, Shi Y L, Cai Y Q. 2010. Determination of perfluorinated compounds in soil, sediment and sludge using HPLC-MS/MS [J]. *Environmental Chemistry*, 29(3): 519-523 (in Chinese)
- Peng H, Wei Q W, Wan Y, *et al.* 2010. Tissue distribution and maternal transfer of poly-and perfluorinated compounds in Chinese Sturgeon (*Acipenser sinensis*): Implications for reproductive risk [J]. *Environ Sci Technol*, 44(5): 1868-1874
- Powley C R, George S W, Russell M H, *et al.* 2008. Polyfluorinated chemicals in a spatially and temporally integrated food web in the Western Arctic [J]. *Chemosphere*, 70(4): 664-672
- Powley C R, George S W, Ryan T W, *et al.* 2005. Matrix effect-free analytical methods for determination of perfluorinated carboxylic acids in environmental matrixes [J]. *Anal Chem*, 77(19): 6353-6358
- Rayne S, Forest K. 2009. Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods [J]. *J Environ Sci Health (Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering)*, 44(12): 1145-1199
- Schröder H F. 2003. Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem mass spectrometry after pressurised liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents [J]. *J Chromatogr A*, 1020(1): 131-151
- Schultz M M, Higgins C P, Huset C A, *et al.* 2006. Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility [J]. *Environ Sci Technol*, 40(23): 7350-7357
- Sepulvado J G, Blaine A C, Hundal L S, *et al.* 2011. Occurrence and fate of perfluorochemicals in soil following the land application of municipal biosolids [J]. *Environ Sci Technol*, 45(19): 8106-8112
- Shi Y, Pan Y, Yang R, *et al.* 2010. Occurrence of perfluorinated compounds in fish from Qinghai-Tibetan Plateau [J]. *Environ Int*, 36(1): 46-50
- Shivakoti B R, Tanaka S, Fujii S, *et al.* 2010. Occurrences and behavior of perfluorinated compounds (PFCs) in several wastewater treatment plants (WWTPs) in Japan and Thailand [J]. *J Environ Monit*, 12(6): 1255-1264
- Sinclair E, Kannan K. 2006. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants [J]. *Environ Sci Technol*, 40(5): 1409-1414
- Smit M F, van Heerden P D R, Pienaar J J, *et al.* 2009. Effect of trifluoroacetate, a persistent degradation product of fluorinated hydrocarbons, on *Phaseolus vulgaris* and *Zea mays* [J]. *Plant Physiol Biochem*, 47(7): 623-634
- Sun H, Gerecke A C, Giger W, *et al.* 2011. Long-chain perfluorinated chemicals in digested sewage sludges in Switzerland [J]. *Environ Pollut*, 159(2): 654-662
- 汪磊, 张彰, 张宪忠, 等. 2011. 污水处理厂中全氟化合物的污染研究 [J]. *环境科学学报*, 31(7): 1363-1368
- Wang L, Zhang Z, Zhang X Z, *et al.* 2011. Removal of perfluorinated compounds by wastewater treatment plants [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 31(7): 1363-1368 (in Chinese)
- Washington J W, Ellington J J, Jenkins T M, *et al.* 2007. Analysis of perfluorinated carboxylic acids in soils: Detection and quantitation issues at low concentrations [J]. *J Chromatogr A*, 1154(1/2): 111-120
- Washington J W, Yoo H, Ellington J J, *et al.* 2010. Concentrations, distribution, and persistence of perfluoroalkylates in sludge-applied soils near Decatur, Alabama, USA [J]. *Environ Sci Technol*, 44(22): 8390-8396
- Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, *et al.* 2005. A global survey of perfluorinated acids in oceans [J]. *Mar Pollut Bull*, 51(8/12): 658-668
- Yoo H, Washington J W, Jenkins T M, *et al.* 2009. Analysis of perfluorinated chemicals in sludge: method development and initial results [J]. *J Chromatogr A*, 1216(45): 7831-7839
- Yu J, Hu J, Tanaka S, *et al.* 2009. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants [J]. *Water Res*, 43(9): 2399-2408
- Zhang T, Sun H, Gerecke A C, *et al.* 2010. Comparison of two extraction methods for the analysis of per- and polyfluorinated chemicals in digested sewage sludge [J]. *J Chromatogr A*, 1217(31): 5026-5034
- 章涛, 孙红文, Alder A C, 等. 2010. 液相萃取-高效液相色谱-串联质谱联用测定污泥中的全氟化合物 [J]. *色谱*, 28(5): 498-502
- Zhang T, Sun H W, Alder A C, *et al.* 2010. Analysis of perfluorinated compounds in sludge by liquid extraction and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 28(5): 498-502 (in Chinese)
- Zhou Q, Deng S B, Zhang Q Y, *et al.* 2010. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge [J]. *Chemosphere*, 81(4): 453-458